







Caracterización microestructural y propiedades mecánicas de aleaciones de alta entropía MnNiCuAl

Microstructural characterization and mechanical properties of high entropy MnNiCuAl alloys

M. L. Saucedo-Muñoz ^a, V. Miranda-López ^a, O. A. Flores-López ^a, K. C. Mora-Barrera ^a, R. Fabián-Flores ^a
V. M. Lopez-Hirata ^{a,*}

^a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, 07300, CDMX, México

Resumen

En este trabajo se realizó la fabricación de una aleación de alta entropía, aleación multicomponente de cuatro elementos con igual fracción molar en su composición, MnNiCuAl. El cálculo de parámetros característicos, tales como la entalpía, la diferencia de tamaño atómico, y el parámetro de interacción Ω , confirmaron que la aleación MnNiCuAl es una aleación de alta entropía con 2 fases, una bcc y otra fcc. La aleación MnNiCuAl se fabricó experimentalmente por fusión de los elementos puros en un horno de arco eléctrico y se caracterizó por difracción de rayos X, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y dureza Vickers. La microestructura de la aleación reveló la presencia de dos fases, una dendrítica y una interdendrítica, que se confirmaron con los resultados por difracción de rayos X como se predijo con el programa de simulación numérica Thermo-Calc. La dureza de la aleación fabricada fue 359 VHN.

Palabras Clave: Alta Entropía, MnNiCuAl, Microestructura, Thermo-Calc, Dureza.

Abstract

In this work, the fabrication of a multicomponent high entropy MnNiCuAl alloy. The calculated characteristic parameters such as, enthalpy, atomic difference, and Ω confirmed a high entropy MnNiCuAl alloy showing two phases bcc and fcc. MnNiCuAl alloy was fabricated by melting of pure elements with an electric-arc furnace. The high entropy alloy was characterized by optical microscope, scanning electron microscope, X-ray diffraction and Vickers hardness. The microstructure of alloy revealed the presence of two phases, dendritic and interdendritic, which confirmed the X-ray diffraction results and the Thermo-Calc calculation. The hardness was determined to be about 359 VHN.

Keywords: High entropy, MnNiCuAl, Microstructure, Thermo-Calc, Hardness.

1. Introducción

Recientemente ha surgido el interés por la investigación y desarrollo de las aleaciones de alta entropía, conocidas también por sus siglas en inglés como HEAs (High Entropy Alloys), estas siglas se emplearán en el trabajo al referirse a este tipo de aleación. En un sentido amplio, éstas son preferentemente definidas como aquellas aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales de aleación, cada uno con porcentaje atómico entre 5% y 35% (Yeh, 2013). Sin embargo, este tipo de aleaciones también se definen como aleaciones multicomponentes que constan de más de cuatro elementos con igual fracción molar en su composición química (Otto et al. 2013).

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

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

El principio básico detrás de las HEAs es que las fases de solución sólida se estabilizan por su relativamente alta entropía de mezclado en comparación con los compuestos intermetálicos, especialmente a alta temperatura. Esto permite

*Autor para la correspondencia: vmlopezh@ipn.mx

Correo electrónico, mlsaudedom@ipn.mx (Maribel Leticia Saucedo-Muñoz), valeria.m.lopez145@gmail.com (Valeria Miranda-López), kmorab1600@alumno.ipn.mx (Karla Cristina Mora-Barrera), rfabian1900@alumno.ipn.mx (Romualdo Fabián-Flores), vmlopezh@ipn.mx (Víctor Manuel López-Hirata).

ser sinterizadas, procesadas, analizadas, manipuladas y utilizadas en la fabricación de componentes industriales.

En principio, pueden existir miles de composiciones basadas en la tabla periódica; sin embargo, las aleaciones candidatas para posibles aplicaciones de ingeniería tienen que ser cuidadosamente diseñadas, con la selección de fase como el primer paso crítico para buscar aleaciones con propiedades específicas (Yeh, 2006).

