



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.  
POSGRADO**

***Sistemas multicomponentes Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni-  
Ti producidos por aleado mecánico: microestructura  
y propiedades mecánicas.***

Tesis que como requisito para obtener el Grado de Doctorado en Ciencia en  
Materiales presenta:

M. C. Cynthia Deisy Gómez Esparza.

Directores de tesis:

Dr. Roberto Martínez Sánchez.

Dr. José Martín Herrera Ramírez.

Chihuahua, Chih., noviembre de 2013.

*Sistemas multicomponentes Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni-Ti producidos por aleado mecánico: microestructura y propiedades mecánicas.*

## **Agradecimientos.**

*A mis directores académicos, Dr. Roberto Martínez y Dr. Martín Herrera...*

*Con su guía y motivación, les agradezco haberme enseñado a sentir la pasión y el enamoramiento por la investigación, fomentando siempre la iniciativa y creatividad que se requiere. El apoyo y aprendizaje adquirido en estos años será algo que jamás podrá ser del todo compensado.*

*Me resulta imprescindible hacer mención de que sin la ayuda, no sólo académica-técnica sino también humana, de las personas cuyos nombres se enlistan a continuación, no hubiera sido posible la realización de este trabajo.*

M.C. Adriana Gallegos Melgar  
Dr. Caleb Carreño Gallardo  
M.C. Carlos Elías Ornelas Gutiérrez  
M.C. Carlos Roberto Santillán Rodríguez  
Cesar Cutberto Leyva Porras  
M.C. Daniel Lardizabal Gutiérrez  
Ing. Enrique Torres Moya  
Ing. Erika Herrera  
M.C. Francisco Javier Baldenebro López  
Dr. Francisco Javier Rivera Gómez  
Dr. Francisco Paraguay Delgado  
Dr. Ivanovich Estrada Guel  
M.C. Javier Camarillo Cisneros  
M.C. John Edison Garcia Herrera  
Dr. José Andrés Matutes Aquino  
Dr. José Gerardo Cabañas Moreno  
Dr. Juan Manuel Alvarado Orozco  
Dr. Juan Muñoz Saldaña  
M.C. Karla Campos Venegas  
Dr. Luis Edmundo Fuentes Cobas  
M.C. Manuel Román Aguirre  
Dra. Martha Teresita Ochoa Lara  
Ing. Miguel Angel Esneider Alcalá  
Dr. Miguel Angel Neri Flores  
M.C. Miguel Humberto Bocanegra Bernal  
M.C. Oscar Omar Solís Canto  
Ing. Rafael Ortega Morán  
M.C. Raúl Armando Ochoa Gamboa  
Dr. Raúl Pérez Bustamante  
Ing. Renee Joselin Saéñz Hernández  
Ing. Roal Sánchez Torres  
M. C. Victor Manuel Orozco Carmona  
Ing. Wilber Antúñez Flores

*Gracias a todos por la ayuda desinteresada y cordial que me brindaron.*

*Dedicatoria.*

*Agradezco...*

*La continua paciencia y motivación de mi familia, y más la tuya Ricardo Alonso, que has sido mi más lindo y amado motivo para seguir. Este trabajo está dedicado a ti.*

## Contenido.

Resumen.....	1
Abstract.....	2
1. Introducción.....	3
2. Antecedentes.....	5
2.1 Justificación.....	10
2.2 Hipótesis.....	11
2.3 Objetivo general.....	11
2.4 Objetivos particulares.....	11
3. Metodología experimental.....	13
4. Resultados.....	16
4.1 Caracterización de polvos.....	17
4.1.1 Composición química de los polvos molidos.....	17
4.1.2 Morfología y microestructura de los polvos molidos.....	19
4.1.3 Tamaño de partícula de los polvos molidos.....	21
4.1.4 Evolución estructural de los polvos molidos.....	22
4.2 Selección de polvos para preparación de muestras consolidadas.....	24
4.3 Caracterización de los polvos seleccionados (10 h de molienda).....	28
4.3.1 Influencia de la composición química en el tamaño de partícula para los polvos molidos durante 10 h.....	28
4.3.2 Microestructura y homogeneidad química de los polvos molidos durante 10 h.....	31
4.3.3 Características estructurales de los polvos molidos después de 10 h de molienda.....	32
4.4 Caracterización microestructural y estructural de las muestras sinterizadas.....	35
4.4.1 Aleaciones del grupo I: NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr y NiCoAlFeCuCrTi.....	35
4.4.2 Aleaciones del grupo II: NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi y NiCoAlFeTiCr.....	41
4.4.3 Aleaciones del grupo III: NiCoAlFeMo y NiCoAlFeCrMo.....	47
4.5 Microdureza de las muestras sinterizadas.....	50
4.6 Nanoindentación de las muestras sinterizadas.....	55
5. Discusión.....	60
5.1 Efecto del aleado mecánico.....	60
5.2 Formación de fases en productos sinterizados.....	61
5.3 Efecto del Cu.....	62
5.4 Formación de soluciones sólidas del tipo Tetragonal.....	63
5.5 Efecto del Cr.....	65
5.6 Efecto del Co.....	66

5.7 Formación de la fase BCC tipo Fe.....	67
5.8 Efecto del Ti.....	69
5.9 Efecto del Mo.....	70
6. Conclusiones.....	73
Referencias.....	74

## Resumen.

En esta tesis se empleó la técnica de aleado mecánico para producir una serie de aleaciones multicomponentes. Se partió desde un sistema binario, combinando en porcentaje equiatómico Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni y Ti. Los tiempos de molienda fueron 0, 10, 20 y 30 h, utilizando un molino de alta energía. Las muestras con tiempo de molienda de 10 h fueron seleccionadas para someterlas a un proceso de sinterización convencional a 1200 °C durante 3 h en vacío. De esta manera se obtuvieron muestras consolidadas, todas conteniendo una base de Ni-Co-Al-Fe, combinando Cr, Cu, Mo y Ti para dar lugar a la formación de 8 aleaciones multicomponentes: NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr, NiCoAlFeCuCrTi, NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi, NiCoAlFeTiCr, NiCoAlFeMo y NiCoAlFeMoCr. Los cambios estructurales y microestructurales debido al aleado mecánico, así como los ocurridos en los productos sinterizados, fueron estudiados mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica. Los patrones de difracción de rayos X revelaron la presencia de una mezcla de fases nanocristalinas con estructuras BCC y FCC en los productos molidos. En los productos sinterizados, se observó la formación de fases diferentes para cada sistema, que depende en gran medida de los elementos de aleación. La dureza de las muestras consolidadas fue evaluada mediante la prueba de microdureza Vickers. Los valores promedio de la microdureza indicaron que las aleaciones con mayor dureza son las que contienen Mo, NiCoAlFeMoCr con  $980 \pm 83$  HV seguida de NiCoAlFeMo con  $915 \pm 71$  HV. Después del proceso de sinterización, los elementos de aleación no se distribuyeron homogéneamente y formaron diferentes regiones observadas en la microestructura representativa. Por microscopía electrónica de barrido se observó la formación de al menos dos fases en cada aleación, así como la presencia de finos precipitados, algunos en escala nanométrica. Ensayos de nanoindentación fueron llevados a cabo para identificar los valores de las propiedades mecánicas locales de las fases individuales formadas en las aleaciones multicomponentes de estudio, que dependen fuertemente de la composición química, la cual fue determinada mediante microscopía electrónica de transmisión. Se identificó una solución sólida BCC tipo Fe de alta dureza, que se encuentra presente en todas las aleaciones sinterizadas, la cual contiene altas concentraciones de Ni, Al y Co; sin embargo, se observó en algunas aleaciones la formación de soluciones sólidas del tipo tetragonal que alcanzan mayores valores de dureza.

## **Abstract.**

The mechanical alloying technique was employed to produce series of multi-component systems alloys. It started from a binary system, combining in equiatomic percentage Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni and Ti. Milling times were 0, 10, 20 and 30 h, and experiments were performed in a high energy ball mill. Samples with milling time of 10 h were selected and subjected to a conventional sintering process at 1200 °C for 3 h in vacuum. A total of 8 consolidated multi-component systems were obtained, all of them containing a base of 4 elements (Ni, Co, Al and Fe) and combining Cr, Cu, Mo and Ti: NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr, NiCoAlFeCuCrTi, NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi, NiCoAlFeTiCr, NiCoAlFeMo y NiCoAlFeMoCr. The structural and microstructural changes due to mechanical alloying process, as well as those in the sintered products were studied by X-ray diffraction and electron microscopy. X-ray diffraction patterns revealed the presence of a mixture of nanocrystalline solid solutions with BCC and FCC structures in as-milled products. In the sintered products, a different response in the formation of phases for each system is observed, which strongly depends of the alloying elements. The hardness of the consolidated samples was evaluated by Vickers microhardness testing. The average microhardness values indicate that greater hardness alloys are those containing Mo, NiCoAlFeMoCr with  $980 \pm 83$  HV followed by NiCoAlFeMo with  $915 \pm 71$  HV. After sintering, the alloying elements were not uniform distributed and different regions were observed in the representative microstructure. Scanning electron microscopy observations show the formation of at least two phases in each alloy, and the presence of fine precipitates, some of them in nanoscale. Nanoindentation tests were conducted to identify the values of the local mechanical properties of the individual phases formed in the studied alloys, which strongly depend on the chemical composition, which was determined by transmission electron microscopy. A high hardness BCC Fe-type solid solution, with high Ni, Al and Co content, was identified in all sintered samples. Nonetheless, in some alloys the formation of solid solutions with tetragonal structures is observed. The tetragonal solid solutions reach the greatest hardness values.

## 1. Introducción.

Las aleaciones metálicas se basan principalmente en un elemento mayoritario y contienen cantidades menores de otros elementos para promover un mejor desempeño mecánico. En la metalurgia tradicional es bien sabido que la adición de múltiples elementos mayoritarios provoca la formación de compuestos intermetálicos y microestructuras complejas, haciendo su análisis más complicado. Además las propiedades mecánicas de estas aleaciones decrecen con la presencia de la fragilidad típica de los compuestos intermetálicos.

Los sistemas multicomponentes (SM) fueron desarrollados por Yeh y colaboradores en 2004 [1]. Con al menos 5 elementos en composición equiatómica o cercana a la equiatómica, se espera que estas aleaciones posean excelentes propiedades como elevada dureza, ductilidad y estabilidad térmica a altas temperaturas. Esto se debe a la tendencia por formar soluciones sólidas en vez de compuestos intermetálicos por la alta entropía de mezcla [2-5]. Uno de los principales parámetros que afectan las propiedades microestructurales y mecánicas de los SM es su composición química.

El sistema AlCoCrCuFeNi ha sido el SM más estudiado en la última década. Se ha determinado experimentalmente que cada elemento aleante, con estructura cristalina, radio atómico y punto de fusión propios, tiene un efecto directo sobre las propiedades físicas y químicas de la aleación. Se ha reportado que las adiciones de Cu (FCC), elemento de gran ductilidad, favorecen la plasticidad en los SM [6], mientras que las propiedades mecánicas como la dureza, son beneficiadas principalmente por la adición de Al (FCC), que aunque es un elemento con bajo punto de fusión, baja dureza y elevada ductilidad, favorece el endurecimiento en los sistemas multicomponentes por ser formador de una fase del tipo BCC [1]. Por otra parte, se espera que las características del Cr (con estructura BCC, alto punto de fusión, alta dureza y baja ductilidad) tengan un efecto positivo sobre la dureza de los SM [7]. Cabe destacar que el efecto de elementos como Ti y Mo en SM ha sido escasamente reportado.

La mayoría de los estudios reportados sobre SM involucran una ruta líquida de procesamiento, fundición por arco y vaciado, solidificación rápida, entre otras [8-10]. Rutas de procesamiento en estado sólido no han sido profundamente empleadas en el estudio de sistemas multicomponentes. El aleado mecánico (AM), proceso en estado sólido, ha sido ampliamente

reconocido como una ruta de procesamiento para producir materiales nanocristalinos con propiedades inusuales [11], y es una ruta alterna para producir sistemas multicomponentes.

Esta investigación está enfocada en sintetizar diferentes sistemas multicomponentes equiatómicos mediante aleado mecánico, variando la composición química. El efecto de los elementos aleantes (Cr, Cu, Mo y Ti) y los parámetros del procesamiento sobre la evolución estructural y microestructural de las aleaciones tanto molidas como consolidadas serán reportados y discutidos, así como los resultados de microdureza y nanoindentación de las aleaciones consolidadas.

## 2. Antecedentes.

Las aleaciones tradicionales están compuestas de uno o dos elementos principales con adiciones menores de otros elementos para modificar sus propiedades. La teoría de la metalurgia tradicional, basándose en los diagramas de fases binarios y ternarios, sugiere que múltiples elementos aleantes en una aleación pueden conducir a la formación de varios compuestos con microestructuras complejas, como los compuestos intermetálicos con propiedades mecánicas pobres debidas a la fragilización, además de que hacen a las aleaciones difíciles de procesar y complejas de analizar. Sin embargo, soluciones sólidas de varios elementos tenderán a ser más estables debido a su alta entropía de mezcla. Siguiendo la hipótesis de Boltzmann sobre la entropía y los sistemas complejos, el cambio de entropía configuracional por mol  $\Delta S_{conf}$ , durante la formación de una solución sólida a partir de  $n$  elementos en fracciones equimolares, puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w =$$

$$-R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $w$  es el número de caminos de la mezcla, y  $R$  es la constante de los gases: 8.314 J/Kmol. Como resultado, por ejemplo, la  $\Delta S_{conf}$  para aleaciones equimolares con 3, 5, 6, 9 y 13 elementos, es  $1.10R$ ,  $1.16R$ ,  $1.79R$ ,  $2.20R$  y  $2.57R$ , respectivamente. Sin embargo, considerando otras contribuciones positivas como la vibracional, electrónica y aleatoriedad de momento magnético, la entropía de mezcla para las aleaciones equimolares es mayor que la calculada. Esto indica que la tendencia hacia ordenar y segregar se disminuirá con la alta entropía de mezcla. Por lo tanto, será preferente la formación de soluciones sólidas de múltiples elementos en vez de los compuestos intermetálicos, excepto por aquellos compuestos con elevados calores de formación: óxidos, carburos, nitruros, siliciuros [1].

Este paradigma de la formación de compuestos complejos a partir de múltiples elementos principales ha sido roto por el desarrollo de los sistemas multicomponentes, mejor conocidos

como aleaciones de alta entropía (aleaciones HE por sus siglas en inglés), propuestas por Jien-Wei Yeh *et al.* [1], las cuales fueron llamadas así para no quitar el mérito que tiene la alta entropía de formación sobre las soluciones sólidas.

Basándose en el efecto de entropía de mezcla, Yeh y sus colaboradores establecieron dividir las aleaciones en tres grupos: aleaciones de baja entropía, las cuales son las aleaciones tradicionales; las aleaciones de media entropía, que contienen de 2 a 4 elementos como aleantes principales; y aleaciones de alta entropía, son aquellas que consisten de al menos cinco elementos principales. El efecto de la alta entropía es la preferencia de los sistemas por la formación de soluciones sólidas desordenadas, el cual se encuentra principalmente en las aleaciones de alta entropía y con menos impacto en las aleaciones de media entropía. Es sabido que la estabilidad de las fases afecta directamente su microestructura y propiedades [12].

Los sistemas multicomponentes (SM) están formados por al menos 5 elementos principales en composición equiatómica o cercana a ésta, cada elemento constituyente puede estar en una concentración entre 5 y 35 % atómico [2]. De manera experimental se investigó que la alta entropía de mezcla de estas aleaciones favorece principalmente la formación de soluciones sólidas con estructura simple del tipo FCC y/o BCC [3, 5, 13]. Las soluciones sólidas con múltiples elementos principales son más estables que los compuestos intermetálicos a elevadas temperaturas, debido a las grandes entropías de mezcla [14]. La alta entropía de mezcla puede significativamente reducir la energía libre, y esto disminuye la tendencia al ordenamiento y favorece la formación de aleaciones más estables con múltiples elementos principales, especialmente a alta temperatura [15].

Es sabido que cuando el elemento principal tiene una alta solubilidad, la resistencia de la solución puede incrementar debido a la existencia del endurecimiento por solución. Conforme la cantidad de elementos de aleación aumenta, normalmente se forman compuestos intermetálicos en la aleación debido al límite de solubilidad de la aleación, lo cual conlleva a aumentar la resistencia junto con la presencia de fragilización. Sin embargo, se sabe que el número de intermetálicos incrementa al principio en función del número de componentes, pero disminuye después de cuatro elementos [16].

Se piensa que en los SM, los compuestos intermetálicos están ausentes existiendo una solución sólida que puede poseer una estructura FCC, o una estructura BCC o una mezcla de ambas FCC + BCC [17].

La energía libre de Gibbs está definida como  $G = H - TS$ , donde  $H$  es la entalpía,  $S$  es la entropía,  $T$  es la temperatura absoluta. De acuerdo a la Termodinámica, las fases con menor  $G$  se formarán permanentemente. Si la entalpía es constante, las fases con mayor entropía tendrán la menor energía de Gibbs. La entropía de una fase de solución sólida es mucho mayor que la de un intermetálico, la primera es más aleatoria, mientras que la segunda es más ordenada. Como resultado, la energía libre de Gibbs de una fase de solución sólida es más baja que la de un intermetálico, y de esta manera la solución sólida tendrá preferencia por ser formada. Este efecto de entropía es mayor para las aleaciones de alta entropía (SM) [18].

Al haber surgido como un nuevo tipo de materiales avanzados, los sistemas multicomponentes han ido cobrando más atención entre la comunidad científica. Con un adecuado diseño en la composición de los SM, estos pueden poseer prometedoras propiedades que los colocan como potenciales candidatos para aplicaciones donde se requiere de resistencia mecánica, ductilidad, además de estabilidad térmica, y resistencia al desgaste y a la oxidación. Esto abre un nuevo campo de investigación en el área de materiales metálicos. Aunado a esto, la tecnología de recubrimientos puede expandir la aplicación de estas aleaciones, ya que pueden ser empleadas como películas funcionales y barreras de difusión [19], donde una alta dureza y resistencia mecánica y al reblandecimiento a elevadas temperaturas son requeridas.

Varios sistemas de aleaciones multicomponentes han sido explorados en la última década y, en principio, la mayoría de los sistemas reportados contenían Cu. El Cu tiende a segregarse en la frontera de grano y mejora la plasticidad de aleaciones de alta entropía [13, 20]. La aleación de alta entropía AlCoCrCuFeNi ha sido la más ampliamente estudiada en la década pasada [15, 20]. Los elementos de aleación, con diferentes estructuras cristalinas, afectarán las microestructuras y las propiedades de las aleaciones formadas. Sin embargo, aún no está clara la relación entre la estructura de los elementos aleantes y la de los SM.

Se ha reportado que aleaciones del tipo Co–Ni–Al, cercanas a la composición equiatómica, poseen un prometedor potencial como materiales de alta temperatura debido a su baja densidad, elevado punto de fusión y excelente resistencia a la corrosión, además de una buena ductilidad a temperatura ambiente [21, 22]. Por otra parte, adiciones de Fe a una aleación Ni-Al mejoran la plasticidad a temperatura ambiente, pero no así el esfuerzo de cedencia [23].

Dentro del área de los SM se han estudiado sistemas equiatómicos [24, 25], sistemas cercanos a los valores equiatómicos, y variando el porcentaje de uno o varios de los elementos constituyentes, como el Cu [6, 26], Al [5, 27-31], Ti [32, 33], Co [8, 34], y en menor grado se ha reportado sobre el efecto de otros elementos como Cr [35], Ni [36-38] y Mo [39, 40], en relación al comportamiento microestructural y estructural [19, 24, 41-51].

Incluso, bajo la premisa de que las adiciones menores de otros elementos, como el C en los aceros y en las superaleaciones, mejorarán ciertas propiedades específicas de las mismas, en los SM también existe literatura, aunque muy escasa, reportando el efecto de la adición de otros elementos en cantidades menores, como el C que al actuar como átomo intersticial beneficia el endureciendo los SM después de tratamiento térmicos [20], o el Nb, cuya adición promueve la resistencia a la compresión y la dureza [52].

Los sistemas multicomponentes han sido reportados no sólo como materiales propensos a la formación de soluciones sólidas, sino también involucran la formación de nanofases. Los materiales nanocristalinos son ensambles de bloques de tamaño nanométrico constituidos de componentes cristalinos e intercristalinos, y las fracciones volumétricas de ambos constituyentes son los que generan propiedades inusuales en los materiales nanocristalinos [53].

En la mayoría de las investigaciones, los sistemas multicomponentes han sido procesados por rutas líquidas: fundición convencional y colada, fundición por inducción, solidificación rápida. Otras técnicas empleadas en menor grado han sido por recubrimiento laser [54], aleado mecánico [4, 14, 28, 49, 55-58] y algunas de ellas sintetizadas mediante sinterización asistida por plasma (SPS, por sus siglas en inglés) [59-62]

El aleado mecánico (AM) es una técnica de procesamiento de polvos que permite la producción de materiales química y estructuralmente homogéneos, partiendo de mezclas de polvos elementales. Este proceso fue desarrollado por Benjamin [63], es un proceso de molienda de alta energía en estado sólido que puede transformar elementos puros en aleaciones por la acción repetida de fractura y soldadura en frío, bajo continuo impacto del medio de molienda. Las partículas de polvo quedan atrapadas entre las bolas que chocan durante la molienda y sufren una deformación, soldadura o fractura, dependiendo del comportamiento mecánico de los componentes de la mezcla de polvo. Dos de sus principales ventajas es que se pueden sintetizar materiales a escala nanométrica, y la solubilidad se ve extendida. Si se emplea el aleado mecánico para la fabricación de SM, éstos pueden resultar en aleaciones microcristalinas, submicrocristalinas o incluso nanocristalinas, con lo que sus propiedades mecánicas pueden verse incrementadas [17, 57, 64].

Los sistemas multicomponentes exhiben alta dureza que varía ampliamente de acuerdo a los contenidos de los elementos que las componen. Algunas de estas aleaciones conservan sus altos niveles de dureza incluso después de un recocido a 800°C [44]. Se sabe que las fases del tipo BCC son las que favorecen el endurecimiento de estas aleaciones, mientras que las fases FCC mejoran la ductilidad.

Se han reportado resultados de propiedades magnéticas [65-67], eléctricas [68], electroquímicas [69, 70], resistencia a la corrosión [39, 71-73], al desgaste [9, 30, 74-76], comportamiento a la oxidación [77]; propiedades mecánicas de tensión [78-80], compresión [81], tenacidad [82], dureza [10, 83, 84] y desempeño mecánico después de tratamientos térmicos a elevada temperatura [85, 86]. Sin embargo, existen pocos reportes publicados sobre ensayos de nanoindentación o propiedades nanomecánicas en SM [41, 87].

## *2.1 Justificación.*

El sistema AlCoCrCuFeNi es una de las aleaciones multicomponentes más investigadas en la última década y posee atractivas propiedades. Ni, Co y Fe son elementos que se utilizan como elementos base en las superaleaciones, las cuales son de interés en aplicaciones ingenieriles por su excelente desempeño mecánico, resistencia mecánica a elevada temperatura y además de resistencia a la corrosión. Forman parte de la mayoría de los sistemas multicomponentes reportados. Aunque el Al es un elemento de bajo punto de fusión y muy dúctil, se ha estudiado ampliamente su efecto en los SM, y experimentalmente se ha determinado que beneficia las propiedades mecánicas, al ser formador de una fase BCC.

Por otra parte, se ha reportado que el Cu no tiene beneficio sobre la dureza de los SM, pero favorece la plasticidad; y aunque han sido pocos los estudios del efecto del Cr en los SM, se ha reportado que no tiene un efecto significativo sobre la dureza de los sistemas multicomponentes, aunque en ciertas proporciones puede mejorar la respuesta a la compresión.

El Cr es un elemento de elevado punto de fusión, con características que mejoran la resistencia mecánica y a la corrosión. El Ti y Mo son elementos que poseen radios atómicos semejantes al aluminio, y poseen temperaturas de fusión elevadas. Estos tres elementos son empleados en aleaciones metálicas de alto desempeño mecánico. Se ha reportado que el Ti mejora la resistencia mecánica y la ductilidad de los SM, mientras que investigaciones publicadas sobre efectos del Mo son escasas.

La mayoría de las investigaciones sobre sistemas multicomponentes reportadas involucran el procesamiento por vía líquida. El proceso de aleado mecánico es una ruta alterna, poco empleada en la producción de este tipo de aleaciones, y que ha ido cobrando mayor interés en los últimos años en las investigaciones de SM. Esta técnica tiene la ventaja de poder sintetizar fácilmente materiales nanocristalinos con propiedades inusuales.

Aunque a la fecha se han reportado ampliamente propiedades mecánicas de diversos sistemas multicomponentes, mediante ensayos de tensión, compresión, resistencia al desgaste, etc., existen

muy pocos reportes sobre ensayos de nanoindentación, y más aún no hay reportes sobre la determinación de propiedades nanomecánicas de las fases individuales que forman la microestructura de los sistemas multicomponentes.

### *2.2 Hipótesis.*

Utilizando como punto de comparación la aleación equiatómica AlCoCrCuFeNi, y variando la composición química en cuanto a la adición de Cr, Cu, Mo y Ti, serán producidos mediante aleado mecánico una serie de sistemas multicomponentes. Se espera determinar que el Cu propiciará las propiedades mecánicas más bajas, que el Mo y Ti favorecerán el endurecimiento de las aleaciones, y que la adición de Cr sí tiene un aporte positivo en el desempeño mecánico. El efecto de estos cuatro elementos se verá reflejado en la formación de soluciones sólidas múltiples, que podrán presentarse en estado nanocristalino y que podrán ser localmente evaluadas mediante nanoindentación.

