

Nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía: diseño, fabricación y caracterización

Estela María Prieto Muñoz

Tesis depositada en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado
de Doctor en

Ciencia e Ingeniería de Materiales

Universidad Carlos III de Madrid

Directora:

Paula Alvaredo Olmos

Tutoras:

Elena Gordo Odériz

Noviembre 2021

Esta tesis se distribuye bajo licencia “Creative Commons **Reconocimiento – No Comercial – Sin Obra Derivada**”.



Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en la Universidad Carlos III de Madrid en el Grupo de Tecnología de Polvos que se encuentra en el Departamento de Ciencia e ingeniería de Materiales e Ingeniería Química, financiada a través de la beca PIPF (2015) de la misma Universidad.

Esta memoria de tesis cumple los requisitos necesarios para obtener la Mención Internacional en el Título de Doctor que se describen en la normativa de enseñanzas universitarias de doctorado de la Universidad Carlos III de Madrid y que han sido establecidos en el artículo 15 del Real Decreto 99/2011 que establece la Ordenación de las Enseñanzas Universitarias Oficiales (B.O.E. nº 35 del 28 de Enero de 2011, Págs. 13909-13926). Las estancias predoctorales fueron subvencionadas por la propia Universidad y por el Instituto Tecnológico de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba (IAAB). Se realizaron en dos centros de investigación de excelencia y con reconocido prestigio nacional e internacional, Institute of Chemical Technologies and Analytics of Wien, Vienna University of Technology en Viena, Austria, supervisado por el Dr. Herbert Danninger y en Institute of Energy and Climate Research, Forschungszentrum en Jülich, Alemania, supervisado por el Dr. Jesús González-Julian.

A mi familia.

**A mi abuela Emilia,
a mi tía Conchi,
siempre os tengo presente.**

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a todas y cada una de las personas que directa o indirectamente, consciente o inconscientemente, han hecho posible que pueda llegar al final de este gran recorrido. Sin todos vosotros no hubiera sido posible.

A mi directora de tesis, Paula. Por haber confiado en mí desde el inicio, por haberme brindado esta gran oportunidad y por toda la paciencia que me has tenido. Ha sido un honor y una suerte haber podido trabajar a tu lado. Gracias por haberme ayudado en todo momento a pesar de las grandes dificultades, por tu apoyo incondicional incluso en la distancia de los últimos años, y por todo el conocimiento que me has ofrecido. Sin ti esta tesis nunca hubiera visto la luz. Siempre serás un referente en mi vida. Espero que disfrutes de esta nuestra tesis, porque yo la siento tan tuya como mía.

A Elena, mi tutora de tesis. Gracias por el apoyo que me has brindado estos años, por estar ahí para mí y hacer que siempre viese un poco más de luz en este túnel. Por ser un referente en la investigación y en la vida, muchas gracias.

A todas las personas que conforman el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III de Madrid y en especial al Grupo de Tecnología de Polvos. Todos en conjunto formáis un gran equipo del que me enorgullece haber formado parte. Con una mención especial al Dr. Francisco Javier González, porque gracias a ti me inicié en la investigación en materiales.

Tengo que agradecer también al Dr. Herbert Danninger y a la Dra. Raquel de Oro del Institute of Chemical Technologies and Analytics of Wien y al Dr. Jesús González-Julian del Institute of Energy and Climate Research en Jülich. Gracias por acogerme esos meses de estancia en vuestros laboratorios, por ayudarme en todo lo que necesitaba, por brindarme la posibilidad de conocer, de aprender y de creer en otros centros de investigación.

Gracias también al profesor Dr. Ángel Muñoz del Departamento de Física y al profesor Dr. Álvaro Vaz Departamento de Mecánica de la Universidad Carlos III de Madrid, por proporcionarme todas las herramientas necesarias para llevar a cabo mi investigación, tanto sus equipos como su completa disposición a enseñarme. Así como al instituto IMDEA Materiales por facilitarme sus instalaciones siempre que lo he necesitado.

A todos y cada uno de mis compañeros del departamento, a los que siguen y a los que ya se fueron, que me han acompañado en los días buenos y en los días malos, y en especial a todos los que se han convertido en mis amigos y me han acompañado y ayudado en alguna etapa durante mi investigación. A todos y cada uno de los que, en algún momento, han formado parte de mi corazón y de vida, gracias de verdad.

A todos mis amigos, los de toda la vida y los que han ido surgiendo en las diferentes etapas de ella... A todos esos amigos que se ya son familia: la familia que uno se elige.

A mis amigas de Moraleja del Vino: Lucia, Diana, Rocío, Cristina, Jaime y Pelayo porque cada vez que nos vemos es como si nunca nos hubiéramos separado. Porque siempre me hacéis pasarlo bien y olvidarme de los problemas. Sois mi cachico peña.

Y hablando del pueblo, no me puede faltar Crower. Gracias por tus conocimientos. Te debo una cerveza... o varias.

A mis amigas de Zaragoza: Paula, Lorena y Natalia. Porque, aunque nuestros caminos tomen distintos rumbos, siempre estáis ahí y esa certeza me ayuda a seguir adelante en todo momento.

A Yoel, porque son muchos años de amistad los que nos unen y siempre has sido un grandísimo apoyo en todas y cada una de mis decisiones. Gracias por compartir conmigo sonrisas y lágrimas, y por haberme ayudado y cuidado enormemente en mi etapa de doctoranda, mano a mano los primeros años y a miles de kilómetros estos últimos años, nunca faltas a pesar de la distancia. LA distancia sólo impide un beso y un abrazo, pero nunca impide un sentimiento.

A Diana, Javi, Paco y José, gracias por permitirme desconectar fácilmente, por las horas de juegos y diversión que siempre me han ayudado a volver con más fuerza. Sois mi pequeña familia no-madrileña.

Gracias a INDIMA por estos dos años de experiencia que me han ayudado a crecer sobre todo profesionalmente, pero también personalmente. En especial a Carlos y Jorge, con los que ha sido y es un placer compartir el día a día.

A Carla y Alberto, por apoyarme en todo momento y por estar ahí cuando más lo necesitaba. Por las risas, los planes y todos los momentos vividos y que quedan por vivir. Porque cuando he caído, siempre habéis estado para recogerme. Deseando poder celebrarlo en el Ocho y Medio.

A Raquel, porque no solo formas parte de mi vida, sino que eres capaz de cambiarla. Por todas las conversaciones y por todos los momentos que hemos compartido, gracias. Por hacerme reír incluso cuando creía que no sabía que podía hacerlo. Tu apoyo ha sido fundamental para la terminar esta tesis. Eres la siguiente, amiga.

A mis padres, y a mi hermano, sólo les puedo decir gracias. Gracias por vuestro apoyo incondicional en todas mis locuras. Porque a pesar de la distancia, hacemos llamadas interminables donde me dais las fuerzas para seguir adelante y me ayudáis en los momentos más difíciles. Porque al final, la familia siempre es nuestro hogar.

A Cosi, por ser el que me soporta siempre, porque me da la alegría y el afecto que necesito cuando más falta me hace.

Por último, pero no por ello menos importante, a las personas que ya no están entre nosotros. A pesar de la ausencia que se siente, también me habéis ayudado a finalizar esta etapa gracias a los bonitos recuerdos de momentos compartidos que guardo dentro de mí.

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

Las siguientes tablas recopilan la lista completa del contenido publicado y enviado de esta tesis. Se ha dividido en dos secciones: "Publicaciones en revistas indexadas en JCR " y "Participación en conferencias nacionales e internacionales". Los elementos están organizados cronológicamente en cada sección. Todos los documentos se recogen en el Anexo II.

- Lista de publicaciones en revistas indexadas en JCR

Nº de contribución	Título
1	<p>AUTORES: E. Prieto, R. Oro, T. Konneger, E. Gordo, C. Gierl-Mayer, S. Sheikh, S. Guo, H. Danninger, S. Milenkovic, P. Alvaredo.</p> <p>TÍTULO: Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi. Powder Metallurgy.</p> <p>REVISTA: Powder Metallurgy. 61(3), 258-265. 2018.</p> <p>ISSN: 0032-5899</p> <p>DOI: 10.1080/00325899.2018.1457862</p>
2	<p>AUTORES: P. Alvaredo; J. Molina-Aldareguía; A. Vaz-Romero; E. Prieto; J. González-Julián; M. A. Monclús</p> <p>TÍTULO: Understanding the Links between the Composition-Processing-Properties in New Formulations of HEAs Sintered by SPS</p> <p>REVISTA: Metals. MDPI. 11-6, pp.888 2021</p> <p>ISSN: 2075-4701</p> <p>DOI: 10.3390/met11060888</p>
3	<p>AUTORES: E. Prieto; A. Vaz-Romero; J. González-Julián; S. Guo; P. Alvaredo</p> <p>TÍTULO: Novel high entropy alloys as binder in cermets: from design to sintering</p> <p>REVISTA: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Volume 99, September 2021, 105592</p> <p>ISSN: 0263-4368</p> <p>DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105592</p>

- Comunicaciones y Ponencias presentadas en Congresos

Nº de contribución	Título
1	<p><i>E. Prieto</i>, P. Alvaredo, S. Sheik, S. Guo, E. Gordo</p> <p>“Searching new matrixes in cermets: High Entropy Alloys”</p> <p>2015 AMPT Advances in Materials & Processing Technologies Conference, Madrid, Spain.</p> <p>(Oral Presentation)</p>

2	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo, E. Gordo</p> <p>“Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”</p> <p>I Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2016.</p> <p>(Presentación Oral)</p>
3	<p><u>E. Prieto</u>, S.Guo, E.Gordo, P. Alvaredo</p> <p>“Aleaciones de alta entropía como matriz metálica alternativa en cermets”</p> <p>XIV Congreso Nacional de Materiales, Gijón, Spain. 2016</p> <p>(Presentación Oral)</p>
4	<p>E. Prieto, S. Sheikh, S. Guo, E. Gordo, <u>P. Alvaredo</u>.</p> <p>“Design and Development of A New High Entropy Alloy by Powder Metallurgy”</p> <p>World PM2016, Hamburg, Germany. 2016.</p> <p>(Oral Presentation)</p>
5	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo</p> <p>“Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”</p> <p>II Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2017.</p> <p>(Presentación Oral)</p>
6	<p><u>Estela Prieto</u>, Raquel De Oro, Thomas Konegger, Elena Gordo, Christian Gierl-Mayer, Herbert Danninger, Paula Alvaredo</p> <p>“Estudio del comportamiento de sinterización de la aleación TiAlCrFeMoNi”</p> <p>VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real, Spain. 2017.</p> <p>(Presentación Oral)</p>
7	<p>Estela Prieto, Raquel De Oro, Thomas Konegger, Elena Gordo, Christian Gierl-Mayer, Herbert Danninger, Paula Alvaredo</p> <p>“Study of sintering behavior of TiAlCrFeMoNi multiprincipal element alloy”</p> <p>Euro PM2017, Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, Milan, Italy. 2017.</p> <p>(Oral Presentation)</p>
8	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo</p> <p>“Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”</p> <p>III Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2018.</p> <p>(Presentación Oral)</p>
9	<p>E. Prieto, <u>P. Alvaredo</u></p> <p>“Sequential mechanical alloying in high entropy alloys”</p> <p>XV Congreso Nacional de Materiales, Salamanca, Spain, 2018</p> <p>(Presentación oral)</p>

10	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo.</p> <p>“Phase Evolution During Sequential Milling Of Multiprincipal Element Alloys” Euro PM2018, Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, Bilbao, Spain. 2018. (Oral Presentation)</p>
11	<p><u>Estela Prieto</u>, Jesus Gonzalez-Julian, Manja Krüger, Eric Macia and Paula Alvaredo</p> <p>“FeCrAlTiMoNi multicomponent alloys produced by sps from gas atomization” VII Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Madrid, Spain. 2019. (Presentación Oral)</p>
12	<p><u>P. Alvaredo</u>, E. Prieto, J. González-Julián, M. A. Monclús, J. Molina-Aldareguia</p> <p>“Novel high entropy alloys compositions from design to mechanical characterization” Euro PM2021. Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, (Virtual conference), 2021 (Oral Presentation)</p>

Índice de contenidos

Resumen	1
Abstract	3
Capítulo 1. Introducción	5
Capítulo 2. Motivación y objetivos	27
Capítulo 3. Procedimiento experimental	35
Capítulo 4. Diseño de aleaciones	73
Capítulo 5. Procesamiento de aleaciones diseñadas	97
Capítulo 6. Aleaciones de alta entropía como binder en cermets	127
Capítulo 7. Conclusiones	143
Anexo I. Cálculo de parámetros fisicoquímicos de aleaciones multicomponente de alta entropía	149
Anexo II. Contenidos publicados y presentados	201

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	5
1.1. Motivación y nacimiento de aleaciones de alta entropía	10
1.2. Conceptos y factores básicos que afectan a la formación de aleaciones de alta entropía	11
1.2.1. Ajuste químico para la formación de HEAs	13
1.2.1.1. Entropía y entalpía de mezcla	13
1.2.1.2. Parámetro Ω	16
1.2.1.3. Concentración de electrones de valencia (VEC) y concentración de electrones itinerantes (e/a)	16
1.2.1.4. Electronegatividad	17
1.2.1.5. Diferencia de tamaño atómico (δ)	17
1.2.2. Ajuste físico para la formación de HEAs	18
1.2.2.1. Control de temperatura	18
1.2.2.2. Control de la presión	18
1.2.2.3. Otros parámetros	18
1.3. Evolución del procesamiento de aleaciones de alta entropía	19
1.4. Propiedades de aleaciones de alta entropía	20
1.4.1. Propiedades mecánicas	20
1.4.2. Corrosión	21
1.4.3. Propiedades funcionales	21
1.5. Aplicaciones potenciales	21
1.5.1. Aleaciones de alta entropía como binder en cermets	21
1.6. Bibliografía	23
CAPÍTULO 2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	27
2.1. Motivación	31
2.2. Objetivos	33
2.3. Bibliografía	34
CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
3.1. Diseño y técnicas de predicción de nuevas composiciones de alta entropía	41
3.1.1. Cálculo de nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía	41
3.1.2. Cálculo de diagramas de fases	57
3.1.3. Fusión por arco	58
3.2. Procedimiento por pulvimetalurgia	58
3.2.1. Obtención del polvo	58
3.2.1.1. Molienda mecánica de alta energía	58
3.2.1.2. Atomización en gas	59
3.2.2. Consolidación	60
3.2.2.1. Hot pressing (HP)	60
3.2.2.2. Spark Plasma Sintering (SPS)	61

3.3. Técnicas de caracterización	62
3.3.1. Estudio de mojabilidad	62
3.3.2. Análisis química: medición de la cantidad de elementos intersticiales	64
3.3.3. Densidad	64
3.3.4. Análisis termogravimétrico (DTA)	64
3.3.5. Preparación metalúrgica superficial	65
3.3.6. Análisis por difracción de rayos X (XRD)	65
3.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	66
3.3.8. Microscopio de transmisión por electrones (TEM)	67
3.4. Estudio de las propiedades mecánicas	68
3.4.1. Micro-dureza	68
3.4.2. Ensayo de comprensión	68
3.4.3. Nanoindentación	69
3.5. Bibliografía	70
CAPÍTULO 4. DISEÑO DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPIA	73
4.1. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 4 elementos	79
4.1.1. Estudio del componente minoritario molibdeno	80
4.1.2. Estudio del componente minoritario titanio	83
4.1.3. Estudio del componente minoritario níquel	85
4.1.4. Diagramas de fases de HEA formadas por 4 elementos	87
4.1.5. Validación del diseño de HEA formadas por 4 elementos	88
4.2. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 5 elementos.....	88
4.2.1. Estudio de las propiedades fisicoquímicas para HEA formadas por 5 Elementos.....	88
4.2.2. Diagrama de fases de HEA formada por 5 elementos	89
4.2.3. Validación del diseño de HEA formada por 5 elementos	90
4.3. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 6 elementos.....	91
4.3.1. Estudio de las propiedades fisicoquímicas para HEA formadas por 6 elementos	91
4.3.2. Diagrama de fases de HEA formada por 6 elementos	91
4.3.3. Validación del diseño de HEA formada por 6 elementos	92
4.4. Conclusiones	93
4.5. Bibliografía	94
CAPÍTULO 5. PROCESAMIENTO DE ALEACIONES DISEÑADAS	97
5.1. Obtención del polvo	100
5.1.1. Molienda mecánica	100
5.1.2. Atomización en gas	105
5.2. Consolidación: Hot Pressing	106

5.3. Consolidación: Spark Plasma Sintering (SPS)	109
5.3.1. Influencia del tiempo de sinterización	110
5.3.2. Caracterización microestructural de las HEAs sinterizadas con diferente velocidad de calentamiento	111
5.3.3. Influencia de la composición y velocidad de calentamiento en las propiedades mecánicas	118
5.4. Conclusiones	122
5.5. Bibliografía	124
CAPÍTULO 6. ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA COMO BINDER EN CERMETS	127
6.1. Validación de las aleaciones diseñadas como binder	131
6.1.1. Interacción binder-refuerzo a alta temperatura	131
6.1.2. Comportamiento de mojado a alta temperatura	134
6.2. Procesamiento y caracterización de cermets	136
6.3. Conclusiones	140
6.4. Bibliografía	141
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	143
ANEXO I. CÁLCULO DE PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS DE ALEACIONES MULTICOMPONENTE DE ALTA ENTROPÍA.....	149
1.1. Código HEA-4.Mo	154
1.2. Código HEA-4.Ti	163
1.3. Código HEA-4.Ni	172
1.4. Código HEA-5	180
1.5. Código HEA-6	189
ANEXO II. CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS	201
1.1. Papers	206
1.2. Contribuciones publicadas en congresos nacionales e internacionales	240
1.3. Contribuciones en congresos	276

Resumen

Las aleaciones de alta entropía (HEA) son un nuevo concepto de sistema de aleación formado por múltiples elementos principales en porcentaje equi-atómico o casi equi-atómico. Las HEAs se podrían considerar materiales estructurales para aplicaciones de alta temperatura, los cuales requieren un diseño de aleación para obtener propiedades mecánicas óptimas. En este sentido, lograr una alta resistencia a la tracción y ductilidad sigue siendo un gran desafío. En comparación con las aleaciones convencionales, las HEAs tienen una alta entropía configuracional, que tiende a estabilizar la formación de la solución sólida, principalmente soluciones sólidas cúbicas centradas en la cara (fcc) y / o cúbicas centradas en el cuerpo (bcc). Generalmente, las HEAs de tipo fcc son dúctiles pero blandos, mientras que las HEAs de tipo bcc son duros, pero frágiles.

Esta tesis doctoral se desarrolla en tres direcciones. La primera parte de este trabajo está relacionada con el diseño de aleaciones y tiene como objetivo obtener una mejor comprensión de la solubilidad de los sólidos en las HEAs. Las dificultades que se pueden encontrar en el diseño de HEAs están principalmente relacionadas con la estrategia de diseño de la aleación, tanto química como física. Utilizando una técnica de simulación matemática se pueden identificar patrones dentro de un conjunto de sistemas metálicos que forman una amplia gama de estructuras cristalinas. Esta técnica no solo aceleraría la etapa de diseño de composición, sino que también contribuye al desarrollo de una biblioteca virtual que contenga todos los sistemas explorados. Además, se pueden validar mediante Thermo-calc y trabajo experimental.

La segunda parte de esta investigación consiste en el procesamiento mediante técnicas pulvimetalúrgicas de las composiciones diseñadas. Se emplean las técnicas de aleado mecánico y atomización en gas para la obtención de polvo de aleaciones multicomponentes. Las muestras obtenidas por atomización en gas se someten a diferentes procesos de sinterización como Hot Pressing (HP) y Spark Plasma Sintering (SPS) para estudiar la influencia de los criterios físicos en la formación de la estructura. La caracterización microestructural de las piezas revela una curiosa microestructura lo que dota a estas novedosas aleaciones de excelentes propiedades.

La tercera parte, que es el objetivo final de este trabajo, es abordar el equilibrio de las propiedades mecánicas para las HEAs diseñadas, para el desarrollo óptimo de estas nuevas composiciones de HEAs en aplicaciones como matriz metálica alternativa en Cermets.

La combinación de la etapa de diseño, producción y caracterización de las nuevas HEAs desarrolladas en esta tesis doctoral, daría como resultado una técnica avanzada adecuada para comprender completamente el potencial de la aleación de alta entropía que sirven como alternativa a las aleaciones convencionales que se utilizan actualmente, así como, el descubrimiento de otros sistemas inexplorados.

Abstract

High entropy alloys (HEAs) are a new alloy system concept formed by multiple principal elements in an equi-atomic or quasi equi-atomic percentage. The HEAs could be considered structural materials for high temperature applications, which require an alloy design to obtain optimal mechanical properties. Accordingly, to reach a high resistance to traction and ductility is still a great challenge. Compared to the conventional alloys, the HEAs have high configuration entropy that tends to stabilize solid solution formation, mainly face centered cubic solid solution (FCC) and/or body centered cubic (BCC). Usually, the HEAs of FCC type are ductile but soft while those of BCC type are hard but brittle.

This doctoral thesis is developed in three different directions. The first part of the work is related to the alloys design and its objective is to obtain a better comprehension of solids solubility in the HEAs. The challenges that may arise on the HEAs design are mostly related to the alloy design strategy, not only the chemical but also the physical one. Within a group of metallic systems, patterns can be identified using a mathematical simulation technique. These patterns form a wide range of crystalline structures. This technique would not only accelerate the stage of design composition, but it would also contribute to the development of a virtual library containing all the explored systems. Furthermore, it can be validated by Thermo-calc and experimental work.

The second part of this research consists of the processing through powder metallurgic techniques of the designed compositions. Mechanical alloying and gas atomization techniques are used to obtain powder from multicomponent alloys. The samples obtained by gas atomization are subjected to different sintering processes like Hot Pressing (HP) and Spark Plasma Sintering (SPS) to study the influence that physical criteria have on the formation of the structure. The microstructural characterization of the pieces reveals a curious microstructure, which provides these novel alloys with excellent properties.

The third part, which is the final objective of this work, is to approach the equilibrium of the mechanical properties for the designed HEAs. In this way, the new HEAs compositions can be optimally developed for applications like alternative metallic matrix in Cermets.

The combination of the design step, production, and characterization of the new developed HEAs in this doctoral thesis would give as result an advanced technique suitable for the complete comprehension of the potential of high entropy alloys. These HEAs can be an alternative to currently used conventional alloys and a starting point to the discover of other unexplored systems.

1

Introducción

En este capítulo se realiza una introducción a esta nueva familia de aleaciones, las aleaciones de alta entropía (HEAs). Se explican sus peculiaridades, criterios de diseño en base a sus propiedades termodinámicas, propiedades generales y aplicaciones.

Además, se introduce una potencial aplicación de las HEAs, la aplicación de estas aleaciones como matriz metálica en materiales duros, en concreto en materiales tipo cermet. Siendo esta aplicación la estudiada como prueba de concepto tras el diseño y desarrollo de aleaciones en esta tesis doctoral.

1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. MOTIVACIÓN Y NACIMIENTO DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	10
1.2. CONCEPTOS Y FACTORES BÁSICOS QUE AFECTAN A LA FORMACIÓN DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	11
1.2.1. AJUSTE QUÍMICO PARA LA FORMACIÓN DE HEAS	13
1.2.1.1. Entropía y entalpía de mezcla	13
1.2.1.2. Parámetro Ω	16
1.2.1.3. Concentración de electrones de valencia (VEC) y concentración de electrones itinerantes (e/a)	16
1.2.1.4. Electronegatividad	17
1.2.1.5. Diferencia de tamaño atómico (δ)	17
1.2.2. AJUSTE FÍSICO PARA LA FORMACIÓN DE HEAS	18
1.2.2.1. Control de la temperatura	18
1.2.2.2. Control de la presión	18
1.2.2.3. Otros parámetros	18
1.3. EVOLUCIÓN DEL PROCESAMIENTO DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	19
1.4. PROPIEDADES DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	20
1.4.1. PROPIEDADES MECÁNICAS	20
1.4.2. CORROSIÓN	21
1.4.3. PROPIEDADES FUNCIONALES	21
1.5. APLICACIONES POTENCIALES	21
1.5.1. ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA COMO BINDER EN CERMETS	21
1.6. BIBLIOGRAFÍA	23

1. INTRODUCCIÓN

El descubrimiento de nuevos materiales ha sido fundamental para el desarrollo de la civilización humana; pero también ha sido importante ya que incluso se han definido épocas de acuerdo con el material relevante descubierto y utilizado en ese momento, como las edades de la Piedra, el Bronce y el Hierro, además de estar fuertemente vinculadas e influenciadas por las técnicas de procesamiento empleadas para facilitar la fabricación y mejorar las propiedades de esos materiales. [1]

La búsqueda de materiales con propiedades específicas como buena resistencia a la corrosión, desgaste, resistencia mecánica a alta temperatura, fatiga, impacto, etc. ha llevado a los investigadores a desarrollar materiales complejos como las aleaciones conocidas como aleaciones de elementos multiprincipales o aleaciones de alta entropía

En los últimos años ha surgido el interés por la investigación y el desarrollo de las aleaciones de alta entropía, conocidas también por sus siglas en inglés como HEAs (High Entropy Alloys), estas siglas se emplearán en el trabajo al referirse a este tipo de aleación. En un sentido amplio, estas son preferentemente definidas como aquellas aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales de aleación, cada uno con porcentaje atómico entre 5% y 35%. [2] Sin embargo, este tipo de aleaciones también se definen como aleaciones multicomponentes que consta de más de cuatro elementos con igual o no fracción molar en su composición química. [3]–[5]

Estas aleaciones han llamado mucho la atención debido a sus notables propiedades mecánicas, incluyendo alta dureza, buena resistencia al desgaste, alta resistencia a la corrosión y alta temperatura.

El concepto de alta entropía introduce un nuevo camino para el desarrollo de materiales avanzados con propiedades únicas y oportunidades prometedoras, que no se pueden lograr mediante aleaciones basadas en un solo elemento dominante.

El principio básico que hay detrás de las HEAs es que las fases de solución sólida se estabilizan por su relativamente alta entropía de mezclado en comparación con los compuestos intermetálicos, especialmente a alta temperatura. Esto permite que sean sinterizadas, procesadas, analizadas, manipuladas y utilizadas en la fabricación de componentes industriales.

En principio, pueden existir miles de composiciones basadas en los elementos de la tabla periódica; sin embargo, las aleaciones candidatas para posibles aplicaciones en ingeniería tienen que ser cuidadosamente diseñadas, con la selección de fase como el primer paso crítico para buscar nuevas aleaciones con propiedades específicas.[3]

Esta tesis se centra en la síntesis de HEAs utilizando metodologías que permitan acelerar el descubrimiento de estos nuevos materiales. Para lograr los objetivos se ha requerido tanto de herramientas informáticas como de diferentes técnicas experimentales. Esta sección definirá las aleaciones de alta entropía mostrando algunas de sus principales características, propiedades y aplicaciones.

1.1. Motivación y nacimiento de aleaciones de alta entropía

Convencionalmente en el desarrollo de nuevos materiales se comienza con la prueba de un solo material y luego se agregan o eliminan pequeñas proporciones de elementos de aleación hasta que se encuentren las propiedades adecuadas para una determinada aplicación.

Esto significa que es probable que el material final esté compuesto por uno o dos elementos principales, con muchos otros elementos en pequeñas cantidades. Por ello, hay que tener en cuenta dos aspectos principales: El primero sería que el tiempo requerido para desarrollar un nuevo material es enorme y en segundo lugar el hecho de que el sistema de aleación se compone de uno o dos elementos principales solo reduce la probabilidad de encontrar la composición adecuada para una aplicación específica.

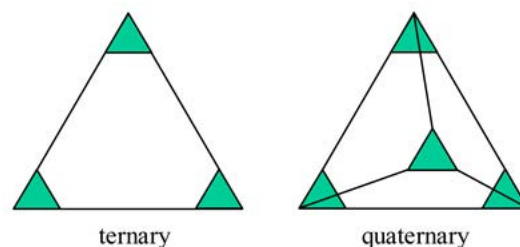


Figura 1. 1. Esquema de un diagrama de fase ternario y cuaternario que resalta las áreas donde se han descubierto la mayoría de los sistemas de aleaciones.

La Figura 1.1 muestra un esquema de un diagrama de fase ternario y cuaternario, donde se indican las zonas en las que se enfocaría una estrategia convencional, dejando en blanco el centro del diagrama, donde la proporción elemental es casi equiatómica. Vincent en 1981 y posteriormente Knight en 1995 publicaron su trabajo centrado en comprender las características de los materiales

que se encuentran en esta área inexplorada del diagrama de fases y las denominó aleaciones multicomponente. [6] En 2004, Cantor y Yeh [7] publicaron independientemente su trabajo sobre aleaciones compuestas por múltiples elementos principales en composiciones casi equiatómicas, como FeCoCrNiMn, que se destacaron particularmente por su capacidad para formar estructuras cristalinas simples en lugar de los compuestos intermetálicos frágiles. Mientras Cantor mantuvo el nombre de esos sistemas de aleación como Aleaciones multicomponente, Yeh los llamó Aleaciones de Alta Entropía (HEA) debido al aumento de entropía resultante de la mezcla con el aumento del número de elementos. La nueva estrategia de diseño de aleaciones se centra en las regiones centrales inexploradas de los diagramas de fases de múltiples elementos, en los que todos los elementos de aleación se concentran juntos sin ningún elemento principal.

Desde entonces y en los últimos años, la curiosidad por comprender la física detrás de estas novedosas aleaciones multicomponente, que pueden formar estructuras cristalinas simples y las propiedades excepcionales que pueden lograr, son algunas de los principales temas de investigación en los campos de la ingeniería de materiales y la metalurgia.

1.2. Conceptos y factores básicos que afectan a la formación de aleaciones de alta entropía

Durante más de 7000 años, desde que se fundió la primera aleación a base de cobre, la metalurgia se ha basado en el desarrollo de aleaciones en las que las propiedades de un metal, la aleación base, se modifican mediante la adición de otros metales (elementos de aleación). El desarrollo de materiales, incluido el diseño de nuevas formulaciones de aleaciones, ha sido la principal fuerza impulsora del éxito de muchos de los avances tecnológicos de los últimos años. Las crecientes demandas futuras para el desarrollo de tecnologías sostenibles para la producción de energía, el transporte y las comunicaciones requieren nuevos materiales con propiedades específicas, lo que ha llevado a los investigadores a desarrollar una nueva clase de aleaciones conocidas como aleaciones de alta entropía (HEA). La diferencia entre las aleaciones de la metalurgia convencional y esta familia de aleaciones de alta entropía se ha esquematizado en la Figura 1.2.

Aunque la comprensión de las HEAs todavía sigue investigándose, los diferentes investigadores no están de acuerdo en la interpretación de los resultados, se podría definir como HEA, las aleaciones de alta entropía tienen al menos cinco elementos multiprincipales en una fracción molar igual o casi igual sin diferencias entre el soluto y el disolvente. Sin embargo, también se pueden definir como aleaciones con más de tres elementos principales y la concentración máxima de elementos superior al 35%.

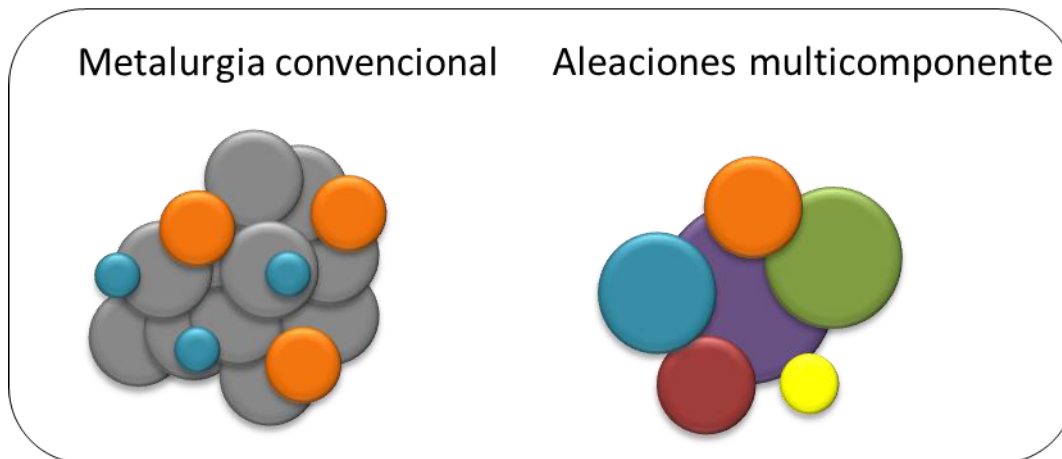


Figura 1. 2. Esquema de una aleación en metalurgia convencional y en HEAs.

Debido a las ventajas en sus propiedades, incluyendo alta resistencia, fatiga y resistencia a la fractura, estabilidad térmica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión, las HEAs muestran un enorme potencial para los campos de la ingeniería, como los materiales metalúrgicos, los catalizadores, los materiales aeroespaciales y los materiales nucleares entre otros.

En lugar de formar la microestructura compleja con una mezcla de compuestos, las HEAs tienden a formar varias estructuras de fase. Estas se pueden clasificar como solución sólida, compuestos intermetálicos y fase amorfa. En general, la fase de solución sólida es la estructura de fase más estudiada en las HEAs, especialmente para las fases simples de fase cúbica centrada en la cara (FCC), fase cúbica centrada en el cuerpo (BCC) y fase hexagonal compacta (HCP). Esta tendencia se debe a la alta entropía de mezclado de las fases de la solución sólida. [3]

Las propiedades de las HEAs están altamente asociadas con sus estructuras de fase. Por ejemplo, las HEAs con fase FCC presentan una alta ductilidad y dureza débil, mientras que las HEAs con fase BCC muestran alta resistencia y fragilidad.

Por ejemplo, Yeh y colaboradores [8] presentaron una solicitud de patente que define a las HEAs bajo el límite del número de elementos entre 5 y 13, donde la proporción de cada uno debe ser mayor del 5 % at. y menor que 35 % at., y que tienden para formar soluciones sólidas simples de fcc o bcc y sus propiedades mecánicas son muy superiores a las de las aleaciones convencionales. Sin embargo, esas primeras ideas están en constante evolución mientras se da forma a estos "nuevos materiales".

La mayoría de las HEAs ya producidos se componen de metales de transición y bajo las limitaciones de composición propuestas por Yeh. [8] Sin embargo, en muchos casos forman no solo fases simples de fcc y / o bcc, sino también mezclas de fases simples con compuestos intermetálicos. Además, también se han encontrado estructuras cristalinas simples en aleaciones compuestas por menos de 5 elementos (por ejemplo, FeCoCrNi [9]) o que contienen metales que no son de transición (por ejemplo, Si₆FeCoCrNi [10]), lo que significa que el concepto original de Yeh debe tomarse como una pauta general sin límites claramente definidos.

Con todo esto, se observa que la selección de fases proporciona un medio poderoso para conseguir la estructura deseada ajustando la composición y cumpliendo los requisitos de la nueva aleación para

una aplicación determinada. Esta formación de fase se puede controlar mediante dos estrategias: La estrategia de ajuste químico y la estrategia de ajuste físico.

1.2.1. Ajuste químico para la formación de HEAs

En el ajuste químico para la formación de HEAs se consideran los parámetros físico-químicos cambiando la composición de las HEAs y por tanto modificando la fase final de las mismas. Los factores que influyen en la estabilidad de la fase son: entropía de la mezcla, entalpía de la mezcla, electronegatividad, diferencia, VEC y diferencia de tamaño atómico. La entropía de mezcla es el principal factor que influye en la formación de soluciones sólidas monofásicas. La entalpía de mezcla y la diferencia de tamaño atómico determinan la formación de la fase estable en las HEAs. El VEC y la electronegatividad afecta principalmente al orden de los átomos y a la transformación de fase de las HEAs. A continuación, se describe cada parámetro y como afecta a la formación de las HEAs.

1.2.1.1. Entropía y entalpía de mezcla

A pesar de que las HEAs se basan en el concepto de elementos multiprincipales, esto no significa que no se puedan desarrollar HEA por simple mezcla de un conjunto de elementos con una relación atómica igual. William Hume-Rothery desarrolló algunas reglas empíricas que ayudan a comprender la formación de solubilidad sólida de un sistema binario. Este concepto se ha empleado para comprender los sistemas de aleación multicomponente, como los vidrios metálicos BMG y los HEA. En algunas HEAs la entalpía de mezcla es bastante negativa, y como resultado, no se puede evitar la formación de compuestos intermetálicos. Por consiguiente, la entalpía de mezcla es otro parámetro importante a tener en cuenta para el diseño de HEAs, además de la alta entropía.[3]

Para la termodinámica, una alta entropía podría interferir con la formación de fases complejas, debido a su efecto podría permitir la formación de fases de solución sólida y hacer la microestructura mucho más simple que la previamente esperada. Un alto efecto de entropía es importante para HEAs, para evitar la formación de diferentes tipos de compuestos estequiométricos, que son muy frágiles y complejos de analizar y comprender. Para la cinética, un efecto de difusión lenta podría ralentizar la transformación de fase. Para la estructura, una grave distorsión de la red podría alterar las propiedades. El efecto coctel trae propiedades superiores a las predichas por la regla de mezclado debido a las interacciones mutuas de diferencia atómica y la gran distorsión de la red. [11]–[15]

- Alta entropía

La alta entropía es el único y más importante efecto de las HEAs debido a que su efecto podría permitir la formación de fases de solución sólida y hace la microestructura mucho más simple que la previamente esperada. [11]

- Difusión lenta

Se sabe que la formación de nuevas fases requiere de difusión cooperativa de muchos diferentes átomos para lograr la partición de composición en HEAs. Sin embargo, la concentración de vacantes para la difusión sustitucional está limitada en HEAs como en las aleaciones tradicionales porque cada vacante en HEAs también se asocia con una posición de entalpía de formación y un exceso de entropía de la mezcla, que hacen un mínimo de energía libre de mezcla a una cierta concentración de equilibrio para una temperatura dada.

Una vacante en el soluto está rodeada y compite con diferentes átomos de elementos durante la difusión. La difusión es más lenta y con mayor energía de activación en HEAs debido a una mayor fluctuación de la energía potencial de la red (LPE) entre los sitios de la red. Se espera que la difusión lenta proporcione varias ventajas importantes: el aumento de la temperatura de recristalización, el crecimiento de grano más lento, la reducida velocidad de crecimiento de las partículas y el aumento de la resistencia a la fluencia plástica. [16]

- Distorsión de la red

Ya que la matriz se forma con diferentes átomos solutos con varios elementos, cada átomo está rodeado por diferentes tipos de átomos y por tanto sufre de distorsión de la red cristalina y esfuerzos, debido principalmente a la diferencia de tamaño atómico. [16]

- Efecto coctel

Las HEAs pueden tener una fase simple, dos fases, tres fases, o más dependiendo de la composición y del procesamiento de las mismas. Como resultado, el conjunto de propiedades son la contribución global de las fases constituyentes por los efectos de la forma de fase, distribución de fase, límite de fase, y propiedades de cada fase.

Sin embargo, cada fase es una solución sólida de muchos elementos y puede considerarse como un compuesto a escala atómica. Sus propiedades no solo provienen de las propiedades básicas de los elementos por la regla de la mezcla, sino también proviene de las interacciones mutuas entre todos los elementos de la red cristalina y la distorsión generada. La interacción y la distorsión de la red traen como consecuencia propiedades superiores a las predichas por la regla de la mezcla. [16]

De acuerdo con Yeh [17], la entropía de mezcla es la responsable de la simplicidad del sistema en las HEA, razón para nombrarlos como "Aleaciones de alta entropía". Sin embargo, como se mostrará, este parámetro por sí solo no es el único responsable de la formación de las HEAs.

Según la segunda ley de la termodinámica, la transformación de fase depende de la diferencia de energía libre de Gibbs,

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Donde ΔG_{mix} es el cambio en la energía libre de Gibbs que surge de la mezcla de los constituyentes individuales, ΔH_{mix} y ΔS_{mix} son los cambios en la entalpía y en la entropía, respectivamente.

Para aleaciones de alta entropía a altas temperaturas, ΔH_{mix} se acerca a cero, mientras que el segundo término, $T\Delta S_{mix}$ dominaría la ecuación, lo que conduciría a la formación de soluciones sólidas en lugar de compuestos intermetálicos. Por otro lado, si la entalpía de la mezcla alcanza valores demasiado negativos, los compuestos intermetálicos de fase ordenada son los más probables de formarse, mientras que la segregación puede ocurrir para la entalpía positiva de los valores de mezcla. Este hecho hace que la idea de que ΔS_{mix} sea el principal contribuyente a la formación de soluciones sólidas en lugar de compuestos intermetálicos en las aleaciones de alta entropía sea razonable. Sin embargo, la entropía de la mezcla sólo tiene en cuenta el número de elementos dentro del sistema metálico y no considera la contribución química de cada elemento.

La entropía es una propiedad termodinámica que puede ser utilizada para determinar la energía disponible para el trabajo útil en un proceso termodinámico. Puede verse como una medida de desorden molecular. Cuando un sistema se vuelve más desordenado, las posiciones de las moléculas son menos predecibles y la entropía aumenta.

La definición de la entropía fue desarrollada por Ludwig Boltzmann, mediante un análisis del comportamiento estadístico de los componentes del sistema. El estableció que la entropía de un sistema se relaciona linealmente con el número de posibles micro-estados correspondientes al estado macroscópico de un sistema.[5]

Siguiendo la hipótesis de Boltzmann, la entropía configuracional de una aleación equimolar cambia del estado elemental a un estado de solución al azar (estado ideal o regular) y puede expresarse como:[12]

$$\Delta S = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i$$

Donde R es la constante los gases (8,314 J/K mol), C_i es el porcentaje atómico del componente i, y n es el número de componentes de la aleación. La entropía de mezclado es mayor cuando la fracción molar de todos los componentes es igual. [5], [18]

Se ha establecido que se tiene una aleación de alta entropía cuando la entropía configuracional es mayor a $1,5R$, lo cual se logra a partir de 5 elementos; sin embargo, existen aleaciones ya estudiadas como CoCrFeNi, que a pesar de tener 4 elementos se consideran aleaciones de alta entropía. [13], [18]

Desde la perspectiva de la estabilidad de fase, la entalpía de mezcla es un parámetro característico importante. Se observa que si ΔH_{mix} se mantiene constante, una mayor entropía de mezcla conducirá a una menor energía de Gibbs, haciendo la aleación más estable. Al ser aleaciones muy estables, presentan mayor resistencia a la corrosión, al desgaste y mejores propiedades mecánicas que cualquier acero.[19], [20]

La entalpía de la mezcla puede obtenerse a partir de experimentos o programas de simulación. Aunque también es posible calcularla como: [16], [18], [20], [21]

$$\Delta H = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} C_i C_j$$

Donde $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{AB}$ y ΔH_{AB} es la entalpía de mezcla para aleaciones binarias calculadas usando los valores tabulados por Takeuchi y colaboradores. [14]

Guo y colaboradores [16] determinaron que para formar aleaciones de solución sólida la entalpía de mezcla debe de estar en un intervalo de -22 a 7 kJ/mol.

1.2.1.2. Parámetro Ω

El parámetro Ω se define como la combinación de los efectos combinados de entalpía y entropía de la mezcla para predecir la formación de una fase de solución sólida entre los distintos elementos de la aleación y se expresa como: [13], [20], [22]

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i (T_m)_i$$

Donde T_m es el promedio ponderado de la temperatura de fusión de n elementos de la aleación y $(T_m)_i$ es el punto de fusión de cada componente de la aleación. El valor Ω puede utilizarse para estimar la capacidad de formación de la solución sólida.

Yang y Zhang [20] determinaron que esta relación es positiva y más grande que 1 en la mayor parte de las aleaciones estudiadas, y en aquellas con un valor de relación menor a 1 se encontraron compuestos intermetálicos y segregaciones de elementos.

1.2.1.3. Concentración de electrones de valencia (VEC) y concentración de electrones itinerantes (e/a)

La concentración de electrones de valencia (VEC) está estrechamente relacionada con la actividad química de las aleaciones, lo que determina la unión y afectar a la formación de la estructura.[23] El VEC indica el número de los electrones de valencia en una aleación por átomo y es un parámetro importante para definir la estructura y las propiedades de un sistema. La concentración de electrones de valencia se establece como:

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i (VEC)_i$$

Donde $(VEC)_i$ es la concentración de electrones de valencia de cada elemento. [13], [16], [18]

Es necesario señalar que VEC es diferente de e/a . e/a se define como el número medio de electrones itinerantes por átomo. Mientras que VEC contiene los electrones totales, incluidos los electrones por ello, VEC es más frecuente debido a la existencia de metales de transición en las HEAs. e/a se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$e/a = \sum_{i=1}^n C_i (e/a)_i$$

Donde $(e/a)_i$ es la concentración de electrones itinerantes de cada elemento.

Ambos parámetros no están destinados a identificar soluciones sólidas, pero su combinación muestra una eficiencia particular para identificar la estructura cristalina de las soluciones sólidas.

Fuyang y colaboradores [18], Guo y colaboradores [23] y Liu y colaboradores [24] calcularon la VEC para las HEAs publicadas en la literatura y encontraron que la fase fcc es estable para valores de VEC

igual o mayor a 7,8, mientras que la fase bcc es estable a VEC igual o menor a 6,7 y en los intervalos entre estos, ambas fases, fcc y bcc, son estables.

Para HEAs que contienen Al, Co, Cr, Cu, Fe y / o Ni, se cumple que se forman soluciones solidas bcc para valores de VEC bajos y e/a altos, mientras que es más probable que ocurra FCC para valores de VEC altos y e / a bajos. Pero si las HEAs contienen elementos refractarios tales como, Mo, Nb, Ta, Ti, Zr, V y / o W, presentaran una estructura bcc en regiones con valores de VEC menores de 6 y e/a menores de 2. [25]

1.2.1.4. Electronegatividad

La electronegatividad es una propiedad química que describe la tendencia de un átomo a atraer electrones hacia sí mismo [26]. La diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) puede predecir la estructura de la fase en HEAs. Las reglas de Hume-Rothery especifican que la formación de soluciones sólidas requiere una electronegatividad similar entre el solvente y el soluto en el sistema binario, de lo contrario se formarían compuestos intermetálicos. La diferencia de electronegatividad entre los elementos de una aleación multicomponente se define mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (\chi_i - \chi_{av})^2}$$

Donde n es el número de elementos, C_i y χ_i son la composición y electronegatividad de Pauling del i-ésimo elemento y χ_{av} es la media de la electronegatividad, $\sum C_i \chi_i$. [27]

Dong y colaboradores [28] estudiaron que la electronegatividad podría predecir la estabilidad de las fases TCP en HEAs. Observaron que las fases TCP eran estables cuando $\Delta\chi > 0,133$. Y las fases de TCP desaparecían cuando $\Delta\chi < 0.117$. Es posible que la segregación de elementos se intensifique con el aumento de $\Delta\chi$.

1.2.1.5. Diferencia de tamaño atómico (δ)

El efecto del tamaño atómico establece que, cuando la diferencia atómica entre el soluto y el solvente en un sistema binario no excede el 15%, es posible una solubilidad completa. Para describir el efecto global de la diferencia de tamaño atómico entre los elementos de la aleación multicomponente, se utiliza el parámetro (δ), el cual se expresa como:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i (1 - r_i/\bar{r})^2}$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i r_i$$

Donde r_i es el radio atómico para el elemento i y C_i es el porcentaje del elemento i en la aleación. [16], [18], [20], [21]

Guo y colaboradores [16] encontraron que la diferencia de tamaño atómico (δ) en una HEA es de hasta 8,5%, mientras Zhang y colaboradores [21] determinaron que se requiere una diferencia de tamaño atómico (δ) menor a 10,5%. La diferencia de tamaño atómico está estrechamente relacionada con la distorsión de la red y por tanto es un parámetro que determina la formación de soluciones solidas. Una gran diferencia de tamaño atómico puede provocar una ligera distorsión de la red cristalina, lo que hace que la HEA sea más estable debido al efecto de alta entropía.

1.2.2. Ajuste físico para la formación de HEAs

También es necesario tener en cuenta los parámetros físicos para la formación de soluciones solidas en HEAs. Los cambios de temperatura pueden provocar reordenamientos atómicos, cambios en la estructura y separación de fases no deseados en los HEAs diseñados.

1.2.2.1. Control de la temperatura

Para las HEAs, el análisis termodinámico muestra que la entropía configuracional juega un papel importante en la estabilidad de fase de las soluciones sólidas monofásicas. La temperatura de fusión o la temperatura de procesamiento pueden jugar un papel importante al afectar al desorden del sistema de aleación. La temperatura de fusión en el proceso de preparación de la HEA, puede afectar directamente a la constante de difusión de los átomos metálicos. Por otro lado, un tratamiento térmico a la HEA posterior a su preparación, también puede afectar a la migración de los átomos a los límites de grano. Sin embargo, velocidades de enfriamiento rápidas pueden suprimir la separación de fases en HEAs debido a que el tiempo de difusión de los átomos se reduce. [29]–[31]

1.2.2.2. Control de la presión

En comparación con la temperatura, la presión es un parámetro que influye en la disminución del volumen y el empaquetamiento. El procesamiento a alta presión de las HEAs puede ayudar a obtener soluciones solidas monofásicas que no se pueden preparar con métodos convencionales. La deformación tiene un gran impacto en la estructura de la fase, en el parámetro de red, en el momento magnético y en la tensión. La presión es un parámetro de que permite desencadenar la transición de fase mediante cambios atómicos y que puede aportar propiedades extremadamente atractivas para la ingeniería de materiales. [32]–[34]

1.2.2.3. Otros parámetros

Existen otros parámetros que pueden ser controlados para predecir la formación de la estructura de la fase en HEAs. Mediante pulsos de corriente eléctrica que pasa a través del material, se podría ajustar rápidamente los defectos de la estructura y hacer que los átomos se reorganicen en las HEAs, facilitando la formación de una nueva estructura de fase estable. El tiempo de aplicación del láser para la fusión directa del material, podría cambiar los parámetros de la red dependiendo de la diferencia de solubilidad o volatilización de algunos átomos para cambiar los parámetros de la red. [35]–[37]

1.3. Evolución del procesamiento de aleaciones de alta entropía

Tanto la composición como la técnica de procesamiento seleccionada afectarán a la microestructura final de los materiales y por tanto a sus propiedades. Las HEAs se desarrollaron por primera vez a través de material fundido, que se demostró como una forma eficiente de producir estos materiales. Pero en esta familia de aleaciones, donde se utilizan cinco o más de cinco elementos, muchas veces con diferente densidad, es difícil conseguir un buen nivel de solubilidad durante la fusión y evitar segregaciones de algunos de los elementos. En este caso, la pulvimetalurgia (PM) se presenta como una tecnología de procesamiento que puede evitar muchos problemas presentes en la metalurgia convencional, como un mejor control microestructural, la posibilidad de tener materiales nanocristalinos o la capacidad de desarrollar composites de matriz metálica, sin olvidar el problema de la segregación.

Los primeros artículos relacionados con HEA fabricados por PM aparecen en 2008 (Varalakshmi et al. 2008; Zhang et al. 2009; Chen et al. 2009), solo cuatro años después de la introducción de estas aleaciones (Yeh 2006; Cantor et al. 2004b). Desde el principio, se han destacado los beneficios de sus nanoestructuras y su uso potencial para muchas aplicaciones. Por ello, la PM tiene muchas ventajas (Koch 2017). Algunas de las ventajas de la PM sobre otras técnicas de conformado son: 1) se puede aplicar cuando se deben usar metales con densidades diferentes y 2) se puede aplicar cuando hay presencia de muchos metales con puntos de fusión extremadamente altos, es decir, HEA refractarios.

Siguiendo la ruta pulvimetalúrgica de fabricación, una vez que la aleación se ha preparado mezclando los polvos de alguna manera para obtener un polvo completamente prealeado, se debe seguir un método de procesamiento de partículas para obtener los materiales a granel. Hasta el momento la MA es la forma preferida de producir los polvos de HEA completamente prealeados y SPS es el método de consolidación preferido. Por lo tanto, la combinación más común es MA + SPS.

En muchos artículos, la ruta seguida para obtener el material a granel es SPS. Una de las principales ventajas de SPS es que la temperatura de sinterización se alcanza rápidamente y el tiempo de permanencia suele ser corto. Estas condiciones permiten densificar completamente el material sinterizado, pero evitando el crecimiento excesivo de grano. Otros métodos que también combinan presión y temperatura (como otros métodos de prensado en caliente (HP) o métodos de prensado isostático en caliente (HIP)) también pueden alcanzar la densidad completa, pero estos métodos generalmente necesitan temperaturas más altas y tiempos más largos, por lo que el crecimiento del grano no es completo. evitarse, y las propiedades mecánicas pueden verse afectadas.

Después de SPS, la segunda ruta de procesamiento más común para obtener PM HEA es la ruta convencional de "prensa y sinterización", que es la ruta más utilizada en la producción en masa de PM convencional. Entre los trabajos estudiados, la mayoría utiliza prensado uniaxial convencional, pero en algunos artículos se ha realizado prensado isostático en frío (CIP).

Otros dos métodos de procesamiento son HP y HIP. Estos dos casos involucran métodos de sinterización mejorados (aplicando simultáneamente presión y temperatura), pero generalmente, se requieren tiempos mucho más largos que los de SPS, a pesar de que la temperatura permanece en valores bajos. Estos tiempos más largos pueden producir un crecimiento de grano significativo a pesar de las bajas temperaturas. [38]

1.4. Propiedades de aleaciones de alta entropía

1.4.1. Propiedades mecánicas

Los HEA han atraído un alto interés no solo en el campo académico sino también en la industria, en gran parte debido a las propiedades estructurales y funcionales que pueden alcanzar. En la Figura 1.3. se representan dos gráficos de Ashby que muestran propiedades generales de los materiales, haciendo referencia al módulo de Young frente densidad y resistencia frente la densidad. En la Figura 1.4. se muestra la dureza publicada de algunas HEAs en comparación con varias aleaciones comerciales. Se puede observar que las HEAs pueden competir con algunas cerámicas y con aleaciones más resistentes siendo su resistencia muy alta.

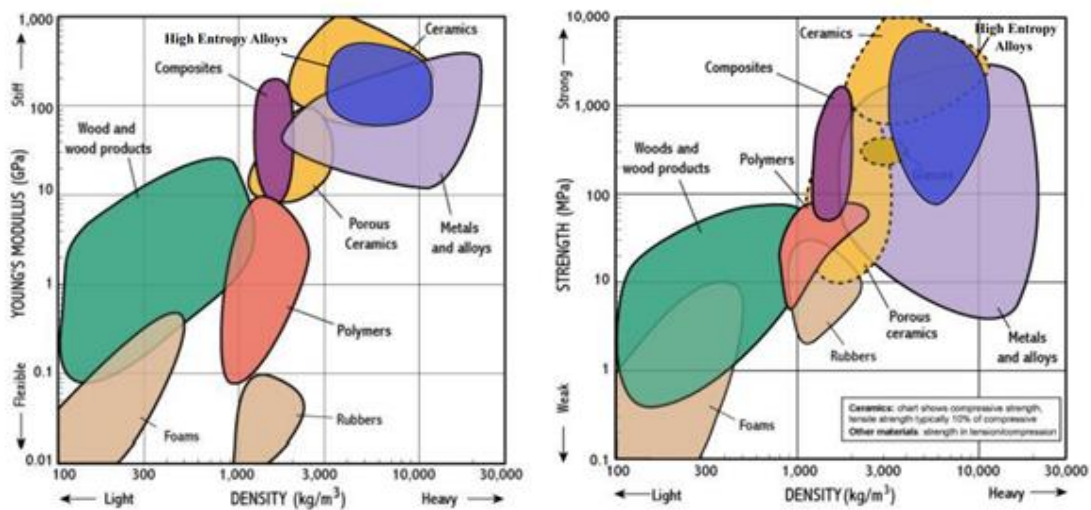


Figura 1.3. Gráficos de Ashby que muestran los rangos de propiedades mecánicas de los diferentes materiales, incluida la posición estimada de las HEAs. De derecha a izquierda: módulo de Young frente a densidad, límite elástico frente a densidad.

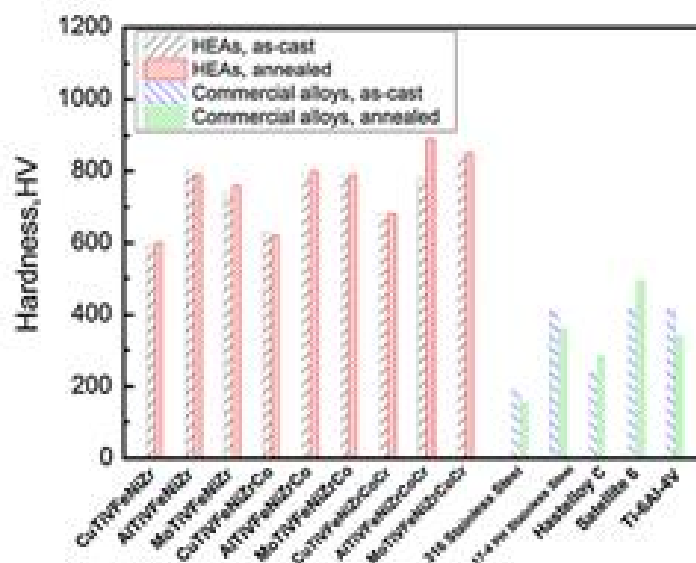


Figura 1.4. Dureza de las HEA producidas por colada y después de un tratamiento térmico (a 1000 ° C durante 12 h) en comparación con algunas aleaciones comerciales.

1.4.2. Corrosión

La resistencia a la corrosión en determinados entornos también se ha estudiado y comparado con otros sistemas de aleación convencionales. Como se muestra en la Figura 1.5., los valores de corrosión de varios materiales en 2 entornos diferentes se han comparado con las HEAs. Los resultados hacen que las HEAs sean un material competitivo para ciertas condiciones, ya que alcanzan valores de corrosión similares a la de la mayoría de los sistemas convencionales.

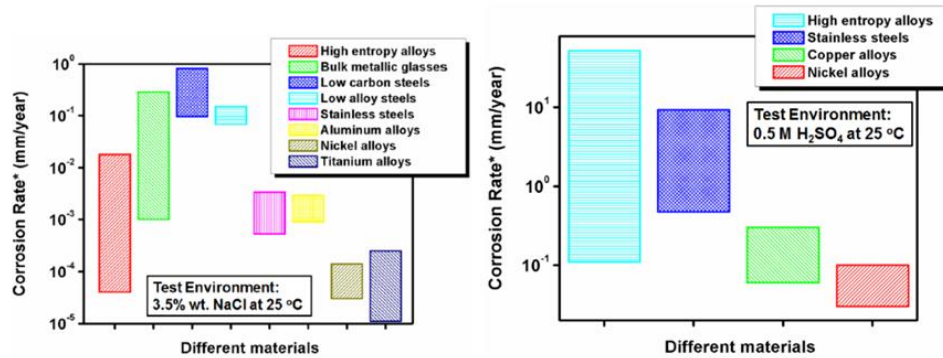


Figura 1.5. Datos de corrosión de varios tipos de materiales ensayados bajo 3,5% en peso de NaCl a 25 °C y en H₂SO₄ 0,5 M a 25 °C.

1.4.3. Propiedades funcionales

La mayor parte de la investigación de los HEA se ha centrado en el análisis de sus microestructuras y la respuesta mecánica, mientras que las propiedades funcionales como el comportamiento térmico, eléctrico y magnético de los HEA han atraído solo un pequeño interés de la comunidad investigadora. Chou y col. [51] estudió la relación entre la estructura cristalina y la conductividad eléctrica y térmica del HEA Al_xFeCoCrNi. Se observó que la adición de Al al sistema aumenta la distorsión reticular de la estructura y, por lo tanto, afecta la conductividad eléctrica y térmica, por ejemplo.

1.5. Aplicaciones potenciales

La combinación de propiedades estructurales y funcionales logradas y la amplia gama de combinaciones elementales de aleaciones de alta entropía abren una nueva era de explotación de posibles nuevos sistemas de aleaciones para su uso en aplicaciones en muchas industrias como la aeroespacial, automotriz, nuclear y médica. Ya se han propuesto algunas HEA para una amplia gama de aplicaciones.

1.5.1. Aleaciones de alta entropía como binder en cermets

Entendemos que dentro del grupo de materiales duros se engloban los carburos cementados y cermets, ambas familias de materiales compuestos se basan en una matriz metálica (ligante) con refuerzo de partículas cerámicas. En el caso de carburo cementado o metal duro el metal (ligante) es Co y las partículas WC y en el caso de cermets la matriz (ligante) es principalmente Ni con refuerzo de partículas de TiC o TiCN. Hoy en día, una de las principales líneas de investigación en el campo de los materiales duros es el desarrollo de nuevas composiciones de ligantes. En la literatura se pueden

encontrar algunos trabajos que investigan nuevas composiciones de ligantes para carburos cementados, cermet y diamante policristalino (PCD). Las principales razones que impulsan la búsqueda de nuevas matrices metálicas son diversas, en primer lugar, la necesidad de encontrar aleaciones más baratas, menos tóxicas y más respetuosas con el medio ambiente que el Co y Ni convencionales [39] y en segundo lugar aplicar el conocimiento en aleaciones metálicas para diseñar composiciones ad hoc para cada operación de corte y conformado. El metal más prometedor para la sustitución total o parcial de Co y Ni en metales duros y cermets es el Fe debido a su menor precio y toxicidad, además de su alta versatilidad como resultado del gran conocimiento industrial de este metal [40]. Particularmente en la bibliografía hay algunos trabajos que estudian en profundidad el mecanismo de sinterización de Fe- cermets a base de TiCN y la influencia de la composición del aglutinante y el método de consolidación en las propiedades finales del material metal-cerámico. [41, 42]. Sin embargo, la aplicación exitosa de aleaciones a base de Fe como ligante en materiales duros requiere superar algunas dificultades tecnológicas como el cambio de fase en servicio, la formación de un sistema multicomponente por la necesidad de añadir fases secundarias, la obtención de piezas de densidad completa y la mejora de la resistencia al desgaste y a la corrosión.

