



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES AVANZADOS S.C.
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO.**

Estudio de la microestructura y propiedades mecánicas
en el sistema CoCrFeMnNiAl_x pre-sinterizado por
inducción de alta frecuencia

MAESTRIA EN CIENCIA DE MATERIALES

Director: Dr. Carlos Gamaliel Garay Reyes

Presenta: Leonardo Baylón García

Matricula: MCM220800

Chihuahua, Chih.

Agosto - 2024

Agradecimientos

En primera instancia a las personas más importantes de mi vida: mis padres y mis hermanos, siendo lo más sagrado que tengo, que siempre me motivan a superarme, me apoyan en todo momento de manera incondicional y a quienes les debo todo lo que soy. Así mismo, a mi tía Zulema y su familia, quienes siempre están al pendiente de nosotros.

A mis amigos y compañeros de generación, por haber formado parte de esta etapa de mi vida y hacerla más agradable y llevadera; especialmente a Jahir Carmona y Eliecer Zuaznabar, que incondicionalmente me dieron su apoyo en momentos que me fue complicado afrontar sólo.

Así mismo agradecer enormemente a mi director de tesis, el Dr. Carlos Garay, por su paciencia, conocimiento y en general por haberme dado la oportunidad de trabajar con él. Al CIMAV por abrirme las puertas para la realización de este posgrado y en especial al personal de posgrado, por su gran eficiencia y entusiasmo realizando sus labores siempre de manera amable y atenta.

Durante toda mi vida académica he tenido buenos profesores, sin embargo, algunos han destacado de manera especial y los llevo presentes en todo momento como un ejemplo a seguir: La maestra Rosa María y la maestra Sara Erives de mis primeros años escolares, la maestra Patricia Delgado y el profe Manuel Lujan en el proceso a escoger mi carrera, durante la ingeniería tuve el honor de llevar clases con la maestra Amalia Aguirre y la maestra Miriam Ramírez. Finalmente estudiando la maestría cabe mencionar a la Dra. Teresita Ochoa y el Dr. Carlos Garay.

Contenido

Agradecimientos.....	1
1.- Introducción	1
2.- Marco Teórico.....	1
2.1.- Aleaciones de alta entropía	1
2.1.1.- Requisitos termodinámicos	2
2.1.2.- Aleación de Cantor	4
2.2.- Metalurgia de polvos.....	4
2.2.1.- Ventajas:	5
2.2.2.- Desventajas:.....	5
2.2.3.- Etapas del proceso:	5
2.3.- Propiedades Mecánicas.....	9
2.3.1.- Ensayo de Dureza Vickers	10
2.3.2.- Pruebas de nanoindentación	10
2.3.3.- Pruebas de micro/nano desgaste y rayado	11
2.3.4.- Coeficiente de Fricción (COF).....	12
2.4.- Estado del arte	13
3.- Justificación	17
4.- Objetivo General.....	18
5.- Objetivos Específicos.....	18
6.- Hipótesis.....	18
7.- Metodología:	18
7.1.- Aleado mecánico (preparación de los polvos):.....	19
7.2.- Conformado de las probetas	20
7.2a.- Conformado convencional.....	20
7.2b.- Conformado asistido con inducción magnética.....	20
8.3.- Sinterización.....	21
7.4.- Caracterización	21
8.- Parámetros de operación.....	21
9.- Resultados	22
11.1.- Cálculos termodinámicos	22
9.2.- Polvos aleados	23
9.3.- Muestras sinterizadas	24

9.4.- Enfoque en el sistema equiatómico	29
9.4.1.- Variación de parámetros de operación	32
10.- Conclusiones	34
11.- Sugerencias.....	35
12.- Referencias:	35
Apéndices	38

Figuras y Tablas

Figura 1: Regiones de operación para aleaciones convencionales y HEAs	1
Figura 2: Esquema de la estructura de una HEA ejemplificando la conservación del sistema cristalino, con diferente arreglo elemental.....	2
Figura 3: Métodos de atomización con agua para producir polvos metálicos.....	5
Figura 4: Esquema de un aleado mecánico entre dos constituyentes	6
Figura 5: Secuencia de compactación	7
Figura 6: Ciclo típico de tratamiento térmico durante el sinterizado y evolución microestr.....	8
Figura 7: Diagrama de un proceso de sinterización por inducción de alta frecuencia	8
Figura 8: a) Esfuerzos de tensión, compresión y corte. b) Módulo de Young en el caso de un material elástico. c) En el caso de los materiales no lineales.....	9
Figura 9: a) Indentación y b) huella luego del ensayo Vickers.....	10
Figura 10: Huella de indentación Berkovich y ejemplo de una curva	11
Figura 11: Número de publicaciones de HEAs por año desde 2004 hasta 2022	17
Figura 12: Metodología experimental propuesta.....	18
Figura 13: Conformado asistido por inducción magnética.....	20
Figura 14: Kit para determinación de densidad por principio de Arquímedes.	20
Figura 15: Sellado de tubos de cuarzo luego de vacío.	21
Figura 16: Forma, tamaño aparente, composición y distribución elemental de polvos en cada sistema obtenidos mediante MEB.....	23
Figura 17: Difractogramas obtenidos para polvos aleados durante 12 hrs	24
Figura 18: Densificación (%) obtenida de las aleaciones Al _x CoCrFeMnNi por CS (1.2 GPa) y HFIHS + CS (0.6 GPa) sinterizadas por 2 hrs.	25
Figura 19: Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica 50x para los diferentes sistemas evaluados.	25
Figura 20: Microestructuras obtenidas mediante MEB por CS y HFIHS + CS.	26
Figura 21: Mapeos en microestructuras Al _{0.75} , Al _{0.5} y aleación de Cantor	26
Figura 22: Mapeos en microestructuras Al _{1.5} y Al _{1.0} sinterizadas por 2 hrs mediante CS.....	27
Figura 23: Difractogramas obtenidos por CS y HFIHS + CS por 2 hrs.	27
Figura 24: Imágenes y patrones de difracción obtenidos por MET para muestra Al 1.0 HFIHS + CS sinterizada 2 hrs.....	28
Figura 25: Valores de dureza Vickers de las aleaciones CrMnFeCoNiAl _x (x = 0, 0.5, 0.75, 1.0 y 1.5) sinterizadas por CS y HFIHS + CS 2 hrs.	28
Figura 26: Mapeo y EED en aleación Al 1.0 obtenida usando 1.2 GPa y sinterizada por CS 2 hrs....	29

Figura 27: Curvas de nanodureza Berkovich para: a) CS (1.2 GPa) y; b) HFIHS + CS (0.6 Gpa + 600 °C). Sinterizadas 2 hrs.	30
Figura 28: Matrices de nano-indentación 3x1 sobre matriz evaluadas en el sistema equiatómico HFIHS + CS sinterizado por 2 hrs.	30
Figura 29: Morfologías de huellas de nanoscratch en muestras de Al 1.0 sinterizadas 2 hrs por ambas rutas.	31
Figura 30: Morfología y mecanismos involucrados por ensayo de desgaste y respectivos COF en muestras de Al 1.0 sinterizadas por HFIHS + CS 2 hrs.	32
Figura 31: Imágenes obtenidas por MEB el sistema Al 1.0 HFIHS + CS sinterizadas 1 hr variando la presión.	32
Figura 32: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 CS usando 1.2 GPa, variando tiempo de sinterización.	33
Figura 33: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 HFIHS + CS usando 0.9 GPa, variando tiempo de sinterización.	33
Figura 34: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 HFIHS + CS usando 0.3 GPa, variando tiempo de sinterización.	33
Figura 35: Valores de dureza muestras sinterizadas por CS y HFIHS + CS a diferentes presiones y tiempos de sinterización.	34

Tabla 1: Entropías de mezcla en términos de R para aleaciones con 1 y hasta 13 elementos	3
Tabla 2: Parámetros para determinar la estructura cristalina en sistemas multicomponentes ...	4
Tabla 3: Cálculos estequiométricos para cada sistema y su carga de molienda	19
Tabla 4: Valores termodinámicos obtenidos para cada sistema	22
Tabla 5: Determinación de densidad teórica por regla de las mezclas.	24
Tabla 6: Valores según literatura, utilizados para cálculos termodinámicos.	38

1.- Introducción

El presente estudio trata sobre el estudio del efecto de la sinterización por el método convencional y de inducción de alta frecuencia sobre la microestructura y propiedades mecánicas en el sistema CoCrFeMnNiAl x ($x = 0.5, 0.75, 1.0, \text{ y } 1.5$ at. %). Específicamente se evalúan los parámetros tiempo y presión en ambos métodos de sinterizado y como afectan estos la densificación, microestructura, comportamiento de precipitación y propiedades mecánicas de las aleaciones.

2.- Marco Teórico

2.1.- Aleaciones de alta entropía

Una aleación es una mezcla de dos o más elementos donde al menos uno es un metal. Estas pueden tener una configuración monofásica o multifásica. La fortaleza en materiales constituidos por dos o más fases, se mejoran al permitir que una estructura sólida se convierta en una forma compuesta de fases intercaladas, lo que puede incrementar sus propiedades mecánicas. Sin embargo, la existencia de un número grande de fases diferentes puede resultar también en fragilidad o propiedades heterogéneas.

De manera convencional los elementos de una aleación se suelen separar en dos categorías:

- Metal base: es el o los elementos mayoritarios de la aleación y a menudo da el nombre al tipo de aleación. Por ejemplo, las aleaciones ferrosas son aleaciones en las que el hierro es el metal base.
- Elementos aleantes: son los elementos mezclados con el metal base en menor proporción.[1]

El concepto de aleaciones de alta entropía (HEA- High Entropy Alloys) fue propuesto por Yeh [2] y Cantor [3], abriendo el panorama más allá de sistemas de aleaciones de uno o dos elementos principales y la adopción de una estrategia de diseño multicomponente en concentraciones que oscilan entre el 5 y 35 at. %.[4]

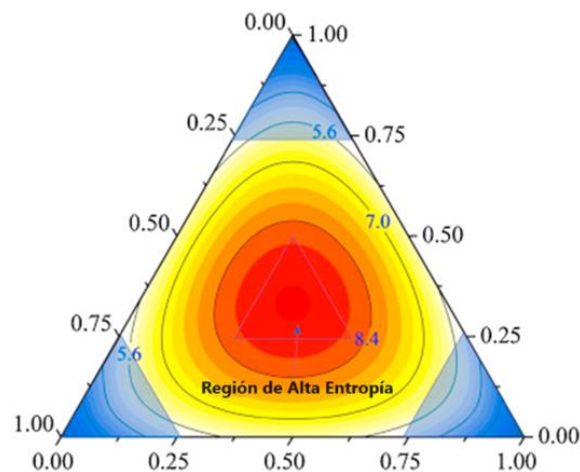


Figura 1: Regiones de operación para aleaciones convencionales (regiones azules) y HEAs (centro rojo intenso). [5]

Los elementos químicos que constituyen las HEA, los métodos de procesamiento y los tratamientos térmicos generan una estructura cristalina, dentro de la cual las celdas unitarias pueden presentar un ordenamiento elemental diferente a las adyacentes como se muestra en la figura 2.

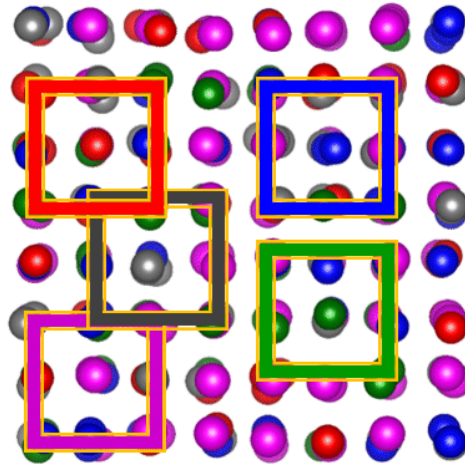


Figura 2: Esquema de la estructura de una HEA ejemplificando la conservación del sistema cristalino, con diferente arreglo elemental. [3]

Se ha descubierto que muchas propiedades macroscópicas como su dureza, resistencia a la irradiación, la actividad catalítica y muchas otras mejoran significativamente en comparación con las aleaciones convencionales. Y parece que todas estas propiedades están relacionadas con el número de configuraciones locales. Por su alta resistencia al calor y a la radiación; podrían utilizarse como diferentes revestimientos para condiciones extremas, como en reactores o en la aviación. Recientes experimentos químicos han demostrado que los HEA son buenos para aplicaciones de energías renovables y para la catálisis, por ejemplo, para la división del agua y almacenamiento de hidrógeno.

Por su parte el reforzamiento de segunda fase, tiene como enfoque tradicional la mejora de la resistencia mecánica, es ampliamente utilizado entre las superaleaciones a base de Ni, aleaciones de Al, aleaciones de Mg y aceros de alto rendimiento. Sin embargo, la obtención de una segunda fase se desvía de su intención original para retener una solución sólida en HEA y se ha convertido en un foco de investigación en la actualidad. [4] La mayoría de las HEA reportados hasta la fecha contienen múltiples fases y microestructuras complejas, incluyendo fases B2 + BCC y fases intermetálicas, cuya formación a menudo compite con la formación de fases simples de solución sólida. [6]

2.1.1.- Requisitos termodinámicos

En los sistemas multicomponentes, las posiciones de los átomos de cada elemento son aleatorias, lo que es equivalente a un alto grado de desorden. El concepto termodinámico de entropía frecuentemente se visualiza como una medida del grado de desorden de un sistema; además, la segunda ley de la Termodinámica establece que la entropía de un sistema siempre va en aumento.

[7] La estabilidad de un material puede evaluarse en términos del cambio en la Energía Libre de Gibbs (ΔG) a temperatura y presión dadas, para el caso de aleaciones multicomponentes se expresa como “mix” (o mezcla) seguido de cada propiedad termodinámica:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad \text{Ec 1}$$

Donde ΔH_{mix} es la entalpía de la mezcla, T la temperatura absoluta y ΔS_{mix} la entropía de la mezcla.

La estabilidad de una fase se incrementa conforme la energía libre de Gibbs se hace más negativa, por lo que el término $T\Delta S$ de la ecuación contribuye en mayor medida a la estabilidad termodinámica de una fase conforme incrementa su valor.

La denominación alta entropía indica que la magnitud de ΔS en el sistema, es mayor que la presentada en aleaciones convencionales. Dada una solución sólida ideal, la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) puede calcularse a partir de la ecuación de Boltzmann:

$$\Delta S_{mix} = k \ln(w) \quad \text{Ec 2}$$

Donde k es la constante de Boltzmann (1.380649×10^{-23} J/K) y w es el número posible de configuraciones de las partículas del sistema.

Por lo tanto, ΔS_{mix} para la formación de una solución sólida de “n” elementos con fracciones atómicas X_i es:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln(X_i) \quad \text{Ec 3}$$

Donde R es la constante de los gases ideales, (8.314 J/K mol).