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo es la fabricación de la aleación MnNiCuAl de alta entropía, seleccionada en base a criterios de la literatura y utilizando el programa Thermo-Calc para la predicción de las fases estables, además de la caracterización microestructural y mecánica de la aleación obtenida.

2. Procedimiento numérico y experimental

2.1. Metodología numérica

Se utilizó el software Thermo-Calc para obtener las fases estables en equilibrio, cantidad de fases, valores de entalpía y energía libre para la aleación MnNiCuAl. Posteriormente, con los datos de energía libre y entalpía se calculó la entropía de mezclado.

Además, se calculó el diagrama de fase de la aleación con respecto a la temperatura para determinar las fases presentes, y el diagrama de Scheil que muestra la solidificación fuera del equilibrio y las fases presentes en el estado de colada. También se calcularon los diagramas de microsegregación en cada fase como resultado de la solidificación en condiciones fuera del equilibrio.

Para realizar estos cálculos se usó la versión “2022b” de Thermo-Calc (Thermo-Calc, 2022). La base de datos utilizada fue específica para superaleaciones identificada como “TCNI9”, que contiene todas las fases importantes de superaleaciones dentro de un marco de 25 elementos. Además de las fases ordenadas y desordenadas BCC (A2 y B2) y FCC (A1 / γ y L12 / γ').

Se utilizaron los módulos “single point” para equilibrio simple, “phase diagram” para diagramas de fase y “Scheil diagram” para los diagramas de microsegregación en modo gráfico. Mientras que para el diagrama de Scheil se utilizó el módulo “Old Scheil diagram” en modo consola.

2.2. Metodología experimental

Los elementos utilizados para la fabricación de la aleación MnNiAlCu, fueron aluminio comercial 1100 en barra, cobre electrolítico comercial en barra, manganeso grado reactivo en hojuela y níquel comercial. El aluminio y el cobre se cortaron en secciones pequeñas para la fusión. Estas secciones fueron lijadas para eliminar residuos de corte y óxidos de la superficie, posteriormente se limpiaron en un baño ultrasónico con acetona para eliminar la grasa que pudieran tener. Las hojuelas de manganeso fueron lijadas para eliminar óxido de la superficie y limpiadas en un baño ultrasónico con acetona para eliminar grasa de la superficie. El níquel se cortó en secciones pequeñas, que después se pulieron químicamente en una solución de 30 ml de HNO₃, 10 ml de H₂SO₄ y 50 ml de ácido acético, a 90°C durante 1 minuto. Se preparó 8 gramos de carga, para la cual se pesó 2.30 g Ni, 2.49 g Cu, 2.15 g Mn y

1.06 g Al. La fusión se realizó en un horno de arco eléctrico compacto tipo MAM-1, Edmund Bühler GmbH, con atmósfera de argón de 0.8 atm, y corriente eléctrica de 117 A. La muestra obtenida se refundió 4 veces más para homogeneizar la composición de esta a las mismas condiciones.

La aleación fundida se cortó con un disco de diamante en 2 secciones, una de las secciones se rectificó para prepararse metalográficamente y se desbastó con papel abrasivo de carburo de silicio a partir de lija 320 hasta la lija 2000, posteriormente se pulió con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm , hasta obtener una superficie con acabado a espejo a una velocidad de pulido de 150 rpm. La muestra se atacó químicamente con el reactivo Villela durante 25 segundos para revelar la microestructura. La composición química del reactivo utilizado es 1 g de ácido pícrico, 5 ml de ácido clorhídrico y 1 ml de etanol.

La caracterización de la aleación por rayos X se llevó a cabo en un difractómetro marca Bruker D8 Advance, empleando radiación $K\alpha$, en un intervalo de 20 a 100° y una velocidad de barrido de 2°/min.

La aleación se observó en un microscopio óptico eclipse MA200 marca Nikon y se tomó evidencia fotográfica de la microestructura del material a 50X.

