



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
ESCUELA DE POSTGRADO**

**ESTUDIO DEL EFECTO DEL BORO EN UN RECUBRIMIENTO DE
ALEACIÓN DE ALTA ENTROPÍA $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ SOBRE LAS
PROPIEDADES MECÁNICAS Y RESISTENCIA AL DESGASTE POR
ABRASIÓN**

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA,
MENCIÓN CIENCIA DE LOS MATERIALES

JOSÉ YESID AGUILAR HURTADO

PROFESOR GUÍA:

RODRIGO HERBERTO PALMA HILLERNS

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

CLAUDIO EDUARDO AGUILAR RAMÍREZ

RODRIGO ANDRÉS ESPINOZA GONZÁLEZ

ALBERTO EDUARDO MONSALVE GONZÁLEZ

AQUILES HORACIO SEPÚLVEDA OSSES

SANTIAGO DE CHILE

2020

**RESUMEN DE LA TESIS PARA OPTAR AL
GRADO EN DOCTOR EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA, MENCIÓN
CIENCIA DE LOS MATERIALES**

POR: José Yesid Aguilar Hurtado

FECHA: 24 de enero de 2020

PROFESOR GUÍA: Rodrigo Palma

Se investigó el efecto del boro sobre la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia al desgaste por abrasión del sistema $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ con $x = 0, 3, 5$ y 10 % atómico, denominadas como Alloy/LCA-B₀, Alloy/LCA-B₃, Alloy/LCA-B₅ y Alloy/LCA-B₁₀, respectivamente, las cuales fueron preparadas mediante fusión por arco (Arc-Melting-Alloy) y revestimiento láser (Laser Cladding-LCA). Los resultados de los revestimientos preparadas por Laser Cladding mostraron que el recubrimiento LCA-B₀ es una aleación de alta entropía que exhibe una morfología dendrítica compuesta principalmente por una fase hcp en solución sólida. Los depósitos LCA-B₃, LCA-B₅ y LCA-B₁₀ formaron una matriz de fases fcc y hcp de solución sólida (D-SS) y una fase eutéctica en las regiones interdendríticas con boruros de tipo M_2B ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) cuyo contenido aumentó con la adición de boro. Las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de estas aleaciones se ven fuertemente afectadas por el contenido de boro. Se encontró que cuando la concentración de boro aumentó de 0 a 5.31 % atómico, la dureza del material incrementó de 291 HV a 445 HV; así, el recubrimiento LCA-B₁₀ presentó la mayor dureza. Igualmente, el depósito LCA-B₁₀ exhibió un aumento del 16% en la resistencia mecánica al ser comparado con el revestimiento LCA-B₀, a expensas de una reducción sustancial en la ductilidad, ello debido a la presencia de boruros embebidos interdendríticamente a nivel microestructural. De manera similar, esta aleación multicomponente mostró un comportamiento mejorado contra el desgaste, como consecuencia del aumento en el contenido de la fase de boruros. Microcorte, microarado y formación de cuña fueron los micromecanismos de desgaste asociados con las pérdidas de material después de la prueba de abrasión. Interesantes similitudes se observaron a nivel microestructural y propiedades mecánicas (solamente dureza) cuando estas aleaciones fueron producidas por Arc-Melting. Sin embargo, la composición química de los recubrimientos presentó una variabilidad mayor en el proceso de Laser Cladding que en el de Arc-Melting, probablemente como consecuencia de una disminución en el tamaño de partícula de los polvos previamente acondicionados por aleamiento mecánico, ocasionando que estos fueran más propensos a absorber mayor energía del láser. Finalmente, en relación con lo establecido en este estudio, la aleación $\text{Fe}_{37.04}\text{Mn}_{41.5}\text{Co}_{7.73}\text{Cr}_{8.35}\text{B}_{5.31}$ (% at.) podría ser considerada como un material con potenciales aplicaciones en ingeniería de superficies.

ABSTRACT

Boron effect on the microstructure, mechanical properties and wear resistance of $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ with $x = 0, 0.02, 0.13$ and 1.1 wt. %, the LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 and LCA-B10 multi-component alloys by Laser Cladding were investigated. LCA-B0 is a high entropy alloy which exhibits a dendritic morphology mainly composed by an hcp phase solid solution. LCA-B3, LCA-B5 and LCA-B10 formed a dual-phase solid solution (D-SS) matrix and an eutectic phase in interdendritic regions with M_2B -type borides ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}$) whose content increased with the addition of B. Mechanical properties and wear resistance of these alloys are strongly affected by the boron content. It was found that when boron concentration increased from 0 wt. % to 1.1 wt. % the microhardness of the material was increased from 291 HV to 445 HV. Therefore, the highest hardness was found to LCA-B10. Likewise, LCA-B10 exhibited an increase of 16% on mechanical strength when is compared to the LCA-B0 coating at the expense of a substantial reduction in ductility owing to the presence of borides phase embedded into interdendritic regions. Similarly, this multi-component alloy shown improved behavior against wear as a consequence of the increase of volume fraction of borides. Micro-cutting, micro-ploughing and wedge formation were the wear micro-mechanisms associated to the material losses after abrasion test. Interesting similarities were observed at the microstructural level and mechanical properties (only microhardness) of the alloys produced by both technologies. However, the chemical composition of the coatings was very sensitive to the Laser Cladding process probably as a result of the particle size of the powders used. Interestingly, similarities were observed at the microstructural level and mechanical properties (only microhardness) of the alloys produced by Arc-Melting and Laser Cladding methods. However, the chemical composition of the coatings was very variable in the Laser Cladding process when is compared to the Arc-Melting, probably as a result of the particle size of the powders used. Finally, non-equiatomic $\text{Fe}_{36.18}\text{Mn}_{42.02}\text{Co}_{8.02}\text{Cr}_{8.28}\text{B}_{5.40}$ (% at.) alloy could be considered as a material for potential surface engineering applications.

*A la memoria de mis abuelos
Líbia Mery Serna y Rubén Darío Aguilar
Q.E.P.D*

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer en primer lugar a Dios por darme la oportunidad de crecer a nivel personal y profesional.

A mis padres Yesid y María Carmenza por su apoyo incondicional durante todo este tiempo, por ser un ejemplo para nosotros y a quienes les debo todo en la vida. A mis hermanitos José Alfredo y David Alberto con quienes he compartido parte de mi existencia. A mi hermosa familia, mis tíos, primos y abuelos por todo el cariño que me han dado.

A Csiro – Chile quien a través del proyecto Innova – 10CEII-9007 concedió la beca de doctorado, a la Universidad de Chile y al programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, Mención Ciencia de los materiales por permitir el desarrollo de este proyecto de investigación.

Al Dr. Rodrigo Palma Hillerns por el acompañamiento en este proyecto de tesis. Al Dr. Alejandro Vargas Uscategui por la asistencia durante todo el trabajo realizado en la investigación. Agradezco inmensamente por la paciencia y tiempo dedicado por ustedes hasta el término del proyecto, por el fortalecimiento en los conocimientos base de la ciencia e ingeniería de los materiales.

A la Dra Eleonora Widzyk-Capehart, por todo su apoyo en los momentos más difíciles del doctorado.

A la Universidad A Coruña de España, al Laboratorio de Aplicaciones Industriales del Laser, “LAIL” dirigido por la Dra. María José Tobar quien permitió realizar la estancia de doctorado y disponer de los recursos para tal fin. Al Dr. José Manuel Amado por compartir toda su experiencia en el uso del Laser Cladding.

A mi dulce compañera de viaje Katerine Paredes Gil por su apoyo desinteresado, por darme siempre el ánimo en los momentos de debilidad y por tu maravillosa compañía. Le doy gracias a Dios por haberme dado la oportunidad de conocerle y compartir los momentos más increíbles de mi vida. Agradezco también a su familia por estar siempre pendientes de mí y por permitirme compartir con ellos.

A mis compañeros del doctorado, Felipe, Carolina, Maibelin y Dario por todos los momentos compartidos durante esta travesía.

Finalmente, un agradecimiento especial a la Dra Fabiola Pineda, al Dr. Claudio García y a Carolina Ancavil por el apoyo brindado en la utilización de espacios y equipos durante el desarrollo de la parte experimental de mi tesis, y a todos los que de alguna u otra forma me brindaron su apoyo y confianza para seguir adelante en el mundo científico y personal.

Tabla de contenido

INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1	2
ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (HEAs)	2
1.1. Definición y parámetros termodinámicos de las HEAs	2
1.2. Propiedades Mecánicas de las HEAs	9
1.2.1. Aleaciones de alta entropía equimolares y no-equimolares derivadas de la aleación de Cantor (CrMnFeCoNi)	14
1.3. Comportamiento al Desgaste de las HEAs	20
1.4. Efecto de elementos intersticiales sobre las propiedades mecánicas de HEAs	32
1.5. Manufactura de las HEAs	38
1.4.1. Proceso de Fusión por Arco (Arc-Melting)	39
1.4.2. Proceso de revestimiento por láser (Laser Cladding)	41
CAPÍTULO 2	50
JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO	50
2.1. Motivación	50
2.2. Justificación de la investigación	51
2.2.1. Objetivo General	52
2.2.2. Objetivos Específicos	52
2.3. Aportes de la tesis	52
CAPÍTULO 3	52
DISEÑO EXPERIMENTAL	52
3.1. Metodología de la Investigación	52
3.2. Preparación de Muestras	53
3.2.1. Fusión por Arco (Arc-Melting)	54
3.2.2. Revestimiento láser (Laser Cladding)	55
3.3. Caracterización de Materiales	60
3.3.1. Composición Química	60
3.3.2. Microscopía Óptica	61
3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	61
3.3.4. Difracción de Rayos X (XRD)	61

TABLA DE CONTENIDO

3.4. Comportamiento Mecánico	64
3.4.1. Ensayo de Microdureza Vickers	64
3.4.2. Ensayo de tensión uniaxial	65
3.4.3. Ensayo de Desgaste Abrasivo	65
CAPÍTULO 4	67
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	67
4.1. Efecto del contenido de boro sobre la microestructura y dureza de la aleación multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x=0, 1.4, 3.2$ y 8.1 % at.) preparada por Arc-Melting	67
4.1.1. Composición química de las muestras preparadas por Arc-Melting	67
4.1.2. Análisis microestructural de las muestras preparadas por Arc-Melting	67
4.1.3. Microdureza de las muestras preparadas por Arc-Melting	78
4.1.4. Predicción termodinámica de la formación de las fases en el sistema multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 1.42, 3.20$ y 8.06 % atómico) obtenidas por Arc-Melting	79
4.1.5. Conclusiones del efecto del boro sobre las aleaciones preparadas por Arc-Melting	81
4.2. Efecto del contenido de Boro sobre la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia al desgaste por abrasión de la aleación multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x=0, 0.10, 0.72$ y 5.31 % atómico) producida por revestimiento laser (Laser Cladding)	82
4.2.1. Caracterización por SEM-EDS de polvos molidos mecánicamente	82
4.2.2. Caracterización de los polvos molidos mecánicamente por XRD	87
4.2.3. Análisis de composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding	90
4.2.4. Análisis microestructural de los recubrimientos producidos por Laser Cladding	93
4.2.5. Propiedades mecánicas de los recubrimientos producidos por Laser Cladding	106
4.2.6. Predicción termodinámica en la formación de fases del sistema multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.72$ y 5.31 % peso) producido por Laser Cladding	113
4.2.7. Comportamiento al desgaste por abrasión de los recubrimientos producidos por Laser Cladding	115

TABLA DE CONTENIDO

4.2.8. Conclusiones del efecto del boro sobre las aleaciones producidas por Laser Cladding	120
5. CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS	122
6. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS	124
7. BIBLIOGRAFÍA	125
Anexo A. Difractogramas de los polvos MA-B3, MA-B5 y MA-B10 mezclados mecánicamente a diferentes tiempos de molienda.....	142
ANEXO B. Valores del ajuste del análisis de refinamiento Rietveld de las aleaciones obtenidas por Arc-Melting y Laser Cladding.....	144
ANEXO C. Desplazamiento de picos de difracción debido al incremento en el contenido de boro en el rango de 40° - 52° 2θ	145
ANEXO D. Desplazamiento de picos de difracción debido al incremento en el contenido de boro en el rango de 70° - 95° 2θ	146
ANEXO E. Microanálisis EDS tomados de los recubrimientos producidos por Laser Cladding.....	147
ANEXO G. Metalografías ópticas de los revestimientos por láser tomadas en varias zonas de la muestra. SD: espaciamiento dendrítico; SID: espaciamiento interdendrítico.....	150
ANEXO H. Superficies de fractura en tensión de los revestimientos producidos por Laser Cladding.....	156

Índice de tablas

Tabla 1.1. δ y ΔH_{mix} (kJ/mol) de las aleaciones multicomponente CrFeCoNiAlCu _{0.25} , VCuFeCoNi, Al _{0.5} CrFeCoNi, Ti ₂ CrCuFeCoNi, AlTiVYZr, ZrTiVCuNiBe, FeMnCoCrNi y Fe ₄ Mn ₅ CoCr, con sus respectivas estructuras cristalinas [11,26].	7
Tabla 3.1. Características de los polvos usados en la investigación.	53
Tabla 3.2. Composición química nominal de las muestras preparadas por la técnica de fusión por arco (% atómico).	54
Tabla 3.3. Composición química nominal del sustrato utilizado (% peso).	55
Tabla 3.4. Composición química de las muestras preparadas después de 30 horas de molienda (% peso). El número en paréntesis indica el cambio relativo en composición comparado con la composición nominal.	56
Tabla 3.5. Condiciones de procesamiento para los diferentes recubrimientos producidos por Laser Cladding.	58
Tabla 4.1. Composición química de las muestras fundidas por arco (% atómico). El número en paréntesis indica el cambio relativo en comparación con la composición nominal de las aleaciones.	67
Tabla 4.2. Espaciamiento dendrítico (D) e interdendrítico (ID) medido en las aleaciones producidas por Arc-Melting.	73
Tabla 4.3. Parámetros de red de las fases identificadas en los materiales producidos por Arc-Melting (valores en nm).	74
Tabla 4.4. Resultados de los datos obtenidos a partir de los difractogramas de las muestras en estado colado.	78
Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos calculados para el sistema de aleación multicomponente Fe _{50-x} Mn ₃₀ Co ₁₀ Cr ₁₀ B _x ($x = 0, 1.42, 3.2$ and 8.06 % atómico).	80
Tabla 4.6. Resumen de los parámetros de red (nm) y % en peso de las fases determinadas por XRD después de 30 horas de molienda.	90
Tabla 4.7. Composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding (% atómico). El número en paréntesis indica el cambio relativo en relación con la composición química nominal.	91

Tabla 4.8. Parámetros de red de las fases identificadas en los recubrimientos producidos por Laser Cladding (valores nm). 96

Tabla 4.9. Resultados de los ensayos de tensión de los revestimientos en función del contenido de boro aplicados sobre acero inoxidable por Laser Cladding. 110

Tabla 4.10. Propiedades mecánicas estimadas de los recubrimientos basados en el sistema $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.10, 0.72$ y 5.31 % atómico) producidos por Laser Cladding. 111

Tabla 4.11. Parámetros termodinámicos a partir de la composición química del sistema multicomponente $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 0.1, 0.72$ y 5.31 % at.) producido por Laser Cladding. 113

Índice de figuras

Figura 1.1. Clasificación de los tipos de aleaciones usadas a nivel mundial en función de su entropía configuracional, adaptada de [6,8]. 3

Figura 1.2. Relación entre los parámetros δ y Ω para sistemas de aleaciones multicomponente. (S) aleaciones que contienen solamente fases en solución sólida; (I) aleaciones que contienen principalmente compuestos intermedios u otras fases ordenadas; (S+I) indica que la aleación formó tanto fases en solución sólida como intermetálicos y (B) vidrios metálicos masivos (BMGs) que contienen fases amorfas, adaptada de [13,25]. 6

Figura 1.3. Relación entre δ y ΔH_{mix} para HEAs y BMGs. S: aleaciones que contienen solamente una fase en solución sólida; S': indica precipitación de una fase en solución sólida ordenada, además de solución sólida; C: indica precipitación de una fase intermedia o fase intermetálica; B: Formación de vidrios metálicos, adaptada de [11]. 7

Figura 1.4. Curva esfuerzo - deformación compresiva de muestras en forma de barras del sistema de aleación AlCoCrFeNiTi_x con un diámetro de 5 mm, adaptada de [35]. 10

Figura 1.5. Curva esfuerzo - deformación compresiva de muestras en forma de barras del sistema de aleación AlCoCrFeNb_xNi ($x = 0, 0.1, 0.25$ y 0.5) con un diámetro de 5 mm, adaptada de [39]. 11

Figura 1.6. Curva de dureza Vickers del sistema AlCoCrFeNb_xNi como una función del contenido de Nb ($x = 0, 0.1, 0.25$ y 0.5), adaptada de [39]. 11

Figura 1.7. Microestructura de la aleación multicomponente AlCrCuNiFeCo en (a) estado colado y (b) forjado en caliente, adaptada de [40]. 12

Figura 1.8. Curvas de esfuerzo - deformación en tensión de las muestras (a) fundidas y (b) forjadas deformadas a diferentes temperaturas con una velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} , adaptada de [40]. 13

Figura 1.9. Gráficas comparando (a) el límite de fatiga y (b) la razón a fatiga de la aleación Al_{0.5}CoCrCuFeNi como una función de la resistencia última en tensión de otros materiales estructurales y BMGs, adaptada de [45]. 14

Figura 1.10. Comportamiento mecánico de la aleación de fases fcc y hcp Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ comparada con varias aleaciones de una fase; a) Curva esfuerzo - deformación y b) respuesta del endurecimiento por deformación, adaptada de [42]. 17

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.11.** Representación esquemática de algunos defectos internos en metales, adaptada de [5]. 18
- Figura 1.12.** Ilustración de defectos de superficie (2D) en metales policristalinos, adaptada de [5]. 19
- Figura 1.13.** Representación esquemática del movimiento de dislocaciones en un metal, adaptado de [5]. 20
- Figura 1.14.** Representación esquemática del desgaste adhesivo, adaptada de [61]. 21
- Figura 1.15.** Ilustración del desgaste químico o corrosivo entre dos superficies en contacto relativo, adaptada de [59]. 22
- Figura 1.16.** Representación esquemática del desgaste por fatiga superficial, adaptada de [62]. 23
- Figura 1.17.** Posibles mecanismos de erosión; a) abrasión a bajos ángulos de impacto, b) fatiga superficial durante baja velocidad a altos ángulos de impacto y c) múltiple deformación plástica o fractura frágil a velocidades medias de impacto, adaptada de [59]. 24
- Figura 1.18.** Representación esquemática del desgaste abrasivo a dos y tres cuerpos, adaptada de [61]. 25
- Figura 1.19.** Ilustración de los micromecanismos de desgaste abrasivo, adaptada de [64]. 26
- Figura 1.20.** Estudio a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) en la que se ilustran los micromecanismos de desgaste abrasivo por deformación plástica, a) microarado, b) y c) formación de cuña, y d) microcorte [65]. 27
- Figura 1.21.** Resistencia al desgaste de la HEA $Al_xCoCrCuFeNi$, fundición de hierro, acero SKD61 (AISI H13) y acero SUJ2 (AISI 52100) a diferentes niveles de carga (puntos enmarcados en círculo 29.4N y aquellos no enmarcados 9.8N), adaptada de [71]. 29
- Figura 1.22.** Variación de la microdureza y resistencia al desgaste con la morfología de la superficie desgastada para diferentes capas de recubrimiento, adaptada de [80]. 31
- Figura 1.23.** Curva esfuerzo – deformación en ingeniería como una función de la temperatura para el sistema FeNiCoCrMn-0.5C, en comparación con la curva de esfuerzo – deformación de la aleación libre de C con un tamaño de grano de 155 μm , adaptada de [89]. 33

- Figura 1.24.** Curvas esfuerzo vs. deformación a temperatura ambiente de una variedad de HEAs equimolares y no-equimolares derivadas de la aleación de Cantor, adaptada de [94]. 34
- Figura 1.25.** Constantes de red de la HEA $AlTiNiMnB_x$ con diferentes contenidos de boro, adaptada de [100]. 35
- Figura 1.26.** Microdureza Vickers de la HEA $AlTiNiMnB_x$ con diferentes contenidos de boro, adaptada de [95]. 35
- Figura 1.27.** Resistencia al desgaste abrasivo en función de la dureza para la aleación $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe-B_x$ con diferentes contenidos de boro ($x=0, 0.2, 0.6$ y 1.0 en relación atómica), adaptada de [97]. 36
- Figura 1.28.** Valores de microdureza y tenacidad de impacto de la HEA $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe$ con diferentes contenidos de boro, adaptada de [97]. 37
- Figura 1.29.** Ilustración de las rutas de fabricación de las aleaciones de alta entropía (HEAs), adaptada de [8]. 39
- Figura 1.30.** Representación esquemática de un horno usado en el proceso de fusión por arco o Arc-Melting, adaptada de [114]. 40
- Figura 1.31.** Diagrama esquemático del proceso de laser cladding, adaptado de [119]. 42
- Figura 1.32.** Proceso de inyección de polvos por Laser Cladding, a) alimentación directa y b) alimentación lateral de polvos, adaptado de [119]. 43
- Figura 1.33.** Representación esquemática del proceso de Laser Cladding con alimentación de alambre/cinta, configuraciones a) de caída de gota y b) clásica, adaptada de [119]. 44
- Figura 1.34.** Sección transversal de un recubrimiento obtenido por Laser Cladding, adaptada de [118]. 45
- Figura 1.35.** Efecto de G y R sobre la morfología de la microestructura obtenida por Laser Cladding, adaptada de [126]. 47
- Figura 1.36.** Representación esquemática de la sección transversal paralela a la dirección del recubrimiento que corta la línea central del cordón depositado mostrando la tasa de solidificación (**R**), la velocidad de barrido (**V**), y el ángulo (**θ**) entre ellos y la tasa de crecimiento de las dendritas, adaptado de [125]. 48
- Figura 3.1.** Muestras producidas mediante la técnica de fusión por arco. 54

Figura 3.2. Microestructura del sustrato utilizado en la investigación. Se usó como reactivo Kalling-2.	55
Figura 3.3. Curvas esfuerzo – deformación del sustrato.	56
Figura 3.4. Morfología superficial de las multicapas obtenidas por Laser Cladding sobre cupones de acero inoxidable de 25 x 25 x 5 mm. (a) LCA-Bo, (b) LCA-B3, (c) LCA-B5 y LCA-B10.	57
Figura 3.5. Muestras típicas producidas por Laser Cladding para ensayos de tensión.	59
Figura 3.6. Muestras típicas producidas por Laser Cladding para ensayos de desgaste por abrasión.	59
Figura 3.7. Representación esquemática de la sección transversal de las muestras donde se tomaron las microdureza.	64
Figura 3.8. Estación experimental XTMS.	65
3.9. Esquema del dispositivo usado en el ensayo de desgaste por abrasión ASTM G65.	66
Figura 4.1. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación libre de boro (Alloy-Bo) junto con su respectivo análisis por EDS.	68
Figura 4.2. Mapeo Elemental EDS de la aleación Alloy-Bo.	69
Figura 4.3. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B3 junto con su respectivo análisis por EDS.	70
Figura 4.4. Mapeo Elemental para el Fe, Mn, Co, Cr y B de la aleación Alloy-B3.	71
Figura 4.5. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B5 junto con su respectivo análisis por EDS.	72
Figura 4.6. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B10 junto con su respectivo análisis por EDS.	72
Figura 4.7. Difractogramas obtenidos del sistema multicomponente $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ con diferentes contenidos de boro. a) Alloy-Bo, b) Alloy.B3, c) Alloy-B5 y d) Alloy-B10.	74

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 4.8.** Composición de las fases medidas a partir de los difractogramas obtenidos de las aleaciones con diferentes contenidos de boro. 76
- Figura 4.9.** Micro-deformaciones uniformes calculadas a partir de los difractogramas obtenidos de las aleaciones con adiciones de boro usando el método de Williamson – Hall. 77
- Figura 4.10.** Corrimiento de las reflexiones XRD debido al aumento en el contenido de boro. 77
- Figura 4.11.** Microdureza Vickers de la aleación multicomponente $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ con diferentes adiciones de boro. 79
- Figura 4.12.** Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-Bo preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30; (b, d y f) imágenes a altos aumentos. 83
- Figura 4.13.** Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B3 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30; (b, d y f) imágenes a altos aumentos. 84
- Figura 4.14.** Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B5 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30 hrs; (b, d y f) imágenes a altos aumentos. 85
- Figura 4.15.** Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B10 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30 hrs; (b, d y f) imágenes a altos aumentos. 86
- Figura 4.16.** Distribución del tamaño de partícula para los polvos del sistema $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ mezclados mecánicamente por 30 horas. 87
- Figura 4.17.** Difractogramas de los polvos MA-Bo mezclados mecánicamente a diferentes tiempos de molienda. 89
- Figura 4.18.** Mapeo Elemental por EDS de los polvos Fe, Mn, Co y Cr de los polvos MA-Bo mezclados mecánicamente por 30 hrs. 89
- Figura 4.19.** Mapeo Elemental por EDS de los polvos Fe, Mn, Co y Cr de los polvos MA-B10 mezclados mecánicamente por 30 hrs. 90
- Figura 4.20.** Difractogramas de las aleaciones multicomponente con diferentes contenidos de boro producidos por Laser Cladding. 96
- Figura 4.21.** Composición relativa de las fases presentes en los recubrimientos con diferentes contenidos de boro cuantificadas por refinamiento Rietveld. 98

- Figura 4.22.** Microdeformaciones uniformes calculadas a partir de los difractogramas obtenidos de los recubrimientos producidos por Laser Cladding con diferentes contenidos de boro, usando el método de Williamson-Hall. 99
- Figura 4.23.** Vista general de la intercara sustrato/recubrimientos de las aleaciones multicomponente producidas por Laser Cladding. a) LCA-Bo; b) LCA-B3; c) LCA-B5 and d) LCA-B10. 101
- Figura 4.24.** Grietas longitudinales observadas en los bordes dendríticos del recubrimiento LCA-B3. 101
- Figura 4.25.** Micrografías SEM de a) LCA-Bo, b) LCA-B3, c) LCA-B5 y d) LCA-B10. 103
- Figura 4.26.** Mapeo elemental por EDS de las aleaciones producidas por Laser Cladding a) LCA-Bo, b) LCA-B3, c) LCA-B5 y d) LCA-B10. 104
- Figura 4.27.** Análisis de composición química por SEM-EDS del revestimiento LCA-Bo fabricado por Laser Cladding. 105
- Figura 4.28.** Valores de microdureza de los revestimientos desde la superficie al sustrato. 108
- Figura 4.29.** Curvas esfuerzo – deformación en ingeniería de los recubrimientos de aleación multicomponente aplicados sobre acero inoxidable. 110
- Figura 4.30.** Superficie de fractura del sustrato usado en la fabricación de los revestimientos por láser. 112
- Figura 4.31.** Morfología de la superficie de fractura en tensión por SEM del depósito LCA-Bo producido por Laser Cladding. 112
- Figura 4.32.** Efecto del Ni sobre los parámetros ΔH_{max} y ϕ (Φ) en las aleaciones producidas por Laser Cladding. 115
- Figura 4.33.** Tasa de desgaste como una función de la distancia de deslizamiento. 117
- Figura 4.34.** Tasa de desgaste promedio de las muestras ensayadas bayo la norma ASTM-G65. 117
- Figura 4.35.** Superficie desgastada del sustrato. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a bajo aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento. 118

Figura 4.36. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B0. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a alto aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento. 119

Figura 4.37. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B3. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a alto aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento. 119

Figura 4.38. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B5. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a alto aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento. 119

Figura 4.39. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B10. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a alto aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento. 120

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones multicomponentes o de alta entropía son considerados hoy en día como una nueva clase de materiales con atractivas características debido a la estrecha relación entre microestructura, propiedades y desempeño. Un amplio rango de propiedades físicas, químicas y funcionales han sido estudiadas en la búsqueda de materiales con excepcionales propiedades para aplicaciones a nivel de ingeniería estructural o de superficies.

De esta manera, la aleación de alta entropía basada en Fe, Mn, Co y Cr ha mostrado una excelente combinación de resistencia mecánica y ductilidad como resultado de múltiples mecanismos de endurecimiento. La adición de elementos intersticiales tales como carbono a esta aleación, generó un material con excepcionales propiedades mecánicas. Por consiguiente, las aleaciones de alta entropía con adiciones de boro podrían brindar una solución en aplicaciones industriales donde el deterioro de equipos o partes de maquinaria es debido a los fenómenos de desgaste. Es importante resaltar que los problemas asociados con la deformación plástica severa, formación y propagación de grietas, típicos en desgaste de materiales a nivel superficial, podrían ser controlados teniendo una fase dura de boruros embebidos en una matriz más resistente y tenaz. Así, la idea de adicionar boro a la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ tendrá un efecto beneficioso sobre la resistencia al desgaste abrasivo de este material el cual ha motivado la realización de este proyecto.

Actualmente, el proceso de revestimiento por láser (Laser Cladding) es uno de los métodos más importantes usados en el campo de la ingeniería de superficies. La alta densidad de energía, versatilidad y selectividad proporcionada por esta tecnología permite producir recubrimientos de alta calidad y desempeño. Por ende, el revestimiento por láser es un método atractivo en la fabricación de aleaciones multicomponentes con una composición de fases deseada, abriendo un nuevo horizonte en el diseño y fabricación de recubrimientos conteniendo boro.

Este proyecto de tesis se encuentra dividido en dos partes. En la primera parte del trabajo, se investigó y discutió el efecto del boro sobre la microestructura y microdureza de la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 3, 5$ y 10% -at.) preparada mediante fusión por arco (Arc-Melting), como punto de partida en la obtención de este material por uno de los métodos más usados en la fabricación de aleaciones de alta entropía y, además por ser una técnica más versátil.

En la segunda parte de la tesis doctoral, se estudió a través de varios experimentos y técnicas de caracterización el efecto del boro sobre la microestructura, las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, ductilidad y dureza) y resistencia al desgaste por abrasión de recubrimientos basados en la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 3, 5$ y 10% -at.) preparada por revestimiento laser (Laser Cladding).

CAPÍTULO 1

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (HEAs)

Las investigaciones y el concepto de aleaciones de alta entropía (HEAs, por su sigla en inglés) se iniciaron en 1981 con los estudios realizados por el científico Brian Cantor en la aleación FeMnNiCoCr. En esta, él observó que la relación equimolar de los 5 elementos originó un material con microestructura fcc simple en solución sólida [1]. Sin embargo, no fue hasta el año 2004 que las HEA tuvieron su impacto en la ciencia e ingeniería de nuevos materiales con las investigaciones realizadas por Yeh et al. [2] en donde la alta resistencia a la oxidación y resistencia al desgaste de los sistemas AlSiTiCrFeCoNiMo_{0.5} y AlSiTiCrFeNiMo_{0.5}, producidos por rociado térmico (thermal spray), permitió establecer que este tipo de aleaciones presentarían propiedades excepcionales, por ejemplo, alta dureza y resistencia mecánica. En este contexto, el alto desempeño que han mostrado estas nuevas aleaciones generan nuevas expectativas en el reemplazo de materiales convencionales debido principalmente al efecto que tiene el aumento de la entropía configuracional sobre la estabilidad termodinámica de las fases y la reducción de la difusión atómica en la estructura de solución sólida, lo que supone muchos atributos tales como alta resistencia mecánica, resistencia a la fatiga, al desgaste, excelente ductilidad, buenas propiedades a altas y bajas temperaturas, entre otras propiedades interesantes [3–5].

1.1. Definición y parámetros termodinámicos de las HEAs

A diferencia de las aleaciones convencionales en las cuales las propiedades del material dependen predominantemente del elemento en mayor proporción, las propiedades de las aleaciones de alta entropía dependen de las características fisicoquímicas de todos los elementos que la componen. Esto fue definido por Yeh et al. [6], quien estableció que un gran número de HEAs podrían ser formadas a partir de no menos de cinco elementos en relaciones equimolares o cercanamente equimolares, con concentraciones entre el 5% y 35% atómico. De acuerdo con el número mínimo de elementos bajo el cual se consideran estos materiales, si por ejemplo fueran tomados trece elementos arbitrarios de la tabla periódica, un total de 7099 sistemas o combinaciones de aleaciones podrían ser obtenidos entre cinco y trece elementos.

En este contexto, las características excepcionales de las HEAs se concentran en la capacidad para formar estructuras en solución sólida debido a un efecto de alta entropía. Entonces, la entropía de los elementos que componen este tipo de materiales estabilizará una microestructura en una fase en solución sólida densamente empaquetadas (fcc, bcc o hcp), o estructuras de fases dual de dos de estas fases en solución sólida. Adicionalmente, las aleaciones de alta entropía pueden también poseer microestructuras de compuestos intermedios de naturaleza frágil

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

que de acuerdo con sus características podrían ser beneficiosas para el sistema de aleación [7].

En este sentido, la entropía configuracional (desde el punto de la termodinámica estadística) de un sistema viene dada por la ecuación de Boltzmann, en la cual se establece:

$$\Delta S_{Config.} = k_B \ln \omega \quad \text{Ecuación (1)}$$

donde, k_B es la constante de Boltzmann, n es el número de moles y ω es el número de maneras en la cual la energía puede ser mezclada o compartida entre partículas. Por otro lado, para un sistema de n componentes mezclados en solución sólida, en el cual el i -ésimo elemento tiene una fracción molar X_i , la entropía configuracional ideal por mol viene dada por la ecuación

$$\Delta S_{Config.} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad \text{Ecuación (2)}$$

donde R es la constante universal de los gases y X_i es la fracción molar del i -ésimo elemento contenido en el sistema de aleación [8].

Se entiende entonces por efecto de alta entropía la tendencia del material a formar el estado de mezcla más estable debido principalmente a las múltiples energías de enlace entre átomos distintos dentro de la aleación [9,10]. Esto indica que la entropía aumentará cuando el número de elementos incremente y este puede variar en función de la concentración de los elementos que constituyen el sistema.

De acuerdo con lo anterior, estas aleaciones pueden ser clasificadas en tres categorías: (i) aleaciones de baja entropía (LEAs) donde son destacadas las aleaciones convencionales con uno o dos elementos principales, (ii) las aleaciones de mediana entropía (MEAs) donde la entropía configuracional varía entre $1R$ y $1.5R$ (R es la constante de los gases) y, por último, aleaciones que contienen una entropía configuracional superior a $1.5R$ denominadas HEAs. La figura 1.1 muestra la clasificación general de las aleaciones basadas en la entropía configuracional.

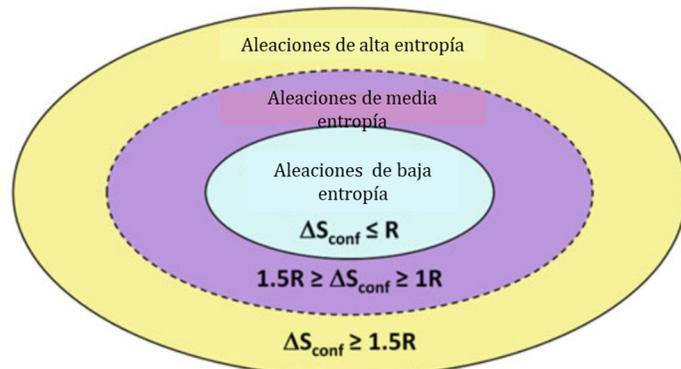


Figura 1.1. Clasificación de los tipos de aleaciones usadas a nivel mundial en función de su entropía configuracional, adaptada de [6,8].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Adicionalmente, las características y propiedades especiales encontradas en este tipo de materiales son fuertemente influenciadas por cuatro factores: (i) el efecto de la alta entropía, (ii) la cinética de los mecanismos de difusión que contribuyen a las transformaciones de fase, (iii) el efecto de la alta distorsión en la red cristalina, y (iv) un conjunto de efectos que se relaciona con las interacciones entre átomos vecinos.

El primer efecto se relaciona con la capacidad que tienen las HEA de formar una fase de solución sólida en función de la segunda ley de la termodinámica, donde un aumento en la entropía del sistema disminuirá la energía libre favoreciendo la formación de esta fase, básicamente, por la competencia de estados entre las fases elementales, compuestos intermetálicos y las fases de solución sólida. Sin embargo, para poder predecir de una mejor manera el tipo de fase en la aleación se incluyen el efecto de la diferencia de radio atómico, la entalpía y entropía de mezcla de la HEA [11–14].

Con relación al segundo efecto, dado que las transformaciones de fase requieren de la difusión de diferentes átomos mediante el mecanismo de vacancias, una difusión lenta estará asociada a una baja energía potencial de red que impedirá el transporte de átomos en la matriz. Entonces, posibles fluctuaciones en energía potencial pueden existir a medida que se desplaza un átomo de un punto a otro punto vecino [15]. Este fenómeno de difusión lenta es de gran importancia debido a que se puede producir precipitados finos, incrementar la temperatura de recristalización, impedir el crecimiento de grano, aumentar la resistencia al creep, entre otros [16–18]. Por otra parte, la distorsión de la red cristalina, debido al efecto de matriz multicomponente, genera una severa distorsión de la red cristalina en comparación a las aleaciones convencionales lo que afecta las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de la HEA debido a la falta de simetría en los enlaces [15,19].

En esta dirección, para predecir de una mejor manera el tipo de fase presente en una aleación, se consideran diversas definiciones termodinámicas como, la entalpía y entropía de mezcla de la HEA, y parámetros empíricos como, la diferencia de radio atómico, la concentración de electrones de valencia, entre otros. [11–14]

Específicamente, se tiene que las transformaciones de fase son controladas termodinámicamente por el cambio en energía libre de Gibbs de mezcla (ΔG_{mix}), que relaciona la entalpía (ΔH_{mix}) y la entropía (ΔS_{mix}) de mezcla del sistema como se muestra en la ecuación (2):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad \text{Ecuación (3)}$$

En ésta, un aumento en la entropía, ΔS_{mix} , en conjunto con la entalpía ΔH_{mix} , reducirá la energía libre de Gibbs de la fase en solución sólida y determinará la selección de fase de la HEA [20]. Dicha entalpía de mezcla es definida como [13]:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4 \Delta H_{AB}^{mix} X_i X_j \quad \text{Ecuación (4)}$$

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

donde ΔH_{AB}^{mix} es la entalpía de mezcla para un sistema binario equimolar **AB** en el estado líquido o aleatorio, mientras que x_i y x_j representan la concentración molar del *i*-ésimo y *j*-ésimo átomo presente en el material. La energía de interacción de los enlaces binarios AB son calculados de acuerdo con el modelo de Mediema [21]. Este modelo sugiere que en la energía de interacción ΔH_{AB}^{mix} contribuyen los enlaces de átomos desapareados, la cual representan la mitad del total de los enlaces disponibles [15].

Adicionalmente, el parámetro omega, Ω , permite calcular la relación entre la entropía y entalpía de mezcla, y se relaciona con la estabilidad de la solución sólida de la aleación de alta entropía. Este es definido como [7,13]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \quad \text{Ecuación (5)}$$

donde $(T_m)_i$ es la temperatura de fusión del *i*-ésimo elemento y x_i es la concentración molar del *i*-ésimo elemento en la aleación.

Por otra parte, los parámetros empíricos importantes en la formación de fase de estas aleaciones se relacionan con la diferencia de tamaño atómico de los elementos que la componen. De acuerdo con la regla de Hume-Rothery se tienen dos factores que son importantes en la formación de fases de la HEA. El primero de ellos está relacionado con que la diferencia de radios atómicos no debe superar el 15%, y el segundo factor igualmente importante tiene que ver con compatibilidad química entre componentes (electronegatividad) que contribuyen en la formación de otras fases debido a la afinidad electrónica de los elementos, donde una gran diferencia en la electronegatividad aumentará la probabilidad de formación compuestos complejos en vez de soluciones sólidas [11].

Entonces, la diferencia de radio atómico se define como [22]:

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i (1 - r_i/r)^2} * 100 \quad \text{Ecuación (6)}$$
$$r = \sum_i^n c_i r_i$$

donde c_i es la concentración, r_i es el radio atómico del *i*-ésimo elemento y r es el radio atómico promedio ponderado del sistema. Las predicciones realizadas por Yang et al. [13], indican que un valor de este parámetro inferior o igual a 6.6 sugiere la formación de una fase en solución sólida completamente desordenada [13,23].

En este contexto, se ha determinado que sí $\Omega \geq 1,1$ y $\delta \leq 6.6\%$ la formación de fases en solución sólida de las HEA está ocurriendo [13,24]. La figura 1.2 muestra los rangos en los que la solución sólida es factible de acuerdo con los valores de Ω y δ , cuya zona está marcada con la letra S [13]. No obstante, es importante mencionar que Ω [13], no considera la entalpía de formación de las fases en solución sólida ni la entalpía de las fases intermetálicas indicando que podrían presentarse algunos

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

errores en la medición de tales contribuciones usando este método [7]. En esta dirección, es importante resaltar que tanto la ΔH_{mix} y el término $T\Delta S_{mix}$ no compiten en la formación de las fases presentes en la HEA, sino que más bien trabajan en conjunto para reducir la energía libre de Gibbs de la fase en solución sólida [20].

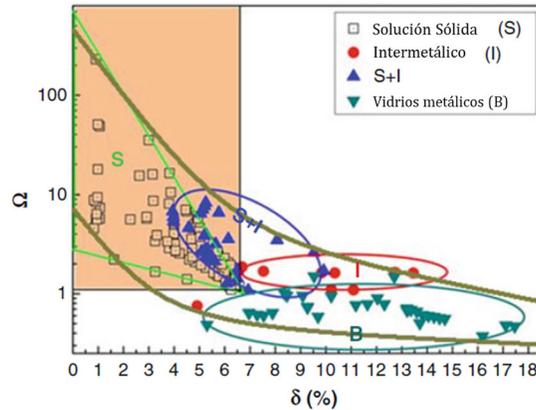


Figura 1.2. Relación entre los parámetros δ y Ω para sistemas de aleaciones multicomponente. (S) aleaciones que contienen solamente fases en solución sólida; (I) aleaciones que contienen principalmente compuestos intermedios u otras fases ordenadas; (S+I) indica que la aleación formó tanto fases en solución sólida como intermetálicos y (B) vidrios metálicos masivos (BMGs) que contienen fases amorfas, adaptada de [13,25].

Adicionalmente, la figura 1.3 muestra la entalpía de mezcla en función de la diferencia de radios atómicos de varios tipos de fases reportados en la literatura [11]. De la figura 1.3 se pueden apreciar algunas zonas marcadas que indican los diferentes tipos de fases que se pueden formar en HEAs en comparación con los vidrios metálicos. La zona marcada con la letra S indica que solamente se formarían fases en solución sólida desordenadas, como la diferencia de radios atómicos es baja, los átomos de cada elemento serán fácilmente sustituidos unos por otros y tendrán la misma probabilidad de ocupar los sitios de la red cristalina para formar fases en solución sólida.

Por el contrario, la letra S' muestra las zonas donde se formarían principalmente fases soluciones sólidas desordenadas, pero algunas aleaciones de alta entropía precipitarían fases en solución sólida ordenadas. En este caso, se observa un incremento en δ y ΔH_{mix} se vuelve relativamente más negativo para provocar la precipitación de estas fases ordenadas. Aunque los vidrios metálicos masivos (Bulk Metallic Glasses, por su sigla en inglés), se forman en un amplio rango de valores de δ , estos se forman en las zonas marcadas con las letras B1 (basados en Zr) y los B2 (basados en Mg y Cu); generalmente se forman a altos valores de δ y entalpías de mezcla mucho más bajas. En la zona C existen las fases intermedias que dependerán de la competencia entre la ΔH_{mix} y ΔS_{mix} .

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

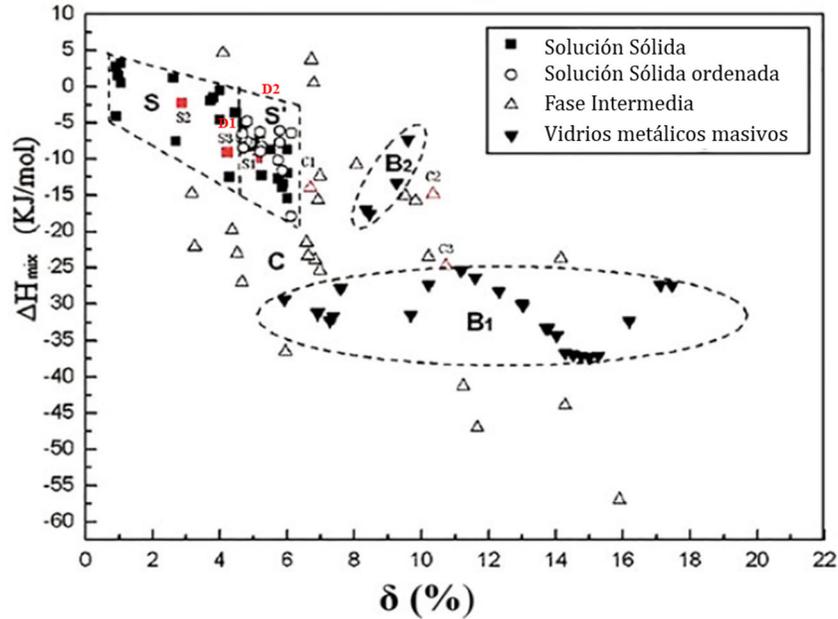


Figura 1.3. Relación entre δ y ΔH_{mix} para HEAs y BMGs. S: aleaciones que contienen solamente una fase en solución sólida; S': indica precipitación de una fase en solución sólida ordenada, además de solución sólida; C: indica precipitación de una fase intermedia o fase intermetálica; B: Formación de vidrios metálicos, adaptada de [11].

La tabla 1.1 muestra un resumen de HEAs diseñadas con sus respectivos valores de diferencia de radio atómico (δ) y entalpia de mezcla (ΔH_{mix}) que se relacionan con la figura 1.3, cuyos resultados se ajustan a las reglas de formación de solución sólida para sistemas de aleaciones multi componentes [11]. De acuerdo con esta tabla, las aleaciones CrFeCoNiAlCu_{0.25} (S1), VCuFeCoNi (S2), Al_{0.5}CrFeCoNi (S3) FeMnCoCrNi (D1) y Fe₄Mn₅CoCr (D2) se encuentran ubicadas dentro de la zonas S y S' cuyas estructuras están compuestas de fases en solución sólida fcc o bcc, mientras que las aleaciones Ti₂CrCuFeCoNi (C1), ZrTiVCuNiBe (C2) y AlTiVYZr (C3), ubicadas en la zona C, contienen estructuras complejas compuestas de múltiples intermetálicos.

Tabla 1.1. δ y ΔH_{mix} (kJ/mol) de las aleaciones multicomponente CrFeCoNiAlCu_{0.25}, VCuFeCoNi, Al_{0.5}CrFeCoNi, Ti₂CrCuFeCoNi, AlTiVYZr, ZrTiVCuNiBe, FeMnCoCrNi y Fe₄Mn₅CoCr, con sus respectivas estructuras cristalinas [11,26].

Aleaciones	CrFeCoNiAlCu _{0.25}	VCuFeCoNi	Al _{0.5} CrFeCoNi	Ti ₂ CrCuFeCoNi	AlTiVYZr	ZrTiVCuNiBe	FeMnCoCrNi	Fe ₄ Mn ₅ CoCr
Marca	S1	S2	S2	C1	C2	C3	D1	D2
Delta	5.13	2.88	4.22	6.69	10.35	11.27	4.19	4.95
ΔH_{mix}	-9,94	-2,24	-9,09	-14	-14,88	-24,89	-4,16	-0,95
Estructura	BCC	FCC	FCC	Compuesto	Compuesto	Compuesto	FCC	FCC

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Otro parámetro empírico usado para la predicción de las HEAs, es la concentración de electrones de valencia (VEC, por su sigla en inglés). Este relaciona el número de electrones de la última capa de valencia con la concentración del enésimo elemento. El VEC permite predecir los diferentes tipos de estructura que se pueden formar en solución sólida (fcc y bcc). De acuerdo con estudios reportados en la literatura [27,28], si el $VEC \geq 8,0$ se favorece la formación de la fase fcc, mientras que si el $VEC \leq 6,87$ se favorece la formación de una estructura de fase bcc. Cuando el VEC varía entre 6,87 y 8 se dice que pueden coexistir tanto la fase bcc y fcc en solución sólida. Este parámetro es definido como [22]:

$$VEC = \sum_i^n c_i(VEC)_i \quad \text{Ecuación (7)}$$

donde $(VEC)_i$ y C_i son el número de electrones de valencia y la concentración del i -ésimo elemento que compone la aleación multicomponente respectivamente.

Recientemente, se implementó un método para la predicción en la formación y estabilidad de las fases formadas en aleaciones de alta entropía. Esta herramienta ha servido de estrategia y desarrollo de materiales excepcionales a nivel de ingeniería como los son las aleaciones de alta entropía o multicomponente. Además de los parámetros mencionados anteriormente, King et al. [7], introdujo una nueva metodología para predecir si una HEA puede formar una fase en solución sólida, utilizando el modelo de Mediema y la teoría funcional de densidad (DFT por su sigla en inglés) [29,30]. En este enfoque, se calcula la máxima magnitud de la entalpía de mezcla (ΔH_{max}) para la formación de compuestos intermetálicos y/o multifases usando un paquete de simulación desarrollados por los King et al. [7,31].

El parámetro phi (Φ) es definido entonces usando la siguiente ecuación:

$$\Phi = \frac{\Delta G_{ss}}{-|\Delta G_{max}|} \quad \text{Ecuación (8)}$$

donde ΔG_{ss} es el cambio de energía libre de Gibbs para la formación de fases en solución sólida desordenadas y ΔG_{max} es la posible energía libre de Gibbs más baja (relacionada a compuestos intermetálicos) o la más alta (fases segregadas) derivada de la formación de los pares atómicos de los elementos que constituyen el sistema de aleación. Este parámetro es muy importante debido a que la energía libre de Gibbs (ΔG) es crucial para estudio de los fenómenos de transformaciones de fase en HEAs [13].

Para valores de $\Phi \geq 1$ se espera la formación de una fase en solución sólida, estable a la temperatura de fusión en el sistema multicomponente. Por ejemplo, en la aleación $Al_xCoCrFeNi$ cuando $0 \leq x \leq 0.375$, x en fracción molar, el valor de Φ fue de 1.16 y se obtuvo experimentalmente una fase fcc en solución sólida [32]. Sin embargo, si el valor de Φ es menor que la unidad o negativo, indica que una fase en solución sólida no es termodinámicamente estable debido una entalpía de formación positiva. Es decir, hay tendencia a segregar. Por ejemplo, en el sistema multicomponente $AlCoCrCuFe$ el valor de Φ fue de 0.55 [33]. De acuerdo con los

resultados experimentales, una fase fcc rica en Cu fue segregada. En la aleación $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($\Phi = 0.36$) con concentraciones de Al superiores a 0.375 fracción molar, una fase Al-Ni fue formada. En este caso, durante el proceso de solidificación de la aleación una descomposición espinodal origina este comportamiento debido a una fuerza de enlace más fuerte entre el Al y Ni en comparación con los otros elementos contenidos en el sistema multicomponente [34].

1.2. Propiedades Mecánicas de las HEAs

En general, los sistemas de aleaciones usados en ingeniería dependen en gran manera tanto de la composición química como de la microestructura. Específicamente la composición química del material podría establecer las propiedades elásticas y atómicas que dictan el comportamiento mecánico de la aleación. Por otra parte, la composición también define las fases presentes y el contenido de esos microconstituyentes en un material, el cual están estrechamente relacionados con las propiedades de la aleación. Pequeños cambios en la composición y en el contenido de las fases presentes en el material podrían variar sobremanera las propiedades debido al cambio en el tamaño, forma y distribución de tales fases. En este mismo sentido, los defectos introducidos a nivel atómico en los materiales tales como vacancias, dislocaciones y bordes de grano junto con defectos macroscópicos típicos del procesamiento (poros, segregación química, grietas y esfuerzos residuales) juegan un papel importante en las propiedades finales de la aleación [4].

Cabe resaltar, que las propiedades mecánicas de una aleación en estado fundido pueden ser deficientes debido a defectos internos el cual incluye la segregación, poros, tamaño de grano o microestructura heterogénea, la presencia de fases fuera de equilibrio y esfuerzos residuales. Generalmente, con el fin de obtener una aleación de buenas prestaciones a nivel de ingeniería, es decir, alcanzar un balance entre resistencia mecánica y ductilidad, es necesario someter al material a tratamientos térmicos y/o termomecánicos con el propósito de controlar la microestructura y minimizar los defectos presentes en el material [4].

En la actualidad se requieren materiales con excepcionales propiedades mecánicas debido a las exigentes condiciones de servicio a nivel de ingeniería, particularmente en el sector nuclear y aeroespacial. De acuerdo con sus características microestructurales, se han reportado en la literatura aleaciones multicomponente con alta dureza y resistencia a la compresión a temperatura ambiente y elevadas temperaturas [35–39]. Por otra parte, las aleaciones de alta entropía han mostrado una buena sinergia entre resistencia mecánica y ductilidad lo que ha llamado la atención de muchos investigadores con el propósito de ser utilizados en aplicaciones de ingeniería [37,40–42]. A continuación se describen algunas aleaciones con sobresalientes propiedades mecánicas.

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

A temperatura ambiente, la aleación multicomponente CoCrCuFeNiTi_x ($x = 0, 0.5, 0.8$ y 1 en relación molar) mostró un esfuerzo de fluencia que pudo variar desde 230 a 1272 MPa con el incremento en el contenido de Ti y especialmente, el sistema $\text{CoCrCuNiTi}_{0.5}$ exhibió una resistencia a la compresión de hasta 1650 MPa el cual es atribuido a la formación de una fase fcc en solución sólida y una fase secundaria en forma de partículas ricas en Ni [36]. Por otra parte, se estudiaron las propiedades mecánicas del sistema de aleación AlCoCrFeNiTi_x ($x = 0, 0.5, 1$ y 1.5 en relación molar). La combinación de propiedades mecánicas en compresión, hablando de esfuerzo de fluencia (2260 MPa), resistencia mecánica (3140MPa) y % de deformación plástica (23.3%) fue obtenida con una concentración de Ti de 0.5 fracción molar debido a que el sistema estaba compuesto de una fase bcc en solución sólida [35]. Los dos ejemplos anteriormente mencionados, indican que el tipo de estructura cristalina es uno de los factores más importantes en el comportamiento mecánico de sistemas multicomponente el cual depende en gran manera de los elementos de aleación adicionados al material tal como se aprecia en la figura 1.4.

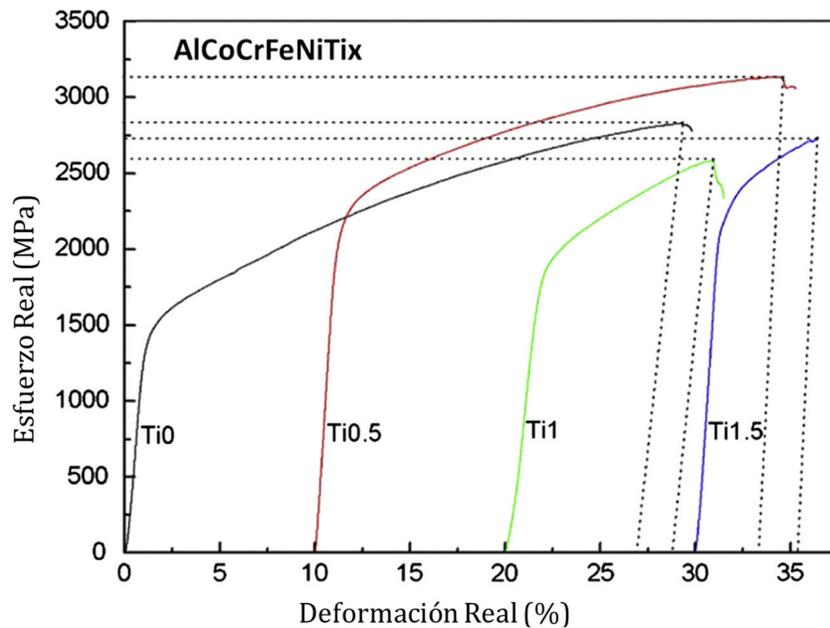


Figura 1.4. Curva esfuerzo - deformación compresiva de muestras en forma de barras del sistema de aleación AlCoCrFeNiTi_x con un diámetro de 5 mm, adaptada de [35].

Se ha estudiado el efecto de la adición de varios elementos de aleación tales como C, Mo, Nb, Si y Ti sobre las propiedades mecánicas de la aleación AlCoCrFeNi [35,39,43,44]. Ma y Zhang [39], estudiaron el efecto del Nb sobre la resistencia a la compresión en el sistema $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.1, 0.25, 0.5$ y 0.75 en relación molar). Con el incremento en el contenido de Nb la formación de una fase bcc y una fase de Laves hcp del tipo $(\text{CoCr})\text{Nb}$ junto con la inducción de un cambio en la morfología de la microestructura, es decir, de hipoeutéctica a hipereutéctica fue

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

crucial en el aumento en las propiedades mecánicas del material. El esfuerzo de fluencia aumentó de 1373 MPa a 2473 MPa mientras que el límite de deformación plástica disminuyó considerablemente de 24.5 a 4.1 con el incremento en el contenido de Nb. Adicionalmente, la dureza del material tuvo un aumento aproximadamente lineal con el aumento en el contenido de Nb de 520 a 747 HV. Las figuras 1.5 y 1.6 muestran el efecto del Nb sobre la resistencia a la compresión y la dureza en la HEA $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$.

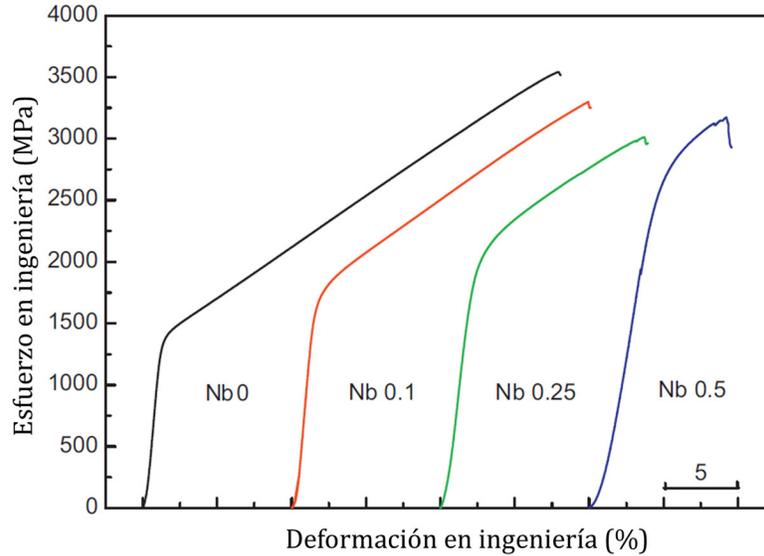


Figura 1.5. Curva esfuerzo - deformación compresiva de muestras en forma de barras del sistema de aleación $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$ ($x = 0, 0.1, 0.25$ y 0.5) con un diámetro de 5 mm, adaptada de [39].

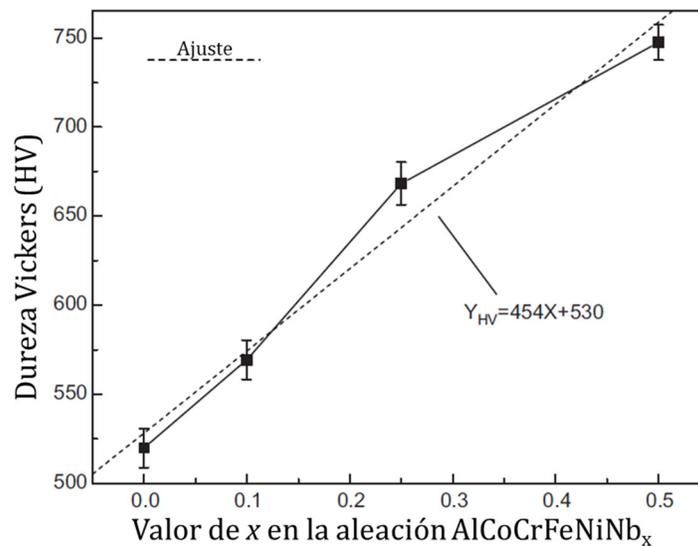


Figura 1.6. Curva de dureza Vickers del sistema $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$ como una función del contenido de Nb ($x = 0, 0.1, 0.25$ y 0.5), adaptada de [39].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Con respecto al efecto del tratamiento termomecánico de aleaciones multicomponente, A.V. Kuznetsov et al. [40], estudiaron el efecto del forjado en el sistema AlCrCuNiFeCo sobre las propiedades mecánicas del material. Considerables cambios a nivel microestructural fueron observados como consecuencia de un considerable refinamiento de la microestructura después de un forjado multi pasos a 950°C. En estado de colada la microestructura reveló una mezcla de estructuras cristalinas fcc y bcc con un tamaño promedio de dendritas del alrededor de 50 μm . Después del tratamiento de forjado, una microestructura de granos finos equiaxiales, el cual consistían en un sistema de fases dual (fcc + bcc) fueron observados con un tamaño promedio de grano de 1.5 μm . La figura 1.7 muestra las características microestructurales del sistema multicomponente AlCrCuNiFeCo en estado colado y forjado.