De acuerdo con la ecuación 3, ΔS_{mix} para una aleación es máxima cuando los elementos están en composiciones equiatómicas; además, su valor aumenta con el número de elementos (n) en el sistema. Algunos valores de ΔS_{mix} calculados con la ecuación 3 se muestran en la Tabla 1. Como se señala en esta tabla, el valor de ΔS_{mix} aumenta rápidamente cuando $n < 9$; mientras que valores de “n” mayores a 9 no suponen un cambio significativo en el cálculo de ΔS_{mix} . [8]

Tabla 1: Entropías de mezcla en términos de R para aleaciones equiatómicas con 1 y hasta 13 elementos. [8]

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{mix} (R)$	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.5

La predicción de la estructura cristalina en un sistema de “n” componentes, así como la formación de una solución sólida se pueden evaluar mediante las siguientes ecuaciones para el rango de valores dados en la Tabla 2:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n X_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2} \quad \text{Ec 4}$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} X_i X_j \quad \text{Ec 5}$$

$$\Omega = \frac{T_{m_{mix}} \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad \text{Ec 6}$$

$$VEC_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n X_i (VEC)_i \quad \text{Ec 7}$$

Donde δ es la diferencia de radio atómico, r_i y r_j los radios atómicos de los elementos comparados, Ω es el criterio para la formación de una solución sólida, VEC la concentración de electrones de valencia y $T_{m_{mix}}$ la temperatura de fusión del sistema o mezcla. [9]

Tabla 2: Parámetros para determinar la estructura cristalina en sistemas multicomponentes. [9]

a) Estructura Monofásica		
$\delta > 6.6$	$VEC < 6.87$	BCC
$-15 \leq \Delta H \leq 5 \text{ KJ/mol}$	$VEC > 8$	FCC
b) Estructura Bifásica		
$\delta < 6.6$	$6.87 \leq VEC \leq 8$	BCC + FCC
$-22 \leq \Delta H \leq 7 \text{ KJ/mol}$		

2.1.2.- Aleación de Cantor

El sistema CoCrFeMnNi es uno de los más estudiados debido a sus propiedades físicas y estabilidad termodinámica. Fue reportado por primera vez por Cantor et al. [3] y su microestructura consiste en una sola solución sólida FCC. Sin embargo, se ha reportado que la adición gradual de aluminio en el sistema CoCrFeMnNi aumenta la proporción de las fases BCC y B2. La fase BCC es la matriz de aleación, mientras que la fase B2 exhibe una morfología de tipo cúbico, que se obtiene a través de la descomposición espinodal. Los precipitados de tipo cuboidal se atribuyen a desajuste ϵ de la red entre la matriz y los precipitados. Un ϵ pequeño ($\epsilon < 0,2\%$) da lugar a la formación de precipitados de tipo esférico/elipsoidal. Un ϵ moderado ($\epsilon \sim 0,4\%$) genera precipitados de tipo cuboidal, mientras que un valor grande de ϵ ($\epsilon > 0,6\%$) induce la formación de una microestructura entrelazada.

$$\epsilon = 2 \times \frac{\alpha_{B2} - \alpha_{BCC}}{\alpha_{B2} + \alpha_{BCC}} \quad \text{Ec 8}$$

Donde: α_{B2} y α_{BCC} son constantes de distorsiones de la red obtenibles por difracción de rayos X (DRX). [10]

2.2.- Metalurgia de polvos

La metalurgia de los polvos o pulvimetalurgia (PM), es una tecnología de procesamiento de metales en la que se producen partes a partir de polvos metálicos. Dichos polvos se comprimen para darles la forma deseada y luego se calientan para generar la unión de las partículas en una masa dura y rígida. La compactación, se realiza en prensas cuyas herramientas se diseñan específicamente para la parte a producir. Las herramientas consisten generalmente en un dado y uno o más pernos o punzones. El tratamiento térmico, llamado sinterizado se realiza a una temperatura por debajo del punto de fusión del metal.

2.2.1.- Ventajas:

- Es posible fabricar piezas de formas complejas con excelentes tolerancias y de alta calidad con costo relativamente bajo.
- Menor uso energético en materiales de alto punto de fusión (ej. tungsteno, molibdeno).
- Indicado para aleaciones entre elementos con gran diferencia de puntos de fusión.
- Los procesos de metalurgia de polvos implican muy poco desperdicio de material, cerca del 97% de los polvos iniciales se convierten en producto.

2.2.2.- Desventajas:

- Alto costo del equipo y de las herramientas para pequeñas corridas de producción.
- Alto costo de los polvos metálicos, en comparación con las materias primas para fundir o forjar.
- Dificultades en el almacenamiento y manejo de polvos metálicos (tales como oxidación del metal a través del tiempo y riesgos de ignición del polvo fino).
- Porosidad remanente luego de la sinterización. [11]

2.2.3.- Etapas del proceso:

- Producción de polvos metálicos.
- Aleado de los polvos metálicos.
- Compactación de polvos.
- Sinterizado de las piezas. [12]

2.2.3.1.- Producción de polvos metálicos

Prácticamente, cualquier metal puede reducirse a la forma de polvo. El método más usado a nivel industrial es el de atomización, que implica la conversión de un metal fundido en una nube de pequeñas gotas que se solidifican formando polvos. Es el método más versátil y popular para producir polvos metálicos en la actualidad, y aplicable a casi todos los metales, aleaciones o metales puros. El tamaño de las partículas que se forman depende de la temperatura del metal, el caudal y el tamaño de la boquilla. Dicho proceso se basa en la atomización con gas, en los cuales se utiliza una corriente de gas a alta velocidad (aire o gas inerte) para atomizar el metal líquido. También puede utilizarse una corriente de agua a alta velocidad en lugar de aire.

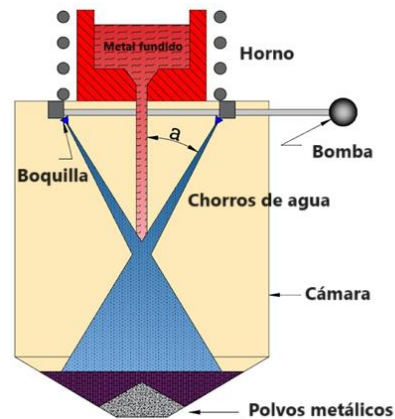


Figura 3: Métodos de atomización con agua para producir polvos metálicos. [13]

Otros equipos se basan en el atomizado centrífugo. Una versión es el método de disco rotatorio, donde se vacía una corriente de metal líquido en un disco que gira rápidamente y que rocía el metal en todas direcciones pulverizándolo.[14]

2.2.3.2.- Aleado de los polvos metálicos

Para lograr buenos resultados en el aleado mecánico, los polvos metálicos necesitan homogeneizarse perfectamente durante el proceso. El aleado se refiere a la mezcla de polvos con diferente composición química. Lo anterior se lleva a cabo en equipos de molienda, siendo el más popular el molino de bolas.

La carga de material, de bolas, velocidad de operación y agente de control o lubricante son parámetros importantes que deben calcularse dependiendo del equipo y la naturaleza química del producto para obtener una homogenización adecuada. [12]

El agente de control tiene como objetivo generar una menor fricción entre las partículas metálicas, mejorar flujo de los metales en polvo hacia los moldes, y evitar la impregnación de los polvos en el equipo. Los agentes de control que se usan con frecuencia son ácido esteárico, n-heptano y metanol.

En trabajos anteriores se ha evaluado el efecto de los agentes de control mencionados sobre la formación de óxidos y carburos para el sistema CoCrFeMnNiAlx, así como la distribución de tamaños de partícula obtenibles con cada uno de ellos en molienda vía seco/húmeda, siendo el n-heptano, el que ha presentado mejores resultados.[15]

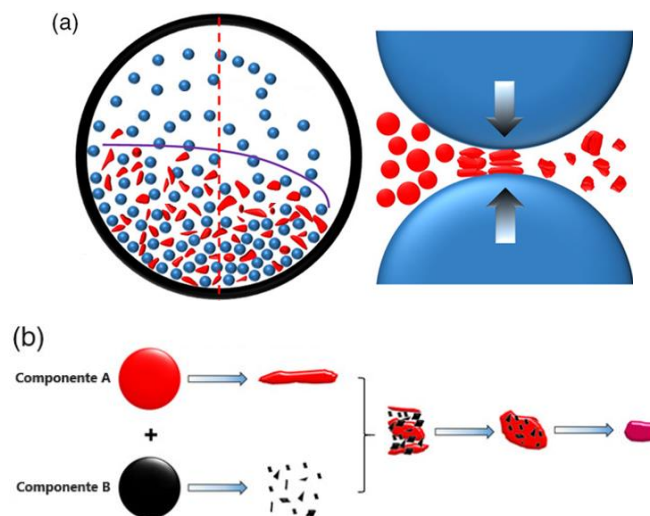


Figura 4: Esquema de un aleado mecánico entre dos constituyentes; a) movimientos dentro del vial y deformación de las partículas, b) formación de un producto resultado del aleado de los constituyentes. [16]

2.2.3.3.- Compactación de los polvos

En la compactación se aplica alta presión a los polvos para darles la forma requerida. El método convencional de compactación es el prensado, en el cual punzones opuestos comprimen el polvo contenido en un molde. Las prensas que se usan son de acción hidráulica o neumática cuyo objetivo

es obtener la forma, densidad y contacto entre partículas necesarios para que la parte tenga la resistencia suficiente y se pueda seguir procesando.

El polvo prensado se llama comprimido en verde, que significa que la parte no está completamente procesada. El polvo debe fluir con facilidad para llenar bien la cavidad del molde. El prensado se suele hacer a temperatura ambiente, aunque también se puede hacer a altas temperaturas. [14]

La presión que se aplica en la compactación produce inicialmente un reempacado de los polvos en un arreglo más eficiente, elimina los puentes que se producen durante el llenado, reduce el espacio de los poros e incrementa el punto de contacto entre las partículas. Al incrementarse la presión, las partículas se deforman plásticamente, ocasionando que el área de contacto aumente y entren en contacto partículas adicionales. Esto viene acompañado de una reducción posterior del volumen de los poros. Un factor importante a tener en cuenta para estos factores es la distribución de los tamaños de las partículas, ya que, si todas las partículas son del mismo tamaño, siempre habrá algo de porosidad cuando se empaquen. [12]

Los pasos que se siguen en la compactación son:

- 1) Llenado de la matriz.
- 2) Posicionamiento de los punzones.
- 3) Compactación mediante presión.
- 4) Cese de la aplicación de presión.
- 5) Extracción del compacto en verde.

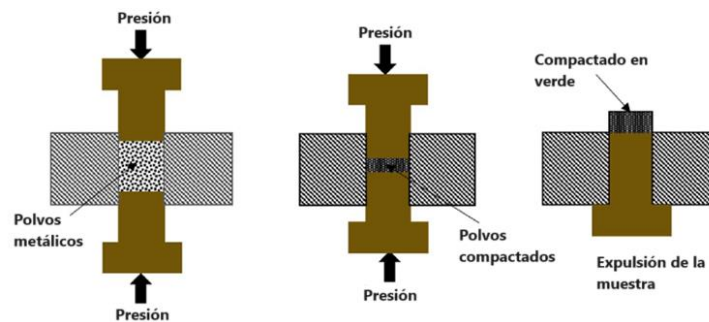


Figura 5: Secuencia de compactación. [17]

2.2.3.4.- Sinterización

Después de prensado, el compactado verde carece de fuerza y resistencia, se desmorona fácilmente al menor esfuerzo. El sinterizado es el proceso de calentar los comprimidos en un horno con atmósfera controlada, hasta una temperatura menor al punto de fusión, pero lo suficientemente alta (0.7 - 0.9 del punto de fusión) como para permitir la difusión de las partículas individuales, incrementando así su resistencia.

En la práctica moderna del sinterizado se controla la atmósfera del horno. Los propósitos de la atmósfera controlada son:

- Proteger de la oxidación.
- Proporcionar una atmósfera reductora para remover los óxidos existentes.

- Suministrar una atmósfera carburante.

Es importante remarcar que es imposible eliminar por completo la porosidad, porque quedan huecos después de la compactación, y porque en el sinterizado se desprenden gases. Los poros pueden formar una red de interconexiones, o pueden ser huecos cerrados. [11]

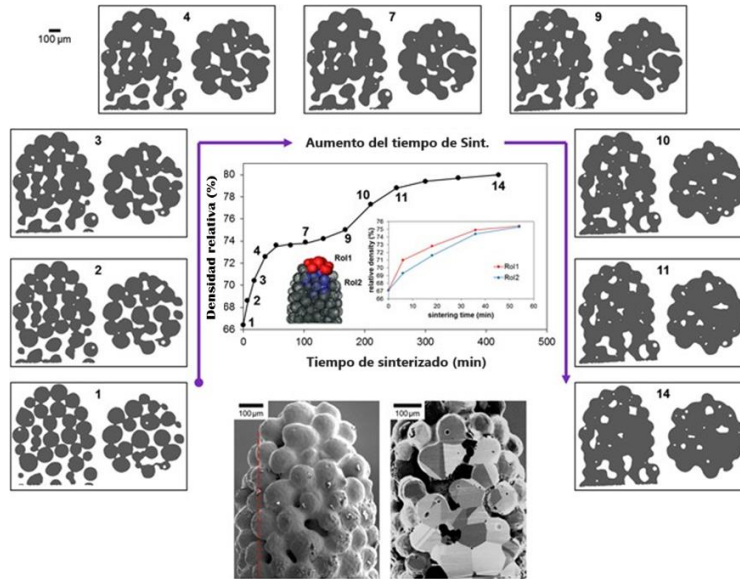


Figura 6: Ciclo típico de tratamiento térmico durante el sinterizado y evolución microestructural. [18]

2.2.3.4.1.- Sinterizado por inducción electromagnética

El principio de calentamiento por inducción se basa en la creación de un campo magnético variable mediante la utilización de bobinas de cobre, que a su vez genera calor en el objeto debido a la resistencia eléctrica del material (efecto Joule). El calor generado es proporcional a la resistencia y a la frecuencia de la corriente eléctrica utilizada. Por lo tanto, al controlar la frecuencia de la corriente, es posible regular la cantidad de calor generada y, por ende, la temperatura alcanzada por el material. Para evitar daños en el equipo, la bobina puede tener un sistema de circulación de agua en su interior, garantizando una mayor vida útil.

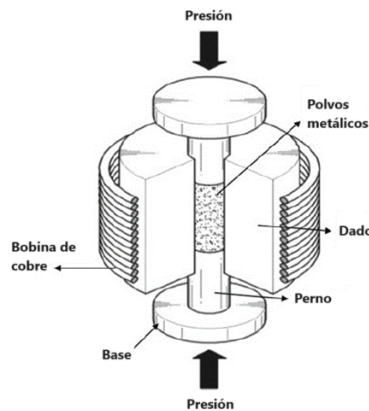


Figura 7: Diagrama de un proceso de sinterización por inducción de alta frecuencia. [19]

Este método de calentamiento es altamente eficiente, ya que la energía se transfiere directamente al objeto que se está calentando, sin necesidad de un medio de transferencia de calor, como lo sería el aire en los sistemas de calentamiento convencionales. [11]

2.3.- Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de los materiales dependen de su composición y microestructura, siendo de gran importancia según su aplicación destinada. Con el objetivo de asignar una propiedad intrínseca al material, independientemente de su geometría surge el concepto de esfuerzo; el cual se define como la fuerza que actúa por unidad de área, cuyas unidades en el SI son los Pascales (Pa); que por los valores obtenidos en ciencia de materiales van acompañados de múltiplos como Mega o Giga según sea necesario. Como respuesta del material al ser sometido a esfuerzos tiende a alterar sus dimensiones dando lugar a la deformación, que se define como el cambio en dimensión por unidad de longitud, de modo que no presenta unidades, aunque por convención puede expresarse como mm/mm, in/in, etc.

Los esfuerzos de tensión y de compresión son esfuerzos normales. Estamos frente a un esfuerzo normal cuando la fuerza que se aplica actúa de manera perpendicular al área de interés. La tensión ocasiona una elongación en la dirección de la fuerza aplicada, mientras que la compresión provoca un acortamiento. Se presenta un esfuerzo cortante cuando la fuerza que se aplica actúa en una dirección paralela al área de interés.

La deformación elástica se define como la deformación recuperable por completo sí se retira el esfuerzo aplicado. Por otra parte, la deformación permanente de un material se le conoce como deformación plástica. En este caso, cuando se elimina el esfuerzo, el material no vuelve a su forma original.