Teniendo en cuenta estas circunstancias, la aparición de las HEAs como materiales con una microestructura simple (BCC o FCC) formada por una única fase con una elevada estabilidad incluso a alta temperatura, junto con un comportamiento de oxidación y corrosión prometedor, un buen comportamiento a alta temperatura y apto para el procesamiento por PM, hace de esta nueva familia de aleaciones, un candidato idóneo para ser utilizado como matriz metálica en cermets. Por otro lado, un tema importante a resolver en el desarrollo de cermets es el comportamiento de mojado de la fase metálica con la fase dura, en este caso la HEA sobre el TiCN. Se ha observado en algunos trabajos que utilizando estudios de mojabilidad en sustratos de TiCN, había una buena interacción con la matriz de HEA. [43]

1.6. Bibliografía

- [1] J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, "High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review," *Powder Metallurgy*, vol. 62, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 84–114, Mar. 15, 2019. doi: 10.1080/00325899.2019.1584454.
- [2] J. W. Yeh, "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys," *Jom*, vol. 65, no. 12, pp. 1759–1771, 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0761-6.
- [3] Z. Wang, S. Guo, and C. T. Liu, "Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium," *JOM*, vol. 66, no. 10, pp. 1966–1972, Oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-0953-8.
- [4] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George, "Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 7, pp. 2628–2638, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [5] E. MACHLIN, *An introduction to aspects of thermodynamics and kinetics relevant to materials science*.
- [6] B. Cantor, "Multicomponent and high entropy alloys," *Entropy*, vol. 16, no. 9. MDPI AG, pp. 4749–4768, 2014. doi: 10.3390/e16094749.
- [7] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, Jul. 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [8] M. C. G. J. Yeh, P. K. Liaw, and Y. Zhang, "High-Entropy Alloys." doi: 10.1007/978-3-319-27013-5.
- [9] Y. Brif, M. Thomas, and I. Todd, "The use of high-entropy alloys in additive manufacturing," *Scripta Materialia*, vol. 99, pp. 93–96, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2014.11.037.
- [10] H. Zhang, Y. Pan, Y. He, and H. Jiao, "Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding," *Applied Surface Science*, vol. 257, no. 6, pp. 2259–2263, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.09.084.
- [11] J. W. Yeh, "Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys," *JOM*, vol. 65, no. 12, pp. 1759–1771, Dec. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0761-6.
- [12] J. W. Yeh, "Recent progress in high-entropy alloys," *Annales de Chimie: Science des Materiaux*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, Nov. 2006, doi: 10.3166/acsm.31.633-648.
- [13] M. C. , et al. GAO, *High-Entropy Alloys*, 2016th ed.
- [14] J.-W. Y. S. R. P. P. B. B.S. Murty, "High-Entropy Alloys".
- [15] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 61. Elsevier Ltd, pp. 1–93, 2014. doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.

- [16] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase."
- [17] J. W. Yeh *et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 299-303+274, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [18] F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, J. Shen, and L. Vitos, "Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness," *Intermetallics*, vol. 58, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2014.10.010.
- [19] M. C. Gao, "Computational thermodynamic and kinetic modeling of high-entropy alloys and amorphous alloys," *JOM*, vol. 64, no. 7, pp. 828–829, Jul. 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0363-8.
- [20] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [21] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, "Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, Jun. 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.
- [22] Y. Zhang, X. Yang, and P. K. Liaw, "Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys," *JOM*, vol. 64, no. 7. pp. 830–838, Jul. 2012. doi: 10.1007/s11837-012-0366-5.
- [23] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," in *Journal of Applied Physics*, May 2011, vol. 109, no. 10. doi: 10.1063/1.3587228.
- [24] W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, Y. Zhang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, "The Phase Competition and Stability of High-Entropy Alloys," *JOM*, vol. 66, no. 10, pp. 1973–1983, Oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1119-4.
- [25] I. Toda-Caraballo and P. E. J. Rivera-Díaz-Del-Castillo, "A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion," *Intermetallics*, vol. 71, pp. 76–87, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.intermet.2015.12.011.
- [26] S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li, and Y. Dong, "Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 321, no. 1–2, pp. 120–125, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0022-3093(03)00155-8.
- [27] Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang, and T. Li, "Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys," *Intermetallics*, vol. 52, pp. 105–109, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.04.001.
- [28] Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang, and T. Li, "Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys," *Intermetallics*, vol. 52, pp. 105–109, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.04.001.

- [29] X. D. Xu, S. Guo, T. G. Nieh, C. T. Liu, A. Hirata, and M. W. Chen, "Effects of mixing enthalpy and cooling rate on phase formation of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys," *Materialia*, vol. 6, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.mtla.2019.100292.
- [30] J. Dąbrowa *et al.*, "Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of AlCoCrCu_xFeNi high entropy alloys ($x = 0; 0.5; 1$)," *Intermetallics*, vol. 84, pp. 52–61, May 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2016.12.015.
- [31] F. He *et al.*, "Kinetic ways of tailoring phases in high entropy alloys," *Scientific Reports*, vol. 6, Sep. 2016, doi: 10.1038/srep34628.
- [32] P. Wang *et al.*, "Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder," *Materials and Design*, vol. 168, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.107576.
- [33] C. L. Tracy *et al.*, "High pressure synthesis of a hexagonal close-packed phase of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi," *Nature Communications*, vol. 8, May 2017, doi: 10.1038/ncomms15634.
- [34] B. Cheng *et al.*, "Pressure-induced phase transition in the AlCoCrFeNi high-entropy alloy," 950.
- [35] I. A. Ditenberg *et al.*, "Microstructure and Microhardness of a Multicomponent System After Mechanical Activation and Spark Plasma Sintering," *Russian Physics Journal*, vol. 62, no. 9, pp. 1746–1748, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11182-020-01901-2.
- [36] P. Wang *et al.*, "Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder," *Materials and Design*, vol. 168, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2018.107576.
- [37] X. Chang, M. Zeng, K. Liu, and L. Fu, "Phase Engineering of High-Entropy Alloys," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 14. Wiley-VCH Verlag, Apr. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201907226.
- [38] J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, "High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review," *Powder Metallurgy*, vol. 62, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 84–114, Mar. 15, 2019. doi: 10.1080/00325899.2019.1584454.
- [39] S. Norgren, J. Garcia, A. Blomqvist, L. Yin, Trends in the P/M hard metal industry, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 48 (2015) 31–45.
- [40] J. Kübarsepp, K. Juhani. Cermets with Fe-alloy binder: A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 92 (2020) 105290.
- [41] M. de Nicolas, H. Besharatloo, P. Alvaredo, J.J. Roa, L. Llanes, E. Gordo, Design of alternative binders for hard materials, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 87 (2020) 105089.
- [42] P. Alvaredo, J. Escribano, B. Ferrari, A.J. Sanchez-Herencia, E. Gordo, Steel binder cermets processed by combination of colloidal processing and powder metallurgy. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 74 (2018) 1-6.
- [43] G. Zhu, Y. Liu, and J. Ye, "Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder," *Materials Letters*, vol. 113, pp. 80–82, 2013, doi: 10.1016/j.matlet.2013.08.087.

2

Motivación y objetivos

En este capítulo se presentan las motivaciones de las que se deriva el trabajo y los principales objetivos marcados en la realización de la tesis doctoral

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	31
2.1. MOTIVACIÓN	31
2.2. OBJETIVOS	33
2.3. BIBLIOGRAFÍA	34

2. Motivación y objetivos

2.1. Motivación

Las aleaciones de alta entropía se han convertido en los últimos años en una familia de aleaciones muy atractiva para la comunidad científica tal y como se refleja en el creciente número de artículos científicos desde su primer desarrollo en el año 2004 mostrado en la *Figura 2. 1*.

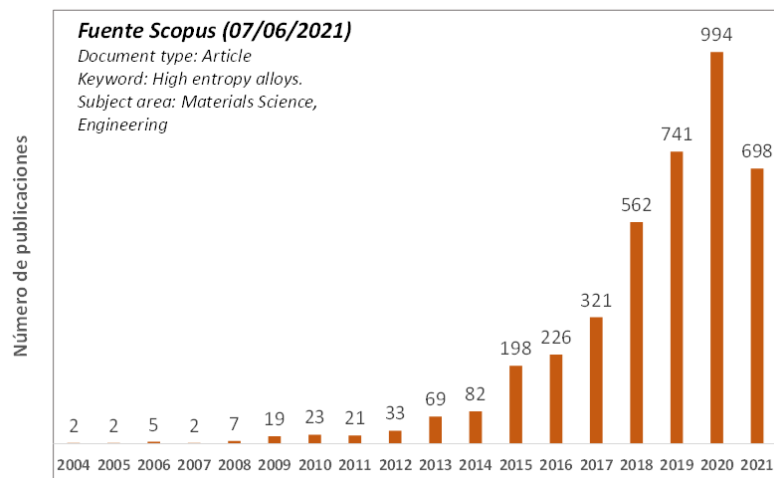


Figura 2. 1. Evolución del número de publicaciones científicas de HEA desde 2004.

Como se ha explicado en el capítulo anterior el éxito y el interés en estas aleaciones radica en sus propiedades inherentes a su estructura como elevada estabilidad a alta temperatura, elevada resistencia a fractura y fatiga, así como a corrosión e irradiación. Siendo aleaciones potenciales para poder ser aplicadas en diversos campos como material nuclear, aeroespacial o en energía. [1], [2]

Las HEA más estudiadas y cuyo desarrollo está más avanzado son aquellas que se clasifican dentro de la familia de aleaciones de elementos de transición, que son las derivadas de la aleación de Cantor FeCrCoNi.[3] De manera que si realizamos un análisis de los elementos de aleación más utilizados en el diseño de estas aleaciones encontramos la distribución mostrada en la *Figura 2. 2*. [4], [5]

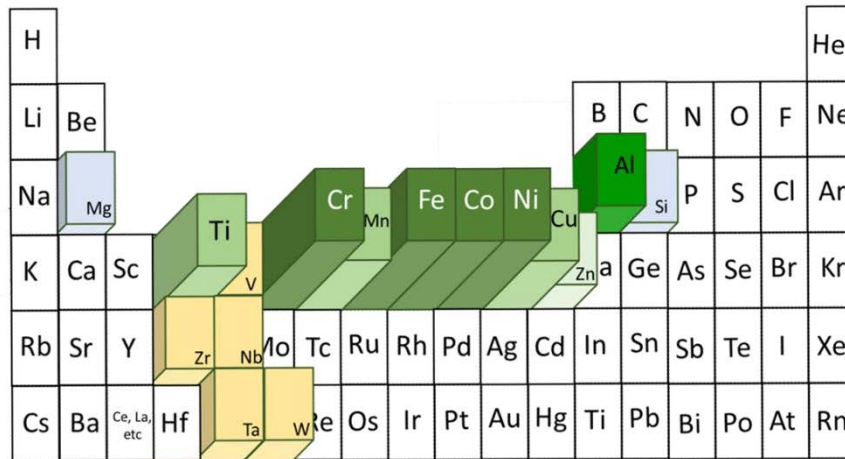


Figura 2. 2. Principales elementos de aleación empleados en el diseño de composiciones de HEAs.

Se observa claramente que uno de los elementos clave en el desarrollo de HEAs es el Cobalto. Sin embargo, este elemento ha sido clasificado como una materia prima crítica (Critical Raw Material, CRM) en el listado realizado por la European Commission en el año 2020 tal y como se muestra en la Figura 2. 3. En este listado se clasifican materias primas en función del riesgo de abastecimiento e importancia económica. El Cobalto se encuentra en el cuadrante superior derecho de la gráfica indicando el riesgo existente en su uso. [6], [7]

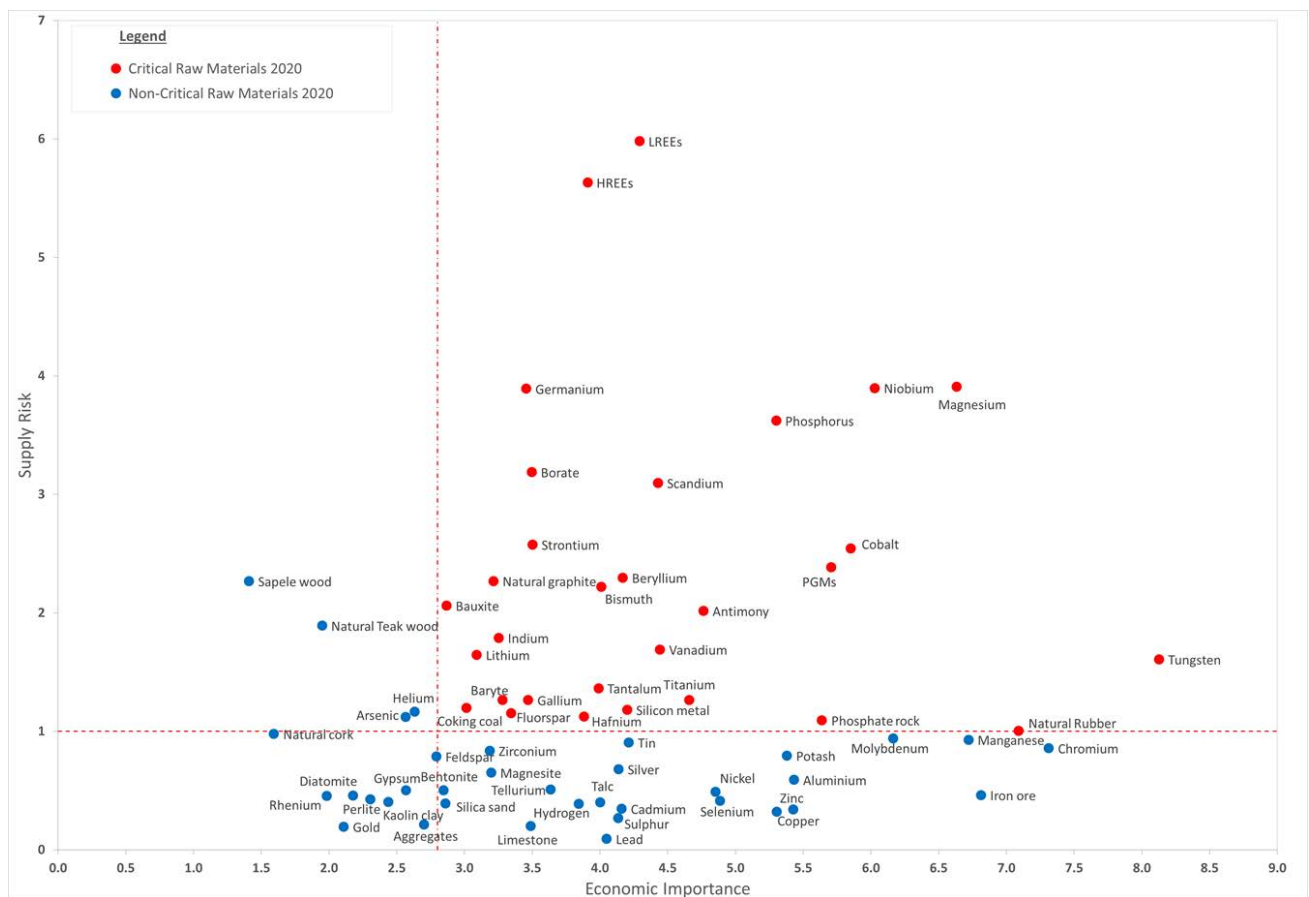


Figura 2. 3. Listado de Materias Primas críticas (CRM) del año 2020 realizado por la European Commission

Por lo tanto, existe la necesidad de encontrar nuevas composiciones que permitan alcanzar las propiedades alcanzadas en el desarrollo de HEAs de la familia de la aleación de Cantor evitando la utilización de CRM. Para llevar a cabo el diseño de nuevas aleaciones será necesario fijar la estructura de la aleación, ya que, como se ha explicado previamente, la estructura de las HEAs definirá las futuras propiedades y aplicaciones.[5], [8]–[11]

La ingeniería de fase en las HEAs se puede abordar mediante dos estrategias diferentes:[12]

- Estrategia de control química: La estructura se define en base al diseño de la composición y estequiometría de los elementos presentes. En este caso el diseño de la composición se realiza en base a las propiedades fisicoquímicas de los elementos presentes en la aleación
- Estrategia de control física: Algunas propiedades físicas como la temperatura o la aplicación de campos magnéticos pueden jugar un papel importante en la transición de fase de esta familia de aleaciones.

2.2. Objetivos

El objetivo general de la tesis doctoral es *el diseño y desarrollo de nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía*. Para llevar a cabo este objetivo general se han fijado diversos objetivos parciales:

- Revisión de las reglas empíricas de formación de fase de la bibliografía y definición de nuevos rangos de diseño.
- Desarrollo de una herramienta que permita facilitar el diseño de nuevas composiciones en base a las reglas empíricas establecidas en la bibliografía.
- Estudio de la influencia de la composición de la HEA en la microestructura formada y en sus propiedades mecánicas.
- Estudio de la influencia de los parámetros de procesamiento en la microestructura de las HEAs así como en sus propiedades mecánicas.
- Estudiar la viabilidad de utilizar las aleaciones de alta entropía diseñadas como matriz metálica en cermets

2.3. Bibliografía

- [1] J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, "Powder metallurgy and high-entropy alloys: update on new opportunities," *Powder Metallurgy*, vol. 63, no. 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 227–236, Aug. 07, 2020. doi: 10.1080/00325899.2020.1807713.
- [2] J. M. Torralba, P. Alvaredo, and A. García-Junceda, "High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review," *Powder Metallurgy*, vol. 62, no. 2. Taylor and Francis Ltd., pp. 84–114, Mar. 15, 2019. doi: 10.1080/00325899.2019.1584454.
- [3] J.-W. Y. S. R. P. P. B. B.S. Murty, "High-Entropy Alloys".
- [4] X. Fu, C. A. Schuh, and E. A. Olivetti, "Materials selection considerations for high entropy alloys," *Scripta Materialia*, vol. 138, pp. 145–150, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.03.014.
- [5] S. Guo, "Phase selection rules for cast high entropy alloys: An overview," *Materials Science and Technology (United Kingdom)*, vol. 31, no. 10, pp. 1223–1230, Jul. 2015, doi: 10.1179/1743284715Y.0000000018.
- [6] A. Rizzo *et al.*, "The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review," *Materials*, vol. 13, no. 6. MDPI AG, Mar. 01, 2020. doi: 10.3390/ma13061377.
- [7] G. Bertrand, D. Cassard, N. Arvanitidis, and G. Stanley, "Map of Critical Raw Material Deposits in Europe," in *Energy Procedia*, 2016, vol. 97, pp. 44–50. doi: 10.1016/j.egypro.2016.10.016.
- [8] M. H. Tsai and J. W. Yeh, "High-entropy alloys: A critical review," *Materials Research Letters*, vol. 2, no. 3, pp. 107–123, 2014, doi: 10.1080/21663831.2014.912690.
- [9] O. T. Onawale, P. V. Cobbinah, R. A. Nzeukou, and W. R. Matizamhuka, "Synthesis route, microstructural evolution, and mechanical property relationship of high-entropy alloys (HEAs): A review," *Materials*, vol. 14, no. 11. MDPI AG, Jun. 01, 2021. doi: 10.3390/ma14113065.
- [10] W. Zhang, P. K. Liaw, and Y. Zhang, "Science and technology in high-entropy alloys," *Science China Materials*, vol. 61, no. 1. Science China Press, pp. 2–22, Jan. 01, 2018. doi: 10.1007/s40843-017-9195-8.
- [11] W. Steurer, "Single-phase high-entropy alloys – A critical update," *Materials Characterization*, vol. 162. Elsevier Inc., Apr. 01, 2020. doi: 10.1016/j.matchar.2020.110179.
- [12] X. Chang, M. Zeng, K. Liu, and L. Fu, "Phase Engineering of High-Entropy Alloys," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 14. Wiley-VCH Verlag, Apr. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201907226.

3

Procedimiento experimental

En este capítulo se explican los pasos seguidos en el procedimiento experimental y se detallan las técnicas y equipos utilizados para su desarrollo.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
3.1. DISEÑO Y TÉCNICAS DE PREDICCIÓN DE NUEVAS COMPOSICIONES DE ALTA ENTROPÍA	41
3.1.1 CÁLCULO DE NUEVAS COMPOSICIONES DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	41
3.1.2 CÁLCULO DE DIAGRAMAS DE FASES	57
3.1.3 FUSIÓN POR ARCO	58
3.2. PROCESAMIENTO POR PULVIMETALURGIA	58
3.2.1 OBTENCIÓN DEL POLVO	58
3.2.1.1 Molienda mecánica de alta energía	58
3.2.1.2 Atomización en gas	59
3.2.2 CONSOLIDACIÓN	60
3.2.2.1 Hot pressing (HP)	60
3.2.2.2 Spark Plasma Sintering (SPS)	61
3.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	62
3.3.1. ESTUDIO DE MOJABILIDAD	62
3.3.2. ANÁLISIS QUÍMICO: MEDICIÓN DE LA CANTIDAD DE ELEMENTOS INTERSTICIALES	64
3.3.3. DENSIDAD	64
3.3.4. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (DTA)	64
3.3.5. PREPARACIÓN METALÚRGICA SUPERFICIAL	65
3.3.6. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)	65
3.3.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	66
3.3.8. MICROSCOPIO DE TRANSMISIÓN POR ELECTRONES (TEM)	67
3.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	68
3.4.1. MICRO-DUREZA	68
3.4.2. ENSAYO DE COMPRESIÓN	68
3.4.3. NANOINDENTACIÓN	69
3.5. BIBLIOGRAFÍA	70

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los sistemas multicomponente a estudiar se plantearon en forma secuencial, iniciando desde un sistema cuaternario para su procesamiento y caracterización. Los sistemas multicomponentes fueron divididos en tres grupos: el grupo I, con las aleaciones cuaternarias **HEA-4.Mo.**, **HEA-4.Ti.** y **HEA-4.Ni.**, que contienen Fe, Cr, Al, Ti, Mo y Ni. El grupo II, con la aleación quinary **HEA-5**, que contienen Fe, Cr, Al, Ti y Mo. El grupo III, con la aleación senaria **HEA-6**, conteniendo Fe, Cr, Al, Ti, Mo y Ni. La identificación de los sistemas se muestra en la Tabla 3.1., en relación a su composición química.

Tabla 3. 1. Identificación de muestras de acuerdo a sus elementos aleantes.

		Identificación	Aleación
<i>Sistemas multicomponentes de aleaciones de alta entropía</i>	Grupo I	HEA-4.Mo	FeCrAlMo
		HEA-4.Ti	FeCrAlTi
		HEA-4.Ni	FeCrAlNi
	Grupo II	HEA-5	FeCrAlMoTi
	Grupo III	HEA-6	FeCrAlMoTiNi

El diseño de composiciones y elección final de estos sistemas multicomponente se razonará en el Capítulo 4 de resultados. En el presente capítulo se van a explicar las técnicas experimentales requeridas para este proyecto de investigación. Las rutas seleccionadas para llevar a cabo este trabajo fueron: (1) Diseño y Predicción, (2) Procesamiento y (3) Caracterización y ensayos mecánicos de las nuevas composiciones de HEAs.

En primer lugar, se describirán los algoritmos utilizados para el diseño y predicción de las estructuras cristalinas de las nuevas composiciones de aleación de alta entropía (HEA). Una vez determinadas las composiciones se procede a utilizar las técnicas de procesamiento como arco eléctrico (EA) (para validar el diseño de las composiciones), Spark Plasma Sintering (SPS) y Hot-Pressing (HP). Finalmente, se habla de los procedimientos de preparación, caracterización de las muestras producidas y de los ensayos mecánicos realizados.

En la Figura 3.1 se muestra el esquema seguido para el diseño, desarrollo y caracterización de las nuevas composiciones de aleación de alta entropía. El procedimiento se divide en: Diseño, materiales, procesamiento y propiedades mecánicas. En cada etapa, el material obtenido se caracterizó para revelar las características microestructurales del material.

Las aleaciones han sido producidas tanto por colada como por la ruta pulvimetalúrgica desde polvos elementales. La caracterización fue realizada utilizando diversas técnicas como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, análisis químico y microscopía electrónica de transmisión.

Con el objetivo de obtener muestras densas y poder realizar la caracterización completa del material, los polvos se consolidaron por HP y SPS.



Figura 3. 1. Esquema general del procedimiento experimental seguido en la realización de la tesis doctoral

3.1. Diseño y técnicas de predicción de nuevas composiciones de alta entropía

Véase los objetivos descritos en el capítulo 2 de esta tesis doctoral, para llevarlos a cabo es necesario el desarrollo de una herramienta que permita facilitar el diseño de nuevas composiciones en base a las reglas empíricas establecidas en la bibliografía para HEAs.

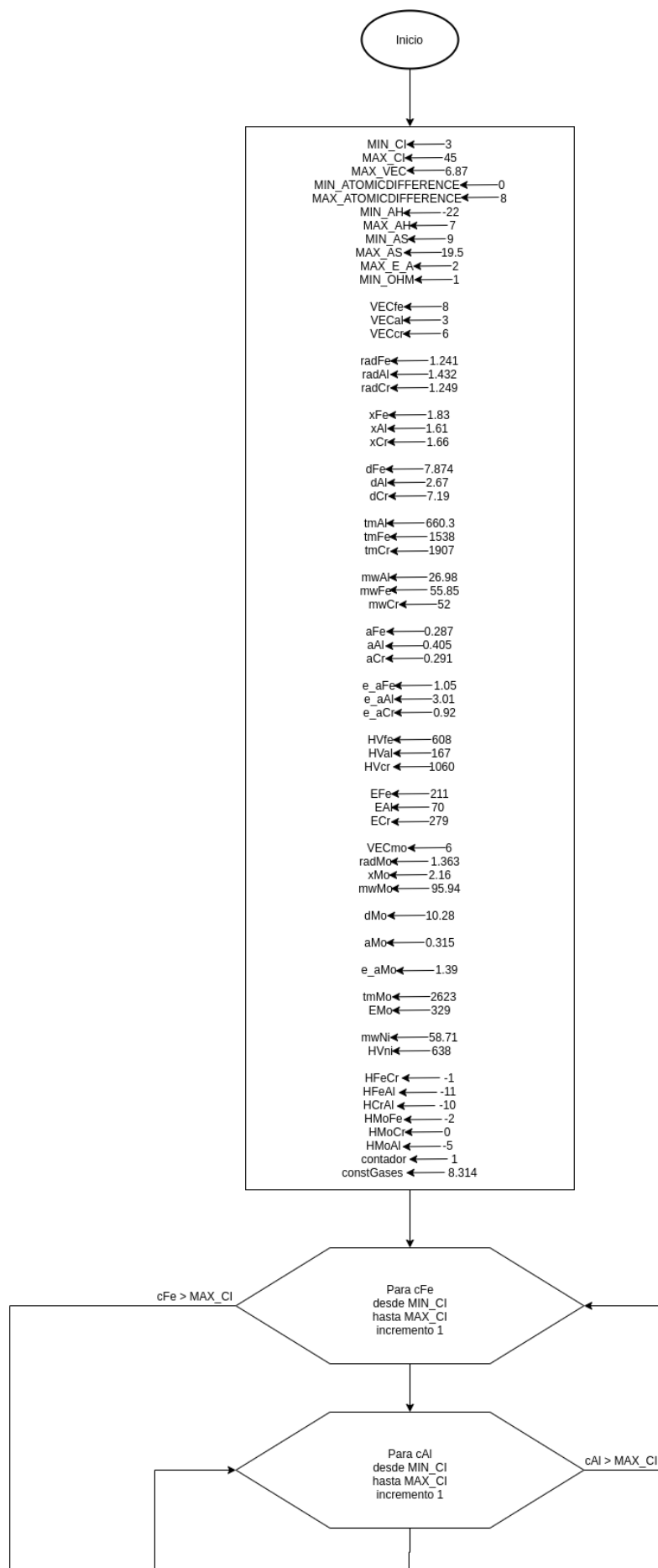
3.1.1 Cálculo de nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía

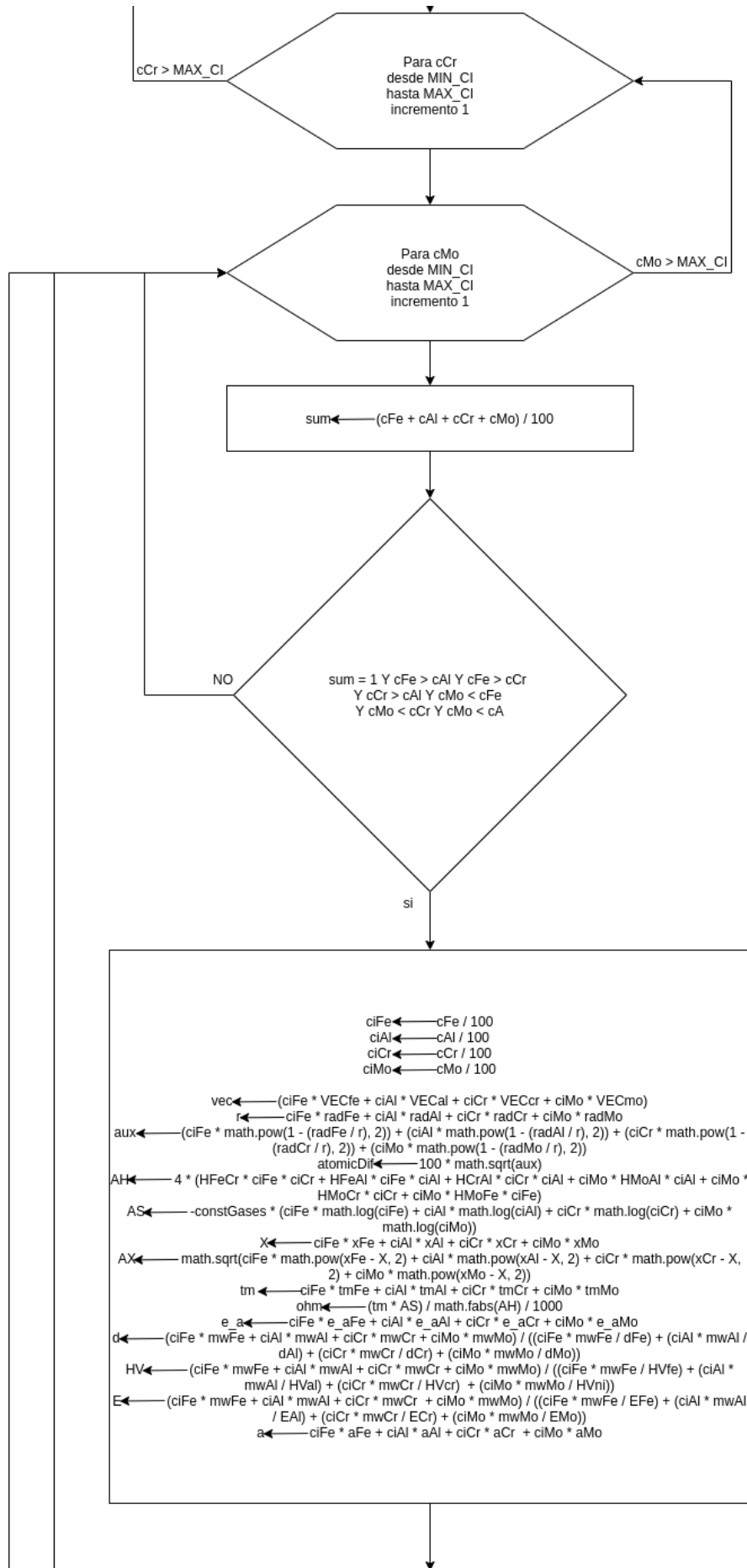
Para que una estrategia experimental combinatoria sea exitosa para el descubrimiento de materiales, se deben construir datos y conocimientos previos y usar esos datos para asociar y anticipar correlaciones de propiedades de estructura antes de llevar a cabo más experimentos.

Algunas estrategias utilizan técnicas computacionales a partir de grandes conjuntos de datos utilizando herramientas tanto estadísticas como matemáticas para una interpretación completa de los datos. Los procedimientos tradicionales utilizados para el descubrimiento de materiales novedosos se basan en la síntesis, caracterización y ensayo de una muestra. El proceso comienza con la selección de una única composición, que pasa por una secuencia iterativa de ligeras modificaciones después de observar sus propiedades hasta lograr las propiedades adecuadas para una determinada aplicación. Esta técnica de prueba y error podría requerir años para el descubrimiento del material adecuado para una determinada aplicación.

Alternativamente, una ruta eficiente para descubrir, desarrollar y optimizar materiales con el objetivo de reducir el consumo de tiempo, dinero y esfuerzo humano, sería la predicción de todas las composiciones posibles de HEAs basándose en parámetros termodinámicos y electrónicos como la entalpía de la mezcla ΔH_{mix} , la entropía de la mezcla ΔS_{mix} , la diferencia de tamaño atómico δ , la concentración de electrones de valencia VEC y la diferencia de electronegatividad $\Delta\chi$. [1]–[5] Se han creado códigos de Python para permitir el cálculo sistemático de los parámetros termodinámicos y electrónicos presentados anteriormente. El código permite al usuario elegir los elementos agregados al sistema. Su salida contiene los valores teóricos de los parámetros de todos los sistemas metálico posibles, teniendo en cuenta los límites de formación de soluciones sólidas, BCC. La salida incluye los siguientes parámetros: la densidad, ρ y la temperatura de fusión, T_m , ambas obtenidas de la regla de mezcla; la relación entre la temperatura crítica, T_c , y de fusión definida como Ω ; la entalpía de mezcla, ΔH_{mix} ; la entropía de la mezcla, ΔS_{mix} ; la diferencia de tamaño atómico, δ ; la concentración de electrones de valencia, VEC; la electronegatividad, $\Delta\chi$ y el peso atómico, A_w .

Para poder plantear una solución a este problema, se realizan diagramas de flujo para cada sistema de aleación, HEA-4.Mo., HEA-4.Ti. y HEA-4.Ni., HEA-5 y HEA-6. De forma general en los diagramas de flujo planteados, las flechas indican el flujo con las condiciones de flujo al lado de las salidas de las flechas y las figuras. Los cuadrados representan las asignaciones de variables. Los rombos representan los condicionales. Los hexágonos son los bucles, es decir, la variable que itera de principio a fin y además realiza el incremento de la misma. Si se sigue la flecha, se puede observar el flujo según las condiciones de ruptura de los bucles y los condicionales. En las Figuras 3.2., 3.3., 3.4., 3.5. y 3.6., se muestran los diagramas de flujo desarrollados para el diseño de los nuevos sistemas de aleaciones de alta entropía HEA-4.Mo., HEA-4.Ti. y HEA-4.Ni., HEA-5 y HEA-6, respectivamente. [6]





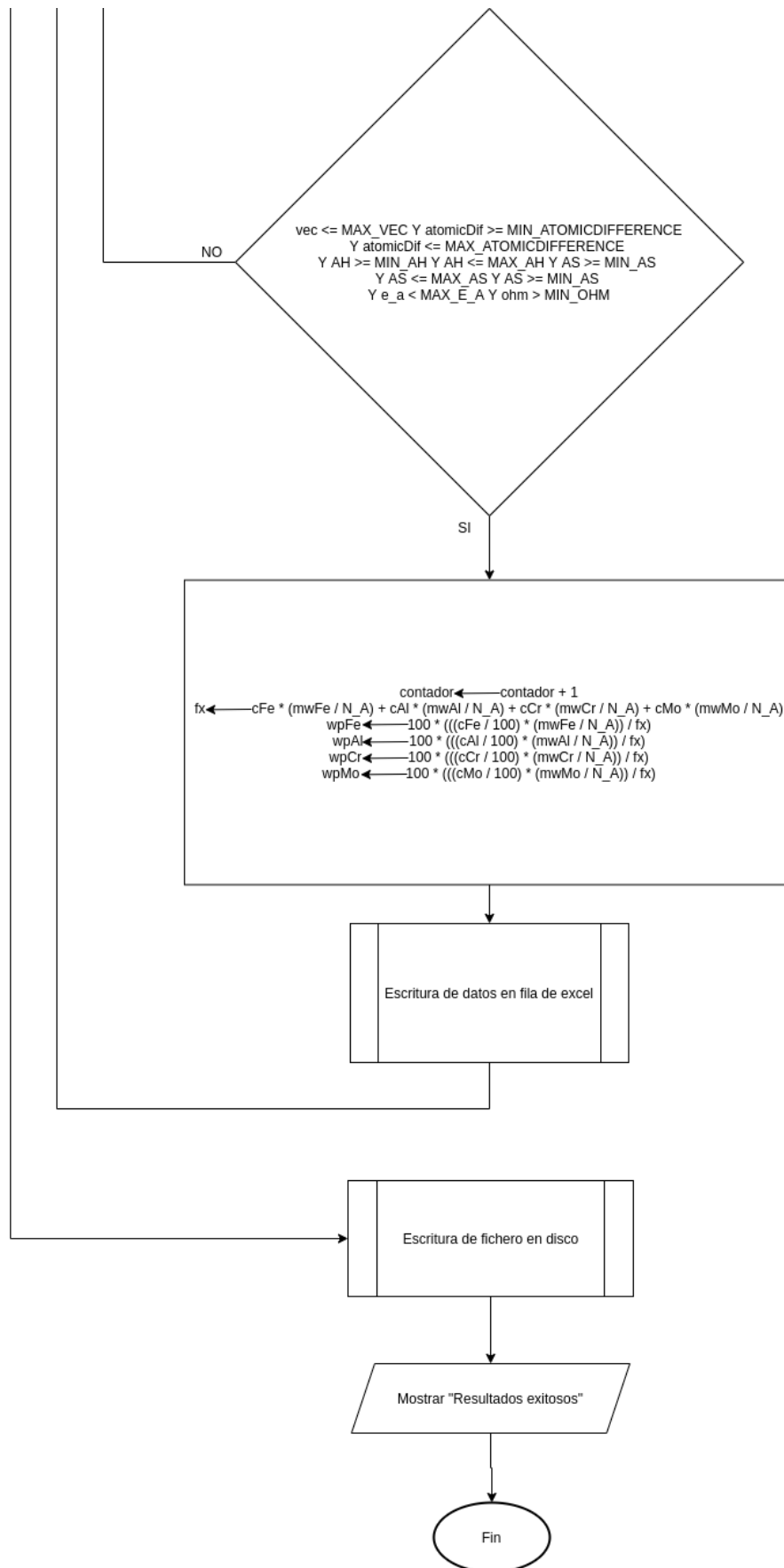
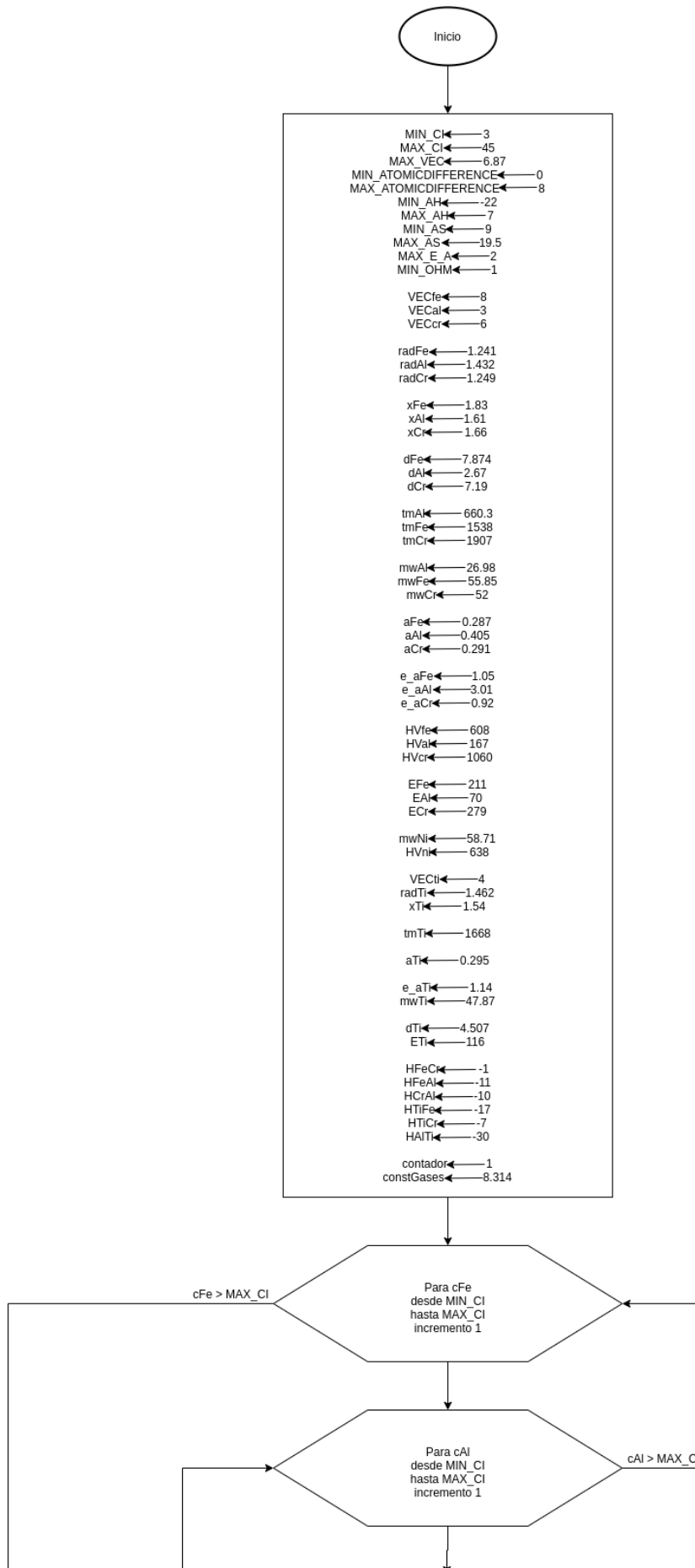
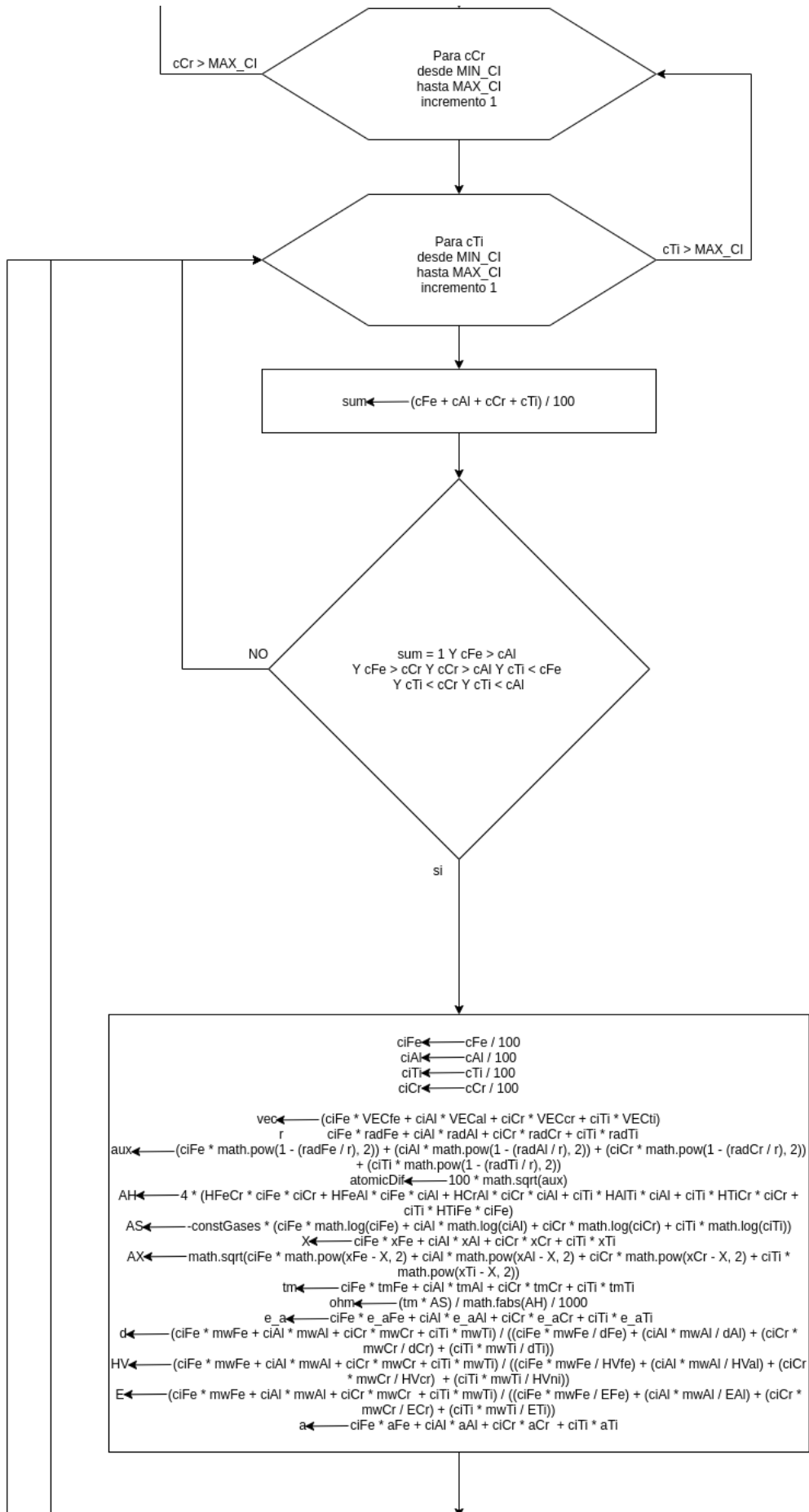


Figura 3.2. Diagrama de flujo para el diseño del sistema de aleación HEA-4.Mo





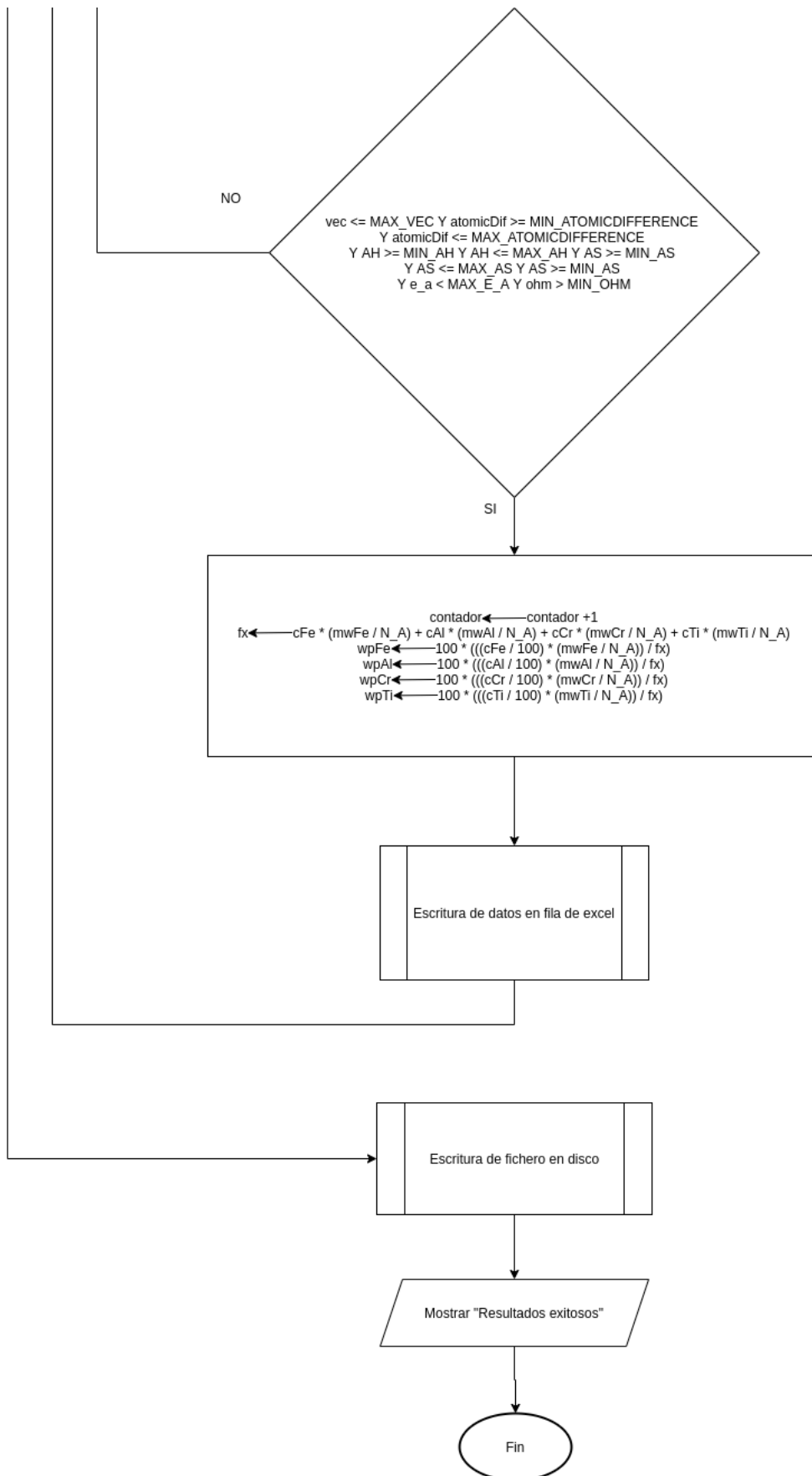
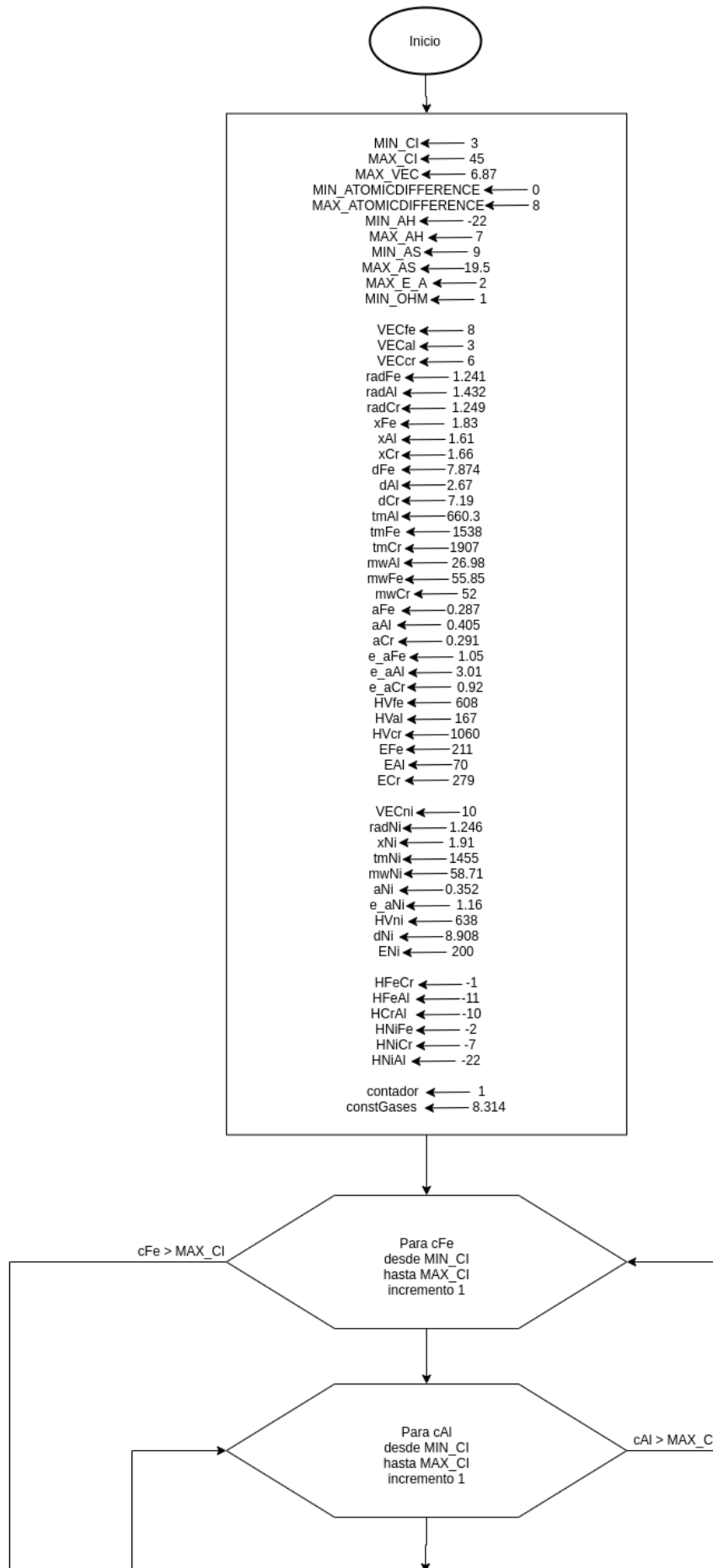
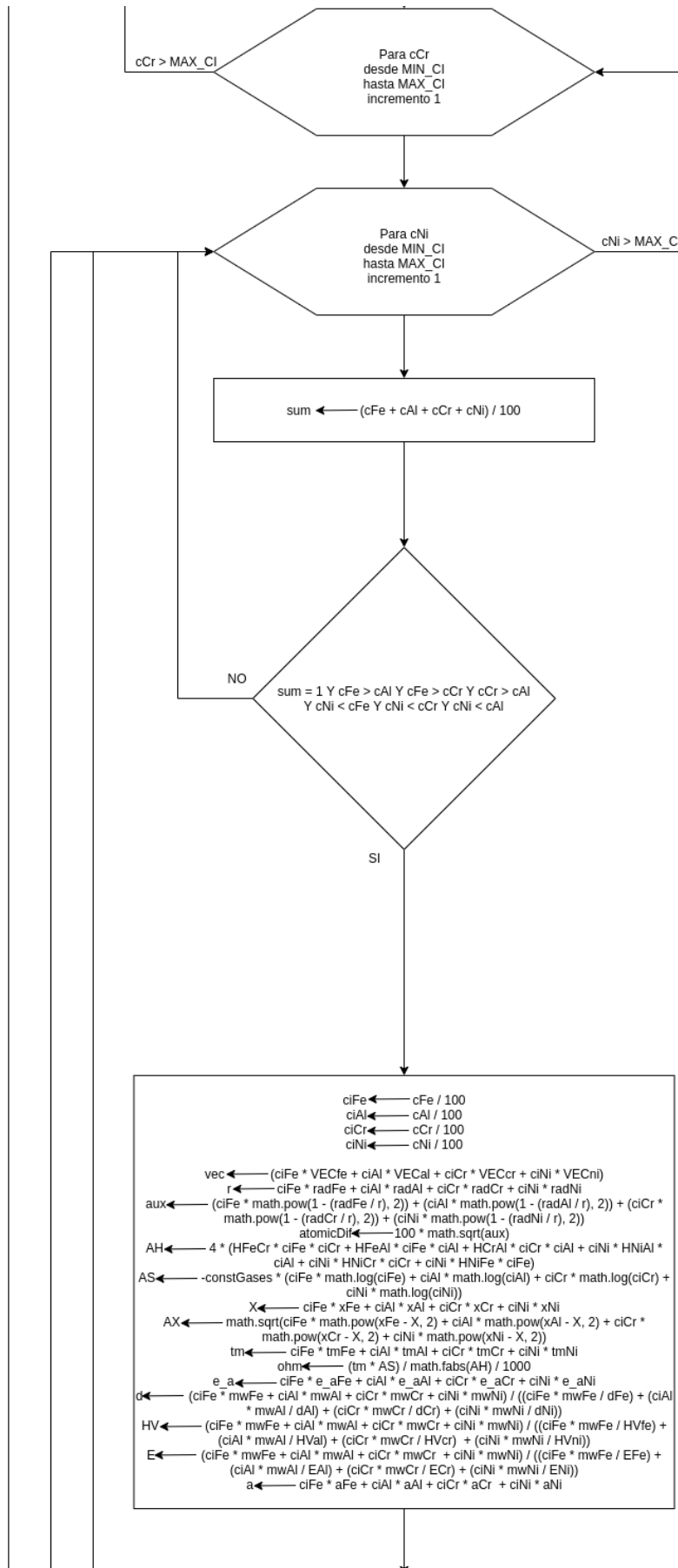


Figura 3.3. Diagrama de flujo para el diseño del sistema de aleación HEA-4.Ti.