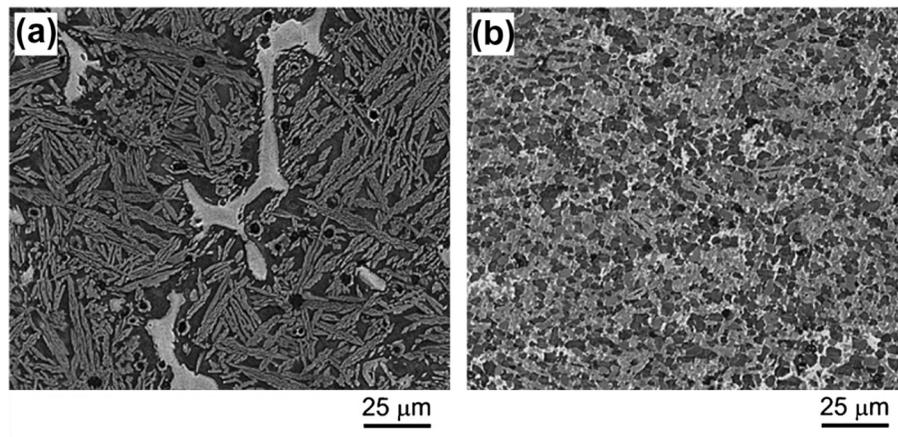


Figura 1.7. Microestructura de la aleación multicomponente AlCrCuNiFeCo en (a) estado colado y (b) forjado en caliente, adaptada de [40].

En la figura 1.8 se muestran las curvas de esfuerzo - deformación en estado colado y forjado de la aleación multicomponente a diferentes temperaturas. Después del forjado, la aleación mostró una considerable capacidad de deformación comparada con el material en estado fundido, resistencia a la formación de cuello y una excepcional elongación de aproximadamente 864% a 1000°C. Una inspección posterior de las superficies de fractura después del ensayo de tensión reveló que la aleación en estado colado exhibió una microestructura de facetas de apariencia robusta o gruesa, mientras que la muestra en estado forjado presentó un aspecto granular más fino confirmando los hallazgos microestructurales determinados en la caracterización de la aleación.

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

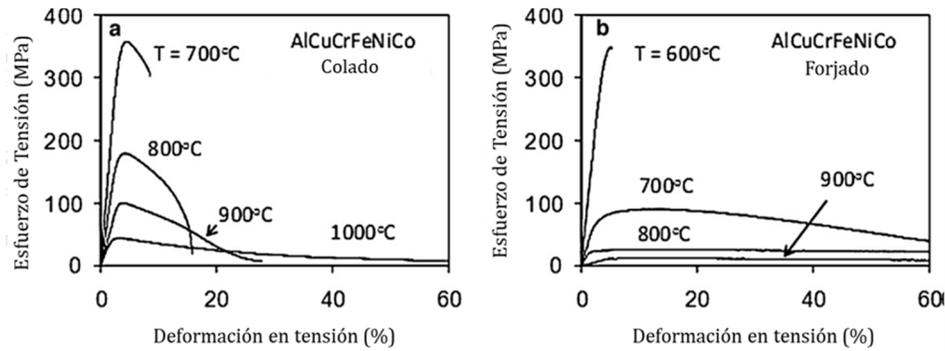


Figura 1.8. Curvas de esfuerzo – deformación en tensión de las muestras (a) fundidas y (b) forjadas deformadas a diferentes temperaturas con una velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} , adaptada de [40].

El comportamiento a la fatiga y la predicción del tiempo de vida en fatiga son uno de los factores más importantes en el diseño de materiales en la fabricación de componentes usados a nivel de ingeniería. En este sentido, las propiedades mecánicas pueden depender en gran manera del comportamiento mecánico frente a cargas fluctuantes encontradas frecuentemente en dispositivos bajo condiciones de servicio.

M.A. Hemphill et al. [45], estudió el comportamiento frente a la fatiga del sistema de aleación de alta entropía $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ y sus resultados fueron comparados con aleaciones convencionales tales como aceros, aleaciones de titanio y vidrios metálicos masivos (BMGs). La figura 1.9 presenta HEAs con límites de fatiga comparables con el acero inoxidable 15-5PH, acero aleado 4340, aleaciones de titanio y BMGs con un límite de fatiga entre 540 y 940 MPa, y una razón de fatiga (límite de fatiga/resistencia última a la tensión) entre 0.402 y 0.703. Las posibles variaciones en la vida en fatiga de este material fueron atribuidos a defectos microestructurales como partículas de óxidos y microgrietas introducidas durante el proceso de fabricaciones del material.

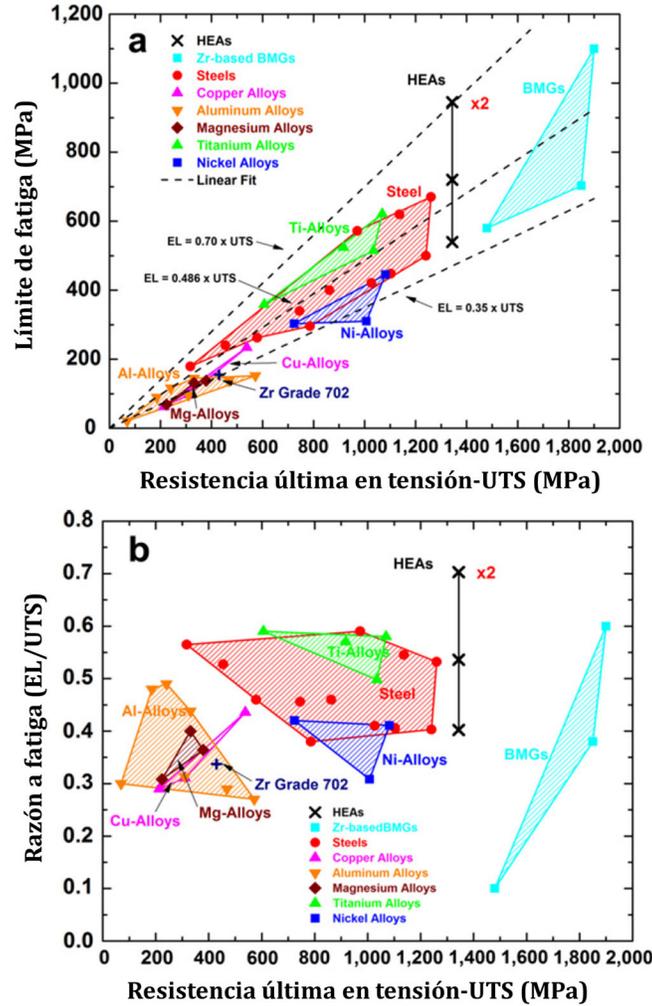


Figura 1.9. Gráficas comparando (a) el límite de fatiga y (b) la razón a fatiga de la aleación $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ como una función de la resistencia última en tensión de otros materiales estructurales y BMGs, adaptada de [45].

Todo lo anterior confirma que la fabricación de aleaciones de alta entropía y el estudio de sus propiedades mecánicas darán origen al desarrollo de nuevos materiales con alta resistencia mecánica y buena ductilidad, que permita el uso en aplicaciones a nivel de estructural e ingeniería de superficies.

1.2.1. Aleaciones de alta entropía equimolares y no-equimolares derivadas de la aleación de Cantor (CrMnFeCoNi)

En los últimos 15 años, numerosas investigaciones han demostrado el enorme potencial de las aleaciones de alta entropía en un amplio rango de aplicaciones de ingeniería [5,46]. La aleación quinary CrMnFeCoNi, denominada aleación de Cantor [1,47], fue la primera aleación multicomponente equiatómica que cristalizó con una fase fcc en solución sólida [8]. Esta HEA ha exhibido una resistencia

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

mecánica mayor y mejor ductilidad junto con una excepcional tenacidad de fractura comparada con los aceros inoxidable convencionales, convirtiendo este material en un candidato prometedor con el fin de explorar y mejorar las propiedades mecánicas (resistencia – ductilidad) de las aleaciones de uso en la industria.

Basado en la aleación de Cantor, varias modificaciones importantes han sido investigadas, tales como, la adición de elementos de aleación en cantidades no equimolares, y el efecto de la adición de elementos intersticiales. Por ejemplo, la adición de Al a esta HEA introdujo un efecto interesante a nivel microestructural. Específicamente, una monofase fcc fue obtenida hasta una concentración de Al del 8 % at. Sin embargo, a una concentración entre el 8 y 16 % at, una microestructura de fases dual (fcc + bcc) ha sido observada [48]. La adición de Al a la aleación de Cantor muestra que una manera de manipular la microestructura y por ende las propiedades mecánicas de un material es a través de la adición de elementos aleantes en cantidades no equimolares. Sin embargo, es importante mencionar que, en este caso, la incorporación de Al llevó a un incremento de la resistencia en tensión, a expensas de la ductilidad.

Considerando que el propósito de la maximización de la entropía configuracional es producir un material con características mecánicas deseables que puedan ser de gran interés en aplicaciones de ingeniería [26], el sistema de alta entropía CoCrFeMnNi ha servido de punto de partida en esta visión debido a su excepcional estabilidad termodinámica [49]. Por lo tanto, el endurecimiento por solución sólida, mecanismos de deformación, propiedades mecánicas y características microestructurales han sido estudiadas en forma intensiva en los últimos 30 años [50]. Específicamente, en relación a las propiedades mecánicas, esta aleación muestra mecanismos de deformación (deslizamiento de dislocaciones y maclado) muy similares a los observados en sistemas binarios Fe-Mn con excelente ductilidad y resistencia mecánica [26,50], convirtiéndola en una potencial aleación para aplicaciones a nivel de ingeniería.

Sin embargo, estas investigaciones han servido de punto de partida para introducir el estudio de aleaciones compuestas de 4 elementos en donde la energía libre del sistema contribuye en la estabilidad de la solución sólida de la aleación debido principalmente a una disminución de la entropía configuracional al variar la composición química de la HEA. Este concepto permite considerar entonces variaciones en composición con el fin de disminuir costos en la fabricación de sistemas multicomponentes y, a su vez, explorar otras combinaciones con el objeto de maximizar las propiedades mecánicas del material. En comparación con sistemas de aleaciones de 5 elementos, tal variación de concentración atómica de los componentes no genera cambios en la estabilidad de las fases en solución sólida [49,51].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Todo lo anteriormente expuesto, permite considerar entonces, que las variaciones en composición son muy importantes, debido a la sinergia entre composición, características y propiedades. Además, podría disminuir costos en la fabricación de sistemas multicomponentes y a su vez, permitiría explorar otras combinaciones de aleaciones con el objeto de maximizar y potenciar las propiedades mecánicas del material.

Recientemente, se ha introducido un nuevo concepto en el diseño de este tipo de HEA, logrando la disminución de la estabilidad de la fase mediante el endurecimiento de la interfaz debido a una microestructura de fases dual (fcc-hcp) y el endurecimiento inducido por transformación [42]. Ambos factores contribuyen de manera significativa en la resistencia mecánica del material. Basados en la HEA FeMnNiCoCr de composición equimolar, Li et al. [42], desarrollaron un sistema de HEAs no-equimolar $\text{Fe}_{80-x}\text{Mn}_x\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ ($x = 30, 35, 40$ y 45 % at.), el cual reveló una microestructura martensítica parcial de la fase fcc a la hcp producto de la disminución de la estabilidad térmica de la fase de alta temperatura. Sin embargo, no se observaron cambios en composición química de las fases, indicando que ambas fases se beneficiaron en el mismo nivel de endurecimiento por solución sólida.

Esta característica dual de la microestructura permite obtener múltiples beneficios, tales como, la disminución de la energía de falla de apilamiento cuando el material es sometido a transformación inducida por deformación, y el efecto de endurecimiento por solución sólida [52]. Por otro parte, la disminución del contenido de Mn en la aleación favorece la transformación de la estructura hcp actuando como punto de nucleación de la martensita [53]. Dado que el incremento de la deformación aumenta el contenido de la fase hcp, esta actúa como un obstáculo al libre movimiento de las dislocaciones, contribuyendo así al endurecimiento por deformación producto de un crecimiento de la fase hcp en borde de grano. La figura 1.10 muestra la respuesta mecánica de la aleación de alta entropía de fases dual (fcc + hcp) $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ en la que se observa que las propiedades mecánicas mejoraron después de un tratamiento térmico de homogenizado.

De acuerdo con lo observado por Li et al. [42], la excelente respuesta mecánica de este material se atribuye a múltiples mecanismos de deformación en los que se incluye deslizamiento de dislocaciones, maclado y formación de fallas de apilamiento los cuales favorecen de manera positiva el equilibrio entre la resistencia mecánica y la ductilidad.

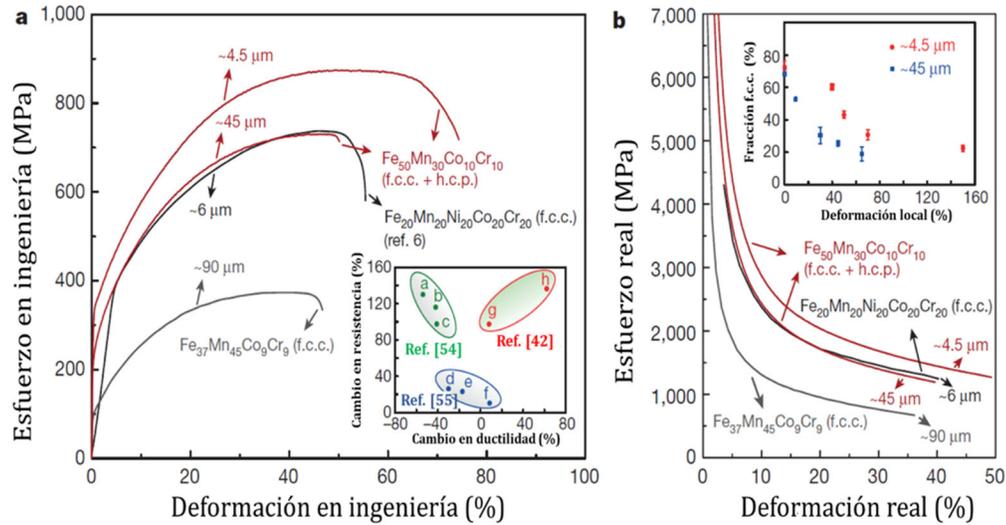


Figura 1.10. Comportamiento mecánico de la aleación de fases fcc y hcp $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ comparada con varias aleaciones de una fase; a) Curva esfuerzo - deformación y b) respuesta del endurecimiento por deformación, adaptada de [42].

Específicamente, la figura 1.10a muestra el cambio de la resistencia con respecto a la ductilidad de la aleación no equimolar $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ (g, h). Esta es comparada en primer lugar, con aleaciones de titanio de grano ultra fino con estructura laminar *vs* Ti de grano grueso (a, b, c) [54], y en segundo lugar, con aceros de baja densidad de alta resistencia *vs* acero Fe-Al-Mn-C liviano (d, e, f) [55]. En ambos casos, la HEA $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ presentó más alta resistencia. La figura 1.10b muestra la capacidad de endurecimiento por deformación de estas aleaciones. Adicionalmente, el recuadro insertado en la figura 1.10b muestra que el incremento en la fracción volumétrica de fase fcc producto del refinamiento de grano jugó un papel importante en el aumento de la velocidad de endurecimiento por deformación plástica de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Finalmente, esta aleación obtuvo un inusual balance entre alta resistencia mecánica y alta ductilidad-tenacidad, llevando este tipo de material a una nueva clase de aleaciones de fases dual (fcc + hcp) que presentan como mecanismo de endurecimiento, plasticidad inducida por transformación martensítica (Transformation induced plasticity, TRIP).

Es importante resaltar que los mecanismos de endurecimiento de las aleaciones están fuertemente influenciados por los defectos internos del material. Los metales contienen defectos de varios tipos que interrumpen la estructura atómica regular en tres dimensiones de un cristal perfecto. Estos defectos pueden ser clasificados como defectos puntuales (0D), lineales (1D), de superficie (2D) y los volumétricos (3D) [5].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Las vacancias, las cuales permiten la difusión en sólidos, los defectos intersticiales y sustitucionales son defectos puntuales. Las dislocaciones de borde (vector de Burger normal a la línea de dislocación), tornillo (vector de Burger paralelo a la línea de dislocación) o mixtas, son defectos lineales, y su deslizamiento es el principal mecanismo de deformación en metales cristalinos (ver figura 1.11). Los bordes de grano, el cual separan las regiones de diferentes orientaciones en un material policristalino, límites de maclas que separan regiones de imágenes especulares de la estructura cristalina creadas por un esfuerzo de corte, y las fallas de apilamiento, son defectos de superficie normalmente observados en materiales policristalinos (ver figura 1.12) [5,56]. Finalmente, los precipitados, inclusiones y vacíos son considerados como defectos volumétricos. Particularmente, en aleaciones de alta entropía, es difícil de distinguir entre átomos solventes y átomos solutos. En este mismo sentido, los defectos presentes en aleaciones multicomponentes o de alta entropía interrumpirán la química del material localmente [5].

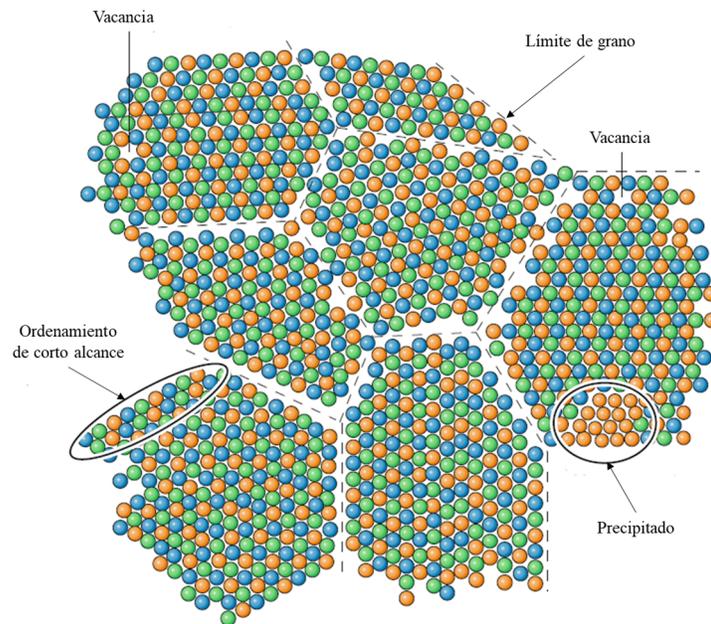


Figura 1.11. Representación esquemática de algunos defectos internos en metales, adaptada de [5].

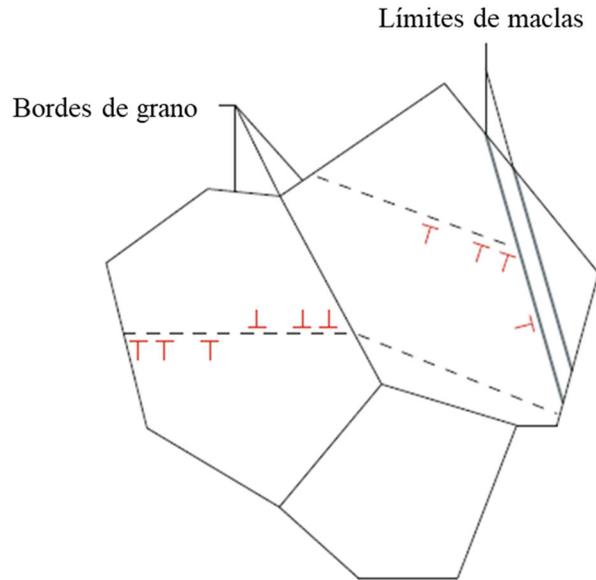


Figura 1.12. Ilustración de defectos de superficie (2D) en metales policristalinos, adaptada de [5].

En términos de los mecanismos de endurecimiento de un material, la plasticidad requiere el movimiento de las dislocaciones a través del metal. Cualquiera que obstruya este movimiento hace al material más resistente (más difícil de deformar plásticamente, ver figura 1.13). Muchos de los defectos mencionados anteriormente pueden actuar como un obstáculo al libre movimiento de las dislocaciones. Ciertos límites de maclas permiten que las dislocaciones parciales deslicen a lo largo de sus intercaras, aliviando así algunas de las tensiones acumuladas por las dislocaciones apiladas, mejorando la ductilidad. Por su parte, los mecanismos de endurecimiento debido a la presencia de obstáculos varía inversamente con su espaciamiento y directamente con su resistencia, hablando netamente de la fuerza necesaria para sobrepasarla. De manera interesante, los mecanismos de endurecimiento empleados en metales convencionales han sido también utilizados en las aleaciones de alta entropía, en la cual el aumento en resistencia mecánica está acompañado de una pérdida sustancial de tenacidad y ductilidad. Sin embargo, en algunas HEAs una compensación entre resistencia mecánica *vs* ductilidad ha sido lograda debido a ciertas características de estos materiales [5].

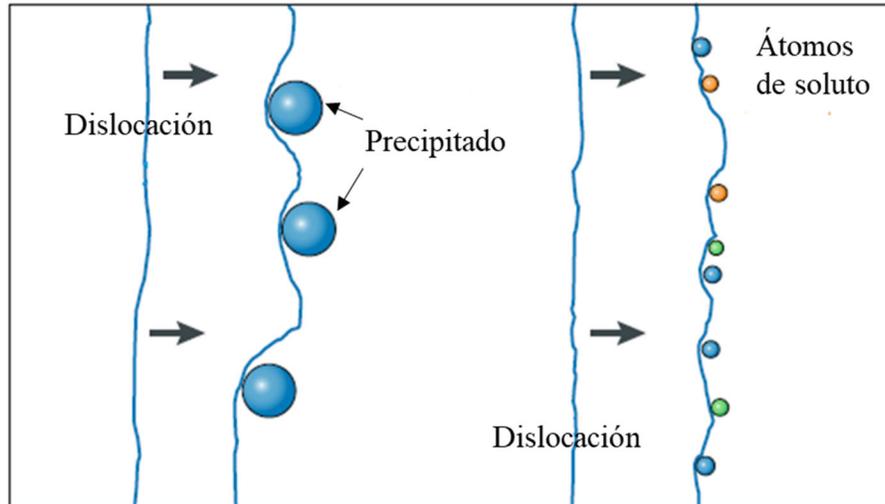


Figura 1.13. Representación esquemática del movimiento de dislocaciones en un metal, adaptado de [5].

Tomando en cuenta todo lo anterior, las aleaciones de alta entropía basados en Fe, Mn, Co y Cr presentan múltiples mecanismos de endurecimiento por deformación plástica tales como Transformaciones Inducidas por Plasticidad (Transformation-Induced Plasticity, TRIP), Maclado Inducido por Plasticidad (Twinning-Induced Plasticity, TWIP) y Microbandas Inducidas por Plasticidad (Microband-Induced Plasticity) profiriendo excepcionales propiedades mecánicas en comparación a los aceros convencionales. Cabe resaltar, que estos mecanismos de endurecimiento se activan de manera simultánea cuando se generan los mecanismos de deformación plástica del material. Finalmente, una de las contribuciones más importantes en el excelente desempeño de estas aleaciones es el incremento en la densidad de los límites de las fases producto de estas transformaciones, lo que permiten que interaccionan con el deslizamiento de las dislocaciones a nivel micrométrico o nanométrico aumentando de esta forma el endurecimiento por deformación del material.

1.3. Comportamiento al Desgaste de las HEAs

Desde el punto de vista de los procesos tribológicos, el desgaste es definido como *“la remoción de material de una superficie sólida como consecuencia del contacto entre superficies con movimiento relativo”*. Además, tanto las pérdidas por fricción como las asociadas al desgaste son simultáneamente el resultado de los mismos procesos de contacto tribológico que tienen lugar entre dos superficies en movimiento [57].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

La forma en la cual la remoción de material sobre la superficie toma lugar es descrito por varios mecanismos de desgaste o procesos tribológicos. Bajo condiciones reales de servicio, es común observar más de un mecanismo de desgaste actuando al mismo tiempo. La combinación de dichos procesos tribológicos dependerá de las condiciones de contacto a nivel superficial dando como resultado un tipo o modo específico de desgaste. Cabe mencionar, que el modo o tipo de desgaste asociado a un proceso algunas veces es definido sobre la base del acabado superficial del material después de entrar está en contacto y muy poco sobre los mecanismos físicos, y químicos de remoción de material [57].

De acuerdo con lo reportado en la literatura, existen varios tipos de desgaste el cual son: adhesivo, fatiga, químico o corrosivo, erosivo y abrasivo [58].

El desgaste adhesivo ocurre cuando dos superficies lisas entran en contacto deslizando la una respecto a la otra, de modo que pequeños fragmentos de material son desprendidos de una superficie y adheridos a la otra. Posteriormente, estos fragmentos que circulan a través de las superficies en contacto pueden liberarse y ser transferidos a la superficie original a la cual pertenecen, o también pueden convertirse finalmente en partículas libres [59]. La figura 1.14 muestra un modelo para el desgaste adhesivo.

Este tipo de desgaste se produce debido a las importantes fuerzas de adhesión que aparecen cuando dos superficies entran en contacto. Durante el deslizamiento, se puede formar un contacto entre las dos superficies, y existe una pequeña probabilidad de que cuando la unión se rompa, lo haga en una interfaz diferente a la original, de modo que un elemento transferido se habrá formado. El aspecto de la superficie desgastada será de ciertas ralladuras irregulares y superficiales [60].

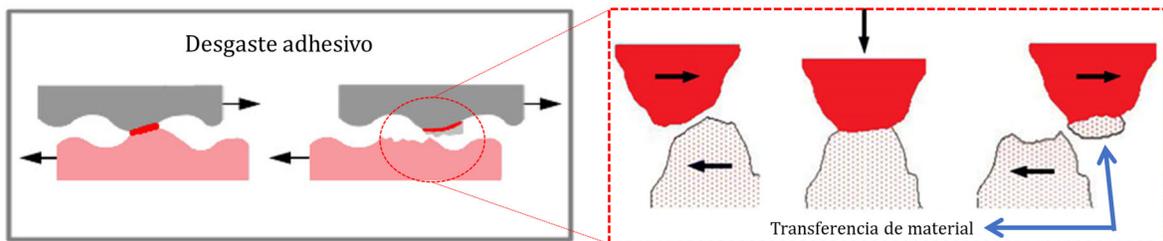


Figura 1.14. Representación esquemática del desgaste adhesivo, adaptada de [61].

Por su parte, el desgaste químico o corrosivo ocurre cuando las superficies en contacto se encuentran en un medio corrosivo. En el caso de superficies expuestas al

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

aire, el medio corrosivo más dominante sería el oxígeno y usualmente es denominado desgaste oxidativo. En términos generales sí no existe movimiento relativo de las partes, la capa de óxido formada sobre la superficie del material podría detener la corrosión. Sin embargo, si las superficies se encuentran en movimiento relativo, el continuo deslizamiento podría ocasionar el desprendimiento de esta película corrosiva generando un ataque químico constante. Como fue mencionado anteriormente, uno de los principales tipos de desgaste corrosivo es el producido por la simple oxidación de las capas superficiales del material [60]. La figura 1.15 ilustra el desgaste químico entre dos superficies en deslizamiento.

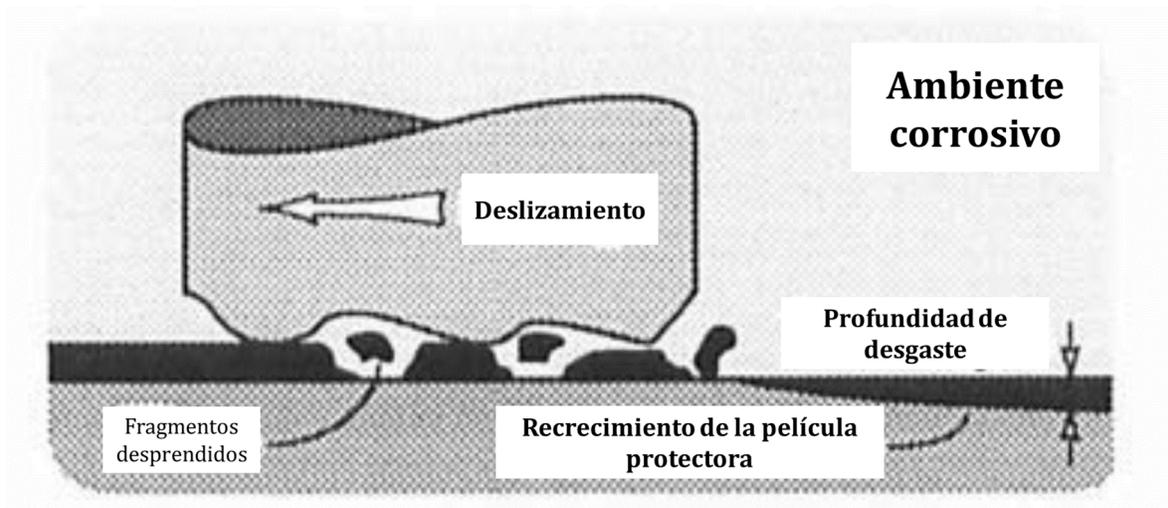


Figura 1.15. Ilustración del desgaste químico o corrosivo entre dos superficies en contacto relativo, adaptada de [59].

El desgaste por fatiga es generado en la superficie y sub-superficie del material durante el deslizamiento o rodamiento repetitivo de las superficies contacto. Las áreas expuestas a ciclos repetitivos de carga y descarga pueden inducir la formación de grietas superficiales y subsuperficiales, que eventualmente, después de un número crítico de ciclos producirán daños superficiales en forma de fragmentos. La figura 1.16 representa el desgaste por fatiga superficial. Cabe mencionar, que la cantidad de material eliminado debido a la fatiga no es un parámetro útil. Mucho más relevante es la vida útil en términos del número de revoluciones o ciclos de trabajo antes de que ocurra la falla por fatiga [60].

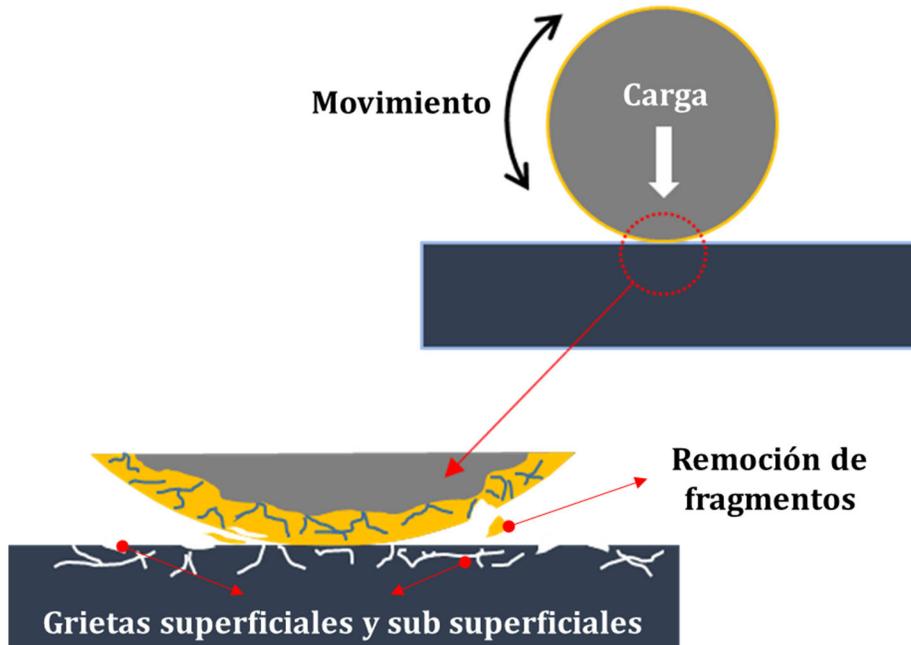


Figura 1.16. Representación esquemática del desgaste por fatiga superficial, adaptada de [62].

El desgaste erosivo puede ser provocado por partículas sólidas en líquidos o gases. La erosión por partículas sólidas puede ocurrir por chorros y flujos de material particulado muy fino que al ser transportadas por estos medios pueden impactar la superficie del material provocando fenómenos de deformación plástica, fractura y remoción de material. Este tipo de desgaste generalmente depende de las características de la partícula, medio de transporte, ángulo de impacto y del material. Esto es una forma de abrasión, que generalmente se trata diferente porque la presión del contacto crece con la energía cinética del flujo de partículas en un chorro de aire o líquido cuando encuentra la superficie. La velocidad de las partículas, el ángulo de impacto y el tamaño medio de las partículas de abrasivo dan una medida de la energía cinética de las partículas que chocan. Normalmente la relación de erosión se mide como la masa perdida por unidad de masa de erosivo empleado [60,63].

La figura 1.17 representa un esquema de los posibles mecanismos involucrados en desgaste por erosión. Bajos ángulos de impacto cercanos a 0° provocaran en la superficie del material un desgaste muy similar al generado por abrasión debido a que las partículas tienden a ser arrastradas sobre la superficie en el momento del impacto. Cuando el ángulo de impacto alcanza aproximadamente los 90° , el desgaste producido sobre la superficie del material es considerado netamente erosivo [63].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Asimismo, la velocidad de impacto tiene un fuerte efecto sobre el mecanismo de desgaste desarrollado a nivel superficial. Adicionalmente, como fue mencionado, la naturaleza del material también tiene una fuerte incidencia en el mecanismo de daño asociado. En materiales frágiles una baja velocidad de impacto puede producir microgrietas superficiales, mientras que a altas velocidades dichas partículas pueden sufrir fractura frágil en la zona de impacto. Por otra parte, en materiales dúctiles, la velocidad de impacto podría provocar alta deformación plástica en la superficie del material. Sin embargo, el impacto continuo de las partículas sobre superficie nueva y desgastada provocarían desprendimientos traducidos en pérdidas de material [59,63].

La morfología del material particulado también tiene una incidencia sobre el desgaste erosivo. Partículas con geometría esférica producen alta deformación plástica sobre la superficie del material, mientras que las partículas de forma irregular generan fragmentación frágil en el material [63].

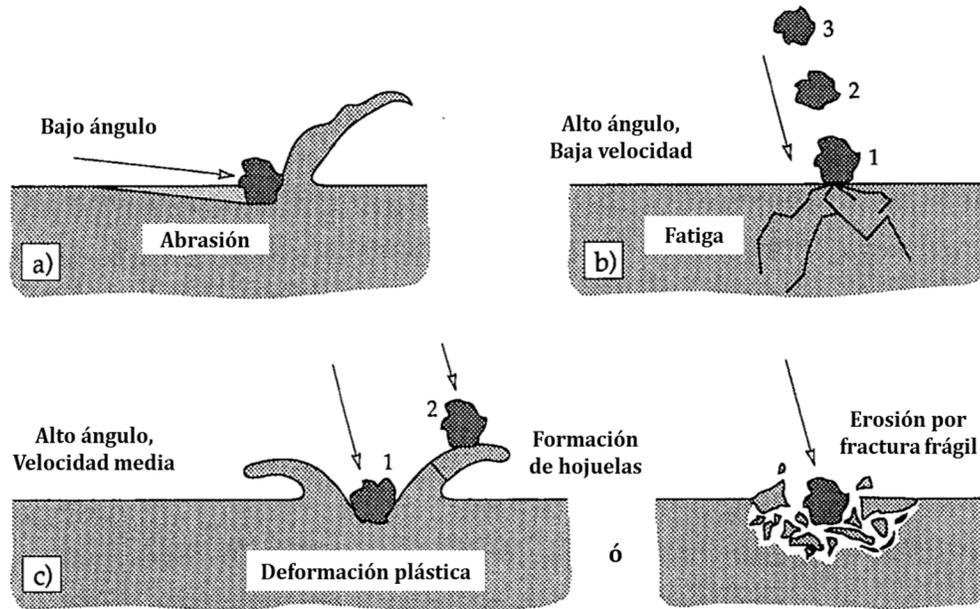


Figura 1.17. Posibles mecanismos de erosión; a) abrasión a bajos ángulos de impacto, b) fatiga superficial durante baja velocidad a altos ángulos de impacto y c) múltiple deformación plástica o fractura frágil a velocidades medias de impacto [59].

El desgaste por abrasión puede ser definido como la pérdida de material producto de la interacción de partículas o protuberancias duras que son forzadas contra una superficie bajo la acción de un movimiento relativo, ocasionando el deterioro de

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

piezas o maquinaria que está en contacto permanente con tierra, rocas y minerales [57].

El desgaste abrasivo generalmente se presenta bajo dos situaciones: A dos cuerpos cuando dos superficies en contacto con movimiento relativo presentan diferencias considerables en dureza, y cuando una partícula lo suficientemente dura es introducida o atrapada en medio de las superficies en contacto produciendo abrasión en una o ambas superficies, situación conocida como abrasión a tres cuerpos (ver figura 1.18)[57].

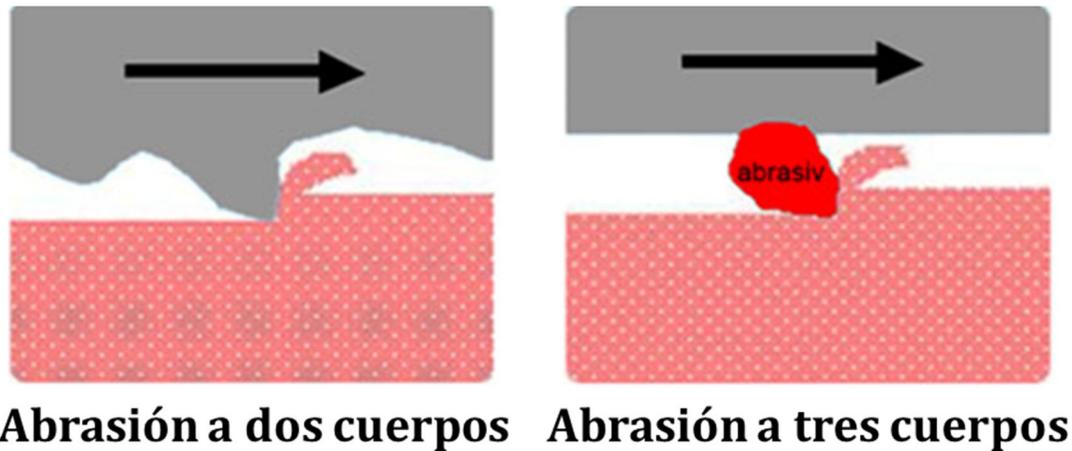


Figura 1.18. Representación esquemática del desgaste abrasivo a dos y tres cuerpos, adaptada de [61].

En función de las características de la partícula, estructura del material e intensidad del proceso de manipulación, han sido propuestos varios micromecanismos de desgaste que explican cómo es removido el material desde la superficie durante el proceso abrasivo. Estos micromecanismos incluyen fractura, fatiga y fusión. Debido a la complejidad de los fenómenos de abrasión, ninguno de los micromecanismos puede ser considerado como el único responsable de la pérdida de material. Las partículas o asperezas pueden remover material por microarado (microploughing), formación de cuña (wedge formation), microcorte (microcutting), microfractura y microfisura. La figura 1.19 muestra una representación de los micromecanismos asociados a los fenómenos de desgaste por abrasión [57].

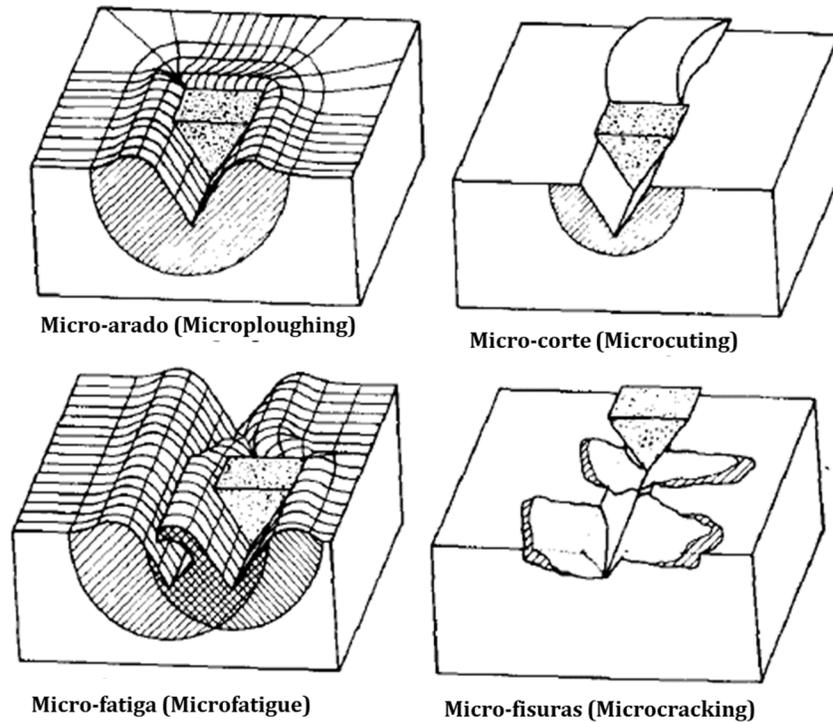


Figura 1.19. Ilustración de los micromecanismos de desgaste abrasivo, adaptada de [64].

El microarado es un proceso de deformación plástica donde hay desplazamiento lateral de material desde un surco hacia los lados. Generalmente, este micromecanismo ocurre cuando el esfuerzo de contacto producido por la partícula abrasiva es menor que el esfuerzo de rotura del material y no resulta en pérdidas de material. Si una partícula posteriormente pasa en repetidas ocasiones sobre esta superficie previamente deformada, el trabajo en frío adicional producto de la deformación plástica generará un proceso de pérdida del material a través de microfatiga [57,59].

Por su parte, el microcorte es un proceso de sustracción de material muy similar al maquinado de piezas y está asociado con esfuerzos de contacto generados por el abrasivo, superior al esfuerzo de rotura del material, en donde la dureza del abrasivo es mayor que la dureza del material [57,59]. Generalmente, se ha reportado en materiales dúctiles los micromecanismos de microarado, formación de cuña y microcorte [65]. En materiales frágiles tales como cerámicos o fundiciones blancas, se ha encontrado el micromecanismo de microfractura [59]. La figura 1.20 muestra las características morfológicas de los micromecanismos asociados al desgaste abrasivo.

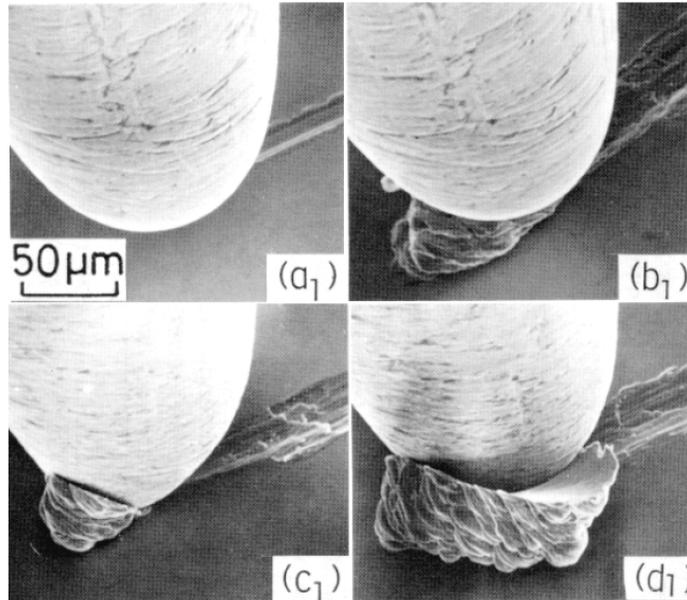


Figura 1.20. Estudio a través de microscopia electrónica de barrido (SEM) en la que se ilustran los micromecanismos de desgaste abrasivo por deformación plástica, a) microarado, b) y c) formación de cuña, y d) microcorte [65].

El desempeño al desgaste y el comportamiento tribológico como variables de respuesta de los materiales son de gran importancia en múltiples aplicaciones de ingeniería. En forma particular, la respuesta al desgaste debe ser tomada en cuenta en aplicaciones donde hay movimiento relativo de un cuerpo contra otro (con o sin la presencia de partículas abrasivas), ya sea en ambientes a altas temperaturas o bajo la aplicación de cargas de impacto. En términos generales, el término de desgaste (abrasión, erosión, corrosión, fatiga y adhesión) agrupa un amplio conjunto de fenómenos asociados con la pérdida de material por la acción mecánica de dos cuerpos en contacto y en movimiento relativo, y las que se producen en ambientes agresivos o corrosivos. Es importante resaltar que el modo dominante de desgaste puede cambiar de uno a otro por razones que incluyen cambios en las características superficiales del material y las respuestas superficiales dinámicas causadas por el calentamiento, por fricción, formación química de una película, y el desgaste en sí.

Este fenómeno por lo general se manifiesta en la superficie de los materiales llegando a afectar la sub-superficie que conlleva a una disminución de las dimensiones y pérdida de tolerancias. Los mecanismos de daño asociados a fenómenos de desgaste se deben principalmente a deformación plástica, formación y propagación de grietas, corrosión y desgaste. Entre las múltiples formas de desgaste, la abrasión es una de las formas más importantes de degradación de piezas, elementos mecánicos y equipos industriales en el sector de la minería, que además

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

pueden estar expuestos a fenómenos de impacto y deslizamiento [59]. En los procesos industriales este es un fenómeno comúnmente observado en el que la interacción a nivel superficial puede llevar a un deterioro del material y, por ende, a una pérdida de energía, fallas catastróficas en partes móviles e incluso generar accidentes [66].

De acuerdo con las estimaciones realizadas por K. Holmberg et al. [67], el consumo total de energía a nivel mundial por las actividades de la minería alcanza alrededor de un 6.2%, en donde aproximadamente el 40% de esa energía o el equivalente 4.6 Exajulios (EJ) son usados para vencer la fricción. Adicionalmente, 2 EJ son usados para reparar y/o cambiar partes debido a las fallas provocadas por el desgaste. Este estudio permitió establecer que el mayor consumo de energía derivado de las operaciones mineras es atribuido a la molienda (32%), el transporte de minerales (24%), la ventilación (9%) y a los procesos de excavación. Por lo tanto, estas actividades generan aproximadamente 970 millones de toneladas de CO₂ el cual representan el 2.7% de las emisiones de este gas efecto invernadero a nivel mundial, aportando también al calentamiento global.

Desde el punto de vista de los costos asociados a las actividades mineras, las pérdidas económicas producto de la fricción y el desgaste ascienden a los 210.000 millones de euros de los cuales el 40% de estos costos son usados para vencer la fricción, el 56% son utilizados para reparar y cambiar repuestos, y el restante son atribuidas pérdidas de producción [67].

Dado que las HEAs podrían convertirse en materiales para ser usados en aplicaciones de desgaste y aún pocas investigaciones se han realizado en este campo [68], se hace indispensable continuar con la investigación y el desarrollo de nuevos materiales resistentes al desgaste con el objetivo de aumentar la vida útil de piezas móviles de maquinaria o partes que se encuentran en contacto con minerales y reducir los costos de operación [68]. La incorporación de nuevas tecnologías y el desarrollo de nuevos materiales con excepcionales propiedades mecánicas podrían reducir potencialmente las pérdidas asociadas a la fricción y el desgaste en un 15% en un término de 15 a 30 años. También, la implementación de nuevas tecnologías en el sector minero reduciría la emisión de CO₂ entre 145 a 290 millones de toneladas en un plazo no superior a 30 años [67]. Adicionalmente, la implementación de nuevas tecnologías en el sector minero reduciría la emisión de CO₂ entre 145 a 290 millones de toneladas en un plazo no superior a 30 años [67]. Adicionalmente, se ha estimado que los costos de operación de la minería del cobre en Chile, ha tenido un crecimiento promedio anual del 10% debido en gran parte a las pérdidas generadas por el deterioro de equipos, recuperación y reposición de partes sometidas a condiciones severas de explotación[69,70].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

En éste ámbito, numerosas investigaciones se han llevado a cabo para estudiar fenómenos de desgaste en HEAs con adición de elementos como el Ti, Al y V [71–76]. Particularmente, se estudió el efecto que tiene el contenido de Al en la aleación $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ frente al comportamiento al desgaste. Los estudios mostraron que este material presenta una resistencia al desgaste similar a aleaciones ferrosas [77]. La figura 1.21 muestra el comportamiento al desgaste abrasivo del sistema $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ comparado con otras aleaciones ferrosas. Los resultados indicaron que la aleación con un contenido de Al de 0.5 % at. tuvo un comportamiento relativamente mejor comparado a las aleaciones ferrosas, incluso con un bajo valor de dureza. Entre tanto, el sistema HEA con un contenido de Al de 2 % at., mostró una resistencia al desgaste abrasivo menor con un nivel de dureza mayor. Este fenómeno se atribuyó al endurecimiento superficial debido a la formación de la fase fcc en la aleación $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, mientras que el sistema $\text{Al}_{2.0}\text{CoCrCuFeNi}$ reveló un mecanismo de fractura frágil, lo que se traduce en mayor pérdida de material.

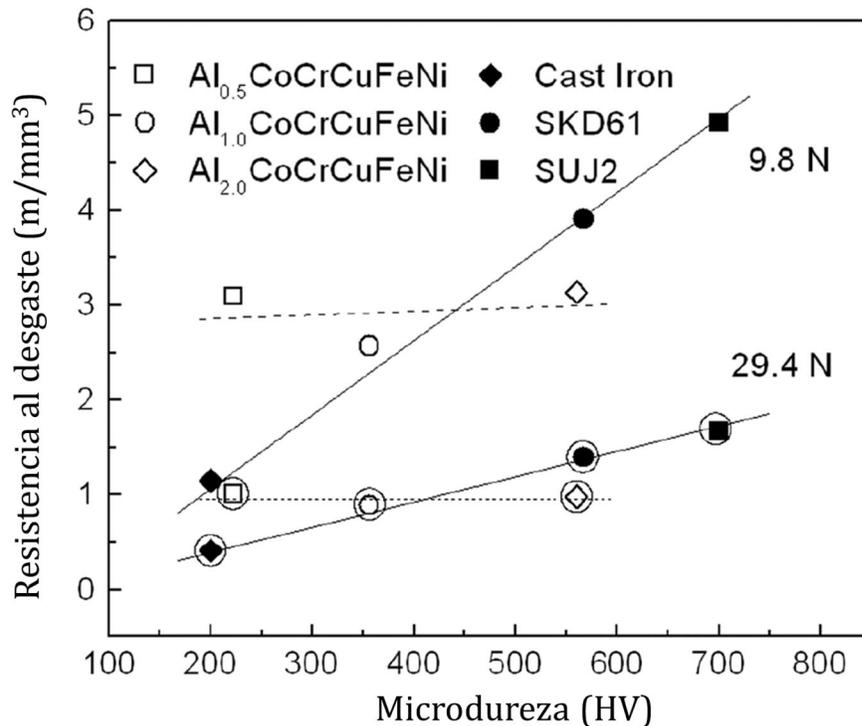


Figura 1.21. Resistencia al desgaste de la HEA $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$, fundición de hierro, acero SKD61 (AISI H13) y acero SUJ2 (AISI 52100) a diferentes niveles de carga (puntos enmarcados en círculo 29.4N y aquellos no enmarcados 9.8N), adaptada de [71].

Se encontró que los mecanismos de desgaste dependen del contenido de Al y Ti en las HEAs $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ y $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ [72,74]. A bajas concentraciones

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

de estos elementos ($x = 0.5$ y $y = 0.5$, relación atómica) se observó un mecanismo de desgaste por delaminación, mientras que con el incremento de Al y Ti ($x = 2.0$ y $y = 1.0$, relación atómica) se reveló un mecanismo de desgaste por oxidación, fenómenos atribuidos a las diferencias en la estructura de las fases.

Otros estudios han adicionado V al sistema $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ cuyo incremento mejoró el desempeño al desgaste adhesivo del material. Chen et al. [73], encontró que el contenido óptimo de V fue de 1 y 1.2 %-at. en el cual las propiedades fueron superiores debido a una evolución de la microestructura con el aumento del contenido de V, de una estructura dendrítica FCC a una BCC y la formación de una fase σ en forma de agujas [32,73]. Adicionalmente, otro material basado en alta entropía que ha demostrado tener excelente resistencia al desgaste adhesivo comparado con las aleaciones convencionales SKH51 (acero grado herramienta AISI M2) y SUJ2 (AISI 52100) es el sistema $\text{Al}_{0.2}\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$ ($y = 0, 0.5$ y 1.0 en relación atómica). Las excepcionales propiedades tribológicas de este material se deben principalmente a su resistencia a la oxidación y altos valores de dureza a alta temperatura debido a la formación de una fase $\eta\text{-(Ni, Co)}_3\text{Ti}$ hcp [74,78].

Por otra parte, la aleación AlCoCrFeMoNi ha sido depositada vía TIG (Tungsten Inert Gas, por su sigla en inglés) sobre un sustrato de acero de bajo carbono como lo reporta Chen et al. [79]. Este estudio reveló que el contenido de Fe variaba con cada capa de recubrimiento aplicado por TIG. Las capas protectoras estaban compuestas de una fase fcc rica en Fe y otra fase de estructura tetragonal simple rica en Mo, ambas fases presentes en solución sólida [76]. Un aspecto importante en este estudio es que la formación de ambas fases fue atribuida principalmente a la energía de mezcla de cada elemento, donde la entalpía de formación del Mo es menor comparada con la del hierro lo que sugiere una separación de fases entre el sistema binario Fe-Mo [21]. Por lo tanto, la resistencia al desgaste por abrasión del sistema multicomponente AlCoCrFeMoNi aumentó con la aplicación de una segunda capa del recubrimiento lo cual fue atribuido a un incremento de la fase rica en Mo que dificultó el movimiento de dislocaciones impartiendo mayor resistencia al material como se observa en la figura 1.22.

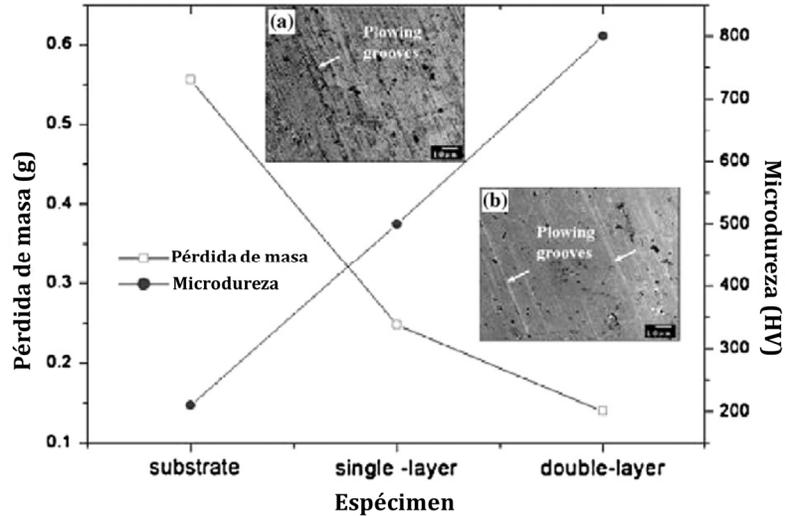


Figura 1.22. Variación de la microdureza y resistencia al desgaste con la morfología de la superficie desgastada para diferentes capas de recubrimiento, adaptada de [80].

En la misma dirección, Lin et al. [81], estudiaron el comportamiento al desgaste de los recubrimientos AlCoCrNiW y AlCoCrNiSi aplicados sobre sustratos de acero de contenido medio de carbono. El estudio reveló que el revestimiento AlCoCrNiW estaba compuesto de una matriz rica en W, NiAl y una fase de carburos ricos en Fe-Cr por procesos difusivos vía GTAW (TIG). Sin embargo, la aleación de AlCoCrNiSi mostró una estructura de fase fcc. Desde el punto de vista del desgaste, el sistema AlCoCrNiW exhibió un enclavamiento mecánico complejo a nivel microestructural que mejoró la resistencia al desgaste, mientras que el material AlCoCrNiSi sufrió un ablandamiento debido a la presencia de fases metaestables que sufrieron de transformación por el calor generado al momento del rozamiento lo que aumentó la pérdida de material producto de la deformación plástica de la matriz [82,83].

Huang et al. [84,85], estudiaron la estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y desgaste por deslizamiento de la aleación AlCrSiTiV aplicada sobre un sustrato de Ti-6Al-4V mediante Laser Cladding. Para el estudio de la estabilidad térmica y resistencia a la oxidación, los especímenes fueron preparados y recocidos en un rango de temperatura entre los 400-1100°C por tres días. Después de un recocido por encima de los 880°C el revestimiento estaba compuesto de $(Ti, V)_5Si_3$, $Al_8(V, Cr)_5$ y una fase bcc en solución sólida; mientras que por debajo de los 800°C la aleación estaba compuesta de $(Ti, V)_5Si_3$, $Al_8(V, Cr)_5$ y una fase bcc en solución sólida. La alta resistencia a la oxidación se debió principalmente a la presencia de óxidos protectores (SiO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Al_2O_3 y V_2O_5) que estaban fuertemente adheridos a la superficie del recubrimiento [86–88]. Por otra parte, el alto desempeño frente al desgaste abrasivo fue atribuido principalmente a la presencia de una fase rica en Silicio, $(Ti, V)_5Si_3$, embebida en una matriz bcc relativamente dúctil y tenaz,

incrementando no solo la resistencia a la deformación plástica, sino también limitando la propagación de grietas frágiles.

1.4. Efecto de elementos intersticiales sobre las propiedades mecánicas de HEAs

La mayoría de las aleaciones convencionales tales como aceros, latones, bronce, aleaciones de Al, Co y superaleaciones de Ni, están principalmente basados en un elemento principal aleados en menor proporción con otros elementos [89]. En este contexto, la adición de elementos intersticiales ha sido un área por explorar tanto aleaciones convencionales como en HEAs. En general, esta adición ocasiona un endurecimiento por solución sólida intersticial produciendo una mayor distorsión de la red cristalina, y afectando de manera significativa su interacción con las dislocaciones y por ende mejorando las propiedades mecánicas de los materiales incluyendo los sistemas de aleaciones multicomponente. En general, elementos como carbono, nitrógeno, boro, entre otros, han sido estudiados en esta dirección [90,91].

Particularmente, al igual como ha sucedido en aleaciones convencionales, especialmente, en aceros al alto Mn [92], la adición de carbono o boro a aleaciones de alta entropía (HEAs) ha sido un tópico a explorar recientemente [89,93–98]. Por ejemplo, la adición de 0.5 % at. de C a la aleación de Cantor FeNiCrCrMn tuvo un efecto sobre la microestructura y las propiedades mecánicas del material atribuido a la activación del mecanismo de endurecimiento por nano-maclado inducido por deformación plástica (TWIP) producto de un fuerte endurecimiento por solución sólida de los átomos de carbono en la HEA junto con una disminución de la energía de falla de apilamiento el cual incrementó la resistencia mecánica y la ductilidad incluso a temperaturas criogénicas (77°K) [89]. Un comportamiento similar ha sido observado en aceros inoxidable austeníticos [92,99]. La figura 1.23 muestra las curvas de esfuerzo - deformación de la aleación FeNiCoCrMn-0.5C, a dos temperaturas.