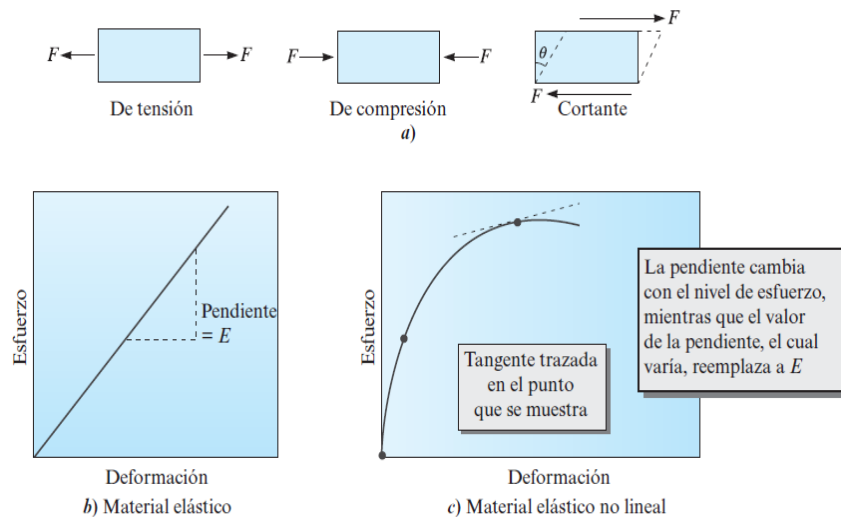


Figura 8: a) Esfuerzos de tensión, compresión y corte. b) Módulo de Young en el caso de un material elástico. c) En el caso de los materiales no lineales, se utiliza la pendiente de una tangente como una cantidad variable. [20]

En muchos materiales, el esfuerzo elástico y la deformación elástica se relacionan linealmente. La pendiente de una de curva de esfuerzo de tensión-deformación en el régimen lineal define el módulo de Young o módulo de elasticidad (E) de un material. Las unidades de E se miden en libras por pulgada cuadrada (psi) o en pascales (Pa) (las mismas que las del esfuerzo). [20]

2.3.1.- Ensayo de Dureza Vickers

Las pruebas de dureza miden la resistencia a la penetración de la superficie de un material por un objeto de dureza conocida. Los valores obtenidos se utilizan principalmente como una base cualitativa para comparar materiales, especificaciones para fabricarlos y tratamientos térmicos, control de calidad y correlación con otras propiedades de los materiales.

La prueba Vickers, fue desarrollada por Robert L. Smith y George E. Sandland en Vickers Ltd como una alternativa al método Brinell para medir la dureza de materiales. En este, se usa un penetrador de pirámide de diamante con un ángulo entre aristas de 136° en la superficie que se ensaya y se expresa por el valor numérico de la dureza, el cual se obtiene dividiendo la carga (kgf) entre la superficie lateral de la huella (mm²) calculada por las diagonales. [21]

Esta prueba tiene la versatilidad de poder llevarse a cabo como una prueba de macro o microdureza. Estas últimas son adecuadas para materiales que pueden poseer una superficie cuya dureza es mayor que la del núcleo, materiales en los que las distintas áreas muestran niveles diferentes de dureza, o en muestras que no son macroscópicamente planas.[20]

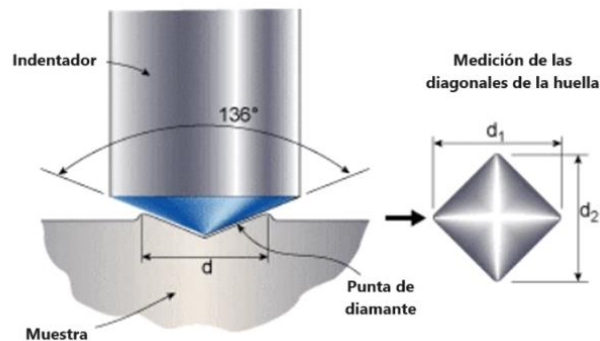


Figura 9: a) Indentación y b) huella luego del ensayo Vickers. [22]

Los valores de dureza Vickers se obtienen mediante la siguiente relación:

$$HV = \frac{1.854F}{d^2} \left[\frac{N}{mm^2} \right] \quad \text{Ec 9}$$

Donde F es la fuerza aplicada y d el valor promedio de las diagonales.

2.3.2.- Pruebas de nanoindentación

La nanoindentación es la prueba de dureza que se lleva a cabo en la escala de longitud nanométrica. Se utiliza una punta pequeña de diamante para indentar el material de interés. La carga impuesta y el desplazamiento se miden de manera continua con una resolución de micronewtons y

nanómetros, respectivamente. La nanoindentación puede llevarse a cabo con una alta precisión en el posicionamiento, lo cual permite indentaciones dentro de granos seleccionados de un material. Los nanoindentadores incorporan microscopios ópticos y en algunas ocasiones capacidad de microscopio de sondeo de barrido.

Las puntas más comunes de nanopenetradores se conocen como penetrador de Berkovich, el cual es una pirámide con tres lados. La dureza (determinada por la nanoindentación) se reporta con unidades GPa y los resultados de indentaciones múltiples por lo general se promedian para incrementar la precisión.

Durante la nanoindentación, la carga impuesta se mide como una función de la profundidad h . En la carga, la deformación es elástica y plástica. A medida que se retira el penetrador del material, la recuperación es elástica. La rigidez al descargar se mide como la pendiente de una curva de la ley de potencias ajustada a la curva de la descarga a la profundidad máxima de la indentación.

El módulo elástico reducido E_r se relaciona con la rigidez al descargar S con base en:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad \text{Ec 10}$$

Donde β es una constante de la forma del penetrador que se está utilizando (1.034 en el caso de un penetrador de Berkovich). El módulo reducido E_r está dado por:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad \text{Ec 11}$$

Donde E y ν son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del material analizado, mientras que E_i y ν_i son el módulo elástico y el coeficiente de Poisson del penetrador. [20]

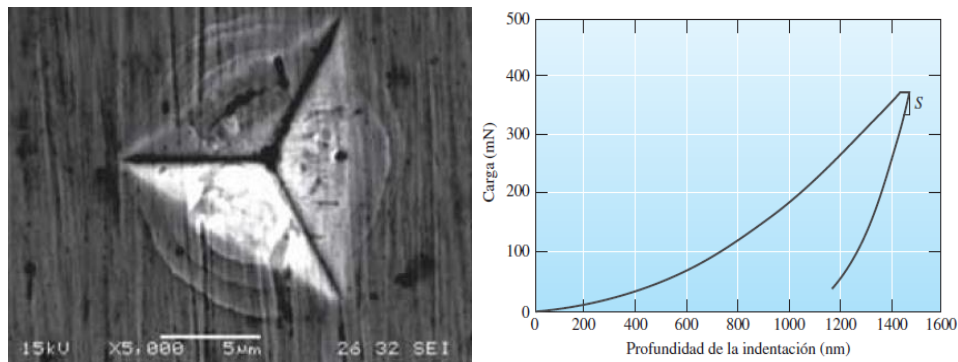


Figura 10: Huella de indentación realizada por un penetrador de Berkovich y ejemplo de una curva obtenida luego del ensayo de nanoindentación. [20]

2.3.3.- Pruebas de micro/nano desgaste y rayado

Una de las principales causas de falla de los materiales es el desgaste. En términos generales, se refiere a la pérdida superficial provocada por movimientos relativos de objetos en un sistema abierto o cerrado mientras están sujetos a cargas. De acuerdo con la ley de Archard, cuanto mayor sea la dureza de la aleación, mejor será la resistencia al desgaste. Mediante la conocida relación

Hall-Petch, se puede producir un endurecimiento refinando los granos hasta obtener cristales ultrafinos, mejorando así la dureza.

La tenacidad también es un factor clave que afecta al desgaste, que representa la capacidad de la superficie desgastada de una aleación para adaptarse a la deformación plástica. Los mecanismos de desgaste de la aleación se pueden clasificar en: desgaste abrasivo, desgaste adhesivo, desgaste por oxidación, desgaste por fatiga superficial entre otros. [23]

Con las innovaciones tecnológicas disminuye cada vez más el uso de material. Por este motivo, la nanoindentación se ha convertido en la técnica preferida para determinar las propiedades mecánicas de materiales a escala micro y nano. Los equipos de nanoindentación pueden cubrir una gran diversidad de aplicaciones, siendo una de ellas la medición de la resistencia al rayado.

La resistencia al desgaste se puede estimar a partir de la relación H/Er. Por lo tanto, este parámetro se puede utilizar para estimar la resistencia al desgaste de cada fase individual. Un parámetro útil para estudiar la resistencia al desgaste de los materiales es el número de dureza al rayado, que viene dado por la siguiente ecuación

$$H_s = q \frac{4P}{\pi w'^2} \quad \text{Ec 11}$$

Donde P (N) es la carga normal, w' (m) el ancho de la huella de rayado y H_s (Pa) es la dureza de rayado. Para aleaciones en general, la respuesta se puede aproximar a un sólido rígido plástico y por lo tanto q = 2. [24]

2.3.4.- Coeficiente de Fricción (COF)

Se ha observado una dependencia entre el coeficiente de fricción y el desgaste respecto a la morfología de la superficie. Las superficies de los metales, aun las que se consideren pulidas, presentan rugosidad a una escala microscópica. La naturaleza de la fuerza de fricción está ligada a las interacciones de las partículas microscópicas de las dos superficies implicadas. El valor del coeficiente de fricción es característico de cada par de materiales en contacto; no es una propiedad intrínseca de un material. Depende además de factores como la temperatura, el acabado superficial de los cuerpos en contacto, la velocidad relativa, entre otros, para romper estos enlaces adhesivos conforme las superficies se mueven una con respecto a la otra. El coeficiente de fricción es una variable importante para la fabricación u obtención de productos en diferentes industrias y campos de desarrollo tecnológico.

Todo elemento se diseña y construye para realizar un trabajo particular, el cual se puede ver afectado indirectamente por: calor, pérdida de potencia, y daños superficiales. Esto ocasiona incrementos en los costos de producción y mantenimiento. De manera experimental existen diferentes equipos que permiten obtener un valor de COF, tales como los que constan de discos abrasivos (para mayores escalas), aquellos que usan una punta esférica o aquellos con geometrías piramidales. Su análisis debe ser llevada a cabo por un experto y consta de la selección del abrasivo apropiado para el material a analizar (con mayor dureza) para posteriormente exponer la muestra a un número n de ciclos o velocidad de avance para determinar un valor promedio a lo largo de un segmento representativo del material. Como resultado se obtiene un gráfico o un valor numérico adimensional. [25]

2.4.- Estado del arte

2.4.1.- Morfologías BCC/B2 en aleaciones de alta entropía AlxNiCoFeCr

Las aleaciones AlxNiCoFeCr ($x=0.41, 0.57, 0.74, 0.92, 1.12$ y 1.33) fueron sintetizadas mediante fusión por arco eléctrico bajo atmósfera de argón, los metales usados como materia prima utilizada cuentan con pureza superior al 99.9 %, los lingotes obtenidos de 15 g fueron fundidos al menos cuatro veces para homogenizar y posteriormente vaciados en moldes de cobre. Se realizaron análisis de estructura cristalina por DRX, morfología vía MO, MEB y MET, así como ensayos de micro dureza Vickers y pruebas de compresión.

Como resultados de estructuras, las fases a menor porcentaje de Al; FCC + BCC_{menor} presentaron una transición hasta desaparecer la FCC y predominar las fases BCC/B2 conforme aumenta la porción de Al. Para el valor de $x=0.41$, mediante MET se observaron fases Interdendríticas de BCC/B2 indetectables mediante DRX, así mismo se analizaron diferentes formas, tamaños y distanciamiento de partículas B2 presentes en todos los sistemas. La resistencia a la compresión y micro dureza Vickers incrementan conforme crece porcentaje de Al, pero decrecer para el valor de $x=1.33$ en relación a $x=1.12$ por el tamaño y distribución que adquieren los sistemas de precipitación. [10]

2.4.2.- Influencia del agente de control la concentración de Al en la síntesis de la aleación de alta entropía AlxCoCrFeMnNi aleada mecánicamente

Como materia prima se usaron polvos Sigma-Aldrich de alta pureza (99.5 %) de Alx ($x=0.5, 1.0$ y 1.5), Co, Cr, Fe, Mn y Ni, se probaron 3 agentes de control; metanol - J.T. Baker (99.93 %), n-heptano - Jalmek (98.5 %) y ácido esteárico - Sigma-Aldrich (95 %) en proporción 1 % en peso durante procesos de molienda de alta energía llevada a cabo por 10 h. Tanto el metanol como el n-heptano se emplearon vía húmeda y el ácido esteárico seco.

Se analizaron los tamaños promedio de partícula obtenidos según presión de vapor, la naturaleza polar o no polar del agente y el tipo de molienda (seca/húmeda) usando los tres agentes de control, así como la cantidad y naturaleza de óxidos y carburos generados con cada uno de ellos y el efecto que estos tienen luego de la sinterización de los conformados, siendo el n-heptano el que ofreció resultados más prometedores. [15]

2.4.3.- Efectos de la adición de Al sobre microestructura y propiedades mecánicas de la aleación de alta entropía AlxCoCrFeNi

Partiendo de elementos de pureza superior al 99.6 %, aleaciones AlxCoCrFeNi ($x = 0.1, 0.75$ y 1.5) fueron preparadas mediante fusión por arco eléctrico bajo atmósfera de argón, dicho proceso de fusión fue repetido al menos cuatro ocasiones para proporcionar una mejor homogenización. Posteriormente inyectados en moldes de cobre para obtener las dimensiones requeridas. Se realizaron estudios morfológicos mediante MEB y MET, análisis de su estructura cristalina vía DRX, así como un estudio de nano dureza Berkovich.

Se obtuvo la presencia de nuevas estructuras denominadas A2 y B2 para valores de $x=0.75$ mediante DRX y confirmado vía MET. Los valores de nano dureza incrementan conforme aparecen las fases B2 y A2 al tener mayores propiedades mecánicas. [26]

2.4.4.- Microestructura y propiedades mecánicas de la aleación de alta entropía CoCrFeNiTa preparada mediante aleado mecánico y sinterización por plasma

Los polvos de Cr, Co, Fe, Ni y Ta con alta pureza (>99,9 %) se utilizaron como materia prima. El aleado mecánico se llevó a cabo mediante un molino planetario de bolas de alta energía (QM-QX4L) con una relación bola-polvo de 10:1 y una velocidad de 300 rpm bajo atmósfera de argón usando siendo de acero inoxidable el molino y las bolas de 5, 10 y 15 in de diámetro. Durante el dicho proceso, se realizaron pausas de 15 minutos para evitar la soldadura en frío. Además, para facilitar el análisis de fases, se extrajeron muestras de molienda a intervalos regulares de 5 h, 10 h, 20 h, 30 h, 40 h y 50 h conservando el vacío. El polvo molido durante 50 h se sinterizó a 900 °C, 1000 °C, 1100 °C y 1200 °C respectivamente mediante un horno de sinterización por plasma de chispa al vacío en un molde de grafito con un diámetro interior de 20 mm. La caracterización se llevó a cabo mediante DRX, MEB, densificación por principio de Arquímedes, microdureza Vickers y ensayos de compresión.

Los patrones de difracción al tiempo inicial muestran los picos correspondientes a cada componente individual, al paso de 5 hrs la posición de los mismos no se altera, sin embargo empiezan a deformarse, para el tiempo de 10 hrs los picos de Cr, Fe y Ta disminuyen drásticamente su intensidad, mientras los de Co y Ni empiezan a desaparecer. Tras un periodo de 20 h solo se presentan picos correspondientes a una estructura FCC debido a la formación de una solución sólida. La micro estructura consta de una matriz con nanoprecipitados presentes. Los análisis EDS y mapeos muestran que la solución sólida FCC tiene una distribución uniforme de los elementos Co y Ni, y muestran contenidos ligeramente más bajos de Cr y Fe mientras los nanoprecipitados son principalmente ricos con Ta. Las propiedades mecánicas y el grado de densificación presentan mejores resultados a una temperatura de 1100 °C; presentando un aumento en microdureza hasta este punto y una caída abrupta al sobrepasarlos. Por su parte, la resistencia a la compresión cae levemente a los 1200 °C en comparación a los 1100 °C pero ambos presentan un comportamiento frágil. [27]

2.4.5.- Aleación de alta entropía CoCrFeMnNi0.8V resistente al desgaste con microestructura de múltiples escalas de longitud

La preparación parte de elementos con alta pureza (99.9 %) mediante procesos de fusión, el cual se repitió al menos tres veces para homogenizar utilizando un captador de Zr en una atmósfera de argón. Como resultante se obtuvieron varillas de 8 mm de diámetro vaciadas en moldes de cobre bajo atmósfera inerte. La caracterización constó de DRX para analizar la estructura, imágenes vía MEB y MET(EDX), pruebas de nanoindentación sobre piezas pulidas evaluando una matriz de 3x3, usando una carga de 2 mN y nano-rayado de 50 μ m de longitud usando 1.5 mN.

