

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**“OBTENCIÓN Y FORTALECIMIENTO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA
ALEACIÓN (CuNiCoCrSi)Ti_xNb_y DE BAJA, MEDIA Y ALTA ENTROPÍA Y SU
APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE INYECCIÓN A ALTA PRESIÓN”**

Tesis en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:

DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Por:

M.Sc. DENIS ARIEL AVILA SALGADO

Supervisado por:

Asesor: Dr. Arturo Juárez Hernández

Co-Asesor: Dr. Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO, ENERO 2023

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**“OBTENCIÓN Y FORTALECIMIENTO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA
ALEACIÓN (CuNiCoCrSi)Ti_xNb_y DE BAJA, MEDIA Y ALTA ENTROPÍA Y SU
APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE INYECCIÓN A ALTA PRESIÓN”**

Tesis en cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:

DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES

Por:

M.Sc. DENIS ARIEL AVILA SALGADO

Supervisado por:

Asesor: Dr. Arturo Juárez Hernández

Co-Asesor: Dr. Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO, ENERO 2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "**OBTENCIÓN Y FORTALECIMIENTO DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA ALEACIÓN (CuNiCoCrSi)TixNby DE BAJA, MEDIA Y ALTA ENTROPÍA Y SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA DE INYECCIÓN A ALTA PRESIÓN**", realizada por el estudiante **Denis Ariel Avila Salgado**, con número de matrícula **1887244**, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Arturo Juárez Hernández
Director

Marco Antonio Loudovic Hernández Rodríguez
Co-director

Alberto Pérez Unzueta
Revisor

Patricia Zambrano Robledo
Revisor

Manuel de Jesús Castro Román
Revisor

Francisco Vapeani Guerra
Revisor

Martín Herrera Trejo
Revisor

Vo.B0.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución	190001
Programa	122608
Acta Núm.	315

Ciudad Universitaria, a 16 de enero del 2023

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, principalmente a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONCACyT), por concederme una beca doctoral, con la cual fue posible culminar este trabajo de tesis.

A la Dra. Maria Lara Banda, gracias por toda su ayuda y el tiempo dedicado y al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) por facilitar el uso de sus instalaciones tecnológicas.

Al Dr. Arnoldo Bedolla y Dr. Francisco V Guerra de la Universidad Michoacana de México por el apoyo complementario durante todo el proceso de investigación.

A mi asesor Dr. Arturo Juárez Hernández, mi mayor agradecimiento por todo su tiempo dedicado, por toda su ayuda y comprensión durante todos estos años de trabajo en mis estudios de posgrado.

A los demás profesores de Posgrado en Ingeniería de Materiales, por la transmisión de sus conocimientos en las diferentes áreas del conocimiento.

A todos mis amigos, compañeros y colegas en la universidad, principalmente, Eduardo Gómez, Joseph, Elvin, Franco, Fermín, Sebin y Lucio por su valiosa amistad y ayuda hacia mi persona.

Sobre todo, quiero agradecer enormemente a mi madre Gloria Elena por todo su apoyo y cariño en cada etapa de mi vida. A Dariela Sierra, gracias por brindarme todo su cariño incondicional y apoyo en cada momento. Al Lic. Darío Cruz y a su esposa Norma, gracias por todo su apoyo. También, a mi amigo/hermano Alex, a su esposa Yarima e hijos, gracias por todo el amor y apoyo obsequiado hacia mi persona.

Finalmente, gracias a todas las personas que siempre han creído en mí; especialmente mi querida Jenny Velásquez, Alejandro, Ferzen, Héctor Luis y mi gran amigo Milton Ponce.

¡Muchas Gracias!

DEDICATORIA

Dedicada especialmente a mis queridas abuelas:

*Juana María Ponce Ponce y Narcisca Eusebia Velásquez Peña
Q.E.P.D.*

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS.....	1
DEDICATORIA	2
TABLA DE CONTENIDO	1
RESUMEN.....	5
CAPÍTULO I.....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	8
1.1. HIPÓTESIS	16
1.2. OBJETIVO GENERAL.....	16
1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
CAPÍTULO II.....	17
2. ANTECEDENTES.....	17
2.1. DINÁMICA DE LOS MATERIALES Y MANUFACTURA DE ALEACIONES DE COBRE.....	17
2.2. GENERALIDADES DEL COBRE Y ELEMENTOS ALEANTES	19
2.3. EL COBRE: ALEACIONES TRADICIONALES Y DIAGRAMAS DE FASE BINARIOS	24
2.3.1. Aleaciones tradicionales de cobre, su designación y composición..	28
2.3.2. Aleación Cobre-Berilio (Cu-Be) y su diagrama de fase binario	30
2.3.3. Aleación Cobre-Silicio (Cu-Si) y su diagrama de fase binario.....	33
2.3.4. Aleación Cobre-Cobalto (Cu-Co) y su diagrama de fase binario	34
2.3.5. Aleación Cobre-Cromo (Cu-Cr) y su diagrama de fase binario.....	35
2.3.6. Aleación Cobre-Níquel (Cu-Ni) y su diagrama de fase binario	36
2.3.7. Aleación Cobre-Hierro (Cu-Fe) y su diagrama de fase binario	37
2.3.8. Aleación Cobre-Titanio (Cu-Ti) y su diagrama de fase binario	38
2.3.9. Aleación Cobre-Niobio (Cu-Nb) y su diagrama de fase binario	39
2.4. CONCEPTOS BÁSICOS: ALEACIONES ENTRÓPICAS DE BAJA (LEAs), MEDIA (MEAs) Y ALTA ENTROPÍA (HEAs)	40
2.4.1. Aspectos termodinámicos y definiciones que permiten la formación de LEAs, MEAs y HEAs.....	41
2.4.2. Definición basada en composición.....	43
2.4.3. Definición basada en la entropía configuracional	44

2.4.4. Clasificación de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs)	45
2.5. CRITERIOS TERMOQUÍMICOS PARA LA FORMACIÓN DE SOLUCIÓN SÓLIDA EN LEAs, MEAs y HEAs	48
2.5.1. Percepciones generales para la formación de HEAs.....	48
2.5.2. Diferencia de tamaño atómico (δ).....	50
2.5.3. Diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$)	50
2.5.4. Concentración de electrones de valencia (VEC)	52
2.5.5. Entalpía de formación de mezcla (ΔH_{mix}).....	52
2.5.6. Entropía de formación de mezcla (ΔS_{mix}).....	52
2.5.7. Temperatura de fusión teórica (T_m) para una aleación de n elementos	53
2.5.8. Difusión lenta	54
2.5.9. Distorsión de la red	54
2.5.10. Efecto coctel	54
2.6. PROCEDIMIENTOS GENERALES DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN SISTEMAS DE ALEACIONES LEAs, MEAs y HEAs.....	55
2.6.1. Tratamiento térmico de solubilizado/temple.....	55
2.6.2. Tratamiento térmico de envejecido	56
2.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	58
2.7.1. Difracción de Rayos X (DRX)	59
2.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	60
2.7.3. Generalidades en medición de dureza para aleaciones de cobre ...	61
2.7.4. Dureza Rockwell.....	61
2.7.5. Desgaste mediante Ball-On-Disc.....	63
2.8. INYECCIÓN A ALTA PRESIÓN (HPDC).....	70
2.8.1. Parámetros importantes para el proceso de inyección	72
2.8.2. Émbolos utilizados en el proceso de inyección a alta presión (HPDC)	73
CAPÍTULO III.....	74
3. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	74
3.1. INTRODUCCIÓN.....	74
3.2. MATERIALES	74
3.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL	75
3.4. DISEÑO DEL EXPERIMENTO.....	76

3.5. FUNDICIÓN Y OBTENCIÓN DE LINGOTES	81
3.6. SECCIONADO DE MUESTRAS.....	83
3.7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	83
3.7.1. Tratamiento térmico de solubilizado (TTS)	85
3.7.2. Tratamiento térmico de envejecido (TTE).....	85
3.8. MONTAJE DE MUESTRAS EN BAQUELITA.....	85
3.9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL	86
3.9.1. Preparación metalúrgica superficial	86
3.9.2. Ataque químico	87
3.9.3. Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)	88
3.9.4. Análisis con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	89
3.10. CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS	90
3.10.1. Ensayo de dureza Rockwell B (HRB)	90
3.10.2. Ensayo de dureza Vickers (HV).....	90
3.10.3. Ensayo de desgaste Ball-On-Disc	91
CAPÍTULO IV.....	94
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	94
4.1. INTRODUCCIÓN.....	94
4.2. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LA FORMACIÓN DE FASES EN LEAs, MEAs Y HEAs.....	95
4.2.1. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en LEAs	96
4.2.2. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en MEAs	97
4.2.3. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en HEAs	98
4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE BAJA ENTROPÍA (LEAs)	101
4.3.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX).....	101
4.3.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)	102
4.3.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	105
4.3.4. Resultados de dureza Rockwell B (HRB)	110
4.3.5. Resultados de dureza Vickers (HV).....	112

4.3.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc	112
4.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE MEDIA ENTROPÍA (MEAs)	123
4.4.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX).....	123
4.4.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)	124
4.4.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	126
4.4.4. Resultados de dureza Rockwell B (HRB)	132
4.4.5. Resultados de dureza Vickers (HV)	134
4.4.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc	134
4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (HEAs).....	144
4.5.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX).....	144
4.5.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)	145
4.5.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)	148
4.5.4. Macro dureza Rockwell B (HRB)	154
4.5.5. Microdureza Vickers (HV)	155
4.5.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc	156
CAPÍTULO V.....	165
5. CONCLUSIONES	165
6. RECOMENDACIONES.....	170
BIBLIOGRAFÍA.....	171
ÍNDICE DE TABLAS	179
ÍNDICE DE FIGURAS.....	180
CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS.....	187

RESUMEN

Durante los últimos años, se han documentado grandes avances en el desarrollo de métodos para la fabricación y reforzamiento de aleaciones no ferrosas base cobre, lo que permite que estas aleaciones sobresalgan no solo por tener alta conductividad eléctrica y térmica, sino también, alta resistencia mecánica y buena maquinabilidad. En ese sentido, debido a que las aleaciones de cobre reforzadas química y térmicamente presentan un gran auge por sus posibles usos en diferentes aplicaciones, en el presente trabajo se expone el diseño y obtención de nuevas aleaciones entrópicas base cobre libres de berilio de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés), con el objetivo de obtener aleaciones de alto rendimiento con propiedades de dureza y resistencia al desgaste similares o mejores que las de la aleación comercial cobre-berilio C17510, que principalmente es usada para la manufactura de émbolos o pistones utilizados en la industria de fundición a alta presión (HPDC, por sus siglas en inglés). Estas aleaciones son usadas para la fabricación de émbolos desde los años 1960 hasta la actualidad, tal y como se ilustra en la **Figura 1**.

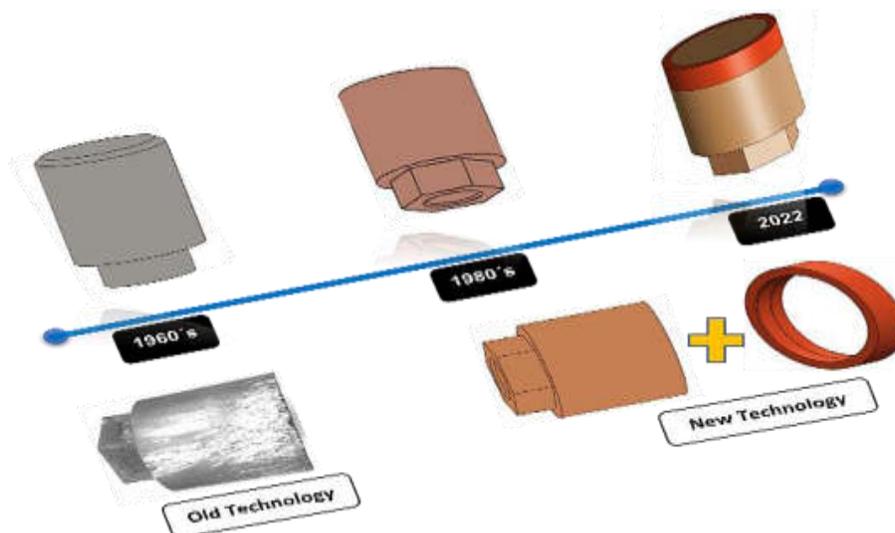


Figura 1. Evolución del diseño de los émbolos utilizados en fundición a alta presión (HPDC).

Entonces, debido al continuo desarrollo en la fabricación de nuevas aleaciones reforzadas química y térmicamente, es necesario que hoy en día se realicen nuevos estudios y diseños de aleaciones entrópicas base cobre libres de berilio, con el propósito de obtener materiales con alto rendimiento para posibles aplicaciones en donde se esperan condiciones extremas, fundamentalmente a altas temperaturas, para lo cual se requiere una relación óptima entre dureza y resistencia al desgaste. En contexto a lo antes mencionado, es bien sabido que las aleaciones Cu-Be exhiben una excelente combinación de dureza (80-90 HRB), resistencia a la tensión (140 Ksi), resistencia al desgaste y conductividad térmica (100-120 W/mK a 20 °C); pero presentan el inconveniente de que el berilio, que es un elemento indispensable en su composición química, es un elemento nocivo para la salud humana. Por esa razón, el presente estudio se enfocó especialmente en el diseño y obtención de aleaciones entrópicas base cobre libres de berilio reforzadas química (Nb y Ti) y térmicamente (solubilizado y envejecido) para su aplicación en la industria de HPDC.

Con respecto a lo antes mencionado, en el presente escrito se exponen los antecedentes más relevantes sobre el diseño, fabricación y reforzamiento de propiedades de aleaciones base cobre; para, en consecuencia, abordar la hipótesis y objetivos de este trabajo de investigación.

En relación con el diseño experimental para el estudio de las aleaciones, se obtuvo una serie de muestras con diferentes condiciones de composición química y tratamiento térmico. A modo de comparación, los resultados obtenidos del presente estudio son comparados con la aleación comercial Cu-Be C17510, la cual es utilizada para la fabricación de émbolos utilizados en la industria de HPDC.

De forma que, en la presente investigación se estudiaron un total de nueve aleaciones entrópicas base cobre; de las cuales, tres son aleaciones de baja entropía (LEAs), tres de media entropía (MEAs) y tres de alta entropía (HEAs). Todas las aleaciones antes mencionadas, están constituidas por cinco elementos principales (CuNiCoCrSi) y además la adición controlada de Ti y Nb en diferentes porcentajes en peso, adicionados como ferro-aleaciones. La elección de los

elementos constituyentes de las aleaciones, así como de sus respectivas concentraciones atendió, principalmente, a una serie de criterios termodinámicos teóricos que permiten evaluar de una forma aproximada la posibilidad de formar y estabilizar una mezcla con todos los elementos en solución sólida, lo que es favorable para la obtención de aleaciones con óptimas propiedades.

Las aleaciones fueron fabricadas mediante el proceso de fusión en un horno de inducción al alto vacío a una temperatura de 1350 °C, bajo una atmósfera protectora de argón. La caracterización de las muestras antes y después de los tratamientos térmicos se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (M.O), microscopía electrónica de barrido (SEM), ensayo de macrodureza Rockwell B (HRB), microdureza Vickers (HV) y pruebas de desgaste Ball-On-Disc.

Los resultados mostraron que, las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos si ocasionaron el origen de nuevas fases y el refinamiento de la microestructura lo que fue benéfico para el incremento gradual de la dureza en todas las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs). Los valores máximos de macrodureza son para la aleación de alta entropía H3 (con 1Nb) con un cambio de 107.53 ± 0.11 HRB en condición de vaciado (AC) a 112.98 ± 0.08 HRB en estado envejecido a 60 minutos (TTE-60). Sin embargo, el aumento de la dureza en las aleaciones HEAs causado por las adiciones de Nb no contribuyó a la respuesta de resistencia al desgaste. Esto se puede atribuir a una alta distribución de las fases precipitadas ricas en NiSiTi y CrSi de alta dureza. Finalmente, la aleación H1 (con 0Nb) fue la que manifestó el mejor comportamiento de resistencia al desgaste en estado envejecido a 30 minutos (TTE-30), con una pérdida de material de 0.92 mm^3 . A modo de comparación, la aleación CuBe C17510 presentó un valor de macrodureza de 83.47 ± 2 HRB y una pérdida de material por desgaste de 3.34 mm^3 .

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad se requiere la capacidad de diseñar y fabricar nuevos materiales con óptimas propiedades que favorezcan a la solución de problemas; asimismo, brindar nuevas soluciones innovadoras, eficientes y económicas. Los metales y las aleaciones tienen una larga historia y han desempeñado un papel ineludible en el progreso de la civilización de la humanidad. Dentro de los metales, se destaca el cobre, ya que es un elemento versátil que se puede fusionar con una variedad de elementos que refuerzan sus propiedades, como lo son el zirconio Zr [1], niobio (Nb) [2], cobalto (Co) [3], vanadio (V) [4] y el berilio (Be) [5]. Además del reforzamiento químico, existen métodos para fortalecer las aleaciones no ferrosas, como lo es el tratamiento térmico de solución, precipitación por envejecimiento y dispersión de partículas finas [6] [7][8]. En relación al desarrollo de aleaciones, el bronce fue un pionero en las aleaciones no ferrosas, desde 3,000 AC, esto se presentó desde la dinastía comercial, que duró más de 1,000 años; posteriormente se originó la edad del hierro, que duró unos 3,000 años [9]. También, la aplicación de aleaciones de aluminio se ha desarrollado por un siglo, teniendo mayor apogeo desde el año 1,900 hasta la actualidad [10]; incluso aleaciones de titanio (Ti) durante más de 60 años [11].

Hoy en día, se considera esencial el concepto de diseño de aleaciones, tanto ferrosas como no ferrosas, como son las aleaciones de hierro (Fe) [12], aleaciones de cobre (Cu) [13], aleaciones de aluminio (Al) [14], aleaciones de magnesio (Mg) [15], aleaciones de titanio (Ti) [16] y aleaciones de níquel (Ni) [17]. Sin embargo, se ha progresado considerablemente en la composición química de las aleaciones modernas, por ejemplo, la superaleación Inconel 718, que es un representante de las aleaciones de níquel, principalmente endurecida

por precipitación, y que contiene una variedad de otros elementos [18]. En ese sentido, uno de los tres principios básicos de la formación de masa amorfa de una aleación metálica, es que debe de contener al menos tres elementos involucrados entre sí [19].

Adicionalmente, en el caso de la fabricación de aleaciones de cobre, la optimización de propiedades se puede lograr mediante el bloqueo del movimiento de las dislocaciones; esto es el resultado de una deformación de la red cristalina que es causada por la adición y difusión de algunos elementos aleantes durante el proceso de solución; y subsecuente la formación y distribución de precipitados durante el tratamiento térmico de envejecido [20].

La adición controlada y adecuada de elementos aleantes permite originar el fortalecimiento por solución sólida saturada; en consecuencia, algunos elementos de aleación se disuelven en la matriz base, lo que da como resultado una distorsión y alto empaquetamiento de la red cristalina en la fase α -Cu. Al respecto, Wang y colaboradores [8], reportaron que las aleaciones de cobre obtienen excelentes propiedades mecánicas a través de la relación y variación entre los elementos Ni/Si.

Así, los sistemas de aleaciones Cu-Ni-Si pueden mejorar las propiedades mecánicas, principalmente la dureza y resistencia al desgaste, eso es posible mediante la adición apropiada de elementos solutos como es el Nb [2]; cada elemento posee un intervalo de solubilidad que fluctúa considerablemente de temperatura ambiente a temperatura de fusión. Por tanto, una vez adicionados los elementos solutos se procede a aplicar el tratamiento térmico de solución y posteriormente de envejecimiento, respectivamente. Lo anterior, con el fin de obtener la evolución de fases secundarias mediante el proceso de precipitación, lo cual está directamente asociado al fenómeno de difusión atómica.

En particular algunos elementos favorecen a la formación de nuevas fases, las cuales propician mejoras significativas en las propiedades mecánicas. Esto se atribuye al bloqueo del movimiento de dislocaciones y al fortalecimiento de los

límites de granos. Por ejemplo, el Co proporciona las condiciones idóneas para acelerar el proceso de recristalización y precipitación durante el proceso de envejecimiento, modificando la microestructura e incrementando la dureza ocasionada por una solución sólida saturada [21]. Esta solución es propicia para generar los precipitados CoNi y δ -(Ni, Co)₂Si. Asimismo, el Cr favorece al refinamiento y reforzamiento de la microestructura mediante el crecimiento y dispersión de partículas finas, compuestas por la fase CrSi₂, Cr₂Si y Cr₃Si [22]. Finalmente, el Nb [23] y Ti [24] contribuyen al refinamiento de granos y al origen de nuevas fases, las cuales experimentan una excelente combinación con el Ni/Si en la matriz de cobre.

La mejora de propiedades se obtiene por los diferentes métodos antes mencionados, los cuales favorecen a la cinética de precipitación de partículas finas, como se observa en algunos trabajos reportados para sistemas Cu-Ni-Si, Cu-Cr-Si, Cu-Ni-Si-Cr y Cu-Ni-Si-Cr-Co [25] [26]. Colectivamente, por el proceso de envejecimiento los elementos Ni, Si, Co y Cr, pueden precipitar y formar fases de fortalecimiento microestructural.

En este sentido, Wang y colaboradores, documentaron el efecto de la adición de Cr y Zr y la mejora de propiedades con la formación de los compuestos Cr₃Si y Ni₂SiZr, y algunos compuestos intermetálicos intermedios que se formaron después del envejecimiento en el sistema Cu-Ni-Si-Cr-Zr [27]. Asimismo, corroboraron que la fase δ -Ni₂Si desempeña un papel importante para el fortalecimiento de la matriz α -Cu. Además, el comportamiento del Co sobre la microestructura y las propiedades de la aleación Cu-Ni-Si durante el envejecimiento fue estudiado por Zhao [28]. Li y colaboradores, realizaron estudios para indagar sobre las propiedades y microestructuras de las aleaciones cuaternarias Cu-Ni-Co-Si con diferentes relaciones masa entre Ni/Co [29]; y también el estudio sobre el efecto del tratamiento termomecánico de diferentes relaciones en masa entre Ni/Si en aleaciones ternarias del sistema Cu-Ni-Si [30]. Finalmente, otra investigación reportó las fases β -(Ni₃Si) y δ -(Ni₂Si) en aleaciones

Cu-Ni-Si después de haber aplicado un segundo tratamiento térmico de envejecimiento [31] [32].

Entonces, para obtener mejoras relevantes de dureza y propiedades tribológicas deseadas, en las aleaciones de cobre, Cu-Ni-Si, Cu-Cr-Si, Cu-Ni-Si-Cr y Cu-Ni-Si-Cr-Co, es necesario que éstas sean adaptadas y modificadas mediante una variación apropiada de composición química y diferentes tratamientos térmicos a temperatura y tiempo favorable.

Para los tratamientos térmicos, la temperatura adecuada varía en función de la temperatura de fusión de la mezcla de los aleantes, T_f , por lo que se utilizan valores entre 0.5 o 0.75 T_f , respectivamente. Inicialmente se realiza un tratamiento térmico de solubilizado para lograr la homogenización y distribución de elementos en la matriz, esto después de fundir la aleación, consecutivamente el tratamiento de envejecido artificial; en consecuencia, se espera que la dureza y la resistencia mecánica incrementan a medida que se originan nuevas fases por el aumento de elementos en solución sólida y crecimiento de precipitados en la matriz α -Cu.

Con base a lo anterior, a través de un análisis minucioso, se encuentra que las aleaciones actuales están fuertemente influenciadas por el concepto tradicional de diseño de aleaciones. Una nueva tendencia en aleaciones metálicas, son las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés), estas han evolucionado considerablemente, dando así nuevas alternativas en cuanto a métodos de obtención y reforzamiento mediante variación de composición química entre diferentes aleaciones equiatómicas (con equilibrio en el número de átomos), proporcionando nuevas aleaciones multicomponentes con propiedades potencialmente interesantes. Afortunadamente, la versatilidad de composición química elemental de las aleaciones ha aumentado de forma constante con el pasar del tiempo, como se puede apreciar en la **Figura 1.1**.

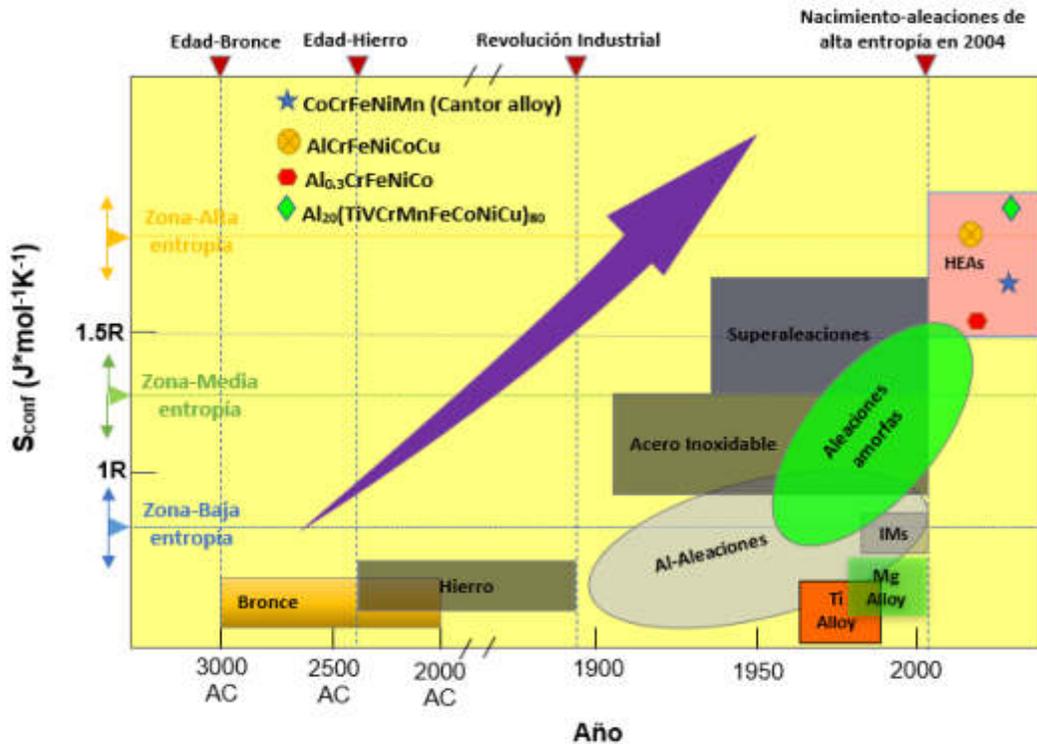


Figura 1.1. Evolución de las aleaciones en función de la composición química versus tiempo (IMs: Compuestos Intermetálicos o Metálicos; HEA: aleaciones de alta entropía). Reproducido de ref. [9] con permiso de Copyright 2017, Springer.

Las HEAs fueron reportadas por primera vez de forma independiente en 2004 por Cantor [33] y Yeh [34], que se refieren a la misma percepción. A diferencia del concepto tradicional de diseño de aleaciones, las HEAs no se basan solo en dos o tres elementos, estas contienen al menos cinco elementos principales en un porcentaje atómico igual o casi igual (at.%), sin diferencias bruscas entre el elemento solvente y soluto. De acuerdo con los diagramas físico-metalúrgicos y de fases existentes, estas aleaciones de múltiples elementos pueden originar diferentes fases y compuestos intermetálicos (IMs) [35].

También, más allá de las expectativas, los resultados experimentales indican que la alta entropía de mezcla en estas aleaciones de HEAs mejora la formación de fases aleatorias de solución sólida con estructuras simples, como ser la cúbica centrada en la cara (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o hexagonal compacta (HCP) y, por lo tanto, se reduce el número de fases,

teniendo como resultado fases únicas del sistema cúbico FCC, BCC y HCP [36][37][38][39]. Desde entonces, la nueva táctica de diseño de aleaciones abre un campo formidable e inexplorado de aleaciones de múltiples componentes que confieren propiedades genuinas.

En ese sentido, la estrategia de diseño de aleaciones ha obtenido éxitos inimaginables y se ha dedicado grandes esfuerzos al desarrollo y aplicación de muchas HEAs en varios campos, lo cual es posible debido a su excelente rendimiento de propiedades [40][41], como ser la resistencia al desgaste [42], excelente resistencia y estabilidad térmica a temperaturas elevadas [43], alta ductilidad [44], óptima resistencia a la fatiga y a la fractura [45], etc.; por lo cual, las HEAs superan considerablemente a las aleaciones tradicionales. Hasta ahora, miles de informes sobre HEAs se han divulgado, incluido el excelente libro "High-entropy Alloys: fundamentos y aplicaciones" [46], y varios artículos de revisión que cubren casi todos los aspectos de la investigación actual sobre HEAs [47] [48].

Con base a lo anterior, el presente trabajo se focalizó principalmente en el diseño y obtención de aleaciones base cobre libres de berilio de baja (LEAs), media (MEAs) y alta (HEAs) entropía. Para lo cual, se llevó a cabo un minucioso análisis de composición química y de los parámetros termodinámicos que intervienen directamente en el diseño de aleaciones de LEAs, MEAs y HEAs. Además, es importante mencionar que las aleaciones del presente estudio contienen una composición mayoritaria de Cu, y en menor cantidad la adición controlada de otros elementos estratégicos, como o son el Ni, Co, Cr, Si, Ti y Nb; los cuales presentan cierta similitud en sus propiedades físicas, lo cual favorece a maximizar la solubilidad sólida antes y después de los tratamientos térmicos. Como resultado, se obtuvo la composición química de las aleaciones, parámetros termodinámicos, método de obtención de aleaciones, tiempo y temperatura de los tratamientos térmicos, microestructuras, fases presentes, y las principales propiedades de interés, especialmente la dureza (HRB y HV) y resistencia al desgaste.

Como parte del proyecto se efectuó una revisión bibliográfica sobre temas y trabajos afines que contribuyen al enriquecimiento del conocimiento sobre las nuevas tendencias en aleaciones de alta entropía; también, en paralelo el análisis y cálculos matemáticos de los parámetros termodinámicos que influyen en la obtención de las aleaciones entrópicas LEAs, MEAs y HEAs; de igual manera, la interpretación de diagramas de fases y un estudio general de las aleaciones con las que actualmente se fabrican los émbolos utilizados en la industria de inyección de aluminio mediante el sistema de inyección a alta presión en cámara fría (HPDC).

El estudio fue realizado especialmente con el objetivo de obtener una o varias aleaciones que cumplan con los requerimientos metalúrgicos y técnicos para la fabricación de un émbolo utilizado en la inyección de metal líquido (aluminio) mediante el proceso de inyección HPDC; un émbolo como el que se ilustra en la **Figura 1.1**.



Figura 1.2. Émbolo de $\varnothing 70\text{mm}$ utilizado en HPDC fabricado en la UANL.

Posteriormente, el capítulo II aborda los antecedentes del proyecto; enfatizando en los estudios realizados por diferentes investigadores, constituidos principalmente por artículos, libros y tesis que son una recopilación de información que es de mucha ayuda para comprender y abordar la temática de diseño aleaciones convencionales y aleaciones entrópicas de baja (LEAs), media

(MEAs) y alta entropía (HEAs). Adicionalmente, se define y puntualiza cada una de las pruebas utilizadas en el procedimiento experimental.

El capítulo III describe el procedimiento experimental, composición química, tratamientos térmicos y nomenclatura de las aleaciones. El procedimiento experimental fue llevado a cabo mediante diferentes pruebas y métodos de caracterización, tales como: difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM), ensayo de macrodureza Rockwell B (HRB), microdureza Vickers (HV) y ensayos de desgaste Ball-On-Disc.

El capítulo IV exhibe la sección de análisis de resultados y discusión. Iniciando el apartado con una breve introducción de cómo se han recolectado los datos durante las diferentes etapas experimentales de la investigación. Esta unidad incorpora cada uno de los pilares que dan forma al escrito de este estudio. Los resultados están organizados con el fin de proseguir la metodología experimental expuesta en el capítulo III, las preguntas de investigación, hipótesis y discusión.

En el capítulo V se discuten las conclusiones del presente estudio, con la finalidad de ofrecer al lector respuestas concisas de lo que se está estudiando y, así tener un mejor panorama y una percepción más clara acerca de la investigación. También, dar respuesta a la hipótesis de la investigación y a cada uno de los objetivos propuestos y validar la metodología experimental utilizada para la obtención de resultados.

Finalmente, el capítulo VI está orientado en compactar las bases y plasmar sugerencias para nuevas investigaciones futuras, respecto a la optimización de propiedades mediante el desarrollo de nuevas aleaciones entrópicas de baja, media y alta entropía; teniendo como cimiento la aleación convencional CuNiCoCrSi y otros elementos aleantes que actúan como agentes estabilizadores, modificadores y fortalecedores de la microestructura.

1.1. HIPÓTESIS

Es posible diseñar y obtener aleaciones entrópicas base cobre $(\text{CuNiCoCrSi})\text{Ti}_x\text{Nb}_y$ (libres de berilio) con óptimas propiedades mecánicas y tribológicas mediante el mecanismo de reforzamiento químico (Ti y Nb) y térmico (envejecido) para aplicaciones en la industria de fundición a alta presión.

1.2. OBJETIVO GENERAL

- Diseñar y sintetizar aleaciones entrópicas base cobre (libres de berilio) de baja, media y alta entropía con óptima dureza y resistencia al desgaste mediante el proceso de fusión para aplicaciones en la industria de fundición a alta presión.

1.3. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar el equilibrio químico apropiado para el diseño de aleaciones de baja, media y alta entropía, variando la composición química de la aleación base CuNiCoCrSi más la incorporación de Ti y Nb.
- Obtener cada una de las aleaciones propuestas de baja, media y alta entropía mediante el proceso de fusión.
- Analizar composición química mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X.
- Modificar la microestructura mediante tratamientos térmicos para el fortalecimiento y optimización de propiedades.
- Identificar fases y composición química elemental mediante DRX, microscopía óptica y SEM-EDS en cada condición de estudio.
- Caracterizar la microestructura, dureza y resistencia al desgaste de las aleaciones en cada condición de estudio.
- Evaluar la dureza y el comportamiento al desgaste de las aleaciones de baja, media y alta entropía.

CAPÍTULO 2

2. ANTECEDENTES

2.1. DINÁMICA DE LOS MATERIALES Y MANUFACTURA DE ALEACIONES DE COBRE

Es de suma importancia el diseño y manufactura de nuevas aleaciones para la incubación de nueva tecnología de punta, la fabricación de herramientas y una variedad de objetos que son esenciales para la mejora del entorno social e industrial. Con el pasar de los años, el hombre se ha ido adaptando a las exigencias del mercado, de igual manera demostrando su capacidad para organizarse a sí mismo y en equipo, con el fin de alcanzar un mejor nivel de vida para todos. La dinámica de estos aspectos contribuye en su conjunto para fortalecer un campo de actividades que llamamos “manufactura”. La mayor parte de la manufactura moderna se lleva a cabo por medio de sistemas y procesos automatizados, los cuales son controlados o semicontrolados por computadoras y programación inteligente.

La manufactura se puede definir desde dos perspectivas: desde el punto tecnológico y económico. El primer punto se destaca por la aplicación de procesos físicos y químicos para modificar la geometría, propiedades o apariencia de un material de inicio dado para fabricar piezas o productos a fin; la manufactura también incluye el ensamble de piezas múltiples para fabricar productos o servicios. Los procesos para llevar a cabo la manufactura involucran una combinación de máquinas, herramientas, energía y trabajo manual. Desde el punto económico, destaca la transformación de los materiales en artículos de mayor valor y componentes útiles, por medio de una o más operaciones de procesamiento o ensamblado, teniendo en cuenta las cualidades, eficiencia y

costo final del producto. La clave es que la manufactura agrega valor al material, cambiando su forma y propiedades, o mediante la combinación de diferentes materiales; en el área de fundición esto puede lograrse mediante la fusión y evolución de aleaciones, o también materiales compuestos.

Los métodos fundamentales de manufactura para la obtención de un producto pueden considerarse como la transformación de la materia prima básica en una forma apropiada y óptima para su uso final. Para la obtención de un producto final es necesario seguir un proceso de evolución del material de su estado básico, lo que sobrelleva una transformación elemental a transformarse en un lingote, barra, lámina, alambre o cualquier forma adecuada para la tarea por realizar.

La mayor parte de los materiales para ingeniería pueden ser clasificados en cuatro categorías básicas: metales, cerámicos, polímeros y compuestos. Sus características químicas son diferentes, las propiedades mecánicas y físicas no son iguales, lo que sobrelleva a afectar directamente los procesos de fabricación con la producción de componentes. Asimismo, esas variables deben de ser tomadas en cuenta en la mejora del control de diseño, que está fuertemente ligado la relación entre procesamiento, microestructura, propiedades y desempeño del producto final [49], como se ilustra en la **Figura 2.1**.

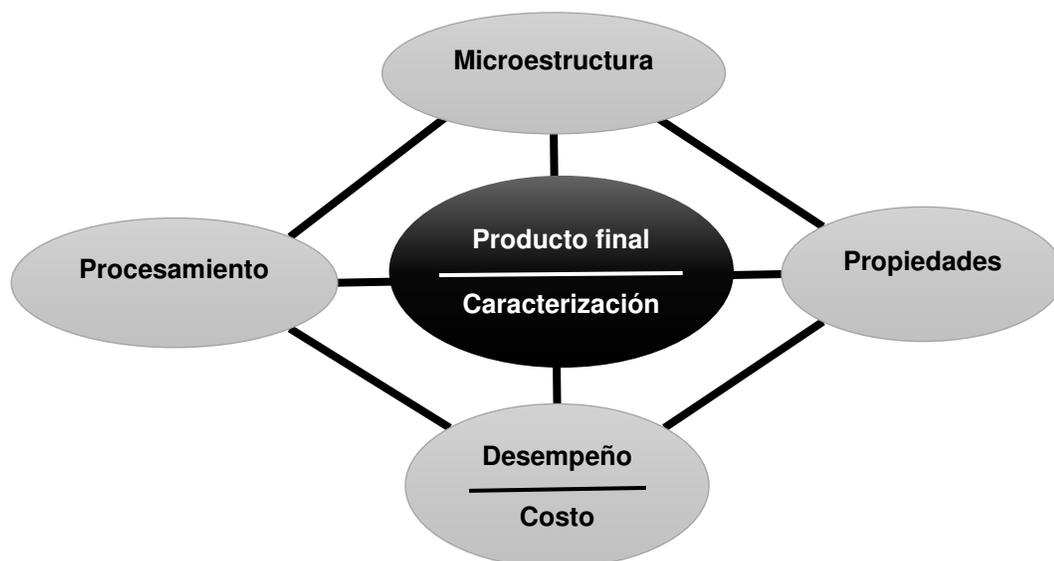


Figura 2.1. Relación entre procesamiento, estructura, propiedades y rendimiento de los materiales.

2.2. GENERALIDADES DEL COBRE Y ELEMENTOS ALEANTES

El cobre primario se produce a partir de sulfuro de hierro/cobre (CuFeS_2), sulfuro de cobre (Cu_2S) y minerales de cobre oxidados (hidroxi-silicatos y sulfatos), ejemplos, calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S); la concentración de estos elementos es baja. Los minerales típicos de cobre contienen una concentración de 0.5% de cobre en minas a cielo abierto y hasta 1 o 2% de cobre en minas subterráneas; el cobre puro se produce a partir de la concentración de estos minerales, mediante un proceso de fundición y refinamiento. Estos materiales se procesan metalúrgicamente para producir un cobre electro refinado de alta pureza que contiene menos de 40 partes por millón (ppm) de impurezas, que es adecuado para todos los usos electrónicos y mecánicos. El cobre secundario se produce a partir de chatarra reciclada, como se ilustra en la **Figura 2.2**.



Figura 2.2. Proceso de reciclaje del cobre, incluye el material procedente de la recuperación de productos al final de su vida útil, como ser cables, tubería, así mismo, desechos de fundición.

El cobre ofrece al diseñador niveles moderados de densidad 8.94 g/cm^3 , una temperatura de fusión de $1,084 \text{ }^\circ\text{C}$, conductividad térmica de $386 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y módulo de elasticidad de 115 GPa o $17 \times 10^6 \text{ psi}$ [50] [51]. El cobre aleado en su conjunto tiene la peculiaridad de formar una diversidad de aleaciones multifuncionales, con el fin de proporcionar una amplia variedad de combinaciones de propiedades, que son obtenidas mediante la variación de composición y diferentes tratamientos térmicos; destacando que dentro de su proceso de transformación está disponible en la metalurgia forjada, fundida y la

manufactura aditiva en polvo, comúnmente conocida como metalurgia de polvos o pulvimetalurgia (P/M), para la fabricación de nuevos productos con diferentes cualidades y formas geométricas.

Las piezas de fundición se pueden producir mediante una variedad de métodos de fundición, incluyendo la fundición por gravedad que normalmente se realiza mediante el moldeo de arena en verde (la pieza de fundición más común). Colada continua, centrífugo, troquelado, revestimiento y fundición en molde permanente, ya sea por gravedad o sistemas de fundición a alta presión (HPDC). Los componentes especiales, como ser los cojinetes y filtros auto lubricantes, se fabrican mediante métodos P/M. La industria P/M también produce piezas estructurales, incluyendo las aleaciones de cobre reforzadas por dispersión de óxido (ODS) de alta resistencia [22].

Es importante detallar que el Cobre (Cu), es un elemento metálico con mayor demanda y aplicación en la industria metalúrgica. Este preciado elemento al ser aleado con otros elementos vecinos de la tabla periódica experimenta características que lo destacan extraordinariamente, por ejemplo, su color, maquinabilidad, resistencia, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión .

El cobre, con número atómico 29, se encuentra en el grupo XI y en el periodo 4, está clasificado como metal en la tabla periódica de elementos y se considera que es un metal semiprecioso. Algunas de las propiedades del cobre incluyen [52]:

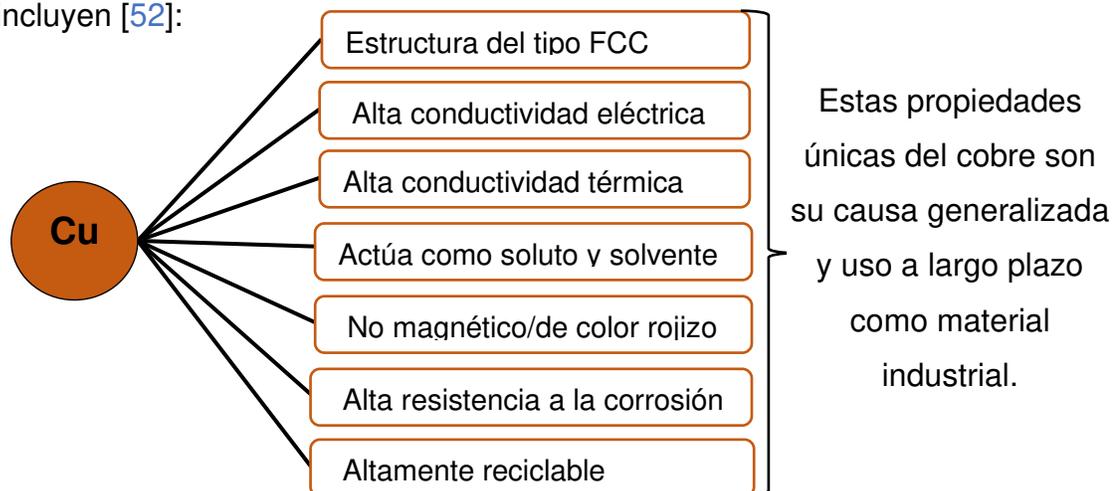


Figura 2.3. Principales propiedades del cobre (Cu).

Características de los elementos aleantes en las aleaciones de Cobre (Cu)

Los siguientes elementos son importantes para las aleaciones de cobre y afectan directamente sus propiedades físicas y mecánicas, las cuales son de suma importancia en todo el proceso de manufactura, como para la funcionalidad final de la pieza. Las propiedades de estos elementos en la aleación brindan características especiales durante el proceso, y son las siguientes:

Características del elemento:

Berilio (Be)

- Mejora la resistencia a la oxidación de la aleación, especialmente con altos contenidos de magnesio.
- Modificador de grano, favorece al refinamiento durante la solidificación.
- Aumenta la dureza y la resistencia al desgaste.
- Incrementa la dilatación térmica.
- Es un elemento tóxico y no conviene utilizarlo (máximo 50 ppm).

Níquel (Ni)

- Mejora considerablemente la tenacidad.
- Incrementa la dureza y resistencia al desgaste.
- Favorece la resistencia a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas.
- Aumento de la capacidad calorífica de la aleación.
- Resistencia al impacto en aplicaciones a bajas temperaturas.
- Junto con Cobre (Cu) mejora la resistencia térmica, disminuye la viscosidad y aumenta la formación de rechupes durante la solidificación.

Cobalto (Co)

- Es un metal alotrópico, con una transformación de α .HCP a β .FCC, a 467 °C.
- Mejora la resistencia a la oxidación y corrosión.
- Incrementa la dureza y resistencia al desgaste.

Cromo (Cr)

- Es un metal alotrópico, con una transformación de α .CS \leftrightarrow δ .FCC \leftrightarrow γ .BCC, a 1,100 °C y 1,138 °C.
- La solubilidad del cromo permite generar endurecimiento por precipitación.
- Aleado con el cobre y zirconio se obtiene alta conductividad eléctrica y térmica, asociadas a altas resistencias en caliente.
- Mejora la resistencia a la oxidación y corrosión a altas temperaturas.
- Incrementa la dureza, resistencia al desgaste y resistencia mecánica.

Silicio (Si)

- Mejora la viscosidad, a mayor contenido, mayor fluidez.
- Mejora la solidificación, junto con el magnesio, aumenta la resistencia, pero disminuye el coeficiente de expansión térmica.

Titanio (Ti)

- Es un metal alotrópico, con una transformación de α .HCP a β .BCC, a 882 °C.
- Aumento en la formación de núcleos de solidificación, especialmente con contenidos elevados de magnesio, se usa como refinador del tamaño de grano.
- Incrementa la dureza; así como la resistencia al desgaste y a las altas temperaturas.

Hierro (Fe)

- Es un metal alotrópico, con una transformación de α .BCC - γ .FCC- δ .BCC, a 912 °C -1394°C.
- Disminuye la adherencia.
- Aumenta la resistencia y la dureza.
- Reduce considerablemente la elongación.

Niobio (Nb)

- Actúa como refinador de grano, lo cual resulta en una mayor densidad de sitios de nucleación para la transformación de fases.
- Incrementa la resistencia al impacto y a la fatiga.
- Favorece al incremento de dureza y resistencia al desgaste.
- Aumenta la resistencia a altas temperaturas.
- Mejora la respuesta a los procesos metalmecánicos y a la soldadura.

Además de las impurezas metálicas, naturalmente también hay impurezas no metálicas. Estas últimas tienen un efecto menor sobre la resistencia a la corrosión, que sobre los valores de resistencia y valores de elongación. Esto es fácil de predecir cuando existe un exceso de óxidos y porosidad.

Por otra parte, la resistencia mecánica y otras propiedades del cobre y sus aleaciones se logra por deformación a bajas temperaturas, reforzamiento térmico y por adición de elementos solutos [53], que es la parte de reforzamiento químico; sin embargo, esto es posible solo a ciertos valores de solubilidad entre el cobre y los elementos aleantes. Los principales elementos de las aleaciones de cobre son el estaño (Sn), zinc (Zn), plata (Ag), hierro (Fe), berilio (Be), níquel (Ni), silicio (Si), cromo (Cr), cobalto (Co), entre otros. En la **Tabla 2.1** se muestra su porcentaje máximo de solubilidad entre estos elementos.

Tabla 2.1. Solubilidad máxima del cobre con algunos elementos químicos.

Elemento químico	Máxima solubilidad en el cobre	Tipo de reacción	Referencia
Berilio (Be)	16.5% at. a 886 °C	L+ (Cu) \leftrightarrow β Peritética	[54]
Boro (B)	0.29% at. a 1000 °C	α .Cu	[55]
Silicio (Si)	9.7% at. a 550 °C	α .Cu	[56]
Cobalto (Co)	6.2% at. a 1040 °C	α .Cu	[57]
Cromo (Cr)	0.89% at. a 1077 °C	α .Cu	[58]
Níquel (Ni)	100% at. a 1084 °C	Cu-Ni	[59]

Hierro (Fe)	5% at. a 1080 °C	α .Cu	[60]
Manganeso (Mn)	100% at. a 873 °C	Cu-Mn	[61]
Vanadio (V)	0.18% at. a 1083 °C	α .Cu	[62]
Titanio (Ti)	8% at. a 884°C	α .Cu	[63]
Zirconio (Zr)	0.12% at. a 972 °C	$L \Leftrightarrow (Cu) + Cu_9Zr_2$	[64]
Niobio (Nb)	0.17% at. a 1079°C	α .Cu	[65]
Molibdeno (Mo)	0.06% at. a 1083.4°C	$L \Leftrightarrow (Cu) + Mo$ Eutéctica	[66]
Aluminio (Al)	15% at. a 1083.4°C	α .Cu	[67]
Plata (Ag)	4.9% at. a 779°C	α .Cu	[68]

Nota: Los rangos de solubilidad entre elementos es dependiente de la temperatura y la presión parcial.