La aleación MnNiCuAl fabricada se observó en un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300. Con este equipo se tomaron imágenes de las microestructuras y se hizo el mapeo de los elementos Al, Cu, Mn, Ni.

Dado el tamaño de la muestra obtenida por fusión se determinó la microdureza en el microdurómetro marca Future Tech modelo F-810 Hv, El procedimiento se llevó a cabo acorde a la norma ASTM E384. Se tomaron 20 mediciones con una carga de 100 g_f y exposición de 10 s.

3. Resultados y Discusión

3.1. Cálculos para criterios de aleaciones con alta entropía

Al calcular los criterios de entalpía, entropía, diferencia de tamaño atómico, Ω y concentración de electrones de valencia establecidos por diferentes autores (Fuyang et al., 2015), (Wang et al. 2014) se obtuvieron los parámetros reportados en la tabla 1.

Tabla 1: Parámetros obtenidos teóricamente para la aleación MnNiAlCu

ΔH_{mix} (KJmol ⁻¹)	ΔS_{mix} (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	δ (%)	Ω	VEC
-20	11.53	9.90	0.7980	7.75

Aquí se observa que la aleación presenta una entalpía de mezclado negativa la cual normalmente se asocia con la posible formación de compuestos intermetálicos (Wang, 2014). Asimismo, la entropía de mezcla está ligeramente debajo del valor esperado para una HEA 1.5R (12.471 JK⁻¹mol⁻¹). La diferencia de tamaños atómicos la cual está por abajo del 10 % señalado como un parámetro para la formación de HEAs. El valor de Ω es menor a la unidad lo que se asocia a la presencia de compuestos intermetálicos. Por último, La VEC sugiere la mezcla de dos fases, fcc y bcc (Fuyang et al. 2015).

En la tabla 2 se muestran los datos termodinámicos obtenidos con el módulo de cálculo simple “single point” de Thermo-Calc para esta aleación a 1173.15 K. El valor de la energía libre es negativo lo que sugiere la estabilidad del sistema de aleación. Los valores de entalpía y entropía son de referencia para calcular la energía libre.

Tabla 2: Datos termodinámicos calculados por Thermo-Calc en el módulo de “single point” con la base de datos TCNi9.tdp

Temperatura K	Energía libre J/mol	Entalpía J/mol	Entropía J/K mol
1173.15	-88501.6	2353.65 J	19.36

3.2. Diagrama de equilibrio pseudobinario

En las figuras 1 se presenta el diagrama de fases pseudobinario para la aleación MnNiAlCu obtenidos por el módulo de diagramas de fases “phase diagram” de Thermo-Calc y basados en la composición de Al. Es importante señalar que la región formada solo por la fase líquida no se pudo calcular debido a limitaciones en la base de datos; sin embargo, se presentan las regiones más importantes de 300 a 1100 °C para las composiciones de hasta 40 % mol o atómico. El software Thermo-Calc emplea la designación de fases de acuerdo con “Strukturbericht Designation. Por tal razón, la fase BCC_B2#2 corresponde a una fase con estructura bcc tipo CsCl. La FCC_L12#2 a una estructura ordenada fcc tipo Cu₃Au. Asimismo, la fase CBCC_A12 corresponde a una estructura cristalina similar a la del Mnβ.

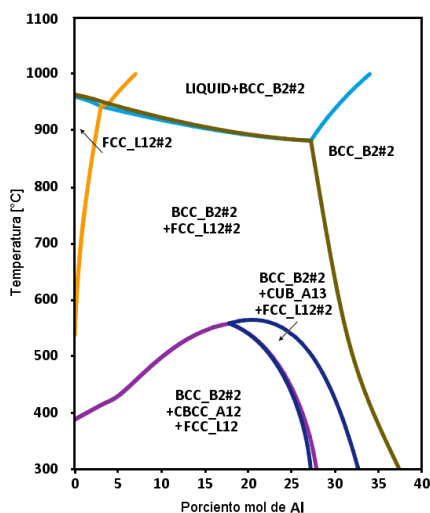


Figura 1: Diagrama pseudobinario Ni-Al.