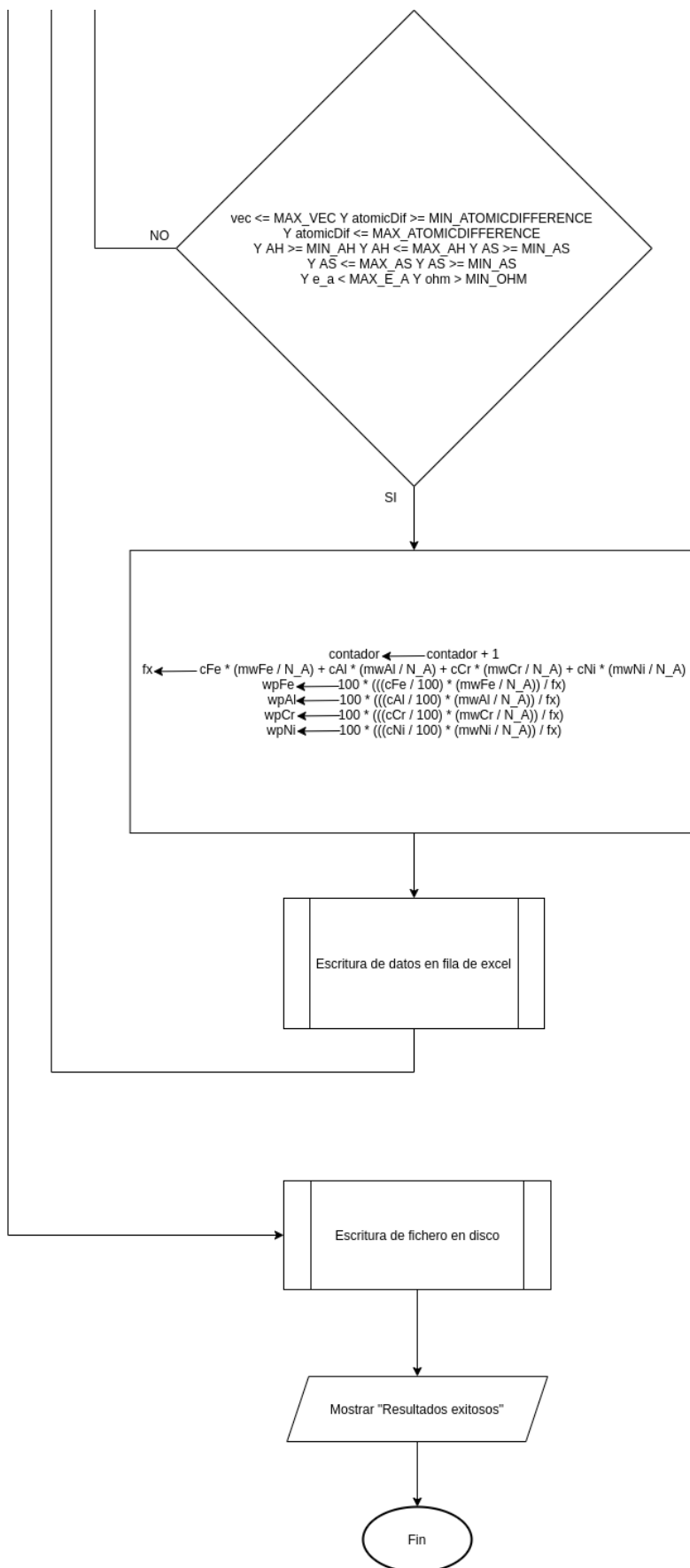
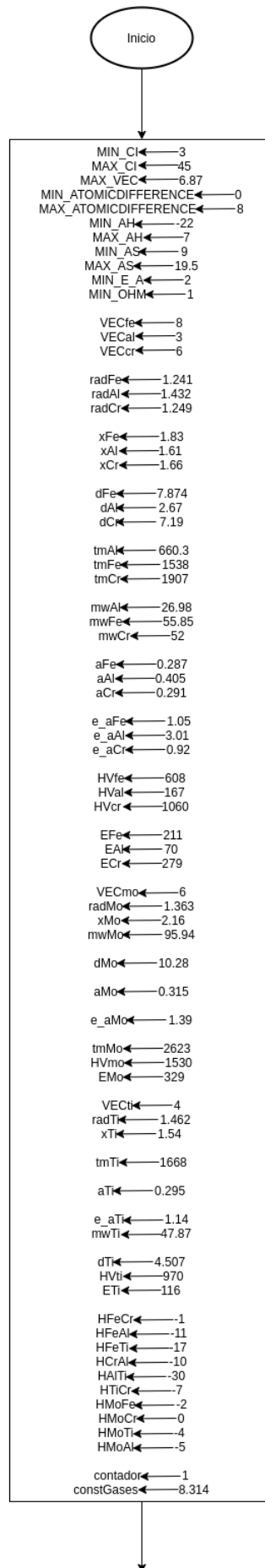
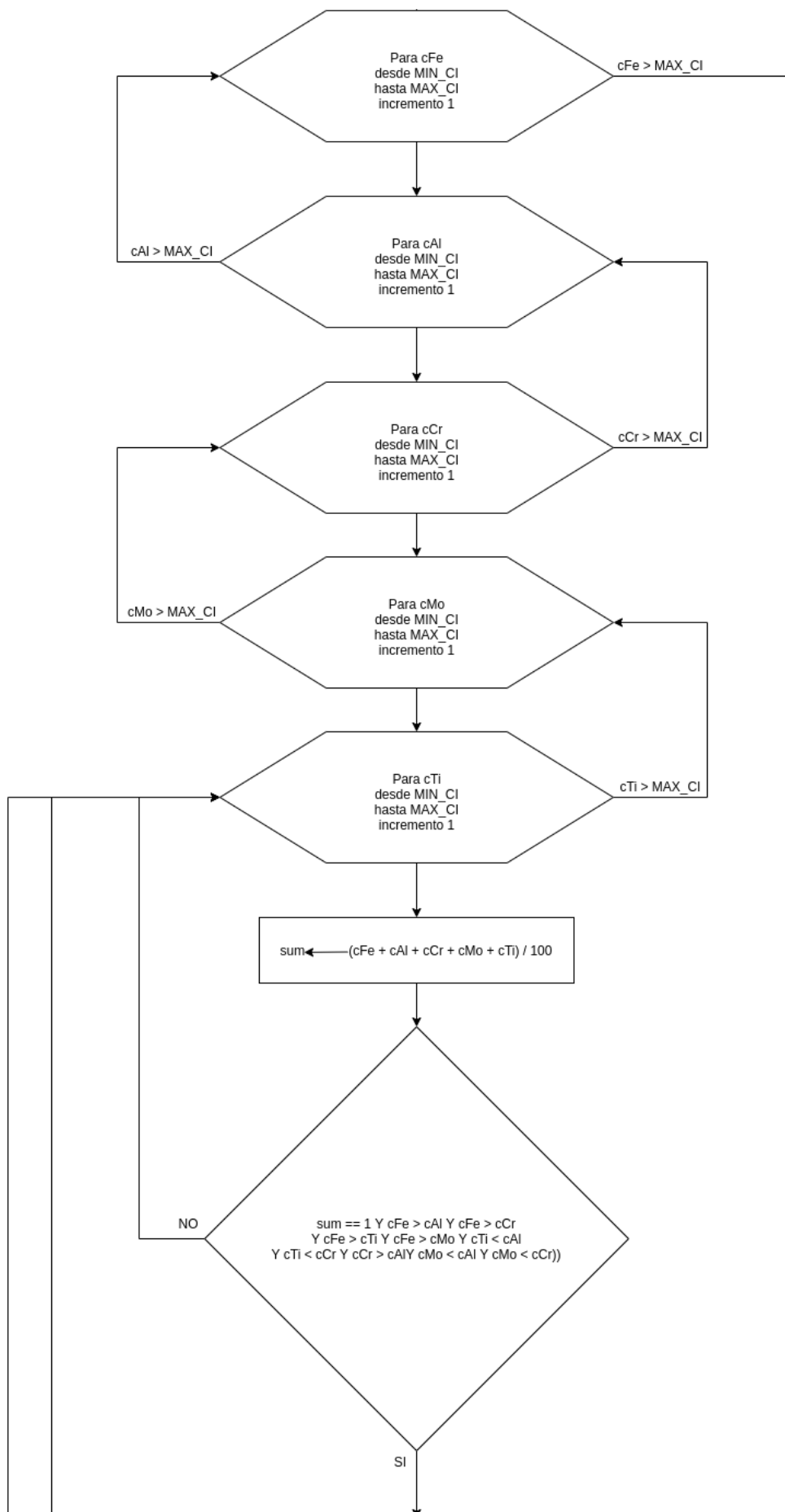


Figura 3.4. Diagrama de flujo para el diseño del sistema de aleación HEA-4.Ni





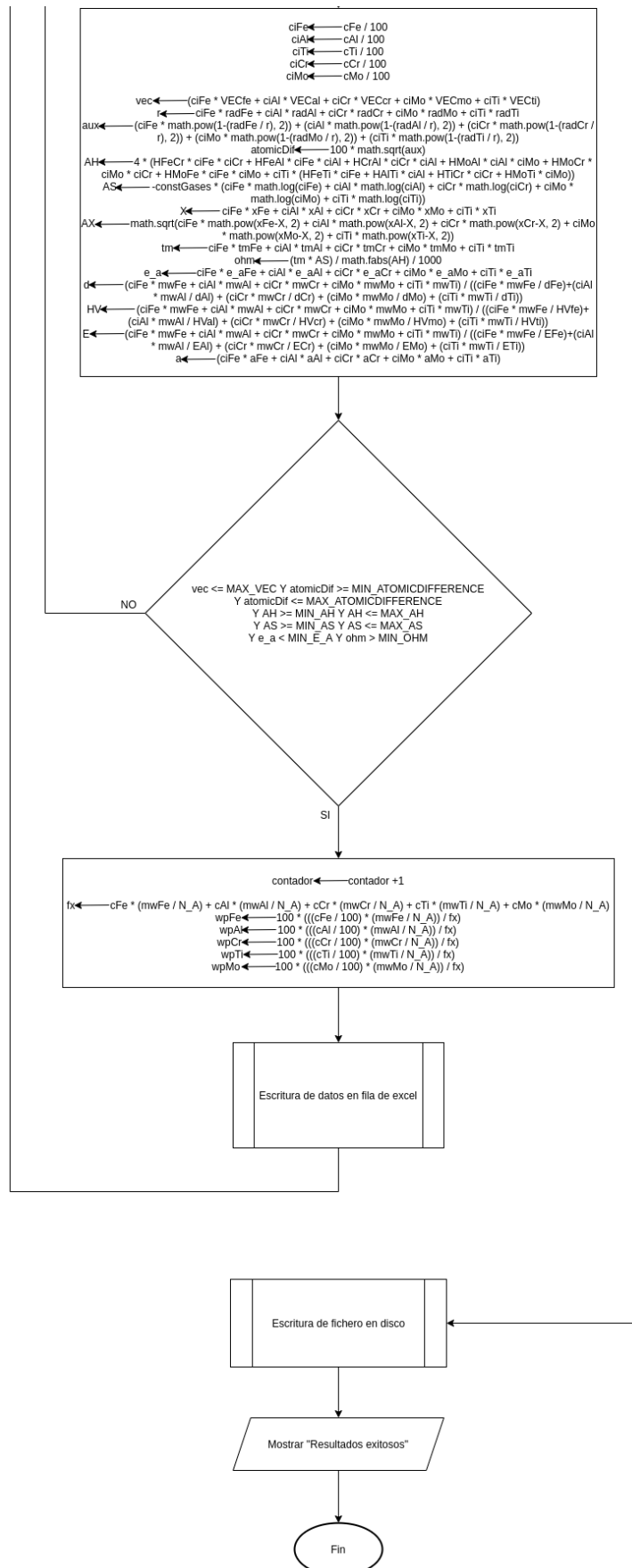
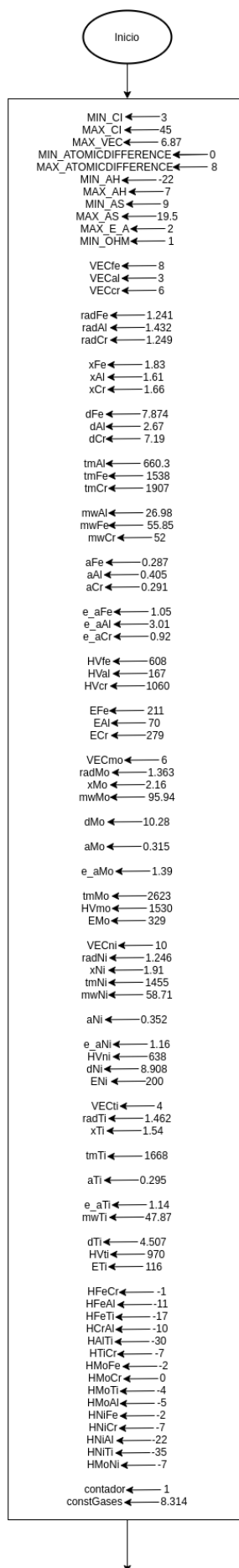
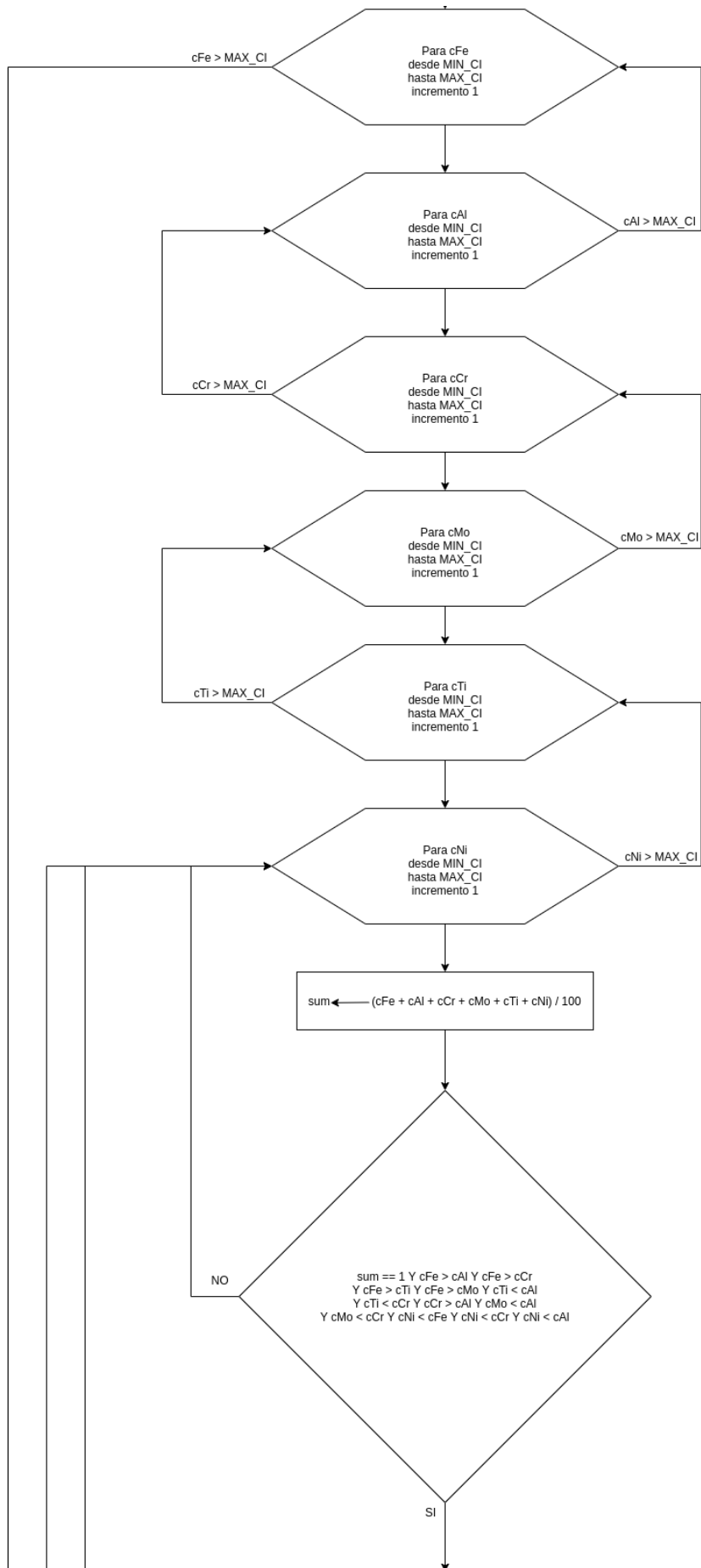


Figura 3.5. Diagrama de flujo para el diseño del sistema de aleación HEA-5.





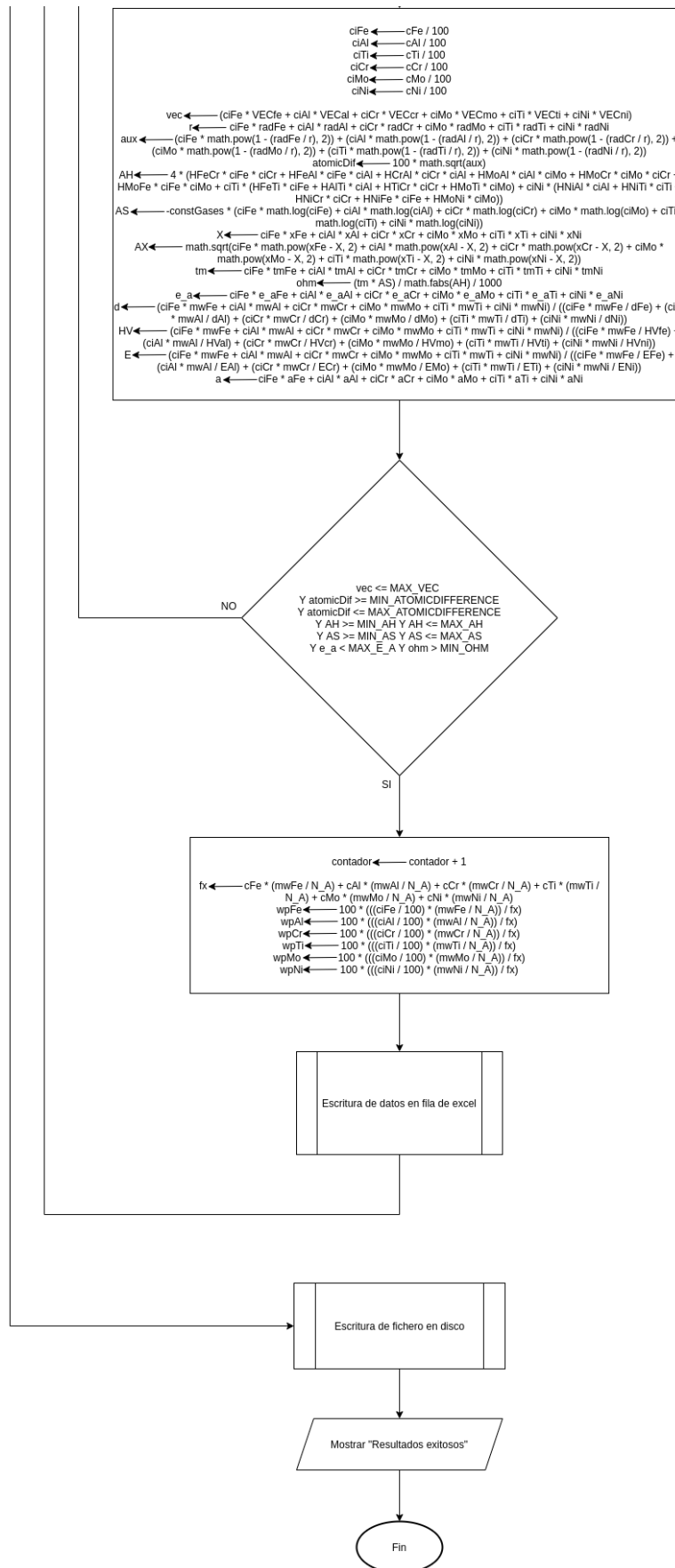


Figura 3.6. Diagrama de flujo para el diseño del sistema de aleación HEA-6.

Una vez planteadas las soluciones en los diagramas de flujo, estos se codifican en Python. Se ha incluido una copia de los códigos creados en Python en el Anexo 1. La contribución de estos códigos es la visualización de un gran conjunto de los datos estudiados para generar todas las composiciones de HEAs posibles. Para el análisis de este gran conjunto de datos se utilizarán técnicas gráficas para interpretar la relación entre las variables.

3.1.2 Cálculo de diagramas de fases

La validación de los resultados obtenidos mediante los códigos en Python se ha realizado con el cálculo de diagramas de fases de las nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía. Los materiales estudiados en este trabajo son sistemas complejos de los cuales no se ha encontrado información sobre su diagrama de equilibrio de fases en la bibliografía. [7]–[9]

La aproximación Calphad (CALculations of PHase Diagram) es un método semi-empírico basado en la modelización secuencial de las propiedades termodinámicas de sistemas multicomponentes, los cuales necesitan una cantidad mínima de información experimental recogidos en bases de datos específicas para cada material (aceros, Ti-, Al-, Mg-, aleaciones de Ni, óxidos multicomponentes, aleaciones de alta entropía...), para la creación de un conjunto de parámetros termodinámicos robusto, consistente y confiable para la descripción de los sistemas más simples. Estos datos permiten la extrapolación de diagramas de fases, cálculos de equilibrio químico y propiedades termodinámicas a regiones no estudiadas experimentalmente o en sistemas más complejos.

Las propiedades de los materiales están gobernadas por su composición y microestructura. De acuerdo con la termodinámica, el estado de equilibrio de una aleación desarrollada es el resultado de la competencia entre la estabilidad de todas las fases de un sistema. Los diagramas de fases proporcionan información detallada sobre la estabilidad de fases como una función de la composición, temperatura y presión. En estos diagramas de fases los ejes de coordenadas representan variables independientes y el espacio de coordenadas muestra el estado del sistema, es decir, cuantas y cuales fases están en equilibrio en un punto de coordenadas seleccionado.

Thermo-calc es un software que realiza cálculos termodinámicos tales como equilibrios de fases estables y metaestables, cantidad de fases y sus composiciones, temperaturas de transformación, diagramas de fases entre otras. Los diagramas de fases se han realizado en base a la minimización de la energía libre de Gibbs y a la regla de la conservación de masa, en combinación con las bases de datos TCFE7 y TTN17 (Scientific Group Thermodata Europe).

Para el cálculo de los diagramas de fases de las diferentes aleaciones diseñadas previamente (HEA-4.Mo., HEA-4.Ti. y HEA-4.Ni., HEA-5, HEA-6) se ha introducido el porcentaje en peso de cada uno de los elementos obtenido mediante los datos del código Python. Las fases formadas se han representado en función del componente minoritario para un intervalo de temperatura. También se han representado los diagramas pseudobinarios de fases de los sistemas de material compuesto: HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN. Para el cálculo de los diagramas se ha introducido el porcentaje de cada uno de los elementos de la aleación de alta entropía y el porcentaje de cada uno de los elementos en el compuesto TiCN.

3.1.3 Fusión por arco

(Se utilizó el equipo disponible en el departamento de Físicas de la Universidad Carlos III de Madrid con la cortesía del profesor Dr. Ángel Muñoz)

La fusión por arco eléctrico se realiza con el fin de validar las composiciones de HEAs deseadas mediante el código en Python y mediante el cálculo de diagramas de fase mediante Thermocalc.

La fusión por arco es un método común para fabricar aleaciones a partir de componentes con temperaturas de fusión altas. El proceso consiste en la mezcla en estado líquido de los elementos y su posterior solidificación en un crisol. El método de calentamiento se basa en la emisión termiónica entre un cátodo que se encuentra sobre la materia prima (el ánodo). Se aplica una diferencia de potencial entre los dos electrodos y los electrones o iones son emitidos por el cátodo que ioniza el medio entre los electrodos (Ar en este caso) y un plasma se mantiene. Este arco permite una localización de alta temperatura enfocada en la muestra que puede alcanzar los 3000 °C.

Los metales elementales (99,9 % de pureza) se colocaron en un crisol de cobre refrigerado por agua que es el ánodo en este sistema y el cátodo era una varilla de wolframio con una punta afilada. Todo el sistema está contenido dentro de un cilindro de cuarzo herméticamente sellado. Después de aplicar una diferencia de potencial entre el cátodo de wolframio y el material en el crisol, se inicia un arco entre los electrodos y el material se funde en el crisol. Se aplicó una corriente máxima de 120 amperios en una atmosfera de argón, durante 5 minutos. Después la muestra se dejó solidificar y al botón resultante de material se le repitió el procedimiento. Con el fin de garantizar la máxima homogeneidad en las aleaciones se realizan cinco fusiones (con sus respectivas solidificaciones).

3.2. Procesamiento por pulvimetalurgia

3.2.1 Obtención del polvo

3.2.1.1 Molienda mecánica de alta energía

El objetivo de la aleación mecánica es obtener una aleación homogénea a través de la transferencia de material. La molienda mecánica es un método PM ampliamente utilizado en HEAs para producir aleaciones reforzadas por dispersión con una distribución uniforme de partículas finas. La molienda mecánica puede mejorar la resistencia del material aumentando el número de dislocaciones traduciéndose en un endurecimiento y aumentando la resistencia con el tamaño de grano. Además, generalmente, la molienda aumenta la solubilidad de los sólidos y por tanto mejora la formación de la solución sólida y ayuda a una buena dispersión de los precipitados introducidos en el material. Los polvos evolucionan a través de la deformación, fractura y soldadura repetidas de partículas de polvo. [10]

Para establecer los parámetros óptimos de molienda, lo primero que hay que tener en cuenta es el tipo de molino que se va a utilizar. Existen varios tipos de molinos de bolas que difieren en su configuración, disposición para el enfriamiento, control de la atmósfera y eficiencia de la molienda. El molino utilizado en esta investigación es el molino de bolas planetario. El molino planetario

(Pulverisette 6, de un cuerpo, y Pulverisette 7, de dos cuerpos) hace que las bolas entren en movimiento con una rotación de la jarra cilíndrica hueca cilíndrica sobre su eje con una rotación concurrente del sistema de jarra de molienda en la dirección opuesta que resulta en un movimiento similar a un planeta. Dado que los recipientes individuales y el sistema de recipientes giran en dirección opuesta, las fuerzas centrífugas actúan en direcciones opuestas y opuestas. Esto hace que las bolas de molienda corran por la pared del recipiente y continúen moliendo el polvo.

Además de la forma en la que se produce el movimiento de las bolas existen diferentes parámetros a tener en cuenta en la molienda mecánica. [11], [12]

- Vasija: Las vasijas utilizadas son de acero inoxidable 316L, con una capacidad de 250ml.
- Velocidad de molienda: 300rpm.
- Bolas: Las bolas utilizadas como cuerpos moledores son de 15 mm de diámetro de acero inoxidable 316L.
- Ratio bolas/polvo: 10:1
- Agente controlador del proceso (PCA): metanol, para evitar la aglomeración excesiva de las partículas.

La optimización del proceso de molienda se basa en la elección de los parámetros de molienda adecuados para que el polvo obtenido adquiriera las características deseadas. Para ello, se han fijado todos los parámetros excepto el tiempo de molienda, y se han estudiado las propiedades de esas muestras para poder establecer un tiempo óptimo de molienda.

Por último, en este trabajo se estudian tanto la forma convencional de formar una aleación multicomponente mezclando los polvos de cada metal en un solo paso, como la aleación de manera secuencial, que implica la adición paso a paso de los polvos metálicos constituyentes. [13] Esto implica que los factores termodinámicos y cinéticos del sistema que intervienen en la formación de fases están condicionados con la trayectoria elegida en la formación de la aleación. Los elementos constituyentes se agregan en etapas y hasta llegar a la composición final en la etapa final. Se han seleccionado tres como fases iniciales, B2, BCC y FCC, que determinan la fase final alcanzada. La secuencia de adición de elementos también influye en la formación de fases. Entonces, primero, la aleación binaria se forma moliendo polvos elementales. En los pasos siguientes, se agrega otro polvo elemental a la aleación binaria para formar una aleación ternaria, cuaternaria y quinary, sucesivamente. Se estudiaron las evoluciones de fase y la microestructura para todas las secuencias de aleación secuencial para la aleación de alta entropía FeCrAlMoTiNi.

3.2.1.2 Atomización en gas

(Se utilizó el equipo disponible en el instituto IMDEA Materiales con la cortesía del profesor Dr. Srdjan Milenkovic)

La atomización en gas pertenece a los métodos de solidificación rápida más utilizados para la preparación de aleaciones por pulvimetalurgia. Los procesos de atomización producen partículas de polvo generalmente esféricas con un amplio rango de tamaños. Variando el medio de atomización o los parámetros del proceso, se puede controlar el tamaño de partícula resultante.

Los polvos atomizados se caracterizan por tamaños de grano desde unos pocos micrómetros hasta varias decenas de micrómetros. El rápido enfriamiento durante la atomización del gas influye también en la composición de la fase de aleaciones. Todas estas características, el tamaño de grano fino, la presencia de fases metaestables y la solubilidad sólida extendida pueden conducir a una microdureza relativamente alta de estos polvos.

Se obtuvieron polvos prealeados de HEA-5 y HEA-6 por atomización de gas. Los metales de alta pureza (99,99% en peso) de Al, Fe, Cr, Ti, Mo y Ni se fundieron inductivamente y posteriormente se atomizaron mediante argón comprimido con una presión de salida de $41 \pm 1,7$ bar en una atmósfera de Ar.

La atomización se realiza en un horno de arco eléctrico (Arc 200, Arcast Inc.) que alcanza los 3500 °C, permite la fusión, aleación, fundición, solidificación rápida y atomización de elementos y aleaciones de alta reactividad y punto de fusión de hasta 3500 °C utilizando un proceso de crisol frío libre de cerámica. El horno ofrece muchas opciones, entre ellas caben destacar las siguientes: fundición de inclinación, fundición centrífuga, fundición de succión, fusión por zonas y atomización de gas en atmósfera inerte o alto vacío.

3.2.2 Consolidación

Para lograr la microestructura deseada, no solo es necesario diseñar la aleación con cuidado, sino también elegir las técnicas y condiciones de consolidación apropiadas para obtener la formación de una solución sólida que evite la formación de compuestos intermetálicos o la fase amorfa. Los polvos procesados se consolidaron utilizando las técnicas que se explican a continuación.

3.2.2.1 Hot pressing (HP)

Para llevar a cabo la consolidación mediante HP, se utilizó el equipo con diseño vertical. Los procesos se realizaron bajo vacío (10 mBar) controlando la temperatura y la carga. La temperatura se logró mediante una corriente alterna continua de baja frecuencia (a.c.). Se midió por los termopares tipo R y K colocados en el punzón y la matriz, respectivamente.

La matriz tenía una forma cilíndrica con 10 mm de diámetro. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min y la carga se aplicó en dos pasos. Se aplicó 5 MPa hasta 600 °C en el primero, y durante el segundo paso, la carga se incrementó a 50 MPa hasta que finaliza el proceso (es la 3-4b.). Cuando el punzón alcanza 1200 °C con 35 MPa de carga, después de 60 minutos de tiempo de mantenimiento, la temperatura y la presión se cortaron al mismo tiempo que se enfriaba la muestra en atmósfera de Ar.

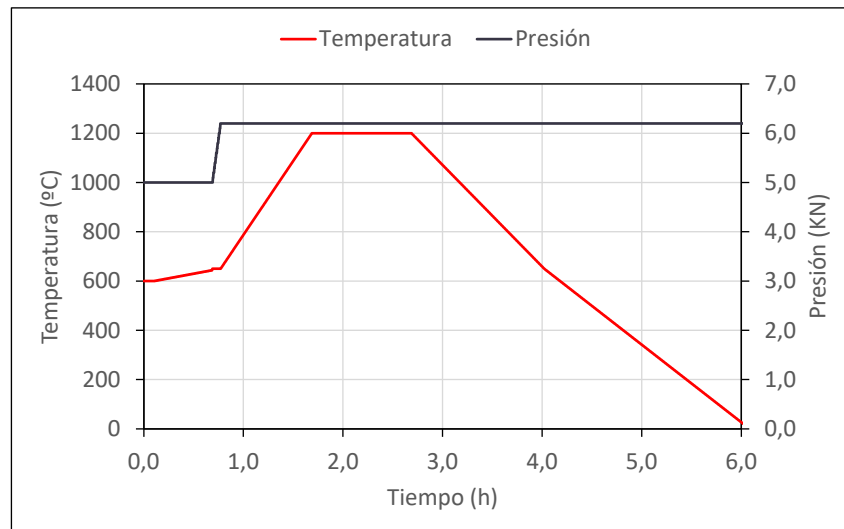


Figura 3.7. Ciclo de sinterización utilizado mediante HP.

3.2.2.2 *Spark Plasma Sintering (SPS)*

La corriente eléctrica se puede utilizar como un método para activar el proceso de sinterización de un material. La técnica Spark plasma sintering (SPS), es una técnica de sinterización en estado sólido que sinteriza el polvo bajo la influencia simultánea de la presión y una corriente eléctrica. La técnica SPS ofrece algunas ventajas sobre los métodos convencionales, como la sinterización sin presión y el hot pressing, ya que se requieren temperaturas de sinterización más bajas y tiempos de espera más cortos, y se obtienen propiedades mejoradas en el material. Las características del método SPS incluyen:

- Efecto de la presión aplicada: Una muestra puede alcanzar valores de densidad más altos cuando se aplica presión que cuando no lo está, aunque la temperatura permanezca constante.
- Efecto de la velocidad de calentamiento: El efecto de la velocidad de calentamiento en la densificación y el tamaño de grano del material también se ha estudiado. Se demostró que a medida que aumenta la velocidad de calentamiento, la densidad final del material disminuye ligeramente. Sin embargo, tiene un efecto inverso significativo sobre el tamaño de grano de las muestras.

Los polvos atomizados se consolidaron mediante SPS (FAST / SPS, FCT-HPD5, FCT System GmbH, TH, Germany) a presión (~ 4 mbar) durante todo el ciclo térmico. La temperatura se controló usando un pirómetro. Para proteger la herramienta y facilitar la transferencia eléctrica y térmica, se colocó una lámina de grafito adicional entre el polvo y los punzones de grafito. Los polvos atomizados se agregaron a una matriz de grafito de 20 mm de diámetro y se sinterizaron a 1150 °C a dos velocidades de calentamiento diferentes, 100 K/min y 200 K/ min. Después del proceso de densificación, las superficies de las muestras se desbastaron para eliminar el grafito restante.

3.3. Técnicas de caracterización

Tanto los polvos obtenidos como las muestras sinterizadas finales se caracterizaron mediante el estudio de su densidad, análisis termogravimétrico, difracción de rayos X, microestructura, composición, medida de dureza y análisis de composición.

En la validación del diseño de las HEAs se realiza el estudio de la efectividad de la simulación termodinámica mediante análisis experimental. Para ello, se utiliza el Análisis Térmico Diferencial, estudio de la mojabilidad a alta temperatura, Difracción de Rayos X (XRD) y análisis de las microestructuras (SEM) de las piezas obtenidas por fusión por arco.

Para la caracterización completa de los polvos metálicos obtenidos por molienda mecánica y por atomización se utilizaron las siguientes técnicas: medida de la densidad, Análisis Térmico Diferencial, Difracción de Rayos X (XRD) y análisis de las microestructuras (SEM).

Las piezas sinterizadas tanto por HP como por SPS son caracterizadas mediante densidad, Análisis Térmico Diferencial (DTA), Difracción de Rayos X (XRD) y análisis de las microestructuras (SEM). Adicionalmente, a las piezas obtenidas por SPS se le realiza un estudio por EBSD, TEM y un estudio completo de las propiedades mecánicas.

3.3.1. Estudio de mojabilidad

El estudio de mojabilidad entre la fase metálica y la fase cerámica se realiza a través de la medida de ángulo de contacto a alta temperatura. Se utilizaron las muestras obtenidas por colada y sustratos de TiCN para comprobar la aplicabilidad de las HEAs diseñadas como matriz metálica en cermets.

Los experimentos de mojabilidad a alta temperatura son de gran importancia para comprender el comportamiento a alta temperatura entre las dos fases principales en los materiales estudiados. Los ensayos se llevaron a cabo para fundir la fase metálica y medir el ángulo de contacto del metal fundido sobre la fase cerámica. Se utilizó la técnica de gota sésil, donde se emplearon imágenes y videos para registrar la formación y evolución de una gota de metal en la superficie de un sustrato sólido, midiendo el ángulo de contacto.[2], [3]

Al hacerlo, se colocó una masa metálica sobre un sustrato cerámico sin aglutinante y se insertó en un horno tubular con una atmósfera inerte. A medida que aumentaba la temperatura, una cámara registró la formación y evolución de la gota de metal. El equipo utilizado para realizar esta prueba fue el DSAHT, (Drop Shape análisis for high temperatures), de la empresa Krüss y se muestra un esquema en la Figura 3.8.

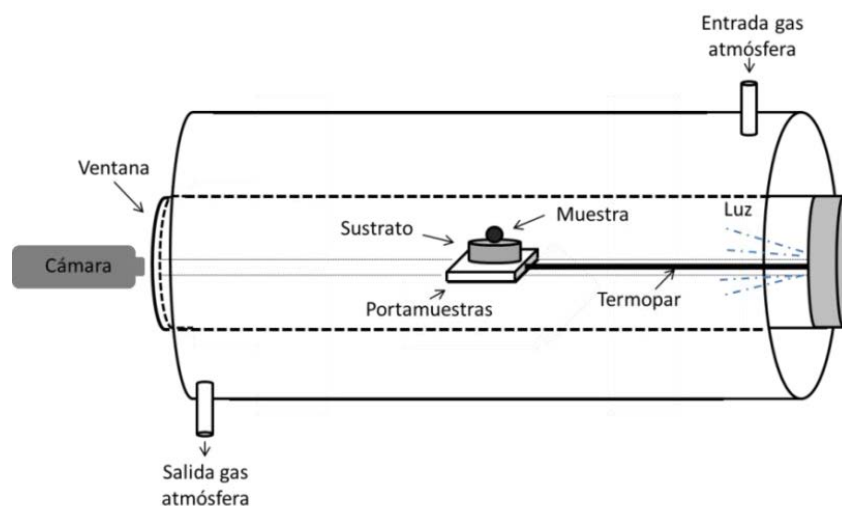


Figura 3.8. Esquema del funcionamiento del equipo medidor de ángulo de contacto modelo DSAHT de la empresa Krüss.

Los sustratos de Ti (C, N) fueron producidos por Spark Plasma Sintering (SPS) en el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC, España). Se sinterizaron a 1900 °C (100 °C/min) y 70 MPa con DR. SINTER SPS-1050-CE Fuji Electronic Industrial (Japón), logrando una densidad relativa del 99,5%.

Para realizar la prueba del ángulo de contacto, sus superficies fueron desbastadas y pulidas con pasta de diamante hasta 1 μm , para lograr una superficie lisa y sin irregularidades que pudieran influir en el resultado final.

Antes de comenzar la prueba, el aire dentro del tubo del horno se purgó hasta cinco veces con una bomba de vacío. Un flujo constante de Ar aseguró la presencia de una atmósfera inerte durante la finalización del experimento. El ciclo de calentamiento utilizado en estas pruebas comienza con la elevación manual de la temperatura hasta 300 °C. En la tabla 3.2. se muestran las velocidades de calentamiento en cada rampa de temperatura del ciclo. Luego, se utilizó el ciclo programado, donde se establecieron diferentes rampas de calentamiento para asegurar un registro correcto de la formación y evolución de la gota.

Tabla 3. 2. Ciclo de calentamiento del horno del ensayo de ángulo de contacto a alta temperatura.

Rampa de Temperatura (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/min)
300-800	8
800-1200	5
1200-1400	3
1400-1600	2

Se alcanzó una temperatura final de 1600 ° C, después de lo cual la muestra se enfrió a temperatura ambiente. Se mantuvo el flujo de Ar constante hasta que finalmente se alcanzó la temperatura ambiente, para evitar la oxidación durante la etapa de enfriamiento.

Después de enfriar, las muestras, se cortaron transversalmente y se embutieron en resina conductora. Sus secciones transversales se prepararon mediante una ruta metalográfica convencional, que implicó el desbastado y pulido con pasta de diamante hasta 1 μm . Se caracterizó la microestructura y composición, utilizando una combinación de Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Rayos X de Energía Dispersiva (EDX), con la realización de mapeos.

3.3.2. Análisis químico: Medición de la cantidad de elementos intersticiales

Se utilizó el análisis de elementos intersticiales (O, N, C y S) debido al posible riesgo de contaminación en el polvo atomizado, ya que estos elementos podrían cambiar la estabilidad de las fases y, como consecuencia, las propiedades mecánicas.

Para medir el contenido de oxígeno, nitrógeno y carbono se operaron equipos LECO TC-500 y LECO CS-200. Para analizar el oxígeno y el nitrógeno, la muestra (300 mg) se deposita en un crisol de grafito y se introduce en un horno específico en un equipo LECO. Después de la fusión, el carbono del crisol reacciona con el oxígeno procedente de la muestra, dando como resultado CO y CO₂. Además, el nitrógeno se libera como N₂ molecular. El que fluye dentro del sistema LECO arrastrará esos compuestos a una celda de infrarrojos que mide el contenido de oxígeno y nitrógeno. Para medir el contenido de carbono, la muestra (300 mg) se deposita en un crisol de alúmina y luego se fusiona en un horno de inducción dentro del sistema LECO CS-200. Además, para lograr la temperatura adecuada para inducir la combustión es necesario agregar un agente acelerador (Lecocel II). El O₂ fluye dentro del equipo y suministra CO tan pronto como el carbono reacciona con el oxígeno. Al mismo tiempo, el O₂ arrastra el CO hasta una celda de infrarrojos en la que se mide la cantidad de carbono. La cantidad de oxígeno se evalúa mediante la cantidad de oxígeno medida por el equipo (% en peso).

3.3.3. Densidad

La densidad de las muestras finales, tanto en polvo como sinterizadas se calculó empleando dos métodos:

- Geométricamente, con el uso de un calibre midiendo sus dimensiones.
- Utilizando un picnómetro de He; en particular, Accupyc He Multipycnometer.

3.3.4. Análisis termogravimétrico (DTA)

Esta técnica se utilizó para validar las temperaturas de sólidos y líquidos predichas por el código desarrollado en Python y por Thermo-Calc.

Se utiliza el equipo Setaram Setsys Evolution (Francia), de la Universidad Carlos III de Madrid (UC3M). Las muestras, con una masa de 60-80 mg, se colocaron dentro de un crisol de alúmina (Al_2O_3) y se calentaron hasta 1600°C a $20^\circ\text{C}/\text{min}$. Se utilizó una atmósfera de Ar puro (99,999%), con un flujo de 40 ml/min para evitar la oxidación y la distorsión de los resultados. Durante el calentamiento y enfriamiento de las muestras, se registró su flujo de calor y evolución de masa en función de la temperatura de la muestra. Los experimentos se llevaron a cabo tanto en las aleaciones obtenidas por colada, así como en los polvos atomizados.

3.3.5. Preparación metalúrgica superficial

Todas las muestras preparadas en este trabajo se seccionaron utilizando una cortadora con un disco con punta de diamante. Las secciones se embutieron en resina de C conductora. Las superficies de las secciones cortadas de las muestras se prepararon mediante diferentes rutinas de desbaste y pulido. En general, la etapa de pulido se realizó utilizando platos de diamante Tissediam-M, proporcionadas por Presi (Francia), desde $125\ \mu\text{m}$ hasta $10\ \mu\text{m}$. Luego, las muestras se pulieron con pastas de diamante de $3\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$.

3.3.6. Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Mediante difractogramas de rayos X se pudieron estudiar los parámetros cristalográficos de los polvos obtenidos por atomización y por molienda mecánica. En el caso de los polvos obtenidos por molienda mecánica se pudo controlar tanto la fase como la evolución de la microestructura de los polvos durante el proceso de molienda. También se ha podido estudiar las fases presentes en las piezas sinterizadas de HEAs.

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica de análisis de estructura estándar que utiliza una fuente monocromática de rayos X para determinar las propiedades geométricas de un material. Esto se logra cuando los rayos X interactúan con los electrones de valencia dentro del material en el límite de baja energía. Los rayos X dispersos que satisfacen la condición de la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde n es el orden, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d es el espacio interplanar y θ es el ángulo reflejado, que aparece como reflejos que se detectan. A partir de la distancia interplanar, d , es posible calcular el parámetro de red, a , de la estructura cristalina.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Para el análisis del dominio cristalino (TDC) y de las microdeformaciones (ϵ) de los polvos tras la molienda mecánica, se ha utilizado el método del Scherrer gracias al software del equipo, donde se realiza una correlación matemática entre el tamaño del cristalito, el ángulo de Bragg (θ) del pico principal en el difractograma y el ancho total a la mitad de la intensidad máxima (FWHM):

$$\beta = \frac{k \lambda_{\alpha_1}}{L \cos\theta}$$

Donde L es el tamaño del cristalito, β es el valor de la anchura a media altura de la muestra (FWHM), k es el factor de forma adimensional aproximado a 0,9 y λ_{α_1} es la longitud de onda de la radiación de rayos X utilizada en el análisis XRD.

Para saber si un precipitado que aparecen en la matriz del material es semi-coherente con ella, ambas redes tienen que ser estructuras cúbicas y poseer parámetros de red similares. Los precipitados semi-coherentes promueven la distorsión de la red cristalina principal en la matriz de celosía que los rodea. Esta coherencia, y por tanto el grado de distorsión de la red, se mide mediante el parámetro δ , también conocido como misfit.

$$\delta = \frac{2(a_i' - a_i)}{a_i' + a_i}$$

Donde a_i' y a_i son los parámetros de red del precipitado y de la matriz del material principal, respectivamente. Cuando este parámetro es grande, la coherencia entre el precipitado y la matriz es pequeña. Entonces, la distorsión en el borde es más grande y dificulta la dislocación de átomos.

El difractómetro utilizado en esta investigación ha sido un equipo X'Pert Phillips que ha utilizado una radiación $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$). Los experimentos se han realizado en un rango de 2θ de 35° a 90° con un tamaño de paso de 0,02 y un tiempo de paso de 2,4 segundos por paso. Para la identificación de los picos de difracción se han comparado los difractogramas obtenidos con los patrones disponibles en la base de datos utilizando el software X'Pert Highscore (version 2.2.5, Malvern Panalytical, Amsterdam, Netherlands).

3.3.7. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Todas las muestras que se estudiaron en esta investigación fueron inspeccionadas por SEM, donde un haz de electrones escaneó las superficies en estudio.

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es otra técnica de análisis de laboratorio que utiliza electrones para probar la microestructura, la morfología de la superficie y la distribución química de un material. Cuando los electrones interactúan con la muestra, producen una serie de señales diferentes de los electrones retrodispersados (BSE), rayos X y electrones secundarios (SE). El SEM generalmente se lleva a cabo utilizando un cañón de electrones equipado con un filamento de tungsteno que envía el haz de electrones a través de una serie de lentes magnéticas que desvían y enfocan el haz en los ejes x e y, lo que permite una exploración en un área rectangular de la muestra. Cuando se usan BSE, se observa un contraste entre los elementos de diferente número atómico debido a que los elementos más pesados se dispersan más fuertemente que los más ligeros. Los SE permiten una representación topológica de la muestra, ya que la señal generada depende en gran medida del ángulo en que el haz entra en la muestra. Los rayos X se monitorean en un proceso conocido como espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS). Esto es posible debido a que los electrones de los orbitales de mayor energía caen a las energías más bajas produciendo un rayo X que tiene una energía característica y una longitud de onda para el elemento y la capa de electrones. Estas radiografías se pueden cuantificar y mapear, a las ubicaciones en que se recolectaron, para el análisis elemental.

Se utilizaron dos microscopios SEM: “XL 30” y “FESEM”, que proporcionan una mayor resolución y rango de energía: FEI Teneo. Se utilizaron dos modos: electrón retrodispersado (BSE o CBS) y electrón secundario (SE).

Los microscopios SEM y FESEM poseen acoplados los detectores EDX o EDS, para estudiar la composición de las muestras. Esta técnica permite la obtención del peso y porcentaje atómico de cada elemento y la configuración de mapas de los elementos constituyentes de las HEAs.

- Detector EBSD

El equipo utilizado se encuentra en las instalaciones del instituto IMDEA Materiales

Se utilizó FEG SEM FEI (IMDEA Materiales) para caracterizar la microestructura de muestras consolidadas por SPS. De hecho, se requirió preparación de la superficie. Las muestras se montaron en resina conductora y se pulieron hasta gel de sílice de 0,03 μm . Posteriormente, se realizó un electropulido para mejorar la calidad de la superficie usando Struers Tecnopol usando electrolito A3 (Struers).

El detector EBSD se utilizó en esta investigación con el fin de obtener la distribución del tamaño de grano, los mapas de los granos con su respectiva orientación cristalina y los mapas de los tipos de límites de grano. En cada punto, algunos electrones son retrodispersados y recogidos por un detector que da como resultado un mapa. Los electrones que cumplen la ecuación de Bragg se difractan y forman bandas de Kikuchi, que corresponden directamente a los planos de la red atómica. Para completar estas reglas, es necesario colocar muestras dentro del SEM en ángulos de inclinación altos (70-75 °).

Lograr las condiciones adecuadas de la superficie mediante el electropulido de las muestras es obligatorio para aumentar la calidad de los patrones indexados. Las condiciones utilizadas para esta investigación fueron 2000 aumentos, 15 kV, 5,5 nA, alta resolución 4x4 y un tamaño de paso de 0,08 μm . El tamaño de grano se midió utilizando un ajuste de elipse de grano. Para establecer los límites de grano, la frontera se definió como una baja desorientación (2-10 °) y una alta desorientación (hasta 10 °). [4]

3.3.8. Microscopio de transmisión por electrones (TEM)

(La caracterización mediante Microscopía electrónica de transmisión (TEM) fue realizada en el Centro nacional de Microscopía Electrónica, CNME, de la Universidad Complutense de Madrid, UCM y en el Instituto IMDEA Materiales)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se basa en electrones en un modo de transmisión en lugar de retrodispersión de la muestra. Por esta razón, las muestras deben ser transparentes a los electrones, lo que equivale a un grosor de <80 nm. La información estructural y morfológica que se obtiene de los materiales se logra mediante una fuente de electrones emitidos que viajan a la muestra. El haz resultante se registra en una pantalla fluorescente o detector de CCD. Para los

materiales cristalinos, el patrón de difracción se ve como una serie de puntos brillantes que es una representación recíproca de columnas de átomos en el espacio. [17]

Las imágenes TEM de alta resolución se utilizan para analizar fases nanométricas, composición, tamaños, estructura y ubicación. Este estudio se realizó utilizando un TEM, Jeol Jem 2000FX and FEI Talos F200X, (Thermo Fisher Scientific, Hillsboro, OR, USA) que trabaja a 200 kV. La preparación de muestras es uno de los aspectos clave de esta técnica. Se mecanizaron discos de 3 mm de diámetro a partir de muestra consolidada (transversal a la dirección del SPS) y se pulieron mecánicamente hasta 100 μm . El adelgazamiento final se realizó mediante electropulido a -60°C y 22 mV en una solución de ácido perclórico al 5% en metanol.

3.4. Estudio de las propiedades mecánicas

Se evaluaron las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas (HEAs y cermetes) mediante ensayos de micro-dureza, y ensayos de compresión y nanoindentaciones para comprender el efecto de la microestructura y fases obtenidas en las HEAs.

3.4.1. Micro-dureza

Este tipo de ensayos es aplicable en aquellos casos en los que el material presenta cambios a nivel microestructural. Se realizaron 20 indentaciones por muestra. Todas las medidas se realizaron en la sección circular completa, dibujando una cruz en la muestra. Para evaluar la microestructura completa se realizaron mediciones aleatorias siguiendo la norma UNE-EN ISO 6507-1: 2006. Se utilizó una máquina de ensayo de dureza Zwick-Roell ZHV μ (Indentec, Reino Unido). se empleó una punta de diamante Vickers, aplicando cargas desde 10 g hasta 2 kg.

3.4.2. Ensayo de compresión

(Se utilizó el equipo disponible en el departamento de Ingeniería Mecánica y de medios continuos de la Universidad Carlos III de Madrid gracias a la colaboración con el profesor Dr. Álvaro Vaz)

Los test de compresión se realizaron utilizando una máquina de pruebas servo-hidráulica INSTRON 8516 100 kN ((INSTRON test systems, HYC, England) bajo control de desplazamiento. En todos los experimentos, la deformación de ingeniería axial en la muestra se calculó basándose en los datos proporcionados por un sensor de deflexión LVDT montado directamente en la superficie de las placas de compresión. Las interfaces de contacto de las muestras se lubricaron con grasa de bisulfuro de molibdeno. Los experimentos se llevaron a cabo a una tasa de deformación nominal inicial de $\dot{\epsilon}_0 = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Las probetas para los ensayos de compresión fueron mecanizadas mediante electroerosión en forma de prismas con unas dimensiones de 2x2x5 mm.

3.4.3. Nanoindentación

(Se utilizó el equipo disponible en el instituto IMDEA Materiales gracias a la colaboración con el profesor Dr. Miguel Monclús)

La nanoindentación se realizó en las muestras sinterizadas por SPS (HEA y cermet) para obtener la dureza y el módulo de Young.

Las pruebas de nanoindentación se realizaron en las caras pulidas de las muestras, utilizando un triboindentador Hysitron TI950 (Bruker, Minneapolis, MN, EE. UU.) equipado con una punta de diamante en forma de Berkovich, cuya función de área se calibró usando múltiples indentaciones en una muestra estándar de sílica fundida. Se realizaron al menos 10 indentaciones por muestra, hasta una carga máxima de 12 mN, utilizando tiempos de carga-retención-descarga de 5-2-5 s. Para los ensayos de nanoindentación a alta temperatura (400°C), se utilizaron una platina caliente (Hysitron xSol, Bruker, Minneapolis, MN, EE. UU.) Y un penetrador de diamante Berkovich acoplado a un eje aislante largo especial.

En esta configuración, la muestra se coloca entre dos elementos calefactores resistivos para eliminar los gradientes de temperatura a lo largo del espesor de la muestra. Se utilizaron aire seco y argón alrededor de la punta y la superficie de la muestra para purgar el área de prueba para evitar que los gases calientes lleguen al transductor y reducir la posible oxidación. Una vez que la muestra alcanzó la temperatura seleccionada de 400 °C y la temperatura se mantuvo estable dentro de $\pm 0,1$ °C, la punta se colocó a 100 μm de la superficie de la muestra durante 15-20 min para asegurar el calentamiento pasivo de la punta antes del inicio de la prueba. prueba y para minimizar la deriva térmica. El módulo de Young se calculó de acuerdo con la metodología de Oliver Pharr y la dureza (H) se calculó de acuerdo con la ecuación:[6]

$$H = P_{max}/A_s$$

Donde P_{max} es la carga máxima aplicada y A_s es el área residual de indentación proyectada.

3.5. Bibliografía

- [1] X. Chang, M. Zeng, K. Liu, and L. Fu, "Phase Engineering of High-Entropy Alloys," *Advanced Materials*, vol. 32, no. 14. Wiley-VCH Verlag, Apr. 01, 2020. doi: 10.1002/adma.201907226.
- [2] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase."
- [3] Z. Wang, S. Guo, and C. T. Liu, "Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium," *JOM*, vol. 66, no. 10, pp. 1966–1972, Oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-0953-8.
- [4] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," in *Journal of Applied Physics*, May 2011, vol. 109, no. 10. doi: 10.1063/1.3587228.
- [5] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Materialia*, vol. 122. Elsevier Ltd, pp. 448–511, Jan. 01, 2017. doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [6] M. Calvo-Dahlborg and S. G. R. Brown, "Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 353–364, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.074.
- [7] T. M. Butler and M. L. Weaver, "Investigation of the phase stabilities in AlNiCoCrFe high entropy alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 691, pp. 119–129, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.08.121.
- [8] N. Park, B. J. Lee, and N. Tsuji, "The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Comparison between experiment and calculation results," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 719, pp. 189–193, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.175.
- [9] A. Manzoni *et al.*, "Investigation of phases in Al₂₃Co₁₅Cr₂₃Cu₈Fe₁₅Ni₁₆ and Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃ high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 552, pp. 430–436, Mar. 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2012.11.074.
- [10] "SURYANARAYANA, Cury. Mechanical alloying and milling. Progress in materials science, 2001, vol. 46, no 1-2, p. 1-184."
- [11] "WANG, Chao; JI, Wei; FU, Zhengyi. Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy. Advanced Powder Technology, 2014, vol. 25, no 4, p. 1334-1338."
- [12] "SRIHARITHA, R.; MURTY, B. S.; KOTTADA, Ravi S. Phase formation in mechanically alloyed Al_xCoCrCuFeNi (x= 0.45, 1, 2.5, 5 mol) high entropy alloys. Intermetallics, 2013, vol. 32, p. 119-126."
- [13] M. Vaidya, A. Prasad, A. Parakh, and B. S. Murty, "Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using

- mechanical alloying," *Materials and Design*, vol. 126, pp. 37–46, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.027.
- [14] P. Alvaredo, M. Dios, B. Ferrari, and E. Gordo, "Understanding of wetting and solubility behavior of Fe binder on Ti(C,N) cermets," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 770, pp. 17–25, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.07.243.
- [15] P. Alvaredo, J. J. Roa, E. Jiménez-Pique, L. Llanes, and E. Gordo, "Characterization of interfaces between TiCN and iron-base binders," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 63, pp. 32–37, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2016.08.010.
- [16] "ZHOU, Weilie; WANG, Zhong Lin (ed.). Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Springer science & business media, 2007."
- [17] "CARTER, BARRY AUTOR, et al. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Diffraction. II. Springer Science & Business Media, 1996."
- [18] "OLIVER, Warren Carl; PHARR, George Mathews. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of materials research*, 1992, vol. 7, no 6, p. 1564-1583."

4

Diseño de aleaciones

En este capítulo se recogen los resultados relativos al diseño de las nuevas aleaciones de alta entropía con el fin de poder predecir composiciones en base a las propiedades finales requeridas.

Esta sección se divide en tres partes, en la primera se presentan los resultados de los cálculos termodinámicos y la simulación numérica para las aleaciones de alta entropía de 4, 5 y 6 elementos. La predicción de las composiciones de HEA se realiza en lenguaje Python mediante el análisis de los datos obtenidos. El conjunto de los datos tabulados se recopila en el Anexo I. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos de verificar mediante la herramienta Thermo-calc que los resultados obtenidos por el código en Python son veraces. Y, por último, en la tercera parte se presentan los resultados experimentales de las aleaciones fabricadas por fusión por arco.

Las técnicas y la validación se han llevado a cabo mediante la producción de 5 nuevas composiciones de HEA mediante fusión por arco seguido de la caracterización microestructural por SEM y XRD. También se han realizado ensayos de dureza a estas nuevas aleaciones de alta entropía

4. DISEÑO DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA	77
4.1. DISEÑO DE COMPOSICIONES DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA FORMADAS POR 4 ELEMENTOS	79
4.1.1. ESTUDIO DEL COMPONENTE MINORITARIO MOLIBDENO	80
4.1.2. ESTUDIO DEL COMPONENTE MINORITARIO TITANIO	83
4.1.3. ESTUDIO DEL COMPONENTE MINORITARIO NÍQUEL	85
4.1.4. DIAGRAMAS DE FASES DE HEA FORMADAS POR 4 ELEMENTOS	87
4.1.5. VALIDACIÓN DEL DISEÑO DE HEA FORMADAS POR 4 ELEMENTOS	88
4.2. DISEÑO DE COMPOSICIONES DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA FORMADAS POR 5 ELEMENTOS	88
4.2.1. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS PARA HEA FORMADAS POR 5 ELEMENTOS	88
4.2.2. DIAGRAMA DE FASES DE HEA FORMADA POR 5 ELEMENTOS	89
4.2.3. VALIDACIÓN DEL DISEÑO DE HEA FORMADA POR 5 ELEMENTOS	90
4.3. DISEÑO DE COMPOSICIONES DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA FORMADAS POR 6 ELEMENTOS	91
4.3.1. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS PARA HEA FORMADAS POR 6 ELEMENTOS	91
4.3.2. DIAGRAMA DE FASES DE HEA FORMADA POR 6 ELEMENTOS	91
4.3.3. VALIDACIÓN DEL DISEÑO DE HEA FORMADA POR 6 ELEMENTOS	92
4.4. CONCLUSIONES	93
4.5. BIBLIOGRAFÍA	94

4. DISEÑO DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Como se ha visto en el Capítulo 1 Introducción, en la bibliografía se recogen todos los parámetros utilizados en el diseño de aleaciones de alta entropía obtenidos mediante la experimentación. Se ha observado que a temperaturas bajas dentro de $0,5 < (T/T_m) < 0,9$, el equilibrio cambia los criterios de selección de fase debido al reducido efecto de la entropía configuracional. La mayor parte de las soluciones solidas se obtienen a partir de $\Delta H_{mix} = -15$ kJ/mol y diferencia de tamaño atómico (δ) > 6,6%. [1]

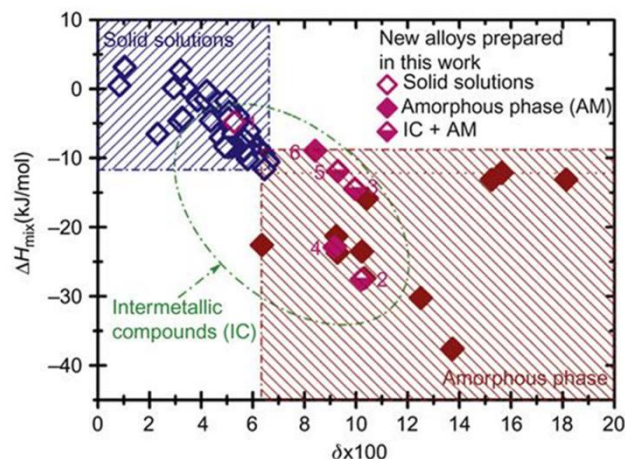


Figura 4.1. Entalpía de mezcla ΔH_{mix} frente a la diferencia de tamaño atómico δ

Guo y colaboradores [2], y Zhang y colaboradores [3] calcularon varios parámetros para diferentes tipos de aleaciones. Ellos representan los valores obtenidos de la diferencia de tamaño atómico (δ), entalpía de mezcla y entropía de mezcla, y encontraron que la formación de una solución sólida requiere que estos tres parámetros se encuentren entre ciertos valores simultáneamente. Zhang y

colaboradores [16] analizó el efecto de tres parámetros: la entropía de la mezcla, ΔS_{mix} ; la entalpía de mezcla, ΔH_{mix} ; y la diferencia de tamaño atómico, δ (Figura 4.1.) en la formación de HEA y BMG. Investigaciones posteriores mostraron cómo la combinación de ΔH_{mix} y ΔS_{mix} para obtener un nuevo parámetro, Ω permite predecir la formación de una solución sólida monofásica cuando $\Omega \geq 1.1$ y $\delta \leq 6.6\%$ [4] como se muestra en la Figura 4.2. Los resultados indican que la formación de soluciones sólidas en HEA o fases amorfas en BMG requieren diferentes condiciones de esos tres parámetros. Aunque también hay que tener en cuenta la formación de compuestos intermetálicos ya que se pueden formar en algunas composiciones. [5]

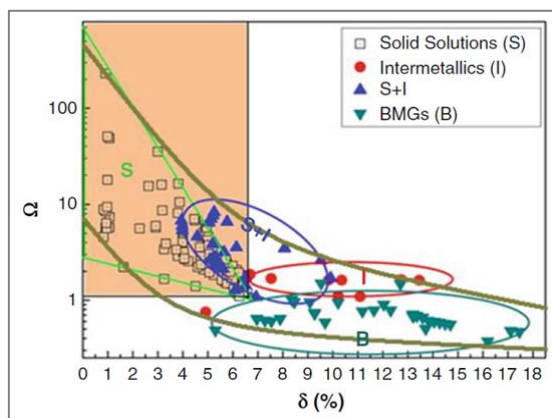


Figura 4.2. Parámetro Ω en función del tamaño atómico δ para la predicción de la estructura cristalina

Además, Cunliffe y colaboradores [6] definió y estudió el efecto de una temperatura crítica, T_c en condiciones de equilibrio, $\Delta G_{mix} = 0$, que ayuda a la predicción de soluciones sólidas monofásicas de HEA.

$$T_c = \frac{|\Delta H_{mix}|}{\Delta S_{mix}}$$

Bajo la misma línea de trabajo, Guo y colaboradores [7] analizó la relación entre las reglas de Hume Rothery y estos sistemas de aleación multicomponente. Se encontró que la electronegatividad tiene un efecto significativo en la formación de solución sólida [8], pero que también hay que tener en cuenta a la entalpía de mezcla, entropía de mezcla y diferencia de tamaño atómico para ajustarse simultáneamente dentro de los rangos: $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ / mol}$, $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J / molK}$ y $0 \leq \delta \leq 8.5$ como se ve en la Figura 4.3.

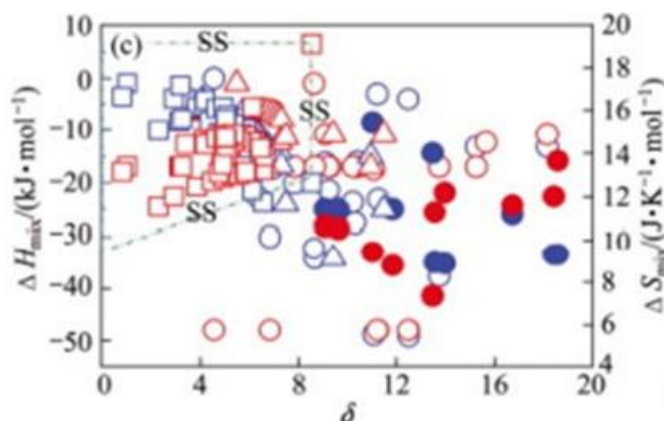


Figura 4.3. Gráfico que relaciona ΔH_{mix} , ΔS_{mix} y tamaño atómico δ para la predicción de las soluciones solidas en HEAs.

Por otra parte, Fuyang y colaboradores [9], Guo y colaboradores [10] y Liu y colaboradores [11] calcularon la concentración de electrones de valencia de las HEAs existentes y encontraron que la concentración de electrones de valencia (VEC) determina la estabilidad de fase de una aleación de alta entropía. Además, VEC ayudaría a clasificar la formación de la estructura cristalina donde las aleaciones de la fase bcc se formarán en $VEC \leq 6.87$, fcc en $VEC \geq 8.0$ y ambas coexistirán en valores intermedios: $6.87 \leq VEC \leq 8.0$. [12]

Esas técnicas de predicción anteriores son útiles para comprender si los HEA pudieran formarse potencialmente para un sistema de aleación dado; sin embargo, no pueden discriminar entre fases distintas y combinaciones de fases únicas o múltiples. Poletti y Batezzati [13] observaron que la electronegatividad tiene un papel importante en la formación de HEAs.

Sin embargo, a pesar de estos diversos avances, estos parámetros fundamentales que afectan la formación y la estabilidad de las HEAs aún no están completamente establecidos y, por lo tanto, es necesario seguir trabajando en ellos.

4.1. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 4 elementos

La mayoría de las técnicas de predicción acaban dividiendo a las HEA de los BMG o simplemente analizan todas las composiciones de HEA que se encuentran en la literatura de acuerdo con ciertos valores ya tabulados. Sin embargo, en esta tesis doctoral se propone el enfoque de procesar datos donde hay que tener en cuenta muchas variables, reduciendo la dimensionalidad y permitiendo la agrupación de datos y la identificación de patrones.

En este apartado se propone el análisis de las propiedades fisicoquímicas de los componentes formadores de las aleaciones de alta entropía estudiando la repetitividad de los datos y teniendo en cuenta los elementos minoritarios formadores de estas aleaciones. [14]

Mediante la aplicación del componente minoritario se analizan los datos de las composiciones nuevas de HEA resultantes pudiendo ayudar a resaltar las variables más importantes, además de que este código proporciona una herramienta empírica para la predicción y el descubrimiento de materiales novedosos.

El diseño de las aleaciones se ha tenido en cuenta a partir de los componentes minoritarios, Molibdeno (Mo), Titanio (Ti) y Níquel (Ni). Para ello, se hace un estudio previo de aleaciones de alta entropía formadas por 4 elementos, en este caso los elementos en común serán Hierro (Fe), Cromo (Cr) y Aluminio (Al). Mediante el estudio de las propiedades fisicoquímicas de las nuevas composiciones se reducirá el número de candidatas y será posible la selección de composiciones de HEA de 5 y 6 elementos.

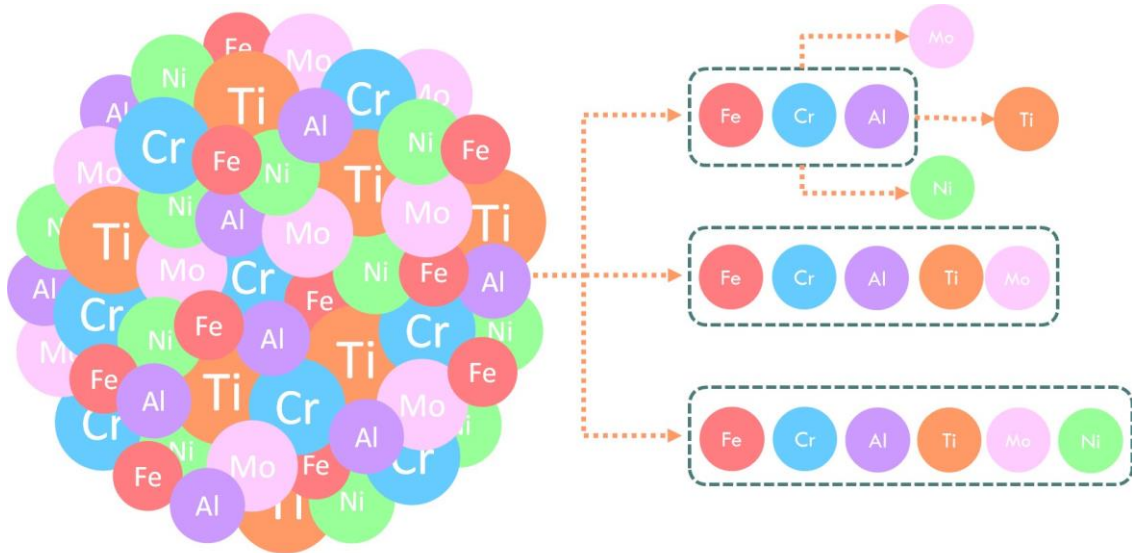


Figura 4.4. Esquema de los elementos que forman las HEAs diseñadas en esta investigación.

Teniendo en cuenta los límites previamente establecidos de las propiedades para la formación de las aleaciones de alta entropía según la fase final y las propiedades, se ejecuta el código en Python y se obtienen los datos de las composiciones candidatas a HEA con los requisitos previamente establecidos en tablas.