2.3. EL COBRE: ALEACIONES TRADICIONALES Y DIAGRAMAS DE FASE BINARIOS

El cobre en estado puro experimenta excelente conductividad eléctrica y térmica, pero no cumple con ciertas propiedades para ser utilizado en componentes mecánicos que demanden alta dureza y resistencia al desgaste; por lo cual, es necesario llevar a cabo el diseño de sistemas multicomponentes que si cumplan con dichas propiedades, como por ejemplo, las aleaciones estudiadas anteriormente Cu-Ni-Co-Cr-Si, Cu-Ni-Co-Cr-Si-B, Cu-Ni-Co-Cr-Si-Nb y Cu-Ni-Co-Cr-Si-Zr [69][20], que presentan una dureza que oscila entre 90 y 100 HRB en condición de vaciado, y valores óptimos de resistencia al desgaste.

El cobre se caracteriza por tener buena afinidad de fusión con otros elementos en diferentes rangos de relación atómica [29][30], ver **Figura 2.4**. Lo cual es posible gracias a sus propiedades físicas y condición de solubilidad; dependiendo de la composición química y rangos de temperatura de transición

entre solvente y soluto(s); lo que lo convierte en uno de los elementos con mayor demanda en la actualidad.

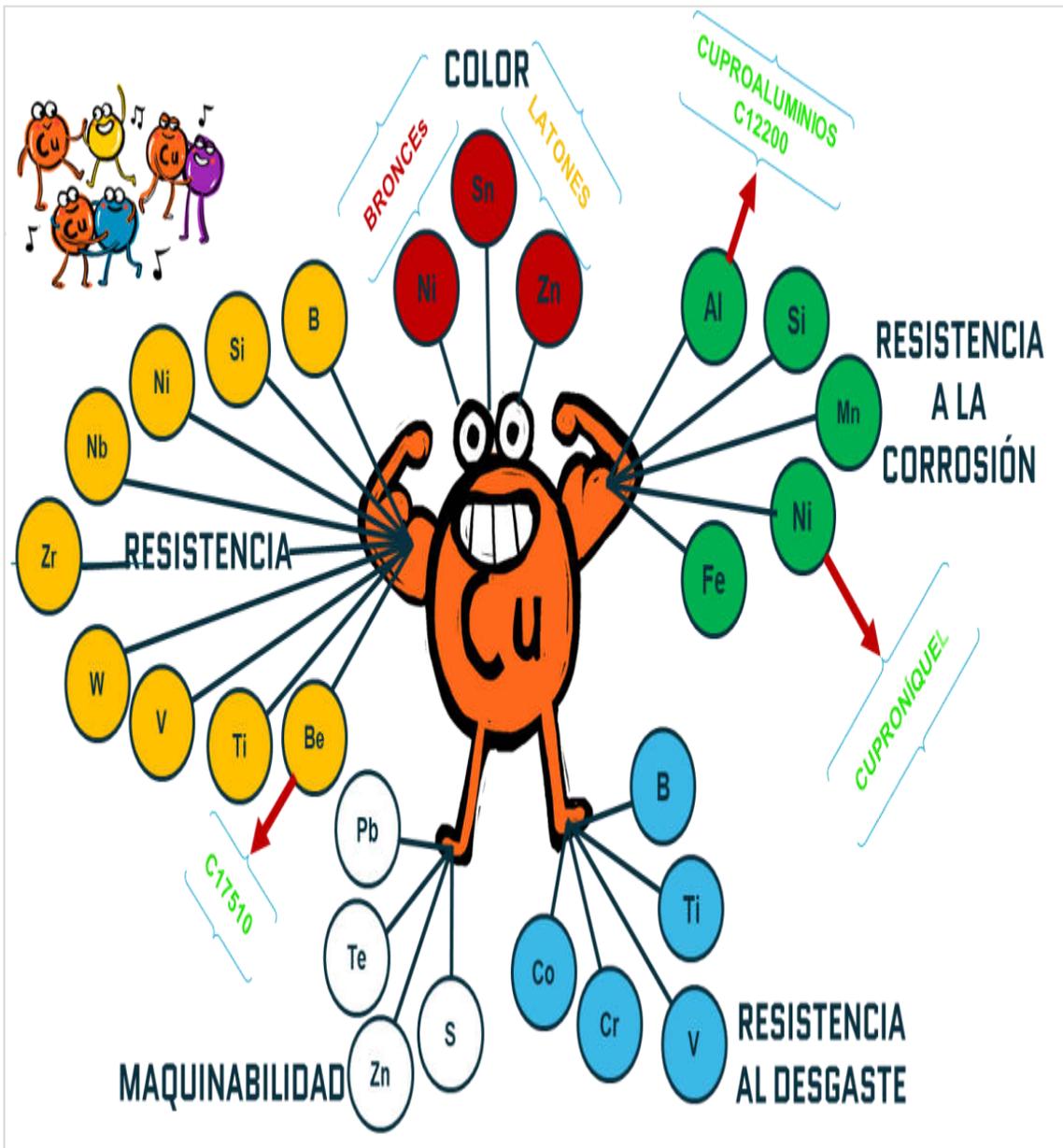


Figura 2.4. Aleaciones y elementos aleantes del cobre.

Una aleación es un metal compuesto de dos o más elementos, al menos uno, es de origen metálico. Las dos clasificaciones principales de aleaciones son:

Solución sólida: es una aleación en la que un elemento se disuelve en otro para formar una estructura de fase única, habitualmente predomina el elemento en mayor cantidad. El término fase, describe una masa homogénea de material, como la de un metal en el que todos los granos tienen la misma estructura cristalina. En una solución sólida, el solvente o elemento base es metálico, y el elemento disuelto puede ser metálico o no metálico; estas soluciones están influenciadas por mecanismos de difusión que permiten el movimiento atómico, ver **Figura 2.5**, generando movimiento de vacancias, dicho esto, principalmente se pueden presentar dos tipos de mecanismos: en el primer caso, sustitucional [Ver **Figura 2.5(a)**], en la que los átomos del elemento solvente son reemplazados en su celda unitaria por el elemento disuelto; y la intersticial [Ver **Figura 2.5(b)**], en la que los átomos del elemento disuelto se acomodan en los espacios vacíos entre los átomos del metal solvente; en consecuencia se causara una distorsión en la red cristalina, estructura cristalina BCC [Ver **Figura 2.5(c)**].

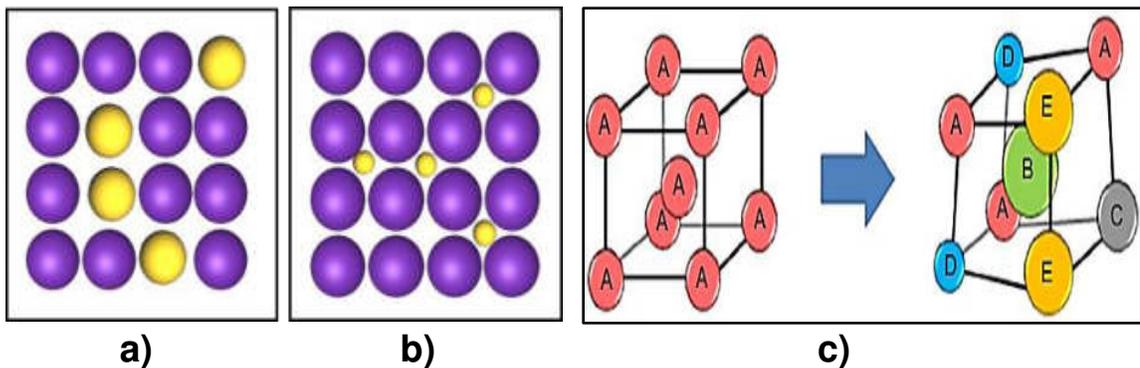


Figura 2.5. Difusión atómico: a) Sustitucional y b) Intersticial; c) Distorsión en la red.

Fases intermedias: por lo general hay límites a la solubilidad de un elemento en otro. Cuando la cantidad del elemento solvente en la aleación excede el límite de solubilidad sólida del metal base, en la aleación se forma una segunda fase. Para describirla se emplea el término fase intermedia debido a que su composición química es intermedia entre los dos elementos puros. Su estructura cristalina también es diferente. Estas aleaciones de fases intermedias son importantes porque pueden manifestarse y ser tratadas térmicamente para proporcionar una resistencia significativamente más elevada que la de las soluciones sólidas.

Una de las aleaciones que presenta un mecanismo de difusión sustitucional es la aleación Cu-Ni, y del tipo intersticial, la aleación Cu-Be. En general las aleaciones de cobre y los compuestos a base de cobre preparados a través de varios mecanismos de reforzamiento no sólo tienen una alta conductividad eléctrica y térmica, también, alta resistencia y maleabilidad, junto con un buen rendimiento de procesamiento en caliente y en frío. El cobre es un elemento que se puede combinar con una variedad de otros elementos que refuerzan sus propiedades, de igual manera existen métodos térmicos para fortalecer las aleaciones de cobre, que incluyen solución, precipitación por envejecimiento y dispersión de partículas. Para el fortalecimiento térmico por solución y envejecimiento, algunos elementos de aleación se disuelven en la matriz de cobre y en los límites de grano, lo que da como resultado, refinamiento de grano y distorsión de la red, por lo tanto el incremento de dureza y resistencia de la aleación, generando alta densidad de partículas que obstaculizan el movimiento de las dislocaciones [70].

También, para aplicaciones en las que se requiere mayor resistencia mecánica, el cobre es aleado con otros metales como elementos solutos, como lo son el zinc (Zn), cromo (Cr), magnesio (Mg), manganeso (Mn) y silicio (Si), de igual forma la combinación entre estos y otros más. La adición de elementos solutos favorece al incremento de la cinética de solidificación, refinamiento de grano y formación de solución sólida, lo que contribuye a la formación de nuevas fases y dispersión de partículas intermetálicas que refuerzan la matriz [28]. La magnitud del efecto que ocasiona cada elemento adicionado depende en gran medida de su rango de solubilidad en la matriz cobre, y la cantidad de estructura de la red cristalina de cobre que es distorsionada y endurecida por el soluto. Como resultado, se puede obtener altos niveles de resistencia con menos trabajo en frío y posteriores tratamientos térmicos, lo que genera una mejor conformabilidad a niveles altos de resistencia. Debido a que estas modificaciones no requieren de grandes cantidades de elementos costosos, las ganancias son razonablemente económicas.

2.3.1. Aleaciones tradicionales de cobre, su designación y composición

Las designaciones aceptadas para el cobre y las aleaciones de cobre ahora son parte del Sistema de Numeración Unificado (UNS, siglas en inglés) para metales y aleaciones, que es gestionado conjuntamente por la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM) y la Sociedad Internacional Automotriz de Ingenieros (SAE) [71]. El sistema de designación de la UNS, el cobre y sus aleaciones se designan por un conjunto de números que consta de cinco dígitos, precedidos por la letra "C". Los caracteres de cinco dígitos se basan en un antiguo sistema de tres dígitos desarrollado por EE. UU. por la industria del cobre y latón. En el sistema UNS, los números de C10000 a C79999 denotan aleaciones forjadas, mientras que las designaciones de aleación fundida van desde C80000 hasta C99999, como se especifica en la **Tabla.2.2**.

Tabla 2.2. Clasificación general de aleaciones de cobre.

Nombre genérico	UNS No.	Composición
Aleaciones forjadas		
Cobres	C10100–C15815	>99% Cu
Aleaciones/alto cobre	C16200–C19900	>96% Cu
Latones	C20100–C28000	Cu-Zn
Latones con plomo	C31200–C38500	Cu-Zn-Pb
Latones de hojalata	C40400–C48600	Cu-Zn-Sn-Pb
Bronces al fósforo	C50100–C52480	Cu-Sn-P
Bronces al P-Pb	C53400–C54400	Cu-Sn-Pb-P
Aleaciones Cu-P-Ag	C55180–C55284	Cu-P-Ag
Bronces al aluminio	C60800–C64210	Cu-Al-Ni-Fe-Si-Sn
Bronces al silicio	C64700–C66100	Cu-Si-Sn
Otras aleaciones Cu-Zn	C66300–C69710	Cu-Zn-Mn-Fe-Sn-Al-Si-Co

Aleaciones Cu-Ni	C70100–C72950	Cu-Ni-Fe
Aleaciones Cu-Ni-Zn	C73500–C79830	Cu-Ni-Zn
Aleaciones Fundidas		
Cobres	C80100–C81200	>99% Cu
Aleaciones/alto cobre	C81400–C82800	>94% Cu
Latones rojos	C83300–C83810	Cu-Sn-Zn-Pb (82–94% Cu)
Latones semi rojos	C84200–C84800	Cu-Sn-Zn-Pb (75–82% Cu)
Latones amarillos	C85200–C85800	Cu-Zn-Pb
Bronces al Mn-Pb	C86100–C86800	Cu-Zn-Mn-Fe-Pb
Bronces/Latones al Si	C87300–C87800	Cu-Zn-Si
Aleaciones Cu-Bi-Se	C89320–C89940	Cu-Sn-Zn-Bi-Se
Bronces al estaño	C90200–C91700	Cu-Sn-Zn
Bronces al Sn-Pb	C92200–C94500	Cu-Sn-Zn-Pb
Bronces al Ni-Sn	C94700–C94900	Cu-Ni-Sn-Zn-Pb
Bronces al aluminio	C95200–C95900	Cu-Al-Fe-Ni
Aleaciones Cu-Ni	C96200–C96950	Cu-Ni-Fe
Aleaciones Cu-Ni	C97300–C97800	Cu-Ni-Zn-Pb-Sn
Cobres al plomo	C98200–C98840	Cu-Pb
Aleaciones especiales	C99300–C99750	Cu-Zn-Mn-Al-Fe-Co-Sn-Pb
Aleaciones al Cu-Be		
Aleación Cu-Be	C17000	Cu-(1.6-1.8Be)-Si-Al
Aleación Cu-Be	C17200	Cu-(1.8-2.0Be)-Ni-Co-Si-Al-Fe
Aleación Cu-Be	C17510	Cu-(0.2-0.6Be)-Ni-Co-Si-Al-Fe
Aleación Cu-Be	C17530	Cu-(0.2-0.4Be))-Ni-Fe-Si-Al
Aleación Cu-Be	C18000	Cu-(0.2-0.4Be)-Cr-Ni-Fe-Si

Nota: En Norte América, las designaciones aceptadas para el cobre y las aleaciones de cobre son ahora parte del Sistema de numeración unificado (UNS) para metales y aleaciones [71].

2.3.2. Aleación Cobre-Berilio (Cu-Be) y su diagrama de fase binario

El berilio es uno de los metales estructurales más ligeros, con una densidad de 1.85 g/cm^3 . Su bajo peso, unido a su resistencia y rigidez, lo convierten en un material ideal en aplicaciones en las que se requieran alta resistencia y rigidez específica, como sucede en la industria aeroespacial, por lo que se emplea en piezas estructurales en transbordadores espaciales, en motores, tanto en el rotor como en el estátor, o en sistemas inerciales de guiado.

El berilio posee la capacidad calorífica más alta de todos los metales, lo que mantiene hasta la temperatura de fusión ($1,278 \text{ }^\circ\text{C}$). También posee una elevada conductividad térmica, que permite que se igualen rápidamente las temperaturas, reduciendo la distorsión que provocan los gradientes térmicos. El coeficiente de dilatación es del orden del acero inoxidable o las aleaciones de níquel. Por otra parte, es muy utilizado en la fabricación de aleaciones de Cobre-Berilio [72].

Las aleaciones de Cu-Be, presentan principalmente adiciones de 0.2 a 2.5% en peso (Wt%) de berilio (Be), y la adición de otros elementos, como lo es el cromo (Cr), cobalto (Co), níquel (Ni), zirconio (Zr), titanio (Ti), y otros elementos en menor cantidad. Generalmente las aleaciones de Cu-Be experimentan excelentes propiedades, las cuales son obtenidas mediante el refinamiento de grano que ocasiona el berilio durante el proceso de solidificación, de igual manera, endurecimiento por solución sólida, envejecido y el trabajo en frío también potencializan sus propiedades, mediante el fortalecimiento por precipitación de fases, lo que confiere un incremento en la dureza y resistencia [73]. El coeficiente de dilatación térmica del berilio es del orden del acero inoxidable o las aleaciones de níquel.

El cobre-berilio no produce chispas y no es magnético. Se ha utilizado durante mucho tiempo para la fabricación de herramientas que no producen chispas en las industrias de minería, gas, petroquímica; asimismo, por su buena

resistencia a la corrosión han llevado al uso generalizado de cobre-berilio para herramientas de perforación de pozos para el petróleo y la industria del gas.

En condiciones de tratamiento térmico y trabajo en frío, las aleaciones Cu-Be presentan una dureza que fluctúa entre 90-95 HRB y mayor resistencia (resistencia a la tracción 410-1,400 N/mm²) con referencia en otras aleaciones de cobre. Es similar en propiedades mecánicas a muchos aceros de alta resistencia, pero, en comparación con los aceros, tiene una mejor resistencia a la corrosión (aproximadamente equivalente a níquel-plata), mayor conductividad eléctrica (16-65% IACS) y conductividad térmica (210 W/m*K), buenas propiedades de fatiga y la solidez de estas aleaciones hace que sean útiles para fabricar resortes, engranajes, diafragmas y válvulas. Sin embargo, tienen la desventaja de ser materiales relativamente costosos y tóxicos [74].

Para algunas aplicaciones se prefiere una aleación con bajo porcentaje de berilio. Esto contiene alrededor de 2.5% de cobalto (más níquel) y sólo 0.5% de berilio. La resistencia obtenida no es tan alta, pero sigue siendo un buen material de compromiso para algunos propósitos que requieren resistencia, pero mayor ductilidad. Dado a que la temperatura de endurecimiento por precipitación es aproximadamente 100 °C más alta, también puede usarse a temperaturas más altas (hasta 350 - 400 °C) sin riesgo de sobre envejecimiento.

Uno de los problemas que presenta el berilio y las aleaciones que lo contienen, es que al ser atomizado los operadores corren riesgo de mortalidad; diferentes estudios previos durante el año 1,925 al 2,008, revelaron los resultados en el 2,011, dando como resultado que la tasa de mortalidad se presenta por cáncer de pulmón, de igual manera, mortalidad por enfermedades crónicas respiratorias [75][76][77]. Por lo tanto, se deben tomar precauciones en el proceso de fusión, fundición, mecanizado y soldadura. Sin embargo, en servicio, el cobre-berilio es perfectamente seguro de manejar y usar, pero debe ser separado de otras aleaciones para el reciclaje al final del ciclo de vida útil. El cobre-berilio sólo se debe especificar cuando su combinación única de

propiedades es esencial. Puede ser sustituido por cobre-níquel-estaño en muchas aplicaciones.

El diagrama de fase binario de Cu-Be evaluado con datos experimentales, se muestra en la **Figura 2.6**. El diagrama se realizó a 1 atm [54].

- El líquido, (L), que es miscible en todas las composiciones.
- La fase de solución sólida fcc (Cu), que es estable hasta el punto de fusión del Cu a 1,084.87 °C, con una solubilidad máxima de 16% at. (2.73% en peso) de Be a 866 °C.
- La solución sólida desordenada de estructura del tipo BCC, β , que es estable sobre 620 °C; esta fase está formada por una transformación peritética a 866 °C en la porción rica en Cu y probablemente también en 930 °C en la porción rica en Be. También puede formarse de manera congruente a partir del líquido a 860 °C.
- La transformación alotrópica BCC (β Be), que se estabiliza por la presencia de Cu desde su punto de fusión en 1,289 °C hasta 1,109 °C a 13.7% at. Cu; la solubilidad máxima de Cu en (β Be) es de 17.3% at. a 1,199 °C.
- La solución sólida terminal HCP (α Be), se extiende hasta 9.5% at. Cu en 1,109 °C y se transforma de manera congruente en (β Be) a 1,275 °C.

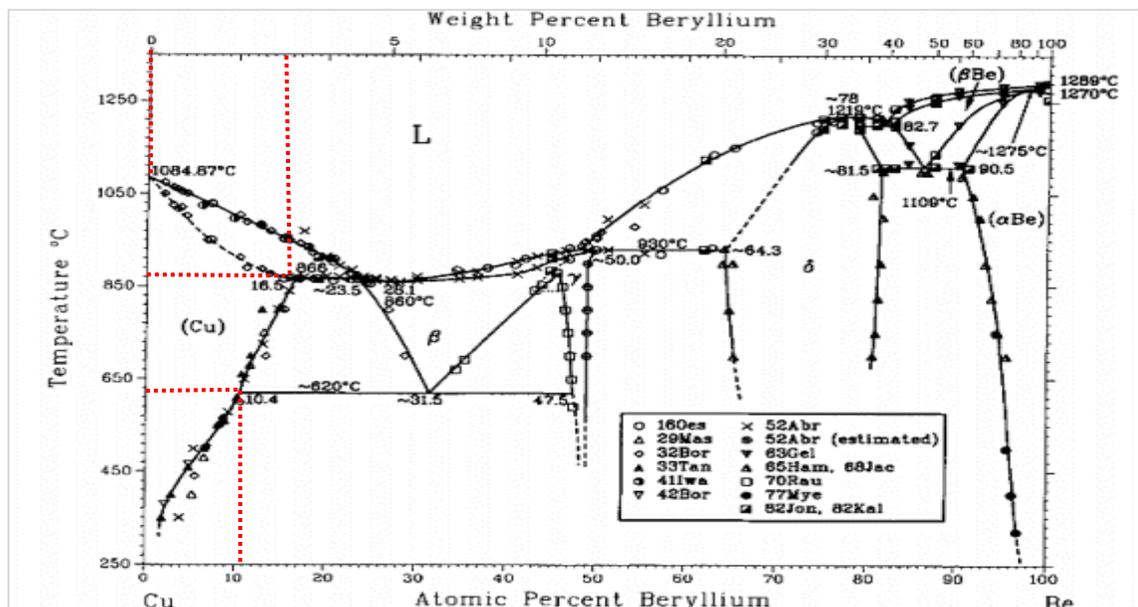


Figura 2.6. Diagrama de fase binario Cu-Be.

2.3.3. Aleación Cobre-Silicio (Cu-Si) y su diagrama de fase binario

El diagrama de fase binario de equilibrio Cu-Si [56], se muestra en la **Figura 2.7**. Muestra las siguientes fases:

- (1). La fase líquida, L.
- (2). La solución sólida de silicio (Si) termina con solubilidad despreciable de Cu.
- (3). La solución sólida de cobre (Cu) termina con una solubilidad máxima de 11.15% at. de Si a la temperatura peritética de 850 °C.
- (4). Las fases intermedias η , η' y η'' ; la fase η con estructura romboédrica se funde de forma congruente a 859 °C, la fase romboédrica η' y ortorrómbica η'' son estables en el rango de temperatura 467 a 620 °C y por debajo 570 °C, respectivamente.
- (5). La fase cúbica intermedia, ε , que se descompone peritectoidalmente a unos 800 °C.
- (6). La fase intermedia tetragonal, δ , que es estable en el intervalo de temperatura de 710 a 824 °C.
- (7). La fase intermedia cúbica, α , que se descompone peritectoidalmente a 729 °C.
- (8). La fase intermedia BCC, β , que es estable en el rango de temperatura de 785 a 852 °C.
- (9). La fase intermedia CPH, κ , que es estable en el intervalo de temperaturas de 552 a 842 °C.

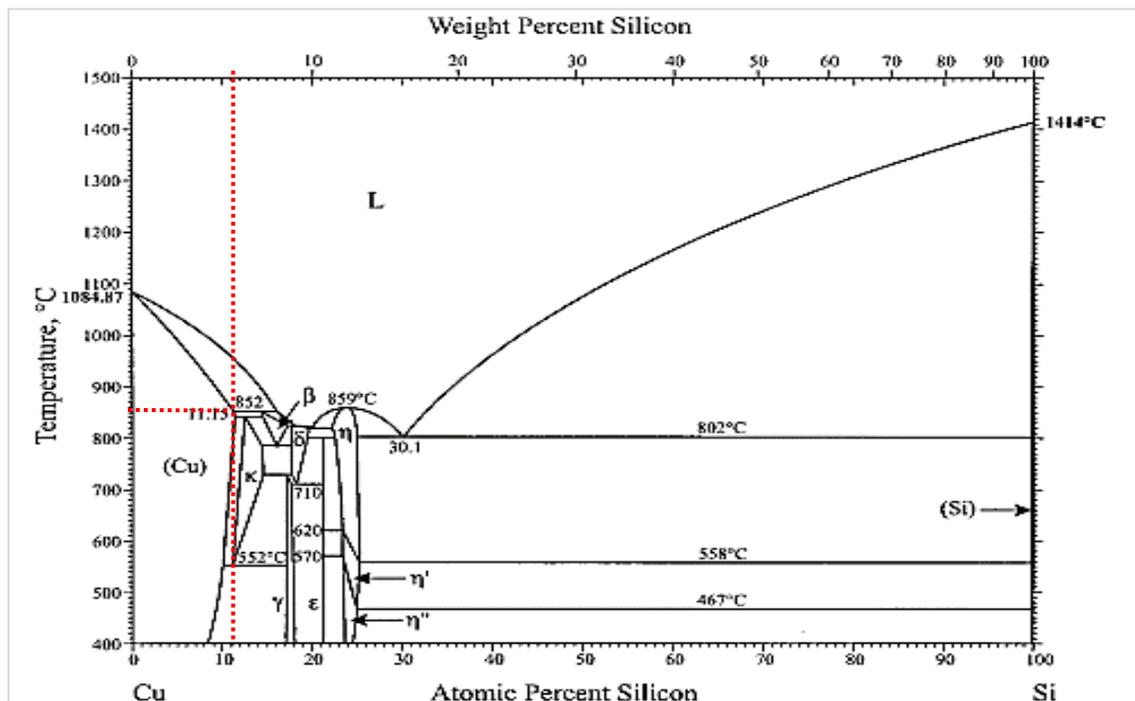


Figura 2.7. Diagrama de fase binario Cu-Si.

2.3.4. Aleación Cobre-Cobalto (Cu-Co) y su diagrama de fase binario

El diagrama de fases sólidos y líquidos del sistema Cu-Co, fue establecido por un conjunto de datos recientes [57], y se muestran en la **Figura 2.8**. El sistema de Cu-Co presenta un retroceso, donde el punto máximo es de 19.7% de cobre a 1,367°C. La solubilidad máxima también se predice por los cálculos termodinámicos del diagrama de fases y las propiedades termoquímicas que se consideran principalmente debido a un alto valor positivo del parámetro de interacción en la fase sólida. Las composiciones en equilibrio de las tres fases que se forman son: FCC (α .Co) estable hasta 1,495 °C, FCC (α .Cu) estable hasta 1,084.87 °C, y líquido; se estiman en 12.6, 91.6 y 94.9% en peso de Cu, respectivamente.

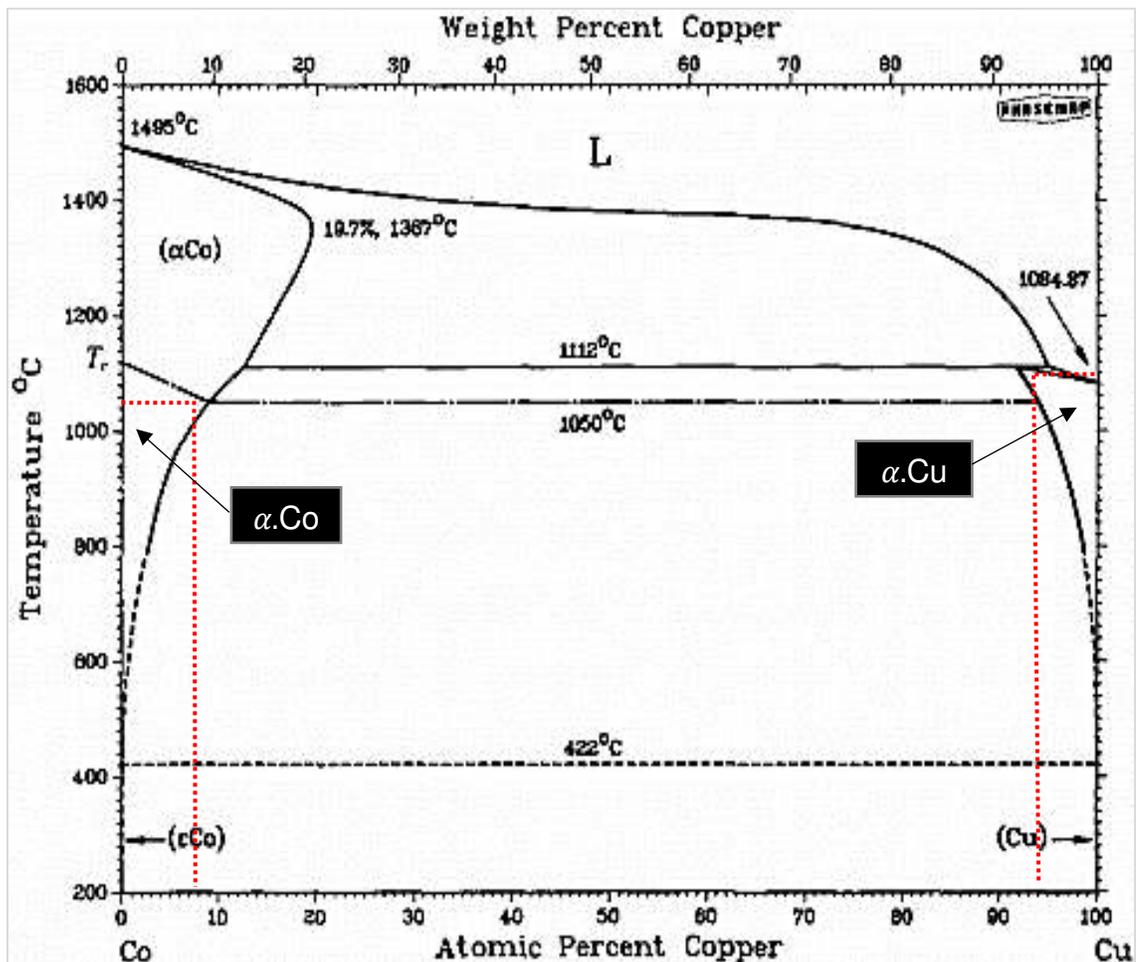


Figura 2.8. Diagrama de fase binario Cu-Co.

2.3.5. Aleación Cobre-Cromo (Cu-Cr) y su diagrama de fase binario

El diagrama de equilibrio para el sistema Cu-Cr es del tipo eutéctico con un líquido plano y una miscibilidad completa en el estado líquido (**Figura 2.9**). Los campos de solución sólida son restringidos. Los cálculos realizados, basados en el diagrama de fase experimental y los resultados termodinámicos confirman que la brecha de miscibilidad en el líquido se encuentra inmediatamente por debajo del líquido de equilibrio y no por encima de él.

Las fases de equilibrio en el sistema son: (1) el líquido, L; (2) la solución sólida FCC, (Cu), con una solubilidad máxima de aproximadamente 0.80 a un 0.89% en peso de Cr por debajo de 1,084.87 °C, y (3) la solución sólida BCC (Cr), con una solubilidad despreciable de Cu por debajo de la temperatura eutéctica (1,076.6 °C) [58].

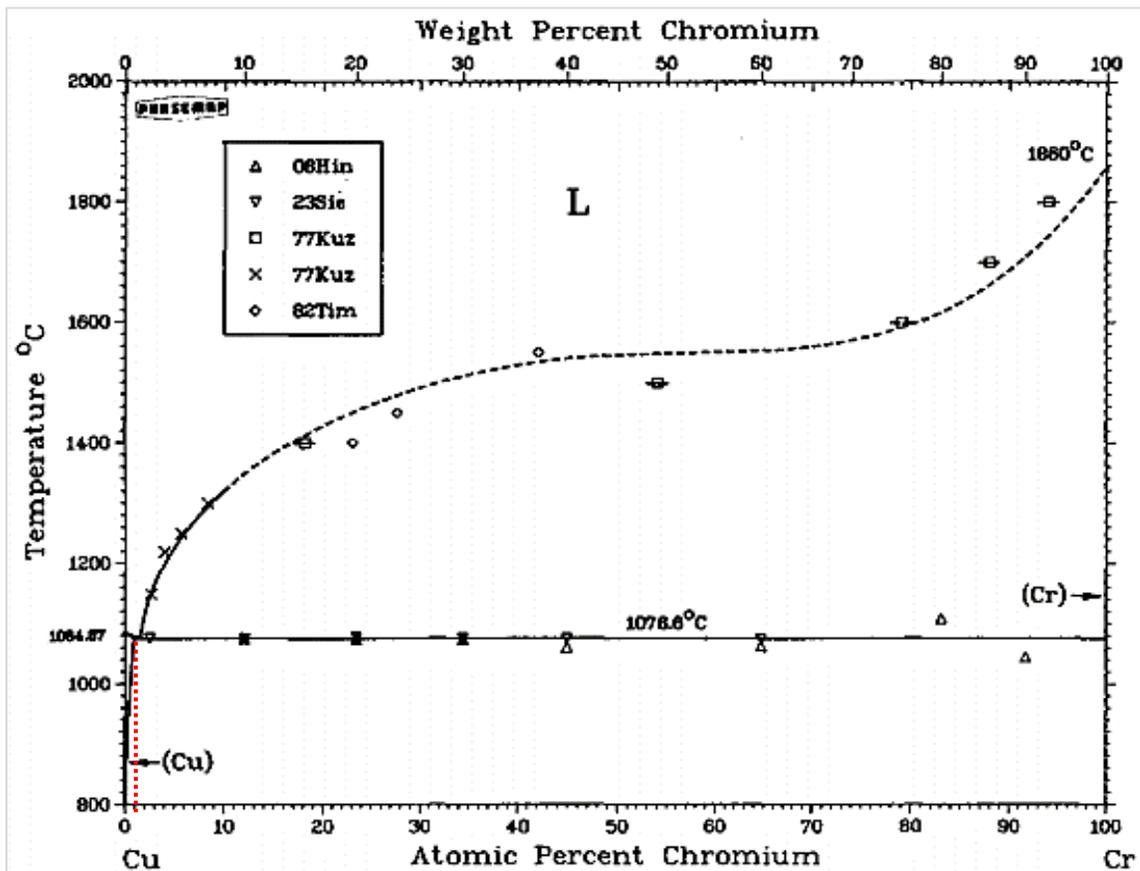


Figura 2.9. Diagrama de fase binario Cu-Cr.

2.3.6. Aleación Cobre-Níquel (Cu-Ni) y su diagrama de fase binario

Los elementos como el cobre y níquel tienen solubilidad total del 100%, tanto en estado líquido como sólido [59]. En la **Figura 2.10** se muestra el diagrama de fases binario del sistema Cu-Ni, en el que se representa la composición química de la aleación en tanto por ciento en peso en abscisas (X) y la temperatura en °C en ordenadas (Y). El área sobre la línea superior del diagrama, línea de líquidus, corresponde a la región en la que la aleación se mantiene en fase líquida, esta línea marca la transición entre la fase líquida y la fase líquida más sólida .

El área por debajo de la línea inferior, línea sólidus, representa la región de estabilidad total para la fase sólida, representando la transición entre la fase líquida+sólido. Entre ambas líneas se representa una región bifásica en la que coexisten las fases líquida+sólido y la fase sólida. La cantidad de cada fase presente depende de la temperatura y la composición química de la aleación.

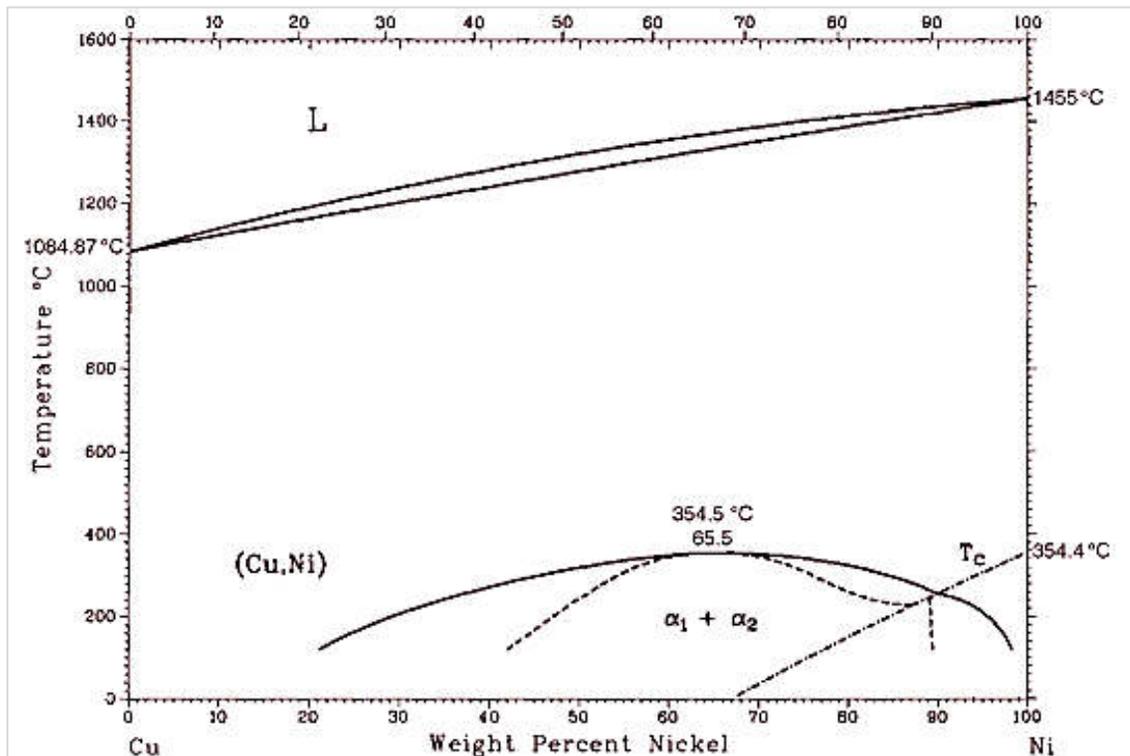


Figura 2.10. Diagrama de fase binario Cu-Ni.

2.3.7. Aleación Cobre-Hierro (Cu-Fe) y su diagrama de fase binario

El sistema de aleación Cu-Fe es bien conocido como un sistema peritéctico [60]. También exhibe una brecha de miscibilidad metaestable en el estado líquido subenfriado, como se muestra en la **Figura 2.11**. Cuando un líquido monofásico está subenfriado en la brecha de miscibilidad, se separa en dos líquidos: uno es rico en Cu (L1) y el otro es rico en Fe (L2). Aunque se han realizado muchas investigaciones sobre la aleación Cu-Fe [78], la mayoría de ellas se centró en el aspecto termodinámico y su comportamiento. Hasta la fecha, se sabe poco sobre la cinética de la transformación de fase líquido-líquido del sistema binario Cu-Fe.

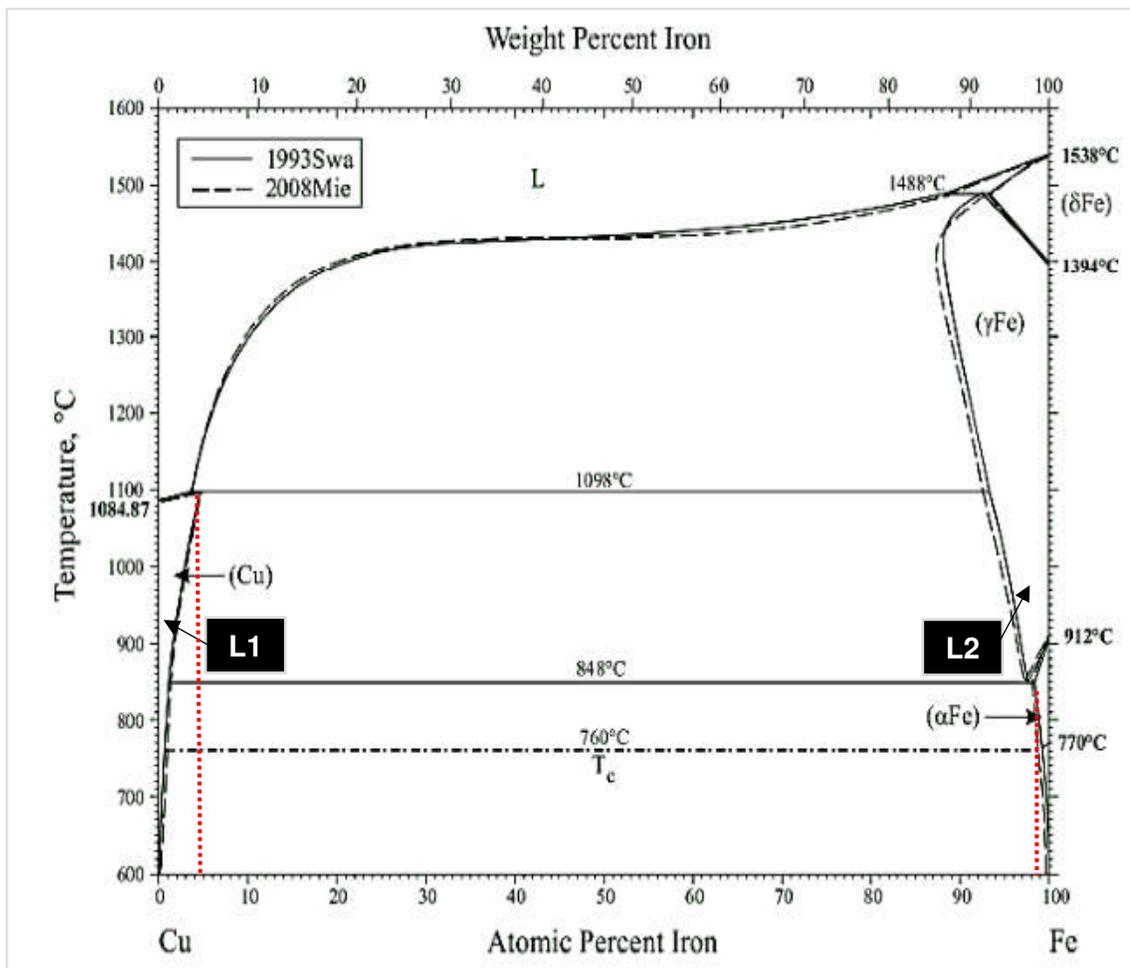


Figura 2.11. Diagrama de fase binario Cu-Fe.

2.3.8. Aleación Cobre-Titanio (Cu-Ti) y su diagrama de fase binario

Las fases sólidas de equilibrio del sistema binario Cu-Ti son las siguiente: Las soluciones sólidas basadas en componentes puros: Fase HCP (α Ti), es la forma estable de Ti por debajo de 882 °C; BCC (β Ti), la forma estable de Ti entre 882 °C y la temperatura de fusión; y FCC (Cu). La solubilidad máxima de Cu en (α Ti) y (β Ti) son 1.6 y 13.5% at. a 790 y 1,005 °C, respectivamente [63]. La solubilidad máxima de Ti en (Cu) es 8% at. a 885 °C. Información sobre los equilibrios trifásicos, congruentes y las transformaciones de metales puros se resumen en la **Tabla 2.3** y la **Figura 2.12**.

Tabla 2.3. Puntos especiales del diagrama de fases binario Cu-Ti.

Reacción	Composición, %at. Cu.	Temperatura, °C	Tipo de reacción
$\beta\text{Ti} + \text{L} \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}$	36.5 ± 1.5	1,005	Peritética
$\beta\text{Ti} \Leftrightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$	1.6	790 ± 5	Eutectoide
$\text{L} \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu} + \text{TiCu}$	33.3	960 ± 5	Eutética
$\text{TiCu} + \text{L} \Leftrightarrow \text{Ti}_3\text{Cu}_4$	62.5	925 ± 10	Peritética
$\text{Ti}_3\text{Cu}_4 + \text{L} \Leftrightarrow \text{TiCu}_2$	71	890 ± 10	Peritética
$\text{Ti}_3\text{Cu}_4 + \text{TiCu}_2 \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}_3$	66.7	875 ± 10	Peritectoide
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiCu}_2 + \text{TiCu}_4$	66.7	875 ± 10	Eutética
$\text{TiCu}_2 \Leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}_3 + \text{TiCu}_4$	60	870 ± 10	Eutectoide
$\text{L} + \alpha\text{Cu} \Leftrightarrow \text{TiCu}_4$	92	885 ± 10	Peritética
$\text{L} \Leftrightarrow \text{TiCu}$	50	985 ± 10	Congruente

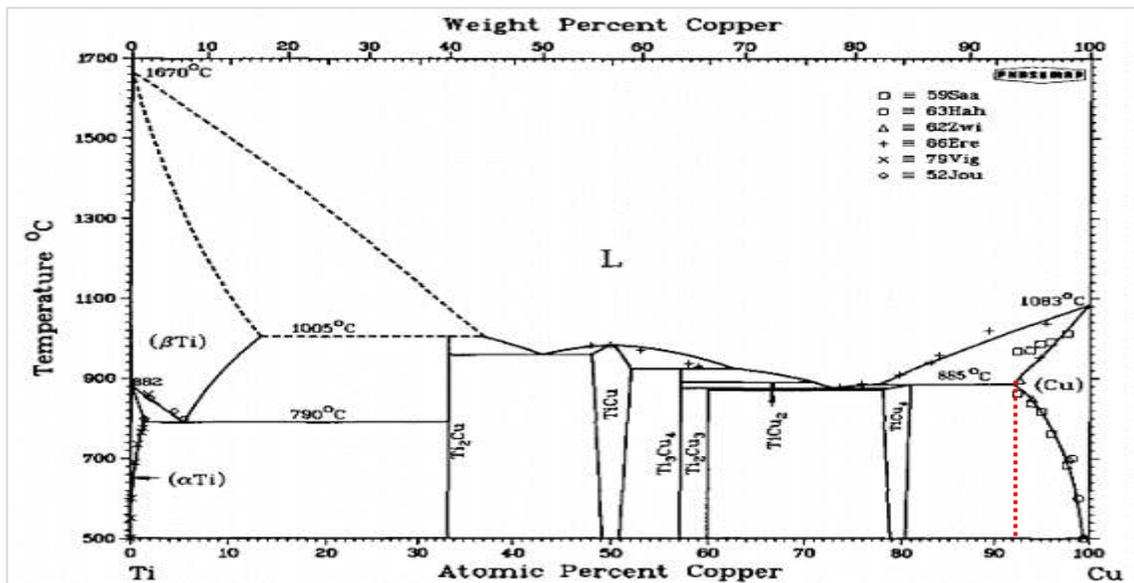


Figura 2.12. Diagrama de fase binario Cu-Ti.

2.3.9. Aleación Cobre-Niobio (Cu-Nb) y su diagrama de fase binario

El diagrama de equilibrio del sistema binario Cu-Nb se muestra en la **Figura 2.13**. Las fases de equilibrio son: (1) el líquido, L; (2) la fase terminal cúbica centrada en las caras (FCC) en solución sólida, basada en Cu con una solubilidad limitada de Nb; y (3) la fase de solución sólida terminal del tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC), basado en Nb con solubilidad limitada de Cu [65].

Tabla 2.4. Solubilidad sólida de Nb en Cu.

Composición, %at. Nb.	Temperatura, °C	Tipo de reacción
1.14	1,100	Peritética
1.1	1,093	---
0.7	1,085	Peritética
0.1	1,090±2	Peritética
0.10	1,080±0.5	Eutética
0.6	1,050	---
0.45	1,000	---
0.11	900	---
0.30	800	---
0.05	600	---
0.02	450	---

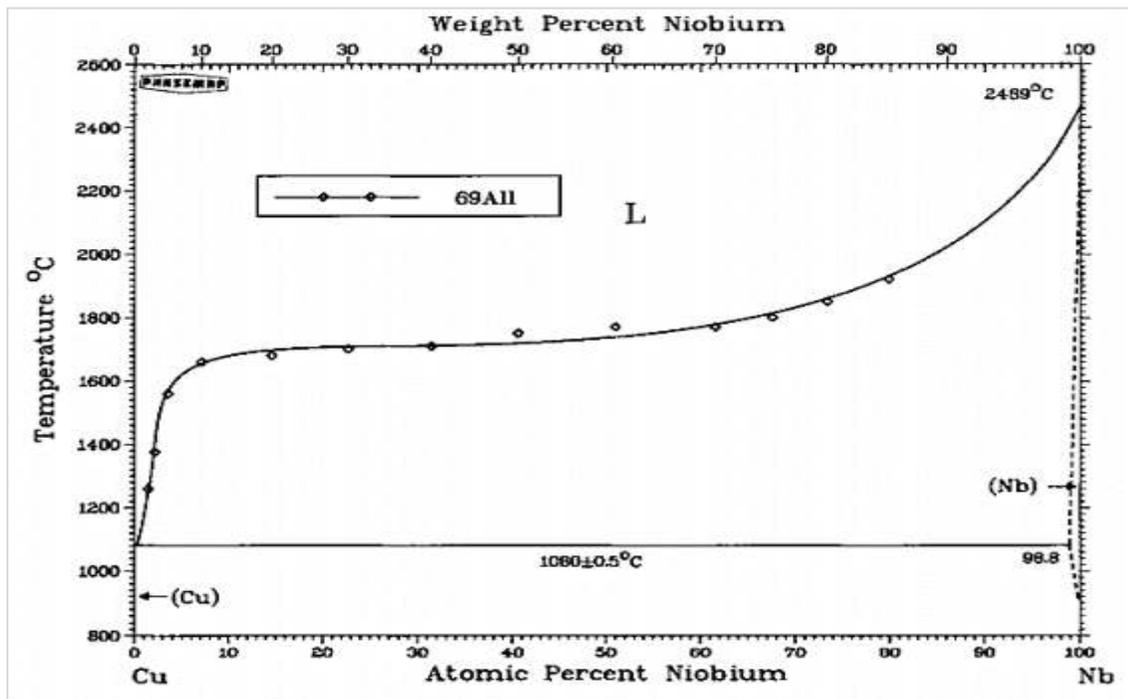


Figura 2.13. Diagrama de fase binario Cu-Nb.