En el diagrama de la figura 1 se observa que para una composición de 25 % atómico o mol y una temperatura de aproximadamente 1000 °C, se tiene la presencia de líquido y la fase BCC_B2#2. Es importante señalar que el diagrama de la figura 1 es pseudobinario y por lo tanto no se puede leer directamente la composición, ni la proporción de las fases presentes. Al disminuir la temperatura entre 800 y 600 °C desaparece el líquido y se forma la fase FCC_L12#2. Esto es, se tienen en equilibrio la presencia de dos fases, fcc y bcc. Al disminuir más la temperatura, se observa que se forma la fase CBCC_A12, en adición a las dos anteriores. Por último, es importante aclarar que para la composición de 25 % atómico o

mol no se observa una región monofásica ya sea de la fase fcc o bcc de acuerdo con la figura 1. Esto implica una mayor dureza debido a la presencia de la fase bcc.

3.3. Diagrama de no equilibrio de Scheil

La figura 2 ilustra la gráfica de temperatura contra fracción mol de sólido calculado con las ecuaciones de Scheil (Porter et al., 2009). Aquí se observa que en el punto 1, aproximadamente 1160 °C, se tiene completamente líquido. La fracción mol del sólido se incrementa al disminuir la temperatura y la primera fase sólida que se forma durante la solidificación fuera del equilibrio es la bcc, BCC_B2#2, y se indica por la línea de color rojo. Al enfriarse por debajo de 900 °C, la presencia de esta fase alcanza aproximadamente un 70 % (0.7 en fracción). Al continuar enfriando y como lo indica la línea verde, se forma la fase fcc, FCC_L12#2. Es decir, las fases esperadas a coexistir en el estado de colada, de acuerdo con el diagrama de Scheil son dos, bcc y fcc. La fase bcc solidifica primero y se encuentra en mayor proporción (cerca del 70%).

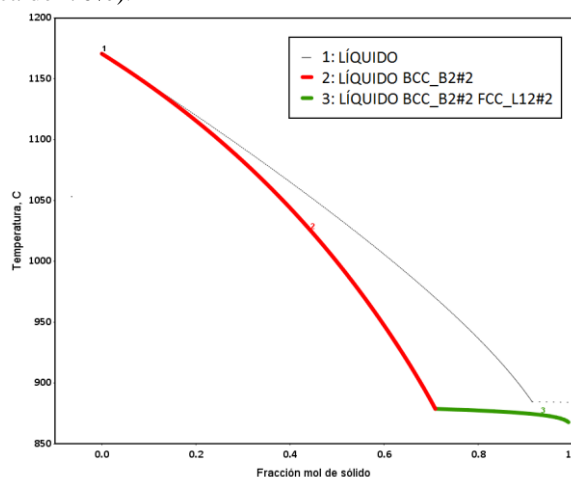


Figura 2: Diagrama de Scheil.

3.4. Caracterización estructural, microestructural y mecánica

En la figura 3 se muestra el difractograma de rayos X de la aleación AlCuMnNi en estado de colada, en el cual se indican los picos correspondientes a cada fase. Una fase cristalina dada siempre produce un patrón de difracción característico, bien esté en estado puro o como constituyente de una mezcla (Suryanayana y Grant, 1998), bajo esta afirmación se indexaron los patrones de difracción e identificaron las estructuras de red para el sistema cúbico.