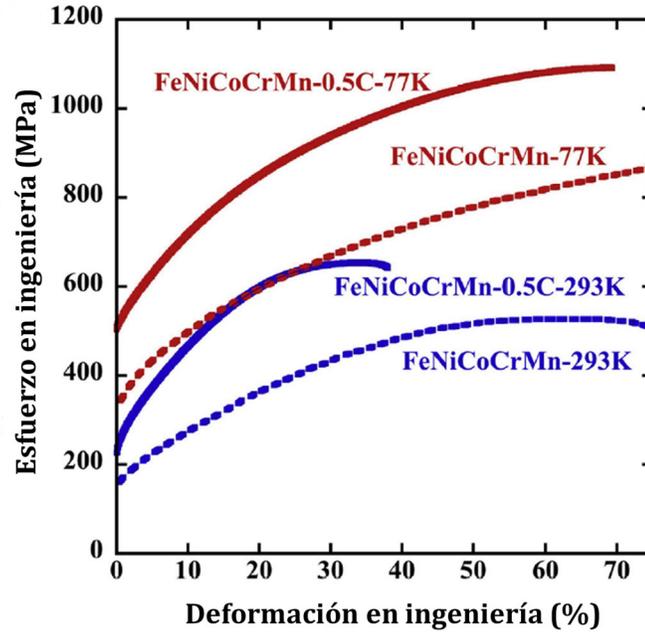


Figura 1.23. Curva esfuerzo – deformación en ingeniería como una función de la temperatura para el sistema FeNiCoCrMn-0.5C, en comparación con la curva de esfuerzo – deformación de la aleación libre de C con un tamaño de grano de 155 μm , adaptada de [89].

Con el fin de diseñar una nueva clase de aleaciones de alta entropía con excepcionales propiedades mecánicas, Li et al. [94], adicionaron 0.5 % at. de C a la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$. Cabe resaltar, que este material fue sometido a varios procesos termomecánicos. La adición de carbono en esta aleación permitió la activación de dos mecanismos de endurecimiento (TWIP y TRIP) por deformación plástica atribuido a la transformación martensítica inducida por plasticidad y a la formación de nano-maclas como un mecanismo de endurecimiento adicional. La formación de nano-precipitados de carburos del tipo M_{23}C_6 (M: Cr, Mn, Fe y Co) contribuyó de manera significativa en el fortalecimiento de esta aleación.

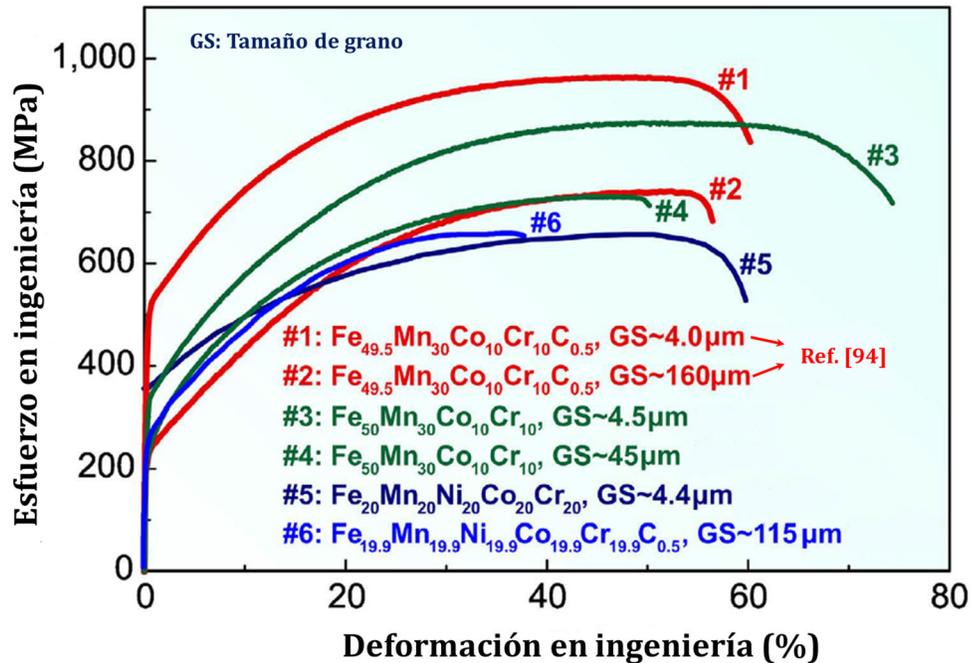


Figura 1.24. Curvas esfuerzo vs. deformación a temperatura ambiente de una variedad de HEAs equimolares y no-equimolares derivadas de la aleación de Cantor, adaptada de [94].

La figura 1.24 muestra las curvas de esfuerzo – deformación de ingeniería a temperatura ambiente de la HEA intersticialmente aleada (color rojo) y otros tipos de HEAs. La curva #1 mostró la resistencia mecánica más alta del conjunto de aleaciones que corresponde al sistema $Fe_{49.5}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}C_{0.5}$ (TWIP-TRIP-HEA) recristalizada con un tamaño de grano $\sim 4 \mu m$, mientras que la curva #5 presentó la menor resistencia mecánica del conjunto de materiales comparados el cual corresponde al sistema equimolar $FeMnNiCoCr$ aleado con carbono de una sola fase y con un tamaño de grano $\sim 115 \mu m$. Sin embargo, la HEA $Fe_{49.5}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}C_{0.5}$ tuvo una elongación menor comparada con la aleación de fases dual $FeMnCoCr$ (TRIP-DP-HEA) propuesta por Li et al. [42].

Por otra parte, Li et al. [100], estudiaron el efecto de la adición de boro en la HEA $AlTiNiMnB_x$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4$ y 0.5 en relación atómica). Debido a que el radio atómico del boro es más pequeño que la de los otros elementos de la aleación, este elemento ocupó los sitios intersticiales de la fase bcc formando un sistema multicomponente de una fase sin la precipitación de compuestos intermedios. Adicionalmente, el boro indujo una deformación en la red cristalina como se puede apreciar en la figura 1.25, refinó la microestructura y mejoró las propiedades mecánicas de la aleación, especialmente, la microdureza como es observado en la figura 1.26.

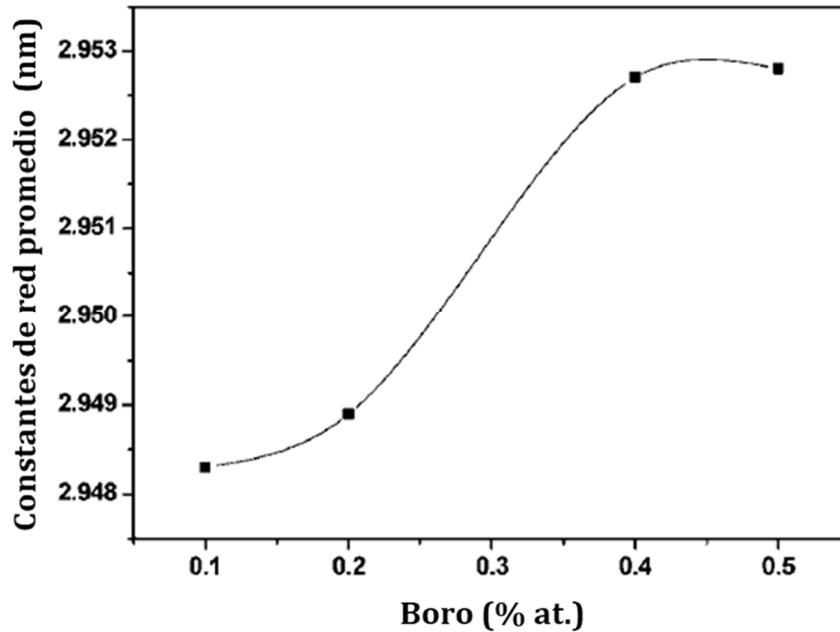


Figura 1.25. Constantes de red de la HEA AlTiNiMnB_x con diferentes contenidos de boro, adaptada de [100].

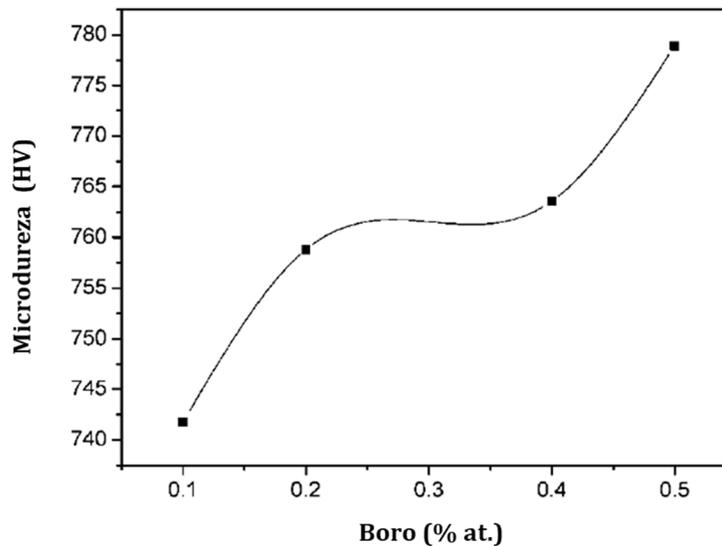


Figura 1.26. Microdureza Vickers de la HEA AlTiNiMnB_x con diferentes contenidos de boro, adaptada de [95].

Varios estudios relacionados con el desempeño al desgaste de diferentes HEAs con adiciones de Boro han sido reportados en la literatura [97,98,101–103]. Se ha encontrado que la presencia de boro en estas aleaciones promueve la formación de fases duras (boruros) que están favorecidas principalmente por entalpías de formación más bajas comparados con la precipitación de carburos. Además, la

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

literatura reporta que pequeñas adiciones de boro pueden contribuir al refinamiento de grano [95,97,104]. Similarmente, el boro también contribuye al endurecimiento debido a la transformación martensítica o transformación inducida por plasticidad (Transformation Induced Plasticity, TRIP), fenómeno que puede ser explicado considerando la alta solubilidad intersticial del B que lleva a la nucleación de la fase martensítica [105].

Otra de las características interesantes en la formación de fases duras con el boro, se debe a que estos pueden presentar mayores durezas y estabilidad térmica que algunos tipos de carburos lo que los hace más apropiados para aplicaciones de desgaste [106]. H Zhang et al. [101], reportaron que de acuerdo con el sistema ternario Fe-Cr-B, los boruros Fe_2B presentan una dureza que varía entre 1430 y 1480 HV la cual dependerá exclusivamente de la cantidad de boro en la aleación [107,108].

Hsu et al [97], examinaron la resistencia al desgaste por abrasión de la aleación multicomponente $CuCoNiCrAl_{0.5}FeB_x$ y demostraron que con las diferentes adiciones de boro ($0 \leq x \leq 15,4$ %-at.) la resistencia al desgaste mejoró considerablemente debido al aumento de la fracción volumétrica de los boruros con el aumento en la cantidad de boro. De esto se puede inferir que las propiedades tribológicas, en especial la resistencia a la abrasión, dependerán del tipo, morfología y cantidad de la fase dura presente en la aleación [109]. La figura 1.27 muestra la comparación de la resistencia al desgaste de esta HEA con otro tipo de aleaciones convencionales. En dicha figura se observa que al incrementar el contenido de boro hasta aproximadamente un 15 %-at., el material obtuvo un desempeño mejor con respecto al acero para rodamientos SUJ2 (AISI-SAE 52100).

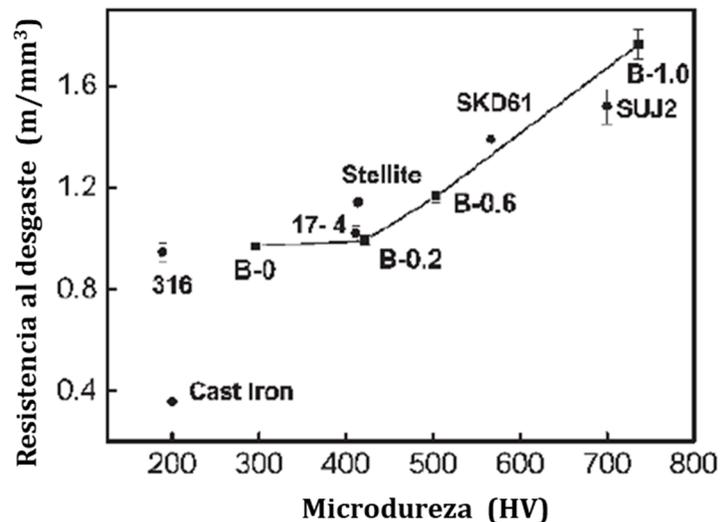


Figura 1.27. Resistencia al desgaste abrasivo en función de la dureza para la aleación $CuCoNiCrAl_{0.5}Fe-B_x$ con diferentes contenidos de boro ($x=0, 0.2, 0.6$ y 1.0 en relación atómica), adaptada de [97].

Desde el punto de vista de la dureza y tenacidad de fractura, la figura 1.28 muestra la dureza de la HEA $\text{CuCoNiCrAl}_{0.5}\text{FeB}_x$ como una función del contenido de boro donde se aprecia un incremento de la dureza a expensas de la tenacidad del material debido al aumento en la fracción volumétrica de la fase de boruros precipitada en la aleación.

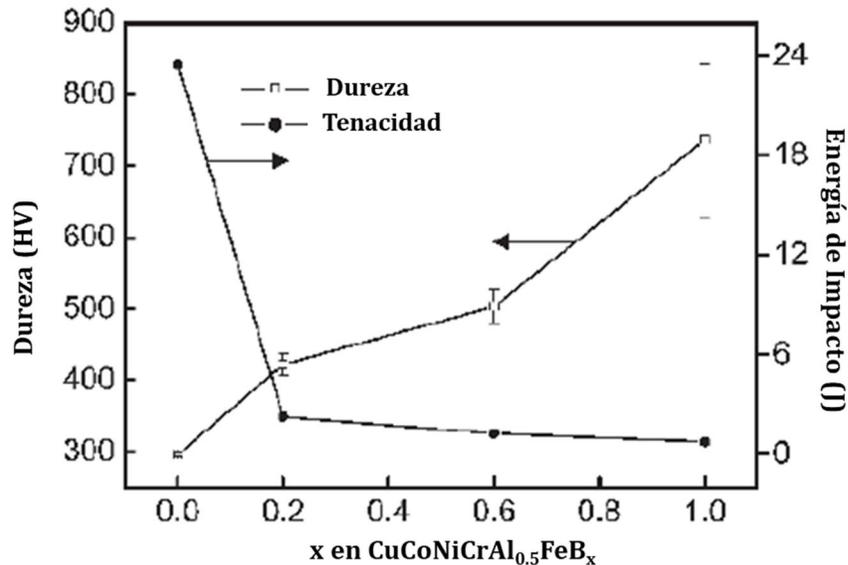


Figura 1.28. Valores de microdureza y tenacidad de impacto de la HEA $\text{CuCoNiCrAl}_{0.5}\text{Fe}$ con diferentes contenidos de boro, adaptada de [97].

Como fue mencionado al principio de esta sección, ha sido establecido que la adición de elementos intersticiales, tales como carbono y boro, favorecen el endurecimiento por solución sólida y son cruciales en los procesos de transformaciones de fase como ocurre en el caso de los aceros convencionales y como se ha observado en algunas aleaciones de alta entropía [94,110,111]. Sin embargo, debido a la fuerte energía de enlace entre los metales de transición y los no-metálicos es inevitable la precipitación de fases intermetálicas durante los procesos de fabricación de aleaciones tales como la fundición por arco [44,112]. No obstante, el endurecimiento por precipitación de fases duras debe ser tenido en cuenta en aplicaciones de ingeniería con el propósito de aumentar las propiedades mecánicas del material [113].

En esta dirección, la estrategia de solidificación por láser fue empleada por H. Zhang et al. [98], con el fin de maximizar la entropía de mezcla y estabilizar la fase en solución sólida de la aleación $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0.5}$. La técnica de revestimiento por láser o Laser Cladding emplea una velocidad de solidificación rápida que varía entre 10^4 y 10^6 °C/s favoreciendo la formación de fases en solución sólida *vs.* compuestos intermedios a través del tiempo de nucleación de las fases que

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

están compitiendo en una HEA [98]. Los resultados mostraron un material con atractivas propiedades mecánicas con una dureza de 11.3 GPa, un módulo de elasticidad de 187.1 GPa y una tenacidad de fractura de 50.9 MPa·m^{0.5}. Estas características fueron atribuidas a que la alta velocidad de solidificación y la adición de boro desencadenaron la nucleación de la fase martensítica en el material, el cual contribuyó en el mejoramiento de las propiedades mecánicas de la HEA propuesta.

Recientemente, Guojin et al. [103], estudiaron el efecto del boro sobre las características microestructurales y comportamiento al desgaste de la HEA equiatómica FeCoCrNi preparados mediante Laser Cladding sobre un sustrato de acero de bajo contenido de carbono (ASTM A36). Los resultados mostraron una estructura fcc con precipitados ricos en Fe-Cr. La morfología de esta fase dura cambio con el incremento en el contenido de boro alcanzando una dureza de aproximadamente 8480 MPa (865 HV). Desde el punto de vista del comportamiento al desgaste, dicha propiedad mejoró con la adición de boro.

Todo lo anterior confirma, que la adición de Boro a la HEA no equiatómica Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ es un área por explorar, desde el punto de vista, microestructural, de propiedades mecánicas, y para potenciales aplicaciones hacia el desgaste.

1.5. Manufactura de las HEAs

Los procesos de manufactura de materiales convencionales han podido ser extrapolados en la producción de aleaciones de alta entropía o multicomponentes. La transformación de los elementos que constituyen la aleación en productos terminados dependerá de cómo estos sean procesados. En términos generales, estos procesos de fabricación pueden ser clasificados en tres grandes categorías. La primera ruta de fabricación es a partir de la preparación de estos materiales en estado líquido, el cual involucra la fusión por arco, por resistencia eléctrica, por inducción, por láser y revestimiento laser o Laser Cladding. La segunda categoría involucra la preparación de las HEAs en estado sólido, el cual incluye el aleamiento mecánico y posteriores procesos de sinterización como, por ejemplo, el procesamiento isostático en caliente (HIP, por su sigla en inglés). Y la última categoría involucra la mezcla de elementos mediante procesos en estado gaseoso. Esta metodología incluye la deposición física en fase vapor (PVD) o la deposición química en fase vapor (CVD), deposición laser pulsada (PLD) y la deposición de capa atómica (ALD), como las más utilizadas. La figura 1.29 resume las rutas de preparación empleadas en la fabricación de HEAs [8,114].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA



Figura 1.29. Ilustración de las rutas de fabricación de las aleaciones de alta entropía (HEAs), adaptada de [8].

Particularmente, con el desarrollo de las HEAs, los investigadores se han centrado en el estudio y perfeccionamiento de estos materiales por métodos de alta eficiencia como, por ejemplo, el rociado térmico, el revestimiento laser o la pulverización catódica o sputtering [114]. Estos recubrimientos han mostrado potenciales aplicaciones en ingeniería superficial debido a la alta dureza y resistencia a la corrosión que poseen [115]. La importancia de estos procesos de fabricación radica en que los materiales depositados pueden ser usados como barreras protectoras contra ambientes agresivos, ya sea por corrosión o desgaste mecánico. En particular, las tecnologías de rociado térmico y revestimiento laser muestran mecanismos de solidificación rápida produciendo microestructuras de grano fino y retardando la formación de fases amorfas a altas temperaturas. Además, a través de estos procesos, se inhibe la separación de fases para producir un estado supersaturado (efecto de captura del soluto fuera de equilibrio) [8,116]. De acuerdo con lo último, esta sección se centrará en las rutas de fabricación utilizados en este proyecto de investigación.

1.4.1. Proceso de Fusión por Arco (Arc-Melting)

El proceso de fusión por arco es uno de los métodos comúnmente usados en la fabricación de aleaciones de alta entropía [10,114]. Este horno usa generalmente un electrodo de tungsteno y puede alcanzar temperaturas superiores a los 3000°C dependiendo de la potencia eléctrica del equipamiento. Sin embargo, elementos con bajo punto de fusión como, por ejemplo, el Mg, Zn y Mn son fácilmente evaporados, lo que hace difícil el control de la composición química usando esta técnica. En el

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

proceso de Arc-Melting, todos los elementos que constituyen una aleación son completamente mezclados en el estado líquido y después el material fundido es solidificado en un crisol de cobre refrigerado cuya velocidad de enfriamiento varía entre 10 y 20°K/s. Adicionalmente, repetitivos procesos de fusión y solidificación de hasta 5 veces deben ser llevados a cabo mediante esta técnica para garantizar la homogeneidad química de las aleaciones producidas. La figura 1.30 muestra las características típicas de un horno de fusión por arco [8,114].

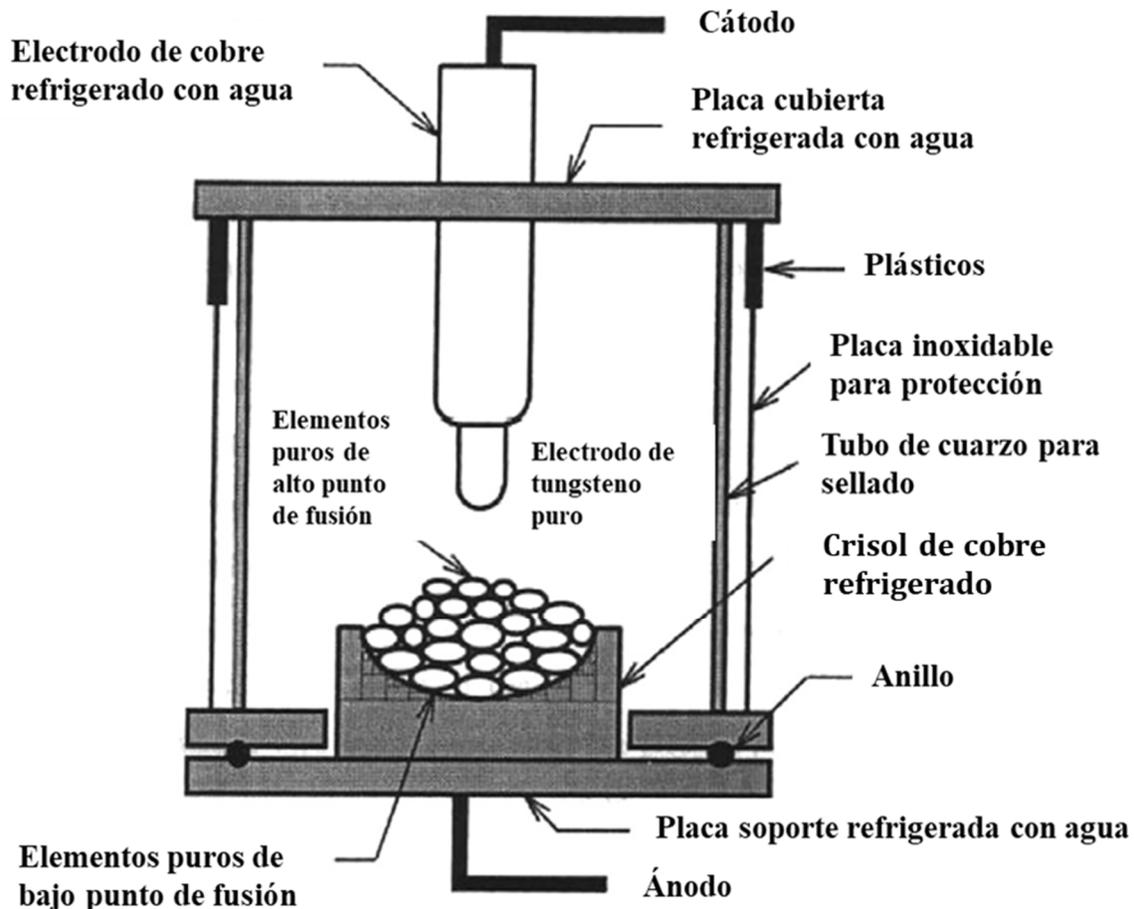


Figura 1.30. Representación esquemática de un horno usado en el proceso de fusión por arco o Arc-Melting, adaptada de [114].

Por otro lado, la baja velocidad de enfriamiento de esta técnica conlleva a variaciones en las características microestructurales, tales como la formación de estructuras dendríticas e interdendríticas debido a la segregación de elementos. Otros defectos típicamente observados en materiales obtenidos por la técnica de fusión por arco, el cual incluyen grietas, poros, esfuerzos residuales, etc., podrían influir negativamente en las propiedades mecánicas de las aleaciones de alta entropía. Por lo tanto, otras rutas de fabricación pueden ser empleadas en la

producción de aleaciones de alta entropía con el propósito de reducir la cantidad de defectos introducidos en el material [8,114].

1.4.2. Proceso de revestimiento por láser (Laser Cladding)

Recientemente, el Laser Cladding ha ganado una gran importancia en una variedad de sectores industriales tales como el automotriz, aeroespacial, naval, entre otros [8,115,117] debido a que mediante esta técnica pueden ser obtenidos recubrimientos con espesores alrededor de 1 a 5 mm, el cual es superior a las películas obtenidas por los métodos en estado gaseoso y generan una excelente unión metalúrgica entre el sustrato y el recubrimiento, mayor que el obtenido a través del método de rociado térmico [115].

La técnica de revestimiento por Laser o Laser Cladding usa una fuente de calor proveniente de un rayo láser que funde los polvos pre-depositados o sincrónicamente alimentados y una capa delgada del sustrato con el fin de formar un revestimiento protector libre de defectos, bien fusionado con el material de base y con una mínima dilución. Debido a la alta densidad de energía focalizada en una zona confinada de la superficie del material base junto con un enorme efecto de enfriamiento sobre este, los polvos al formar el recubrimiento experimentan una rápida fusión y una tasa de enfriamiento muy alta alrededor de 10^3 a 10^6 K/s [117,118].

Por otra parte, el método de Laser Cladding puede ser llevado a cabo a través de un paso o dos pasos. El revestimiento laser de dos pasos (two-step laser cladding) o revestimiento con polvos pre-depositados es el método más simple empleado en esta técnica donde los polvos permanecen sobre la superficie del sustrato antes de ser posteriormente fundidos por el haz del rayo láser. Usualmente, los polvos son aplicados en forma de pasta con la adición de agua o algún agente controlador del proceso (binder), como el alcohol polivinílico, con el propósito de mantener la aglomeración de los polvos y prevenir la remoción del material particulado debido a la presencia de un flujo de gas inerte que protege el proceso de los fenómenos de oxidación. Generalmente, el agua o los solventes orgánicos empleados en la preparación de los polvos es evaporado a través de un proceso de secado y por medio del proceso de fusión del láser usado en este método. Este proceso en términos generales es lento, una alta cantidad de polvo es desperdiciado y en algunas veces es difícil de adaptar en formas de geometría compleja [118,119].

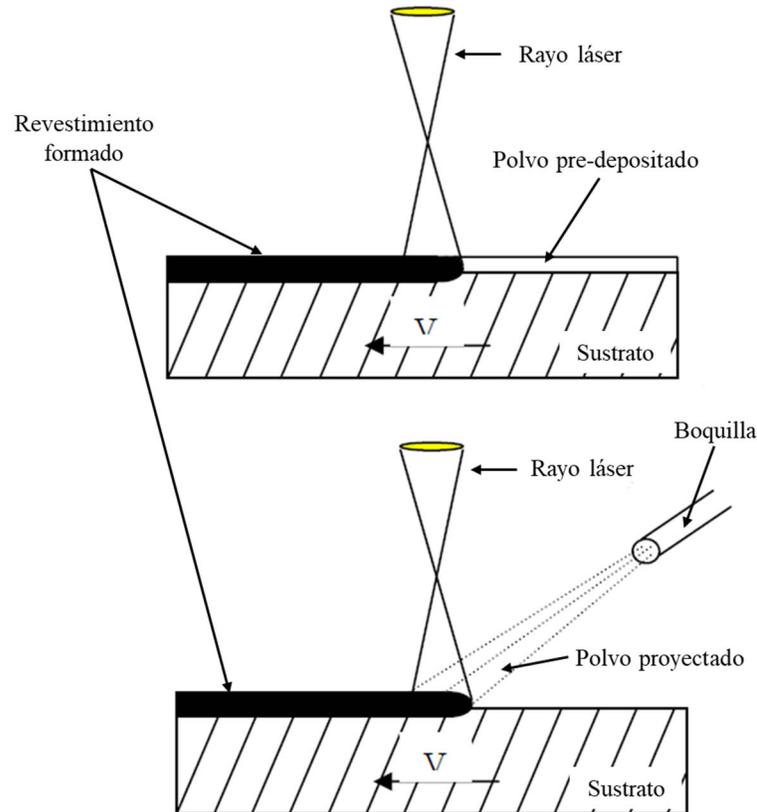


Figura 1.31. Diagrama esquemático del proceso de laser cladding, adaptado de [119].

En el proceso de un paso (one-step laser cladding), comúnmente el material de aporte es aplicado a través de un sistema de alimentación en forma de polvo, alambre/cinta. La figura 1.31 muestra una representación esquemática de los pasos mencionados anteriormente.

El proceso de laser cladding con sistema de alimentación de polvos proyectados es el método más ampliamente usado en ingeniería debido principalmente a la eficiencia en el acoplamiento entre el haz de rayo láser y los polvos. Inicialmente, el láser irradia una delgada capa del sustrato para formar una piletta fundida [120]. De manera simultánea los polvos son inyectados de forma directa o lateral dentro de la zona interacción entre el rayo láser y el sustrato siendo estos fundidos por el láser, y atrapados por la piletta parcialmente fundida del sustrato. Posteriormente, el sistema continuará liberando el polvo dentro del láser a medida que el cabezal o el material base avanzan dando inicio al proceso de solidificación hasta formar el recubrimiento. En este caso, la energía debe ser lo suficiente alta para fundir los polvos sin derretir demasiado el material base [118,119]. Sin embargo, este proceso requiere el mínimo de preparación superficial y resuelve el problema de aplicación sobre superficies de

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

geometría compleja [121]. La figura 1.32 muestra una representación esquemática del proceso de laser cladding acoplado a un sistema de alimentación de polvos.

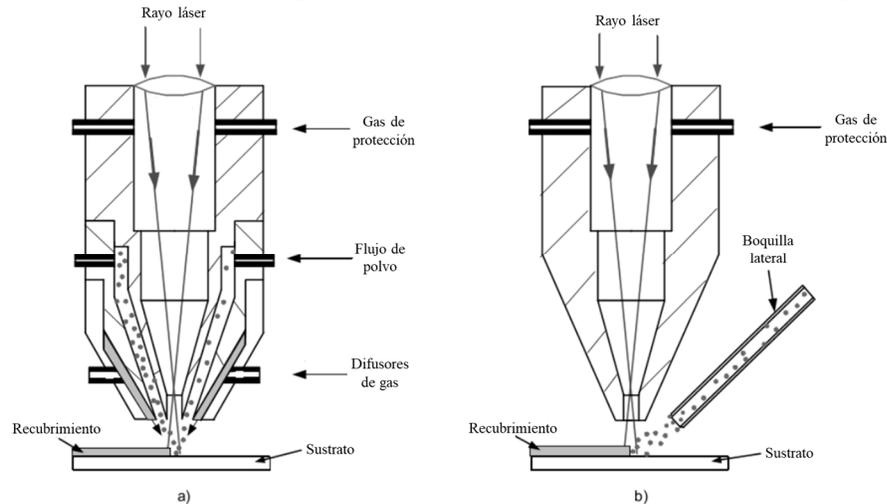


Figura 1.32. Proceso de inyección de polvos por Laser Cladding, a) alimentación directa y b) alimentación lateral de polvos, adaptado de [119].

Para el sistema de alimentación con alambre/cinta, el material de aporte aplicado lateralmente puede ser calentado y fundido en un extremo con el haz del rayo láser hasta formar una gota que cae sobre la superficie del material base con el propósito de formar el recubrimiento [122]. La otra alternativa es la alimentación del alambre/cinta dentro de la piletta fundida formada sobre el sustrato por el láser donde este es fundido por fenómenos de conducción térmica [119]. En ambos casos, la formación de recubrimientos con superficies de aspecto irregular es debido a una sensibilidad del proceso en la alineación del alambre, el cual puede llevar a altas tasas de dilución. La principal ventaja de esta técnica, respecto de las convencionales, es la disminución en las pérdidas del material de aporte, ya que en la mayoría de los casos la totalidad del material es depositado sobre la superficie del metal de base [121]. La figura 1.33 muestra un esquema de la aplicación del revestimiento laser usando un sistema de alimentación de alambre/cinta.

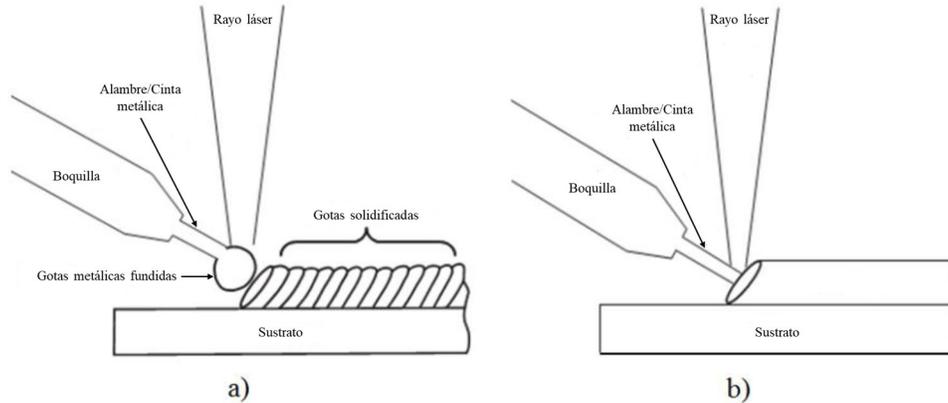


Figura 1.33. Representación esquemática del proceso de Laser Cladding con alimentación de alambre/cinta, configuraciones a) de caída de gota y b) clásica, adaptada de [119].

Por otra parte, la calidad y propiedades finales de un recubrimiento producido por Laser Cladding pueden estar influenciados por una gran variedad de factores que incluyen la geometría del revestimiento, microestructura, dilución, presencia de defectos, entre otros. Sin embargo, estos factores dependerán tanto de los parámetros del proceso como de los fenómenos físicos que ocurren en el proceso de fabricación del recubrimiento por láser [118]. Los parámetros más importantes que reúnen las condiciones óptimas de la técnica son la potencia del láser (P), la velocidad de barrido (V_s) y la tasa de alimentación (F). Adicionalmente, otras variables consideradas dentro del proceso de Laser Cladding incluyen los materiales involucrados en la fabricación de los recubrimientos tales como la composición química del material de aporte, tamaño de partícula y las propiedades del sustrato, así como la geometría de la pieza de trabajo, la masa, composición química, condición superficial, y las propiedades termo físicas y ópticas del material base [117–119,121].

En La figura 1.34 se muestra una representación de la sección transversal de un cordón obtenido por Laser Cladding, donde H es la altura; W el ancho y B es la profundidad del recubrimiento. A es el área total de la sección transversal, A_D es el área diluida en el sustrato, B_{HAZ} es la profundidad de la zona afectada por el calor en el sustrato y A_{HAZ} es el área de la zona afectada por el calor en el sustrato. La geometría de un recubrimiento obtenido por esta técnica está fuertemente influenciada por la tasa de alimentación y la potencia del láser. Un incremento en la tasa de alimentación aumentará la altura del material depositado. Por otra parte, el ancho de la sección transversal del recubrimiento está relacionado con la potencia, el diámetro del rayo del rayo láser y la disminución de la velocidad de barrido. En esta misma dirección, la profundidad de la zona térmicamente afectada por el calor aumentará con un incremento tanto de la velocidad de barrido como de la potencia del láser, el cual tiende a aumentar la dilución desde el metal base hacia el recubrimiento [118].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Adicionalmente, la calidad y las propiedades de recubrimientos producidos por Laser Cladding dependerán fuertemente de la microestructura obtenida. Uno de los factores claves en la fabricación de revestimientos a través de esta tecnología es garantizar la homogenización de la pileta fundida mediante la transferencia de calor por convección. Generalmente, un alto gradiente de temperatura dentro de la pileta fundida causa una intensa convección por el efecto Marangoni [123,124], generando una rápida homogenización del material fundido. Sin embargo, el parámetro que caracteriza la influencia de la convección en la homogenización del líquido es el número de tensión superficial S , definida por la ecuación

$$S = \frac{\left(\frac{dy}{dT}\right) * Q * D}{\mu * v * k} \quad \text{Ecuación (9)}$$

donde dy/dT es el coeficiente de temperatura de la tensión superficial, Q es el flujo de energía neto por unidad de área rayo láser, D es el diámetro del rayo láser, μ es la viscosidad de la pileta fundida, V es la velocidad de barrido y k es la conductividad térmica del recubrimiento [118].

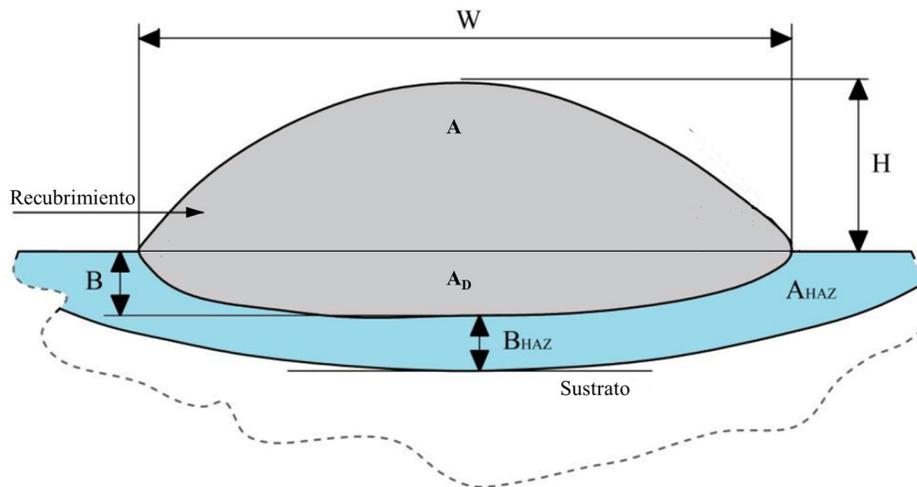


Figura 1.34. Sección transversal de un recubrimiento obtenido por Laser Cladding, adaptada de [118].

Para bajos valores de S , la convección puede ser despreciable, indicando que la transferencia de masa en la pileta fundida es netamente difusiva, el cual da como resultado una distribución en composición no homogénea debido a que la pileta fundida experimenta un tiempo de vida útil muy corta siendo la homogenización insuficiente. Por el contrario, cuando S es alto, la convección juega un papel importante en el calor y transferencia de masa al interior de la pileta fundida garantizando de esta manera la homogenización en composición química del material. Es importante resaltar, que la velocidad de convección para los metales es varias órdenes de magnitud mayor que la velocidad de barrido del láser, resultando

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

en una homogenización extremadamente rápida [120]. Sin embargo, la homogenización en composición se dificultará cuando la temperatura de fusión de los elementos de aleación que componen el material de aporte es considerablemente mayor que la temperatura de fusión del sustrato, o cuando los elementos del material usado en la elaboración del recubrimiento reaccionan con la pileta fundida para formar fases insolubles de altos puntos de fusión. Por ejemplo, este tipo de fenómenos ocurre en la unión de aleaciones de aluminio con otros metales debido a la baja temperatura de fusión de este elemento y a su tendencia a formar compuestos intermetálicos de alta temperatura con otros metales, especialmente, con el Ni [118,120].

Junto con la homogenización de la pileta fundida, el proceso de solidificación en Laser Cladding es fundamental en la obtención recubrimientos con propiedades excepcionales. El fenómeno de solidificación por este método es frecuentemente rápido ya que las tasas de crecimiento de la intercara sólido-líquido son a menudo superiores a 10 mm/s y como consecuencia de ello las microestructuras típicas de solidificación incluyen crecimiento planar, celular y dendrítica [120,125].

Para una aleación dada, la microestructura depende fundamentalmente de las condiciones de solidificación locales, el cual son determinadas por la tasa de solidificación (R) y el gradiente térmico de la intercara sólido/líquido (G). Por otro lado, las características morfológicas de las capas rápidamente solidificadas son controladas por la relación G/R , mientras que el producto de G y R representa la escala de la microestructura de solidificación. Por ende, cuando la relación G/R es alta un frente de solidificación, es decir, G es muy alta y/o R es extremadamente baja un crecimiento planar toma lugar. Cuando R incrementa, la microestructura puede cambiar a celular dendrítico, columnar dendrítico y finalmente a equiaxial dendrítico. Los modos de crecimiento celular y columnar se producen sin la formación de brazos dendríticos secundarios. Sí se forman brazos, la microestructura cambia a modo dendrítico. Cuando la velocidad de enfriamiento del líquido en el frente solidificación (el cual representa el producto $G \cdot R$) en la figura 1.35, se obtiene una microestructura de solidificación más fina, llevando a un incremento en las propiedades mecánicas del material [118,126].

Particularmente, el crecimiento celular y dendrítico observado en procesos de Laser Cladding usualmente son columnares en forma y tienden a crecer perpendicularmente a la intercara del recubrimiento/sustrato (o perpendicular a las isotermas de temperatura) ya que el calor principalmente a través del sustrato y, en esta dirección, se genera un gradiente térmico más pronunciado. Cerca de la superficie de la capa revestida, el calor es disipado principalmente a través del contacto de esta con el aire y G ya no es predominante. Por esta razón, en esta región las dendritas son más finas y aleatoriamente orientadas [127].

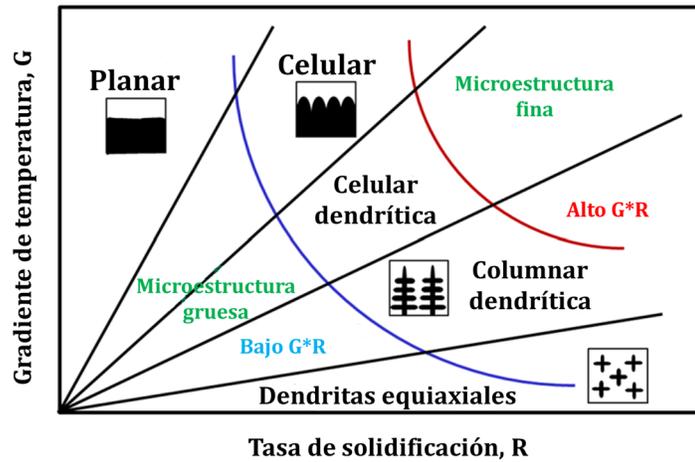


Figura 1.35. Efecto de G y R sobre la morfología de la microestructura obtenida por Laser Cladding, adaptada de [126].

Las variables R y G son una función del tamaño y geometría de la piletta fundida, y a su vez están influenciadas por los parámetros del proceso de Laser Cladding tales como la potencia, la velocidad de barrido o avance, el diámetro del haz o la temperatura del sustrato [118]. Por ejemplo, la piletta fundida tiene una geometría semiesférica a bajas velocidades de avance y comienza a ser más alargada cuando la velocidad aumenta [120].

Existe una relación entre la tasa de solidificación local R y la velocidad de avance V: $R = V \cos \theta$, donde θ es el ángulo entre el vector de velocidad de barrido y la normal a la intercara sólido/líquido (S/L) [118,120]. De acuerdo con la representación esquemática mostrada en la figura 1.36, la velocidad de solidificación R es mínima en el fondo ($\theta=90^\circ$) y máxima en la superficie de la piletta fundida (θ tiende a 0), indicando que R aumenta desde el fondo a la superficie del recubrimiento. En contraste a R, el gradiente térmico G es máximo en la intercara recubrimiento/sustrato y mínimo en la superficie del revestimiento, es decir, que G disminuye desde el fondo a la superficie del material depositado [118].

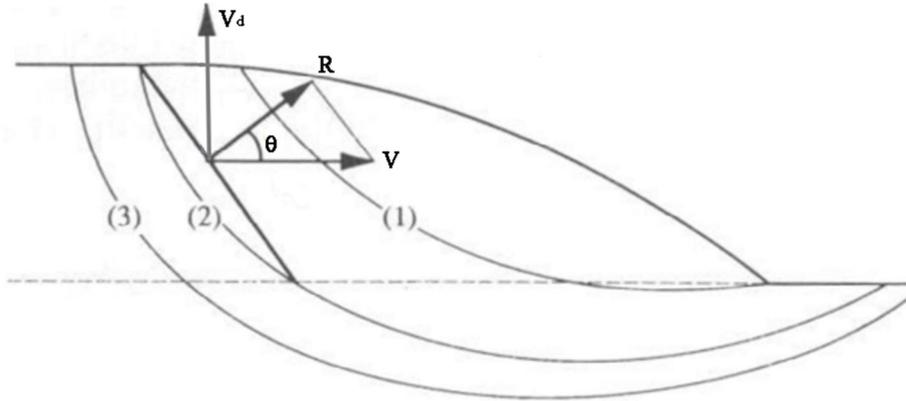


Figura 1.36. Representación esquemática de la sección transversal paralela a la dirección del recubrimiento que corta la línea central del cordón depositado mostrando la tasa de solidificación (**R**), la velocidad de barrido (**V**), y el ángulo (**θ**) entre ellos y la tasa de crecimiento de las dendritas, adaptado de [125].

La formación de grietas y poros/vacíos es un fenómeno que usualmente se presenta en recubrimientos producidos por Laser Cladding. Específicamente, las grietas pueden ser divididas en fisuras frías y en caliente. Otro fenómeno presente en la producción de recubrimientos por esta tecnología, son las grietas de solidificación el cual son causadas por la presencia de una fase o impurezas con una baja temperatura de fusión. Estos defectos usualmente aparecen cerca de la zona de fusión. Por otra parte, las fisuras en caliente generalmente son formadas en dirección perpendicular al cordón de material depositado y crecen a lo largo de los bordes de grano debido a la segregación preferencial de soluto o impurezas. Durante el proceso de solidificación, las puntas de las dendritas crecen rápidamente y de manera instantánea, dando lugar a la formación de una película de baja temperatura de solidificación. Subsecuentes procesos de solidificación y enfriamiento pueden originar cavidades por contracción en las regiones inter dendríticas [118]. La baja dilución y altas velocidades de solidificación pueden solucionar el problema de la formación de fisuras en caliente debido a una redistribución del soluto, llevando a las estructuras de solidificación a una composición más uniforme [128,129].

Las grietas frías son producidas durante el proceso de enfriamiento debido a que el recubrimiento en caliente trata de contraerse, pero es restringido por el sustrato relativamente frío y rígido. Desde el punto de vista mecánico, las fisuras ocurren como consecuencia de un esfuerzo último de tensión del material depositado mayor que el esfuerzo de tensión del sistema junto incluyendo la deformabilidad del sustrato. Estas grietas generalmente crecen perpendicular a la intercara revestimiento/sustrato. Una forma de evitar la formación de estas fisuras es a través del precalentamiento del sustrato [125].

ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

La presencia de poros o vacíos en un recubrimiento en términos generales puede ser causado por la presencia de gas o aire atrapado dentro de la pileta fundida durante la solidificación, o si la solidificación procede en diferentes direcciones ocasionando que algunas regiones de masa fundida puedan estar confinadas. La porosidad en la intercara revestimiento/sustrato puede ser causada por fallas menores sobre la superficie del sustrato tales como grasa, óxidos, defectos, alterando la tensión superficial y, por consiguiente, disminuir la unión metalúrgica entre el sustrato y el revestimiento. Por otra parte, los poros interconectados ocurren entre los cordones adyacentes en la fabricación de multicapas por Laser Cladding [118].

A la fecha, muchos métodos de fabricación como los exhibidos en la figura 1.31 han sido empleados o explorados en la elaboración de recubrimientos de alta calidad, con el fin de proteger elementos de maquinaria o dispositivos contra condiciones adversas típicas de una industria en constante crecimiento. Sin embargo, los costos involucrados en la producción y/o uso de dichas técnicas usualmente son elevados, y producir revestimientos de poco espesor podría tener un pobre desempeño dependiendo de la aplicación. Lo último sugiere que el proceso de Laser Cladding, como una reciente y prometedora tecnología de modificación superficial, podría resolver algunos problemas presentes en estos métodos. En términos generales, los depósitos producidos por láser poseen una microestructura fina y una excelente unión metalúrgica con el material base, y espesores que van desde la escala micrométrica a la milimétrica. Tal vez, una de las características más interesantes de esta tecnología, es la de concederle al revestimiento un desempeño deseado a través de una amplia elección de precursores dentro del material de aporte. Recientemente, los recubrimientos basados en aleaciones de alta entropía han mostrado atractivas propiedades en comparación con el desarrollo de materiales convencionales. Por lo tanto, un nuevo tipo de revestimientos de HEAs con excelente resistencia a al desgaste deberían ser diseñados, producidos y usados en condiciones reales de servicio [115,117,130,131].

CAPÍTULO 2 JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

2.1. Motivación

Anualmente, un sin número de sistemas mecánicos es sometido a condiciones severas de explotación lo que representa un alto consumo apreciable de energía para vencer la fricción, generando un gasto elevado de materiales en la fabricación de piezas de repuesto, cuantiosos trabajos de reposición y mantenimiento que en el tiempo influyen negativamente en la eficiencia y rentabilidad de la industria minera. Cabe resaltar, que los daños generados en piezas por causa del desgaste generalmente no se enfrentan desde el punto de vista preventivo o de diseño de nuevos materiales y procesos, sino desde la perspectiva del mantenimiento correctivo, es decir, desde procedimientos de reconstrucción o simplemente reposición continuada de elementos mecánicos. Si bien se encuentran en la literatura numerosos reportes sobre las características y propiedades de las aleaciones de alta entropía a un gran nivel de profundidad científica, aún no se distinguen estudios que contengan una evaluación dedicada a este tipo de materiales en aplicaciones de ingeniería específica.

Se ha estimado que el consumo de energía producido por las actividades mineras representa el 6.2% de la energía total consumida a nivel mundial, cuya gran parte de dicha energía consumida es usada para vencer la fricción. En esta misma dirección, la fricción y desgaste generado en los procesos de minería traen consigo un aumento considerable en las emisiones de gases de efecto invernadero en la atmósfera (CO₂) deteriorando de esta forma el medio ambiente. Particularmente en Chile, los costos de operación de la industria minera han aumentado desde los 90 cUS\$/lb desde el año 2005 hasta los 217 cUS\$/lb en el año 2014, lo que indica un crecimiento promedio del 10% anual. De acuerdo con estas cifras, gran parte de los gastos reflejados se debe a los materiales usados en la manipulación de materias primas que constituyen el talón de Aquiles de las operaciones minera.

A pesar de los notorios mejoramientos tanto en procesos operativos como en el desarrollo de materiales, es indispensable realizar un trabajo de investigación y desarrollo tecnológico de nuevos materiales de ingeniería a nivel superficial, desde la perspectiva de la ciencia e ingeniería de materiales, con el fin de reducir los fenómenos de fricción y desgaste en la minería el cual están asociados directamente con el incremento en los costos de mantenimiento y de esta manera contribuir en la disminución del impacto ambiental.

2.2. Justificación de la investigación

La minería ha sido una parte esencial en el desarrollo de la civilización por miles de años proporcionando materias primas en aras del mejoramiento continuo de la calidad de vida de los seres humanos. Sin embargo, la extracción de minerales ha sido una de las actividades más vulnerables a fenómenos de fricción y desgaste, debido principalmente a la fuerte interacción entre los materiales de ingeniería usados en esta industria con el medio circundante. El impacto generado por los fenómenos de desgaste involucra enormes costos financieros desde el punto de vista económico relacionados con la reposición y/o reconstrucción de piezas desgastadas en estos sectores de la industria, un alto consumo de energía para vencer la fricción en los procesos de minería y un elevado precio en el deterioro del medio ambiente [67].

Por lo tanto, existe un gran potencial para reducir de manera sistemática los fenómenos de desgaste presentes en la industria minera que incluya el desarrollo y uso de nuevos materiales, especialmente recubrimientos superficiales de alto desempeño fabricados con materiales de excepcionales propiedades mecánicas.

A la fecha, la HEA no equimolar de $Fe_{80-x}Mn_xCo_{10}Cr_{10}$ propuesta por Li et al. [42] ha mostrado un comportamiento inusual de alta resistencia mecánica, combinado con alta ductilidad y, por ende, alta tenacidad, características no observadas en aceros convencionales. Desde luego, esta combinación de propiedades puede dar lugar a un comportamiento excepcional desde la perspectiva de minimizar el efecto del desgaste mecánico en el material. Si bien esta HEA fue fabricada en “bulk” bajo condiciones convencionales de fabricación (fusión por arco y posterior tratamiento termomecánico), la producción de este material mediante el proceso de Laser Cladding supone todo un desafío debido a las notorias diferencias en los procesos de manufactura, principalmente la velocidad de calentamiento/enfriamiento.

No obstante, el desarrollar este tipo de materiales en forma de recubrimientos abre un horizonte de oportunidades tecnológicas tanto en la protección como en la reparación de piezas y componentes mecánicos para la industria. Teniendo en consideración todos los aspectos anteriormente mencionados, el objetivo del presente trabajo de investigación se centra en la manufactura de recubrimientos basados en aleaciones multicomponente con adiciones de boro con el propósito de incrementar las propiedades mecánicas y ser evaluados en aplicaciones de desgaste por abrasión. Para lograr estos objetivos, la aleación no equiatómica $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 3, 5$ y 10 % atómico) será preparada sobre un sustrato de acero inoxidable del tipo 316L vía Laser Cladding y el efecto del contenido de boro será estudiado. El objetivo final es obtener un recubrimiento resistente al desgaste que pueda proteger al sustrato de la degradación con el propósito de ser usado potencialmente en aplicaciones industriales. Finalmente, se espera contribuir desde la ciencia e ingeniería de los materiales a las aplicaciones en ingeniería de superficies.

JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO

2.2.1. Objetivo General

Estudiar el efecto del contenido del boro en un recubrimiento de HEA $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ sobre la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia al desgaste por abrasión.

2.2.2. Objetivos Específicos

- ✓ Evaluar el efecto que tiene la adición de B_x (0 % at. $\leq x \leq 10$ % at.) sobre la modificación microestructural (identificación de fases presentes, su morfología, proporción y ordenamiento cristalográfico) del sistema de aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ producida por Laser Cladding.
- ✓ Estudiar la influencia de la adición de B_x (0 % at. $\leq x \leq 10$ % at.) y la microestructura sobre el comportamiento mecánico (resistencia mecánica, ductilidad y dureza) de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ producida por Laser Cladding.
- ✓ Analizar la influencia del contenido de boro (0 % at. $\leq x \leq 10$ % at.), microestructura y propiedades mecánicas del material en forma de recubrimiento protector aplicado por la técnica de Laser Cladding sobre el desempeño frente al proceso de desgaste por abrasión.
- ✓ Comparar el efecto del boro sobre la microestructura y dureza de la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ fabricada por los métodos de Arc-Melting y Laser Cladding.

2.3. Aportes de la tesis

El conocimiento generado en este proyecto de investigación tras alcanzar sus objetivos traerá diversos aportes tales como:

- El conocimiento en el desarrollo y fabricación de recubrimientos resistentes al desgaste basados en el concepto de aleaciones multicomponentes depositados por revestimiento laser (Laser Cladding) para aplicaciones de ingeniería de superficies.
- El desarrollo de una metodología que permita bajo condiciones de ensayo controladas determinar los procesos de desgaste presentes en este tipo de materiales.
- Continuar la línea de investigación con el propósito buscar potenciales usos de este tipo de materiales en aplicaciones de interés tecnológico e industrial usando procesos de manufactura avanzada, tales como revestimiento laser (Laser Cladding) o conformación de red diseñada por láser (Laser Engineered Net Shaping).

**CAPÍTULO 3
DISEÑO EXPERIMENTAL****3.1. Metodología de la Investigación**

La metodología del proyecto de investigación para cada objetivo específico fue la siguiente:

Objetivo específico I: Efecto de la adición de B sobre la microestructura de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ producida por Laser Cladding.

Para esta fase del proyecto, se emplearán polvos de alta pureza de Fe, Mn, Co y Cr con diferentes adiciones de Boro que varían de 0 hasta 10% atómico. Como se mencionó en la introducción, la fabricación de estas aleaciones se realizará por el método de Arc-Melting para determinar la viabilidad en la obtención de estos materiales. En esta parte del proceso, los polvos se mezclarán de forma convencional para luego ser fundidas en un horno de fusión por arco. Por otra parte, las distintas aleaciones serán homogeneizadas mediante el método de molienda de alta energía y posteriormente dichas mezclas serán depositadas sobre un sustrato de acero inoxidable vía Laser cladding. Con el fin de estudiar el efecto de los diferentes contenidos de boro sobre las HEAs producidas por Laser Cladding, se evaluará la microestructura desde el punto de vista morfológico, del tamaño y distribución de las fases presentes. Esta misma metodología será empleada para estudiar el efecto del boro sobre los materiales obtenidos mediante Arc-Melting.

Objetivo específico II: Efecto de la microestructura sobre el comportamiento mecánico de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ con adiciones de boro aplicadas mediante Laser Cladding.

Una vez estudiado el efecto de la microestructura de los revestimientos hechos con diferentes contenidos de boro, se evaluarán las propiedades mecánicas (resistencia mecánica, ductilidad y dureza) de las aleaciones multicomponentes propuestas mediante ensayos mecánicos. De igual forma, se plantea dentro de esta investigación proponer un modelo que relacione el efecto que tiene la adición del boro y la microestructura sobre el comportamiento mecánico de la aleación $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ producido por Laser Cladding. Adicionalmente, las aleaciones manufacturadas por Arc-Melting serán evaluadas desde el punto de vista de la dureza del material.

Objetivo específico III: Influencia del contenido de boro, microestructura y propiedades mecánicas del recubrimiento $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ sobre el desempeño al desgaste por abrasión.

En esta fase se evaluará el efecto de la cantidad del boro considerando la microestructura y comportamiento mecánico sobre el desempeño al desgaste por abrasión desde el punto de vista de la pérdida de masa, tasa de desgaste por abrasión, la morfología de las superficies desgastadas y los mecanismos de daño presentes en los procesos de abrasión de los revestimientos producidos en la etapa II, siguiendo

los protocolos de la norma ASTM G65 “Standard Test Method for Measuring Abrasion Using the Dry Sand/Rubber Wheel Apparatus”. Esta etapa busca establecer la influencia de la microestructura y dureza de los recubrimientos con diferentes contenidos de boro sobre el desempeño al desgaste por abrasión. El desempeño frente al desgaste por abrasión no será evaluado en las muestras obtenidas por el método de Arc-Melting.

Objetivo específico IV: Comparar el efecto del boro sobre la microestructura y propiedades mecánicas (microdureza) de la aleación multicomponente Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ fabricada por los métodos de Arc-Melting y Laser Cladding.

En esta parte se comparará el efecto del boro sobre la microestructura y dureza de los materiales producidos por ambas técnicas de sinterización. La comparación a nivel microestructural, dureza y composición química ayudaría en trazar una mejor ruta en la fabricación de estas aleaciones para trabajos futuros.

3.2. Preparación de Muestras

Los polvos usados en la fabricación de los recubrimientos de las aleaciones multicomponente propuestas en el presente proyecto de tesis fueron inicialmente adquiridos a través de la compañía GoodFellow. La materia prima estaba constituida de polvos de Fe (99% de pureza), Mn (99.5% de pureza), Co (99.9% de pureza), Cr (99% de pureza) y B (92.1% de pureza). Las características de los polvos proporcionados por Goodfellow son resumidos en la tabla 3.1. Las observaciones indican la presencia de contaminantes en ppm de los polvos suministrados por la firma Goodfellow.

Tabla 3.1. Características de los polvos usados en la investigación.

Elemento	Tamaño de Partícula (µm)	Pureza (%)	Condición	Observaciones*
Fe	6 - 8	99.0	Cristalina	Si, C, P, S
Mn	45	99.5	Cristalina	No indicado
Co	50 - 150	99.9	Cristalina	Cu, Fe, Ni, C, S
Cr	38 - 45	99.0	Cristalina	Al, Fe, C, S, Si
B	1	92.1	Amorfo	Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Mn, N, Na, Ni, O, Si

* Otros elementos contenidos en los polvos elementales.