### *2.3 Objetivo general.*

Procesar mediante aleado mecánico sistemas multicomponentes del tipo Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni-Ti y llevar a cabo su caracterización estructural y microestructural en función de los elementos metálicos adicionados y caracterización mecánica mediante microdureza y nanoindentación, para conocer el efecto de la adición de Cu, Cr, Mo y Ti sobre la dureza final del material consolidado.

### *2.4 Objetivos particulares.*

- I. Producir mediante aleado mecánico tres grupos de sistemas multicomponentes: NiCoAlFeCuCrTi, NiCoAlFeCrTi y NiCoAlFeMoCr y caracterizarlos estructural y microestructuralmente mediante: difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB) y de transmisión (MET).
  
- II. Sinterizar los polvos aleados para obtener productos consolidados y realizar:
  - a) Caracterización estructural y microestructural (DRX, MEB y MET), para identificar las fases formadas y el tipo de estructuras que posean.
  - b) Caracterización mecánica general mediante microdureza Vickers, y caracterización mecánica de las fases individuales mediante nanoindentación.
  
- III. Comparar los sistemas y discutir el efecto que tienen los elementos aleantes sobre la microestructura y propiedades mecánicas de las muestras consolidadas.

### 3. Metodología experimental.

Los sistemas multicomponentes a estudiar se plantearon en forma secuencial, iniciando desde un sistema binario para su caracterización microestructural en la condición de molidos. Aunque se estudiaron los sistemas menores a 5 elementos (NiCo, NiCoAl, NiCoAlFe), consideradas aleaciones tradicionales, cabe hacer mención que las aleaciones de SM a estudiar fueron 8, y todas ellas parten de una aleación cuaternaria equiatómica NiCoAlFe (**AT-4**) utilizada como base. Los SM fueron divididos en tres grupos: el grupo I, con las aleaciones **SM-1**, **SM-2** y **SM-3**, conteniendo Cu, Cr y Ti. El grupo II, con tres aleaciones **SM-4**, **SM-5** y **SM-6**, que contienen Cr y Ti. El grupo III, con las aleaciones **SM-7** y **SM-8**, que contienen Cr y Mo. La identificación de los sistemas se muestra en la Tabla 1, en relación a su composición química (equiatómica).

Tabla 1  
Identificación de muestras de acuerdo a sus elementos aleantes.

		<b>Identificación</b>	<b>Aleación</b>
		<b>AT-2</b>	NiCo
		<b>AT-3</b>	NiCoAl
		<b>AT-4</b>	NiCoAlFe
<i>Sistemas Multicomponentes</i>	<i>Grupo I</i>	<b>SM-1</b>	NiCoAlFeCu
		<b>SM-2</b>	NiCoAlFeCuCr
		<b>SM-3</b>	NiCoAlFeCuCrTi
	<i>Grupo II</i>	<b>SM-4</b>	NiCoAlFeCr
		<b>SM-5</b>	NiCoAlFeTi
		<b>SM-6</b>	NiCoAlFeTiCr
	<i>Grupo III</i>	<b>SM-7</b>	NiCoAlFeMo
		<b>SM-8</b>	NiCoAlFeMoCr

Polvos elementales de Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni y Ti con nivel de pureza mayor al 99% fueron usados como materia prima. Estos polvos se mezclaron en composiciones equiatómicas (Tabla 1).

El proceso de aleado mecánico se realizó en un molino de alta energía (SPEX-8000M), bajo atmósfera de argón para evitar la oxidación excesiva de los polvos. El tiempo de molienda fue de

10, 20 y 30 h; la relación peso bolas/peso polvo fue alrededor de 5:1. Se utilizó metanol como agente controlador del proceso (ACP), para evitar la aglomeración excesiva de las partículas.

De los sistemas multicomponentes ( $\geq 5$  elementos) se seleccionaron los polvos molidos durante 10 h, los cuales fueron compactados en frío en una prensa uniaxial, con una presión de 1.5 GPa; posteriormente fueron sinterizados a 1200 °C en ámpulas de cuarzo cerradas al vacío, durante 3 h y enfriados dentro del horno hasta la temperatura ambiente.

La distribución de tamaño de partícula de los productos aleados 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, ambos equipados con un espectrómetro de dispersión de rayos X (EDS). Las observaciones microestructurales y de composición química de fases se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) en un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEOL JEM2200F con corrector de aberración esférica para STEM y filtro omega. Las muestras para MET fueron preparadas mediante el sistema de haz de iones focalizados (FIB) utilizando un equipo modelo JEM-9320FIB con un sistema de manipulación Omniprobe 200 nanomanipulador. Los análisis de difracción de rayos X (DRX) fueron llevados 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 0.01° and 260 s, respectivamente. Para los productos sinterizados, la prueba de microdureza Vickers se realizó en un microdurómetro CLEMEX modelo MMTX-7, con una carga de 200 g por un tiempo de aplicación de 10 s. Los ensayos de nanoindentación fueron llevados a cabo en un equipo de pruebas nanomecánicas Ubi1, Hysitron, USA, utilizando una punta de diamante de pirámide triangular Berkovich.

Para la síntesis, caracterización microestructural y mecánica de los sistemas multicomponentes el desarrollo experimental se esquematiza en la Fig. 1.

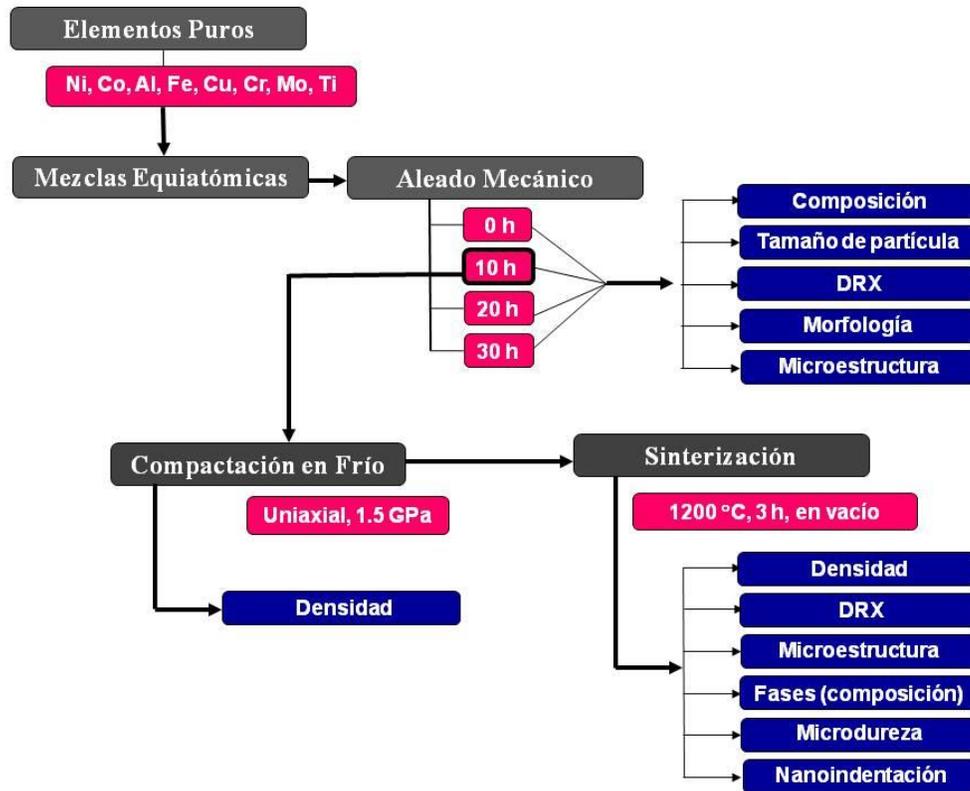


Figura 1. Diagrama de pruebas experimentales para síntesis y caracterización de los sistemas multicomponentes.

## 4. Resultados.

Ha sido determinado que las aleaciones multicomponentes usualmente poseen una microestructura con fases de estructuras simples del tipo FCC y/o BCC, siempre y cuando exista una adecuada combinación de los elementos y las cantidades en las que se presentan en dichas aleaciones. Ocho elementos, Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti y Mo, con radios atómicos entre 0.124 y 0.146 nm, y temperaturas de fusión entre 660 y 2617 °C, involucrando tres tipos de estructura cristalina, FCC, BCC y HCP, fueron usados para sintetizar las aleaciones de estudio en esta tesis (Tabla 2).

Tabla 2  
Propiedades básicas a temperatura ambiente de los elementos metálicos seleccionados.

Elemento		Ni	Co	Al	Fe	Cu	Cr	Ti	Mo
<b>Estructura cristalina</b>		FCC	HCP	FCC	BCC	FCC	BCC	HCP	BCC
<b>Radio atómico (nm)</b>		0.124	0.125	0.143	0.124	0.127	0.124	0.144	0.146
<b>Parametro de red (nm)</b>	<i>a</i>	0.352	0.250	0.404	0.286	0.361	0.288	0.295	0.315
	<i>c</i>		0.407					0.468	
<b>Temperatura de fusión (°C)</b>		1453	1495	660	1538	1084	1875	1668	2617

La composición elemental es un factor muy importante en el diseño de los SM, que definitivamente afecta el comportamiento durante el aleado mecánico y sus propiedades microestructurales, estructurales y mecánicas. Como se mencionó anteriormente, se eligió una base de cuatro elementos para las 8 aleaciones multicomponentes de estudio de este trabajo. Estos elementos son Al, Co, Fe y Ni. Aunque el aluminio posee un punto de fusión relativamente bajo en comparación con el resto de los elementos en estudio, se ha identificado que su adición tiene un efecto considerable en la estructura y propiedades de los SM debido a su gran tamaño atómico y su tendencia a ser formador de fases con estructura del tipo BCC [30, 43, 88]. Por otra parte, las superaleaciones son aleaciones complejas de composiciones químicas base Fe-Ni, base Ni y base Co, las cuales poseen características inherentes de alta tenacidad, elevado grado de endurecimiento por precipitación o solución sólida y alta resistencia a la corrosión. Además, estos tres elementos tienen un relativo alto punto de fusión, lo cual los hace buenos candidatos para

sistemas multicomponentes, no sólo esperando un buen desempeño mecánico, sino también resistencia a elevada temperatura y a la corrosión [89, 90].

Con el propósito de conocer el comportamiento de los SM en estudio, este trabajo de tesis se enfocó en primera instancia en analizar la evolución microestructural de los sistemas multicomponentes mediante la adición de un elemento a la vez, sintetizándolas mediante aleado mecánico, partiendo de un sistema binario. Los sistemas del binario al cuaternario aún no se consideran SM por el número de constituyentes (< 5 elementos). Por otra parte, se encuentran los sistemas multicomponentes quinarios, senarios y un heptanario. La caracterización mecánica se realizó a los productos sinterizados mediante pruebas de microdureza y nanoindentación, cuyos resultados se describen al final de esta sección.

#### *4.1 Caracterización de polvos.*

El resultado final de cualquier proceso de metalurgia de polvos involucra en primera instancia la caracterización de los polvos. En los apartados 4.1.1 a 4.1.4 se presentan la descripción general de los resultados sobre caracterización microestructural y estructural de los polvos estudiados.

##### *4.1.1 Composición química de los polvos molidos.*

La composición química de los polvos molidos fue determinada mediante análisis MEB/EDS y los resultados se presentan en la Tabla 3. Estos análisis semicuantitativos, con errores relativos del orden de  $\pm 3\%$ , son útiles para conocer si las composiciones elementales están cercanas a las relaciones equiatómicas esperadas. Excepto por el aluminio, las desviaciones fueron alrededor del 3 % at. Se debe considerar que la producción total de rayos X en un análisis EDS depende tanto del número atómico del elemento que se está detectando en la muestra como del voltaje de operación. Los elementos con menor número atómico producirán un menor flujo de rayos X [91]. Aún así es posible definir una buena homogeneidad química de los polvos aleados, incluso desde el menor tiempo de molienda (10 h).

Tabla 3

Composiciones nominales\* y experimentales de los polvos molidos (% at.).

Aleación	Tiempo de molienda (h)	Ni	Co	Al	Fe	Cu	Cr	Ti	Mo
AT-2	0	*50.0	*50.0						
	10	50.9	49.1						
	20	51.5	48.5						
	30	51.0	49.0						
AT-3	0	*33.3	*33.3	*33.3					
	10	36.3	35.7	28.0					
	20	35.3	35.8	28.9					
	30	35.6	35.3	29.1					
AT-4	0	*25.0	*25.0	*25.0	*25.0				
	10	25.1	27.6	22.0	25.3				
	20	24.6	27.8	22.3	25.3				
	30	23.3	27.5	23.3	25.9				
SM-1	0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0			
	10	19.2	23.2	16.8	21.6	19.2			
	20	21.7	23.6	9.1	21.9	23.8			
	30	21.5	23.5	9.6	21.8	23.5			
SM-2	0	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7		
	10	19.2	19.0	8.3	17.7	21.0	14.8		
	20	18.3	18.5	8.9	18.0	20.1	16.2		
	30	21.1	21.4	8.8	19.2	11.4	18.0		
SM-3	0	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	*14.3	
	10	14.7	15.8	14.4	14.8	14.6	13.0	12.7	
	20	14.8	15.8	13.8	14.8	13.7	13.7	13.3	
	30	14.9	16.8	14.8	15.2	14.4	12.0	11.9	
SM-4	0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0		*20.0		
	10	19.6	20.7	17.5	20.6		21.5		
	20	21.0	22.0	15.6	21.8		19.5		
	30	19.9	23.0	14.7	21.7		20.7		
SM-5	0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0			*20.0	
	10	21.5	21.5	16.4	20.5			20.1	
	20	22.0	22.8	14.4	21.5			19.3	
	30	21.0	22.0	15.1	21.6			20.3	
SM-6	0	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7		*16.7	*16.7	
	10	17.9	18.5	13.0	18.2		17.0	15.4	
	20	18.0	18.8	12.7	17.5		16.5	16.5	
	30	18.5	19.4	13.0	16.3		16.4	16.5	
SM-7	0	*20.0	*20.0	*20.0	*20.0				*20.0
	10	21.0	22.6	17.6	21.7				17.1
	20	21.4	21.7	17.7	21.9				17.3
	30	21.6	22.0	17.6	21.6				17.3
SM-8	0	*16.7	*16.7	*16.7	*16.7		*16.7		*16.7
	10	18.0	18.8	13.9	18.4		16.0		15.0
	20	18.4	18.9	13.5	18.2		15.8		15.2
	30	18.3	19.3	13.3	18.0		15.9		15.2

4.1.2 *Morfología y microestructura de los polvos molidos.*

La forma de un polvo se caracteriza por el contorno de superficie de las partículas individuales, producto del proceso de manufactura que se empleó para fabricarlo. Micrografías representativas de la morfología de los polvos elementales puros se muestran en la Fig. 2. Se pueden observar tamaños y morfologías distintas para cada elemento puro en la condición de recibido. Formas esféricas o redondeadas, como las del Cu, Ni y Al, promueven la soldadura en frío durante el proceso de aleado mecánico, la característica plástica del Cu y del Al mejoran la compactación en frío de los polvos. Partículas de forma irregular, de forma de hojuela, como lo son el Fe, Cr y Ti, son materiales que tienen mayor dureza, y son más fáciles de fracturar durante el proceso de molienda, pero dificultan el proceso de compactación y por ende el de sinterización.

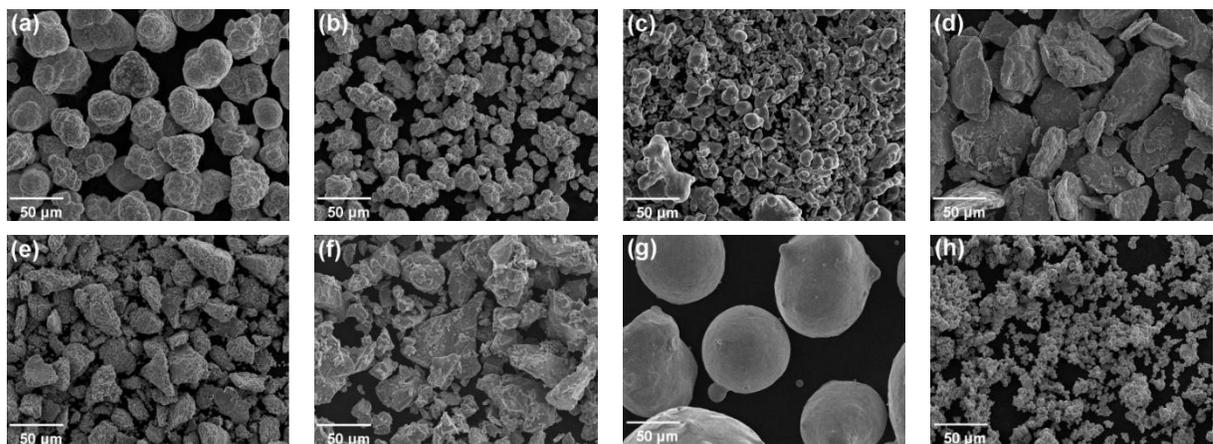


Figura 2. Morfología de los polvos elementales: (a) Ni, (b) Co, (c) Al, (d) Fe, (e) Cr, (f) Ti, (g) Cu, (h) Mo.

El proceso de AM tiene un efecto importante sobre la morfología de los polvos molidos. Las características mecánicas intrínsecas de los polvos iniciales, así como su fracción volumétrica, afectan las características de superficie de las partículas formadas. Durante el proceso de aleado mecánico, primero las partículas se sueldan en frío para formar partículas de mayor tamaño en las etapas tempranas de este proceso. Cuando se prolonga el tiempo de molienda, las partículas aglomeradas que soldaron en frío, tienden a fracturarse y volver a soldar entre sí. El repetido proceso de soldadura y fractura de las partículas, facilita la difusión y el aleado de los diferentes elementos metálicos en estas aleaciones. En la Fig. 3 se muestran micrografías de MEB de la evolución morfológica de las partículas de polvo de tres sistemas de aleaciones representativas

para todas las aleaciones de estudio. Las Figs. 3a-0, b-0, c-0 corresponden a las mezclas de los polvos iniciales (0 h); es evidente que se trata de una mezcla de partículas de distintos materiales, por la variación en morfología de las mismas. En los polvos molidos (Figs. 3-10, -20, -30), se puede apreciar el efecto de la molienda sobre las partículas de polvo. Todas las partículas adquieren una morfología de superficie (forma y rugosidad) homogénea, típicas del proceso de AM. Mediante microanálisis MEB/EDS se pudo observar que la distribución de composición química también es homogénea en las nuevas partículas formadas, cada una contiene todos los elementos de aleación, debido al efecto del aleado mecánico (Tabla 3). Además se observa variación en el tamaño de partícula con respecto al tiempo de molienda. A tiempo de molienda constante, la variación en tamaño de partícula se debe al efecto de los elementos aleantes (Fig. 3). Para tiempos de 10 y 20 h de molienda, las partículas tienen gran variación en tamaño, observable a simple vista. Cuando se alcanzan 30 h de molienda, en general para todos los sistemas, se observa una menor dispersión en el tamaño de partícula, es decir, mayor homogeneidad.

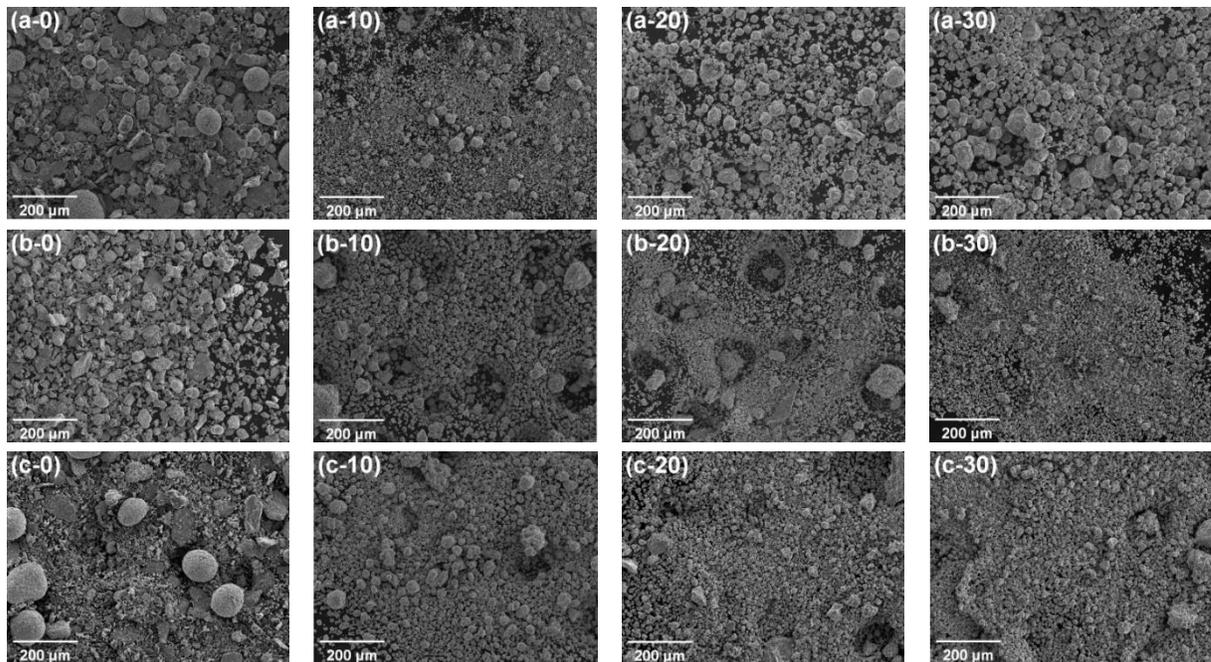


Figura 3. Micrografías de MEB, mostrando la evolución de la morfología de las aleaciones en polvo: a) NiCoAlFe, b) NiCoAlFeCrTi y b) NiCoAlFeMo, con respecto al tiempo de molienda: -0, -10, -20 y -30 h.

#### 4.1.3 *Tamaño de partícula de los polvos molidos.*

En las primeras etapas del aleado mecánico las partículas metálicas aún son lo suficientemente blandas para aglomerarse entre sí; el tamaño de partícula aumenta debido a la incorporación de los componentes iniciales. Por lo general, se conduce a un refinamiento gradual de las partículas por dos razones: se van endureciendo y porque se conduce hacia un estado de equilibrio del aleado mecánico, entre el proceso de fractura y el de soldadura en frío. Para la determinación del tamaño de partícula de los polvos molidos se utilizó un sistema de dispersión de láser.

Existen sistemas que resultan ser muy dúctiles, como el caso de NiCoAlFe y NiCoAlFeCr (Fig. 4a). Sin embargo, aleaciones como NiCoAlFeTi, NiCoAlFeCrTi (Fig. 4b) exhiben el comportamiento de reducción continua de tamaño de partícula durante el AM. En el caso de aleaciones dúctiles, el tamaño promedio de partícula aumenta con el tiempo de molienda, es decir, las partículas, incluso con el mayor tiempo de aleado mecánico, no disminuyen su capacidad de deformarse sin fracturarse. Se hizo una medición de tamaño promedio de partícula de una muestra del sistema NiCoAlFe molido durante 60 h, del cual sólo se menciona, y se obtuvo un resultado promedio de tamaño de partícula  $d_{0.5} = 73.6 \mu\text{m}$ . En vez de la reducción del tamaño de partícula se aprecia una homogenización de estos tamaños (Fig. 3).

Por otra parte, sistemas como NiCoAlFeCu y NiCoAlFeMo (Fig. 4c) exhiben una reducción de tamaño de partícula a las 20 h de AM, luego presentan un ligero incremento. Esto puede indicar que al reducir el tamaño de partícula, las partículas pequeñas incrementan su resistencia a la fractura y en vez de presentarse un comportamiento de disminución de tamaño de partícula, se aprecia un incremento debido a la aglomeración de las partículas pequeñas.

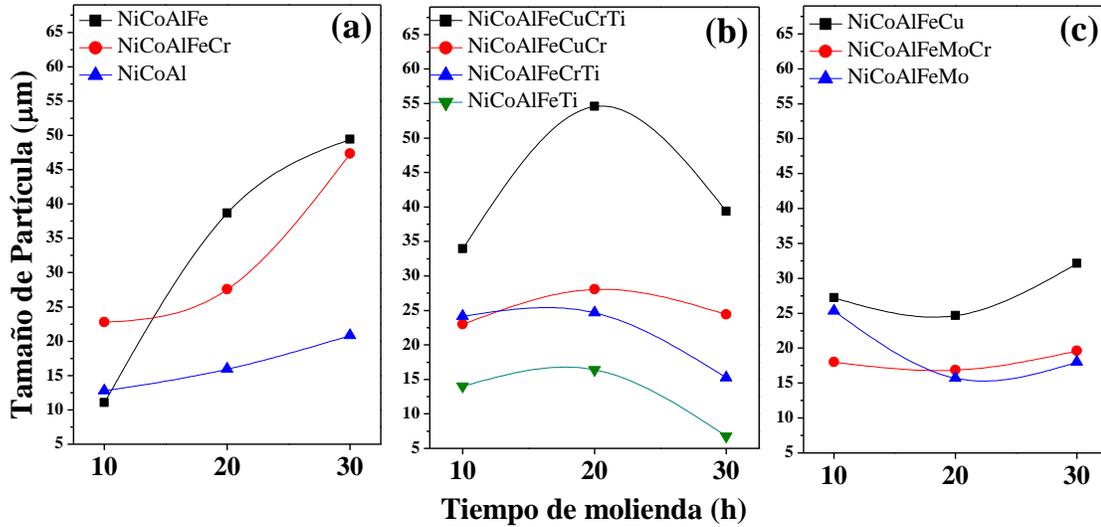


Figura 4. Gráficas de tamaño promedio de partícula de los polvos molidos en función del tiempo de molienda.