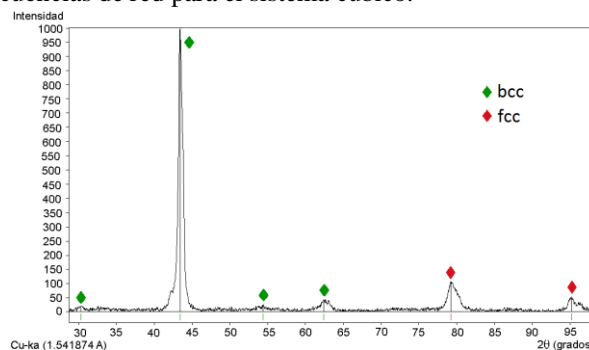


Figura 3: Difractograma de rayos X de la aleación MnNiCuAl.

En la figura 4 se muestra la microestructura de la aleación MnNiAlCu en estado de colada, obtenida por microscopía óptica (MO) a 50X. Esta micrografía muestra la presencia de dos microconstituyentes, uno interdendrítico, fase oscura; y otro dendrítico, fase clara.

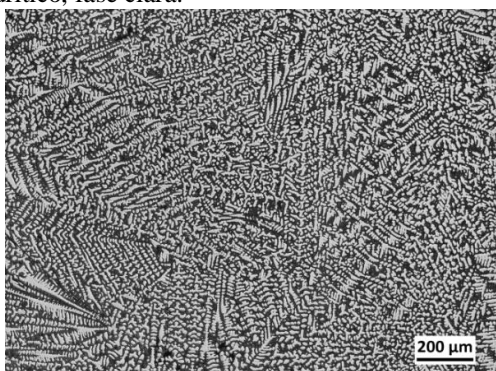


Figura 4: Micrografía del MO para la aleación MnNiCuAl.

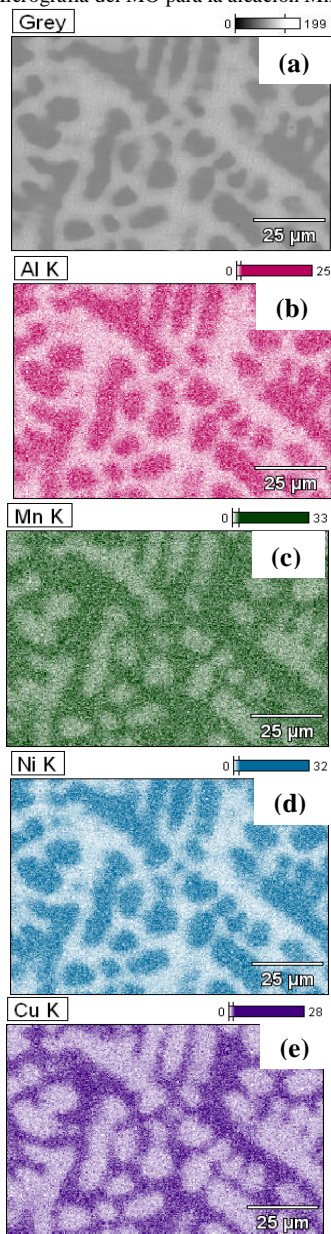


Figura 5: (a) Micrografía del MEB y mapeo elemental para (a) Al, (b) Mn, (c) Ni y (d) Cu).

En las figuras 5 (a-d) se muestra la micrografía del MEB y el mapeo elemental para Al, Cu, Mn y Ni, respectivamente, de la aleación MnNiCuAl en estado de colada. Esta figura muestra claramente la presencia de dos fases, clara y oscura. La fase clara está en mayor proporción y se detecta cualitativamente que está mayormente formada por Cu y Mn. Todo lo anterior indica que la fase dendrítica clara es la fase bcc que concuerda con la predicción del análisis por Scheil de Thermo-Calc. En contraste, el Al y Ni se distinguen más notablemente en la fase interdendrítica oscura, que no concuerda totalmente con los resultados de composición para esta fase del módulo Scheil de Thermo-Calc; sin embargo, esta fase corresponde a la fase fcc y la composición química concuerda con la de equilibrio calculada por Thermo-Calc.