Para la aleación sin V se obtuvieron resultados correspondientes a una sola fase de FCC, mientras que para CoCrFeMnNi0.8V los picos DRX corresponden a la tetragonal centrada en el cuerpo. Fase

σ (la más abundante) y fase FCC. La microestructura analizada mediante SEM muestra estructuras dendríticas claras rodeadas de una matriz que contiene pequeñas partículas oscuras precipitadas. En el caso de la aleación sin V, se obtuvieron mapeos que muestran una composición homogénea. Sin embargo, para CoCrFeMnNi0.8V, se presenta una fase globular de Cr (Fase σ) rodeada por una matriz rica en Ni (FCC), mientras que la distribución de Mn, V, Fe y Co es constante en ambas regiones. Los valores de nanodureza se elevaron de 3.8 GPa a 13.09 GPa tras la adición de V y su resistencia al desgaste pasó de 1.7 GPa a 10.61 GPa, para σ fase, la relación H/Er es de 0.057, mientras que para la matriz (FCC + partículas ricas en V) es de 0.039. [24]

2.4.6.- Síntesis mecano-química, estabilidad térmica y evolución de fases en la aleación de alta entropía AlCoCrFeNiMn

Polvos alta pureza (>99 %) de Al, Co, Cr, Fe, Ni y Mn con tamaño de partícula < 325 mallas se utilizaron como punto de partida, los cuales se mezclaron en la proporción equiatómica a temperatura ambiente usando Tolueno como agente de control, posteriormente llevados a un proceso de molienda en un equipo planetario de alta energía (Retsch PM 400) con viales de carburo de tungsteno (WC) y bolas de 10 mm de diámetro con una relación bola y carga 10:1, con una velocidad de rotación de 200 rpm durante 40 hrs, obteniendo muestreos cada 5 hrs. La sinterización fue evaluada a 900, 950 y 1000 °C. La caracterización se llevo a cabo mediante DRX, MEB, MET, TGA/DSC de 350 a 800 °C, bajo atmosfera de nitrógeno.

Se obtuvieron los patrones de DRX para las muestras extraídas cada 5 hrs de molienda. Después de las primeras 5 hrs de molienda, las intensidades de difracción para todos los elementos disminuyen y los picos tienden a ensanchar. Luego de 10 hrs la mayoría de los picos desaparecen y un nuevo patrón predomina, dando como resultado la formación de una solución sólida, para los tiempos posteriores, la posición de los picos no varía. Se analizó el tamaño promedio de partícula para la molienda de 40 hrs así como la distribución elemental de los componentes. Para el análisis térmico se observó que a 575 °C la nucleación de tipo Mn_3Co_7 y L_{12} (Ni_3Al) junto con la fase BCC retenida. El análisis de los patrones de difracción corrobora estos fenómenos en la misma línea hasta 650 °C y a 725 °C aparece una fase FCC junto con las otras fases retenidas. Las imágenes de MO muestran el efecto de la temperatura de sinterización usada y el efecto en la disminución en la porosidad de las muestras. [28]

2.4.7.- Evaluación de la sinterización por inducción de alta frecuencia y la sinterización convencional en aleaciones de alta entropía Al_xCoCrFeMnNi

Las materias primas empleadas fueron polvos elementales de Al, Co, Cr, Fe, Mn y Ni con una pureza del 99,5% y un tamaño de partícula promedio de 3-15 μm . Se utilizó un molino de bolas Spex 8000M para su el aleado de las diferentes aleaciones Al_xCoCrFeMnNi (x = 0,5, 1 y 1,5). Los medios de molienda (bola y vial) hechos de acero endurecido D2. Las condiciones de molienda se establecieron en: i) 10 h de tiempo de molienda, ii) masa de polvo de 8,5 g, iii) relación bola-polvo de 5:1, iv) atmósfera de argón y v) n-heptano como agente de control del proceso. Los polvos se consolidaron bajo dos métodos de sinterización diferentes, el método de sinterización convencional (CS) usando 1.56 GPa de presión durante 10 min de retención y el método de sinterización de inducción +

convencional 0.9 GPa + 600 °C simultáneamente durante 3 min (HFIHS + CS), la temperatura para ambas fue de 1200 °C durante 3 horas. La caracterización consto de MO, MEB, MET, microdureza Vickers y densificación por principio de Arquímedes.

Para ambos métodos, la fase dominante (FCC) cambia a medida que aumenta la concentración de aluminio, disminuyendo la intensidad y aumentando las de los B2 ordenados y BCC. Los picos pequeños de DRX podrían estar asociados con la formación de los siguientes carburos: $M_{23}C_6$ cuando se sinteriza por el método CS y el carburo M_7C_3 para el método HFIHS + CS. Mediante MET se confirman las fases B2 ordenadas, FCC (matriz) y BCC (precipitados) mencionadas y su locación, siendo diferentes en morfología para los diferentes métodos de sinterización; cuboidales para CS y en forma de aguja para HFIHS + CS. Los resultados de microdureza Vickers y densificación muestran un incremento conforme el porcentaje de Al aumenta atribuido a la mayor diferencia de radios atómicos y por ende un mejor compactado de los mismos, así mismo el método HFIHS + CS presenta valores más altos en comparación al CS. [29]

2.4.8.- Evolución de la estructura rica en Cr y propiedades mecánicas mejoradas de las aleaciones de alta entropía de CoCrFeNi mediante aleación mecánica

Polvos metálicos de alta pureza (>99.8 %) de diferente tamaño de partícula fueron usados en composición equiatómica, aleados en un molino de bolas de alta energía PM100 de Retsch. Para todas las muestras se utilizó una relación bola-polvo de 5:1, n-heptano como agente de control y un tiempo de molienda de 40 h a 250 y 350 rpm. Después del aleado mecánico, la conformación se llevó a cabo mediante sinterización plasma, realizando en un vacío moderado (10^{-2} mbar). Durante la sinterización se mantuvo una presión constante de (50 MPa) y una temperatura de 950 °C por 10 min. Posteriormente tratadas térmicamente a 850 y 1050 °C durante 12 hrs en tubos de cuarzo bajo atmósfera de argón para homogeneizar seguido un temple con agua. La caracterización se llevó a cabo mediante MEB, MET, DRX, densificación por principio de Arquímedes y microdureza Vickers.

Las muestras obtenidas presentan un alto nivel de densificación superiores al 95% de la densidad teórica. El proceso de tratamiento térmico mejoró aún más la densificación de los materiales llegando a un 97 %. Todas las muestras presentan dos estructuras cristalinas; FCC y BCC con presencia de fases secundarias tales como: $M_{23}C_6$, M_7C_3 , and M_2O_3 . Mediante MEB se detectó la presencia de dos diferentes tipos de precipitados que mediante análisis EDS se reveló la presencia de estructuras ricas en cromo distribuidas dentro de la matriz. Los valores promedio de microdureza Vickers rondan alrededor de los 400 HV. [30]

2.4.9.- Procesamiento y caracterización de aleación refractaria de alta entropía (RHEA) TiNbMoTaW mediante aleado mecánico

Se pesaron 30 g totales de polvos de alta pureza (>99.9 %) de los elementos Ti, Nb, Mo, Ta y W en proporción equiatómica, el aleado mecánico se realizó en un molino planetario Pulverisette 6 – Fritsch con tolueno como agente de control con bolas de WC en una relación bola – material 8:1 a 250 rpm durante 100 hrs. Se tomaron muestras a los tiempos de: 0, 2, 5, 10, 20, 35, 50, 65, 80, y 100 hrs, dichas muestras se paletizaron y desgasificaron a 140 °C durante 6 h en vacío dentro de

tubos de cuarzo y posteriormente tratadas térmicamente a 500 °C por 120 hrs y 1000 °C por 330 hrs para posteriormente ser enfriadas en agua. La caracterización fue realizada utilizando DRX, MEB, MET y análisis computacional.

Para la predicción de la fase se adoptó el enfoque CALPHAD la densidad total de la aleación y las temperaturas de líquidas (2666°C - 2416 °C) de la RHEA TiNbMoTaW; estos se llevaron a cabo utilizando ThermoCalc. A medida que el tiempo de molienda avanza las colisiones de alta energía de las partículas producen fractura de los elementos de polvo frágiles y simultáneamente los elementos dúctiles sufren una deformación plástica siendo notable un aleado mecánico luego de las 20 hrs (por su alto punto de fusión y alta demanda energética para su aleado), así como una reducción y homogenización de tamaños de partícula luego de las 35 hrs. Después de 330 hrs de tratamiento térmico a 1000 °C, la fase principal sigue siendo BCC, aunque la fase TaC se vuelve más prominente. Además, aparecen fases b-Nb₁₂O₂₉, FeTaO₄ y a-Ti. El análisis EDS muestra una pequeña variación de los elementos individuales después de 100 hrs de molienda, mientras que la mezcla de polvo sin moler contenía un 20 % de cada uno de los polvos de Ti, Nb, Mo, Ta y W. [31]

3.- Justificación

La continua innovación tecnológica demanda materiales con mayores propiedades mecánicas.

El sistema CoCrFeMnNi ha sido ampliamente estudiado por sus propiedades físicas y estabilidad termodinámica. Sin embargo, se presentan las siguientes áreas de oportunidad:

- El uso de diferentes métodos de sinterizado
- La variación de parámetros durante el proceso de conformado.

Las aleaciones de alta entropía presentan una gran área de interés en la comunidad científica por la gran cantidad de posibles sistemas a evaluar. Lo anterior se ve reflejado en un aumento en el número de publicaciones de manera anual, esquematizado en la figura 13.



Figura 11: Número de publicaciones de HEAs por año desde 2004 hasta 2022. [8]

4.- Objetivo General

Estudiar el efecto del pre-sinterizado (HFHS) y las variables de operación (presión y tiempo de sinterización) sobre la microestructura y propiedades mecánicas del sistema CoCrFeMnNi modificado con Al.

5.- Objetivos Específicos

- Alear los polvos de cada sistema (CoCrFeMnNiAl_x, x = 0, 0.5, 0.75, 1.0 y 1.5).
- Obtener probetas mediante ambas rutas de sinterización y analizar microestructura, densificación y dureza Vickers de las mismas.
- Seleccionar uno o dos sistemas según resultados para profundizar en su estudio.
- Modificar parámetros de operación durante el conformado en el sistema de elección y profundizar en su estudio mediante otras técnicas.

6.- Hipótesis

El uso del pre-sinterizado por inducción y la variación de los parámetros de operación durante el conformado en el sistema CoCrFeNiMn modificado con Al, generará cambios microestructurales que incrementarán las propiedades mecánicas de la aleación.

7.- Metodología:

La metodología que se espera seguir se plantea a continuación:



Figura 12: Metodología experimental propuesta: 1) aleado mecánico de los polvos, 2a) ruta de conformado convencional, 2b) conformado asistido por inducción, 3) sinterizado y 4) caracterización.

7.1.- Aleado mecánico (preparación de los polvos):

Con la finalidad de hacer un análisis de cómo el porcentaje de aluminio modifica las propiedades de la aleación de Cantor, se prepararon polvos de CoCrFeMnNiAl_x (x = 0, 0.5, 0.75, 1.0 y 1.5), agregando 6 bolas (3 de 10 mm y 3 de 13 mm) pesando 40.46 g, así como 8.092 g de polvo (para mantener la proporción 5:1), así como 1.5 mL (38 gotas aproximadamente) de n-heptano como agente de control. Cada molienda se llevó a cabo durante 12 horas. Al concluir dicha etapa se analizaron los polvos obtenidos mediante MEB y DRX para corroborar el correcto aleado, distribución elemental uniforme y estructura cristalina.

Los cálculos realizados para la preparación de cada sistema se muestran a continuación en la tabla 3:

Tabla 3: Cálculos estequiométricos para cada sistema y su carga de molienda

Al 1.5	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	2 Al	Total
P.M.	58.933	55.845	58.693	51.996	54.938	53.962	334.367
%	17.6252	16.7017	17.5535	15.5506	16.4304	16.1386	100
(g)	1.4262	1.3515	1.4204	1.2584	1.3296	1.3059	8.0920

Al 1.0	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	1.5 Al	Total
P.M.	58.9330	55.8450	58.6930	51.9960	54.9380	40.4715	320.8765
%	18.3663	17.4039	18.2915	16.2044	17.1212	12.6128	100
(g)	1.4862	1.4083	1.4801	1.3113	1.3854	1.0206	8.092

Al 0.75	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Total
P.M.	58.9330	55.8450	58.6930	51.9960	54.9380	26.9810	307.386
%	19.1723	18.1677	19.0942	16.9155	17.8726	8.7776	100
(g)	1.5514	1.4701	1.5451	1.3688	1.4463	0.7103	8.092

Al 0.5	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Total
P.M.	58.9330	55.8450	58.6930	51.9960	54.9380	13.4905	293.8955
%	20.0524	19.0017	19.9707	17.6920	18.6930	4.5902	100
(g)	1.6226	1.5376	1.6160	1.4316	1.5126	0.3714	8.092

Al 0	Co	Fe	Ni	Cr	Mn	Al	Total
P.M.	58.9330	55.8450	58.6930	51.9960	54.9380	0	280.405
%	21.0171	19.9158	20.9315	18.5432	19.5924	0	100
(g)	1.7007	1.6116	1.6938	1.5005	1.5854	0	8.092

7.2.- Conformado de las probetas

7.2a.- Conformado convencional

Para cada sistema; se pesaron 0.5 g de y se colocarán dentro de un dado de acero y pernos H13 previamente lubricado con estearato de calcio, aplicando 0.9, 1.2 y 1.5 GPa de presión dejando la aplicación de la carga por 10 minutos.

7.2b.- Conformado asistido con inducción magnética

Para este caso igualmente se pesaron 0.5 g de polvo y se colocaron dentro del dado y pernos de acero H13, pero usando una mezcla de grafito y estearato de calcio como lubricante. La colocación del dado se realizó debajo de la prensa, con la bobina a su alrededor para su calentamiento durante el prensado, usando 0.3, 0.6 y 0.9 GPa para este método. El monitoreo de la temperatura se llevó a cabo colocando una punta del termopar en el orificio pequeño del dado y la otra punta entre el dado y la bobina, sin olvidar activar el refrigerante para evitar dañar el equipo de inducción. Una vez encendida la fuente de alimentación la temperatura debía alcanzar los 600 °C sin sobrepasar por mucho (+10 °C), dicha temperatura se mantuvo durante 3 minutos y luego de lo anterior se dejó enfriar para la extracción de las pastillas.



Figura 13: Conformado asistido por inducción magnética.

Se obtuvieron 3 pastillas de cada sistema y por cada ruta, dichos ejemplares se pesaron usando el kit para densidad de la balanza analítica. Con los valores obtenidos se evaluó la fórmula de Arquímedes para analizar el porcentaje de densificación obtenido.



Figura 14: Kit para determinación de densidad por principio de Arquímedes.

8.3.- Sinterización

Una vez obtenidos los conformados, se colocaron dentro de un tubo de cuarzo y se conectará a una bomba de vacío para extraer el oxígeno.