#### 4.1.4 Evolución estructural de los polvos molidos.

La técnica de difracción de rayos X es muy útil para estudiar el comportamiento estructural de los polvos metálicos aleados mecánicamente, tamaño de cristal, microtensiones y parámetro de red [11]. La Fig. 5 muestra la evolución de los patrones de difracción de rayos X Cu-K $\alpha$  de los productos molidos en función del tiempo de molienda de cuatro de los sistemas de estudio, cuyo comportamiento resulta representativo para todas las aleaciones.

Se puede observar que el ancho del pico de mayor intensidad aumenta ligeramente con el tiempo de molienda. El proceso de aleado mecánico ocasiona un decremento del tamaño de cristal; y por otra parte, la deformación de la red aumenta conforme aumenta el tiempo de molienda. En general, hay tres posibles razones por las que puede aumentar la deformación de la red. Desde el punto de vista de la microestructura, se puede deber al efecto del desajuste de tamaños de los constituyentes. Desde el punto de vista de la macroestructura existen dos razones: el aumento de la fracción de fronteras de grano y la deformación mecánica.

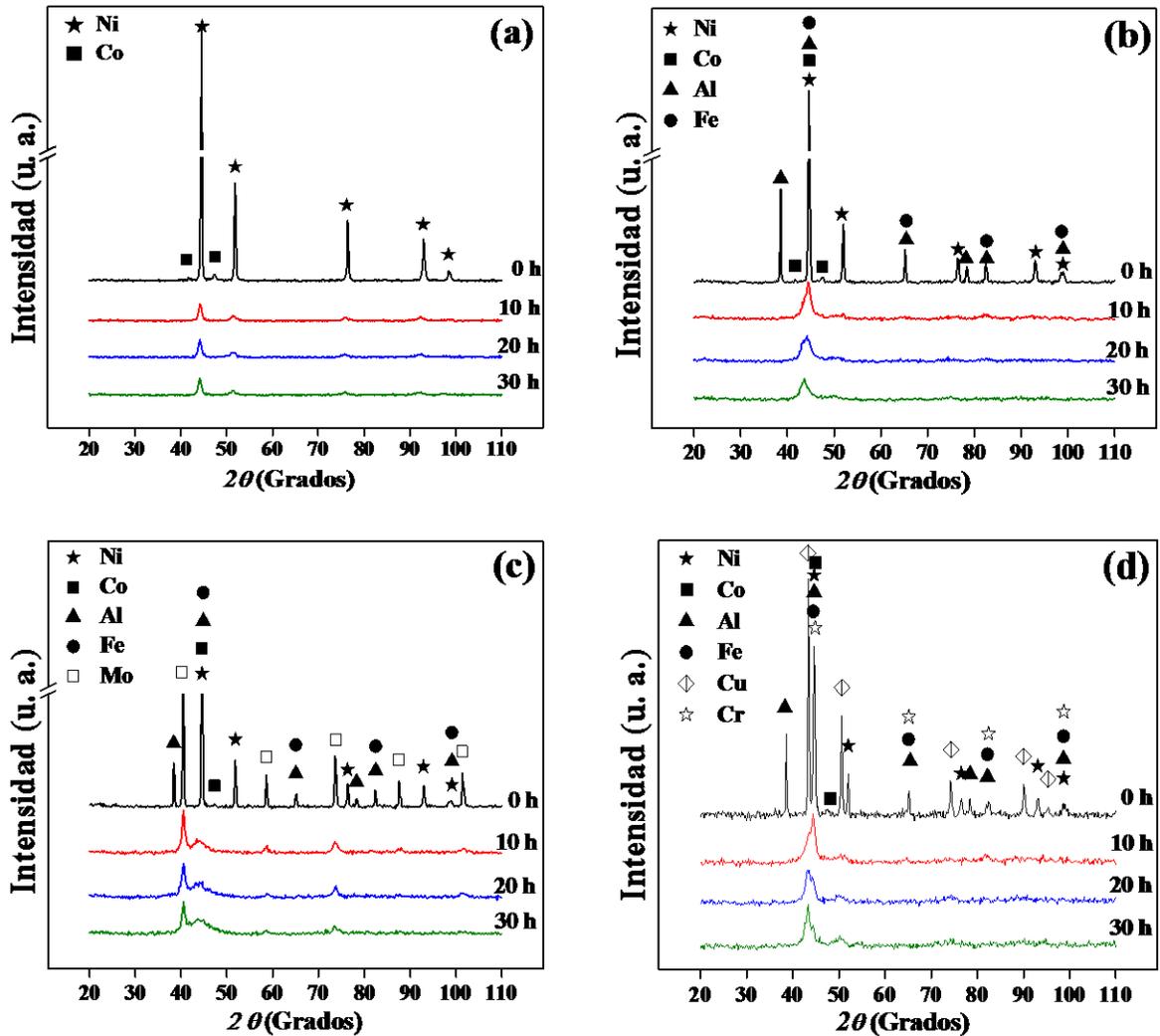


Figura 5. Patrones de difracción de las aleaciones: a) NiCo, b) NiCoAlFe, c) NiCoAlFeMo y d) NiCoAlFeCuCr, con respecto al tiempo de molienda.

El primer patrón de DRX de cada gráfico de la Fig. 5 revela la presencia de picos de Bragg característicos de los elementos puros. Su intensidad decrece rápidamente con el tiempo de molienda. Los picos de difracción de los elementos puros desaparecieron por completo a las 10 h de molienda, emergiendo picos que son alusivos a la formación de una mezcla de soluciones sólidas FCC + BCC, similar para todas las aleaciones de estudio, pero en distintos valores de  $2\theta$  conforme a la adición de elementos.

Para todos los casos, los picos observados en los productos molidos, desde 10 h de molienda, son picos ensanchados que sugieren una transformación de mezcla de polvos iniciales microcristalinos (0 h) a soluciones sólidas de polvos nanocristalinos (10, 20 y 30 h). A través de observaciones en MET fue posible corroborar que el tamaño de cristal de los polvos molidos, incluso después del mayor tiempo de molienda (30 h), permanece en nanoescala sin alcanzar un estado de amorfización.

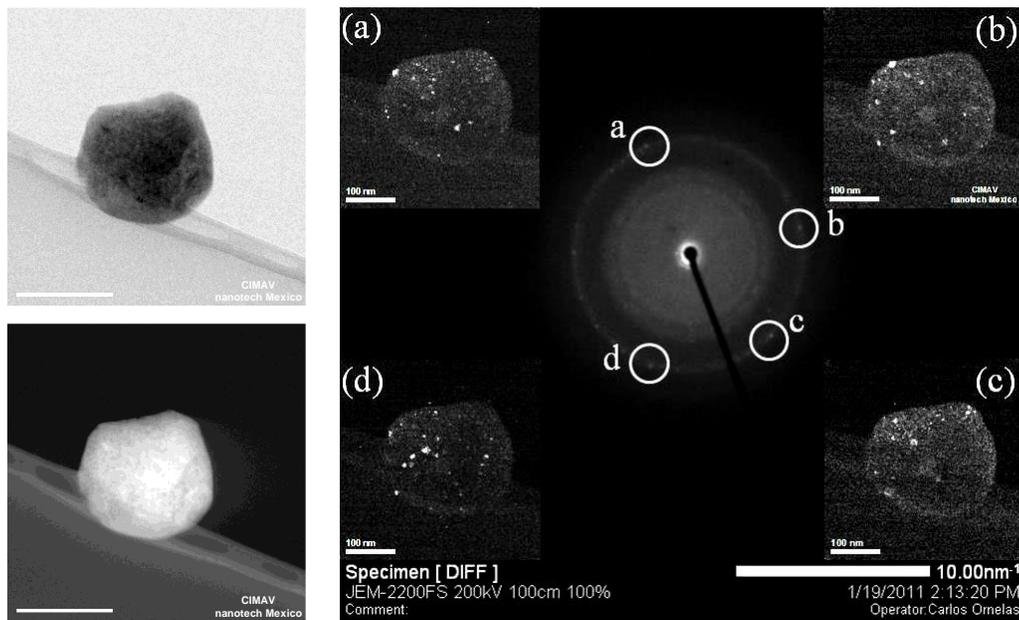


Figura 6. Micrográficas de MET de la muestra en polvo NiCoAlFe después de 30 h de molienda: a la izquierda imágenes de campo claro y contraste Z (modo STEM), y a la derecha imágenes (modo TEM) de campo oscuro mostrando el tamaño de cristal en escala nanométrica.

#### 4.2 Selección de polvos para preparación de muestras consolidadas.

Una vez terminado el proceso de síntesis de los diferentes sistemas de aleaciones mediante aleado mecánico, el siguiente paso consistió en obtener productos consolidados a partir de la compactación en frío y subsecuente sinterización de los polvos molidos.

Una de las variables claves del proceso de AM es el tiempo de molienda. Este parámetro tiene efecto sobre la forma y tamaño de las partículas, sobre el tamaño de cristal y deformaciones de

red, pero más importante aún sobre la formación de soluciones sólidas. A partir de 10 h de molienda, para todos los sistemas, los picos elementales desaparecieron y en su lugar emergieron picos alusivos a la formación de soluciones sólidas. Como se observa en la Fig. 6, el tiempo de molienda (10, 20 y 30 h) no tiene efecto significativo sobre la formación de soluciones sólidas, es decir, no existe una diferencia de fases formadas entre estos tiempos de molienda. Incluso después del proceso de sinterización, la formación de fases no se ve afectada por el tiempo de molienda. Es por ello que se decidió seleccionar un tiempo de molienda y producir muestras consolidadas para su caracterización estructural, microestructural y mecánica.

Se realizaron pruebas de compactación variando las condiciones del proceso, la mayor densificación se alcanzó con una presión de 1.5 GPa, y se obtuvieron productos en verde de forma cilíndrica de 5 mm de diámetro y 3 mm de espesor. Para el proceso de sinterización, las condiciones óptimas para todos los sistemas fueron 1200 °C, durante 3 h en vacío.

La densidad se midió a los productos en verde y a los sinterizados, utilizando un picnómetro con flujo de nitrógeno. En la Fig. 7 se presenta una gráfica de la densidad teórica del sistema NiCoAlFeCu, en función del tiempo de molienda, con el fin de comparar la diferencia en porcentaje de densidad teórica después del proceso de consolidación en caliente. Sólo se presentan los resultados de una de las aleaciones, ya que son representativos para todos los sistemas de aleaciones estudiados, en lo que respecta a la tendencia observada en relación al tiempo de molienda. Todos los sistemas aleados mecánicamente exhibieron un ligero incremento de la densidad después del proceso de sinterización a 10 h de molienda. Sin embargo, la densidad de las muestras sinterizadas fue menor conforme se aumentó el tiempo de molienda.

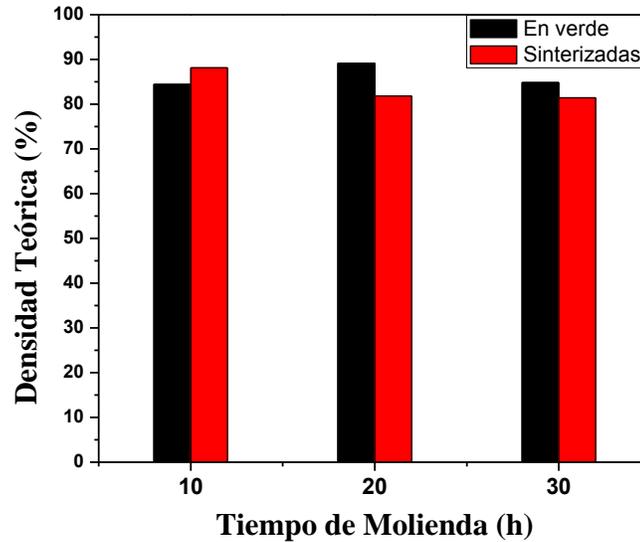


Figura 7. Gráfica de la densidad teórica del sistema NiCoAlFeCu en muestras en verde y sinterizadas con respecto al tiempo de molienda.

Para corroborar los resultados de densidad, se realizaron observaciones al microscopio electrónico de barrido de las secciones transversales pulidas de las muestras sinterizadas. Se pudo constatar que el grado de porosidad aumentó conforme aumentó el tiempo de molienda; un ejemplo se presenta en la Fig. 8.

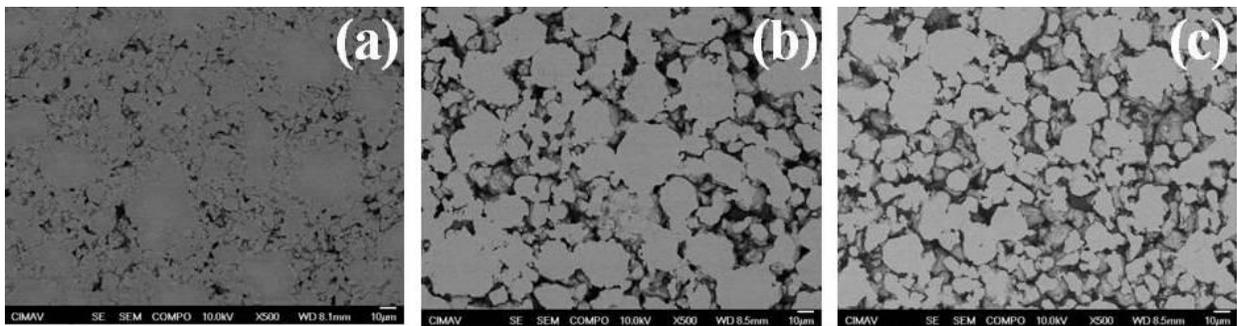


Figura 8. Imágenes de MEB de la aleación NiCoAlFeCuCr sinterizada en vacío a 1200 °C durante 3 h en relación al tiempo de molienda: a) 10, b) 20 y c) 30 h.

Dentro de la compactación en frío, una de las variables que afectan en gran medida la densidad del producto en verde, es la morfología de las partículas de los polvos. Para todas las muestras fue posible observar que después del aleado mecánico, las partículas tendían a adoptar una

morfología irregular y más aplanada, a mayor tiempo de molienda (30 h). Además, la distribución de tamaños de partícula fue más amplia, encontrándose con partículas muy pequeñas que no favorecían la compactación (Fig. 3). Con esto, la densidad de los productos en verde fue menor al aumentar el tiempo de molienda; este hecho pudo también deberse en gran medida a los esfuerzos residuales generados en el material durante la deformación mecánica inherente del procesamiento. Es sabido que polvos trabajados en frío, como en el caso de los aleados mecánicamente, exhiben una alta densidad de dislocaciones [11, 92], las cuales tienen gran influencia sobre la respuesta tanto a la compactación como a la sinterización de dichos polvos.

Por otro lado, cualquier polvo metálico adsorbe gases y vapor de agua de la atmósfera durante su almacenamiento. Dicha adsorción puede llevar a la formación de óxidos, que interfieren en la compactación y sinterización del material, incluso pueden permanecer después de la consolidación en caliente. La cantidad de los contaminantes aumenta al disminuir el tamaño de partícula y con el aumento de la reactividad química de la superficie [92]. En la Fig. 9 se presentan imágenes de MET de la sección transversal de la aleación NiCoAlFeCuCr. Mientras que en el MEB sólo se aprecia una serie de poros, mediante observaciones en MET fue posible identificar que los “poros” están llenos de esferas nanométricas (Fig. 9b), identificadas como óxidos de aluminio, tal como se muestra en los resultados de MET/EDS (Fig. 9c). La presencia de Ga se debe a la preparación de la muestra mediante FIB, y la concentración elevada de Cu es debida a que se utilizó una rejilla de Cu como soporte.

De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X, en los que no se observan diferencias significativas en la formación de fases con respecto al tiempo de molienda, y considerando que la densidad disminuye con el tiempo de molienda, se decidió seleccionar los polvos molidos durante 10 h, para obtener productos sinterizados.

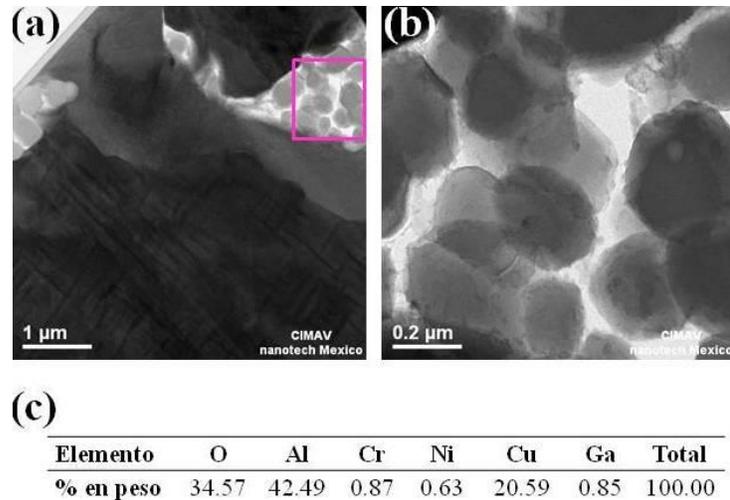


Figura 9. Imágenes de MET (modo STEM) en campo oscuro de la aleación NiCoAlFeCuCr sinterizada: a) microestructura representativa, b) óxidos esféricos observados dentro de los poros. c) Tabla con los resultados MET/EDS de la zona dentro de un poro.

### 4.3 Caracterización de los polvos seleccionados (10 h de molienda).

En esta sección se presentará con más detalle los resultados de la caracterización de las aleaciones molidas, pero únicamente se abordarán los polvos molidos durante 10 h.

#### 4.3.1 Influencia de la composición química en el tamaño de partícula para los polvos molidos durante 10 h.

En una masa de polvos, aunque todos ellos hayan sido preparados de la misma manera, tendrán la misma forma pero no exactamente el mismo tamaño. Por consiguiente, se tendrá que tratar con distribuciones de tamaño de partícula durante la caracterización de polvos. Las curvas de distribución de tamaño de partícula relacionan el tamaño de partícula con la fracción volumétrica de polvo correspondiente con ese tamaño [92]. En la Fig. 10 se presentan las curvas de distribución del tamaño de partícula en función de la composición, para muestras molidas durante 10 h.

Fue importante presentar los resultados de distribución de tamaño de partícula desde el sistema binario NiCo, ya que este sistema posee un tamaño medio de partícula que excede significativamente a los demás ( $d_{0.5} = 77.1 \mu\text{m}$ ). Durante las primeras etapas del aleado mecánico es común que las partículas adquieran formas de hojuelas, sin embargo existen sistemas que aun a etapas largas de AM conservan esta forma. El sistema NiCo exhibió partículas con esta morfología, por lo que tienen el mayor diámetro observado y medido. Al adicionar Al se disminuyó la presencia de partículas en forma de hojuelas, los diámetros de partícula medidos fueron menores y se obtuvo un valor  $d_{0.5}$  de  $12.7 \mu\text{m}$ . Las curvas para los sistemas binario y ternario son unimodal y bimodal, respectivamente. El aluminio está favoreciendo la reducción de tamaño de partícula, al cambiar su forma. En el caso de la muestra NiCoAlFe, el valor medio de partícula  $d_{0.5}$  es  $11.0 \mu\text{m}$ , la curva de distribución de tamaño de partícula es unimodal, presentando un sesgo positivo en valores ligeramente superiores a  $100 \mu\text{m}$ . Este efecto puede deberse a la presencia de partículas de Fe, que de origen poseen tamaños que oscilan entre  $50$  y  $100 \mu\text{m}$ .

Con las adiciones de Cu el valor de  $d_{0.5}$  presenta un valor mayor ( $27.2 \mu\text{m}$ ) comparado con el sistema cuaternario. Partículas de diferentes formas y diferentes tamaños promueven la adhesión entre ellas. De igual modo, la adhesión se ve favorecida por la presencia de materiales dúctiles y de bajo módulo de elasticidad; en este caso, tal efecto puede atribuirse al Cu. Las adiciones de Cr 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  $\sim 1500 \mu\text{m}$ . 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.

Las aleaciones NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi y NiCoAlFeTiCr tienen valores  $d_{0.5}$  de  $22.77$ ,  $14.48$  y  $24.24 \mu\text{m}$ , respectivamente. Al eliminar el Cu, las aleaciones presentan una reducción ligera de tamaños de partícula. Para la aleación con Cr, la disminución es menor a  $1 \mu\text{m}$ , para la aleación con Cr-Ti, es menor a  $10 \mu\text{m}$ . Las curvas de distribución de las aleaciones NiCoAlFeCr y NiCoAlFeCrTi presentan curvas con sesgos positivos en un intervalo cercano a  $150 \mu\text{m}$ , mientras que la aleación NiCoAlFeTi exhibe un comportamiento bimodal, con aglomerados de partículas alrededor de  $450 \mu\text{m}$ .

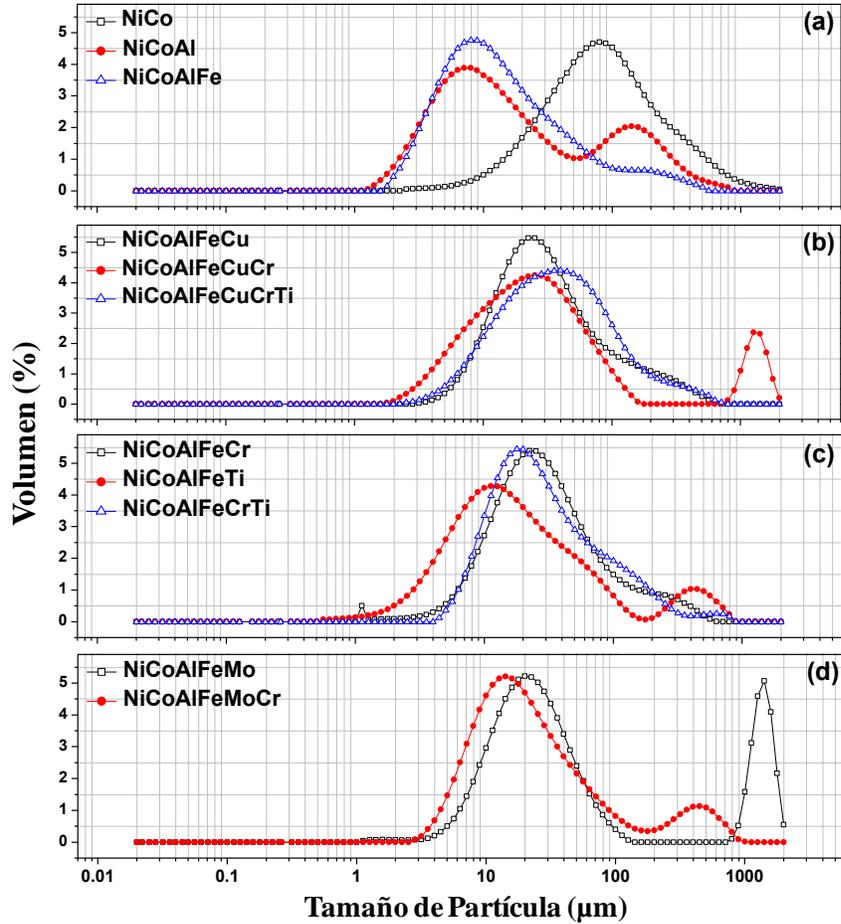


Figura 10. Curvas de distribución de tamaño de partícula de los polvos aleados después de 10 h de molienda.

Las aleaciones NiCoAlFeMo ( $d_{0.5} = 25.31 \mu\text{m}$ ) y NiCoAlFeMoCr ( $d_{0.5} = 18.15 \mu\text{m}$ ) presentan curvas de distribución bimodales, siendo atribuible a que el Mo, en estado de recibido posee el menor tamaño de partícula del resto de los elementos puros (Fig. 2). El efecto del Cr se observa en la disminución de tamaño de partícula. El Mo y el Cr son elementos que en estado puro exhiben alta dureza. Durante el AM las partículas experimentan un alto endurecimiento por deformación, disminuyendo de esta manera su ductilidad debido a la acumulación de esfuerzos internos. Estos materiales presentan una deformación plástica mayor que otros elementos, así, la decrecer su ductilidad se presenta una mayor reducción del tamaño de partícula.

#### 4.3.2 Microestructura y homogeneidad química de los polvos molidos durante 10 h.

El efecto del aleado mecánico sobre la microestructura es un aspecto importante, el cual puede ayudar a entender el comportamiento de cada elemento durante el procesamiento. Las características microestructurales de partículas individuales representativas de la sección transversal pulida de los polvos molidos se muestran en la Fig. 11. En todos los casos se observa una microestructura laminar, formada por el continuo efecto de la soldadura en frío y la fractura; esta es una característica típica de los materiales aleados mecánicamente [11].

Al tiempo de 10 h de molienda, las partículas individuales alcanzaron una composición química relativa a la de la mezcla de los polvos iniciales, sin embargo, se observan laminillas finas y gruesas con alta concentración de ciertos elementos que no se disolvieron por completo. La homogeneidad química se analizó mediante microanálisis MEB/EDS puntuales y mapeos.

Fases de elevado contenido de Co no disueltas se observan en todas las aleaciones. Laminillas delgadas de Fe no disueltas sólo se observan en la aleación NiCoAlFeTi, en el resto de las aleaciones este elemento se distribuye homogéneamente. El aluminio presenta poca disolución en la aleación NiCoAlFeTi, en la cual se concentra en fases con microestructura semi-laminar de alto contenido de Ti. Los microanálisis MEB/EDS mostraron que Ni y Cu se distribuyen homogéneamente, a diferencia de Cr, Mo y Ti, los cuales se observan como regiones no disueltas.