3.2.1. Fusión por Arco (Arc-Melting)

La tabla 3.2 muestra la composición química nominal de las muestras preparadas considerando el sistema de aleación multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ con diferentes adiciones del boro ($x = 0, 3, 5$ and 10 % atómico). Los diferentes sistemas de aleación propuestos fueron etiquetados en función de su contenido nominal (% atómico) Alloy-B0, Alloy-B3, Alloy-B5 y Alloy-B10 respectivamente. Las aleaciones se fundieron en un horno de fusión por arco convencional usando un crisol de Cu refrigerado por agua y fue usado como gas de protección Argón de alta pureza (99.9%). Una vez obtenidas las muestras, estas fueron refundidas hasta 5 veces para asegurar la homogeneidad en composición química de las aleaciones. Las dimensiones de las probetas obtenidas tenían aproximadamente 10 mm de diámetro y 30 mm de largo. La figura 3.1 muestra las características de las muestras conseguidas después del proceso de fusión por arco, las cuales fueron posteriormente cortadas para ser analizadas mediante diferentes técnicas de caracterización.

Tabla 3.2. Composición química nominal de las muestras preparadas por la técnica de fusión por arco (% atómico).

Referencia	Fe	Mn	Co	Cr	B
Alloy-B0	50	30	10	10	0
Alloy-B3	47	30	10	10	3
Alloy-B5	45	30	10	10	5
Alloy-B10	40	30	10	10	10

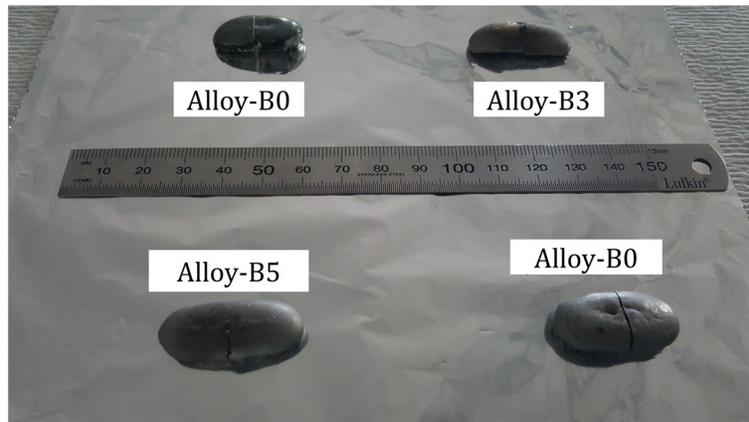


Figura 3.1. Muestras producidas mediante la técnica de fusión por arco.

3.2.2. Revestimiento láser (Laser Cladding)

La composición química del material base se reporta en la tabla 3.3. De acuerdo con estos resultados, el material del sustrato se ajusta a la composición química de un acero inoxidable austenítico del tipo 316L según norma ASTM A24 [132]. La figura 3.2 muestra la microestructura del material usado como sustrato en la cual se observan granos equiaxiales de austenita, maclas de recocido y bandas de deformación típicas de un proceso de manufactura por laminación en caliente. Las bandas de deformación han sido observadas en aceros inoxidables austeníticos tras procesos de laminación en caliente [133].

Tabla 3.3. Composición química nominal del sustrato utilizado (% peso).

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Fe
Sustrato	0.024	1.370	0.295	0.035	0.004	17.131	9.868	2.208	0.044	Bal.
ASTM 240	0.03 Max.	2.00 Max.	0.75 Max.	0.045 Max.	0.030 Max.	16.0–18.0	10.0–14.0	2.00–3.00	0.10 Max.	Bal.

Se prepararon dos muestras para ensayo de tracción uniaxial de una placa de acero inoxidable grado 316L de 10 mm de espesor. Las pruebas de tensión se realizaron en una máquina universal de ensayos Zwick Z100 con una capacidad de 100kN, bajo condiciones de temperatura ambiente (25°C) y una velocidad de deformación de 1×10^{-3} mm/s. La figura 3.3 muestra las curvas típicas de esfuerzo vs deformación obtenidas de material base. De la gráfica se estimó el límite elástico (σ_Y) y la resistencia mecánica (σ_{UTS}) del material cuyos valores se promediaron y se reportan a continuación: $\sigma_Y = 197 \text{ MPa}$ y $\sigma_{UTS} = 448 \text{ MPa}$. Estos datos se usaron posteriormente en la estimación de las propiedades mecánicas de los recubrimientos producidos por Laser Cladding sin considerar el aporte del material base.

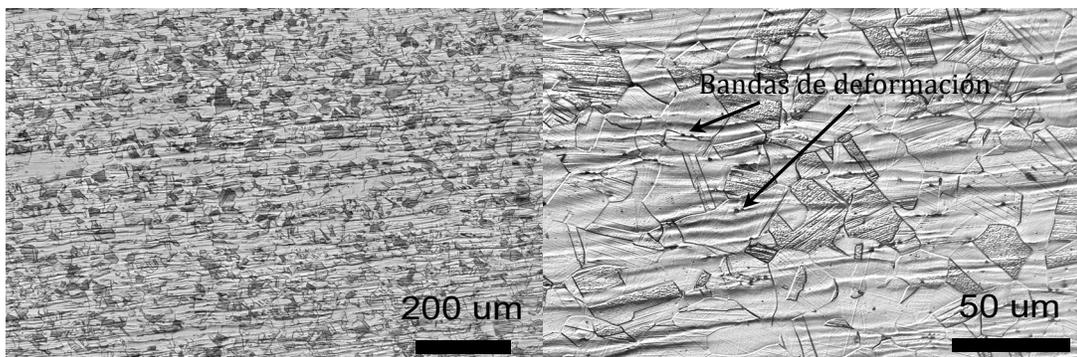


Figura 3.2. Microestructura del sustrato utilizado en la investigación. Se usó como reactivo Kalling-2.

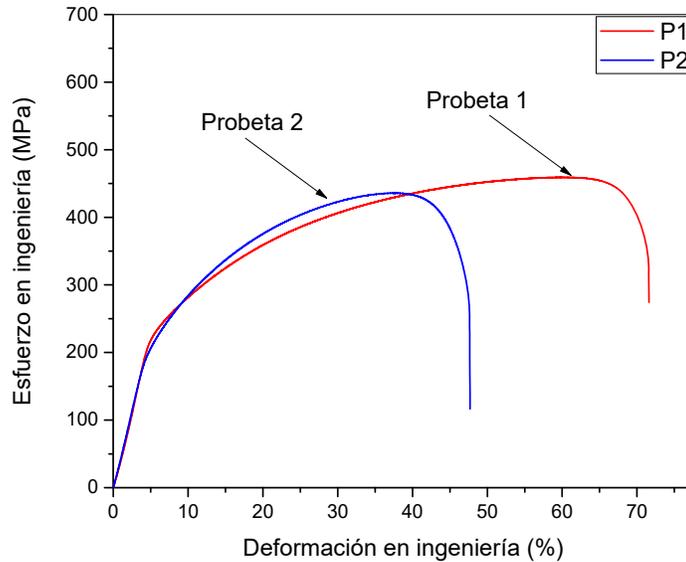


Figura 3.3. Curvas esfuerzo – deformación del sustrato.

Los polvos elementales descritos en la sección 3.2 fueron mezclados mecánicamente en un molino atritor por 30 horas a una velocidad de aproximadamente de 425 rpm y a una relación bolas/polvo de 10:1. Para impedir la oxidación de los polvos se usó Argón de alta pureza. Cada 10 horas fueron extraídas muestras de los polvos mezclados para ser analizados mediante técnicas de caracterización. El propósito de este método de preparación de polvos fue la de garantizar la homogenización en composición química de los polvos que serían posteriormente usados en la fabricación de los recubrimientos. La tabla 3.4 muestra la composición química de los polvos preparados después de 30 horas de molienda del sistema multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ antes de ser sinterizados por láser. Estas mediciones se llevaron a cabo en un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El número en paréntesis indica el cambio relativo en la composición al ser comparado con la composición química nominal considerada en la investigación (ver tabla 3.2).

Tabla 3.4. Composición química de las muestras preparadas después de 30 horas de molienda (% at.). El numero en paréntesis indica el cambio relativo en composición comparado con la composición nominal.

Polvo	Fe	Mn	Co	Cr	B
MA-B0	48.63 (-3%)	31.13 (+4%)	10.41 (+4%)	9.83 (-2%)	0.00 (0%)
MA-B3	45.95 (-2%)	30.87 (+3%)	10.37 (+4%)	9.74 (-3%)	3.06 (+2%)
MA-B5	43.86 (-3%)	30.81 (+3%)	10.34 (+3%)	9.95 (0%)	5.03 (0%)
MA-B10	39.89 (0%)	30.34 (+1%)	10.50 (+5%)	9.97 (0%)	9.30 (-7%)

Las muestras se fabricaron utilizando un láser de onda continua bombeada con un diodo Nd-YAG y una potencia de 2.2 kW (Rofin DY022) montado sobre un brazo robótico. El equipo utilizó una longitud de onda de 1060 nm y un diámetro del haz en forma circular de 2 mm. Se usó Argón de alta pureza con un caudal de 10 litros/minuto con el propósito de evitar la oxidación de las partículas de polvo y la pileta fundida durante el proceso de fabricación de los revestimientos.

Antes de producir las muestras usadas en este trabajo de tesis, se optimizaron tres principales parámetros de procesamiento láser, es decir, potencia (P), diámetro del haz (D) y velocidad de barrido (V) con el fin de obtener recubrimientos de aleaciones multicomponentes completamente fundidos y densos. Después de muchos ensayos sobre cupones de acero inoxidable de 25 x 25 x 5 mm³, recubrimientos “uniformes y de buena calidad” fueron obtenidos. La figura 3.4 muestra las probetas producidas, usados como punto de referencia en la posterior fabricación de los revestimientos por Laser Cladding, mientras que en la tabla 3.5 son reportados las condiciones de procesamiento de los diferentes revestimientos producidos en este proyecto de investigación, en donde HI es el aporte de calor necesario para aplicar los revestimientos por láser. Una vez establecidas todas las condiciones en la ruta de fabricación de los recubrimientos por Laser Cladding, éstos se etiquetaron como LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 respectivamente.



Figura 3.4. Morfología superficial de las multicapas obtenidas por Laser Cladding sobre cupones de acero inoxidable de 25 x 25 x 5 mm. (a) LCA-B0, (b) LCA-B3, (c) LCA-B5 y LCA-B10.

Tabla 3.5. Condiciones de procesamiento para los diferentes recubrimientos producidos por Laser Cladding.

Referencia	Potencia (J/s)	Velocidad (mm/s)	Diámetro del haz (mm)	HI* (J/mm)
LCA - B0	1200	10	2	120
LCA - B3	1000	5	2	200
LCA - B5	1000	5	2	200
LCA - B10	1000	5	2	200

Para la elaboración de los recubrimientos, se utilizaron dos tipos de probetas. Para ensayos de tensión, se mecanizaron barras de acero inoxidable con dimensiones de 17 x 96 x 9.5 mm³. Por otro lado, se prepararon barras rectangulares de acero inoxidable con dimensiones de 72.5 x 23.5 x 9.5 mm³ para luego ser usadas en ensayos de desgaste por abrasión de acuerdo con la norma ASTM G65.

Después de preparar las muestras del material base (acero inoxidable), estas fueron limpiadas superficialmente con acetona antes de pre - depositar los polvos mezclados mecánicamente. Posteriormente, los polvos se pre - depositaron sobre la superficie del sustrato y se prensaron a una presión equivalente de 35.05 MPa para los especímenes de tensión, y 37.07 MPa para las muestras del ensayo de desgaste abrasivo, con el fin de formar una película de aproximadamente 1 mm de espesor. En cada caso particular, el rayo láser escaneó el colchón de polvos pre - depositados con el fin de producir una capa de revestimiento sobre el sustrato. La secuencia del pre - depositado de los polvos se repitió varias veces hasta obtener un espesor de recubrimiento de aproximadamente 2.54 mm. Los cordones de cada revestimiento multicapa tenían una traslape del 50% del diámetro del haz de rayo láser. Las figuras 3.5 y 3.6 muestran las características de los dos tipos de especímenes obtenidos por Laser Cladding para su posterior caracterización y análisis en función de la metodología propuesta en este proyecto de tesis.



Figura 3.5. Muestras típicas producidas por Laser Cladding para ensayos de tensión.

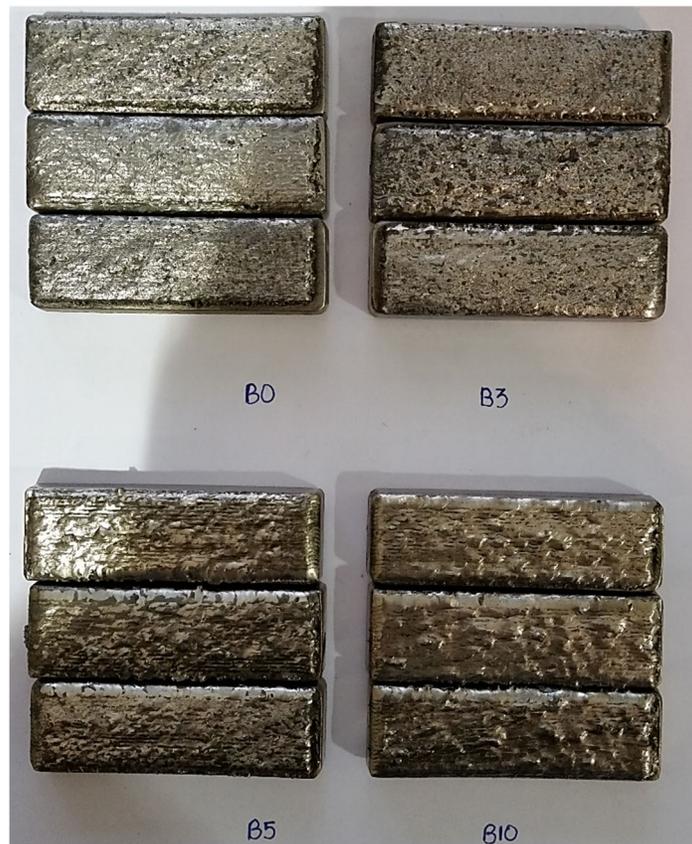


Figura 3.6. Muestras típicas producidas por Laser Cladding para ensayos de desgaste por abrasión.

3.3. Caracterización de Materiales

A continuación, se describen las diferentes técnicas de caracterización empleadas tanto a nivel microestructural como mecánico de muestras seleccionadas del proceso de fusión por arco y revestimiento laser. Esta parte también incluye la descripción de la caracterización de los polvos mezclados mecánicamente antes de ser sinterizados vía Laser Cladding.

3.3.1. Composición Química

Los análisis de composición química de los polvos mezclados mecánicamente se llevaron a cabo usando espectroscopía de emisión óptica por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES, por su sigla en inglés). Para tal propósito, las muestras se disolvieron en una solución ácida con una relación 4:1 de HCl/HNO₃ y posteriormente, todos los elementos fueron determinados después de que el equipo alcanzó una dilución y concentración adecuada.

El método de preparación de las muestras fabricadas por el método de fusión por arco (Arc-Melting) consistió en comprimir las diferentes aleaciones en discos de aproximadamente 0.2 g y después, se disolvió cada uno de estos discos por microondas en un recipiente de teflón usando una solución de agua regia (6ml de HCl al 38% en volumen, 2 ml de HNO₃ al 69% en volumen) y 1 ml de agua de alta pureza (milli Q). Una vez que cesaron las reacciones, las muestras se completaron posteriormente hasta 50 ml con agua Milli Q en matraces volumétricos. Posteriormente, se analizaron las soluciones obtenidas después de ser digeridas con ácido usando un espectrómetro Varían 730 – ES axial ICP-OES. Los análisis de composición química anteriormente se realizaron en las instalaciones de Csiro – Manufacturing Flagship en Australia bajo la supervisión del Dr. Alejandro Vargas U.

Debido a la dificultad en la manipulación de los recubrimientos usando la técnica de ICP-OES, el análisis de composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding se llevó cabo usando la técnica de espectroscopía de emisión óptica por descarga luminiscente (GD-OES, por su sigla en inglés), en donde se reporta el valor promedio de la composición química de cada elemento presente en el sistema de aleación multicomponente. Generalmente, este método es aplicado para determinar perfiles de composición química en profundidad hasta 250 μm . No obstante, dado a que el espesor de capa de los recubrimientos superaba 1.6 mm, el ensayo sólo se realizó sobre la superficie de los revestimientos. Para cada muestra, se realizaron mediciones sobre la cara superior de las capas con el fin de determinar el valor promedio y desviación estándar. Las mediciones de composición química mediante GD-OES fueron realizadas usando un ánodo de 2.5 mm de Cu puro en modo de excitación de DC, 700 V, 15 mA bajo una presión de descarga promedio de 7×10^{-3} hPa.

3.3.2. Microscopía Óptica

Un microscopio metalúrgico Optika IM-3MET con rango de magnificación de 50 – 1000x fue usado para la caracterización microestructural de los revestimientos producidos a través de los procesos de fusión por arco y Laser Cladding. Las imágenes digitales fueron adquiridas mediante una cámara Optika 4083B9 conectada al microscopio óptico. Las muestras se montaron en resina conductora y prepararon a través de desbaste y pulido con papel abrasivo (220, 320, 400, 600, 1000, 1200, 2000 y 4000 respectivamente), y paños para alúmina (1 y 0.04 μm respectivamente). Se empleó para revelar la microestructura de los materiales propuestos soluciones de Nital al 6 y 8% (Arc-Melting), agua regia diluida (Laser Cladding), y el reactivo Kalling-2 (sustrato).

3.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Para el estudio de las morfología y homogenización en composición química de los polvos molidos mecánicamente, se empleó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) JEOL JSM - 7200F el cual operaba bajo una atmósfera de vacío (10^{-4} Pa) a un voltaje de aceleración de 15 kV. El microscopio electrónico estaba equipado con un espectroscopio de energía dispersiva de rayos X (EDXS) Oxford X-MAX acoplado al FE-SEM. Estos análisis se realizaron en las instalaciones del Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de la Coruña en España bajo la supervisión del Dr. José Manuel Amado Paz.

Por otra parte, la caracterización microestructural y determinación de los mecanismos de desgaste por abrasión (sólo las muestras producidas por Laser Cladding) de las aleaciones preparadas por las técnicas de Arc-Melting y Laser Cladding se llevó a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 250. Un detector Oxford Instrument de energía dispersiva de rayos X (EDSX) venía acoplado al SEM el cual permitió investigar la composición química a escala micrométrica y submicrométrica. Este equipo se operó con un voltaje de aceleración de 20 kV y el tiempo de adquisición para los análisis de EDS fue de 20 segundos.

3.3.4. Difracción de Rayos X (XRD)

3.3.4.1. Difracción de Rayos X sobre los polvos molidos mecánicamente

Inicialmente, las muestras de material particulado se montaron sobre un porta-muestras estándar. Para el análisis de difracción usando rayos X, se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance A 25 el cual operó bajo una fuente de radiación Cu K α ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$, 40kV, 40 mA) y venía equipado con un detector Lynx Eye XE-T con el propósito de obtener los difractogramas de los polvos. Adicionalmente, los especímenes se escanearon en un rango de 5 a 130° 2 θ con un paso de 0.02° y un tiempo de paso de 1.6 segundos por paso, y éstos se giraron a 15 rpm durante la adquisición de los datos. Para la determinación de los parámetros instrumentales se utilizó un patrón de hexaboruro de lantano (LaB $_6$) estandarizado.

La cuantificación de las fases formadas durante el proceso de molienda se realizó mediante refinamiento Rietveld usando el programa Bruker TOPAS™ V5. La señal de background se ajustó usando una combinación de funciones de interpolación lineal de Chebyshev y la función 1/X. También se refinaron los parámetros de celda, el desplazamiento vertical de las muestras, el FWHM, la orientación preferencial y el factor de escala. Durante el refinamiento de las fases, se impusieron restricciones sobre la composición de las muestras en función de análisis de composición química realizados en la sección 3.3.1. En esta misma dirección, se estimó el error en los valores calculados considerando tres desviaciones estándar previamente estimadas. Sin embargo, no se utilizó un patrón interno para determinar el error en las mediciones obtenidas por XRD de los polvos mezclados mecánicamente. En el anexo A se muestra el ajuste del refinamiento Rietveld de los polvos molidos mecánicamente durante 30 horas de molienda.

3.3.4.2. Difracción de Rayos X sobre muestras preparadas por Arc-Melting

Las estructuras cristalinas se determinaron utilizando un difractómetro Bruker D8 Advance. El equipo venía equipado con una fuente de CoK α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$, 35 kV, 45 mA) y un detector LynxEye para obtener los difractogramas de las muestras. Los especímenes se escanearon en un rango de $5 - 145^\circ 2\theta$ con un paso de 0.02° y un tiempo de 1.6 segundos por paso. Para la determinación de los parámetros instrumentales se usó un patrón de LaB₆ estandarizado.

Los análisis se realizaron sobre los datos XRD recopilados usando el software de búsqueda EVA™ 4.2. Por otra parte, las fases cristalinas se identificaron usando bases de datos de patrones de difracción de polvo ICDD-JCPDS. Se llevó a cabo un refinamiento Rietveld sobre los datos obtenidos usando el software TOPAS™ V5.

La señal de background se ajustó usando una combinación de funciones de interpolación lineal de Chebyshev y la función 1/X. Adicionalmente, también se refinaron los parámetros de celda, el desplazamiento vertical de las muestras, el FWHM, la orientación preferencial y el factor de escala. Durante el refinamiento de las fases, se impusieron restricciones sobre la composición de las muestras en función de análisis de composición química realizados en la sección 3.3.1.

Se utilizó el método de Williamson-Hall para determinar las micro - deformaciones en función del contenido de boro de las aleaciones multicomponentes propuestas en la investigación, usando la ecuación:

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{D} \right) + (4\varepsilon \sin \theta) \quad \text{Ecuación (10)}$$

Donde: β_{hkl} es la anchura a media altura (FWHM) de las reflexiones obtenidas a partir de los difractogramas, θ es la posición de la reflexión, K es una constante

(0.94), λ es la longitud de onda de la fuente de radiación (Co-K α), D es el tamaño de cristalito obtenida usando la ecuación de Sherrer [134] y ε es la micro – deformación.

El software de uso libre Fityk para el procesamiento de datos, permitió escoger varias funciones matemáticas que describen la forma del peak para la determinación del ancho de los peaks. Generalmente, las funciones Pseudo – Voigt o Pearson VII son usualmente usadas debido a que proporcionan el mejor ajuste para la forma de los peaks observados en los difractogramas obtenidos de las diferentes aleaciones propuestas [135–137]. En el análisis de los difractogramas de las muestras obtenidas por Arc-Melting, la función Pseudo-Voigt se usó para determinar el FWHM y el centro del ángulo 2θ de cada reflexión en los difractogramas. Se destaca que este enfoque permite el análisis directo de los parámetros instrumentales sin un patrón de referencia, cuando el instrumento está bien caracterizado. En esta misma dirección, el refinamiento del ensanchamiento instrumental es calculado basado en las características reales del difractómetro, tales como geometría, diseño de la fuente de rayos X, óptica, tamaño de la muestra, entre otros [134].

3.3.4.3. Difracción de Rayos X sobre muestras preparadas por Laser Cladding

Los difractogramas de cada recubrimiento fabricado por láser se adquirieron usando un difractómetro Bruker D8 Advance A25 equipado con una fuente de radiación CuK α ($\lambda = 1.540 \text{ \AA}$, 40 kV, 40 mA) y un detector Lynx Eye XE-T. Las muestras se escanearon en un rango entre 5 y $130^\circ 2\theta$ con un paso de 0.02° y un tiempo de 1.6 segundos por paso. Adicionalmente, los especímenes se hicieron girar a 15 rpm durante la recolección de los datos.

Se llevo a cabo un refinamiento Rietveld sobre los datos utilizando el programa Bruker TOPASTM V5 para la cuantificación de las fases. La señal de fondo fue descrita usando una combinación de la función de interpolación lineal polinómica de Chebyshev y la función $1/x$. Se refinaron los parámetros de red, el desplazamiento vertical de la muestra, la anchura a media altura (FWHM), la orientación preferencial y los factores de escala máxima. Durante el refinamiento de la fase, se aplicaron restricciones a la composición de la muestra en función de la química suministrada. Por otra parte, se usó el método de Williamson-Hall para determinar las micro-deformaciones uniformes de los recubrimientos [134,138–140]. Finalmente, para la determinación de los parámetros instrumentales se usó un patrón de LaB₆ estandarizado.

La calidad del ajuste y la confiabilidad de los resultados tanto de los parámetros microestructurales como los estructurales de las aleaciones producidas por Arc-Melting y Laser Cladding, se evaluaron a partir de varios criterios de ajustes, denominados, error ponderado (R_{wp}) y error esperado (R_{exp}). Los valores obtenidos del análisis se muestran en las tablas del anexo B.

3.4. Comportamiento Mecánico**3.4.1. Ensayo de Microdureza Vickers**

La dureza tanto de las muestras obtenidas por la técnica de Arc-Melting como las logradas por Laser Cladding se determinaron mediante un ensayo de microdureza Vickers. Este ensayo fue realizado sobre la sección transversal de muestras pulidas de acuerdo con la norma ASTM E384 – 17 “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”. En esta prueba, el valor de microdureza es determinado a partir de las diagonales de las indentaciones hechas sobre la superficie del material en función de la carga aplicada mediante la ecuación

$$HV = 1854.4 \times \frac{P}{d^2} \quad \text{Ecuación (11)}$$

donde: P es la carga aplicada en gramos-fuerza y d es la longitud media de las diagonales en μm . Todas las mediciones de microdureza fueron llevadas a cabo en un microdurómetro Struer Duramin $\pm 1/2$. Para los especímenes obtenidos por Arc-Melting fue usada una carga de 1.96 N (200 g-f) y un tiempo de sostenimiento de 15 segundos. En total se midieron 11 indentaciones y se reportó el valor promedio junto con la desviación standard de estos datos. Por otra parte, se realizaron las mediciones de microdureza de los recubrimientos producidos por Laser Cladding usando una carga de 1000 gr-f y un tiempo de sostenimiento de 15 segundos. En este caso, se seleccionaron tres zonas equidistantes de los revestimientos previamente preparados y en cada zona se tomaron 20 indentaciones con una separación de aproximadamente 150 μm desde la superficie hasta alcanzar el sustrato. La figura 3.7 muestra el esquema de adquisición de las microindentaciones sobre los dos tipos de muestras obtenidas.

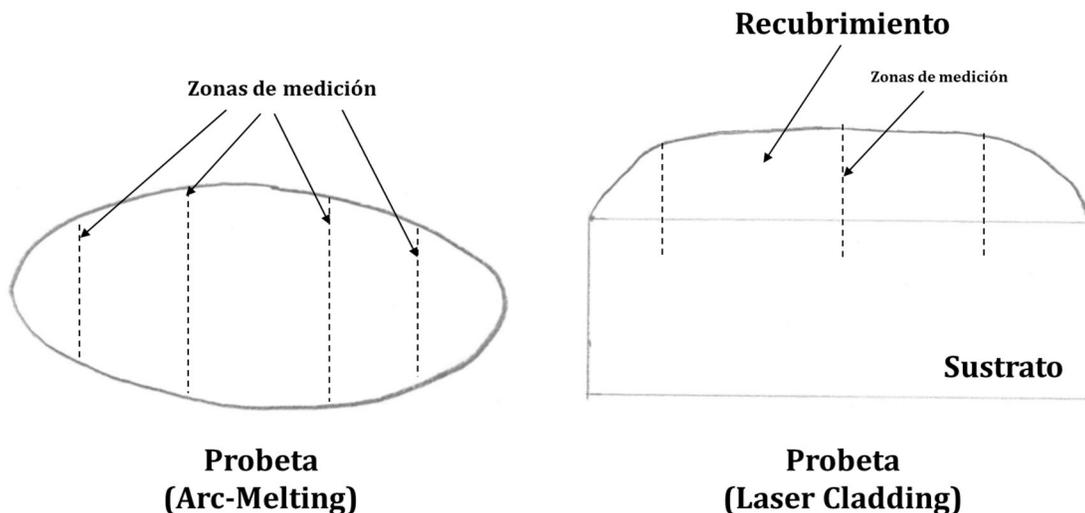


Figura 3.7. Representación esquemática de la sección transversal de las muestras donde se tomaron las microdurezas.

3.4.2. Ensayo de tensión uniaxial

Se evaluó mediante ensayos mecánicos la resistencia mecánica de los revestimientos en función del contenido de boro. Las pruebas de tensión fueron llevadas a cabo en un simulador termo-mecánico (XTMS) Gleeble 3S50™, bajo condiciones de temperatura (25°C) y presión (10^{-2} Torr) controladas en cámara de vacío y una velocidad de deformación de 1×10^{-3} mm/s en las instalaciones del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Brasil, el cual se puede apreciar en la figura 3.8. Cabe resaltar, que la realización de estos ensayos se llevó a cabo a través de la adjudicación de una propuesta de investigación presentada al LNLS (XTMS – 20170823) durante el segundo semestre del 2017, en donde también participaron el Dr. Alejandro Vargas Uscategui y el M.Sc., Dario Zambrano Mera.

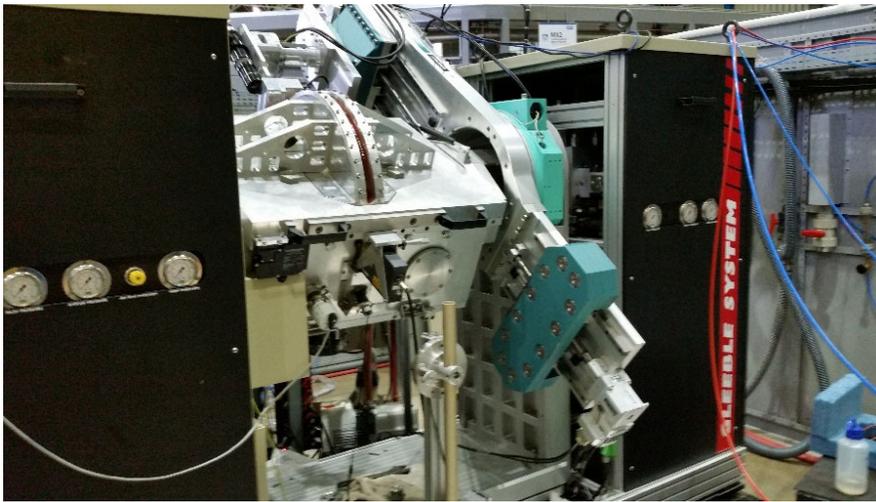


Figura 3.8. Estación experimental XTMS.

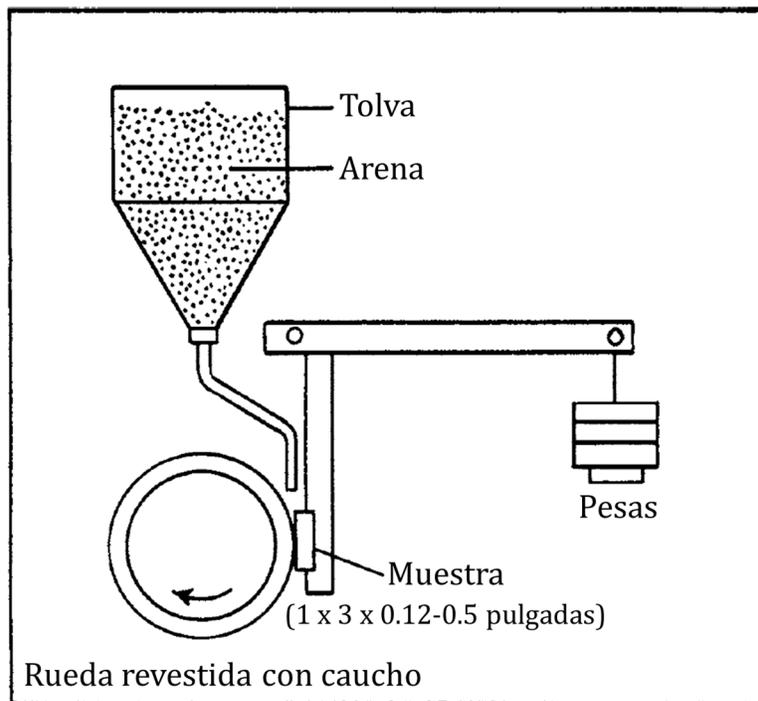
3.4.3. Ensayo de Desgaste Abrasivo

Con el fin de estudiar el comportamiento frente al desgaste de cada uno de los recubrimientos en función del contenido de boro, se propuso el ensayo ASTM G65 como método de ensayo normalizado para medir la abrasión, usando un dispositivo de arena seca y rueda de caucho, que bajo condiciones de laboratorio simula una condición de desgaste a tres cuerpos con el propósito de determinar la resistencia al desgaste por abrasión debido al “rayado” o scratching típico de materiales metálicos.

Para la ejecución de este ensayo fueron seleccionadas tres probetas de cada material propuesto en la investigación, cuya preparación se describió en la sección 3.2.2. Estos especímenes se limpiaron en acetona durante 3 minutos, luego secados y posteriormente pesados en la balanza con una resolución de 0.0001 g. Cada probeta se posicionó sobre el porta-muestras de la máquina y posteriormente se inició la operación de la rueda de caucho, la cual giró a 186.6 revoluciones por minuto. De manera simultánea, se abrió la válvula reguladora del material abrasivo, la cual entregó un flujo de arena de aproximadamente 420 g/min.

La carga aplicada por el mecanismo de carga de la máquina de ensayo fue de 130 N para el ensayo estandarizado (procedimiento E). Las probetas se sometieron a una distancia de deslizamiento de 718 metros, con registro de su peso cada 119.6 metros hasta alcanzar su valor de norma. Una representación esquemática del ensayo es mostrada en la figura 3.9. Finalmente, se convirtió la pérdida de masa de las muestras ensayadas en pérdida de volumen basados en la densidad de las aleaciones multicomponente estimadas a través del método e Arquímedes. La conversión de pérdida de masa a volumen (V_L) fue realizada mediante la siguiente expresión:

$$V_L = \frac{\text{Pérdida de masa}}{\text{Densidad } \left(\frac{g}{cm^3}\right)} \times 1000 \quad \text{Ecuación (12)}$$



3.9. Esquema del dispositivo usado en el ensayo de desgaste por abrasión ASTM G65.

**CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN****4.1. Efecto del contenido de boro sobre la microestructura y dureza de la aleación multicomponente Fe_{50-x}Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀B_x (x=0, 1.4, 3.2 y 8.1 % at.) preparada por Arc-Melting****4.1.1. Composición química de las muestras preparadas por Arc-Melting**

La tabla 4.1 muestra la composición química de las aleaciones multicomponente en estado fundido. De acuerdo con los resultados obtenidos, el control del contenido de Mn en las muestras resultó ser un trabajo dispendioso. Las pérdidas en el contenido de Mn observado en los especímenes Alloy-B0 y Alloy-B3 estuvieron relacionadas con la presión de vapor de este elemento en estado líquido, condición que generó cambios significativos en la química de estas aleaciones [141]. De manera similar, se observó una pérdida de B en las referencias descritas anteriormente el cual pudo ser atribuido a posible oxidación durante el proceso de fusión [142]. No obstante, el aumento en la cantidad del Mn en las muestras Alloy-B5 y Alloy-B10 se debió a la disminución de la temperatura de fusión de las aleaciones cuando el contenido de boro fue incrementado de 5 a 10 % atómico evitando la evaporación del Mn [143] y permitiendo la formación de una fase eutéctica rica en boruros junto con la formación de las fases en solución sólida presentes en la matriz. Sin embargo, aunque el contenido de Mn pudo ser controlado con el aumento en la cantidad de B adicionado en los materiales producidos por Arc Melting, la pérdida de boro no pudo ser evitada probablemente debido a los procesos de oxidación durante la manufactura de las diferentes aleaciones propuestas en esta investigación.

Tabla 4.1. Composición química de las muestras fundidas por arco (% atómico). El número en paréntesis indica el cambio relativo en comparación con la composición nominal de las aleaciones.

Aleación	Fe	Mn	Co	Cr	B
Alloy-B0	57.79 (+16%)	20.35 (-32%)	11.51 (+15%)	10.34 (+3%)	0.00 (0.0)
Alloy-B3	55.64 (+18%)	22.60 (-25%)	10.35 (+3%)	9.99 (0 %)	1.42 (-53%)
Alloy-B5	45.13 (0%)	30.51 (+2%)	10.82 (+8%)	10.34 (+3%)	3.20 (-36%)
Alloy-B10	39.97 (0%)	30.41 (+1%)	11.18 (+12%)	10.38 (+4%)	8.06 (-19%)

4.1.2. Análisis microestructural de las muestras preparadas por Arc-Melting

Microestructuras típicas de solidificación se identificaron en las muestras obtenidas por Arc-Melting a través de microscopía óptica y electrónica como se muestran en las figuras 4.1 a 4.6. La figura 4.1a muestra una estructura dendrítica (fase fcc) y una fase hcp-ε aleatoriamente distribuida en la sección transversal del espécimen inspeccionado. De acuerdo con Dafé et al. [144], una significativa cantidad de fase hcp - martensítica en la microestructura puede estar asociada con

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

procesos térmicos debido a la cinética de transformaciones de fase el cual se ven favorecidas por velocidades de enfriamiento más rápidas. Otro factor importante que contribuyó en la formación de la fase- ϵ -hcp, fueron las diferencias en la cantidad de Mn reportada en la tabla 4.1, donde se pudo apreciar una disminución en el contenido de Mn desde el 30 % atómico (contenido nominal) al 20.3 % atómico en estado fundido. Microanálisis EDS se llevó a cabo en un área de la sección de la imagen y posteriormente contrastado con un análisis puntual sobre una zona de la región dendrítica. Los resultados mostraron que el contenido de Mn en las dendritas fue de 20.16 % atómico siendo este valor ligeramente similar al observado en el campo de inspección de la imagen cuyo valor fue de 17.73 % atómico, sugiriendo que tanto la fase fcc como la hcp presentan una composición química homogénea posteriormente confirmadas a través imágenes de mapeo elemental por EDS (figura 4.2).

Las características observadas por mapeo elemental muestran que todos los elementos están distribuidos homogéneamente, indicando que los constituyentes de la aleación podrían estar formando fases de solución sólida. La figura 4.1b representa un aumento correspondiente al área indicada en la Fig. 4.1a, en la que se exhibe una estructura de tiras de martensita- ϵ superpuestas sobre las dendritas conformando un patrón de entramado de bajos ángulos con orientaciones de aproximadamente 60° y en consecuencia de esto se observa un patrón microestructural similar a triángulos equiláteros. Estas características microestructurales obtenidas en este trabajo son similares a la martensita hcp observada en aceros al Mn y se han reportado previamente en estos materiales con contenidos de Mn del 17 % en peso [139,144].

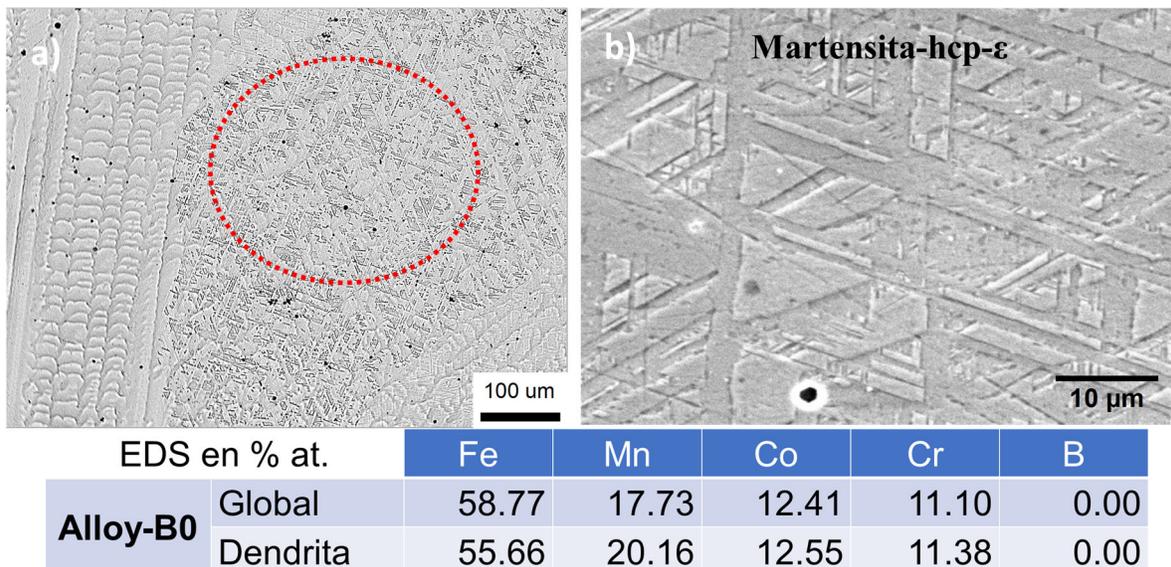


Figura 4.1. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación libre de boro (Alloy-Bo) junto con su respectivo análisis por EDS.

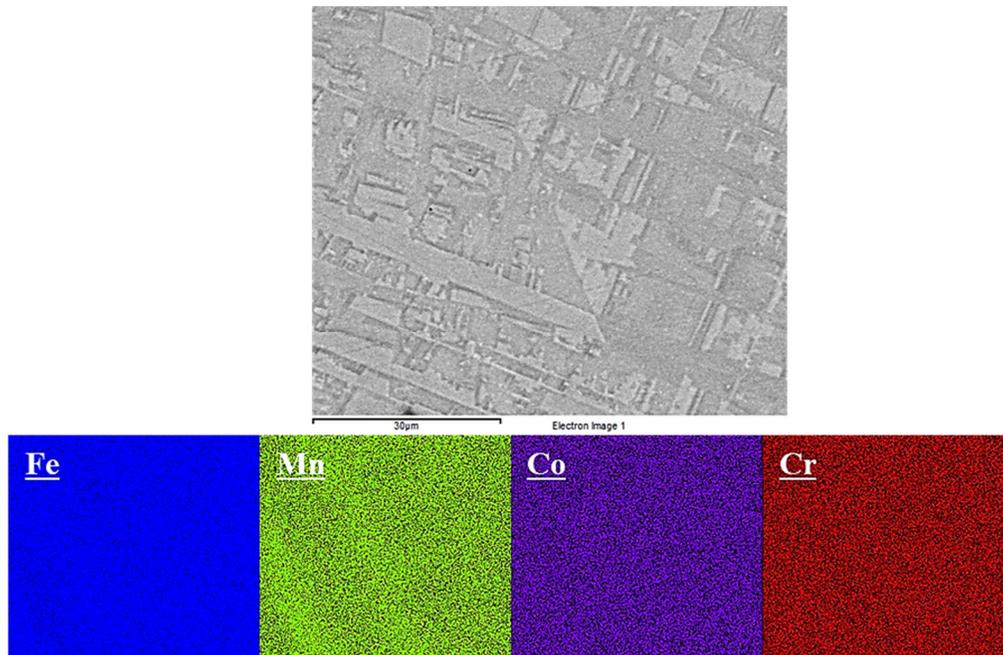


Figura 4.2. Mapeo Elemental EDS de la aleación Alloy-Bo.

En la figura 4.3 se muestra la microestructura de solidificación de la aleación Alloy-B3. Se puede observar que una pequeña adición de boro (1.42 % at.) estabilizó una fase eutéctica en las regiones interdendríticas formada por boruros del tipo M_2B ($M = Cr$ y Fe) más la fase de la matriz. Basados en los resultados reportados por P. Repovsky et al. [145] y Sorour et al. [146], la presencia de Mn y Cr en estas aleaciones incrementó la solubilidad del boro expandiendo los sitios de red intersticiales debido a las diferencias en los radios atómicos del Fe (0.156 nm) en comparación con los átomos de Cr (0.166 nm) y Mn (0.161 nm), condición que facilitó la disolución o difusión del boro en posiciones intersticiales [145]. Las características microestructurales observadas en esta aleación sugieren que el mecanismo de solidificación se originó por el movimiento de un frente sólido – líquido. Durante el proceso de solidificación, el boro es rechazado por el sólido en formación y el líquido remanente, el cual está enriquecido en boro, solidifica posteriormente contribuyendo a la formación de una fase eutéctica en las regiones interdendríticas. Por otra parte, los boruros de Cr-Fe son formados en la muestra Alloy-B3 debido a su baja entalpía de mezcla (~ -60 kJ/mol) con relación a las fases que componen la matriz (~ -1.47 kJ/mol) durante la reacción eutéctica. Cuando el proceso de solidificación continúa su curso, una fracción de la fase fcc podría haber sido transformada en martensita-hcp debido al contenido de Mn en la aleación, el cual es promovido por la introducción de fallas de apilamiento a través de dislocaciones parciales [139,147–149].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

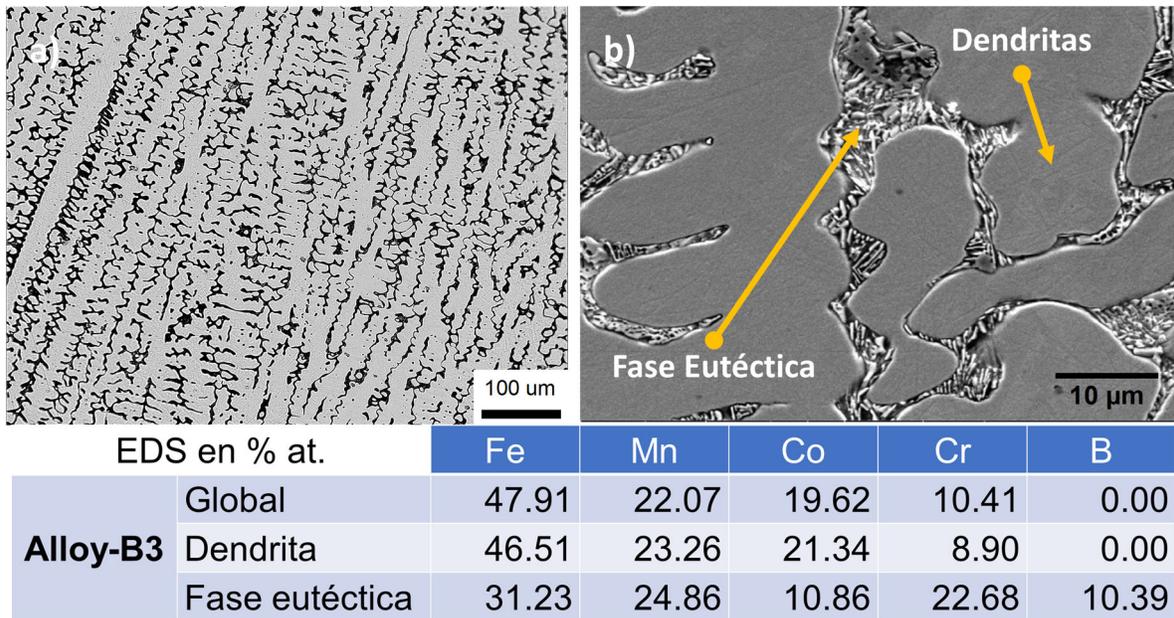


Figura 4.3. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B3 junto con su respectivo análisis por EDS.

La figura 4.4 muestra un mapeo elemental EDS del espécimen Alloy-B3. Se puede apreciar que la zona interdendrítica estaba rica en Cr, B y empobrecidas en Fe, mientras que las señales de Co y Mn se detectaron como consecuencia de la contribución de la matriz debido a que el volumen de interacción del haz de electrones fue mayor que el volumen de la fase eutética analizada [75]. Estos resultados junto con los microanálisis EDS ($Fe/Cr = 1.38$), indican que se formaron boruros del tipo M_2B o $(Cr, Fe)_2B$, el cual concuerdan con los valores reportados por Christodoulou y Calos ($Fe/Cr = 1.02$) [150], y Kayser y Kayser ($Fe/Cr = 1.5$) [151].

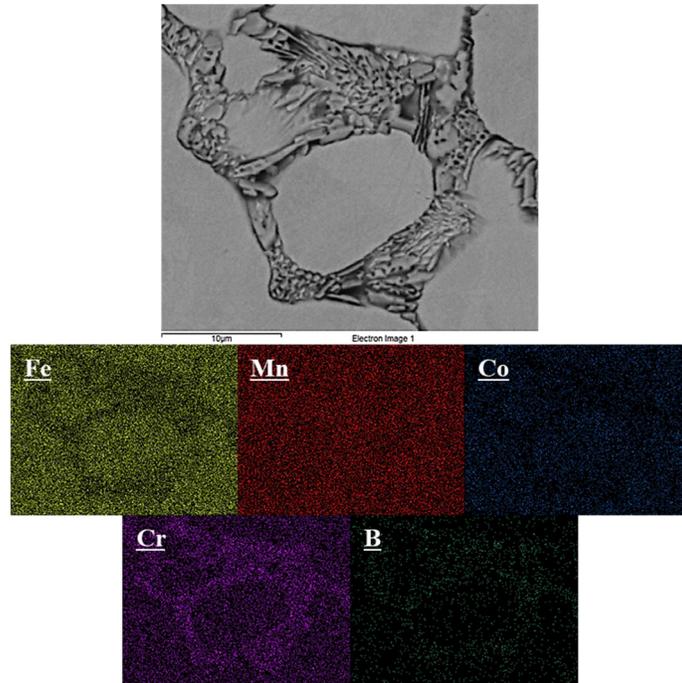


Figura 4.4. Mapeo Elemental para el Fe, Mn, Co, Cr y B de la aleación Alloy-B3.

La microestructura de las probetas Alloy-B5 y Alloy-B10 se exhibe respectivamente en las figuras 4.5 y 4.6. La cantidad de fase eutética junto con las regiones interdendríticas incrementó cuando el contenido de boro aumenta. En el caso del material Alloy-B10, cuando se alcanzó el mayor contenido de boro, la fase eutética creció rápidamente adoptando una forma irregular de hojuelas. Las características microestructurales encontradas indican una significativa segregación composicional debido al incremento del contenido de boro. De acuerdo con Chen et al. [102], el fenómeno observado en estas aleaciones es atribuido a la alta energía de deformación debido a las diferencias en los radios atómicos entre el boro en comparación con los otros elementos presentes (principalmente Fe, Cr, Co y Mn), y al enfriamiento constitucional necesario para reducir la energía de deformación en el frente sólido-líquido, disminuyendo la temperatura de solidificación por debajo de la temperatura de equilibrio del sistema, el cual contribuye beneficiosamente en la formación de las dendritas durante el proceso de solidificación del material.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

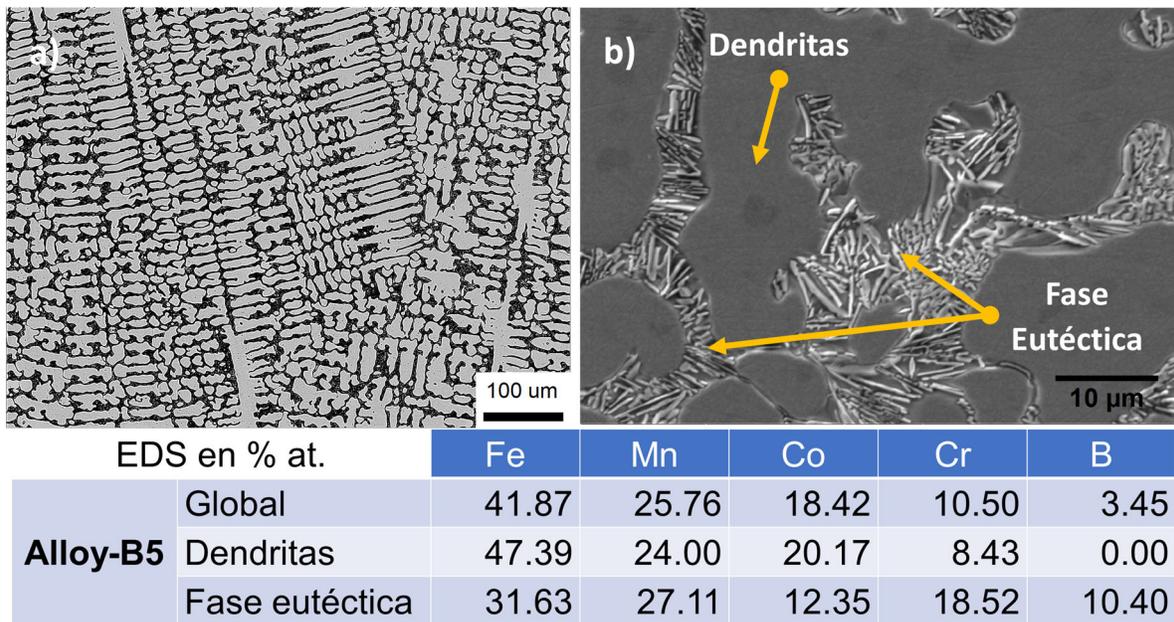


Figura 4.5. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B5 junto con su respectivo análisis por EDS.

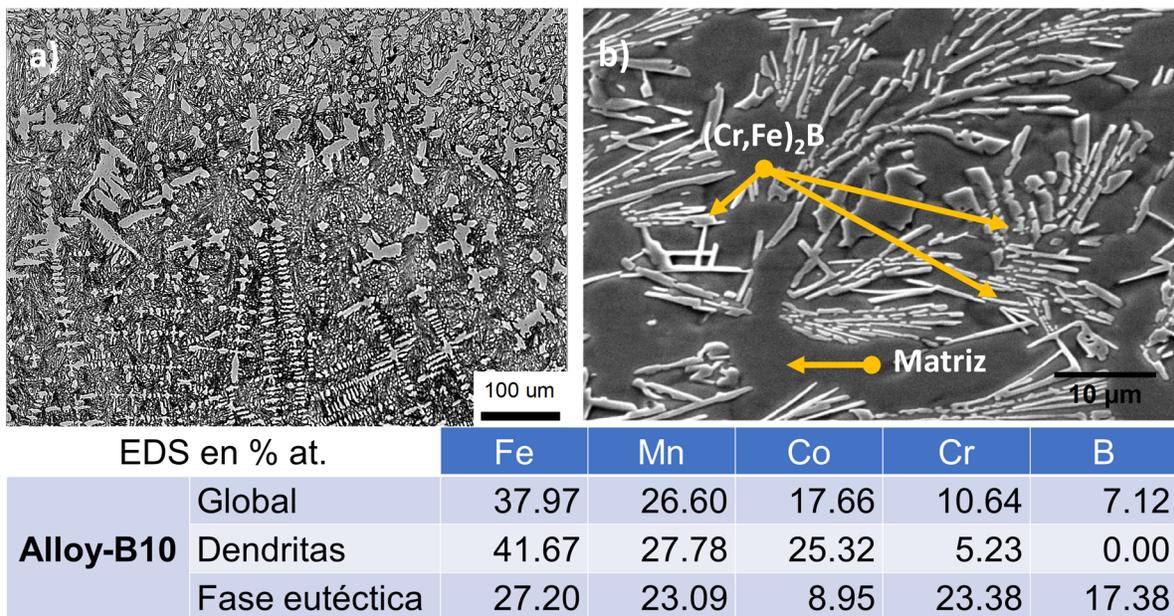


Figura 4.6. (a) Micrografía óptica y (b) imagen SEM de alto aumento de la microestructura de la aleación Alloy-B10 junto con su respectivo análisis por EDS.

Un análisis de imagen usando el software libre Image Pro Plus 6.0 permitió medir el espaciamiento dendrítico e interdendrítico (fase eutética) de las aleaciones multicomponentes producidas por Arc-Melting. En la tabla 4.1 se muestran los valores del espaciamiento dendrítico (D) e interdendrítico (ID) de las

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

microestructuras mostradas en las figuras 4.1, 4.3, 4.5 y 4.6. Los resultados muestran que el boro no tuvo un efecto significativo en el espaciamiento de las dendritas en las aleaciones Alloy-B3 y Alloy-B5. Sin embargo, cuando el contenido de boro se incrementó hasta 8.06 % atómico (Alloy-B10), el tamaño de las dendritas disminuyó aproximadamente un 50% al ser comparado con la aleación sin boro (Alloy-Bo) debido al refinamiento de la microestructura. Por el contrario, el espaciamiento interdendrítico incrementó considerablemente en la Alloy-B10 como consecuencia de la formación de la fase eutéctica rica en boruros.

Tabla 4.2. Espaciamiento dendrítico (D) e interdendrítico (ID) medido en las aleaciones producidas por Arc-Melting.

	Alloy-Bo		Alloy-B3		Alloy-B5		Alloy-B10	
	D (µm)	ID (µm)	D (µm)	ID (µm)	D (µm)	ID (µm)	D (µm)	ID (µm)
	16,74	11,15	9,76	12,91	5,91	7,55	57,00	
	12,84	11,30	7,26	11,80	6,80	7,06	17,57	
	10,99	14,67	6,20	14,03	9,76	8,90	27,05	
	13,21	11,65	6,20	14,42	16,96	6,03	29,87	
	14,23	12,07	6,66	11,45	13,09	6,83	14,45	
Promedio	13,60	12,17	7,21	12,92	10,50	7,27	29,19	
D. Standard	2,11	1,45	1,49	1,31	4,57	1,06	16,81	

Los difractogramas de las aleaciones en estado colado se muestran en la figura 4.7. De acuerdo con este análisis, la matriz de los diferentes materiales está compuesta de dos fases, fcc y hcp, el cual confirman los hallazgos obtenidos a partir de los análisis de microscopía óptica y electrónica. Estos resultados se compararon con el trabajo realizado por Li et al. [42], en donde se observaron similares características. Sin embargo, la adición del boro causó la precipitación de boruros ortorrómbicos (Cr, Fe)₂B como es indicado en los difractogramas [152]. La tabla 4.3 muestra los parámetros de red de las fases presentes en las aleaciones el cual se obtuvieron a partir del refinamiento Rietveld de las muestras.

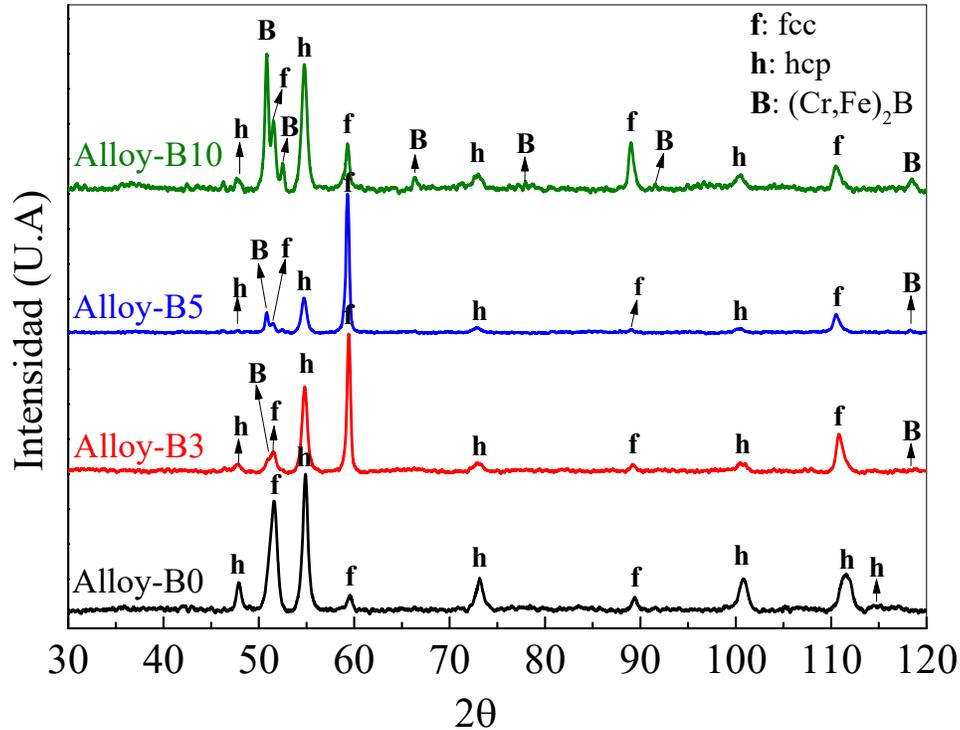


Figura 4.7. Difractogramas obtenidos del sistema multicomponente $Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$ con diferentes contenidos de boro. a) Alloy-B0, b) Alloy.B3, c) Alloy-B5 y d) Alloy-B10.

Tabla 4.3. Parámetros de red de las fases identificadas en los materiales producidos por Arc-Melting (valores en nm).