4.1.1. Estudio del componente minoritario Molibdeno

Se comienza el estudio de los parámetros fisicoquímicos con la aleación de alta entropía formada por 4 elementos, Fe Cr Al y Mo. Mediante el código en Python se obtienen 1945 diferentes composiciones posibles de aleaciones de alta entropía que cumplen los requisitos previamente establecidos. A continuación, se muestran las propiedades fisicoquímicas agrupadas por el componente minoritario molibdeno (Mo). Estos gráficos muestran una serie completa de gráficos que contienen los sistemas de aleaciones informados con respecto a los pares de parámetros estudiados. (Figura 4. 5)

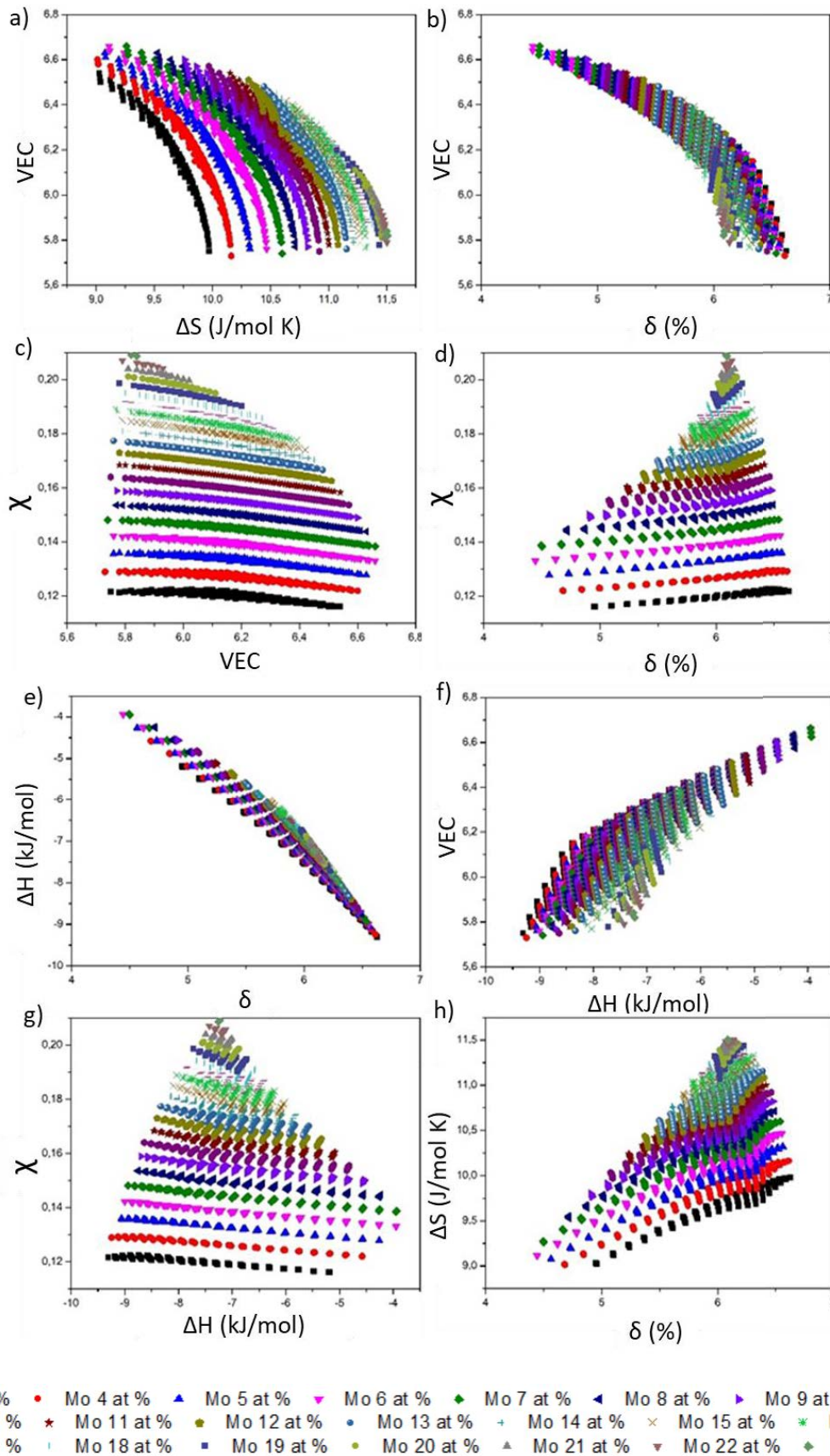


Figura 4.5. Colección de gráficas de pares de variables respecto a el contenido de molibdeno. (a) VEC respecto ΔS_{mix} , (b) VEC respecto δ , (c) $\Delta\chi$ respecto VEC, (d) $\Delta\chi$ respecto δ , (e) δ respecto ΔH_{mix} , (f) VEC respecto ΔH_{mix} , (g) $\Delta\chi$ respecto ΔH_{mix} , (h) δ respecto ΔS_{mix} .

Estos datos muestran unas agrupaciones claras de las aleaciones en diferentes regiones de las gráficas. Sin embargo, existen importantes variables que afectan al comportamiento que no están completamente representadas en esta gráfica; la mayoría de los puntos de datos siguen una curva aparente, lo que sugiere una interrelación más compleja entre los parámetros.

Teniendo en cuenta estos dos gráficos, se pueden definir rangos para cada uno de los parámetros en los que se encuentran la mayor cantidad de nuevas composiciones, Tabla 4.1 (hay que tener en cuenta que estos rangos representan las zonas en las que es más probable que estas estructuras se formen sin otras estructuras no deseadas). Estos rangos pueden formar la base del diseño de nuevas aleaciones.

Tabla 4. 1. Los rangos requeridos para las variables clave para producir HEA de 4 componentes siendo el minoritario molibdeno.

ΔH_{mix}		VEC		δ		ΔS_{mix}	
min	max	min	max	min	max	min	max
-9,0	-7,0	5,8	6,3	6,0	6,8	9,5	11,5

Una vez definida la región de estudio donde se encuentra la mayor acumulación de nuevas composiciones, los pasos seguidos para la selección de la composición final han sido los siguientes: En primer lugar, se ordenan los datos de menor a mayor en función de la concentración de electrones de valencia (VEC). Se comienza con este dato porque es el que va a determinar si la futura aleación de alta entropía forma fase amorfa, solución sólida o compuestos intermetálicos. Teniendo en cuenta este parámetro, se cuenta la frecuencia de repetición de estos datos. De esta forma, se selecciona el dato más repetido. En este caso $VEC = 6,24$. Mediante este análisis estadístico, se consigue reducir el número de composiciones posibles a 39.

La siguiente variable que permitirá seleccionar la composición final para el estudio es la entalpía de mezcla. Cuanto más negativo sea el valor de la entalpía, más probabilidad habrá de que exista la formación de una solución sólida en la aleación. Por tanto, teniendo en cuenta este requisito, se procede al análisis de datos. En este punto, y observando los datos resultantes, se podría seleccionar la aleación candidata para el estudio. La composición seleccionada se muestra en la Tabla 4.2:

Tabla 4. 2. Composición de la primera aleación candidata HEA-4. Mo.

C_i (Fe)	C_i (Cr)	C_i (Al)	C_i (Mo)
45	30	22	3

Los parámetros fisicoquímicos obtenidos se muestran en la siguiente Tabla 4.3:

Tabla 4. 3. Parámetros fisicoquímicos asociados a la aleación candidata

VEC	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\Delta\chi$	T	Ω	e/a
6,24	6,10	-7,78	9,63	0,12	1488,15	1,84	1,45

4.1.2. Estudio del componente minoritario Titanio

Para la selección de la segunda aleación de 4 elementos candidata para el estudio hay que tener presentes las propiedades fisicoquímicas calculadas de la aleación FeCrAlMo.

Se comienza el estudio de los parámetros fisicoquímicos con la aleación de alta entropía formada por 4 elementos, Fe Cr Al y Ti. Nuevamente, mediante el código en Python se obtienen 1870 diferentes composiciones posibles de aleaciones de alta entropía que cumplen los requisitos previamente establecidos. A continuación, se muestran las propiedades fisicoquímicas agrupadas por el componente minoritario Titanio (Ti). La Figura 4. 6 muestra una serie completa de gráficos que contienen los sistemas de aleaciones formados con respecto a los pares de parámetros estudiados para la aleación de 4 elementos siendo el componente minoritario el titanio.

Se vuelve a observar una agrupación de los datos en ciertas regiones de los gráficos como sucedía en la aleación FeCrAlMo. Teniendo en cuenta estos gráficos, se pueden definir rangos para cada uno de los parámetros en los que se encuentran la mayor cantidad de nuevas composiciones, Tabla 4. 4 (hay que tener en cuenta que estos rangos representan las zonas en las que es más probable que estas estructuras se formen sin otras estructuras no deseadas). Estos rangos pueden formar la base del diseño de nuevas composiciones.

Tabla 4. 4. Los rangos requeridos para las variables clave para producir HEA de 4 componentes siendo el minoritario titanio.

ΔH_{mix}		VEC		δ		ΔS_{mix}	
min	max	min	max	min	max	min	max
-9,0	-7,0	5,8	6,3	6,0	6,8	9,5	11,5

En base a esta dispersión de los datos, y observado donde se acumulan la mayoría de los datos, se gestionan los datos. En este punto, se tendrán en cuenta las propiedades fisicoquímicas de la aleación previamente seleccionada FeCrAlMo así como su composición en porcentaje atómico. Debido a estos requisitos, el número de composiciones posibles se reduce a 5. Finalmente, la composición seleccionada para el estudio del componente minoritario titanio es:

Tabla 4. 5. Composición de la segunda aleación candidata HEA-4. Ti.

Ci (Fe)	Ci (Cr)	Ci (Al)	Ci (Ti)
45	30	22	3

Los parámetros fisicoquímicos son:

Tabla 4. 6. Parámetros fisicoquímicos asociados a la aleación candidata

VEC	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\Delta \chi$	T	Ω	e/a
6,18	6,43	-9,50	9,63	0,10	1459,51	1,48	1,45

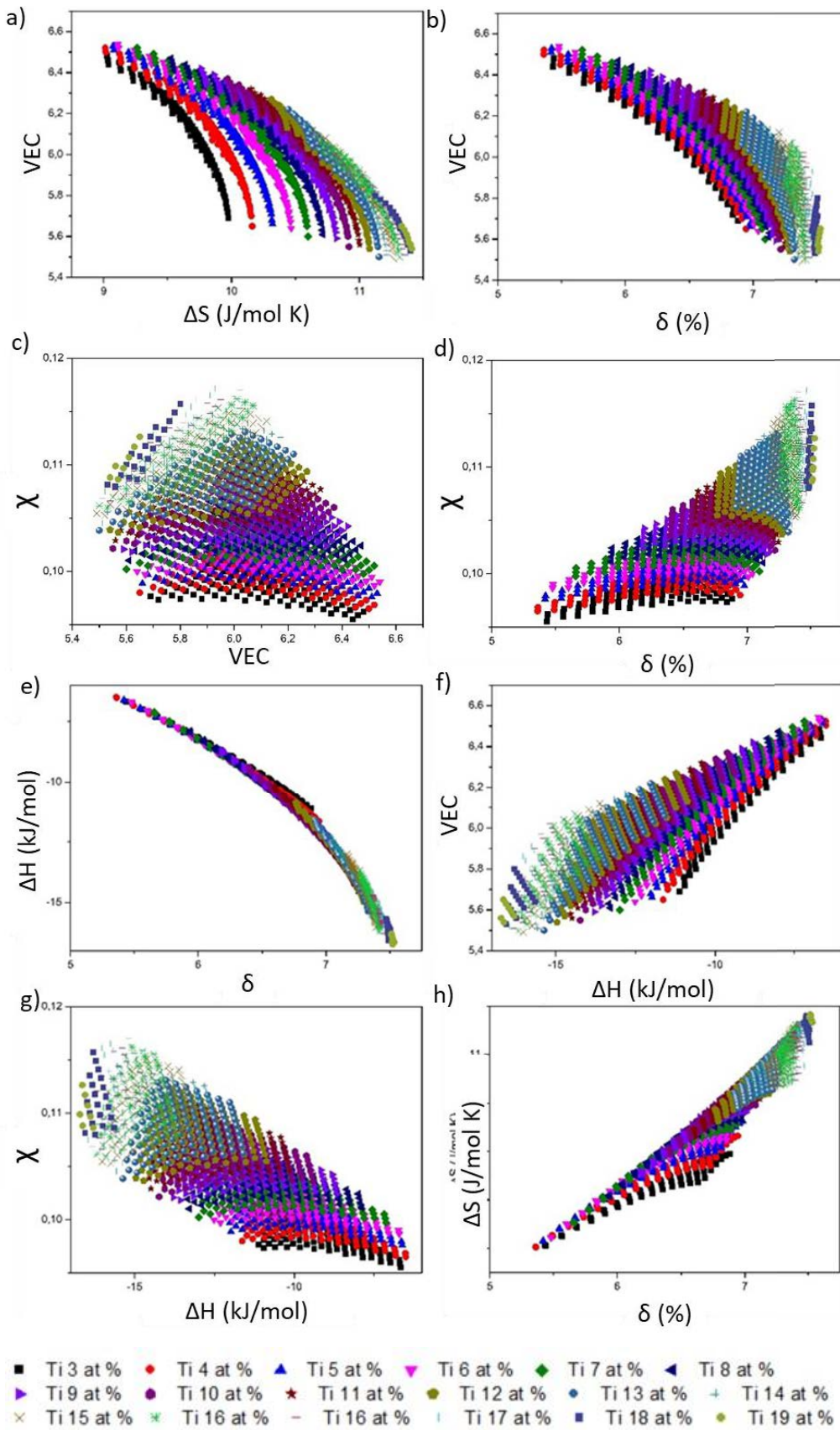


Figura 4.6. Colección de gráficas de pares de variables respecto a el contenido de titanio. (a) VEC respecto ΔS_{mix} , (b) VEC respecto δ , (c) $\Delta\chi$ respecto VEC, (d) $\Delta\chi$ respecto δ , (e) δ respecto ΔH_{mix} , (f) VEC respecto ΔH_{mix} , (g) $\Delta\chi$ respecto ΔH_{mix} , (h) δ respecto ΔS_{mix} .

4.1.3. Estudio del componente minoritario Níquel

El estudio de las propiedades fisicoquímicas de las composiciones formadas por el componente minoritario níquel, solo será necesario para la selección de la aleación de alta entropía formada por 6 elementos. En este caso, el código en Python devuelve 1750 composiciones. A continuación, se muestran las propiedades físico químicas agrupadas por el componente minoritario níquel en la Figura 4. 7.

En el caso del componente minoritario níquel se observa que los datos se encuentran dispersos en toda la región de los gráficos para todas las variables fisicoquímicas estudiadas. Para poder seleccionar la composición final se tendrán en cuenta los rangos establecidos en las dos composiciones calculadas anteriormente, FeCrAlMo y FeCrAlTi. (Tabla 4.7. y Tabla 4.8.).

Sin embargo, estos no son suficientes para poder elegir la composición final. Es necesario limitar la composición del componente minoritario, níquel a composiciones inferiores al 10 % at. para poder reducir el número de opciones disponibles. De esta forma, ordenando los datos por VEC se observa que el dato más repetido es VEC = 6,5. De esta forma se reduce el número de composiciones disponibles a 165.

Por último, limitando la cantidad de hierro a una composición superior al 40 % at. y seleccionando los valores de entalpía de la mezcla más negativos, sólo quedaría observar la temperatura de fusión, eligiendo la más baja posible. De esta forma, se obtiene la siguiente composición:

Tabla 4. 7. Composición de la tercera aleación candidata HEA-4. Ni.

C_i (Fe)	C_i (Cr)	C_i (Al)	C_i (Ni)
43	29	21	7

Los parámetros fisicoquímicos son:

Tabla 4. 8. Parámetros fisicoquímicos asociados a la aleación candidata

VEC	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\Delta \chi$	T	Ω	e/a
6,51	5,96	-9,01	10,27	0,10	1454,88	1,66	1,43

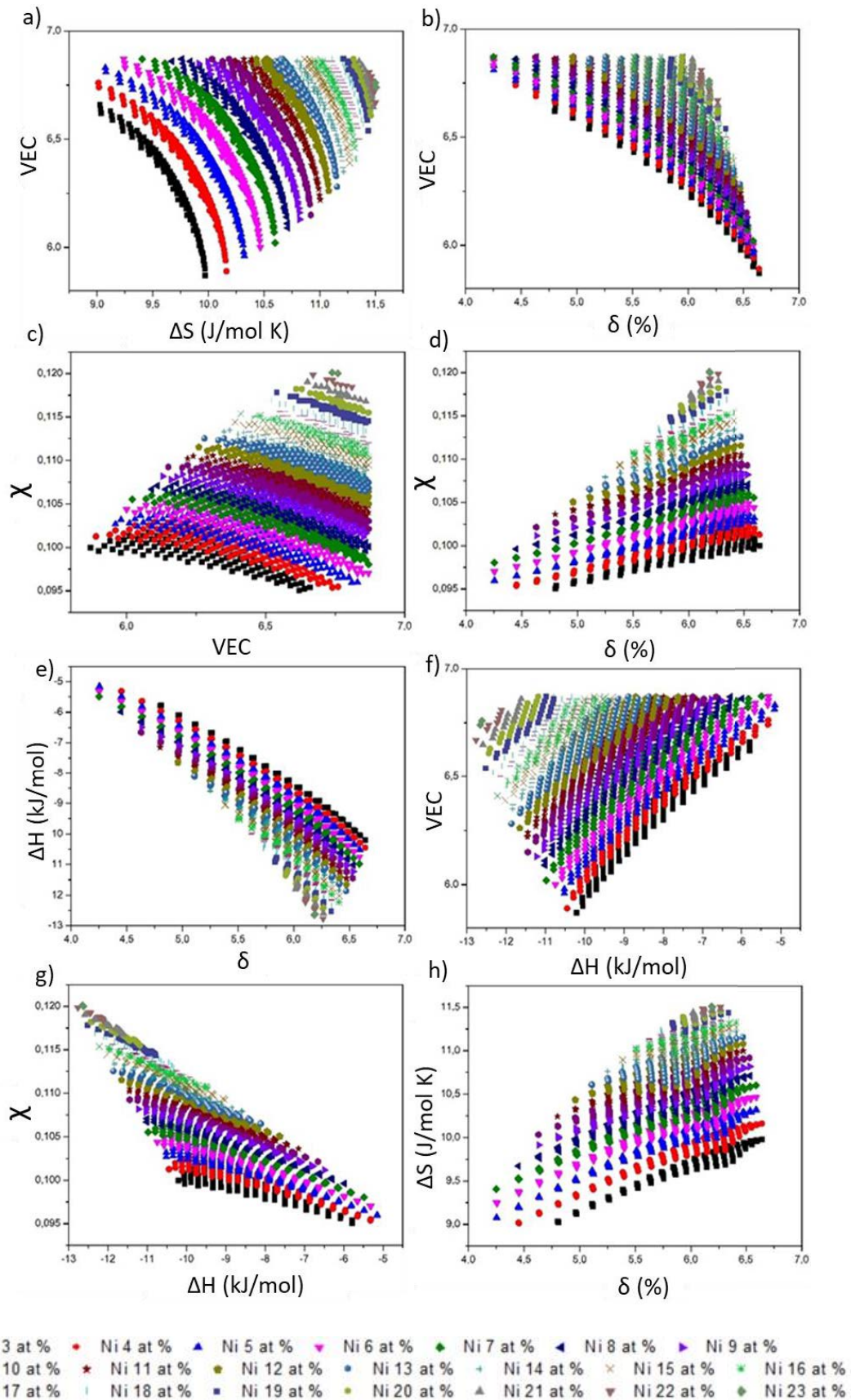


Figura 4. 7. Colección de gráficas de pares de variables respecto a el contenido de níquel. (a) VEC respecto ΔS_{mix} , (b) VEC respecto δ , (c) $\Delta\chi$ respecto VEC, (d) $\Delta\chi$ respecto δ , (e) δ respecto ΔH_{mix} , (f) VEC respecto ΔH_{mix} , (g) $\Delta\chi$ respecto ΔH_{mix} , (h) δ respecto ΔS_{mix} .

4.1.4. Diagramas de fases de HEA formadas por 4 elementos

Las nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 4 elementos para el estudio previo de las composiciones objetivo (FeCrAlMoTi y FeCrAlMoTiNi) de esta tesis doctoral se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 4. 9. Composiciones de HEA de 4 elementos

CiFe	CiCr	CiAl	CiMo
45	30	22	3
CiFe	CiCr	CiAl	CiTl
45	30	22	3
CiFe	CiCr	CiAl	CiNi
43	29	21	7

A continuación, se muestran los diagramas de fases obtenidos mediante el software Thermo-calc para las aleaciones de alta entropía de 4 elementos seleccionadas mediante los datos obtenidos por los códigos en Python, así como las fases presentes y la composición de cada fase en el equilibrio.

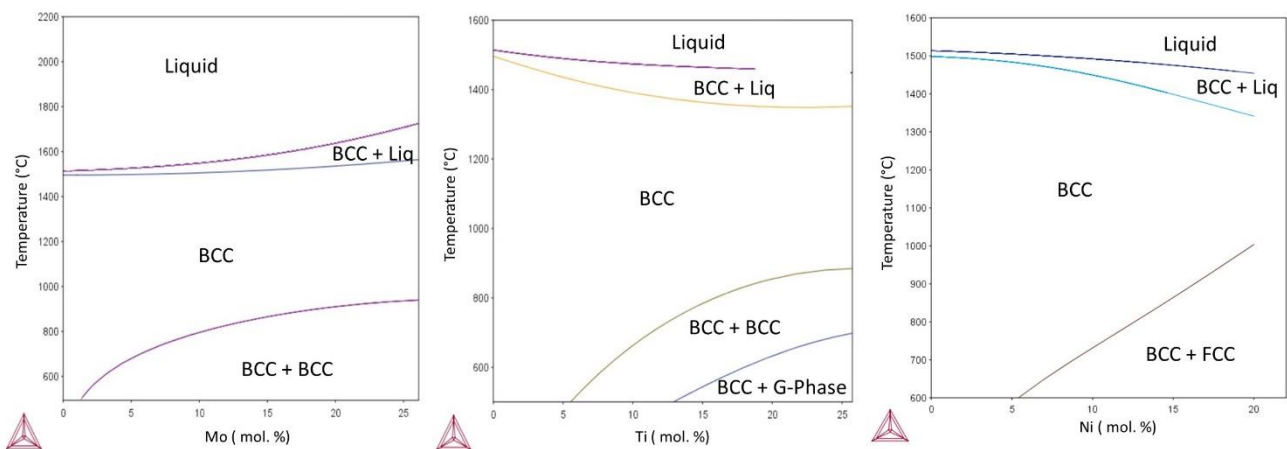


Figura 4.8. Diagramas de fases de las aleaciones de alta entropía formadas por 4 elementos. (a) FeCrAlMo, (b) FeCrAlTi y (c) FeCrAlNi. Con respecto al contenido del componente minoritario calculados mediante el software Thermo-calc.

Gracias a los diagramas de fases calculados mediante el software Thermo-calc se puede estudiar la influencia de la temperatura y la formación de las diferentes fases. En los diagramas obtenidos se puede observar que el programa es capaz de predecir la formación de la fase bcc como una fase estable en la zona del diagrama donde se encuentran las aleaciones seleccionadas mediante Python.

4.1.5. Validación del diseño de HEA formadas por 4 elementos

Después de realizar las predicciones teóricas se fabricaron muestras de cada aleación seleccionada mediante fusión por arco y caracterizando mediante difracción de rayos X para comprobar que las fases formadas son aquellas que han sido las establecidas mediante el diseño las composiciones de las aleaciones y predichas mediante la simulación termodinámica del diagrama de fases.

En la Figura 4.9. se muestran los difractogramas de rayos X de las 3 nuevas aleaciones procesadas por colada, en el cual se indican los picos correspondientes a cada fase. Estos resultados muestran que las estructuras se han formado como se esperaba, FeCrAlMo, FeCrAlTi y FeCrAlNi son tres nuevas aleaciones BCC de 4 componentes, respectivamente y que las tres nuevas aleaciones según las definiciones que se han aplicado si se pudieran calificar como HEA ya que sus fases constituyentes son soluciones sólidas y simples.

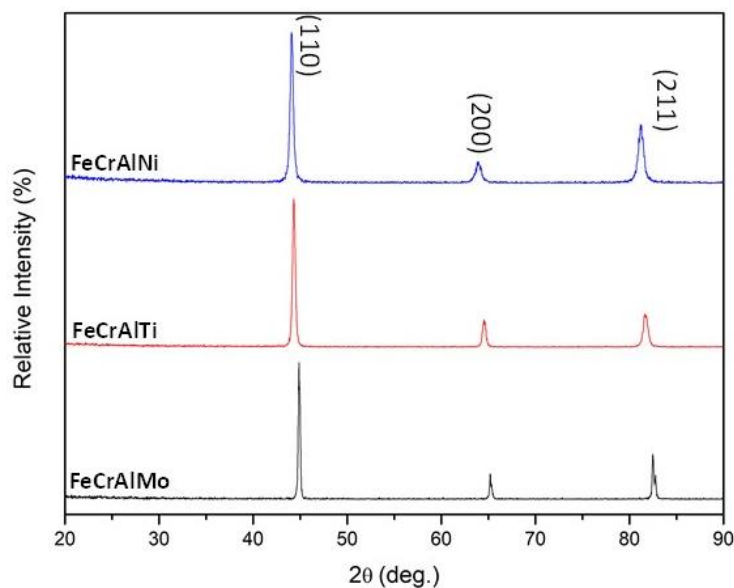


Figura 4.9. Difractogramas de rayos X de las aleaciones de alta entropía de 4 componentes

4.2. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 5 elementos

4.2.1. Estudio de las propiedades fisicoquímicas para HEA formadas por 5 elementos

Mediante la utilización de la herramienta Python se ha podido calcular todas las composiciones existentes de aleaciones de alta entropía formadas por 5 elementos, Fe Cr Al Ti Mo. Para ello se han tenido en cuenta los criterios de entalpía, entropía, diferencia de tamaño atómico, concentración de electrones de valencia, etc, establecidos al inicio.

Gracias a la herramienta Python se obtienen, 23.526 nuevas composiciones de alta entropía. Para poder seleccionar la aleación objetivo con la que se trabajará durante esta tesis, se tienen en cuenta los resultados obtenidos durante el estudio realizado del componente minoritario.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la nueva aleación tendrá como composición en % at. de los componentes minoritarios, molibdeno y titanio, 3 %at. respectivamente. Este primer requisito hace que la cantidad de datos disponibles disminuya a 140 composiciones nuevas. Aplicando límites en la cantidad de hierro, cromo y aluminio, se selecciona la siguiente aleación de alta entropía como la HEA formada por 5 elementos para el estudio.

Tabla 4. 10. Porcentaje atómico de la composición de la aleación candidata HEA-5

CiFe	CiCr	CiAl	CiMo	CiTl
43	29	22	3	3

Siendo la composición química para HEA-5: $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$

Las propiedades fisicoquímicas de esta nueva composición son:

Tabla 4. 11. Parámetros fisicoquímicos asociados a la aleación candidata

VEC	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\Delta \chi$	T	Ω	e/a
6,14	6,44	-9,38	10,52	0,13	1488,37	1,67	1,46

4.2.2. Diagrama de fases de HEA formada por 5 elementos

A continuación, se muestra el diagrama de fases calculado mediante el software Thermo-calc para la aleación de alta entropía de 5 elementos seleccionadas mediante los datos obtenidos por los códigos en Python, así como las fases presentes y la composición de cada fase en el equilibrio.

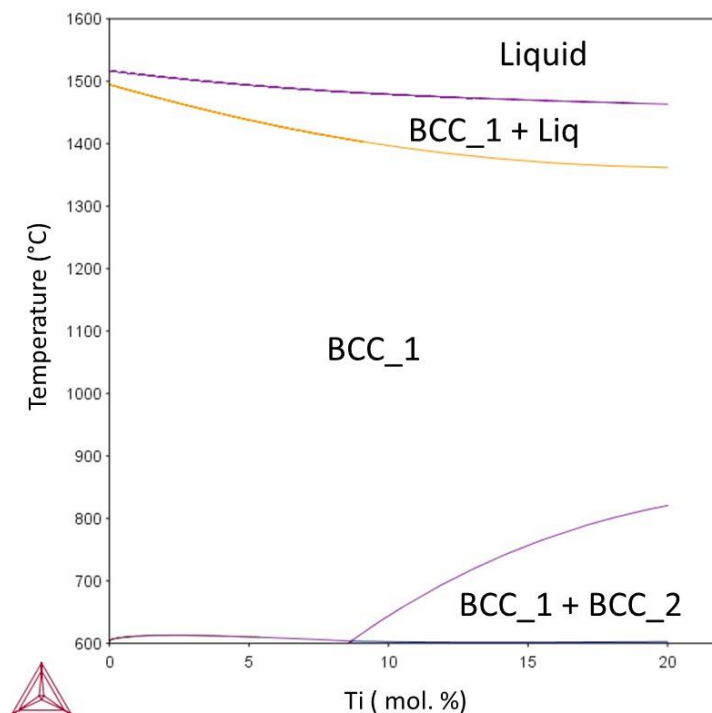


Figura 4.10. Diagrama de fases de la aleación de alta entropía formada por 5 elementos. $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$, con respecto al contenido del componente minoritario (Ti) calculado mediante el software Thermo-calc.

Gracias al diagrama de fases calculados mediante el software Thermo-calc se ha estudiado la influencia de la temperatura y la formación de las diferentes fases. En el diagrama obtenido se observa la formación de la fase bcc como una fase estable para la composición seleccionada mediante la herramienta creada por Python.

4.2.3. Validación del diseño de HEA formada por 5 elementos

Para validar la nueva composición, esta se procesa mediante fundición en un horno de arco eléctrico. La muestra que se obtiene es analizada por XRD y SEM para comprobar su estructura y fases.

En la micrografía que se muestran en la Figura 4.11. presenta difusión de algunos elementos, presentando fases ricas en Ti y Al. Como se explicó en el Capítulo 1 Introducción, esto puede suceder debido a las lentas condiciones de procesado, permitiendo una interdifusión entre las partículas.

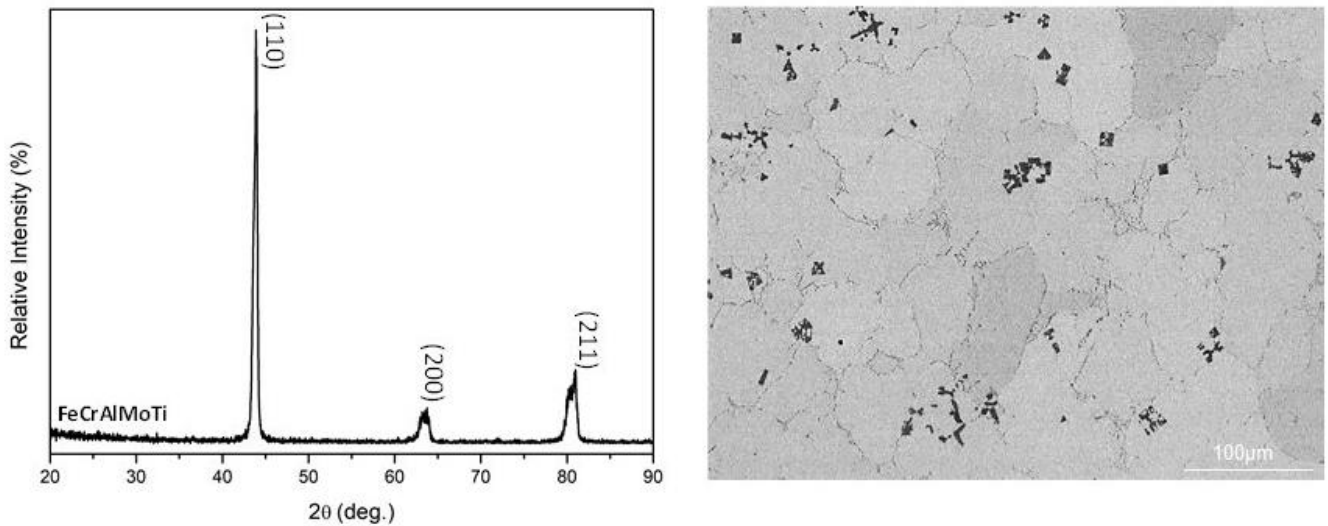


Figura 4.11. Difractograma de XRD y microestructura SEM de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$

4.3. Diseño de composiciones de aleaciones de alta entropía formadas por 6 elementos

4.3.1. Estudio de las propiedades fisicoquímicas para HEA formadas por 6 elementos

Mediante la utilización de la herramienta Python se ha podido calcular todas las composiciones existentes de aleaciones de alta entropía formadas por 6 elementos, Fe Cr Al Ti Mo Ni. Para ello se han tenido en cuenta los criterios de entalpía, entropía, diferencia de tamaño atómico, concentración de electrones de valencia, etc., establecidos al inicio.

Gracias a la herramienta creada en lenguaje Python se obtienen, 211438 nuevas composiciones de alta entropía. Para poder seleccionar la aleación objetivo con la que se trabajará durante esta tesis, se tienen en cuenta los resultados obtenidos durante el estudio realizado del componente minoritario.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, la nueva aleación tendrá como composición en % at. de los componentes minoritarios, molibdeno y titanio, 3 % at. respectivamente y para níquel un 7 %at. Este primer requisito hace que la cantidad de datos disponibles disminuya a 161 composiciones nuevas. Aplicando límites en la cantidad de hierro, cromo y aluminio, se selecciona la siguiente aleación de alta entropía como la HEA formada por 6 elementos para el estudio.

Tabla 4. 12. Porcentaje atómico de la composición de la aleación candidata HEA-6

CiFe	CiCr	CiAl	CiMo	CiTl	CiNi
40	27	20	3	3	7

Siendo la composición química para HEA-6: $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$

Las propiedades fisicoquímicas de esta nueva composición son:

Tabla 4. 13. Parámetros fisicoquímicos asociados a la aleación candidata

VEC	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\Delta\chi$	T	Ω	e/a
6,42	6,30	-10,44	11,96	0,13	1492,73	1,71	1,43

4.3.2. Diagrama de fases de HEA formada por 6 elementos

En el diagrama de fases calculado mediante el software Thermo-calc para la aleación de alta entropía de 6 elementos seleccionadas mediante los datos obtenidos por los códigos en Python, así como las fases presentes y la composición de cada fase en el equilibrio, se puede observar la formación de la fase bcc como una fase estable para la composición seleccionada.

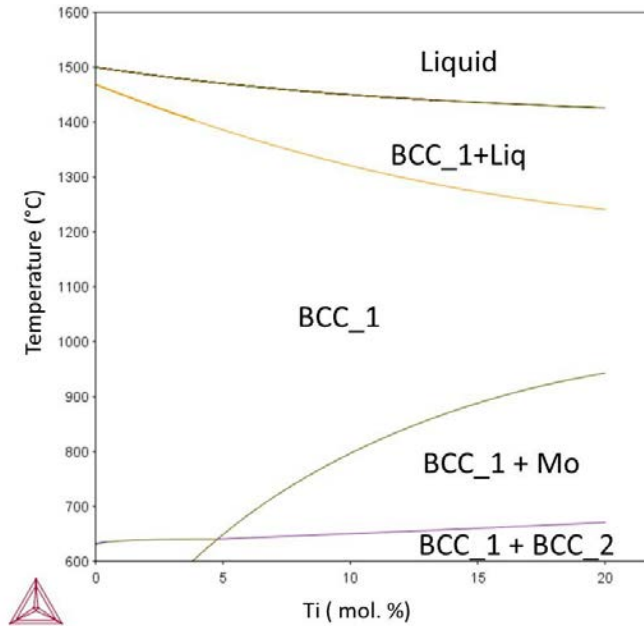


Figura 4.12. Diagrama de fases de la aleación de alta entropía formada por 6 elementos $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$, con respecto al contenido del componente minoritario (Ti) calculado mediante el software Thermo-calc.

4.3.3. Validación del diseño de HEA formada por 6 elementos

La composición formada por 6 elementos es procesada por colada y se analizan los difractogramas y las imágenes obtenidas por SEM para validar el diseño correcto de una solución sólida formada por fase bcc. En el Difractograma se aprecia la formación de una sola fase bcc, sin embargo, en la microestructura, se vuelve a presenciar la difusión de elementos. Estas fases que aparecen en la micrografía son ricas en Al, Ti y Ni. Como se explicó en el Capítulo 1 Introducción, esto puede suceder debido a las lentas condiciones de procesado, permitiendo una interdifusión entre las partículas.

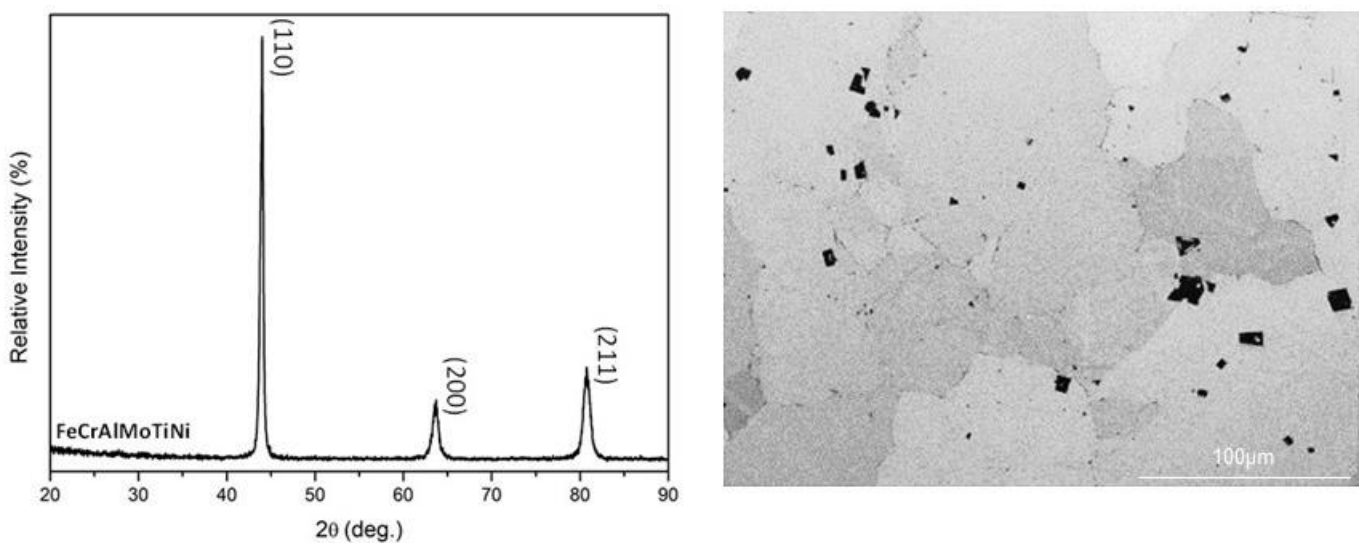


Figura 4.13. Difractograma de XRD y microestructura SEM de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$

4.4. Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos, en cuanto al diseño de nuevas aleaciones de alta entropía y las características de las mismas, se pueden resaltar las ideas que se presentan a continuación:

Para llevar a cabo el diseño de nuevas composiciones de alta entropía, se ha seguido la estrategia del control de parámetros químicos que permite definir la estructura de la aleación mediante la composición y estequiometría de los elementos.

Los elementos elegidos para el desarrollo de estas nuevas aleaciones de alta entropía han sido, Fe, Cr, Al, Mo, Ti y Ni. Mediante lenguaje Python se consiguen realizar los cálculos termodinámicos, simulando todas las composiciones posibles dentro de los rangos establecidos para la formación de soluciones sólidas con fase tipo bcc en aleaciones de alta entropía. El conjunto de datos es analizado bajo las propiedades físico-químicas de los componentes de las aleaciones y de los elementos minoritarios en la composición de la aleación, con el fin de seleccionar las composiciones finales para su estudio.

Se han obtenido cinco composiciones nuevas de aleaciones de alta entropía. Todas ellas presentan las propiedades predichas por Python cuando se simulan termodinámicamente con el software Thermo-Calc.

La validación del diseño teórico se lleva a cabo produciendo 5 nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía mediante fusión por arco. En la caracterización microestructural de estas muestras por XRD, muestra soluciones sólidas con estructuras cristalinas bcc. Sin embargo, en el análisis microestructural por SEM se observa la difusión de elementos debidos a la ruta de procesamiento elegida.

4.5. Bibliografía

- [1] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60080-X.
- [2] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase."
- [3] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, "Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys," *Advanced Engineering Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, Jun. 2008, doi: 10.1002/adem.200700240.
- [4] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [5] F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, J. Shen, and L. Vitos, "Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness," *Intermetallics*, vol. 58, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2014.10.010.
- [6] A. Cunliffe, J. Plummer, I. Figueroa, and I. Todd, "Glass formation in a high entropy alloy system by design," *Intermetallics*, vol. 23, pp. 204–207, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.intermet.2011.12.006.
- [7] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase."
- [8] Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang, and T. Li, "Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys," *Intermetallics*, vol. 52, pp. 105–109, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.04.001.
- [9] F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, J. Shen, and L. Vitos, "Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness," *Intermetallics*, vol. 58, pp. 1–6, 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2014.10.010.
- [10] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," in *Journal of Applied Physics*, May 2011, vol. 109, no. 10. doi: 10.1063/1.3587228.
- [11] W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, Y. Zhang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, "The Phase Competition and Stability of High-Entropy Alloys," *JOM*, vol. 66, no. 10, pp. 1973–1983, Oct. 2014, doi: 10.1007/s11837-014-1119-4.
- [12] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," in *Journal of Applied Physics*, May 2011, vol. 109, no. 10. doi: 10.1063/1.3587228.

- [13] M. G. Poletti and L. Battezzati, “Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems,” *Acta Materialia*, vol. 75, pp. 297–306, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.04.033.
- [14] M. Calvo-Dahlborg and S. G. R. Brown, “Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 353–364, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.074.

5

Procesamiento de aleaciones diseñadas

En este capítulo se presentan los resultados que se han obtenido al procesar las aleaciones mediante la ruta pulvimetalúrgica. En una primera etapa se han obtenido los polvos de dos de las aleaciones diseñadas mediante dos métodos diferentes: Molienda mecánica y atomización en gas. En la obtención de las aleaciones de alta entropía mediante molienda mecánica se proponen a su vez dos métodos de incorporación de elementos para estudiar el efecto que presentan en la formación de fase.

Tras la obtención del polvo de partida se procesan las aleaciones estudiando dos métodos de consolidación diferentes: Hot Pressing y Spark Plasma Sintering, en ambos métodos se estudian diferentes parámetros de consolidación. De esta manera se estudia la influencia de las características físicas del procesamiento en la formación de HEAs y que complementa el estudio realizado en el capítulo anterior en el que se estudia la formación de fase en aleaciones de alta entropía únicamente en base a las propiedades termodinámicas de los elementos que las componen.

Los resultados que se presentan a continuación se han obtenido en colaboración con investigadores de Vienna University of Technology y del Forschungszentrum de Jülich donde se sinterizaron las piezas mediante HP y SPS, respectivamente. Además, en colaboración con investigadores del departamento de Ingeniería Mecánica y Medios continuos de la Universidad Carlos III de Madrid donde se realizaron los ensayos de compresión y con el Instituto de IMDEA Materiales en Getafe se realizaron los ensayos de nanoindentación.

Los resultados obtenidos en este capítulo se encuentran publicados en:

E. Prieto, R. Oro, T. Konneger, E. Gordo, C. Gierl-Mayer, S. Sheikh, S. Guo, H. Danninger, S. Milenkovic, P. Alvarado. Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi. Powder Metallurgy. Powder Metallurgy. 61(3), 258-265. 2018.

P. Alvarado; J. Molina-Aldareguía; A. VAz-Romero; E. Prieto; J. González-Julián; M. A. Monclús. Understanding the Links between the Composition-Processing-Properties in New Formulations of HEAs Sintered by SPS. Metals. MDPI. 11-6, pp.888 2021

5. PROCESAMIENTO DE ALEACIONES DISEÑADAS	100
5.1. OBTENCIÓN DEL POLVO	100
5.1.1. MOLIENDA MECÁNICA	100
5.1.2. ATOMIZACIÓN EN GAS	105
5.2. CONSOLIDACIÓN: HOT PRESSING	106
5.3. CONSOLIDACIÓN: SPARK PLASMA SINTERING (SPS)	109
5.3.1. INFLUENCIA DEL TIEMPO DE SINTERIZACIÓN	109
5.3.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LAS HEAS SINTERIZADAS CON DIFERENTE VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO	111
5.3.3. INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN Y VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	118
5.4. CONCLUSIONES	122
5.5. BIBLIOGRAFÍA	124

5. PROCESAMIENTO POR PULVIMETALURGÍA

5.1. Obtención del polvo

En este capítulo se presenta la obtención del polvo de las aleaciones diseñadas mediante dos vías diferentes Molienda Mecánica y Atomización en Gas.

5.1.1 Molienda mecánica

Con el objetivo de estudiar el efecto de la secuencia de adición de los elementos en la aleación de los mismos se ha realizado la molienda de la composición $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ siguiendo dos rutas diferentes, una primera molienda en la que se han incluido todos los elementos en un mismo paso (*One step*) y otra ruta en la que los elementos se han adicionado de manera secuencial (*Step-by-step*) con el objetivo de alcanzar la aleación de la composición deseada y la formación de la fase objetivo BCC. [1]–[6]

Molienda convencional: One Step

La molienda *one-step* se realiza incluyendo todos los elementos de la composición desde el inicio del proceso: Fe, Cr, Al, Mo y Ti como indica la Figura 5. 1.

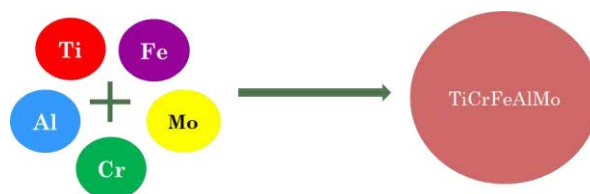


Figura 5. 1. Esquema de molienda mecánica One-step

La evolución de la morfología de partícula tras 80 horas de molienda se muestra en la Figura 5. 2. Se observa que las partículas evolucionan siguiendo mecanismos de soldadura y fractura hasta alcanzar un tamaño medio de partícula de $7\ \mu\text{m}$ y una morfología equiaxial.

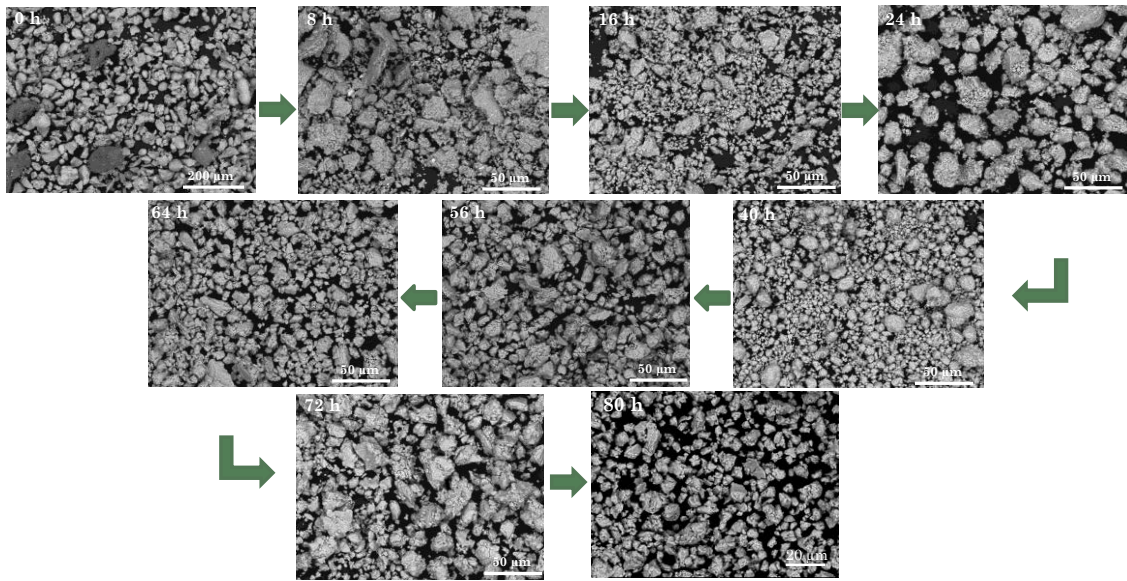


Figura 5. 2. Evolución de la morfología de las partículas de polvo con el tiempo de molienda one-step.

La evolución de la formación de fase se estudia mediante difracción de rayos x. Para conocer el punto de partida en la Figura 5. 3a se muestran los difractogramas de los metales de partida. Se observa que la estructura cristalina de Al es FCC; la de Fe, Mo y Cr es BCC y la del Ti es HCP. En la Figura 5. 3b se muestra la evolución de la formación de fases con el tiempo de molienda. En el punto de partida ($t=0$) se observan los picos correspondientes a las fases FCC, BCC y HCP correspondientes a los 5 elementos presentes. A medida que avanza la molienda los picos correspondientes con las fases FCC y HCP desaparecen señal de la aleación de los elementos y formación de la fase BCC deseada. Sin embargo, tras un tiempo de molienda de 80 horas se sigue observando el pico correspondiente a Mo, señal de la no aleación e incorporación de este elemento a la solución sólida. Además, se observa un claro ensanchamiento de los picos debido a la deformación inherente a la molienda. [5]

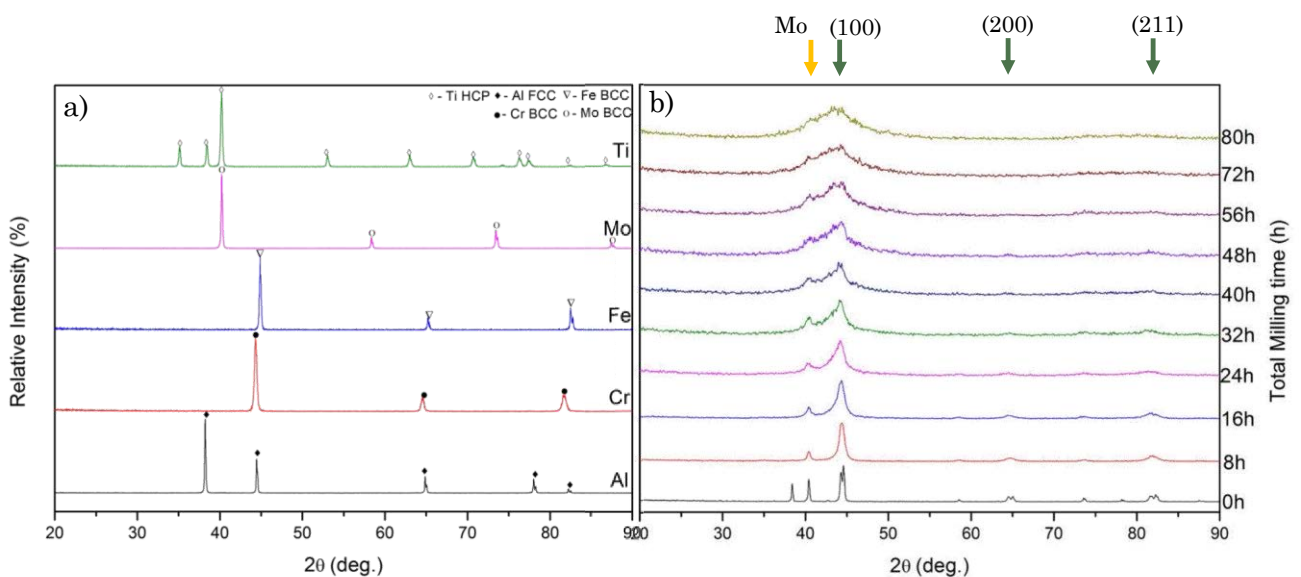


Figura 5. 3. a) Difractogramas correspondientes a los metales de partida: Fe, Cr, Al, Mo y Ti. b) Evolución de las fases presentes en la molienda one-step con el tiempo.

Molienda secuencial: Step-by-step

La molienda secuencial se propone para obtener la formación de la fase BCC objetivo minimizando la deformación del polvo. Para llevar a cabo la molienda secuencial se proponen dos rutas las cuales son esquematizadas en la Figura 5. 4. En una primera ruta (Ruta 1) se elige como sistema binario de partida elementos formadores de fase BCC: Fe y Cr para posteriormente adicionar el resto de los elementos secuencialmente. En la Ruta 2 se elige un sistema binario de partida con elementos formadores de fase B2: Fe+Al, para posteriormente adicionar el resto de los elementos secuencialmente. [3]

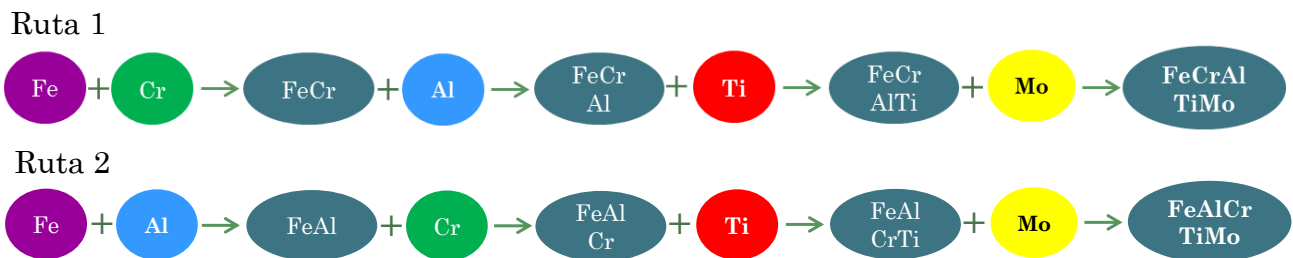


Figura 5. 4. Esquema de la secuencia de adición de elementos en las rutas 1 y 2 en la molienda step-by-step

La evolución de la morfología del polvo de molienda en la Ruta 1 se muestra en la Figura 5. 5 la cual evoluciona desde partículas con morfología flake hasta una morfología equiaxial obtenida por procesos de fractura-soldadura. La evolución de la formación de fase en la Figura 5. 6 y junto con las imágenes de las partículas permiten estudiar el tiempo de molienda óptimo para la adición de cada elemento. En la molienda mediante la Ruta 1 se muelen los polvos de Fe y Cr hasta que se forma la fase equiatómica de FeCr BCC (5 h), luego se agrega Al a la aleación de FeCr y se incrementa el tiempo de molienda hasta que el Al está completamente disuelto en la fase FeCr (15 h), dado que el Al es el metal más dúctil es el que menor tiempo de molienda requiere para la aleación con FeCr. Posteriormente se añade el Ti al ternario FeCrAl hasta 25 h tiempo en el cual el Ti se incorpora a la solución sólida como se observa en la evolución de los picos de DRX pero hay un ensanchamiento de los picos debido a la deformación microestructural del polvo por el efecto de molienda en sí. Finalmente, se adiciona Mo hasta que se obtiene la aleación FeCrAlTiMo con un tiempo total de molienda de 55 h. La incorporación de Mo es la que mayor tiempo de molienda requiere y aún así se sigue apreciando un pico correspondiente a Mo elemental en el difractograma del polvo de 60 horas de molienda, lo cual indica que no ha sido incorporado completamente.

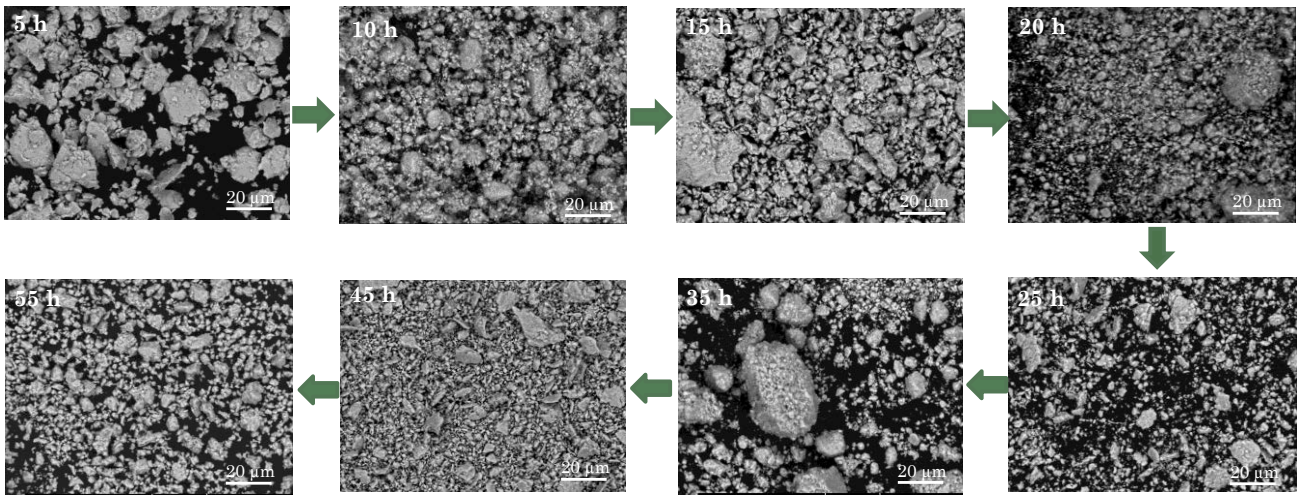


Figura 5. 5. Evolución de la morfología del polvo en la molienda secuencial siguiendo la Ruta 1.

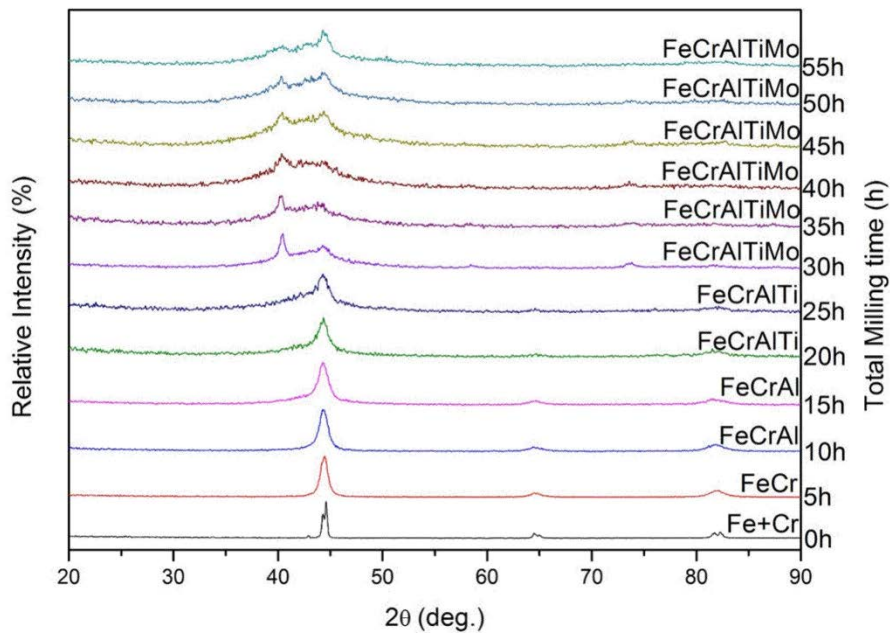


Figura 5. 6. Evolución de la formación de fase en la molienda secuencial siguiendo la Ruta 1.

La evolución de la morfología del polvo de molienda en la Ruta 2 se muestra en la Figura 5. 7 la cual evoluciona desde partículas con morfología flake hasta una morfología equiaxial obtenida por procesos de fractura-soldadura. La evolución de la formación de fase se muestra en la Figura 5. 8 y junto con las imágenes de las partículas permiten estudiar el tiempo de molienda óptimo para la adición de cada elemento. En esta ruta se añaden inicialmente Fe y Al hasta que se observa la formación de la fase FeAl B2 (20 h), posteriormente se añade Cr a la aleación de FeAl hasta que el Cr es disuelto completamente en la fase FeAl (30 h), el Cr desestabiliza la fase B2 y favorece la formación de la fase BCC FeCrAl. El Ti se añade a FeAlTi ternario hasta un tiempo de molienda de 40 h, al añadir Ti se forman otras fases cuyos picos se muestran en la gráfica con un círculo. Finalmente, se añade Mo y FeAlCrTi hasta formar la aleación BCC FeAlCrTiMo con un tiempo total de molienda de 60 h, se observa en el difractograma final que no se ha conseguido la solución completa de Mo en la fase BCC.

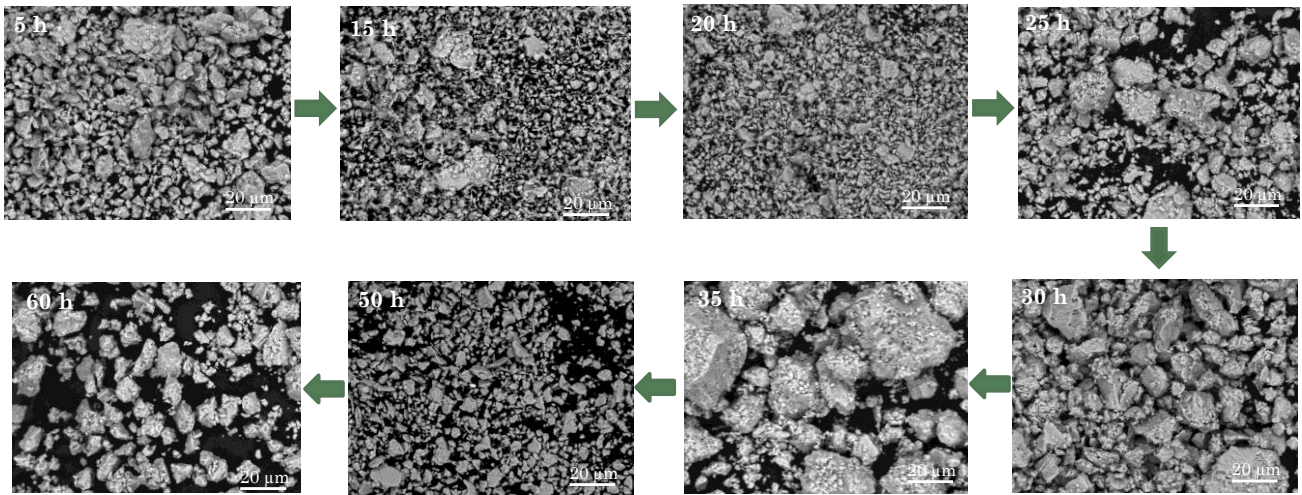


Figura 5. 7. Evolución de la morfología del polvo en la molienda secuencial siguiendo la Ruta 1.

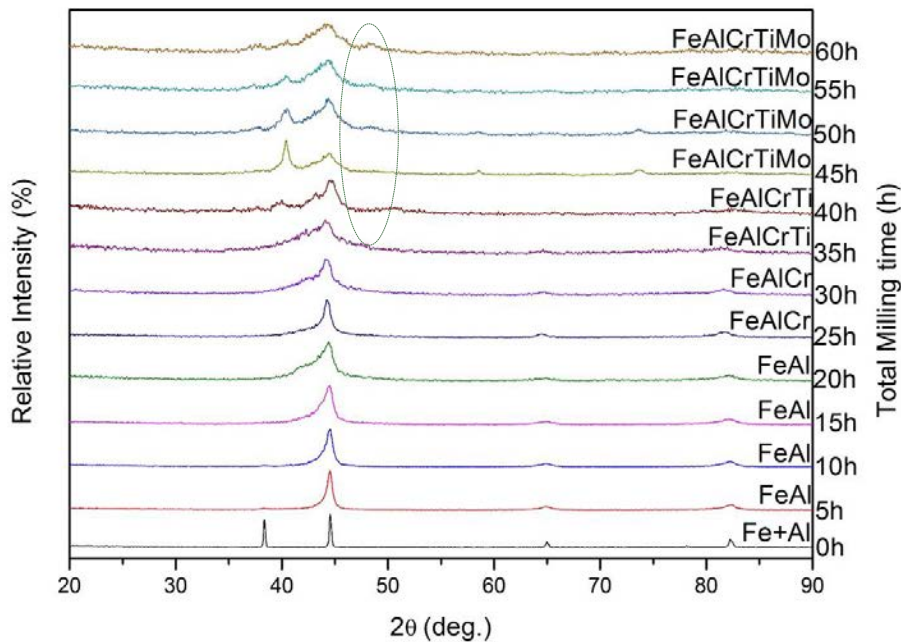


Figura 5. 8. Evolución de la formación de fase en la molienda secuencial siguiendo la Ruta 1.