La dureza de la aleación MnNiCuAl en estado de colada es de 358.8 HV. En la tabla 3 se muestra la dureza y fases de algunas aleaciones de alta entropía.

Tabla 3: Comparación de dureza de diferentes aleaciones de alta entropía y la obtenida para la aleación MnNiCuAl

Aleación	Fases	Dureza (HV)	Referencia
NiCoFeCrTi0.3	fcc	350	(Shun et al., 2012)
NiCoFeMnCr	fcc	290/300	(Cantor et al., 2004)
TaNbHfZrTi	bcc	382.6	(Senkov et al., 2011)
NbVZrTi	bcc	328.5	(Senkov et al., 2013)
AlCuMnNi	fcc +	359	Presente trabajo

Se observa que la dureza de la aleación MnNiCuAl en estado de colada, tiene una dureza comparable a otras aleaciones de alta entropía, aunque la aleación de este estudio presenta dos fases sería más ligera que las reportadas en la tabla 10, debido a su alto contenido de aluminio, además de estar constituida por elementos de menor masa molar. La dureza alcanzada de esta aleación, 358.8 HV se atribuye principalmente a la presencia de la fase intermetálica fcc, FCC_L12#2.

4. Conclusiones

En este trabajo se realizó el estudio termodinámico, la fabricación, caracterización microestructural y prueba de dureza para una aleación propuesta como aleación de alta entropía, MnNiAlCu, llegándose a las siguientes conclusiones:

1. La aleación MnNiCuAl es una aleación de alta entropía.
2. La aleación MnNiCuAl consta de 2 fases en su microestructura: Fase dendrítica, bcc, rica en cobre y manganeso presente en mayor cantidad; y Fase interdendrítica, fcc, rica en níquel y aluminio.
3. La dureza obtenida de la aleación en estado de colada es de 359 HV, comparable con otras aleaciones de alta entropía, tales como NiCoFeCrTi0.3 (350 HV), NbVZrTi (328.5 HV).
4. El cálculo de parámetros tales como diferencia de tamaño atómico, entropía, entalpía, VEC y Ω , pueden predecir si

una aleación puede considerarse de alta entropía antes de invertir recursos en su fabricación.

5. Thermo-Calc es capaz de predecir las fases presentes en las aleaciones de alta entropía.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo a través de Beifi, SIP-IPN y Conacyt.

Referencias

- Cantor, B., Hong-Chang, I., Knight, P., Vicent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 375-377, 213-218.
- Fuyang, T., Varga, L. K., Chen, N., Shen, J. (2015) Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness. *Intermetall.* 58, 1-6.
- Otto, F., Yang, Y. Bel, H. George, E.P. (2013) Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Mater.* 61, 2628-2638.
- Porter, D.A., Easterling, K.E., Mohamed, Y.S (2009). *Phase transformations in metals and alloys*. CRC press, Reino Unido.
- Shun, T., Chang, L., Shiu, M. (2012). Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTi_x alloys. *Mater. Sci. Eng. A*. 556, 170-174.
- Senkov, O., Scott, J. M., Senkova, S., Miracle, D. (2011). Microstructure and Room Temperature Properties of a High-Entropy TaNbHfZrTi Alloy. *J. Alloy. Comp.* 509, 6043-6048.
- Senkov, O., Senkova, S., Miracle, D., Woodward, D. (2013). Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. *Mater. Sci. Eng. A* 565, 51-62.
- Suryanarayana, C., Grant N.M. (1998). *X-ray diffraction, a practical approach*. Plenum press, EUA.
- Thermo-Calc (2022). *Thermo-Calc Software*.
- Wang, C. Heng, G., Liu, C.T. (2014). Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium. *J. Min. Met. Mater. Soc.* 66, 1966-1972.
- Yeh, J.H. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *European Journal of Control* 31, 633-648.
- Yeh, J.-W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *J. Min. Met. Mater. Soc.* 75, 1759-1771.