Aleación	fcc		hcp		$(Cr, Fe)_2B$	
	a	a = b	c	a	b	c
Alloy-B0	0.3592	0.2539	0.4101	--	--	--
Alloy-B3	0.3602	0.2540	0.4108	--	--	--
Alloy-B5	0.3608	0.2542	0.4122	1.4581	0.7301	0.4201
Alloy-B10	0.3608	0.2546	0.4122	1.4567	0.7317	0.4206

La formación de la fase de boruros requiere de dos átomos de Fe/Cr por átomo de B y esta fase se forma a expensas del contenido de Fe/Cr disponible en la matriz (fase fcc). El Fe-fcc puede disolver grandes cantidades de elementos tales como Cr, Mn y Co, siendo el Mn y Co elementos estabilizadores de la fase fcc. Aunque es bien sabido que el Cr es un fuerte estabilizador de la fase bcc en aceros, también puede promover la formación de la fase fcc en presencia de Mn, Fe y Co [49,153].

Una vez que el boro es adicionado a la aleación, este elemento podría potencialmente reaccionar y formar boruros con el Fe, Mn, Co o Cr como lo sugieren sus entalpías de mezcla (ΔH_{mix}), el cual son -26, -32, -24 y -31 (kJ/mol)

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

respectivamente. Sin embargo, la distribución del Mn y Co observado por Mapeo EDS (ver figura 4.4) sugiere que probablemente difunden dentro de la matriz y no en la fase de boruros, como consecuencia de las diferencias en electronegatividades entre los sistemas binarios Fe-Mn (0.28) y Mn-Co (0.33) [15,154]. El Fe y el Cr tienen una fuerte afinidad para formar fases de boruros secundarios y, por lo tanto, la caída en el contenido de Fe disponible en la matriz es el responsable de la disminución en las cantidades de las fases fcc y hcp [75].

En la figura 4.8 se muestran los resultados de la cuantificación de las fases basado en los análisis de difracción de rayos X de cada una de las aleaciones con diferentes contenidos de boro. Es importante resaltar que la fase hcp – ϵ se formó en una gran proporción en este trabajo de investigación (79 % peso), mientras que Li et al. [42], obtuvo una cantidad de ~ 28 % peso en estado homogeneizado. Una disminución de la fase hcp se observó en los especímenes Alloy-B3 y Alloy-B5 al ser comparados con la muestra Alloy-B0 debido sin lugar a duda al incremento en el contenido de Mn y B reportados anteriormente en la tabla 4.1. Se ha reportado en la literatura [75,155], que un incremento en el contenido de Mn gradualmente disminuye la temperatura de transformación martensítica (M_s) de la fase hcp, el cual se evidenció por un aumento de la fase fcc. Notablemente, la reducción de la fase fcc en la muestra Alloy-B10 principalmente fue atribuida a un aumento en la fracción volumétrica de boruros en la microestructura. Aunque el Fe y Cr de los boruros fue observado por SEM en la Alloy-B3, estos precipitados no pudieron cuantificarse usando XRD ya que la muestra debió contener menos del 1% de la fase [156]. Finalmente, la cuantificación de las fases detectadas por XRD permitió establecer un 13% en volumen de la fase de boruros cuando el contenido de boro alcanzó 8.06 % atómico. Adicionalmente, no se encontró ninguna evidencia significativa de boro contenida en la matriz.

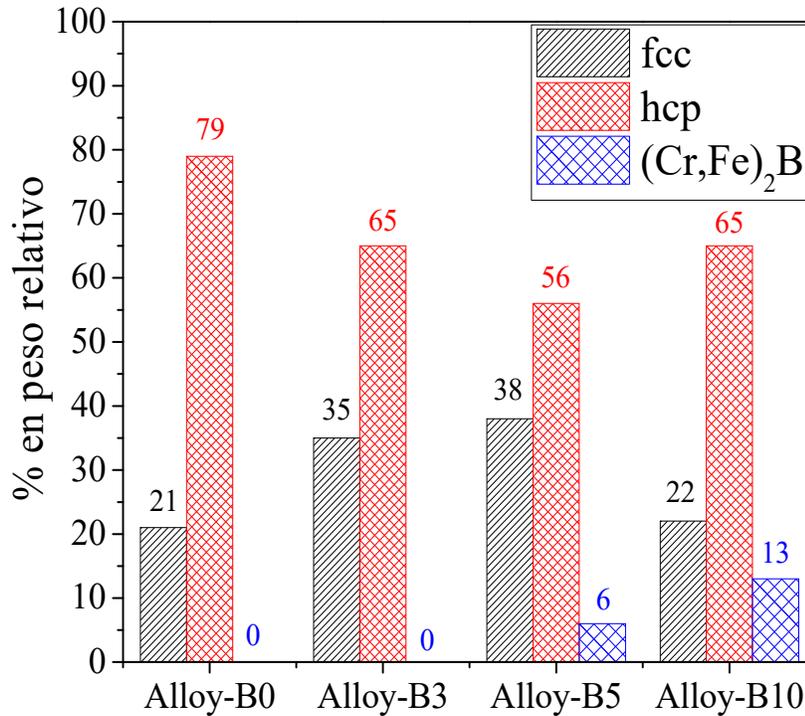


Figura 4.8. Composición de las fases medidas a partir de los difractogramas obtenidos de las aleaciones con diferentes contenidos de boro.

Se usó el método de Williamson-Hall [134] para estimar las microdeformaciones (ϵ), mostradas en la figura 4.9, y los valores de β o anchura a media altura (FWHM, por su sigla en inglés) se reportan en la tabla 4.4 para cada reflexión de las fases fcc, hcp y M_2B identificadas por difracción de rayos X. Estos valores sugieren que los especímenes Alloy-B0, Alloy-B3 y Alloy-B10 tuvieron un espaciado interplanar d uniforme y ningún esfuerzo residual se encontró en la red cristalina [157,158]. No obstante, la muestra Alloy-B5 exhibió un ligero incremento en las microdeformaciones uniformes, el cual podría ser atribuido a la formación de la fase de boruros debido a un desplazamiento en tres reflexiones sobre los difractogramas (ver figura 4.10). Específicamente, el cambio ocurrió en $2\theta = 54.89$ y $2\theta = 111.71$ asociado con la familia de planos $\{101\}$ y $\{202\}$ de la estructura hcp, mientras que la reflexión $2\theta = 111.71$ está asociada con la familia de planos $\{200\}$ de la estructura fcc [139,159]. Aunque la probeta Alloy-B10 reporta el mayor contenido de la fase de boruros, el valor de la micro-deformación no mostró tal incremento. Esto puede ser atribuido a la transformación de fase martensítica [160,161] el cual aumenta el contenido de la fase hcp relevando de esta forma las micro-deformaciones de manera similar a lo que ha sido reportados en aceros al alto manganeso y algunas aleaciones de alta entropía [42,162].

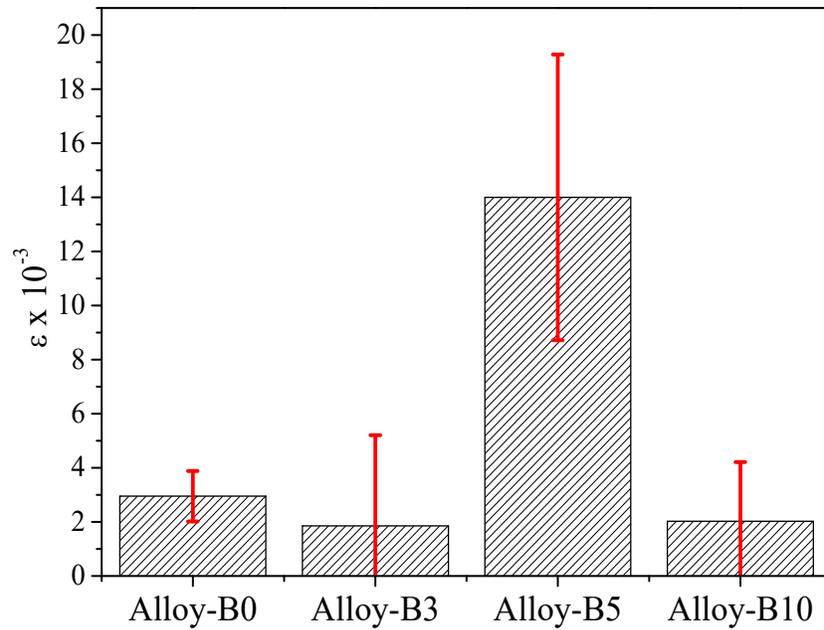


Figura 4.9. Micro-deformaciones uniformes calculadas a partir de los difractogramas obtenidos de las aleaciones con adiciones de boro usando el método de Willianson – Hall.

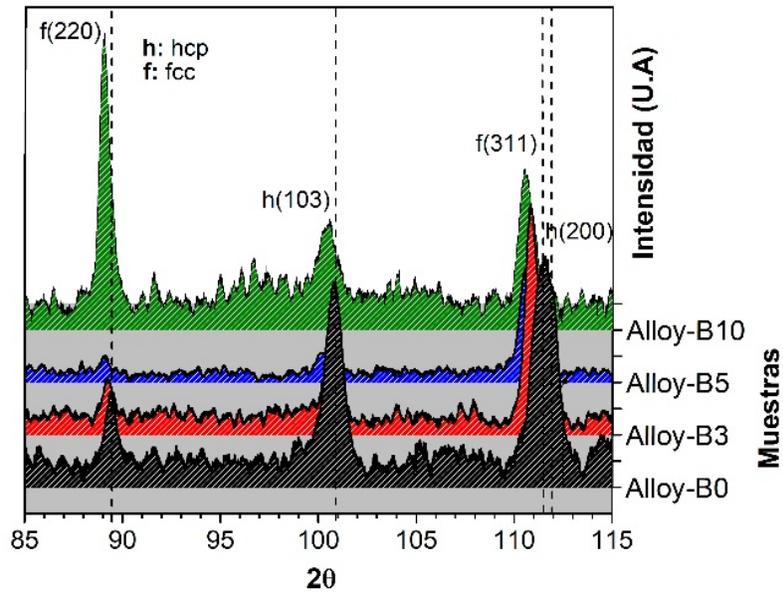


Figura 4.10. Corrimiento de las reflexiones XRD debido al aumento en el contenido de boro.

Tabla 4.4. Resultados de los datos obtenidos a partir de los difractogramas de las muestras en estado colado.

Alloy-B0			Alloy-B3			Alloy-B5			Alloy-B10		
FWHM	2θ	Fase Plano	FWHM	2θ	Fase Plano	FWHM	2θ	Fase Plano	FWHM	2θ	Fase Plano
β	Grados		β	Grados		β	Grados		β	Grados	
0.586	47.89	hcp (100)	0.668	47.792	hcp (100)	0.268	50.82	hcp (100)	0.355	50.83	hcp (100)
0.963	51.51	fcc (111)	0.603	50.84	M ₂ B (131)	0.631	51.46	M ₂ B (131)	0.477	51.56	M ₂ B (131)
0.593	54.87	hcp (101)	1.153	51.34	fcc (111)	0.329	52.44	fcc (111)	0.397	52.49	fcc (111)
0.709	59.50	fcc (200)	0.623	54.80	hcp (101)	0.642	54.73	hcp (101)	0.664	54.77	hcp (101)
0.924	73.15	hcp (102)	0.366	59.43	fcc (200)	0.355	59.31	fcc (200)	0.417	59.30	fcc (200)
0.777	89.42	fcc (220)	1.239	72.98	hcp (102)	1.396	72.86	hcp (102)	0.659	66.40	M ₂ B (422)
1.127	100.77	hcp (103)	1.515	100.60	hcp (103)	0.914	89.12	fcc (220)	1.566	72.99	hcp (102)
1.444	111.58	fcc (311)	0.903	110.92	fcc (311)	1.966	100.36	hcp (103)	0.609	89.04	fcc (220)
			0.043	113.82	hcp (200)	0.801	110.58	fcc (311)	1.373	100.40	hcp (103)
						5.594	118.35	M ₂ B (004)	0.939	110.60	fcc (311)
									0.824	118.48	M ₂ B (004)

4.1.3. Microdureza de las muestras preparadas por Arc-Melting

En la figura 4.11 se muestran los valores de microdureza Vickers de la aleación Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ con diferentes adiciones de boro. El valor de microdureza de la muestra libre de boro (Alloy-B0) fue de 296 ± 24 HV, valor comparable al acero Hadfield (~248 HV) [163]. Una vez el boro es adicionado, los valores no cambian de manera significativa en los contenidos intermedios hasta que la adición de boro alcanza un contenido de 8.06 % atómico (Alloy-B10) donde el valor promedio fue de 452 ± 51 HV.

El valor promedio obtenido en el espécimen Alloy-B10 aumentó 53% comparado con la Alloy-B0 como consecuencia del incremento en el contenido de la fase de boruros de Cr-Fe en la microestructura de la aleación. En este caso, los boruros actúan como una barrera al movimiento de las dislocaciones y de ahí el efecto de endurecimiento observado [113]. El valor de microdureza en la Alloy-B10 puede ser comparado el de aceros al alto manganeso aleados con 1.4 % peso de Vanadio y 2.4% peso de Carbono (441 HV) [163]. Sin embargo, era de esperarse que la microdureza de las aleaciones B3 y B5 fuera superior al espécimen Alloy-B0. Esta disminución en los valores de microdureza de las aleaciones con contenidos intermedios de boro, sugiere que el mecanismo de endurecimiento por solución sólida sustitucional se vio afectado por el empobrecimiento de Fe y Cr en la matriz debido a la formación de la fase de boruros [113]

Por otra parte, para las aleaciones de composición intermedia (Alloy-B3 y Alloy-B5), los resultados también se explicaron basados en la cuantificación de las fases a nivel microestructural. La Alloy-B3 mostró un bajo valor de microdureza (282 ± 15 HV) debido al incremento en la cantidad de la fase fcc presente en la microestructura. En esta misma dirección, la Alloy-B5 también presentó un leve aumento en el valor de microdureza (306 ± 24 HV) comparado con la Alloy-B0. Finalmente, aunque es bien conocido que el efecto de endurecimiento de átomos de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

boro en solución sólida podría desencadenar mecanismos de endurecimiento por deformación del tipo TRIP o TWIP [94,164], no fue posible verificar la existencia de dichos fenómenos de endurecimiento en las aleaciones propuestas en esta investigación debido a que la formación de compuestos intermedios (boruros) afecta la dureza, resistencia y mecanismos de deformación de las aleaciones [165].

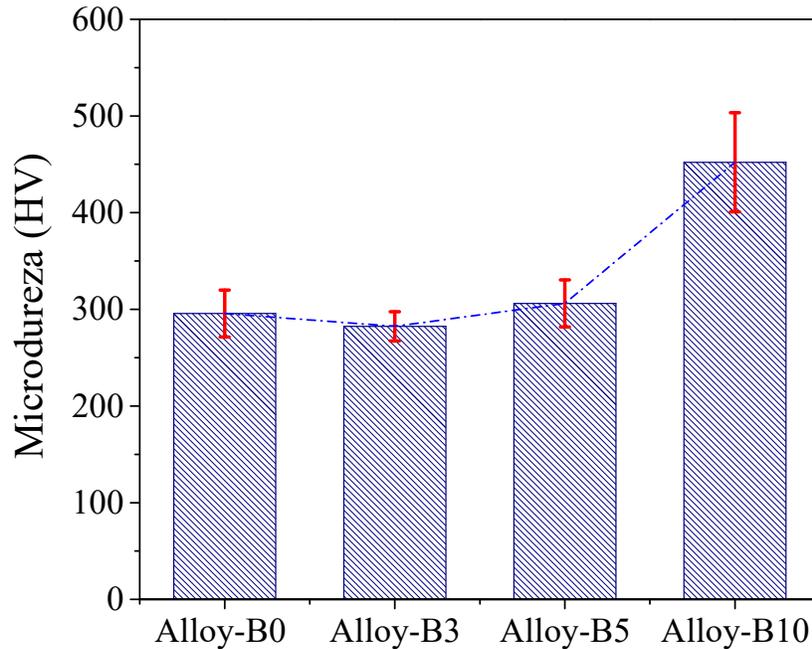


Figura 4.11. Microdureza Vickers de la aleación multicomponente $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ con diferentes adiciones de boro.

4.1.4. Predicción termodinámica de la formación de las fases en el sistema multicomponente $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 1.42, 3.20$ y 8.06 % atómico) obtenidas por Arc-Melting

En la tabla 4.5 se muestran los parámetros termodinámicos de las aleaciones investigadas en este trabajo de tesis. De acuerdo con la composición química de la Alloy-B0, este material puede ser considerado como una aleación de alta entropía metaestable debido tanto al cambio de entropía configuracional ($\Delta S_{\text{conf}} > 1.5R$) (donde R es la constante de los gases ideales) como a las variaciones en los contenidos de Fe y Mn observados al ser comparado estos valores con los resultados reportados por Li et al. [42,154]. Por otra parte, los especímenes Alloy-B3, Alloy-B5 y Alloy-B10 podrían ser considerados como aleaciones de mediana entropía (MEAs) ya que su entropía configuracional varió entre $1R$ y $1.5R$ [153,154].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Basados en los criterios para la formación de fases en HEAs, cuando $\delta \leq 6.6\%$ y $\Omega \geq 1.1$, una HEA puede formar mono fases en solución sólida [13]. Este criterio es reunido solamente para la Alloy-Bo, y los resultados experimentales han proporcionado tal evidencia. Por otro lado, es importante resaltar que el VEC ha jugado un papel importante en la determinación de la estabilidad de las fases fcc y bcc en solución sólida de aleaciones de alta entropía, y específicamente, un valor de este parámetro por encima de 8 favorece la formación de fases en solución solida fcc, mientras que valores de VEC menores a 6.87 favorecen la formación de fases en solución solida del tipo bcc. Adicionalmente, una mezcla de fases fcc y bcc es favorecida cuando $6.78 \leq \text{VEC} \leq 8$. Sin embargo, se ha considerado el VEC un parámetro débil en la determinación de la estabilidad de fases intermetálicas y amorfas debido al amplio rango de VEC que se ha observado en pasadas investigaciones [27]. Por consiguiente, en el caso de la Alloy-B3, Alloy-B5 y Alloy-B10 el valor de VEC se encuentra dentro de dicho rango, es decir, entre 6.78 y 8, pero la evidencia experimental mostró que la microestructura está compuesta por las fases fcc, hcp y boruro, y no solo por las estructuras fcc y bcc. Lo último sugiere que este parámetro podría estar relacionado a la formación de dos o más fases y no exclusivamente a la formación de una mezcla de fases fcc y bcc como ha sido reportado en la literatura [13,27,154,166,167].

Cuando se adiciona el boro, se estimaron los valores más negativos en la entalpía de mezcla máxima (ΔH_{\max}) junto con un incremento en los valore de diferencia de radio atómico (δ_r). Por lo tanto, la energía libre máxima de mezcla (ΔG_{\max}) tuvo una mayor contribución que la energía libre de solución solida (ΔG_{ss}), y para las muestras Alloy-B3, Alloy-B5 y Alloy-B10 el valor de Φ son menores que la unidad, como se muestra en la tabla 10. Esto resultados indican que la formación de fases en solución sólida no es estable y, por el contrario, se puede formar una fase intermedia como la identificada en la investigación $(\text{Cr, Fe})_2\text{B}$, junto con un sistema de fases (fcc + hcp), de acuerdo con resultados previamente reportados en la literatura [7,20,154,166].

Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos calculados para el sistema de aleación multicomponente $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 1.42, 3.2$ and 8.06 % atómico).

Aleación	ΔH_{\max} (KJ/mol)	ΔS_{conf} (R)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	δ_r	VEC	Ω	Φ
Alloy-Bo	-13.81	1.58	13.14	3.42	7.70	1.69	1.29
Alloy-B3	-35.10	1.51	12.55	5.47	7.57	0.64	0.54
Alloy-B5	-66.51	1.29	10.73	7.46	7.34	0.28	0.31
Alloy-B10	-113.68	1.48	12.30	10.79	6.95	0.19	0.22

4.1.5. Conclusiones del efecto del boro sobre las aleaciones preparadas por Arc-Melting

Se produjeron cuatro aleaciones basadas en el sistema de aleación multicomponente $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ con adiciones de boro entre 0 y 10% usando el método de fusión por arco (Arc-Melting). Las conclusiones de esta parte de la investigación se dan continuación:

- ✓ Una matriz de fases fcc y hcp se formó para todas las aleaciones producidas por Arc-Melting. Aunque la formación de una fase fcc es esperada en el sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$, se observó que la reducción en la estabilidad de la fase fcc llevó a la transformación parcial de la fase fcc en martensita hcp durante el enfriamiento, la cual fue inducida atómicamente. La estabilidad de la matriz fue afectada por los cambios en composición química de las aleaciones (principalmente causadas por el Fe, Mn y B).
- ✓ La adición del boro contribuyó en la formación de una fase eutéctica interdendrítica rica en boruros del tipo M_2B ($\text{M} = \text{Cr}$ y Fe) y la fase fcc de la matriz. El incremento en el contenido de boro permitió cuantificar un contenido del 13% en la fracción volumétrica de la fase de boruros cuando la adición alcanzó 8.06 % atómico de boro. Por otro lado, no se encontró ninguna evidencia significativa de contenido de boro en la matriz.
- ✓ Los bajos valores de las micro-deformaciones sugieren probablemente la ausencia de esfuerzos residuales en la red cristalina, el cual podría estar relacionado con la disminución de la densidad de dislocaciones asociada con un proceso de transformación martensítica, como generalmente ocurre en aceros al alto manganeso.
- ✓ No hubo cambios significativos en los valores de dureza de las aleaciones preparadas cuando el contenido de boro alcanzó 3.2 % atómico (para Alloy-B3 y Alloy-B5). Sin embargo, cuando el contenido de boro se aumentó a 8.06% atómico, la dureza del material creció 53% en comparación al espécimen sin boro (desde 296 hasta 452 HV) debido a un aumento en el contenido de la fase de boruros. Los valores de dureza reportados en esta parte de la investigación son similares a los observados en aceros al alto manganeso.
- ✓ Se calcularon los parámetros termodinámicos de las distintas aleaciones con el propósito de comprender la formación y estabilidad de las fases formadas. En esta dirección, la aleación libre de boro pudo ser clasificada como una aleación de alta entropía metaestable (MHEA), mientras que los materiales con adiciones de boro pudieron ser consideradas como aleaciones de mediana entropía (MEAs) no equiatómicas.
- ✓ Por otra parte, el parámetro phi (Φ) permitió establecer que el aumento en el contenido de boro en el sistema de aleación $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 1.42, 3.2$ and 8.06 % atómico) puede llevar a la producción de aleaciones de mediana entropía (MEAs).

4.2. Efecto del contenido de Boro sobre la microestructura, propiedades mecánicas y resistencia al desgaste por abrasión de la aleación multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x=0, 0.10, 0.72$ y 5.31 % atómico) producida por revestimiento laser (Laser Cladding)

4.2.1. Caracterización por SEM-EDS de polvos molidos mecánicamente

En las figuras 4.12 a 4.15 se muestran las características de los polvos mezclados mecánicamente sin la adición de surfactantes junto con sus respectivos análisis por EDS. La morfología de los polvos molidos a diferentes tiempos de molienda indica que los materiales precursores del sistema de aleación (Fe, Mn, Co, Cr y B) se molieron y refinaron en forma irregular. Durante el proceso de molienda, los polvos primarios que variaron entre 38 y 150 μm (Co y Cr) se fracturaron para formar partículas más pequeñas y a medida que la molienda continuó por un periodo de molienda mayor (20 y 30 hrs) los gránulos finos molidos sufrieron un proceso de soldadura en frío aumentando el tamaño de las partículas tal como se observa en las micrografías de alto aumento (b, d y f) de las figuras 4.12 a 4.15.

El fenómeno de circulación en el aplastamiento y fragmentación de polvos mezclados mecánicamente se ha reportado en otros estudios en la preparación de aleaciones multicomponentes [168,169]. Cabe resaltar, que la homogeneización de los precursores del sistema de aleación se realizó sin la adición de un medio controlador de proceso o binder debido a las posibles reacciones de estos solventes orgánicos con el boro, en especial, el estearato de Zinc y la contaminación con carbono [170,171]. La forma irregular y el tamaño de partículas a nivel microscópico y submicroscópico dificultaron el uso del sistema de alimentación de polvos acoplado al Laser Cladding debido a la poca fluidez de estos al momento de la proyección sobre el sustrato, el cual conllevó a la fabricación de los recubrimientos por el proceso de Laser Cladding de dos pasos.

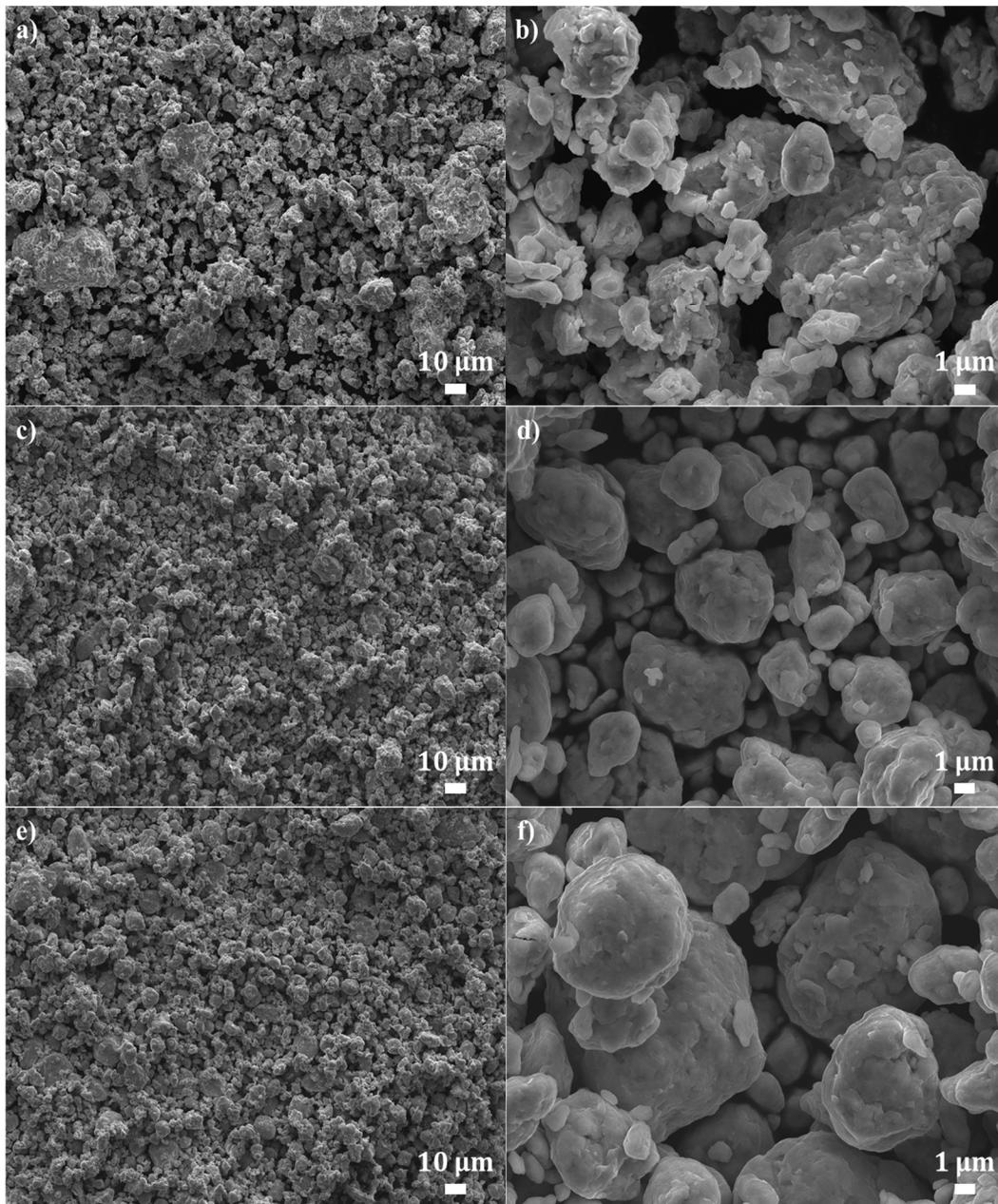


Figura 4.12. Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-Bo preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30; (b, d y f) imágenes a altos aumentos.

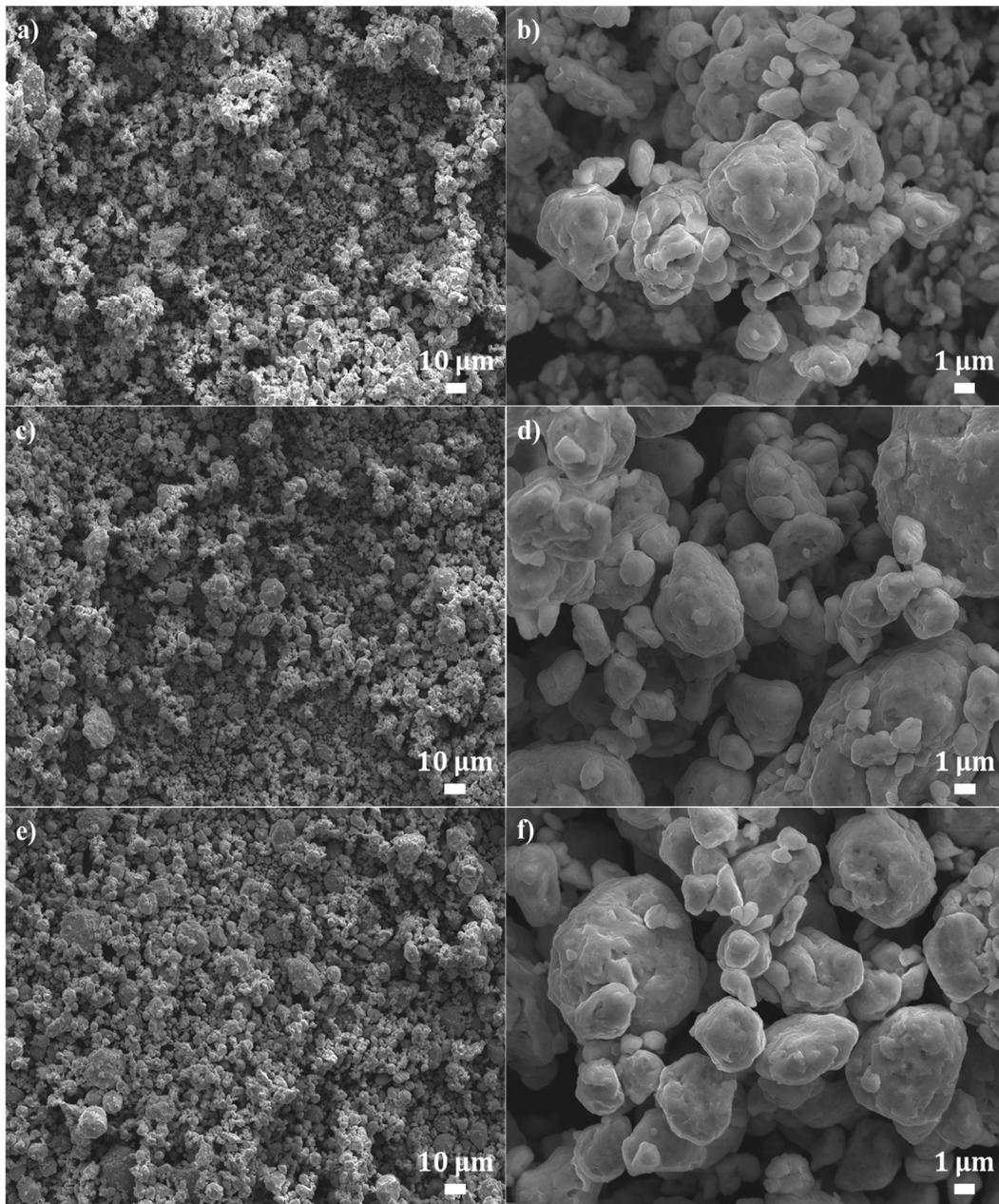


Figura 4.13. Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B3 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30; (b, d y f) imágenes a altos aumentos.

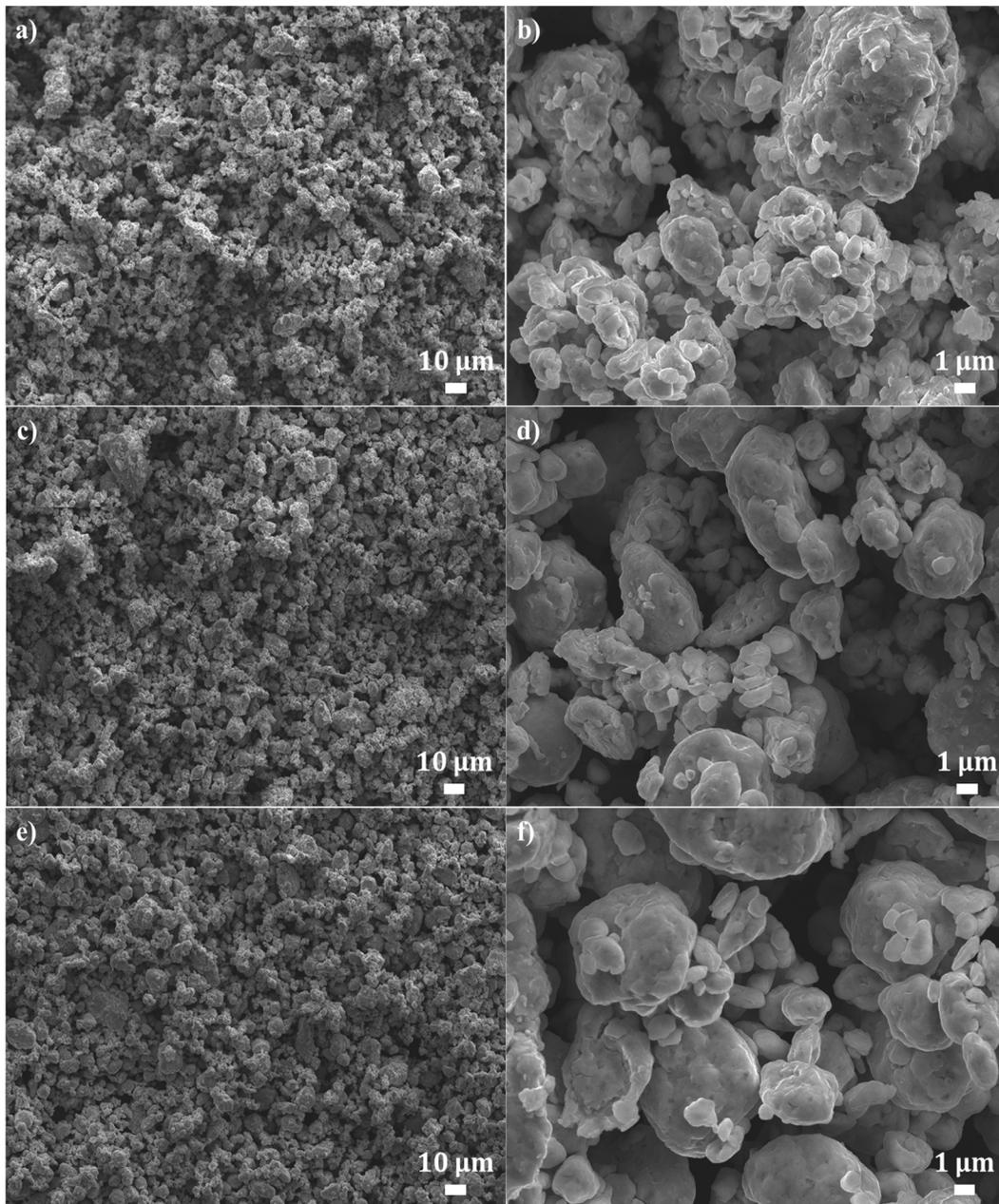


Figura 4.14. Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B5 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30 hrs; (b, d y f) imágenes a altos aumentos.

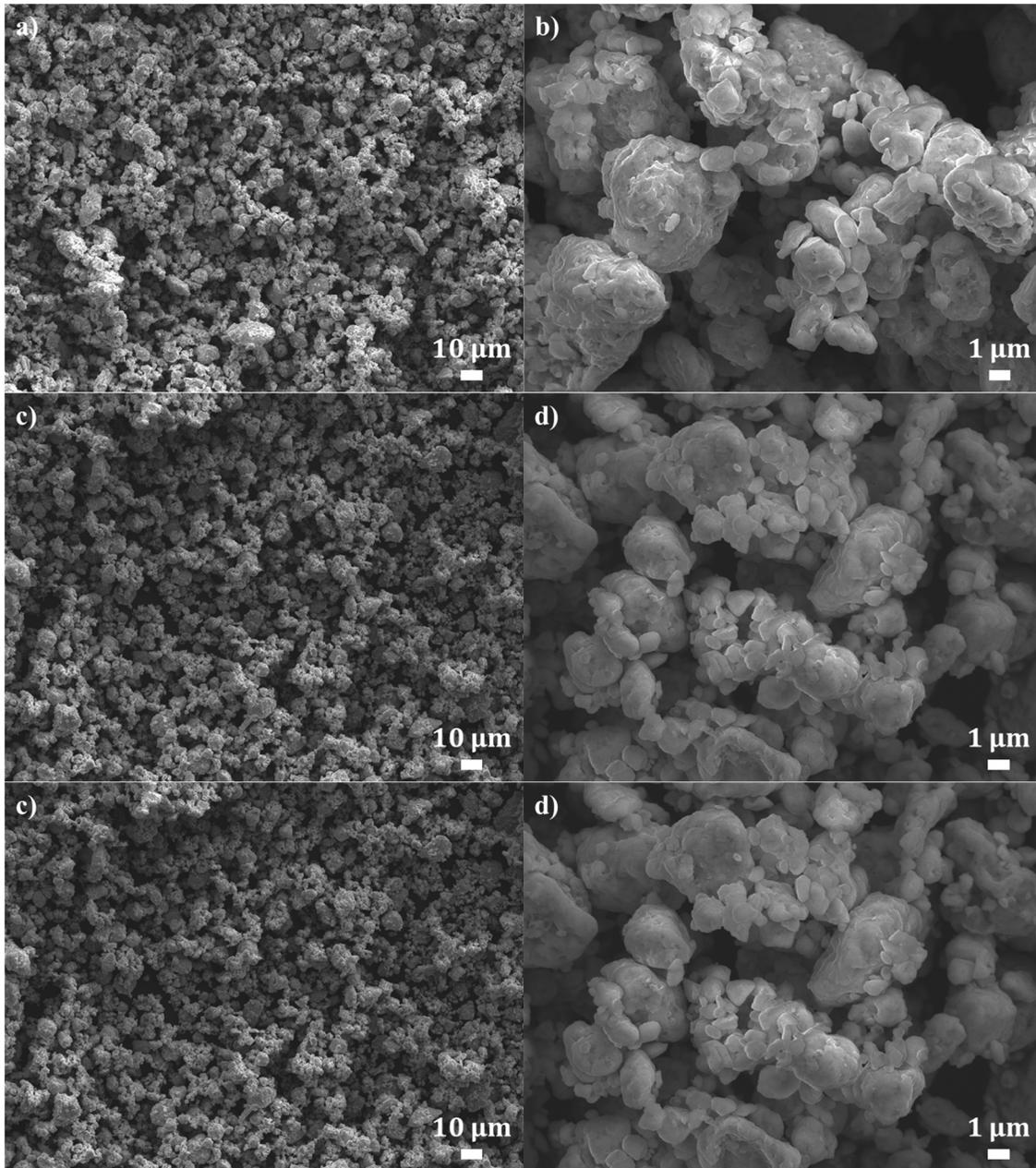


Figura 4.15. Imágenes SEM mostrando la morfología de los polvos MA-B10 preparados por molienda mecánica, a) 10 hrs, c) 20 hrs y e) 30 hrs; (b, d y f) imágenes a altos aumentos.

En la figura 4.16 se muestra la distribución del tamaño de partícula obtenido después del proceso de molienda mecánica. La distribución de tamaños de todos los polvos molidos por 30 horas muestra una mezcla de distribuciones debido a la diferencia en el tamaño de partícula de los elementos precursores del sistema de aleación propuesto. La caracterización de los polvos mediante granulometría laser

permitió establecer que el 90% de las partículas mezcladas mecánicamente no excedió 18.22 μm en el espécimen MA-B0, 25.36 μm en MA-B3, 24.58 μm en MA-B5 y 37.92 μm para MA-B10.

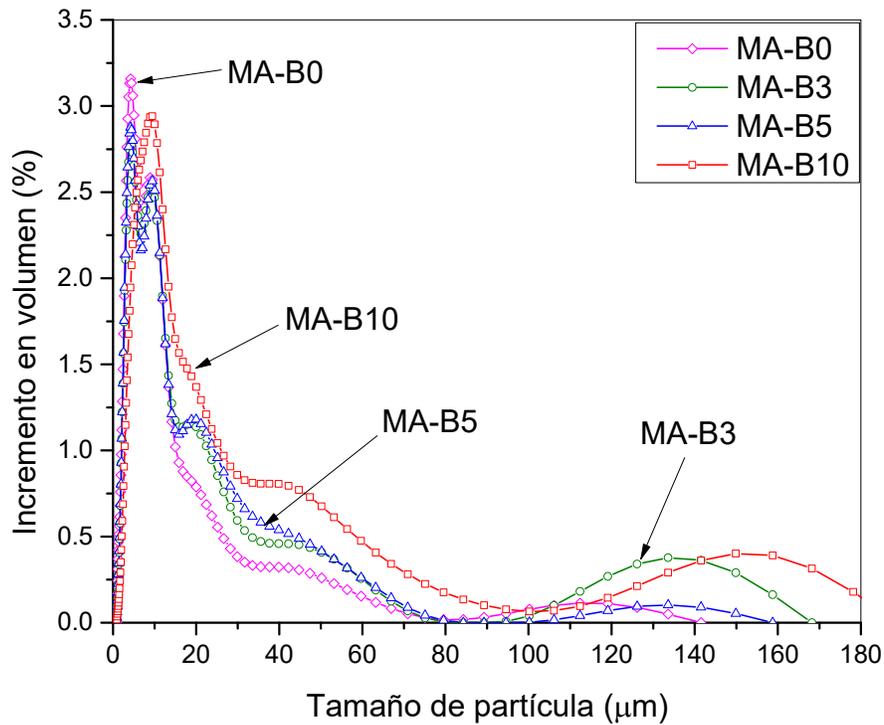


Figura 4.16. Distribución del tamaño de partícula para los polvos del sistema $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ mezclados mecánicamente por 30 horas.

4.2.2. Caracterización de los polvos molidos mecánicamente por XRD

En la figura 4.17 se muestra el difractograma de los polvos sin contenido de boro (MA-B0) molidos mecánicamente por 30 horas. No se observaron cambios significativos en los difractogramas en función del tiempo de molienda. Sin embargo, se pudo apreciar una disminución en la intensidad de las reflexiones 42.69 2θ (Mn) y 44.72 2θ (fases Fe-bcc y FeMn-bcc), el cual podría estar relacionado con un refinamiento en el tamaño de los cristales y/o una alta deformación de la red cristalina inducida por la deformación durante el proceso de molienda [168,169,172]. Cabe resaltar que estos dos elementos se encuentran en alta proporción de acuerdo con la cuantificación de las fases presentes en el material molido (ver tabla 4.5) y en el mapeo elemental por EDS (ver figura 4.18), el cual evidencia una distribución cercanamente homogénea. Por otro lado, los picos de difracción del Co difícilmente se aprecian en el difractograma, y la ausencia de las reflexiones del Cr supondrían

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

una superposición de estas con las reflexiones de difracción del Fe. No obstante, una revisión detallada de los patrones de difracción de cada elemento con el obtenido experimentalmente permitió proponer la formación de una fase de solución sólida con el Mn (fase identificada como $\text{Fe}_{0.835}\text{Mn}_{0.165}$). Esto además puede explicarse debido a la similitud entre los radios covalentes del Fe (0.1241 nm), Co (0.1251) y Cr (0.1249).

Como se mencionó anteriormente, los análisis de XRD resumidos en la tabla 4.6 revelaron que los polvos mezclados mecánicamente están constituidos de cuatro fases cristalinas, una fase bcc similar a la del compuesto $\text{Fe}_{0.835}\text{Mn}_{0.165}$, una fase bcc similar al patrón de difracción de la aleación $\text{Fe}_{0.68}\text{Mn}_{0.21}\text{Cr}_{0.11}$, Fe-bcc, Mn-alfa y Co-hcp. De la misma manera, estas fases se encontraron en los polvos mezclados mecánicamente con contenidos de boro (MA-B3, MA-B5 y MA-B10), cuyos difractogramas son similares al obtenido del material particulado MA-Bo (ver anexo A)

Las figuras 4.18 y 4.19 muestran el mapeo elemental de los polvos MA-Bo y MA-B10 mezclados mecánicamente después de 30 hrs de molienda. Los mapas de composición química elemental indican una distribución cercanamente homogénea para todos los elementos excepto para el Cr. Por lo tanto, en todos los polvos se puede apreciar zonas ligeramente más enriquecidas con este elemento.

Por otra parte, a partir del análisis XRD (incluyendo los difractogramas de los polvos molidos con boro) no se identificaron picos de difracción del boro puro o formando compuestos intermetálicos debido a que el boro se adquirió en fase amorfa a través del fabricante. Como el boro es un elemento ligero, este elemento no se detectó en el mapeo elemental realizado sobre los polvos metálicos (ver figura 4.22).

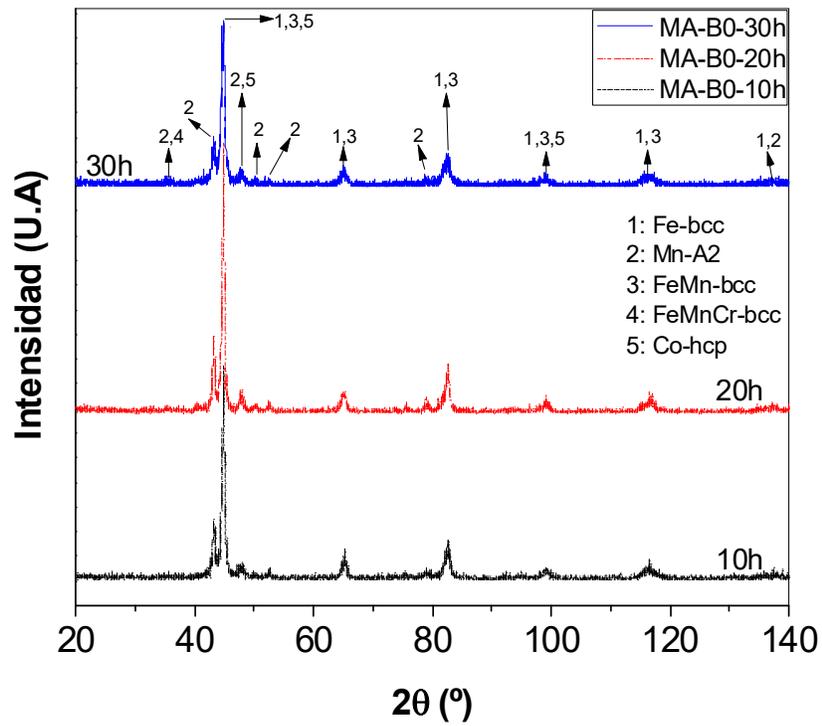


Figura 4.17. Difractogramas de los polvos MA-Bo mezclados mecánicamente a diferentes tiempos de molienda.

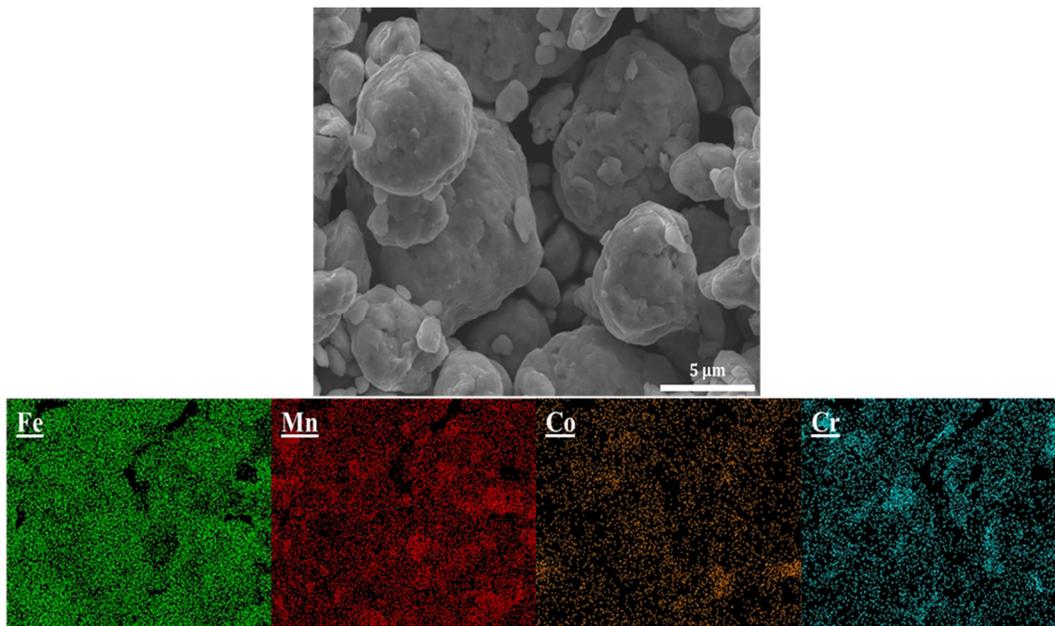


Figura 4.18. Mapeo Elemental por EDS de los polvos Fe, Mn, Co y Cr de los polvos MA-Bo mezclados mecánicamente por 30 hrs.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

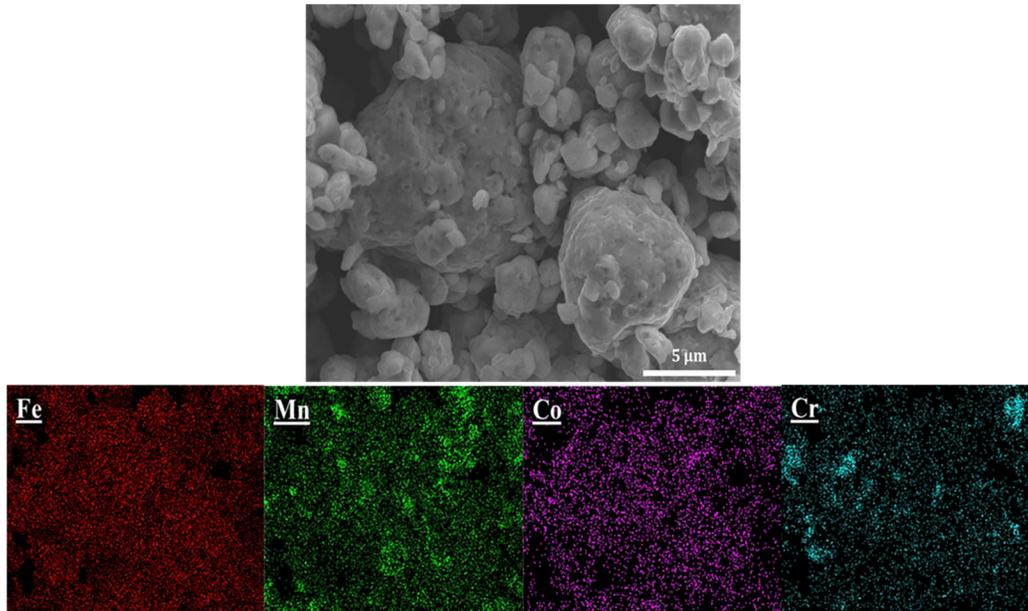


Figura 4.19. Mapeo Elemental por EDS de los polvos Fe, Mn, Co y Cr de los polvos MA-B10 mezclados mecánicamente por 30 hrs.

Tabla 4.6. Resumen de los parámetros de red (nm) y % en peso de las fases determinadas por XRD después de 30 horas de molienda.

Muestra	Fe-bcc		Fe _{0.165} Mn _{0.835} bcc		Fe _{0.68} Mn _{0.21} Cr _{0.11} bcc		Mn A12		Co hcp		
	a	% peso	a	% peso	a	% peso	a	% peso	a=b	c	% peso
MA-B0	0.2865	43	0.2882	25	0.3592	2,4	0.8916	26	0.2492	0.4051	1,9
MA-B3	0.2865	40	0.2881	27	0.3584	2	0.8917	27	0.2494	0.4045	3,6
MA-B5	0.2865	39	0.2881	27	0.3618	2,2	0.8917	29	0.2492	0.4045	3,2
MA-B10	0.2865	32	0.2878	32		0	0.8916	29	0.2491	0.4051	3,9

4.2.3. Análisis de composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding

La composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding junto con el sustrato antes del proceso se muestran en la tabla 4.7. Es importante mencionar que la composición química está fuertemente relacionada con los cambios de los parámetros del láser descritos en la Tabla 3.5. En ésta se observa que un mayor aporte de calor se usó para la fabricación de aleaciones con contenido de

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

boro, debido a la menor absorción de la radiación láser como consecuencia de la capacidad de boro a ser autofundente. Por consiguiente, el boro actúa como un agente fundente, reduce la presencia de óxidos en la pileta fundida del láser y controla la tensión superficial del recubrimiento, siendo éste más reflectante lo que disminuye la tasa de absorción de la radiación láser [173]. Esta particularidad del boro en procesos de Laser Cladding influyó fuertemente en la composición química reportada para las aleaciones fabricadas, como se observa en la tabla 4.7

Por otra parte, el contenido de los elementos en los revestimientos producidos por láser notablemente cambió al ser comparados con la composición de los polvos mezclados por molienda mecánica. Aunque no se observó un comportamiento sistemático en los resultados reportados en la tabla 4.7, la adición de boro alteró la composición de las aleaciones y, por lo tanto, incrementó el contenido de Mn en los recubrimientos, mientras que el contenido de Fe tendió a disminuir ligeramente. En el caso del material LCA-Bo, se observó un aumento en el contenido de Fe el cual se atribuyó a la difusión de este elemento desde el sustrato.

El ligero incremento en el contenido de Fe, especialmente, en las muestras LCA-Bo y LCA-B3, se debe a la difusión de Fe proveniente del sustrato de acero inoxidable austenítico en el proceso de fabricación de los recubrimientos. En particular, el Mn tiene una alta presión de vapor y tiende a vaporizarse u oxidarse, el cual hace difícil el control en composición química en el proceso de fabricación por Laser Cladding [142,174]. Sin embargo, la adición del boro reduce la temperatura de fusión de la aleación, evitando la vaporización del Mn [143]. De manera interesante, se ha observado este mismo comportamiento en estas aleaciones producidas por el método de Arc-Melting en esta investigación.

Tabla 4.7. Composición química de los recubrimientos producidos por Laser Cladding (% atómico). El número en paréntesis indica el cambio relativo en relación con la composición química nominal.

aleación	Fe	Mn	Co	Cr	B	Ni
LCA-Bo	63.15 (+26)	17.93 (-40%)	11.52 (+15%)	6.96 (-30%)	0.00 (0.00)	0.44
LCA-B3	54.68 (+16%)	25.18 (-16%)	10.90 (+9%)	8.72 (-13%)	0.10 (-97%)	0.41
LCA-B5	41.77 (-7%)	40.80 (+36%)	7.97 (-20%)	8.57 (-14%)	0.72 (-86%)	0.18
LCA-B10	37.04 (-7%)	41.50 (+38%)	7.73 (-23%)	8.35 (-16%)	5.31 (-47%)	0.08
Sustrato	68.80	1.39		18.34		9.36

Aunque se sabe que la dilución es baja en procesos de Laser Cladding al ser comparados con otras técnicas de fabricación [175], los resultados de composición química mostrados en la tabla 4.7, revelaron también un contenido de Ni entre 0.44 y 0.08 % atómico. Estas pequeñas cantidades de Ni se difundieron a través de los

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

revestimientos debido a fenómenos de dilución originados por una gran interacción térmica entre el recubrimiento y el sustrato. De acuerdo con esto, la dilución dependerá fuertemente de los parámetros del láser, específicamente, de la densidad y el tiempo de interacción del láser [176,177], porque la alta densidad de energía concentrada en áreas muy pequeñas causa un alto movimiento atómico [176]. A partir de los resultados de composición química revelados en la tabla 4.7, se calculó la dilución cuyos valores dieron 13% para la LCA-Bo, 11% para LCA-B3, 7% para LCA-B5 y 6% para LCA-B10. Estos resultados muestran que, si el boro se adiciona, se observa una disminución en este parámetro. Esto sugiere que el compuesto intermetálico formado durante el proceso de solidificación, específicamente, en los recubrimientos con contenidos entre el 5%at (LCA-B5). y 10%at. (LCA-B10), actúa como una barrera de difusión “interrumpiendo la difusión” del Ni hacia el revestimiento [178]. Sin embargo, es importante resaltar que el Ni se difunde fácilmente entre el Fe, Mn, Co y Cr, debido a que este elemento posee un radio atómico similar. Esto explicaría la difusión del Ni en el material LCA-Bo; condición que se ha observado y estudiado en la aleación de Cantor basada en Fe, Mn, Co, Cr y Ni [4,178,179].

Por otro lado, las pérdidas metálicas reportadas en la tabla 4.6 pueden ser explicadas a través de dos fenómenos importantes. El primero está relacionado con el efecto del tamaño de partícula de los polvos en el proceso de Laser Cladding [118,122,124,180]. Tanigawa et al. [180], sugirió que el tamaño de partícula de 30 μm es el mínimo para obtener un recubrimiento de buena calidad. No obstante, el 90% del tamaño de partículas de los polvos mezclados mecánicamente no exceden, por ejemplo, 18.22 μm (MA-Bo) y 37.92 μm (MA-B10), siendo las partículas de menor tamaño las más propensas a absorber de manera rápida la radiación láser incrementando la temperatura hasta un punto donde la oxidación y la volatilización son más favorables en vez de mantener estable la pileta fundida. Específicamente, la oxidación puede ser particularmente importante considerando que el Fe, Mn, Co, Cr y B pueden reaccionar con el aire atrapado en los polvos pre-depositados [33,181].

El otro factor que probablemente tuvo una influencia sobre las pérdidas metálicas observadas en los recubrimientos tiene que ver con el acondicionamiento de los polvos por aleamiento mecánico (MA). De acuerdo con la cuantificación de las fases presentes y reportadas en la tabla 4.7, estos resultados podrían indicar que la energía almacenada en estas partículas molidas probablemente sirvió como fuerza impulsora en el incremento de la reactividad del Fe, Mn, Cr, Cr y B con el oxígeno presente y generar las pérdidas metálicas reportadas en los revestimientos de las aleaciones multicomponentes producidas [168,169].

4.2.4. Análisis microestructural de los recubrimientos producidos por Laser Cladding

La figura 4.20 muestra los difractogramas de las muestras LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 obtenidas por Laser Cladding. En todos los sistemas de aleaciones, se identificaron reflexiones correspondientes a las fases fcc y hcp de solución sólida. En el espécimen LCA-B0 también se identificó una fase bcc similar al Cr y picos débiles de MnO, óxido probablemente formado sobre la superficie en contacto con el aire. Además, cuando se adiciona el boro, aumenta la intensidad de la reflexión ubicada a $50.79\ 2\theta$ asociada a la familia de planos $\{200\}$ de la fase fcc. Sin embargo, el efecto más importante, como consecuencia de la adición del boro, es la presencia de la fase ortorrómbica debido a la formación de boruros del tipo $(Cr,Fe)_2B$ ricos en Cr. Estos resultados coinciden con los previamente obtenidos mediante el método de Arc-Melting en este proyecto de investigación. Por lo tanto, los recubrimientos aleados con boro son aleaciones multicomponente basados en una matriz de fases fcc y hcp de solución sólida (DP-SS) más un compuesto intermetálico (IM).