A la vista de los resultados se puede concluir que tras las tres secuencias de molienda se obtiene la fase BCC sin la disolución completa de Mo. La composición de los tres polvos de molienda presenta una composición homogénea tal y como se observa en la Tabla 5. 1 además de ser similar a la composición a la teórica de la aleación diseñada $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$.

Tabla 5. 1. Composición (at.%) del polvo final tras molienda one-step y molienda secuencial mediante la ruta 1 y ruta 2.

Secuencia	Fe	Cr	Al	Ti	Mo
Step-by-step: Ruta 1	44.81	26.14	22.93	2.98	3.13
Step-by-step: Ruta 2	39.36	10.68	4.36	0.78	44.82

Ha quedado patente que la molienda secuencial puede disminuir el tiempo de molienda de manera sustancial frente a la molienda de varios elementos en un solo paso. Esto es debido a que en la molienda mecánica entran en competición factores termodinámicos y cinéticos que son los que determinan la nucleación de las fases y su evolución. Esto confirma que la fase B2 en FeAl se desestabiliza con relativa facilidad en comparación con FeCr debido a su entalpía de mezcla relativamente menos negativa. Además, la comparación de los difractogramas sugiere que se requieren tiempos de molienda más largos para completar la aleación en la secuencia que comienza con B2. Esto puede deberse al hecho de que la aleación B2 tiene enlaces atómicos más fuertes debido a su gran entalpía de mezcla negativa que favorece una lenta disolución de los elementos de aleación. [3]

5.1.2 Atomización en gas

La caracterización del polvo atomizado de composiciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ revela una morfología esférica propia de la obtención de polvo metálico mediante atomización en gas como se observa en la Figura 5. 9. Ambos polvos prealeados $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ presentan una composición similar a la teórica tal y como refleja la Tabla 5. 2. Con un bajo contenido en oxígeno (0.13 % O_2 y 0.04 % O_2), un tamaño D50 de partícula de 36 μm y 76 μm y densidades de 6,68 g/cm^3 y 6,72 g/cm^3 , respectivamente. El estudio de la formación de fase mediante DRX, en Figura 5. 10, revela en ambos polvos prealeados la formación de la solución sólida BCC únicamente. Comparando los picos de la fase BCC del polvo atomizado con los picos del difractograma del polvo de molienda se observa que estos son más estrechos por ser polvos libres de deformaciones, obtenidos tras una rápida solidificación con una elevada velocidad de enfriamiento. [7]

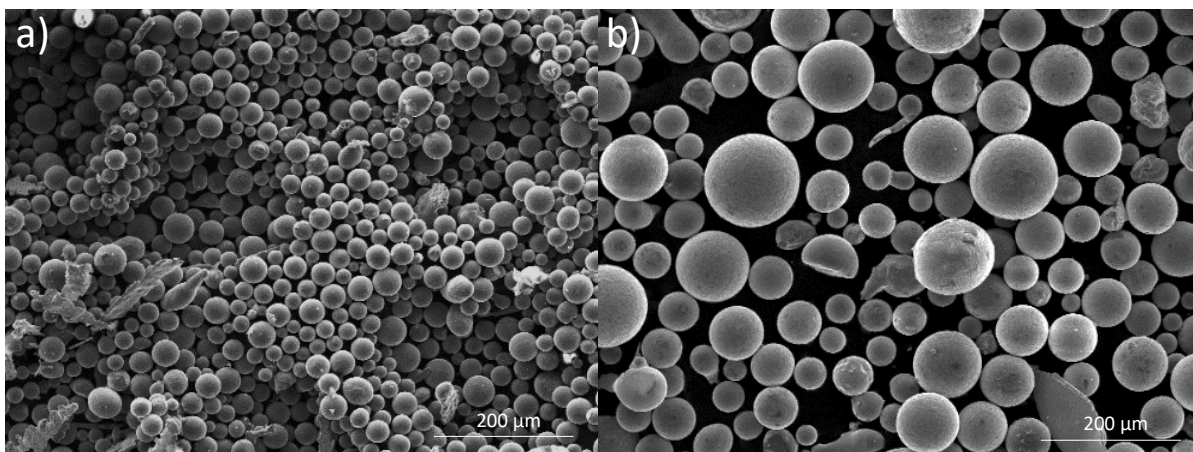


Figura 5. 9. Imágenes de SEM del polvo atomizado en gas de las aleaciones a) $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y b) $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$.

Tabla 5. 2. Composición del polvo atomizado de composiciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$.

	Fe	Cr	Al	Mo	Ti	Ni
$Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$	45.50	29.84	19.97	1.75	2.94	-
$Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$	39.67	27.23	20.54	2.63	2.82	7.11

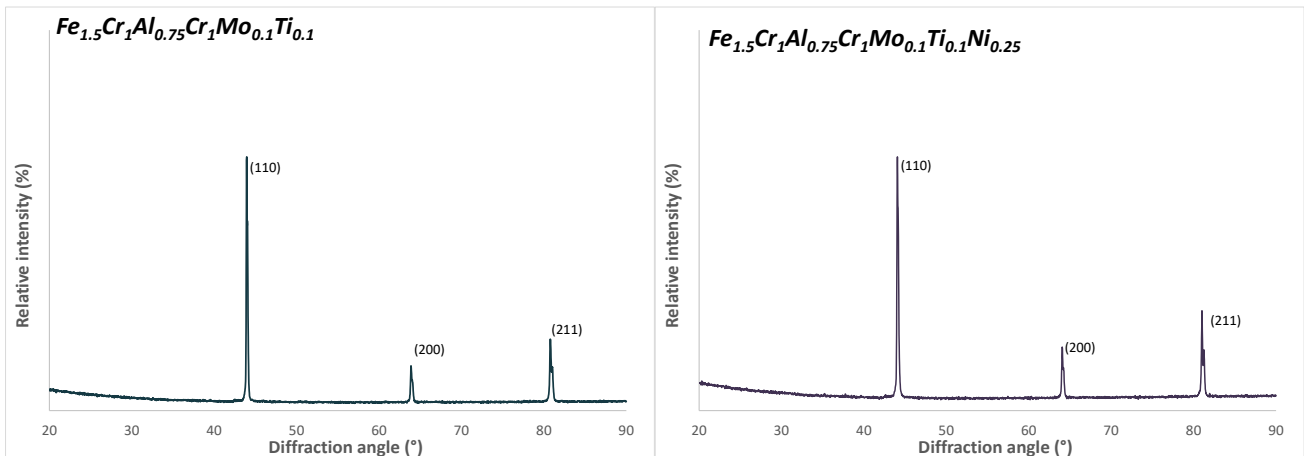


Figura 5. 10. Difractogramas del polvo atomizado en gas de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$.

5.2. Consolidación: Hot pressing

Los polvos atomizados de HEA de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ se consolidaron mediante hot pressing a 1200 °C a una presión de 35 MPa. La Figura 5.11 y la Figura 5.13 muestran las microestructuras de SEM tanto de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ consolidados por HP. Aparentemente, ambas muestras de HEA no muestran porosidad. Además, se observa que ambas aleaciones forman una microestructura policristalina. La composición de las muestras sinterizadas se determinó mediante análisis DRX y son bastante similares a la de los polvos atomizados como se muestra en la figura 5.14. Como la composición de la muestra consolidada es similar a la composición nominal, se puede suponer que la consolidación por HP no conduce a la formación de fases adicionales. Aunque hay que prestar atención a los bordes de la pieza sinterizada debido a que hay un aumento en el contenido de carbono, debido a la formación de carburos distribuidos en todo el borde de la pieza y podrían tener su origen en las herramientas (matriz y punzones) utilizadas en la sinterización. En ambas composiciones, estos carburos se distribuyen homogéneamente. [4], [8], [9]

También se realizó un mapeo de análisis composicional para ambas composiciones. Mientras que en los mapas del análisis composicional de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ consolidado por HP se observa una distribución uniforme de todos los elementos que constituyen la aleación con una leve difusión del elemento titanio en los bordes de partícula; en los mapas de composición de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$, se puede observar una división clara de los elementos. En los bordes de partícula se observan acumulados los elementos aluminio, titanio y níquel, y en el centro de las partículas están el hierro, cromo y molibdeno. Este comportamiento de difusión de los elementos y reordenamiento como nuevas fases estables, ya se ha explicado en el capítulo 1 de la introducción, en el que se advertía del cuidado que hay que tener, no solo en la selección de parámetros fisicoquímicos para la formación de la solución sólida monofásica, sino también en el control de parámetros físicos del procesado de estas aleaciones, con el fin de que las fases evolucionen en fases no deseadas.

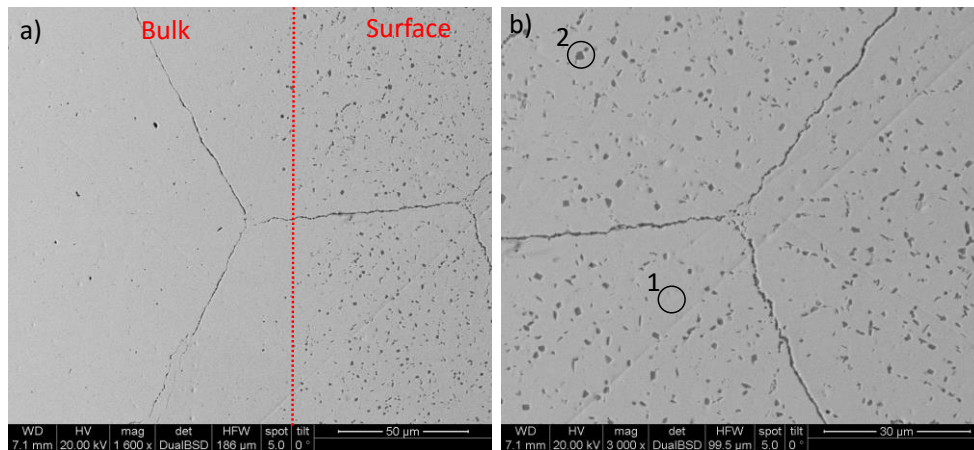


Figura 5.11. Microestructura de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ consolidado por HP a) centro de la pieza y b) área cercana a la superficie.

Tabla 5. 3. Composición de la muestra sinterizada por HP $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ en diferentes zonas.

(at.%)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	C
Theoretical	21,72	29,02	43,44	2,89	2,90	-
Atomised	19,97	29,84	45,50	1,75	2,94	-
HP sample point 1	18,98	29,33	42,85	1,97	0,40	6,47
HP sample point 2	4,75	11,25	13,57	1,68	29,46	39,29

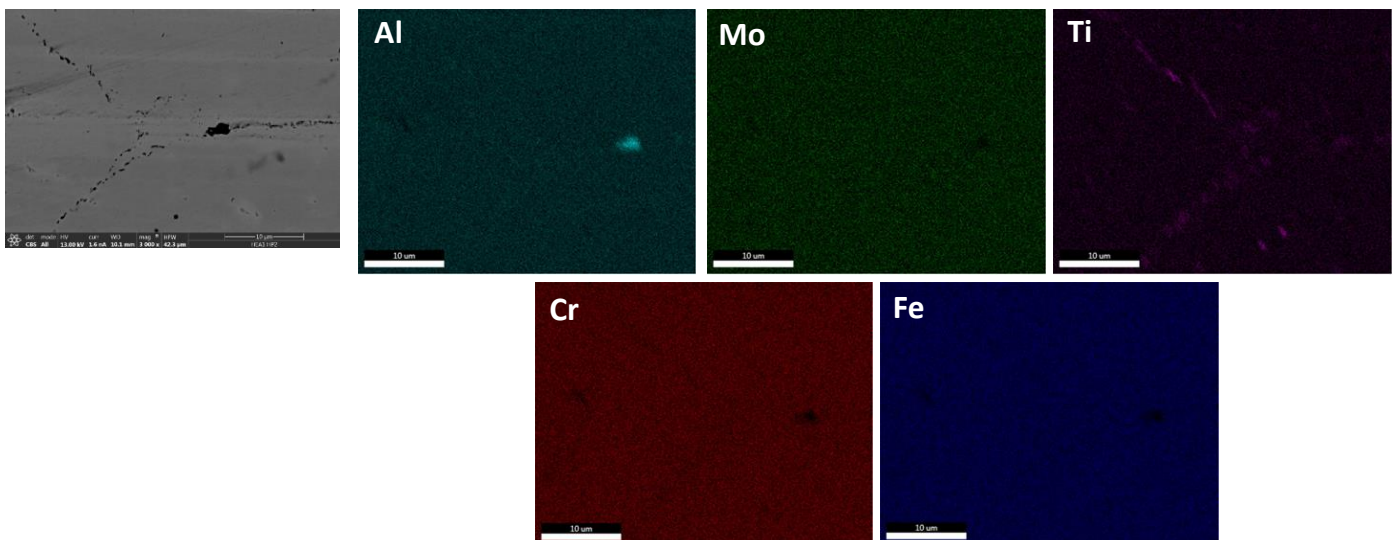


Figura 5.12. Mapeo del análisis composicional de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ consolidado por HP.

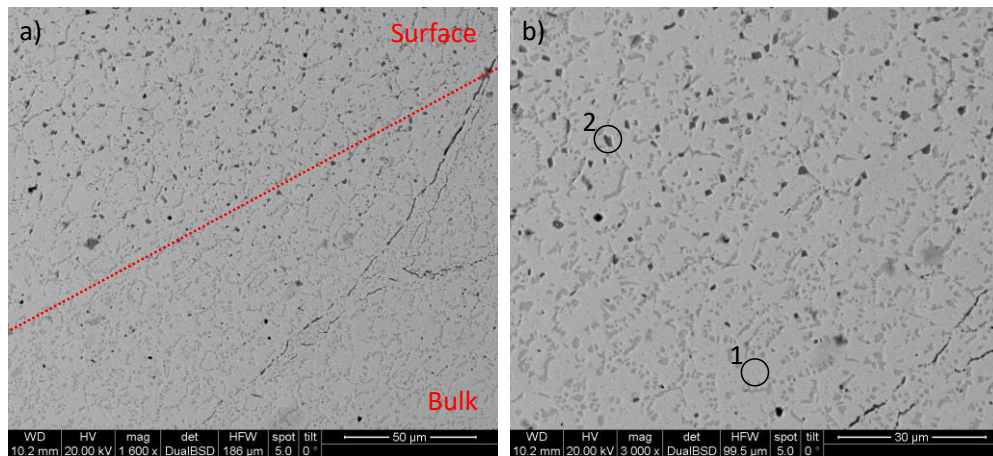


Figura 5.13. Microestructura de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ consolidado por HP a) centro de la pieza y b) área cercana a la superficie.

Tabla 5. 4. Composición de la muestra sinterizada por HP $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ en diferentes zonas.

(at.%)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni	C
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77	-
Atomised	20,54	27,23	39,67	2,63	2,82	7,11	-
HP sample point 1	13,01	30,44	44,80	2,09	0,44	2,31	6,92
HP sample point 2	4,46	14,10	17,17	1,85	26,69	1,83	33,91

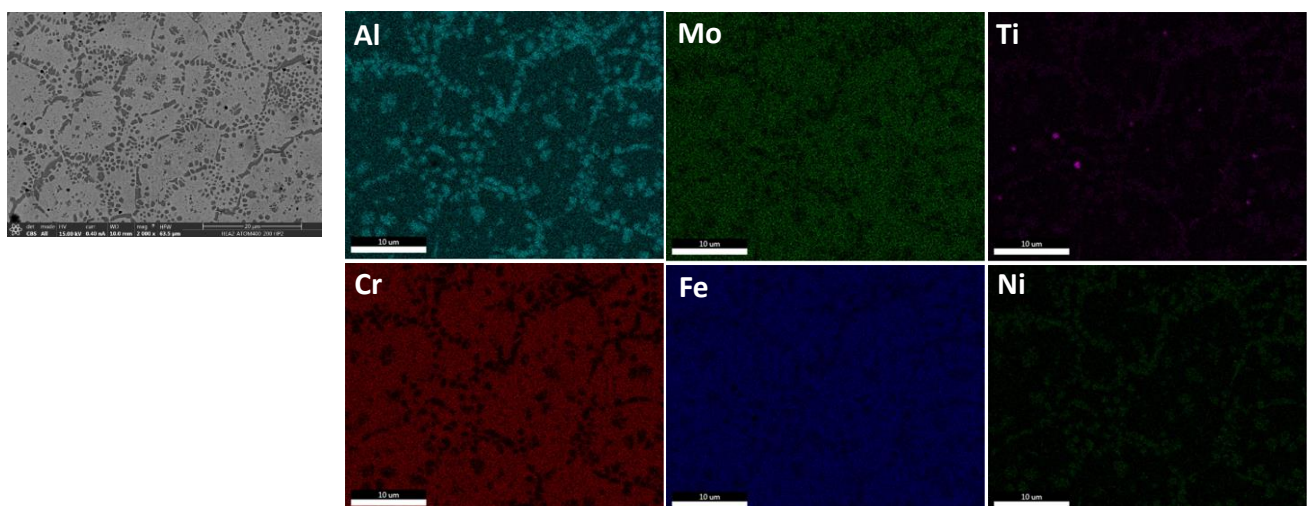


Figura 5.14. Mapeo del análisis composicional de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ consolidado por HP.

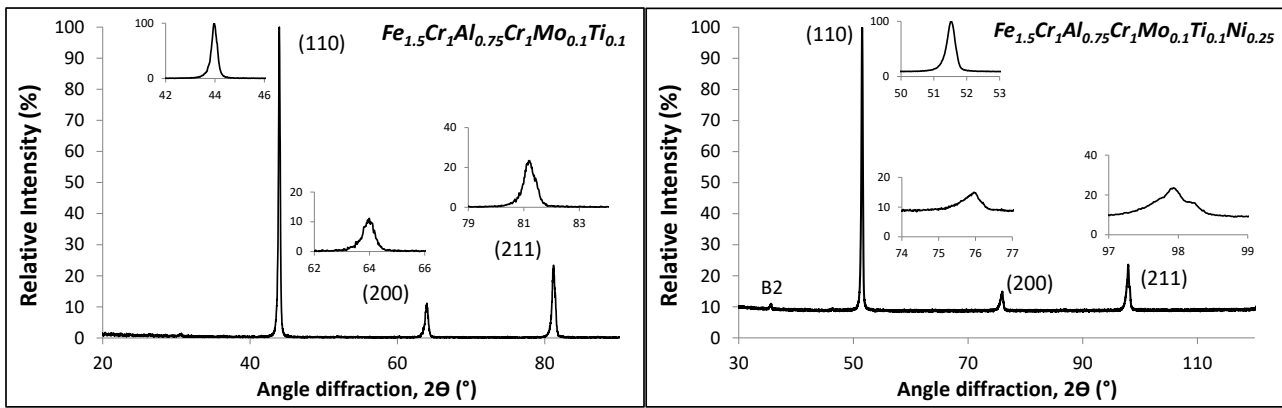


Figura 5.15. Difractogramas de las piezas sinterizadas por HP de composición $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$

Los valores de microdureza y densidad de las HEAs consolidadas mediante HP y los valores teóricos de las mismas se muestran en la Tabla 5.5. Puede observarse que la densidad medida de ambas composiciones es aproximadamente más alta de lo esperado teóricamente para una solución sólida desordenada. Se puede observar que ambas muestras presentan valores de dureza elevados. La fase BCC a menudo exhibe una mayor resistencia y menor plasticidad que la fase FCC. El valor de microdureza obtenido en ambas aleaciones es inferior a la dureza teórica calculada por la regla de mezcla, 495 HV para HEA-5 y 480 HV para HEA-6. [4], [8], [10]

Tabla 5.5. Densidad y dureza de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ consolidado por HP.

		Densidad (g/cm ³)	Dureza Vickers (HV)
$Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$	HP	6,67	495,80
	Teórica	6,19	532,72
$Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$	HP	6,73	480,40
	Teórica	6,38	545,04

5.3. Consolidación: Spark Plasma Sintering (SPS)

En el capítulo 4 se ha realizado un extenso estudio de la influencia de la composición en la formación de fase. Sin embargo, la formación de fase también puede ser modificada mediante parámetros físicos como los parámetros utilizados durante la consolidación. Es por esta razón por la que se ha procesado las aleaciones mediante diferentes técnicas y utilizando diferentes condiciones. En el caso de la sinterización mediante SPS se ha estudiado la influencia del tiempo de sinterización y la influencia de la velocidad de calentamiento. [6], [11]–[14]

5.3.1 Influencia del tiempo de sinterización

El estudio de la influencia del tiempo de sinterización en el procesamiento de aleaciones de alta entropía se realizó solo en la composición de cinco elementos, $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$. Las sinterizaciones se llevaron a cabo a 1150°C y 50MPa de presión. La velocidad de calentamiento fue

de 100 °C/min para todos los experimentos. El parámetro que se varia para estudiar su influencia es el tiempo de espera (holding time) a la temperatura de sinterización, siendo 5 minutos y 1 segundo.

Al analizar las fases formadas en las piezas sinterizadas mediante DRX se observa solo la formación de una fase. En la figura 5.17, los difractogramas de las piezas sinterizadas de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ muestran la formación de una sola fase BCC para los dos holding time estudiados. Sin embargo, las microestructuras revelan, para un holding time igual a 5 min, la aparición de precipitados con contraste oscuro, con composición rica en aluminio. Como se explicó en el capítulo 1 Introducción, el control de parámetros físicos como la temperatura, tiempos de consolidado, presión, son determinantes para la evolución de las fases en HEAs. Se puede observar que, en el caso de tiempos cortos de consolidación, se evita la difusión de elementos, y se obtienen piezas densas. [15], [16]

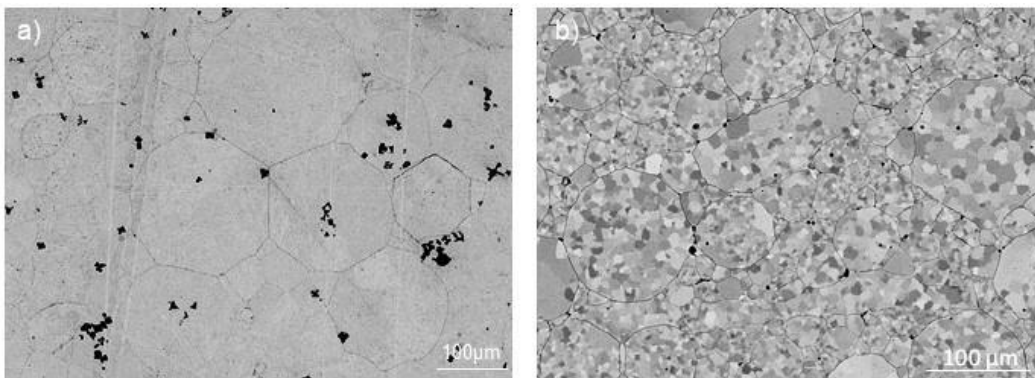


Figura 5.16. Microestructura de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ consolidado por SPS a) holding time de 5 min y b) holding time de 1 s.

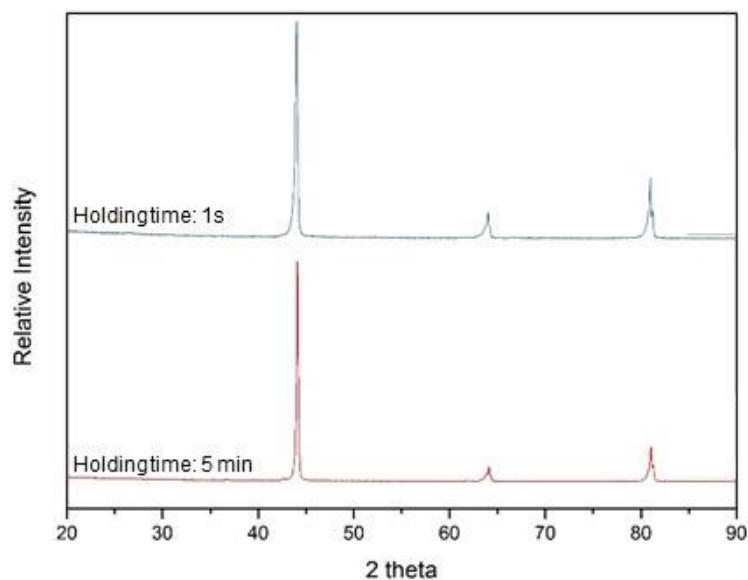


Figura 5.17. Difractogramas de las piezas sinterizadas por SPS de composición $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ sinterizadas a diferentes holding time.

5.3.2. Caracterización microestructural de las HEA sinterizadas con diferente velocidad de calentamiento

Para la sinterización de las aleaciones $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ se han elegido dos velocidades de calentamiento $100^\circ\text{C}/\text{min}$ y $200^\circ\text{C}/\text{min}$ con el fin de estudiar cómo cambia la microestructura y las propiedades finales de la aleación en función, no solo de la composición, sino de los parámetros de consolidación elegidos.

La Figura 5.18 a y b muestra la microestructura de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ sinterizada con diferente velocidad de calentamiento. Se observa mayor grado de porosidad en la pieza sinterizada a mayor velocidad y así se refleja en los valores de densidad relativa obtenidos, 98 % y 96 %, respectivamente (tomando como valor de densidad teórica la densidad experimental de los polvos atomizados). Pero el aumento en la velocidad de calentamiento también da lugar a un menor tamaño de grano como se observa en la Figura 5. 118c en la que se refleja la distribución de tamaño de grano de ambas piezas sinterizadas, las cuales presentan un tamaño medio de grano de $7,40\ \mu\text{m}$ y $4,89\ \mu\text{m}$, respectivamente.

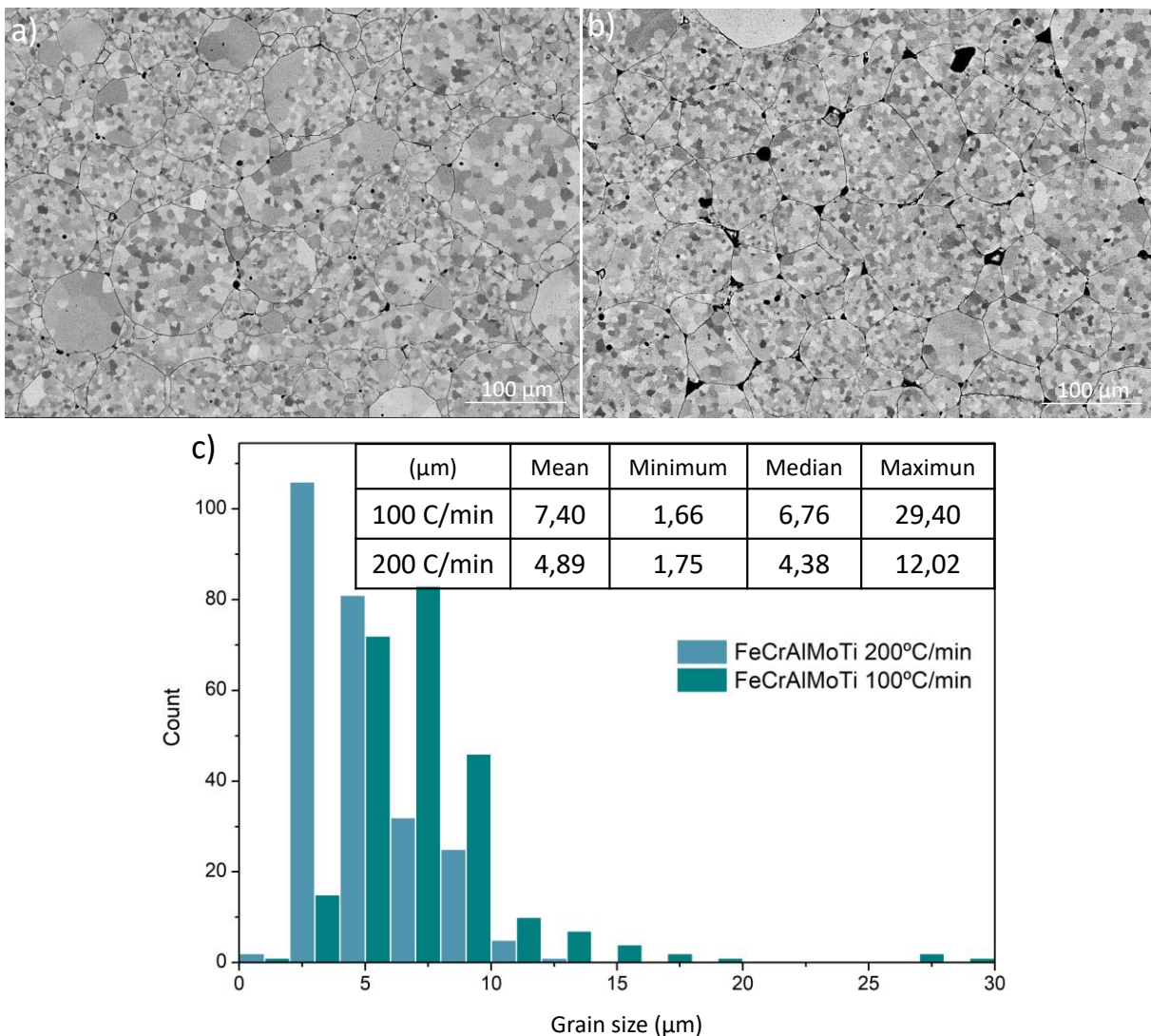


Figura 5. 118. Microestructura de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ sinterizada a a) $100^\circ\text{C}/\text{min}$ y b) $200^\circ\text{C}/\text{min}$. c) Distribución del tamaño de grano de las piezas sinterizadas en función de la velocidad de calentamiento.

Las microestructuras de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se muestran en la Figura 5.9 a y b. En estas imágenes no se observa porosidad como corresponde con su elevada densidad relativa, 99 % en las dos piezas. La Figura 5.19 muestra la distribución de tamaño de grano de las dos piezas sinterizadas siendo el tamaño medio de grano de $21,6\text{ }\mu\text{m}$ en la pieza sinterizada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y de $12,24\text{ }\mu\text{m}$ en la pieza sinterizada $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, es decir una disminución del tamaño medio de grano al aumentar la velocidad de calentamiento. Cabe destacar en este punto que el tamaño medio de grano en las piezas sinterizadas de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ presentan un mayor tamaño de grano que aquellas de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ debido a que el tamaño medio de partida de las partículas de polvo atomizado también es superior, $76\text{ }\mu\text{m}$ frente a $36\text{ }\mu\text{m}$.

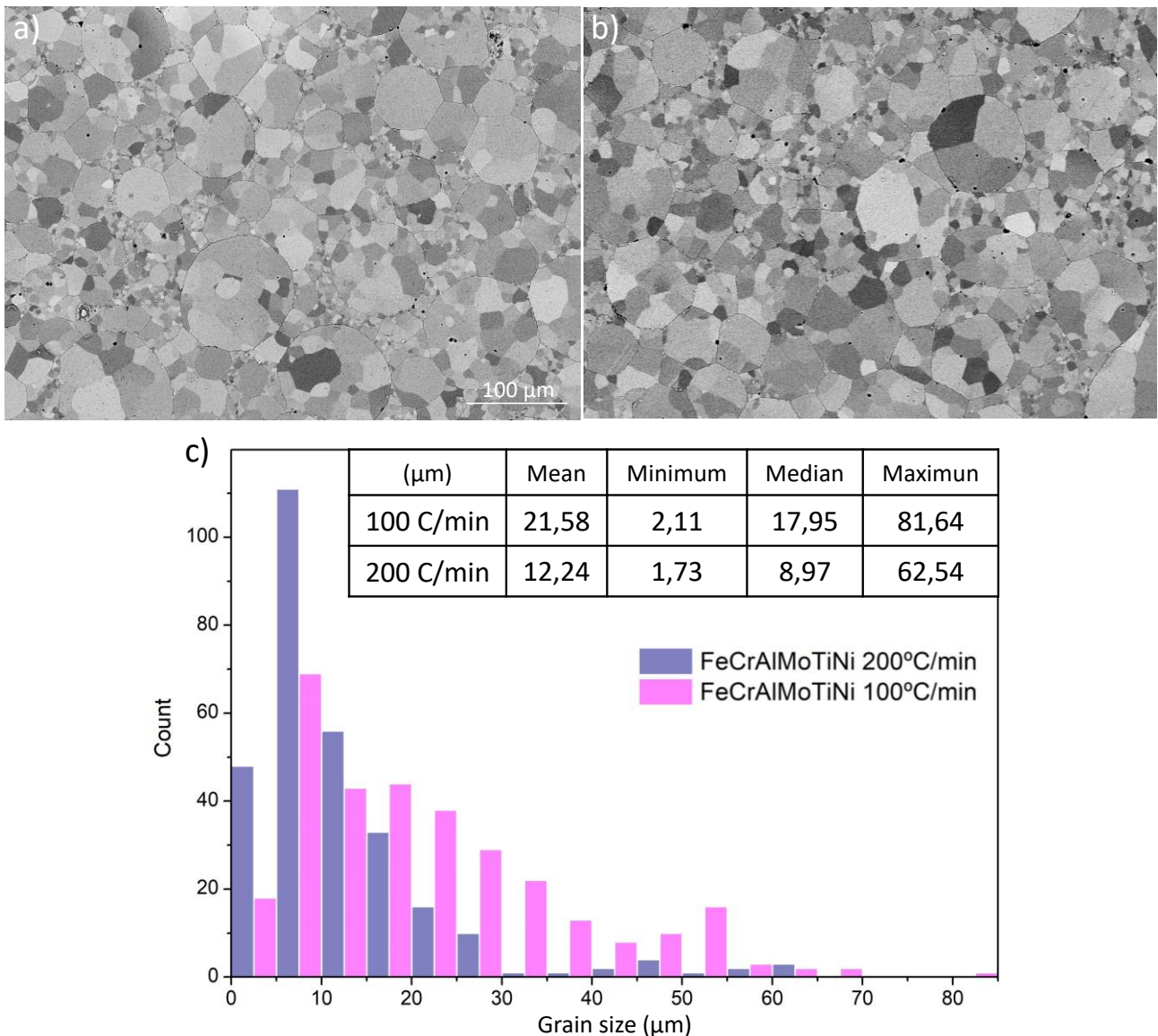


Figura 5.19. Microestructura de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a a) $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y b) $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. c) Distribución del tamaño de grano de las piezas sinterizadas en función de la velocidad de calentamiento.

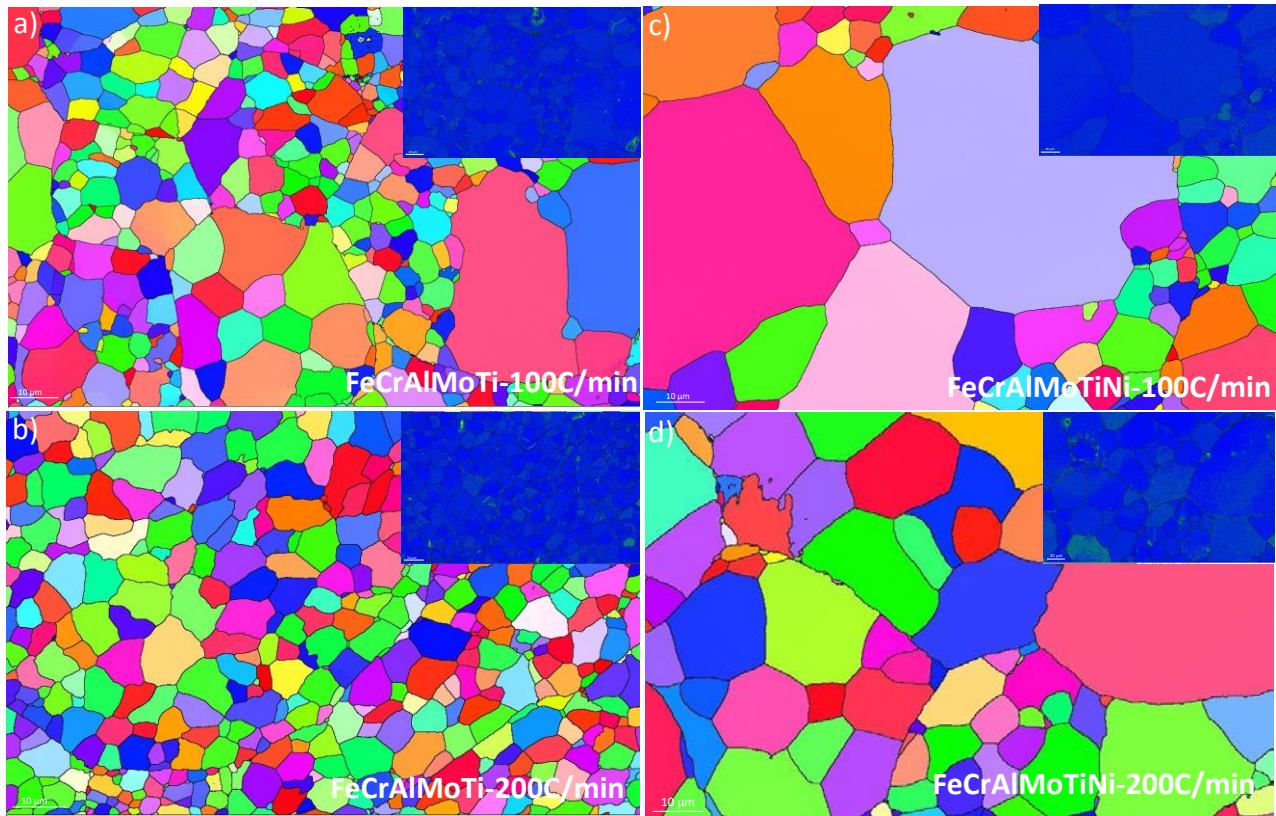


Figura 5. 2012. Imágenes de EBSD de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizadas a $100\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

El análisis de la distribución de tamaño de grano se ha realizado gracias a las imágenes de SEM y gracias a las imágenes de EBSD obtenidas de las piezas sinterizadas y mostradas en la Figura 5. 201220. Gracias a el análisis EBSD se ha comprobado la homogeneidad en las fases formadas tanto en la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ como en $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ con independencia de la velocidad de calentamiento. Sin embargo, al analizar las fases formadas en las piezas sinterizadas mediante DRX no se observa solo la formación de una fase. La Figura 5.21 muestra los difractogramas correspondientes a las cuatro piezas y a los polvos atomizados de partida. Los difractogramas de las piezas sinterizadas de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ muestran la formación de una sola fase BCC para las dos velocidades de calentamiento empleadas. Mientras que las piezas sinterizadas de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ muestran la presencia de picos alrededor de los 30° característicos de la formación de una segunda fase tipo B2.

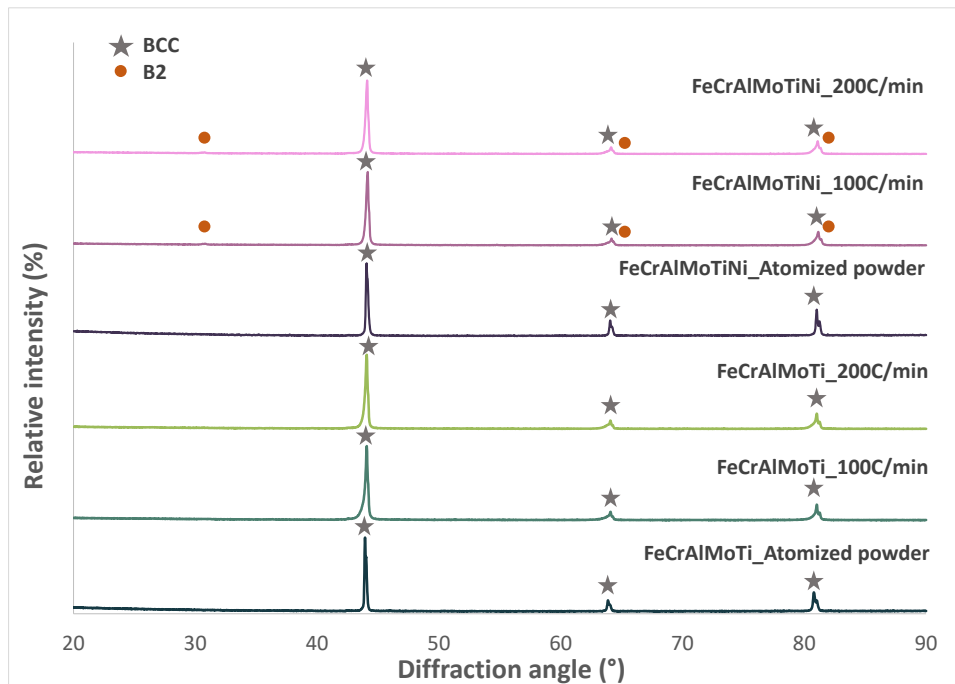


Figura 5.21. Difractogramas de las piezas sinterizadas a 100 °C/min y 200 °C/min de composición $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y de los polvos atomizados de partida.

Al observar más de cerca la microestructura de las piezas sinterizadas de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ en Figura 5.22 se observa la presencia de unos precipitados redondeados distribuidos uniformemente dentro de la matriz independientemente de la velocidad de calentamiento aplicada durante la sinterización. La forma de los precipitados tipo B2 en HEA viene determinada por el desajuste de la red entre las fases matriz BCC y precipitados B2 que se calcula gracias a la relación entre los parámetros de red de las dos fases. [17] Este valor se conoce como misfit (ϵ) y cuando presenta un valor bajo ($\epsilon = 0,2\%$) dará lugar a nanoprecipitados redondeados que mejoran considerablemente las propiedades mecánicas de la aleación; un desajuste moderado ($\epsilon = 0.4-0.6\%$) dará lugar a precipitados cuboidales con un tamaño mayor y un valor de desajuste alto ($\epsilon > 0.6\%$) conducirá a precipitados de tejido similar al de mayor tamaño y a la fragilización de la pieza.[17] De los difractogramas de la Figura 5. se extraen los valores para calcular el misfit de las piezas siendo $\epsilon = 0,05\%$ y $0,09\%$ para muestras sinterizadas a 100 °C/min y 200 °C/min respectivamente. Estos pequeños valores de desajuste están de acuerdo con la presencia de precipitados redondeados tal y como se han observado.

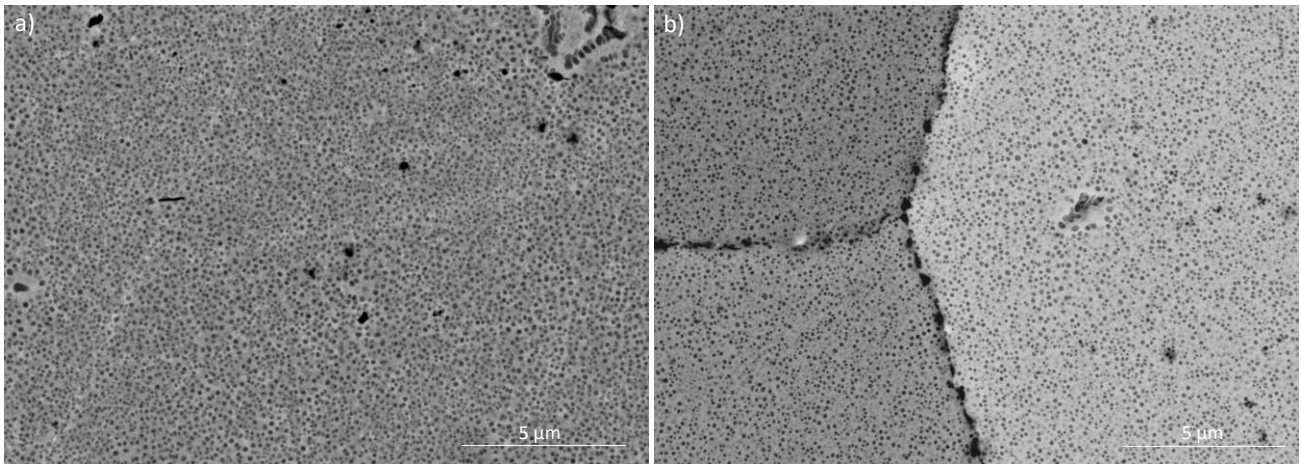


Figura 5.22. Microestructura de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a a) $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y b) $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Para poder comprender el efecto de los precipitados pueden tener en las propiedades de las piezas se deben estudiar en profundidad tanto en su composición como en su coherencia con la matriz. Por lo tanto, se ha realizado un estudio con mayor detalle mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) y las imágenes seleccionadas se muestran en la Figura 5. 22. Estas imágenes muestran la presencia de los precipitados y de dislocaciones alrededor de ellos. El análisis composicional realizado mediante TEM-EDS mostrado en la Figura 5. revela que la composición de los precipitados es mayoritariamente Ni-Al-Ti mientras que la matriz es Fe-Cr-Mo.

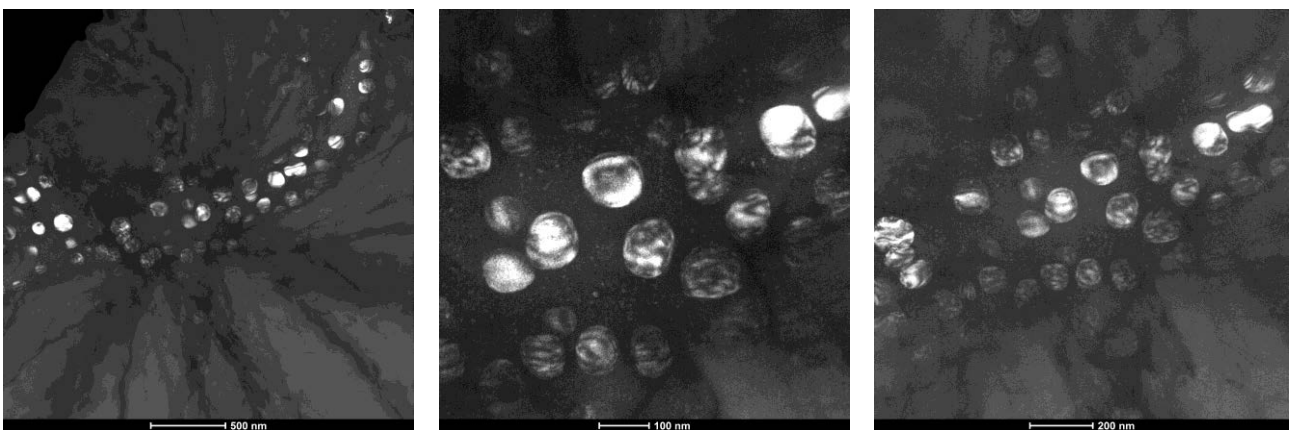


Figura 5. 23. Imagen de TEM de los precipitados redondeados B2 en matriz BCC de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

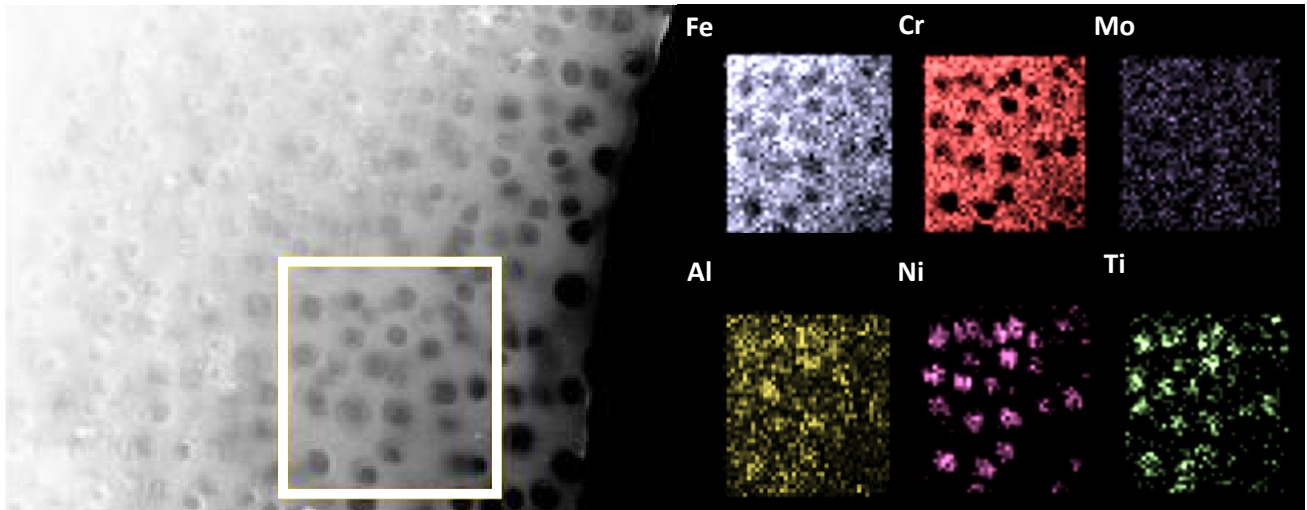


Figura 5.24. Análisis composicional realizado mediante TEM-EDS de los precipitados redondeados B2 en matriz BCC de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a 200°C/min.

La separación de fases BCC-B2 y la composición de ambas puede explicarse por las propiedades termodinámicas del sistema. La estabilidad del sistema depende de la energía libre de Gibbs (ΔG_{mix}) dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

donde ΔH_{mix} y ΔS_{mix} son los cambios de entalpía de mezcla y entropía de mezcla respectivamente, y T es la temperatura. Debido a la distribución aleatoria de un alto número de elementos en las HEA, la entropía configuracional es mayor que en las aleaciones ordenadas e intermetálicas, siendo el actor principal en la estabilidad de las soluciones sólidas aleatorias cuando la entalpía de mezcla es cercana a cero. Sin embargo, cuando hay un aumento de la entalpía de mezcla (en valor absoluto), tanto esta como la entropía no configuracional (vibracional y electrónica), determinan la estabilidad de fase y dan lugar a una mezcla de dos fases o un gap de miscibilidad.

La entalpía de mezcla se determina mediante la mezcla de entalpía de las aleaciones líquidas binarias (ΔH_{mix-AB}). Como $|\Delta H_{mix-AB}|$ aumenta, los elementos y fases en los HEA tienden a separarse. Aplicando estos conceptos a la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ se puede explicar la separación de las fases. La Figura 5. 2513 muestra los valores de ΔH_{mix-AB} de todos los sistemas binarios de la aleación encontrando los valores más negativos en los sistemas Ni-Al; Ni-Ti y Al-Ti lo cual favorece la formación de la fase B2 por estos elementos. [18]–[21]

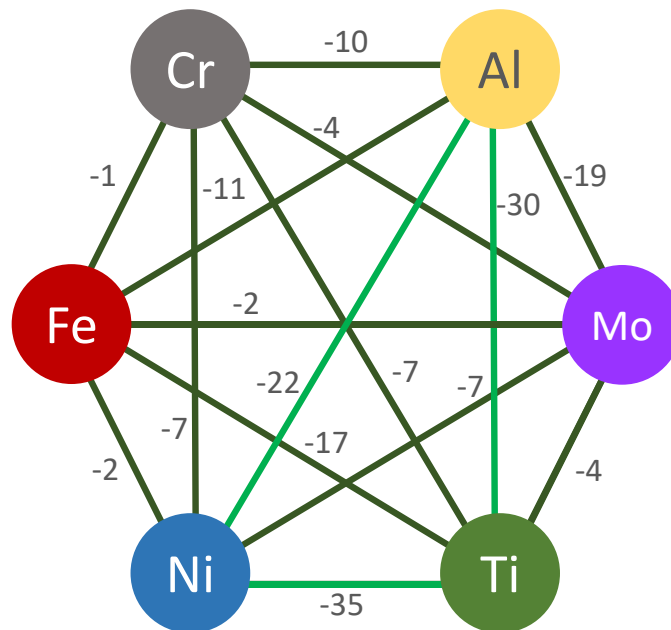


Figura 5. 2513. Entalpía de mezcla (kJ/mol) de los sistemas binarios en la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$

Una vez que se ha estudiado la composición de los precipitados y su morfología se debe estudiar su coherencia con la matriz. Se produce una precipitación coherente cuando existe una relación de orientación cristalina específica con la matriz en la que los precipitados y la matriz comparten un plano atómico específico de tal manera que se minimiza el desajuste entre ellos. En la Figura 5. se muestra el patrón de difracción obtenido en eje de zona $[001]$ tanto para la matriz como para los precipitados en el que los círculos naranjas corresponden a la matriz BCC desordenada y los círculos azules corresponden con los precipitados con fase B2 ordenada. En esta imagen queda patente la coherencia de los precipitados dada por la similar orientación cristalina. [22]

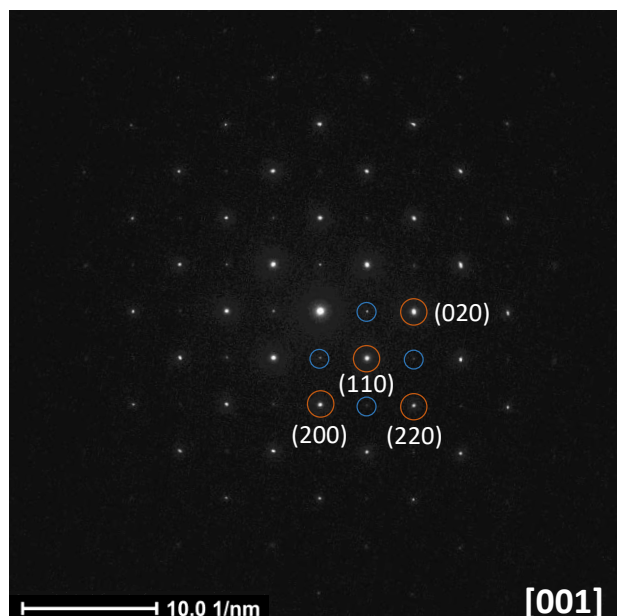


Figura 5.26. Patrón de difracción de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizada a $200^\circ C/min$ obtenido en el eje de zona $[001]$

5.3.3. Influencia de la composición y velocidad de calentamiento en las propiedades mecánicas

Tanto las diferencias en la microestructura como en el tamaño de grano que se han estudiado hasta ahora van a tener un claro efecto en las propiedades finales de las piezas sinterizadas. En la figura Figura 5. 147 se muestran las curvas obtenidas tras el ensayo de compresión realizado en las probetas de HEA-5 y HEA-6 sinterizadas a 100 °C/min y 200 °C/min.

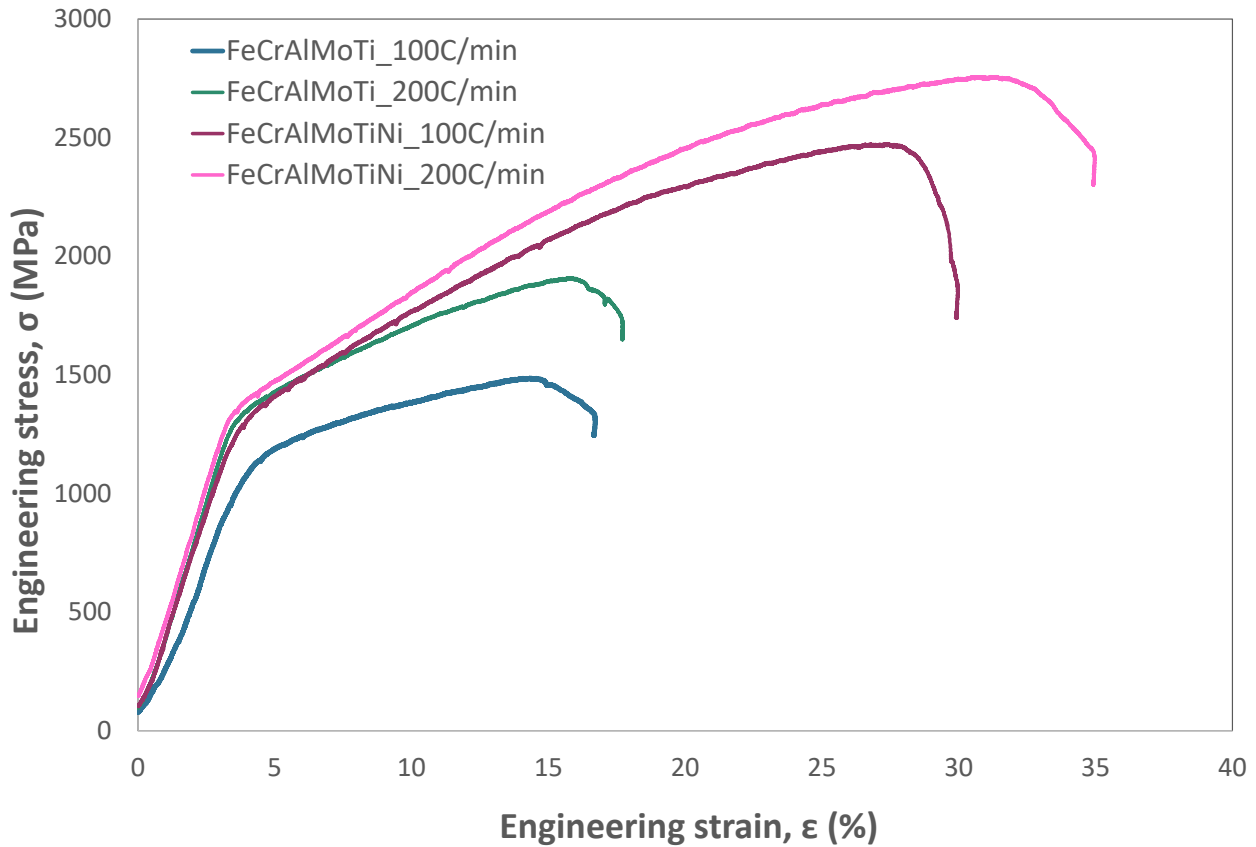


Figura 5. 147. Curvas tensión-deformación obtenidas en ensayos de compresión de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizadas a 100 °C/min y 200 °C/min.

Tabla 5. 6. Valores de propiedades mecánicas extraídos de los ensayos de compresión realizados a $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sinterizadas a 100 °C/min y 200 °C/min.

	Resistencia a compresión (MPa)	Deformación a fractura (%)	Límite elástico (MPa)	Módulo de elasticidad (GPa)
FeCrAlMoTi_100 °C/min	1486.8	16.7	1041.0	30.2
FeCrAlMoTi_200 °C/min	1908.7	17.73	1212.4	36.7
FeCrAlMoTiNi_100 °C/min	2474.2	29.9	1228.3	35.2
FeCrAlMoTiNi_200 °C/min	2756.6	30.9	1250.5	36.9

Se observa que la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ presenta una mayor resistencia a la compresión, deformación a fractura, módulo de elasticidad y límite elástico en la pieza sinterizada a 200 K/min que la pieza sinterizada a 100 K/min debido al refinamiento de grano al aumentar la velocidad de calentamiento incluso con un mayor porcentaje de porosidad. La aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ presenta valores superiores a la aleación sin Ni en su composición debido probablemente a la presencia de los precipitados B2 observados en la microestructura y de nuevo muestra valores superiores de resistencia a la compresión, deformación a fractura, módulo de elasticidad y límite elástico cuando la velocidad de calentamiento es 200 K/min debido al refinamiento de grano.

La caracterización mecánica de las aleaciones se completa mediante ensayos de nanoindentación a temperatura ambiente (RT) y 400 °C. La Figura 5. 158 muestra los valores de dureza y módulo reducido a RT y 400 °C para las aleaciones $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ sinterizadas a 100 K/min. Ambas aleaciones presentan valores de dureza similares a temperatura ambiente, siendo $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ ligeramente más duro, mientras que exhibe un módulo de elasticidad menor (135 GPa) que la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ (144 GPa). La dureza en caliente medida a 400 °C (6,1 GPa) para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ disminuye en un 10% con respecto al valor de dureza medido a RT (6,8 GPa), mientras que la caída de dureza para la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ con la temperatura es menos pronunciada sólo un 6% de RT (6,9 GPa) a 400 °C (6,5 GPa). [23]

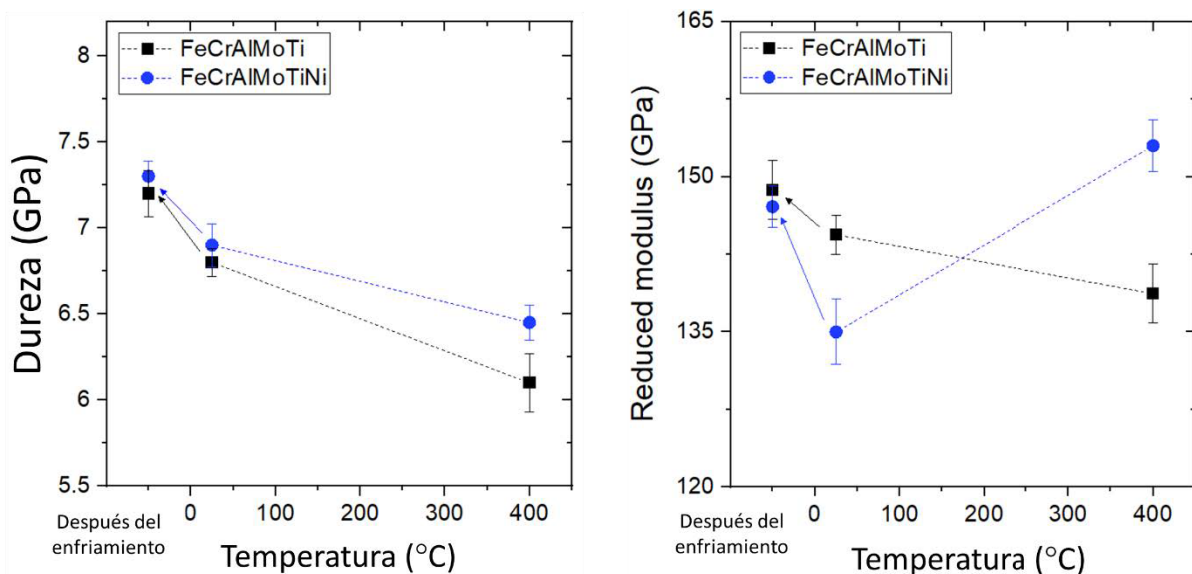


Figura 5. 158. a) Dureza y b) Módulo de elasticidad reducido de las piezas sinterizadas $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ a 100 K/min calculados mediante nanoindentación a temperatura ambiente y a 400 °C.