2.4. CONCEPTOS BÁSICOS: ALEACIONES ENTRÓPICAS DE BAJA (LEAs), MEDIA (MEAs) Y ALTA ENTROPÍA (HEAs)

Cantor y Yeh, reportaron que las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) constituyen una clase de aleaciones novedosas multicomponentes/alta entropía (MHAs), que constan de más de cuatro elementos, con fracciones molares iguales o casi iguales. De igual manera, descubrieron que si se alcanzan valores altos de entropía configuracional, se puede lograr la obtención de aleaciones de una sola fase simple [33][35]. Se considera que la alta entropía configuracional en HEAs favorece a eliminar la formación de compuestos intermetálicos y estabiliza fases sólidas simples. Recientemente las HEAs se han potencializado, debido a sus notables propiedades mecánicas, que incluyen alta dureza, buena resistencia al desgaste y a la corrosión, en comparación con las aleaciones convencionales [79]. Como una nueva clase de aleaciones multicomponentes, las HEAs son complejas en la selección de fase, debido a su alta entropía configuracional y una distorsión severa de la red cristalina. En principio, pueden existir miles de combinaciones de elementos para formar HEAs [47] [80], como se ejemplifica en la **Figura 2.14**, tomando como base la tabla periódica; sin embargo, las aleaciones candidatas para posibles aplicaciones de ingeniería deben examinarse cuidadosamente, analizando rangos de solubilidad y las propiedades de cada elemento que participara en la nueva aleación; la selección de fase será el primer paso crítico para buscar HEAs con propiedades deseables.

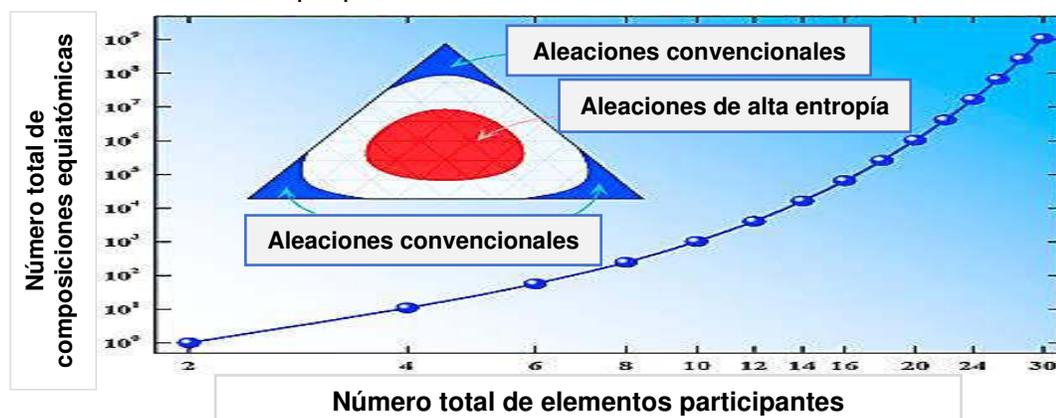


Figura 2.14. La variación en el número total de composiciones equiatómicas con el número total de elementos principales.

Estas aleaciones se caracterizan por formas estructuras simples del tipo cúbico, formando soluciones sólidas del tipo FCC o BCC, o una combinación de ambas estructuras; esto es posible si el valor de entropía de la mezcla es suficientemente alto, de ser así, se puede conseguir aleaciones de fases únicas del tipo cúbico, donde los átomos ocupan aleatoriamente las distintas posiciones del cubo, ver **Figura 2.15** [81]. Esta tendencia puede ser atribuida a la alta entropía de mezclado de los elementos involucrados y las fases en solución sólida.

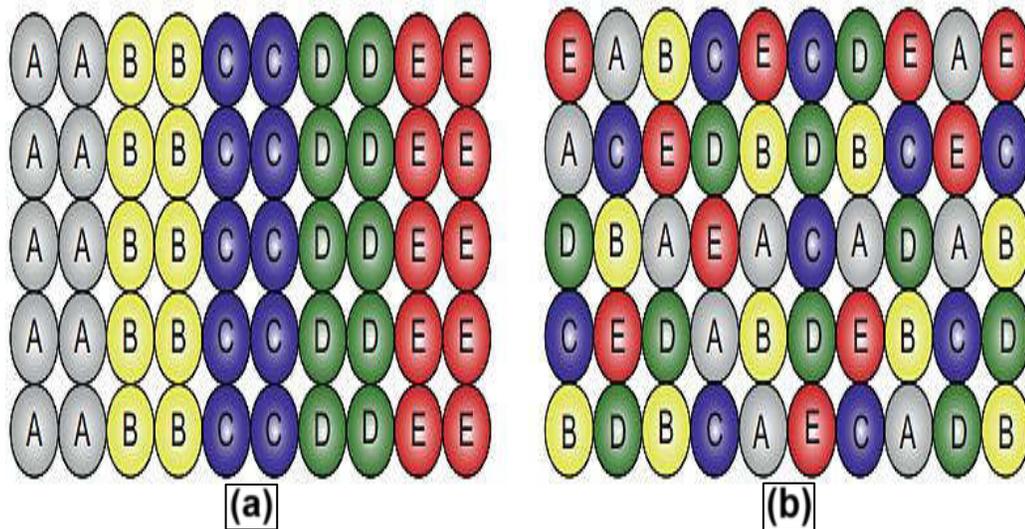


Figura 2.15. (a) Cinco componentes en proporción equiatómica antes de mezclar y (b) mezcla para la formación de solución sólida aleatoria. Suponer que sus tamaños atómicos son iguales.

2.4.1. Aspectos termodinámicos y definiciones que permiten la formación de LEAs, MEAs y HEAs

En termodinámica, la transformación de fase depende en gran manera de la diferencia de energía libre de Gibbs, la cual se representa de la siguiente manera:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}, \quad (1)$$

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

Las soluciones sólidas tienen una entropía configuracional relativamente mayor en comparación con los compuestos intermetálicos. Por lo tanto, se espera que la fase de solución sólida sea más estable a altas temperaturas, debido a la expresión dependiente de la temperatura ($T\Delta S_{\text{mix}}$), como lo es el cambio de entropía ΔS_{mix} . Es importante recalcar que, al fabricar aleaciones a altas temperaturas, los valores de ΔH_{mix} se acercan a cero, lo que es propicio para la formación de soluciones sólidas en lugar de compuestos intermetálicos. Por otra parte, si los valores de ΔH_{mix} son demasiado negativos, es probable que se origine la formación de compuestos intermetálicos de fase ordenada, mientras que la segregación puede ocurrir cuando los valores de ΔH_{mix} son altamente positivos. En ese sentido, prevalece de que el valor de ΔS_{mix} sea el principal contribuyente en la formación de soluciones sólidas en lugar de compuestos intermetálicos en HEAs. Sin embargo, bajo el concepto de entropía solo se toma en cuenta el número de elementos participantes en la mezcla del sistema, no obstante, no se considera la contribución química individual de cada elemento participante.

La entropía es una propiedad termodinámica que puede ser utilizada para determinar la energía disponible para el trabajo útil en un proceso termodinámico. También, puede asociarse como una medida del mayor o menor desorden de las moléculas de cualquier material. Teniendo en cuenta ese desorden, cuando un sistema se vuelve más desordenado, las posiciones de las moléculas son menos predecibles y existe un incremento en la entropía del sistema.

Existe una definición estadística de entropía, desarrollada por el científico Ludwig Boltzmann, mediante el análisis del comportamiento estadístico de los componentes del sistema. Ludwig Boltzmann estableció que la entropía de un sistema se relaciona linealmente con el número posible de micro-estados correspondientes al estado del sistema; por lo cual, se puede deducir que mayor número de elementos podrán originar mayor cantidad de estados, por lo que es una nueva ventana para las definiciones de las nuevas tendencias en aleaciones y compuestos.

Existen dos definiciones de las aleaciones HEAs, por su composición y su entropía configuracional, las cuales generan cierta confusión y controversia que si las aleaciones multicomponentes podrían considerarse como HEAs. A continuación, se detallan y explican las dos definiciones o rutas que permiten el diseño de HEAs.

2.4.2. Definición basada en composición

Se publicó la primera definición basada en la composición en 2004 [34]. Las HEAs se definieron preferentemente como aleaciones que contiene al menos 5 elementos principales, y su valor de entropía debe de ser mayor que $1.5R$, como se detalla en la **Tabla 2.5** y en la **Figura 2.16**, cada uno con un porcentaje atómico (at.%) entre 5% y 35%. Es importante mencionar que el porcentaje atómico de cada elemento menor, si lo hay, es incluso menor al 5%. La definición se expresa de la siguiente manera [46]:

$$\begin{aligned}
 n_{mayor} &\geq 5.5\% \text{ at.} \leq C_i \leq 35\% \text{ at.} \\
 n_{menor} &\geq 0, C_j \leq 5\% \text{ at.} ,
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Aquí, n_{mayor} y n_{menor} son los números de mayor y menor elementos, respectivamente. C_i y C_j son los porcentajes atómicos de los elementos involucrados, i y j respectivamente. A partir de esta definición, las HEAs no necesitan ser equimolar o casi equimolar, e incluso contener elementos en menor porcentaje atómico para equilibrar las propiedades de varios materiales, como ser la ductilidad, tenacidad, resistencia, fluencia, oxidación, etc. [82][83].

Tabla 2.5. Entropías configuracionales de aleaciones equimolares con hasta 10 elementos.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_{conf}	0	$0.69R$	$1.1R$	$1.39R$	$1.61R$	$1.79R$	$1.95R$	$2.08R$	$2.2R$	$2.3R$

Nota: donde n es el número total de elementos y ΔS_{conf} es la entropía total de la mezcla.

2.4.3. Definición basada en la entropía configuracional

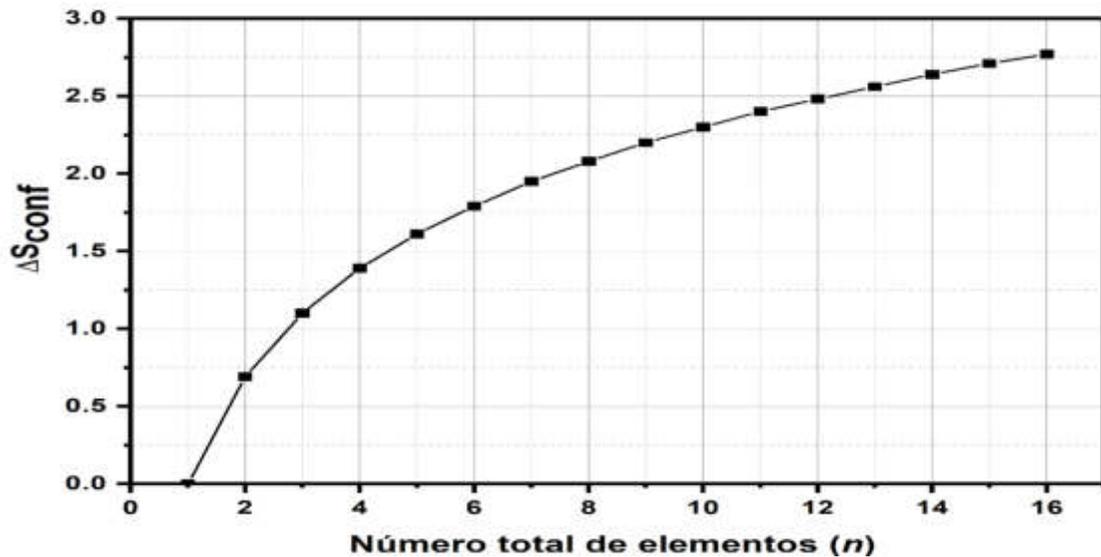


Figura 2.16. Efecto del número equimolar de elementos sobre la entropía de mezcla del sistema.

La entropía es una función de estado termodinámico, y la esencia de la entropía es el "caos inherente" del sistema. Según las estadísticas termodinámicas del principio de Boltzmann, la relación cuantitativa entre la entropía y la aleatoriedad del sistema viene dada por [83]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -K_B \ln(W), \quad (3)$$

Donde K_B es la constante de Boltzmann (8.3145 J/K·mol), y W es el número de formas distinguibles de organizar los átomos en la solución.

Para una solución sólida ideal de n componentes al azar (estado ideal o regular), su entropía configuracional ideal por mol es aproximadamente:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= -R[C_1 \ln(C_1) + \dots + C_n \ln(C_n)] \\ &= -R \sum_{i=1}^n C_i \ln(C_i), \end{aligned} \quad (4)$$

Aquí, R es la constante de los gases ideales (8.3145 J/K mol), C_i es el porcentaje atómico (%at) del elemento i , y n es el número de componentes de la aleación. Según el teorema del extremo, cuando %at. de $C_1 = C_2 = \dots = C_n$, la entropía configuracional del sistema alcanza su valor máximo.

Considerando una aleación equiatómica en su estado líquido o en estado de solución sólida regular, su entropía configuracional por mol podría calcularse como [40]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln(n) \quad (5)$$

Concretando que las HEAs tienen una entropía configuracional en un estado aleatorio mayor que $1.5R$, sin importar si son monofásicos o multifásicos a temperatura ambiente. Esta definición podría expresarse como [84]:

$$\Delta S_{\text{conf}} = > 1.5R \quad (6)$$

2.4.4. Clasificación de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs)

Anteriormente, se ha establecido que se tiene una aleación de alta entropía cuando la entropía configuracional es mayor a $1.5R$, lo cual se logra a partir de la combinación de cinco o más elementos en cantidades iguales o casi iguales; sin embargo, existen diferentes aleaciones que a pesar de tener menos de cinco elementos se consideran aleaciones de alta entropía, como ser la aleación cuaternaria de alta entropía $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Co}_{10}$ [85].

Por otro lado, de la ecuación (1), se observa que si el valor del ΔH_{mix} se mantiene constante, una mayor entropía de mezcla conducirá a una menor energía de Gibbs, propiciando que la aleación experimente mayor estabilidad. Al ser aleaciones más estables, presentan un alto rendimiento en sus propiedades mecánicas.

En base a las dos definiciones que anteriormente se expusieron, cabe destacar que, aunque cada definición de HEAs contiene una amplia gama de aleaciones por diseñar, ambas definiciones se emplean en su mayor parte para el diseño de HEAs. Por ejemplo (1), la máxima entropía de mezclado de una aleación HEAs de cinco componentes es $1.61R$ ($\Delta S_{\text{conf}} = R \ln 5 = 1.61R$) para una

aleación equimolar, con 20% A, 20% B, 20% C, 20% D y 20% E (porcentaje atómico, $\Delta S_{\text{conf}} = -R(5 * 0.2 \ln 0.2) = 1.61R$). La entropía de mezclado se modifica directamente si se genera una combinación heterogénea entre los elementos del conjunto; por ejemplo (2), si se diseña una aleación multicomponentes de 5 elementos, no equimolar, con un porcentaje comprendido de 40% A, 30% B, 20% C, 5% D y 5% E, se obtendrá una entropía máxima de porcentaje atómico de $\Delta S_{\text{conf}} = -R(0.4 \ln 0.4 + 0.3 \ln 0.3 + 0.2 \ln 0.2 + 0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5) = 1.35R$, respectivamente. La primer aleación expuesta en el ejemplo (1), se considera una aleación de alta entropía, porque se logra obtener un valor mayor que $1.5R$ y está constituida por 5 elementos, lo cual cumple con las dos definiciones antes expuestas, tanto la definición basada por composición, como la definición basada en la entropía configuracional de la mezcla. Mientras que, en la ecuación del ejemplo (2), el valor de entropía obtenido fue de $1.35R$, lo cual es de vital importancia para comprender y analizar el cambio de entropía desde la variación de mezcla de los elementos constituyentes; en este caso, dicha aleación se distingue por ser una aleación HEAs por la definición basada en la composición, pero no puede encajar en la definición basada en la entropía de mezclado, entonces, se concluye que bajo el principio de entropía, la aleación propuesta en el ejemplo (2), se define como una aleación de media entropía (MEAs, por sus siglas en ingles).

Basándose en lo anterior, se puede decir que una aleación con una determinada composición que se ajusta solo a una de las dos definiciones se puede considerar como HEAs. Además, a veces las aleaciones equimolares cuaternarias también se consideran como HEAs, porque tanto su composición como su entropía configuracional se encuentran cerca de los límites inferiores de ambas definiciones. Por lo tanto, las definiciones de HEAs son simplemente pautas aproximadas, no estrictamente leyes. En tal sentido, partiendo de las dos definiciones basadas en la composición y entropía, se puede describir el principio básico de las aleaciones HEAs con múltiples elementos que son partícipes en lograr la alta entropía de mezcla para mejorar la formación de fases en solución sólida. Sabiendo que el valor $1.5R$ es un límite inferior para la formación de HEAs,

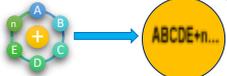
además, podemos definir las aleaciones de media entropía (MEAs) y las aleaciones de baja entropía (LEAs) para diferenciar el poder del efecto de la entropía de mezcla para todas las aleaciones de esta naturaleza [77].

Entonces, el valor $1R$ es el límite entre MEAs y LEAs, ya que se espera que las propiedades de las aleaciones con valores de entropía de mezcla menor que $1R$ no sean competitivas con las de una aleación de entropía de mezcla mayor.

Por lo tanto, según sus valores de entropía configuracional, las aleaciones se pueden dividir en las siguientes tres categorías que se detallan a continuación y se ilustran en la **Figura 2.17**.

LEAs: $\Delta S_{conf} = < 1R$, incluyen aleaciones tradicionales que están compuestas de dos elementos: 

MEAs: $1R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R$, son aleaciones constituidas de tres o cuatro elementos principales con composición atómica igual o casi igual: 

HEAs: $\Delta S_{conf} = > 1.5R$, constituidas por aleaciones formadas al mezclar cantidades iguales o casi iguales de cinco o más elementos y algunas aleaciones cuaternarias con composición equiatómica: 

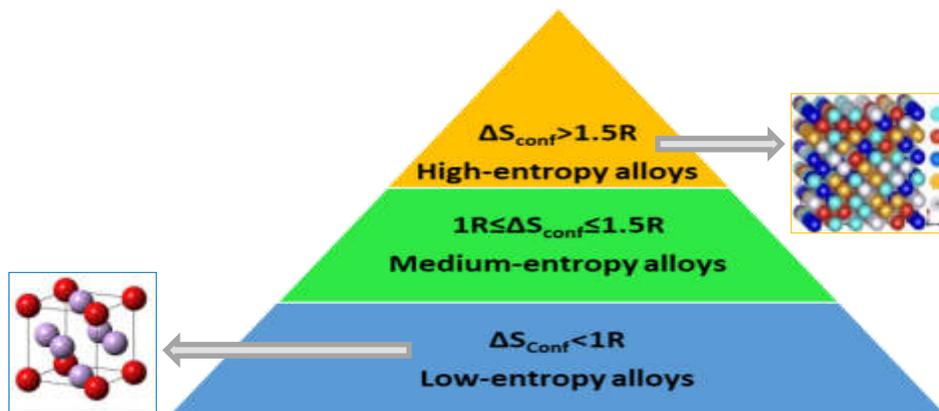


Figura 2.17. Clasificación de las aleaciones basadas en la entropía configuracional.

Es importante recalcar que, entre varios parámetros termodinámicos, la entalpía de mezcla, la entropía de mezcla, la diferencia de tamaño atómico (δ),

la concentración de electrones de valencia (VEC) y el diferencial de electronegatividad ($\Delta\chi$); la entropía de mezcla es el único factor que incrementa considerablemente al aumentar el número de elementos principales de la mezcla.

2.5. CRITERIOS TERMOQUÍMICOS PARA LA FORMACIÓN DE SOLUCIÓN SÓLIDA EN LEAs, MEAs y HEAs

2.5.1. Percepciones generales para la formación de HEAs

El diseño de aleaciones requiere del análisis y cálculo de varios parámetros que influyen directamente en la obtención de estas, es por ello por lo que varios actores han planteado los criterios de mayor relevancia en cuanto al diseño y manufactura de LEAs, MEAs y HEAs [83][84]. Criterios que se exponen en el siguiente apartado:

- Alta entropía de mezclado (ΔS_{conf}), se logra al realizar una mezcla equimolar de al menos 5 elementos ($\Delta S_{conf} = 1.61R$), haciendo énfasis en la composición equimolar del compuesto (equilibrio atómico) y su discordancia de radio atómico.
- Baja entalpía de mezclado (valores demasiado negativos de ΔH) favorece a la formación de compuestos intermetálicos. Por otro lado, valores altamente positivos de entalpía de mezclado dan como resultado la segregación de los diferentes elementos que constituyen la masa metálica. La entalpía es un factor clave para controlar y dar estabilidad a la formación de soluciones o compuestos en fase sólida [86].
- Una pequeña diferencia de radio atómico (δ), favorece a la formación y estabilidad de la fase en solución sólida, principalmente del tipo BCC y FCC.
- La concentración de electrones de valencia (VEC), la cual está muy ligada a la estabilidad y formación de soluciones sólidas, especialmente del tipo BCC, FCC y una mezcla entre ambas [87]. Lo más importante es que el VEC es el parámetro físico que influye directamente en el

control de la estabilidad de fase de las soluciones sólidas del tipo BCC o FCC. Estudios realizados por Guo y colaboradores [88], ostentan el cálculo de la concentración de electrones de valencia para las HEAs y reportan que las fases del tipo FCC son estables a valores altos de VEC (≥ 7.8) y a valores $< 5\%$ de δ ; y en cambio las fases del tipo BCC son estables a valores bajos de VEC (< 6.87) y a valores $< 3\%$ de δ [89]. También, la formación de compuestos intermetálicos o soluciones sólidas ordenadas tienden a formarse cuando la diferencia de radio atómico es $\delta > 4.6\%$. Mientras que Fuyang y colaboradores [90] investigaron la estructura y dureza en HEAs en función de la concentración de los electrones de valencia (VEC) y la diferencia de radio atómico (δ); reportando que para la estructura del tipo FCC se requiere un VEC que este comprendido entre 7.80 y 9.50, mientras que para la estructura BCC un VEC de entre 4.33 y 7.55, respectivamente. Destacando que adquirieron alta resistencia con un VEC promedio de 6.80 y una diferencia de radio atómico de $\delta \approx 6\%$. El efecto de VEC sobre la estabilidad de fase es de vital importancia para el diseño de la aleación y para controlar el comportamiento de las propiedades mecánicas de las HEAs.

- El diferencial de electronegatividad ($\Delta\chi$), está variable tiene un efecto débil sobre la estabilidad de fases, entre las fases amorfas y las fases de solución sólida [19].

Inoue y Takeuchi [91], calcularon varios parámetros para diferentes tipos de aleaciones ternarias; entre los parámetros calculados, se encuentra la entalpía y la entropía para cada mezcla; puntualizando que existe una tendencia de incremento en la entropía de la mezcla cuando la entalpía total disminuye, esto para cada sistema de forma individual. Esta tendencia implica la estabilización de una fase amorfa frente a una en solución sólida y fase intermetálica.

Por otra parte, Yang y Zhang, efectuaron un estudio para predecir la formación y estabilidad de solución sólida en aleaciones multicomponentes

HEAs, en donde establecen que la diferencia de radio atómico (δ) es un valor de suma importancia para la formación y estabilidad de fase en solución sólida, estableciendo que para tener estabilidad de solución sólida (BCC o FCC), se requiere, que preferiblemente el δ sea $\leq 6.6\%$ [92]. Para profundizar y poder comprender de una mejor manera, a continuación, se detallan las fórmulas para el cálculo de cada uno de los parámetros que influyen la formación de solución sólida en LEAs, MEAs y HEAs:

2.5.2. Diferencia de tamaño atómico (δ)

Para describir el efecto global de la diferencia del tamaño atómico entre los elementos de la aleación, se utiliza el parámetro δ , el cual se define por la ecuación (7):

$$\delta = 100 * \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i * (1 - \frac{r_i}{\bar{r}})^2}, \quad (7)$$

Donde $\bar{r} = \sum_{i=1}^n C_i * r_i$, C_i y r_i son el porcentaje atómico (%at) y radio atómico del elemento i en la aleación, que puede obtener mediante la referencia [87]. Se utilizó el factor numérico 100 para amplificar los datos y para mayor claridad.

Recalcando, Guo y colaboradores [19], encontraron que la diferencia de radio atómico (δ) en una aleación equimolar (HEAs) de fase amorfa (Estructura cristalina no definida) el valor de δ principalmente está entre 4% y 9%; para la formación de fase en solución sólida se requiere un valor de δ comprendido entre 10.5% y 14.5%, y un valor de 13% a 18% para la formación de fases intermetálicas.

2.5.3. Diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$)

Este parámetro es calculado sin considerar la regla clásica de Hume Rothery para formar fases de solución sólida; la diferencia de electronegatividad entre los elementos de una aleación multicomponentes, está definida por la

ecuación (8), de acuerdo al cálculo estadístico, en donde se supone que los átomos entre elementos están empaquetados aleatoriamente [93][94]:

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i * (X_i - \bar{X})^2}, \quad (8)$$

Donde n es el número de componentes de la aleación; X_i es la electronegatividad de Pauling del elemento i , que se obtiene de la literatura y se da en la **Tabla 2.6** [95]; C_i es el porcentaje atómico del elemento i presente en la aleación; y \bar{X} es el valor promedio de la electronegatividad de un compuesto, que se puede calcular de la siguiente manera:

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n C_i * X_i, \quad (9)$$

Tabla 2.6. Radio atómico, electronegatividad de Pauling, VEC y EC para cada elemento.

Elemento	símbolo	No. atómico	Radio/Å	electronegatividad Pauling	VEC	EC
Berilio	Be	4	1.128	1.157	2	HCP
Boro	B	5	0.820	2.04	3	Rh
Silicio	Si	14	1.153	1.90	4	FCC
Titanio	Ti	22	1.462	1.54	4	HCP
Vanadio	V	23	1.316	1.63	5	BCC
Cromo	Cr	24	1.249	1.66	6	BCC
Manganeso	Mn	25	1.350	1.55	7	BCC
Hierro	Fe	26	1.241	1.83	8	BCC
Cobalto	Co	27	1.251	1.88	9	HCP
Níquel	Ni	28	1.246	1.91	10	FCC
Cobre	Cu	29	1.278	1.90	11	FCC
Zirconio	Zr	40	1.603	1.33	4	HCP
Niobio	Nb	41	1.429	1.60	5	BCC
Molibdeno	Mo	42	1.363	2.16	6	BCC
Tungsteno	W	74	1.367	2.36	6	BCC

Nota: VEC = es la concentración de electrones de valencia y EC = estructura cristalina.

2.5.4. Concentración de electrones de valencia (VEC)

Por otra parte, Guo et al. reportan la importancia de la concentración de electrones de valencia (VEC) para poder controlar la estabilidad de las fases BCC y FCC. Donde establecen que las fases BCC son estables a un VEC <6.87; en cambio las fases del tipo FCC son estables a un VEC ≥ 8 [88]. El cual puede calcularse fácilmente con la siguiente ecuación (10):

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i(VEC)_i, \quad (10)$$

2.5.5. Entalpía de formación de mezcla (ΔH_{mix})

La entalpía es un factor clave para controlar y dar estabilidad a la formación de soluciones o compuestos en fase sólida [86]. En el diseño de aleaciones de alta entropía el valor de entalpía se ve asociado a la combinación con otros parámetros que permiten la obtención de fases en solución sólida. En ese sentido, Guo y Liu reportan que la formación de solución sólida será posible cuando ΔS_{conf} , ΔH_{mix} y δ estén en el rango adecuado: $11 \leq \Delta S_{conf} \leq 19.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ KJ/mol}$, y $\delta \leq 8.5\%$ [19]. Los valores de entalpía son calculados mediante la siguiente ecuación

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n 4\Delta H_{ij}C_iC_j, \quad (11)$$

Donde C_i y C_j son las concentraciones atómicas de i y j átomo; ΔH_{ij} es la entalpía de mezcla binaria AB para aleaciones de varios componentes [96].

2.5.6. Entropía de formación de mezcla (ΔS_{mix})

La entropía configuracional de un sistema de aleación equimolar experimenta un cambio del estado elemental a un estado de solución al azar (estado regular o ideal), el cual se expresa de la siguiente manera:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i, \quad (12)$$

Donde R es la constante de los gases ideales (8.3145 J/K·mol); C_i es el porcentaje atómico del componente i , y n es el número de componentes de la aleación. La entropía de la mezcla será mayor cuando los elementos estén presentes en igual proporción atómica [90].

2.5.7. Temperatura de fusión teórica (T_m) para una aleación de n elementos

La temperatura de fusión teórica de una aleación de n elementos, T_m , se calcula utilizando la regla de las mezclas; calcular con la siguiente ecuación:

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i(T_m)_i, \quad (13)$$

Aquí, T_m es el valor teórico promedio de la temperatura de fusión de n elementos, $(T_m)_i$ es el punto de fusión de cada elemento presente en la aleación, y C_i es el porcentaje atómico del elemento i presente en la aleación.

Asociado a la temperatura de fusión de la mezcla, se encuentra un parámetro denominado como parámetro omega (Ω). El parámetro Ω se define como la combinación de los efectos combinados entre entalpía y entropía de la mezcla, el cual sirve para predecir la posible estabilidad de las fases en soluciones sólidas entre los distintos elementos de la aleación. Este se puede obtener mediante la siguiente fórmula:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{conf}}{|\Delta H_{Mix}|}, \quad (14)$$

Yang y Zhang, determinaron que el valor que favorece a la estabilidad de fases en solución sólida debe de ser positivo y más grande que 1 ($\Omega \geq 1.1$), el cual está presente en la mayoría de las aleaciones estudiadas hasta ahora. Las aleaciones que experimentan un valor de relación menor a 1 ($\Omega < 1$) presentarán compuestos intermetálicos y segregación de elementos [92]. Si se desea obtener estabilidad de las soluciones sólidas en HEAs, se debe cumplir con $\Omega \geq 1.1$ y $\delta \leq$

2.5.8. Difusión lenta

La formación de nuevas fases requiere de un proceso de difusión cooperativo entre numerosos átomos, con el fin de lograr la partición de composición en HEAs. Sin embargo, la concentración de vacantes para la difusión sustitucional está limitada en HEAs como en las aleaciones tradicionales porque cada vacante en HEAs también se asocia con una posición de entalpía de formación y a un exceso de entropía de la mezcla, que forman un mínimo de energía libre de mezcla a una cierta concentración de equilibrio para una temperatura dada.

Una vacante en el soluto está rodeada y compite con diferentes átomos de elementos durante el proceso de difusión. La difusión es más lenta y con mayor energía de activación en HEAs debido a una mayor fluctuación de la energía potencial de la red (LPE) entre los sitios de la red. Se espera que la difusión lenta proporciona varias ventajas importantes: entre ellas, el aumento de la temperatura de recristalización, el crecimiento de grano más lento, la reducida velocidad de crecimiento de las partículas y el aumento de la resistencia a la fluencia plástica [19].

2.5.9. Distorsión de la red

Ya que la matriz se forma con diferentes átomos solutos de varios elementos, cada átomo está rodeado por diferentes tipos de átomos, por tanto, se origina la de distorsión de la red cristalina y esfuerzos, lo que principalmente puede atribuirse a la diferencia de tamaño atómico de los elementos [19].

2.5.10. Efecto coctel

Las HEAs pueden presentar una sola fase simple, dos fases, tres fases, o más, esto depende de la composición y del procesamiento de estas. Como resultado, se obtiene un conjunto de propiedades que son la contribución integral de las fases constituyentes, distribución de fase, límite de fase, y propiedades de cada fase. Sin embargo, cada fase está conformada de una solución sólida

de muchos elementos y puede considerarse como un compuesto a escala atómica. Sus propiedades no solo provienen de las propiedades básicas de los elementos por la regla de la mezcla, sino también que, provienen de las interacciones mutuas entre todos los elementos de la red cristalina y a la distorsión generada en el sistema. La interacción y la distorsión de la red traen como consecuencia propiedades superiores a las predichas por la regla de la mezcla [19].

2.6. PROCEDIMIENTOS GENERALES DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN SISTEMAS DE ALEACIONES LEAs, MEAs y HEAs

El tratamiento térmico, en su sentido más amplio, se refiere a la operación de calentamiento y enfriamiento de los metales en estado sólido, para modificar sus propiedades mecánicas, su estructura cristalina o eliminar tensiones residuales. Los principios metalúrgicos responsables de este fenómeno son los mismos (o al menos estrechamente relacionados) para todas las aleaciones no ferrosas. De igual manera, los métodos de procesamiento son básicamente los mismos. Sin embargo, los ciclos de temperatura y tiempo cubren un amplio rango, dependiendo no solo en la composición química de la aleación, sino también en si la aleación está en condición de forja o fundición.

Los principales tratamientos térmicos para ocasionar la mejora de propiedades de las aleaciones no ferrosas son los tratamientos de solubilizado y precipitación, los cuales constan de tres etapas: solución, temple y envejecimiento. Los cuales se detallan a continuación.

2.6.1. Tratamiento térmico de solubilizado/temple

Como regla general, el incremento de propiedades mecánicas para una aleación dada se logra mediante dos operaciones distintas de calentamiento. Primero, la aleación se calienta a una temperatura justo por debajo de la zona eutéctica (digamos al menos 50 F o 28 °C) de su temperatura sólidos (comienzo de la fusión). El tiempo de permanencia a la temperatura dependerá de la

solubilidad máxima de las distintas fases y de si la aleación es forjada o fundida. Debe considerarse que el propósito principal de esta operación es producir una solución sólida homogénea saturada de todas las fases presentes. En consecuencia, esta parte de la operación se conoce comúnmente como tratamiento térmico de solubilizado u homogeneización. Debido a que las estructuras de las piezas fundidas son relativamente heterogéneas, se requiere mucho más tiempo (al menos el doble) a la temperatura de tratamiento térmico de solución en comparación con un producto forjado de composición similar.

Una vez alcanzada la solución sólida saturada, la aleación se enfría lo más rápido posible a temperatura ambiente (temple; la mayoría de las veces por enfriamiento rápido con agua) para detener la estructura obtenida por calentamiento. La solución sólida formada a una temperatura alta quedará retenida en un estado sobresaturado si se enfría con una velocidad suficientemente alta, para así minimizar la precipitación de los átomos de soluto en forma de partículas grandes e incoherentes. La velocidad de enfriamiento requerida es más crítica para algunas aleaciones que para otras. Además, el grosor de la sección de la muestra afecta notablemente la velocidad de enfriamiento.

En esta etapa, la aleación se encuentra en la condición de solución tratada y, en la mayoría de los casos, está completamente recocida (generalmente lo más suave posible). Sin embargo, la aleación se encuentra en una condición inestable debido a que la fase o fases que poseen un bajo grado de solubilidad a temperatura ambiente están prácticamente disueltas [97].

2.6.2. Tratamiento térmico de envejecido

Como una secuencia posterior al tratamiento térmico de solubilizado, se procede a aplicar el tratamiento térmico de envejecido. Tan pronto como se alcanza la temperatura ambiente, las fases comienzan a precipitarse de la solución sólida en forma de partículas finas dentro de los cristales y en los límites de los granos. En un momento, estas partículas se consideraban

submicroscópicas, pero hoy en día con el uso del microscopio electrónico ha cambiado esta perspectiva.

En la mayoría de las aleaciones, la precipitación ocurre muy lentamente a temperatura ambiente y es aún más lenta a temperaturas más bajas. De hecho, esta acción en la mayoría de las aleaciones se puede detener por completo bajando las temperaturas a bajo cero. Sin embargo, si se eleva la temperatura de la aleación tratada con tratamiento térmico solubilizado, la acción de envejecido aumenta considerablemente y el proceso de precipitación se puede lograr en un tiempo relativamente corto. Logrando así, las propiedades deseadas a un menor tiempo y gasto energético.

Ciclos de envejecimiento

La precipitación o dispersión de partículas finas tiende a unir los cristales en sus planos de deslizamiento para que sean más resistentes a la deformación; por lo tanto, la aleación es más fuerte, más dura y menos dúctil. Para cada aleación, hay un tiempo y temperatura óptima. Para la mayoría de las aleaciones no ferrosas, su valor suele estar alrededor de 325 a 650 F (165 a 345 °C), aunque algunas aleaciones requieren temperaturas de envejecimiento más altas.

Como ocurre con la mayoría de las operaciones de tratamiento térmico, la precipitación se origina en función del tiempo y la temperatura. El exceso de envejecimiento en tiempo o temperatura es perjudicial y disminuye la resistencia de la aleación. En ese sentido, existe un tiempo y temperatura óptima para el envejecimiento de cualquier aleación en específico. Cuando se produce un envejecimiento excesivo, ya sea por exceso de tiempo o temperatura, o ambos a la vez, se producirá una caída rápida de la dureza (zona 3). Esto se muestra claramente en la **Figura 2.18**. También, se puede observar que existe un área de buen tamaño que muestra "dureza máxima" (zona 2), lo que indica que existe una variación conveniente en el ciclo de tiempo/temperatura.

Los cambios en la microestructura también se incluyen en la **Figura 2.18**. Las partículas finas se precipitan adecuadamente en la zona 2, mientras que las

partículas gruesas (sobre precipitación) se muestran dentro de los granos en la zona 3, donde existe una clara disminución de la dureza.

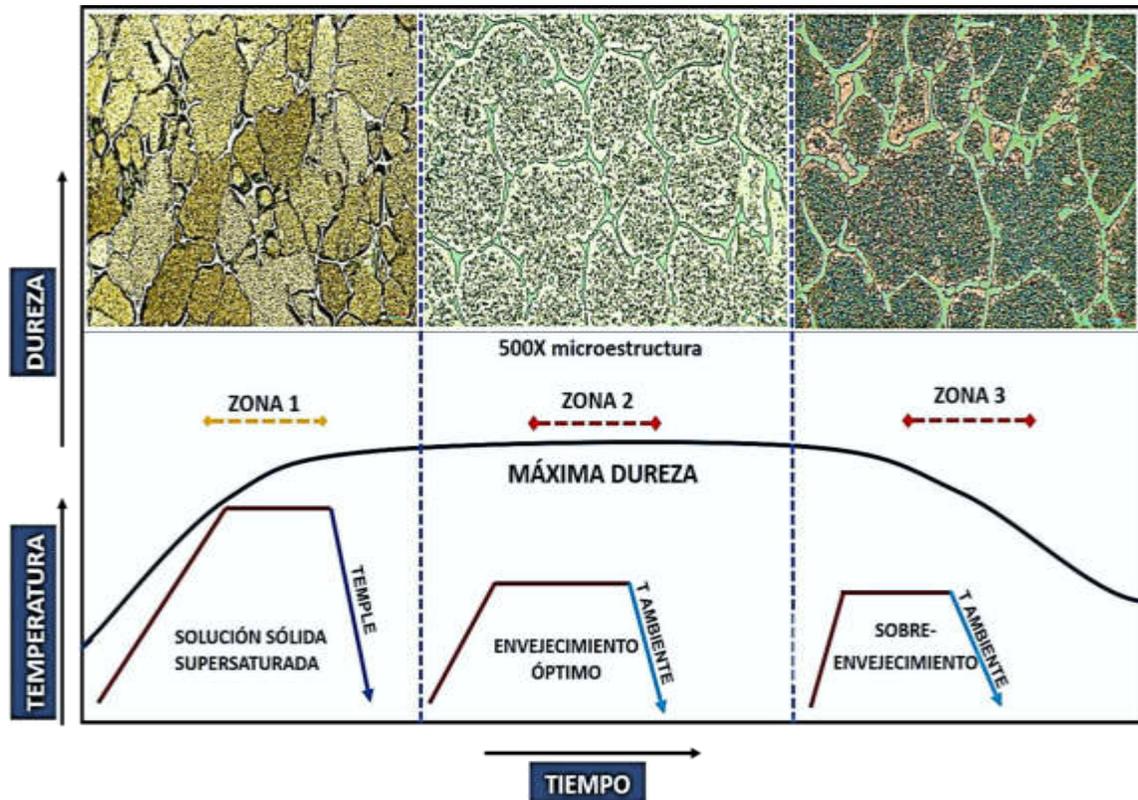


Figura 2.18. Curva esquemática del proceso de solubilizado/envejecido y microestructura.

Entonces, se puede afirmar que el objetivo principal del tratamiento térmico de envejecido es seleccionar el tiempo y la temperatura adecuada para que se produzca un tamaño de precipitado óptimo y una distribución uniforme de precipitados en toda la matriz. Las diferencias en tipo, fracción volumétrica, tamaño y distribución de partículas precipitadas presiden las propiedades mecánicas.

2.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Como parte de este estudio, se abordan en este apartado, de forma concisa y rigurosa, los aspectos más relevantes sobre las distintas técnicas instrumentales en el análisis cuantitativo y cualitativo sobre caracterización de materiales, específicamente aleaciones metálicas.

2.7.1. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó la naturaleza de los rayos X y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia de manera simultánea [98].

Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los r-x es el angstrom (\AA), igual a 10^{-10}m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango $0.5\text{-}2.5\text{ \AA}$ mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 \AA .

El espectro continuo. Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Los electrones son las partículas utilizadas habitualmente y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X. Los resultados obtenidos (difractogramas) permiten detectar y analizar fases, tal y como se ilustra en la **Figura 2.19(a,b)**.

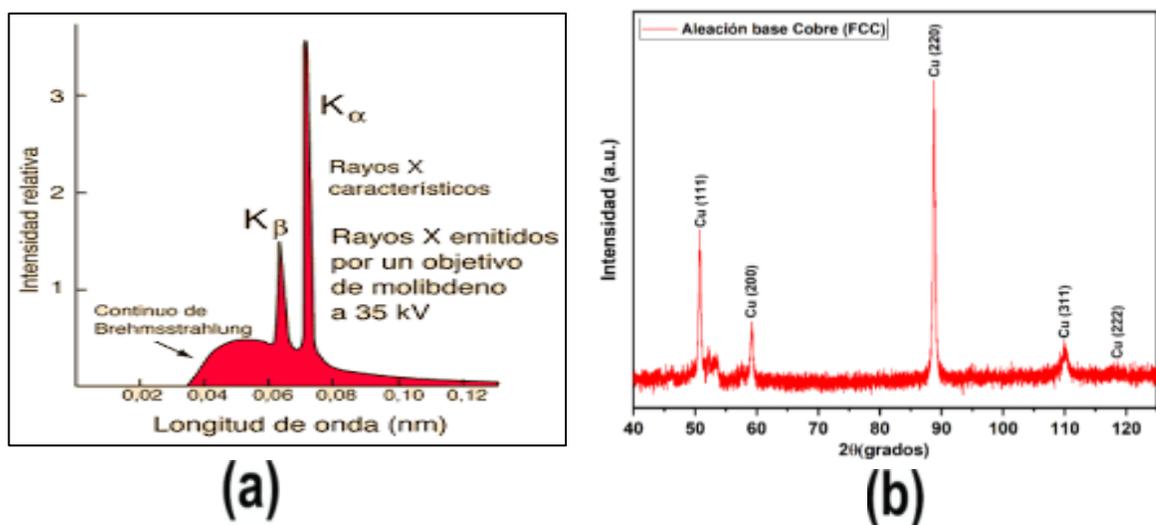


Figura 2.19. (a) Patrón típico de difracción de rayos X y (b) Difractograma de una aleación de cobre con estructura cristalina FCC.

2.7.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La técnica y el tipo de instrumento, muy sencillamente, el SEM escanea una muestra con un haz de electrones que interactúan con la muestra, algunos de esos electrones y otros electrones generados durante este proceso escapan de la muestra y alcanzan un detector. El número de electrones que alcanzan el detector en cada punto de la muestra depende de la topografía de la muestra y el voltaje de aceleración de los átomos en la superficie, y estas variaciones en la fuerza de la señal conducen a la formación de la imagen. Un esquema del instrumento se muestra a continuación y se ilustran los diferentes componentes del equipo. En la **Figura 2.20** se ilustra un equipo SEM Hitachi SU 8020 con sus respectivos componentes.

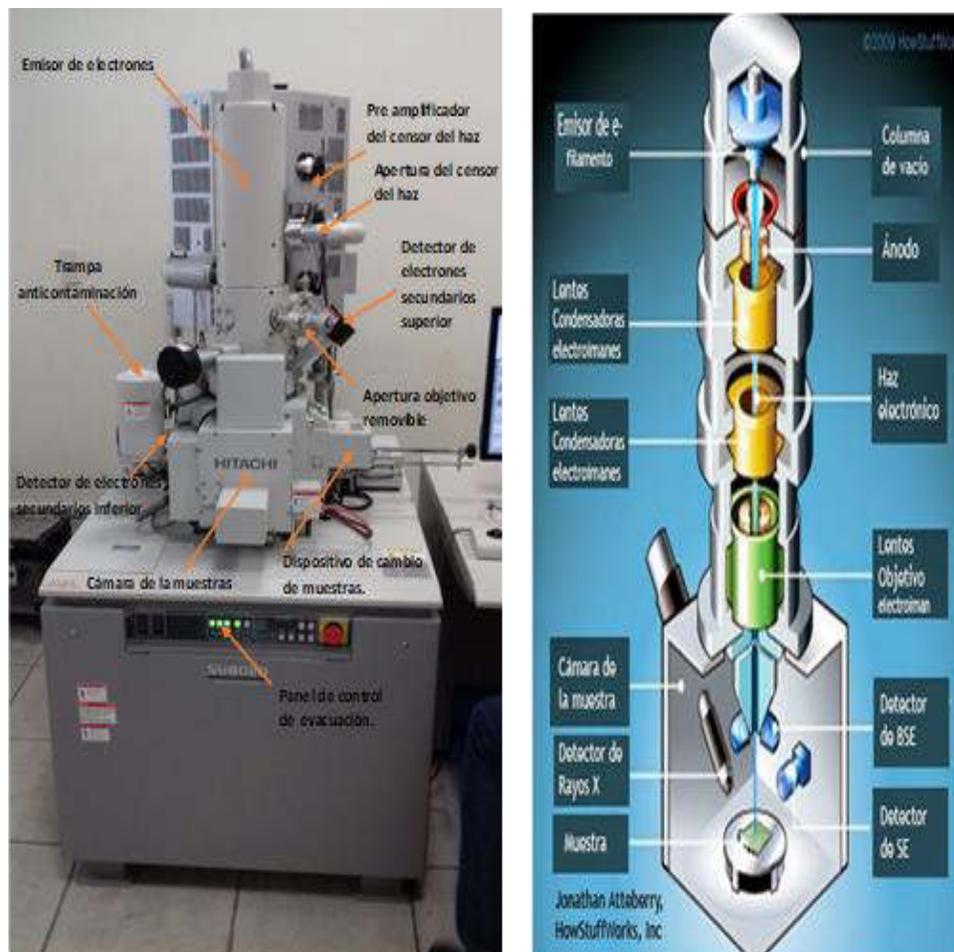


Figura 2.20. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM)

2.7.3. Generalidades en medición de dureza para aleaciones de cobre

La dureza es una condición de la superficie del material, no representa ninguna propiedad de la materia y está relacionada con las propiedades elásticas y plásticas del material. Es un término que nos da idea de solidez o firmeza, no existe una definición única acerca de la dureza y se le suele definir arbitrariamente en relación con el método particular que se utiliza para la determinación de su valor. Algunas definiciones son:

- Resistencia a las indentaciones permanentes bajo cargas estáticas o dinámicas (dureza por penetración).
- Absorción de energía bajo cargas de impacto o dinámicas (dureza por rebote).
- Resistencia a la abrasión (dureza por desgaste).
- Resistencia al rayado (dureza por rayado).

Los diferentes métodos desarrollados para medir la dureza en general consisten en ocasionar una deformación local en el material que se ensaya a través de un indentador. Los valores obtenidos son siempre dependientes del método y las condiciones en las que se ensaya, por lo que, para que un valor de dureza sea útil y permita su comparación debe estar acompañado de la indicación, método utilizado y las condiciones de ensayo. Por lo cual se detalla el método de medición de dureza Rockwell.