Figura 15: Sellado de tubos de cuarzo luego de vacío.

Luego de 30 minutos el cuarzo fue sellado por efecto térmico usando un soplete. Una vez sellado fue llevado al horno tubular para programar el proceso de sinterización a 1200 °C durante 1, 2 o 4 horas.

7.4.- Caracterización

Una vez sinterizado el material se embriquetó para su preparación metalográfica correspondiente, con excepción de aquellas destinadas a DRX. De manera general, todos los sistemas se analizaron mediante DRX, MEB y microdureza Vickers.

La caracterización profunda sobre el sistema equiatómico constó de DRX, microscopía óptica, MEB (EED, mapeos y morfología), MET (análisis de estructura cristalina), microdureza Vickers, nanodureza Berkovich, visualización de huellas de nanoindentación vía MEB y ensayos de desgaste y rayado.

8.- Parámetros de operación

Existen muchos trabajos de sistemas de alta entropía con composición equiatómica [9], [15], [26], [27], [28], [29], [30], [31] motivo por el que se consideró aquí. Mediante cálculos termodinámicos se observó una transición de estructura cristalina de FCC para el sistema de cantor (sin Al), pasando por una solución bifásica FCC + BCC, transformando por completo en BCC en la composición $Al_{1.5}$. Para corroborar dicha evolución lineal se propusieron dos puntos de análisis intermedios, es decir las composiciones $Al_{0.5}$ y $Al_{0.75}$.

La relación en peso 5:1 entre material – bola, fue determinada de manera empírica según el tamaño de los viales usados en trabajos previos guiada por la literatura [29], [30]

El tiempo de molienda de 12 horas (720 min) fue propuesto para mejorar el aleado mecánico en referencia a trabajos anteriores donde se usaban 10 horas. [29]

El uso de n-heptano como agente de control presentó mejores resultados en trabajos anteriores. [15] Se llegó a la cantidad de 1.5 mL experimentalmente al proporcionar menor aglomeración en las paredes del vial para los sistemas con Al_{1.0} y Al_{1.5}

Se llegó a la presión de 1.2 GPa (4 Ton) para compactar los polvos por ruta convencional, siendo la presión a la cual el material presentaba una mejor compactación y menor dificultad para su extracción del dado.

Tanto la temperatura de 600 °C y la presión de 0.6 GPa (2 Ton) usadas durante el método HFIHS fueron determinadas evaluando la resistencia mecánica de dado y pernos al combinar temperatura y presión. Se planteó evaluar presiones por encima y debajo de la misma (± 1 Ton). Fue posible obtener microestructuras aplicando 0.9 GPa (3 Ton), sin embargo, dada la dureza de la muestra, la geometría del dado y el método de extracción luego del prensado, se fragmentaba al ser extraída por lo que se consideró como la máxima presión recomendada.

Para ambos casos CS y HFIHS, se usó una temperatura de sinterización de 1200 °C, debido a que fue la que presentó una mejor relación entre densificación-consumo energético en trabajos previos [29], sin embargo, se evaluó la influencia de diferentes tiempos propuestos 1, 2 y 4 hrs para analizar la evolución microestructural.

9.- Resultados

11.1.- Cálculos termodinámicos

Luego de evaluar los criterios termodinámicos usando las ecuaciones 4, 5 y 7 previamente planteadas, así como la tabla 2 se obtuvieron los resultados a continuación presentados en la tabla 4.

Tabla 4: Valores termodinámicos obtenidos para cada sistema

Sistema	δ_{mix}	VEC _{mix}	Estructura Estimada	ΔH_{mix} (KJ)
Al 1.5	5.8973	6.8573	BCC	-13.8543
Al 1.0	5.5679	7.6282	BCC+FCC	-12.2668
Al 0.75	5.1660	7.3077	BCC+FCC	-10.3497
Al 0.5	4.4522	7.6091	BCC+FCC	-7.6509
Al 0.0	3.2898	8.001	FCC	-4.0687

Donde se predice una transición de estructura cristalina que va desde la aleación de Cantor (100 % FCC), pasando por una estructura bifásica FCC + BCC conforme el contenido de Al incrementa, concluyendo totalmente a BCC en la aleación $\text{CoCrFeMnNiAl}_{1.5}$. El resto de los criterios resultan congruentes con la adición de Al y la estructura prevista por qué; el valor resultante de ΔH_{mix} habla de las fuerzas de atracción y/o repulsión entre los átomos según el signo y la magnitud con que las ejercen fuerzas (+) repulsión o (-) atracción, por lo que un resultado más negativo trata de una estructura de mayor interacción y por ende una mayor dureza (Recordando: $H_{\text{BCC}} > H_{\text{FCC}}$). Por su parte el δ_{mix} da una medida de empaquetamiento en función a la diferencia de radios atómicos presentes, al ser el Al el elemento con mayor diferencia en radio atómico (ver tabla 5 en Apéndice), su incorporación aumenta dicha diferencia y por ende el empaquetamiento se mejora.

9.2.- Polvos aleados

Una vez concluida la etapa de molienda se analizaron los polvos de cada sistema para corroborar el correcto aleado mecánico, así como la forma y tamaño de partícula aparente resultante vía DRX y MEB. Dichos resultados se muestran a continuación en las figuras 16 y 17.

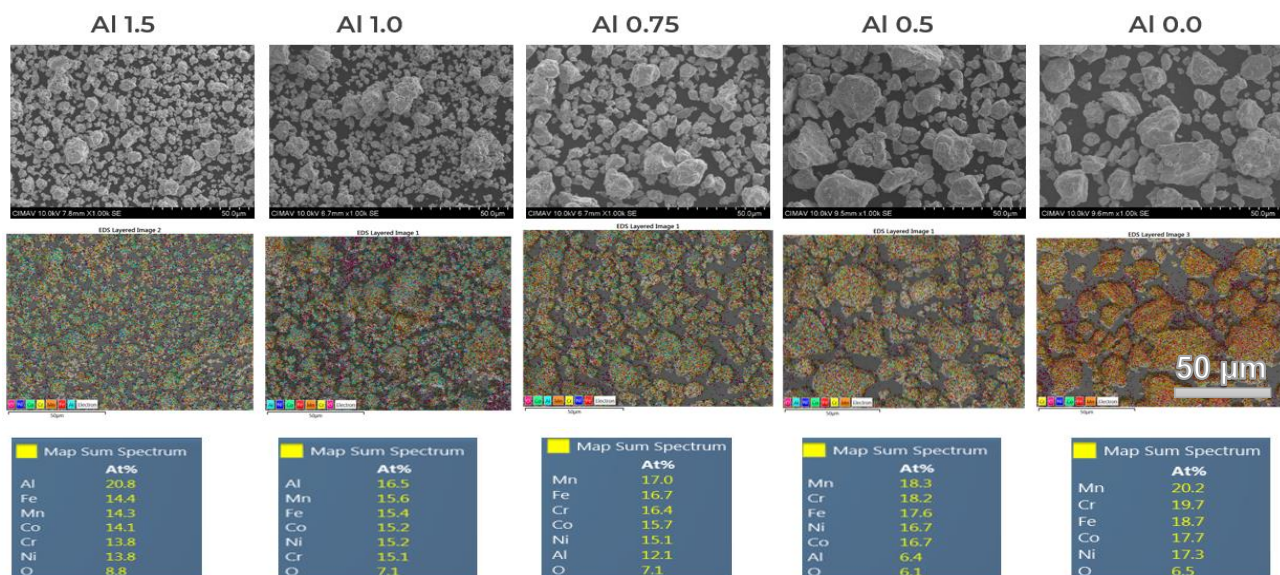


Figura 16: Forma, tamaño aparente, composición y distribución elemental de polvos en cada sistema obtenidos mediante MEB (EED + Mapeos).

En la figura 16 es posible ver una distribución elemental uniforme para todos los casos, una composición muy acertada para cada sistema, así como una disminución en el tamaño de partícula conforme el porcentaje de Al aumenta. Lo anterior debido a un incremento en la dureza de las mismas, por lo que presentan un comportamiento más frágil y por consecuente menores aglomeraciones entre sí.

Mediante el análisis de los diferentes difractogramas esquematizados en la figura 17 podemos verificar el tipo de estructura cristalina para cada sistema, corroborando una transición de FCC a BCC conforme aumenta el porcentaje de Al tal y como se había calculado previamente.

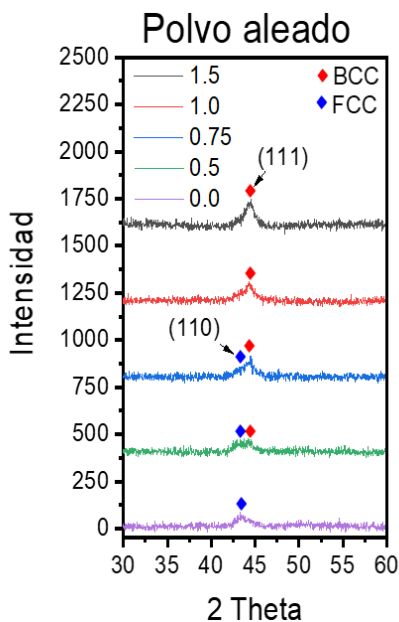


Figura 17: Difractogramas obtenidos para polvos aleados durante 12 hrs de los cinco sistemas.

9.3.- Muestras sinterizadas

Por medio de regla de las mezclas se determinó la densidad teórica de cada uno de los sistemas para compararse con la obtenida en las probetas por ambos métodos, lo anterior con el fin de obtener un porcentaje del grado de densificación de las mismas. A continuación, en la tabla 5 se muestra la densidad teórica de cada uno de los sistemas y el porcentaje de densificación obtenido por ambas rutas en la figura 18.

Tabla 5: Determinación de densidad teórica por regla de las mezclas de los diferentes sistemas evaluados.

	Elemento	Densidad (g/cm3)	Porcentaje en peso	Fracción
	Al 1.5	Co	8.9	17.6252
Fe		7.874	16.7017	0.167
Ni		8.9	17.5534	0.1755
Cr		7.19	15.5505	0.1555
Mn		7.43	16.4304	0.1643
Al		2.7	16.1385	0.1613
Densidad teórica:				7.2206

	Elemento	Densidad (g/cm3)	Porcentaje en peso	Fracción
	Al 1.0	Co	8.9	18.3663
Fe		7.874	17.4039	0.174
Ni		8.9	18.2915	0.1829
Cr		7.19	16.2044	0.162
Mn		7.43	17.1212	0.1712
Al		2.7	12.6128	0.1261
Densidad de la probeta:				7.4107

	Elemento	Densidad (g/cm3)	Porcentaje en peso	Fracción
	Al 0.75	Co	8.9	19.1723
Fe		7.874	18.1677	0.1817
Ni		8.9	19.0942	0.1909
Cr		7.19	16.9155	0.1692
Mn		7.43	17.8726	0.1787
Al		2.7	8.7776	0.0878
Densidad de la probeta:				7.6174

	Elemento	Densidad (g/cm3)	Porcentaje en peso	Fracción
	Al 0.5	Co	8.9	20.0524
Fe		7.874	19.0017	0.19
Ni		8.9	19.9707	0.1997
Cr		7.19	17.692	0.1769
Mn		7.43	18.693	0.1869
Al		2.7	4.5902	0.0459
Densidad de la probeta:				7.8431

	Elemento	Densidad (g/cm3)	Porcentaje	Fracción
	Al 0	Co	8.9	21.0171
Fe		7.874	19.9158	0.1992
Ni		8.9	20.9315	0.2093
Cr		7.19	18.5432	0.1854
Mn		7.43	19.5924	0.1959
Al		2.7	0	0
Densidad de la probeta:				8.0906

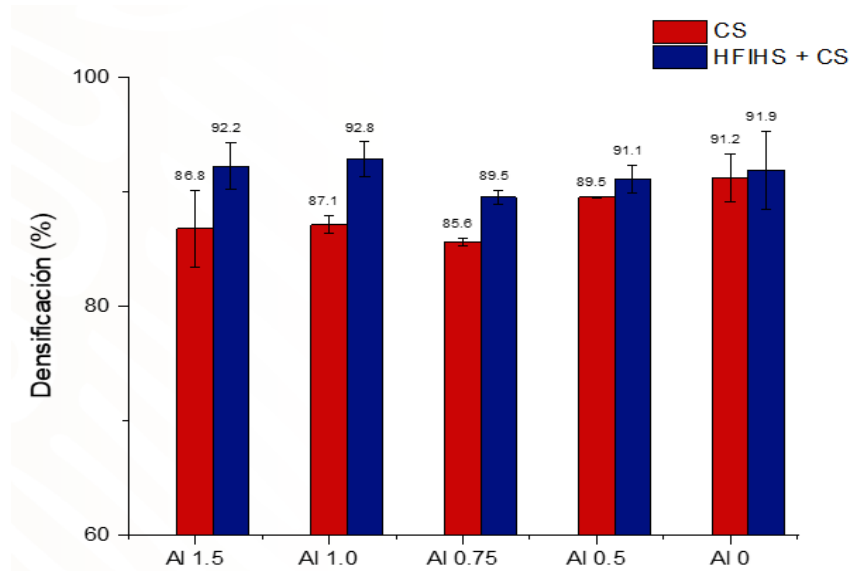


Figura 18: Densificación (%) obtenida de las aleaciones $Al_xCoCrFeMnNi$ ($x = 0, 0.5, 0.75, 1.0$ y 1.5) sinterizadas por CS (1.2 GPa) y HFIHS + CS (0.6 GPa) sinterizadas por 2 hrs.

La preparación metalográfica constó del uso de abrasivos de SiC 240, 320, 600, 800, 1200, 1500 y 2000, alternando la orientación del desbaste perpendicularmente para reducir cualquier rayado. Posteriormente la etapa de pulido se realizó con paño y alúmina de 5 micrones hasta lograr un acabado espejo. Finalmente, el ataque químico se realizó con Nital al 2 % durante 1 minuto para revelar la microestructura, auxiliándose con el microscopio óptico hasta encontrar lo siguiente:

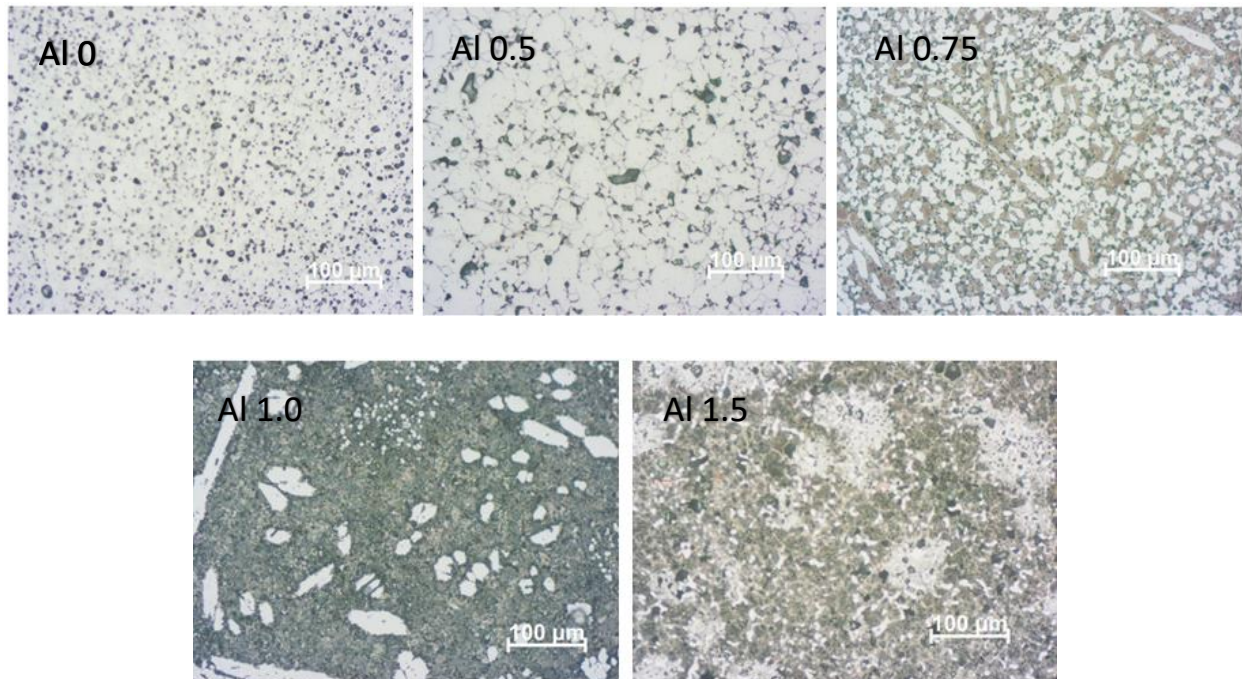


Figura 19: Micrografías obtenidas mediante microscopía óptica 50x para los diferentes sistemas evaluados.