La Figura 5. 169. muestra curvas de carga - desplazamiento representativas obtenidas durante los ensayos de nanoindentación realizados a temperatura ambiente y 400 °C para las aleaciones $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. Se puede ver que, en comparación con la condición de RT, la punta penetra más profundamente en la muestra durante la nanoindentación a 400 °C, pero no en una gran cantidad. El ligero ablandamiento de las muestras con un aumento de la

temperatura es probablemente debido a la activación térmica del desplazamiento de las dislocaciones durante la deformación. La dureza medida después del enfriamiento aumentó de 6,8 a 7,2 GPa (Figura 5. 158a), lo que podría deberse al *endurecimiento por recocido* donde tuvo lugar algún grado de separación de fases o precipitación nanofásica como se ha informado en materiales nanocristalinos y en HEAs.

Al aumentar la temperatura, aumenta el módulo para la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. Este comportamiento se puede atribuir al efecto de la fase B2 en la muestra a 400 °C, el cual se ha observado en aleaciones similares [24], donde se prevé que un aumento de temperatura favorece la segregación de los elementos para formar pequeños precipitados principales a un aumento en el módulo. Por otro lado, el módulo para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ disminuyó a 400 °C. Para ambas aleaciones, el módulo tras el enfriamiento aumenta (148 GPa) respecto a la medida realizada a RT, esto indica que se produce algún grado de segregación elemental y/o cambio microestructural.

Los resultados de la nanoindentación representan principalmente el comportamiento mecánico de un solo grano, ya que el tamaño de la zona deformada plásticamente es pequeño en comparación con el tamaño del grano de la muestra. Cabe destacar además que no se ha observado ningún efecto de la velocidad de calentamiento en la sinterización de las piezas en los resultados de nanoindentación.

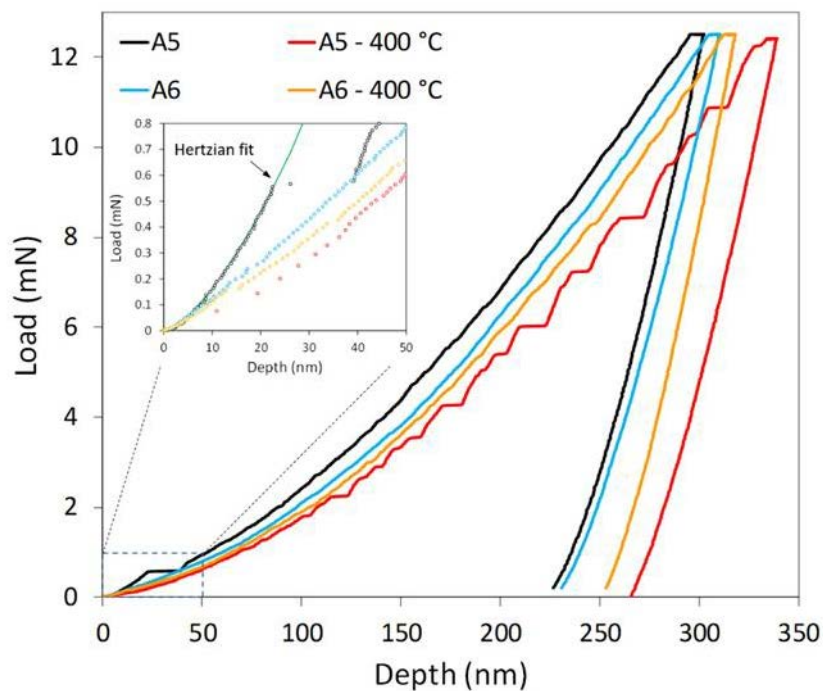


Figura 5. 169. Curvas carga-desplazamiento medidas a temperatura ambiente (RT) y 400 °C de las aleaciones $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ sinterizadas a 100 K/min.

Las curvas de nanoindentación de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ obtenida a 400 °C presentan ráfagas de desplazamiento o estrías. Este flujo dentado (*serration flow*) puede ocurrir durante el envejecimiento por deformación dinámica (DSA) de un material mientras se somete a una prueba mecánica y se ve afectado por la temperatura y la velocidad de deformación. También se han observado estrías similares en BCC AlCoCrFeNi [23]. El mecanismo de sierra en DSA de HEA también se ha encontrado en otras aleaciones en la literatura [25]–[30] se debe a interacciones soluto-

dislocación, siguiendo un proceso de fijación - desanclaje en el que la dislocación es inmovilizada por un átomo de soluto hasta que se alcanza una tensión crítica y la dislocación tiene energía suficiente para liberarse y continuar hasta que otros átomos de soluto vuelvan a inmovilizarlo, lo que provoca una caída de la tensión.

En el ensayo de nanoindentación de control de carga, esta caída de tensión aparece como ráfagas de desplazamiento o saltos en las curvas de desplazamiento de carga, formando una “escalera” en la curva de carga de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ a 400°C como se muestra en la Figura 5. 16. A 400°C , la frecuencia de interacciones soluto-dislocación son más abundantes que en una aleación convencional debido a la diversidad de elementos presentes en la solución sólida lo que provoca las fluctuaciones o saltos. A 400°C , la movilidad de la difusión de átomos de sólidos es mayor, y por lo tanto, los átomos son capaces de bloquear las dislocaciones de manera más eficiente que a RT.

El fenómeno de comportamiento de sierra no se observa a RT porque la velocidad de difusión de soluto es demasiado lenta para competir con velocidades de desplazamiento de la dislocación y sólo se observan algunas fluctuaciones de la carga, indicando que este comportamiento se activa térmicamente, cuando más dislocaciones se puede activar durante la deformación. Los saltos de carga observados en la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ a 400°C son de magnitud variable y aparecen a intervalos aleatorios. Son más numerosos y presentan una mayor profundidad de penetración a medida que disminuye la velocidad de carga porque a velocidades más bajas, hay más tiempo para que los átomos de soluto fijen dislocaciones.

Las curvas de carga - desplazamiento para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ son más suaves y continuas que para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$, aunque se pueden observar algunas fluctuaciones, particularmente a 400°C . En el caso de los HEA, cualquier átomo de la solución sólida podría actuar como un soluto, pero hay ciertos átomos que son más capaces de bloquear las dislocaciones. Se ha observado en investigaciones anteriores que los átomos de Al tienen una mayor capacidad que otros elementos para anclar el movimiento de dislocación [31], [32].

En la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$, el soluto responsable del flujo dentado también podría ser Al, y esto podría explicar el diferente comportamiento encontrado en las curvas de nanoindentación de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$, que no muestran este comportamiento dentado. En esta aleación, los átomos de Al se encuentran formando la fase B2 ordenada y ya no son átomos de soluto de la solución sólida BCC, amortiguando el flujo dentado de la tensión. Por lo tanto, para la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$, no aparecen los saltos de carga debido a la falta de puntos de anclaje de la dislocación.

El recuadro ampliado de la Figura 5. 169 muestra eso en la curva de carga - desplazamiento para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ en RT. Se puede observar una ráfaga de desplazamiento o un evento de "explosión" (“pop-in”) con una carga de $55\ \mu\text{N}$, lo que indica una clara desviación del comportamiento hertziano[33]. Este “pop-in” se observó en la mayoría de las curvas de carga - desplazamiento para $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ en RT y corresponde a la transición elástica a plástica, cuando el esfuerzo cortante máximo debajo del indentador excede un valor crítico. Este pop-in suele estar relacionado con la nucleación de dislocaciones debajo de la superficie de la muestra o, en menor medida, con la activación de fuentes de dislocación.

Se observaron menos dislocaciones en la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$, y el inicio de la plasticidad probablemente se deba a la nucleación homogénea de las dislocaciones, ya que el volumen indentado ($\propto a^3$, donde a es el radio de contacto) durante la deformación plástica es menor en comparación con el espaciado de la dislocación “ d ” en la región ($a < d$) [33]. En el caso $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$, hay más dislocaciones, de modo que $d < a$, y la nucleación está dominada por el movimiento y/o multiplicación de fuentes de dislocación preexistentes.

5.4. Conclusiones

Tras el diseño y la validación de las nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía realizados en el Capítulo 4 de la presente investigación, las dos nuevas composiciones seleccionadas se procesaron mediante técnicas pulvimetalúrgicas pudiendo remarcar las siguientes conclusiones:

Se ha conseguido obtener polvo de las aleaciones de alta entropía $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ que fueron diseñadas con el objetivo de obtener una solución sólida con fase BCC, por dos métodos diferentes; molienda mecánica y atomización en gas.

El polvo de aleación en solución sólida de alta entropía $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ se ha producido con éxito mediante molienda mecánica. Además, se propone un nuevo enfoque, llamado molienda secuencial, que implica la adición paso a paso de los elementos constituyentes de la aleación. Se ha observado que la elección del conjunto binario inicial, así como el orden de mezcla de otros constituyentes, afecta la evolución de la fase durante la MA. El uso de una mezcla elemental nanocristalina mejora la cinética de disolución de los elementos. Se han obtenido resultados prometedores para la molienda secuencial de la aleación $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ comenzando con un binario BCC (FeCr), reduciendo los tiempos de molienda frente a la molienda en un solo paso.

Las aleaciones de alta entropía $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ y $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ también se han producido mediante atomización en gas. El polvo obtenido revela en ambas aleaciones prealeados la formación de la solución sólida BCC únicamente y libres de deformaciones.

Con el fin de seguir la estrategia de control física, para controlar la posible transición de fase en esta familia de aleaciones, algunas propiedades físicas como la temperatura, los tiempos de sinterización o las velocidades de calentamiento y/o enfriamiento fueron estudiados. Para ello, la sinterización se llevó a cabo utilizando dos técnicas diferentes: Hot pressing (HP) y Spark Plasma Sintering (SPS).

Se pudo observar que la técnica HP, provoca la difusión de elementos como sucedía en la técnica de fusión por arco. Sin embargo, ajustando los parámetros de tiempo de sinterización en SPS al mínimo, se consigue evitar la difusión de elementos en ambas composiciones.

Por otro lado, el estudio microestructural reveló que la presencia de Ni en la composición $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ promovió la separación de fases, y el estudio mecánico confirmó una clara influencia en las propiedades mecánicas tanto de la composición como de la velocidad de calentamiento. La combinación de microscopía con pruebas de compresión y nanoindentación a temperatura ambiente y a alta temperatura hizo posible avanzar en nuestra comprensión de las relaciones entre la composición, el procesamiento y las propiedades de este grupo emergente de aleaciones.

Se estudia cómo la composición y los parámetros de consolidación afectan a la microestructura y las propiedades finales. Los resultados revelan que el aumento de la velocidad de calentamiento mejoró ligeramente las propiedades mecánicas de las aleaciones debido a un menor engrosamiento del grano. Sin embargo, los cambios más significativos se encontraron cuando la aleación presentó Ni en su formulación ya que esto favoreció la formación de una fase B2. Gracias a la microestructura BCC-B2, se logró una mejor sinergia entre las propiedades mecánicas. Al realizar las pruebas de nanoindentación, también observamos que la formación de esta fase B2 jugó un papel importante en el comportamiento mecánico de las aleaciones, mejorando así el rendimiento a alta temperatura por efectos de separación de fases. La presencia de Ni en la composición $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ evita el flujo dentado observado en el DSA del HEA porque la separación de fases disminuye la fijación de las dislocaciones al disminuir la concentración de Al en la solución sólida de BCC.

5.5. Bibliografía

- [1] L. Jiang *et al.*, “Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys,” *Materials Science and Technology*, vol. 0836, pp. 1–5, 2016, doi: 10.1179/1743284715Y.0000000130.
- [2] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, “More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase,” *Intermetallics*, vol. 41, no. April, pp. 96–103, 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2013.05.002.
- [3] M. Vaidya, A. Prasad, A. Parakh, and B. S. Murty, “Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying,” *Materials and Design*, vol. 126, pp. 37–46, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.04.027.
- [4] Y. A. Alshataif, S. Sivasankaran, F. A. Al-Mufadi, A. S. Alaboodi, and H. R. Ammar, “Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review,” *Metals and Materials International*, vol. 26, no. 8. Korean Institute of Metals and Materials, pp. 1099–1133, Aug. 01, 2020. doi: 10.1007/s12540-019-00565-z.
- [5] W. Ji *et al.*, “Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering,” *Intermetallics*, vol. 56, pp. 24–27, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2014.08.008.
- [6] W. Ji *et al.*, “Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 589, pp. 61–66, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.146.
- [7] N. Eißmann, B. Klöden, T. Weißgärber, and B. Kieback, “EISSMANN, Nadine, et al. High-entropy alloy CoCrFeMnNi produced by powder metallurgy. Powder Metallurgy, 2017, vol. 60, no 3, p. 184-197.”
- [8] Y. B. Peng *et al.*, “Microstructures and mechanical properties of FeCoCrNi-Mo High entropy alloys prepared by spark plasma sintering and vacuum hot-pressed sintering,” *Materials Today Communications*, vol. 24, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.mtcomm.2020.101009.
- [9] J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, and D. M. Fabijanic, “Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al_xCoCrFeNi high entropy alloys,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 733, pp. 59–70, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.07.036.
- [10] J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, and D. M. Fabijanic, “Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al_xCoCrFeNi high entropy alloys,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 733, pp. 59–70, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.07.036.
- [11] C. Wang, W. Ji, and Z. Fu, “Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy,” *Advanced Powder Technology*, vol. 25, no. 4, pp. 1334–1338, 2014, doi: 10.1016/j.appt.2014.03.014.

- [12] S. Praveen, B. S. Murty, and R. S. Kottada, "Phase evolution and densification behavior of nanocrystalline multicomponent high entropy alloys during spark plasma sintering," *JOM*, vol. 65, no. 12, pp. 1797–1804, Dec. 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0759-0.
- [13] Y. Liu, J. Wang, Q. Fang, B. Liu, Y. Wu, and S. Chen, "Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder," *Intermetallics*, vol. 68, pp. 16–22, 2016, doi: 10.1016/j.intermet.2015.08.012.
- [14] I. Moravcik *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of Ni_{1,5}Co_{1,5}CrFeTi_{0,5} high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Materials and Design*, vol. 119, pp. 141–150, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.01.036.
- [15] I. Moravcik, J. Cizek, P. Gavendova, S. Sheikh, S. Guo, and I. Dlouhy, "Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered AlCoCrFeNiTi_{0.5} high entropy alloy," *Materials Letters*, vol. 174, pp. 53–56, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.03.077.
- [16] Z. Lyu, C. Lee, S. Y. Wang, X. Fan, J. W. Yeh, and P. K. Liaw, "Effects of Constituent Elements and Fabrication Methods on Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys: A Review," *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 50, no. 1. Springer Boston, Jan. 01, 2019. doi: 10.1007/s11661-018-4970-z.
- [17] J. L. Li, Z. Li, Q. Wang, C. Dong, and P. K. Liaw, "Phase-field simulation of coherent BCC/B2 microstructures in high entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 197, pp. 10–19, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.07.030.
- [18] "ZHANG, Lu; ZHOU, Dong; LI, Bangsheng. Anomalous microstructure and excellent mechanical properties of Ni₃₅Al₂₁. 67Cr₂₁. 67Fe₂₁. 67 high-entropy alloy with BCC and B2 structure. *Materials Letters*, 2018, vol. 216, p. 252-255."
- [19] B. Gwalani *et al.*, "Influence of fine-scale B2 precipitation on dynamic compression and wear properties in hypo-eutectic Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 853, Feb. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157126.
- [20] Y. Zhu, S. Zhou, L. Wang, Y.-J. Liang, Y. Xue, and L. Wang, "Improving the ductility of high-strength multiphase NiAl alloys by introducing multiscale high-entropy phases and martensitic transformation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 808, p. 140949, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.140949.
- [21] X. Ye *et al.*, "A new infinite solid solution strategy to design eutectic high entropy alloys with B2 and BCC structure," *Scripta Materialia*, vol. 199, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.113886.
- [22] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, and E. P. George, "Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys," *Acta Materialia*, vol. 61, no. 7, pp. 2628–2638, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [23] V. Maier-Kiener, B. Schuh, E. P. George, H. Clemens, and A. Hohenwarter, "Nanoindentation testing as a powerful screening tool for assessing phase stability of nanocrystalline high-

- entropy alloys,” *Materials and Design*, vol. 115, pp. 479–485, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2016.11.055.
- [24] S. Chen *et al.*, “Effects of Temperature on Serrated Flows of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy,” *JOM*, vol. 67, no. 10, pp. 2314–2320, Oct. 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1580-8.
- [25] Q. Tian *et al.*, “High temperature deformation mechanism and microstructural evolution of relatively lightweight AlCoCrFeNi high entropy alloy,” *Intermetallics*, vol. 119, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.intermet.2020.106707.
- [26] Y. Zhang, J. Li, J. Wang, W. Y. Wang, H. Kou, and E. Beaugnon, “Temperature dependent deformation mechanisms of Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy, starting from serrated flow behavior,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 757, pp. 39–43, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.04.305.
- [27] J. X. Fu, C. M. Cao, W. Tong, Y. X. Hao, and L. M. Peng, “The tensile properties and serrated flow behavior of a thermomechanically treated CoCrFeNiMn high-entropy alloy,” *Materials Science and Engineering A*, vol. 690, pp. 418–426, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.03.031.
- [28] R. Carroll *et al.*, “Experiments and Model for Serration Statistics in Low-Entropy, Medium-Entropy, and High-Entropy Alloys,” *Scientific Reports*, vol. 5, Nov. 2015, doi: 10.1038/srep16997.
- [29] J. Brechtel *et al.*, “A review of the serrated-flow phenomenon and its role in the deformation behavior of high-entropy alloys,” *Metals*, vol. 10, no. 8. MDPI AG, pp. 1–72, Aug. 01, 2020. doi: 10.3390/met10081101.
- [30] “JIAO, Z. M., et al. Nanoindentation characterised plastic deformation of a Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy. *Materials Science and Technology*, 2015, vol. 31, no 10, p. 1244-1249.”
- [31] H. Y. Yasuda, K. Shigeno, and T. Nagase, “Dynamic strain aging of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy single crystals,” *Scripta Materialia*, vol. 108, pp. 80–83, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.06.022.
- [32] J. Brechtel *et al.*, “Towards a greater understanding of serrated flows in an Al-containing high-entropy-based alloy,” *International Journal of Plasticity*, vol. 115, pp. 71–92, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.ijplas.2018.11.011.
- [33] I. Basu, V. Ocelík, and J. T. M. de Hosson, “Size effects on plasticity in high-entropy alloys,” *Journal of Materials Research*, vol. 33, no. 19. Cambridge University Press, pp. 3055–3076, Oct. 14, 2018. doi: 10.1557/jmr.2018.282.

6

Aleaciones de alta entropía como binder en cermets

En este capítulo se presentan los resultados que se han obtenido al aplicar las aleaciones de alta entropía diseñadas como matriz metálica alternativa en cermets. En el campo de materiales duros existe una necesidad de sustituir las aleaciones convencionalmente utilizadas por otras de menor precio y toxicidad. La idoneidad de estas aleaciones para tal aplicación surge de su elevada estabilidad a alta temperatura y la formación de microestructuras sencillas por lo que se presentan como una familia de aleaciones candidatas para tal fin.

Los resultados que se presentan a continuación se han obtenido en colaboración con investigadores del Forschungszentrum de Jülich donde se sinterizaron las piezas mediante SPS y en colaboración con investigadores del departamento de Ingeniería Mecánica y Medios continuos de la Universidad Carlos III de Madrid donde se realizaron los ensayos de compresión.

Los resultados obtenidos en este capítulo se encuentran publicados en:

E. Prieto; A. Vaz-Romero; J. González-Julián; S. Guo; P. Alvaredo . Novel high entropy alloys as binder in cermets: from design to sintering. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials Volume 99, September 2021, 105592

6. ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA COMO BINDER DE CERMETS	131
6.1. VALIDACIÓN DE LAS ALEACIONES DISEÑADAS COMO BINDER	131
6.1.1 INTERACCIÓN BINDER-REFUERZO A ALTA TEMPERATURA	131
6.1.2 COMPORTAMIENTO DE MOJADO A ALTA TEMPERATURA	134
6.2. PROCESAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE CERMETS	136
6.3. CONCLUSIONES	140
6.4. BIBLIOGRAFÍA	141

6. ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA COMO BINDER DE CERMETS

6.1. Validación de las aleaciones diseñadas como binder

Un factor determinante en el diseño de nuevas composiciones de aleaciones metálicas para aplicar como binder en materiales compuestos metal-cerámica como cermets, es la interacción a alta temperatura entre la aleación y las partículas de refuerzo cerámico. Como se ha explicado en el capítulo de introducción, es importante conocer la solubilidad entre fases, así como el comportamiento de mojado al aumentar la temperatura porque entender estos fenómenos entre las dos fases permitirá predecir el comportamiento del material compuesto durante la sinterización.

En este apartado se plantea un estudio que permita validar las nuevas composiciones diseñadas como binder en cermets con refuerzo TiCN, para ello se calcula el diagrama de fases pseudobinario de ambas fases, se estudia el comportamiento de mojado y solubilidad entre fases a alta temperatura y se realiza el estudio térmico de las fases y el material compuesto.

6.1.1 *Interacción binder-refuerzo a alta temperatura*

La interacción de las aleaciones de alta entropía diseñadas con la fase TiCN se ha estudiado mediante el cálculo del diagrama de fases pseudobinario y análisis térmico diferencial. El objetivo de este

estudio previo a la sinterización del material compuesto es comprender los fenómenos ocurrirán durante la sinterización. Estos análisis permitirán dar respuesta a preguntas clave a la hora de estudiar nuevas composiciones de aleaciones como binder en materiales duros: ¿cuál es el punto de fusión de las aleaciones? ¿Cómo influye la presencia de carbono en el comportamiento térmico de la aleación? ¿Cómo influye la presencia de TiCN en el comportamiento térmico de la aleación? ¿La presencia de fase dura modifica la formación de fase de la HEA?

En otros sistemas estudiados (binder)/ TiCN se ha observado una clara influencia de la presencia de TiCN en la temperatura de fusión de la aleación debido a la difusión de C desde TiCN hacia el binder. Se ha estudiado la influencia de la presencia de TiCN en el comportamiento térmico de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$, así como la influencia de un contenido de C en porcentaje similar al encontrado en TiCN del futuro cermet y las curvas resultantes se muestran en la Figura 6. 1. Los resultados durante el calentamiento y enfriamiento en el análisis térmico diferencial (DTA) reflejan que, como en otras aleaciones candidatas a binder alternativo, el C disminuye el punto de fusión de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ siendo de 1502,0 °C y 1467,5 °C, para las respectivas aleaciones sin adición de C, y 1363,6 °C y 1343,7 °C, cuando se añade C. Sin embargo, la presencia de TiCN no modifica el comportamiento térmico de ninguna de las dos aleaciones mostrando temperaturas de fusión similares a las obtenidas en la aleación sin refuerzo, 1497,2 °C y 1454,0 °C, respectivamente, al contrario de lo observado en otros trabajos con binder base Fe [1,2].

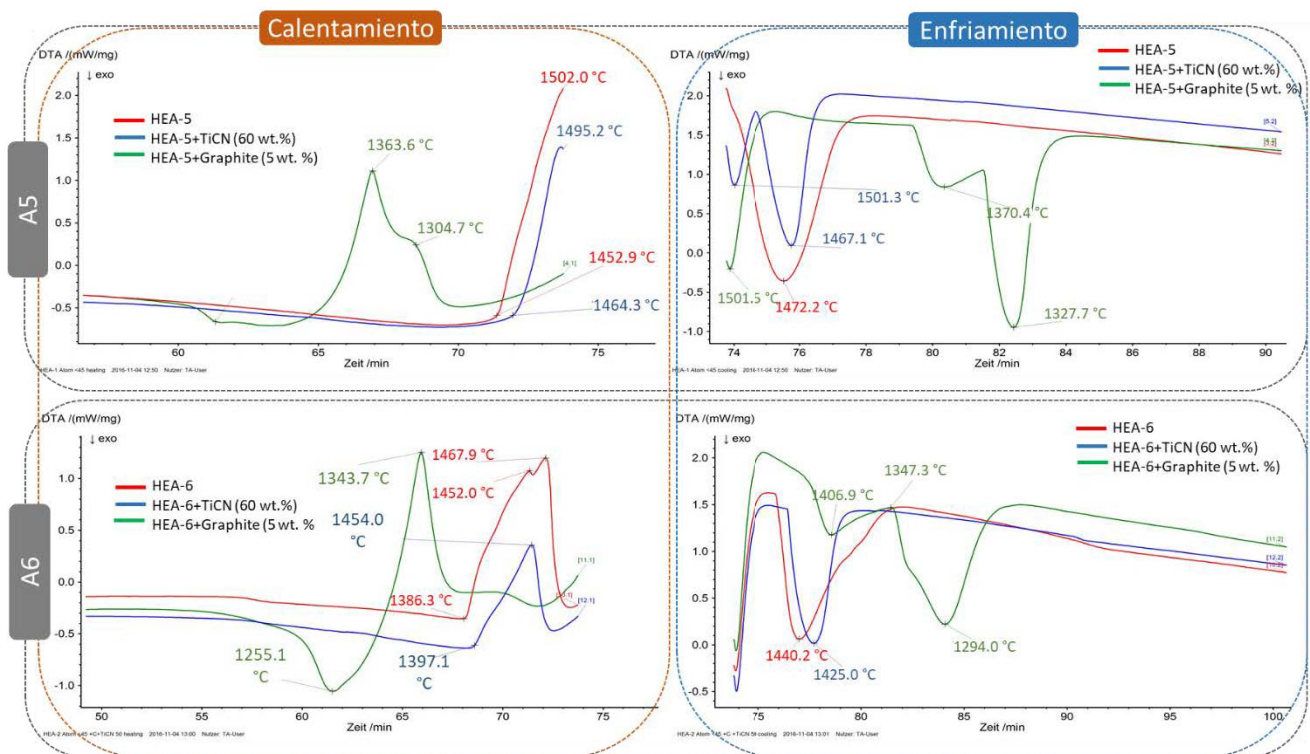


Figura 6. 1. Curvas de calentamiento y enfriamiento correspondientes al Análisis Térmico Diferencial (DTA) de $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$; $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1} + C$; $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1} + TiCN$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$; $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25} + C$; $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25} + TiCN$.

Este estudio se completa con el cálculo del diagrama de fases pseudobinario binder/TiCN. El cálculo de diagramas de fase mediante el método CALPHAD ha demostrado ser una herramienta muy

poderosa para desarrollar carburos cementados y cermet con composiciones de binder nuevas y alternativas [3-11]. En este trabajo se ha realizado el cálculo de los diagramas de fase de equilibrio de los cermet diseñados HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN para estudiar su comportamiento térmico y formación de fase, ambos diagramas se muestran en la Figura 6. 2. Ambos diagramas de fase de equilibrio se representan con respecto al porcentaje de carbono en el cermet y la composición del cermet está marcada con una línea de puntos vertical. Al observar el diagrama de fases de HEA-5/TiCN se puede observar la formación de solo una fase BCC y TiCN. Además, el diagrama revela la formación de AlN pero en todas las regiones aparece en un porcentaje inferior al 1% mol. El diagrama del cermet HEA-6/TiCN revela la formación de la fase AlNi con una estructura cristalina B2 además de la fase BCC y TiCN.

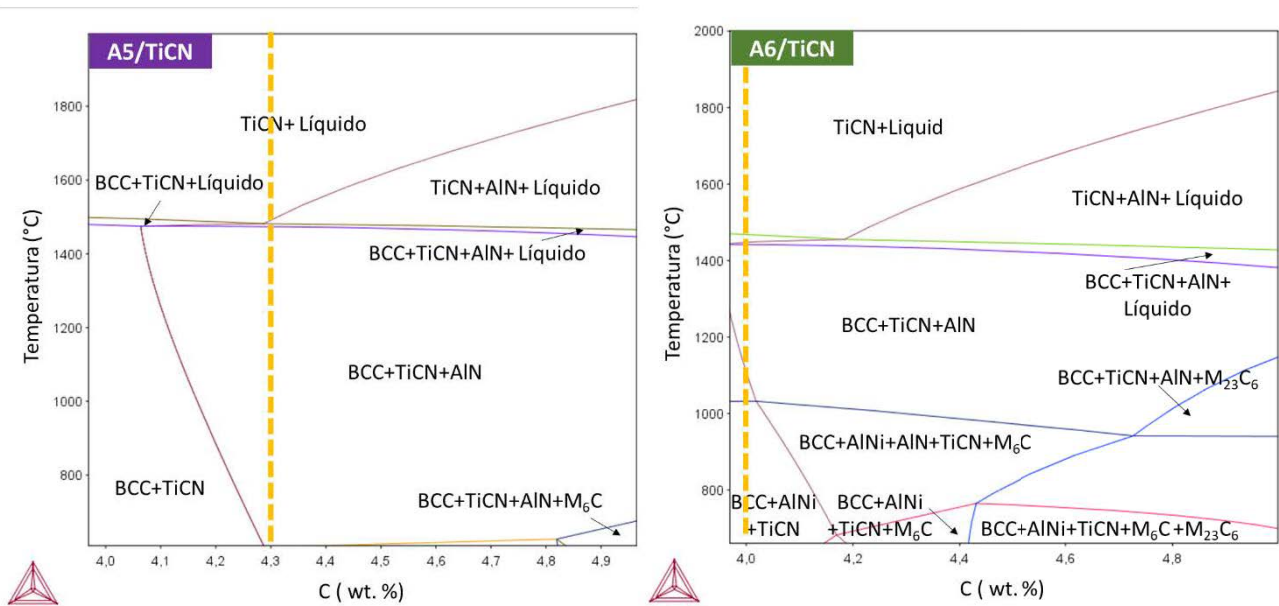


Figura 6. 2. Diagramas de fase de equilibrio de cermet HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN calculados con el software Thermocalc.

La Tabla 6.1. compara las temperaturas de líquidus de las aleaciones, $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$, y de los cermet HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN obtenidos en los diagramas de fase de las aleaciones presentados en el capítulo 4 de esta tesis doctoral y en la Figura 6. 2, respectivamente. También la tabla muestra sus puntos de fusión obtenidos experimentalmente mediante análisis térmico diferencial en la Figura 6. 1 y se observan valores muy similares. Se pueden extraer dos conclusiones principales: 1) aunque el cálculo de los diagramas de fase se ha realizado con bases de datos no específicas de HEA, puede ser una buena herramienta de aproximación para predecir el comportamiento térmico de los cermet aglutinantes de HEA y 2) como se ha concluido en las curvas DTA, la presencia de TiCN no parece modificar el comportamiento de fusión de la aleación metálica contrariamente a lo observado en otras aleaciones metálicas utilizadas como binder en cermet [2, 11].

Tabla 6. 1. Resumen de la temperatura de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$, cermets HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN obtenidas mediante análisis térmico diferencial y mediante el cálculo de diagramas de fase.

	T fusión HEA-5 (°C)	T fusión HEA-5 en HEA-5/TiCN (°C)	T fusión HEA-6(°C)	T fusión HEA-6 en HEA-6/TiCN (°C)
Análisis térmico diferencial (DTA)	1502,0	1495,2	1467,9	1454,0
Diagrama de fases	1502,0	1500,0	1477,0	1471,0

6.1.2 Comportamiento de mojado a alta temperatura

Una vez que se conoce el comportamiento térmico de las aleaciones y la influencia de la presencia de fase de refuerzo, se estudia el comportamiento de mojado de las aleaciones sobre TiCN monitorizando la evolución del ángulo de contacto entre las aleaciones y el sustrato de TiCN hasta una temperatura de 1500 °C. La Figura 6. 3 muestra el comportamiento de mojado una vez estabilizado el ángulo de contacto tras la fusión del metal. A la vista de los resultados de los experimentos, se puede concluir que las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ muestran un buen comportamiento de mojado en sustratos de TiCN que muestran ángulos de contacto de $\theta_{derecha} = 39^\circ$ y 38° ; $\theta_{izquierda} = 39^\circ$ y 42° , respectivamente. (Cabe señalar que se obtienen valores de ángulo de contacto bajos incluso cuando el recalentamiento por encima de la temperatura de fusión de las aleaciones no es muy alto).

Figura 6. 3. Imagen tras ensayos de medida de ángulo de contacto de las aleaciones $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ sobre un sustrato denso de TiCN.

El estudio de la intercara formada entre la aleación y el sustrato después del ensayo de mojado permite estudiar la solubilidad entre las fases y la difusión de elementos. La Figura 6. 4 muestra la microestructura y la composición de la intercara formada por la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y el sustrato TiCN en la que se observa la disolución del sustrato por el metal líquido que se refleja en la presencia de la aleación entre los granos del sustrato. Durante el calentamiento, la aleación fundida disuelve parcialmente el sustrato de TiCN y penetra entre los granos del sustrato. Esta es una clave importante para el éxito de la sinterización del futuro cermet porque esta buena solubilidad del TiCN dará lugar a microestructuras homogéneas con una buena intercara binder/partícula. En la Figura 6. 5, se muestra un detalle de la aleación infiltrada en el sustrato de TiCN a una distancia de 800 μm de la intercara. Al analizar la composición $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y el sustrato de TiCN en la Figura 6. 4, se observa la difusión de C desde el sustrato hacia la aleación. Además, se observa la presencia de precipitados oscuros en la gota formada por la aleación, cuyo análisis de composición revela la

precipitación de TiCN¹. El análisis de composición muestra difusión de elementos metálicos hacia el sustrato solo en la intercara, mientras que, a unas pocas micras de distancia de la intercara, no se observa difusión de elementos metálicos hacia el sustrato. Este comportamiento en el que el sólido se disuelve en el líquido (y no al revés) corresponde a la sinterización en fase líquida persistente típica de los cermets y que da lugar a su típica microestructura core-rim [12].

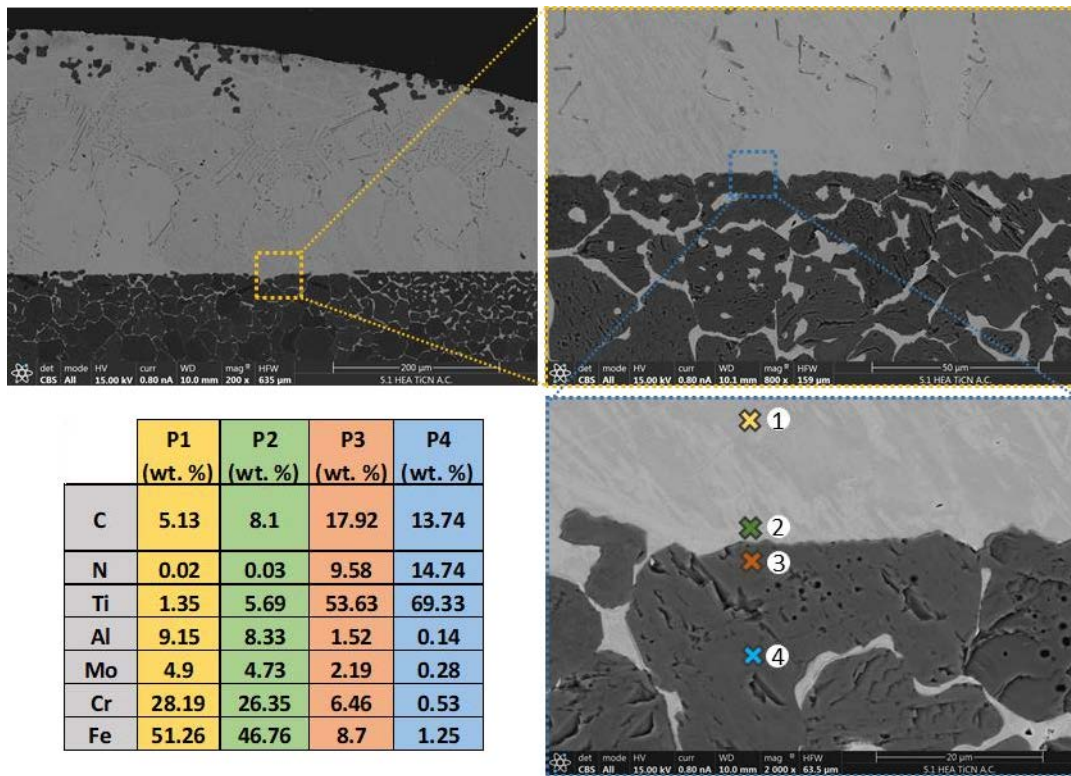


Figura 6. 4. Composición y microestructura de la intercara formada entre la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y el sustrato TiCN tras el experimento de mojado.

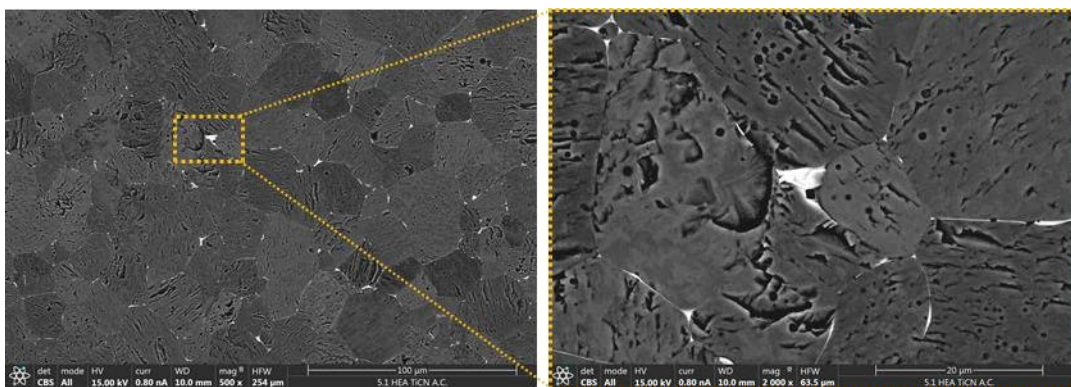


Figura 6. 5. Detalle de la infiltración de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ en el sustrato de TiCN.

¹ Se debe tener en cuenta que el análisis de elementos ligeros usando EDX es cualitativo y no cuantitativo

El estudio de la microestructura de la intercara formada por el sistema HEA-6/TiCN en la Figura 6. 6. a y b también revela una buena solubilidad del sustrato de TiCN en la aleación diseñada con la infiltración del líquido entre los granos del sustrato cerámico. El análisis de composición no muestra una difusión de elementos significativa, sin embargo, la microestructura de la aleación en la Figura 6. 6a revela la formación de precipitados de TiCN y en la Figura 6. 6. b se observan los precipitados esféricos que han sido observados en la sinterización de la aleación sin refuerzo cuyos resultados han sido presentados en el capítulo anterior. El análisis de composición mostrado en la Figura 6. 7 revela la formación de la fase secundaria rica en Al, Ti y Ni, y no solo Al Ni como lo predice el diagrama de fase.

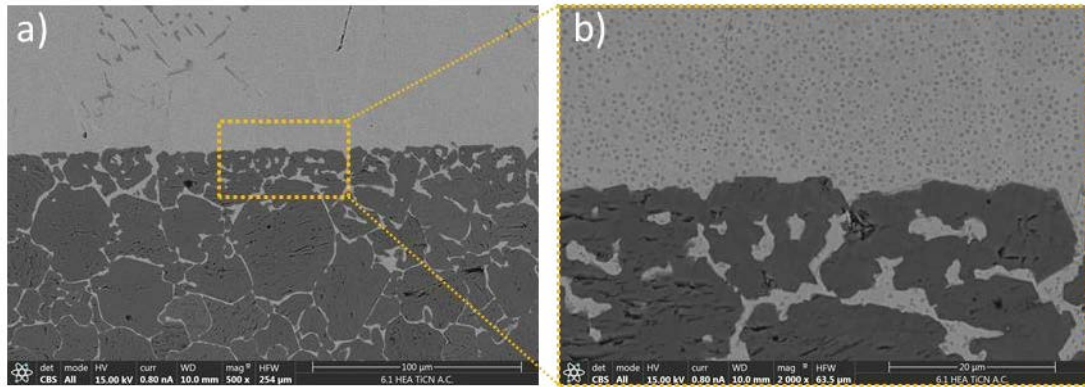


Figura 6. 6. Microestructura de la intercara formada entre la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ y el sustrato TiCN tras el experimento de mojado.

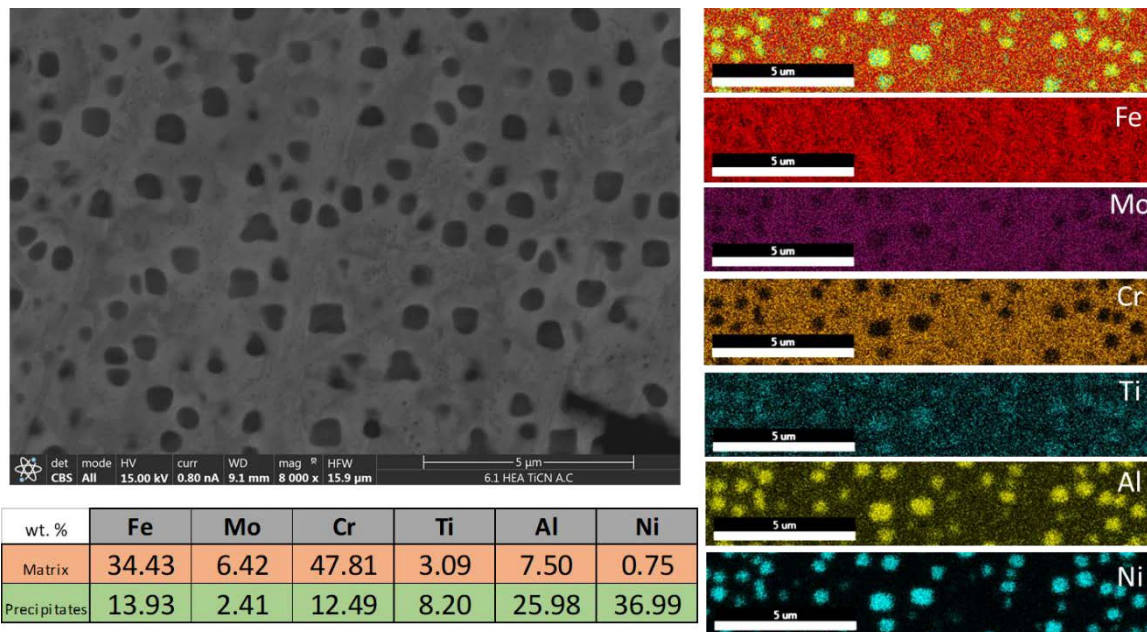


Figura 6. 7. Detalle de la microestructura y composición de la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ formada tras el experimento de mojado.

6.2. Procesamiento y caracterización de cermets

Una vez conocida la formación de la fase, el comportamiento térmico y la interacción con la fase refuerzo TiCN de las dos composiciones de HEA diseñadas, se sinterizan piezas de material compuesto HEA/TiCN mediante SPS. Las microestructuras de las muestras sinterizadas HEA-5/TiCN y

HEA-6/TiCN con densidades relativas del 98 % y 97 % respectivamente, se muestran en la Figura 6. 8 y los difractogramas de ambos cermetes HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN se muestran en la Figura 6.9 junto con los difractogramas correspondientes al polvo atomizado de partida $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ atomizados y los polvos TiCN comerciales de partida.

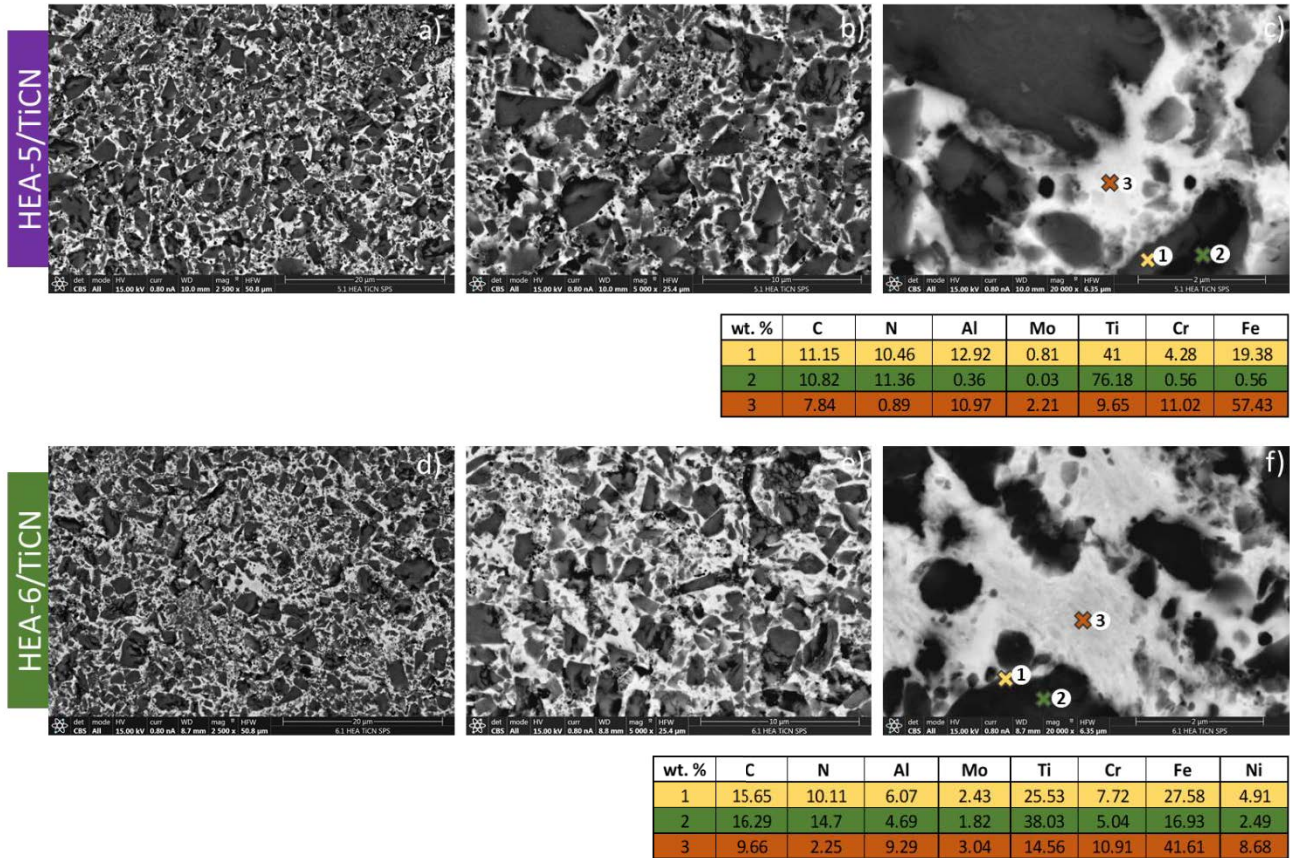


Figura 6. 8. Microestructura y composición de los cermetes sinterizados mediante SPS, HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN.

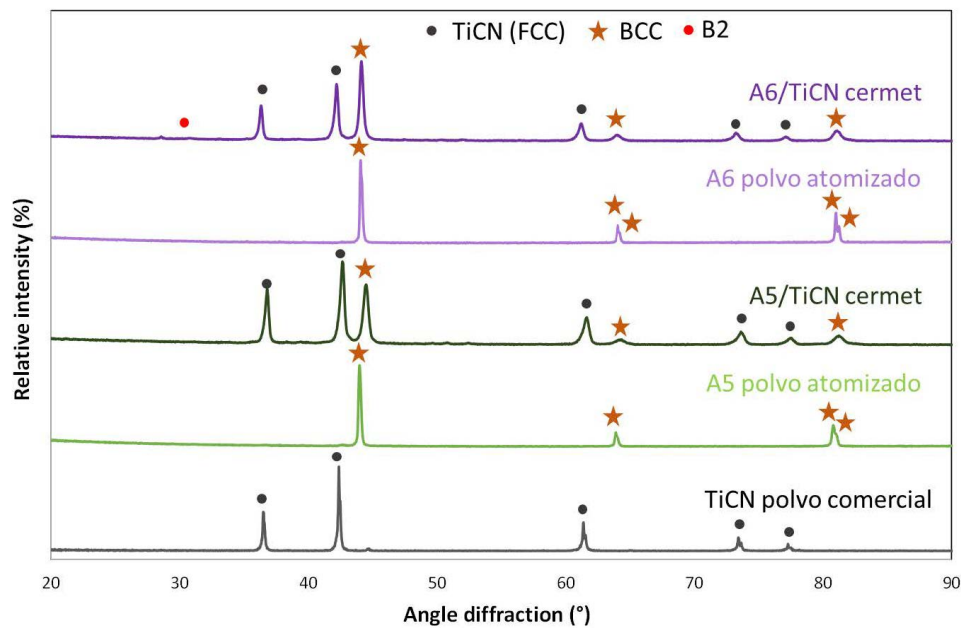


Figura 6. 9. Difractograma del polvo de TiCN comercial de partida, polvo atomizado de aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$, pieza de HEA-5/TiCN sinterizada, polvo atomizado de aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ y pieza de HEA-6/TiCN sinterizada.

La microestructura de ambos cermets muestra partículas de TiCN de tamaño heterogéneo y presenta la típica microestructura core7rim de estos materiales compuestos metal-cerámico [13]. El análisis de la composición del cermet HEA-5/ TiCN muestra que el núcleo (core) de las partículas de TiCN presentan una composición similar al TiCN estequiométrico, mientras que el borde (rim) presenta una composición que muestra la presencia de elementos del binder metálico. La composición del binder no es similar a la teórica lo que podría significar cambios microestructurales que requieran una técnica de mayor resolución para ser estudiada. El difractograma de este cermet muestra los picos correspondientes a la fase de refuerzo TiCN (FCC) y los picos correspondientes a la BCC correspondiente al binder $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ aunque existe una división de picos que podría significar una descomposición de la fase BCC. En el análisis de la microestructura del cermet HEA-6/ TiCN se observa nuevamente que el binder tiene una composición lejos de la teórica de la aleación, sin embargo, los precipitados de AlNiTi (fase B2) encontrados en la aleación después del experimento de mojado no se aprecian en la microestructura del cermet. Sin embargo, su difractograma muestra un pequeño pico correspondiente a la fase B2 por lo que no se descarta la presencia de esta segunda fase en el cermet, sino que se debe estudiar con una técnica de mayor resolución como Microscopía Electrónica de Transmisión al igual que se ha estudiado la presencia de esta fase en la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ en el capítulo anterior.

Al igual que en la aleación sinterizada sin refuerzo, la presencia de la segunda fase B2 tiene un reflejo en las propiedades del material compuesto. La Figura 6. 10 muestra las curvas nominales esfuerzo-deformación tras el ensayo de compresión de los dos cermets HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN y los valores de resistencia a compresión, resistencia a fractura, límite elástico y módulo de elasticidad extraídos de las mismas. Se observa una clara diferencia en el comportamiento mecánico de la muestra con Ni

en su composición. Como se ha explicado en el capítulo anterior una de las estrategias seguidas en las aleaciones de alta entropía para lograr la sinergia entre la ductilidad y la resistencia es la formación de heterogeneidades en la microestructura [14]. Una de las fases formadas para este propósito es la precipitación de B2 ordenado coherente en una matriz BCC desordenada. La presencia de este precipitado es la responsable del aumento de la resistencia a compresión que presenta la muestra HEA-6/TiCN porque actúa como un intermetálico, pero sin detrimento de la ductilidad al ser un precipitado coherente.

Comparando con las propiedades mecánicas de otros cermets, se observa que el cermet sinterizado con la aleación $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ como binder presenta propiedades mecánicas competitivas. Al comparar las propiedades mecánicas, se debe tener en cuenta el porcentaje de binder en el material compuesto. Teniendo en cuenta que los dos cermets se fabrican con 50 vol. % de binder y la densidad de los polvos atomizados es de 6,68 g / cm³ y 6,72 g / cm³, respectivamente, el porcentaje en peso de binder en los dos cermets es de 57% en peso. Porcentaje superior al valor habitual en este tipo de materiales compuestos, por lo que los valores de las propiedades mecánicas deben compararse teniendo en cuenta que los cermets presentados en otros trabajos y aquí mencionados tienen 30 wt. % [15] y 11% en peso % [16] de aglutinante. El alto porcentaje de aglomerante en los cermets de este trabajo presenta valores elevados de ductilidad que pueden ser indeseables para la fabricación de herramientas porque podrían perder su forma en servicio, por lo que una vez se conozca la viabilidad y perspectivas de los binder HEA diseñados, el porcentaje de fase de refuerzo deberá incrementarse en trabajos futuros.

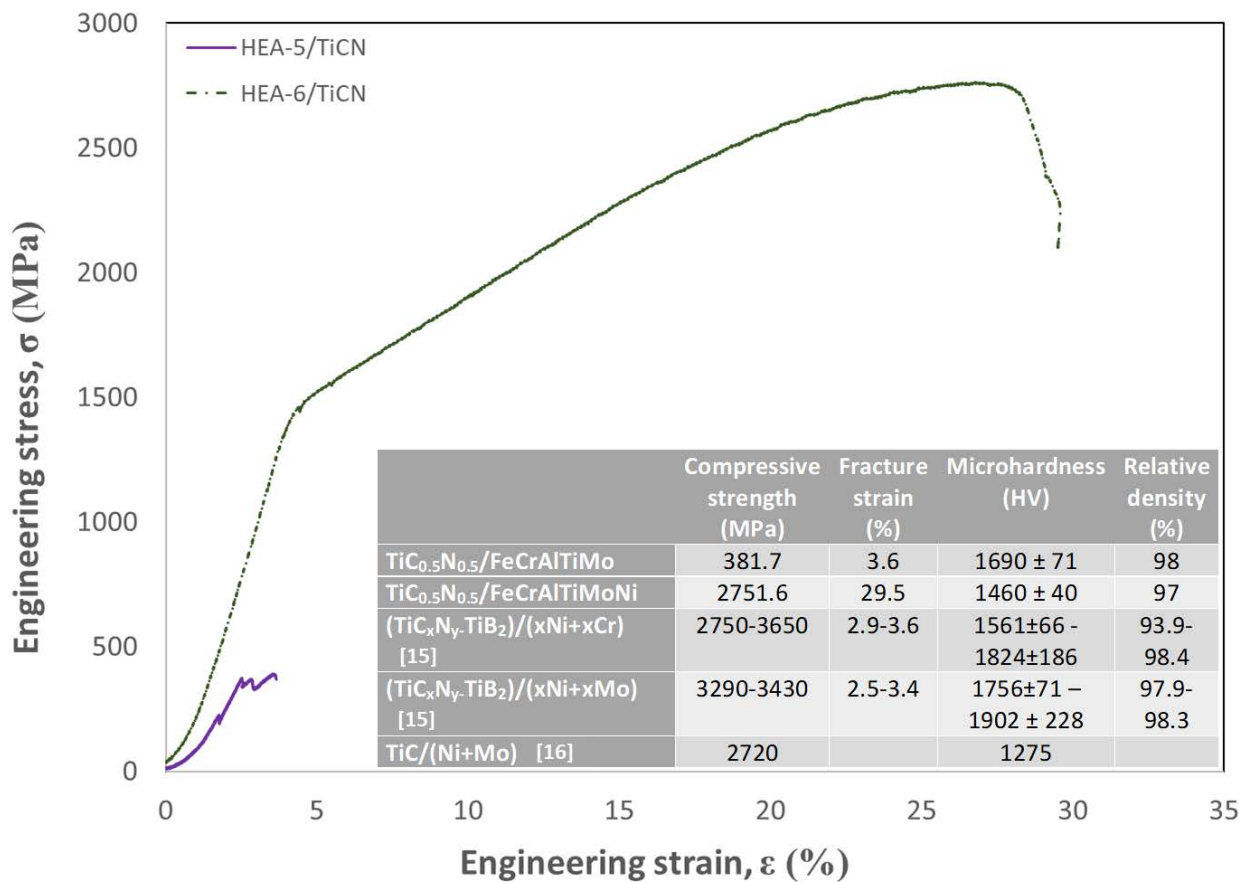


Figura 6. 10. Curvas nominales de compresión de los cermets HEA-5/TiCN y HEA-6/TiCN sinterizados mediante SPS.

6.3. Conclusiones

El principal objetivo de este trabajo es el diseño de nuevas composiciones de aglutinantes metálicos para cermets que tengan propiedades competitivas frente a cermets con matrices convencionales, simplificando el número de fases y compuestos presentes en el material compuesto. Dada la capacidad de formar fases simples de las aleaciones de alta entropía, se han diseñado dos composiciones de estas aleaciones para estudiar su viabilidad como aglutinante utilizando elementos de aleación que presumiblemente proporcionarán las propiedades requeridas en materiales duros como resistencia a la oxidación y una buena combinación de propiedades mecánicas HEA-5 y HEA-6. Las composiciones diseñadas se validan mediante el estudio de su comportamiento térmico y su interacción con la fase dura. Este estudio ha revelado un buen comportamiento humectante de las dos composiciones diseñadas sobre un sustrato de TiCN y se ha visto que la presencia de TiCN no altera el comportamiento térmico de las aleaciones, al contrario de lo que ocurre con otras aleaciones a base de hierro estudiadas.

El estudio del comportamiento mecánico del cermet sinterizado ha revelado una mejora considerable en términos de deformación por rotura y resistencia a la compresión cuando la composición del aglutinante contiene Ni. Este elemento conlleva la separación de fases coherentes BCC-B2, que permiten un buen equilibrio entre propiedades mecánicas.

Es importante destacar que este primer estudio de nuevas composiciones para binders ha promovido el desarrollo de un cermet con propiedades competitivas en comparación con otros cermets con binder convencionales, reduciendo la cantidad de elementos críticos en términos de toxicidad y coste y el número de fases presentes, que hacen que este nuevo cermet sea un material prometedor y una composición candidata para una investigación en mayor profundidad.

6.4. Bibliografía

- [1] M. de Nicolas, H. Besharatloo, P. Alvaredo, J.J. Roa, L. Llanes, E. Gordo, Design of alternative binders for hard materials, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 87 (2020) 105089.
- [2] P. Alvaredo, M. Dios, B. Ferrari, E. Gordo. Understanding of wetting and solubility behaviour of Fe binder on Ti(C,N) cermets. *J. Alloys Compd.* 770 (2019) 17-25.
- [3] A.F. Guillermet, An assessment of the Fe-Ni-W-C phase diagram, *Metallkunde.* 78 (1987) 165-170.
- [4] A.F. Guillermet, Use of phase diagram calculations in selecting the composition of Fe-Ni bonded WC tools, *Int. J. Refract. Hard Mat.* 6 (1987) 24-27.
- [5] B. Uhrenius, Phase diagrams as a tool for production and development of cemented carbides and steels, *Powder Metall.* 35 (1992) 203-210.
- [6] B. Uhrenius, H. Pastor, E. Pauty, F.G. Cedex, On the composition of Fe-Ni-Co-WC-based cemented carbides, 15 (1997) 139-149.
- [7] P. Zhou, Y. Peng, C. Buchegger, Y. Du, W. Lengauer, Experimental investigation and thermodynamic assessment of the C-Co-Fe-Ni-W system, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54 (2016) 60-69.
- [8] S.G. Huang, J. Vleugels, H. Mohrbacher, M. Woydt, Microstructure and mechanical properties of NbC matrix cermets using Ni containing metal binder, *Met. Powder Rep.* 71 (2016) 349-355
- [9] S. Norgren, J. García, On gradient formation in alternative binder cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 73 (2018) 106-110.
- [10] R. De Oro, A. Agna, U. Umbelino, W.-D. Schubert, Phase formation in cemented carbides prepared from WC and stainless steel powder - An experimental study combined with thermodynamic calculations, *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.* 80 (2019) 225-237.
- [11] P. Alvaredo, P. Bruna, D. Crespo, E. Gordo. Influence of carbon content on microstructure and properties of a steel matrix cermet. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 75 (2018) 78-84.
- [12] S. Ahn, S. Kang. Formation of Core/Rim Structures in Ti(C,N)-WC-Ni Cermets via a Dissolution and Precipitation Process. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 1489-94
- [13] L. Chen, W. Lengauer, K. Dreyer. Advances in modern nitrogen-containing hardmetals and cermets. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18 (2000) 153-161.
- [14] E. Ma, X. Wu. Tailoring heterogeneities in high entropy alloys to promote strength-ductility synergy. *Nat. Commun.* (2019) 10:5623.
- [15] F. Chang, F. Qiu, C. Li, Y. Wang, Q. Jiang. Effects of Cr and Mo elements on the microstructures and compressive properties of the in situ (TiC_xN_y-TiB₂)/Ni cermets. *Prog. Nat. Sci.* 29-1 (2019) 20-27.
- [16] S. R. Agnew, L. D. Jasmine, I. K. Haydn, N. G. Wadley. Mechanical properties of large TiC-Mo-Ni cermet tiles. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 75 (2018) 238-247

7

Conclusiones

7. CONCLUSIONES

De acuerdo con el objetivo principal de esta tesis, el cual consiste en *el diseño y desarrollo de nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía*, que formen una solución sólida sencilla, se puede afirmar que se ha cumplido con éxito dicho objetivo.

El interés en las HEAs ha ido en aumento a lo largo de los años, ya que poseen muchas ventajas significativas sobre las aleaciones tradicionales, como la alta resistencia y dureza, excelente resistencia a la corrosión o excelente estabilidad térmica, que se ven influenciadas por la estructura de la fase de la aleación. Este se consigue gracias a la mezcla de cuatro o más elementos principales con fracciones molares iguales o casi iguales. Pero para ampliar sus aplicaciones, es necesaria la síntesis de las HEAs con la estructura de fase deseada.

Por ello, se pueden utilizar dos estrategias en el diseño de HEAs. Se pueden ajustar los parámetros químicos y los parámetros físicos de forma que permitan seleccionar la estructura de fase de las HEAs para la aplicación deseada. Mediante el ajuste químico, se utilizan siete parámetros fisicoquímicos que regulan la formación de compuestos intersticiales, el parámetro de red y los defectos estructurales, lo que facilita la formación de fases sencillas. Las estrategias seguidas para el ajuste físico son efectivas para controlar la capacidad de formar una estructura cristalina compacta y el reordenamiento de átomos y poder evitar una transición de fase no deseada. Estas estrategias permiten posibilidades ilimitadas para optimizar las propiedades de las HEAs, como las propiedades mecánicas o las propiedades de resistencia a la corrosión.

Las ideas principales que remarcar sobre el diseño de la composición química, el estudio de la influencia de la composición y método de procesamiento en las propiedades de las aleaciones

finales y la incorporación de las aleaciones de alta entropía diseñadas como matriz metálica en cermetes se recogen a continuación:

I. Diseño de nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía en base a las reglas empíricas establecidas en la bibliografía.

Para llevar a cabo el diseño de nuevas composiciones de alta entropía, se ha seguido la estrategia del control de parámetros químicos en el desarrollo de la ingeniería de fases. Esta estrategia permite definir la estructura de la aleación mediante la composición y estequiometría de los elementos presentes. En este caso el diseño de la composición se realiza en base a las propiedades físico-químicas de los elementos de la aleación utilizando los valores de VEC, δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , $\Delta \chi$, T , Ω y e/a .

En primer lugar, se eligen los elementos que formaran la aleación de alta entropía y mediante lenguaje Python se consiguen realizar los cálculos termodinámicos, simulando todas las composiciones posibles dentro de los rangos establecidos para la formación de soluciones solidas con fase tipo bcc en aleaciones de alta entropía. El conjunto de datos es analizado bajo las propiedades fisicoquímicas de los componentes de las aleaciones y los elementos minoritarios en la composición de la aleación, con el fin de seleccionar las composiciones finales para su estudio.

Una vez seleccionadas los sistemas multicomponentes obtenidos por Python, se verifica mediante simulaciones termodinámicas con el software Thermo-Calc, que la predicción de fases es correcta y que se han obtenido composiciones con las características térmicas adecuadas.