2.7.4. Dureza Rockwell

La dureza Rockwell se determina en función del grado de penetración de la pieza a ensayar a causa de la acción del penetrador bajo una carga estática dada. El ensayo Rockwell no requiere de la aplicación de fórmula alguna para la determinación de la dureza. Esta se obtiene automáticamente por el indicador de la máquina, ya que la misma está dada por el incremento de profundidad de penetración debido a la acción del penetrador, en cual puede ser una bola de acero o un cono de diamante [99].

Nomenclatura:

HR = Dureza Rockwell; E = Escala total del dial; e = Incremento de la penetración.

$$\text{Dureza Rockwell (HR)} = E - e$$

La escala se obtiene combinando penetradores y cargas totales, el cual se elige de acuerdo con la combinación de ambos y al material a ensayar. Por ejemplo, la escala B, se denomina de la siguiente manera.

Escala HRB (Dureza Rockwell B), nomenclatura: es independiente de la escala, la carga y el penetrador utilizado.

Cargas empleadas: P_o = carga inicial = 10 kgf (para todas las escalas)

P_a = carga adicional = 90 kgf

P_t = carga total = 100 kgf

La carga inicial es siempre 10 kgf sin importar la escala utilizada y tiene como objeto establecer un nivel de partida uniforme, despreciando cualquier irregularidad en la superficie del material.

El penetrador es una bola de acero endurecida cuya dureza mínima no debe ser menor a 850 Vickers ($HV_{10/15} = 850 \text{ kgf/mm}^2$), pulida y engarzada en una porta penetrador de un diámetro de $1,5875 \text{ mm} \pm 0.003 \text{ mm}$ ó $1/16$ de pulgada. Aplicación, se emplea tanto en metales ferrosos como en aceros con tratamientos térmicos como recocido, normalizado y revenido, etc.

Las actuales aleaciones de cobre al berilio no sobrepasan una dureza máxima de 90 HRB. Las aleaciones de cobre al berilio C17510 y C17530 son las que actualmente se utilizan para la fabricación de cabezales/pistones hidráulicos para inyectar aluminio a alta presión (HPDC) (ver **Figura 2.23**). Así mismo, las aleaciones comerciales de cobre-níquel-berilio que también cuenta con una dureza que oscila en 90 HRB.

2.7.5. Desgaste mediante Ball-On-Disc

Es importante considerar las pérdidas económicas que se presentan debido al desgaste de materiales. Para minimizar los costos de desgaste, es necesario analizarlo. Uno de los factores determinantes para realizar un estudio sobre el desgaste, es la velocidad de desgaste. El método bola sobre disco (Ball-On-Disc) es uno entre los varios que existen para el análisis de desgaste. En la **Figura 2.21** se muestra un esquema general de una máquina de Ball On Disc.

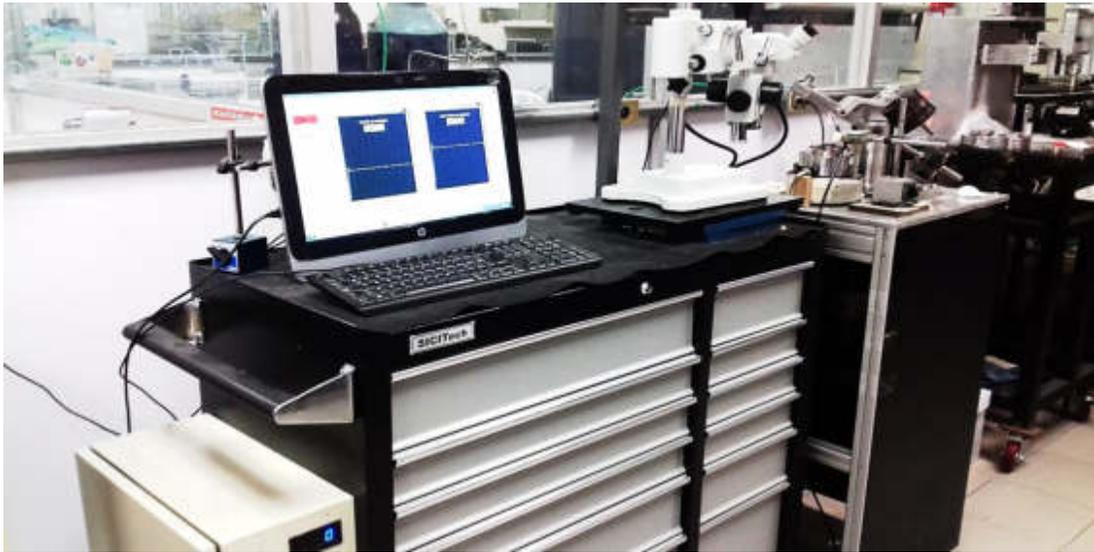


Figura 2.21. Máquina Ball On Disc (FIME-UANL).

Para realizar la prueba de desgaste mediante el método Ball On Disc se necesitan dos probetas. El primero es un bola de acero G25, el cual es posicionado perpendicularmente a la otra pieza, la cual usualmente es un disco circular. La máquina de pruebas causa que la bola de acero o el disco giren entre sí; como consecuencia de ello, se forma un camino o huella de desgaste en el disco.

La probeta en forma de bola se presiona sobre el disco con una carga aplicada específica, y dicha probeta, se encuentra sujeta a un dispositivo posicionador con contrapesos. En términos generales el equipo consiste en un posicionador de un pin esférico sobre un disco, el cual gira por la acción de un motor a unas determinadas revoluciones por minuto (rpm). El pin se encuentra localizado a un radio R del centro del disco, tal y como se ilustra en la **Figura 2.22**.

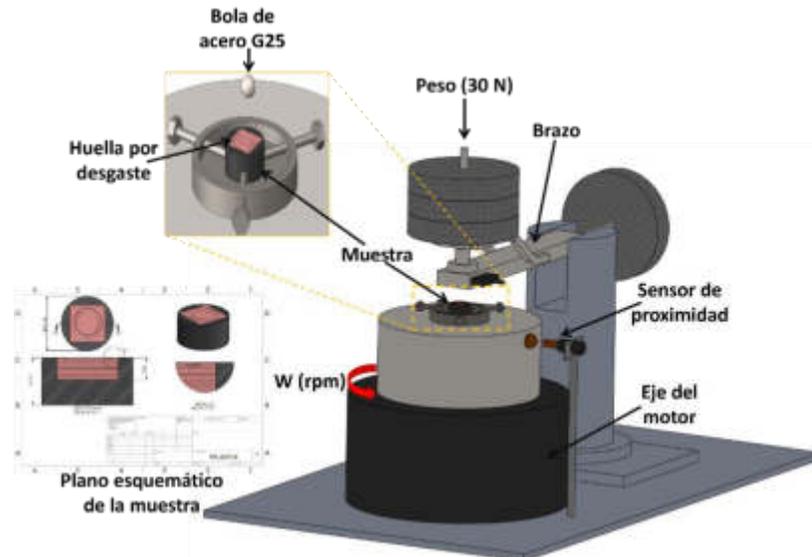


Figura 2.22. Bosquejo esquemático seccional de la máquina Ball On Disc.

Un motor con velocidad variable, capaz de mantener la velocidad seleccionada constante es requerido, además, debe estar montado de tal manera que las vibraciones no afecten las pruebas. Las velocidades de rotación pueden ser de 60 a 600 rpm, por lo cual, la máquina debe estar equipada con un contador de revoluciones.

Los reportes de resultados de desgaste se realizan en términos de pérdida de volumen de material en milímetros cúbicos. La pérdida de masa por desgaste se puede convertir en pérdida de volumen mediante la utilización de adecuados valores de densidad. Las fórmulas se muestran a continuación.

2.7.5.1. Parámetros por considerar al realizar ensayo de desgaste

- Carga: Valores de la fuerza de contacto en Newtons (N).
- Velocidad lineal y de rotación (RPM): La velocidad relativa entre las superficies de deslizamiento en m/s.
- Distancia: La distancia acumulada de deslizamiento en metros (m).
- Diámetro inicial de la huella, en mm.

- Diámetro de la bola de acero (conforme a norma ASTM G99 – 95).
- Duración total de la huella, en minutos o segundos.
- Temperatura: La temperatura en las dos probetas en cercanía a la superficie de contacto.
- Atmósfera: La atmósfera (aire del laboratorio, humedad relativa, argón, lubricante, etc.) alrededor de la superficie de contacto.

El desgaste puede ser definido como el daño superficial sufrido por los materiales después de determinadas condiciones de trabajo a los que son sometidos. Este fenómeno se manifiesta por lo general en las superficies de los materiales, llegando a afectar la subsuperficie. El resultado del desgaste es la pérdida de material y la subsiguiente disminución de las dimensiones y por tanto la pérdida de tolerancias. Los mecanismos de daño en los materiales se deben principalmente a deformación plástica, formación y propagación de grietas, corrosión y/o desgaste.

El conocimiento de las grandes pérdidas económicas generadas por los altos consumos energéticos y la continua reposición de las piezas dañadas por el desgaste llevó a países industrializados a enfrentar el problema y motivar el estudio de la tribología.

2.7.5.2. Clasificación de los tipos de desgaste

Los daños ocasionados por el desgaste de piezas en un equipo industrial llevan continuamente a un cambio de piezas en la maquinaria, provocando paros en la producción generalmente grandes.

El desgaste implica la remoción gradual de material de una superficie. Hay varios tipos de desgaste los cuales de manera general se explican a continuación.

a) Desgaste Adhesivo.

En los casos más severos, como en los que se dan sobre superficies que tienen altas cargas y asperezas fuertemente unidas, el desgaste adhesivo se describe como rayado, difusión, desgarramiento, excoiación o agarrotamiento (desgaste severo). Cuando dos superficies de metal están en movimiento entre sí bajo una carga, los puntos de contacto se deforman y pueden darse una micro soldadura que se lleva a cabo debido a las fuerzas interatómicas. Cuando el material se transfiere desde una superficie a otra, el proceso se denomina desgaste adhesivo, ver **Figura 2.23**. El desgaste adhesivo puede ser dividido en leve y grave.

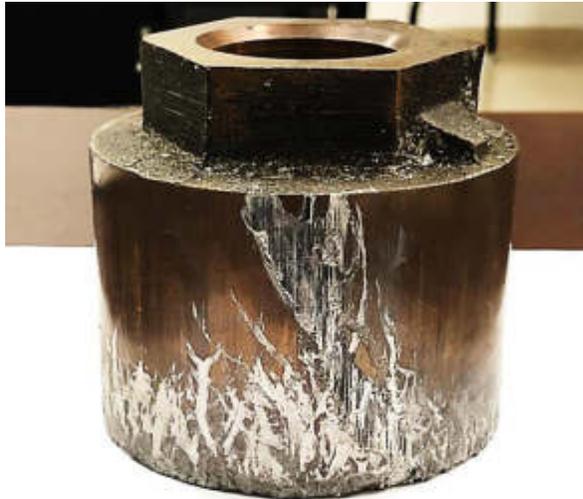


Figura 2.23. Ilustración real de desgaste adhesivo en un émbolo utilizado en la industria de fundición a alta presión (HPDC) de $\text{Ø}100\text{mm}$.

b) Desgaste Oxidativo

Se presenta en superficies metálicas bajo deslizamientos sin lubricación o poca lubricación, en presencia de aire u oxígeno. El calor generado por la fricción en contacto deslizante, en presencia de oxígeno provocan la oxidación acelerada, ver **Figura 2.24**.

El desgaste oxidativo también se puede presentar bajo sistemas de deslizamiento lubricados, en donde el espesor de la película del lubricante se encuentre por debajo de los valores de la rugosidad de las superficies en contacto.

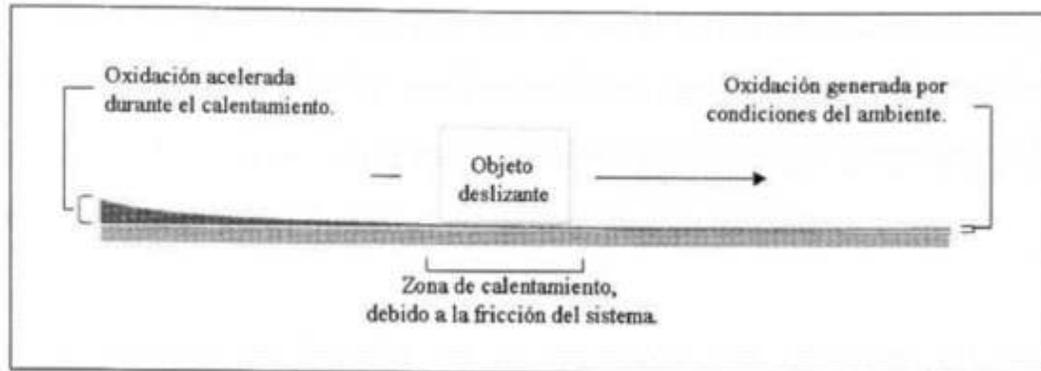


Figura 2.24. Desgaste Oxidativo, crecimiento de óxido debido al calor generado por fricción en un contacto deslizante.

C) Desgaste Corrosivo

También conocido como oxidación o desgaste químico, este tipo de desgaste es causado por reacciones químicas o eléctricas entre las superficies y el ambiente. Los productos corrosivos finos sobre una superficie constituyen las partículas de desgaste. Cuando la capa corrosiva se destruye o retira mediante deslizamiento o abrasión, empieza a formarse otra y se repite el proceso de remoción y formación de capas corrosivas. Entre los medios corrosivos se encuentran el agua potable, el agua de mar, el oxígeno, los ácidos y los productos químicos, el ácido sulfhídrico y el dióxido sulfúrico atmosférico.

2.7.5.3. Factores que intervienen en el desgaste

a) Fricción

La fricción es la resistencia u oposición al movimiento de dos cuerpos que se encuentran en contacto. Es decir, la fuerza tangencial resistiva que se crea cuando la fricción no depende del material, es una respuesta del sistema a una determinada acción.

Este efecto proviene de la existencia de fuerzas tangenciales que aparecen entre dos superficies sólidas en contacto cuando permanecen unidas por la existencia de esfuerzos normales a las mismas, en términos más sencillos, es la

pérdida de energía durante el inicio, desarrollo y final del movimiento relativo entre dos materiales en contacto. Existen dos maneras de clasificar el fenómeno de fricción:

Fricción externa:

Se presenta entre cuerpos diferentes y la fricción interna: se presenta entre partículas de un mismo cuerpo. Si se habla de fricción no se puede dejar de mencionar la fuerza de fricción y el coeficiente de fricción, son conceptos que están muy ligados entre sí.

Fuerza de fricción:

Siempre que un cuerpo se deslice o ruede sobre la superficie de otro, existe una fuerza que se opone al movimiento, llamada fuerza de fricción o rozamiento. La fuerza de fricción es paralela y opuesta al sentido del movimiento; se observa un esquema en la **Figura 2.24**.

La fuerza de fricción se define como: **$F = f \times N$**

Donde F es la fuerza necesaria para iniciar y mantener el movimiento, sus unidades son Kgf ó (Lbf), N es la fuerza normal que mantiene las dos superficies juntas, Kgf ó (Lbf); y f se refiere al coeficiente de fricción, este se presenta entre metal-metal, metal-sólido o metal-fluido.

Coeficiente de fricción:

Este parámetro no es una propiedad intrínseca del material o de la combinación de varios, sino que depende de otros factores, como la humedad, temperatura velocidad de desplazamiento, presión de contacto, tipo de lubricante, acabado superficial y forma de la región de contacto.

La relación entre la fuerza necesaria para iniciar el movimiento y el peso del elemento que se va a mover se conoce como coeficiente estático de fricción y la relación entre la fuerza necesaria para mantenerlo en movimiento y su peso

se denomina coeficiente cinético de fricción, por deslizamiento o por rodadura. Ambos coeficientes pueden ser por fricción sólida o por fricción fluida.

2.7.5.4. Caracterización/cuantificación del desgaste

Para propósitos de diseño y desarrollo de materiales es necesario tener algún parámetro cuantitativo universal para la medición de desgaste. Basándose en la Norma ASTM G99-95 de desgaste Pin On Disc [100], se requiere dos especímenes. Un balín que va insertado en un pasador se coloca perpendicular al disco círculo plano. Las mediciones de desgaste se deben presentar como la pérdida de volumen en milímetros cúbicos para el balín y el disco, por separado. Además, mediante el uso de un perfilómetro no contacto 3D es posible obtener los valores de pérdida de material y perfiles de desgaste, tanto para la muestra en desgaste, como para el balín. Actualmente es uno de los métodos más utilizados, debido a su mínimo margen de error en las mediciones.

Se utilizan las siguientes ecuaciones para calcular pérdida de volumen cuando el balín tiene inicialmente una forma de extremo esférica de radio R y disco es inicialmente plano, bajo las condiciones de que solo uno de los dos elementos se desgasta significativamente.

La ecuación para determinar la pérdida de volumen de desgaste en la muestra es la siguiente:

Un disco:

$$\text{Disc volume loss} = 2\pi R \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \left(\frac{d}{4} \right) (4r^2 - d^2)^{1/2} \right] \quad (15)$$

Dónde:

R = radio de la pista de desgaste, y

D = ancho de la pista de desgaste.

Nota: suponiendo que no hay desgaste significativo del balín (bola de acero G25).

2.8. INYECCIÓN A ALTA PRESIÓN (HPDC)

Fundición a presión. Es un proceso en el cual se utilizan moldes permanentes, estos moldes durante la fundición a presión se les conoce con el nombre de matrices, la matriz consta de dos partes, la parte fija y la parte móvil, en el interior de la matriz se inyecta el metal fundido a alta presión, la misma que en la cavidad se encuentra en un rango de 7 a 350 MPa, esta presión se mantiene durante el proceso de solidificación total, posteriormente, las dos mitades de las matrices se abren para remover la pieza. Una de las características de las dos mitades del molde, es que deben proporcionar un cierre preciso para que no se ocasione fuga de material, ver **Figura 2.25**.

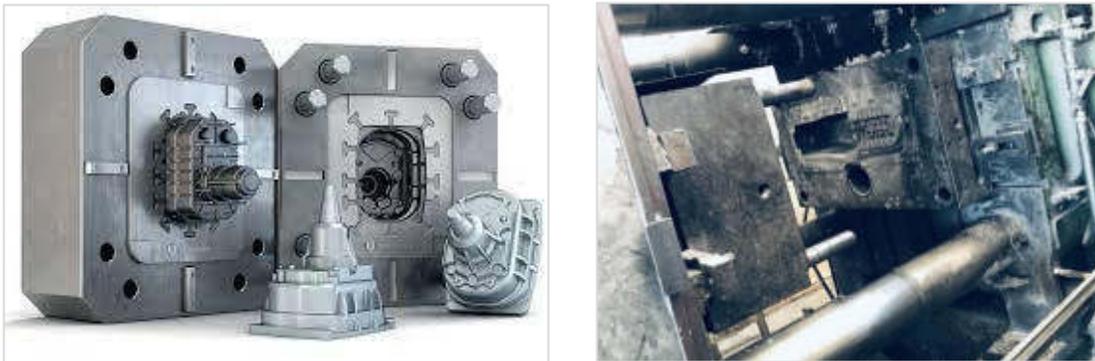


Figura 2.25. Moldes metálicos utilizados en fundición a alta presión (HPDC).

En este proceso, existen dos tipos de inyección:

- Cámara caliente
- Cámara fría

En el método de fundición a presión, se funden piezas idénticas a un máximo ritmo de producción, forzando el metal fundido a fluir bajo grandes presiones en los moldes metálicos. El aluminio fundido está obligado a repartirse por las cavidades de la matriz. Cuando el metal se solidifica, las matrices son desbloqueadas y abiertas para extraer la pieza fundida caliente.

Fundición en cámara fría, en este el proceso el metal fundido es procedente de una recámara de horno de fusión a la inyectora, se transporta mediante un cucharón, para ser vaciado en una camisa de inyección, en el que

se introduce la punta mediante un sistema de pistón para inyectar el metal a presiones altas en la cavidad de la matriz, estas presiones van de 14 a 140 MPa.

En la **Figura 2.26** y **Figura 2.28** se muestra un esquema de las partes de la máquina inyectora.

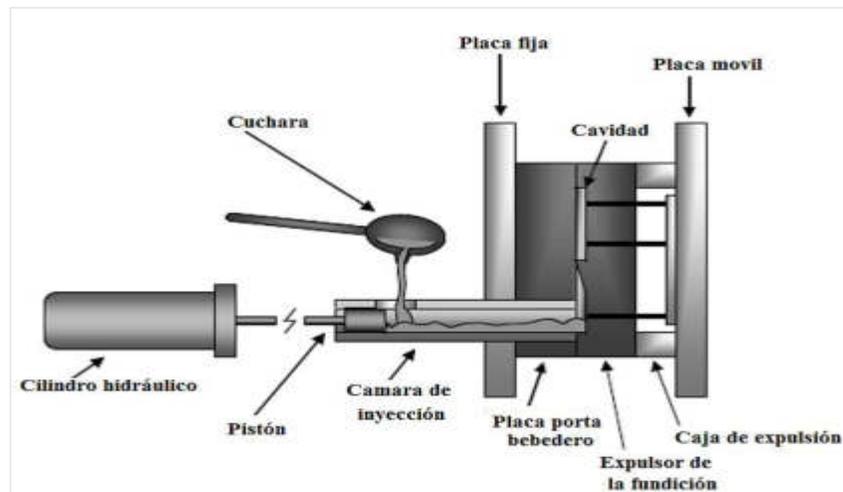


Figura 2.26. Fundición a alta presión en cámara fría.

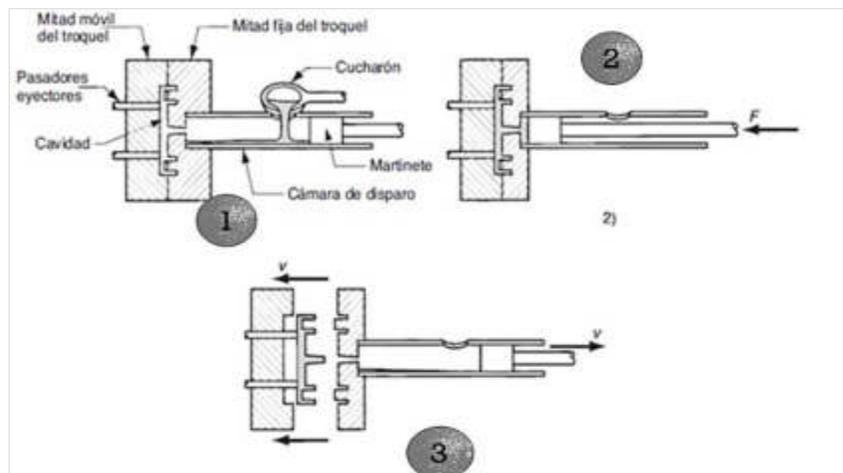


Figura 2.27. Fundición a alta presión en cámara fría.

En la **Figura 2.27**, se muestra el proceso de inyección, (1) primero se vacía el metal líquido en la camisa, (2) el mismo es inmediatamente forzado a fluir a través de la camisa de inyección, siendo obligado a ingresar a la cavidad del molde permanente a alta presión y (3) se observa el proceso de desmoldeo de la pieza final.

2.8.1. Parámetros importantes para el proceso de inyección

Las principales características utilizadas para dimensionar:

- Capacidad o fuerza de cierre: usualmente se dan en toneladas (ton).
- Capacidad de inyección: es el volumen de material que es capaz de suministrar la máquina en una inyección ($\text{cm}^3/\text{inyección}$).
- Presión de inyección: es la presión máxima a la que puede bombear la unidad de inyección, el material hacia el molde. Usualmente se trabaja a un 60% de esta presión o menos.
- Velocidad de inyección: es la velocidad máxima a la cual puede suministrar la unidad de inyección el material hacia el molde: se da en ($\text{cm}^3/\text{segundos}$).



Figura 2.28. Máquina de fundición a alta presión en cámara fría.

En la **Figura 2.28** se ilustra una máquina utilizada para el proceso de inyección a alta presión (HPDC). Es importante mencionar que dicha máquina es la que se ha utilizado para realizar las pruebas de campo y recolección de resultados estadísticos sobre la vida útil de los émbolos fabricados con aleaciones de cobre. Las propiedades de las aleaciones del presente estudio son comparadas con las propiedades de la aleación comercial cobre-berilio C17510.

2.8.2. Émbolos utilizados en el proceso de inyección a alta presión (HPDC)

La **Figura 2.29(a)** ilustra un émbolo (punta) fabricado en la UANL con una aleación CuNiCoCrSi [101] y la **Figura 2.29(b)** ilustra un émbolo comercial CuBe aleación C17510; ambos se muestran después del proceso de inyección en el proceso de HPDC cámara fría. Según resultados de pruebas de campo, el émbolo mostrado en la **Figura 2.29(a)** logró un ciclo de vida de 11,562 disparos; mientras que, el émbolo de aleación comercial C17510 alcanzó un rendimiento de 11,959 disparos, ver **Figura 2.29(b)**. Las pruebas de campo fueron ejecutadas en las instalaciones del CIIMMATH y PROCEMAT, con la ayuda del ing. María de Lourdes Aguilar Vazquez y el ing. Marco Hugo Velazco Castillo. Con respecto a lo antes mencionado, se espera que las aleaciones desarrolladas en el presente estudio obtengan mejores resultados de ciclos de vida (disparos) que las aleaciones antes mencionadas. El émbolo mostrado en la **Figura 2.29(a)** fue fabricado por el equipo de fundición del Dr. Arturo Juárez Hernández; en las instalaciones de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), México.



Figura 2.29. (a) Punta de \varnothing 70mm desarrollada en la UANL; (b) Punta de \varnothing 70mm de aleación comercial Cu-Be C17510.

Después de todo lo antes expuesto, en el próximo capítulo se dan a conocer de forma puntual, los materiales, la ruta del procedimiento experimental y la nomenclatura de las aleaciones/muestras que se obtuvieron para llevar a cabo el presente estudio.

CAPÍTULO 3

3. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.1. INTRODUCCIÓN

En esta sección del documento, se dan a conocer de forma puntual, los materiales, la ruta del procedimiento experimental y la nomenclatura de las aleaciones/muestras que se obtuvieron para llevar a cabo el presente estudio. Asimismo, se abordan los aspectos y parámetros más importantes sobre el manejo de diferentes pruebas y métodos de caracterización, tales como: fundición por inducción al vacío, análisis de composición química mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), tratamientos térmicos aplicados, metalografía, difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), ensayo de macrodureza Rockwell B (HRB), microdureza Vickers (HV) y pruebas de desgaste Ball-On-Disc.

3.2. MATERIALES

Para la fabricación de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs), se usó un horno de inducción al vacío CONSARC a 1350 °C con capacidad de 5 kg (hecho en USA) bajo una atmósfera protectora de argón. El metal fundido fue vaciado en moldes metálicos de acero H13 con forma geométrica rectangular. El material utilizado en este estudio fue Cu, Ni, Co, Cr y Si de alta pureza (99.99% puro), el Ti (73Ti-4.7Al-22.3Fe) y Nb (65Nb-32Fe-3Si) se adicionaron como ferroaleaciones (suministros por Marco Metales de México, S. De R.L. De C.V.).

3.3. DIAGRAMA DE FLUJO DEL DISEÑO EXPERIMENTAL

Como se mencionó anteriormente, para la fundición y obtención de las aleaciones se usó un horno de inducción al vacío. Pero, para tener un mejor entendimiento del proceso experimental ejecutado en este estudio, se elaboró un esquema secuencial de la ruta a seguir; desde el punto inicial, que es la obtención de la materia prima, hasta llegar al punto final, que es el análisis de resultados cuantitativos y cualitativos. La ruta experimental por seguir se ilustra en la **Figura 3.1**.

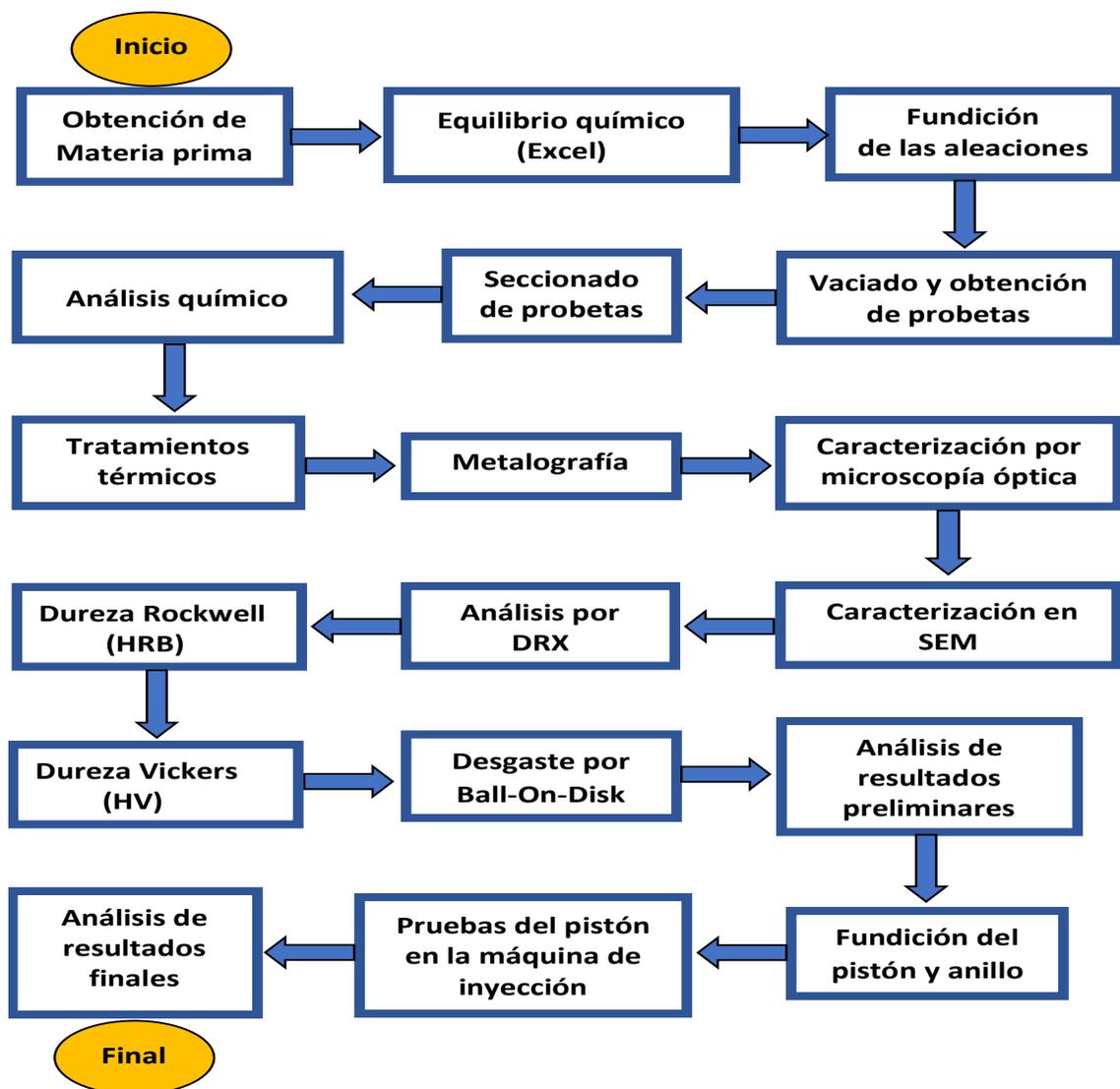


Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la preparación, fundición, vaciado y análisis de cada una de las aleaciones de este estudio.

3.4. DISEÑO DEL EXPERIMENTO

En primer lugar, es importante recalcar que el diseño experimental de la presente investigación está enfocado especialmente en la obtención de aleaciones base cobre de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs) libres de berilio, para su aplicación en la fabricación de émbolos utilizados en la inyección de aluminio mediante el proceso de inyección a alta presión HPDC. El enfoque principal hace referencia a la obtención de nuevas aleaciones base cobre libres de berilio, pero, estas deben de presentar un alto rendimiento de propiedades, especialmente de dureza y resistencia al desgaste. Las propiedades de las aleaciones obtenidas son comparadas con las de la aleación CuBe C17510 que es utilizada en la fabricación de émbolos utilizados en HPDC.

Entonces, para el desarrollo experimental de este proyecto, se diseñó la composición química de tres sistemas aleaciones entrópicas de baja, media y alta entropía, en donde la base está constituida por Cu-Ni-Co-Cr-Si y a esta se le adicione niobio (Nb) y titanio (Ti) como elementos de aleación en diferentes porcentajes en peso (Wt%). Además, se ejecutó el cálculo correspondiente de propiedades físicas para LEAs, MEAs y HEAs. Como consecuencia de ellos, se obtuvieron los valores de: entropía configuracional (ΔS_{Conf}), entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}), parámetro omega (Ω), temperatura de fusión de la mezcla (T_m), diferencia de tamaño atómico (δ), diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) y la concentración de electrones de valencia (VEC). Para la obtención de dichos valores se siguió el diagrama de trabajo secuencial para el diseño y obtención de aleaciones LEAs, MEAs y HEAs, mostrado en la **Figura 3.2**.

Posteriormente, la obtención de las aleaciones se realizó mediante fusión en un horno de inducción al vacío a 1350 °C bajo la protección de una atmósfera de argón. Consecutivamente, cada una de las aleaciones fueron vaciadas en un molde metálico de acero H13 y se obtuvieron lingotes rectangulares que pesaron alrededor de 4.5 kg. Subsiguientemente, para el análisis de la microestructura y propiedades se cortaron muestras con dimensiones de 20 mm x 20 mm x 10 mm, usando una máquina de corte manual Struers-Labotom-5.

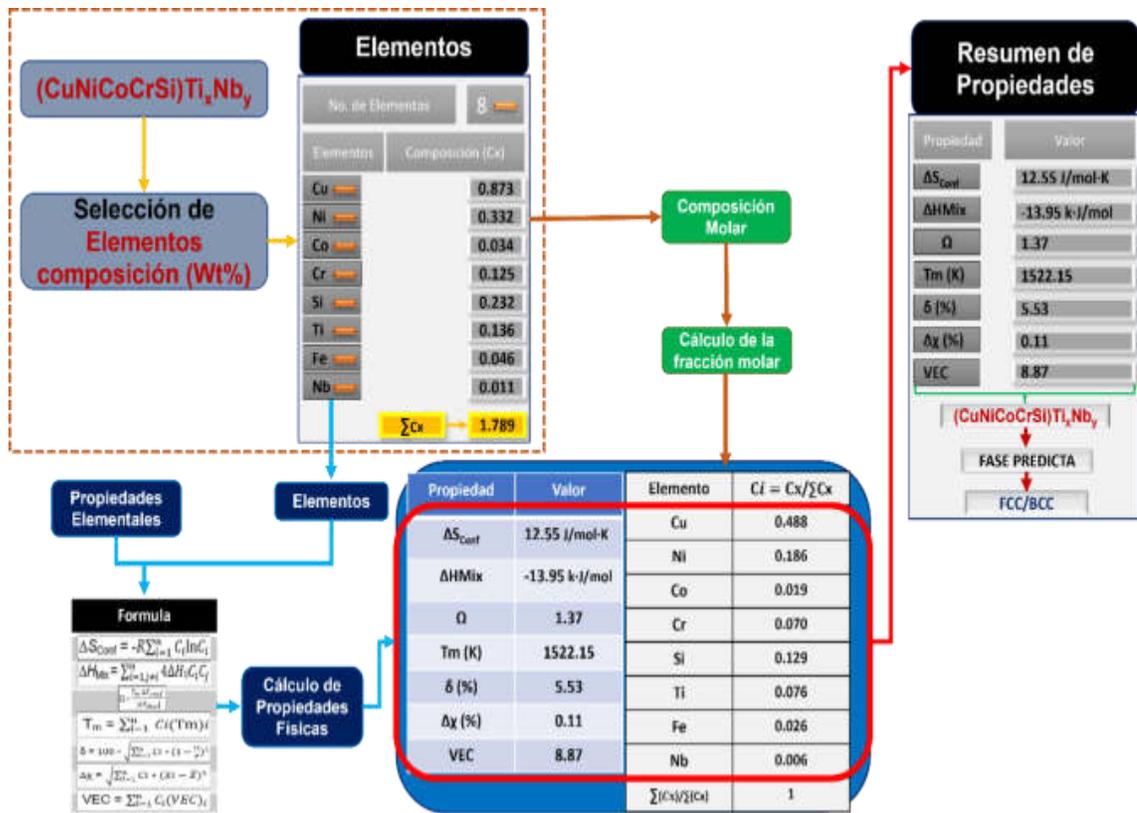


Figura 3.2. Diagrama de flujo sistemático para el diseño y obtención de la aleación H1 de HEAs.

Por lo tanto, para el presente estudio se obtuvo un total de 36 muestras, constituidas entre las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs); todas las muestras de las aleaciones se obtuvieron bajo las mismas condiciones de solidificación. Se seleccionó una probeta de cada aleación en condición de vaciado (AC) para el estudio de composición y propiedades; los demás especímenes restantes por cada aleación fueron sometidos al tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE) a diferentes temperaturas y tiempos de duración. Finalmente, se procedió al estudio de composición química, identificación de fases mediante DRX, caracterización por microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM), medición de macrodureza HRB, medición de microdureza HV y resistencia al desgaste mediante Ball-On-Disc. En la **Figura 3.3** se ilustra la metodología a seguir para el análisis de superficies y propiedades de las muestras.

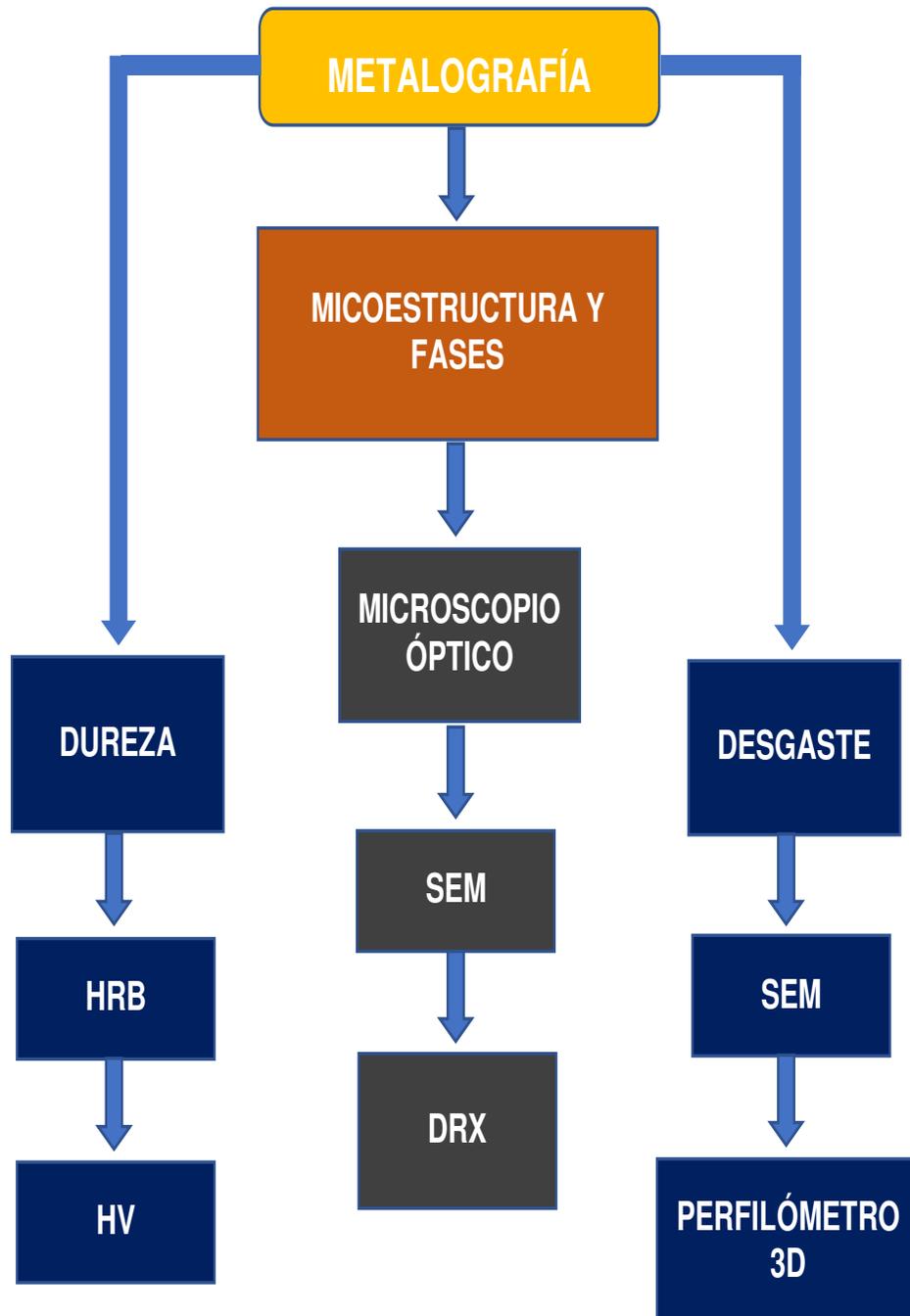


Figura 3.3. Descripción de la metodología para el análisis de superficies y propiedades.

Las muestras fueron etiquetadas con un sistema de identificación: **LxEx**, **MxEx** y **HxEx**.

Aleación (Lx):

Lx = L1 – Aleación 1 de baja entropía

L2 – Aleación 2 de baja entropía

L3 – Aleación 3 de baja entropía

Mx = M1 – Aleación 1 de media entropía

M2 – Aleación 2 de media entropía

M3 – Aleación 3 de media entropía

Hx = H1 – Aleación 1 de alta entropía

H2 – Aleación 2 de alta entropía

H3 – Aleación 3 de alta entropía

Espécimen (Ex):

E1 – Muestra de vaciado

E2 – Muestra con TTS

E3 – Muestra con TTE-30 min

E3 – Muestra con TTE-60 min

Nota: para la condición de estudio de las muestras se utiliza AC = vaciado; TTS = tratamiento térmico de solubilizado; TTE = tratamiento térmico de envejecido.

Puntos importantes en cuanto a la condición por composición química y tratamiento térmico de las aleaciones:

Primero : la aleación 1 de cada sistema (L1, M1 y H1) contiene 0 Nb; la aleación 2 de cada sistema (L2, M2 y H2) contiene 0.5 Nb; la aleación 3 de cada sistema (L3, M3 y H3) contiene 1 Nb. Haciendo un total de 9 muestras en condición AC.

Segundo: todas las aleaciones fueron tratadas con el mismo tratamiento térmico TTS a 900 °C por 60 minutos. Haciendo un total de 9 muestras en condición TTS.

Tercero: las aleaciones de baja entropía L1, L2 y L3 fueron tratadas con TTE a 450 °C por 30 y 60 minutos; las aleaciones de media entropía M1, M2 y M3 fueron tratadas con TTE a 500 °C por 30 y 60 minutos; por último, las

aleaciones de alta entropía H1, H2 y H3 fueron tratadas con TTE A 550 °C por 30 y 60 minutos. Haciendo un total de 18 muestras en condición TTE.

En la **Tabla 3.1** se da a conocer detalladamente el resumen del experimento, la composición química y la nomenclatura de las muestras en condición de vaciado y tratamientos térmicos para las aleaciones de baja, media y alta entropía.

Tabla 3.1. Resumen del experimento y nomenclatura de muestras.

Aleaciones de baja entropía (LEAs)	Nomenclatura	Condición
84.18Cu4.5Ni4.5Cr4.5Si1Co1Ti0.32Fe0Nb (Wt%)	L1E1	AC
	L1E2	TTS
78.4Cu4.5Ni5.1Cr9.5Si1Co1.2Ti0.3Fe0Nb (at%)	L1E3	TTS+TTE(30 min)
	L1E4	TTS+TTE(60 min)
83.44Cu4.5Ni4.5Cr4.5Si1Co1Ti0.56Fe0.5Nb (Wt%)	L2E1	AC
	L2E2	TTS
77.8Cu4.5Ni5.1Cr9.5Si1Co1.2Ti0.6Fe0.3Nb (at%)	L2E3	TTS+TTE(30 min)
	L2E4	TTS+TTE(60 min)
82.70Cu4.5Ni4.5Cr4.5Si1Co1Ti0.80Fe1Nb (Wt%)	L3E1	AC
	L3E2	TTS
77.3Cu4.5Ni5.1Cr9.5Si1Co1.2Ti0.8Fe0.6Nb (at%)	L3E3	TTS+TTE(30 min)
	L3E4	TTS+TTE(60 min)

Aleaciones de media entropía (MEAs)	Nomenclatura	Condición
79.90Cu5.5Ni5.5Cr5.5Si1Co2Ti0.60Fe0Nb (Wt%)	M1E1	AC
	M1E2	TTS
73Cu5.5Ni6.1Cr11.4Si1Co2.4Ti0.6Fe0Nb (at%)	M1E3	TTS+TTE(30 min)
	M1E4	TTS+TTE(60 min)
79.13Cu5.5Ni5.5Cr5.5Si1Co2Ti0.87Fe0.5Nb (Wt%)	M2E1	AC
	M2E2	TTS
72.4Cu5.5Ni6.1Cr11.4Si1Co2.4Ti0.9Fe0.3Nb (at%)	M2E3	TTS+TTE(30 min)
	M2E4	TTS+TTE(60 min)
78.39Cu5.5Ni5.5Cr5.5Si1Co2Ti1.11Fe1Nb (Wt%)	M3E1	AC
	M3E2	TTS
71.8Cu5.5Ni6.1Cr11.4Si1Co2.4Ti1.2Fe0.6Nb (at%)	M3E3	TTS+TTE(30 min)
	M3E4	TTS+TTE(60 min)

Aleaciones de alta entropía (HEAs)	Nomenclatura	Condición
56.92Cu19.5Ni6.5Cr6.5Si2Co6.5Ti2.08Fe0Nb (Wt%)	H1E1	AC
	H1E2	TTS
51.3Cu18.1Ni6.8Cr12.6Si1.8Co7.4Ti2.0Fe0Nb (at%)	H1E3	TTS+TTE(30 min)
	H1E4	TTS+TTE(60 min)
56.18Cu19.5Ni6.5Cr6.5Si2Co6.5Ti2.32Fe0.5Nb (Wt%)	H2E1	AC
	H2E2	TTS
49.4Cu18.6Ni7Cr12.9Si1.9Co7.6Ti2.3Fe0.3Nb (at%)	H2E3	TTS+TTE(30 min)
	H2E4	TTS+TTE(60 min)
55.44Cu19.5Ni6.5Cr6.5Si2Co6.5Ti2.56Fe1Nb (Wt%)	H3E1	AC
	H3E2	TTS
48.8Cu18.6Ni7.0Cr12.9Si1.9Co7.6Ti2.6Fe0.6Nb (at%)	H3E3	TTS+TTE(30 min)
	H3E4	TTS+TTE(60 min)

AC = vaciado; TTS = tratamiento térmico de solución; TTE = tratamiento térmico de envejecido.

3.5. FUNDICIÓN Y OBTENCIÓN DE LINGOTES

El material utilizado para el proceso de fundición fue Cu, Ni, Co, Cr y Si de alta pureza (99.99% puro), el Ti (73Ti-4.7Al-22.3Fe) y Nb (65Nb-32Fe-3Si) se adicionaron como ferroaleaciones, tal y como se ilustran en la **Figura 3.4**. Para el proceso de fundición se utilizó un horno de inducción al vacío CONSARC [ver **Figura 3.5(a)**] con capacidad de 5 kg [ver **Figura 3.4(b)**]. El horno se operó a una temperatura máxima de 1350 °C, bajo una atmósfera protectora de argón.



Figura 3.4. Elementos constituyentes del sistema de aleaciones (CuNiCoCrSi)Ti_xNb_y.

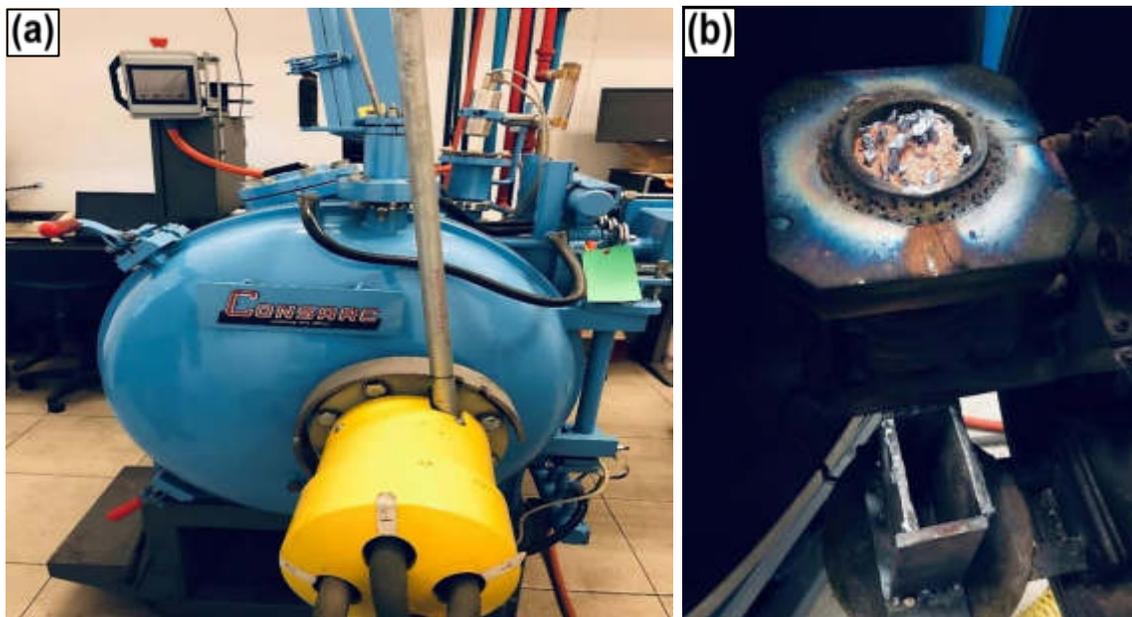


Figura 3.5. (a) Horno de inducción al vacío marca ICONSARC; (b) Crisol con capacidad de 5kg.