De la figura 18 podemos afirmar, que aquellos ejemplares pre-sinterizados por HFIHS obtienen un mayor porcentaje de densificación en comparación con el método convencional (CS) a pesar de usar menores presiones, lo anterior principalmente observable en los sistemas con mayor porcentaje de Al ($Al_{1.5}$ y $Al_{1.0}$). En la figura 20 mostrada a continuación se presentan las diferentes microestructuras obtenidas en los 10 sistemas evaluados, mostrando de manera general una reducción en el tamaño de grano y microconstituyentes, siendo más evidente en los sistemas de mayor porcentaje de Al, en los cuales aparecen precipitados de segunda fase.

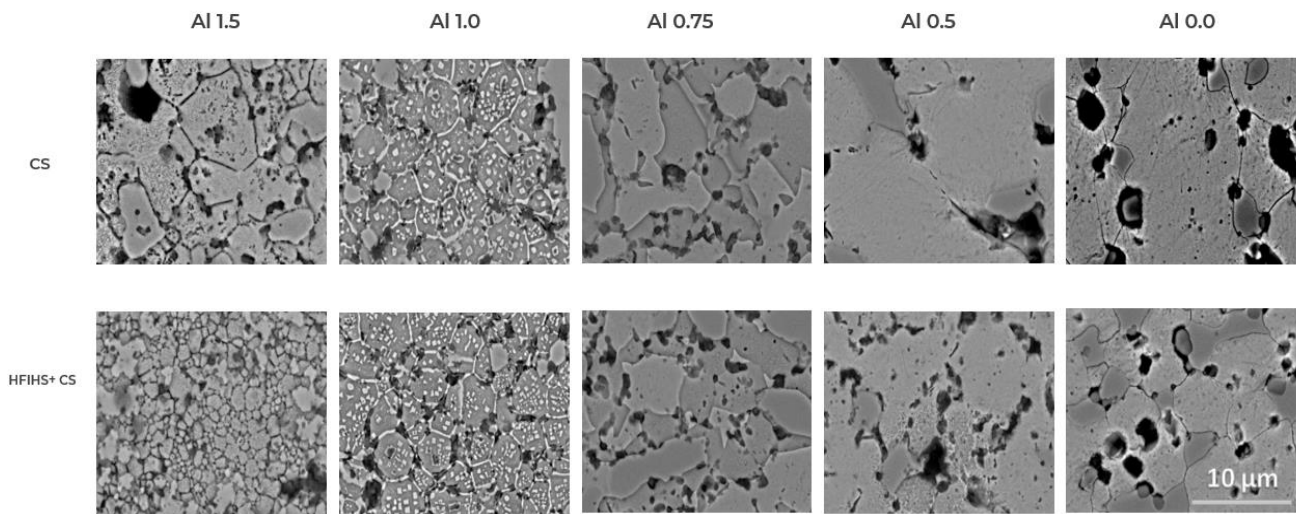


Figura 20: Microestructuras obtenidas mediante MEB para los diferentes sistemas por CS y HFIHS + CS.

De manera complementaria se analizó la composición y distribución elemental de los sistemas analizados, encontrando una distribución casi homogénea en los sistemas de Cantor, $Al_{0.5}$ y $Al_{0.75}$ con algunas incrustaciones de óxido de aluminio (posiblemente residuales de la etapa de pulido). Así mismo se encontraron algunas segregaciones de Cr para todos los sistemas, pudiendo ser por un mal sellado del vial durante la etapa de vacío previa a la molienda.

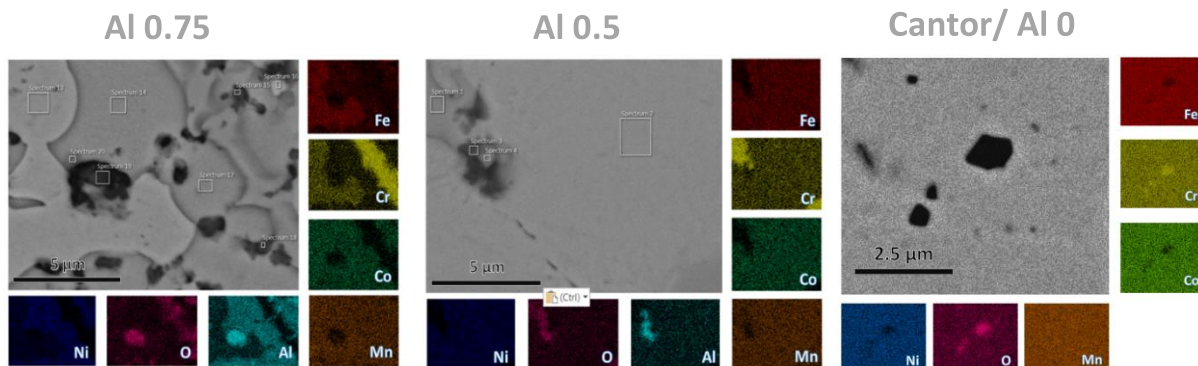


Figura 21: Mapeos en microestructuras $Al_{0.75}$, $Al_{0.5}$ y aleación de Cantor

Conforme el porcentaje de Al aumenta ocurren dos fenómenos: 1) Se presentan más zonas oxidadas, visualmente apreciables como secciones oscuras en las imágenes de MEB. Lo anterior resulta inevitable por la naturaleza oxidativa de la superficie en los polvos de Al al entrar en contacto

con el aire. 2) El Al se incorpora a la fase matriz, desplazando al Cr y Fe principalmente, siendo los constituyentes más abundantes de precipitados y límites de grano. Lo anterior es apreciable en la figura 22 donde la intensidad de los colores amarillo (Cr) y rojo (Fe) se focaliza en geometrías ovaladas (precipitados) y alargadas (límites de grano), mientras elementos como el Co, el Ni y el Mn mantienen una distribución más uniforme.

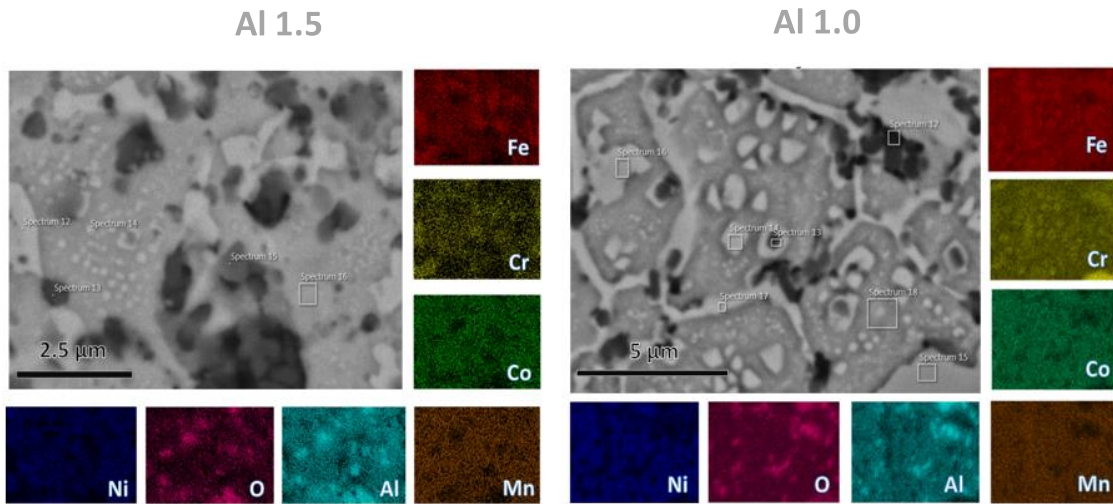


Figura 22: Mapeos en microestructuras Al_{1.5} y Al_{1.0} sinterizadas por 2 hrs mediante CS.

En la figura 23 mostrada a continuación se presentan los difractogramas obtenidos de los 5 sistemas evaluados, mediante ambas rutas de sinterización (CS y HFIHS + CS), mostrando la transición de estructura cristalina de FCC a BCC conforme aumenta el porcentaje de Al, haciendo congruencia con los resultados previos. Así mismo las intensidades del método CS son mayores debido a un mayor tamaño de grano en comparación a aquellas pre-sinterizadas por HFIHS como se ha venido mencionando.

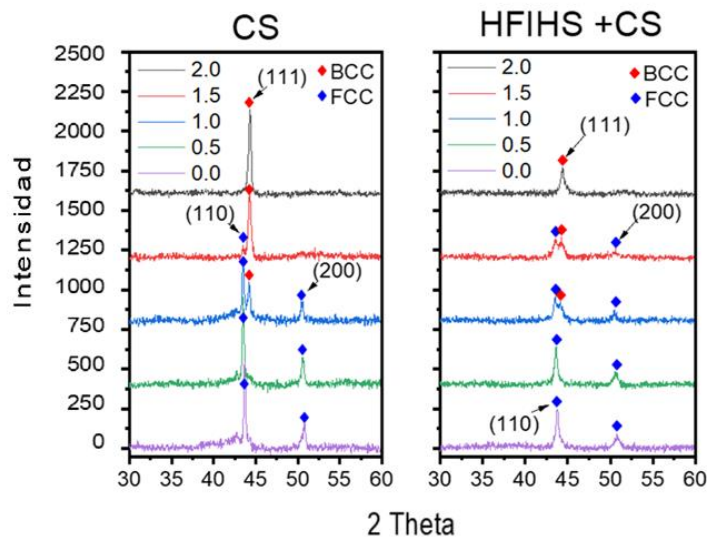


Figura 23: Difractogramas obtenidos de los conformados sinterizados por CS y HFIHS + CS por 2 hrs.

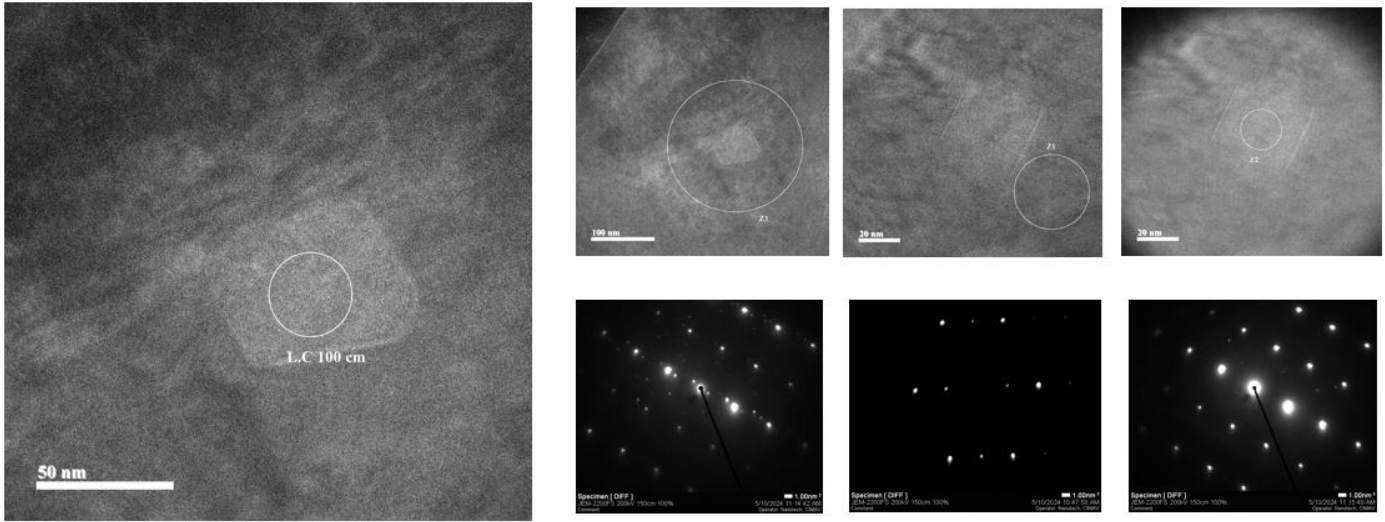


Figura 24: Imágenes y patrones de difracción obtenidos por MET para muestra Al 1.0 HFHS + CS sinterizada 2 hrs

La figura 24 presentada arriba, muestra imágenes y patrones de difracción obtenidos mediante MET, en ellas apreciamos un precipitado cuboidal de unos 50 nm de largo rodeado de la fase matriz. De los patrones obtenidos podemos corroborar la estructura correspondiente a ambas fases con lo que se había estimado, siendo la matriz una estructura FCC y los precipitados una BCC respectivamente.

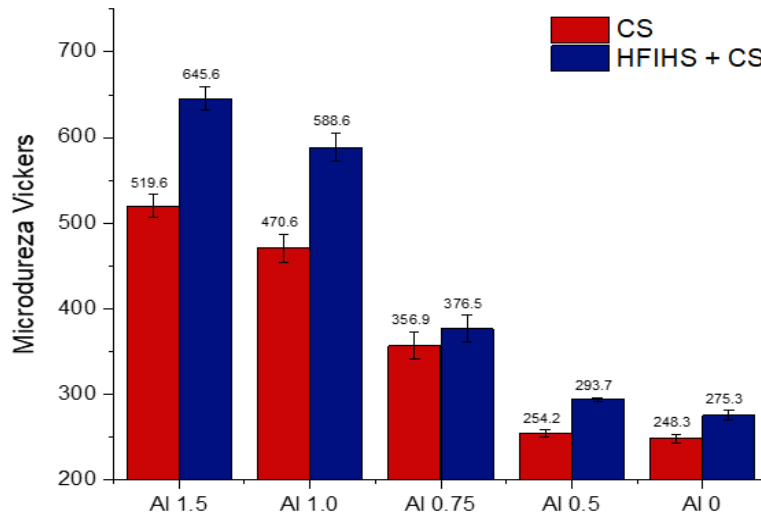


Figura 25: Valores de dureza Vickers de las aleaciones CrMnFeCoNiAl_x (x = 0, 0.5, 0.75, 1.0 y 1.5) sinterizadas por CS y HFHS + CS 2 hrs.

Además de lo anterior, podemos ver que la diferencia entre los valores obtenidos por CS y HFHS + CS se vuelven más evidentes en los sistemas Al_{1.5} y Al_{1.0} previamente categorizados por ser los que presentan microestructuras más complejas y con mayor potencial de estudio. Sin embargo, a pesar de presentar los valores más altos de microdureza el aumento de Al en el sistema Al_{1.5} mostró una abundante proporción de óxidos, así como precipitados de mucho menor tamaño en comparación

al sistema equiatómico, motivo por el cual se decidió tomar el sistema CrMnFeCoNiAl para profundizar en su estudio.

9.4.- Enfoque en el sistema equiatómico

Una vez seleccionado el sistema de mayor relevancia, se profundizó su estudio mediante otras técnicas de caracterización, así mismo, se modificaron parámetros de operación durante la conformación (presión y tiempo de sinterización) y se analizó el efecto en microestructura y dureza Vickers de las mismas.