Durante el enfriamiento, aceros al alto Mn (Fe-Mn) y algunos aceros inoxidable transforman parcialmente a martensita ϵ (hcp) y α' (bcc) dependiendo del contenido de Mn presente en el material. Esta transformación de fase fcc a hcp toma lugar debido a la introducción de fallas de apilamiento sobre cada capa alternante de la familia de planos $\{111\}$ de la fase fcc. La formación de la fase ϵ -hcp puede ser inducida atómicamente, es decir, que el fenómeno solo depende de la temperatura, isotérmicamente (depende de la temperatura y el tiempo) o puede ser inducida por plasticidad (transformaciones inducidas por plasticidad (TRIP)). En estos casos, las fallas de apilamiento juegan un papel importante, debido a que la nucleación de la fase hcp se da por la introducción de las fallas de apilamiento a través del deslizamiento de dislocaciones parciales o por la superposición de estas. Adicionalmente, en aceros con contenidos de Mn y Si, la energía de falla de apilamiento (SFE), menor a 20 mJ/m^2 , favorece la transformación a hcp, mientras que una energía de falla de apilamiento superior a 40 mJ/m^2 suprime la formación de éstas [138]. Este mecanismo de transformación de fase en estado sólido se ha observado también en aleaciones base Fe que contienen poco o nada de carbono, en aleaciones base Co, aleaciones de Ti y en cerámicos polimórficos, entre ellos la zirconia (ZrO_2) estabilizada térmicamente [56]. Desde el punto de vista cristalográfico, la transformación de fase fcc a hcp se da por una deformación invariante de la red cristalina en donde esta deformación es producto de un cizallamiento puro el cual ocurre por maclado o deslizamiento. Estos desajustes en la intercara origen/producto de la transformación son mitigados por pequeñas láminas deslizadas o macladas [56].

En este contexto, la presencia de la fase hcp identificada por XRD en los recubrimientos obtenidos por láser, sugiere que la formación de esta fase fue

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

producto de una transformación de fase inducida atómicamente, típica del sistema binario Fe-Mn, en donde el contenido de Mn jugó un papel importante en la formación de esta fase como consecuencia del aumento en la temperatura de transformación martensítica (M_s) en el caso de la aleación LCA-Bo. De acuerdo con la composición química mostrada en la tabla 4.7, se calculó la SFE a temperatura ambiente usando la fórmula empírica propuesta por Schramm y Reed para sistemas de aleaciones FeMnCrNi [182,183]. Con respecto al contenido de Mn en el recubrimiento LCA-Bo, la disminución de este elemento de aleación contribuyó sin lugar a duda en la reducción de la energía de falla de apilamiento (10.7 mJ/m^2) favoreciendo la formación de estas y, por ende, el aumento en la cantidad de la fase hcp, tal como sucedió en el sistema $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ producido por Li et al. [42]. Aunque las probabilidades de falla de apilamiento y maclado no fueron calculadas en este trabajo de investigación, el alto contenido de la fase hcp (85 % peso) en LCA-Bo, sugieren que la probabilidad de falla de apilamiento es baja, mientras que la probabilidad de maclado debería ser alta como consecuencia de la transformación de la fase fcc a ahcp. Este fenómeno se ha observado en aceros al alto manganeso transformados martensíticamente a diferentes velocidades de enfriamiento [138].

Por otra parte, cuando se adiciona el boro, el aumento en el contenido de manganeso incrementó la energía de falla de apilamiento de 34.7 mJ/m^2 en el caso del revestimiento LCA-B3, a 90.6 mJ/m^2 para el recubrimiento LCA-B10, mientras para la aleación LCA-B5, la SFE fue de 83.6 mJ/m^2 . Por lo tanto, el incremento de la SFE, sin considerar el efecto del boro, probablemente disminuyó la probabilidad de fallas de apilamiento reduciendo la formación de la fase hcp. También es importante resaltar que los átomos de boro pueden ocupar sitios octaédricos intersticiales de la red fcc y de esta forma contribuir en la nucleación de la fase martensítica [98]. Por lo tanto, la solidificación rápida del láser y la adición del boro podrían haber desencadenado la formación de la fase hcp y estabilizado las cantidades de esta fase reportadas en la figura 4.21 debido probablemente a la introducción de una alta densidad de defectos que incluye maclas, fallas de apilamiento y bordes de grano (refinamiento de la microestructura) [98,184]. Además, la adición del boro estabilizaría la fase fcc debido a la formación de los boruros de Cr-Fe. Un comportamiento similar con respecto a la formación de las estructuras cristalinas se observó en estos materiales obtenidos por la técnica de fusión por arco o Arc-Melting en este trabajo de tesis.

Respecto a la formación de la fase bcc presente en LCA-Bo, Wu et al, [141], estudiaron la estabilidad de fase de una familia de aleaciones multicomponente fcc, el cual incluye el sistema de aleación equiatómica FeMnCoCrNi. De acuerdo con esta investigación, en el revestimiento LCA-Bo, el sistema ternario Fe-Co-Cr o el sistema binario Co-Cr podrían estar contribuyendo en la formación de las fases fcc y bcc a alta temperatura ($1200 - 1400 \text{ }^\circ\text{C}$). Es importante resaltar que el Co tiene un efecto estabilizante sobre la fase fcc, mientras que el Cr estabiliza la fase bcc [111]. En relación a esto, la fase bcc puede ser considerada como una fase fuera del equilibrio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

formada debido al efecto de alta entropía de mezcla, la rápida solidificación típica del proceso de Laser Cladding, y probablemente a la mayor potencia del láser empleada en la obtención del revestimiento LCA-Bo.[185].

La tabla 4.8 muestra los parámetros de red de las fases presentes en los recubrimientos. Se puede notar que el parámetro de red de la fase fcc aumentó ligeramente con el contenido de boro en los recubrimientos y en este mismo contexto, se observó un leve incremento en la relación c/a de la fase hcp de 1.61 a 1.63. El aumento en el parámetro de red a de la fase fcc está relacionado con un incremento en el contenido de la fase hcp martensítica en aceros al alto Mn (transformación martensítica inducida atómicamente) [138]. Sin embargo, el comportamiento observado en el parámetro a de la fase fcc en los recubrimientos producidos por Laser Cladding tiene un efecto contrario a lo observado por Sahu et al. [138], es decir, que el parámetro a aumenta con la disminución en el contenido de la fase hcp. Por otro lado, la relación c/a de la fase hcp en el caso del recubrimiento LCA-BO (1.61) es bajo, debido probablemente a la formación de nuevas capas de la fase hcp durante el proceso de transformación martensítica [138].

Es importante resaltar que las fases fcc y hcp tienen dos sitios intersticiales en la formación de solución sólida, uno tetraédrico y otro sitio octaédrico, asumiendo que los átomos presentes en la estructura cristalina son esferas. Bajo condiciones ideales, el radio de la cavidad tetraédrica es $0.225 r$, mientras que el hueco octaédrico tiene un radio $0.225 r$, donde r es el radio del átomo que podría ocupar dichas cavidades [171]. Tomando como referencia los radios cristalinos del Fe (0.069 nm), Mn (0.081 nm), Co (0.054 nm), Cr (0.076 nm) y B (0.025 nm), el radio cristalino promedio del sistema FeMnCoCr sería de 0.070 nm. Lo anteriormente mencionado, indica que el boro podría alojarse únicamente en la cavidad octaédrica cuyo radio es de 0.029 nm. Esto explicaría que el aumento en el parámetro a de la fase fcc y la relación c/a de la fase hcp estaría posiblemente relacionado con el “atrapamiento del soluto” durante el proceso de solidificación rápida del láser aumentando la solubilidad del boro en las fases de la matriz (fcc + hcp).

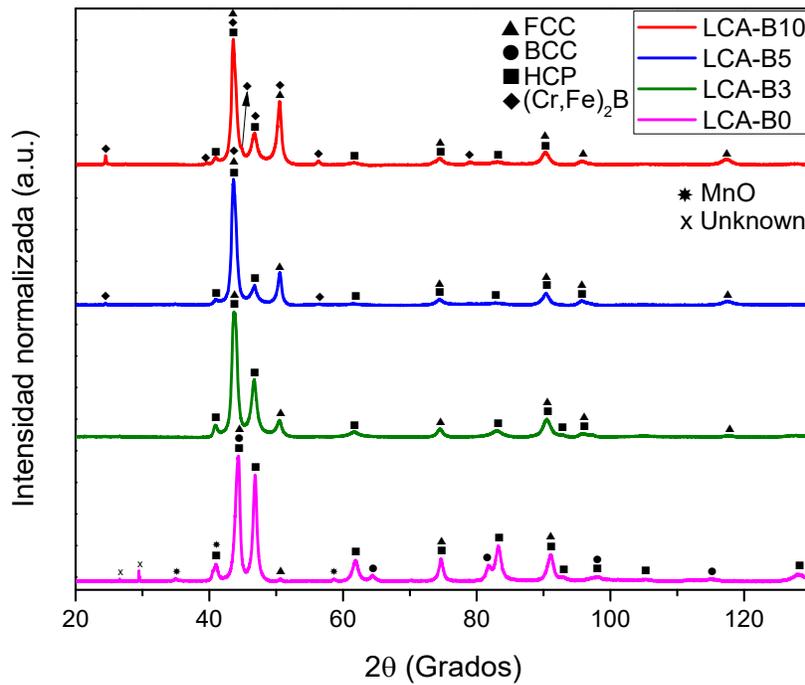


Figura 4.20. Difractogramas de las aleaciones multicomponente con diferentes contenidos de boro producidos por Laser Cladding.

Tabla 4.8. Parámetros de red de las fases identificadas en los recubrimientos producidos por Laser Cladding (valores nm).

Revestimiento	bcc	fcc	hcp	(Cr, Fe) ₂ B			
	a	a	a=b	c	a	b	c
LCA-B0	0.2884	0.3594	0.2540	0.4097	-	-	-
LCA-B3	-	0.3597	0.2539	0.4117	-	-	-
LCA-B5	-	0.3604	0.2542	0.4130	1.4551	0.7282	0.4164
LCA-B10	-	0.3607	0.2540	0.4131	1.4523	0.7292	0.4159

Una revisión detallada de los difractogramas (ver anexo C y D) permitió establecer que las posiciones de algunas reflexiones se desplazaron hacia la izquierda debido al incremento en el contenido de boro en los recubrimientos. Este comportamiento también está relacionado con el incremento y distorsión de la red cristalina cuando se adicionó el boro [181]. Puntualmente, en la imagen del anexo C, el corrimiento ocurrió en $2\theta = 41.05$, $2\theta = 44.35$, $2\theta = 46.86$ y $2\theta = 50.76$ asociados con la familia de planos $\{101\}$, $\{002\}$ y $\{101\}$ de la estructura hcp, respectivamente, y, $\{111\}$, $\{200\}$ de la estructura fcc para las reflexiones $2\theta = 44.35$ y $2\theta = 44.35$, respectivamente. En el anexo D, el desplazamiento de las reflexiones ocurrió en 2θ

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

= 74.75 y $2\theta = 91.10$. El primero asociado con la familia de planos $\{2-10\}$ de la fase hcp y la familia de planos $\{220\}$ de la estructura fcc, mientras que el segundo corresponde a los planos familiares $\{311\}$ en la estructura fcc.

La figura 4.21 muestra los resultados de la cuantificación relativa de las fases presentes en los revestimientos por refinamiento Rietveld. El análisis mostró que la fase hcp es la mayoritaria y disminuye debido a la presencia del boro como consecuencia de la formación de los boruros ricos en Cr, y el incremento en el contenido de la fase fcc. Sin embargo, el contenido de la fase hcp es similar en LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 indicando que el incremento en el contenido del boro ($0.1 < x < 5.40$ % at.) no afecta considerablemente el contenido de esta fase. Además, esta fase hcp fue formada en una mayor proporción ($\sim 85\%$) comparada con la misma fase de la aleación producida por Arc-Melting ($\sim 79\%$) y la cantidad obtenida por Li et al. ($\sim 28\%$) en estado homogenizado [42]. Esto sugiere que tanto la velocidad de enfriamiento, típica del proceso de Laser Cladding como la disminución en el contenido de Mn, jugaron un papel importante en la transformación de fase fcc a hcp en este sistema de aleación. Por otra parte, es importante resaltar que la estabilidad de la fase fcc se incrementó con la adición del boro, porque esta fase se encontró en los revestimientos LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 entre el 30 al 39%, mientras que en el recubrimiento sin boro (LCA-Bo), se retuvo solamente un 1.2%.

En cierto sentido, la presencia de la matriz de fases fcc y hcp formadas (DP-SS) en las aleaciones preparadas por revestimiento láser son impulsados principalmente debido a la adición del boro y la naturaleza de los elementos de aleación. Estas mismas características se observaron en estos materiales producidos por Arc-Melting. Además, la caída en la cantidad de fase fcc detectada en LCA-B5 y LCA-B10 también se atribuyó a la pérdida metálica de Fe y Co, y la formación de boruros, que corresponden a 3 y 9% en peso, respectivamente. Finalmente, la formación de boruros de tipo M_2B ricos en Cr se debe a la alta energía de interacción del boro con los átomos de Fe y Cr que facilitó la aparición de este compuesto intermetálico [186].

Adicionalmente, con el objetivo de complementar la caracterización microestructural, se calcularon las microdeformaciones uniformes utilizando el método de Williamson-Hall [134,157], y sus resultados se muestran en la figura 4.21. Se observa que las microdeformaciones de la fase fcc son bajas en los revestimientos LCA-Bo, LCA-B3 y LCA-B5, mientras que en el espécimen LCA-B10 son mayores. En este mismo contexto, las microdeformaciones de la fase hcp aumentan con el incremento en el contenido de boro. Este comportamiento no ha sido descrito previamente en aleaciones similares. Por lo tanto, no existe una explicación plausible de este fenómeno en los recubrimientos. Sin embargo, la formación de los boruros y probablemente la presencia del boro en solución sólida en la fase hcp podría explicar el aumento de las microdeformaciones y esto sería coherente con el ligero aumento en el parámetro c de la fase martensítica vista en la tabla 4.8 [157,158]. El aumento

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en las microdeformaciones también se ha observado en el acero al alto manganeso, Fe-26Mn-0.14C, donde se evidenció una disminución en el contenido de la fase hcp producto de la transformación martensítica (~70% de fase hcp) en función del medio de enfriamiento [139].

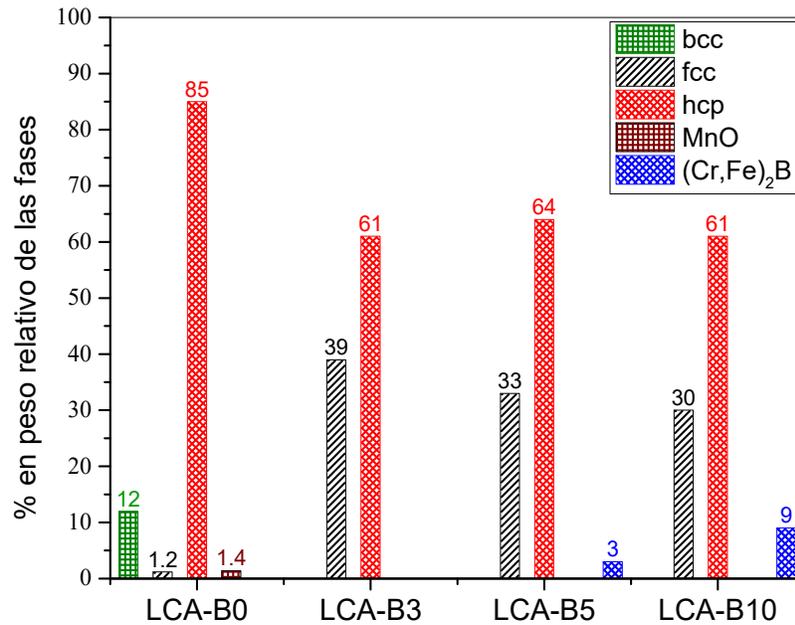


Figura 4.21. Composición relativa de las fases presentes en los recubrimientos con diferentes contenidos de boro cuantificadas por refinamiento Rietveld.

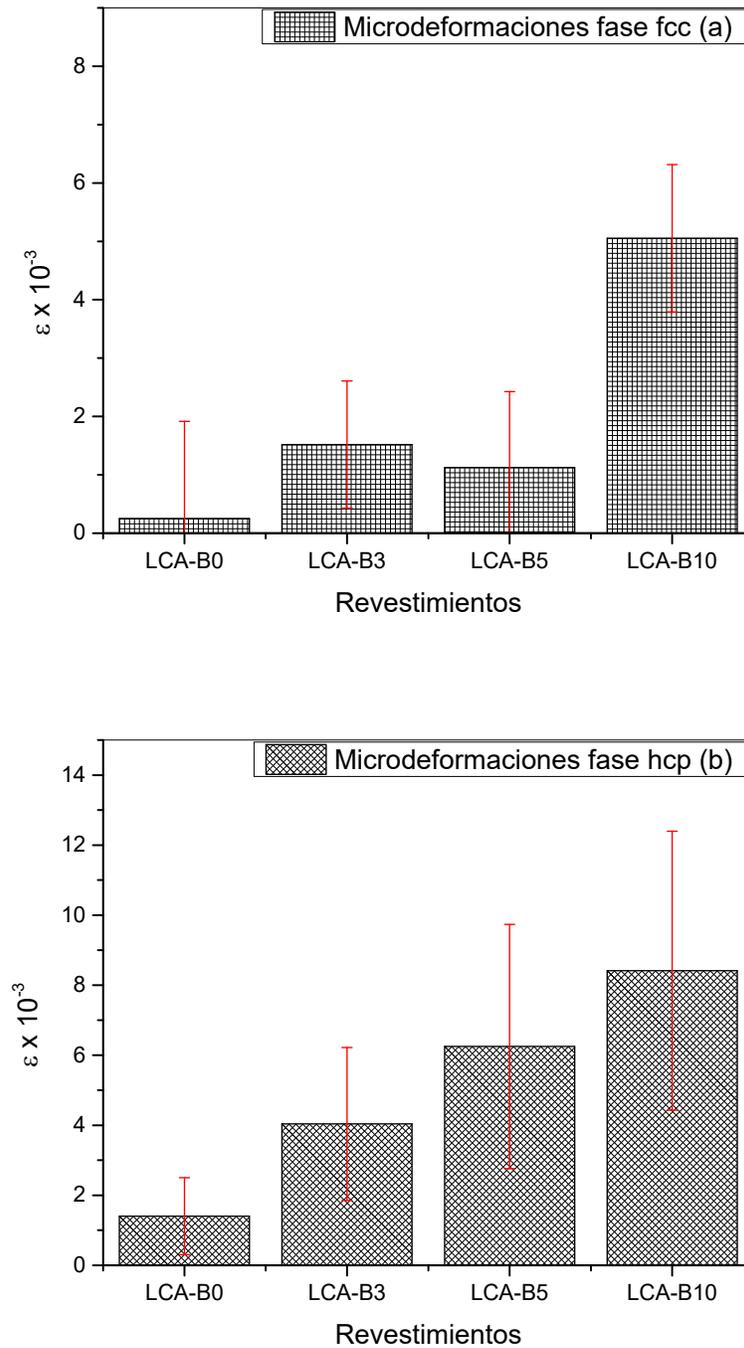


Figura 4.22. Micro deformaciones uniformes calculadas a partir de los difractogramas obtenidos de los recubrimientos producidos por Laser Cladding con diferentes contenidos de boro, usando el método de Williamson-Hall.

Una vista general de las características microestructurales de la intercara sustrato/recubrimiento por microscopía óptica de los revestimientos con diferentes

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

adiciones de boro (LCA-Bo, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10) se muestran en la figura 4.23. Las micrografías ópticas revelan que el sustrato se fundió parcialmente obteniéndose de esta forma, una excelente unión metalúrgica entre el material base y los recubrimientos. La figura 4.23a (0% at. de B) muestra una microestructura típica de solidificación con una región columnar dendrítica libre de segregación. Las figuras 4.23b (0.10 % at. de B) y 4.23c (0.72 % at. de B) revela una estructura columnar perpendicular a la intercara sustrato/revestimiento junto con una delgada región interdendrítica producida por la presencia del boro. En la figura 4.23d (5.31 % at. de B), se observó un incremento de la región interdendrítica como consecuencia del aumento del contenido de boro en el espécimen LCA-B10. La diferencia observada en los recubrimientos con contenidos de boro y libre de éste, sugieren que las características microestructurales están fuertemente influenciadas por la presencia de boro [187].

También se observó porosidad libre de grietas (típica del proceso) y picado producto del ataque químico usado para revelar la microestructura del revestimiento sin boro (LCA-Bo). No obstante, en el revestimiento LCA-B3 se evidenciaron grietas perpendiculares en los límites de las dendritas y se muestran en la figura 4.24. Es importante resaltar, que durante el proceso de formación del recubrimiento LCA-B3 no se formaron grietas en el material de base. En este contexto, la presencia de estas grietas interdendríticas se atribuyeron a la segregación del boro en estas zonas y a las altas tasas de solidificación y enfriamiento, típicas en el proceso de Laser Cladding [118]. Raabe et al. [188], reportaron que 50 ppm (0.005 % en peso de boro) es un contenido de boro crítico que podría generar una debilidad en los límites de grano debido a la formación de boruros. De manera interesante, no se observó la presencia de grietas en los revestimientos por láser LCA-B5 y LCA-B10 donde el contenido de boro está por encima de este nivel crítico (50 ppm). En este caso, la ausencia de grietas se puede explicar considerando que la cantidad de fase eutéctica aumenta hasta un nivel donde se forma continuamente entre las dendritas permitiendo mejor transferencia de carga cuando se producen esfuerzos térmicos durante el régimen de enfriamiento rápido. La formación de las microfisuras en el revestimiento LCA-B3 se pudo ver favorecido por el aumento en el aporte de calor en comparación con el recubrimiento LCA-Bo (ver tabla 3.5).

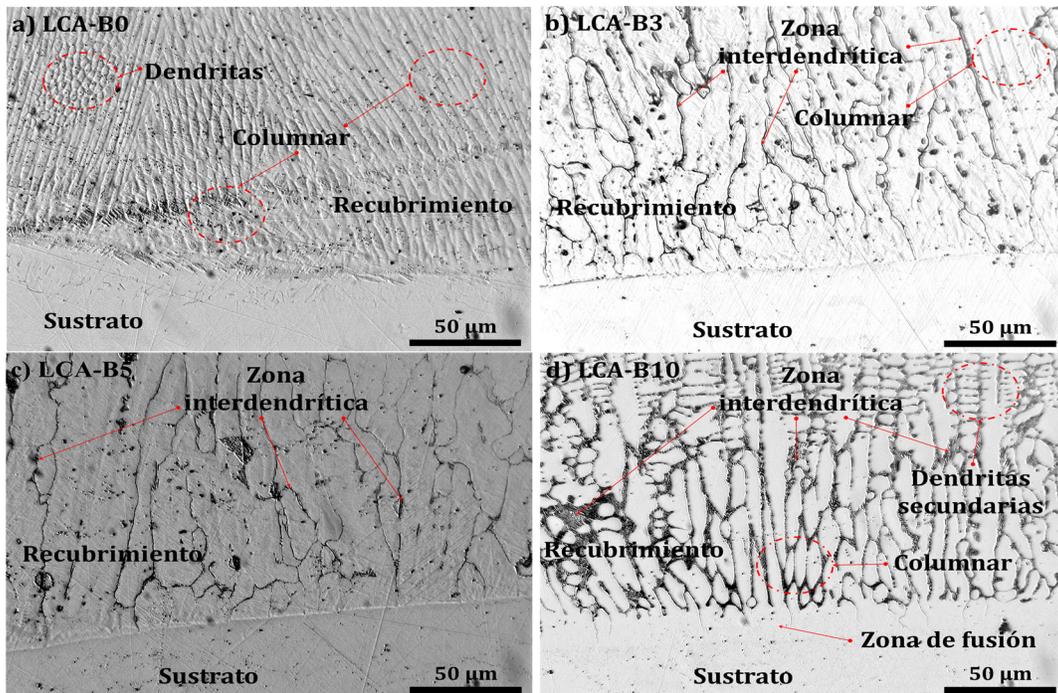


Figura 4.23. Vista general de la intercara sustrato/recubrimientos de las aleaciones multicomponente producidas por Laser Cladding. a) LCA-B0; b) LCA-B3; c) LCA-B5 and d) LCA-B10.

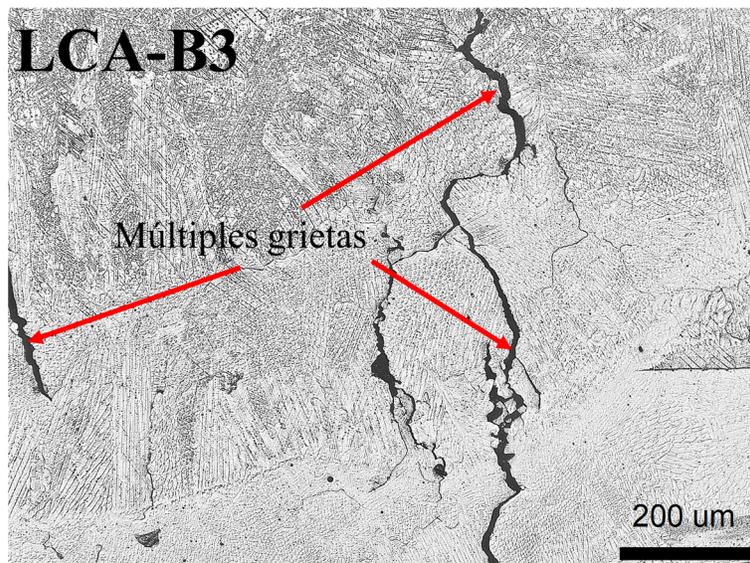


Figura 4.24. Grietas longitudinales observadas en los bordes dendríticos del recubrimiento LCA-B3.

En la figura 4.25a se ilustra la microestructura obtenida en el espécimen LCA-B0 a alto aumento por SEM. En esta imagen se observa una morfología de finas láminas aleatoriamente distribuidas sobre una estructura dendrítica. Estos rasgos microestructurales se han observado en aceros al alto Mn por otros autores en procesos convencionales como evidencia de la formación de una fase martensítica

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

hcp [139,144,189]. Esta característica morfológica de la fase hcp estaría relacionadas con una deformación (cizallamiento puro) el cual ocurre por maclado y se debe probablemente a la alta probabilidad de maclado producto de la transformación de fase fcc a hcp. Además de esto, se aprecian poros y picados en la microestructura. La figura 4.25b muestra las características microestructurales del recubrimiento producido con una cantidad de 0.1% at. de boro (LCA-B3). El material está compuesto de una estructura dendrítica y una región interdendrítica discontinua muy delgada. Además, se observó una morfología de “estriaciones” formadas dentro del espaciamento dendrítico el cual es similar a la fase hcp anteriormente descrita en el revestimiento sin boro (LCA-B0), microestructura similar a la martensita atérmica obtenida en aleaciones CoCrMo [184,190]. Cuando se incrementó el contenido de boro, se produjo la segregación de una fase eutéctica continua en las regiones interdendríticas, el cual se confirma en las imágenes SEM de los especímenes LCA-B5 (figura 4.25c) y LCA-B10 (figura 4.25d). En general, las características microestructurales de las aleaciones obtenidas por Laser Cladding se asemejan a las observadas en este mismo sistema de aleación producido por Arc-Melting.

Se estudiaron las variaciones de la composición química en la sección transversal de las muestras preparadas metalográficamente usando mapeo elemental por EDS, los mapas de los principales constituyentes se muestran en la figura 4.26. De acuerdo con la figura 4.26a, el revestimiento láser sin contenido de boro (LCA-B0) no mostró ninguna variación en la distribución de los elementos de aleación dentro o entre las dendritas el cual confirma la formación de una aleación químicamente homogénea de todos los elementos en solución sólida. Debido a que las transformaciones de fase fcc a hcp son no “difusivas”, es decir, no hay una mezcla aleatoria de átomos durante el cambio de estructura, esto sugiere que la homogeneidad en composición química observada por mapeo EDS estaría confirmando la transformación de la fase fcc a hcp en este sistema de aleación producida por Laser Cladding. Adicionalmente, un microanálisis por EDS en algunas zonas de revestimiento se realizó sobre el recubrimiento LCA-B0, cuyos resultados se muestran en la figura 4.27. Los análisis de composición química confirmaron que los elementos de aleación son similares a los reportados en la tabla 4.7, sin embargo, se observó la presencia de Ni el cual proviene del sustrato y se difundió a través de los elementos de aleación del recubrimiento.

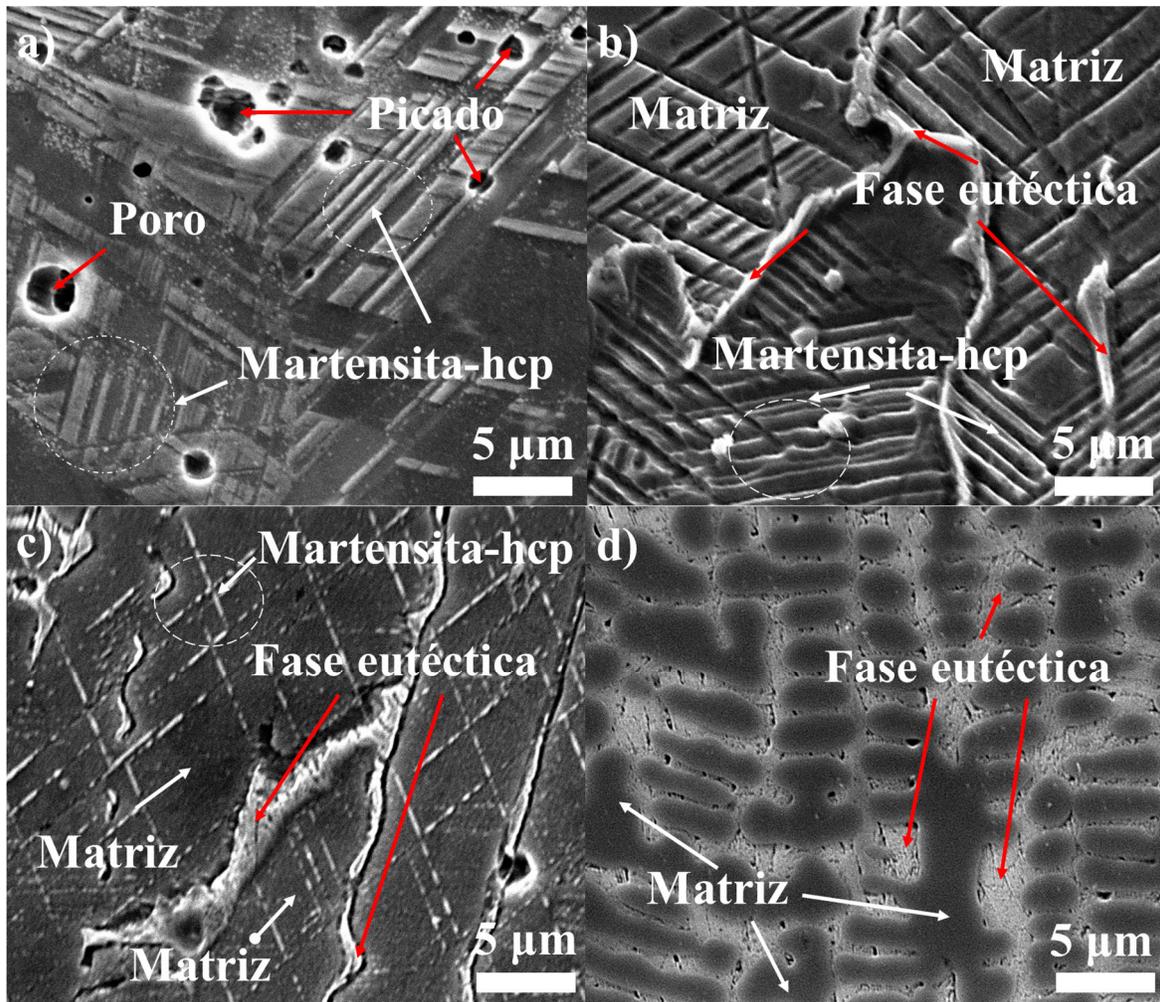
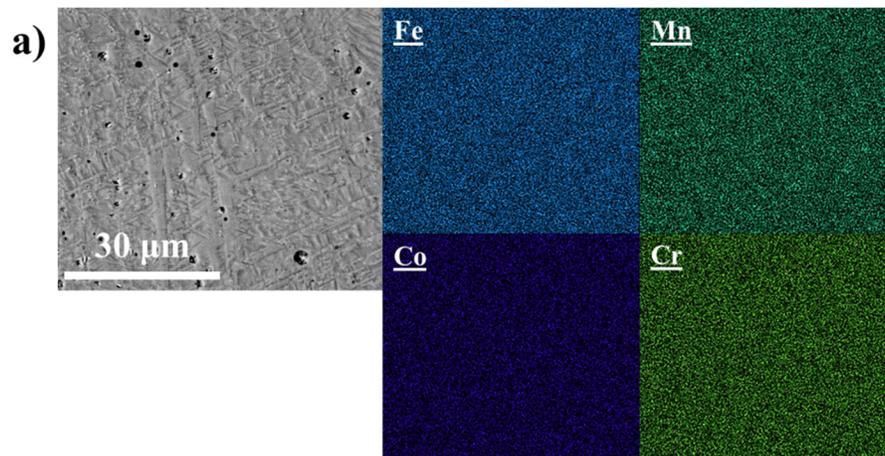


Figura 4.25. Micrografías SEM de a) LCA-B0, b) LCA-B3, c) LCA-B5 y d) LCA-B10.



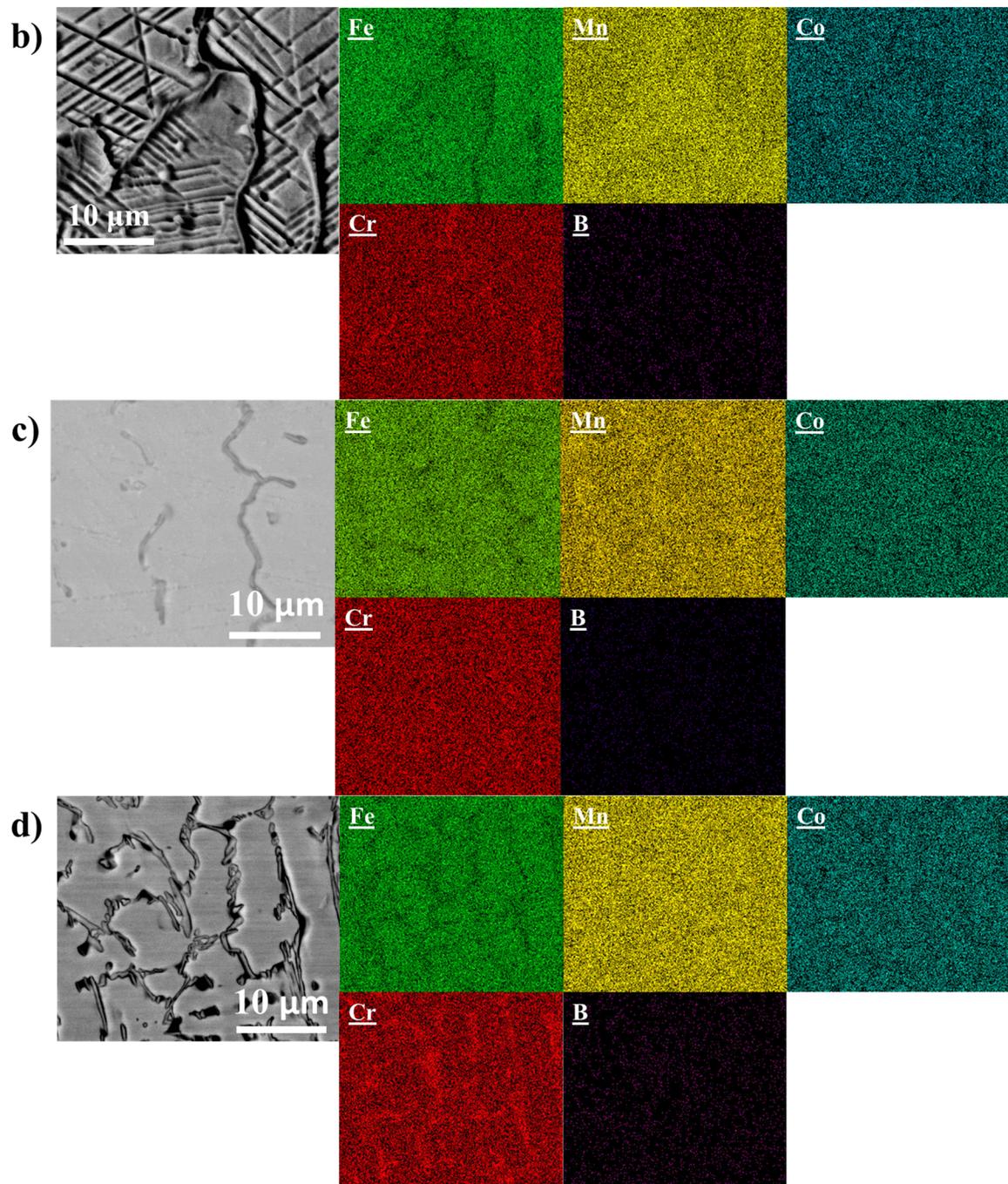


Figura 4.26. Mapeo elemental por EDS de las aleaciones producidas por Laser Cladding a) LCA-B0, b) LCA-B3, c) LCA-B5 y d) LCA-B10.

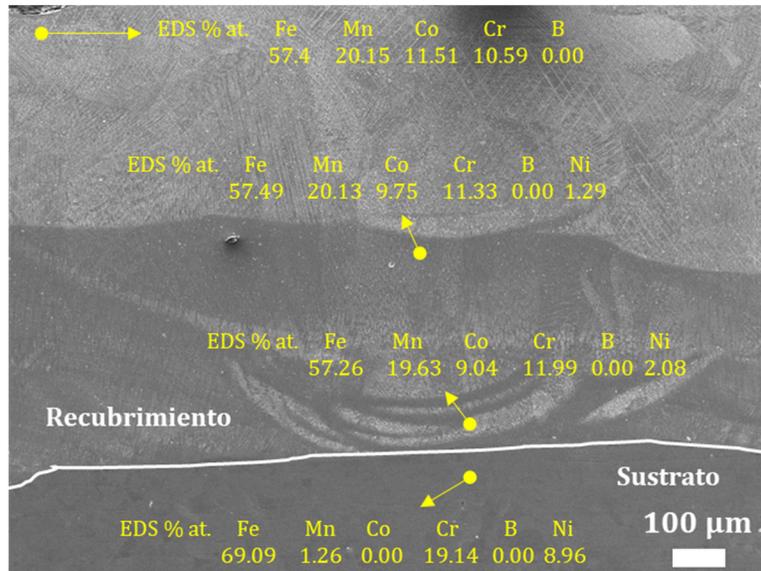


Figura 4.27. Análisis de composición química por SEM-EDS del revestimiento LCA-Bo fabricado por Laser Cladding.

Como era de esperarse, el mapeo elemental por EDS de los recubrimientos producidos por láser con contenidos de boro, es decir, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10, mostraron principalmente la segregación de Cr dentro de la fase eutéctica como se aprecia en las figuras 4.26b, 4.26c y 4.26d. Es importante mencionar, que mediciones de composición química sobre la fase eutéctica no se realizaron como consecuencia del espaciamiento en las regiones interdendríticas, el cual varió de $\sim 0.86 \pm 0.33 \mu\text{m}$ en LCA-B3, $\sim 1.44 \pm 0.37 \mu\text{m}$ en LCA-B5 y $\sim 6.00 \pm 3.01 \mu\text{m}$ en LCA-B10, siendo este espaciamiento menor que el diámetro del haz de electrones que varía en un rango entre 10 a 20 μm .

Sin embargo, los mapas exhibidos en las figuras 4.26b, 4.26c y 4.26d mostraron regiones dendríticas ricas en Fe, Mn, Co y Cr, confirmando la presencia de los elementos constituyentes de las fases (fcc+hcp) de solución sólida. Por otra parte, las regiones interdendríticas son ricas en Cr y empobrecidas en Fe y Co. Estos hallazgos sugieren que la fase eutéctica contiene el compuesto intermetálico $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$ identificado por XRD, más una matriz conformada por las fases (fcc + hcp) de solución sólida. De igual manera, similares características microestructurales por SEM-EDS se observaron en estas aleaciones obtenidas por Arc-Melting en este trabajo de investigación.

Esto demostró una vez más que cuando se incrementó el contenido de boro, se observó un aumento de la fase eutéctica en las regiones interdendríticas. Por otro lado, se realizó un análisis de composición química elemental por EDS sobre los especímenes LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 el cual se muestra en el anexo E, cuyos resultados confirmaron la presencia de Ni en los recubrimientos multicapa. No obstante, la disminución en el contenido de los elementos del microanálisis realizado

por EDS en comparación con los obtenidos por GD-OES, sugiere que el tiempo de adquisición de la sonda EDS fue muy poco para haber captado más señales de los elementos presentes en los recubrimientos.

Las microestructuras de solidificación dendrítica y la formación de la fase eutéctica en los recubrimientos con adiciones de boro se atribuyen a la segregación del boro producido por un frente sólido/líquido, el cual el líquido se enriqueció de soluto (boro) y después este líquido remanente solidificó en forma de fase eutéctica durante el proceso de solidificación de los recubrimiento con adiciones de boro [102].

Con respecto a las similitudes observadas a nivel microestructural en estas aleaciones multicomponentes fabricadas por Laser Cladding y Arc-Melting; Joseph et al. [191], también encontraron que la aleación $Al_xCoCrFeNi$ de alta entropía producida por Laser Cladding y Arc-Melting presentaba fuertes similitudes. Sin embargo, se observaron algunas diferencias morfológicas y éstas se atribuyen a las diferencias en las tasas de solidificación de ambas técnicas. En el caso de las aleaciones multicomponentes producidas en esta investigación, las diferencias en el espaciamiento de las dendritas se atribuyen a un refinamiento de la microestructura como resultado de una tasa de solidificación mayor en el proceso de Laser Cladding. Por otro lado, la disminución en el contenido de la fase de boruros reportada en los revestimientos sugiere que esta reducción se debe a las mayores variaciones del contenido de boro durante el proceso de fabricación por Laser Cladding.

4.2.5. Propiedades mecánicas de los recubrimientos producidos por Laser Cladding

La figura 4.28 presenta el perfil de profundidad de la dureza tomada en la sección transversal de los recubrimientos obtenidos por Laser Cladding el cual se comparó con el del material base. Los valores de dureza se midieron usando una carga de 1000 g. Cabe resaltar que la dureza del sustrato disminuyó después del proceso de revestimiento con láser debido al ablandamiento inducido por los ciclos térmicos durante la fabricación de las muestras. El espécimen LCA-Bo exhibió una dureza de 291 ± 7 HV en la parte superior del recubrimiento (considerando solamente los cuatro primeros puntos de la curva). Este valor es ligeramente mayor que el obtenido en el sustrato (253 ± 11 HV) y en los depósitos LCA-B3 (249 ± 6 HV) y LCA-B5 (252 ± 5 HV). De acuerdo con estos valores, la dureza del recubrimiento sin boro (LCA-Bo), se atribuye a las estructuras bcc, fcc y hcp formadas durante el proceso de solidificación. En los recubrimientos LCA-B3 y LCA-B5, la disminución en los valores de dureza podrían estar relacionados con la reducción de la fase hcp y el aumento de la fcc durante el proceso de solidificación. Finalmente, la mayor dureza (445 ± 42 HV) se alcanzó en la muestra LCA-B10. Esto como consecuencia de la presencia de boruros en la fase eutéctica. La formación de los boruros es dominante

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

en el aumento de la dureza en el revestimiento. Similares valores de dureza se reportan en las aleaciones análogas producidas por Arc-Melting y en la aleación AlCoCrFeNiB_x [186]. Sin embargo, la disminución de la dureza en las muestras LCA-B3 y LCA-B5 (Laser Cladding) en comparación con Alloy-B3 y Alloy-B5 (Arc-Melting), se atribuye al aumento en el contenido de la fase fcc en estos recubrimientos.

Por otra parte, la dispersión y la disminución de la dureza desde la superficie del depósito hasta el sustrato observado en la figura 4.27, se atribuyó a la heterogeneidad microestructural y las variaciones en el espaciamiento dendrítico (anexo G), cuyas zonas de inspección se tomaron a partir de la representación esquemática mostrada en el anexo F. De acuerdo con un análisis detallado de la microestructura del recubrimiento LCA-BO se pudo establecer que el espaciamiento dendrítico varió entre 3.03 a 6.21 μm desde la superficie del recubrimiento hasta el sustrato, mientras que en el depósito LCA-B3 el espaciamiento de las dendritas varió desde 5.72 a 12.99 μm , observándose una microestructura predominantemente columnar. Esto sugiere que tanto la microestructura como la formación de la fase fcc en LCA-B3 tuvieron un efecto significativo en la disminución de la dureza reportada en la figura 4.28. Particularmente, en el depósito LCAB-5 se observó una significativa variación de la microestructura se observó en la sección transversal de las muestras preparadas por Laser Cladding como consecuencia de la adición del boro. En este caso, las zonas más cercanas hacia la superficie del recubrimiento mostraron una microestructura dendrítica con formación de dendritas secundarias cuyo espaciamiento dendrítico fue de $\sim 4.72 \mu\text{m}$ en promedio, mientras que en las zonas intermedia y en la intercara depósito/sustrato el espaciamiento de las dendritas (predominantemente columnar) fue de 12.24 y 11.76 μm en promedio, respectivamente.

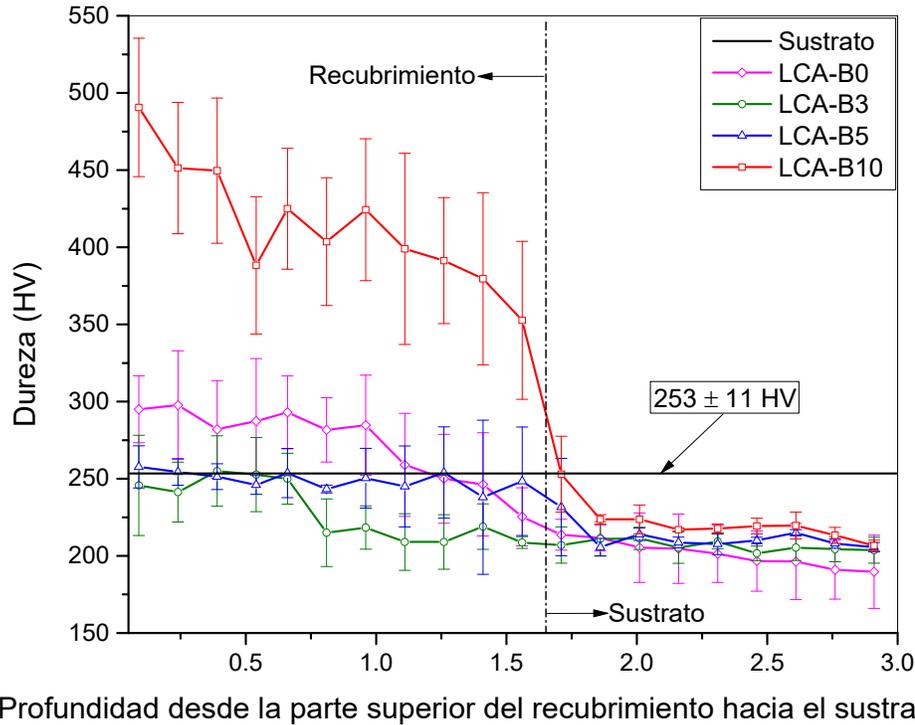


Figura 4.28. Valores de microdureza de los revestimientos desde la superficie al sustrato.

Cuando se incrementó el contenido de boro en la muestra LCA-B10, se evidenció un refinamiento notable de la microestructura debido a la formación de una microestructura columnar dendrítica y una apreciable formación de dendritas secundarias. El espaciamiento dendrítico varió de 2.74 a 7.57 μm , siendo dicho espaciamiento mayor hacia la intercara recubrimiento/sustrato. Sin embargo, otra de las características observadas en la microestructura del depósito LCA-B10 fue la variación en el contenido de la fase eutéctica, es decir, la presencia de zonas más ricas en fase eutéctica que otras contribuyendo de esta manera en la dispersión observada en los valores de dureza.

Las curvas de esfuerzo – deformación de los recubrimientos depositados sobre el material base de acero inoxidable se muestran en la figura 4.29. La pequeña curva en el gráfico antes de alcanzar la zona elástica de los materiales evaluados, indica la resistencia a la fricción de las mordazas durante el ensayo. Una primera evaluación de los resultados de la prueba de tensión mostró que los valores de resistencia a la tracción del material compuesto recubrimiento/sustrato fueron mayores al ser comparados con el material de base (448 MPa). Cabe notar, que los especímenes LCA-B0, LCA-B3 y LCA-B10 muestran un comportamiento particular en la curva esfuerzo-deformación el cual podría ser similar al fenómeno de punto de fluencia en

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

acero de bajo contenido de carbono [56]. En el caso de los revestimientos LCA-Bo y LCA.B3, tanto el sustrato como los recubrimientos se deforman linealmente hasta que el material base cede y a partir de ese momento, los depósitos soportarían la mayor carga hasta que se alcanza la resistencia máxima en la curva (en la zona de formación de cuello), estos fallan y la tensión cae al límite elástico del sustrato llevando el material compuesto a la ruptura total [192].

Por otro lado, la característica de la curva del depósito/sustrato LCA-B10 sugiere que el aumento en el contenido de la fase eutéctica permitió una mejor transferencia de carga en la zona elástica del material compuesto y posteriormente, los boruros actuaron como concentradores de esfuerzos reduciendo la tenacidad y ductilidad del material. La curva esfuerzo-deformación del recubrimiento/sustrato LCA-B5 mostró comportamiento típico de un material frágil con muy poca deformación plástica en donde la mayor parte de la carga fue soportada por el revestimiento producido por Laser Cladding. La disminución de las propiedades mecánicas del revestimiento LCA-B3, se atribuyen a la formación de microfisuras durante el proceso de fabricación del depósito por láser y al aumento en el espaciamiento dendrítico en la microestructura. Por otra parte, las microestructuras dendríticas y columnares muy finas observadas en los recubrimientos (LCA-Bo, LCA-B5 y LCA-B10), podrían estar relacionadas con la disminución de la ductilidad y el aumento en la resistencia mecánica del sistema recubrimiento/sustrato [193,194]. En la tabla 4.9 se resumen los valores de esfuerzo último de tensión, esfuerzo de fluencia y el % de elongación de los ensayos realizados sobre los recubrimientos.

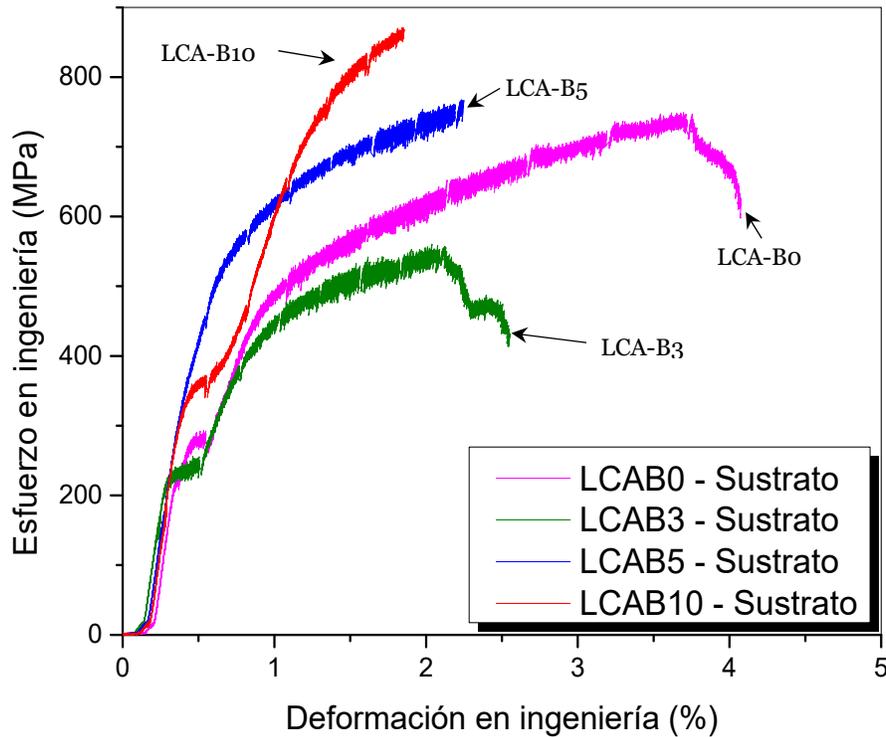


Figura 4.29. Curvas esfuerzo – deformación en ingeniería de los recubrimientos de aleación multicomponente aplicados sobre acero inoxidable.

Tabla 4.9. Resultados de los ensayos de tensión de los revestimientos en función del contenido de boro aplicados sobre acero inoxidable por Laser Cladding.

Referencia	Resistencia a la Tensión (MPa)	Esfuerzo de Fluencia (MPa)	% Elongación
LCA-B0/Sustrato	749	261	3.80
LCA-B3/Sustrato	561	243	1.90
LCA-B5/Sustrato	768	452	1.61
LCA-B10/Sustrato	871	339	1.19

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 4.9, se estudió el comportamiento mecánico de los recubrimientos depositados sobre el sustrato de acero inoxidable suponiendo una condición de isodeformación. Bajo esta suposición, se considera tanto el material de los recubrimientos como, el del sustrato un material compuesto laminado de acuerdo con la ley de mezclas el cual es basada en las siguientes expresiones

$$\sigma_{MC} = f_{Rec}\sigma_{Rec} + f_{Sus}\sigma_{Sus} \quad \text{Ecuación (13)}$$

$$\sigma_{Y-MC} = f_{Rec}\sigma_{Y-Rec} + f_{Sus}\sigma_{Y-Sus} \quad \text{Ecuación (14)}$$

donde σ_{MC} , σ_{Rec} y σ_{Sus} indican la resistencia mecánica de los materiales unidos por láser, el recubrimiento y el sustrato respectivamente. σ_{Y-MC} , σ_{Y-Rec} y σ_{Y-Sus} representan el esfuerzo de fluencia de los materiales unidos por láser, el recubrimiento y el sustrato. Finalmente, f_{Rec} y f_{Sus} representan la fracción volumétrica de los dos materiales. La tabla 4.10 muestra los resultados de esfuerzo de fluencia y resistencia mecánica de los recubrimientos producidos por Laser Cladding en función del contenido de boro analizados por la ley de mezclas de materiales compuestos.

A excepción del depósito LCA-B3, se observó un aumento significativo en el esfuerzo de fluencia de los recubrimientos como consecuencia del incremento en el contenido de boro, cuyos resultados indican que el refuerzo LCA-B5 reveló el mayor esfuerzo de fluencia, mientras que el valor más bajo en esfuerzo de fluencia se reveló en el recubrimiento LCA-B3. La disminución de la resistencia mecánica observada entre los depósitos LCA-B0 y LCA-B3 podría estar atribuida a la poca cantidad de boro adicionada en el proceso cuyo comportamiento final probablemente dependió de las propiedades mecánica del sustrato. Cuando se incrementó la cantidad de boro en el recubrimiento LCA-B10, se alcanzó un aumento del 16% en la resistencia mecánica con respecto al depósito LCA-B0 como consecuencia del aumento en el contenido de la fase eutéctica, la cantidad de boruros de Cr-Fe (9% peso) y la disminución en el espaciamiento de las dendritas. La pérdida de la ductilidad en este material se debe a la presencia de los boruros duros que actúan como concentradores de esfuerzo en el revestimiento.

Tabla 4.10. Propiedades mecánicas estimadas de los recubrimientos basados en el sistema $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 0.10, 0.72$ y 5.31 % atómico) producidos por Laser Cladding.

Material	f_{Sus}	f_{Rec}	σ_{Y-MC} (MPa)	σ_{MC} (MPa)	σ_{Y-Rec} (MPa)	σ_{Rec} (MPa)
LCA-B0	0.5	0.5	261	749	217	896
LCA-B3	0.4	0.6	243	560	199	550
LCA-B5	0.4	0.6	505	767	640	900
LCA-B10	0.4	0.6	339	871	355	1044

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4.30 muestra una imagen representativa de la superficie de fractura en tensión del sustrato obtenida después del ensayo. La apariencia de hoyuelos (dimples) es muy evidente de la fractografía SEM a alto aumento, lo cual indica que el modo de fractura del sustrato es de naturaleza dúctil resultado de la nucleación, crecimiento y coalescencia de microhuecos (microvoids). Un comportamiento similar se observó sobre la superficie de fractura del recubrimiento LCA-Bo (ver figura 4.31). Adicionalmente, en esta imagen se aprecian diminutas partículas probablemente de óxidos de Mn formadas durante el proceso de fabricación del depósito.

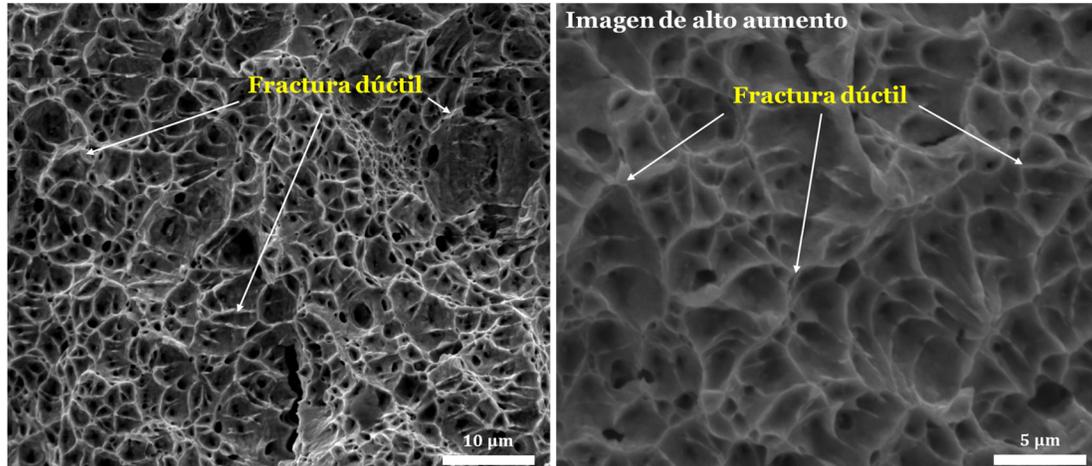


Figura 4.30. Superficie de fractura del sustrato usado en la fabricación de los revestimientos por láser.

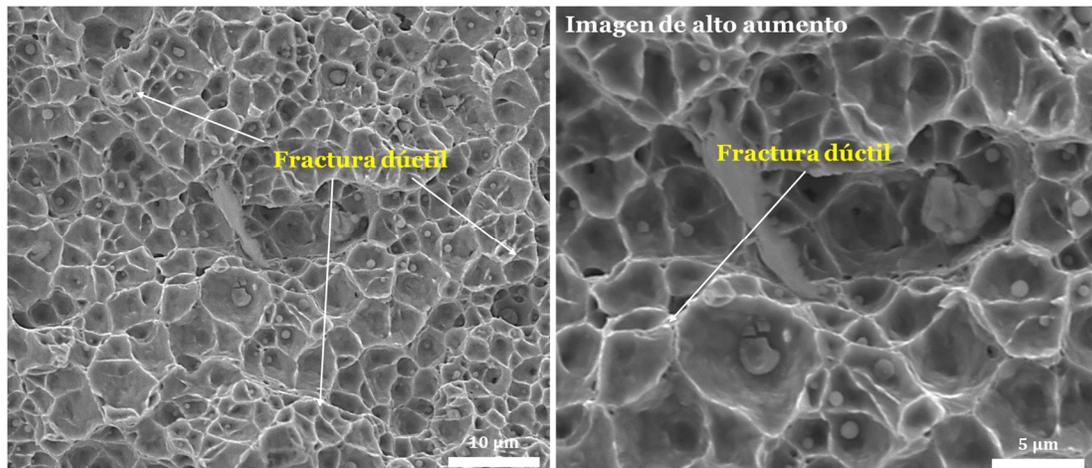


Figura 4.31. Morfología de la superficie de fractura en tensión por SEM del depósito LCA-Bo producido por Laser Cladding.