El proceso de fundición de las aleaciones LEAs, MEAs y HEAs se ejecutó con la ayuda del equipo de fundición del Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde y el Dr. Francisco V. Guerra; en las instalaciones del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México.

Una vez ejecutado el proceso de fundición, el metal fundido fue vaciado en moldes metálicos de hierro gris con geometría rectangular. Como resultado, se obtuvieron lingotes rectangulares que pesaron alrededor de 4.5 kg (ver **Figura 3.6**).



Figura 3.6. Lingote rectangular de una aleación de cobre de baja entropía (LEAs).

Posteriormente, una vez vaciadas las aleaciones, se procedió a realizar análisis de composición química. Por lo que, se tomaron muestras y fueron analizadas con un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X, en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México.

3.6. SECCIONADO DE MUESTRAS

Después del proceso de fundición, vaciado y enfriamiento de los lingotes de cada aleación, se procedió al seccionado de muestras. Muestras cuadradas de 20 x 20 mm y 5 mm de altura, respectivamente. Para el seccionado de muestras se trabajó con una máquina de corte sobremesa manual Lobotom-5-Struers-Metalinspec [ver **Figura 3.7(a)**], utilizando un disco de corte de Carburo de Silicio [ver **Figura 3.7(b)**].

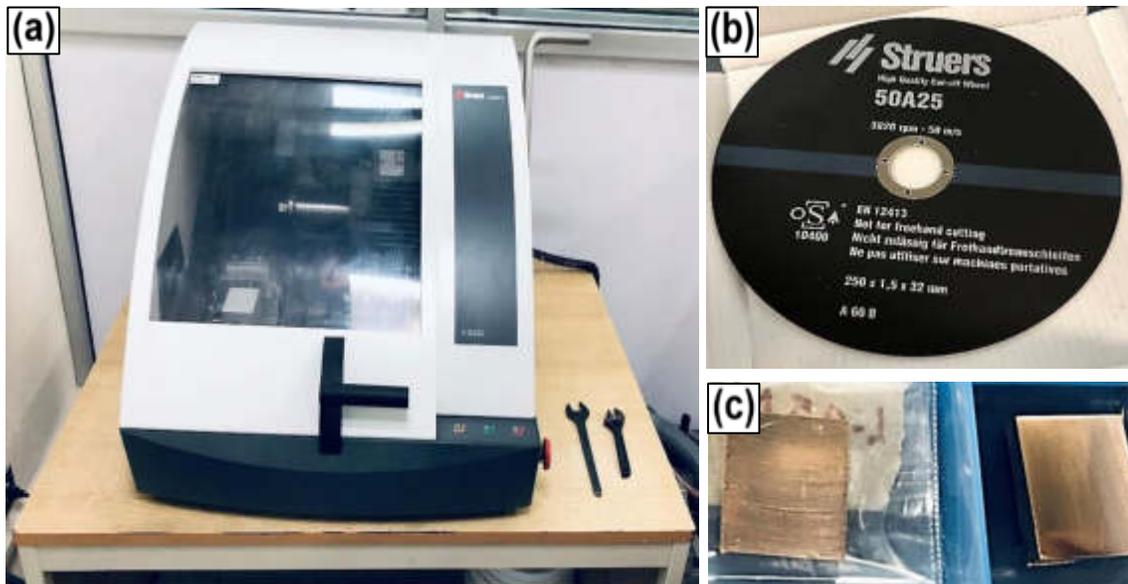


Figura 3.7. (a) Máquina de corte Lobotom-5; (b) Disco de corte de Carburo de Silicio; (c) Muestras.

3.7. TRATAMIENTOS TÉRMICOS

Una vez seccionadas las muestras de cada aleación, se procede a aplicar el tratamiento de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE). Para aplicar los tratamientos térmicos se usó una mufla eléctrica marca felisa (ver **Figura 3.8**).

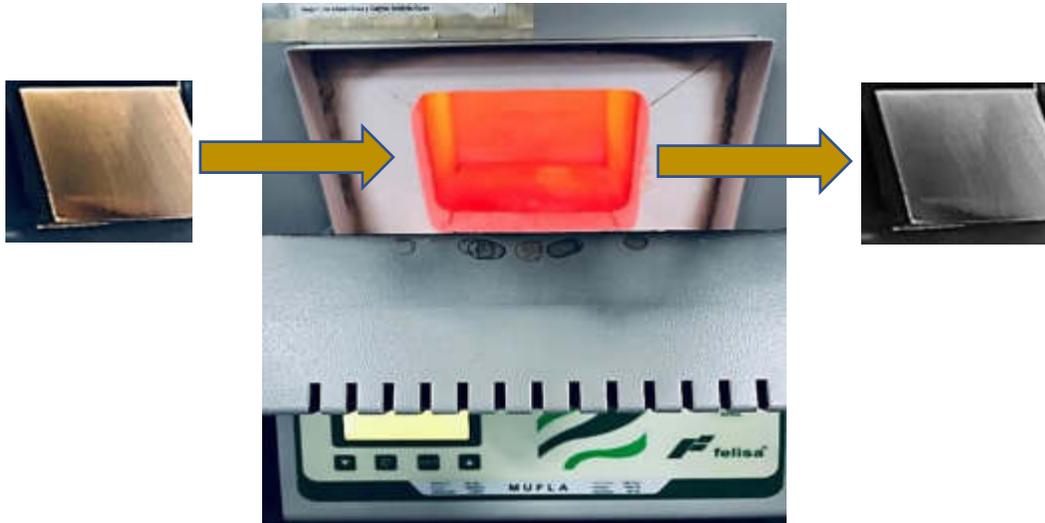


Figura 3.8. Esquema ilustrativo para la aplicación de tratamientos térmicos usando una mufla marca felisa.

Tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE)

En este apartado es importante mencionar que el control de la temperatura y tiempo de aplicación es de suma importancia, esto si se desea tener resultados óptimos y confiables. Por lo cual, se llevó a cabo un estricto control de la temperatura de tratamiento térmico empleando termopares tipo K. El proceso por seguir para aplicar los tratamientos térmicos se ilustra en la **Figura 3.9.**

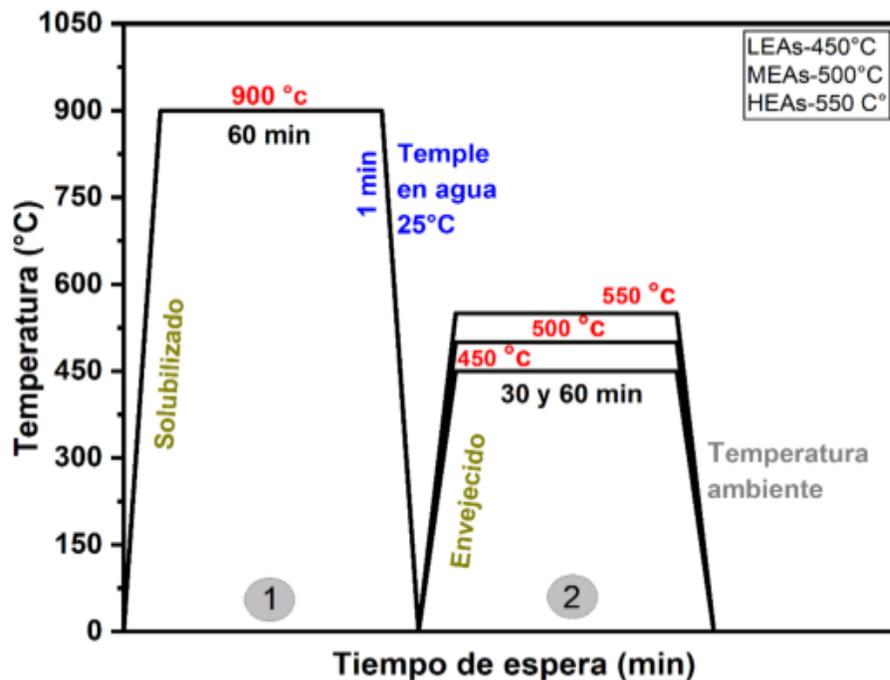


Figura 3.9. Tratamientos térmicos para LEAs, MEAs y HEAs.

3.7.1. Tratamiento térmico de solubilizado (TTS)

En primera instancia, se procede a aplicar el tratamiento térmico de solubilizado (TTS) a 900 °C por 1 hora, seguido de un enfriamiento rápido en agua a temperatura ambiente 25 °C. Lo anterior con el objetivo de ocasionar una distribución homogénea de todos los elementos en la matriz αCu , disolver carburos y compuestos intermetálicos en solución y liberar esfuerzos residuales. Este tratamiento térmico ocasiona una disminución de la dureza; debido a que la matriz se suaviza. En estudios anteriores se demostró que la temperatura óptima de solubilizado está en el rango de 900°C a 950°C [69][101][102].

3.7.2. Tratamiento térmico de envejecido (TTE)

En segunda instancia, posterior al tratamiento térmico de solubilizado (TTS), se procede a aplicar el tratamiento térmico de envejecido (TTE) a una temperatura de 450 °C para LEAs, 500 °C para HEAs, y 550 °C para HEAs por 30 y 60 minutos, respectivamente. Seguido de un enfriamiento lento a temperatura ambiente. Este tratamiento térmico se aplica a una temperatura intermedia, con el propósito de fortalecer las propiedades mediante el endurecimiento por precipitación desde el estado uno (TTS) que es la solución sólida sobresaturada. Normalmente el proceso de envejecimiento se originará en dos etapas, la primera consiste en la formación de los precipitados y posteriormente la segunda etapa que será el crecimiento de los precipitados. En ese sentido, es importante no exceder con el tiempo ni con la temperatura de dicho tratamiento, ya que un exceso de ambos parámetros ocasionará un crecimiento no deseado de los precipitados y, en consecuencia, un decaimiento en las propiedades, tal y como se muestra en la **Figura 2.27**.

3.8. MONTAJE DE MUESTRAS EN BAQUELITA

Una vez aplicados los tratamientos térmicos, se procede a montar las muestras en baquelita; el objetivo de este procedimiento es facilitar la manipulación de las muestras en el proceso de pulido. También, mejorar la sujeción al momento de realizar los ensayos de dureza y desgaste Ball-On-Disc.

En la **Figura 3.10(a)** se ilustra la máquina para montar las muestras en baquelita y en la **Figura 3.10(b)** se ilustran tres muestras montadas en baquelita.

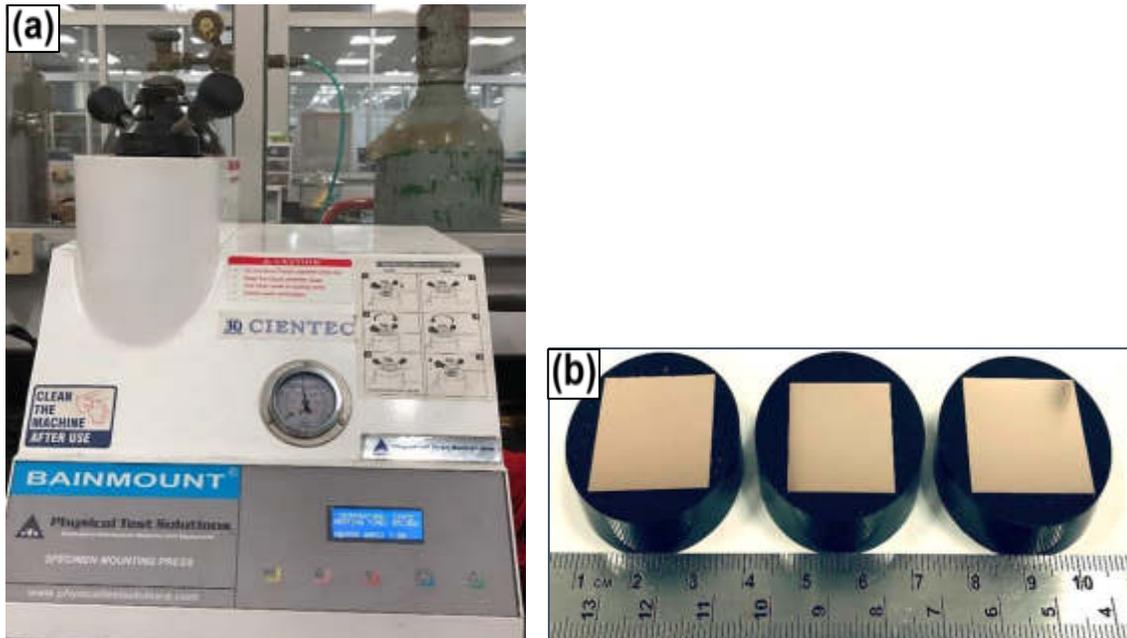


Figura 3.10. (a) Máquina para montar muestras en baquelita y (b) Muestras de HEAs montadas en baquelita.

3.9. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL

Todas las muestras obtenidas en condición de vaciado (AC), tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE) fueron preparadas superficialmente para su posterior proceso de caracterización mediante análisis de fases por difracción de rayos X (DRX), microestructura con microscopía óptica (O.M) y electrónica de barrido (SEM), medición de macrodureza Rockwell B (HRB), medición de microdureza Vickers (HV) y medición de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc.

3.9.1. Preparación metalúrgica superficial

Todas las muestras en estado AC, TTS y TTE fueron preparadas para su posterior proceso de caracterización. El proceso de caracterización a seguir se detalla a continuación [103]: ▪ Desbaste grueso ▪ Desbaste fino ▪ Pulido espejo.

Desbaste grueso: efectuar esta operación con la finalidad de reducir las irregularidades superficiales producidas en la operación de extracción, hasta obtener una cara lo más plana posible. Esta operación se realizó utilizando papel SiC No. 80, No. 120 y No. 200 [ver **Figura 3.11(a)**]. No aplicar mucha presión sobre la muestra.

Desbaste fino: la operación de desbaste fino se comenzó con papel SiC No.220, seguido del No.250, 400, 500, 800,1200, 2000 y para terminar con papel lija No.4000. El final de la operación del desbaste fino se puede determinar por la desaparición de las rayas producidas durante el desbaste grueso o el papel anterior [ver **Figura 3.11(b)**].

Pulido espejo: tiene por objeto eliminar las rayas finas procedentes durante el proceso de desbaste fino y producir una superficie con características homogéneas, con acabado tipo espejo. Para esta operación se utilizó sílica coloidal de 1, 0.5 y 0.3 μm sobre un paño; el proceso de pulido espejo tiene una duración de aproximadamente 2 a 3 minutos con cada tamaño de sílica coloidal. También, las muestras se limpiaron con alcohol y se secaron con aire a presión. Al terminar el proceso antes mencionado se podrá visualizar una superficie con acabado espejo, como se ilustra en la **Figura 3.11(c)**.

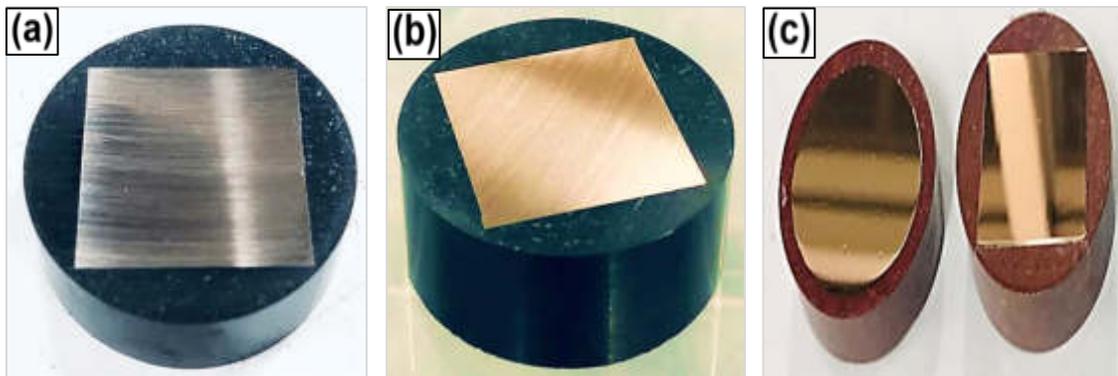


Figura 3.11. Muestra con: (a) Muestra con desbaste grueso; (b) Desbaste fino; (c) Pulido espejo.

3.9.2. Ataque químico

Las muestras fueron preparadas mediante técnicas metalográficas convencionales, seguidamente de un ataque químico, compuesto por una

solución que contiene 3.3 g de FeCl_3 en 100 ml de etanol más 17 ml HCl y 1 ml de HNO_3 ; sumergiendo las muestras por un tiempo de 1 a 30 segundos, rápidamente lavadas con agua a temperatura ambiente y secadas con aire a presión [104] [105].

3.9.3. Análisis mediante difracción de rayos X (DRX)

Para poder realizar el respectivo análisis de fases, se prepararon muestras cuadradas de 10 mm x 10 mm y 3 mm de altura. Las muestras se pulieron superficialmente, hasta obtener una superficie del tipo acabado espejo, tal y como se ilustra en la **Figura 3.11(c)**. Lo anterior con el objetivo de identificar las fases que se formaron por las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos. En ese sentido, las muestras que fueron sometidas a DRX son las mismas que se detallan en la **Tabla 3.1**. Para el estudio se usó un equipo con fuente de radiación monocromática de Co $\text{K}\alpha_1$ (longitud de onda = 1.7890 Å), el cual fue operado a 40Kv y 40mA en un rango 2θ de 20 a 120°. Esta práctica se ejecutó en las instalaciones del CIIIA-UANL, en el laboratorio de difracción de Rayos X, con la ayuda del Dr. Josué Aguilar. En la **Figura 3.12** se ilustra el esquema de la metodología experimental usada en DRX.

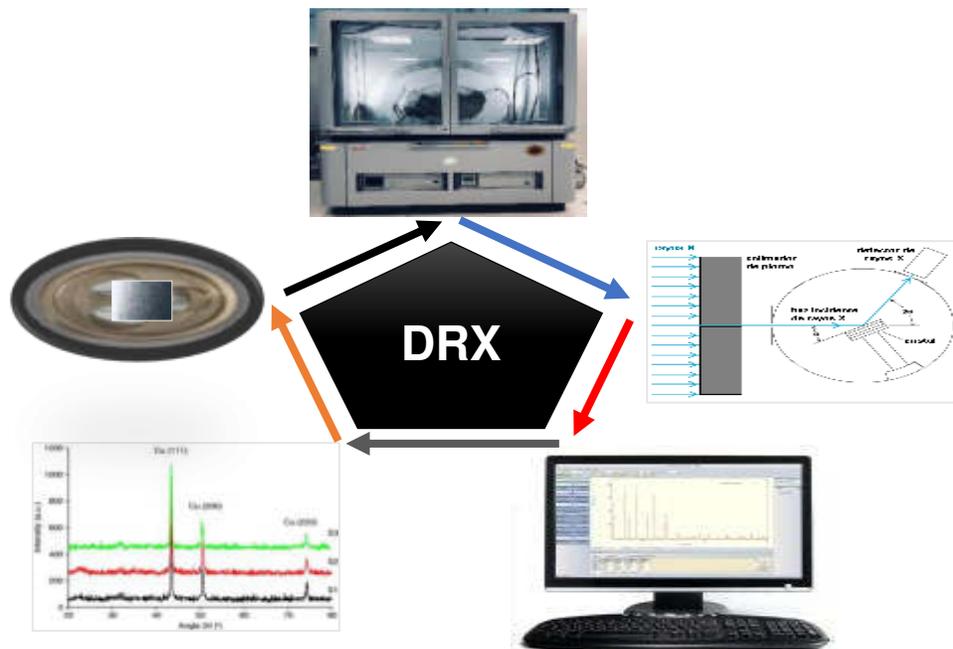


Figura 3.12. Esquema sistemático de la metodología experimental en DRX.

3.9.4. Análisis con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

Todas las muestras (**Tabla 3.1**) de esta aleación fueron inspeccionadas mediante O.M. y SEM. Lo anterior se llevó a cabo con el objetivo de estudiar la microestructura, composición química de las fases y mapeo elemental. Para el análisis de la microestructura se usó un microscopio óptico Zeiss [ver **Figura 3.13(a)**] y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo [ver **Figura 3.13(b)**], FESEM (Sigma 300 VP) equipado con espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), el cual fue operado en modo de electrones secundarios (SEI) y retrodispersados (BSE) a un voltaje de aceleración de 20 kV.

En primer instancia, se evaluó la evolución microestructural de todas las muestras de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs); el objetivo es observar y reportar la distribución y tamaño de grano en cada condición de estudio. Las microestructuras fueron tomadas a magnificaciones de 250X y 500X. También, se realizó mapeo elemental de los constituyentes y análisis de composición química puntual y volumétrica; obteniendo así valores en porcentaje en peso y atómico de cada elemento que constituye cada fase del sistema. Esta práctica se ejecutó en las instalaciones del CIIIA-UANL, en el laboratorio de análisis de fallas, con la ayuda de la Dra. María Lara Banda.

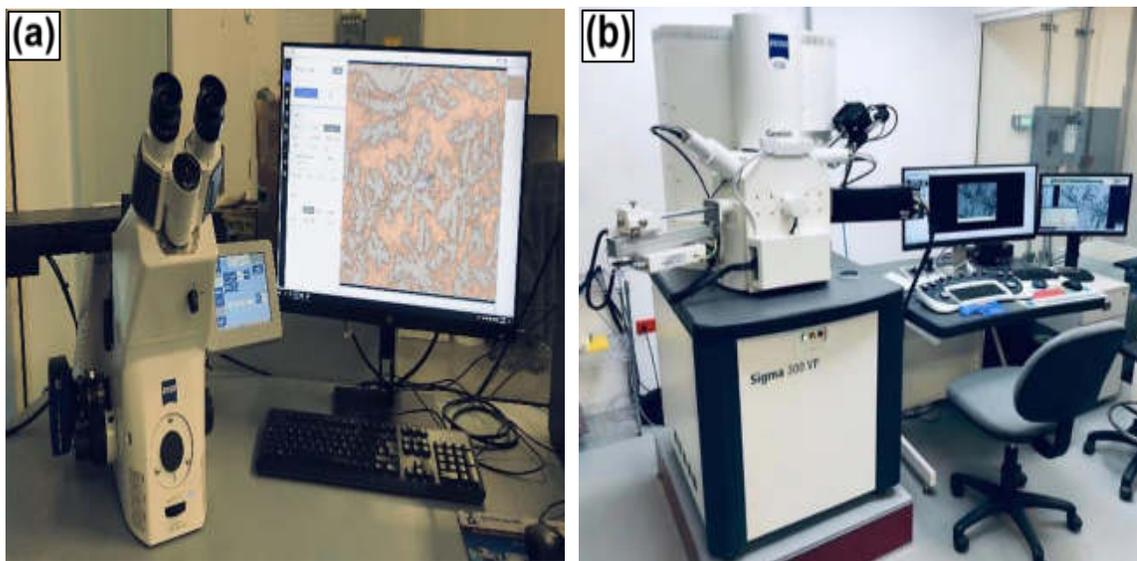


Figura 3.13. (a) Microscopio óptico Zeiss; (b) Microscopio electrónico de barrido Sigma 300 VP.

3.10. CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES MECÁNICAS

En esta sección se evaluaron las propiedades mecánicas de las muestras en condición de vaciado (AC) y tratamiento térmico (TTS y TTE) mediante ensayos de macrodureza Rockwell B (HR) y medición de microdureza Vickers (HV) para comprender el efecto de la dureza a nivel macro y micro en las diferentes fases que constituyen cada una de las aleaciones LEAs, MEAs y HEAs. Para llevar a cabo este ensayo, las muestras se prepararon superficialmente, utilizando papel lija SiC desde No.80 hasta papel lija No.2000.

3.10.1. Ensayo de dureza Rockwell B (HRB)

El ensayo de dureza Rockwell B se ejecutó conforme a la norma ASTM E18-15 [99]; utilizando un durómetro digital Rockwell TH 320-INCOR (Mitutoyo corporation Ltd., Kawasaki, Kanagawa, Japan) realizando quince indentaciones por muestra, con una carga aplicada de 980 N durante 10 segundos.

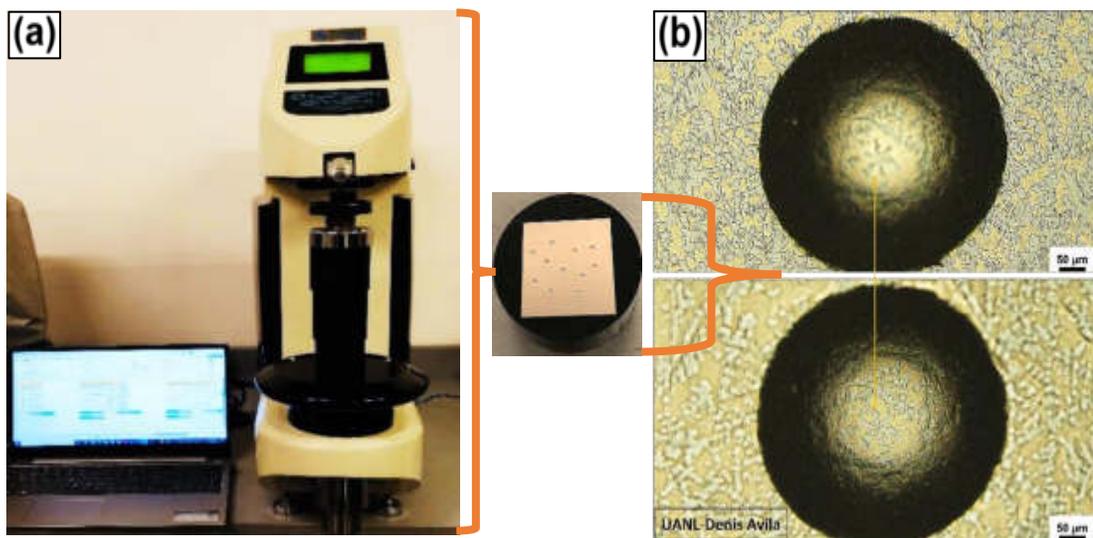


Figura 3.14. (a) Durómetro digital Rockwell TH 320-INCOR; (b) Huella por indentación.

3.10.2. Ensayo de dureza Vickers (HV)

Para la medición de microdureza Vickers se utilizó un medidor de dureza Vickers modelo 402MVD aplicando una carga de 0.025N durante 15 s, respectivamente.

Este tipo de ensayo es aplicable en aquellos casos donde el material a estudiar presenta más de una fase a nivel microestructural; lo cual, permite obtener los valores de dureza de cada fase presente. Para la medición de microdureza Vickers se utilizó un medidor de dureza Vickers modelo 402MVD [ver **Figura 3.15(a)**], con una punta de diamante Vickers; se realizaron 15 indentaciones por fase constituyente, aplicando una carga de 0.025N durante 15 s.

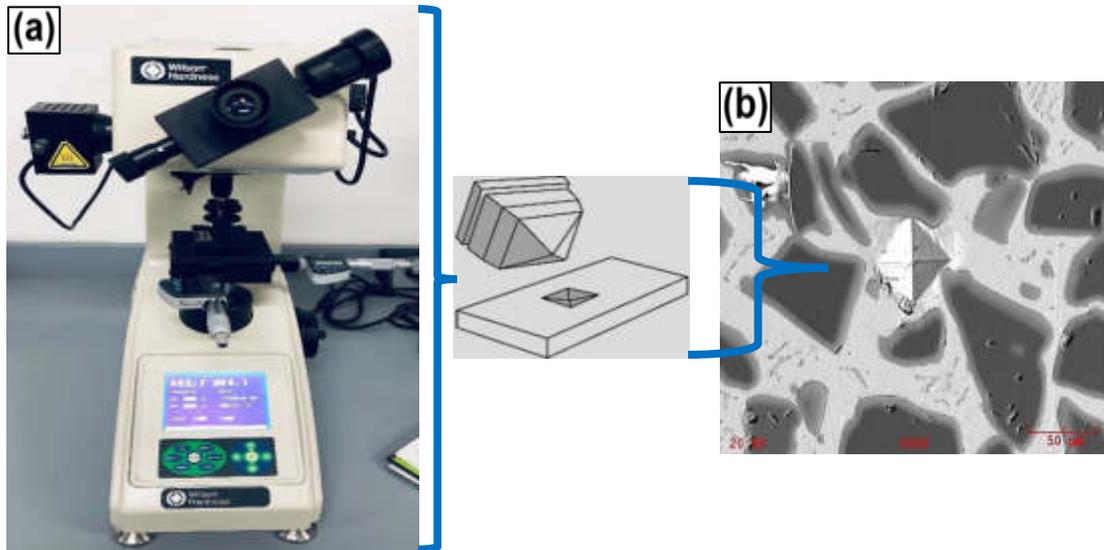


Figura 3.15. (a) Medidor de dureza Vickers modelo 402MVD; (b) Huella por indentación.

3.10.3. Ensayo de desgaste Ball-On-Disc

Finalmente, se evaluó el comportamiento de fricción y desgaste de todas las muestras expuestas en la **Tabla 3.1**. En la **Figura 3.16** se muestra el equipo utilizado para la prueba de desgaste; un tribómetro Ball-on-Disc (Ball on Disc Wear Testing Machine, UANL, Monterrey, Nuevo León, México) aplicando una carga normal de 30N (3 Kg) en condición de deslizamiento en seco y a temperatura ambiente. Para el ensayo se utilizó una bola de acero inoxidable G25 de 11.1 mm de diámetro en orden a la norma ASTM-G99-95 [100]. Los parámetros de la prueba son: radio inicial de huella 5.5 mm, velocidad lineal 0.2 m/s, velocidad de rotación 347.25 rpm, y una distancia total de deslizamiento de 500 m; con mediciones de huella de desgaste en 125 m, 250 m, 375 m y 500 m,

respectivamente. La velocidad angular (**W**) y la distancia recorrida (**S**) se calcula fácilmente aplicando las siguientes ecuaciones:

Velocidad angular: $W = V/r$; Donde: V = velocidad lineal y r = radio inicial de la huella. Ejemplo: $V = 0.2m/s$ y $r = 0.0055m$

$$W = (0.2m/s)/(0.0055m) = 36.36 \frac{rad}{s} = (36.36 \frac{rad}{s}) \left(1 \frac{vuelta}{2\pi rad}\right) \left(\frac{60s}{1min}\right) = 347.25 \text{ rpm.}$$

La distancia recorrida por la bola sobre la muestra se calcula aplicando la fórmula (16):

$$S = 2 * \pi * \frac{Ri}{1000} * w * t \text{ [m]} \tag{16}$$

donde: Ri es el radio inicial de la huella en mm, w la velocidad angular en rpm y t el tiempo en min.

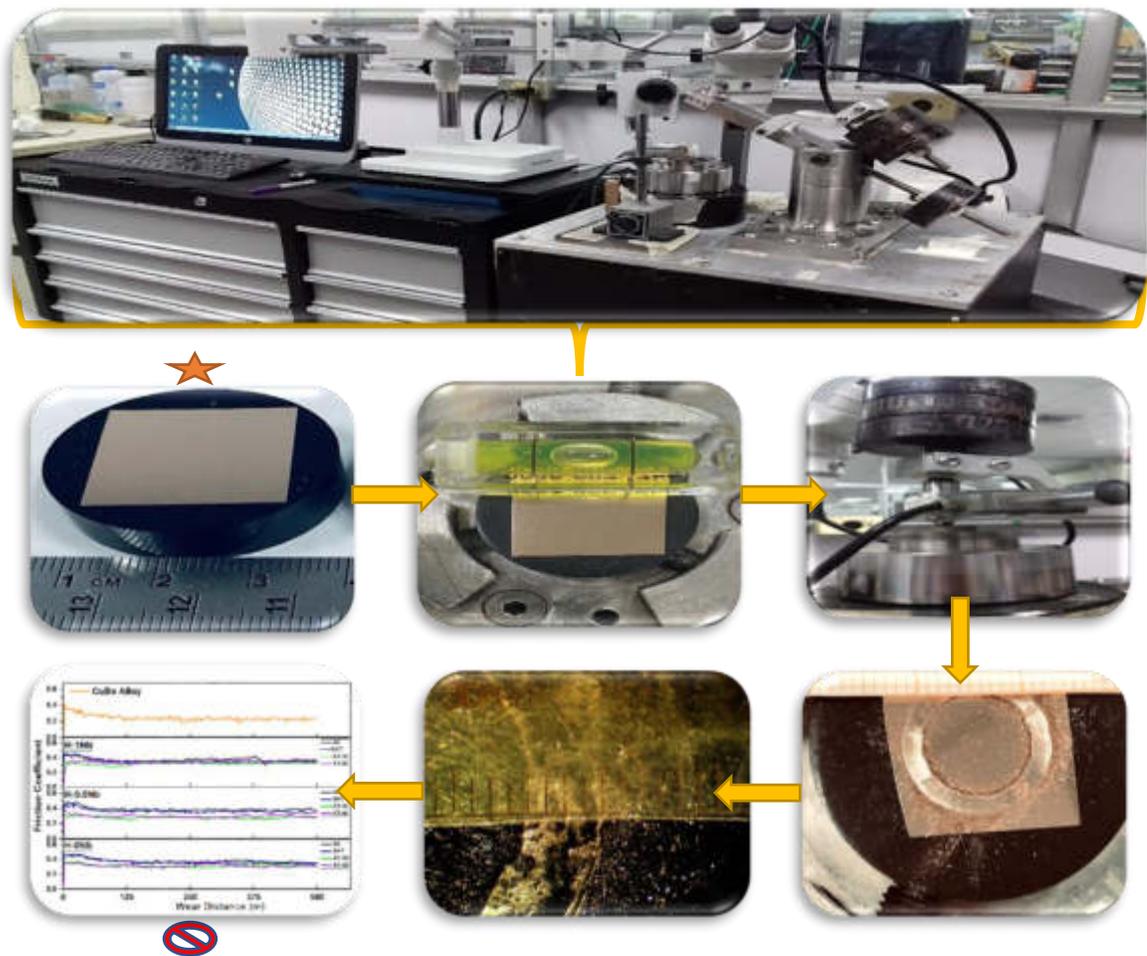


Figura 3.16. Tribómetro Ball-on-Disc-metodología experimental para ensayo de desgaste.

Las huellas de desgaste se digitalizaron con la ayuda de un perfilómetro óptico sin contacto (NANOVEA PS50 3D, Irvine, CA, USA) mostrado en la **Figura 3.17**. La pérdida de material en unidades de volumen (mm^3) se obtuvieron automáticamente a partir del análisis de perfilometría; este procedimiento proporciona resultados más precisos que pesar la muestra antes y después de la experimentación. Para asegurar la veracidad de los resultados, se duplicó la prueba por condición de muestra, con el objetivo de obtener resultados confiables y que pueden ser repetibles. Además, después del ensayo, mediante SEM-EDS se examinó la morfología y mapeo elemental de las superficies desgastadas. La digitalización de huellas y medición de pérdida de volumen de las aleaciones LEAs, MEAs y HEAs se realizó en colaboración con el Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde y el Dr. Francisco V. Guerra; en las instalaciones del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México.

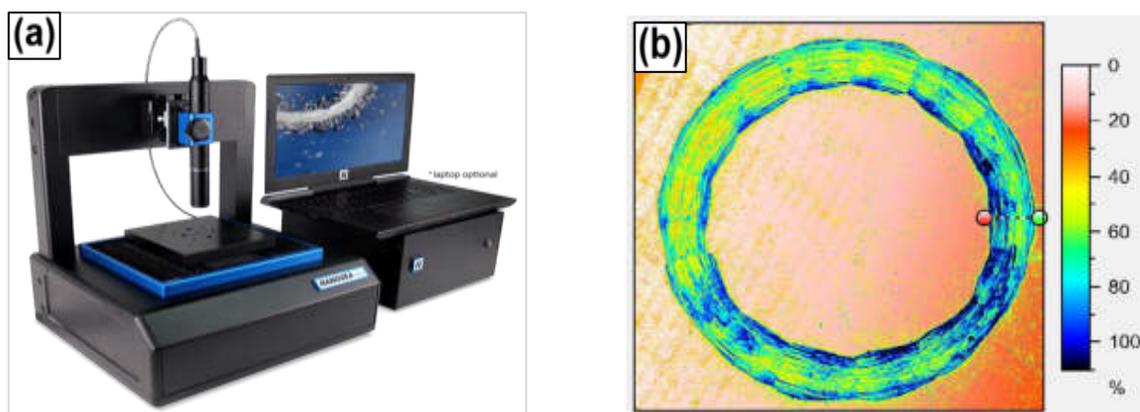


Figura 3.17. (a) Perfilómetro óptico sin contacto NANOVEA PS50 3D; (b) Huella de desgaste 2D.

En este contexto, de forma inmediata en el siguiente capítulo se reportan los resultados de forma individual de composición química y los principales parámetros termodinámicos que intervienen en el diseño y obtención de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs). Además, estimado lector, tenga en cuenta que las aleaciones experimentales LEAs, MEAs y HEAs se caracterizaron de forma individual, por lo cual, los resultados obtenidos se discuten en el siguiente orden: primero para las aleaciones LEAs, consecutivamente para las MEAs y finalmente para las HEAs, respectivamente.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. INTRODUCCIÓN

Este capítulo, primeramente, se focaliza en reportar de forma individual los valores teóricos de composición química y los principales parámetros termodinámicos que intervienen en el diseño y obtención de aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs). Los parámetros por reportar en esta sección son los siguientes: entropía configuracional (ΔS_{Conf}), entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}), parámetro omega (Ω), temperatura de fusión de la mezcla (T_m), diferencia de tamaño atómico (δ), diferencia de electronegatividad ($\Delta\chi$) y la concentración de electrones de valencia (VEC). Los parámetros termodinámicos antes mencionados son de suma utilidad para predecir la posible formación de soluciones sólidas, estructuras del sistema cúbico y compuestos intermetálicos.

En la segunda parte del capítulo, específicamente se dan a conocer y discuten los resultados obtenidos del estudio de propiedades de las aleaciones de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEA) en condición de vaciado (AC), condición de tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y envejecido a 30 y 60 minutos (TTE-30 y TTE-60). Adicionalmente, se presenta el análisis de propiedades de la aleación comercial CuBe C17510 como referencia comparativa. Los resultados se exponen acorde a la secuencia definida en el capítulo III de metodología experimental. La secuencia por seguir para presentar los resultados es la siguiente: análisis de composición química mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX), análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX), microestructura mediante microscopía óptica (MO) y microscopía electrónica de barrido (SEM), valores de macrodureza Rockwell B (HRB), valores de microdureza Vickers (HV) y análisis de desgaste Ball-On-Disc.

4.2. PARÁMETROS TERMODINÁMICOS PARA LA FORMACIÓN DE FASES EN LEAs, MEAs Y HEAs

La **Tabla 4.1** muestra los valores teóricos de entalpía de mezcla binaria $\Delta H_{[AB]}^{mix}$ de los elementos que conforman el ΔH_{Mix} de las aleaciones del presente estudio. Con los valores expuestos en la **Tabla 4.1** se calcula el valor total de entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}); aplicar la ecuación 11 [96]. Adicionalmente, para saber el número total de posibles combinaciones entre n elementos para la mezcla binaria $\Delta H_{[AB]}^{mix}$, es necesario usar la fórmula de probabilidad y estadística:

$$C_N^n = \frac{n!}{(n-N)!N!} \quad (17)$$

Donde C_N^n son el total de combinaciones; n es el número total de elementos; N es la forma por combinar. Ejemplo: esta investigación se llevó a cabo mediante el proceso de fusión de 8 elementos CuNiCoCrSiFeTiNb. Para lo cual, se calculó las posibles combinación entre n elementos, siendo así n= 8 y N= 2.

Entonces: $C_2^8 = \frac{8!}{(8-2)!2!} = \frac{8*7*6!}{6!*2!} = \frac{56!}{2!} = 28$ combinaciones.

Tabla 4.1. Valores de entalpía de mezcla $\Delta H_{[AB]}^{mix}$ (KJ/mol) entre los elementos Cu, Ni, Cr, Si, Co, Ti, Fe y Nb.

Elemento (Tamaño atómico, nm)	Cu	Ni	Cr	Si	Co	Ti	Fe	Nb
Cu (0.135)	-	4	12	-19	6	-9	13	3
Ni (0.135)	-	-	-7	-40	0	-35	-2	-30
Cr (0.140)	-	-	-	-37	-4	-7	-1	-7
Si (0.110)	-	-	-	-	-38	-66	-35	-56
Co (0.135)	-	-	-	-	-	-28	-1	-25
Ti (0.140)	-	-	-	-	-	-	-17	2
Fe (0.140)	-	-	-	-	-	-	-	-16
Nb (0.145)	-	-	-	-	-	-	-	-

4.2.1. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en LEAs

En la **Tabla 4.2** y **Tabla 4.3** se muestran los resultados obtenidos de composición química teórica y los parámetros termodinámicos de las tres aleaciones de baja entropía (L1, L2 y L3) diseñadas en la presente investigación.

Tabla 4.2. Composición química teórica (at%) de LEAs en condición AC.

Aleación	Elementos constituyentes (at.%)							
	Cu	Ni	Cr	Si	Co	Ti	Fe	Nb
L1	78.4	4.5	5.1	9.5	1.0	1.2	0.3	0.0
L2	77.8	4.5	5.1	9.5	1.0	1.2	0.6	0.3
L3	77.3	4.5	5.1	9.5	1.0	1.2	0.8	0.6

Tabla 4.3. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en LEAs.

Aleación	ΔS_{Conf} (J/mol·K)	ΔH_{Mix} (k·J/mol)	Ω	Tm (K)	δ (%)	$\Delta\chi$ (%)	VEC	CS
L1	6.87	-5.26	1.81	1391.15	3.38	0.066	9.92	FCC/BCC
L2	7.16	-5.24	1.99	1462.15	3.46	0.068	9.89	FCC/BCC
L3	7.40	-5.23	2.07	1468.15	3.54	0.069	9.86	FCC/BCC

En la **Tabla 4.3** se puede apreciar que los valores de entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}) y entropía configuracional (ΔS_{Conf}) aumentan a medida se incrementa el contenido de Nb. Cuando L1 contiene 0Nb su entropía ΔS_{Conf} es 6.87 J/mol·K, cuando L2 contiene 0.5Nb el valor de entropía ΔS_{Conf} es 7.16 J/mol·K y cuando L3 contiene 1Nb el valor de entropía ΔS_{Conf} es 7.40 J/mol·K. En ese sentido, queda demostrado que el incremento en las adiciones de Nb si favorece al aumento de la entropía configuracional, lo cual es propicio para originar nuevas fases en solución sólida que promueven el fortalecimiento de las propiedades. Los valores de entropía de esta sección validan que una aleación de baja entropía debe de contener un valor de $\Delta S_{\text{conf}} = < 1R$; el valor de R es 8.3145 J/mol·K. Por otra parte, con relación al valor de ΔH_{Mix} y al parámetro Ω , también se observa un incremento a medida se incorporan los diferentes contenidos de Nb; cuando se incorpora 1Nb en Wt% se obtiene un ΔH_{Mix} máximo de -5.23 K·J/mol y Ω 2.07, lo cual es favorable para la formación y estabilidad de soluciones sólidas.

4.2.2. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en MEAs

En la **Tabla 4.4** y **Tabla 4.5** se muestran los resultados obtenidos de composición química teórica y los parámetros termodinámicos de las tres aleaciones de media entropía (M1, M2 y M3) diseñadas en esta investigación. En comparación a las aleaciones de baja entropía, los valores de composición química de las aleaciones de media entropía fueron modificados, con el fin de lograr un incremento en la entropía configuracional. Tenga en cuenta que el porcentaje atómico seleccionado de cada elemento constituyente ha sido elegido mediante el estudio de diagramas de fases binarios, lo anterior con el objetivo de saber el rango máximo de solubilidad entre los elementos participantes.

Tabla 4.4. Composición química teórica (a%) de MEAs en condición AC.

Aleación	Elementos constituyentes (at.%)							
	Cu	Ni	Cr	Si	Co	Ti	Fe	Nb
M1	73.0	5.5	6.1	11.4	1.0	2.4	0.6	0.0
M2	72.4	5.5	6.1	11.4	1.0	2.4	0.9	0.3
M3	71.8	5.5	6.1	11.4	1.0	2.4	1.2	0.6

Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en MEAs.

Aleación	ΔS_{Conf} (J/mol·K)	ΔH_{Mix} (k·J/mol)	Ω	Tm (K)	δ (%)	$\Delta\chi$ (%)	VEC	CS
M1	8.11	-7.14	1.68	1483.15	3.98	0.079	9.63	FCC/BCC
M2	8.38	-7.16	1.69	1488.15	4.05	0.080	9.61	FCC/BCC
M3	8.61	-7.17	1.79	1494.15	4.11	0.082	9.58	FCC/BCC

En este apartado, en la **Tabla 4.5** se puede observar que los valores de entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}) y entropía configuracional (ΔS_{Conf}) aumentan a medida se incrementa el contenido de Nb. Cuando M1 contiene 0Nb su ΔS_{Conf} es 8.11 J/mol·K, cuando M2 contiene 0.5Nb el ΔS_{Conf} es 8.38 J/mol·K, y cuando M3 contiene 1Nb el ΔS_{Conf} es 8.61 J/mol·K. En consecuencia, se puede revalidar que el incremento en las adiciones de Nb si favorece al aumento de la entropía configuracional, lo cual es propicio para el fortalecimiento de las propiedades y estabilidad de fases en solución sólida. En este caso el valor de entropía máximo

si cumple con la normativa de que una aleación de alta entropía debe de poseer valores $1R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.5R$. Además, con relación al parámetro Ω , también se observa un incremento a medida se incorporan los diferentes contenidos de Nb; cuando se incorpora 1Nb en Wt% se obtiene un valor máximo de Ω 1.79, lo cual es favorable para la formación y estabilidad de soluciones sólidas. Yang y Zhang [92], sugieren que, si se desea obtener estabilidad de las soluciones sólidas, se debe cumplir que $\Omega \geq 1.1$ y $\delta \leq 6.6$; lo cual se cumple en los parámetros de las aleaciones LEAs y MEAs.

4.2.3. Composición química teórica y parámetros termodinámicos para la formación de fases en HEAs

En la **Tabla 4.6** y **Tabla 4.7** se muestran los resultados obtenidos de composición química teórica y los parámetros termodinámicos de las tres aleaciones de alta entropía (H1, H2 y H3) diseñadas en esta investigación. En comparación a las aleaciones de baja y media entropía, los valores de composición química de las aleaciones de alta entropía fueron modificados una vez más, con el propósito de lograr un incremento en la entropía configuracional y mayor estabilidad de fase. En este caso el valor máximo de entropía si cumple con la normativa de que una aleación de alta entropía debe de poseer valores de $\Delta S_{\text{conf}} = > 1.5R$; R es 8.3145 J/mol·K.

Finalmente, en la **Tabla 4.7** se exponen los valores de entalpía de mezcla (ΔH_{Mix}) y entropía configuracional (ΔS_{Conf}) para el sistema de aleaciones de alta entropía (HEAs). Donde se puede apreciar una vez más que con el incremento gradual en las adiciones de Nb se obtienen valores mayores de ΔH_{Mix} y ΔS_{Conf} . Por tanto, cuando H1 contiene 0Nb, H2 contiene 0.5Nb y H3 contiene 1Nb el valor de entropía ΔS_{Conf} es 12.14 J/mol·K, ΔS_{Conf} es 12.36 y ΔS_{Conf} es 12.55 J/mol·K, respectivamente. Por consiguiente, se puede asegurar que el incremento en las adiciones de Nb si favorece al aumento de la entropía configuracional. Adicionalmente, el parámetro Ω y la diferencia de tamaño atómico δ , si cumplen que $\Omega \geq 1.1$ y $\delta \leq 6.6$ como requisito para propiciar la estabilidad de soluciones

sólidas. En consecuencia, se espera el fortalecimiento de las propiedades, especialmente la dureza.

Tabla 4.6. Composición química teórica (a%) de HEAs en condición AC.