Las aleaciones que contienen Mo son las que alcanzaron el mayor refinamiento laminar. Esto puede ser causado por el tamaño inicial de las partículas de Mo ( $< 20 \mu\text{m}$ ), el cual es relativamente menor que el de Cr ( $< 50 \mu\text{m}$ ) y Ti ( $< 80 \mu\text{m}$ ). Además el Mo tiene una mayor dureza que el Cu, Cr y Ti, lo cual promueve el dominio de la fractura durante el AM y el incremento del refinamiento laminar. Las aleaciones con Ti presentan las laminillas de mayor espesor ( $\leq 3 \mu\text{m}$ ).

Es evidente que las menores disoluciones de los elementos, así como la mayor cantidad de fases presentes con distinta composición dispersas dentro de una microestructura laminar gruesa la exhiben las aleaciones que contienen Ti.

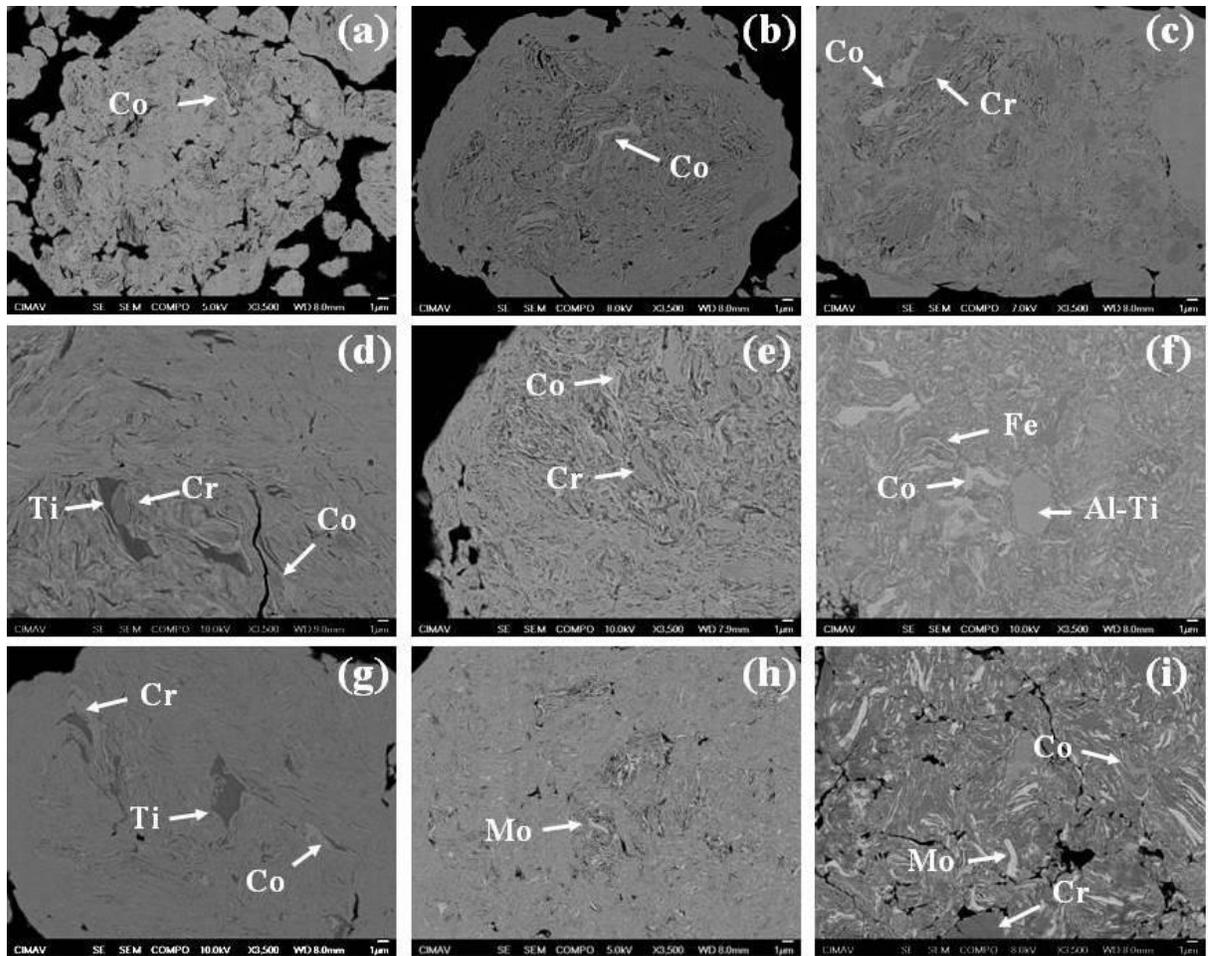


Figura 11. Micrografías de MEB de la microestructura de la sección transversal de los polvos molidos (10 h): a) NiCoAlFe, b) NiCoAlFeCu, c) NiCoAlFeCuCr, d) NiCoAlFeCuCrTi, e) NiCoAlFeCr, f) NiCoAlFeTi, g) NiCoAlFeTiCr, h) NiCoAlFeMo y g) NiCoAlFeMoCr.

#### 4.3.3 Características estructurales de los polvos molidos después de 10 h de molienda.

Los patrones de DRX de los polvos molidos en función de la composición química se presentan en la Fig. 12. Como se mencionó anteriormente, un decremento drástico de la intensidad de los picos de difracción se observó después de 10 h de molienda. La desaparición total de los picos elementales se relaciona con la formación de soluciones sólidas. Solamente los picos de difracción de mayor intensidad de dichas soluciones sólidas se observan claramente a las 10 h.

En las aleaciones NiCoAlFe, NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr, NiCoAlFeCuCrTi, NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi y NiCoAlFeMo se observa claramente una mezcla de fases FCC y BCC. Las

aleaciones NiCoAlFeTiCr y NiCoAlFeMoCr sólo exhiben la presencia de fases del tipo BCC. En las aleaciones NiCoAlFeCu y NiCoAlFeCuCr se favorece la formación de fase FCC, mientras que en el resto de las aleaciones predomina la presencia de fase BCC.

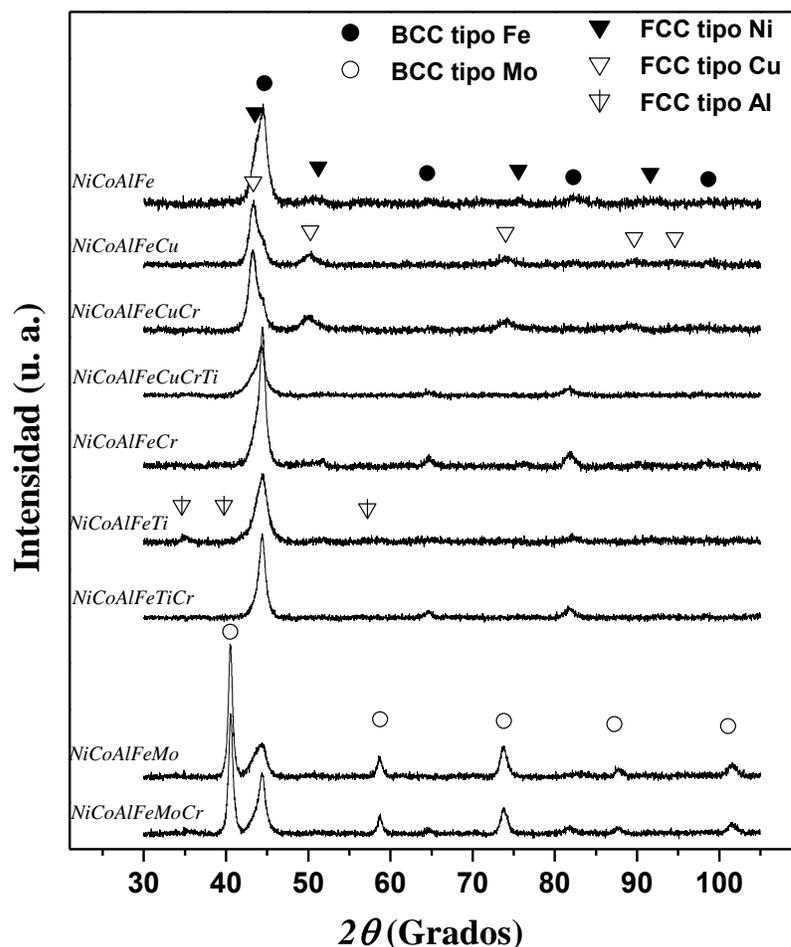


Figura 12. Patrones de DRX de los polvos molidos durante 10 h. Se muestra la evolución estructural en función de la composición química.

La evaluación de los tamaños de cristal de los polvos molidos, mediante el método de DRX utilizando la fórmula de Sherrer, indica que las aleaciones son nanocristalinas. El tamaño de cristal, microtensiones y parámetro de red son reportados en la Tabla 4.

Tabla 4  
Características estructurales de los polvos molidos durante 10 h.

Aleación	Parámetro de red (nm)		Tamaño de cristal (nm)		Deformación de red (%)	
	BCC	FCC	BCC	FCC	BCC	FCC
NiCoAlFe	0.287	0.356	5.3	--	1.828	--
NiCoAlFeCu	0.288	0.362	--	7.1	--	1.431
NiCoAlFeCuCr	0.288	0.363	--	7.0	--	1.441
NiCoAlFeCuCrTi	0.288	0.367	6.8	--	1.455	--
NiCoAlFeCr	0.287	0.354	10.9	--	0.944	--
NiCoAlFeTi	0.288	0.441	5.6	10.3	1.738	1.264
NiCoAlFeCrTi	0.288	--	10.0	--	1.023	--
NiCoAlFeMo	0.314	0.353	17.6	4.9	0.675	1.990
NiCoAlFeCrMo	0.314	--	16.5	--	0.715	--
	0.288	--	8.3	--	1.205	--

-- No se pudo calcular midiendo el ancho de pico.

De acuerdo a los valores de parámetro de red, todas las aleaciones exhiben una fase BCC del tipo Fe, a excepción de la aleación NiCoAlFeMo, cuya fase BCC es del tipo Mo; y la aleación NiCoAlFeMoCr es la única que posee dos fases BCC, una del tipo Fe y otra del tipo Mo.

Respecto a las fases FCC, las aleaciones que poseen Cu exhiben la presencia de una fase FCC del tipo Cu, la aleación base NiCoAlFe y las aleaciones de SM NiCoAlFeCr y NiCoAlFeMo tienen picos correspondientes a una fase FCC del tipo Ni; la aleación NiCoAlFeTi es la única que presenta un comportamiento distinto al resto de las aleaciones en cuestión de la formación de fase FCC, la cual corresponde a una del tipo Al.

Ni y Cu actúan como formadores de fase FCC, mientras que Fe, Cr y Mo son formadores de fases del tipo BCC. Aunque en investigaciones anteriores se ha reportado que el Al (FCC) es un formador de estructura del tipo BCC, en la aleación NiCoAlFeTi el Al promueve la formación de una solución sólida del tipo FCC, con un parámetro de red muy cercano al del Al puro.

#### 4.4 Caracterización microestructural y estructural de las muestras sinterizadas.

Las muestras consolidadas sólo corresponden a sistemas multicomponentes, dejando de lado las aleaciones que contienen menos de 5 elementos.

La microestructura de equilibrio de las muestras sinterizadas fue investigada mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión (MEB y MET). La distribución elemental obtenida mediante análisis de mapeos MEB/EDS revelan que después del proceso de sinterización, los elementos de aleación no se distribuyen homogéneamente, sino que tienden a concentrarse en regiones preferenciales y cristalizando en nuevas fases, con diferente composición química. Las muestras para observación en MET se prepararon con un equipo de haz de iones focalizados (FIB). Con un espesor de muestra < 100 nm es posible reportar las composiciones químicas de las fases con bajo nivel de error, menor al 1%.

Los parámetros de red de las fases formadas en los productos sinterizados fueron calculados a partir de la posición de sus picos.

#### 4.4.1 *Aleaciones del grupo I: NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCuCr y NiCoAlFeCuCrTi.*

De los sistemas multicomponentes estudiados que contienen Cu y han sido fabricados por vía líquida, se ha reportado que el Cu tiende a segregarse en las fronteras de grano [3]. Esto coincide con las microestructuras del grupo de aleaciones sinterizadas que contienen Cu, cuyas imágenes en MEB se muestran en la Fig. 13. Los detalles microestructurales se observan mejor en las imágenes de MET de la Fig. 14. En las tres aleaciones cristaliza una fase del alto contenido de Cu. El Cu tiene una alta entalpía de mezcla positiva con Co, Cr, Fe; mientras que con el Ni y Al tiene una entalpía positiva menor [15].

Las Figs. 13a y 14a muestran la microestructura de la aleación NiCoAlFeCu. Se observan dos fases principales, la primera está compuesta por una matriz de alto contenido de Fe, Co y Ni, y bajo contenido de Al y Cu, con precipitados nanométricos ricos en Cu (Tabla 5), con forma de placas ordenadas en ángulos paralelos y perpendiculares formando una microestructura tipo canasta (zona A). La segunda fase (zona B) consta de una matriz oscura de composición equiatómica de Fe-Co-Ni, cuya principal diferencia con la matriz de la primera fase es que aumenta ligeramente el contenido de Al mientras disminuye el de Cu. En la segunda fase los

precipitados se presentan en menor cantidad y diferente forma, son redondeados y brillantes, con alto contenido de Cu.

La microestructura de la aleación NiCoAlFeCuCr es muy similar a la aleación anterior (Fig. 13b), una fase clara (zona A) con matriz de alto contenido de Fe, Cr y Co, medio contenido de Ni y bajo contenido de Al y Cu, con precipitados en forma de placas de alto contenido de Cu. A diferencia de la aleación anterior, los precipitados son más largos y están más separados entre sí. La segunda fase (zona B) es una de matriz oscura con alto contenido de Ni, Al y Co, media concentración de Fe y baja concentración de Cu y Cr. Los precipitados también son redondeados pero de menor tamaño que los de la aleación anterior. El efecto de la adición de Cr se evidencia con la formación de una tercera fase (zona C) oscura sin precipitados, de alto contenido de Cr (> 80 % at.) y contenidos muy bajos de Ni, Al y Cu, menores al 2 % at.

El Ti vuelve más compleja la microestructura. En la Fig. 13c se muestra la microestructura de la aleación NiCoAlFeCuCrTi, observándose cuatro fases. La zona A es una matriz oscura de alto contenido de Fe y bajos contenidos de Al y Ti, con precipitados en forma de placas delgadas de alto contenido de Cu. En las dos aleaciones anteriores la misma microestructura de placas claras inmersas en una matriz oscura es observada, pero el espaciamiento y tamaño de dichos precipitados es mayor conforme se adicionan más elementos (Cr y Ti). La zona identificada como B tiene alto contenido de Ni, Co, Ti y medio contenido de Al, bajas concentraciones de Cu y Cr fueron detectadas. La zona C tiene alto contenido de Cr, Fe y Co, y muy baja concentración de Al y Ni. Por último, la zona D es una fase de elevado contenido de Cu y concentración media de Ni, el Ti no se detecta.

De acuerdo a los diagramas de fases binarios, el Cu tiene una solubilidad sólida muy limitada con el Fe, Co y Cr, y es probable que ésta sea la causa principal de la compleja microestructura observada. Zhou et al. [6] atribuyen mejora en la plasticidad de los SM a las adiciones de Cu, por lo que la contribución más importante del Cu en los SM es en las propiedades mecánicas.

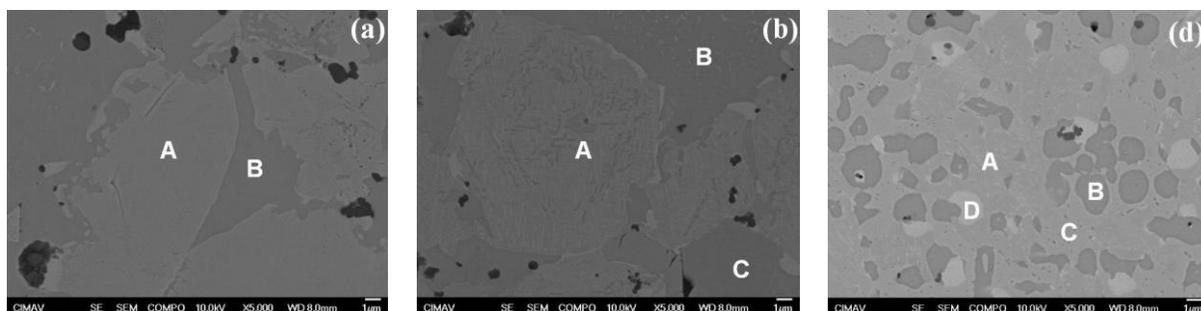


Figura 13. Micrografías de MEB de las muestras consolidadas: (a) NiCoAlFeCu, (b) NiCoAlFeCuCr y (c) NiCoAlFeCuCrTi. Temperatura de sinterización 1200 °C, tiempo de sinterización 3 h.

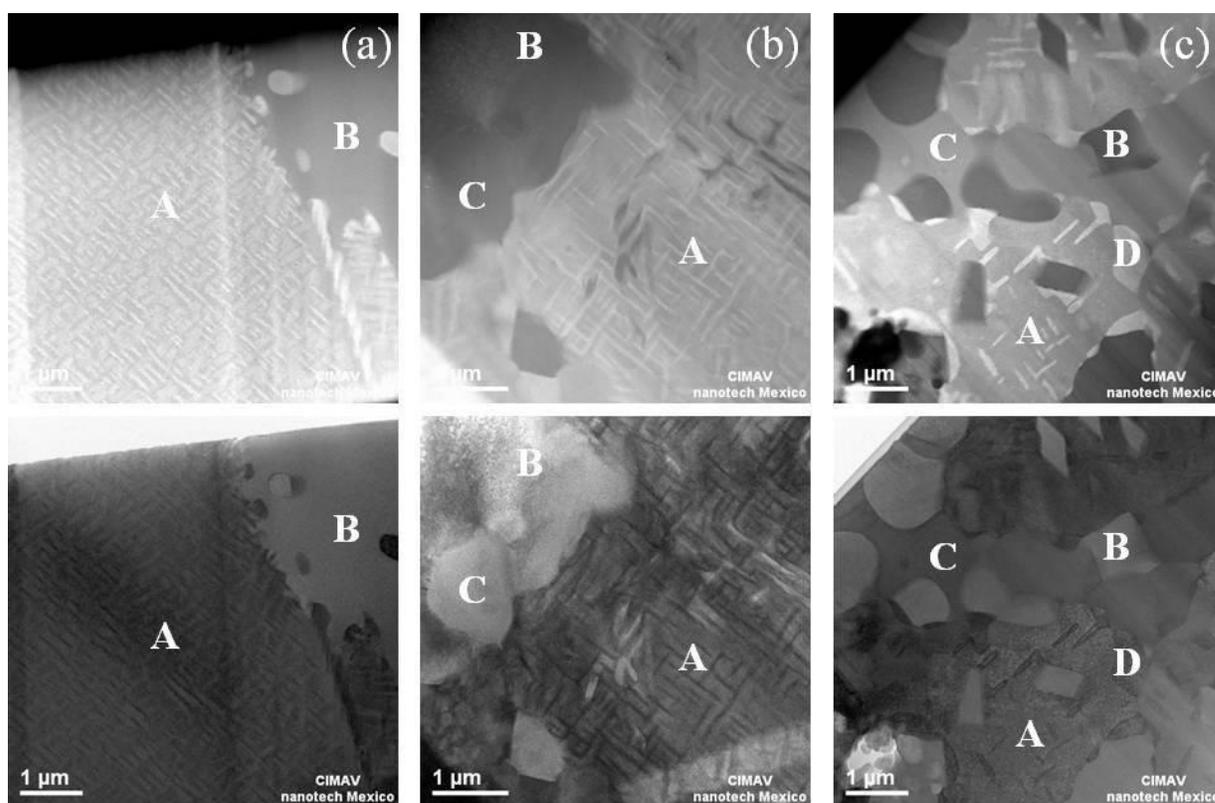


Figura 14. Micrografías de MET (modo STEM) de las muestras sinterizadas: (a) NiCoAlFeCu, (b) NiCoAlFeCuCr y (c) NiCoAlFeCuCrTi. Imágenes en contraste Z se muestran en la parte superior, en la parte inferior, imágenes en campo claro.

Los valores de entalpías de mezcla para los pares Ti con Ni y Al son altamente negativos, lo que promueve que se combine el Ti ya sea con Al o con Ni [93]. Los sistemas multicomponentes tienen la tendencia a formar soluciones sólidas aleatorias en vez de intermetálicos o fases complejas, pero también se espera que se formen algunos compuestos con alta entalpía de

formación como son óxidos, carburos y nitruros [18]. En la aleación NiCoAlFeCuCrTi se observa la presencia de pequeños precipitados redondeados de alto contenido de Ti. Sin embargo, en las tres aleaciones de este grupo se pudo identificar que también se forman óxidos de aluminio en forma de esferas en escala nanométrica, sobre todo en las regiones de los poros. La composición química de cada una de las fases de las aleaciones que contienen Cu se reportan en la Tabla 5.

Tabla 5  
Composición química de las soluciones sólidas de las aleaciones sinterizadas del grupo I, de acuerdo a análisis TEM/EDS.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>% at.</i>							
			<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>	<i>Ti</i>	
<i>SM-1</i>	<i>A</i>									
		<b>Matriz</b>	FCC tipo Ni	25.24	29.22	5.79	32.29	7.46		
		<b>Precip. tipo placa</b>	FCC tipo Cu	15.81	13.76	6.12	14.76	49.55		
		<i>B</i>								
		<b>Matriz</b>	BCC tipo Fe	26.88	28.54	11.83	28.21	4.54		
		<b>Precip. redondeados</b>	FCC tipo Cu	13.31	3.22	4.69	3.30	75.48		
<i>SM-2</i>	<i>A</i>									
		<b>Matriz</b>	FCC tipo Ni	14.13	25.77	3.50	30.29	3.32	22.99	
		<b>Precip. tipo placa</b>	FCC tipo Cu	19.69	9.21	9.56	9.44	45.99	6.11	
		<i>B</i>								
		<b>Matriz</b>	BCC tipo Fe	33.25	19.46	25.53	12.33	6.59	2.83	
			<b>Precip. redondeados</b>	–	26.41	15.52	20.53	10.00	23.82	3.72
	<i>C</i>									
			BCC tipo Cr	1.58	4.47	–	9.04	0.84	84.07	
<i>SM-3</i>	<i>A</i>									
		<b>Matriz</b>	FCC tipo Ni	15.69	15.37	3.78	25.24	19.05	18.66	2.22
		<b>Precip. tipo placa</b>	FCC tipo Cu	10.65	2.66	6.57	3.81	74.03	2.30	–
		<i>B</i>								
				BCC tipo Fe	24.64	23.71	15.73	6.99	4.33	3.27
	<i>C</i>									
			Tetragonal tipo CoCr	6.35	14.61	0.90	27.58	1.66	46.37	2.52
	<i>D</i>									
			FCC tipo Cu	13.76	1.60	6.97	2.77	73.43	1.47	–

En el patrón de DRX del sistema NiCoAlFeCu (Fig. 15a) se observa la formación de dos soluciones sólidas (SS) del tipo FCC con parámetro de red similar. El de la fase indicada como FCC1 tiene un valor de 0.361 nm y el de la fase FCC2 de 0.359 nm. También se observa una solución sólida con estructura BCC y parámetro de red de 0.286 nm.

Con la adición de Cr, se observa un patrón de difracción con una mezcla de fases similar al sistema anterior, con dos SS del tipo FCC y una del tipo BCC. Sin embargo, la intensidad del pico principal de la SS BCC es notoriamente menor, en relación con el sistema quinario. Los parámetros de red para las fases del sistema que contiene Cr son de 0.362, 0.359 y 0.287 nm para las fases indicadas en la figura 6b como FCC1, FCC2 y BCC, respectivamente.

De acuerdo al patrón de difracción de la Fig. 15c, se observan dos fases con estructura FCC, dos fases del tipo BCC, una de ellas ordenada, y una quinta fase que no corresponde a una estructura cúbica. Las fases FCC1 y FCC2 tienen parámetro de red de 0.362 y 0.360 nm, respectivamente. La fase BCC ordenada (BCC-O) tiene un parámetro de red de 0.292 nm, y el de la segunda fase BCC es 0.304 nm. La quinta fase presenta picos de difracción con valores  $2\theta$  aproximados de 46.00, 46.98 y 48.18. Algunos autores la reportan como fase  $\gamma$ -NiCoCr [56], o como fase tetragonal CoCr [32, 56] y el pico con valor de 36.2 grados en  $2\theta$  de la Fig. 15c lo señalan como perteneciente a una fase del tipo Ti<sub>2</sub>Ni [32]. Sin embargo, mediante difracción de electrones en MET se obtuvo un resultado cualitativo que corrobora la presencia de una fase con estructura tetragonal. Se utilizó el método de refinamiento Rietveld para identificar esta fase, se encontró que los picos de difracción corresponden a una fase con estructura similar a la  $\sigma$ -CoCr, de acuerdo a la tarjeta ICSD 102316, obteniendo pequeñas diferencias con el sistema aislado CoCr [94].

La técnica de DRX está limitada al porcentaje en volumen de las fases presentes, por lo que los precipitados observados mediante microscopía no son detectados en los patrones de DRX debido a que probablemente se encuentran en cantidades menores al 2 % [41].