Por otro lado, las superficies de fractura de los recubrimientos producidos por Laser Cladding LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 revelaron zonas de falla dúctil y fractura por clivaje al aumentar el contenido de boro en la aleación multicomponente. Además, las características fractográficas (ver figuras en anexo H) de estos depósitos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mostraron procesos de desgarramiento y coalescencia de microcavidades. Los rasgos fractográficos (falla aparentemente a lo largo de los bordes de las dendritas) observados en los depósitos con adiciones de boro, sugieren que la fase eutéctica rica en boruros adyacente a la fase dendrítica actúan como una pared continua durante el proceso de deformación produciendo una interacción entre los boruros y las bandas de deslizamiento como consecuencia de una disminución del espaciamiento dendrítico [195]. Las pequeñas zonas con fractura por clivaje podrían estar relacionadas con la presencia de la fase hcp reportada por XRD en este estudio [196]. Sin embargo, en las muestras LCA-B5 y LCA-B10 las partículas de boruros embebidos en la fase eutéctica posiblemente sirvieron de sitios de nucleación de los microhuecos (microvoids). En términos generales, los micromecanismos de fractura observados en los depósitos producidos por Laser Cladding fueron nucleación, crecimiento y coalescencia de microhuecos, y fractura por clivaje cuando se adicionó el boro.

4.2.6. Predicción termodinámica en la formación de fases del sistema multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.72$ y 5.31% peso) producido por Laser Cladding

La misma metodología experimental para estudiar la predicción en la formación y estabilidad de las fases formadas a través del proceso de Arc-Melting se usó en los revestimientos producidos por Laser Cladding [7]. En la tabla 4.11 se muestran los parámetros termodinámicos de los recubrimientos en estado colado de los especímenes LCA-Bo, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10. De acuerdo con la clasificación de las HEAs basada en la entropía configuracional (ΔS_{conf}) [14,154], la muestra LCA-Bo podría ser considerada como una aleación de alta entropía metaestable debido a que su ΔS_{conf} es superior a $1.6R$ (donde R es la constante de los gases ideales).

Tabla 4.11. Parámetros termodinámicos a partir de la composición química del sistema multicomponente $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ ($x = 0, 0.1, 0.72$ y 5.31% at.) producido por Laser Cladding.

Recubrimiento	ΔH_{max} (kJ/mol)	ΔS_{conf} (R)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	δ_r	VEC	Φ	Tm (°K)
LCA-Bo	-14.87	1.72R	14.33	3.22	7.78	1.18	1774.81
LCA-B3	-104.11	1.19R	11.18	3.85	7.68	0.17	1757.60
LCA-B5	-103.29	1.17R	9.81	5.84	7.47	0.16	1710.65
LCA-B10	-159.03	1.39R	10.17	9.34	7.22	0.13	1739.87

ΔH_{max} (Entalpía máxima de mezcla en la formación de compuestos intermetálicos/múltiples fases)

ΔS_{conf} (Entropía configuracional)

ΔS_{mix} (entropía de mezcla)

δ_r (Diferencia de radios atómicos)

VEC (Concentración de electrones de valencia)

Φ (Parámetro phi)

Tm (Temperatura de fusión). Estos parámetros se encuentran definidos en la sección del estado de arte.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, los recubrimientos LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 podrían ser considerados como aleaciones de mediana entropía (MEAs) porque su entropía configuracional varió entre $1R$ y $1.5R$ [154]. De acuerdo con la literatura, las aleaciones de alta entropía forman una fase de solución sólida cuando $\Phi \geq 1$, $\sim 1.2 \leq \delta_r \leq 6.6$ y $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\max} \leq 5 \text{ kJ/mol}$; mientras que en aleaciones intermetálicas/multifásicas están presentes cuando $\Phi < 1$, $\sim 1 \leq \delta_r \leq 13.5$ y $-90 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{\max} \leq \sim 25 \text{ kJ/mol}$. En este contexto, la predicción termodinámica mostrada en la tabla 4.11 se ajustó a los valores de Φ , ΔH_{\max} y δ_r de las aleaciones multicomponentes propuestas [7]; mientras que en los revestimientos conteniendo boro, el ΔH_{\max} , no satisfizo la condición de para una aleación de alta entropía multifases debido a la interacción entre el boro y los otros elementos presentes en el sistema de aleación multicomponente. De acuerdo con Guo et al. [167], las fases fcc y bcc son estables cuando $6.78 \leq \text{VEC} \leq 8.0$. Evidentemente, todos los recubrimientos producidos por Laser Cladding se encuentran dentro de este rango, pero los resultados encontrados a nivel experimental mostraron que en LCA-BO se formaron tres fases en solución, mientras que en LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 se formó una matriz de fases (fcc+hcp) más un compuesto intermetálico del tipo M_2B rico en Cr. Finalmente, se encontraron similares tendencias cuando estos materiales obtenidos por revestimiento láser se comparan con los especímenes elaborados por el método de fusión por arco.

Por otro lado, se estudió el efecto del Ni sobre los parámetros ΔH_{\max} y Φ en los revestimientos desde el punto de vista termodinámico debido a fenómenos de dilución (figura 4.32). Estos parámetros termodinámicos se calcularon considerando la composición química de los revestimientos láser descrita en la tabla 4.7 y suponiendo los mismos depósitos sin contenido de Ni. Los datos de composición química se introdujeron en el software implementado por King et al. [7], el cual es usado en la predicción y estabilidad de fases de aleaciones de alta entropía descrita en la sección 1.1. La comparación mostró que la presencia del Ni en los recubrimientos tiende a reducir los valores de ΔH_{\max} y Φ significativamente. Lo último sugiere que probablemente el Ni podría disminuir la solubilidad del boro en la matriz de las aleaciones y de este modo, facilitar las interacciones entre los sistemas binarios Fe-B y Cr-B con el propósito de formar boruros y obtener aleaciones multifásicas (DP-SS + IM) [197–199]. Curiosamente, este mismo fenómeno se ha observado en estudios termodinámicos cuando el carbono ha sido adicionado en HEAs equiatómicas [103,199].

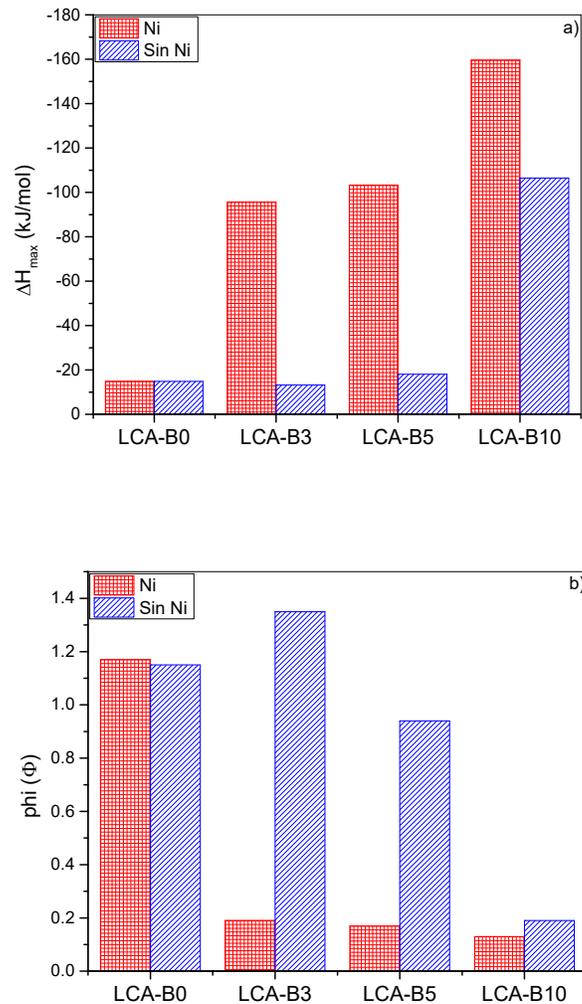


Figura 4.32. Efecto del Ni sobre los parámetros ΔH_{\max} y ϕ (Φ) en las aleaciones producidas por Laser Cladding.

4.2.7. Comportamiento al desgaste por abrasión de los revestimientos producidos por Laser Cladding

Se evaluó el comportamiento al frente al desgaste abrasivo de los recubrimientos propuestos en este trabajo de investigación usando el ensayo de rueda de caucho/arena seca (ASTM G65). La figura 4.33 muestra la tasa de desgaste como una función de la distancia de deslizamiento de los especímenes depositados por Laser Cladding. En general, se observó una disminución de la tasa de desgaste sobre todas las muestras con el aumento en la distancia de deslizamiento. Este comportamiento se atribuyó a un leve fenómeno de endurecimiento superficial. Sin embargo, no se observó una tendencia de estos valores hacia un estado de estabilidad, es decir, a una pérdida de volumen constante, debido a un proceso de remoción de material continua donde se establece un mecanismo de desgaste a tres cuerpos cuando el

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

abrasivo está en contacto con la superficie del material [57,200]. Basados en los valores de la tasa de desgaste y teniendo en consideración el material de base como referencia, los resultados mostraron que el recubrimiento LCA-B5 tuvo un comportamiento similar a este. Los especímenes LCA-B0 y LCA-B3 tuvieron un pobre desempeño al desgaste abrasivo, mientras que la muestra LCA-B10 mostró el mejor desempeño frente al desgaste por abrasión.

Por otra parte, la figura 4.34 exhibe la tasa media de desgaste de los recubrimientos obtenidos por Laser Cladding. La resistencia al desgaste fue 29%, 13% y 0.78% menor en LCA-B0, LCA-B3 y LCA-B5, respectivamente, mientras que fue un 15% mayor en LCA-B10, en comparación con el sustrato. Sin embargo, tomando el material LCA-B10 como punto de referencia, la resistencia al desgaste de los revestimientos LCA-B0, LCA-B3 y LCA-B5 fueron un 35%, 22% y 13%, respectivamente menor. De acuerdo con lo reportado por Qiu et al. [201], la aleación $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ ($x = 2.0$ en relación atómica) de alta entropía con una sola fase bcc mostró una baja resistencia al desgaste, mientras que $Al_2CrFeNiCoCuTi_x$ ($x = 1.5$ en relación atómica) mostró la mejor resistencia al desgaste como consecuencia de la formación de las fases bcc y de Laves (fase de mayor dureza). Por lo tanto, una matriz con fase bcc y hcp mayoritaria (LCA-B0) no podría soportar una deformación plástica severa por el contacto con partículas abrasivas duras debido a que los materiales con fases hcp tienen un pobre desempeño frente a procesos de desgaste abrasivo [59], mientras que la presencia de una fase dura como los boruros del tipo M_2B puede explicar la mayor resistencia al desgaste en el espécimen LCA-B10.

El ligero incremento en la resistencia al desgaste observado en el sustrato (sin depósito) y los revestimientos LCA-B3 y LCA-B5, se atribuyó probablemente a un mecanismo de endurecimiento por deformación plástica adicional producto de la transformación de la fase fcc retenida a hcp después del proceso de solidificación rápida [59]. Sin embargo, se observó un importante efecto sobre la resistencia al desgaste con el aumento del contenido de boro. Específicamente, un contenido de boro de 5.31 % atómico producirá una aleación multicomponente con mayor dureza. La fase eutéctica conformada por boruros "actuará protegiendo" la matriz contra las partículas abrasivas, y, por lo tanto, aumentará la resistencia al desgaste.

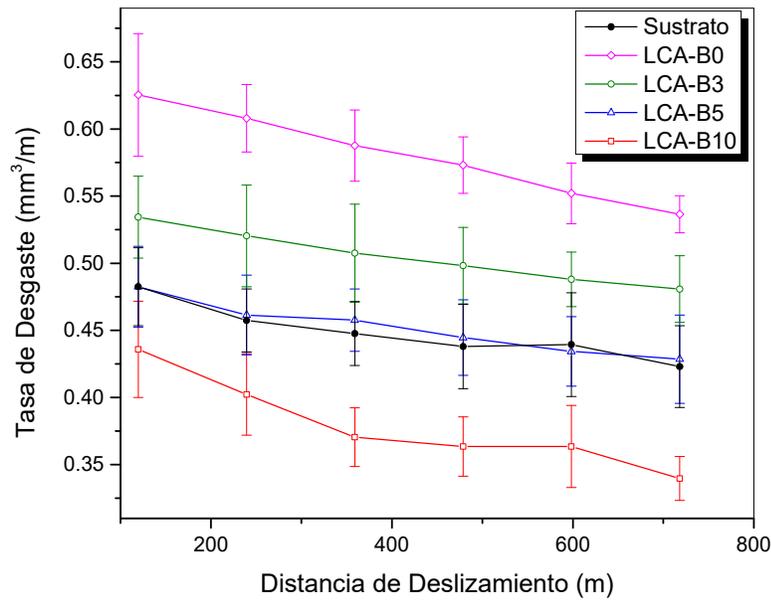


Figura 4.33. Tasa de desgaste como una función de la distancia de deslizamiento.

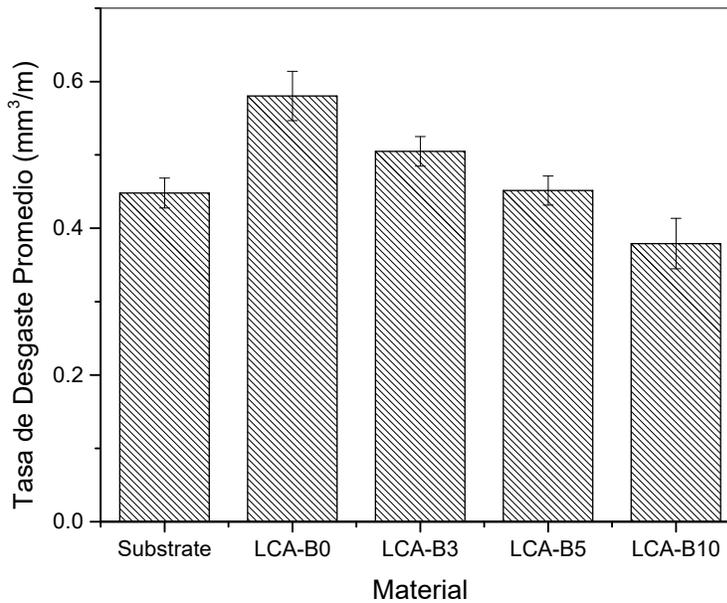


Figura 4.34. Tasa de desgaste promedio de las muestras ensayadas bayo la norma ASTM-G65.

En otro contexto, la figura 4.35 y las figuras 4.36 a 4.39 muestran las morfologías típicas de las superficies desgastadas del sustrato y de los recubrimientos LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 respectivamente. La morfología observada en la figura

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.35 muestra que el sustrato sufrió un fuerte desgaste abrasivo evidenciado por una intensa deformación plástica y surcos profundos. Los principales micromecanismos de desgaste observados en el sustrato fueron microarado con formación de cuña y microcorte. El material adyacente formado alrededor de los surcos es después removido y contribuye de esta manera en la pérdida de material como consecuencia de la severa deformación plástica producida por el movimiento relativo con las partículas de arena. Las zonas oscuras observadas en las imágenes de electrones retro dispersados (BSEI) son evidencia de contaminación de sílice sobre la superficie de las muestras.

Las superficies desgastadas de las muestras LCA-B0, LCA-B3 y LCA-B5 se muestran en las figuras 4.36 a 4.38. En estas se evidencian la formación de surcos profundos y una significativa deformación plástica a lo largo de los surcos en forma de labios [202]. Microarado y microcorte se detectaron sobre las superficies desgastadas. Debido a la intensa deformación plástica, las indentaciones producidas por las partículas abrasivas generó cuñas y pequeños labios libres de fracturas que posteriormente son removidos mediante el proceso de desgaste. De acuerdo con esto, la fuerte pérdida de material en estos recubrimientos se atribuyó a la combinación de microcorte y microarado el cual son más pronunciada que en el sustrato.

La figura 4.39 muestra la superficie de desgaste del revestimiento LCA-B10. Similares características en los mecanismos de desgaste se observaron sobre la superficie de la muestra. Aunque se observó microcorte, el principal mecanismo que contribuyó en la mayor resistencia al desgaste en LCA-B10 fue el microarado. La resistencia al desgaste del revestimiento LCA-B10 mejoró debido al aumento en el contenido de los boruros, la cual fue corroborado por microscopía óptica de luz, análisis SEM y XRD.

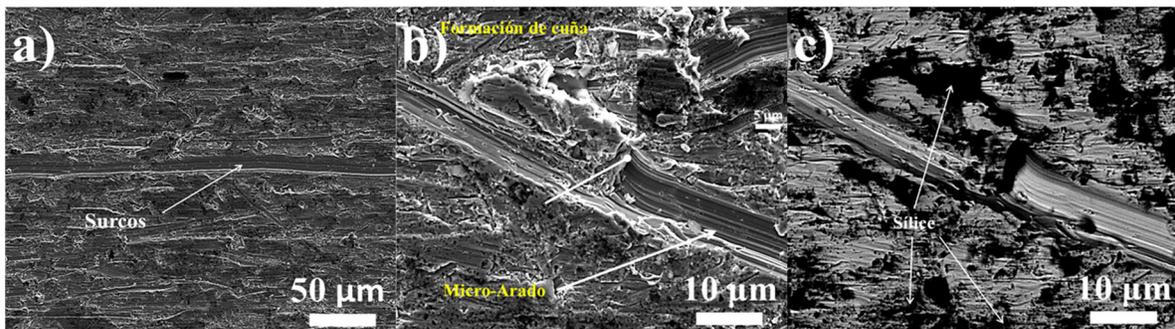


Figura 4.35. Superficie desgastada del sustrato. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a bajo aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento

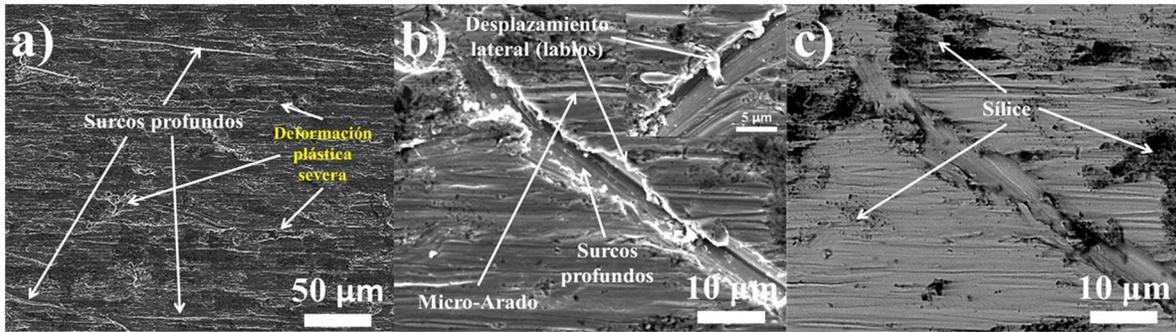


Figura 4.36. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-Bo. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a bajo aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento.

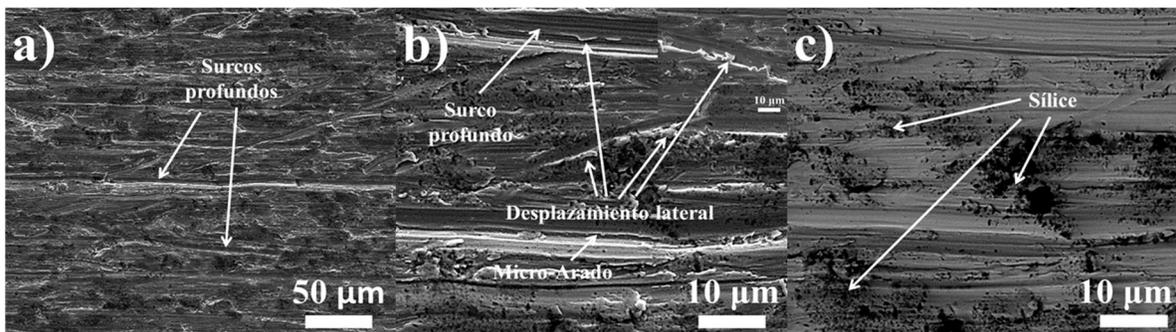


Figura 4.37. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B3. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a bajo aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento.

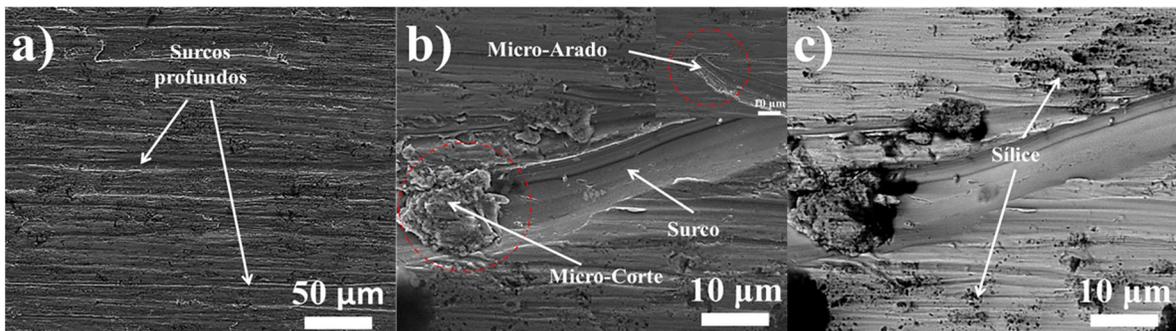


Figura 4.38. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B5. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a bajo aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento.

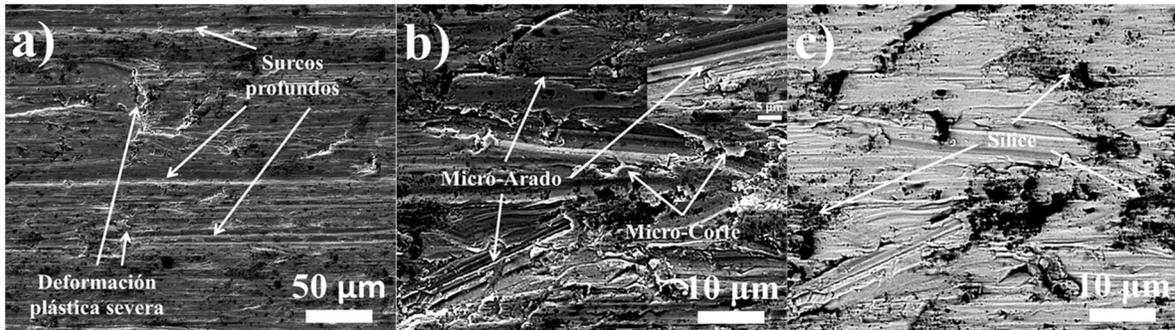


Figura 4.39. Superficie desgastada del recubrimiento LCA-B10. a) SEI (Imagen de electrones secundarios) a alto aumento; b) SEI a alto aumento y c) BSEI (Imagen de electrones retro dispersados) a alto aumento.

4.2.8. Conclusiones del efecto del boro sobre las aleaciones producidas por Laser Cladding

- ✓ Se produjeron las aleaciones multicomponentes LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 basadas en $Fe_{50-x}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}B_x$ con $x = 0, 0.10, 0.72$ y 5.31 % atómico, de manera exitosa utilizando el método de revestimiento láser. El espécimen LCA-B0 estaba conformado principalmente por una fase hcp, seguido de una fase bcc y una cantidad muy baja de fase fcc, mientras que los recubrimientos LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 estaban formados por una matriz de fases fcc + hcp de solución sólida. En los dos últimos depósitos también se detectó una fase ortorrómbica correspondiente a la formación de boruros del tipo $(Cr, Fe)_2B$. Además, el Ni procedente del sustrato al recubrimiento difundió hacia el recubrimiento debido a fenómenos de dilución.
- ✓ Todas las aleaciones multicomponentes LCA-B0, LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 estaban conformadas por estructuras dendríticas y columnares típicas del proceso de Laser Cladding. El depósito LCA-B0 estaba conformado principalmente de una fase hcp, mientras que los otros revestimientos estaban conformados por una solución sólida de fases (fcc + hcp) en las regiones dendríticas. Además, se observó una región interdendrítica en las aleaciones LCA-B3, LCA-B5 y LCA-B10 por la tendencia del boro a segregar. En estas, la fase eutéctica contenía la matriz y el compuesto intermetálico (IM), $(Cr, Fe)_2B$. La transformación martensítica parcial inducida atómicamente (fcc a hcp) tuvo lugar como consecuencia de la rápida solidificación del revestimiento por láser y las variaciones en el contenido de Mn. Específicamente, un incremento en el contenido de Mn disminuye la temperatura M_s del material.
- ✓ Se usaron parámetros termodinámicos para comprender la formación y la estabilidad de las fases presentes en los recubrimientos. Estos resultados permitieron establecer que el revestimiento sin boro (LCA-B0) pudo ser clasificado como una aleación metaestable de alta entropía (MHEA), mientras

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que los revestimientos con adiciones de boro se clasificaron como aleaciones de mediana entropía (MEA) no equiatómicas multifásicas.

- ✓ La microdureza HV se vio fuertemente afectada por el contenido de boro. Cuando el contenido de boro se incrementó a 5.40 % atómico desde LCA-Bo a LCA-B10, la dureza del revestimiento creció desde 291 HV a 445 HV debido a un aumento en el contenido de los boruros $(Cr, Fe)_2B$. La dispersión en los valores dureza reportados se debieron a la heterogeneidad microestructural de los recubrimientos.
- ✓ De acuerdo con los análisis de ley de mezclas, se pudo establecer que la resistencia mecánica de los recubrimientos LCA-Bo, LCA-B5 y LCA-B10 fue superior a la resistencia mecánica del material compuesto entre el sustrato/depositos debido principalmente al refinamiento de la microestructura, el aumento en el contenido de la fase eutéctica y a la formación de boruros cuando el boro se adicionó. La disminución de las propiedades mecánicas observadas en el revestimiento LCA-B3 se atribuyeron a la formación de microgrietas durante el proceso de solidificación del material las cuales fragilizaron el refuerzo.
- ✓ La resistencia al desgaste por abrasión aumentó con la adición de boro, especialmente en el revestimiento LCA-B10, como consecuencia de un aumento en el contenido de los boruros formados durante el proceso de solidificación. La deformación plástica en las superficies desgastadas produjo un mecanismo de desgaste por microcorte, microarado y formación de cuña. Sin embargo, la alta remoción de material se atribuyó a que la matriz no pudo soportar la deformación plástica severa por el contacto con el abrasivo durante el ensayo.

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS Y RECOMENDACIONES

5. CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS

A continuación, se establecen las siguientes conclusiones generales y recomendaciones futuras derivadas de este proyecto de investigación:

- En términos generales, la adición de boro a las aleaciones multicomponentes basadas en $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ ($x = 0, 3, 5$ y 10 % atómico) se produjo de manera satisfactoria a través de los métodos de fusión por arco (Arc-Melting) y revestimiento laser (Laser Cladding).
- En ambos métodos empleados, la composición química fue bastante variable. Sin embargo, en el caso de Laser Cladding, las pérdidas metálicas fueron superiores a las reportadas por Arc-Melting, esto posiblemente como consecuencia del tamaño de partícula del polvo empleado en la preparación de los recubrimientos.
- Las microestructuras fueron muy similares tanto en el proceso de Arc-Melting como en el de Laser Cladding. La microestructura estaba conformada por dendritas y regiones interdendríticas (fase eutéctica) ricas en boruros cuando se adicionó el boro.
- Una matriz de fases fcc y hcp se formó en todas las aleaciones producidas por Arc-Melting. Similares características se observaron en los recubrimientos obtenidos por Laser Cladding. La transformación de fase martensítica de fcc a hcp se debió a una condición atérmica durante el proceso de solidificación el cual no dependió de las tecnologías de fabricación empleadas. La solidificación rápida por láser podría explicar el mayor contenido de fase hcp comparado con las cantidades obtenidas por Arc-Melting. De manera interesante, la fase bcc formada en el recubrimiento LCA-Bo producida por Laser Cladding sugiere que esta fase es estable a alta temperatura y se produjo bajo condiciones fuera de equilibrio termodinámico.
- La adición del boro permitió la formación de un compuesto intermetálico del tipo M_2B ($\text{M}=\text{Cr},\text{Fe}$) rico en cromo en ambos procesos de fabricación empleados. El aumento en el contenido de boro incrementó el contenido de la fase de boruros.
- No hubo cambios significativos en los valores de dureza en las aleaciones preparadas por ambos métodos usados cuando se adicionó el boro hasta un 5% atómico. Sin embargo, cuando el contenido de boro se incrementó hasta un 10% atómico, la dureza del material fabricado (en bulk y depositado) aumentó un 53% debido al aumento en la fracción volumétrica de los boruros en la fase eutéctica.
- Se calcularon parámetros termodinámicos con el objetivo de comprender la formación y la estabilidad de las fases en las aleaciones propuestas. Las

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS Y RECOMENDACIONES

aleaciones sin boro pueden ser clasificadas como HEAs metaestables, mientras que la adición de boro a estas aleaciones permitió considerarlas como aleaciones de mediana entropía (MEA) no equiatómicas.

- Se evaluó el desempeño frente al desgaste de los recubrimientos producidos por revestimiento láser. Los resultados mostraron que la tasa de desgaste mejoró con la adición de boro, especialmente cuando el contenido de boro fue del 10% atómico. Esto como consecuencia de la mayor fracción volumétrica de los boruros (9%) en esta aleación. Por otro lado, la alta remoción de material observado en los recubrimientos, incluido el sustrato, se debe a que las fases bcc, fcc y hcp no pudieron soportar la deformación plástica severa durante la prueba. Microcorte, microarado y formación de cuña fueron los principales micromecanismos de desgaste observados en las superficies desgastadas.

CONCLUSIONES GENERALES DE LA TESIS Y RECOMENDACIONES

6. RECOMENDACIONES PARA FUTUROS TRABAJOS

En términos generales, las aleaciones de alta entropía basadas en FeMnCoCr se han desarrollado a partir de procesos convencionales (por ejemplo, Arc-Melting) y estudiadas en aplicaciones netamente estructurales. Desde esta perspectiva, este trabajo podría ser considerado como el inicio de estudios en el área de la fabricación de aleaciones de alta entropía no equiatómicas por revestimiento laser y su estudio frente a fenómenos de desgaste por abrasión cuando se adiciona boro. De esta manera y con la experiencia adquirida durante el desarrollo de esta investigación se recomienda trabajar en los siguientes ítems con el propósito de continuar y abrir una nueva línea en el desarrollo de materiales para aplicaciones de ingeniería en Chile.

- Incrementar el contenido de boro por encima de los evaluados en esta investigación.
- Refinar o cambiar la microestructura del material usando tecnologías derivadas del proceso de Laser Cladding, por ejemplo, manufactura aditiva o impresión 3D laser.
- Ajustar parámetros del proceso para obtener microestructuras equiaxiales en vez de estructuras dendríticas o columnares.
- Obtener una mejor microestructura evitando tratamientos térmicos posteriores.
- Usar la química computacional para diseñar y predecir las propiedades fisicoquímicas y mecánicas de estas aleaciones.
- Realizar estudios de desgaste por erosión y fricción.

Para dar continuidad a esta línea de investigación, han sido postulados dos proyectos en el marco del programa de cooperación internacional (PCI) ofrecido por CONICYT:

- ✓ Conicyt-MPG 2019. *Next-generation wear-resistant multi-principal element alloys (MPEAs) - An experimental and computational approach.*

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. Cantor, Multicomponent and high entropy alloys, *Entropy*. 16 (2014) 4749–4768. doi:10.3390/e16094749.
- [2] P. Huang, J. Yeh, T. Shun, S. Chen, Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 74–78. doi:10.1002/adem.200300507.
- [3] D.O. Svensson, High Entropy Alloys : Breakthrough Materials for Aero Engine Applications?, Chalmers University of Technology, 2015.
- [4] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [5] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie, High-entropy alloys, *Nat. Rev. Mater.* (2019). doi:10.1038/s41578-019-0121-4.
- [6] J. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, (2014). doi:10.3166/acsm.31.633-648.
- [7] D.J.M. King, S.C. Middleburgh, A.G. McGregor, M.B. Cortie, Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys, *Acta Mater.* 104 (2016) 172–179. doi:10.1016/j.actamat.2015.11.040.
- [8] M.C.G.J. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, First Edit, Springer International Publishing, Switzerland, 2016. doi:10.1007/978-3-319-27013-5.
- [9] D. Porter, K. Easterling, Phase transformations in metals and alloys, Second Edi, D. A. Porter, K.E. Easterling, London SEI 8HN, UK, 1992.
- [10] J. Yeh, S. Chen, S. Lin, J. Gan, T. Chin, T. Shun, C. Tsau, S. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303. doi:10.1002/adem.200300567.
- [11] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 534–538. doi:10.1002/adem.200700240.
- [12] Y. Yu, J. Wang, J. Li, J. Yang, H. Kou, W. Liu, Tribological Behavior of AlCoCrFeNiTi_{0.5} High Entropy Alloys under Oil and MACs Lubrication, *J. Mater. Sci. Technol.* (2016) 0–15. doi:10.1016/j.jmst.2016.02.005.
- [13] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [14] J.W. Yeh, Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys,

- JOM. 65 (2013) 1759–1771. doi:10.1007/s11837-013-0761-6.
- [15] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 4887–4897.
- [16] C.-W. Tsai, Y.-L. Chen, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 427–435.
- [17] C.-Y. Hsu, C.-C. Juan, W.-R. Wang, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, On the superior hot hardness and softening resistance of $\text{AlCoCr}_x\text{FeMo}_{0.5}\text{Ni}$ high-entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 3581–3588.
- [18] C.-C. Juan, C.-Y. Hsu, C.-W. Tsai, W.-R. Wang, T.-S. Sheu, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, On microstructure and mechanical performance of $\text{AlCoCrFeMo}_{0.5}\text{Ni}_x$ high-entropy alloys, *Intermetallics.* 32 (2013) 401–407.
- [19] Y.-F. Kao, S.-K. Chen, T.-J. Chen, P.-C. Chu, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, Electrical, magnetic, and Hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 1607–1614.
- [20] O.N. Senkov, D.B. Miracle, A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 658 (2016) 603–607. doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.279.
- [21] F.R. De Boer, R. Boom, W.C.M. Mattens, A.R. Miedema, A.K. Niessen *Cohesion in Metals*, Transit. Met. Alloy. North-Holland, Amsterdam. (1988).
- [22] Z. Wang, S. Guo, C.T. Liu, Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium, *Jom.* 66 (2014) 1966–1972. doi:10.1007/s11837-014-0953-8.
- [23] A.K. Singh, N. Kumar, A. Dwivedi, A. Subramaniam, A geometrical parameter for the formation of disordered solid solutions in multi-component alloys, *Intermetallics.* 53 (2014) 112–119. doi:10.1016/j.intermet.2014.04.019.
- [24] Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw, Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM.* 64 (2012) 830–838. doi:10.1007/s11837-012-0366-5.
- [25] Y. Zhang, Z.P. Lu, S.G. Ma, P.K. Liaw, Z. you Tang, Y.Q. Cheng, M.C. Gao, Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys, *MRS Commun.* 4 (2014) 57–62. doi:10.1557/mrc.2014.11.
- [26] C.C. Tasan, Y. Deng, K.G. Pradeep, M.J. Yao, H. Springer, D. Raabe, Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System, *JOM.* 66 (2014) 1993–2001. doi:10.1007/s11837-014-1133-6.
- [27] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). doi:10.1063/1.3587228.

- [28] G.-Y. Ke, S.-K. Chen, T. Hsu, J.-W. Yeh, FCC and BCC equivalents in as-cast solid solutions of $\text{Al}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Cu}_{0.5}\text{FeVNiW}$ high-entropy alloys, in: *Ann. Chim., Lavoisier*, 2006: pp. 669–683.
- [29] A. Takeuchi, A. Inoue, Mixing enthalpy of liquid phase calculated by miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys, *Intermetallics*. 18 (2010) 1779–1789. doi:10.1016/j.intermet.2010.06.003.
- [30] A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *Mater. Trans.* 46 (2005) 2817–2829. doi:10.2320/matertrans.46.2817.
- [31] D.J.M. King, A.G. McGregor, Alloy Search And Predict (ASAP), <Http://34.209.81.123:8080/Systems.Htm>. (2015) 8080.
- [32] J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou, Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, *Metall. Mater. Trans. A*. 35 (2004) 2533–2536. doi:10.1007/s11661-006-0234-4.
- [33] S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada, Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 534 (2012) 83–89. doi:10.1016/j.msea.2011.11.044.
- [34] Y.F. Kao, T.J. Chen, S.K. Chen, J.W. Yeh, Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 488 (2009) 57–64. doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.090.
- [35] Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007). doi:10.1063/1.2734517.
- [36] X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys, *Intermetallics*. 15 (2007) 357–362. doi:10.1016/j.intermet.2006.08.005.
- [37] C.W. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, C.C. Yang, Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy, *J. Alloys Compd.* 490 (2010) 160–165. doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.088.
- [38] O.N. Senkov, C.F. Woodward, Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 529 (2011) 311–320. doi:10.1016/j.msea.2011.09.033.
- [39] S.G. Ma, Y. Zhang, Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A*. 532 (2012) 480–486. doi:10.1016/j.msea.2011.10.110.

- [40] A. V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions, *Mater. Sci. Eng. A.* 533 (2012) 107–118. doi:10.1016/j.msea.2011.11.045.
- [41] T.T. Shun, Y.C. Du, Microstructure and tensile behaviors of FCC Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 157–160. doi:10.1016/j.jallcom.2008.12.088.
- [42] Z. Li, K.G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, C.C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off, *Nature.* 534 (2016) 1–8. doi:10.1038/nature17981.
- [43] J.M. Zhu, H.M. Fu, H.F. Zhang, A.M. Wang, H. Li, Z.Q. Hu, Microstructures and compressive properties of multicomponent AlCoCrFeNiMo_x alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 6975–6979. doi:10.1016/j.msea.2010.07.028.
- [44] J.M. Zhu, H.M. Fu, H.F. Zhang, A.M. Wang, H. Li, Z.Q. Hu, Microstructure and compressive properties of multiprincipal component AlCoCrFeNiC_x alloys, 509 (2011) 3476–3480. doi:10.1016/j.jallcom.2010.10.047.
- [45] M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw, Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Mater.* 60 (2012) 5723–5734. doi:10.1016/j.actamat.2012.06.046.
- [46] Z. Li, S. Zhao, R.O. Ritchie, M.A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Prog. Mater. Sci.* 102 (2019) 296–345. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.12.003.
- [47] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science* (80-.). 345 (2014) 1153–1158. doi:10.1126/science.1254581.
- [48] J.Y. He, W.H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, Z.P. Lu, Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system, *Acta Mater.* 62 (2014) 105–113. doi:10.1016/j.actamat.2013.09.037.
- [49] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 2628–2638. doi:10.1016/j.actamat.2013.01.042.
- [50] A.J. Zaddach, C. Niu, C.C. Koch, D.L. Irving, Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy, *JOM.* 65 (2013) 1780–1789. doi:10.1007/s11837-013-0771-4.
- [51] M.J. Yao, K.G. Pradeep, C.C. Tasan, D. Raabe, A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility, *Scr. Mater.* 72–73 (2014) 5–8. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.09.030.

- [52] D.T. Pierce, J.A. Jiménez, J. Bentley, D. Raabe, C. Oskay, J.E. Wittig, The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ ϵ -martensite interfacial energies in Fe–Mn–(Al–Si) steels investigated by experiment and theory, *Acta Mater.* 68 (2014) 238–253. doi:10.1016/j.actamat.2014.01.001.
- [53] J.W. Brooks, M.H. Loretto, R.E. Smallman, Direct observations of martensite nuclei in stainless steel, *Acta Metall.* 27 (1979) 1839–1847. doi:10.1016/0001-6160(79)90074-9.
- [54] X. Wu, M. Yang, F. Yuan, G. Wu, Y. Wei, X. Huang, Y. Zhu, Heterogeneous lamella structure unites ultrafine-grain strength with coarse-grain ductility, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112 (2015) 14501–14505. doi:10.1073/pnas.1517193112.
- [55] S.-H. Kim, H. Kim, N.J. Kim, Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility., *Nature.* 518 (2015) 77–9. doi:10.1038/nature14144.
- [56] D.R. Askeland, W.J. Wright, *Essentials of materials science & engineering*, Third edition, Cengage Learning, Stamford, USA, 2013. www.cengage.com/engineering.
- [57] Y. Aguilar-Castro, Investigación de los mecanismos de desgaste en las cuchillas picadoras de la caña de azúcar. Optimización de las clases de material: matrices de acero al carbono y al manganeso y recubrimientos Fe-C-Cr y Fe-C-V-W, Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, 2004. <http://www.mastesis.com/tesis/investigaci-C3-B3n+de+los+mecanismos+de+desgaste+en+las+cuch:101767>.
- [58] P.J. Blau, *Friction and wear transitions of materials*, Park Ridge, NJ (USA); Noyes Publications, 1989.
- [59] G. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering tribology*, Fourth edition, Butterworth-Heinemann, 2013.
- [60] R.M. Gómez Angarita, Estudio del comportamiento al desgaste erosivo de recubrimientos WC-Co micro y nano estructurados, Tesis de Magister, Universidad Politécnica de Valencia, 2009.
- [61] Endurance Wear Solutions, Endurance Wear Solutions, [Http://Ewslp.in/Wear/](http://Ewslp.in/Wear/). (2019). <http://ewslp.in>.
- [62] JGS, JGS-Nitriding, [Http://Jgs-Nitriding.Com/Index.Php/2014-09-09-14-47-03/Methods-of-Surface-Failure](http://Jgs-Nitriding.Com/Index.Php/2014-09-09-14-47-03/Methods-of-Surface-Failure). (2015).
- [63] C.L. Cancino Tapia, Estudio de la resistencia al desgaste abrasivo y erosivo de Fundiciones Nodulares, Tesis de Pre grado, Universidad de Santiago de Chile, 2015. doi:10.13140/RG.2.1.4839.0805.
- [64] K.H. Zum Gahr, Wear by hard particles, *Tribol. Int.* 31 (1998) 587–596. doi:10.1016/S0301-679X(98)00079-6.

- [65] K. Hokkirigawa, K. Kato, An experimental and theoretical investigation of ploughing, cutting and wedge formation during abrasive wear, *Tribol. Int.* 21 (1988) 51–57.
- [66] N. Ojala, K. Valtonen, A. Antikainen, A. Kemppainen, J. Minkkinen, O. Oja, V.-T. Kuokkala, Wear performance of quenched wear resistant steels in abrasive slurry erosion, *Wear.* 354–355 (2016) 21–31. doi:10.1016/j.wear.2016.02.019.
- [67] K. Holmberg, P. Kivikytö-Reponen, P. Härkisaari, K. Valtonen, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry, *Tribol. Int.* 115 (2017) 116–139. doi:10.1016/j.triboint.2017.05.010.
- [68] X. Ji, H. Duan, H. Zhang, J. Ma, Slurry Erosion Resistance of Laser Clad NiCoCrFeAl₃ High-Entropy Alloy Coatings, *Tribol. Trans.* 58 (2015) 1119–1123. doi:10.1080/10402004.2015.1044148.
- [69] R. Monsalve Helfant, V. Garay Lucero, J. Cantallopis, Análisis del mercado de insumos críticos en la minería del cobre, Comisión Chile del Cobre, Santiago de Chile, 2015.
- [70] D. Rojas Seguel, E. Castillo Dintrans, J. Cantallopis, Caracterización de los costos de la gran minería del cobre, Comisión Chilena del Cobre, Santiago de Chile, 2015.
- [71] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements, *Metall. Mater. Trans. A.* 36 (2005) 881–893. doi:10.1007/s11661-005-0283-0.
- [72] J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear.* 261 (2006) 513–519. doi:10.1016/j.wear.2005.12.008.
- [73] M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, M.-H. Chuang, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 37 (2006) 1363–1369. doi:10.1007/s11661-006-0081-3.
- [74] M. Chuang, M. Tsai, W. Wang, S. Lin, J. Yeh, Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 6308–6317. doi:10.1016/j.actamat.2011.06.041.
- [75] C.Y. Hsu, T.S. Sheu, J.W. Yeh, S.K. Chen, Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni high-entropy alloys, *Wear.* 268 (2010) 653–659. doi:10.1016/j.wear.2009.10.013.
- [76] M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Y.-S. Huang, C.-P. Tu, Microstructure and Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x (x = 0–2.0) High-Entropy Alloys, *Mater. Trans.* 47 (2006) 1395–1401. doi:10.2320/matertrans.47.1395.

- [77] M.M. Khrushov, Principles of abrasive wear, *Wear*. 28 (1974) 69–88.
- [78] Y. Yuan, Y. Gu, C. Cui, T. Osada, T. Yokokawa, H. Harada, A novel strategy for the design of advanced engineering alloys—strengthening turbine disk superalloys via twinning structures, *Adv. Eng. Mater.* 13 (2011) 296–300.
- [79] J.-H. Chen, P.-H. Hua, P.-N. Chen, C.-M. Chang, M.-C. Chen, W. Wu, Characteristics of multi-element alloy cladding produced by TIG process, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2490–2492.
- [80] J.H. Chen, P.H. Hua, P.N. Chen, C.M. Chang, M.C. Chen, W. Wu, Characteristics of multi-element alloy cladding produced by TIG process, *Mater. Lett.* 62 (2008) 2490–2492. doi:10.1016/j.matlet.2007.12.038.
- [81] Y.C. Lin, Y.H. Cho, Elucidating the microstructure and wear behavior for multicomponent alloy clad layers by in situ synthesis, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 4666–4672. doi:10.1016/j.surfcoat.2008.03.033.
- [82] Y.C. Lin, S.W. Wang, T.M. Chen, A study on the wear behavior of hardened medium carbon steel, *J. Mater. Process. Technol.* 120 (2002) 126–132.
- [83] A. Bahrami, S.H.M. Anijdan, M.A. Golozar, M. Shamanian, N. Varahram, Effects of conventional heat treatment on wear resistance of AISI H13 tool steel, *Wear*. 258 (2005) 846–851.
- [84] C. Huang, Y. Zhang, J. Shen, R. Vilar, Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy, *Surf. Coatings Technol.* 206 (2011) 1389–1395. doi:10.1016/j.surfcoat.2011.08.063.
- [85] C. Huang, Y. Zhang, R. Vilar, J. Shen, Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti – 6Al – 4V substrate, *J. Mater.* 41 (2012) 338–343. doi:10.1016/j.matdes.2012.04.049.
- [86] N. Bala, H. Singh, S. Prakash, High-temperature oxidation studies of cold-sprayed Ni–20Cr and Ni–50Cr coatings on SAE 213-T22 boiler steel, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 6862–6869.
- [87] C.T. Kunioshi, O. V Correa, L. V Ramanathan, High temperature oxidation and erosion–oxidation behaviour of HVOF sprayed Ni–20Cr, WC–20Cr–7Ni and Cr₃C₂–Ni–20Cr coatings, *Surf. Eng.* 22 (2006) 121–127.
- [88] J.D. Majumdar, A. Weisheit, B.L. Mordike, I. Manna, Laser surface alloying of Ti with Si, Al and Si+Al for an improved oxidation resistance, *Mater. Sci. Eng. A.* 266 (1999) 123–134.
- [89] Z. Wu, C.M. Parish, H. Bei, Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 815–822. doi:10.1016/j.jallcom.2015.05.224.
- [90] R.P. Reed, Nitrogen in austenitic stainless steels, *JOM*. 41 (1989) 16–21. doi:10.1007/BF03220991.

- [91] A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prahl, W. Bleck, Derivation and variation in composition-dependent stacking fault energy maps based on subregular solution model in high-manganese steels, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 40 (2009) 3076–3090. doi:10.1007/s11661-009-0050-8.
- [92] Y.N. Petrov, Effect of carbon and nitrogen on the stacking fault energy of high-alloyed iron-based austenite, *Zeitschrift Für Met.* 94 (2003) 1012–1016. doi:10.3139/146.031012.
- [93] Z. Wang, I. Baker, Interstitial strengthening of a f.c.c. FeNiMnAlCr high entropy alloy, *Mater. Lett.* 180 (2016) 153–156. doi:10.1016/j.matlet.2016.05.122.
- [94] Z. Li, C.C. Tasan, H. Springer, B. Gault, D. Raabe, Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–7. doi:10.1038/srep40704.
- [95] C. Li, J.C. Li, M. Zhao, L. Zhang, Q. Jiang, Microstructure and properties of AlTiNiMnB_x high entropy alloys, *Mater. Sci. Technol.* 24 (2013) 376–378. doi:10.1179/174328408X275964.
- [96] Z. Wang, I. Baker, Z. Cai, S. Chen, J.D. Poplawsky, W. Guo, The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys, *Acta Mater.* 120 (2016) 228–239. doi:10.1016/j.actamat.2016.08.072.
- [97] C. Hsu, J. Yeh, S. Chen, T. Shun, Wear resistance and high-temperature compression strength of fcc CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition, *Metall. Mater. Trans. A.* 35 (2004) 1465–1469. doi:10.1007/s11661-004-0254-x.
- [98] H. Zhang, Y. He, Y. Pan, Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening, *Scr. Mater.* 69 (2013) 342–345. doi:10.1016/j.scriptamat.2013.05.020.
- [99] A. Abbasi, A. Dick, T. Hickel, J. Neugebauer, First-principles investigation of the effect of carbon on the stacking fault energy of Fe-C alloys, *Acta Mater.* 59 (2011) 3041–3048. doi:10.1016/j.actamat.2011.01.044.
- [100] C. Li, J.C. Li, M. Zhao, L. Zhang, Q. Jiang, Microstructure and properties of AlTiNiMnB_x high entropy alloys, *Mater. Sci. Technol.* (2013).
- [101] H. Zhang, H. Fu, Y. Jiang, H. Guo, Y. Lei, R. Zhou, Q. Cen, Effect of boron concentration on the solidification microstructure and properties of Fe-Cr-B alloy, *Materwiss. Werksttech.* 42 (2011) 765–770. doi:10.1002/mawe.201100753.
- [102] Q. Chen, Y. Lu, D. Yong, T. Wang, T. Li, Effect of minor B addition on microstructure and properties of AlCoCrFeNi multi-component alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 25 (2015) 2958–2964. doi:10.1016/S1003-

6326(15)63922-X.

- [103] C. Guojin, Z. Chong, T. Qunhua, D. Pinqiang, Effect of Boron Addition on the Microstructure and Wear Resistance of FeCoCrNiB_x ($x = 0.5, 0.75, 1.0, 1.25$) High-Entropy alloy Coating Prepared by Laser Cladding, *Rare Met. Mater. Eng.* 44 (2015) 1418–1422.
- [104] S. V. Meschel, O.J. Kleppa, Thermochemistry of alloys of transition metals and lanthanide metals with some IIIB and IVB elements in the periodic table, *J. Alloys Compd.* 321 (2001) 183–200. doi:10.1016/S0925-8388(01)00966-5.
- [105] D.-W. Suh, N.J. Kim, Low-density steels, *Scr. Mater.* 68 (2013) 337–338.
- [106] H. Berns, A. Fischer, Microstructure of Fe-Cr-C Hardfacing Alloys with Additions of Nb, Ti and B, *Metallography.* 20 (1987) 401–429. doi:10.1016/S1044-5803(97)00142-3.
- [107] J. Miettinen, A. Pashkova, G. Vassilev, Thermodynamic Description of Ternary Fe-B-X Systems. Part I: Fe-B-Cr, *J. Phase Equilibria Diffus.* 36 (2014) 60–67. doi:10.1007/s11669-014-0357-z.
- [108] Y.P. Wang, D.Y. Li, L. Parent, H. Tian, Improving the wear resistance of white cast iron using a new concept - High-entropy microstructure, *Wear.* 271 (2011) 1623–1628. doi:10.1016/j.wear.2010.12.029.
- [109] A. Röttger, S. Weber, W. Theisen, Supersolidus liquid-phase sintering of ultrahigh-boron high-carbon steels for wear-protection applications, *Mater. Sci. Eng. A.* 532 (2012) 511–521.
- [110] J.B. Seol, J.W. Bae, Z. Li, J. Chan Han, J.G. Kim, D. Raabe, H.S. Kim, Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys, *Acta Mater.* 151 (2018) 366–376. doi:10.1016/j.actamat.2018.04.004.
- [111] V. Ferrari, W. Wolf, G. Zepon, F.G. Coury, M.J. Kaufman, C. Bolfarini, C.S. Kiminami, W.J. Botta, Effect of boron addition on the solidification sequence and microstructure of AlCoCrFeNi alloys, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1235–1243. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.268.
- [112] C.P. Lee, Y.Y. Chen, C.Y. Hsu, J.W. Yeh, H.C. Shih, The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x, *Electrochem. Soc.* 154 (2007) 424–430. doi:10.1149/1.2744133.
- [113] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu, A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties, *Acta Mater.* 102 (2016) 187–196. doi:10.1016/j.actamat.2015.08.076.
- [114] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.* 61 (2014) 1–93. doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [115] W. Li, P. Liu, P.K. Liaw, Microstructures and properties of high-entropy alloy

- films and coatings: A review, *Mater. Res. Lett.* 6 (2018) 199–229. doi:10.1080/21663831.2018.1434248.
- [116] Z. Hui, H. Yizhu, Y. Xiaomin, P. Ye, Microstructure and age characterization of Cu–15Ni–8Sn alloy coatings by laser cladding, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 5837–5842.
- [117] H. Zhang, Y. Pan, Y.Z. He, J.L. Wu, T.M. Yue, S. Guo, Application Prospects and Microstructural Features in Laser-Induced Rapidly Solidified High-Entropy Alloys, *JOM.* 66 (2014) 2057–2066. doi:10.1007/s11837-014-1036-6.
- [118] S. Zanzarin, Laser cladding with powder, Doctoral Thesis, University of Trento, 2015. <https://core.ac.uk/download/pdf/35317589.pdf>.
- [119] H. Gedda, Laser Cladding: An experimental and theoretical investigation, Doctoral Thesis, Lulea University of Technology, 2004. <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A989990&dswid=2755>.
- [120] R. Vilar, Laser alloying and laser cladding, *Mater. Sci. Forum.* 301 (1999) 229–252. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.301.229.
- [121] L. Santo, Laser cladding of metals: a review, *Int. J. Surf. Sci. Eng.* 2 (2008) 327–336. doi:10.1504/IJSURFSE.2008.021345.
- [122] H. Gedda, a. Kaplan, J. Powell, Melt-solid interactions in laser cladding and laser casting, *Metall. Mater. Trans. B.* 36 (2005) 683–689. doi:10.1007/s11663-005-0059-3.
- [123] J.M. Drezet, S. Pellerin, C. Benzeçon, S. Mokadem, Modelling the Marangoni convection in laser heat treatment, *J. Phys. IV.* 120 (2004) 299–306. doi:10.1051/jp4:2004120034.
- [124] J.D. Majumdar, I. Manna, Introduction to Laser-Assisted Fabrication of Materials, in: J.D. Majumdar, I. Manna (Eds.), *Laser-Assisted Fabr. Mater.*, First edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2013. doi:10.1007/978-3-642-28359-8.
- [125] J. Tuominen, Engineering coatings by laser cladding—the study of wear and corrosion properties, Doctoral Thesis, Tampereen Tek. Yliopisto. Julk. Univ. Technol. Publ. 845. (2009).
- [126] Y. Lee, M. Nordin, S.S. Babu, D.F. Farson, Effect of fluid convection on dendrite arm spacing in laser deposition, *Metall. Mater. Trans. B Process Metall. Mater. Process. Sci.* 45 (2014) 1520–1529. doi:10.1007/s11663-014-0054-7.
- [127] F.X. Huang, Z.H. Jiang, X.M. Liu, J.S. Lian, L. Chen, Effects of Process Parameters on Microstructure and Hardness of Layers by Laser Cladding, *ISIJ Int.* 51 (2011) 441–447. doi:10.2355/isijinternational.51.441.
- [128] T. Böllinghaus, H. Herold, C.E. Cross, J.C. Lippold, Hot cracking phenomena in welds II, Springer Science & Business Media, 2008.

- [129] S. Katayama, Handbook of laser welding technologies, Woodhead publishing series in electronic and optical materials: number 4, Elsevier, 2013.
- [130] C. Zhang, G.J. Chen, P.Q. Dai, Evolution of the microstructure and properties of laser-clad FeCrNiCoB_x high-entropy alloy coatings, *Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 1666–1672. doi:10.1080/02670836.2015.1138035.
- [131] Y.Q. Jiang, J. Li, Y.F. Juan, Z.J. Lu, W.L. Jia, Evolution in microstructure and corrosion behavior of AlCoCr_xFeNi high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding, *J. Alloys Compd.* 775 (2019) 1–14. doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.091.
- [132] J.E. Bringas, Handbook of Comparative World Steel Standards, 4th Edition, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007. doi:10.1520/ds67d-eb.
- [133] G.S. Sun, L.X. Du, J. Hu, H. Xie, H.Y. Wu, R.D.K. Misra, Ultrahigh strength nano/ultrafine-grained 304 stainless steel through three-stage cold rolling and annealing treatment, *Mater. Charact.* 110 (2015) 228–235. doi:10.1016/j.matchar.2015.11.001.
- [134] V. Mote, Y. Purushotham, B. Dole, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *J. Theor. Appl. Phys.* 6 (2012) 6. doi:10.1186/2251-7235-6-6.
- [135] D. Balzar, H. Ledbetter, Voigt-function modeling in Fourier analysis of size- and strain-broadened X-ray diffraction peaks, *J. Appl. Crystallogr.* 26 (1993) 97–103. doi:10.1107/S0021889892008987.
- [136] H.M. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallogr.* 22 (1967) 151–152. doi:10.1107/S0365110X67000234.
- [137] B.E. Warren, BE Warren and BL Averbach, *J. Appl. Phys.* 21, 595 (1950)., *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 595.
- [138] P. Sahu, Lattice imperfections in intermetallic Ti-Al alloys: An X-ray diffraction study of the microstructure by the Rietveld method, *Intermetallics.* 14 (2006) 180–188. doi:10.1016/j.intermet.2005.05.004.
- [139] P. Sahu, A.S. Hamada, R.N. Ghosh, L.P. Karjalainen, X-ray diffraction study on cooling-rate-induced fcc→ hcp martensitic transformation in cast-homogenized Fe-26Mn-0.14C austenitic steel, *Metall. Mater. Trans. A.* 38 A (2007) 1991–2000. doi:10.1007/s11661-007-9240-4.
- [140] L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method, *J. Appl. Crystallogr.* 23 (1990) 246–252. doi:10.1107/S0021889890002382.
- [141] Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George, Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of fcc-structured multi-component equiatomic solid solution alloys, *Intermetallics.* 46 (2014) 131–140.

doi:10.1016/j.intermet.2013.10.024.

- [142] H. Zhang, Y. Pan, Y.Z. He, Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Mater. Des.* 32 (2011) 1910–1915. doi:10.1016/j.matdes.2010.12.001.
- [143] J.A. Cabral Miramontes, J.D.O. Barceinas Sánchez, F. Almeraya Calderón, A. Martínez Villafañe, J.G. Chacón Nava, Effect of boron additions on sintering and densification of a ferritic stainless steel, *J. Mater. Eng. Perform.* 19 (2010) 880–884. doi:10.1007/s11665-009-9544-1.
- [144] S. Silva, F. De Dafé, F.L. Sicupira, F. Cristina, S. Matos, N.S. Cruz, Effect of Cooling Rate on (ϵ , α') Martensite Formation in Twinning / transformation-induced Plasticity Fe–17Mn–0.06C Steel, *Mater. Res.* 16 (2013) 1229–1236. doi:10.1590/S1516-14392013005000129.
- [145] P. Repovský, V. Homolová, L. Čiripová, A. Kroupa, A. Zemanová, Experimental study and thermodynamic modelling of the B-Fe-Mn ternary system, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 55 (2016) 252–259. doi:10.1016/j.calphad.2016.10.002.
- [146] A.A. Sorour, R.R. Chromik, R. Gauvin, I.H. Jung, M. Brochu, Understanding the solidification and microstructure evolution during CSC-MIG welding of Fe-Cr-B-based alloy, *Mater. Charact.* 86 (2013) 127–138. doi:10.1016/j.matchar.2013.09.017.
- [147] S. Martin, C. Ullrich, D. Imek, U. Martin, D. Rafaja, Stacking fault model of martensite and its DIFFaX implementation, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 779–787. doi:10.1107/S0021889811019558.
- [148] K. Datta, R. Delhez, P.M. Bronsveld, J. Beyer, H.J.M. Geijselaers, J. Post, A low-temperature study to examine the role of ϵ -martensite during strain-induced transformations in metastable austenitic stainless steels, *Acta Mater.* 57 (2009) 3321–3326. doi:10.1016/j.actamat.2009.03.039.
- [149] G.H. Kim, Y. Nishimura, Y. Watanabe, H. Sato, Y. Nishino, H.R. Jung, C.Y. Kang, I.S. Kim, Effects of ϵ -martensite and dislocations behavior by thermo-mechanical treatment on Fe-Cr-Mn damping alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 521–522 (2009) 368–371. doi:10.1016/j.msea.2008.09.138.
- [150] P. Christodoulou, N. Calos, A step towards designing Fe-Cr-B-C cast alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 301 (2001) 103–117. doi:10.1016/S0921-5093(00)01808-6.
- [151] F.X. Kayser, G.F. Kayser, Re-examination of the Kraft and Flinn diffraction data for Cr₂B, (Cr,Fe)₂B, and the boride phase in Fe+18.5wt%Ni+20wt% Cr+B alloys, *J. Mater. Sci.* 34 (1999) 1271–1275. doi:10.1023/A:1004581511232.
- [152] B.E. Brown, D.J. Beerntsen, Refinement of an iron chromium boride with the Mn₄B structure, *Acta Crystallogr.* 17 (1964) 448–450. doi:10.1107/S0365110X64001001.