Aleación	Elementos constituyentes (at.%)							
	Cu	Ni	Cr	Si	Co	Ti	Fe	Nb
H1	51.3	18.1	6.8	12.6	1.8	7.4	2.0	0.0
H2	49.4	18.6	7.0	12.9	1.9	7.6	2.3	0.3
H3	48.7	18.6	7.0	13.0	1.9	7.6	2.6	0.6

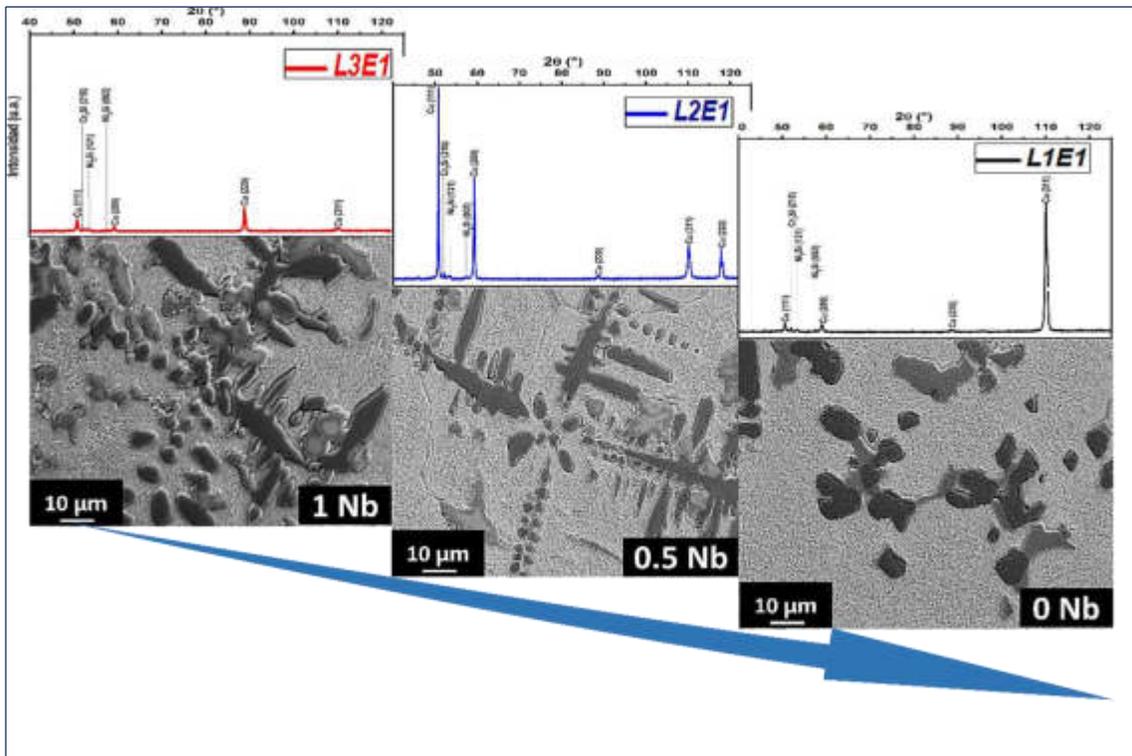
Tabla 4.7. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en HEAs.

Aleación	ΔS_{Conf} (J/mol·K)	ΔH_{Mix} (kJ/mol)	Ω	Tm (K)	δ (%)	$\Delta\chi$ (%)	VEC	CS
H1	12.14	-13.66	1.35	1516.15	5.44	0.110	8.93	FCC/BCC
H2	12.36	-13.81	1.36	1519.15	5.49	0.111	8.90	FCC/BCC
H3	12.55	-13.95	1.37	1522.15	5.53	0.111	8.87	FCC/BCC

Estimado lector, tenga en cuenta que las aleaciones experimentales LEAs, MEAs y HEAs se caracterizaron de forma individual, por lo cual, los resultados obtenidos se discuten en el siguiente orden: primero para las aleaciones LEAs, consecutivamente para las MEAs y finalmente para las HEAs. El análisis de resultados de cada aleación se apertura con una portada que divide cada sección entre las aleaciones LEAs, MEAs y HEAs, respectivamente. A continuación, se presenta el análisis de resultados de las aleaciones de baja entropía (LEAs).

RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE BAJA ENTROPÍA

LEAs



LEAs

4.3. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE BAJA ENTROPÍA (LEAs)

4.3.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX)

Para el estudio de análisis químico elemental de LEAs se prepararon muestras cuadradas de 10 mm x 10 mm y 3 mm de altura. Las muestras se pulieron superficialmente, hasta obtener una superficie del tipo acabado espejo, tal y como se ilustra en la **Figura 3.11(c)**. Para el análisis se utilizó un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) con método de medición: Análisis completo-Vac8mm, en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México. En la **Tabla 4.8**, **Tabla 4.9** y **Tabla 4.10** se exponen los resultados obtenidos de la composición química elemental de las tres aleaciones de baja entropía desarrolladas en este estudio (L1, L2 y L3).

Tabla 4.8. Análisis químico de la aleación L1 de baja entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Cr	Ni	Si	Co
	0.3 KCps	65.7 KCps	5.5 KCps	2.7 KCps	0.3 KCps	3.0 KCps
0.8813	53 %	87.9 %	3.81 %	3.26 %	1.82 %	0.809 %
Fe	Ti	Ba				
1.9 KCps	0.3 KCps	0.1 KCps				
0.708 %	0.391 %	0.386 %				

Tabla 4.9. Análisis químico de la aleación L2 de baja entropía.

Intensity Scal	Cu	Cr	Ni	Si	Fe	Co
	63.7 KCps	5.3 KCps	2.5 KCps	0.4 KCps	2.8 KCps	2.8 KCps
0.8953	86.7 %	3.73 %	3.04 %	2.39 %	1.07 %	0.774 %
Nb	Ti	P	S			
2.3 KCps	0.3 KCps	0.1 KCps	0.0 KCps			
0.485 %	0.436 %	0.309 %	584 PPM			

Tabla 4.10. Análisis químico de la aleación L3 de baja entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Cr	Ni	Si	Fe
	0.4 KCps	60.3 KCps	4.9 KCps	2.7 KCps	0.5 KCps	5.0 KCps
0.8998	62 %	84.4 %	3.52 %	3.44 %	2.77 %	1.94 %
Nb	Co	Ti	P	Mg	La	In
4.6 KCps	2.7 KCps	0.4 KCps	0.1 KCps	0.0 KCps	0.0 KCps	0.0 KCps
0.973 %	0.768 %	0.529 %	0.284 %	0.165 %	0.158 %	0.126 %
Cl	V					
0.0 KCps	0.1 KCps					
0.111 %	508 PPM					

4.3.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)

En este apartado se dan a conocer los patrones de difracción obtenidos mediante DRX de las aleaciones de baja entropía (L1, L2 y L3) en cada condición de estudio. Por lo tanto, se analizaron las muestras antes (E1) y después de los tratamientos térmicos TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4).

4.3.2.1. Identificación de fases por DRX antes del tratamiento térmico

La **Figura 4.1** muestra los patrones de difracción DRX de (a) las aleaciones de baja entropía (L1, L2 y L3) en condición AC (E1) y (b) es una magnificación de los picos principales (111), (210) y (121). En la **Figura 4.1(a)** se puede observar que las aleaciones L1 (con 0Nb), L2 (con 0.5Nb) y L3 (con 1Nb) exhiben principalmente fases del tipo FCC/BCC. También, se puede apreciar que particularmente la aleación L1 experimentó una alta intensidad en el pico de difracción (311), lo cual se atribuye a la alta orientación cristalográfica preferencial por la matriz rica en Cu. Además, en la **Figura 4.1(b)**, se puede evaluar que el pico de difracción (111) experimenta un cambio significativo en el ángulo de difracción, experimentando un ligero desplazamiento hacia la derecha, a un ángulo mayor de 50.64°, 50.74° a 50.79° a medida que el contenido de Nb aumenta. Este comportamiento se atribuye a las adiciones progresivas de Nb que provocan la reducción gradual de la constante de red de 3.623 Å, 3.617 Å y 3.613 Å para la aleación L1 (0Nb), L2 (0.5Nb) y L3 (1Nb), respectivamente. Los valores de parámetro de red se obtuvieron a partir de los resultados de DRX, usando las ecuaciones (18, 19 y 20). Adicionalmente, se encontraron fases precipitadas, principalmente los precipitados N₂Si y Cr₃Si que fortalecen la microestructura, los cuales han sido reportados en estudios anteriores, en donde indican que los precipitados Cr/Si son más estables que Ni/Si a altas temperaturas [8].

$$2d\sin\theta = \lambda, \quad (18)$$

$$d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (19)$$

$$a = \lambda(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})/(2\sin\theta), \quad (20)$$

Donde d es la distancia interplanar del cristal; θ es el ángulo de difracción; λ es la longitud de onda de difracción de rayos X de Co $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$); a es la constante de red; h, k, l son los índices de miller del cristal.

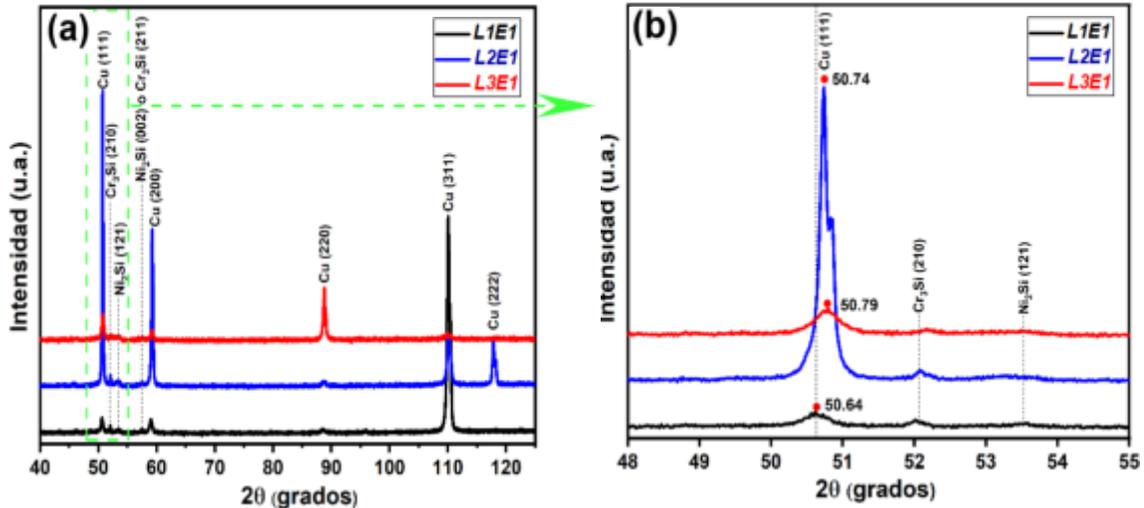


Figura 4.1. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de baja entropía (LEAs): L1, L2 y L3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111).

4.3.2.2. Identificación de fases por DRX después de tratamiento térmicos

Por otra parte, la **Figura 4.2** compara los patrones DRX para exponer el efecto ocasionado por los tratamientos térmicos sobre las aleaciones (a) L1, (b) L2 y (c) L3. Asimismo, en la **Figura 4.2(d)** se muestra una ampliación de los picos principales de la **Figura 4.2(c)**. Es importante señalar que todas las aleaciones presentan fases del tipo FCC y BCC.

La **Figura 4.2(a)** exhibe que la muestra E4 de la aleación L1 experimenta una disminución evidente en la intensidad en la mayoría de los picos principales (111), (200), (220), (311) y (222); esto se adjudica al efecto ocasionado por el tratamiento térmico de envejecido TTE-60 que ocasiona una baja orientación cristalográfica en los picos principales correspondientes a la fase Cu-FCC. También, las muestras con TTS experimentaron una intensidad más baja en la mayoría de los picos de difracción, lo que sugiere una mejor distribución de fases y elementos en solución en la matriz α Cu-FCC, lo cual se debe a la temperatura y a el tiempo de retención en el tratamiento térmico de solubilización (TTS).

Por otra parte, en la **Figura 4.2(b)** se aprecia cierta similitud en la baja intensidad de la mayoría de los picos de difracción de las muestras E2, E3 y E4 de la aleación L2. Esto se debe al efecto ocasionado por los tratamientos térmicos TTS, TTE-30 y TTE-60; el TTS favoreció a la distribución de elementos en solución sólida y los tratamientos de envejecido TTE-30 y TTE-60 promovieron el refinamiento de la microestructura y el origen de fases precipitadas. Los patrones de difracción en las **Figura 4.2(c y d)** permiten un mejor análisis del efecto de TTS y TTE en la aleación L3, mostrando una diferencia significativa entre las aleaciones L2 y L1. En este sentido, para la aleación L3, con la adición de 1 W% de Nb y la modificación con TTS y TTE le resulta favorable para la obtención de nuevas fases precipitadas que refuerzan la microestructura. Como resultado se encontró la presencia de las fases precipitadas Cr_3Si y Ni_2Si .

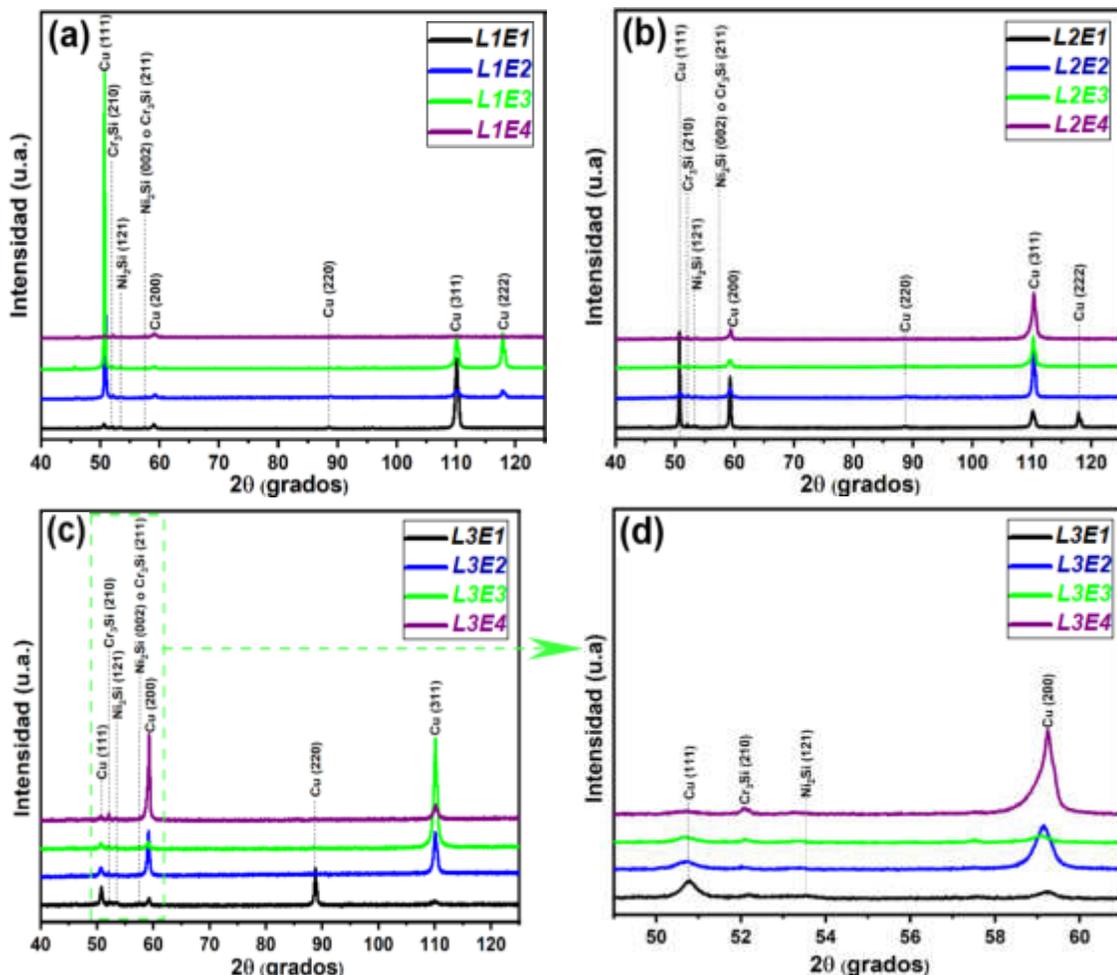


Figura 4.2. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de baja entropía (LEAs): (a) L1 con 0 Nb, (b) L2 con 0.5Nb y (c) L3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c).

4.3.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En esta sección se presentan y analizan las microestructuras de las aleaciones de baja entropía (L1, L2 y L3) en cada condición de estudio, con el propósito de examinar los efectos ocasionados por las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos sobre la evolución microestructural. Por lo tanto, mediante M.O se analizaron las microestructuras a baja magnificación en condición AC (E1); y mediante SEM se analizaron las microestructuras a alta magnificación en cada condición de tratamiento térmico: TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4), respectivamente. Para tal fin, se prepararon muestras de forma tradicional y se realizó el grabado de las microestructuras mediante un ataque químico constituido por una solución que contiene 3.3 g de FeCl_3 en 100 ml de etanol más 17 ml HCl y 1 ml de HNO_3 ; como consecuencia de ello, se revelaron las microestructuras para ser analizadas mediante M.O y SEM. Solo que, las muestras se atacaron por un tiempo de 1 a 5 para ser analizadas en M.O y por 30 segundos para ser analizadas en SEM.

4.3.3.1. Caracterización microestructural con M.O. antes de los tratamientos térmicos

La **Figura 4.3** muestra imágenes representativas de las microestructuras de las aleaciones de baja entropía (a) L1 (con 0Nb), (b) L2 (con 0.5Nb) y (c) L3 (con 1Nb) en condición de vaciado (AC). Como se puede apreciar en la **Figura 4.3(a)**, se encontró que las aleaciones L1, L2 y L3 exhiben una estructura dendrítica (DR) compuesta por tres fases denominadas A, B y C. Con base en estudios previos se determinó que la fase A corresponde a la matriz rica en αCu -FCC, la cual experimentó una reducción de su contenido en volumen a medida que aumenta el contenido de Nb. De manera que, la reducción de la fase A induce al aumento gradual de las fases eutécticas B y C ricas en NiSiTi y CrSi, respectivamente. También se puede ver que la fase B se aloja en los bordes de los brazos dendríticos de la fase C. Al comparar las **Figuras 4.3(a, b y c)**, también podemos notar un efecto de refinamiento en la microestructura como resultado

del aumento en las adiciones de Nb. La composición química de las fases A, B y C se analizó mediante SEM-EDS y los resultados se enumeran en la **Tabla 4.11**.

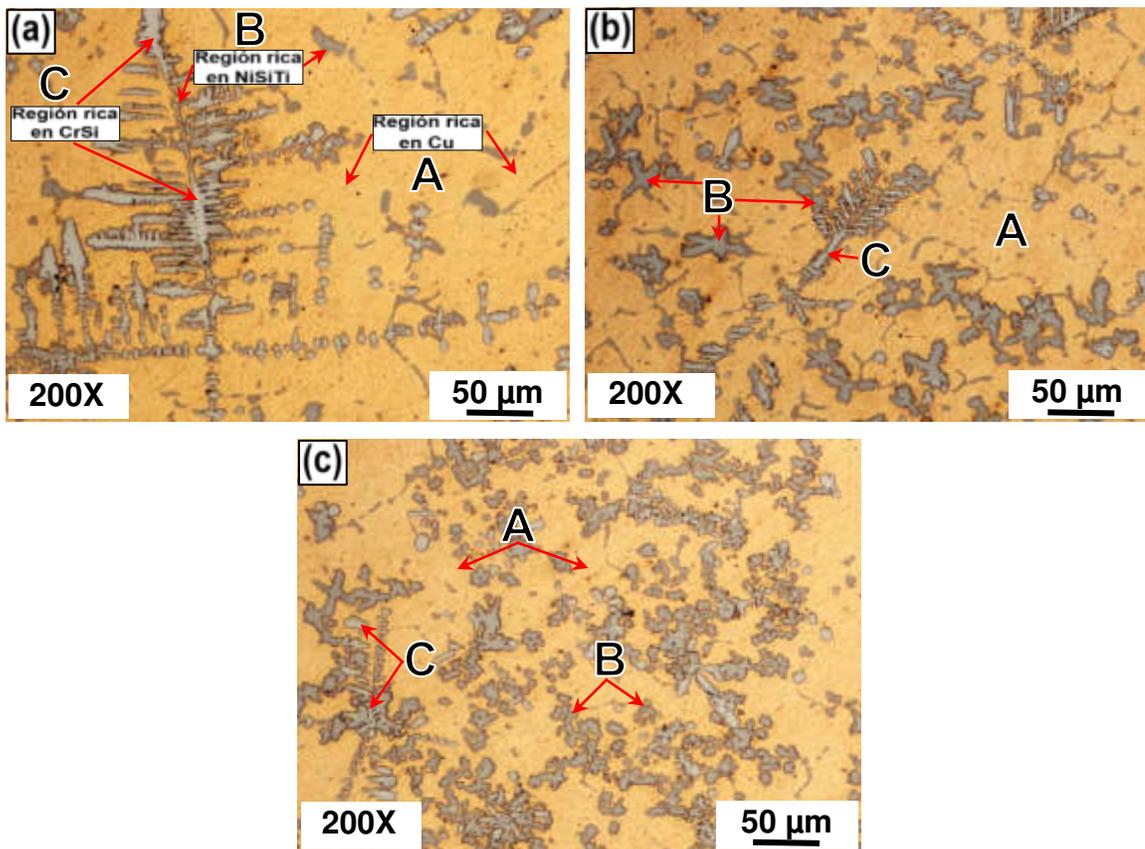


Figura 4.3. Microestructuras M.O. de las aleaciones de baja entropía (LEAs) en condición de vaciado (AC): (a) L1E1, (b) L2E1 y (c) L3E1, respectivamente.

4.3.3.2. Caracterización microestructural con SEM después de los tratamientos térmicos

Se obtuvieron imágenes de microestructuras a alta magnificación de la aleación de baja entropía L3 mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en modo de electrones secundarios (SEI). Las micrografías de la aleación L3 en (a) condición de vaciado (AC), (b) tratamiento térmico de solubilizado (TTS), y (c y d) en condición de envejecido a 30 y 60 minutos (TTE-30 y TTE-60), respectivamente; mostraron una variedad de microestructuras, como se puede observar en la **Figuras 4.4**(a, b, c y d).

Las microestructuras muestran tres tonos diferentes, regiones (fases) de gris claro etiquetadas como A, gris oscuro etiquetadas como B y negras

etiquetadas como C. Como se puede apreciar al comparar las micrografías mostradas en las **Figuras 4.4** existe mayor contenido de fase A enriquecida con $\alpha\text{Cu-FCC}$ y fase B rica en NiSiTi, y en menor cantidad se presenta la fase C que contiene una alta concentración de CrSi. La fase A disminuye gradualmente con el aumento en las adiciones de Nb; una gran cantidad de fase B y C se distribuye en la matriz cuando el contenido de Nb alcanza el 1 Wt%, por esa razón la fase A rica en $\alpha\text{Cu-FCC}$ disminuye. Además, la **Figura 4.4(b)** muestra una mayor cantidad de fase B debido a la alta temperatura (900 °C), el tiempo de retención (60 min) y la rápida velocidad de enfriamiento después del TTS. Finalmente, las **Figuras 4.4(c y d)**, también muestran la evolución de la microestructura, la cual experimenta un aumento en la precipitación y distribución de fases eutécticas B y C ocasionada por los tiempos de envejecimiento de 30 y 60 minutos. Esto tiene un gran efecto en el fortalecimiento de la microestructura. La distribución elemental en las diferentes fases (A, B y C) de la aleación L3 se muestra en la **Figura 4.7** de la siguiente sección.

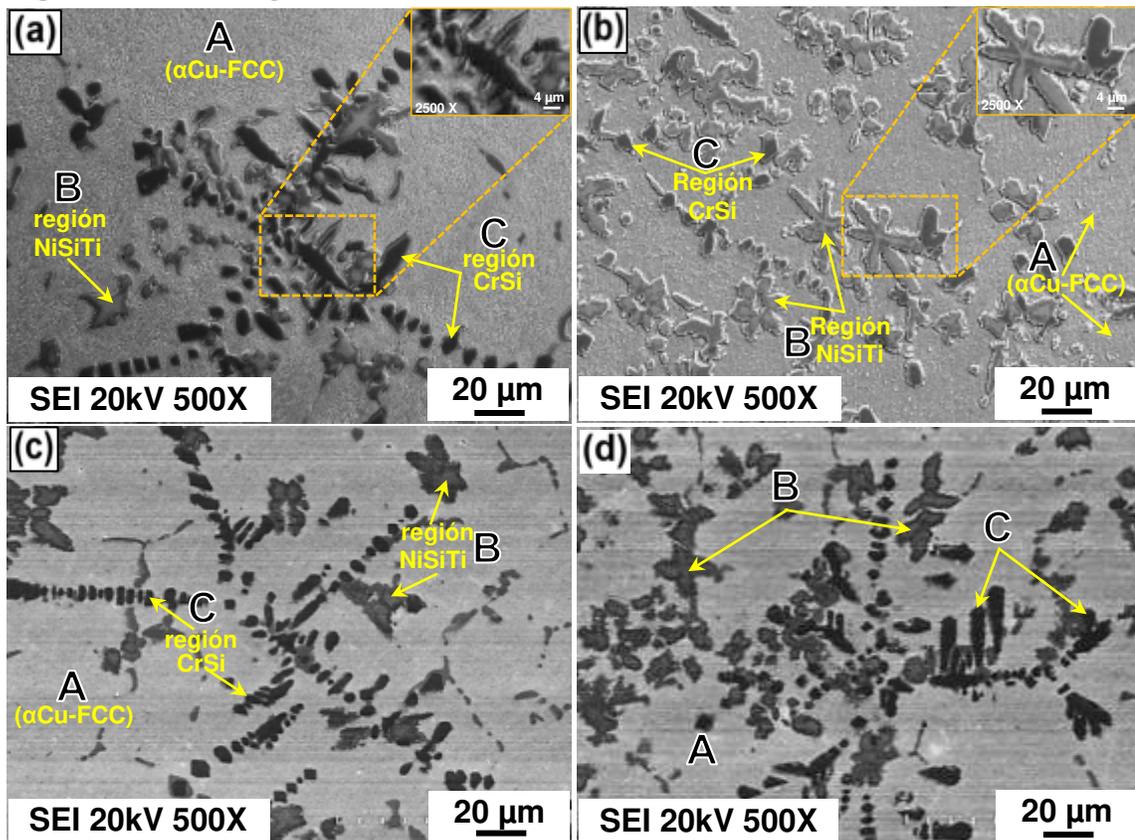


Figura 4.4. Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de baja entropía L3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)L3E1; (b) L3E2; (c)L3E3; (d)L3E4.

4.3.3.3. Caracterización microestructural mediante SEM-EDS

La **Figura 4.5(a)** muestra una imagen de electrones secundarios (SEM-SEI) de la aleación L1 y (b-i) corresponde al mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α de la misma área. De manera similar, las **Figuras 4.6** y **4.7** muestran el mapeo elemental EDS para las aleaciones L2 y L3, que incluyen la distribución de Nb L α en las **Figuras 4.6(i)** y **4.7(i)**. Como puede verse, hay un cambio en la distribución de fase como se mostró anteriormente en las **Figuras 4.3** y **4.4**. La distribución de elementos muestra una diferencia significativa entre las aleaciones según el mapeo EDS. Las **Figuras 4.5(a)**, **4.6(a)** y **4.7(a)** muestran que la fase A está compuesta principalmente de Cu, la fase B rica en NiSiTi y mientras que la fase C está compuesta principalmente por CrSi. Adicionalmente, la **Tabla 4.11** muestra los resultados promedio de 10 microanálisis puntuales de EDS realizados en cada fase. Como puede verse, en promedio, el Cu corresponde al 91.43 %at. de la fase A. En el caso de la fase B, el promedio de la suma de NiSiTi representa el 47.63 %at. y la fase C rica en CrSi en un 89.45 %at.

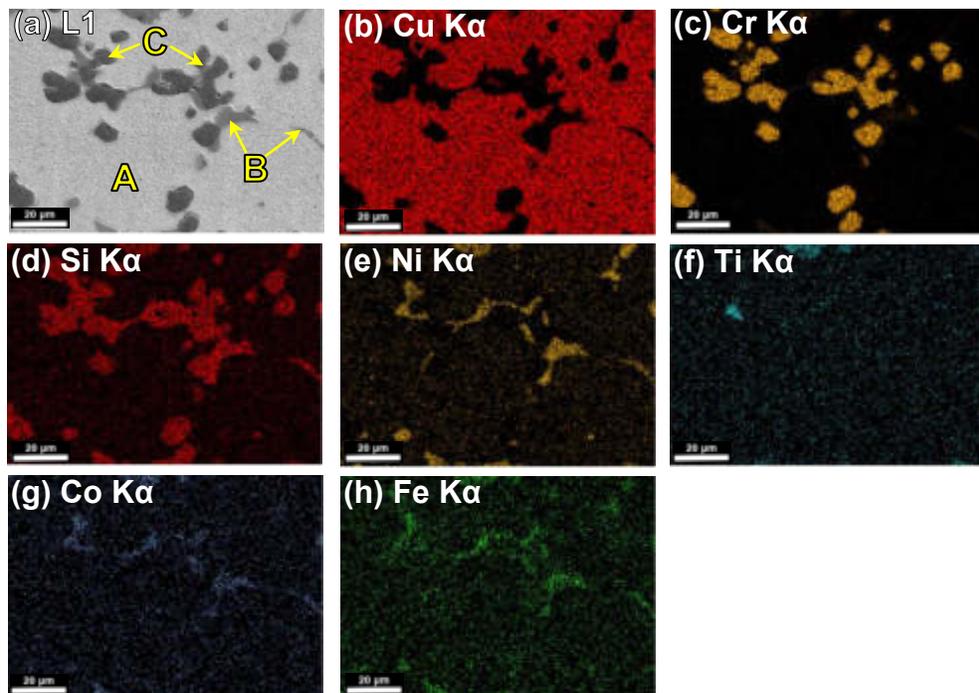


Figura 4.5. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L1 en condición AC y las SEM-imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe de la misma área que (a).

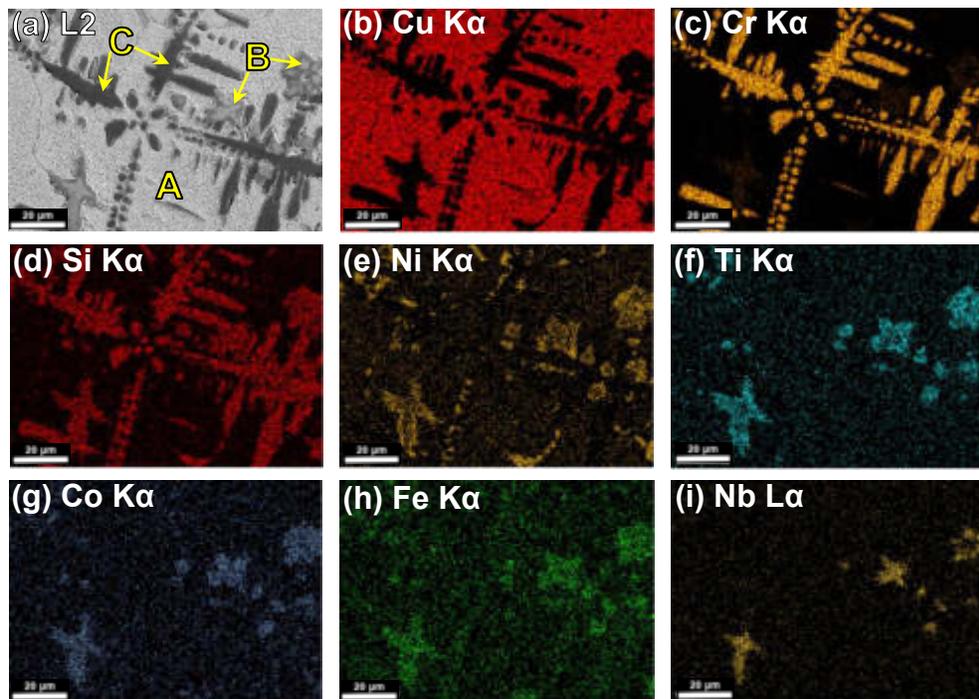


Figura 4.6. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L2 en condición AC y las SEM-imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

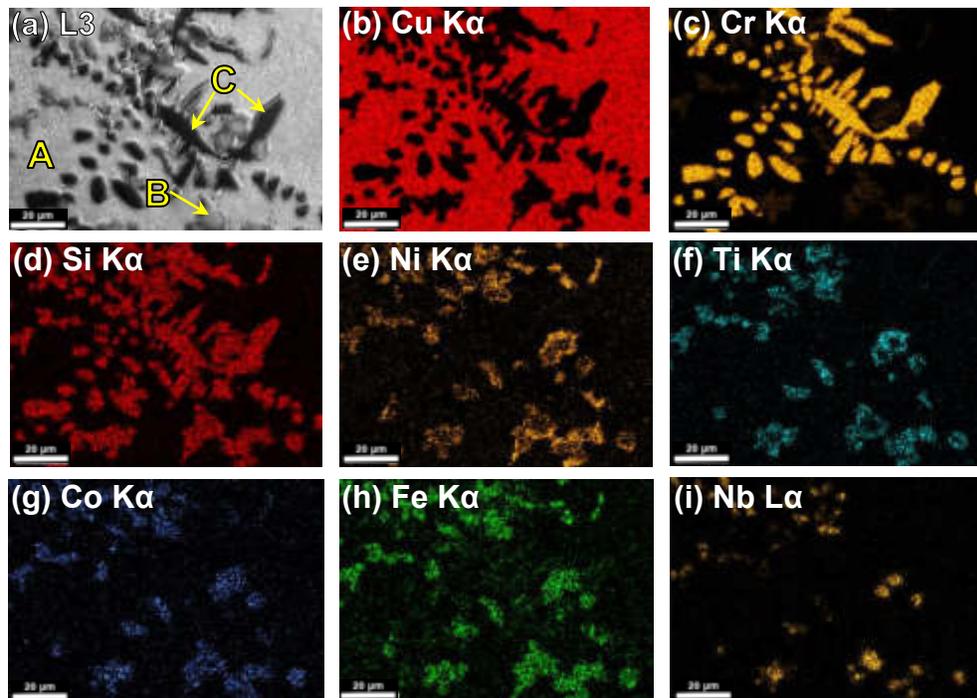


Figura 4.7. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L3 en condición AC y las SEM-imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

Tabla 4.11. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC.

Aleación	Fase	Elementos constituyentes (at.%)							
		Cu	Cr	Si	Ni	Ti	Co	Fe	Nb
L1	Nominal	78.40	5.10	9.50	4.50	1.20	1.00	0.30	0.00
	A	90.80	0.00	6.08	3.12	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	7.59	8.48	25.22	28.58	11.56	12.12	6.44	0.00
	C	13.77	54.89	22.37	5.16	0.00	1.62	2.18	0.00
L2	Nominal	77.80	5.10	9.50	4.50	1.20	1.00	0.60	0.30
	A	91.59	0.00	5.77	2.64	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	4.46	20.16	24.44	10.53	4.87	10.07	7.97	17.50
	C	1.16	74.12	22.90	0.00	0.00	0.00	1.81	0.00
L3	Nominal	77.30	5.10	9.50	4.50	1.20	1.00	0.80	0.60
	A	91.90	0.00	5.34	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	4.24	17.41	24.77	9.39	3.53	8.19	11.86	20.62
	C	1.91	71.25	22.81	0.59	0.34	0.00	3.11	0.00

4.3.4. Resultados de dureza Rockwell B (HRB)

La **Figura 4.8** muestra el gráfico con los valores de dureza en la escala HRB de la aleación comercial CuBe C17510 y las aleaciones experimentales de baja entropía L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4).

De la **Figura 4.8**, las aleaciones en condición AC (E1) muestran un incremento en los valores de dureza con el aumento en la adición de Nb; presentando valores de 78 ± 0.97 HRB para la aleación L1, 80 ± 0.15 HRB y 83 ± 0.34 HRB para L2 y L3, respectivamente. Este incremento de la dureza se atribuye a un mayor contenido en volumen de las fases B y C y por consiguiente a una disminución de la fase A, como se muestra en la caracterización microestructural (ver **Figura 4.3 y 4.4**). También, es importante señalar que este aumento en la dureza con respecto a las adiciones de Nb es consistente para todas las condiciones experimentales. Se observa una disminución general de la dureza para las muestras E2 con TTS en comparación con las muestras E1 en condición AC, obteniendo valores de 67 ± 0.73 , 65 ± 1.7 y 69 ± 1.4 HRB para las

muestras E2 de las aleaciones L1, L2 y L3, respectivamente. Este comportamiento se atribuye a una ligera reducción del contenido de las fases B y C debido al aumento de la solubilidad y distribución de los diferentes elementos de aleación en la fase A de la matriz αCu . Además, las muestras (E3 y E4) sometidas a TTE-30 y TTE-60 experimentaron un incremento en la dureza en comparación con las muestras (E1 y E2) en condición AC y TTS; exhibiendo valores de 94 ± 0.54 HRB, 96 ± 0.55 HRB y 97 ± 0.42 HRB para las muestras E3; y valores de 96 ± 0.74 HRB, 98 ± 0.54 HRB y 99 ± 0.30 HRB para las muestras E4 de las aleaciones L1, L2 y L3, respectivamente. Este comportamiento en el incremento gradual de la dureza se atribuye a la precipitación y distribución de la fase eutéctica B y C (Cr_3Si y Ni_2Si) dentro de la fase A que corresponde a la matriz αCu -FCC. Los anteriores valores de dureza son considerablemente más altos en comparación a los valores de dureza de la aleación comercial CuBe C17510 que principalmente es reforzada mediante la incorporación de Be y al endurecimiento por envejecimiento artificial, obteniendo así un valor de dureza de 83 ± 2 HRB. El valor óptimo de dureza fue obtenido en las muestras E3 y E4 para todas las aleaciones en condición de envejecido a 30 y 60 minutos.

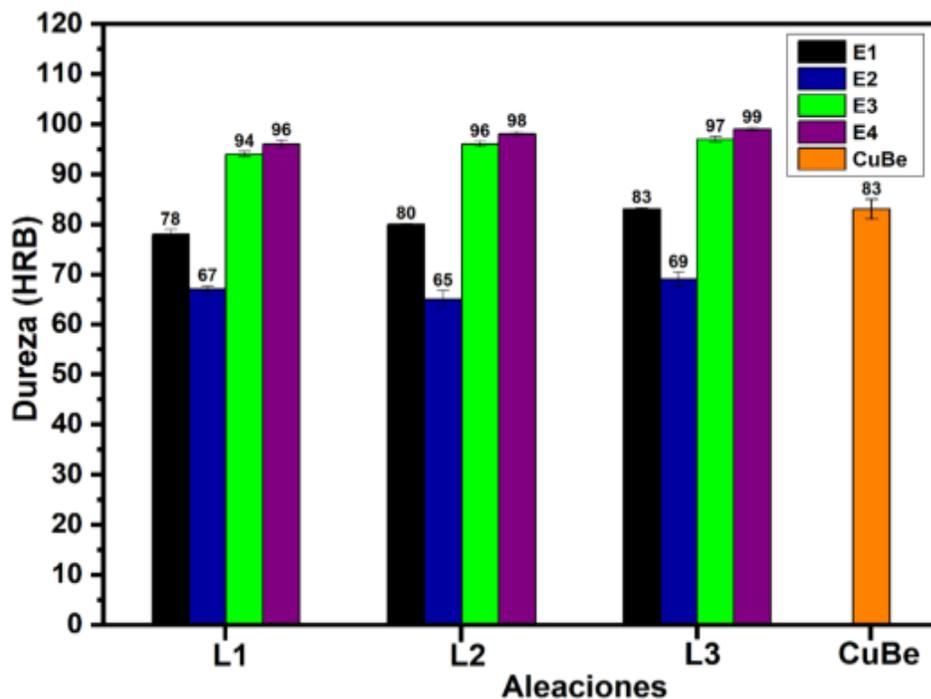


Figura 4.8. Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones L1, L2 y L3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4).

4.3.5. Resultados de dureza Vickers (HV)

Los valores promedio de microdureza Vickers de la **Figura 4.9(a)**, confirman observaciones previas donde se cuantifica que la fase A rica en Cu presenta los valores más bajos de microdureza, seguida por la fase B rica en NiSiTi, y la fase C rica en CrSi que exhibió los valores más altos de dureza, consistentes en el orden de 752, 911, 936 y 967 HV para las muestras E1, E2, E3 y E4, respectivamente. Por lo tanto, los cambios de dureza están determinados principalmente por la variación en la fracción volumétrica de las fases A, B y C [ver la **Figura 4.9(b)**], su respectiva distribución (refinamiento) y a la precipitación de partículas que propician el fortalecimiento de la matriz α Cu-FCC durante el tratamiento térmico de envejecido (TTE). Los valores promedio de dureza de las fases individuales A, B y C presentan cierta similitud en las muestras E3 y E4.

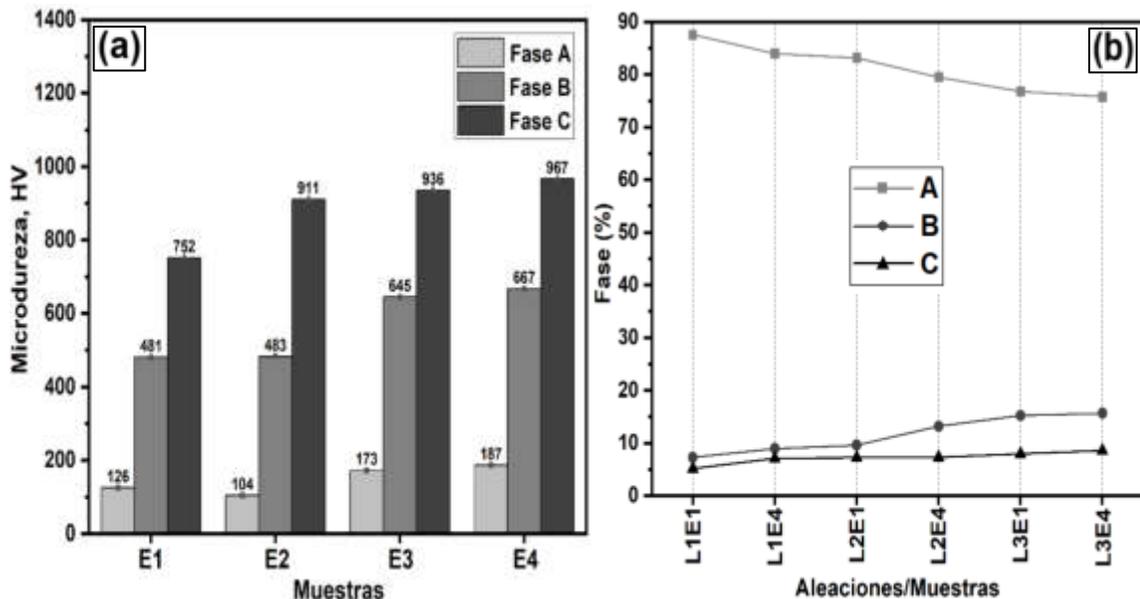


Figura 4.9. (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las LEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4).

4.3.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc

Los valores de coeficiente de fricción y pérdidas de material por desgaste en función de la distancia de deslizamiento para intervalos de 125 m a una

distancia total de 500 m se representan en la **Figura 4.10** y **Figura 4.11**. Como se puede notar, existe un aumento constante en las pérdidas de material por desgaste en función de la distancia de deslizamiento. Sin embargo, las pérdidas de material por desgaste disminuyeron progresivamente a medida que se incrementó el contenido de Nb. En la condición AC (E1) a una distancia de deslizamiento total de 500 m, la aleación L1 con 0Nb mostró una pérdida de volumen de 2.63 mm^3 y una rugosidad media aritmética (Ra) de $0.057 \text{ }\mu\text{m}$, mientras que las aleaciones L2 con 0.5Nb y L3 con 1Nb exhibieron una pérdida de volumen de 2.12 mm^3 y 2.11 mm^3 , y valores de Ra de $0.50 \text{ }\mu\text{m}$ y $0.046 \text{ }\mu\text{m}$, respectivamente. Por lo tanto, podemos establecer que las adiciones controladas de Nb si favorecieron al incremento gradual de la resistencia al desgaste. Además, este comportamiento de desgaste hace referencia a las teorías tradicionales de desgaste, donde se adjudica que una mayor dureza acompaña a una reducción de las pérdidas por desgaste, en este caso, la presencia de una mayor fracción de volumen y distribución de las fases eutécticas NiSiTi y CrSi inducen a la disminución en los valores de rugosidad y a la estabilidad en los valores de coeficiente de fricción, como puede ser visto en la **Figura 4.10**, donde, la estabilidad del coeficiente de fricción se atribuye a la mejora significativa en la distribución de fases, como se muestra en la caracterización microestructural (ver **Figura 4.3** y **4.4**). Es bien sabido que el par formado por Cu/acero presenta un bajo coeficiente de fricción, como se puede apreciar en la **Figura 4.10**, donde la aleación CuBe presenta el menor coeficiente de fricción; no obstante, esta aleación presentó las máximas pérdidas de volumen debido a un mayor grado de deformación y delaminación por fatiga superficial, como consecuencia de ello, se obtiene un volumen perdido de 3.34 mm^3 . En tal sentido, podemos destacar la importancia de un buen equilibrio entre dureza, distribución de fases y propiedades tribológicas. Las **Figuras 4.10** y **4.11** también muestran que la condición TTE-30 y TTE-60 alcanzan los valores más bajos de pérdidas por desgaste y coeficiente de fricción para cualquier aleación. En este caso, la muestra E3 en condición TTE-30 para la aleación L1 presentó una pérdida de volumen de 2.21 mm^3 , mientras que las aleaciones L2 y L3 exhibieron valores de

2.02 mm³ y 1.93 mm³, respectivamente; el coeficiente de fricción parece bastante consistente con estos valores. Para las muestras E4 en condición TTE-60, se observa valores similares de coeficiente de fricción en comparación a las muestras E3; lo que da lugar a una disminución en las pérdidas por desgaste, donde la aleación L1 mostró un volumen perdido de 2.33 mm³, L2 con 1.72 mm³ y L3 con 1.61 mm³. En este caso, una mayor cantidad y distribución de fases precipitadas dentro de la matriz α Cu-FCC e incrustaciones de capas de óxidos favorecieron al fortalecimiento de la resistencia al desgaste, disminuyendo así la fatiga superficial por delaminación y el contacto metal-metal (Cu/acero), ver la **Figura 4.13(b)**. Finalmente, para esta sección, una vez más se concluye que el valor óptimo de resistencia al desgaste fue logrado en las muestras E3 y E4 para todas las aleaciones de baja entropía endurecidas por envejecimiento.