La validación el diseño teórico se lleva a cabo produciendo 5 nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía mediante fusión por arco. En la caracterización microestructural de estas muestras por DRX, muestra soluciones solidas con estructuras cristalinas bcc. Sin embargo, en el análisis microestructural por SEM se observa la difusión de elementos debidos a la ruta de procesamiento elegida.

II. Estudio de la influencia de la composición y del método de procesamiento de las HEAs diseñadas en la microestructura formada y en sus propiedades mecánicas.

Se obtuvieron polvo de las composiciones diseñadas $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ y $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ mediante molienda mecánica y atomización en gas. El polvo obtenido revela en ambas aleaciones la formación de la solución sólida BCC únicamente.

Para el estudio de la influencia de la composición y del método de procesamiento en HEAs se tuvo en cuenta el ajuste físico de algunas propiedades como la temperatura, tiempo o velocidad de sinterización para controlar la transición de fases. Para ello, la sinterización se llevó a cabo utilizando dos técnicas diferentes: Hot pressing (HP) y Spark Plasma Sintering (SPS).

Se estudió cómo la composición y los parámetros de consolidación afectan a la microestructura y las propiedades finales. Los resultados revelan que el aumento de la velocidad de calentamiento en SPS mejoró ligeramente las propiedades mecánicas de las aleaciones debido a un menor engrosamiento del grano. Sin embargo, los cambios más significativos se encontraron cuando la aleación presentó Ni en su formulación ya que esto favoreció la formación de una fase B2. Gracias a la microestructura BCC-B2, se logró una mejor sinergia entre las propiedades mecánicas. Al realizar las pruebas de nanoindentación, también se observa que la formación de esta fase B2 jugó un papel importante en el comportamiento mecánico de las aleaciones, mejorando así el rendimiento a alta temperatura por efectos de separación de fases.

III. Estudiar la viabilidad de incorporar las aleaciones de alta entropía diseñadas como matriz metálica en cermets.

Dada la capacidad de formar fases simples, en las dos nuevas composiciones de aleaciones de alta entropía diseñadas en esta tesis doctoral, se estudió su viabilidad como matriz metálica en cermets. Por los elementos de aleación que las componen son dos buenas candidatas para esta aplicación porque presumiblemente proporcionarán las propiedades requeridas en materiales duros como resistencia a la oxidación y una buena combinación de propiedades mecánicas.

Las composiciones diseñadas se validan mediante el estudio de su comportamiento térmico y su interacción con la fase dura. Este estudio ha revelado un buen comportamiento de mojabilidad de las dos composiciones diseñadas sobre un sustrato de TiCN y se ha visto que la presencia de TiCN no altera el comportamiento térmico de las aleaciones, al contrario de lo que ocurre con otras aleaciones a base de hierro estudiadas. El estudio del comportamiento mecánico del cermet sinterizado muestra una mejora considerable en términos de deformación por rotura y resistencia a la compresión cuando la composición de HEA contiene Ni. Este elemento conlleva la separación de fases coherentes BCC-B2, que permiten un buen equilibrio entre las propiedades mecánicas.

En definitiva, se demuestra que es posible desarrollar nuevas aleaciones de alta entropía, capaces de poder ser utilizadas como matriz metálica en cermets y obtener las propiedades competitivas en comparación con otras matrices convencionales en cermets, reduciendo la cantidad de elementos críticos en términos de toxicidad y costos y el número de fases presentes. Por lo tanto, el objetivo propuesto en esta tesis doctoral ha sido alcanzado.

Anexo I

Cálculo de parámetros fisicoquímicos de aleaciones multicomponente de alta entropía

En este Anexo se presentan los códigos en Python desarrollados para el diseño de aleaciones de alta entropía de 4, 5 y 6 elementos en base a las propiedades termodinámicas explicadas en los capítulos 1 y 4.

ANEXO I: CÁLCULO DE PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DE ALEACIONES MULTICOMPONENTE DE ALTA ENTROPIA **153**

1.1. CÓDIGO HEA-4.Mo	154
1.2. CÓDIGO HEA-4.Ti	163
1.3. CÓDIGO HEA-4.Ni	172
1.4. CÓDIGO HEA-5	180
1.5. CÓDIGO HEA-6	189

ANEXO I: CÁLCULO DE PARAMETROS FISICOQUÍMICOS DE ALEACIONES MULTICOMPONENTE DE ALTA ENTROPÍA

De forma general, los códigos muestran el cálculo de los parámetros termodinámicos de los diferentes sistemas de aleaciones de alta entropía, HEA-4.Mo., HEA-4.Ti. y HEA-4.Ni., HEA-5 y HEA-6.

En primer lugar, se cargan los datos correspondientes a las propiedades elementales como punto de fusión, tamaño atómico, valencia, electronegatividad, peso atómico y densidad, los valores de ΔH_{AB} de mezcla de las parejas de elementos A y B obtenidos de una tabla de la literatura referenciada en el Capítulo 1. Luego, el cálculo de los parámetros comienza con bucles "for", habrá tantos bucles como elementos en la aleación. Por ejemplo, si hay 5 elementos, entonces habrá 5 bucles (uno "para" para cada elemento). Esta forma de llamar a los elementos es útil cuando es necesario calcular los parámetros de muchas composiciones diferentes, aunque estos bucles animados y tantas iteraciones provoquen la complejidad del algoritmo traduciéndose en un aumento de los tiempos de cálculo. Sin embargo, una vez llamados los elementos, los parámetros se pueden calcular como se muestra en las ecuaciones de la revisión de la literatura del Capítulo 1. Finalmente, el código imprimirá los datos, que contiene la composición de las aleaciones y los valores de los parámetros de interés.

1.1. Código HEA-4.Mo

```
import os
import math
from builtins import print

import openpyxl
from time import time
from scipy.constants import N_A

class AltaEntropia4_2:
    def __init__(self):
        start_time = time()
        # RESTRICTIONS
        MIN_CI = 3
        MAX_CI = 45
        MAX_VEC = 6.87
        MIN_ATOMICDIFFERENCE = 0
        MAX_ATOMICDIFFERENCE = 8
        MIN_AH = -22
        MAX_AH = 7
        MIN_AS = 9
        MAX_AS = 19.5
        MAX_E_A = 2
        MIN_OHM = 1

        # FIXED ELEMENTS: IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM
        # VEC
        VECfe = 8
        VECal = 3
        VECcr = 6
```

Atomic Radio

radFe = 1.241

radAl = 1.432

radCr = 1.249

Electronegativity

xFe = 1.83

xAl = 1.61

xCr = 1.66

Density

dFe = 7.874

dAl = 2.67

dCr = 7.19

Melting points

tmAl = 660.3

tmFe = 1538

tmCr = 1907

Molecular weights

mwAl = 26.98

mwFe = 55.85

mwCr = 52

Lattice Parameter

aFe = 0.287

aAl = 0.405

aCr = 0.291

e / a ratio

e_aFe = 1.05

e_aAl = 3.01

e_aCr = 0.92

Vickers Hardness

HVfe = 608

```
HVal = 167
HVcr = 1060
# Young Modulus
EFe = 211
EAl = 70
ECr = 279

# VARIABLE ELEMENTS:
# Molybdenum
VECmo = 6
radMo = 1.363
xMo = 2.16
mwMo = 95.94
# Density
dMo = 10.28
# Lattice Parameter
aMo = 0.315
# e / a ratio
e_aMo = 1.39
# Melting point
tmMo = 2623
HVmo = 1530
EMo = 329

# Nickel
VECni = 10
radNi = 1.246
xNi = 1.91
tmNi = 1455
mwNi = 58.71
```

Lattice Parameter

aNi = 0.352

e / a ratio

e_aNi = 1.16

HVni = 638

dNi = 8.908

ENi = 200

Titanium

VECTi = 4

radTi = 1.462

xTi = 1.54

Melting Point

tmTi = 1668

Lattice Parameter

aTi = 0.295

e / a ratio

e_aTi = 1.14

mwTi = 47.87

Density

dTi = 4.507

HVti = 970

ETi = 116

ENTHALPIES * /

HFeCr = -1

HFeAl = -11

HCrAl = -10

HMoFe = -2

HMoCr = 0

```
HMoAl = -5
contador = 1
constGases = 8.314
path_file = os.path.join(os.getcwd(), 'AltaEntropia4_2.xlsx')
wb = openpyxl.Workbook()
ws = wb.get_active_sheet()
ws.title = 'Aleaciones'
ws.cell(1, 1, "CiFe")
ws.cell(1, 2, "CiCr")
ws.cell(1, 3, "CiAl")
ws.cell(1, 4, "CiMo")
ws.cell(1, 5, "CiTi")
ws.cell(1, 6, "CiNi")
ws.cell(1, 7, "VEC")
ws.cell(1, 8, "Atomic Difference")
ws.cell(1, 9, "Enthalpy")
ws.cell(1, 10, "Entropy")
ws.cell(1, 11, "Electronegativity Difference")
ws.cell(1, 12, "Melting Point")
ws.cell(1, 13, "Omega Factor")
ws.cell(1, 14, "e/a")
ws.cell(1, 15, "Lattice Parameter")
ws.cell(1, 16, "Density")
ws.cell(1, 17, "Vickers Hardness")
ws.cell(1, 18, "Young Modulus")
ws.cell(1, 20, "WP Fe")
ws.cell(1, 21, "WP Cr")
ws.cell(1, 22, "WP Al")
ws.cell(1, 23, "WP Mo")
ws.cell(1, 24, "WP Ti")
```

```

ws.cell(1, 25, "WP Ni")
try:
    for cFe in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
        for cAl in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
            for cCr in range(MIN_CI, MAX_CI+1):

                for cMo in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                    sum = (cFe + cAl + cCr + cMo) / 100

                    if (sum == 1) and ((cFe > cAl) and (cFe > cCr)
and (cCr > cAl) and (cMo < cFe) and (cMo < cCr) and (cMo < cAl)):

                        ciFe = cFe / 100
                        ciAl = cAl / 100
                        # ciTi = cTi / 100
                        ciCr = cCr / 100
                        ciMo = cMo / 100
                        # ciNi = cMo / 100

                        # VEC
                        vec = (ciFe * VECfe + ciAl * VECal + ciCr
* VECcr + ciMo * VECmo)

                        # Atomic Difference
                        r = ciFe * radFe + ciAl * radAl + ciCr *
radCr + ciMo * radMo

                        aux = (ciFe * math.pow(1 - (radFe / r), 2))
+ (ciAl * math.pow(1 - (radAl / r), 2)) + (ciCr * math.pow(1 - (radCr / r),
2)) + (ciMo * math.pow(1 - (radMo / r), 2))

                        atomicDif = 100 * math.sqrt(aux)

                        # Enthalpy

```

```

AH = 4 * (HFeCr * ciFe * ciCr + HFeAl *
ciFe * ciAl + HCrAl * ciCr * ciAl + ciMo * HMoAl * ciAl + ciMo * HMoCr *
ciCr + ciMo * HMoFe * ciFe)

# Entropy
AS = -constGases * (ciFe * math.log(ciFe)
+ ciAl * math.log(ciAl) + ciCr * math.log(ciCr) + ciMo * math.log(ciMo))

# Electronegativity Difference
X = ciFe * xFe + ciAl * xAl + ciCr * xCr +
ciMo * xMo

AX = math.sqrt(ciFe * math.pow(xFe - X, 2)
+ ciAl * math.pow(xAl - X, 2) + ciCr * math.pow(xCr - X, 2) + ciMo *
math.pow(xMo - X, 2))

# Melting Point
tm = ciFe * tmFe + ciAl * tmAl + ciCr *
tmCr + ciMo * tmMo

# Factor Omega
ohm = (tm * AS) / math.fabs(AH) / 1000

# e / a
e_a = ciFe * e_aFe + ciAl * e_aAl + ciCr *
e_aCr + ciMo * e_aMo

# Density
d = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo) / ((ciFe * mwFe / dFe) + (ciAl * mwAl / dAl) + (ciCr *
mwCr / dCr) + (ciMo * mwMo / dMo))

# Vickers Hardness
HV = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo) / ((ciFe * mwFe / HVfe) + (ciAl * mwAl / HVal) + (ciCr
* mwCr / HVcr) + (ciMo * mwMo / HVni))

# Young Modulus
E = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo) / ((ciFe * mwFe / EFe) + (ciAl * mwAl / EAl) + (ciCr
* mwCr / ECr) + (ciMo * mwMo / EMo))

# Lattice Parameter
a = ciFe * aFe + ciAl * aAl + ciCr * aCr +
ciMo * aMo

```



```

        if (vec <= MAX_VEC) and ((atomicDif >=
MIN_ATOMICDIFFERENCE) and (atomicDif <= MAX_ATOMICDIFFERENCE)) and ((AH >=
MIN_AH) and (AH <= MAX_AH)) and ((AS >= MIN_AS) and (AS <= MAX_AS)) and (AS
>= MIN_AS) and (e_a < MAX_E_A) and (ohm > MIN_OHM):

        contador = contador + 1

        # System.out.println("Valor " +
contador)

        # System.out.println("Fe:" + cFe + "
Al:" + cAl + " Cr:" + cCr + " Ti:" + cTi)

        # File file = new
File("C:\\Users\\Mario Inglés\\Desktop\\AltaEntropia.xls")

        # WritableWorkbook workbook

        # Weight percentage

        wpTotal = mwFe * ciFe + mwAl * ciAl +
mwCr * ciCr + mwNi * ciNi

        fx = cFe * (mwFe / N_A) + cAl * (mwAl
/ N_A) + cCr * (mwCr / N_A) + cMo * (mwMo / N_A)

        wpFe = 100 * (((cFe / 100) * (mwFe /
N_A)) / fx)

        wpAl = 100 * (((cAl / 100) * (mwAl /
N_A)) / fx)

        wpCr = 100 * (((cCr / 100) * (mwCr /
N_A)) / fx)

        # wpTi = 100 * (((cTi / 100) * (mwTi /
N_A)) / fx)

        wpMo = 100 * (((cMo / 100) * (mwMo /
N_A)) / fx)

        # wpNi = 100 * (((cNi / 100) * (mwNi /
N_A)) / fx)

        ws.cell(contador, 1, cFe)

```

```
ws.cell(contador, 2, cCr)
ws.cell(contador, 3, cAl)
ws.cell(contador, 4, cMo)
# ws.cell(contador, 5, cTi)
# ws.cell(contador, 6, cNi)

ws.cell(contador, 7, vec)
ws.cell(contador, 8, atomicDif)
ws.cell(contador, 9, AH)
ws.cell(contador, 10, AS)
ws.cell(contador, 11, AX)
ws.cell(contador, 12, tm)
ws.cell(contador, 13, ohm)
ws.cell(contador, 14, e_a)
ws.cell(contador, 15, a)
ws.cell(contador, 16, d)
ws.cell(contador, 17, HV)
ws.cell(contador, 18, E)

ws.cell(contador, 20, wpFe)
ws.cell(contador, 21, wpCr)
ws.cell(contador, 22, wpAl)
ws.cell(contador, 23, wpMo)
# ws.cell(contador, 24, wpTi)
# ws.cell(contador, 25, wpNi)

except Exception as ex:
    print(ex)
    wb.save(path_file)
    stop_time = time()
    print(str(stop_time - start_time))
```

```

wb.save(path_file)
stop_time = time()
print("_____Successful Results!_____ in " +
str(stop_time - start_time))

```

1.2. Código HEA-4.Ti

```

import os
import math
from builtins import print

import openpyxl
from time import time
from scipy.constants import N_A

class AltaEntropia4_3:
    def __init__(self):
        start_time = time()
        # RESTRICTIONS
        MIN_CI = 3
        MAX_CI = 45
        MAX_VEC = 6.87
        MIN_ATOMICDIFFERENCE = 0
        MAX_ATOMICDIFFERENCE = 8
        MIN_AH = -22
        MAX_AH = 7
        MIN_AS = 9
        MAX_AS = 19.5
        MAX_E_A = 2
        MIN_OHM = 1

```

```
# FIXED ELEMENTS: IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM
# VEC
VECfe = 8
VECAl = 3
VECcr = 6
# Atomic Radio
radFe = 1.241
radAl = 1.432
radCr = 1.249
# Electronegativity
xFe = 1.83
xAl = 1.61
xCr = 1.66
# Density
dFe = 7.874
dAl = 2.67
dCr = 7.19
# Melting points
tmAl = 660.3
tmFe = 1538
tmCr = 1907
# Molecular weights
mwAl = 26.98
mwFe = 55.85
mwCr = 52
# Lattice Parameter
aFe = 0.287
aAl = 0.405
aCr = 0.291
# e / a ratio
e_aFe = 1.05
```

```
e_aAl = 3.01
e_aCr = 0.92
# Vickers Hardness
HVfe = 608
HVAl = 167
HVcr = 1060
# Young Modulus
EFe = 211
EAl = 70
ECr = 279

# VARIABLE ELEMENTS
# Molybdenum
VECmo = 6
radMo = 1.363
xMo = 2.16
mwMo = 95.94
# Density
dMo = 10.28
# Lattice Parameter
aMo = 0.315
# e / a ratio
e_aMo = 1.39
# Melting point
tmMo = 2623
HVmo = 1530
EMo = 329

# Nickel
VECni = 10
radNi = 1.246
xNi = 1.91
```

```
tmNi = 1455
mwNi = 58.71
# Lattice Parameter
aNi = 0.352
# e / a ratio
e_aNi = 1.16
HVni = 638
dNi = 8.908
ENi = 200

# Titanium
VEcti = 4
radTi = 1.462
xTi = 1.54
# Melting Point
tmTi = 1668
# Lattice Parameter
aTi = 0.295
# e / a ratio
e_aTi = 1.14
mwTi = 47.87
# Density
dTi = 4.507
HVti = 970
ETi = 116

# ENTHALPIES
HFeCr = -1
HFeAl = -11
HCrAl = -10
# HMoFe = -2
# HMoCr = 0
```

```
# HMoAl = -5
HTiFe = -17
HTiCr = -7
HALTi = -30

# ALGORITHM
contador = 1
constGases = 8.314
path_file = os.path.join(os.getcwd(), 'AltaEntropia4_3.xlsx')
wb = openpyxl.Workbook()
ws = wb.get_active_sheet()
ws.title = 'Aleaciones'
ws.cell(1, 1, "CiFe")
ws.cell(1, 2, "CiCr")
ws.cell(1, 3, "CiAl")
ws.cell(1, 4, "CiMo")
ws.cell(1, 5, "CiTi")
ws.cell(1, 6, "CiNi")
ws.cell(1, 7, "VEC")
ws.cell(1, 8, "Atomic Difference")
ws.cell(1, 9, "Enthalpy")
ws.cell(1, 10, "Entropy")
ws.cell(1, 11, "Electronegativity Difference")
ws.cell(1, 12, "Melting Point")
ws.cell(1, 13, "Omega Factor")
ws.cell(1, 14, "e/a")
ws.cell(1, 15, "Lattice Parameter")
ws.cell(1, 16, "Density")
ws.cell(1, 17, "Vickers Hardness")
ws.cell(1, 18, "Young Modulus")
ws.cell(1, 20, "WP Fe")
ws.cell(1, 21, "WP Cr")
```

```

ws.cell(1, 22, "WP Al")
ws.cell(1, 23, "WP Mo")
ws.cell(1, 24, "WP Ti")
ws.cell(1, 25, "WP Ni")

try:
    for cFe in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
        for cAl in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
            for cCr in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                for cTi in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                    sum = (cFe + cAl + cCr + cTi) / 100

                    if (sum == 1) and ((cFe > cAl) and (cFe > cCr) and
(cCr > cAl) and (cTi < cFe) and (cTi < cCr) and (cTi < cAl)):

                        ciFe = cFe / 100
                        ciAl = cAl / 100
                        ciTi = cTi / 100
                        ciCr = cCr / 100
                        # ciMo = cMo / 100
                        # ciNi = cMo / 100

                        # VEC
                        vec = (ciFe * VECfe + ciAl * VECal + ciCr *
VECcr + ciTi * VECti)

                        # Atomic Difference
                        r = ciFe * radFe + ciAl * radAl + ciCr * radCr +
ciTi * radTi

                        aux = (ciFe * math.pow(1 - (radFe / r), 2)) +
(ciAl * math.pow(1 - (radAl / r), 2)) + (ciCr * math.pow(1 - (radCr / r), 2)) +
(ciTi * math.pow(1 - (radTi / r), 2))

                        atomicDif = 100 * math.sqrt(aux)

                        # Enthalpy

```



```

AH = 4 * (HFeCr * ciFe * ciCr + HFeAl * ciFe *
ciAl + HCrAl * ciCr * ciAl + ciTi * HALti * ciAl + ciTi * HTiCr * ciCr + ciTi *
HTiFe * ciFe)

# Entropy
AS = -constGases * (ciFe * math.log(ciFe) + ciAl
* math.log(ciAl) + ciCr * math.log(ciCr) + ciTi * math.log(ciTi))

# Electronegativity Difference
X = ciFe * xFe + ciAl * xAl + ciCr * xCr + ciTi
* xTi

AX = math.sqrt(ciFe * math.pow(xFe - X, 2) +
ciAl * math.pow(xAl - X, 2) + ciCr * math.pow(xCr - X, 2) + ciTi * math.pow(xTi
- X, 2))

# Melting Point
tm = ciFe * tmFe + ciAl * tmAl + ciCr * tmCr +
ciTi * tmTi

# Factor Omega
ohm = (tm * AS) / math.fabs(AH) / 1000

# e / a
e_a = ciFe * e_aFe + ciAl * e_aAl + ciCr * e_aCr
+ ciTi * e_aTi

# Density
d = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / dFe) + (ciAl * mwAl / dAl) + (ciCr * mwCr / dCr)
+ (ciTi * mwTi / dTi))

# Vickers Hardness
HV = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / HVfe) + (ciAl * mwAl / HVAl) + (ciCr * mwCr /
HVcr) + (ciTi * mwTi / HVni))

# Young Modulus
E = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / EFe) + (ciAl * mwAl / EAl) + (ciCr * mwCr / ECr)
+ (ciTi * mwTi / ETi))

# Lattice Parameter
a = ciFe * aFe + ciAl * aAl + ciCr * aCr + ciTi
* aTi

if (vec <= MAX_VEC) and ((atomicDif >=
MIN_ATOMICDIFFERENCE) and (atomicDif <= MAX_ATOMICDIFFERENCE)) and ((AH >=

```

MIN_AH) and (AH <= MAX_AH)) and ((AS >= MIN_AS) and (AS <= MAX_AS)) and (AS >= MIN_AS) and (e_a < MAX_E_A) and (ohm > MIN_OHM):

```

        contador = contador +1
        # System.out.println("Valor " + contador)
        # System.out.println("Fe:" + cFe + " Al:" +
cAl + " Cr:" + cCr + " Ti:" + cTi)
        # File file = new File("C:\\Users\\Mario
Inglés\\Desktop\\AltaEntropia.xls")

        # WritableWorkbook workbook

        # Weight percentage
        wpTotal = mwFe * ciFe + mwAl * ciAl + mwCr *
ciCr + mwNi * ciNi
        fx = cFe * (mwFe / N_A) + cAl * (mwAl / N_A)
+ cCr * (mwCr / N_A) + cTi * (mwTi / N_A)
        fx)
        wpFe = 100 * (((cFe / 100) * (mwFe / N_A)) /
fx)
        wpAl = 100 * (((cAl / 100) * (mwAl / N_A)) /
fx)
        wpCr = 100 * (((cCr / 100) * (mwCr / N_A)) /
fx)
        wpTi = 100 * (((cTi / 100) * (mwTi / N_A)) /
fx)

        # wpMo = 100 * (mwMo * ciMo / wpTotal)
        # wpNi = 100 * (mwNi * ciNi / wpTotal)

        ws.cell(contador, 1, cFe)
        ws.cell(contador, 2, cCr)
        ws.cell(contador, 3, cAl)
        # ws.cell(contador, 4, cMo)
        ws.cell(contador, 5, cTi)
        # ws.cell(contador, 6, cNi)

```

```
ws.cell(contador, 7, vec)
ws.cell(contador, 8, atomicDif)
ws.cell(contador, 9, AH)
ws.cell(contador, 10, AS)
ws.cell(contador, 11, AX)
ws.cell(contador, 12, tm)
ws.cell(contador, 13, ohm)
ws.cell(contador, 14, e_a)
ws.cell(contador, 15, a)
ws.cell(contador, 16, d)
ws.cell(contador, 17, HV)
ws.cell(contador, 18, E)
```

```
ws.cell(contador, 20, wpFe)
ws.cell(contador, 21, wpCr)
ws.cell(contador, 22, wpAl)
# ws.cell(contador, 23, wpMo)
ws.cell(contador, 24, wpTi)
# ws.cell(contador, 25, wpNi)
```

```
except Exception as ex:
    print(ex)
    wb.save(path_file)
    stop_time = time()
    print(str(stop_time - start_time))
wb.save(path_file)
stop_time = time()
print("_____Successful Results!_____ in " + str(stop_time -
start_time))
```

1.3. Código HEA-4.Ni

```
import os
import math
from builtins import print

import openpyxl
from time import time
from scipy.constants import N_A

class AltaEntropia4_1:
    def __init__(self):
        start_time = time()

        # RESTRICTIONS
        MIN_CI = 3
        MAX_CI = 45
        MAX_VEC = 6.87
        MIN_ATOMICDIFFERENCE = 0
        MAX_ATOMICDIFFERENCE = 8
        MIN_AH = -22
        MAX_AH = 7
        MIN_AS = 9
        MAX_AS = 19.5
        MAX_E_A = 2
        MIN_OHM = 1

        # FIXED ELEMENTS: IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM
        VECfe = 8
        VECal = 3
        VECcr = 6
```

radFe = 1.241
radAl = 1.432
radCr = 1.249
xFe = 1.83
xAl = 1.61
xCr = 1.66
dFe = 7.874
dAl = 2.67
dCr = 7.19
tmAl = 660.3
tmFe = 1538
tmCr = 1907
mwAl = 26.98
mwFe = 55.85
mwCr = 52
aFe = 0.287
aAl = 0.405
aCr = 0.291
e_aFe = 1.05
e_aAl = 3.01
e_aCr = 0.92
HVfe = 608
HVAl = 167
HVcr = 1060
EFe = 211
EAl = 70
ECr = 279

VARIABLE ELEMENTS
Molybdenum
VECmo = 6
radMo = 1.363

```
xMo = 2.16
mwMo = 95.94
# Density
dMo = 10.28
# Lattice Parameter
aMo = 0.315
# e/a ratio
e_aMo = 1.39
# Melting point
tmMo = 2623
HVmo = 1530
EMo = 329

# Nickel
VECni = 10
radNi = 1.246
xNi = 1.91
tmNi = 1455
mwNi = 58.71
# Lattice Parameter
aNi = 0.352
# e/a ratio
e_aNi = 1.16
HVni = 638
dNi = 8.908
ENi = 200

# Titanium
VEcti = 4
radTi = 1.462
xTi = 1.54
# Melting Point
```

```
tmTi = 1668
# Lattice Parameter
aTi = 0.295
# e/a ratio
e_aTi = 1.14
mwTi = 47.87
# Density
dTi = 4.507
HVti = 970
ETi = 116

# ENTHALPIES
HFeCr = -1
HFeAl = -11
HCrAl = -10
HNiFe = -2
HNiCr = -7
HNiAl = -22

# ALGORITHM
contador = 1
constGases = 8.314
path_file = os.path.join(os.getcwd(), 'AltaEntropia4_1.xlsx')
wb = openpyxl.Workbook()
ws = wb.get_active_sheet()
ws.title = 'Aleaciones'
ws.cell(1, 1, "CiFe")
ws.cell(1, 2, "CiCr")
ws.cell(1, 3, "CiAl")
ws.cell(1, 4, "CiMo")
ws.cell(1, 5, "CiTi")
ws.cell(1, 6, "CiNi")
```

```

ws.cell(1, 7, "VEC")
ws.cell(1, 8, "Atomic Difference")
ws.cell(1, 9, "Enthalpy")
ws.cell(1, 10, "Entropy")
ws.cell(1, 11, "Electronegativity Difference")
ws.cell(1, 12, "Melting Point")
ws.cell(1, 13, "Omega Factor")
ws.cell(1, 14, "e/a")
ws.cell(1, 15, "Lattice Parameter")
ws.cell(1, 16, "Density")
ws.cell(1, 17, "Vickers Hardness")
ws.cell(1, 18, "Young Modulus")
ws.cell(1, 20, "WP Fe")
ws.cell(1, 21, "WP Cr")
ws.cell(1, 22, "WP Al")
ws.cell(1, 23, "WP Mo")
ws.cell(1, 24, "WP Ti")
ws.cell(1, 25, "WP Ni")

try:
    for cFe in range(MIN_CI, MAX_CI +1):
        for cAl in range(MIN_CI, MAX_CI +1):
            for cCr in range(MIN_CI, MAX_CI +1):
                for cNi in range(MIN_CI, MAX_CI +1):
                    sum = (cFe + cAl + cCr + cNi) / 100

                    if (sum == 1) and ((cFe > cAl) and (cFe > cCr) and
(cCr > cAl) and (cNi < cFe) and (cNi < cCr) and (cNi < cAl)):

                        ciFe = cFe / 100
                        ciAl = cAl / 100
                        # ciTi = cTi / 100
                        ciCr = cCr / 100

```



```

# ciMo = cMo / 100
ciNi = cNi / 100

# VEC
vec = (ciFe * VECfe + ciAl * VECal + ciCr *
VECCr + ciNi * VECni)

# Atomic Difference
r = ciFe * radFe + ciAl * radAl + ciCr * radCr +
ciNi * radNi

aux = (ciFe * math.pow(1 - (radFe / r), 2)) +
(ciAl * math.pow(1 - (radAl / r), 2)) + (ciCr * math.pow(1 - (radCr / r), 2)) +
(ciNi * math.pow(1 - (radNi / r), 2))

atomicDif = 100 * math.sqrt(aux)

# Enthalpy
# TODO chequear
AH = 4 * (HFeCr * ciFe * ciCr + HFeAl * ciFe *
ciAl + HCrAl * ciCr * ciAl + ciNi * HNiAl * ciAl + ciNi * HNiCr * ciCr + ciNi *
HNiFe * ciFe)

# Entropy
AS = -constGases * (ciFe * math.log(ciFe) + ciAl
* math.log(ciAl) + ciCr * math.log(ciCr) + ciNi * math.log(ciNi))

# Electronegativity Difference
X = ciFe * xFe + ciAl * xAl + ciCr * xCr + ciNi
* xNi

AX = math.sqrt(ciFe * math.pow(xFe - X, 2) +
ciAl * math.pow(xAl - X, 2) + ciCr * math.pow(xCr - X, 2) + ciNi * math.pow(xNi
- X, 2))

# Melting Point
tm = ciFe * tmFe + ciAl * tmAl + ciCr * tmCr +
ciNi * tmNi

# Factor Omega
ohm = (tm * AS) / math.fabs(AH) / 1000

# e / a
e_a = ciFe * e_aFe + ciAl * e_aAl + ciCr * e_aCr
+ ciNi * e_aNi

# Density

```

```

d = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / dFe) + (ciAl * mwAl / dAl) + (ciCr * mwCr / dCr)
+ (ciNi * mwNi / dNi))

# Vickers Hardness

HV = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / HVfe) + (ciAl * mwAl / HVAl) + (ciCr * mwCr /
HVcr) + (ciNi * mwNi / HVni))

# Young Modulus

E = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr +
ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / EFe) + (ciAl * mwAl / EAl) + (ciCr * mwCr / ECr)
+ (ciNi * mwNi / ENi))

# Lattice Parameter

a = ciFe * aFe + ciAl * aAl + ciCr * aCr + ciNi
* aNi

if (vec <= MAX_VEC) and ((atomicDif >=
MIN_ATOMICDIFFERENCE) and (atomicDif <= MAX_ATOMICDIFFERENCE)) and ((AH >=
MIN_AH) and (AH <= MAX_AH)) and ((AS >= MIN_AS) and (AS <= MAX_AS)) and (AS >=
MIN_AS) and (e_a < MAX_E_A) and (ohm > MIN_OHM):

    contador = contador +1

    # System.out.println("Valor " + contador)

    # System.out.println("Fe:" + cFe + " Al:" +
cAl + " Cr:" + cCr + " Ti:" + cTi)

    # File file = new File("C:\\Users\\Mario
Inglés\\Desktop\\AltaEntropia.xls")

    # WritableWorkbook workbook

    # Weight percentage

    wpTotal = mwFe * ciFe + mwAl * ciAl + mwCr *
ciCr + mwNi * mwNi

    fx = cFe * (mwFe / N_A) + cAl * (mwAl / N_A)
+ cCr * (mwCr / N_A) + cNi * (mwNi / N_A)

    wpFe = 100 * (((cFe / 100) * (mwFe / N_A)) /
fx)

    wpAl = 100 * (((cAl / 100) * (mwAl / N_A)) /
fx)

```

```

fx)      wpCr = 100 * (((cCr / 100) * (mwCr / N_A)) /

# wpTi = 100 * (mwTi * ciTi / wpTotal)
# wpMo = 100 * (mwMo * ciMo / wpTotal)
# wpNi = 100 * (mwNi * ciNi / wpTotal)
fx)      wpNi = 100 * (((cNi / 100) * (mwNi / N_A)) /

ws.cell(contador, 1, cFe)
ws.cell(contador, 2, cCr)
ws.cell(contador, 3, cAl)
# ws.cell(contador, 4, cMo)
# ws.cell(contador, 5, cTi)
ws.cell(contador, 6, cNi)

ws.cell(contador, 7, vec)
ws.cell(contador, 8, atomicDif)
ws.cell(contador, 9, AH)
ws.cell(contador, 10, AS)
ws.cell(contador, 11, AX)
ws.cell(contador, 12, tm)
ws.cell(contador, 13, ohm)
ws.cell(contador, 14, e_a)
ws.cell(contador, 15, a)
ws.cell(contador, 16, d)
ws.cell(contador, 17, HV)
ws.cell(contador, 18, E)

ws.cell(contador, 20, wpFe)
ws.cell(contador, 21, wpCr)
ws.cell(contador, 22, wpAl)
# ws.cell(contador, 23, wpMo)
# ws.cell(contador, 24, wpTi)

```

```
ws.cell(contador, 25, wpNi)

except Exception as ex:
    print(ex)
    wb.save(path_file)
    stop_time = time()
    print(str(stop_time - start_time))
wb.save(path_file)
stop_time = time()
print("_____Successful Results!_____ in " + str(stop_time -
start_time))
```

1.4. Código HEA-5

```
import os
import math
from builtins import print

import openpyxl
from time import time
from scipy.constants import N_A

class AltaEntropia5:
    def __init__(self):
        start_time = time()
        # RESTRICTIONS
        MIN_CI = 3
        MAX_CI = 45
        MAX_VEC = 6.87
        MIN_ATOMICDIFFERENCE = 0
        MAX_ATOMICDIFFERENCE = 8
```

```
MIN_AH = -22
MAX_AH = 7
MIN_AS = 9
MAX_AS = 19.5
MIN_E_A = 2
MIN_OHM = 1

# FIXED ELEMENTS: IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM
# VEC
VECfe = 8
VECal = 3
VECcr = 6

# Atomic Radio
radFe = 1.241
radAl = 1.432
radCr = 1.249

# Electronegativity
xFe = 1.83
xAl = 1.61
xCr = 1.66

# Density
dFe = 7.874
dAl = 2.67
dCr = 7.19

# Melting points
tmAl = 660.3
tmFe = 1538
tmCr = 1907

# Molecular weights
mwAl = 26.98
mwFe = 55.85
mwCr = 52
```

```
# Lattice Parameter
aFe = 0.287
aAl = 0.405
aCr = 0.291
# e / a ratio
e_aFe = 1.05
e_aAl = 3.01
e_aCr = 0.92
# Vickers Hardness
HVfe = 608
HVAl = 167
HVcr = 1060
# Young Modulus
EFe = 211
EAl = 70
ECr = 279

# VARIABLE ELEMENTS
# Molybdenum
VECmo = 6
radMo = 1.363
xMo = 2.16
mwMo = 95.94
# Density
dMo = 10.28
# Lattice Parameter
aMo = 0.315
# e / a ratio
e_aMo = 1.39
# Melting point
tmMo = 2623
HVmo = 1530
```

EMo = 329

Nickel

VECni = 10

radNi = 1.91

xNi = 1.91

tmNi = 1455

mwNi = 58.71

Lattice Parameter

aNi = 0.352

e / a ratio

e_aNi = 1.16

HVni = 638

dNi = 8.908

ENi = 200

Titanium

VEcti = 4

radTi = 1.462

xTi = 1.54

Melting Point

tmTi = 1668

Lattice Parameter

aTi = 0.295

e / a ratio

e_aTi = 1.14

mwTi = 47.87

Density

dTi = 4.507

HVti = 970

ETi = 116

```
# ENTHALPIES

HFeCr = -1
HFeAl = -11
HFeTi = -17
HCrAl = -10
HALTi = -30
HTiCr = -7
HMoFe = -2
HMoCr = 0
HMoTi = -4
HMoAl = -5
HNiFe = -2
HNiCr = -7
HNiAl = -22
HNiTi = -35
HMoNi = -7

# ALTHORITHM

contador = 1
constGases = 8.314
path_file = os.path.join(os.getcwd(), 'AltaEntropia5.xlsx')
wb = openpyxl.Workbook()
ws = wb.get_active_sheet()
ws.title = 'Aleaciones'
ws.cell(1, 1, "CiFe")
ws.cell(1, 2, "CiCr")
ws.cell(1, 3, "CiAl")
ws.cell(1, 4, "CiMo")
ws.cell(1, 5, "CiTi")
ws.cell(1, 6, "CiNi")
ws.cell(1, 7, "VEC")
ws.cell(1, 8, "Atomic Difference")
```



```

ws.cell(1, 9, "Enthalpy")
ws.cell(1, 10, "Entropy")
ws.cell(1, 11, "Electronegativity Difference")
ws.cell(1, 12, "Melting Point")
ws.cell(1, 13, "Omega Factor")
ws.cell(1, 14, "e/a")
ws.cell(1, 15, "Lattice Parameter")
ws.cell(1, 16, "Density")
ws.cell(1, 17, "Vickers Hardness")
ws.cell(1, 18, "Young Modulus")
ws.cell(1, 20, "WP Fe")
ws.cell(1, 21, "WP Cr")
ws.cell(1, 22, "WP Al")
ws.cell(1, 23, "WP Mo")
ws.cell(1, 24, "WP Ti")
ws.cell(1, 25, "WP Ni")
try:
    for cFe in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
        for cAl in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
            for cCr in range(MIN_CI, MAX_CI+1):

                for cMo in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                    for cTi in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                        sum = (cFe + cAl + cCr + cMo + cTi) / 100

                            if (sum == 1) and ((cFe > cAl) and (cFe > cCr)
and (cFe > cTi) and (cFe > cMo) and (cTi < cAl) and (cTi < cCr) and (cCr > cAl)
and (cMo < cAl) and (cMo < cCr)):

                                ciFe = cFe / 100
                                ciAl = cAl / 100
                                ciTi = cTi / 100
                                ciCr = cCr / 100

```

```

ciMo = cMo / 100
# ciNi = cNi / 100

# VEC
vec = (ciFe * VECfe + ciAl * VECal + ciCr *
VECCr + ciMo * VECmo + ciTi * VECti)

# Atomic Difference
r = ciFe * radFe + ciAl * radAl + ciCr *
radCr + ciMo * radMo + ciTi * radTi

aux = (ciFe * math.pow(1-(radFe / r), 2)) +
(ciAl * math.pow(1-(radAl / r), 2)) + (ciCr * math.pow(1-(radCr / r), 2)) +
(ciMo * math.pow(1-(radMo / r), 2)) + (ciTi * math.pow(1-(radTi / r), 2))

atomicDif = 100 * math.sqrt(aux)

# Enthalpy
AH = 4 * (HFeCr * ciFe * ciCr + HFeAl * ciFe
* ciAl + HCrAl * ciCr * ciAl + HMoAl * ciAl * ciMo + HMoCr * ciMo * ciCr + HMoFe
* ciFe * ciMo + ciTi * (HFeTi * ciFe + HALti * ciAl + HTiCr * ciCr + HMoTi *
ciMo))

# Entropy
AS = -constGases * (ciFe * math.log(ciFe) +
ciAl * math.log(ciAl) + ciCr * math.log(ciCr) + ciMo * math.log(ciMo) + ciTi *
math.log(ciTi))

# Electronegativity Difference
X=ciFe * xFe + ciAl * xAl + ciCr * xCr +
ciMo * xMo + ciTi * xTi

AX = math.sqrt(ciFe * math.pow(xFe-X, 2) +
ciAl * math.pow(xAl-X, 2) + ciCr * math.pow(xCr-X, 2) + ciMo * math.pow(xMo-X,
2) + ciTi * math.pow(xTi-X, 2))

# Melting Point
tm = ciFe * tmFe + ciAl * tmAl + ciCr * tmCr
+ ciMo * tmMo + ciTi * tmTi

# Factor Omega
ohm = (tm * AS) / math.fabs(AH) / 1000

# e / a
e_a = ciFe * e_aFe + ciAl * e_aAl + ciCr *
e_aCr + ciMo * e_aMo + ciTi * e_aTi

# Density

```

```

d = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr
+ ciMo * mwMo + ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / dFe)+(ciAl * mwAl / dAl) + (ciCr
* mwCr / dCr) + (ciMo * mwMo / dMo) + (ciTi * mwTi / dTi))

# Vickers Hardness

HV = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo + ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / HVfe)+(ciAl * mwAl / HVal) +
(ciCr * mwCr / HVcr) + (ciMo * mwMo / HVmo) + (ciTi * mwTi / HVti))

# Young Modulus

E = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr * mwCr
+ ciMo * mwMo + ciTi * mwTi) / ((ciFe * mwFe / EFe)+(ciAl * mwAl / EAl) + (ciCr
* mwCr / ECr) + (ciMo * mwMo / EMo) + (ciTi * mwTi / ETi))

# Lattice Parameter

a = (ciFe * aFe + ciAl * aAl + ciCr * aCr +
ciMo * aMo + ciTi * aTi)

if (vec <= MAX_VEC) and ((atomicDif >=
MIN_ATOMICDIFFERENCE) and (atomicDif <= MAX_ATOMICDIFFERENCE)) and ((AH >=
MIN_AH) and (AH <= MAX_AH)) and ((AS >= MIN_AS) and (AS <= MAX_AS)) and (e_a <
MIN_E_A) and (ohm > MIN_OHM):

    contador = contador +1

    # System.out.println("Valor " +
contador)

    # System.out.println("Fe:" + cFe + "
Al:" + cAl + " Cr:" + cCr + " Ti:" + cTi)

    # File file = new File("C:\\Users\\Mario
InglÃs\\Desktop\\AltaEntropia.xls")

    # WritableWorkbook workbook

    # Weight percentage

wpTotal = mwFe * ciFe + mwAl * ciAl +
mwCr * ciCr + mwMo * ciMo + mwTi * ciTi

fx = cFe * (mwFe / N_A) + cAl * (mwAl /
N_A) + cCr * (mwCr / N_A) + cTi * (mwTi / N_A) + cMo * (mwMo / N_A)

wpFe = 100 * (((cFe / 100) * (mwFe /
N_A)) / fx)

```

```

N_A)) / fx)
wpAl = 100 * (((cAl / 100) * (mwAl /
N_A)) / fx)
wpCr = 100 * (((cCr / 100) * (mwCr /
N_A)) / fx)
wpTi = 100 * (((cTi / 100) * (mwTi /
N_A)) / fx)
wpMo = 100 * (((cMo / 100) * (mwMo /
# wpNi = 100 * (mwNi * ciNi / wpTotal)

ws.cell(contador, 1, cFe)
ws.cell(contador, 2, cCr)
ws.cell(contador, 3, cAl)
ws.cell(contador, 4, cMo)
ws.cell(contador, 5, cTi)
# ws.cell(contador, 6, cNi)

ws.cell(contador, 7, vec)
ws.cell(contador, 8, atomicDif)
ws.cell(contador, 9, AH)
ws.cell(contador, 10, AS)
ws.cell(contador, 11, AX)
ws.cell(contador, 12, tm)
ws.cell(contador, 13, ohm)
ws.cell(contador, 14, e_a)
ws.cell(contador, 15, a)
ws.cell(contador, 16, d)
ws.cell(contador, 17, HV)
ws.cell(contador, 18, E)

ws.cell(contador, 20, wpFe)
ws.cell(contador, 21, wpCr)
ws.cell(contador, 22, wpAl)

```

```
ws.cell(contador, 23, wpMo)
ws.cell(contador, 24, wpTi)
# ws.cell(contador, 25, wpNi)

except Exception as ex:
    print(ex)
    wb.save(path_file)
    stop_time = time()
    print(str(stop_time - start_time))
wb.save(path_file)
stop_time = time()
print("_____Successful Results!_____ in " + str(stop_time -
start_time) + ' secs.')
```

1.5. Código HEA-6

```
import os
import math
from builtins import print

import openpyxl
from time import time
from scipy.constants import N_A

class AltaEntropia6:
    def __init__(self):
        start_time = time()
        # RESTRICTIONS
        MIN_CI = 3
        MAX_CI = 45
        MAX_VEC = 6.87
```

MIN_ATOMICDIFFERENCE = 0

MAX_ATOMICDIFFERENCE = 8

MIN_AH = -22

MAX_AH = 7

MIN_AS = 9

MAX_AS = 19.5

MAX_E_A = 2

MIN_OHM = 1

FIXED ELEMENTS: IRON, CHROMIUM, ALUMINIUM

VEC

VECfe = 8

VECal = 3

VECcr = 6

Atomic Radio

radFe = 1.241

radAl = 1.432

radCr = 1.249

Electronegativity

xFe = 1.83

xAl = 1.61

xCr = 1.66

Density

dFe = 7.874

dAl = 2.67

dCr = 7.19

Melting points

tmAl = 660.3

tmFe = 1538

tmCr = 1907

Molecular weights

```
mwAl = 26.98
mwFe = 55.85
mwCr = 52
# Lattice Parameter
aFe = 0.287
aAl = 0.405
aCr = 0.291
# e/a ratio
e_aFe = 1.05
e_aAl = 3.01
e_aCr = 0.92
# Vickers Hardness
HVfe = 608
HVAl = 167
HVcr = 1060
# Young Modulus
EFe = 211
EAl = 70
ECr = 279

# VARIABLE ELEMENTS
# Molybdenum
VECmo = 6
radMo = 1.363
xMo = 2.16
mwMo = 95.94
#Density
dMo = 10.28
# Lattice Parameter
aMo = 0.315
# e/a ratio
e_aMo = 1.39
```

Melting point

tmMo = 2623

HVmo = 1530

EMo = 329

Nickel

VECni = 10

radNi = 1.246

xNi = 1.91

tmNi = 1455

mwNi = 58.71

Lattice Parameter

aNi = 0.352

e/a ratio

e_aNi = 1.16

HVni = 638

dNi = 8.908

ENi = 200

Titanium

VEcti = 4

radTi = 1.462

xTi = 1.54

Melting Point

tmTi = 1668

Lattice Parameter

aTi = 0.295

e/a ratio

e_aTi = 1.14

mwTi = 47.87

Density

dTi = 4.507

HVti = 970

ETi = 116

ENTHALPIES

HFeCr = -1

HFeAl = -11

HFeTi = -17

HCrAl = -10

HALTi = -30

HTiCr = -7

HMoFe = -2

HMoCr = 0

HMoTi = -4

HMoAl = -5

HNiFe = -2

HNiCr = -7

HNiAl = -22

HNiTi = -35

HMoNi = -7

ALGORITHM

contador = 1

constGases = 8.314

path_file = os.path.join(os.getcwd(), 'AltaEntropia6.xlsx')

wb = openpyxl.Workbook()

ws = wb.get_active_sheet()

ws.title = 'Aleaciones'

ws.cell(1, 1, "CiFe")

ws.cell(1, 2, "CiCr")

ws.cell(1, 3, "CiAl")

ws.cell(1, 4, "CiMo")

ws.cell(1, 5, "CiTi")

```

ws.cell(1, 6, "CiNi")
ws.cell(1, 7, "VEC")
ws.cell(1, 8, "Atomic Difference")
ws.cell(1, 9, "Enthalpy")
ws.cell(1, 10, "Entropy")
ws.cell(1, 11, "Electronegativity Difference")
ws.cell(1, 12, "Melting Point")
ws.cell(1, 13, "Omega Factor")
ws.cell(1, 14, "e/a")
ws.cell(1, 15, "Lattice Parameter")
ws.cell(1, 16, "Density")
ws.cell(1, 17, "Vickers Hardness")
ws.cell(1, 18, "Young Modulus")
ws.cell(1, 20, "WP Fe")
ws.cell(1, 21, "WP Cr")
ws.cell(1, 22, "WP Al")
ws.cell(1, 23, "WP Mo")
ws.cell(1, 24, "WP Ti")
ws.cell(1, 25, "WP Ni")
try:
    for cFe in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
        for cAl in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
            for cCr in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                for cMo in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                    for cTi in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                        for cNi in range(MIN_CI, MAX_CI+1):
                            sum = (cFe + cAl + cCr + cMo + cTi + cNi) /
100

                            if (sum == 1) and ((cFe > cAl) and (cFe >
cCr) and (cFe > cTi) and (cFe > cMo) and (cTi < cAl) and (cTi < cCr) and (cCr >
cAl) and (cMo < cAl) and (cMo < cCr) and (cNi < cFe) and (cNi < cCr) and (cNi <
cAl)):

                                ciFe = cFe / 100

```

```

ciAl = cAl / 100
ciTi = cTi / 100
ciCr = cCr / 100
ciMo = cMo / 100
ciNi = cNi / 100
# VEC
vec = (ciFe * VECfe + ciAl * VECal +
ciCr * VECcr + ciMo * VECmo + ciTi * VECti + ciNi * VECni)

# Atomic Difference
r = ciFe * radFe + ciAl * radAl + ciCr *
radCr + ciMo * radMo + ciTi * radTi + ciNi * radNi

aux = (ciFe * math.pow(1 - (radFe / r),
2)) + (ciAl * math.pow(1 - (radAl / r), 2)) + (ciCr * math.pow(1 - (radCr / r),
2)) + (ciMo * math.pow(1 - (radMo / r), 2)) + (ciTi * math.pow(1 - (radTi / r),
2)) + (ciNi * math.pow(1 - (radNi / r), 2))

atomicDif = 100 * math.sqrt(aux)

# Enthalpy
AH = 4 * (HFeCr * ciFe * ciCr + HFeAl *
ciFe * ciAl + HCrAl * ciCr * ciAl + HMoAl * ciAl * ciMo + HMoCr * ciMo * ciCr +
HMoFe * ciFe * ciMo + ciTi * (HFeTi * ciFe + HALTi * ciAl + HTiCr * ciCr + HMoTi
* ciMo) + ciNi * (HNiAl * ciAl + HNiTi * ciTi + HNiCr * ciCr + HNiFe * ciFe +
HMoNi * ciMo))

# Entropy
AS = -constGases * (ciFe *
math.log(ciFe) + ciAl * math.log(ciAl) + ciCr * math.log(ciCr) + ciMo *
math.log(ciMo) + ciTi * math.log(ciTi) + ciNi * math.log(ciNi))

# Electronegativity Difference
X = ciFe * xFe + ciAl * xAl + ciCr * xCr
+ ciMo * xMo + ciTi * xTi + ciNi * xNi

AX = math.sqrt(ciFe * math.pow(xFe - X,
2) + ciAl * math.pow(xAl - X, 2) + ciCr * math.pow(xCr - X, 2) + ciMo *
math.pow(xMo - X, 2) + ciTi * math.pow(xTi - X, 2) + ciNi * math.pow(xNi - X,
2))

# Melting Point
tm = ciFe * tmFe + ciAl * tmAl + ciCr *
tmCr + ciMo * tmMo + ciTi * tmTi + ciNi * tmNi

# Factor Omega

```

```

ohm = (tm * AS) / math.fabs(AH) / 1000

# e/a

e_a = ciFe * e_aFe + ciAl * e_aAl + ciCr
* e_aCr + ciMo * e_aMo + ciTi * e_aTi + ciNi * e_aNi

# Density

d = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo + ciTi * mwTi + ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / dFe) + (ciAl *
mwAl / dAl) + (ciCr * mwCr / dCr) + (ciMo * mwMo / dMo) + (ciTi * mwTi / dTi) +
(ciNi * mwNi / dNi))

# Vickers Hardness

HV = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo + ciTi * mwTi + ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / HVfe) + (ciAl *
mwAl / HVal) + (ciCr * mwCr / HVcr) + (ciMo * mwMo / HVmo) + (ciTi * mwTi /
HVti) + (ciNi * mwNi / HVni))

# Young Modulus

E = (ciFe * mwFe + ciAl * mwAl + ciCr *
mwCr + ciMo * mwMo + ciTi * mwTi + ciNi * mwNi) / ((ciFe * mwFe / EFe) + (ciAl *
mwAl / EAl) + (ciCr * mwCr / ECr) + (ciMo * mwMo / EMo) + (ciTi * mwTi / ETi) +
(ciNi * mwNi / ENi))

# Lattice Parameters

a = ciFe * aFe + ciAl * aAl + ciCr * aCr
+ ciMo * aMo + ciTi * aTi + ciNi * aNi

if (vec <= MAX_VEC) and ((atomicDif >=
MIN_ATOMICDIFFERENCE) and (atomicDif <= MAX_ATOMICDIFFERENCE)) and ((AH >=
MIN_AH) and (AH <= MAX_AH)) and ((AS >= MIN_AS) and (AS <= MAX_AS)) and (e_a <
MAX_E_A) and (ohm > MIN_OHM):

    contador = contador + 1

# Weight percentage

wpTotal = mwFe * ciFe + mwAl * ciAl
+ mwCr * ciCr + mwMo * ciMo + mwTi * ciTi + mwNi * ciNi

fx = cFe * (mwFe / N_A) + cAl *
(mwAl / N_A) + cCr * (mwCr / N_A) + cTi * (mwTi / N_A) + cMo * (mwMo / N_A) +
cNi * (mwNi / N_A)

wpFe = 100 * (((ciFe / 100) * (mwFe
/ N_A)) / fx)

wpAl = 100 * (((ciAl / 100) * (mwAl
/ N_A)) / fx)

```

/ N_A)) / fx)

/ N_A)) / fx)

/ N_A)) / fx)

/ N_A)) / fx)

wpCr = 100 * (((ciCr / 100) * (mwCr

wpTi = 100 * (((ciTi / 100) * (mwTi

wpMo = 100 * (((ciMo / 100) * (mwMo

wpNi = 100 * (((ciNi / 100) * (mwNi

ws.cell(contador, 1, cFe)

ws.cell(contador, 2, cCr)

ws.cell(contador, 3, cAl)

ws.cell(contador, 4, cMo)

ws.cell(contador, 5, cTi)

ws.cell(contador, 6, cNi)

ws.cell(contador, 7, vec)

ws.cell(contador, 8, atomicDif)

ws.cell(contador, 9, AH)

ws.cell(contador, 10, AS)

ws.cell(contador, 11, AX)

ws.cell(contador, 12, tm)

ws.cell(contador, 13, ohm)

ws.cell(contador, 14, e_a)

ws.cell(contador, 15, a)

ws.cell(contador, 16, d)

ws.cell(contador, 17, HV)

ws.cell(contador, 18, E)

ws.cell(contador, 20, wpFe)

ws.cell(contador, 21, wpCr)

ws.cell(contador, 22, wpAl)

ws.cell(contador, 23, wpMo)

ws.cell(contador, 24, wpTi)

```
ws.cell(contador, 25, wpNi)
```

```
except Exception as ex:  
    print(ex)  
    wb.save(path_file)  
    stop_time = time()  
    print(str(stop_time - start_time))  
wb.save(path_file)  
stop_time = time()  
print("_____Successful Results!_____ in " + str(stop_time -  
start_time))
```

Anexo II

Contenidos publicados y presentados

Esta sección recopila una selección de las contribuciones publicadas durante esta tesis. Los artículos se han ordenado cronológicamente. Esta colección de trabajos reúne algunos de los resultados más relevantes obtenidos en esta investigación. La información contenida en ellos ha sido editada, explicada y ampliada en los Capítulos 4, 5 y 6.

ANEXO II. CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS	201
1.1. PAPERS	206
1.2. CONTRIBUCIONES PUBLICADAS EN CONGRESOS NACIONALES E INTERNACIONALES	240
1.3. CONTRIBUCIONES EN CONGRESOS	276

ANEXO II: CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

- Lista de publicaciones en revistas indexadas en JCR

Nº de contribución	Título
1	<p>AUTORES: E. Prieto, R. Oro, T. Konneger, E. Gordo, C. Gierl-Mayer, S. Sheikh, S. Guo, H. Danninger, S. Milenkovic, P. Alvaredo.</p> <p>TÍTULO: Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi. Powder Metallurgy.</p> <p>REVISTA: Powder Metallurgy. 61(3), 258-265. 2018.</p> <p>ISSN: 0032-5899</p> <p>DOI: 10.1080/00325899.2018.1457862</p>
2	<p>AUTORES: P. Alvaredo; J. Molina-Aldareguía; A. Vaz-Romero; E. Prieto; J. González-Julián; M. A. Monclús</p> <p>TÍTULO: Understanding the Links between the Composition-Processing-Properties in New Formulations of HEAs Sintered by SPS</p> <p>REVISTA: Metals. MDPI. 11-6, pp.888 2021</p> <p>ISSN: 2075-4701</p> <p>DOI: 10.3390/met11060888</p>
3	<p>AUTORES: E. Prieto; A. Vaz-Romero; J. González-Julián; S. Guo; P. Alvaredo</p> <p>TÍTULO: Novel high entropy alloys as binder in cermets: from design to sintering</p> <p>REVISTA: International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Volume 99, September 2021, 105592</p> <p>ISSN: 0263-4368</p> <p>DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105592</p>

- Comunicaciones y Ponencias presentadas en Congresos

Nº de contribución	Título
1	<p><i>E. Prieto, P. Alvaredo, S. Sheik, S. Guo, E. Gordo</i></p> <p>“Searching new matrixes in cermets: High Entropy Alloys”</p> <p>2015 AMPT Advances in Materials & Processing Technologies Conference, Madrid, Spain.</p> <p>(Oral Presentation)</p>
2	<p><i>E. Prieto, P. Alvaredo, E. Gordo</i></p> <p>“Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”</p> <p>I Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2016.</p> <p>(Presentación Oral)</p>

3	<p><u>E. Prieto</u>, S.Guo, E.Gordo, P. Alvaredo “Aleaciones de alta entropía como matriz metálica alternativa en cermets” XIV Congreso Nacional de Materiales, Gijón, Spain. 2016 (Presentación Oral)</p>
4	<p>E. Prieto, S. Sheikh, S. Guo, E. Gordo, <u>P. Alvaredo</u>. “Design and Development of A New High Entropy Alloy by Powder Metallurgy” 1. World PM2016, Hamburg, Germany. 2016. 2. (Oral Presentation)</p>
5	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo “Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica” II Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2017. (Presentación Oral)</p>
6	<p><u>Estela Prieto</u>, Raquel De Oro, Thomas Konegger, Elena Gordo, Christian Gierl-Mayer, Herbert Danninger , Paula Alvaredo “Estudio del comportamiento de sinterización de la aleación TiAlCrFeMoNi” VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real, Spain. 2017. (Presentación Oral)</p>
7	<p>Estela Prieto, Raquel De Oro, Thomas Konegger, Elena Gordo, Christian Gierl-Mayer, Herbert Danninger, Paula Alvaredo “Study of sintering behavior of TiAlCrFeMoNi multiprincipal element alloy” Euro PM2017, Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, Milan, Italy. 2017. (Oral Presentation)</p>
8	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo “Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica” III Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2018. (Presentación Oral)</p>
9	<p>E. Prieto, <u>P. Alvaredo</u> “Sequential mechanical alloying in high entropy alloys” XV Congreso Nacional de Materiales, Salamanca, Spain, 2018 (Presentación oral)</p>
10	<p><u>E. Prieto</u>, P. Alvaredo. “Phase Evolution During Sequential Milling Of Multiprincipal Element Alloys” Euro PM2018, Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, Bilbao, Spain. 2018. (Oral Presentation)</p>

11	<p><u>Estela Prieto</u>, Jesus Gonzalez-Julian, Manja Krüger, Eric Macia and Paula Alvaredo</p> <p>“FeCrAlTiMoNi multicomponent alloys produced by sps from gas atomization”</p> <p>VII Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Madrid, Spain. 2019. (Presentación Oral)</p>
12	<p><u>P. Alvaredo</u>, E. Prieto, J. González-Julián, M. A. Monclús, J. Molina-Aldareguia</p> <p>“Novel high entropy alloys compositions from design to mechanical characterization”</p> <p>Euro PM2021. Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, (Virtual conference), 2021 (Oral Presentation)</p>

1.1. Papers

1.1.1. Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi. Powder Metallurgy

Prieto, Estela, et al. (2018). Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi. *Powder Metallurgy*, 61(3), pp.: 258-265.

<https://doi.org/10.1080/00325899.2018.1457862>

1.1.2. Understanding the Links between the Composition-Processing-Properties in New Formulations of HEAs Sintered by SPS

Alvaredo, P.; Molina-Aldareguía, J.; VAz-Romero, A.; Prieto, E.; González-Julián, J.; Monclús, M. A. (2021). Understanding the Links between the Composition-Processing-Properties in New Formulations of HEAs Sintered by SPS. *Metals*, 11(6), pp.888-2021.

<https://doi.org/10.3390/met11060888>

1.1.3. Novel high entropy alloys as binder in cermets: from design to sintering

Prieto, E.; Vaz-Romero, A.; González-Julián, J.; Guo, S.; Alvaredo, P. (2021). Novel high entropy alloys as binder in cermets: from design to sintering, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, v. 99, 105592

<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105592>

1.2. Contribuciones publicadas en congresos nacionales e internacionales

1.2.1. *World PM2016 – PM Non-Ferrous and Special Materials - Super Alloys. Hamburg, Germany. 2016.*

Design and Development of A New High Entropy Alloy by Powder Metallurgy

E. Prieto¹, S. Sheikh², S. Guo², E. Gordo¹, P. Alvaredo^{1*}.

¹Department of Materials Science and Engineering, IAAB, University Carlos III of Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain [*paula.alvaredo@uc3m.es](mailto:paula.alvaredo@uc3m.es)

²Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, SE-412 96, Göteborg, Sweden

Abstract

In this work a new high entropy alloy composition has been designed with the aim of tailoring the microstructure to achieve the required properties in cutting tools. For this purpose, it has been taken into account the characteristics of each of the elements involved, combined with the calculation of its phase diagram by thermodynamics simulations. The new composition has been developed by casting, and also by powder metallurgy. In most of the works found in the literature the powders are obtained by mechanical alloying, however in this work the powders are also obtained by atomization in order to reduce the contamination and to obtain powder particles with a more homogeneous composition. Finally the samples consolidation has been performed by spark plasma sintering.

1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) are defined as alloys with at least five principal elements, with a concentration of each from 5 to 35 at.%. Namely, there does not exist a principal element as in conventional alloys [1].