La figura 25 muestra la composición de los diferentes microconstituyentes en la aleación Al 1.0, siendo los de mayor relevancia: los óxidos (espectro 1) principalmente formados por Al y Fe, los precipitados y límites de grano (espectros 2 y 4) rica en Fe, Mn y Co, y finalmente la fase matriz (espectro 3) rica en Ni y Co. Además de los anteriores como ya se ha venido mencionando, se aprecia una fase de Cr segregado mayoritariamente.

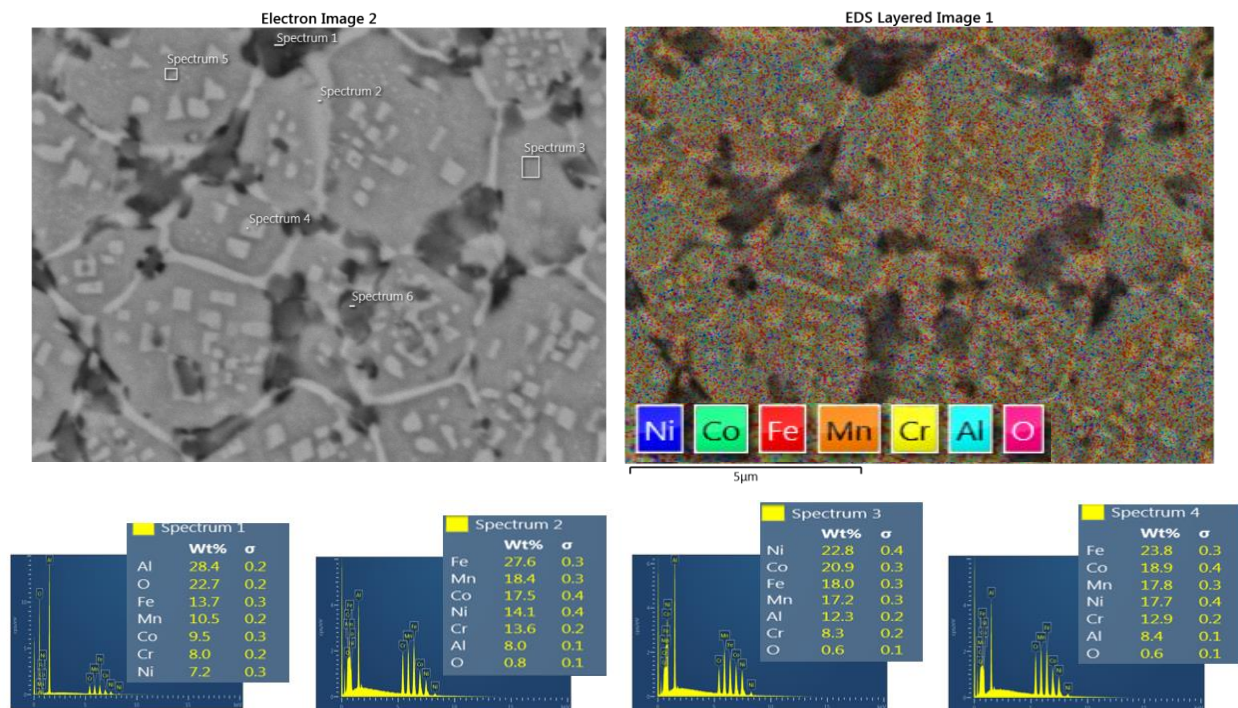


Figura 26: Mapeo y EED en aleación Al 1.0 obtenida usando 1.2 GPa y sinterizada por CS 2 hrs.

Con la finalidad de analizar la contribución de los microconstituyentes sobre las propiedades de la aleación se realizó un estudio de nanoindentación Berkovich para una muestra sinterizada mediante CS y otra por HFIHS + CS, comparando los valores obtenidos mediante ambas rutas de sinterización. Usando una carga de 2 mN, se realizaron matrices de 3x3 y se descartaron las lecturas con amplias variaciones, conservando 2 juegos de 3 curvas para cada ejemplar. A continuación, en la figura 26 se muestran los resultados de nanodureza y modulo de Young obtenidos, siendo evidente la presencia de una fase blanda (matriz) y una reforzante (precipitados) para ambos casos.

De los valores obtenidos, podemos apreciar que la dureza de los precipitados para ambos casos es casi 3 veces la de la fase matriz, mientras el módulo de Young presenta una relación aproximada 2:1 (precipitados/matriz).

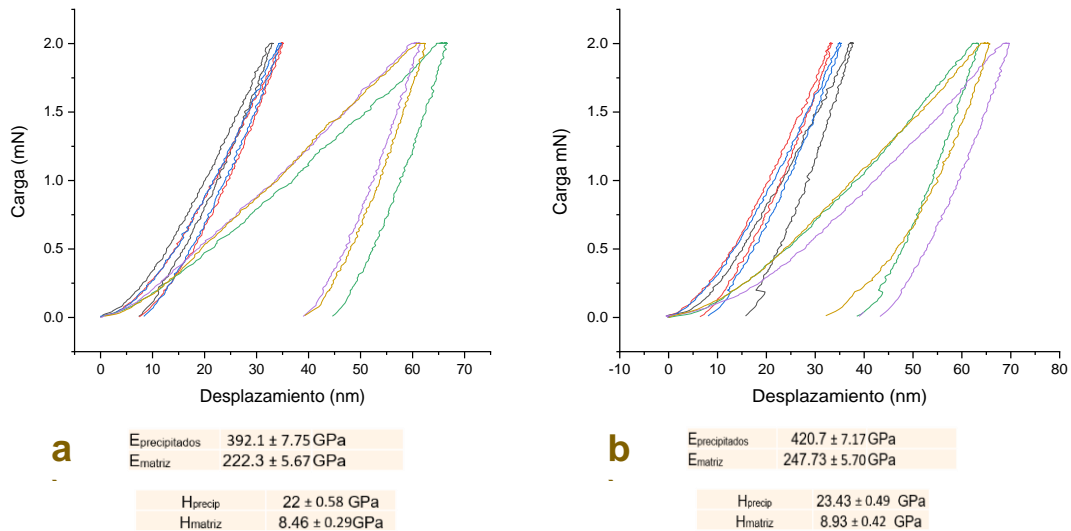


Figura 27: Curvas de nanodureza Berkovich para: a) CS (1.2 GPa) y; b) HFIHS + CS (0.6 GPa + 600 °C). Sinterizadas 2 hrs.

Hablando de las diferencias entre métodos de sinterización, el método HFIHS + CS presenta mayores valores, siendo las diferencias de 1.43 GPa para la dureza de precipitados y 0.47 GPa para la matriz. El módulo de Young también presenta mayores resultados para esta ruta, con diferencias de 28.6 y 25.43 GPa respectivamente. Dicha mejora en propiedades mecánicas para el método asistido por inducción de alta frecuencia, es atribuida a un aumento en la solubilidad de elementos de mayor dureza como el Cr, así como una estructura más fina.

Mediante microscopía electrónica de emisión de campo se buscaron las huellas de nanoindentación, para dicha prueba. De las curvas previamente descritas conocemos la profundidad de las huellas y mediante la relación geométrica de la punta, podemos estimar el área visible de las mismas. Siendo las huellas generadas en la fase matriz de 4 a 5 veces más grandes, fueron aquellas posibles de encontrar y se muestran a continuación en la figura 27.

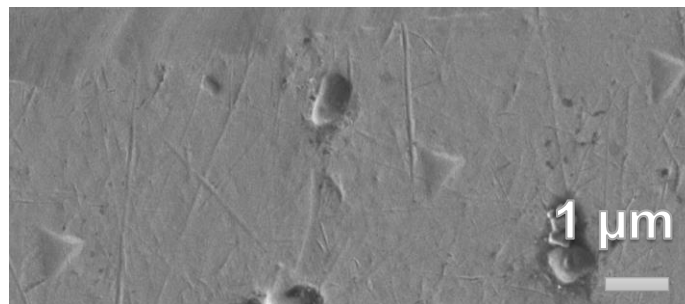


Figura 28: Matrices de nano-indentación 3x1 sobre matriz evaluadas en el sistema equiatómico HFIHS + CS sinterizado por 2 hrs.

La siguiente técnica de caracterización aplicada fue la dureza de rayado o nanoscratch, comparando nuevamente los resultados de ambas rutas de sinterización. En la figura 28 se aprecian las imágenes de las huellas post ensayo de nanoscratch para ambas muestras (HFIHS + CS y CS) obtenidas mediante MEB, debido a la heterogeneidad en su espesor, se tomaron 5 mediciones y se obtuvo un valor promedio y posteriormente, usando la ecuación 11 se obtuvieron los valores de dureza al rayado. Nuevamente la muestra pre-sinterizada por HFIHS obtuvo mayores resultados, teniendo una dureza al rayado 243.4 MPa superior a la obtenida por el método convencional (CS), siendo congruente con los análisis previos.

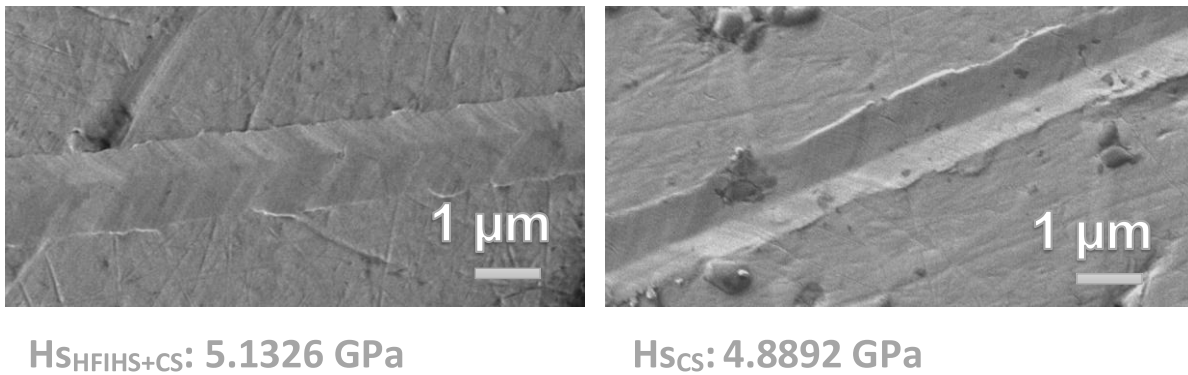


Figura 29: Morfologías de huellas de nanoscratch en muestras de Al 1.0 sinterizadas 2 hrs por ambas rutas.

Complementariamente, se realizó un ensayo de desgaste en CIMAV Monterrey, obteniendo con éste el valor del coeficiente de fricción (COF) para las muestras sinterizadas por ambas rutas, teniendo ambos valores una mínima diferencia. La preparación de la muestra consistió en desbaste y pulido hasta lograr acabado espejo sin ataque químico, por tal motivo la diferencia en tamaño de grano no evidenció tanto su rugosidad. Regularmente el análisis del coeficiente de fricción se presenta en un gráfico COF vs Avance, sin embargo, debido a la heterogeneidad de la muestra, el gráfico presentaba picos muy variables y difícil de interpretar, motivo por el que se presenta un valor numérico promedio de las lecturas obtenidas, que también es una forma aceptable de reportar.

A continuación, en la figura 29 se presenta una huella sobre la muestra sinterizada por HFIHS + CS, donde además de la comparación entre valores del COF, se analizó la morfología de la huella vía MEB para identificar los mecanismos de desgaste presentes en el material; 1) Desgaste oxidativo: en comparación con el resto de las partículas de óxido (puntos oscuros), aquellas dentro de la huella de desgaste presentan un mayor tamaño aparente, propiciado por la fricción entre dos superficies y un agente lubricante que proporciona las condiciones necesarias para formar una celda galvánica y que aumente la corrosión ya presente. 2) Delaminación: son aquellas marcas de coloración tenue orientadas en la dirección del ensayo, producidas tras la deformación en volumen de los diferentes microconstituyentes en función de su dureza. 3) Desgaste abrasivo: a diferencia del mecanismo anterior, son regiones más oscuras y profundas, generadas por el desprendimiento y arrastre de un componente de mayor dureza, rayando el resto del material.

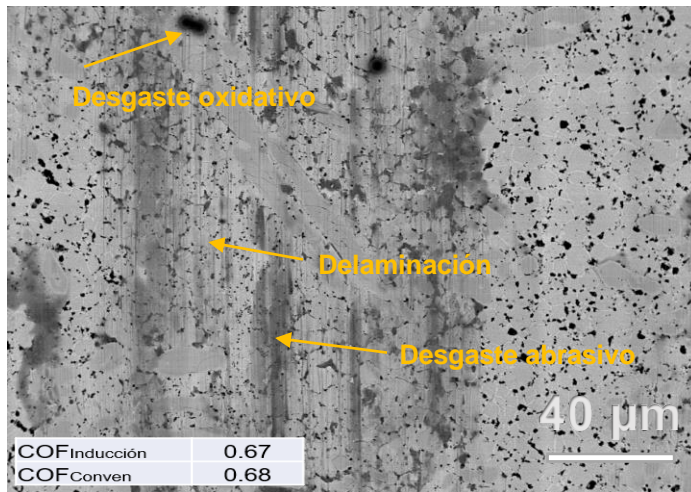


Figura 30: Morfología y mecanismos involucrados por ensayo de desgaste y respectivos COF en muestras de Al 1.0 sinterizadas por HFIHS + CS 2 hrs.

9.4.1.- Variación de parámetros de operación

Una vez finalizada la caracterización planteada, se continuó a evaluar microestructura, densificación y microdureza Vickers del sistema equiatómico tras la variación de diferentes parámetros de operación. La figura 31 mostrada a continuación presenta la microestructura obtenida tras evaluar 3 diferentes presiones mediante HFIHS: 0.3, 0.6 y 0.9 GPa y simultáneamente 600 °C por 3 min para cada una, posteriormente sinterizadas mediante CS durante 1 hr. En ésta, se aprecia como las segregaciones de Cr se vuelven más pequeñas conforme se utilizan mayores presiones, debido a un incremento de solubilidad del mismo en el sistema, mostrando una estructura más homogénea y refinada. Como consecuencia de tener más Cr incorporado, también incrementa la resistencia a la corrosión de la aleación, motivo por el cual hay menor cantidad y tamaño de los óxidos.

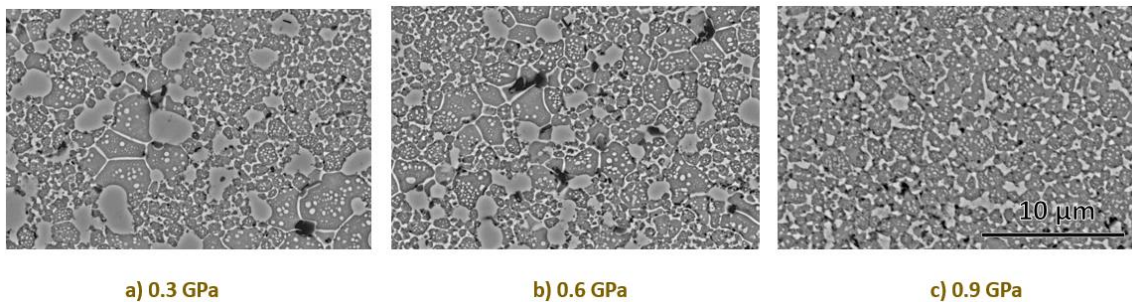


Figura 31: Imágenes obtenidas por MEB el sistema Al 1.0 HFIHS + CS sinterizadas 1 hr variando la presión.

Posteriormente se evaluó el efecto del tiempo de sinterización para el método CS y HFIHS, las imágenes más relevantes se muestran a continuación en las figuras 32, 33 y 34 mostrando la evolución en tamaño, forma y distribución de granos y precipitados.

Para el método CS, usando una presión estándar (1.2 GPa) se aprecia un crecimiento en el tamaño de grano y en las segregaciones de Cr conforme pasa el tiempo debido a fenómenos de difusión a

altas temperaturas, así mismo, la morfología de los precipitados pasa de estructuras ovaladas que adquieren una forma cuboidal en un periodo de 4 hrs.