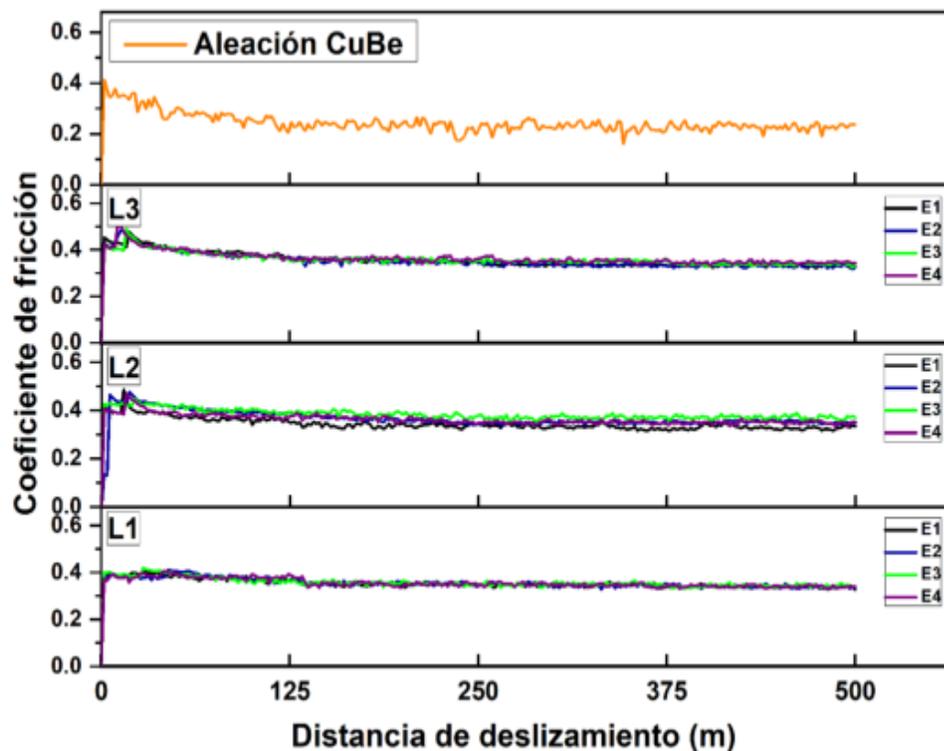


Figura 4.10. Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

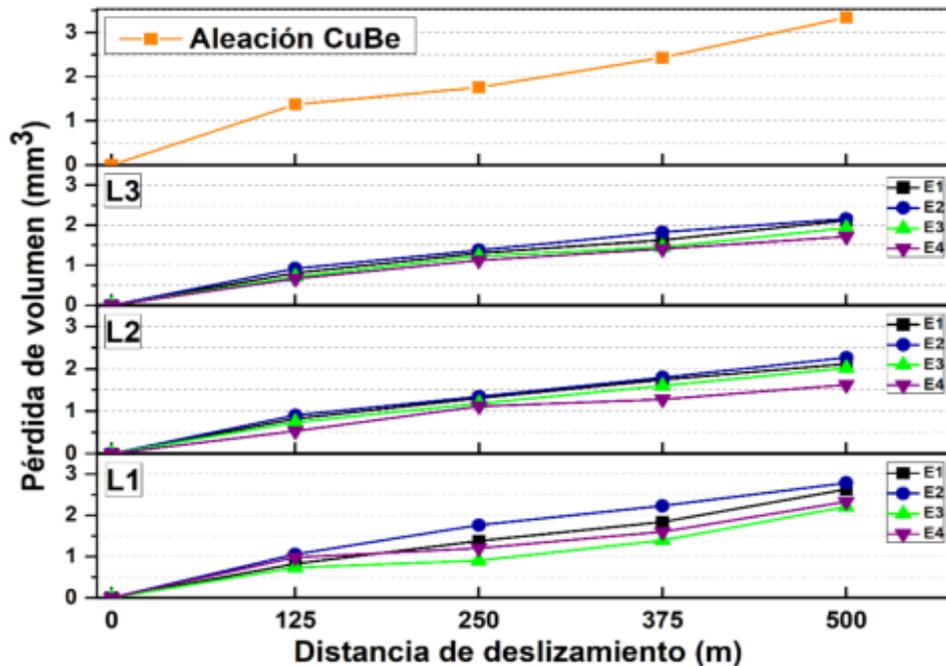


Figura 4.11. Pérdida de material por desgaste para las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.12** muestra una secuencia de imágenes SEM-SEI obtenidas de las superficies desgastadas de las aleaciones L1 [**Figura 4.12(a)**], L2 [**Figura 4.12(b)**], L3 [**Figura 4.12(c)**] y la aleación comercial CuBe C17510 [**Figura 4.12(d)**] después de ser sometida a la prueba de desgaste en condición en seco. Como puede verse, hay un daño menos significativo en la superficie con el aumento gradual en las adiciones de Nb. Por lo tanto, la aleación L3 exhibió un menor daño superficial en comparación con las aleaciones L2 y L1. Por otra parte, la aleación comercial CuBe mostró daños superficiales considerables, como se puede observar en la superficie de desgaste expuesta en la **Figura 4.12(d)**. Adicionalmente, se obtuvo los perfiles de desgaste digitalizados en 2D y 3D, tal y como se muestra en la **Figura 4.14** y **4.15**. Con respecto a lo antes mencionado, el mayor grado de deformación y daño superficial por desgaste fue observado principalmente en las aleaciones L1, L2 y en la aleación comercial CuBe C17510. Lo antes mencionado, se puede atribuir al desprendimiento de partículas abrasivas (debris) que modifican el mecanismo de desgaste de deslizamiento por desgaste abrasivo, formando surcos por abrasión y fatiga superficial.

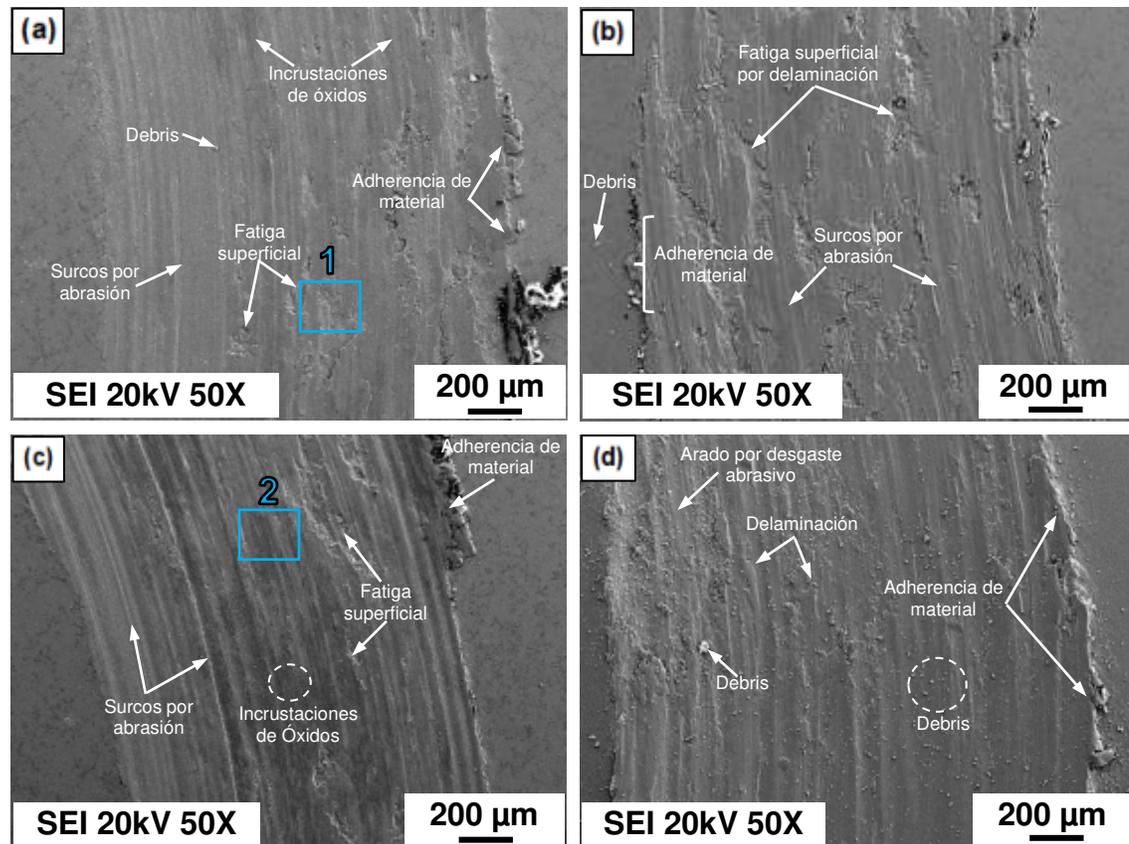


Figura 4.12. Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) L1; (b) L2; (c) L3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente.

Además, las imágenes de mapeo elemental SEM-EDS expuestas en la **Figura 4.13** corresponden al área 1 y 2 enumeradas en la **Figura 4.12**(a y c). Estas muestran una mayor discontinuidad de la capa de óxido en la aleación L1 [**Figura 4.13**(a)] en comparación con la aleación L3 [**Figura 4.13**(b)]. Como se mencionó anteriormente, la mayor cantidad de precipitados de alta dureza incrustados en la matriz blanda y dúctil provocó un mayor grado de abrasión y una mayor discontinuidad de la capa de óxido, dando origen al desprendimiento de partículas abrasivas (debris) y fatiga superficial por delaminación, aumentando así el contacto metal-metal (Cu/acero). Estas observaciones concuerdan con los valores del coeficiente de fricción expuestos anteriormente en la **Figura 4.10**; y con observaciones reportadas por diferentes autores [106] [107], quienes reportaron que la presencia y estabilidad de esta capa de óxido confiere mayor protección y estabilidad superficial, lo que favorece a reducir el coeficiente de

fricción y a inhibir el contacto metal con metal (Cu/acero), mejorando así, la resistencia al desgaste por deslizamiento y reducir las pérdidas por desgaste. En la **Figura 4.14** se muestra el resumen de las morfologías 2D de las superficies desgastadas para la aleación L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4).

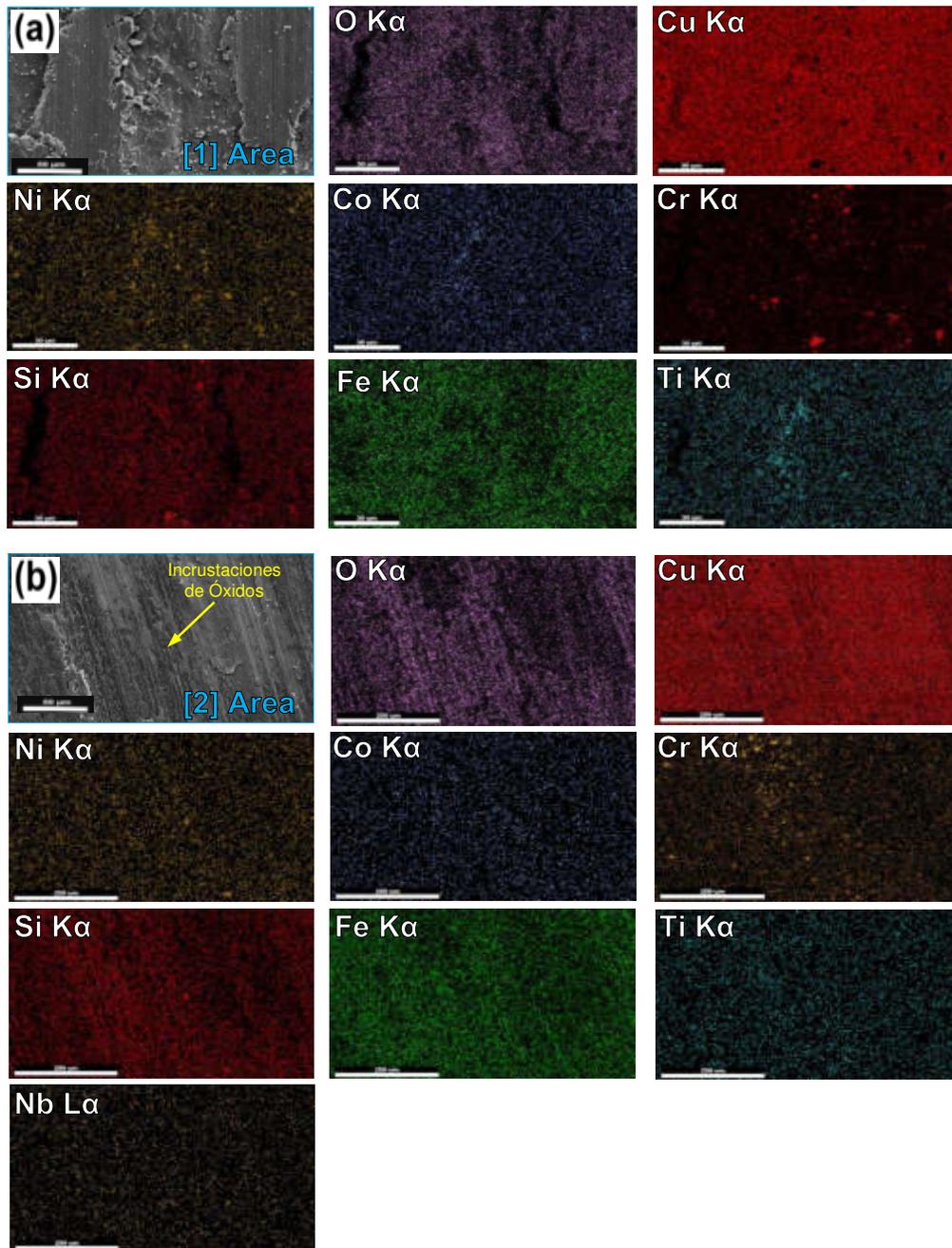


Figura 4.13. Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental SEM-EDS de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) L1 y el área 2 de (b) L3 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.12(a,c).

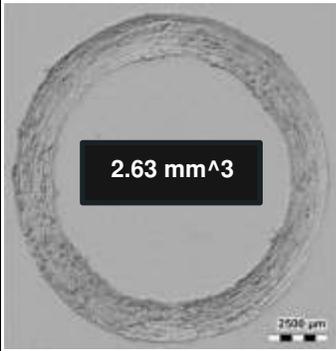
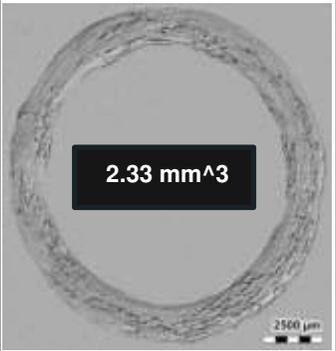
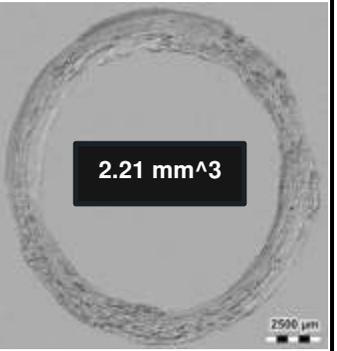
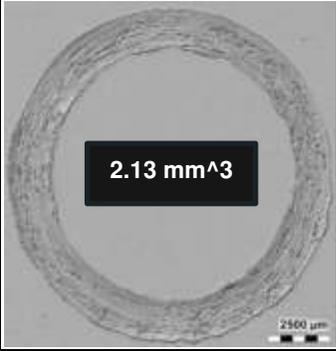
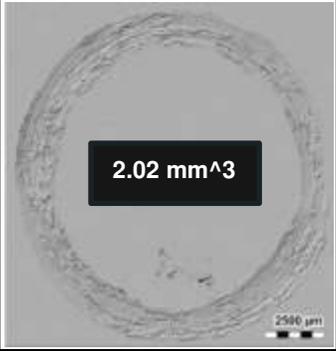
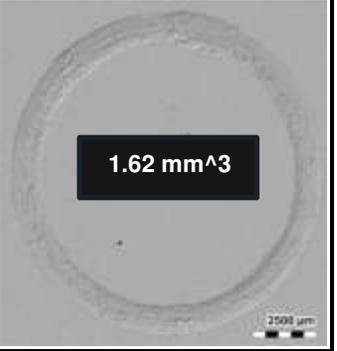
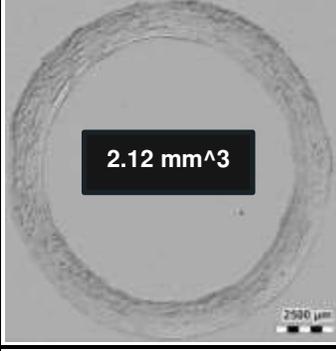
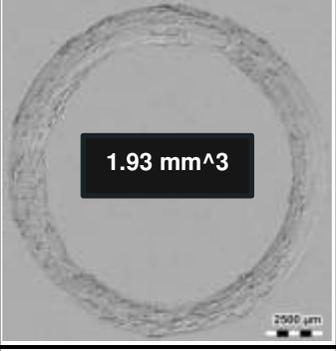
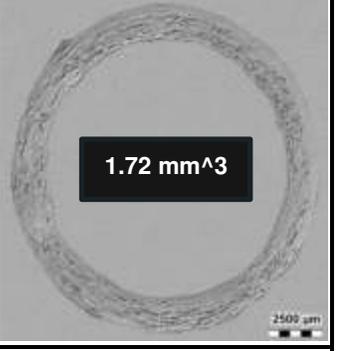
Ex Lx	E1 (AC)	E2 (TTE-30)	E4 (TTE-60)
L1	 <p>2.63 mm³</p>	 <p>2.33 mm³</p>	 <p>2.21 mm³</p>
L2	 <p>2.13 mm³</p>	 <p>2.02 mm³</p>	 <p>1.62 mm³</p>
L3	 <p>2.12 mm³</p>	 <p>1.93 mm³</p>	 <p>1.72 mm³</p>
CuBe C17510	 <p>3.34 mm³</p>		

Figura 4.14. Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la aleación L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.15** muestra una secuencia de imágenes 3D digitalizadas con un perfilómetro óptico sin contacto, obteniendo así la morfología superficial desgastada y el perfil transversal correspondiente para cada muestra. Mediante la comparación de las superficies desgastadas de las aleaciones (a) L1, (b) L2, (c) L3 en condición AC y (d) la aleación comercial CuBe C17510; queda demostrado que la aleación L3 presenta daños menores en comparación a las aleaciones L2 y L1; además, se observa que la muestra de la aleación CuBe fue la que alcanzó un mayor incremento en el ancho de la huella de desgaste, bajo las mismas condiciones de prueba, en consecuencia, mayor tasa de desgaste.

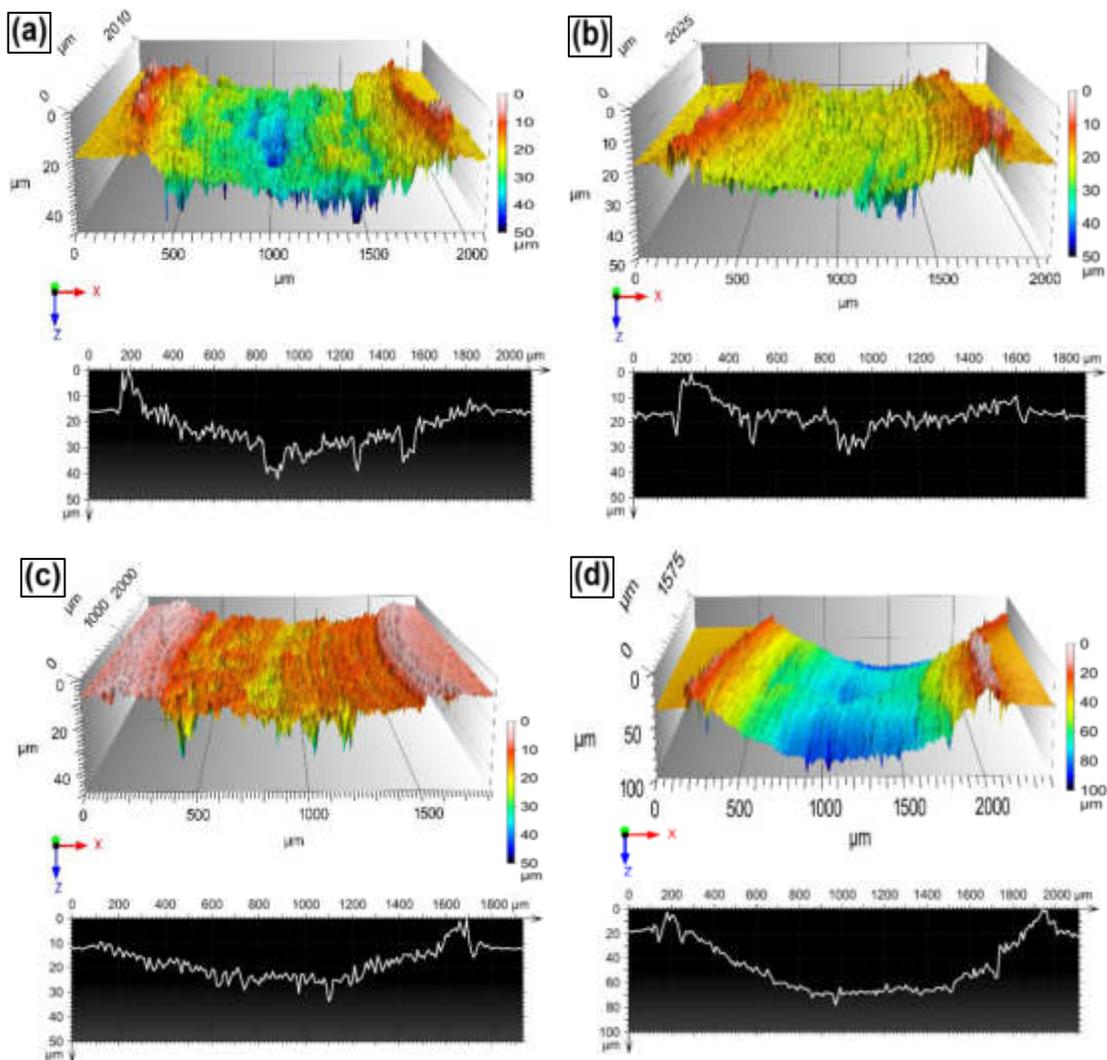


Figura 4.15. Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) L1, (b) L2 y (c) L3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

En la **Figura 4.16** se muestran las micrografías SEM-BSE de las partículas (debris) recolectadas después del ensayo de desgaste. Las imágenes dejan en evidencia que las partículas de (a) la muestra E1 de L1 presentan un mayor tamaño, y a medida que se adiciona el Nb el tamaño de las partículas disminuye. Por lo tanto, las partículas de menor tamaño fueron recolectadas de la muestra E1 de la aleación L3. Además, se muestra el Sum Spectrum obtenido mediante EDS, detallando la distribución elemental y la concentración de oxígeno.

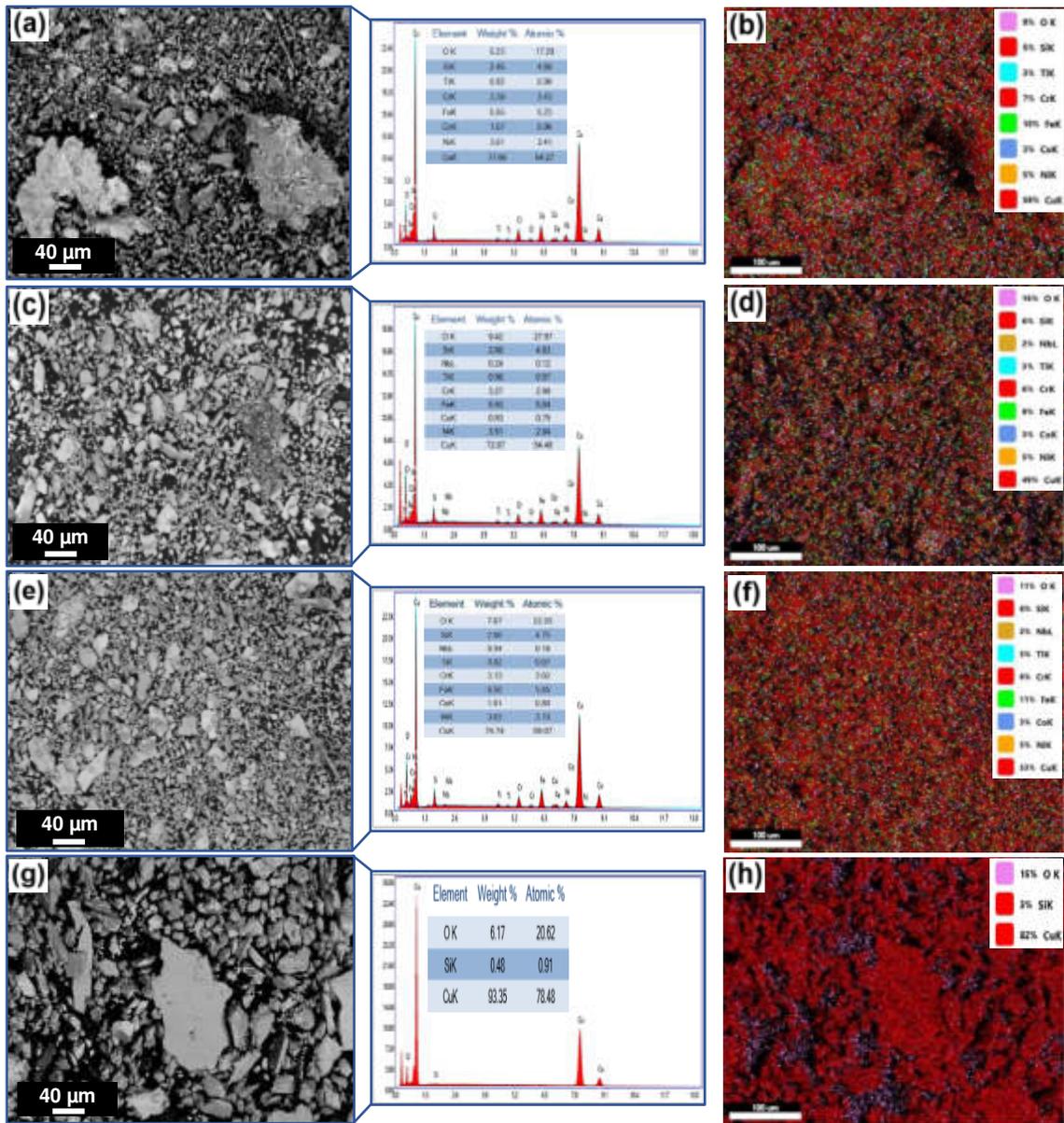


Figura 4.16. Micrografías SEM-BSE y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a,b) L1; (c,d) L2; (e,f) L3; y (g,h) aleación comercial CuBe C17510.

Finalmente, la **Figura 4.17** muestra una vista digitalizada en 3D de las bolas de acero utilizadas para la prueba de desgaste en condición AC (E1). Como se puede observar en las **Figuras 4.17(a, b y c)**, que corresponden a la bola utilizada para ensayar la aleación L1, L2 y L3, muestran un comportamiento similar, donde la vista 3D muestra evidencia de daño leve por desgaste; en cambio, la **Figuras 4.17(d)**, que corresponde a la bola utilizada para el ensayo de la aleación CuBe C17510 muestra una superficie más rugosa y cierto grado de adherencia de material.

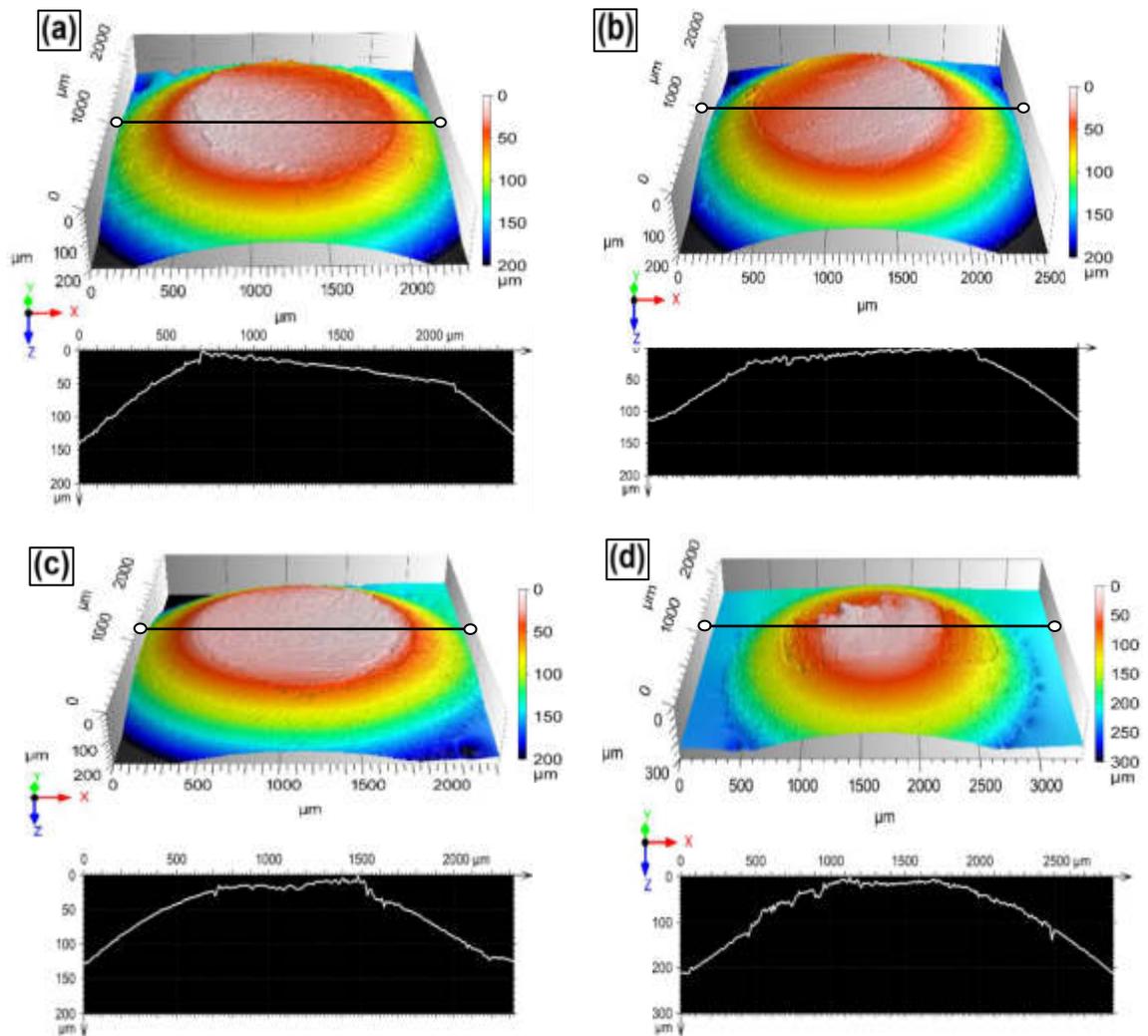
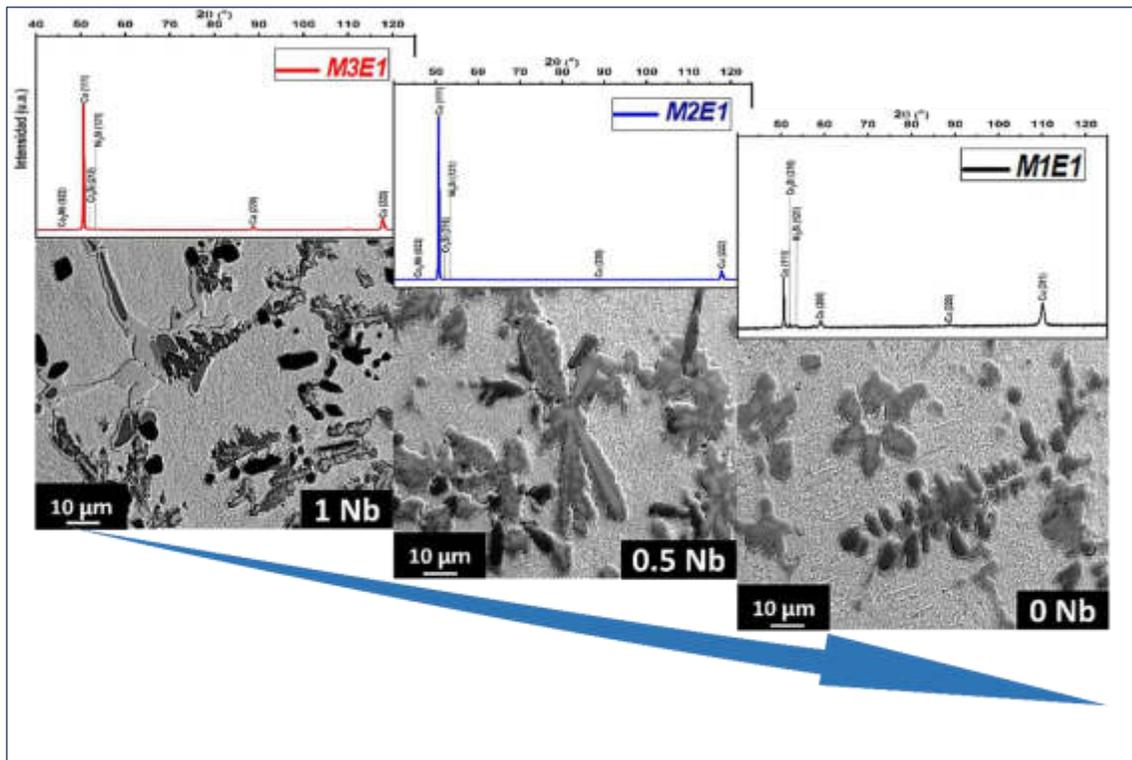


Figura 4.17. Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) L1, (b) L2 y (c) L3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

A continuación, se presenta el análisis de resultados para las aleaciones de media entropía (MEAs).

RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE MEDIA ENTROPÍA

MEAs



MEAs

4.4. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE MEDIA ENTROPÍA (MEAs)

4.4.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX)

Para el estudio de análisis químico elemental de MEAs se prepararon muestras cuadradas de 10 mm x 10 mm y 3 mm de altura. Las muestras se pulieron superficialmente, hasta obtener una superficie del tipo acabado espejo, tal y como se ilustra en la **Figura 3.11(c)**. Para el análisis se utilizó un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) con método de medición: Análisis completo-Vac8mm, en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México. En la **Tabla 4.12**, **Tabla 4.13** y **Tabla 4.14** se muestran los resultados obtenidos de la composición química elemental de las tres aleaciones de baja entropía desarrolladas en este estudio (M1, M2 y M3).

Tabla 4.12. Análisis químico de la aleación M1 de media entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Cr	Ni	Si	Fe
	0.4 KCps	58.0 KCps	6.4 KCps	3.0 KCps	0.4 KCps	4.7 KCps
0.9090	63 %	83.7 %	4.69 %	4.01 %	2.18 %	1.90 %

Ti	Co	Nb	Cl
0.6 KCps	2.4 KCps	3.4 KCps	0.0 KCps
0.826 %	0.731 %	0.726 %	0.109 %

Tabla 4.13. Análisis químico de la aleación M2 de media entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Cr	Ni	Si	Fe
	0.4 KCps	59.8 KCps	6.0 KCps	3.0 KCps	0.4 KCps	3.3 KCps
0.9026	70 %	84.1 %	4.41 %	3.91 %	2.38 %	1.33 %

Ti	Nb	Co	Ca	Sc
1.0 KCps	3.1 KCps	2.2 KCps	0.1 KCps	0.1 KCps
1.27 %	0.656 %	0.642 %	0.133 %	0.104 %

Tabla 4.14. Análisis químico de la aleación M3 de media entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Cr	Ni	Si	Fe
	0.4 KCps	58.0 KCps	6.0 KCps	3.1 KCps	0.5 KCps	3.4 KCps
0.9239	49 %	82.8 %	4.54 %	4.12 %	3.01 %	1.42 %

Ti	Nb	Al	Zn	V
1.1 KCps	5.1 KCps	0.0 KCps	0.3 KCps	0.1 KCps
1.41 %	1.09 %	0.262 %	0.107 %	527 PPM

4.4.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)

En este apartado se proporcionan y analizan los patrones de difracción obtenidos mediante DRX de las aleaciones de media entropía (M1, M2 y M3) en cada condición de estudio. Por lo tanto, el análisis se ejecutó a las muestras en condición de vaciado AC (E1) y tratamiento térmico TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4).

4.4.2.1. Identificación de fases por DRX antes del tratamiento térmico

La **Figura 4.18**(a y b) muestra los patrones DRX de las aleaciones de media entropía (MEAs) en la condición de vaciado (AC). En la **Figura 4.18**(a) se muestran los espectros de rayos X en un rango 2θ comprendido de 40 a 125°, mientras que la **Figura 4.18**(b) detalla una ampliación de la **Figura 4.18**(a) en un ángulo 2θ de 48 a 55° lo que permite analizar a detalle el pico (111). En la **Figura 4.18**(a), podemos apreciar que las aleaciones M1, M2 y M3 poseen principalmente fases FCC (α Cu) y fases precipitadas (Co_2Nb , Cr_3Si y Ni_2Si). También se puede ver que la aleación M2 y M3 experimentaron una alta intensidad en el pico (111) [ver **Figura 4.18**(b)]. Este efecto se puede atribuir a la orientación preferencial de la matriz rica en Cu en dicha dirección cristalográfica. Además, la **Figura 4.18**(b), muestra que el pico (111) experimenta un cambio significativo en el ángulo de difracción, logrando observar un leve desplazamiento a un ángulo mayor de 50.64°, 50.65°, a 50.69° a medida que aumenta el contenido de Nb. Este comportamiento se atribuye a las adiciones de Nb que provocan la disminución de la constante del parámetro de red de 3.623 Å para la aleación M1 a 3.622 Å para M2 y 3.620 Å para M3. Estos valores de parámetros de red se calcularon a partir de los resultados de DRX y aplicando las ecuaciones (18, 19 y 20) expuestas en la sección anterior de análisis de resultados de las aleaciones de baja entropía.

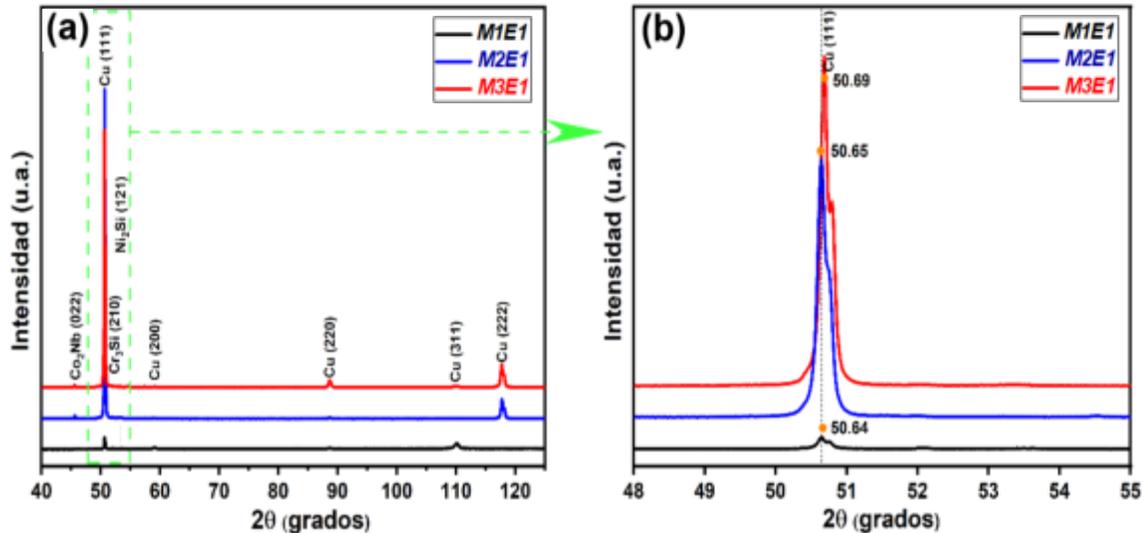


Figura 4.18. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de media entropía (MEAs): M1, M2 y M3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111).

4.4.2.2. Identificación de fases por DRX después de tratamiento térmicos

Las **Figuras 4.19** muestra los patrones DRX para examinar el efecto ocasionado por los tratamientos térmicos sobre las aleaciones (a) M1, (b) M2 y (c) M3. En la **Figura 4.19(d)** se muestra una vista ampliada de los picos principales de la **Figura 4.19(c)**. Es importante recalcar que todas las aleaciones contienen fases del tipo FCC/BCC y fases precipitadas.

En primer lugar, la **Figura 4.19(a)** muestra una disminución evidente en la intensidad del pico principal (111), esto indica que los tratamientos térmicos de envejecido TTE-30 y TTE-60 promueven la evolución microestructural y tienden a facilitar la formación de fases precipitadas. Además, el tratamiento térmico de solubilizado (TTS) ocasiono una alta intensidad en el pico (200) correspondiente a α Cu.

Así mismo, en la **Figura 4.19(a, b y c)** se puede observar que los difractogramas para las muestras E3 y E4 experimentan una baja intensidad en la mayoría de los picos de difracción, lo que es congruente con la evolución de la microestructura y el fortalecimiento de propiedades ocasionadas por el tratamiento de envejecido a 30 y 60 minutos (TTE-30 y TTE-60). En este sentido,

para la aleación M2 y M3 la adición de Nb (0.5 y 1 Wt%) y la transformación con los tratamientos térmicos les resulta favorable para la obtención de nuevas fases precipitadas. Además, en la **Figura 4.19(d)** se puede apreciar la consistencia de las fases precipitadas Co_2Nb , Cr_3Si y Ni_2Si .

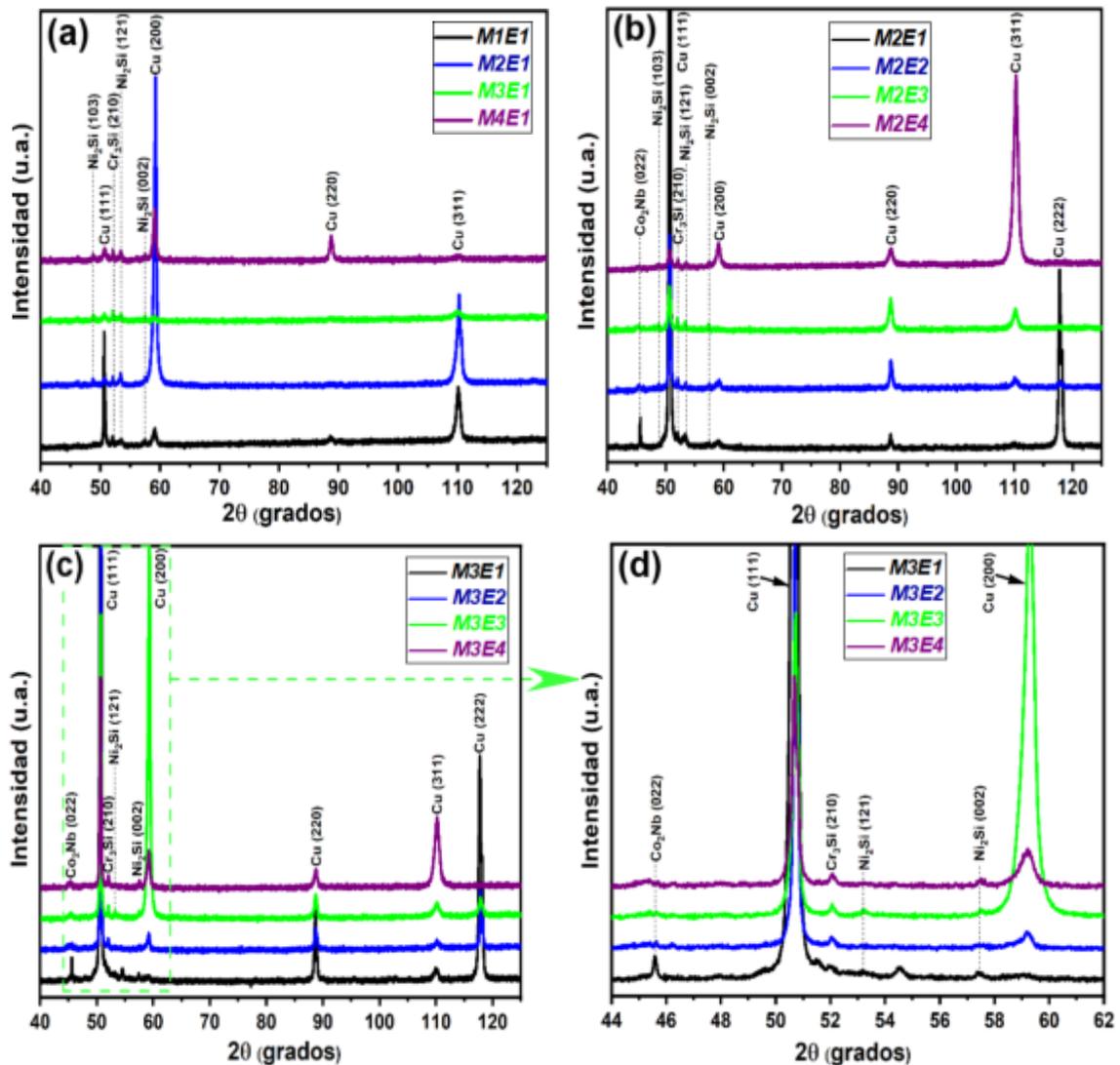


Figura 4.19. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de media entropía (MEAs): (a) M1 con 0 Nb, (b) M2 con 0.5Nb y (c) M3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c).

4.4.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se presentan y analizan las microestructuras de las aleaciones de media entropía (M1, M2 y M3) en cada condición de estudio, con el propósito de examinar y reportar los efectos ocasionados por las adiciones de

Nb y los tratamientos térmicos de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE) sobre la evolución microestructural. De tal manera que, mediante microscopía óptica (M.O) se analizaron las microestructuras a baja magnificación en condición AC (E1); y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se analizaron las microestructuras a alta magnificación en cada condición de tratamiento térmico: TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4), respectivamente. Para tal fin, se prepararon muestras de forma tradicional y se realizó el grabado de las microestructuras mediante el ataque químico descrito anteriormente en el apartado de análisis microestructural de las aleaciones de baja entropía.

4.4.3.1. Caracterización microestructural con M.O. antes de los tratamientos térmicos

La microestructura distintiva para cada aleación se observó usando un microscopio óptico Zeiss, con el objeto de analizar el efecto ocasionado por las adiciones de Nb. La **Figura 4.20** muestra imágenes representativas de las microestructuras correspondientes a las aleaciones (a) M1, (b) M2 y (c) M3 en estado de vaciado (AC). Como se puede apreciar una vez más, todas las aleaciones presentan una estructura dendrítica compuesta por tres fases, las cuales fueron designadas como A, B y C. Vale la pena mencionar que las fases expuestas anteriormente también fueron encontradas en las aleaciones de baja entropía, pero, con la peculiaridad de que las aleaciones de media entropía contienen una diferencia significativa en el porcentaje individual por fase. Por consiguiente, en base a los estudios previos, se sabe que la fase A corresponde a la matriz rica en αCu , la cual experimentó una reducción de su contenido en volumen a medida que aumenta la incorporación de Nb en la aleación M2 y M3. En efecto, la reducción de la fase A rica en αCu induce el incremento de las fases B y C ricas en NiSiTi y CrSi, respectivamente. Del mismo modo que en las aleaciones de baja entropía también se puede percibir que la fase B se encuentra en los bordes de los brazos dendríticos de la fase C. Al comparar las **Figuras 4.20(a y b)**, también podemos diferenciar un efecto de refinado en la microestructura como resultado del aumento en las adiciones de Nb. Lo que es

favorable para el incremento de las propiedades, especialmente la dureza y resistencia al desgaste.

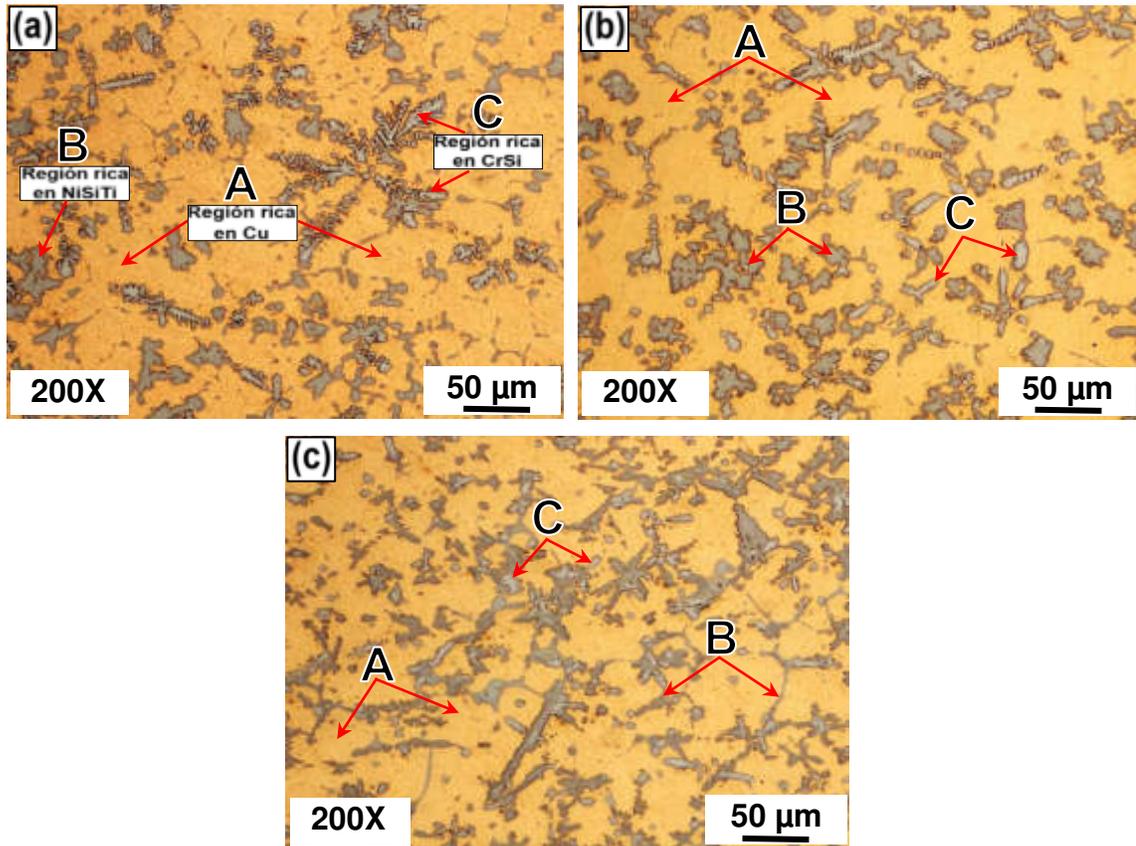


Figura 4.20. Microestructuras M.O. de las aleaciones de media entropía (MEAs) en condición AC: (a) M1E1, (b) M2E1 y (c) M3E1, respectivamente.

4.4.3.2. Caracterización microestructural con SEM después de los tratamientos térmicos

La **Figura 4.21** muestra una secuencia de imágenes SEM en modo electrones secundarios (SEI) de la aleación M3 en (a) estado de vaciado (AC) y después de los tratamientos térmicos como (b) TTS, (c) TTE-30 y (d) TTE-60, respectivamente. En este caso, también las microestructuras presentan tres tonos diferentes de color, donde se rotuló las regiones de color gris claro como A, las de gris oscuro etiquetadas como B y las de color negro fueron etiquetadas como C, respectivamente. Como puede verse una vez más al contrastar las **Figura 4.21**(a y b), existe mayor contenido de fase A rica en α Cu-FCC y de fase dendrítica (DR) B rica en NiSiTi y en menor cantidad se manifiesta la fase C rica en CrSi. Igualmente, la **Figura 4.21**(b) muestra una microestructura que contiene

una mayor cantidad de fase dendrítica B, este fenómeno se asocia directamente al efecto ocasionado por el tratamiento térmico de solubilizado (TTS), el cual fue aplicado a una temperatura de 900 °C por un tiempo de 60 minutos.