These multiprincipal elements composition is expected to result in a complex microstructure, brittle and difficult to process. However, the higher number of constituent elements and their high concentrations increase the configurational entropy and contribute to stabilize solid solutions with simple crystal structures.

HEAs show different behaviour to conventional alloys, which is characterized by four different effects: 1) Thermodynamic effect: The high configurational entropy stabilizes the formation of solid solutions; 2) Structural effect: The severe lattice distortion due to the different size of the elements is responsible for their mechanical properties. 3) Kinetic effect: The severe lattice distortion also leads to the sluggish diffusion. 4) Properties effect: Unexpected properties can be obtained after mixing high number of elements, which could not be achieved from any independent element. [2]

HEAs possess some excellent mechanical and physical properties and its composition can be tailored to achieve the desired properties for each application. HEAs can be used as high temperature

materials which require high hardness and high wear resistance, as well as corrosion resistant materials with high strength, which offer great potential for engineering applications [3].

In this work a new HEA has been designed and developed to be the metallic matrix in a cermet as an alternative to conventional Ni and Co [4], [5]. The final application of these compound materials is the fabrication of cutting tools, so the choice of the composition is performed in order to obtain an alloy with high hardness and high oxidation resistance. Moreover, the characteristics of atomic size and enthalpy of the elements have also been taken into account in the design of the composition with the aim to achieve a simple microstructure. The atomic size polydispersity of the involved elements, δ , is the most critical parameter that distinguishes the formation of solid solution or amorphous phases. Solid solutions are formed when δ is small ($\delta \leq 0.066$). The mixing enthalpy, ΔH_{mix} , is the other decisive factor and a more negative ΔH_{mix} ($\Delta H_{\text{mix}} < -12$ KJ/mol) favours the amorphous phase [6], [7].

Once the composition has been designed its equilibrium phase diagram has been calculated by Thermo-Calc software in order to obtain a first approximation to the phases formed and the HEA's liquidus temperature. Later the alloy has been processed by casting to study the phases formed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and to analyse its melting point by differential thermal analysis (DTA). By this way, it is possible to compare with the previous calculations and to validate them.

Casting is the most used processing method for HEAs, while there are few works in which powder metallurgy (PM) is the processing method used. Roughly, 75 % of the papers published so far on HEAs are produced by casting, and only a small fraction of about 5 % of reports on HEAs so far deal with synthesis of HEAs by mechanical alloying (MA) of elemental blends followed by consolidation [2]. However, the cast product has performance deficiencies: the process is relative complex and the microstructure and performance are difficult to control.

In this work the new HEA has been processed by both casting and by PM. The chosen technique to obtain the powder has been gas atomization which is also a minority technique compared with MA. Atomization is chosen to avoid the contamination by the mechanical alloying itself and to achieve a homogeneous composition in the powder particles. Furthermore, due to its high cooling rate, one of the main advantages of the gas atomization process is that it can lead to many rapid solidification benefits, such as particle microstructure refinement. This refinement is particularly beneficial to highly alloyed materials such as tool steels and nickel-based superalloys, where the alloy microstructure has high influence on the material properties [8], [9].

Finally, the powders have been consolidated by spark plasma sintering (SPS) which is a consolidation technique that can achieve high cooling rates allowing the formation of simple solid solutions and avoiding the formation of undesirable intermetallic compounds. Consolidation by SPS is performed using two different cooling rates, in order to understand the influence of this parameter on the microstructure [10].

2. Materials and experimental procedure

The target alloy used in this work has the nominal composition of $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ (subscripts represent the atomic portion of each element). First of all, a thermodynamic simulation

of the equilibrium phase diagram of the alloy was performed using Thermo-Calc software [4]. Calculations are based on the Gibbs free energy minimization code and mass conversion rule, in combination with the TCFE7 database (Scientific Group Thermodata Europe). The constituent elements were chosen based on the properties of individual elements to use in cutting tools. The alloy was prepared by arc-melting a mixture of the constituent elements with purity better than 99.9% in a Ti-gettered high-purity argon atmosphere. Repeated melting was carried out at least five times to improve the chemical homogeneity of the alloy. The molten alloy was drop-cast into a 10 mm diameter copper mold.

The thermal behaviour of the casting samples was investigated by DTA and thermogravimetric analysis (TG). The microstructure of the casting alloy was characterized using SEM installed with an energy dispersive spectrometer (EDS), operating at 20 kV. XRD and SEM were used for crystallographic and microstructural analysis, respectively. Atomic percentage values described in this paper are the averaged results of chemical compositions of each sample studied in this investigation. The starting powders were blended for 4 hours in a Turbula® multidirectional mixer to ensure complete homogenization. In addition, the alloy was also prepared by gas atomization. First the elemental powders melt into an arc melting furnace (Arc200, Arcast Inc.). Immediately after, the atomization was carried out in a chamber where elemental powders atomized with gas atomization under inert atmosphere of argon with an outlet pressure of 600 ± 25 psi.. The atomized alloy powder was subsequently sintered by DR. SINTER SPS-1050-CE Spark Plasma Sintering System at 1000 °C for 8 min at a pressure of 50 MPa. The samples were heated to 100 °C within 4 min, while from 100 °C to 900 °C and from 900 °C to 1000 °C heating rates of 200 °C/min and 100 °C/min were used, respectively, and cooling rates of 200 °C/min and 50 °C/min were used. Both powder and sintered samples were characterised by SEM and XRD too. Moreover, the amount of oxygen of atomized powder were measured with elemental analyser oxygen (LECO). The density of powder and sintered samples was measured by He pycnometry, while the Vickers hardness of all sintered samples was obtained from 30 kg micro-indentations.

3. Results and discussion

3.1.1. Tailoring the composition

The choice of the composition has been carried out taking into account different factors. First it has been considered the properties required for the final application of the alloy: the fabrication of cutting tool. So, it is necessary to choose the elements in order to achieve high values of hardness and high oxidation resistance. Furthermore, the elements have been chosen for the formation of a body-centered cubic (BCC) solid solution whose liquidus temperature is not excessively high to facilitate the subsequent processing of the alloy.

The chosen elements are Al, Cr, Fe, Mo, Ti and Ni, because they are BCC phase stabilizers and provide the required properties. To adjust the composition of the HEA, the enthalpy of mixing and polydispersity of the atomic size of the elements play key roles, and they were studied in depth in the previous work [6]. Specifically, they have to be less negative than -12KJ/mol and smaller than 0.066, respectively. Taking into account these parameters the composition chosen is $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$.

In *Figure 1* it shows the calculated equilibrium phase diagram of the $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. It is represented by the temperature with respect to the Ni content and the composition of the alloy is represented by a vertical line. In this diagram it is observed that the liquidus temperature of the alloy is 1420 °C and the phase formed below solidus temperature is the BCC solid solution. [11]. Moreover, the solidus temperature is about 1100 °C, so that a liquid phase could be formed at low temperatures.

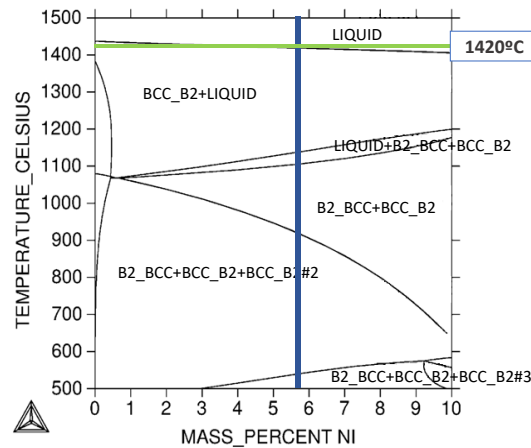


Figure 1. Equilibrium phase diagram of $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ calculated by Thermo-Calc.

3.1.2. HEA processed by casting

The designed composition, $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$, has been processed by casting. The cast sample has been characterized to validate the results obtain by Thermo-Calc.

Figure 2 shows the diffraction pattern of the as-cast alloy, which indicates the presence of an ordered BCC phase, as was predicted by the Thermo-Calc software, with a lattice parameter of 0.28673 nm, and the predominant crystallographic plane is (200).

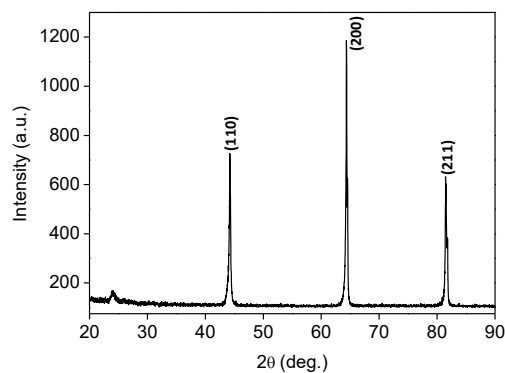


Figure 2. XRD pattern of $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ cast sample.

Figure 3 a) shows the DTA results of as-cast $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ high entropy alloy. The endothermic peak corresponding with the melting point appears at 1450°C, while the liquidus temperature of the calculated phase diagram is 1420 °C. In Figure 3 b), the thermogravimetric analysis does not show a significant mass loss during the heating. This fact can indicate that there is no significant Al lost or sample oxidation in an inert atmosphere (Ar).

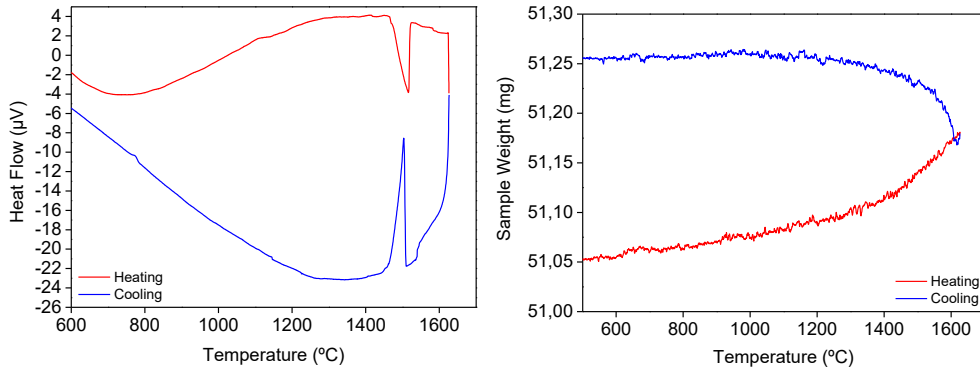


Figure 3. a) Differential Thermal Analysis and b) Thermogravimetric analysis of as-cast $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high entropy alloy.

Figure 4 shows the SEM images of as-cast $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ alloy. It is observed that there are two different phases, with different chemical compositions. In the work of Tong et al. it [12] has been observed that the microstructure of $Al_xCoCrCuFeNi$ alloy is similar to the one obtained in this research. But there is no evidence supporting spinodal decomposition here, are not consistent with BCC diffraction peaks shown in the XRD diffractograms in Figure 3.

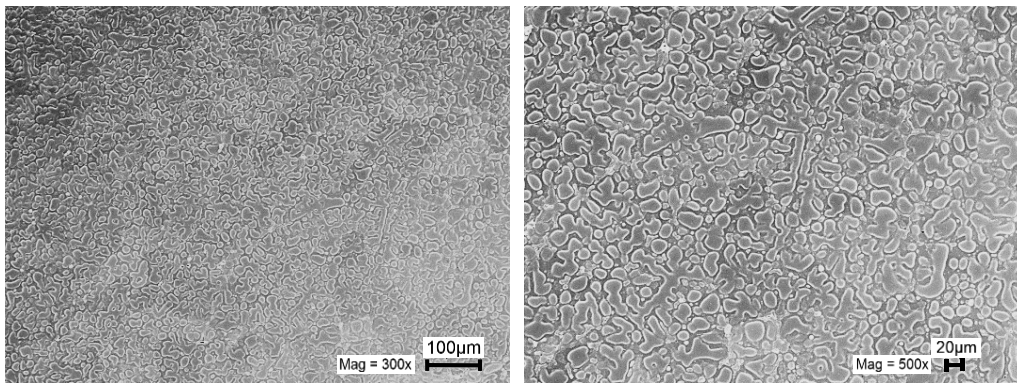


Figure 4. SEM images of as-cast $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high entropy alloy.

Table 1 shows the average of results of EDS analysis performed in different areas of the micrographs shown in Figure 4. The Al, Cr and Fe content is higher than the theoretical one. Ni was significantly lower than the theoretical content.

EDS analysis of $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high-entropy alloy (at. %), theoretical and in the as-cast alloy.

Sample (at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77
As-Cast	21,50	28,23	42,49	3,09	2,07	2,62

4. HEA by PM: Powder atomization

Figure 5 a) shows the spherical morphology of the gas atomized powder particles which have a particle size between 30 and 100 μm . The density of the atomized powder is 7.1896 g/cm^3 .

The XRD analysis of the atomized powders of the $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ alloy is shown in 5 b). It shows the formation of a BCC solid solution-based crystal structure. The formation of simple solid solutions was due to the effect of the high mixing entropy. In this case, the predominant crystallographic plane is (110). Moreover, the XRD analysis did not show any oxide in the atomized powder, revealing effective protection against oxidation was obtained during atomization which is also noticeable by the low oxygen content of the powders, 0.0429 %.

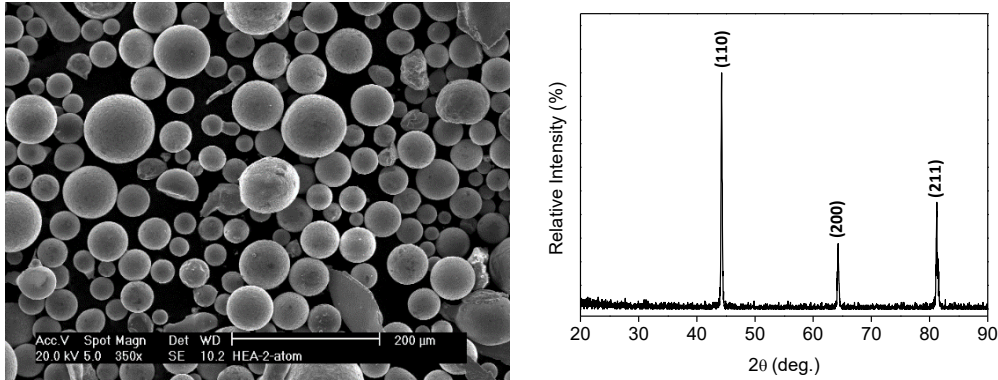


Figure 5. a) SEM images and b) XRD pattern of the atomized powder particles of the alloy $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$.

The average chemical compositions of the atomized alloy shown in Figure 5 a), are listed in Table 2. There are no significant variations between theoretical and atomized percentages of elements of alloy.

EDS analysis of $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ high-entropy alloy (at. %), theoretical and in atomized alloy.

Sample (at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,6 2	2,51	2,71	6,77
Atomized	20.54	27.23	39.6 7	2.63	2.82	7.11

5. Powders consolidation

The atomized $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ HEA powder was consolidated by SPS at 1000 °C with a pressure of 50 MPa in argon atmosphere for 8 min. The sintering technique has been chosen based on the high cooling rate necessary to avoid precipitation of intermetallic phases and formation of undesirable phases.

Fig. 6 illustrates the SEM micrographs of bulk $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ HEA consolidated by SPS at 1000°C. In Fig 6, microstructures for consolidated alloy by two different cooling rates are shown: (a) at 200 °C / min and (b) at 50 °C / min. Apparently, both HEA samples show no-porosity. It can be seen that both form the grained microstructure. In Fig 7 (a) shows that The grains in Fig 6 (a) are smaller than the grains in Fig 6 (b), due to the faster cooling rate in the SPS process.

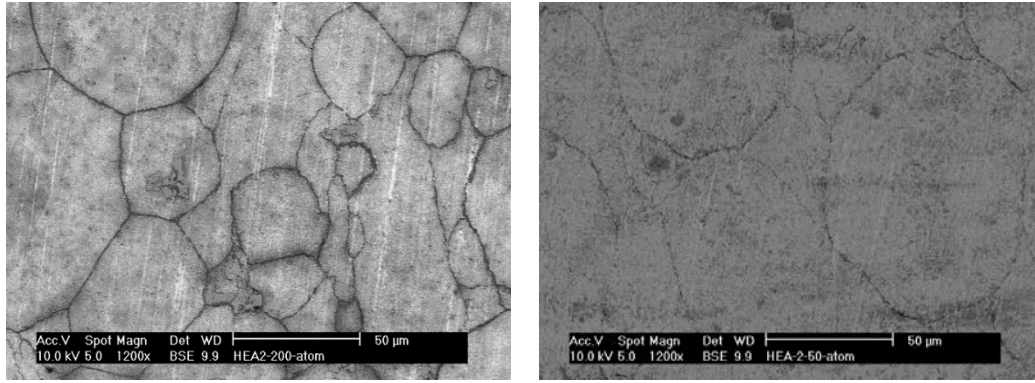


Figure 6. SEM images of $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high entropy alloy after SPS. (a) high cooling temperature, (b) low cooling temperature.

In Table 3 it shows the EDS analysis results of consolidated samples by SPS, as are shown in Figure 7. EDS analysis shows that Al element content is lower than the theoretical content, which is due to the low melting point of Al. Ni is significantly higher than the theoretical content.

EDS analysis results of $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high-entropy alloy (at. %) theoretical and after SPS.

Sample (at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77
SPS-200 °C/min	16.74	27.03	39.17	2.84	2.38	11.85
SPS-50 °C/min	16.44	27.40	42.67	2.62	2.62	8.25

6. Hardness and density

The microhardness values of the consolidated HEA prepared by casting and SPS are shown in Figure 7. It can be observed that all samples have high hardness. It is acknowledged that Al with its larger atomic radius can strengthen HEA by improving the effect of solid solution strengthening. Moreover, the BCC phase often exhibits a higher strength and a lower plasticity than FCC phase [13]. The value of microhardness obtained on the samples consolidated by SPS are higher than the casting alloy. The $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ HEA fabricated by atomized-SPS process displays a BCC structure with fine grains as seen Figure 6. As a consequence, the high value of hardness is accredited to the solid solution strengthening and BCC structured fine grains.

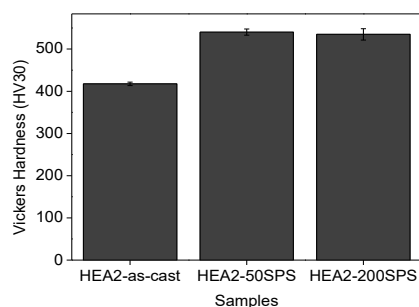


Figure 7. a) Vickers hardness values of $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high entropy alloy processed by casting and by SPS with different cooling rate.

Sample	ρ mix (g/cm ³)
Powder atomized	7,1896
As-cast	6,1821
SPS- 50 °C/min	6,2421
SPS -200°C/min	6,2846

Table 4. Densities values of $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ high entropy alloy processed by casting, by atomization and by SPS with different cooling rate.

The SPS consolidated HEAs have relatively higher densities, as given in Table 4. The $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ alloy sintered by SPS has shown 87% relative density approximately, while the as-cast alloy has 85% relative density, taking the density of atomized powder as reference.

7. Conclusions

In this research, a new approach for the design of metallic matrix in cermets with multiprincipal elements was presented. The $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ HEA (subscripts in atomic portion) was synthesized using a casting method and a powder metallurgy method, and their microstructures were characterized. The effect of high mixing entropy enhances the formation of simple solid-solution phases in the alloys with multiprincipal elements rather than intermetallic compounds and terminal solid solutions, and relaxes the constraints of Hume–Rothery rules. By microstructure characterization and X-ray diffraction analyses, these alloys were found to possess simple BCC structures, and in combination with differential thermal analyses, its simulated phase diagram was validated. After atomization, a BCC phase is formed, with excellent homogeneity in composition and a particle size of 30 to 100 μm . The atomized $Al_{0.75}Cr_1Fe_{1.5}Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ HEA powder was consolidated by SPS at 1000 °C with a pressure of 50 MPa in argon atmosphere for 8 min and studied by two cooling rates. The density and the Vickers hardness of samples processed by powder metallurgy and later sintered by SPS are higher than as-cast sample.

8. Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the financial support from the Spanish Government through the project MAT2012-38650-C02-01 and MAT-2012-34602, the Regional Government of Madrid through the program MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013/MIT-2862.

9. References

- [1] Murty, B.S.; Yeh, Jien-Weo; Raganathan, Srinivasa. *High-entropy alloys*. Butterworth-Heinemann, 2014.
- [2] C. Ng, S. Guo, J. Luan, Q. Wang, J. Lu, S. Shi, and C. T. Liu, "High-Entropy Alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584. pp. 530–537, 2014.
- [3] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. October 2013, pp. 1–93, 2014.

- [4] P. Alvaredo, D. Mari, and E. Gordo, "High temperature transformations in a steel-TiCN cermet," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 41, pp. 115–120, 2013.
- [5] G. Zhu, Y. Liu, and J. Ye, "Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder," *Mater. Lett.*, vol. 113, pp. 80–82, 2013.
- [6] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, "More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase," *Intermetallics*, vol. 41, pp. 96–103, 2013.
- [7] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011.
- [8] J. Ting, M. W. Peretti, and W. B. Eisen, "The effect of wake-closure phenomenon on gas atomization performance," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 326, no. 1, pp. 110–121, 2002.
- [9] I. E. Anderson and R. L. Terpstra, "Progress toward gas atomization processing with increased uniformity and control," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 326, no. 1, pp. 101–109, 2002.
- [10] S. Fang, W. Chen, and Z. Fu, "Microstructure and mechanical properties of twinned Al_{0.5}CrFeNiCo_{0.3}Co_{0.2} high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 973–979, 2014.
- [11] S. Guo, C. Ng, J. Lu, and C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 10, 2011.
- [12] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang, "Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 36, no. 4, pp. 881–893, 2005.
- [13] C. Wang, W. Ji, and Z. Fu, "Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy," *Adv. Powder Technol.*, vol. 25, no. 4, pp. 1334–1338, 2014.

1.2.2. Euro PM2017 –New Materials

Prieto, Estela; De Oro, Raquel; Konegger, Thomas; Gordo, Elena; Gierl-Mayer, Christian; Danninger, Herbert; Alvaredo, Paula (2017). Study of sintering behavior of TiAlCrFeMoNi multiprincipal element alloy, *Euro PM2017, Powder Metallurgy Congress and Exhibition*, European Powder Metallurgy Association, Milan, Italy.

<https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep17-3686338>

1.2.3. VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia. Ciudad Real 2017. 7, 8 y 9 Junio de 2017

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE SINTERIZACION DE LA ALEACIÓN TiAlCrFeMoNi

Estela Prieto (1), Raquel De Oro (2), Thomas Konegger (2), Elena Gordo (1), Christian Gierl-Mayer (2), Herbert Danninger (2), Paula Alvaredo (1)

(1) *Departamento de ciencia e ingeniería de materiales, IAAB, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, España.*

(2) *Institute of Chemical Technologies and Analytics, TU Wien, TUW, Getreidemarkt 9/164-CT, 1060 Vienna, Austria*

e-mail: esprieto@ing.uc3m.es

RESUMEN

Las aleaciones de alta entropía (HEA) están formadas por cuatro o más elementos en similar proporción atómica. La principal peculiaridad de estas aleaciones es que se olvida el concepto "metal base" de la metalurgia convencional, ya que en estas aleaciones no existe un metal principal. Esta característica da lugar a una elevada entropía configuracional que favorece la formación de soluciones sólidas con microestructuras simples. La diferencia de tamaño atómico en los elementos de la aleación produce una distorsión de la red que resulta en un aumento en las propiedades mecánicas. Además, la distorsión de la red está vinculada con la baja cinética de difusión que da lugar a alta estabilidad térmica, inhibición del crecimiento del grano y formación de nano-precipitados. En este trabajo se ha diseñado una nueva composición, TiAlCrFeMoNi. El criterio principal para la selección de los elementos ha sido la formación de una solución sólida simple con una estructura cristalina tipo BCC con altos valores de dureza y resistencia a la oxidación. Posteriormente esta composición se ha procesado por PM. La obtención del polvo se ha realizado por atomización en gas y se ha consolidado mediante spark plasma sintering (SPS) y hot pressing (HP). El objetivo principal es comparar la microestructura y propiedades mediante consolidación por dos rutas diferentes. Para conocer el comportamiento de esta aleación durante la sinterización se realiza un estudio térmico previo. Los resultados obtenidos son prometedores ya que se alcanzan la microestructura y la formación de fase deseadas. Además, gracias a la consolidación mediante dos diferentes técnicas se ha entendido el comportamiento de estas nuevas composiciones durante la sinterización.

STUDY OF THE SINTERIZATION BEHAVIOR OF THE TiAlCrFeMoNi ALLOY

High entropy alloys (HEA) are formed by four or more elements which exist in similar atomic proportion. The main special feature of these alloys is the vanishing of the "base metal" concept, present in conventional metallurgy, since HEA's have no principal metal. This characteristic

results in a high configurational entropy which, in turn, promotes the formation of solid solutions with simple microstructures. Differences in atomic size of the alloy elements produces a network distortion that results in an increase in the mechanical properties. In addition, the network distortion is linked to the low kinetic diffusion resulting in high thermal stability, inhibition of grain growth and formation of nano-precipitates. In this work a new composition has been designed, TiAlCrFeMoNi. The choice of elements has been made based on forming a simple solid solution with a BCC type crystal structure. Afterwards, this composition has been processed by PM. The powder was obtained by gas atomization and has been consolidated by both spark plasma sintering (SPS) and hot pressing (HP). The main objective is to compare the different sintering routes, for which a complete study of the microstructure, phase formation, thermal analysis, density, hardness and chemical analysis of the final sintered parts is performed. The results obtained are promising since the desired microstructure and phase formation are achieved. In addition, thanks to consolidation done by two different techniques, the behavior of these new compositions during sintering has been understood.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de alta entropía (HEA por sus siglas en inglés “High-Entropy Alloy”) son aleaciones que se basan en un sistema multicomponente (5 o más elementos) con composiciones equiatómicas o casi equiatómicas. El alto número de elementos en similar proporción atómica confiere al sistema una alta entropía configuracional que aumenta la solubilidad entre los elementos y estos pueden formar soluciones sólidas, intermetálicos o fases amorfas. [1]–[4] [5]. La formación de una de estas fases vendrá determinada por las propiedades físico-químicas (polidispersidad de tamaño atómico y entalpía de la mezcla) de los elementos que compongan la aleación. Así se puede diseñar la microestructura final de la aleación con la selección de elementos que la forman y el método de procesamiento. La formación de una solución sólida se puede alcanzar, con la adecuada selección de elementos, gracias a la elevada entropía configuracional del sistema que aumenta la solubilidad entre ellos dando lugar a microestructuras simples. La estructura cristalina de estas soluciones sólidas presenta una distorsión de la red responsable de la baja cinéticas de difusión que da lugar a la inhibición del crecimiento de grano y formación de nanoprecipitados. Así las propiedades de estas aleaciones son: alta resistencia, dureza, resistencia a la corrosión y termoestabilidad.

Las principales aplicaciones industriales potenciales son fabricación de herramientas, moldes, troqueles y piezas de alta temperatura, donde se requieren alta resistencia al desgaste y buena resistencia a la oxidación [2], [6]–[9]. Hasta la fecha, el método preferencial de procesamiento de estas aleaciones ha sido la metalurgia convencional, como por ejemplo, la fusión por arco o por inducción [10]. En este tipo de procesamiento se suelen obtener microestructuras dendríticas y además para la homogeneización, es necesario un tratamiento térmico extenso [11]. Además, el mecanizado necesario para la producción de piezas finales es difícil debido a la alta dureza de las aleaciones. Debido a todo esto, la pulvimetalurgia se presenta como una alternativa adecuada. Sin embargo, hasta el momento, en los procesos descritos en la literatura la obtención del polvo se realiza en su mayoría por molienda mecánica y la consolidación posterior mediante sinterización por Spark plasma sintering (SPS) [6], [12], [13].

En este trabajo se procesa la nueva aleación por la ruta pulvimetalúrgica, se utilizará la atomización en gas para obtener un polvo esférico y homogéneo en composición, en lugar de emplear la molienda mecánica tan extendida en las HEAs. Para mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales se requiere una alta densificación de las muestras que se conseguirá consolidando los polvos obtenidos mediante técnicas de consolidación donde se aplica presión y temperatura simultáneamente SPS y Hot pressing (HP). [11], [13]. El principal objetivo de este trabajo es estudiar la influencia del método de consolidación en la microestructura final.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El polvo de la aleación $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ se obtiene por atomización en gas. Durante el proceso de atomización, el material se funde inductivamente y posteriormente se atomiza utilizando como gas argón comprimido con una presión de salida de 600 ± 25 psi. Tras la atomización, el polvo obtenido se caracteriza mediante análisis de oxígeno por LECO, medida de densidad por picnometría He, estudio de morfología y composición mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrómetro dispersivo de energía (EDS) y estudio de la formación de fases por difracción de rayos X (XRD). El comportamiento térmico de la muestra de polvo es estudiado por el Análisis Térmico Diferencial (DTA). Los análisis se realizaron en un crisol de Al_2O_3 bajo atmósfera de Ar (99,999 %) hasta 1500°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Del polvo atomizado resultante, la fracción un tamaño de partícula menor de $45\ \mu\text{m}$ se utilizó posteriormente para sinterizar mediante Spark plasma sintering (SPS). Por otro lado, se usó una fracción de polvo con un tamaño de partícula de entre $400\ \mu\text{m}$ y $200\ \mu\text{m}$ para sinterización por Hot pressing (HP). La consolidación por SPS se realizó a 1000°C durante 8 min a una presión de 50 MPa con $50^\circ\text{C}/\text{min}$ y $200^\circ\text{C}/\text{min}$ como velocidades de enfriamiento. En el caso de la técnica HP el tiempo de mantenimiento es de 1 h, la presión de 35MPa y la temperatura de sinterización de 1000°C . Todas las muestras sinterizadas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectrómetro de dispersión de energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y se midió dureza Vickers.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Diseño de la aleación

La elección de la composición de la aleación de alta entropía (HEA) se ha llevado a cabo teniendo en cuenta las propiedades fisicoquímicas de los metales elegidos y con el objetivo de obtener una solución sólida con una estructura cristalina de BCC con altos valores de dureza y alta resistencia a la oxidación. Además, interesa que la temperatura de fusión no sea excesivamente alta para facilitar el posterior procesamiento de la aleación [1]. Los elementos elegidos son Al, Cr, Fe, Mo, Ti y Ni, porque son estabilizadores de fase BCC y proporcionan las propiedades requeridas. Para ajustar la composición de la HEA, es necesario estudiar en profundidad parámetros como la entalpía de mezcla y polidispersidad del tamaño atómico de los elementos. Específicamente, tienen que ser valores mayores que $-12\text{KJ}/\text{mol}$ y menores que 0,066, respectivamente [5]. Teniendo en cuenta estos parámetros, la composición elegida ha sido $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. En el diagrama de fase de equilibrio de la aleación $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$ calculado mediante Thermocalc, se obtiene que

la temperatura de liquidus es de 1420 °C y la fase formada por debajo de la temperatura de solidus es la solución sólida BCC [14].

3.2. Procesamiento por pulvimetalurgia

La obtención del polvo se realiza por atomización en gas con el fin de lograr una composición homogénea evitando la contaminación propia de la molienda de alta energía y la gran deformación plástica de las partículas de polvo asociada a este método de obtención. Como se muestra en la Figura 1, las partículas de polvo presentan una morfología esférica con una composición homogénea bastante similar a la composición teórica de la aleación. Además, debe destacarse el bajo contenido de oxígeno del polvo atomizado, 0,1438%. En el análisis DRX (Figura 1) del polvo atomizado con gas se confirma la formación de una solución sólida BCC. Además, se realizó la caracterización térmica del polvo atomizado (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) para estudiar su comportamiento durante la sinterización y así elegir las condiciones de sinterización.

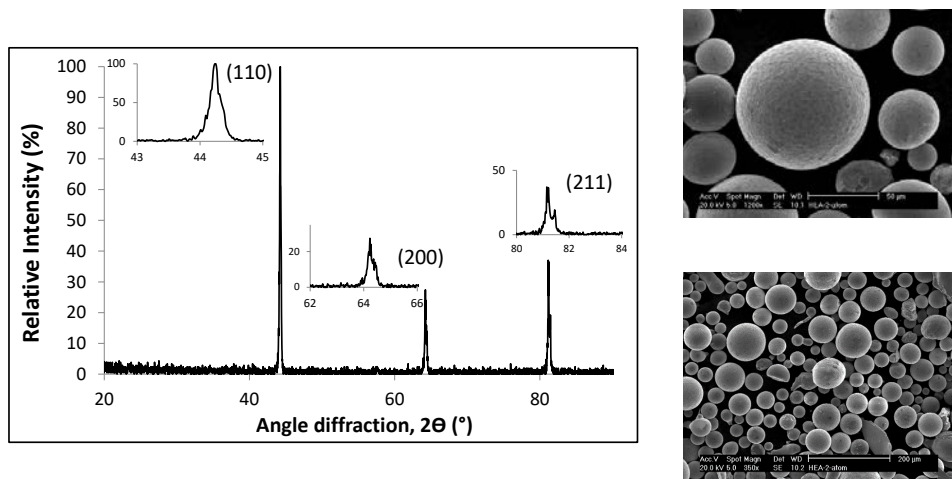


Figura 1. Difractograma DRX de polvo atomizado con gas y morfología de las partículas.

(at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77
Atomized powder	20,54	27,23	39,67	2,63	2,82	7,11

Tabla 1. Composición del polvo atomizado por gas medido por análisis de EDX y composición teórica de la aleación.

En la curva DTA, se observa que el tramo exotérmico de 200 a 1250 ° C está asociado con la liberación de tensiones internas introducidas por la deformación latente y la deformación estructural. A continuación, hay de un pico endotérmico a 1468 ° C que se considera como punto de fusión de la

fase, y que además está en concordancia con la temperatura de liquidus calculada por Thermocalc: 1451°C.

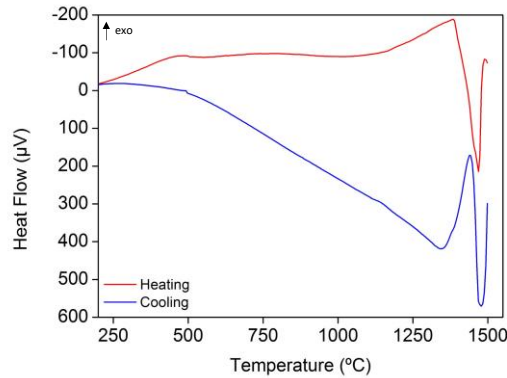


Figura 2. Análisis térmico del polvo atomizado de la HEA.

3.3. Consolidación del polvo

La caracterización de las piezas consolidadas se muestra en las Figura 3 y Figura 4. La velocidad de enfriamiento juega un papel clave en la formación de la fase en estas aleaciones. Debido a esto, la consolidación del polvo se realiza por SPS a dos velocidades de enfriamiento diferentes, 50 °C/min y 200 °C/min con el fin de estudiar si hay alguna diferencia en la microestructura. El análisis DRX (Figura 3) de las muestras de SPS no muestra diferencias en la formación de fases y la única diferencia entre ellas es el tamaño del grano como se puede observar en las microestructuras de la Figura 3. Los valores de dureza obtenidos en las muestras consolidadas por SPS son 540 y 534 HV30, para cada una de las velocidades de enfriamiento diferentes 50 °C/min y 200 °C/min, respectivamente. Estos altos valores de dureza se atribuyen a la estructura cristalina BCC de granos de menor tamaño. La densidad relativa para ambas piezas es de 88%.

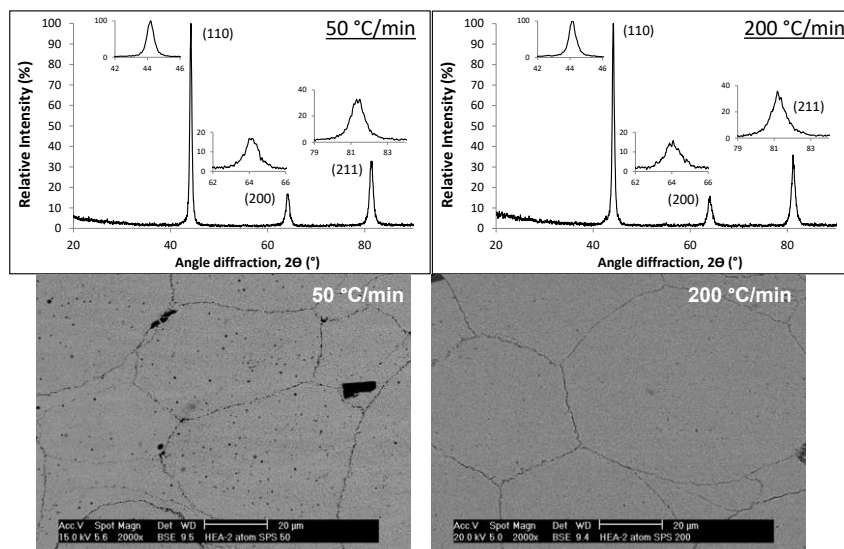


Figura 3. Difractograma DRX y microestructura de las muestras de SPS con velocidades de enfriamiento de 50 °C / min y 200 °C / min.

Tabla 2. Composición de las muestras consolidadas por SPS medido con análisis de EDX y composición teórica de la aleación.

Sample (at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77
SPS-200 °C/min	16.74	27.03	39.17	2.84	2.38	11.85
SPS-50 °C/min	16.44	27.40	42.67	2.62	2.62	8.25

El análisis DRX (Figura 4) de la muestra consolidada por HP muestra la presencia de una solución sólida con estructura cristalina BCC y un intermetálico FeAl. En la microestructura se aprecia la formación de pequeños precipitados distribuidos homogéneamente. La HEA sinterizada por HP muestra un valor de dureza de 479 HV30 a pesar de que tiene una densidad relativa mayor que las piezas de SPS, siendo de 95 %, tomando como referencia la densidad del polvo atomizado.

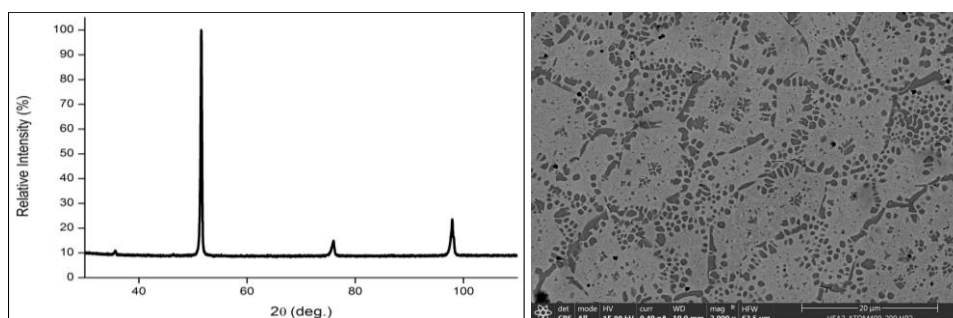


Figura 4. Difractograma DRX y microestructura de la muestra de HP.

Tabla 3. Composición de la muestra consolidada por HP medido con análisis de EDX y composición teórica de la aleación

Sample (at. %)	Al	Cr	Fe	Mo	Ti	Ni
Theoretical	20,31	27,08	40,62	2,51	2,71	6,77
Hot pressing	12,14	28,48	43,03	2,15	3,88	10,33

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha diseñado y consolidado mediante SPS y HP una nueva aleación de alta entropía, $\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. El diseño de la aleación se ha realizado con el objetivo de obtener una microestructura con solución sólida tipo BCC. La consolidación de la aleación se ha realizado mediante dos técnicas diferentes con el objetivo de comparar cómo el método de procesamiento puede influir en la formación de la microestructura en estas aleaciones además de la selección de elementos que la forman. Utilizando la técnica SPS con altas velocidades de calentamiento y enfriamiento se ha obtenido la fase BCC deseada, sin embargo, utilizando una técnica con menores velocidades de calentamiento y enfriamiento se ha obtenido una solución sólida BCC pero se ha favorecido la formación de un intermetálico obteniendo valores inferiores de dureza aunque presenten mayor densidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo desean agradecer el apoyo económico del Gobierno de España a través del proyecto MAT2012-38650-C02-01 y MAT-2012-34602 y de la Comunidad de Madrid a través del programa MULTIMAT-CHALLENGE, ref. S2013 / MIT-2862.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Y. Z. Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, "High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications." p. 524, 2016.
- [2] X. Fu, C. A. Schuh, and E. A. Olivetti, "Materials selection considerations for high entropy alloys," *Scr. Mater.*, 2017.
- [3] S. Guo and C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011.
- [4] Y. Zhang and W. Jie Peng, "Microstructural control and properties optimization of high-entropy alloys," *Procedia Eng.*, vol. 27, no. 2011, pp. 1169–1178, 2012.
- [5] C. Ng, S. Guo, J. Luan, Q. Wang, J. Lu, S. Shi, and C. T. Liu, "High-Entropy Alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 584, pp. 530–537, 2014.
- [6] N. Eißmann, T. Universität, and M. Science, "High-Entropy Alloy CoCrFeMnNi Produced by Powder Metallurgy," pp. 1–18.

- [7] M.-H. Tsai and J.-W. Yeh, "High-Entropy Alloys: A Critical Review," *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 107–123, 2014.
- [8] "High Entropy Alloys A New Era of Exploitation." .
- [9] D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic, and J. Tiley, "Exploration and development of high entropy alloys for structural applications," *Entropy*, vol. 16, no. 1, pp. 494–525, 2014.
- [10] P. D. Jablonski, J. J. Licavoli, M. C. Gao, and J. A. Hawk, "Manufacturing of High Entropy Alloys," *Jom*, vol. 67, no. 10, pp. 2278–2287, 2015.
- [11] S. Varalakshmi, G. Appa Rao, M. Kamaraj, and B. S. Murty, "Hot consolidation and mechanical properties of nanocrystalline equiatomic AlFeTiCrZnCu high entropy alloy after mechanical alloying," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, no. 19, pp. 5158–5163, 2010.
- [12] W. Ji, Z. Fu, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, and F. Zhang, "Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 589, pp. 61–66, 2014.
- [13] S. Fang, W. Chen, and Z. Fu, "Microstructure and mechanical properties of twinned Al_{0.5}CrFeNiCo_{0.3}Co_{0.2} high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Mater. Des.*, vol. 54, pp. 973–979, 2014.
- [14] P. Alvaredo, E. Prieto, S. Huo, E. Gordo, "Design And Development Of A New High Entropy Alloy By PM," 2016, pp. 1–6.

1.2.4. Euro PM2018, Powder Metallurgy Congress and Exhibition, European Powder Metallurgy Association, Bilbao, Spain. 2018

Prieto, E., Alvaredo, P. (2018). Phase Evolution During Sequential Milling of Multiprincipal Element Alloys. *Euro PM2018, Powder Metallurgy Congress and Exhibition*, European Powder Metallurgy Association, Bilbao, Spain

<https://www.epma.com/publications/euro-pm-proceedings/product/ep18-3992049>

1.2.5. VII Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Madrid, Spain. 2019

FeCrAlTiMoNi MULTICOMPONENT ALLOYS PRODUCED BY SPS FROM GAS ATOMIZATION

Estela Prieto^{1,*}, Jesus Gonzalez-Julian², Manja Krüger³, Eric Macia¹ and Paula Alvaredo¹

2. ¹Materials science and engineering and chemical engineering Department, IAAB, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain.

2. ²Forschungszentrum Jülich GmbH (IEK-1), 52425 Jülich, Germany

2. ³Forschungszentrum Jülich GmbH (IEK-2), 52425 Jülich, Germany

* esprieto@ing.uc3m.es

EXTENDED ABSTRACT

Materials development has had a key role during history and it has been the main driving force in the success of many of the recent advances of the last years. Nowadays, the future presents new challenges as the development of sustainable technologies for energy production, health, transport and communications; and to approach them, new materials with specific properties are needed. Searching of materials with specific properties has led to researches to develop complex alloys as high entropy alloys (HEAs).

These multiprincipal element alloys contains at least four metallic elements leaving behind the conventional concept of “based metal” from conventional metallurgy. These alloys show simple microstructures with one solid solution with high phase stability and a slow diffusion kinetic which avoid the grain growth and favors the formation of nanoprecipitates. Their features make them good candidates as high temperature materials.

This work presents two new compositions of HEA which have been designed with the aim to obtain a BCC solid solution. The composition has to be carefully chosen in order to achieve a simple solid solution instead of intermetallic or amorphous phase. There are some theories about the rules of phase formation and most of them state that solid solution is formed when enthalpy of mixing (ΔH_{mix}) is slightly positive or not very negative and when atomic size (δ) is small, and entropy of mixing (ΔS_{mix}) is high. Valence electron concentration (VEC) also has a weak effect on the phase formation, however plays a decisive role in determining the crystalline structure of the solid solution, FCC or BCC, which will determine the final mechanical properties of the alloy [1-4]. In this work the theories found in the bibliography have been taken into account to design the alloy compositions: $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}$ and $\text{Fe}_{1.5}\text{Cr}_1\text{Al}_{0.75}\text{Cr}_1\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{0.25}$. And these have been the parameters used for the design: $0 \leq \delta \leq 13$ (%); $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ (kJ/mol) and $10 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ (J/K·mol) and $\text{VEC} < 6.87$.

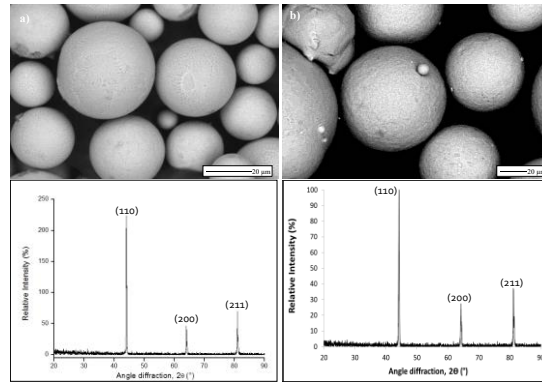


Figure 18. Left: Powder morphology and Phase formed in $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Cr_1Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ (a) and $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Cr_1Mo_{0.1}Ti_{0.1}Ni_{0.25}$ (b) gas atomized powders.

The processing of the alloy has been performed by Powder Metallurgy. Powders have been obtained by Gas Atomization (GA), under Ar atmosphere with an outlet pressure of 600 ± 25 psi, showing spherical morphology, an oxygen content of 0.43 wt. % and a composition quite close to the theoretical values. X-ray diffraction (XRD) spectra and Scanning electron microscope (SEM) micrographs of as-atomized HEA powders are shown in Fig. 1 for quinary and senary compositions which show only one BCC phase and an spherical morphology without the presence of satellites or voids, respectively.

The powder consolidation has been performed by Spark Plasma Sintering. Some processing parameters [5] have been studied in order to understand their influence in the phase formation of the alloy and in the densification of the samples. The characterization of the samples reveals some microstructural changes with the processing parameters:

- Influence of Holding time between 300 s and 1s: The formation of undesired phases and the segregation of elements are avoided with a low holding time.
- Influence of temperature between 1300 °C, 1150 °C and 1050 °C: The optimum sintering temperature for maximum densification has been 1150 °C.
- Influence of heating rate between 100 °C/min and 200 °C/min: Figure 2 shows smaller grain size and higher densification in consolidated samples with a lower heating rate. After being sintered at a high temperature, HEAs also have the single-phase BCC structure with no visible change in the phase composition.

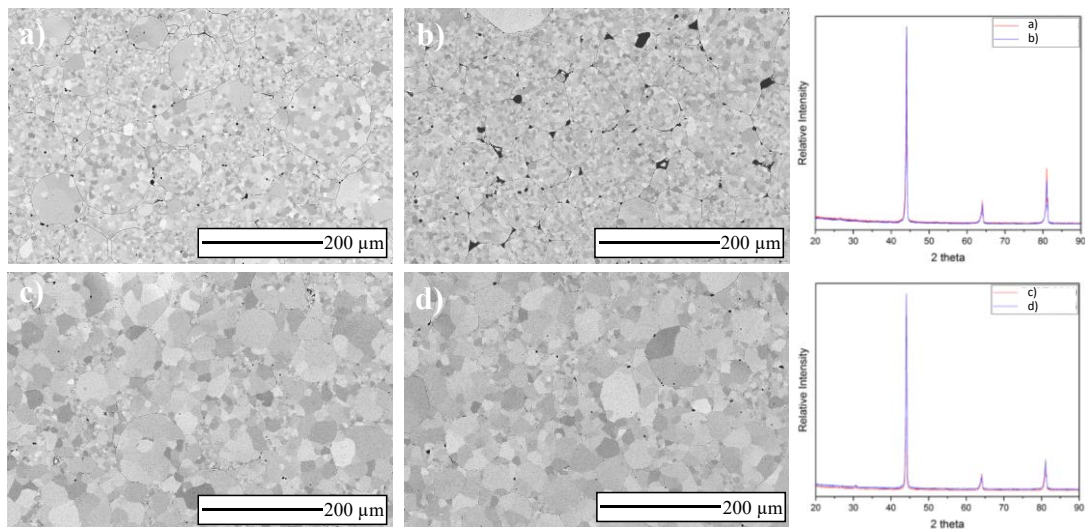


Figure 2. SEM micrographs of $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Cr_1Mo_{0.1}Ti_{0.1}$ sintered at 100°C/min (a) and sintered at 200°C/min (b) and $Fe_{1.5}Cr_1Al_{0.75}Cr_1Mo_{0.1}Ni_{0.25}$ sintered at 100°C/min (c) and sintered at 200°C/min (d). XRD spectra of all SPSeD samples.

Moreover, microstructural study by EBSD shows the chemical homogeneity at microscale and enabled to determine the size of grains. Their microstructural features are the responsible of good results in compression test at high temperatures.

Keywords: High entropy alloy, Gas Atomization, Spark Plasma Sintering, compress test, hardness.

[1] SHENG, G. U. O.; LIU, Chain Tsuan. Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2011, vol. 21, no 6, p. 433-446.

[2] TIAN, Fuyang, et al. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness. *Intermetallics*, 2015, vol. 58, p. 1-6.

[3] JIANG, L., et al. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys. *Materials Science and Technology*, 2016, vol. 32, no 6, p. 588-592.

[4] CALVO-DAHLBORG, M.; BROWN, S. G. R. Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 724, p. 353-364.

[5] Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J., & Herrmann, M. (2014). Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments. *Advanced Engineering Materials*, 16(7), 830-849.

1.3. Contribuciones en congresos

1.3.1. “Searching new matrixes in cermets: High Entropy Alloys”

E. Prieto¹, P. Alvaredo¹, S. Sheik², S. Guo², E. Gordo¹

¹UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA, LEGANÉS, Spain

²Chalmers University of Technology Materials & Manufacturing Technology, Göteborg, Sweden

AMPT. Advances in Materials & Processing Technologies Conference, Madrid, Spain. 2015.

(Oral Presentation)

Abstract:

Nowadays one of the main research lines in the field of TiCN-based cermets is the development of alternative metallic matrixes to conventional ones which have in their composition Ni and/or Co. Usually this type of compound materials present a small amount of carbides of transition elements as WC, Mo₂C, TaC, NbC... to improve the wetting behavior at high temperatures and to increase the final properties of the cermet. The presence of these carbides results in a complex microstructure which difficult their manufacturing.

The main goal of this investigation is the searching of a new metallic matrix which shows good properties with a simple microstructure. One candidate could be the High Entropy Alloys (HEA); these alloys were firstly developed in 2004 and since then the interest on them has been increasing. The main attraction of HEAs is the unique combination of its composition, microstructure and adjustable properties.

These alloys contain five or more elements in equal or near equal atomic percent, these multiprincipal elements composition is expected to result in a complex microstructure, brittle and difficult to process. However the solid solution of many elements tends to be more stable because of their large mixing entropies and leads to simpler microstructures.

In this work the composition of the HEA has been designed taking into account various criteria which has fulfill a metallic matrix of a Ti(C,N) cermet: 1) High hardness and oxidation resistance because the main application of these materials is the manufacture of cutting tools, and 2) Good wetting behavior with Ti(C,N) particles because their processing is by Liquid Phase Sintering. To perform the design of the HEA composition the phase diagram has been calculated and the wetting behavior on Ti(C,N) reinforcement at high temperature has also tested. Once the composition has been chosen, the HEA powder has been atomized in order to characterize the material which will be use as metallic matrix. These analyses have been the first step towards the consolidation of a new alternative to conventional matrices in cermets.

1.3.2. “Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”

E. Prieto¹, P. Alvaredo¹, E. Gordo¹

¹UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA, LEGANÉS, Spain

I Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2016.

(Presentación Oral)

Resumen:

En este trabajo se ha diseñado una composición nueva de aleación de alta entropía (HEA) con el objetivo de adaptar la microestructura para alcanzar las propiedades requeridas en herramientas de corte de alta temperatura. El reto es desarrollar estas aleaciones para su implantación en las industrias de transporte y energía. Estas aplicaciones requieren alta resistencia, altas temperaturas de funcionamiento y baja densidad.

Las HEAs aparecieron por primera vez de mano de Yeh et. al en el año 2004. El atractivo de estas HEA reside en sus excelentes propiedades a alta temperatura, buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión. Las HEAs son aleaciones de múltiples elementos principales. En principio, se puede pensar que la presencia de múltiples elementos forme una microestructura compleja con formación de intermetálicos y fases diversas que fragilicen el material. Sin embargo, estas HEAs forman estructuras simples y estables debido al efecto de la alta entropía. Las HEAs presentan una solución sólida en la que ningún elemento es el soluto, sino que, todos los átomos están formando la solución sólida saturada.

La mayor parte de las HEAs son procesadas por colada y hay muy pocos estudios en los que se emplee la pulvimetalurgia. En la mayoría de los trabajos que se encuentran en la literatura, los polvos se obtienen mediante molienda mecánica, sin embargo, en este, los polvos también se obtendrán mediante atomización con el fin de reducir la contaminación y obtener partículas de polvo con una composición más homogénea. Finalmente, la consolidación de las muestras se realizará por Spark Plasma Sintering y se llevará a cabo la caracterización microestructural y el estudio de sus propiedades.

Dada la sencillez de su microestructura y de la versatilidad que ofrecen en el diseño de la composición para obtener las propiedades deseadas, estas aleaciones pueden ser una buena alternativa a las matrices convencionales en cermets, siendo este uno de los retos de la industria para poder solventar los problemas que plantean las matrices convencionales y la matriz de Fe en estos materiales compuestos.

1.3.3. “Aleaciones de alta entropía como matriz metálica alternativa en cermets”

E. Prieto^{1*}, S.Guo², E.Gordo¹, P. Alvaredo¹

¹ *Departamento Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química, Universidad Carlos III de Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, España*

² *Department of Materials and Manufacturing Technology, Chalmers University of Technology, SE-412 96, Göteborg, Sweden*

XIV Congreso Nacional de Materiales, Gijón, Spain. 2016

(Presentación Oral)

Resumen:

Hoy en día una de las principales líneas de investigación en el campo de los materiales compuestos tipo cermet es el desarrollo de matrices metálicas alternativas a las convencionales, Ni y/o Co debido a su alto precio y toxicidad. Otro de los inconvenientes que presentan estos materiales compuestos es la necesidad de añadir un pequeño porcentaje de carburos de elementos de transición para mejorar su sinterabilidad. De esta manera se mejora la mojabilidad entre la fase metálica líquida y el refuerzo cerámico durante su sinterización, aunque al aumentar el número de componentes dificulta el procesamiento del material compuesto.

El objetivo principal de esta investigación es la búsqueda de una matriz metálica alternativa que muestre buenas propiedades con una microestructura simple y que muestre una buena sinterabilidad a alta temperatura con las partículas de refuerzo. Uno de los candidatos más atractivos podrían ser las Aleaciones de Alta Entropía (HEA). Estas aleaciones presentan cinco o más elementos en porcentaje equiatómico que forman una solución sólida simple y estable debido a la alta entropía de la mezcla. Estas aleaciones se empezaron a desarrollar por primera vez en 2004 y desde entonces su interés ha ido en aumento debido a la combinación de su composición, microestructura y propiedades ajustables.

En este trabajo se ha diseñado cuidadosamente la composición de la HEA teniendo en cuenta diversos criterios: 1) Obtención de propiedades requeridas en herramientas de corte, como alta dureza y resistencia a la oxidación, 2) Buena mojabilidad con las partículas de Ti(C,N), ya que su procesamiento es por Sinterización en Fase Líquida (LPS) y 3) Obtención de una solución sólida simple evitando la precipitación de compuestos intermetálicos.

El trabajo se ha iniciado con la elección de la composición la cual se ha realizado en base a cálculos teóricos los cuales se han validado mediante el cálculo de diagrama de equilibrio de fases utilizando el software Thermocalc. Posteriormente las composiciones seleccionadas han sido procesadas mediante colada y se ha caracterizado microestructural y térmicamente. Finalmente se ha realizado la validación como matriz metálica alternativa de las composiciones estudiadas. Una de las principales características que tiene que cumplir la aleación es una buena mojabilidad sobre las partículas de TiCN a alta temperatura, por ello se ha estudiado el comportamiento de mojado a alta temperatura para las aleaciones seleccionadas sobre sustratos de TiCN.

1.3.4. “Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”

E. Prieto¹, P. Alvaredo¹

¹UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA, LEGANÉS, Spain

II Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2017.

(Presentación Oral)

Resumen:

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) aparecieron por primera vez de mano de Yeh et. al en el año 2004 y desde entonces han sido investigadas por sus numerosas aplicaciones, como por ejemplo herramientas, moldes y revestimientos funcionales. A diferencia de las aleaciones convencionales que tienen como base un elemento principal, las HEA son aleaciones de más de cuatro elementos principales los cuales tiene una concentración entre 5 y 35 at.%. En principio, se puede pensar que la presencia de múltiples elementos forme una microestructura compleja con formación de intermetálicos y fases diversas que fragilicen el material. Sin embargo, las HEAs forman estructuras simples y estables debido al efecto de la alta entropía. Además del efecto de alta entropía, otros efectos que influyen en las propiedades finales de las HEAs son la cinética de difusión lenta y la distorsión de la red. El concepto de aleación multicomponente hace que las HEA presenten combinaciones de propiedades únicas que no se encuentran en aleaciones convencionales, tales como alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia a altas temperaturas y alta resistencia a la corrosión y a la oxidación. El reto es desarrollar estas aleaciones para su implantación en las industrias de transporte y energía. Estas aplicaciones requieren alta resistencia, altas temperaturas de funcionamiento y baja densidad. Dada la sencillez de su microestructura y de la versatilidad que ofrecen en el diseño de la composición para obtener las propiedades deseadas, estas aleaciones pueden ser una buena alternativa a las matrices convencionales en cermets, siendo este uno de los retos de la industria para poder solventar los problemas que plantean las matrices convencionales en estos materiales compuestos. Por esta razón, en este trabajo se han diseñado dos nuevas composiciones de HEA procesadas por pulvimetalurgia (PM) con el objetivo de adaptar la microestructura para alcanzar las propiedades requeridas en herramientas de corte de alta temperatura.

1.3.5. “Desarrollo de Aleaciones de Alta Entropía por vía pulvimetalúrgica”

E. Prieto¹, P. Alvaredo¹

¹UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA, LEGANÉS, Spain

III Jornada Anual de MULTIMAT, Madrid, Spain. 2018.

(Presentación Oral)

Resumen:

En los últimos años, las aleaciones de alta entropía (HEAs) han sido el tema de numerosas investigaciones, ya que estos materiales son candidatos para muchas aplicaciones, como por ejemplo herramientas, moldes y revestimientos funcionales. Las HEAs son aleaciones formadas por un mínimo de 4 elementos en similar porcentaje atómico. La presencia de este alto número de elementos principales de aleación confiere una alta entropía al sistema. Este alto valor de entropía da lugar al desarrollo de materiales avanzados con propiedades únicas, que no pueden lograrse con el concepto aleación convencional basado en un sólo elemento principal. La selección de los elementos y la alta entropía de la mezcla conducen a la formación de una solución sólida con estructuras cristalinas simples, tales como BCC o FCC, evitando la formación de intermetálicos. Además del efecto de alta entropía, otros efectos que influyen en las propiedades finales de las HEA son la cinética de difusión lenta y la distorsión de la red. El concepto de aleación multicomponente hace que las HEA presenten combinaciones de propiedades que no se encuentran en aleaciones convencionales, tales como alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia a altas temperaturas y alta resistencia a la corrosión ya la oxidación. Dada la sencillez de su microestructura y de la versatilidad que ofrecen en el diseño de la composición para obtener las propiedades deseadas, estas aleaciones pueden ser una buena alternativa a las matrices convencionales en cermets, siendo este uno de los retos de la industria para poder solventar los problemas que plantean las matrices convencionales en estos materiales compuestos. En este trabajo se ha diseñado una composición nueva de aleación de alta entropía (HEA) con el objetivo de adaptar la microestructura para alcanzar las propiedades requeridas en herramientas de corte de alta temperatura. El reto es desarrollar estas aleaciones para su implantación en las industrias de transporte y energía. Estas aplicaciones requieren alta resistencia, altas temperaturas de funcionamiento y baja densidad.

1.3.6. "Phase evolution during sequential milling of multiprincipal element alloys"

E. Prieto^{a*}, P. Alvaredo^a

^a*Department of Materials Science and Engineering, IAAB, University Carlos III of Madrid, Avda. Universidad, 30, 28911 Leganés, Madrid, Spain*

Abstract.

High entropy alloys, HEA, are out of the main concept of the conventional metallurgy in which the alloys are formed by a metal base with a small percentage of alloying elements. HEAs have a minimum number of 4 elements in a similar atomic proportion that increases the configurational entropy of the system, favoring the formation of simple solid solutions with simple microstructures. The difference in atomic size on the elements produces a distortion of the crystalline structure resulting in an increase of the mechanical properties. In addition, the distortion of the structure is linked to low diffusion kinetic which results in high stability at high temperature, inhibition of grain growth and formation of precipitates.

The interest for these alloys shows an exponential growth since the year 2004 and they can be classified in several further groups: AlCoCrCuFeNi and its derivatives, CoCrFeMnNi and its derivatives, refractory HEAs (WNbMoTaV) and “other HEAs” (FeCoCuNiSn) that could not be arranged in one of these material groups

This work consists in the design and development of new HEA compositions. The new compositions have been designed with the objective to obtain high hardness with a simple structure; therefore the objective is to design an alloy which forms a solid solution with a BCC crystalline structure.

Solid solutions are formed against intermetallic compounds and amorphous phases taking into account the physicochemical properties of the elements that form the alloy. The atomic size polydispersity of the involved elements, δ , is one of the most critical parameter that distinguishes the formation of solid solution or amorphous phases. Solid solutions are formed when δ is small ($\delta \leq 6\%$). The mixing enthalpy, ΔH_{mix} , is the other decisive factor and a less negative ΔH_{mix} ($\Delta H_{\text{mix}} < -12$ KJ/mol) favors the solid solutions. In addition, the concentration of valence electrons (VEC) must be taken into account, since a low value of VEC will give rise to a crystal structure type BCC.

After the design, the alloy is obtained by high-energy mechanical alloying. In this case, the phase formation depends on the physicochemical properties of the elements as well as on the order of the elements are introduced in the milling. In this work, new compositions have been designed and various strategies of sequential mechanical alloying have been studied in order to determine how the order of introduction of the elements influences the phase transformation during milling.