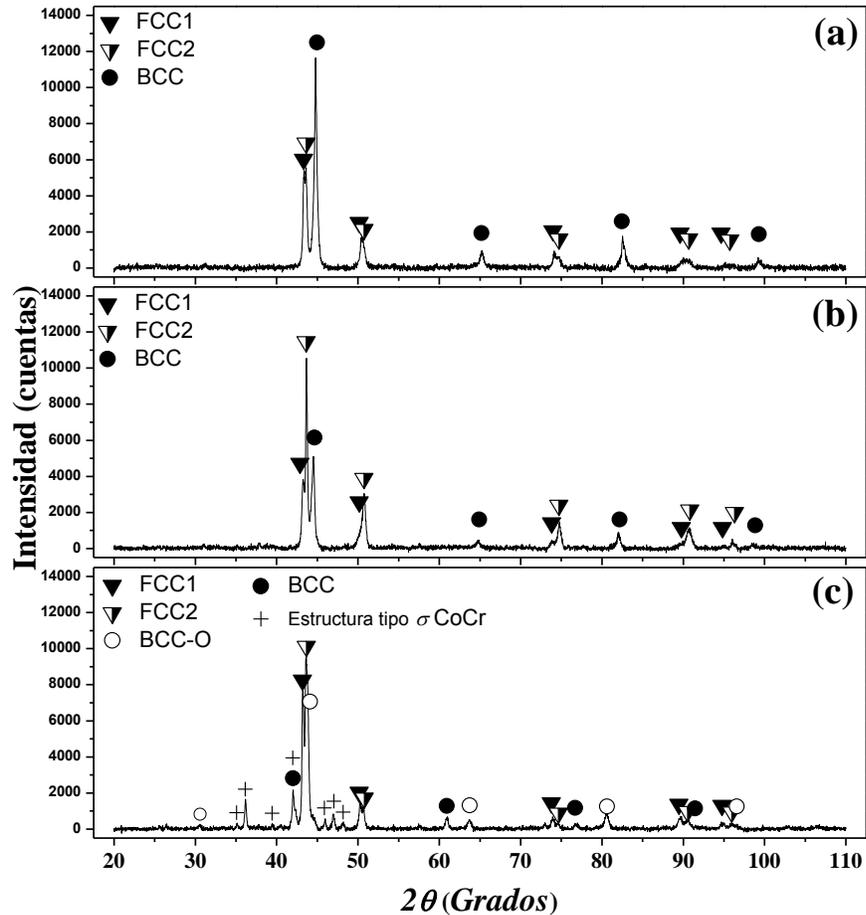


Figura 15. Patrones de DRX de las muestras sinterizadas a) NiCoAlFeCu, b) NiCoAlFeCuCr y c) NiCoAlFeCuCrTi.

En la Tabla 6 se reportan las características estructurales de las fases presentes de las muestras sinterizadas que contiene Cu. Se puede observar que la mezcla de fases y los parámetros de red son muy similares entre las aleaciones NiCoAlFeCu y NiCoAlFeCuCr. El parámetro de red de las fases identificadas como FCC1 corresponde a una fase del tipo Cu puro, mientras que la FCC2 corresponde a una del tipo Ni puro. El parámetro de red de las fases BCC de estas dos aleaciones corresponde con el tipo BCC del Fe puro. Al agregar Ti, el parámetro de red de las fases FCC aumenta ligeramente. La fase BCC ordenada (BCC-O) tiene un parámetro de red de 0.292 nm, similar al reportado para una aleación  $Al_{11.1}(TiVCrMnFeCoNiCu)_{88.9}$  que exhibe una fase FCC ( $a = 0.367$  nm) y una BCC ( $a = 0.293$  nm) [31].

Tabla 6  
Características estructurales de muestras sinterizadas del grupo I, a partir de los patrones de DRX.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Parámetro de red (nm)</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>	<i>Deformación de red (%)</i>
NiCoAlFeCu	FCC1	0.361	53.4	0.264
	FCC2	0.359	53.5	0.262
	BCC	0.286	53.7	0.254
NiCoAlFeCuCr	FCC1	0.362	--	--
	FCC2	0.359	107.0	0.163
	BCC	0.287	26.8	0.435
NiCoAlFeTiCuCrTi	FCC1	0.362	65.8	0.226
	FCC2	0.360	85.4	0.191
	BCC-O	0.292	65.9	0.225
	BCC	0.304	77.4	0.210

-- No se pudo calcular midiendo el ancho de pico.

#### 4.4.2 Aleaciones del grupo II: NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTi y NiCoAlFeTiCr.

Mediante microanálisis MEB/EDS e imágenes de contraste de número atómico (Fig. 16) se pudo identificar que la microestructura de cada una de las tres aleaciones consolidadas de este grupo tiene tres fases. Además, también se presentan imágenes de MET de las aleaciones sinterizadas (Fig. 17).

La aleación NiCoAlFeCr (Figs. 16a y 17a) muestra una fase oscura discontinua (A) que tiene un contenido alto de Ni, Co y Al, contenido medio de Fe y contenido bajo de Cr (< 4 % at.). Las otras dos fases observadas son una fase gris redondeada (C) inmersa en una fase brillante y continua (B); ambas tienen contenido bajo de Al y difieren principalmente en el contenido de Ni y Cr, la B tiene mayor contenido de Ni, mientras que la C posee mayor concentración de Cr.

La microestructura representativa de la aleación NiCoAlFeTi se muestra en las Figs. 16b y 17b. Consiste de una fase continua (A) con bordes de grano bien definidos y composición química cercana a la equiatómica (Tabla 7), excepto por el contenido de Ti, que es menor al del resto de los elementos. La zona B es una fase brillante con contenido alto de Co y Fe. Precipitados

redondeados oscuros (C) están compuestos principalmente de Ti (> 90 % at.) y se localizan principalmente en la sección intergranular de la zona A (Fig. 17c).

La microestructura de la aleación NiCoAlFeCrTi (Figs. 16c y 17c) es muy similar a la observada en la aleación NiCoAlFeCr. La zona A es una fase oscura continua de contenido alto de Ni, Co, Ti y Al, contenido medio de Fe y el Cr está en bajas concentraciones menores al 4 % at. (Tabla 7). La fase B es clara, discontinua, con alta concentración de Cr y Fe, media de cobalto, y contenido bajo de Ni, Ti y Al. Mientras que la fase C es de tonalidad ligeramente más oscura que la fase B e inmersa dentro de ésta, tiene contenido alto de Cr, Fe, Co y Ni y contenido medio de Al y Ti.

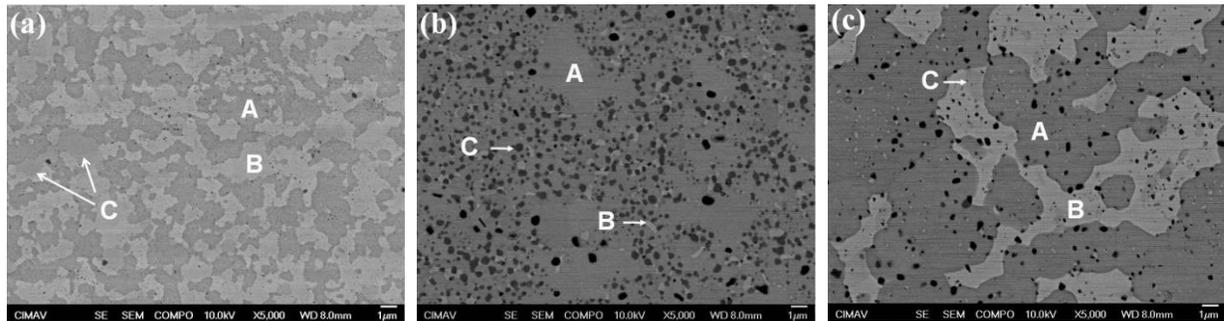


Figura 16. Micrografías de MEB de los productos sinterizados: (a) NiCoAlFeCr, (b) NiCoAlFeTi y (c) NiCoAlFeCrTi. Temperatura de sinterización 1200 °C, tiempo de sinterización 3 h.

La fase identificada como C de la muestra NiCoAlFeCr, tiene una composición química similar a la zona C de la muestra NiCoAlFeCuCrTi. De acuerdo a los patrones de difracción de electrones de MET se pudo corroborar que también es una fase tetragonal del tipo  $\sigma$ -CoCr.

Además de las fases y sus composiciones reportadas en la Tabla 7, observaciones en MET fueron usadas para identificar la formación y tamaño de precipitados durante el proceso de sinterización. Se pudo identificar la presencia de fases con tamaños del orden de unas cuantas micras y otras más pequeñas a una micra (Fig. 17), hubo un crecimiento de grano significativo después del proceso de sinterización, sin embargo observaciones a mayores magnificaciones (Fig. 18) revelan que el tamaño de los precipitados más finos está en el orden de nanómetros.

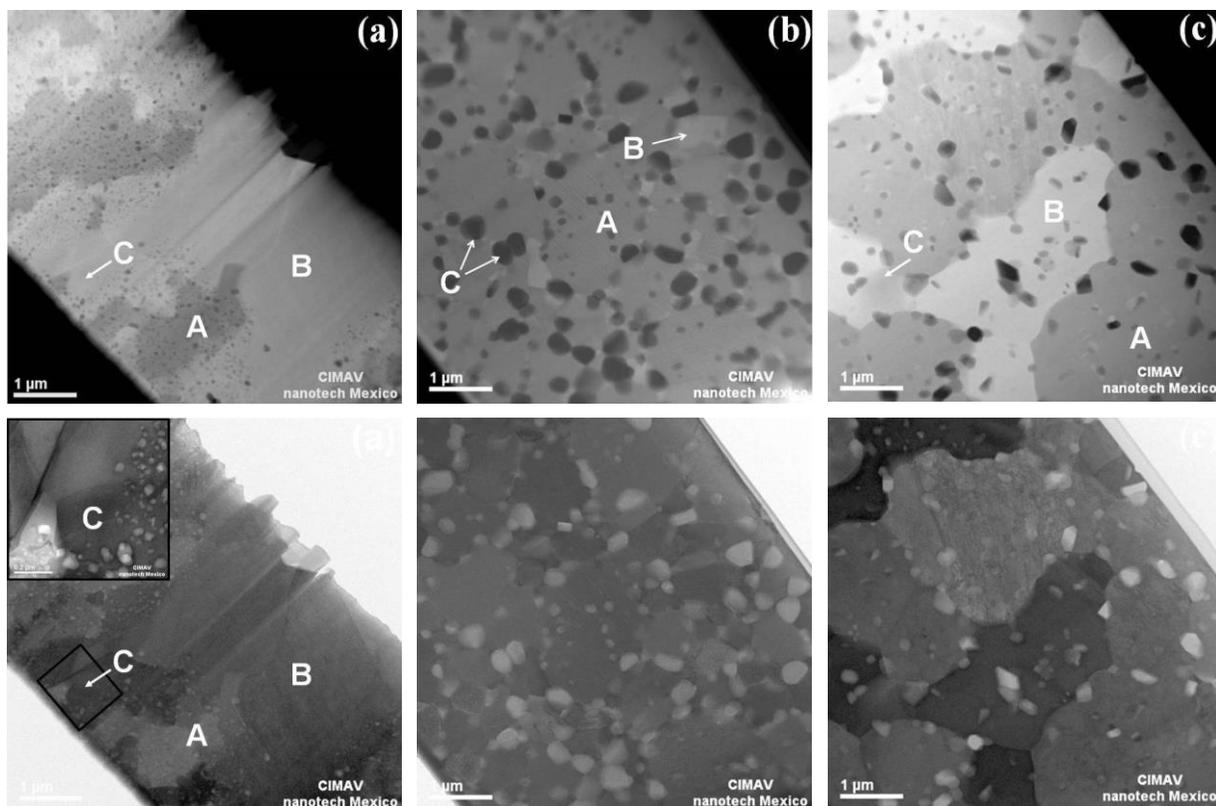


Figura 17. Micrografías de MET (modo STEM) de las muestras sinterizadas: (a) NiCoAlFeCr, (b) NiCoAlFeTi y (c) NiCoAlFeTiCr. Imágenes en contraste Z se muestran el parte superior, en la parte inferior, imágenes en campo oscuro.

Tabla 7

Composición química de las soluciones sólidas formadas en las aleaciones sinterizadas del grupo II, de acuerdo a análisis MET/EDS.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>% at.</i>					
			<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Cr</i>	<i>Ti</i>
NiCoAlFeCr	A	BCC tipo Fe ordenada	38.46	19.02	26.01	13.12	3.39	
	B	FCC tipo Ni	16.01	24.68	3.30	27.63	28.38	
	C	Tetragonal tipo CoCr	6.30	20.47	3.20	22.59	47.44	
NiCoAlFeTi	A	BCC tipo Fe ordenada	23.34	24.23	16.53	24.03		11.87
	B	FCC tipo Al	7.29	23.02	2.45	65.26		1.99
	C	HCP??	1.20	1.14	1.84	1.26		94.55
NiCoAlFeTiCr	A	BCC tipo Fe ordenada	25.91	22.73	18.73	8.74	3.86	20.03
	B	Tetragonal tipo CoCr	4.97	13.25	1.02	33.51	45.98	1.26
	C	BCC2	17.86	17.97	12.51	19.45	20.85	11.35

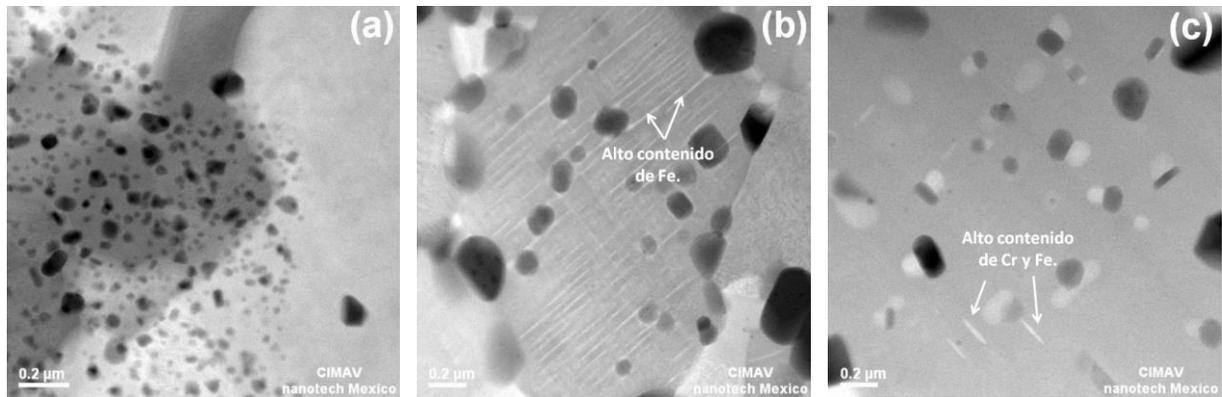


Figura 18. Imágenes de MET (modo STEM) mostrando la formación de precipitados nanocristalinos en las muestras sinterizadas: a) NiCoAlFeCr, b) NiCoAlFeTi y c) NiCoAlFeTiCr.

En las tres aleaciones del grupo II se observó la formación de nanopartículas oscuras de óxido de aluminio, las cuales están dispersas de manera no uniforme sobre la microestructura; además, en las aleaciones que contienen Ti presentan formación de laminillas delgadas de alto contenido de Fe (Fig. 18) y precipitados de elevada concentración de Ti (Figs. 18 y 19).

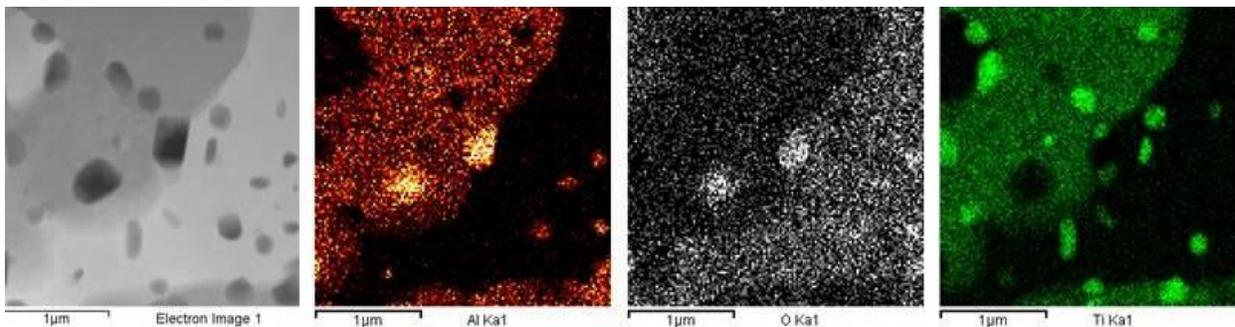


Fig. 19. Micrografía en MET de la aleación NiCoAlFeTiCr y mapeos MET/EDS mostrando la composición química de los precipitados formados.

Los patrones de difracción de rayos X de los productos sinterizados del grupo II revelan la presencia de fases cristalinas BCC y FCC, además de otras fases con diferente tipo de estructura (Fig. 20). De acuerdo a las mediciones de los parámetros de red (Tabla 8), la aleación NiCoAlFeCr tiene parámetros de red de 0.358 y 0.287 nm para las fases FCC y BCC, respectivamente. Previa investigación reportaron la misma aleación equiatómica, pero producida mediante fundición de

arco, la cual sólo posee una estructura BCC con parámetro de red de  $\approx 0.287$  nm [81, 86]. Contrario a la aleación  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  producida mediante fundición en horno de inducción y vaciado, con subsecuente tratamiento de envejecido a  $900$  °C, la cual exhibe una fase ordenada del tipo B2 precipitada sobre una matriz FCC [78]. Además de las dos fases mencionadas FCC y BCC, esta aleación estudiada presenta un grupo de picos de difracción que corresponden a una fase tetragonal del tipo  $\sigma$ -CoCr, como la reportada en este trabajo para la aleación NiCoAlFeCuCrTi.

La fase FCC de la aleación NiCoAlFeTi tiene un parámetro de red de  $0.431$  nm, mientras que la fase BCC, la cual presenta reflexiones que corresponden con una fase ordenada, tiene un parámetro de red de  $0.290$  nm, similar a la fase BCC ordenada de la aleación NiCoAlFeCuCrTi, que se mencionó anteriormente. La pequeña diferencia en el parámetro de red puede ser atribuida a la composición y variación en radios atómicos.

La aleación NiCoAlFeTiCr posee dos estructuras de fase BCC, una de ellas ordenada, cuyos parámetros de red son similares a de las fases BCC observadas en la aleación NiCoAlFeCuCrTi. También exhibe la presencia de una fase del tipo  $\sigma$ -CoCr, como las aleaciones NiCoAlFeCr y NiCoAlFeCuCrTi.

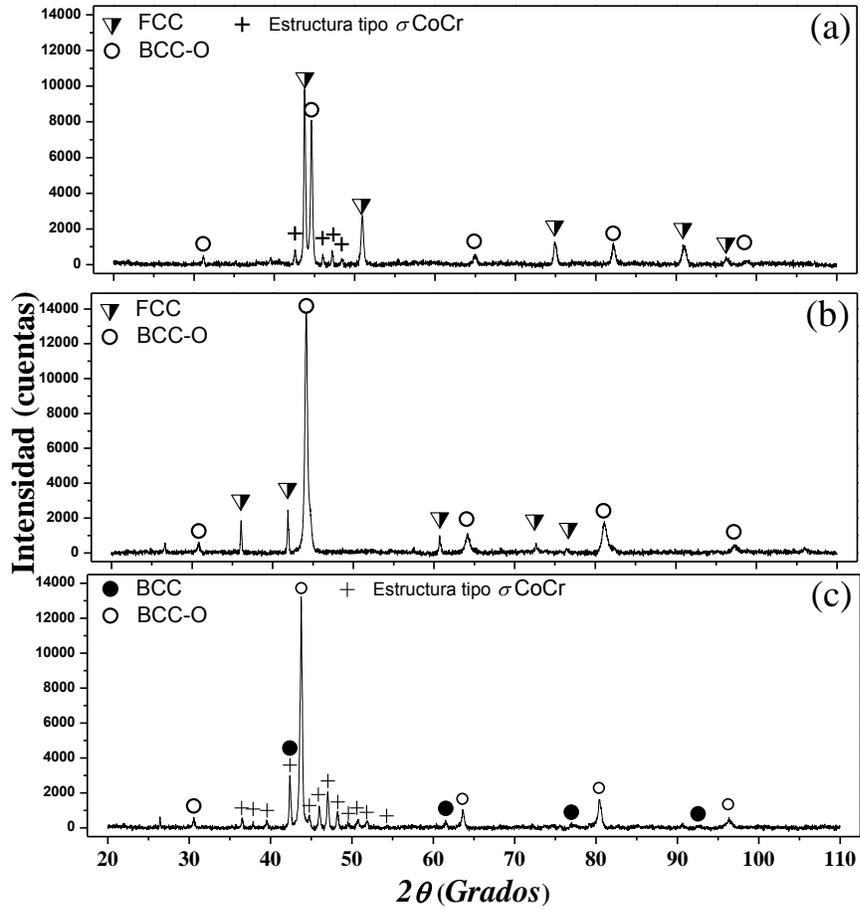


Figura 20. Patrones de difracción de las aleaciones sinterizadas: a) NiCoAlFeCr, b) NiCoAlFeTi y c) NiCoAlFeTiCr.

Tabla 8  
Características estructurales de muestras sinterizadas del grupo II, a partir de los patrones de DRX.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Parámetro de red (nm)</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>	<i>Deformación de red (%)</i>
NiCoAlFeCr	BCC-O	0.287	78.1	0.197
	FCC	0.358	107.0	0.163
NiCoAlFeTi	BCC-O	0.290	35.7	0.350
	FCC	0.431	425.3	0.075
NiCoAlFeTiCr	BCC	0.301	64.6	0.235
	BCC-O	0.292	39.8	0.325

#### 4.4.3 Aleaciones del grupo III: NiCoAlFeMo y NiCoAlFeCrMo.

La adición de distintos elementos en los sistemas multicomponentes provoca la formación de microestructuras diversas. Imágenes de MEB de las microestructuras representativas de las muestras que contienen Mo se presentan en la Fig. 21. Imágenes de MET se presentan en la Fig. 22. En ellas están indicadas las fases a las que hace referencia la Tabla 9.

En la aleación NiCoAlFeMo se observó una fase oscura (A) (Figs. 21a y 22a), la cual tiene un alto contenido de Ni y Al, mientras que el contenido de Co y Fe se encuentran cerca de la concentración nominal, en esta fase la presencia de Mo es menor al 1 % at. en esta fase. La fase B es preferentemente formada por Co y Fe, con medio contenido de Ni y baja concentración de Al y Mo. La fase brillante (C) tiene la mayor concentración de Mo (~ 45 % at.), el Co y Fe están cerca a la composición nominal, mientras que el Ni y Al se encuentran en concentraciones menores al 10 % at.

La aleación NiCoAlFeMoCr presenta 4 fases (identificadas por las letras A, B, C, D). La fase A presenta un contenido alto de Ni y Al, contenido medio de Co y Fe, y bajas concentraciones de Cr y Mo (< 3 % at.). La fase B tiene contenido alto de Fe, Co y Ni, Cr en menor porcentaje, el Al se encuentra en porcentaje menor al 8 %, mientras que tiene un contenido bajo de Mo (< 4 % at.). Dos fases claras tienen alto porcentaje de Mo; la fase identificada como C tiene un contenido de Mo mayor al 40 % at., contenido medio de Cr, Co y Fe, y contenidos bajos de Ni y Al. La fase D, que también tiene contenido alto de Mo (~ 28 % at.), tiene concentraciones de Cr, Fe y Co cercanas a la composiciones equiatómica, mientras que Ni y Al se encuentran en porcentajes menores al 6 % at.

Durante el proceso de sinterización hubo un apreciable crecimiento de grano, sin embargo, mediante las observaciones en MET se puede observar que el tamaño de grano es del orden sub-micrométrico, además existe la presencia de precipitados nanométricos de óxido de aluminio a lo largo de toda la microestructura (Fig. 22).

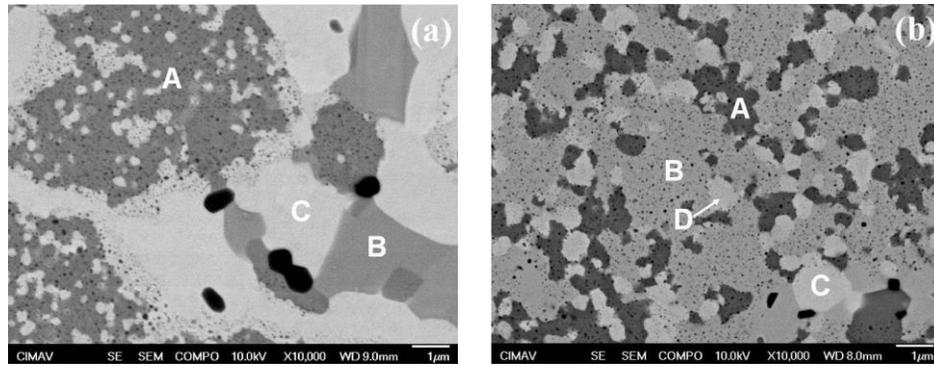


Figura 21. Microestructura observada en los productos sinterizados: (a) NiCoAlFeMo y (b) NiCoAlFeMoCr. Temperatura de sinterización 1200 °C, tiempo de sinterización 3 h.