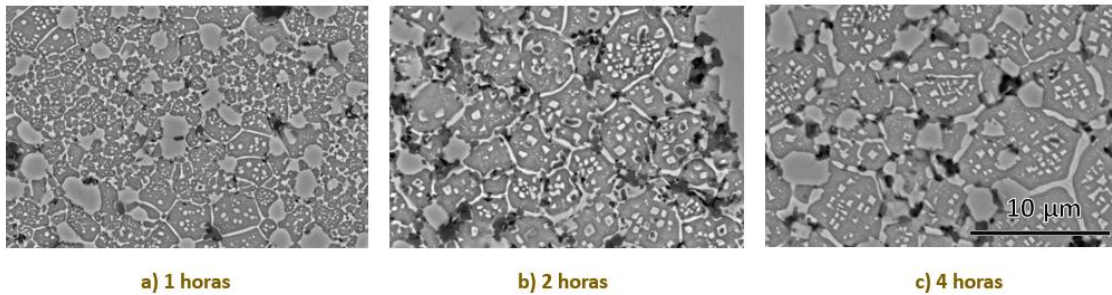


Figura 32: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 CS usando 1.2 GPa, variando tiempo de sinterización.

En contraste con lo anterior, al usar altas presiones durante el método HFIHS + CS no muestra un crecimiento significativo en el tamaño de los precipitados, sin embargo, la forma de los mismos y el tamaño de las segregaciones de Cr si se ven afectados por la temperatura.

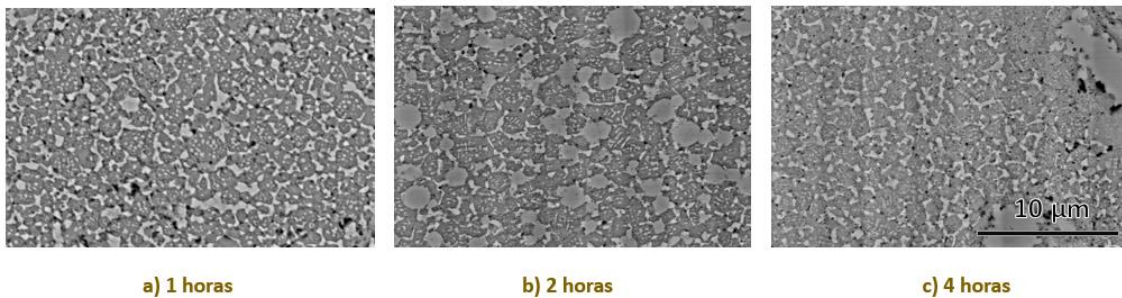


Figura 33: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 HFIHS + CS usando 0.9 GPa, variando tiempo de sinterización.

En el otro extremo, usar bajas presiones durante el método HFIHS + CS también aumenta el tamaño de las segregaciones de Cr y presenta un cambio radical en la forma y distribución de los precipitados, pasando de estructuras ovaladas a una compuesta por elementos aciculares o en forma de agujas interconectados entre sí.

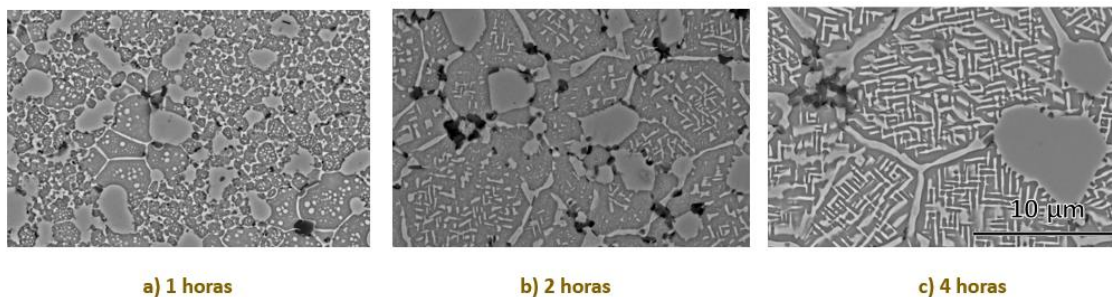


Figura 34: Imágenes obtenidas por MEB del sistema Al 1.0 HFIHS + CS usando 0.3 GPa, variando tiempo de sinterización.

Con el objetivo de analizar como la evolución microestructural en ambas rutas de sinterización afecta las propiedades mecánicas, se evaluó la microdureza Vickers durante cada etapa. En el lado izquierdo de la figura 35 se presentan los resultados del método CS; se aprecia como a bajas presiones hay una caída constante en la dureza del material mientras que al usar mayores presiones existe una caída y posteriormente el valor incrementa nuevamente. Por su parte el método HFIHS + CS presenta la misma tendencia de usar presiones altas en el método CS. Lo anterior debido a una competencia entre el grado de densificación adquirido (que fortalece al material) y el crecimiento de los componentes (que lo vuelven más blando), siendo el método asistido por inducción el que presenta un mejor balance entre ambas propiedades.

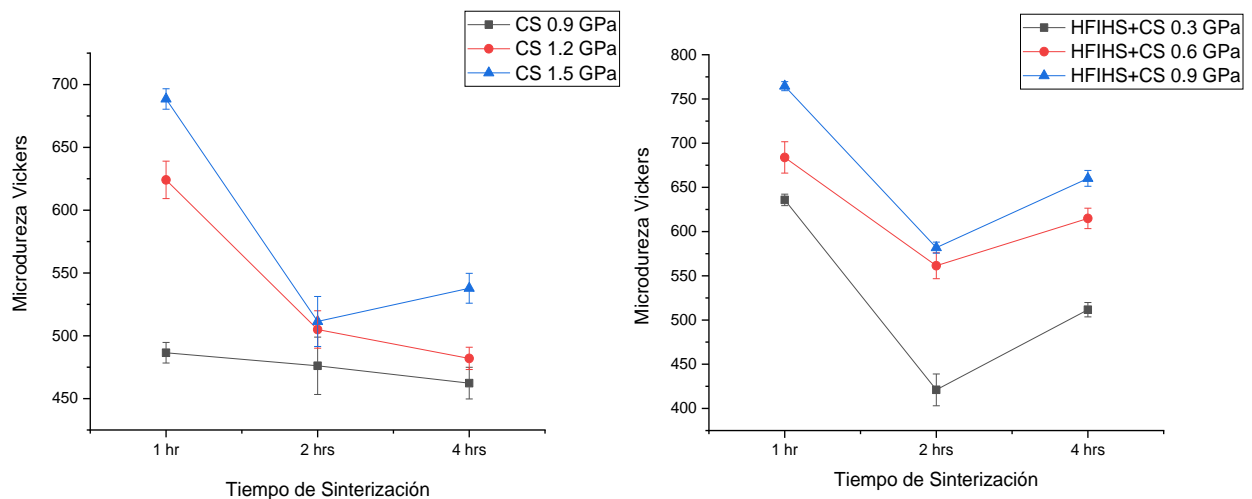


Figura 35: Valores de dureza muestras sinterizadas por CS y HFIHS + CS a diferentes presiones y tiempos de sinterización.

10.- Conclusiones

Para todos los sistemas, la sinterización por HFIHS + CS obtuvo una mayor densificación debido al uso simultáneo de presión y temperatura durante el presinterizado. Además, dichas aleaciones presentan mayor dureza en comparación a las aleaciones obtenidas por el método convencional (CS).

La adición de Al en el sistema CrMnFeCoNi genera un cambio gradual en la estructura cristalina desde FCC a BCC, así como la formación de precipitados de una segunda fase.

Mayores tiempos de sinterizado en el método CS modifican la microestructura, lo cual se refleja principalmente en un cambio morfológico y disminución de la densidad numérica aparente en los precipitados, así como en un incremento del tamaño de grano.

A bajas presiones los precipitados pasan de estructuras ovaladas, que poco a poco adquieren una forma cuboidal y finalmente una forma acicular interconectadas entre sí en un periodo de 4 hrs. Mientras que al usar altas presiones los precipitados retienen su forma por más tiempo.

El aumento de la presión incrementa la solubilidad de los componentes propiciando más sitios de nucleación en la matriz obteniendo una estructura más fina. Para aquellos ejemplares pre-sinterizados (HFIHS + CS) dicha solubilidad aumenta por el efecto de la temperatura y por consecuente se requieren menores presiones.

Tanto el porcentaje de densificación, los valores de microdureza y nanodureza, así como la resistencia al desgaste presentaron mejores resultados al realizar un pre-sinterizado (HFIHS + CS) para las presiones, temperatura y tiempos de sinterización evaluados.

11.- Sugerencias

Un día como máximo para compactar los polvos y sinterizar después de quitar el vacío empleado en el aleado mecánico, luego de este la aparición de óxidos es cada vez mayor.

No exceder 600 °C y 1 GPa simultáneamente sí se trabaja con dados o pernos de acero H13, comienzan a dilatarse y deformarse resultando en complicaciones al momento de la extracción de las muestras.

Es preferible usar pasta de diamante al momento del pulido pues la alúmina puede contaminar la composición durante análisis por MEB, especialmente en trabajos sin Al.

El ataque químico con reactivo Callings genera una corrosión preferencial opuesta al Nital, por sí es de interés analizar más a fondo la matriz es una buena opción.

Podrían evaluarse mayores tiempos de sinterización en muestras que se realicen usando mayores presiones, a modo de obtener una relación matemática entre presión aplicada, temperatura y tiempo de sinterización para llegar a la microestructura con forma de agujas.

12.- Referencias:

- [1] M. H. S. D. C. Ashby, *Materiales: ingeniería, ciencia, procesamiento y diseño*, 1a Edición. 2007.
- [2] J.W. Yeh., "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys," *JOM* 65, 2013.
- [3] I. T. H. C. P. K. A. J. B. V. B. Cantor, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng.*, 2004.
- [4] B. Cao, T. Yang, W. H. Liu, and C. T. Liu, "Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review," *MRS Bull*, vol. 44, no. 11, pp. 854–859, Nov. 2019, doi: 10.1557/MRS.2019.255.
- [5] Q. W. J. L. C. T. L. Y. Y. S. more Y.F. Ye, "High-entropy alloy: challenges and prospects," *Materials Today*, 2016.
- [6] X. Z. W. W. B. L. Y. L. W. Y. D. X. Y. L. J. Chen, "A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties," *J. Alloy. Compd.*, 2018.

- [7] Y. Y. H. B. E. P. G. F. Otto, "Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys," *Acta Mater.*, 2013.
- [8] J. G. C. M. P.C. Cintrón Núñez, "Aleaciones de Alta Entropía," *Avance y Perspectiva*, 2023.
- [9] A. Martinez-Garcia *et al.*, "Design and mechanosynthesis of Low-Weight High-Entropy Alloys with hydrogen storage potential properties," *Int J Hydrogen Energy*, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.07.341.
- [10] Y. Ma *et al.*, "The BCC/B2 morphologies in Al_xNiCoFeCr high-entropy alloys," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 2, Feb. 2017, doi: 10.3390/met7020057.
- [11] F.R. Morral; E. Jimeno; P. Molera, *Metalurgia General*, vol. 1. Barcelona, España: Editorial Reverté, 1982.
- [12] M. P. Groover, "Fundamentos de manufactura moderna. Materiales, procesos y sistemas." [Online]. Available: www.FreeLibros.me
- [13] Industrial Quick Search Powder Met, "Powder Metallurgy."
- [14] S. Kalpakjian and • S R Schmid, "ManufacturA, INGENIERÍA Y TecNOLOGÍA ManufacturA, INGENIERÍA Y TecNOLOGÍA QUINTA EDICIÓN QUINTA EDICIÓN." [Online]. Available: www.pearsoneducacion.net/kalpakjian
- [15] M. A. Ruiz-Esparza-Rodríguez *et al.*, "Influence of process control agent and Al concentration on synthesis and phase stability of a mechanically alloyed Al_xCoCrFeMnNi high-entropy alloy," *J Alloys Compd*, vol. 882, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160770.
- [16] C. H. S. P. F. Q. G. W. A. M. W. Y. W. W. Cijun Shuai, "Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism," *Adv Eng Mater*, 2021.
- [17] S. S. , F. A.-M. H. A. Yaser Al-Shataif, "Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review," *Metals and Materials International*, 2019.
- [18] I. Daniel Borkosky, "TECNOLOGIAS Y PROCESOS DE PRODUCCIÓN Tema n°7 METALURGIA DE POLVOS 2014 Última modificación: Diciembre 2014."
- [19] J. K. C. & M. T. T. T. Kalaimani Markandan, "Recent progress in graphene based ceramic composites: a review," *Journal of Materials Research*, 2017.
- [20] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*. 2016. [Online]. Available: <http://latinoamerica.cengage.com>
- [21] Kirnosov V., "Mediciones de fuerza y dureza," *Edit. Pueblo y Educación*, 1985.
- [22] "[https://www.hardnessgauge.com/.](https://www.hardnessgauge.com/)"
- [23] L. Meijun, L. Xu, C. Zhu, Z. Li, and S. Wei, "Research progress of high entropy alloy: Surface treatment improves friction and wear properties," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 28, pp. 752–773, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2023.12.011.

- [24] S. González, A. K. Sfikas, S. Kamnis, C. G. Garay-Reyes, A. Hurtado-Macias, and R. Martínez-Sánchez, "Wear resistant CoCrFeMnNi0.8V high entropy alloy with multi length-scale hierarchical microstructure," *Mater Lett*, vol. 331, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.matlet.2022.133504.
- [25] Luisa Fernanda Espitia Delgado, "Determinación del coeficiente de fricción de deslizamiento para algunos materiales de uso común en ingeniería mediante el método de las oscilaciones armónicas," Universidad Tecnológica de Pereira, 2013.
- [26] T. Yang *et al.*, "Effects of AL addition on microstructure and mechanical properties of AlxCoCrFeNi High-entropy alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 648, pp. 15–22, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.msea.2015.09.034.
- [27] X. Tang *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTa high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Mater Charact*, vol. 210, Apr. 2024, doi: 10.1016/j.matchar.2024.113826.
- [28] V. Shivam, J. Basu, Y. Shadangi, M. K. Singh, and N. K. Mukhopadhyay, "Mechano-chemical synthesis, thermal stability and phase evolution in AlCoCrFeNiMn high entropy alloy," *J Alloys Compd*, vol. 757, pp. 87–97, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.05.057.
- [29] M. A. Ruiz-Esparza-Rodríguez *et al.*, "Evaluation of high-frequency induction heat sintering and conventional sintering in AlxCoCrFeMnNi high-entropy alloys," *J Alloys Compd*, vol. 910, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164780.
- [30] A. Olejarz *et al.*, "Cr-rich structure evolution and enhanced mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloys by mechanical alloying," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 30, pp. 1490–1504, May 2024, doi: 10.1016/j.jmrt.2024.03.116.
- [31] A. Sarkar, A. Srinivasan, and P. S. Robi, "Processing and characterization of TiNbMoTaW refractory high entropy alloy by mechanical alloying," *Advanced Powder Technology*, vol. 34, no. 12, Dec. 2023, doi: 10.1016/j.apt.2023.104276.

Apéndices

Tabla 6: Valores según literatura, utilizados para cálculos termodinámicos.

<i>Elemento</i>	<i>Radio atómico</i>	<i>VEC</i>	<i>Electronegatividad</i>
<i>Al</i>	<i>1.432</i>	<i>3</i>	<i>1.61</i>
<i>Co</i>	<i>1.251</i>	<i>9</i>	<i>1.88</i>
<i>Cr</i>	<i>1.259</i>	<i>6</i>	<i>1.66</i>
<i>Fe</i>	<i>1.241</i>	<i>8</i>	<i>1.83</i>
<i>Mn</i>	<i>1.35</i>	<i>7</i>	<i>1.55</i>
<i>Ni</i>	<i>1.246</i>	<i>10</i>	<i>1.91</i>