- [153] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 375–377 (2004) 213–218. doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [154] Y. Zhou, D. Zhou, X. Jin, L. Zhang, X. Du, B. Li, Design of non-equiatomic medium-entropy alloys, *Sci. Rep.* 8 (2018) 1–9. doi:10.1038/s41598-018-19449-0.
- [155] J.M. Pelletier, F. Oucherif, P. Sallamand, A.B. Vannes, Hadfield steel coatings on low carbon steel by laser cladding, *Mater. Sci. Eng. A.* 202 (1995) 142–147. doi:10.1016/0921-5093(95)09792-9.
- [156] N.J. Calos, E. Graham, D.R. Cousens, P. Chirstodoulou, C.H.L. Kennard, L.K. Bekessy, S.F. Parker, Mode of Boron Solubility in Ferrous Alloys, *Mater. Trans.* 42 (2001) 496–501. doi:doi.org/10.2320/matertrans.42.496.
- [157] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, *Solid State Sci.* 13 (2011) 251–256. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [158] Q. He, Y. Yang, On Lattice Distortion in High Entropy Alloys, *Front. Mater.* 5 (2018) 1–8. doi:10.3389/fmats.2018.00042.
- [159] B.D. Cullity, *Elements of Diffraction*, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Notre Dame, Indiana, 1978.
- [160] M. Koyama, T. Sawaguchi, T. Lee, C.S. Lee, K. Tsuzaki, Work hardening associated with ε -martensitic transformation, deformation twinning and dynamic strain aging in Fe-17Mn-0.6C and Fe-17Mn-0.8C TWIP steels, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 7310–7316. doi:10.1016/j.msea.2011.06.011.
- [161] L. Remy and A. Pineau, Twinning and Strain-induced fcc→hcp Transformation in the Fe-Mn-Cr-C System, *Mater. Sci. Eng.* 28 (1977) 99–107. doi:10.1016/0025-5416(77)90093-3.
- [162] P.J. Gibbs, E. De Moor, M.J. Merwin, B. Clausen, J.G. Speer, D.K. Matlock, Austenite stability effects on tensile behavior of manganese-enriched-austenite transformation-induced plasticity steel, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 42 (2011) 3691–3702. doi:10.1007/s11661-011-0687-y.
- [163] C.S. Mahlami, X. Pan, Mechanical Properties and Microstructure Evaluation of High Manganese Steel alloyed with Vanadium, *Am. Inst. Phys.* 020083 (2017). doi:10.1063/1.4990236.
- [164] H. Zhang, H. Tang, Y.Z. He, J.L. Zhang, W.H. Li, S. Guo, Effect of Heat Treatment on Borides Precipitation and Mechanical Properties of CoCrFeNiAl_{1.8}Cu_{0.7}B_{0.3}Si_{0.1} High-Entropy Alloy Prepared by Arc-Melting and Laser-Cladding, *JOM.* 69 (2017) 2078–2083. doi:10.1007/s11837-017-2381-z.
- [165] A. LI, X. ZHANG, Thermodynamic analysis of the simple microstructure of

-
- AlCrFeNiCu high-entropy alloy with multi-principal elements, *Acta Metall. Sin. (English Lett.* 22 (2009) 219–224. doi:10.1016/S1006-7191(08)60092-7.
- [166] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C.T. Liu, More than entropy in high-entropy alloys : Forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics.* 41 (2013) 96–103. doi:10.1016/j.intermet.2013.05.002.
- [167] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys : Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 21 (2011) 433–446. doi:10.1016/S1002-0071(12)60080-X.
- [168] K. Zhang, G. Wen, H. Dai, Y. Teng, Y. Li, Synthesis and Characterization of CrCuFeMnMo_{0.5}Ti Multicomponent Alloy Bulks by Powder Metallurgy, *JOM.* 66 (2014) 2043–2049. doi:10.1007/s11837-014-0997-9.
- [169] J. Chen, P. Niu, T. Wei, L. Hao, Y. Liu, X. Wang, Y. Peng, Fabrication and mechanical properties of AlCoNiCrFe high-entropy alloy particle reinforced Cu matrix composites, *J. Alloys Compd.* 649 (2015) 630–634. doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.125.
- [170] A. Nouri, C. Wen, Surfactants in mechanical alloying/milling: A catch-22 situation, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 39 (2014) 81–108. doi:10.1080/10408436.2013.808985.
- [171] A.E. N. N. Greenwood, *Chemistry Of The Elements*, Second Edition, Butterworth-Heinemann, 1997.
- [172] C. Suryanarayana, E. Ivanov, V. V. Boldyrev, The science and technology of mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 304–306 (2001) 151–158. doi:10.1016/S0921-5093(00)01465-9.
- [173] J.R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, Thermal Sp, ASM international, Materials Park, OH, 2004. www.asminternational.org.
- [174] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 5743–5755. doi:10.1016/j.actamat.2013.06.018.
- [175] J. Ion, *Laser processing of engineering materials: principles, procedure and industrial application*, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, 2005. <http://books.elsevier.com>.
- [176] B.C. Oberländer, E. Lugscheider, Comparison of properties of coatings produced by laser cladding and conventional methods, *Mater. Sci. Technol.* 8 (1992) 657–665. doi:10.1179/026708392790171134.
- [177] W.M. Steen, J. Mazumder, 6. Laser surface treatment, in: W.M. Steen, J. Mazumder (Eds.), *Laser Mater. Process.*, fourth edition, Springer-Verlag London Limited, New York, 2010: pp. 295–348. doi:10.1007/978-1-84996-062-5.

- [178] K. Jin, C. Zhang, F. Zhang, H. Bei, Influence of compositional complexity on interdiffusion in Ni-containing concentrated solid-solution alloys, *Mater. Res. Lett.* 6 (2018) 293–299. doi:10.1080/21663831.2018.1446466.
- [179] C. Zhang, F. Zhang, K. Jin, H. Bei, S. Chen, W. Cao, J. Zhu, D. Lv, Understanding of the Elemental Diffusion Behavior in Concentrated Solid Solution Alloys, *J. Phase Equilibria Diffus.* 38 (2017) 434–444. doi:10.1007/s11669-017-0580-5.
- [180] D. Tanigawa, N. Abe, M. Tsukamoto, Y. Hayashi, H. Yamazaki, Y. Tatsumi, M. Yoneyama, The effect of particle size on the heat affected zone during laser cladding of Ni–Cr–Si–B alloy on C45 carbon steel, *Opt. Lasers Eng.* 101 (2018) 23–27. doi:10.1016/j.optlaseng.2017.09.021.
- [181] Y. He, J. Zhang, H. Zhang, G. Song, Effects of Different Levels of Boron on Microstructure and Hardness of $\text{CoCrFeNiAl}_x\text{Cu}_{0.7}\text{Si}_{0.1}\text{B}_y$ High-Entropy Alloy Coatings by Laser Cladding, *Coatings.* 7 (2017) 7. doi:10.3390/coatings7010007.
- [182] R.E. Schramm, R.P. Reed, Stacking fault energies of seven commercial austenitic stainless steels, *Metall. Trans. A.* 6 (1975) 1345–1351. doi:10.1007/BF02641927.
- [183] Y. Tian, A. Borgenstam, P. Hedström, A Microstructural Investigation of Athermal and Deformation-induced Martensite in Fe-Cr-Ni Alloys, *Mater. Today Proc.* 2 (2015) S687–S690. doi:10.1016/j.matpr.2015.07.376.
- [184] A.L. Ramirez-Ledesma, E. Lopez-Molina, H.F. Lopez, J.A. Juarez-Islas, Athermal ϵ -martensite transformation in a Co-20Cr alloy: Effect of rapid solidification on plate nucleation, *Acta Mater.* 111 (2016) 138–147. doi:10.1016/j.actamat.2016.03.047.
- [185] G. Jin, Z. Cai, Y. Guan, X. Cui, Z. Liu, Y. Li, M. Dong, D. zhang, High temperature wear performance of laser-cladded FeNiCoAlCu high-entropy alloy coating, *Appl. Surf. Sci.* 445 (2018) 113–122. doi:10.1016/j.apsusc.2018.03.135.
- [186] C. Qiushi, D. Yong, Z. Junjia, L. Yiping, Microstructure and Properties of AlCoCrFeNiB_x ($x=0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0$) High Entropy Alloys, *Rare Met. Mater. Eng.* 46 (2017) 651–656. doi:10.1016/S1875-5372(17)30112-1.
- [187] A.S.C.M. D'Oliveira, R. Vilar, C.G. Feder, High temperature behaviour of plasma transferred arc and laser Co-based alloy coatings, *Appl. Surf. Sci.* 201 (2002) 154–160. doi:10.1016/S0169-4332(02)00621-9.
- [188] J.B. Seol, J.W. Bae, Z. Li, J. Chan Han, J.G. Kim, D. Raabe, H.S. Kim, Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys, *Acta Mater.* 151 (2018) 366–376. doi:10.1016/j.actamat.2018.04.004.
- [189] G. Krauss, A.R. Marder, The morphology of martensite in iron alloys, *Metall. Trans.* 2 (1971) 2343–2357. doi:10.1007/BF02814873.

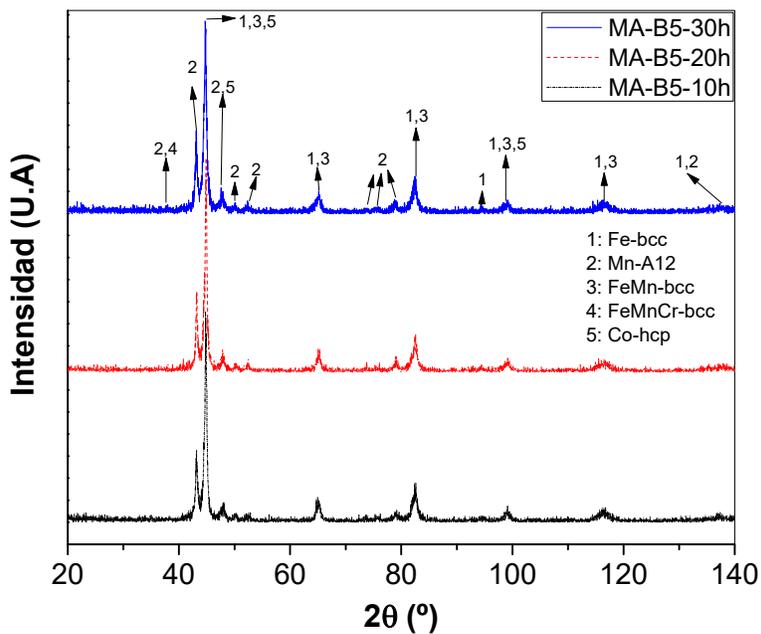
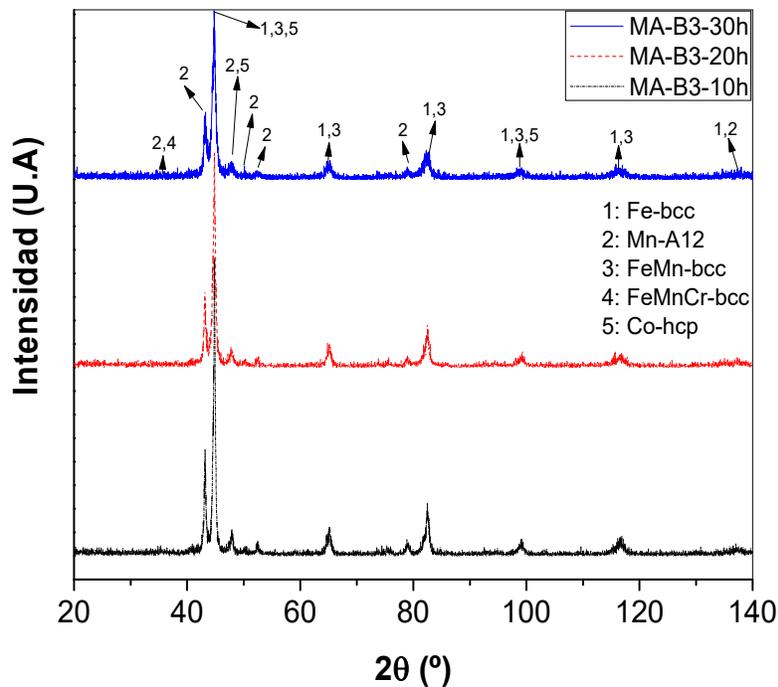
BIBLIOGRAFÍA

- [190] K. Yamanaka, M. Mori, Y. Koizumi, A. Chiba, Local strain evolution due to athermal $\gamma \rightarrow \epsilon$ martensitic transformation in biomedical CoCrMo alloys, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 32 (2014) 52–61. doi:10.1016/j.jmbbm.2013.12.019.
- [191] J. Joseph, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, P. Hodgson, D. Mark, Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 633 (2015) 184–193. doi:10.1016/j.msea.2015.02.072.
- [192] D.R.H. Jones, M.F. Ashby, *Engineering materials 2: an introduction to microstructures, processing and design*, Butterworth-Heinemann imprint of Elsevier, 2005.
- [193] I. Taberner, A. Lamikiz, S. Martínez, E. Ukar, J. Figueras, Evaluation of the mechanical properties of Inconel 718 components built by laser cladding, *Int. J. Mach. Tools Manuf.* 51 (2011) 465–470. doi:10.1016/j.ijmachtools.2011.02.003.
- [194] J. Lambarri, J. Leunda, V. García Navas, C. Soriano, C. Sanz, Microstructural and tensile characterization of Inconel 718 laser coatings for aeronautic components, *Opt. Lasers Eng.* 51 (2013) 813–821. doi:10.1016/j.optlaseng.2013.01.011.
- [195] Q.G. Wang, Microstructural effects on the tensile and fracture behavior of aluminum casting alloys A356/357, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 34 (2003) 2887–2899. doi:10.1007/s11661-003-0189-7.
- [196] M.A. Meyers, K.K. Chawla, *Mechanical behavior of materials*, Second Edition, Cambridge university press, New york, 2009. www.cambridge.org/9780521866750.
- [197] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 50 (2015) 32–48. doi:10.1016/j.calphad.2015.04.009.
- [198] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–10. doi:10.1038/ncomms7529.
- [199] N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 687 (2016) 59–71. doi:10.1016/j.jallcom.2016.06.103.
- [200] E. Sigolo, J. Soyama, G. Zepon, C.S. Kiminami, W.J. Botta, C. Bolfarini, Wear resistant coatings of boron-modified stainless steels deposited by Plasma Transferred Arc, *Surf. Coat. Technol.* 302 (2016) 255–264. doi:10.1016/j.surfcoat.2016.06.023.

BIBLIOGRAFÍA

- [201] X.W. Qiu, Y.P. Zhang, C.G. Liu, Effect of Ti content on structure and properties of $\text{Al}_2\text{CrFeNiCoCuTi}_x$ high-entropy alloy coatings, *J. Alloys Compd.* 585 (2014) 282–286. doi:10.1016/j.jallcom.2013.09.083.
- [202] J.B. Cheng, X.B. Liang, Z.H. Wang, B.S. Xu, Formation and mechanical properties of CoNiCuFeCr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process, *Plasma Chem. Plasma Process.* 33 (2013) 979–992. doi:10.1007/s11090-013-9469-1.

Anexo A. Difractogramas de los polvos MA-B3, MA-B5 y MA-B10 mezclados mecánicamente a diferentes tiempos de molienda.



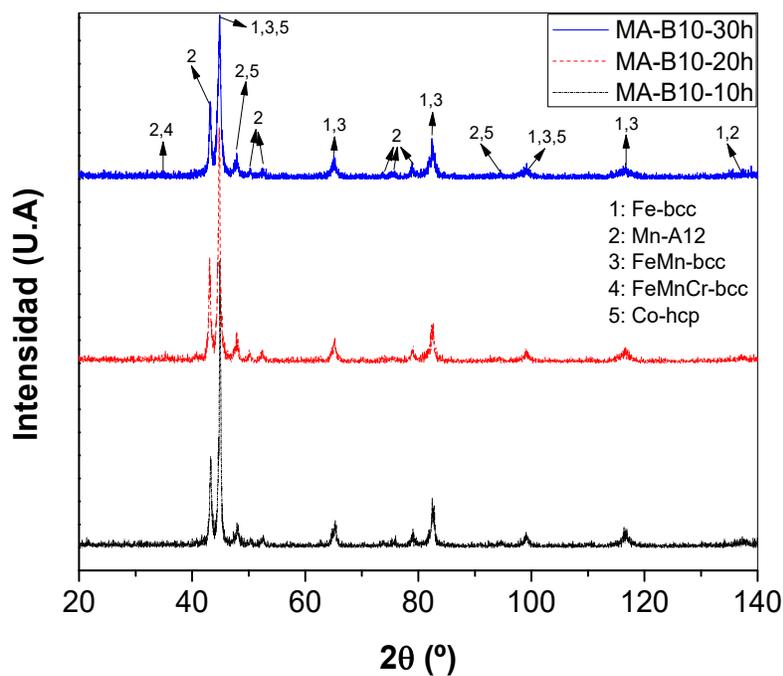


Tabla A1. Valores del ajuste obtenido del análisis de refinamiento Rietveld de los polvos $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ molidos mecánicamente por 30 horas.

Espécimen	GOF = R_{wp}/R_{exp}	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)
MA-B0	2,03	8,6	4,3
MA-B3	1,97	8,4	4,3
MA-B5	1,95	8,3	4,3
MA-B10	2,49	8,1	3,3

ANEXO B. Valores del ajuste del análisis de refinamiento Rietveld de las aleaciones obtenidas por Arc-Melting y Laser Cladding.

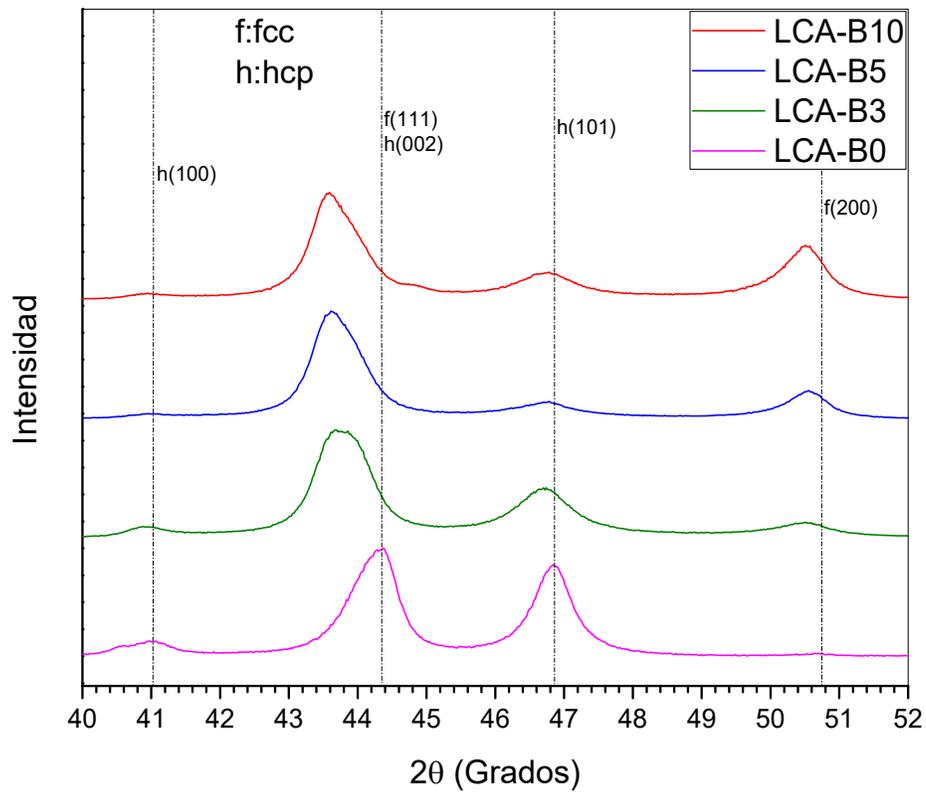
Tabla B1. Valores del ajuste obtenido del análisis de refinamiento Rietveld de las aleaciones basadas en $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ producidas por Arc-Melting.

Espécimen	GOF = R_{wp}/R_{exp}	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)
Alloy-B0	1,06	1,74	1,64
Alloy-B3	1,07	1,72	1,61
Alloy-B5	1,11	1,71	1,54
Alloy-B10	1,05	1,64	1,56

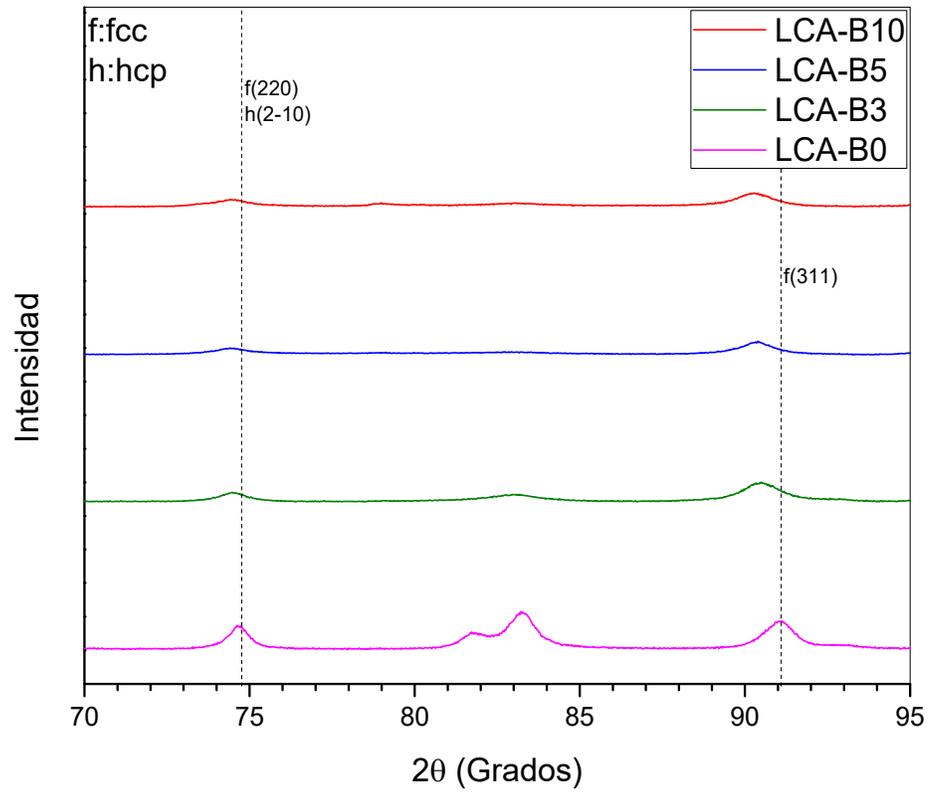
Tabla B1. Valores del ajuste obtenido del análisis de refinamiento Rietveld de las aleaciones basadas en $\text{Fe}_{50-x}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{B}_x$ producidas por Laser Cladding.

Espécimen	GOF = R_{wp}/R_{exp}	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)
LCA-B0	1,40	6,8	4,9
LCA-B3	1,78	6,7	3,8
LCA-B5	1,97	7,3	3,7
LCA-B10	2,11	7,8	3,7

ANEXO C. Desplazamiento de picos de difracción debido al incremento en el contenido de boro en el rango de 40° - 52° 2θ .

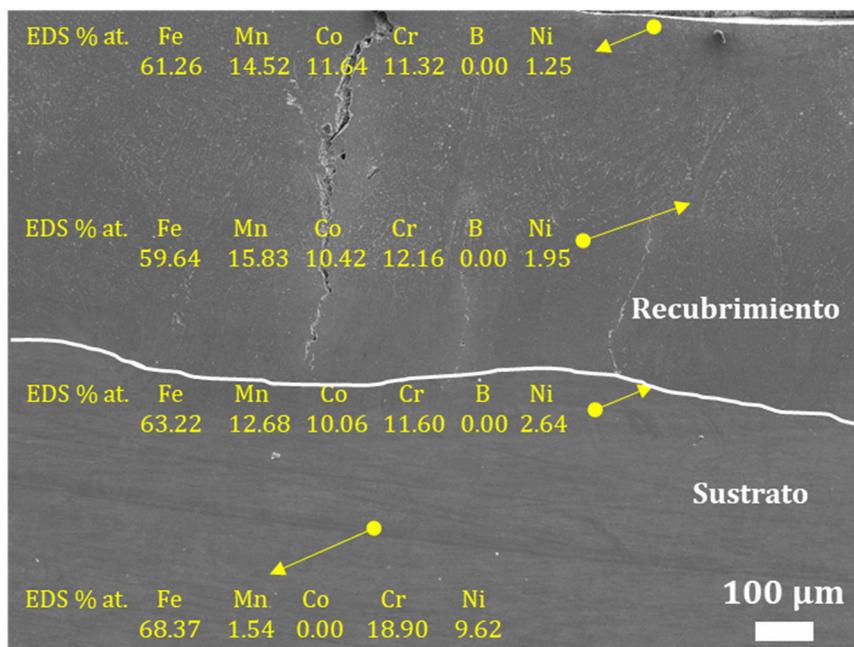


ANEXO D. Desplazamiento de picos de difracción debido al incremento en el contenido de boro en el rango de 70° - 95° 2θ .

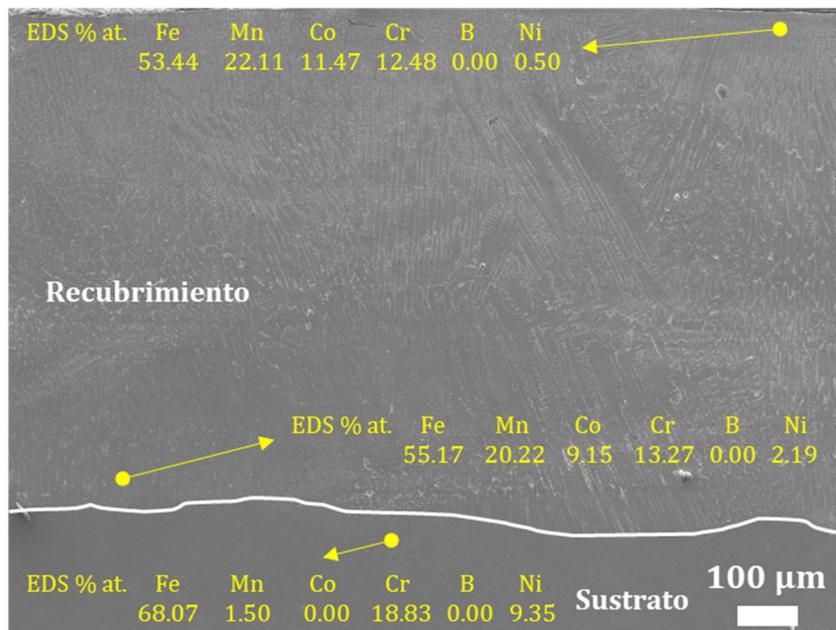


ANEXO E. Microanálisis EDS tomados de los recubrimientos producidos por Laser Cladding.

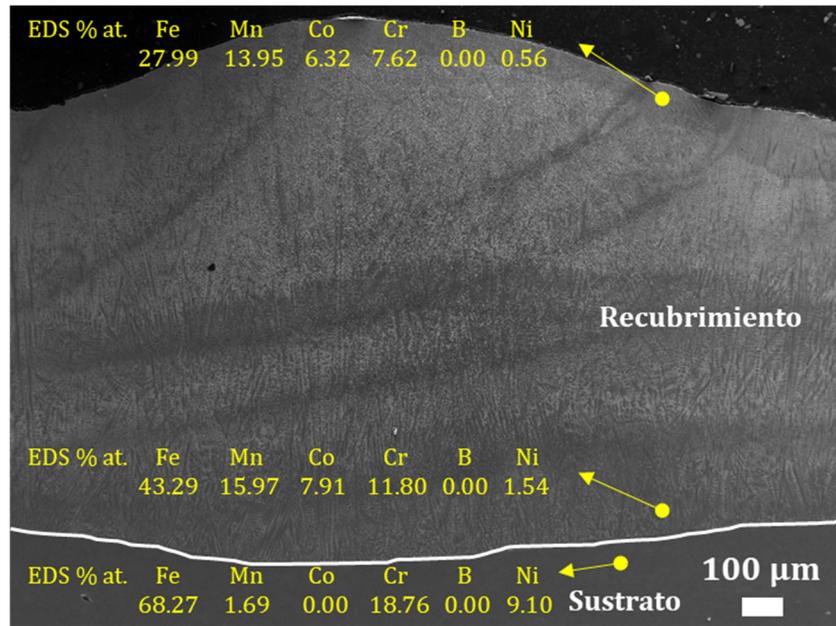
LCA-B3



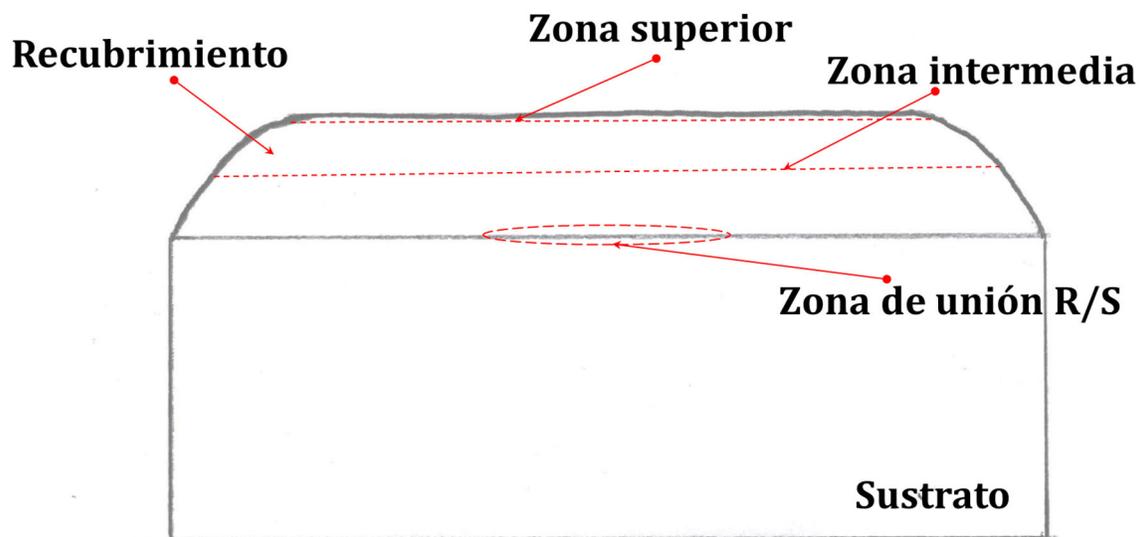
LCA-B5



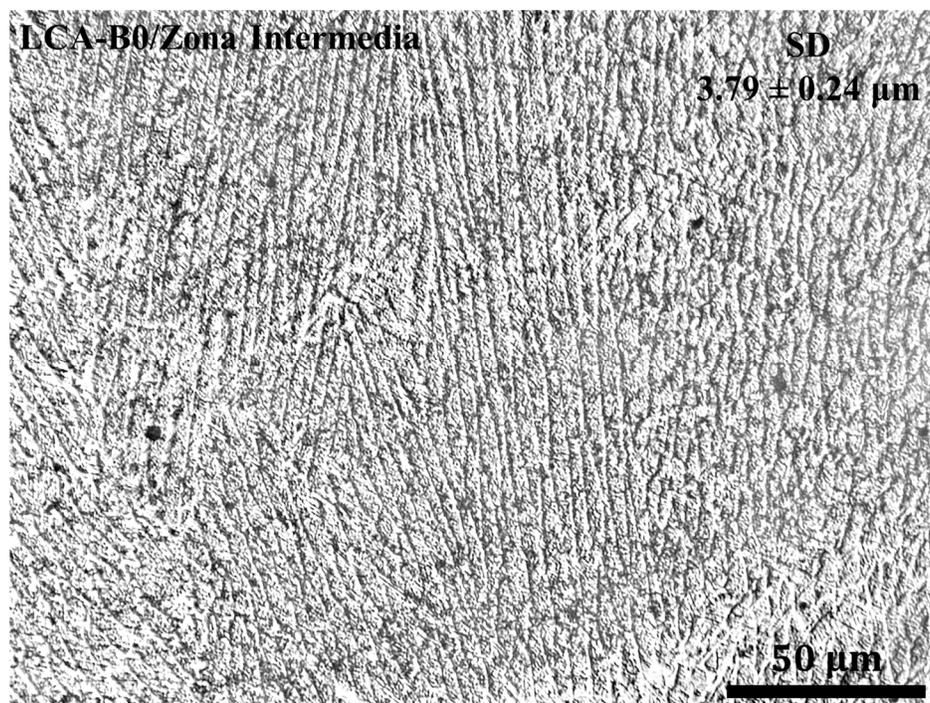
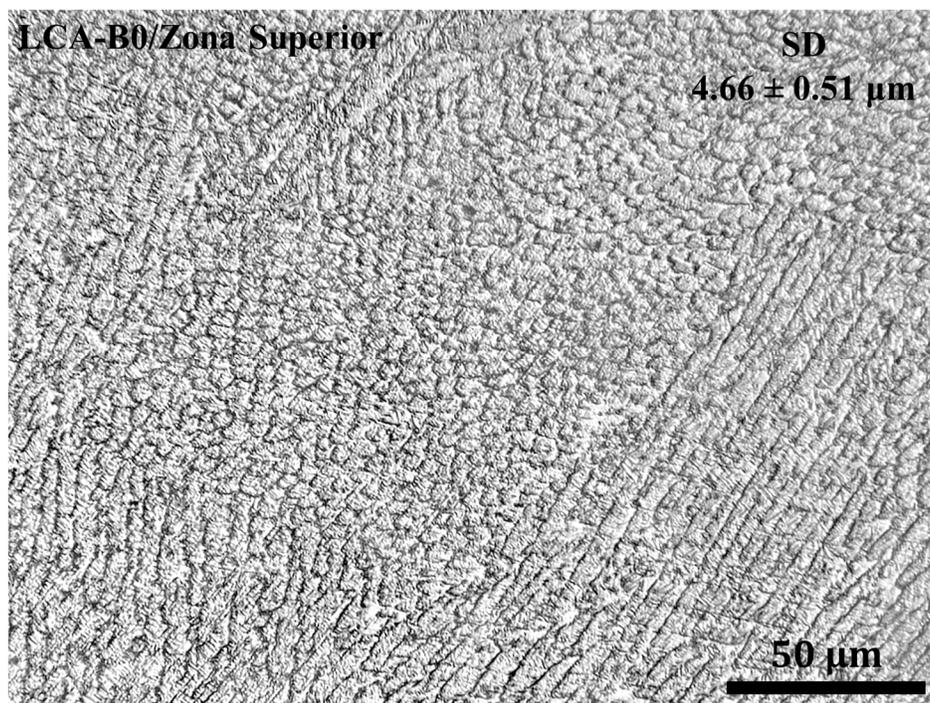
LCA-B10

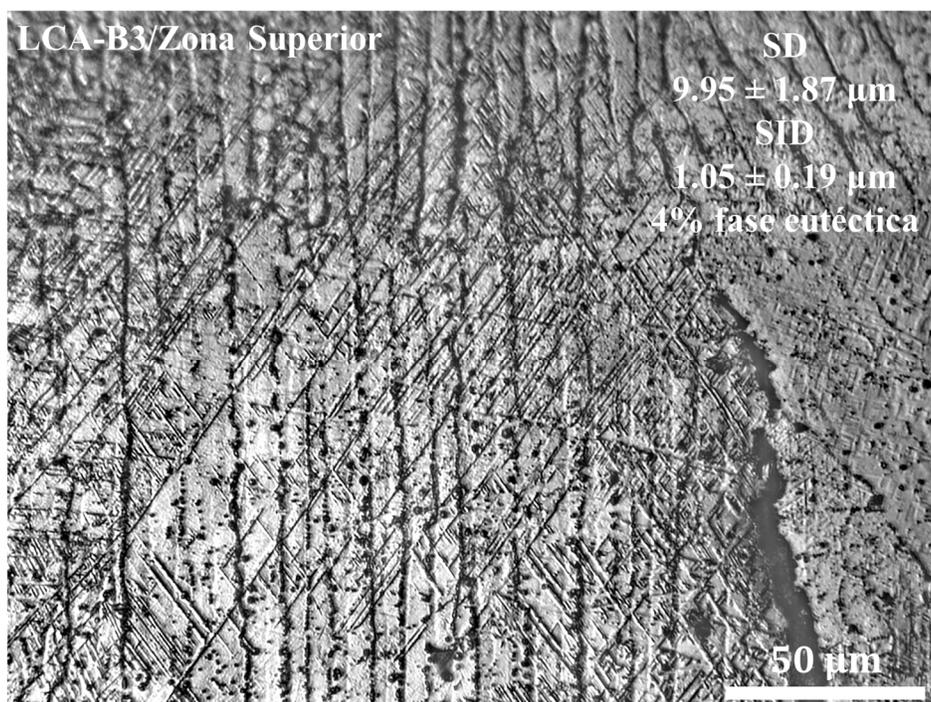
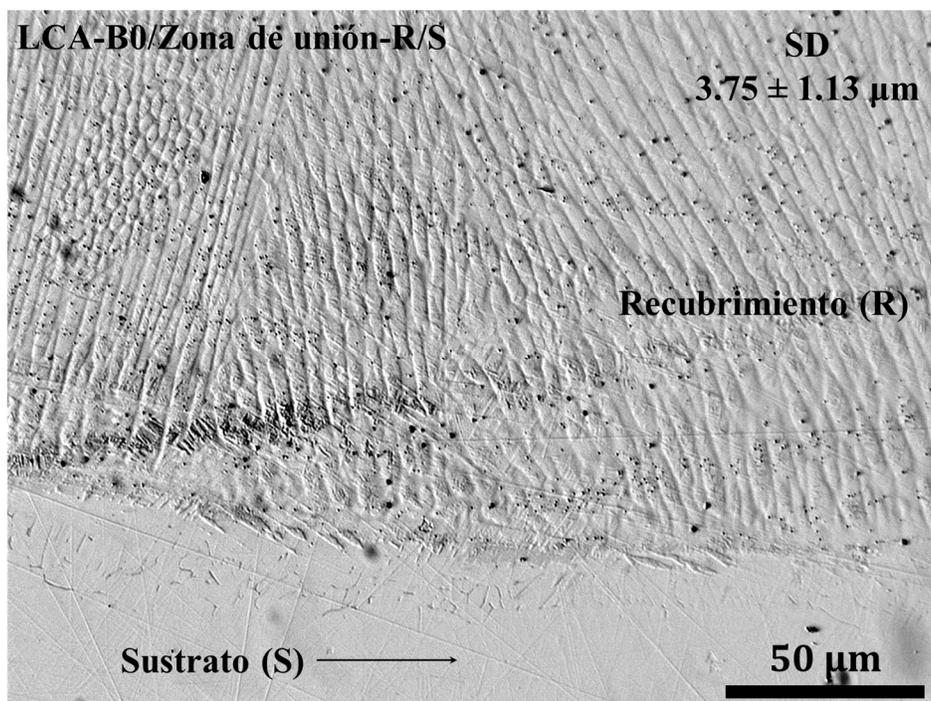


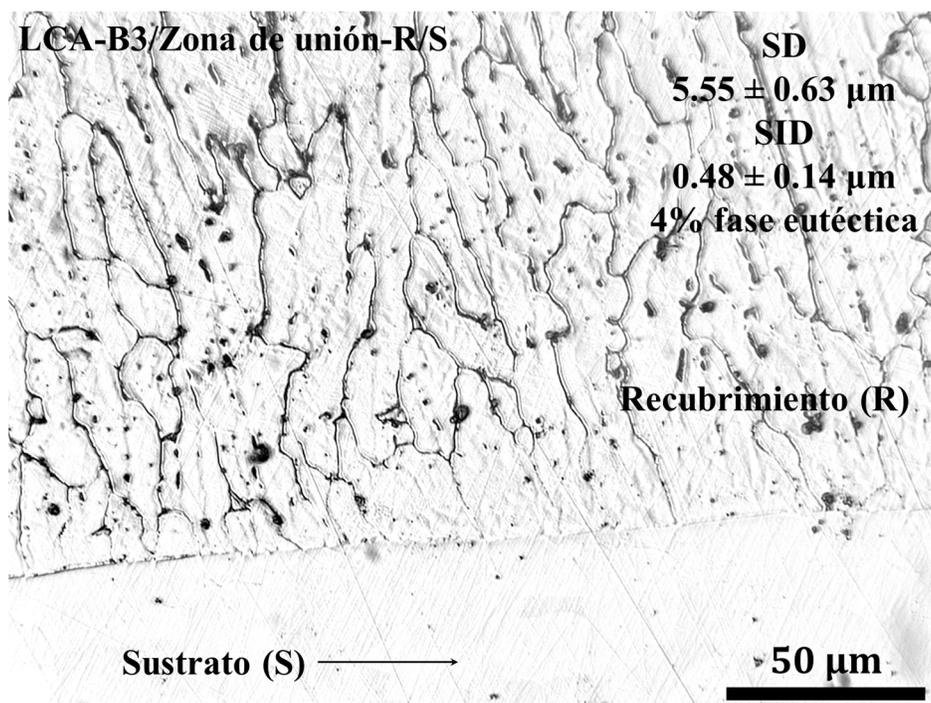
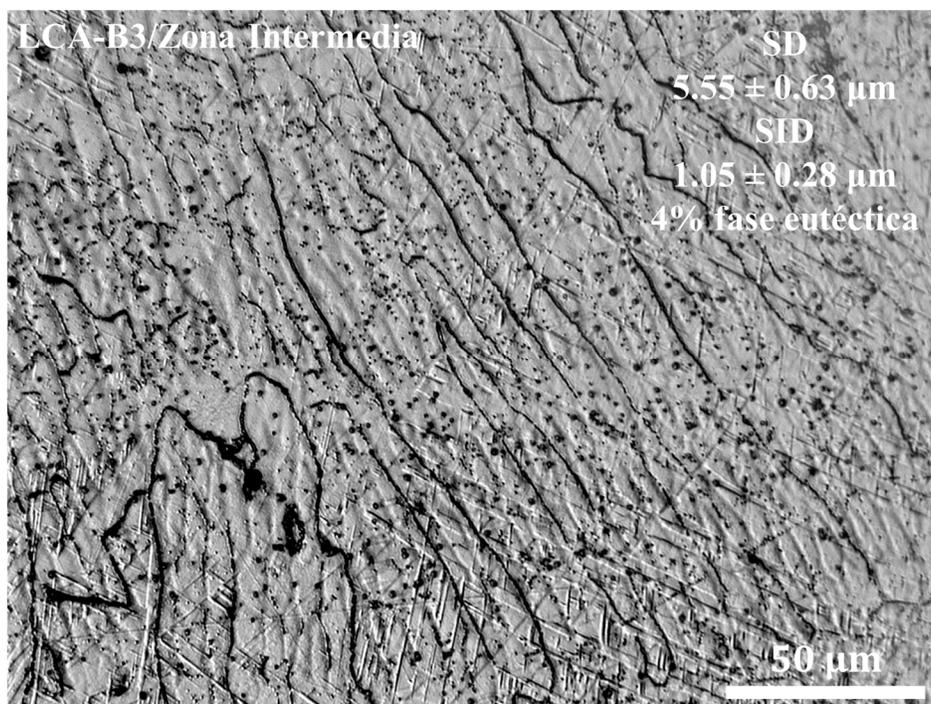
ANEXO F. Representación esquemática de las zonas de inspección metalográfica de los recubrimientos por microscopía óptica.

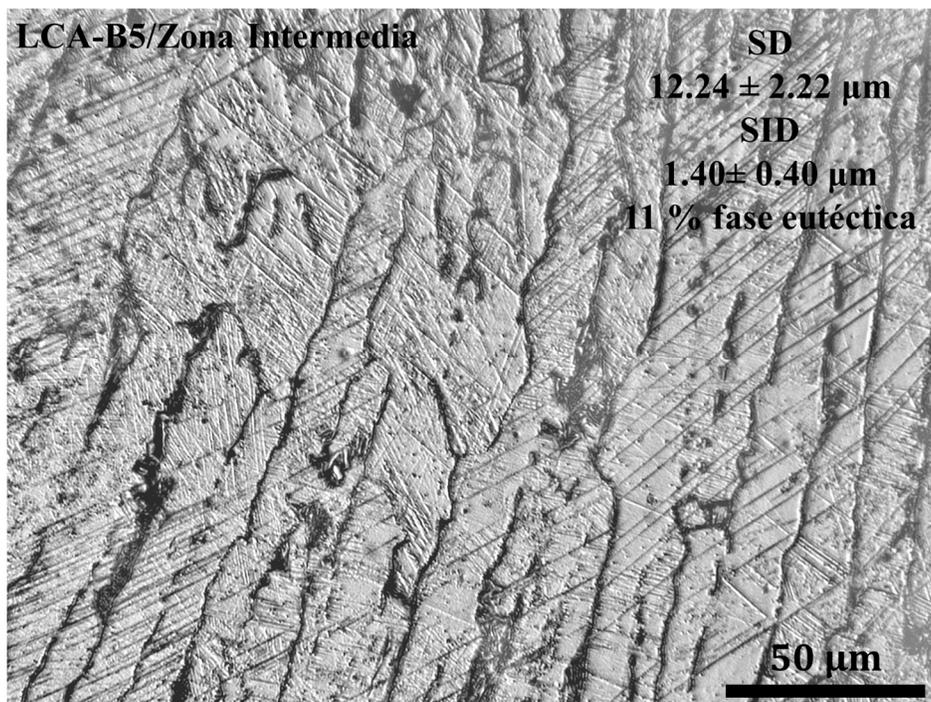
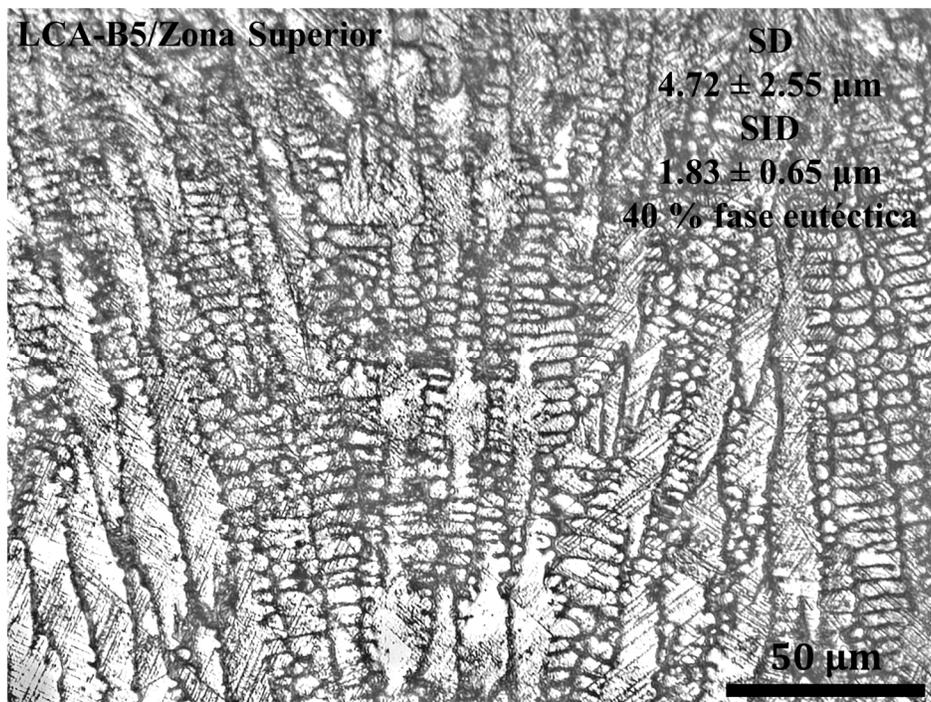


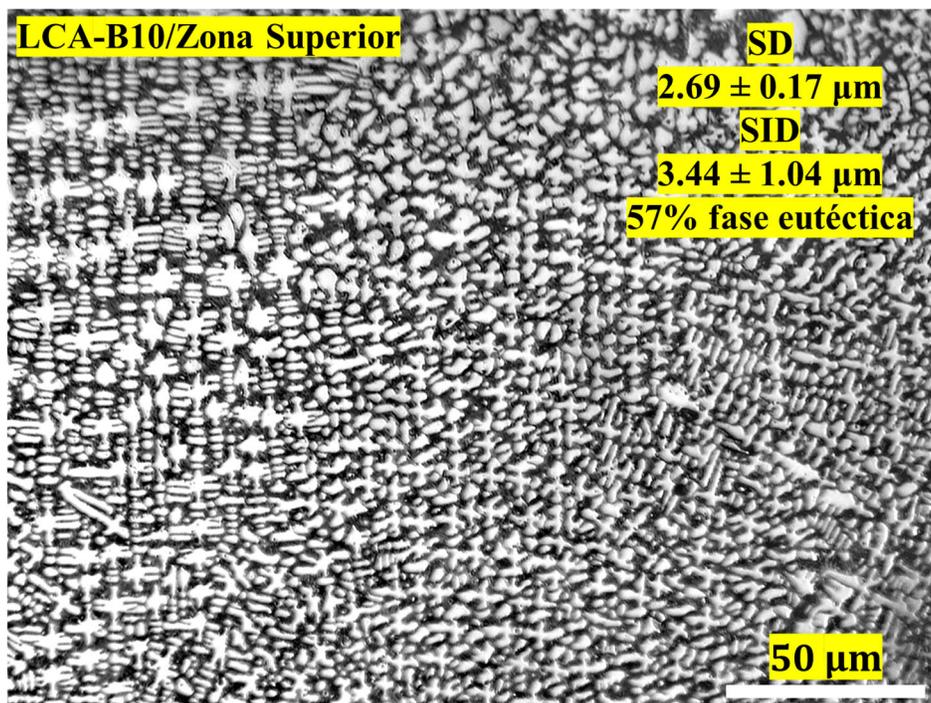
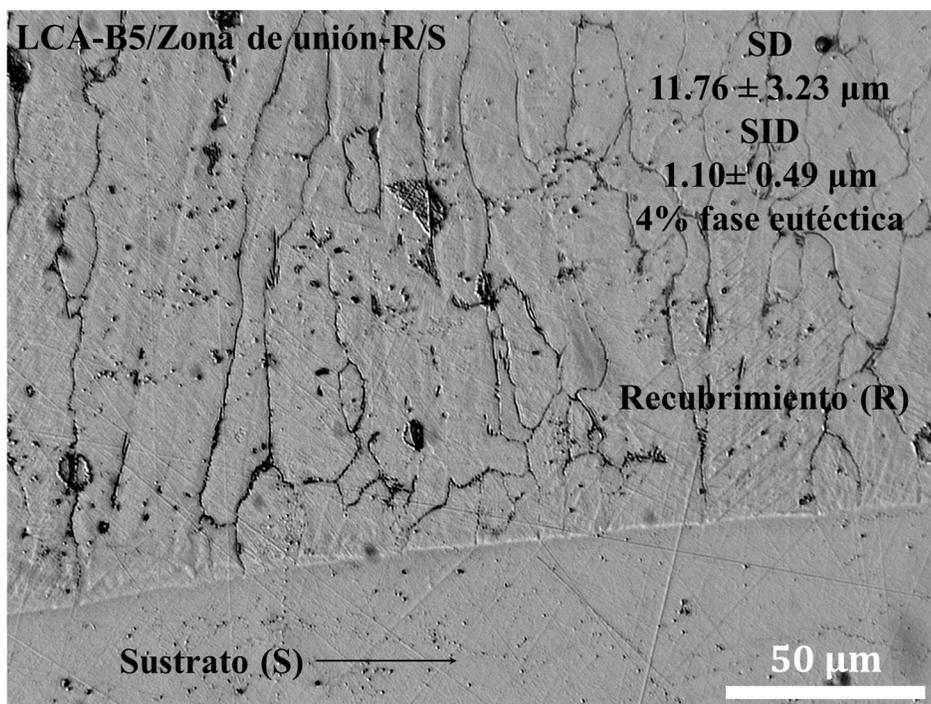
ANEXO G. Metalografías ópticas de los revestimientos por láser tomadas en varias zonas de la muestra. SD: espaciamento dendrítico; SID: espaciamento interdendrítico.

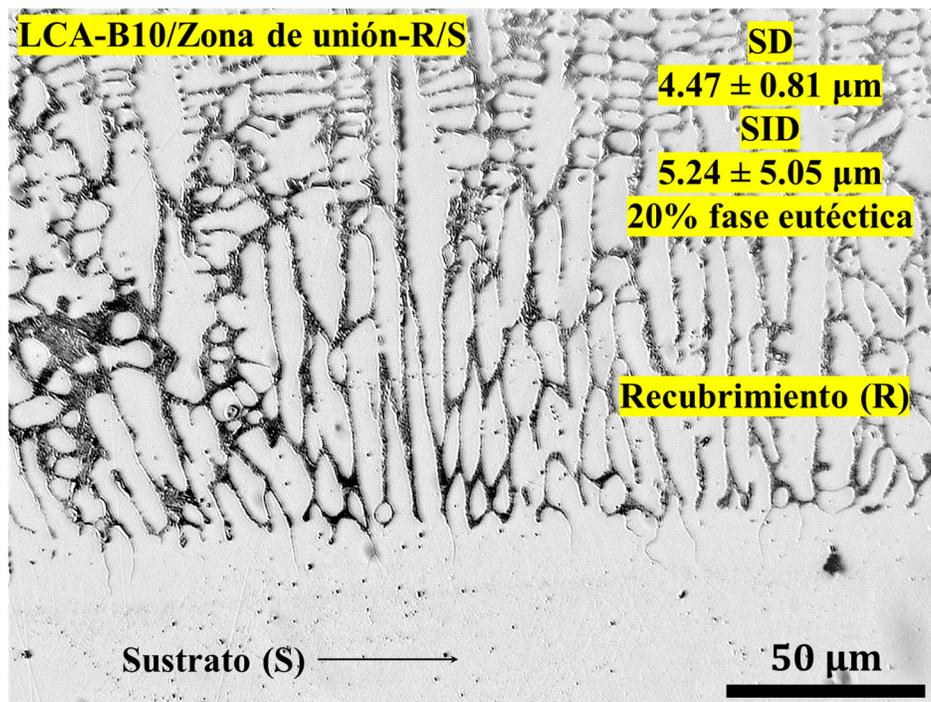
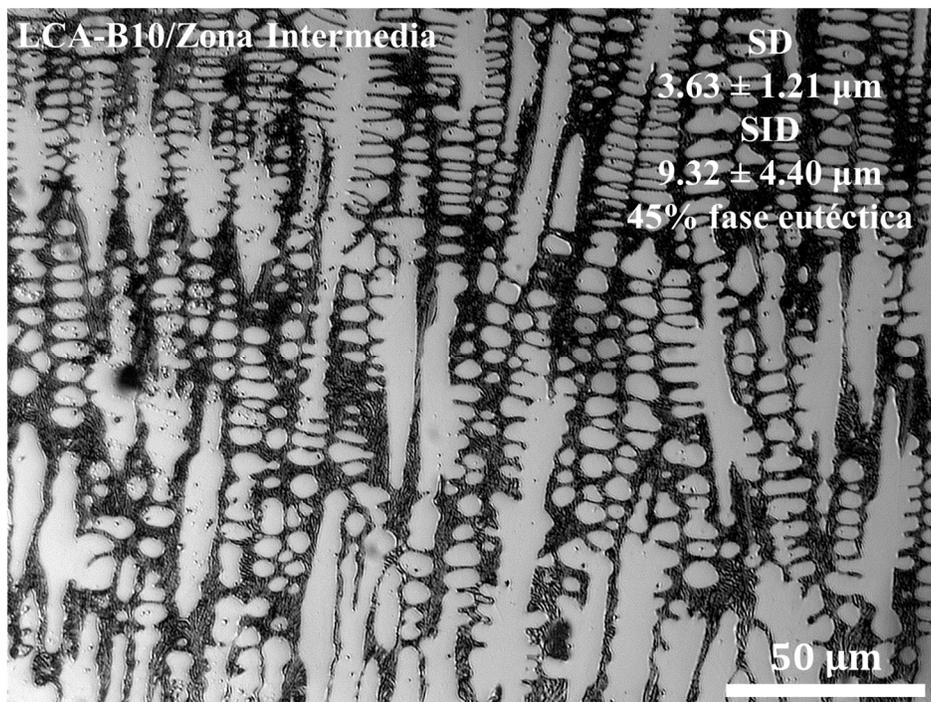






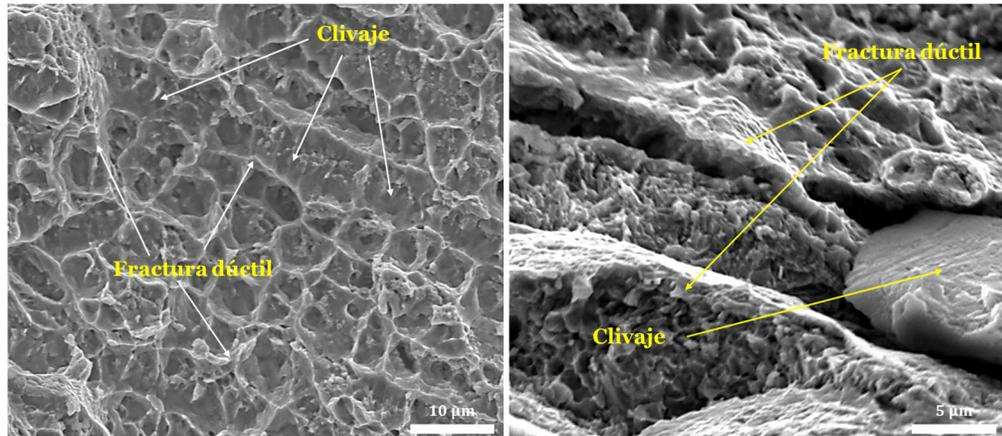




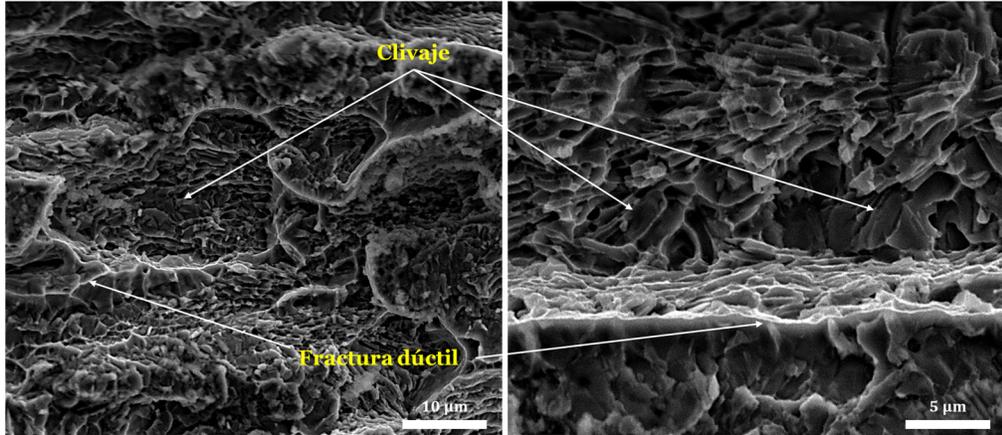


ANEXO H. Superficies de fractura en tensión de los revestimientos producidos por Laser Cladding.

LCA-B3



LCA-B5



LCA-B10