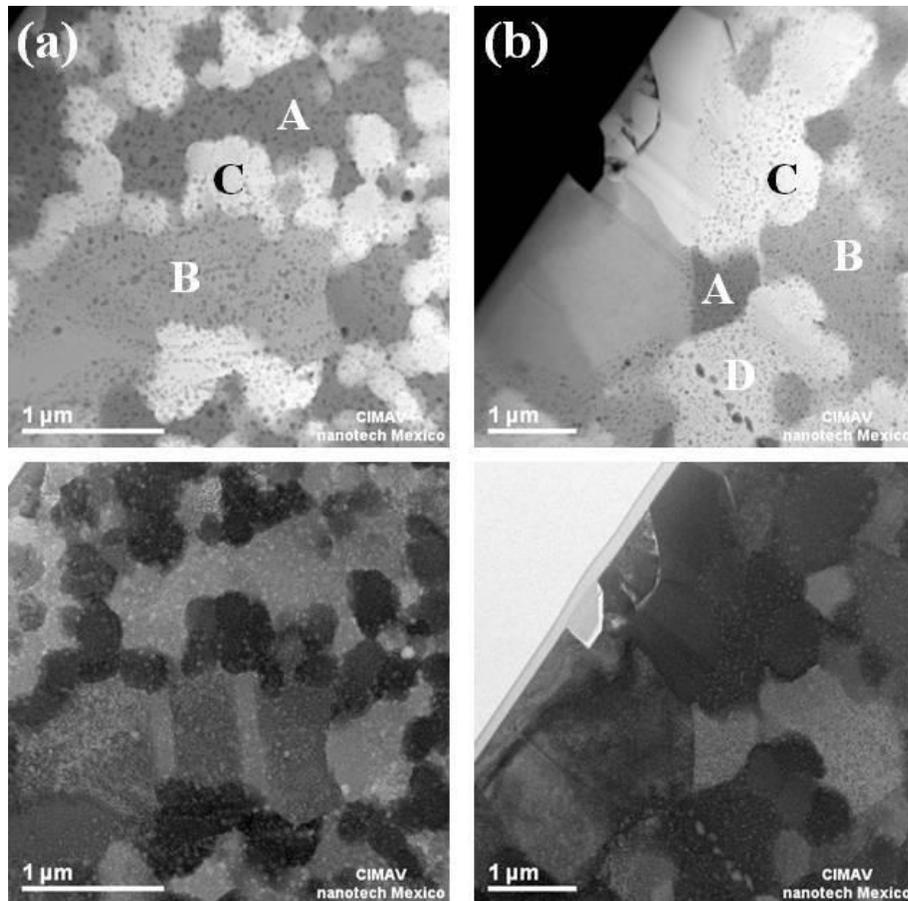


Figura 22. Micrografías de MET (modo STEM) de la microestructura representativa de las muestras sinterizadas: a) NiCoAlFeMo y b) NiCoAlFeMoCr. En la parte superior imágenes en contraste Z, en la parte inferior, en campo oscuro.

Tabla 9

Composición química de las soluciones sólidas formadas en las aleaciones sinterizadas del grupo III, de acuerdo a análisis MET/EDS.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Estructura</i>	<i>% at.</i>					
			<i>Ni</i>	<i>Co</i>	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Mo</i>	<i>Cr</i>
NiCoAlFeMo	A	BCC tipo Fe	34.94	19.39	27.10	18.18	0.39	
	B	FCC tipo Ni	24.34	28.35	7.02	34.55	5.74	
	C	Tetragonal tipo CoMo	8.58	19.71	6.82	18.46	46.42	
NiCoAlFeMoCr	A	BCC tipo Fe	38.44	14.00	33.22	11.43	0.47	2.45
	B	FCC tipo Ni	20.47	23.27	7.64	27.11	3.81	17.70
	C	Tetragonal tipo CoMo	7.74	13.68	5.50	11.76	44.08	17.24
	D	Tetragonal tipo CrFeMo	6.00	18.84	5.49	19.23	28.63	21.81

Los patrones de difracción de las muestras sinterizadas muestran la presencia de fases del tipo FCC y BCC, además de otras fases con estructura distinta (Fig. 23).

La aleación NiCoAlFeMo está compuesta de una fase FCC (del tipo Ni,  $a_{\text{Ni FCC}} = 0.352$  nm) y una fase BCC (del tipo Fe,  $a_{\text{Fe BCC}} = 0.286$  nm); poseen parámetros de red de 0.360 y 0.287 nm, respectivamente (Tabla 9). Además, se presentan otros grupos de picos que fueron identificados como fases similares a las fases  $\sigma$ -CoMo (tetragonal) y  $\mu$ -CoMo (rombohedral), de acuerdo a las tarjetas ICSD 102541 y 102544, respectivamente [95, 96]. Fases similares han sido reportadas previamente para sistemas multicomponentes que contienen Mo, después de haber sido tratadas térmicamente [97, 98].

De acuerdo a los patrones de DRX, al agregar Cr (Fig. 23b) se mantiene la presencia de una fase BCC y en menor grado se aprecian los picos de una fase FCC, ambas con parámetros de red similar a la aleación sin Cr. Los picos de una fase del tipo  $\sigma$ -CoMo también son observados. Hay un grupo de picos que fueron identificados como una fase del tipo  $\sigma$ -CrFeMo (tetragonal), de acuerdo a la tarjeta ICDD 00-009-0050.

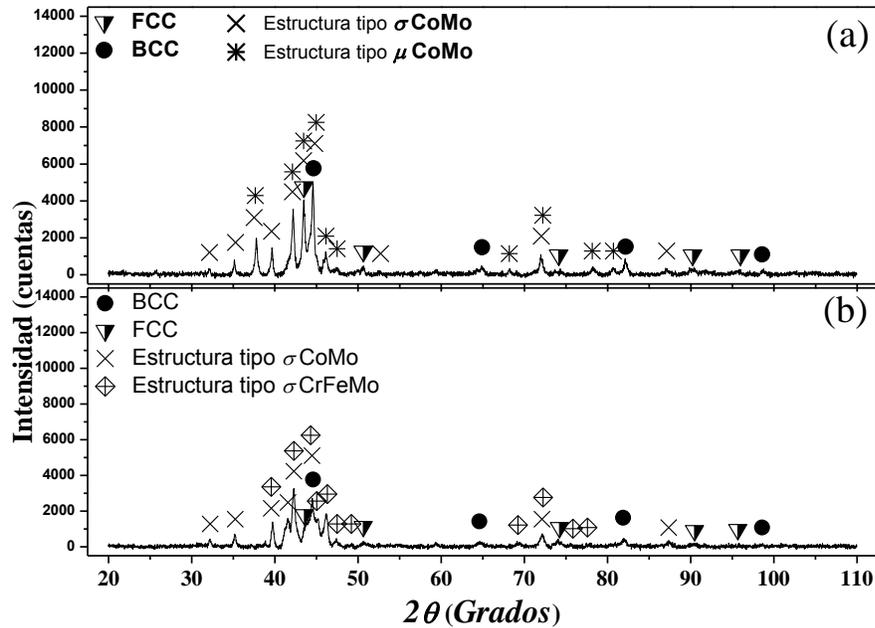


Figura 23. Patrones de difracción de las aleaciones sinterizadas: a) NiCoAlFeMo y b) NiCoAlFeMoCr.

Tabla 10

Características estructurales de muestras sinterizadas del grupo III, a partir de los patrones de DRX.

<i>Aleación</i>	<i>Fase</i>	<i>Parámetro de red (nm)</i>	<i>Tamaño de cristal (nm)</i>	<i>Microtensiones (%)</i>
NiCoAlFeMo	BCC	0.287	40.9	0.312
	FCC	0.360	47.5	0.287
NiCoAlFeMoCr	BCC	0.287	23.5	0.485
	FCC	0.359	--	--

-- No se pudo calcular midiendo el ancho de pico.

#### 4.5 Microdureza de las muestras sinterizadas.

La prueba de dureza es una de las principales técnicas no destructivas usadas para determinar las propiedades mecánicas de muestras consolidadas. Los especímenes sinterizados fueron examinados mediante la prueba de microdureza Vickers, la cual es una de las técnicas más simples y fáciles para determinar la tendencia de las propiedades mecánicas de las aleaciones de estudio en relación a la composición química. De acuerdo a los resultados obtenidos de los valores promedio de microdureza Vickers, de las ocho aleaciones evaluadas, la aleación con mayor dureza

es la NiCoAlFeMoCr ( $980 \pm 83$  HV), seguida de la aleación NiCoAlFeMo ( $915 \pm 71$  HV). Los resultados del ensayo de microdureza se presentan gráficamente en la Fig. 24.

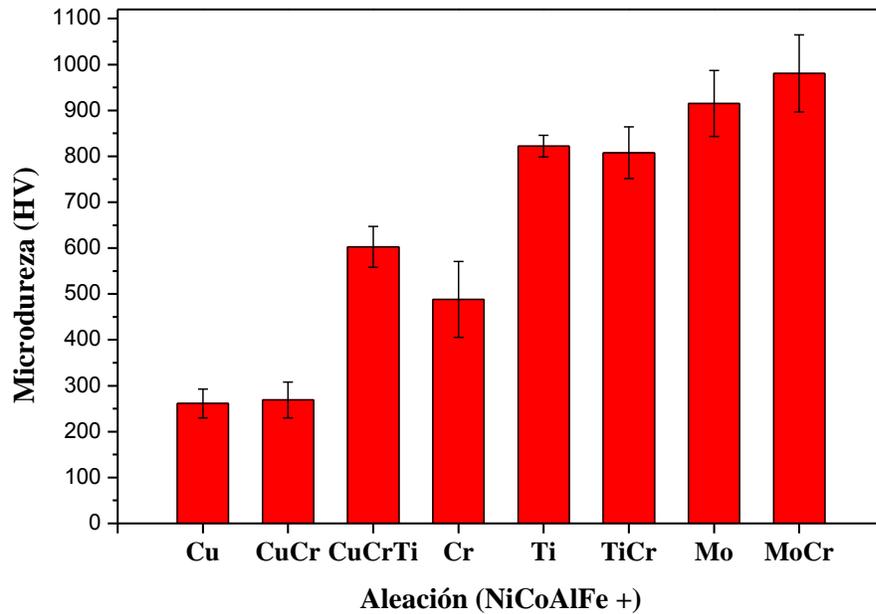


Figura 24. Microdureza Vickers de las muestras sinterizadas.

Las aleaciones que contienen Cu son las que exhiben las menores durezas. Por las condiciones de la prueba y del tamaño de las indentaciones se pudo conocer que para cada una de las tres aleaciones que contienen Cu, los valores más bajos de HV corresponden a las fases de alto contenido de Cu. Zhou *et al.* [6] reportaron que para una aleación  $\text{Cu}_x\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ , la adición de Cu disminuye ligeramente las propiedades mecánicas de la aleación, pero favorece en gran medida la ductilidad.

Para una aleación AlCoCrCuFeNi producida mediante fundición por arco se reportó un valor de microdureza alrededor de 400 HV [88]. Chen *et al.* [32] reportaron que al aumentar el contenido de Ti en una aleación  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}_x$  producida por fundición de arco, se incrementó la dureza, obteniendo un valor de 650 HV para la aleación  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}$ . Kao *et al.* [86] reportaron una dureza de  $484.0 \pm 26$  HV para una aleación AlCoCrFeNi producida por fundición por arco en vacío. Chuang *et al.* [9] investigaron aleaciones producidas por fundición por arco,

$\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$  y  $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}$ , las cuales exhibieron durezas de  $487 \pm 5$  y  $717 \pm 13$ , respectivamente. Haciendo una comparación entre aleaciones producidas por vía líquida, de composición química similar a las de estudio, se puede apreciar que en la mayoría de los casos los valores de dureza son superados por las aleaciones de colada.

Por otra parte, Fu *et al.* [60] reportaron una aleación nanocristalina  $\text{Co}_{0.5}\text{FeNiCrTi}_{0.5}$  producida por AM y sinterización por plasma (SPS, por sus siglas en inglés) con un valor de dureza de  $\sim 860$  HV. Esta aleación es ligeramente más dura que la aleación  $\text{NiCoAlFeTi}$  de este estudio. Resulta importante enfatizar que aleaciones consolidadas mediante sinterización convencional (como las de este estudio) siempre presentarán menores propiedades mecánicas que aquellas sinterizadas mediante la técnica de SPS, debido a los pequeños tamaños de cristal obtenidos mediante SPS, que a su vez se debe a las altas velocidades de calentamiento, a las rápidas velocidades de enfriamiento y a la baja densidad de poros.

En lo que respecta a aleaciones multicomponentes que contengan Mo, existen pocas investigaciones. Shun *et al.* [40] investigaron aleaciones  $\text{CoCrFeNiMo}_x$  ( $x = 0, 0.3, 0.5, \text{ y } 0.85$ , en radio molar) por vía líquida y encontraron que la dureza se incrementa con el contenido de Mo de 135 a 420 HV. Por otra parte, la dureza de 400 HV de la aleación  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$  ha sido reportada y discutida [71, 99]. Incluso para aleaciones obtenidas por fundición  $\text{MoTiVFeNiZr}$ ,  $\text{MoTiVFeNiZrCo}$  y  $\text{MoTiVFeNiZrCoCr}$  se reportaron durezas de 740, 760 y 850 HV, respectivamente [1]. La ruta de procesamiento es diferente y si se considera la desventaja del grado de porosidad del sinterizado convencional, se puede justificar que se alcancen valores de dureza menores para las aleaciones de estudio en comparación con las producidas por vía líquida. Sin embargo, es evidente que la dureza de aleaciones con Mo reportadas con anterioridad son menores a los de las aleaciones que contienen Mo de este estudio. Las estructuras nanocristalinas obtenidas mediante el proceso de aleado mecánico, que permanecen en escala nanométrica aun después del proceso de sinterización, tienen un efecto importante sobre los valores de dureza obtenidos.

Para una mejor comprensión de la influencia de la composición química y microestructura sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones estudiadas, los resultados de microdureza Vickers de

la Tabla 11 se presentan en forma ascendente, así como la estructura de las fases de las que están compuestas, identificadas previamente mediante DRX y microscopía electrónica.

Tabla 11

Microdureza Vickers de las aleaciones sinterizadas en relación con las soluciones sólidas formadas.

<b>Aleación</b>	<b>Estructura de las fases de soluciones sólidas formadas</b>	<b>HV</b>	<b>Desv. Est.</b>
NiCoAlFeCu	BCC1 + (FCC1 + FCC2)	261.4	31.4
NiCoAlFeCuCr	BCC1 + (FCC1 + FCC2) + BCC (rica en Cr)	269.0	39.0
NiCoAlFeCr	BCC1-O + FCC2 + Tetragonal1	488.0	82.9
NiCoAlFeCuCrTi	BCC1-O + BCC2 + (FCC1 + FCC2) + Tetragonal1	602.7	44.5
NiCoAlFeTiCr	BCC1-O + BCC2 + Tetragonal1	807.6	56.3
NiCoAlFeTi	BCC1-O + FCC3 + HCP?? (rica en Ti)	822.1	23.4
NiCoAlFeMo	BCC1 + FCC2 + Tetragonal2	915.2	71.8
NiCoAlFeMoCr	BCC1 + FCC2 + Tetragonal2 + Tetragonal3	980.6	83.8

La fase BCC1 es una fase con parámetro de red cercano a la del Fe puro, posee un contenido alto de Ni, Al y Co, y está presente en todas las aleaciones de estudio; aparece como una fase ordenada en las tres aleaciones que contienen Ti y en la NiCoAlFeCr. La fase FCC1 es del tipo Cu y sólo se presenta en las tres aleaciones que contienen Cu, mientras que la fase FCC2 es del tipo Ni. La aleación NiCoAlFeTi es la única que exhibe la formación de una fase FCC con parámetro de red cercano al del Al puro, identificada en la Tabla 11 como FCC3. La fase Tetragonal1 es del tipo  $\sigma$ -CoCr. La fase BCC2 se presenta en las dos aleaciones que contienen Cr y Ti (NiCoAlFeCuCrTi y NiCoAlFeTiCr), tiene un parámetro de red alrededor de 0.300 nm. Las dos aleaciones con Mo exhiben la presencia de una fase identificada como Tetragonal2, la cual es del tipo  $\sigma$ -CoMo. La fase identificada como Tetragonal3 es del tipo  $\sigma$ -CrFeMo, sólo se presenta en la aleación NiCoAlFeMoCr, que es la aleación con mayor dureza.

Por lo menos una fase del tipo BCC es observada en todas las aleaciones, pero no así las del tipo FCC, las aleaciones NiCoAlFeTiCr y NiCoAlFeMoCr no presentan fases FCC. Aunque es sabido que el Al es formador de fase tipo BCC, la cual favorece las propiedades mecánicas en sistemas multicomponentes, y que fases del tipo FCC promueven la ductilidad, resulta de interés observar que la tendencia en el aumento de dureza también se ve influenciada por la formación de soluciones sólidas del tipo Tetragonal (Tabla 11).

En la Tabla 11 también se presentan las desviaciones estándar de las mediciones de microdureza. La variación en los resultados de un ensayo de microdureza está directamente relacionada con la microestructura del material. Es sabido que los polvos aleados mecánicamente son severamente deformados durante dicho proceso y no son propensos a ser extensamente deformados durante la compactación en frío, provocando un elevado grado de porosidad en la microestructura obtenida aun después del proceso de sinterización. Se ha reportado que elevados valores de densidad (cerca de los valores de la densidad teórica) no pueden ser obtenidos en productos consolidados a partir de polvos nanocristalinos sin un marcado incremento del tamaño de cristal (a escala micrométrica), lo cual resultará consecuentemente en la pérdida de las inigualables propiedades de los materiales nanocristalinos [53].

La microdureza es una propiedad mecánica que no sólo es sensible a la composición química del material sino también al tamaño y distribución de las fases presentes [100]. Aun cuando las aleaciones de este estudio presentan microestructura multifase, al haber sido procesadas mediante aleado mecánico, las fases formadas presentan una distribución homogénea en todo el material, típicas del efecto de la descomposición espinodal, y superan a la alcanzada por vía líquida. Es posible suponer que el elevado grado de porosidad y la microestructura multifase con distintas estructuras cristalinas son los dos principales efectos responsables de las relativas elevadas desviaciones estándar de los resultados del ensayo de microdureza.

Por ello se decidió realizar ensayos de nanoindentación, con el fin de conocer las propiedades de dureza y módulo de elasticidad reducido de cada una de las fases presentes en las aleaciones y poder determinar la(s) fase(s) que promueven el mayor endurecimiento de los sistemas

multicomponentes evaluados, en relación a la composición química y estructura cristalina, ya que a la fecha este tipo de estudios no ha sido reportado para sistemas multicomponentes.

#### 4.6 *Nanoindentación de las muestras sinterizadas.*

La indentación de baja carga, o nanoindentación, es una técnica muy versátil que permite medir las propiedades mecánicas a pequeña escala (micro y submicrométrica) [101]. Hoy en día, esta técnica es utilizada extensamente para caracterizar mecánicamente materiales de pequeño volumen.

A través de microscopía de fuerza atómica (MFA), y una adecuada preparación de la muestra, es posible obtener imágenes de la microestructura de un material, con una alta resolución. Para una mejor información sobre el comportamiento mecánico de los materiales con una microestructura formada por fases que se encuentran alrededor o por debajo de la escala micrométrica, el conocimiento de las propiedades mecánicas locales puede ser llevado a cabo, y representa un gran avance en el entendimiento y predicción de sus propiedades [102].

Para muestras que resultan difíciles en cuanto a maquinar especímenes para ensayos de propiedades mecánicas, como es el caso del ensayo de tensión, resulta conveniente el empleo simultáneo de las técnicas de MFA y nanoindentación, para obtener simultáneamente resultados de dureza y módulo de elasticidad reducido a la par.

Mediante la técnica de nanoindentación fue posible evaluar mecánicamente las fases de cada aleación, de manera individual. Los valores se reportan en la Tabla 12.

Tabla 12

Resultados de nanoindentación en relación a las fases de cada aleación (conversión aproximada entre GPa y HV).

Aleación	Fase	Tipo de Estructura	Microdureza (HV)	Nanodureza		Er (GPa)
				(HV)	(GPa)	
NiCoAlFeCu	A	SS FCC (tipo Ni) + Precip. FCC	261	501	4.92	158
	B	SS BCC (tipo Fe)		751	7.37	175
NiCoAlFeCuCr	A	SS FCC (tipo Ni) + Precip. FCC	269	590	5.79	187
	B	SS BCC (tipo Fe)		833	8.17	173
	C	SS BCC (rica en Cr)		2102	20.61	265
NiCoAlFeCuCrTi	A	SS FCC (tipo Ni) + Precip. FCC	603	889	8.72	337
	B	SS BCC (tipo Fe) ordenada		1759	17.25	356
	C	SS Tetragonal (tipo CoCr)		1680	16.48	244
	D	SS FCC (tipo Cu)		707	6.94	260
NiCoAlFeCr	A	SS BCC (tipo Fe) ordenada	488	772	7.58	194
	B	SS FCC (tipo Ni)		570	5.59	209
	C	SS Tetragonal (tipo CoCr)		975	9.57	210
NiCoAlFeTi	A	SS BCC (tipo Fe) ordenada	822	902	8.85	226
	B	SS FCC (rica en Al)*		–	–	–
	C	SS HCP?? (rica en Ti)		1200	11.77	252
NiCoAlFeTiCr	A	SS BCC (tipo Fe) ordenada	808	1092	10.71	197
	B	SS Tetragonal (tipo CoCr)		1524	14.95	222
	C	SS BCC		609	5.98	211
NiCoAlFeMo	A	SS BCC (tipo Fe)	915	1133	11.11	244
	B	SS FCC (tipo Ni)		717	7.04	189
	C	SS Tetragonal (tipo CoMo)		1569	15.39	273
NiCoAlFeMoCr	A	SS BCC (tipo Fe)	981	1436	14.08	210
	B	SS FCC (tipo Ni)		876	8.59	169
	C	SS Tetragonal (tipo CoMo)		1697	16.64	220
	D	SS Tetragonal (tipo CrFeMo)		1573	15.43	225

\*Fase que no pudo ser caracterizada mecánicamente.

Cabe mencionar que la identificación de las propiedades mecánicas de las fases individuales se llevo a cabo apoyándose en técnicas de microscopía, comparando imágenes de fuerza atómica

(MFA), de la impresión de las huellas del nanoindentador, contra imágenes de MEB obtenidas con electrones secundarios, en donde las fases ya habían sido previamente identificadas. Para la aleación NiCoAlFeTi, cuya microestructura consta de tres fases, no fue posible diferenciar e indentar la fase identificada como B (FCC), no sólo por su tamaño, sino también porque morfológicamente es indistinguible con la fase C (precipitados de alto contenido de Ti). En la Fig. 25 se presenta un ejemplo de la comparación de imágenes en MFA de un par de muestras indentadas (nanoindentación), con respecto a imágenes de MEB con electrones secundarios.

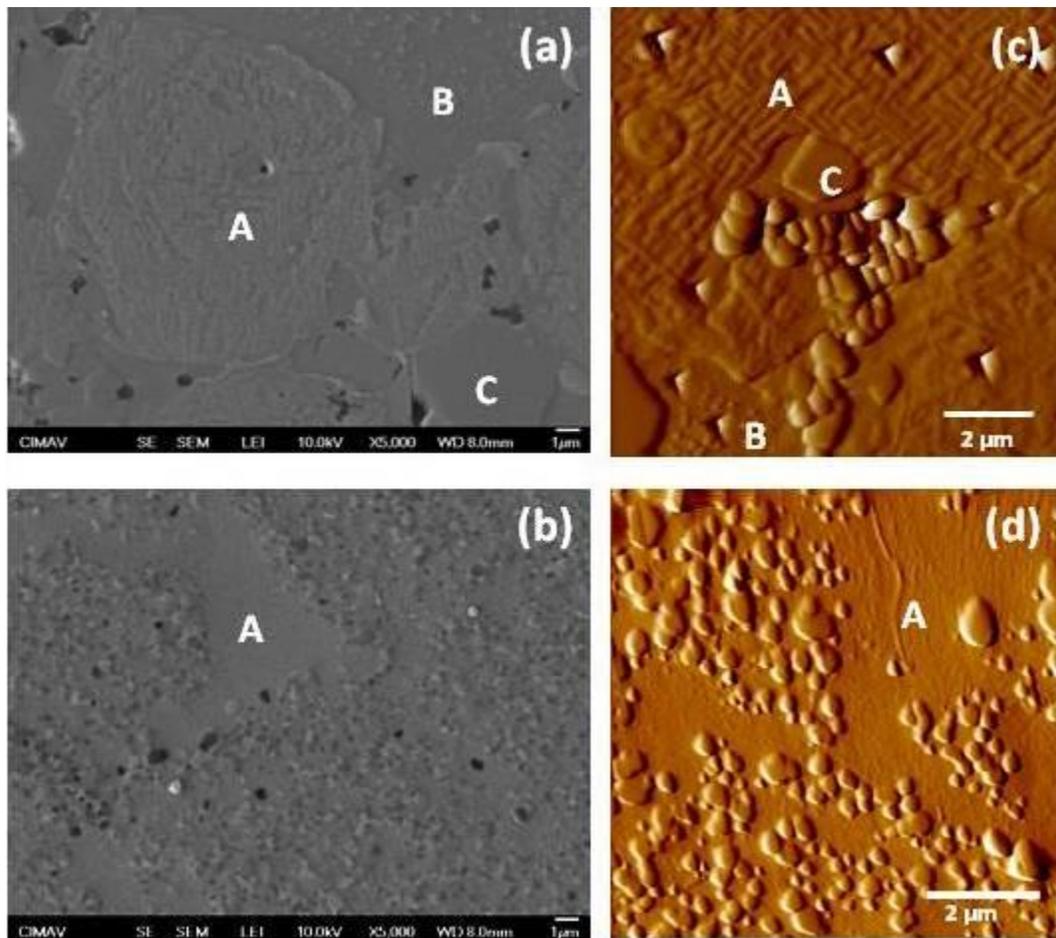


Figura 25. Morfología de las aleaciones: a) NiCoAlFeCuCr y b) NiCoAlFeTi. Comparación de imágenes de MEB con electrones secundarios (a y b), contra imágenes de MFA (c y d), que sirvieron para la identificación de las nanoindentaciones.

Todas las aleaciones exhiben la presencia de una fase BCC tipo Fe, con parámetro de red similar reportado en investigaciones anteriores, cuya formación se ha relacionado con la adición de Al. Resulta de interés observar el comportamiento mecánico de esta fase BCC en relación a la composición química (Tabla 13).

De acuerdo a la composición química, los constituyentes principales de las fases BCC tipo Fe son los elementos utilizados como base: Ni, Co, Al y Fe. Respecto al Mo, este elemento no tiene influencia sobre la formación de esta fase, se detectó que se encuentra en porcentajes menores al 0.5 % at. Sin embargo, se sabe que el tamaño de cristal de las aleaciones que contienen Mo es menor, y que la proporción de nanoprecipitados de óxido de aluminio tiene gran influencia sobre las propiedades mecánicas de las aleaciones. Se puede suponer que el Mo no promueve el endurecimiento de esta fase por el mecanismo de endurecimiento por solución sólida, pero la beneficia indirectamente con la formación de nanoprecipitados. El Cu y Cr se encuentran en cantidades bajas en esta fase. En las tres aleaciones que contienen uno de ellos o ambos (NiCoAlFeCu, NiCoAlFeCr y NiCoAlFeCuCr), la fase BCC tiene los menores valores de dureza, en relación con el resto de las aleaciones estudiadas.

Tabla 13  
Composición química de la fase BCC tipo Fe, en relación a sus propiedades nanomecánicas.

<b>Aleación</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ti</b>	<b>Mo</b>	<b>H</b>	<b>Er</b>
<b>NiCoAlFe</b>	<b>% atómico</b>								<b>(GPa)</b>	
+ Cu	26.88	28.54	11.83	28.21	4.54	–	–	–	7.37	175
+ Cr	38.46	19.02	26.01	13.12	–	3.39	–	–	7.58	194
+ CuCr	33.25	19.46	25.53	12.33	6.59	2.83	–	–	8.17	173
+ Ti	23.34	24.23	16.53	24.03	–	–	11.87	–	8.85	226
+ TiCr	25.91	22.73	18.73	8.74	–	3.86	20.03	–	10.71	197
+ Mo	34.94	19.39	27.1	18.18	–	–	–	0.39	11.11	244
+ MoCr	38.44	14.00	33.22	11.43	–	2.45	–	0.47	14.08	210
+ CuCrTi	24.64	23.71	15.73	6.99	4.33	3.27	21.34	–	17.25	356

La sola adición de Ti no tiene influencia significativa sobre la dureza, pero beneficia el aumento del módulo de elasticidad reducido  $E_r$ ; sin embargo, al agregar Cr, se observa un incremento significativo de la dureza. La aleación en la que la fase BCC en mención adquiere las mejores propiedades mecánicas es la que contiene Cu, Cr y Ti, en la cual, el contenido de Ti es por encima del 21 %. Aunque efectivamente se observa que el contenido local de Al en la fase BCC favorece las propiedades mecánicas de la misma, el Ti también está promoviendo su formación y endurecimiento. De acuerdo a las entalpías de formación de los sistemas pares atómicos (Tabla 14), el Ti tiene gran afinidad con Ni, Al y Co, lo que permite la alta solubilidad del Ti en esta fase.

Tabla 14.  
Entalpías de mezcla de los posibles pares atómicos de los elementos (KJ/mol) [103].

	Al	Co	Cu	Cr	Fe	Ni	Mo	Ti
Al	0	-19	-1	-10	-11	-22	-5	-30
Co		0	6	-4	-1	0	-5	-28
Cu			0	12	13	4	19	-9
Cr				0	-1	-7	0	-7
Fe					0	-2	-2	-17
Ni						0	-7	-35
Mo							0	-4
Ti								0

## 5. Discusión.

### 5.1 Efecto del aleado mecánico.

En la metalurgia de polvos se parte de materia prima en forma de polvo que debe ser consolidada para obtener productos densos que puedan ser analizados y potencialmente aplicados. El aleado mecánico se ha establecido como una ruta de procesamiento en estado sólido con la que fácilmente se pueden procesar materiales nanocristalinos. Sin embargo, se deben encontrar condiciones de compactación y sinterización óptimas con las que no se genere un excesivo crecimiento de grano, así el material permanecerá en escala nanocristalina y sus propiedades serán superiores.

En varias investigaciones se ha reportado el efecto de los tratamientos térmicos a elevadas temperaturas en el desempeño mecánico de los SM. Por ejemplo, se reportó el incremento en la dureza una aleación  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNiC}_{0.1}$  preparada por fundición y posterior tratamiento de envejecimiento a  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el endurecimiento se atribuyó a la precipitación de un carburo fino y de una fase Ni-Al, pero con el aumento de temperatura (hasta  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), la dureza disminuyó [20]. Los efectos considerados como los responsables del endurecimiento en los SM tratados térmicamente, son la precipitación de segundas fases con estructuras finas e incluso nanométricas, el endurecimiento por solución sólida y la difusión lenta de los SM por el movimiento masivo de distintos átomos [104].

En algunos casos, el empleo de un tratamiento térmico a elevada temperatura no surte el mismo efecto, Zhang et al. [15] reportaron el aumento de la ductilidad de una aleación  $\text{CoCrFeNiCuAl}$ , pero la dureza disminuyó debido a la presencia dominante de fase FCC, sin la formación de precipitados.

La formación o precipitación de fases nanocristalinas en SM producidos por vía líquida y subsecuente tratamiento térmico, son considerados factores importantes de un desempeño mecánico superior. Fases nanocristalinas han sido observadas en las aleaciones de este estudio,

surgidas a partir del procesamiento mediante aleado mecánico sin la necesidad de emplear tratamientos térmicos posteriores. El aleado mecánico propició la formación de fases nanocristalinas, y algunas fases formadas permanecieron en escala nanométrica incluso después del proceso de sinterización convencional a alta temperatura.

La microestructura de los polvos cristalinos influye significativamente en el comportamiento de los polvos durante la compactación y la sinterización, y en las propiedades del producto final. Los tamaños de cristal finos son deseables, ya que mejoran las propiedades mecánicas y la sinterabilidad. Los polvos elementales iniciales son polvos microcristalinos, después del proceso de aleado mecánico tuvieron una transformación a polvos nanocristalinos (Tabla 4) y posterior al proceso de sinterización se formaron y/o precipitaron fases finas y en escala nanométrica.

El Mo es un elemento de elevado punto de fusión. Las diferencias tan grandes entre la temperatura de fusión del Mo en comparación con los otros elementos empleados en este estudio, trae complicaciones para procesarse por vía líquida, la cual es la de mayor uso para la fabricación de SM. Mediante AM se facilita la síntesis de aleaciones con elementos de tan elevado punto de fusión como el Mo [105]. Por otra parte, el tamaño de cristal puede depender del tamaño de partícula [92]. En la Fig. 2 se aprecia que del grupo de polvos iniciales, el Mo es el que posee el menor tamaño de partícula. Después del aleado mecánico, las laminillas típicas de una microestructura de polvos metálicos aleados mecánicamente (Fig. 11) de las aleaciones que contienen Mo, son las que tienen menor espaciamiento interlaminar. En las muestras consolidadas, las aleaciones con Mo poseen tamaños de cristal ultrafinos y presentan formación de precipitados nanocristalinos. El AM no sólo fue útil para la formación de soluciones sólidas en composiciones que contienen Mo, sino que además dio paso a la formación de nanofases; ambos factores influyen en el endurecimiento de estas aleaciones.

## *5.2 Formación de fases en productos sinterizados.*

La evidencia experimental sugiere que además del efecto de la entropía, existen otros factores que controlan la formación de fases en los SM. En términos de relevancia de la formación de

soluciones sólidas, existe en metalurgia un principio bien conocido, que tiene influencia sobre la formación de fases: las reglas de Hume-Rothery sobre la formación de soluciones sólidas binarias, en las que se establece que la alta solubilidad de un elemento en otro depende directamente de una baja diferencia de electronegatividad, radio atómico, estructura cristalina, valencia [106] y temperatura de fusión [107].

La preferencia por la formación de fases de alto contenido de Cu se debe a las entalpías de mezcla menos negativas del Cu con el resto de los elementos que componen las aleaciones (Tabla 14).

Aun cuando existen diferentes niveles de solubilidad de unos elementos en otros, la totalidad de las fases observadas del grupo de aleaciones estudiadas, están compuestas de todos los elementos aleantes, son soluciones sólidas y no compuestos intermetálicos. Uno de los mecanismos de endurecimiento de los SM es el endurecimiento por solución sólida [108]; los átomos de tamaño mayor, como el Ti, Al y Mo (0.146, 0.143 y 0.139 nm, respectivamente) actúan distorsionando la red. Además, elementos de elevado punto de fusión presentan menor difusión; los elevados puntos de fusión se relacionan con el aumento del módulo de elasticidad.

Por otra parte, se ha reportado que el Al promueve la formación de una fase BCC, la cual es responsable del aumento de las propiedades de aleaciones del tipo AlCoCuCrFeNi. En las aleaciones de estudio es evidente la formación de una fase BCC.

Además, la precipitación de fases nanocristalinas, también favorece el endurecimiento de estas aleaciones. Los mecanismos de endurecimiento mencionados contribuyen en la resistencia mecánica, plasticidad y dureza obtenida en estos materiales [88].

### *5.3 Efecto del Cu.*

Tong et al. (2005) reportaron haber obtenido una microestructura espinodal nanoespaciada en una aleación AlCoCrCuFeNi producida por vía líquida, a la cual le atribuyeron el incremento de dureza por el efecto de endurecimiento por nanocompuestos [88]. Sin embargo, en las aleaciones

con Cu de este estudio se pudo demostrar que las fases de alto contenido de Cu son las que presentan las propiedades mecánicas más pobres, incluso cuando exhiben una microestructura de red en la que el espaciamiento de precipitados es nanométrico.

Cualquier propiedad de los materiales nanocrystalinos puede ser expresada por una simple regla de mezclas:  $X = V_c X_c + V_{ic} X_{ic}$ , donde el subfijo  $c$  e  $ic$  se refieren a los componentes cristalinos e intercristalinos de un material nanocrystalino, y  $X$  y  $V$  denotan a la propiedad y a la fracción volumétrica de los respectivos componentes [53]. Es de esperarse que los nanoprecipitados en forma de placas de alto contenido de Cu endurezcan el material, y que por ello algunos autores hayan adjudicado este fenómeno como causal del endurecimiento. Sin embargo, en esta tesis de investigación se determinó, al evaluar localmente las fases nanoestructuradas de alto contenido de Cu, que fases de alto contenido de Cr o de Ti adquieren un mayor endurecimiento. Adicionalmente, es evidente que en los materiales con tamaños cristalinos del orden nanométrico, la fracción volumétrica de las fronteras de grano sea mucho mayor que las observadas en materiales con tamaño de grano o de fase del orden de las micras. Gran cantidad de áreas de fronteras de grano actúan como obstáculos para el movimiento de dislocaciones, endureciendo el material.

Las fases FCC con microestructura tipo red adquieren mayor dureza y el Er también aumenta, con el contenido de Cr y Ti en la matriz. El contenido de Cr se encuentra entre 18 y 22 % at., mientras que el Ti es ~ 2 % at. (Tabla 5). El efecto de endurecimiento por solución sólida es mayor que el efecto de endurecimiento por precipitación en las aleaciones que contienen Cu.

#### *5.4 Formación de soluciones sólidas del tipo tetragonal.*

Tsai *et al.* [46] reportaron que el endurecimiento de la aleación  $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$  se debe a que después de un recocido a 700 °C, la región dendrítica transforma de BCC a una estructura sigma Tetragonal del tipo CrFe. Aunque previamente se había reportado que el endurecimiento de este tipo de aleaciones se debía al efecto de precipitación [27, 109]. Mediante análisis por microscopía electrónica, y basándose en la literatura, algunos autores ya han aseverado que el endurecimiento

se debe a la formación de la fase tetragonal. En este estudio, de manera experimental y con pruebas de nanodureza concluyentes que evaluaron las propiedades locales de las fases, se puede reportar que efectivamente, para ciertas composiciones, la fase tetragonal promueve el mayor endurecimiento. Por otra parte, Tsai *et al.* [46] sugieren que su aleación de estudio, al presentar una fase tetragonal estable a alta temperatura, puede ser candidata para aplicaciones de elevada temperatura, pero donde se tengan exigencias de gran ductilidad.

Mediante las técnicas de DRX y MET se pudo determinar la presencia de fases de soluciones sólidas de alto contenido de Cr, Fe y Co, similares en parámetros de red, a la ya mencionada fase tetragonal tipo CoCr, para las aleaciones NiCoAlFeCr, NiCoAlFeTiCr y NiCoAlFeCuCrTi, y similar a la fase tipo CrFeMo para la solución sólida observada en la aleación NiCoAlFeMoCr. A partir de los diagramas de fases binarios [110], se sabe que el Cr (entre 54 y 66 % at.) forma una fase del tipo tetragonal con el Co ( $\sigma$ CoCr), mientras que con el Fe, en una composición entre 44.5 y 50 % at., forma de igual manera una fase del tipo tetragonal  $\sigma$ CrFe; ambas fases tetragonales poseen el mismo grupo espacial ( $P4_2/mnm$ ). Por otra parte, el diagrama de fases del sistema binario Cr-Mo se caracteriza por una solución continua de ambos elementos (BCC), en estado líquido y sólido, sin formación de compuestos intermediarios, a excepción de un gap de inmiscibilidad por debajo de  $\sim 880$  °C en estado sólido. Esto demuestra que el Cr, en composiciones cercanas a la equiatómica, tiene una buena solubilidad con Co, Fe y Mo, y en estos sistemas en específico, preferencia por la formación de SS del tipo tetragonal.

De acuerdo a los resultados de nanoindentación (Tabla 12), el módulo de elasticidad reducido de las fases con soluciones sólidas tetragonales de este estudio, no varían en gran medida con los valores de Er de las fases BCC tipo Fe (los exceden entre 7 y 12 %). Se puede considerar que estas aleaciones de estudio no son susceptibles a elevados grados de fragilización, aunque su dureza incrementa significativamente con la formación de estructuras tetragonales, que de acuerdo a los resultados de DRX son cercanas a fases del tipo intermetálico, pero que dentro del grupo de los sistemas multicomponentes aparecen como soluciones sólidas.

### 5.5 Efecto del Cr.

El efecto de Cu en los sistemas multicomponentes ha sido uno de los más estudiados. En menor medida se han publicado trabajos sobre la influencia de otros elementos como Ti, Mn, Zr, etc. Escasamente, el efecto de Cr sobre las propiedades microestructurales y mecánicas de los SM ha sido reportado. Chen *et al.* [35] reportaron que el Cr no tiene un efecto significativo sobre la dureza de una serie de aleaciones AlTiFeNiCuCr<sub>x</sub>. De acuerdo a los resultados de nanoindentación (Tabla 12), al analizar el grupo de aleaciones de estudio que contienen Cr, con su contraparte sin este elemento, se puede observar que la SS BCC tipo Fe, después de las SS tetragonales, son las que poseen mayor valor de dureza. Aunque el contenido de Cr en este tipo de fases BCC es bajo (< 4 % at.), las propiedades mecánicas se incrementan con la adición de Cr.

De acuerdo a los resultados de microdureza, el Cr tiene un efecto ligeramente significativo sobre el endurecimiento, excepto en la aleación que contiene Ti (Fig. 26). El Cr, en conjunto con Cu, forma una SS de alto contenido de Cr, la cual posee la mayor nanodureza medida (~ 20 GPa); sin embargo, esta fase es pequeña, y se encuentra en menor fracción volumétrica que las dos fases restantes que componen la aleación NiCoAlFeCuCr, por lo que el incremento en dureza es ligero. En la aleación que contiene Mo, éste favorece el endurecimiento, al formar una segunda SS de estructura tetragonal del tipo CrFeMo, en comparación con la aleación similar sin Cr.

Por otra parte, el efecto en combinación con el Ti es contrario, ya que no hay incremento en la microdureza; aunque la aleación NiCoAlFeTiCr exhibe también la formación de una fase Tetragonal del tipo CoCr, la microestructura de la aleación NiCoAlFeTi exhibe mayor presencia de precipitados de alto contenido de Ti, promoviendo un mayor endurecimiento (microdureza). El efecto principal del Cr en los sistemas estudiados es que se coloca como un promotor de soluciones sólidas del tipo tetragonal.

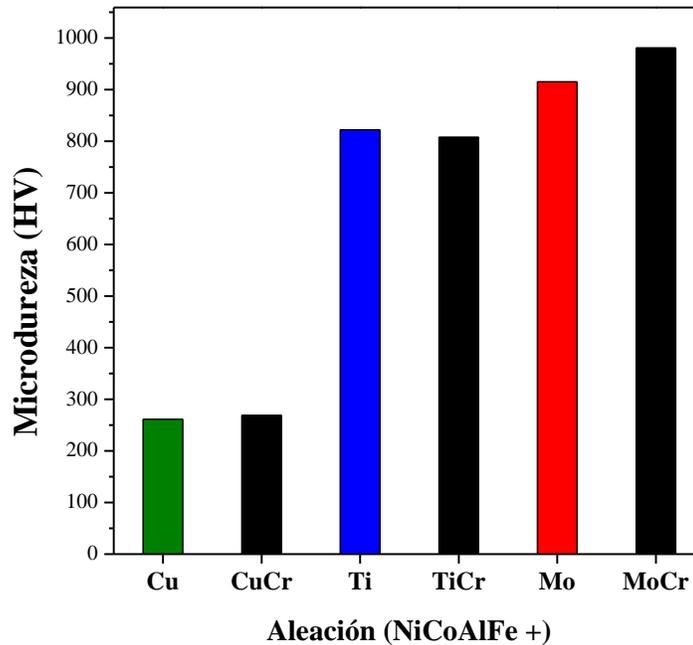


Figura 26. Microdureza en función de la adición de Cr.

Otra característica importante por mencionar del Cr es que mejora la plasticidad de los polvos molidos, permitiendo una mejor compactación y por ende una mejor sinterización. Este efecto también se puede apreciar en los resultados de Er, la fase BCC del tipo Fe de las aleaciones con y sin Cr, no tienen una diferencia significativa: el Er no aumentó con el contenido de Cr y la fase no se vuelve más rígida; las soluciones sólidas tetragonales tampoco incrementan en gran medida su Er, en comparación con las SS BCC.

### 5.6 Efecto del Co.

El Co como materia prima es un elemento costoso, en relación con otros metales empleados en metalurgia. Ha sido uno de los elementos ampliamente utilizados en los sistemas multicomponentes. Sin embargo, por su elevado costo, algunos autores han decidido investigar el efecto de la cantidad de Co adicionado a los SM con el fin de optimizar su uso en cuanto a la mejora de propiedades mecánicas, sin sacrificar el costo de la aleación.

Guo et al. [34] desarrollaron por vía líquida aleaciones libres de Co, sustituyendo el Co por Ni en las ampliamente estudiadas aleaciones  $Al_xCoCrCuFeNi$ . Reportando un valor aproximado de 400 HV para la aleación  $Al_{0.9}CrCuFeNi_2$ , ellos justifican la omisión de Co no sólo con la sustitución por Ni, sino también con el incremento del contenido de Al a 2.5 % at. Por otra parte, Wang y Zhang [8] reportaron que la aleación  $Ti_{0.5}CrFeNiAlCo$  consta de dos fases BCC, la adición de mayor cantidad de Co produce la transformación de una de las fases BCC a FCC, disminuyendo ligeramente la resistencia a la compresión.

Sin embargo, en la investigación de este trabajo se ha determinado que el Co, en aleaciones equiatómicas, se encuentra en elevadas concentraciones tanto en la fase BCC tipo Fe, como en dos de las tres fases de SS tetragonales identificadas. Las soluciones sólidas BCC tipo Fe y las tetragonales son las que benefician el mayor endurecimiento de los sistemas estudiados, sin perjudicar en gran medida la ductilidad del material, al no presentar incrementos significativos en el  $E_r$ . Dependiendo del tipo de aplicación deseada, un adecuado diseño composicional de una aleación conteniendo Co podrá ser acreedora a una relación costo-beneficio costeable ingenieril e incluso industrialmente, como por ejemplo en aplicaciones donde se requiere elevada resistencia al desgaste o en recubrimientos de barrera térmica, donde es deseable la resistencia mecánica, resistencia a la corrosión y estabilidad térmica a elevadas temperaturas, características propias de fases tetragonales de este tipo, de acuerdo a los diagramas de fases binarios.

### *5.7 Formación de la fase BCC tipo Fe.*

Varias investigaciones han tomado interés en el efecto del Al sobre las propiedades microestructurales y mecánicas de los sistemas multicomponentes. Después de fundición, se ha reportado que los SM tienden a formar soluciones sólidas, principalmente con estructuras FCC o BCC. Para la aleación quinary  $CoCrCuFeNi$ , se observa la formación de una sola solución sólida FCC. En contraste, la aleación  $AlCoCrCuFeNi$  forma tanto fase FCC como BCC [2].

A partir de los análisis de DRX y microscopía electrónica se determinó que en todas las aleaciones de estudio se observa la presencia de una fase BCC con parámetro de red cercano a la del Fe puro.

Los resultados de composición química revelan que esta fase tiene alto contenido de Ni, Al, Co y Fe, y en las tres aleaciones que contienen Ti, esta fase también presenta un alto contenido de Ti (aproximadamente entre 11 y 21 % at.).

De acuerdo a los diagramas de fases binarios [110] Al-Co, Al-Fe y Al-Ni, en un rango de composiciones cercanas a la equiatómica, Al(Co,Fe,Ni), se forma una fase BCC ordenada (B2, tipo CsCl). Teniendo el Al este tipo de solubilidad con Co, Fe y Ni, se puede explicar la preferencia de la formación de una fase con estructura BCC con la adición de Al a los sistemas multicomponentes. Cabe destacar que en composiciones entre 25 y 75 % at., el sistema binario Co-Fe también forma una fase de estructura BCC (tipo B2).

El diagrama binario Al-Ti muestra que en una composición entre 48 y 69.5 % at., se forma una fase TiAl (con estructura cristalina tetragonal). Una aleación Ti-47%Al producida por AM y SPS alcanzó una dureza de 731 HV [111]. Teniendo en cuenta que la técnica de SPS produce aleaciones nanocristalinas o de grano ultrafino con mejores propiedades mecánicas que el proceso de sinterización convencional, las fases BCC tipo Fe, con contenidos de Ti de las aleaciones estudiadas exhiben durezas mayores a 900 HV. En este fenómeno se aprecia el desempeño mecánico superior que puede alcanzar una aleación multicomponente equiatómica.

Además, habiendo observado que las aleaciones con mayor microdureza exhiben la formación de fases tetragonales, las causantes de las mayores durezas locales (nanoindentación), en la aleación NiCoAlFeCuCrTi la fase BCC del tipo Fe, con alto contenido de Ti, presenta una mayor dureza que la fase de SS del tipo CoCr.

En la Fig. 27 se muestran las gráficas de los valores de nanodureza y módulo de elasticidad reducido ( $E_r$ ) correspondientes a las fases BCC del tipo Fe de todas las aleaciones de estudio. Se puede observar que para ambas propiedades las aleaciones con Cu, Cr y CuCr tienen los menores valores. En cuestión de dureza, el Cr tiene un efecto significativo cuando acompaña al Cu, Mo y Ti. Para esta fase, la adición conjunta de CuCrTi beneficia en mayor grado la dureza y el  $E_r$ , que la adición de Mo; la dureza y  $E_r$  de la aleación NiCoAlFeCuCrTi son 22 y 46 %, respectivamente mayores que sus antecesores NiCoAlFeMoCr y NiCoAlFeMo, sin embargo, de acuerdo a la

composición química (Tabla 13) el Cu, Cr y Ti, en la aleación con mayores propiedades mecánicas, se encuentran en valores entre el 4 y 21 % at., mientras que el Cr y Mo se encuentran en cantidades menores al 2.5 % at., dando lugar a una mayor cantidad de Al (~ 33 % at.) con respecto al que contiene la misma fase en el resto de las aleaciones. Por lo tanto, se puede corroborar que aunque la dureza y Er de la fase BCC del tipo Fe, que se ha reportado en otras investigaciones, se ve influenciada por el contenido de Al, la adición de Ti tiene también un aporte significativo sobre la formación de este fase, y sobre las propiedades mecánicas a nivel macro del material resultante.

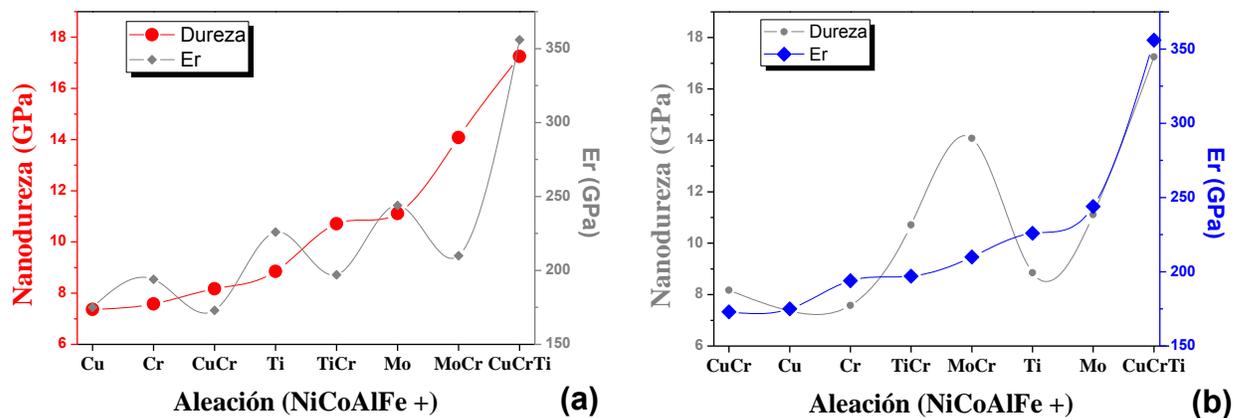


Figura 27. Gráficas de nanodureza y módulo de elasticidad reducido (Er) de las fases BCC tipo Fe presente en todas las aleaciones de estudio.

### 5.8 Efecto del Ti.

Compuestos intermetálicos binarios como Ti-Al y Ni-Al han tenido mucho interés desde la época de los 70's por su alta resistencia mecánica y resistencia a alta temperatura [43]. Las entalpías de formación del Ti con Al y Ni son altamente negativas en relación con el resto de los elementos aleantes (Tabla 14). Como se mencionó anteriormente, el Ti es un elemento de alto punto de fusión y radio atómico mayor; estas dos características lo colocan como un elemento promotor del endurecimiento de las aleaciones, al oponer mayor resistencia al deslizamiento cuando un esfuerzo es aplicado. Además se discutió en el apartado anterior que el Ti favorece la formación de la fase BCC tipo Fe (alto contenido de Al y Ni) y esta fase adquiere mayor endurecimiento con

el contenido de Ti. El Ti también promueve el endurecimiento por precipitación, al formar fases ultrafinas o nanocristalinas de alto contenido de Ti, claramente observables en las aleaciones NiCoAlFeTi y NiCoAlFeTiCr.

Para las aleaciones Ti-Al, uno de los impedimentos importantes para su uso como materiales resistentes a alta temperatura es la ductilidad a temperatura ambiente. Algunos autores han argumentado que el Ti promueve ductilidad a los SM [9]. En la aleación NiCoAlFeTiCr de estudio, se forman dos fases del tipo BCC. La que tiene el doble contenido de Ti (~ 20 % at.) exhibe un  $E_r$  7 % menor que la que contiene menor cantidad de Ti (~ 11 % at.). Se puede inferir que el mayor contenido de Ti favorece la ductilidad.

Chen *et al.* [32] investigaron las propiedades mecánicas de una serie de aleaciones del tipo AlCoCrCuFeNiTi, variando el contenido de Al y Ti. Ellos encontraron que la resistencia mecánica aumenta con el contenido de Ti debido al endurecimiento por solución sólida, efecto producido por el gran radio atómico del Ti. En este estudio se determinó que efectivamente el contenido de Ti propicia el endurecimiento del material. Para las aleaciones NiCoAlFeCr y NiCoAlFeCuCr, la microdureza aumentó 65 y 124 %, respectivamente, con la adición de Ti (Tabla 11).

## 5.9 Efecto del Mo.

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los SM han sido procesados mediante fundición. El Mo tiene una temperatura de fusión que excede los 2600 °C, lo cual vuelve complicado procesar mediante rutas líquidas SM que contengan Mo, sobre todo si se emplean a la par elementos de bajo punto de fusión como el Al (660 °C). Existen pocos reportes publicados sobre SM empleando Mo, y de ellos no siempre se incorpora el Al. En este trabajo de investigación se demostró que utilizar el aleado mecánico como ruta alterna para aleaciones que contienen Mo, facilita su procesamiento.

Aunque en cuestión de entalpías de mezcla (Tabla 14) el Mo tiene valores más negativos con Ni y Al, su estructura BCC lo hace más compatible con el Cr y Fe para formar fases. De acuerdo a los diagramas de fases binarios [110], el sistema Cr-Mo forma una fase de estructura BCC que es estable por encima de los 880 °C. En el sistema Fe-Mo, en concentraciones cercanas a la equiatómica, se forman fases estables a elevada temperatura ( $\sigma$  y  $\mu$ ), y en el sistema Co-Mo, en composiciones entre  $\sim 50.8$  y  $58.8$  % at. de Co, se forma una fase ( $\epsilon$ ) con una estructura cuyo grupo espacial corresponde con el de la fase  $\mu$  del sistema Fe-Mo.

De acuerdo a las composiciones químicas, las fases de mayor contenido de Mo también poseen altos contenidos de Cr, Fe y Co y bajas concentraciones de Ni y Al. Estas fases son del tipo tetragonal.

Observaciones experimentales indican que la mayoría de los materiales nanocristalinos sintetizados a través de diferentes métodos, exhiben estabilidad del tamaño de cristal a relativas altas temperaturas. Para los materiales convencionales, el crecimiento de tamaño de grano se mantiene estable hasta una temperatura de  $\sim 0.4-0.5 T_{\text{fusión}}$ . El crecimiento de grano para los materiales convencionales involucra la difusión atómica a través de las fronteras de grano [53].

Los materiales nanocristalinos poseen una elevada fracción volumétrica de fronteras de grano; otros mecanismos que frenan el crecimiento de grano en los materiales nanocristalinos son los poros y las inclusiones.

Se observó que en las aleaciones con Mo existe una gran densidad de poros, que se formaron durante la compactación, al captar aire. Aunque el proceso de sinterización se realizó en vacío, el aire atrapado en los poros condujo a la formación de partículas nanométricas de óxido de aluminio distribuidas a través de todo el material.

El proceso de sinterización para todas las aleaciones de estudio se realizó bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo. De acuerdo a los diagramas de fases binarios, el Mo forma con Co, Fe y Cr fases con elevadas temperaturas de fusión; los polvos aleados mecánicamente

(nanocristalinos) de las aleaciones que contienen Mo experimentaron un menor crecimiento de grano que el resto de las aleaciones estudiadas.

Con elevado punto de fusión y radio atómico mayor, el Mo favorece el endurecimiento de los SM estudiados por los mecanismos de solución sólida y de precipitación de óxidos en nanoescala, que a su vez limitan el crecimiento de grano. Además, promueve la formación de las fases tetragonales (tipo CoMo y CrFeMo) de mayor dureza de acuerdo a los resultados de nanoindentación.

## 6. Conclusiones.

Se pudo sintetizar de manera satisfactoria una serie de sistemas multicomponentes del tipo Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni-Ti mediante aleado mecánico y sinterización convencional.

Las propiedades mecánicas de los sistemas multicomponentes están dominadas por el tipo de soluciones sólidas que se forman, las cuales a su vez dependen directamente de la composición química. La microestructura de los sistemas multicomponentes determina su desempeño mecánico.

Las microestructuras tipo red y la formación de precipitados en escala nanométrica sugieren efectivos mecanismos de endurecimiento por precipitación y endurecimiento por formación de nanofases.

Las aleaciones que contienen fases FCC poseen mayor ductilidad, mientras que las aleaciones que están compuestas por fases BCC adquieren mayor endurecimiento. Sin embargo, del grupo de aleaciones estudiadas, fases del tipo tetragonal promueven el mayor endurecimiento de las aleaciones.

El Co, Cr y Mo son elementos promotores de fases del tipo tetragonal.

## Referencias.

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes, *Adv. Eng. Mater.*, 6 (2004) 299-303.
- [2] S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Acta Mater.*, 59 (2011) 182-190.
- [3] B.S. Li, Y.P. Wang, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu, Effects of Mn, Ti and V on the microstructure and properties of AlCrFeCoNiCu high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 498 (2008) 482-486.
- [4] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, W.M. Wang, S.W. Lee, K. Niihara, Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 495 (2010) 33-38.
- [5] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang, J. Shi, Microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTiAlx high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 508 (2009) 214-219.
- [6] Y.J. Zhou, Y. Zhang, F.J. Wang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi0.5 solid-solution alloy, *J. Alloys Compd.*, 466 (2008) 201-204.
- [7] C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T.-t. Shun, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, H.-C. Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Mater. Lett.* , 61 (2007) 1-5.
- [8] F.J. Wang, Y. Zhang, Effect of Co addition on crystal structure and mechanical properties of Ti0.5CrFeNiAlCo high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 496 (2008) 214-216.
- [9] M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys, *Acta Mater.*, 59 (2011) 6308-6317.
- [10] Y.-S. Huang, L. Chen, H.-W. Lui, M.-H. Cai, J.-W. Yeh, Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu0.5NiFe high-entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 457 (2007) 77-83.
- [11] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.*, 46 (2001) 1-184.
- [12] J.W. Yeh, Y.L. Chen, S.J. Lin, S.K. Chen, High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Mater. Sci. Forum*, 560 (2007) 1-9.
- [13] A. Li, X. Zhang, Thermodynamic analysis of the simple microstructure of AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements, *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, 22 (2009) 219-224.
- [14] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A*, 527 (2010) 1027-1030.
- [15] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang, Annealing on the structure and properties evolution of the CoCrFeNiCuAl high-entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 502 (2010) 295-299.
- [16] A.L. Mackay, On Complexity\*, *Crystallogr. Rep.*, 46 (2001) 587-590.
- [17] C. Li, J.C. Li, M. Zhao, Q. Jiang, Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 475 (2009) 752-757.
- [18] F.J. Wang, Y. Zhang, G.L. Chen, Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 478 (2009) 321-324.

- [19] V. Dolique, A.L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier, P. Gillon, Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.*, 117 (2009) 142-147.
- [20] T.-T. Shun, Y.-C. Du, Age hardening of the Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi<sub>0.1</sub> high entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 478 (2009) 269-272.
- [21] R. Kainuma, M. Ise, C.C. Jia, H. Ohtani, K. Ishida, Phase equilibria and microstructural control in the Ni-Co-Al system, *Intermetallics*, 4, Supplement 1 (1996) S151-S158.
- [22] J. Liu, J.G. Li, Microstructure, shape memory effect and mechanical properties of rapidly solidified Co-Ni-Al magnetic shape memory alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 454-455 (2007) 423-432.
- [23] C.-H. Tsau, J.-W. Yeh, The composite microstructures' effect on the mechanical properties of Ni-25Al-xFe intermetallics, *Mater. Chem. Phys.*, 68 (2001) 142-148.
- [24] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 375-377 (2004) 213-218.
- [25] Y.-L. Chen, C.-W. Tsai, C.-C. Juan, M.-H. Chuang, J.-W. Yeh, T.-S. Chin, S.-K. Chen, Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 506 (2010) 210-215.
- [26] Y.-J. Hsu, W.-C. Chiang, J.-K. Wu, Corrosion behavior of FeCoNiCrCu<sub>x</sub> high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005) 112-117.
- [27] S.-T. Chen, W.-Y. Tang, Y.-F. Kuo, S.-Y. Chen, C.-H. Tsau, T.-T. Shun, J.-W. Yeh, Microstructure and properties of age-hardenable Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 527 (2010) 5818-5825.
- [28] R. Sriharitha, B.S. Murty, R.S. Kottada, Phase formation in mechanically alloyed Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi (x = 0.45, 1, 2.5, 5 mol) high entropy alloys, *Intermetallics*, 32 (2013) 119-126.
- [29] W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang, Y.-C. Tsai, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys, *Intermetallics*, 26 (2012) 44-51.
- [30] J.-M. Wu, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, H.-C. Chen, Adhesive wear behavior of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear*, 261 (2006) 513-519.
- [31] Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Microstructure and compressive properties of multicomponent Al<sub>x</sub>(TiVCrMnFeCoNiCu)<sub>100-x</sub> high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 454-455 (2007) 260-265.
- [32] M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, C.-P. Tu, Microstructure and Properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> (x = 0-2.0) High-Entropy Alloys, *Mater. Tran.*, 47 (2006) 1395-1401.
- [33] X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> alloys, *Intermetallics*, 15 (2007) 357-362.
- [34] S. Guo, C. Ng, C.T. Liu, Anomalous solidification microstructures in Co-free Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 557 (2013) 77-81.
- [35] M. Chen, Y. Liu, Y. Li, X. Chen, Microstructure and mechanical properties of AlTiFeNiCuCr<sub>x</sub> high-entropy alloy with multi-principal elements, *Acta Metall. Sinica* 43 (2007) 1020-1024.
- [36] P. Jinhong, P. Ye, Z. Hui, Z. Lu, Microstructure and properties of AlCrFeCuNi<sub>x</sub> (0.6 ≤ x ≤ 1.4) high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 534 (2012) 228-233.

- [37] C.-C. Juan, C.-Y. Hsu, C.-W. Tsai, W.-R. Wang, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, On microstructure and mechanical performance of AlCoCrFeMo<sub>0.5</sub>Ni<sub>x</sub> high-entropy alloys, *Intermetallics*, 32 (2013) 401-407.
- [38] L.M. Wang, C.C. Chen, J.W. Yeh, S.T. Ke, The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni<sub>x</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.5</sub>AlTi<sub>0.2</sub> high-entropy alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 126 (2011) 880-885.
- [39] Y.L. Chou, J.W. Yeh, H.C. Shih, The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>Mox in aqueous environments, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 2571-2581.
- [40] T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu, Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys, *Mater. Charact.*, 70 (2012) 63-67.
- [41] J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou, Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 35 (2004) 2533-2536.
- [42] K.G. Pradeep, N. Wanderka, P. Choi, J. Banhart, B.S. Murty, D. Raabe, Atomic-scale compositional characterization of a nanocrystalline AlCrCuFeNiZn high-entropy alloy using atom probe tomography, *Acta Mater.*, 61 (2013) 4696-4706.
- [43] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 36 (2005) 881-893.
- [44] K.-C. Hsieh, C.-F. Yu, W.-T. Hsieh, W.-R. Chiang, J.S. Ku, J.-H. Lai, C.-P. Tu, C.C. Yang, The microstructure and phase equilibrium of new high performance high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 483 (2009) 209-212.
- [45] C.-M. Lin, H.-L. Tsai, Equilibrium phase of high-entropy FeCoNiCrCu<sub>0.5</sub> alloy at elevated temperature, *J. Alloys Compd.*, 489 (2010) 30-35.
- [46] M.-H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng, W. Xu, W.W. Jian, M.-H. Chuang, C.-C. Juan, A.-C. Yeh, S.-J. Lin, Y. Zhu, Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy, *Intermetallics*, 33 (2013) 81-86.
- [47] A. Durga, K.C. Hari Kumar, B.S. Murty, Phase Formation in Equiatomic High Entropy Alloys: CALPHAD Approach and Experimental Studies, *Trans. Indian Inst. Met.*, 65 (2012) 375-380.
- [48] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Prog. Nat. Sci.*, 21 (2011) 433-446.
- [49] N.T.B.N. Koundinya, C. Sajith Babu, K. Sivaprasad, P. Susila, N. Kishore Babu, J. Baburao, Phase Evolution and Thermal Analysis of Nanocrystalline AlCrCuFeNiZn High Entropy Alloy Produced by Mechanical Alloying, *J. of Materi Eng and Perform*, (2013) 1-8.
- [50] A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka, Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Ultramicroscopy*.
- [51] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 132 (2012) 233-238.
- [52] S.G. Ma, Y. Zhang, Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 532 (2012) 480-486.
- [53] B.S. Murty, M.K. Datta, S.K. Pabi, Structure and thermal stability of nanocrystalline materials, *Sadhana*, 28 (2003) 23-45.
- [54] H. Zhang, Y. Pan, Y.-Z. He, Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Mater. Des.*, 32 (2011) 1910-1915.

- [55] Y.-L. Chen, Y.-H. Hu, C.-A. Hsieh, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system, *J. Alloys Compd.*, 481 (2009) 768-775.
- [56] Y.-L. Chen, Y.-H. Hu, C.-W. Tsai, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-Y. Chang, Structural evolution during mechanical milling and subsequent annealing of Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 118 (2009) 354-361.
- [57] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 460 (2008) 253-257.
- [58] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang, Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 485 (2009) L31-L34.
- [59] Z. Fu, W. Chen, S. Fang, D. Zhang, H. Xiao, D. Zhu, Alloying behavior and deformation twinning in a CoNiFeCrAl<sub>0.6</sub>Ti<sub>0.4</sub> high entropy alloy processed by spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, 553 (2013) 316-323.
- [60] Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, L. Zhou, D. Zhu, S. Yang, Fabrication and properties of nanocrystalline Co<sub>0.5</sub>FeNiCrTi<sub>0.5</sub> high entropy alloy by MA–SPS technique, *Mater. Des.*, 44 (2013) 535-539.
- [61] S. Praveen, A. Anupam, T. Sirasani, B.S. Murty, R. Kottada, Characterization of Oxide Dispersed AlCoCrFe High Entropy Alloy Synthesized by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, *Trans. Indian Inst. Met.*, 66 (2013) 369-373.
- [62] S. Mridha, S. Samal, P.Y. Khan, K. Biswas, Govind, Processing and Consolidation of Nanocrystalline Cu-Zn-Ti-Fe-Cr High-Entropy Alloys via Mechanical Alloying, *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013) 4532-4541.
- [63] J. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metall. Trans.*, 1 (1970) 2943-2951.
- [64] S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, B.S. Murty, Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying, *J. Mater. Sci.*, 45 (2010) 5158-5163.
- [65] S. Bergheul, H. Tafat, M. Azzaz, Formation and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>60</sub>Co<sub>40</sub> alloys produced by mechanical alloying, *J. of Materi Eng and Perform*, 15 (2006) 349-351.
- [66] Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen, P.-C. Chu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, Electrical, magnetic, and Hall properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 1607-1614.
- [67] T.-t. Zuo, S.-b. Ren, P. Liaw, Y. Zhang, Processing effects on the magnetic and mechanical properties of FeCoNiAl<sub>0.2</sub>Si<sub>0.2</sub> high entropy alloy, *Int. J. Miner., Metall. Mater.*, 20 (2013) 549-555.
- [68] H.-P. Chou, Y.-S. Chang, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. B*, 163 (2009) 184-189.
- [69] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, J.W. Yeh, H.C. Shih, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2257-2279.
- [70] Y.Y. Chen, U.T. Hong, H.C. Shih, J.W. Yeh, T. Duval, Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel, *Corros. Sci.*, 47 (2005) 2679-2699.

- [71] Y.L. Chou, Y.C. Wang, J.W. Yeh, H.C. Shih, Pitting corrosion of the high-entropy alloy  $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$  in chloride-containing sulphate solutions, *Corros. Sci.*, 52 (2010) 3481-3491.
- [72] C.P. Lee, C.C. Chang, Y.Y. Chen, J.W. Yeh, H.C. Shih, Effect of the aluminium content of  $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments, *Corros. Sci.*, 50 (2008) 2053-2060.
- [73] Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, X. Lin, Microstructure and Corrosion Properties of  $\text{AlCoCrFeNi}$  High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the Electrospark Process, *Metall. Mater. Trans. A*, 44 (2013) 1767-1778.
- [74] M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, M.-H. Chuang, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$  high-entropy alloy, *Metall. Mater. Trans. A*, 37 (2006) 1363-1369.
- [75] C.-Y. Hsu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, T.-T. Shun, Wear resistance and high-temperature compression strength of  $\text{Fcc CuCoNiCrAl}_{0.5}\text{Fe}$  alloy with boron addition, *Metall. Mater. Trans. A*, 35 (2004) 1465-1469.
- [76] Y.C. Lin, Y.H. Cho, Elucidating the microstructural and tribological characteristics of  $\text{NiCrAlCoCu}$  and  $\text{NiCrAlCoMo}$  multicomponent alloy clad layers synthesized in situ, *Surf. Coat. Technol.*, 203 (2009) 1694-1701.
- [77] O.N. Senkov, S.V. Senkova, D.M. Dimiduk, C. Woodward, D.B. Miracle, Oxidation behavior of a refractory  $\text{NbCrMo}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{TiZr}$  alloy, *J. Mater. Sci.*, 47 (2012) 6522-6534.
- [78] T.-T. Shun, Y.-C. Du, Microstructure and tensile behaviors of  $\text{FCC Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloy, *J. Alloys Compd.*, 479 (2009) 157-160.
- [79] A. Gali, E.P. George, Tensile properties of high- and medium-entropy alloys, *Intermetallics*, 39 (2013) 74-78.
- [80] A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, Tensile properties of an  $\text{AlCrCuNiFeCo}$  high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions, *Mater. Sci. Eng. A*, 533 (2012) 107-118.
- [81] Y.P. Wang, B.S. Li, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu, Microstructure and compressive properties of  $\text{AlCrFeCoNi}$  high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A* 491 (2008) 154-158.
- [82] H. Zhang, Y. He, Y. Pan, Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified  $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0.5}$  high-entropy alloy by martensite strengthening, *Scr. Mater.*, 69 (2013) 342-345.
- [83] M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai, N.-H. Yang, S.-Y. Chang, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  multi-component alloy, *J. Alloys Compd.*, 551 (2013) 12-18.
- [84] C.-M. Lin, H.-L. Tsai, Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$  alloy, *Intermetallics*, 19 (2011) 288-294.
- [85] C.-M. Lin, H.-L. Tsai, H.-Y. Bor, Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy  $\text{Cu}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$  alloy, *Intermetallics*, 18 (2010) 1244-1250.
- [86] Y.-F. Kao, T.-J. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 488 (2009) 57-64.
- [87] Z.-C. Chang, S.-C. Liang, S. Han, Effect of microstructure on the nanomechanical properties of  $\text{TiVCrZrAl}$  nitride films deposited by magnetron sputtering, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 269 (2011) 1973-1976.

- [88] C.-J. Tong, M.-R. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, S.-Y. Chang, Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 36 (2005) 1263-1271.
- [89] S.H. Fu, J.X. Dong, M.C. Zhang, X.S. Xie, Alloy design and development of INCONEL718 type alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 499 (2009) 215-220.
- [90] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawal, Studies of the metallurgical and mechanical properties of high velocity oxy-fuel sprayed stellite-6 coatings on Ni- and Fe-based superalloys, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 273-281.
- [91] C.E. Lyman, *Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis, and Analytical Electron Microscopy: A Laboratory Workbook*, Springer Dordrecht, 1990.
- [92] G.S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, 1997.
- [93] T.-T. Shun, C.-H. Hung, C.-F. Lee, Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 493 (2010) 105-109.
- [94] G.J. Dickins, A.M.B. Douglas, W.H. Taylor, The crystal structure of the Co-Cr [sigma] phase, *Acta Cryst.*, 9 (1956) 297-303.
- [95] J.B. Forsyth, L.M. d'Alte da Veiga, The structure of the [sigma]-phase Co<sub>2</sub>Mo<sub>3</sub>, *Acta Cryst.*, 16 (1963) 509-512.
- [96] J.B. Forsyth, L.M. d'Alte da Veiga, The structure of the [mu]-phase Co<sub>7</sub>Mo<sub>6</sub>, *Acta Cryst.*, 15 (1962) 543-546.
- [97] T.-T. Shun, L.-Y. Chang, M.-H. Shiu, Age-hardening of the CoCrFeNiMo<sub>0.85</sub> high-entropy alloy, *Mater. Charact.*, 81 (2013) 92-96.
- [98] T.-T. Shun, C.-H. Hung, C.-F. Lee, The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700 °C, *J. Alloys Compd.*, 495 (2010) 55-58.
- [99] Y.C. Wang, J.W. Yeh, *Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>x</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeMoYNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>0.5</sub>*, in: Department of Materials Science and Engineering, National Tsing Hua University, Taiwan, 2007.
- [100] P. Christodoulou, M. Garbiak, B. Piekarski, Materials microhardness “finger prints”, *Mater. Sci. Eng. A*, 457 (2007) 350-367.
- [101] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Moduli using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments, *J. Mater. Res.*, 7 (1992) 1564-1583.
- [102] T. Schöberl, H.S. Gupta, P. Fratzl, Measurements of mechanical properties in Ni-base superalloys using nanoindentation and atomic force microscopy, *Mater. Sci. Eng. A*, 363 (2003) 211-220.
- [103] Y.-L. Chen, Y.-H. Hu, C.-W. Tsai, C.-A. Hsieh, S.-W. Kao, J.-W. Yeh, T.-S. Chin, S.-K. Chen, Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu–Ni–Al–Co–Cr–Fe–Ti–Mo during mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 477 (2009) 696-705.
- [104] C.-W. Tsai, Y.-L. Chen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi, *J. Alloys Compd.*, 486 (2009) 427-435.
- [105] X.Q. Zhang, W. Wang, E. Ma, J. Xu, Refractory Mo–Si-based glassy alloy designed for ultrahigh strength and thermal stability, *J. Mater. Res.*, 20 (2005) 2910-2913.
- [106] R. Askeland Donald, P. Phulé Pradeep, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, 2004.
- [107] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C.T. Liu, More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics*, 41 (2013) 96-103.

- [108] Y. Zhang, Y. Zhou, X. Hui, M. Wang, G. Chen, Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys, *Sci. China, Ser. G: Phys., Mech. Astron.*, 51 (2008) 427-437.
- [109] L.C. Tsao, C.S. Chen, C.P. Chu, Age hardening reaction of the Al<sub>0.3</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> high entropy alloy, *Mater. Des.*, 36 (2012) 854-858.
- [110] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, W.W. Scott, *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, 2001.
- [111] S.-l. Xiao, J. Tian, L.-j. Xu, Y.-y. Chen, H.-b. Yu, J.-c. Han, Microstructures and mechanical properties of TiAl alloy prepared by spark plasma sintering, *Trans. of Nonferrous Met. Soc. of China*, 19 (2009) 1423-1427.