Por otra parte, las **Figuras 4.21**(c y d) presentan una microestructura dendrítica con mayor refinamiento y distribución de fases, esto es producto de la evolución microestructural. De igual manera, que en las aleaciones de baja entropía se puede observar que las muestras E3 y E4 de las aleaciones de media entropía contienen una con mayor volumen de fases eutécticas B y C. Lo anterior es producto del fenómeno de envejecimiento, ocasionado principalmente por la temperatura y tiempo de aplicación de este. La distribución de elementos en las diferentes fases para la aleación M3 se muestra en la **Figura 4.24** de la siguiente sección.

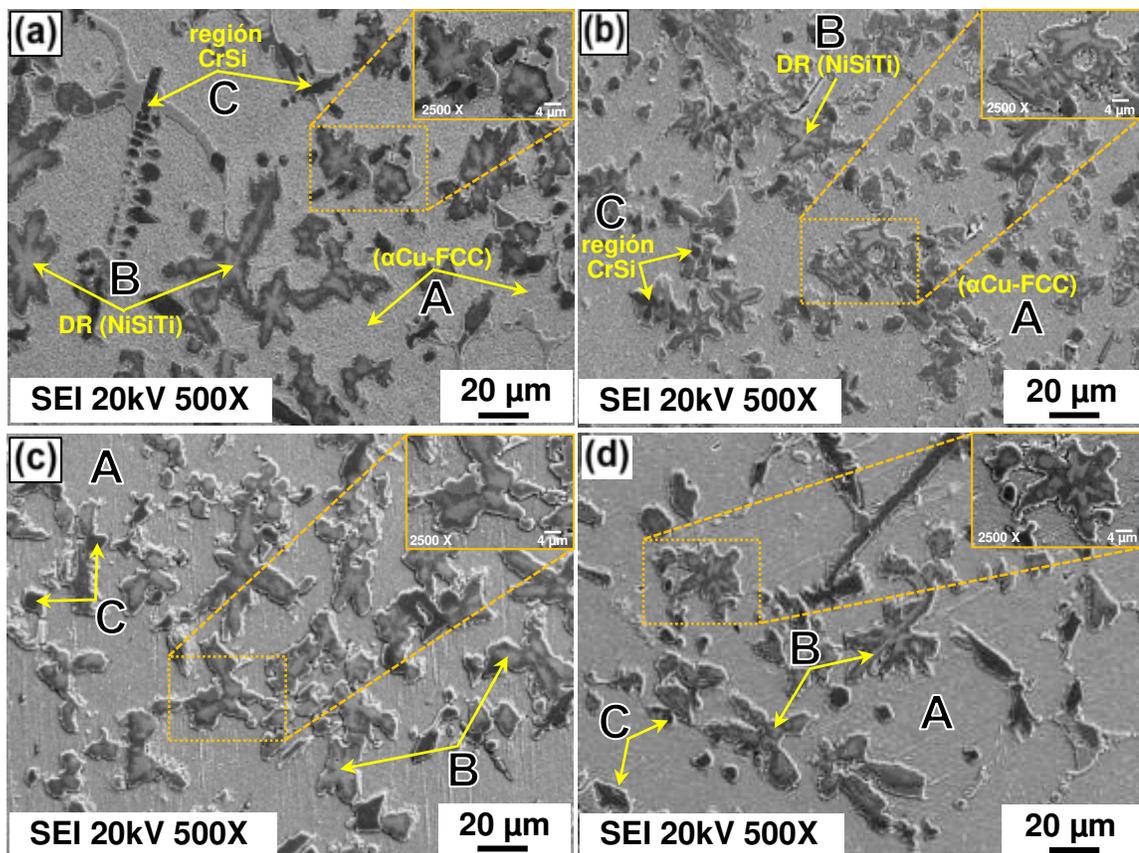


Figura 4.21. Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de media entropía M3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)M3E1; (b) M3E2; (c)M3E3; (d)M3E4.

4.4.3.3. Caracterización microestructural mediante SEM-EDS

La **Figura 4.22(a)** muestra una imagen de electrones secundarios de la aleación M1 y las imágenes (b-h) corresponden al mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α de la misma área de (a). De manera similar, las **Figuras 4.23** y **4.24** muestran el mapeo elemental SEM-EDS para las aleaciones M2 y M3, que incluyen la distribución de Nb en las figuras etiquetadas como (i). Como puede notarse, existe un cambio en la distribución de fase como se manifestó primariamente en las **Figuras 4.20** y **4.21** a medida se incrementa el contenido de Nb; sin embargo, la distribución de elementos no muestra una diferencia significativa entre las aleaciones según el mapeo EDS. Las **Figuras 4.23** y **4.24(a)** revelan que la fase A está compuesta principalmente de Cu, la fase B de NiSiTi y mientras que la fase C está compuesta principalmente de CrSi. Adicionalmente, la **Tabla 4.15** muestra los resultados promedio de 10 mediciones puntuales del microanálisis EDS realizados en cada fase. Como puede verse, el Cu corresponde al 92.41 at% del promedio de la fase A. En el caso de B, el promedio de la suma de NiSiTi representa el 49.46 at% y para la fase C el promedio de la suma de CrSi presente en un 93.60 at%.

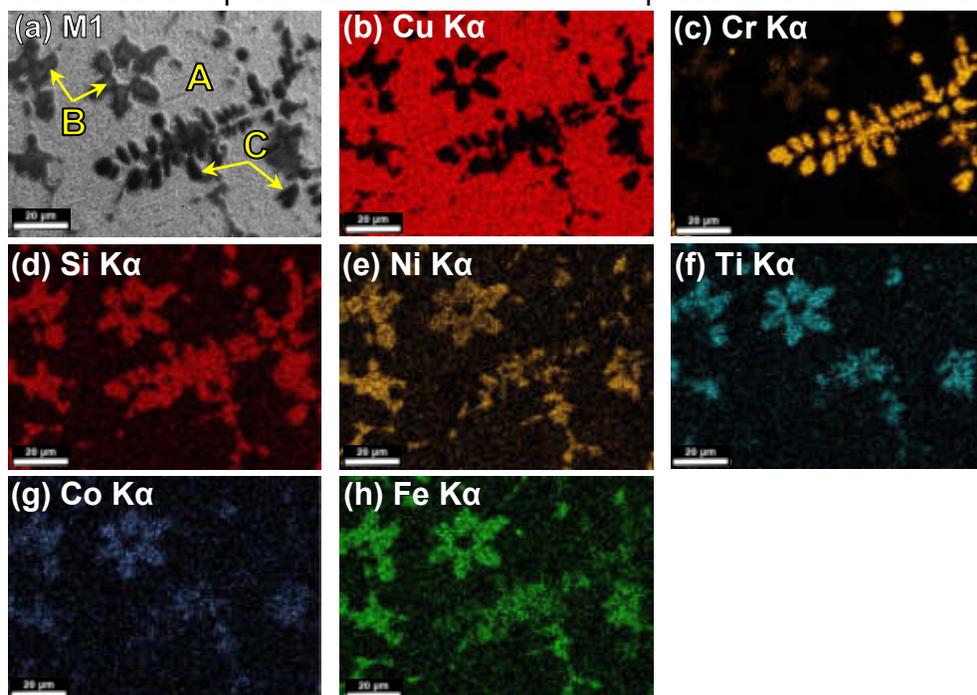


Figura 4.22. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M1 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe de la misma área que (a).

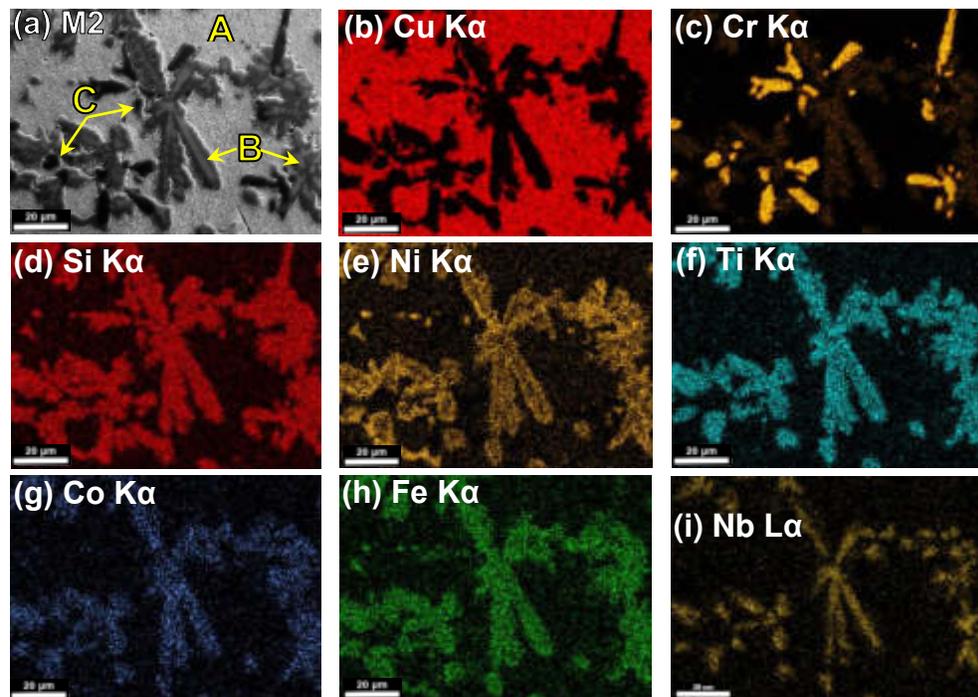


Figura 4.23. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M2 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

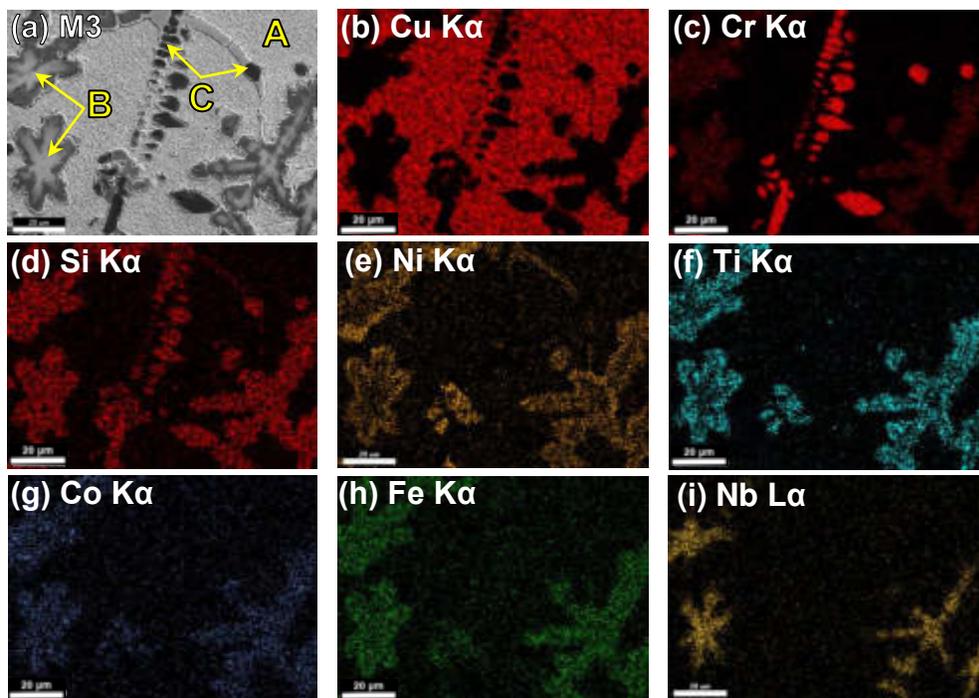


Figura 4.24. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M3 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

Tabla 4.15. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC.

Aleación	Fase	Elementos constituyentes (at.%)							
		Cu	Cr	Si	Ni	Ti	Co	Fe	Nb
M1	Nominal	73.00	11.40	6.10	5.50	2.40	1.00	0.60	0.00
	A	90.86	0.00	5.55	3.59	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	32.08	4.71	23.35	24.12	5.43	2.94	7.37	0.00
	C	1.96	70.08	22.40	0.88	0.30	0.00	4.38	0.00
M2	Nominal	72.40	11.40	6.10	5.50	2.40	1.00	0.90	0.30
	A	95.45	0.00	5.68	2.87	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	19.22	12.35	24.71	18.97	10.80	4.99	7.32	1.63
	C	2.37	69.74	22.82	0.78	0.71	0.69	2.88	0.00
M3	Nominal	71.80	11.40	6.10	5.50	2.40	1.00	1.20	0.60
	A	90.92	0.00	6.58	2.50	0.00	0.00	0.00	0.00
	B	4.59	19.29	25.55	9.79	5.67	7.20	8.83	19.08
	C	1.45	72.12	23.65	0.16	0.41	0.11	2.10	0.00

4.4.4. Resultados de dureza Rockwell B (HRB)

En la **Figura 4.25** se muestra el gráfico con los valores de dureza la escala Rockwell B (HRB) para la aleación comercial CuBe y para las aleaciones experimentales M1, M2 y M3 en condición AC (E1) y después del tratamiento térmico de solubilizado TTS (E2) y envejecido TTE a 30 y 60 minutos (E3 y E4).

De la **Figura 4.25**, se puede observar que las aleaciones en condición AC en las muestras E1 con diferentes concentraciones de Nb manifiestan un incremento gradual en los valores de dureza de 86 ± 1.21 , 87 ± 1.70 y 92 ± 0.11 HRB para M1 (0Nb), M2 (0.5Nb) y M3 (1Nb), respectivamente. Este aumento de la dureza se atribuye a la evolución microestructural ocasionada por la incorporación del Nb y a la presencia de un mayor contenido en volumen de las fases B y C y la consiguiente disminución de la fase A, como se muestra en la caracterización microestructural antes expuesta. También tenga en cuenta que este aumento en la dureza con respecto a la adición de Nb es consistente para todas las condiciones experimentales. Se observa una disminución general de la dureza para las muestras en condición TTS (E2) en comparación con la condición

muestras E1 condición AC, obteniendo valores de 70 ± 1.48 , 74 ± 2.10 y 81 ± 1.40 HRB para las muestras las aleaciones M1, M2 y M3. Este decaimiento en la dureza se debe a una ligera reducción elemental en el contenido individual de las fases B y C debido a la migración y aumento de la solubilidad de los diferentes elementos de aleación hacia la fase A de la matriz αCu . Por otra parte, las muestras E3 y E4 sometidas a TTE-30 y TTE-60 presentan un comportamiento similar y exhibieron un aumento significativo en los valores de dureza en comparación con las muestras E1 y E2 en condición AC y TTS; exhibiendo valores de 101 ± 0.8 , 102 ± 0.2 y 103 ± 0.5 HRB para las aleaciones M1, M2 y M3 En condición TTE-60. El aumento de dureza anteriormente mencionado se atribuye a la evolución microestructural ocasionada por el refinamiento de la microestructura y a la precipitación de fases (Cr_3Si y Ni_2Si) que benefician a la optimización de propiedades. Los valores de dureza de todas las aleaciones de media entropía en las muestras E1, E3 y E4 son considerablemente más altos en comparación a la aleación comercial CuBe endurecida por envejecimiento con un valor de dureza de alrededor de 83 ± 2 HRB.

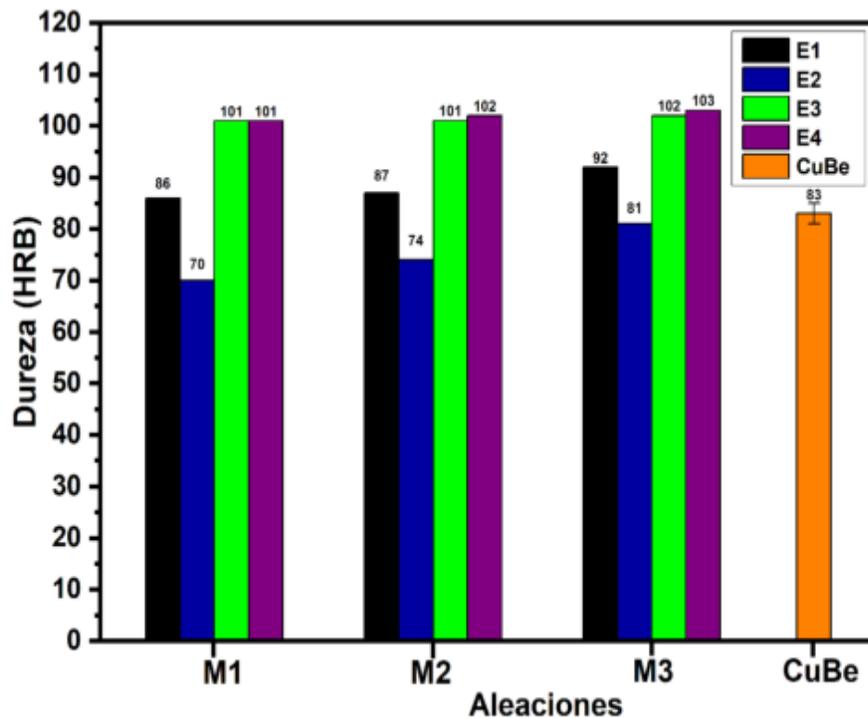


Figura 4.25. Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones M1, M2 y M3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4).

4.4.5. Resultados de dureza Vickers (HV)

Los valores promedio de microdureza Vickers de las fases A, B y C de las muestras E1, E2, E3 y E4 de las aleaciones de media entropía M1, M2 y M3 se exponen en la **Figura 4.26(a)**. En efecto los resultados de dureza HV, ratifican que la fase A rica en Cu presenta los valores de microdureza más bajos, seguida por la fase B rica en NiSiTi con valores intermedios y la fase C rica en CrSi con los valores más altos de dureza, con un mínimo valor de 815 HV en la muestra E1 y un valor máximo de 1048 HV en la muestra E4. Los cambios de microdureza están determinados principalmente por la variación en el contenido porcentual de cada fase [ver **Figura 4.26(b)**], su distribución (refinamiento) y la precipitación de partículas que incitan el fortalecimiento de la matriz α Cu-FCC durante el TTE.

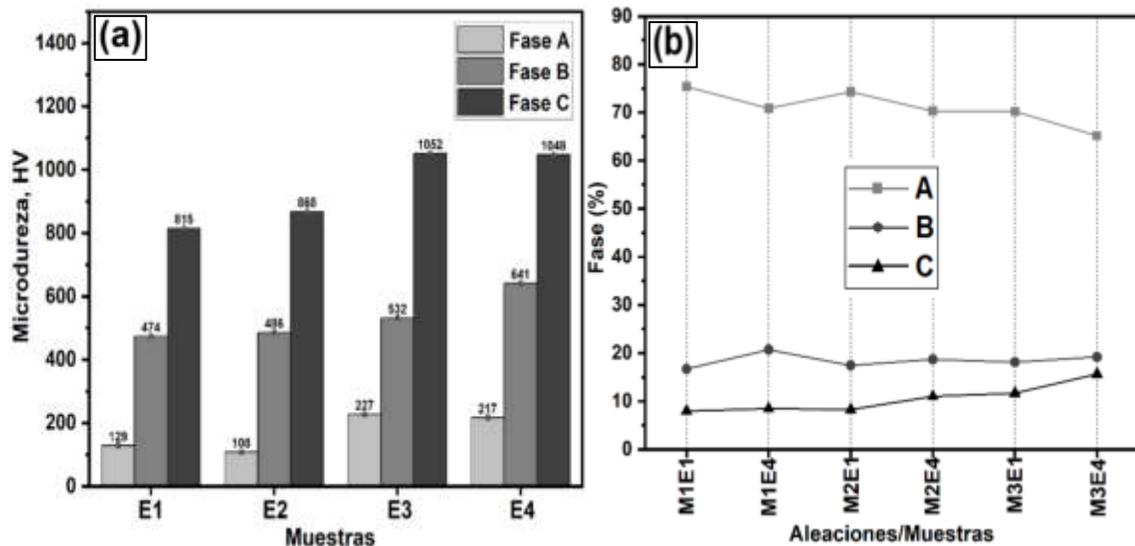


Figura 4.26. (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las MEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4).

4.4.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc

En la **Figura 4.27** y **Figura 4.28** se exponen los resultados de coeficiente de fricción y desgaste de las diferentes muestras para cada aleación antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4), ensayadas bajo una carga de 30 N y a una distancia total de 500 m, con mediciones continuas cada 125 m, utilizando un tribómetro Ball-on-Disc. Sin lubricación y a temperatura ambiente.

En base a los resultados obtenidos, es importante recalcar que todas las muestras E1 en condición AC presentaron los valores más altos de coeficiente de fricción (ver **Figura 4.27**), sin embargo, el comportamiento del coeficiente de fricción después de 125 m fue estable; este comportamiento de estabilidad fue similar para todas las muestras de las aleaciones de media entropía. A su vez, las muestras E1 en condición AC obtuvieron resultados satisfactorios de resistencia al desgaste (ver **Figura 4.28**), el cual se vio favorecido por el incremento en las adiciones de Nb, dando como resultado un comportamiento escalonado de volumen perdido de 2.22 mm^3 , 1.95 mm^3 y 1.67 mm^3 para las aleaciones M1, M2 y M3, respectivamente. Podemos atribuir este comportamiento a la disminución gradual de los valores promedio de rugosidad de la superficie ($0.056 \mu\text{m}$ para M1, $0.052 \mu\text{m}$ para M2 y $0.047 \mu\text{m}$ para M3) y al fortalecimiento de la microestructura ocasionadas por las adiciones de Nb.

En comparación a las muestras E1 en condición AC, se puede apreciar que, todas las muestras E3 y E4 con tratamiento térmico de envejecido a 30 y 60 minutos experimentaron los valores más bajos de coeficiente de fricción, logrando mayor estabilidad después de una distancia de deslizamiento de 125 m (**Figura 4.27**). En tal sentido, queda probado que el tratamiento térmico de envejecido si ayuda a mejorar la resistencia al desgaste. Los valores de desgaste para las muestras E3 en condición TTE-30, reflejaron una reducción en la pérdida de volumen por desgaste, obteniendo un valor óptimo de 1.75 mm^3 , 1.63 mm^3 y 1.42 mm^3 para M1, M2 y M3, respectivamente. Las muestras E4 en condición TTE-60 presentaron un comportamiento similar a las muestras E3 en condición de envejecido TTE-30. Este comportamiento se explica en términos de fortalecimiento de propiedades, debido a un refinamiento de la microestructura y distribución de precipitados dispersos en la matriz cobre y límites interdendríticos. Los mejores resultados fueron para la muestra E3 (1.42 mm^3) de aleación M3 en condición TTE-30 y la muestra E4 (1.29 mm^3) en condición TTE-60. De forma comparativa la aleación CuBe C17510 experimento una pérdida de material de 3.34 mm^3 (**Figura 4.28**). Con lo explicado anteriormente, es posible justificar que las aleaciones M1, M2 y M3 poseen mejores propiedades de resistencia al

desgaste que la aleación comercial CuBe C17510; de modo que, las aleaciones M1, M2 y M3 si pueden ser utilizadas para la fabricación de émbolos usados en la industria de HPDC.

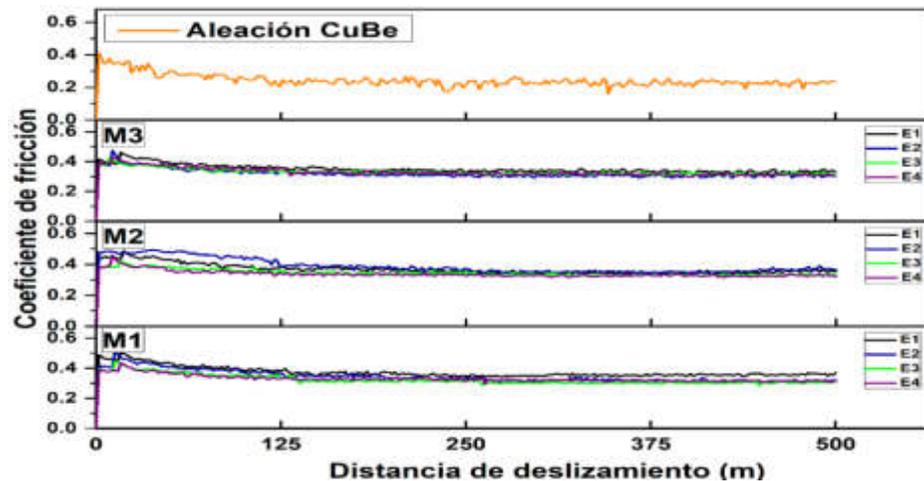


Figura 4.27. Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

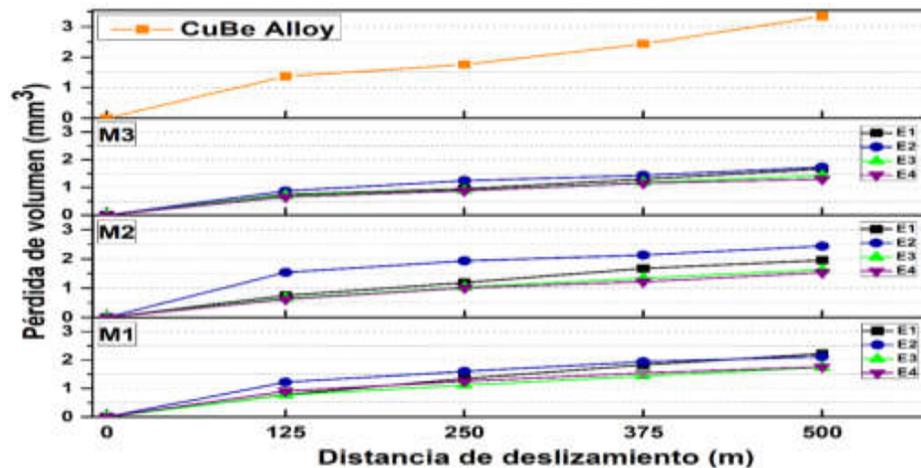


Figura 4.28. Pérdida de material por desgaste para las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

En la **Figura 4.29(a, b, c y d)** se muestra una secuencia de imágenes SEM-SEI obtenidas de las superficies desgastadas de las aleaciones M1, M2, M3 y la aleación comercial CuBe, respectivamente. Como puede verse en las imágenes rotuladas como a, b y c para la aleación M1, M2 y M3, existe un menor daño en las superficie con el aumento en la adición de Nb. Por lo tanto, se aprecia que la aleación M1 obtuvo el mayor daño superficial en comparación con las aleaciones M2 y M3. Asimismo, la aleación comercial CuBe mostró daños superficiales

considerables, como puede ser constatado en las superficies [ver **Figura 4.29**] y en los perfiles de desgaste digitalizados en 2D [ver **Figura 4.31**] y 3D [ver **Figura 4.32**]. El mayor grado de deformación y daño por desgaste fue observado en las aleación M1 con 0Nb y en la aleación comercial CuBe C17510. Los principales mecanismos de desgaste observados en las imágenes mostradas en la **Figura 4.29** son ocasionados de primeramente por el desprendimiento de partículas abrasivas duras (debris) que cambian el mecanismo de desgaste de deslizamiento a desgaste abrasivo, ocasionando daños severos surcos abrasivos, fatiga superficial y hoyos por deformación plástica.

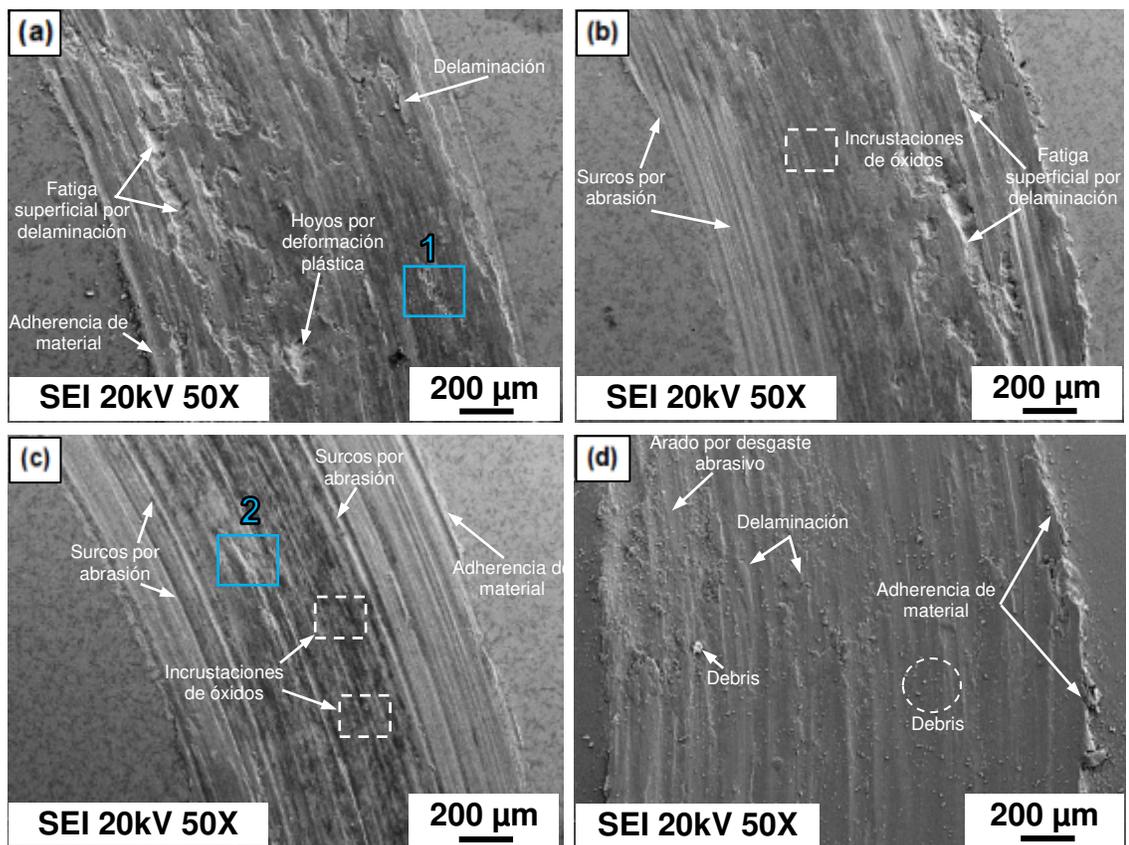


Figura 4.29. Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) M1; (b) M2; (c) M3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente.

Además, las imágenes SEM-SEI y de mapeo elemental SEM-EDS en la **Figura 4.30** muestran las capas de óxido formadas en las superficies de la aleaciones (a) M1 y (b) M3, enumeradas en la **Figura 4.29**. Como se mencionó anteriormente, la mayor cantidad de partículas de alta dureza incrustadas en la

matriz blanda y dúctil provocó un mayor grado de daño superficial y una mayor discontinuidad de la capa de óxido; en consecuencia, se genera mayor contacto entre aleación Cu/bola de acero. La presencia y estabilidad de la capa de óxido es esencial para reducir y estabilizar el coeficiente de fricción, logrando así, menor contacto metal con metal y reducir las pérdidas por desgaste.

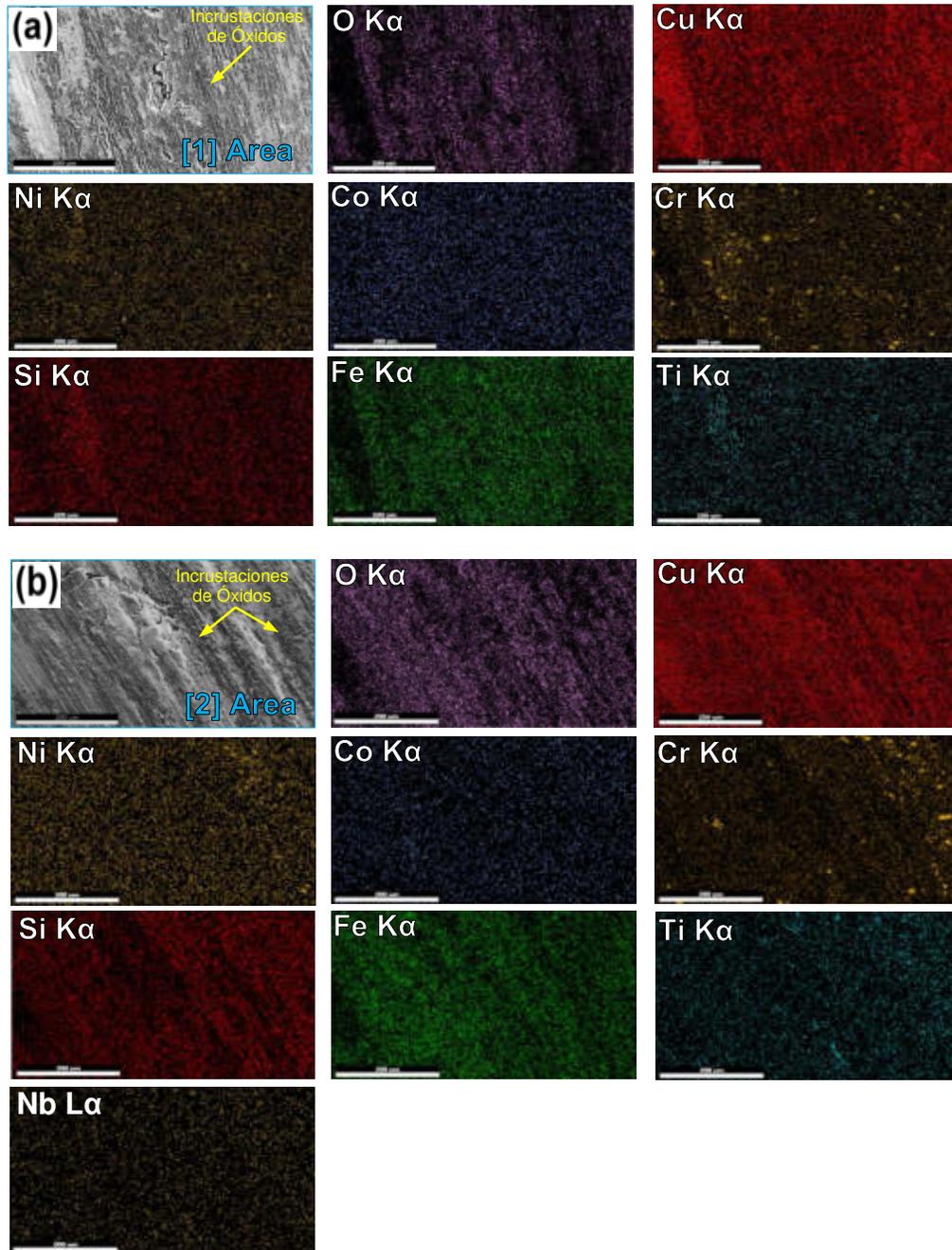


Figura 4.30. Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental SEM-EDS de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) M1 y el área 2 de (b) M3 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.29(a,c).

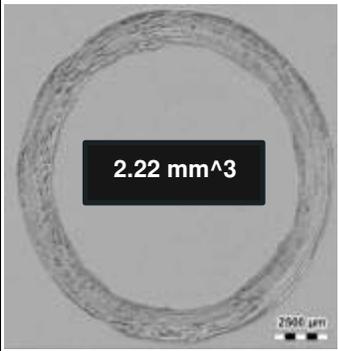
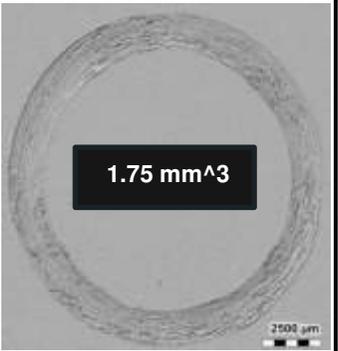
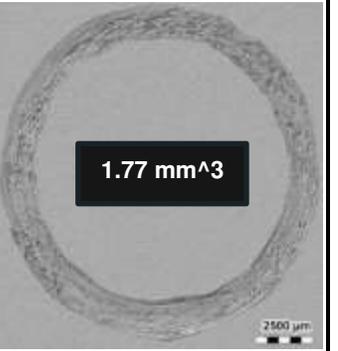
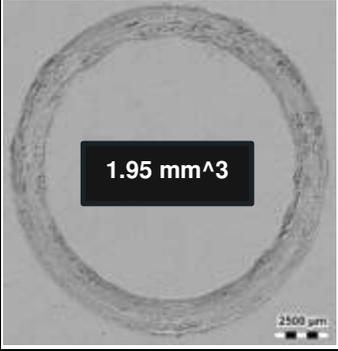
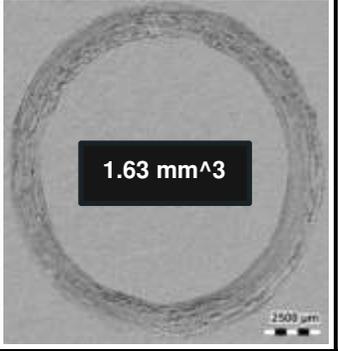
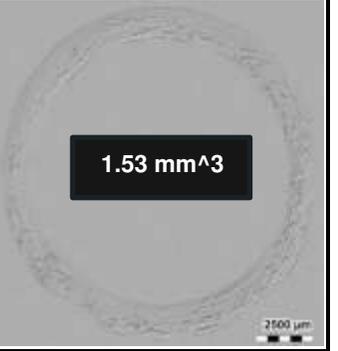
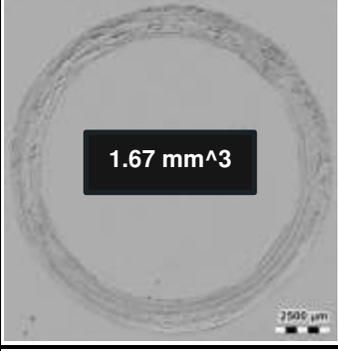
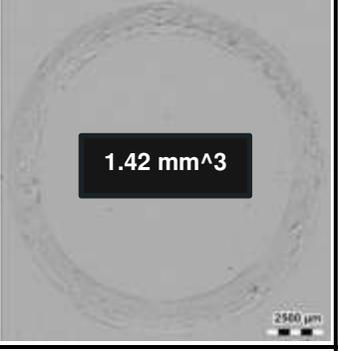
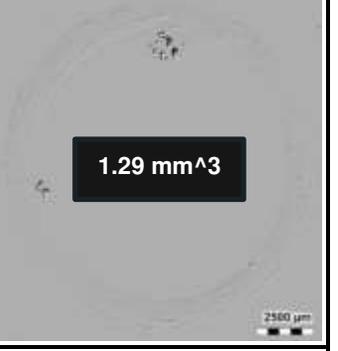
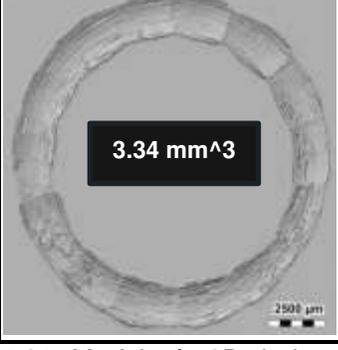
Ex Mx	E1 (AC)	E2 (ET-30)	E4 (ET-60)
M1			
M2			
M3			
CuBe C17510			

Figura 4.31. Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la aleación M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

Una secuencia de imágenes 3D digitalizadas con un perfilómetro óptico sin contacto es mostrada en la **Figura 4.32**, dando como resultado la obtención de la morfología superficial de la huella de desgaste y el perfil transversal correspondiente para cada muestra. Mediante la comparación de las huellas de superficies desgastadas de las aleaciones (a) M1, (b) M2, (c) M3 en condición AC y (d) la aleación comercial CuBe C17510, se deja en evidencia nuevamente que la aleación M3 presenta daños menores en comparación a las aleaciones M2 y M1; además, se observa que la muestra de la aleación CuBe fue la que alcanzó un mayor incremento en el ancho de la huella de desgaste, bajo las mismas condiciones de prueba, en consecuencia, mayor pérdida de material.

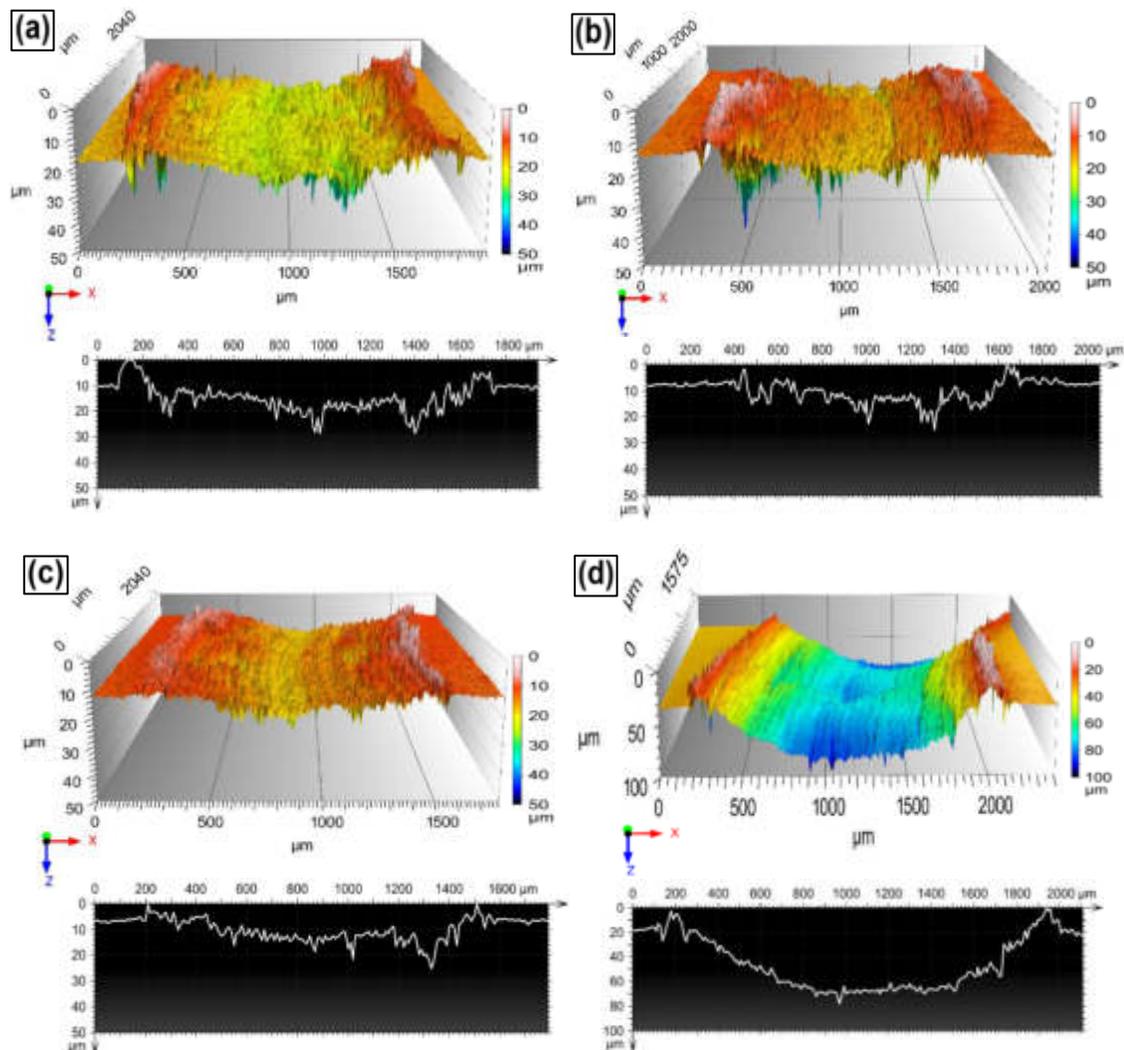


Figura 4.32. Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) M1, (b) M2 y (c) M3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.33** muestra las micrografías SEM-BSE de las partículas de desgaste (debris) que se obtuvieron después de realizar las pruebas de desgaste a una distancia total de 500 m. Las micrografías SEM comprueban que las partículas recolectadas de las muestras E1 de las aleaciones M1 y M2 son de mayor tamaño en comparación con la muestra E1 de la aleación M3. Sin embargo, la aleación comercial CuBe presentó el mayor tamaño de partícula debido al mecanismo de desgaste. Adicionalmente, se muestra el microanálisis EDS de la misma área de las imágenes a, c, e y g.

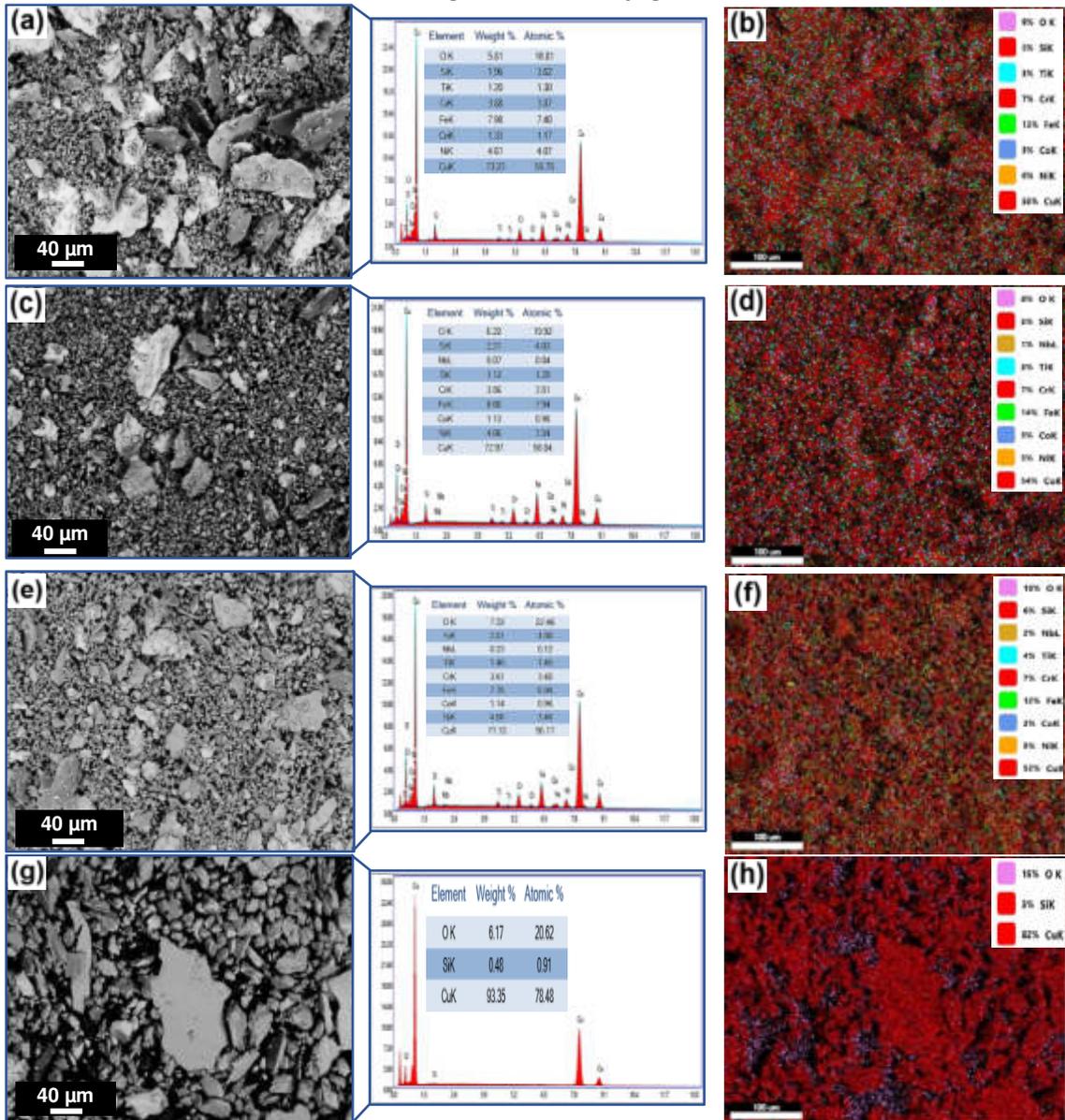


Figura 4.33. Micrografías SEM y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a, b) M1; (c, d) M2; (e, f) M3; y (g, h) aleación comercial CuBe C17510.

Finalmente, la **Figura 4.17** muestra una vista digitalizada en 3D de las superficies tangenciales de bolas de acero utilizadas para la prueba de desgaste sobre las muestras E1 en condición AC. Como se puede ver en las **Figuras 4.17(a, b y c)**, que corresponden a la bola de acero utilizada para ensayar la aleación L1, L2 y L3, las cuales muestran un comportamiento similar, donde la vista 3D muestra evidencia de daño por desgaste; en cambio, la **Figuras 4.17(d)**, que corresponde a la bola utilizada para el ensayo de la aleación CuBe C17510 muestra una superficie más rugosa y cierto grado de adherencia de material. Lo que coincide con los valores obtenidos de rugosidad y desgaste.

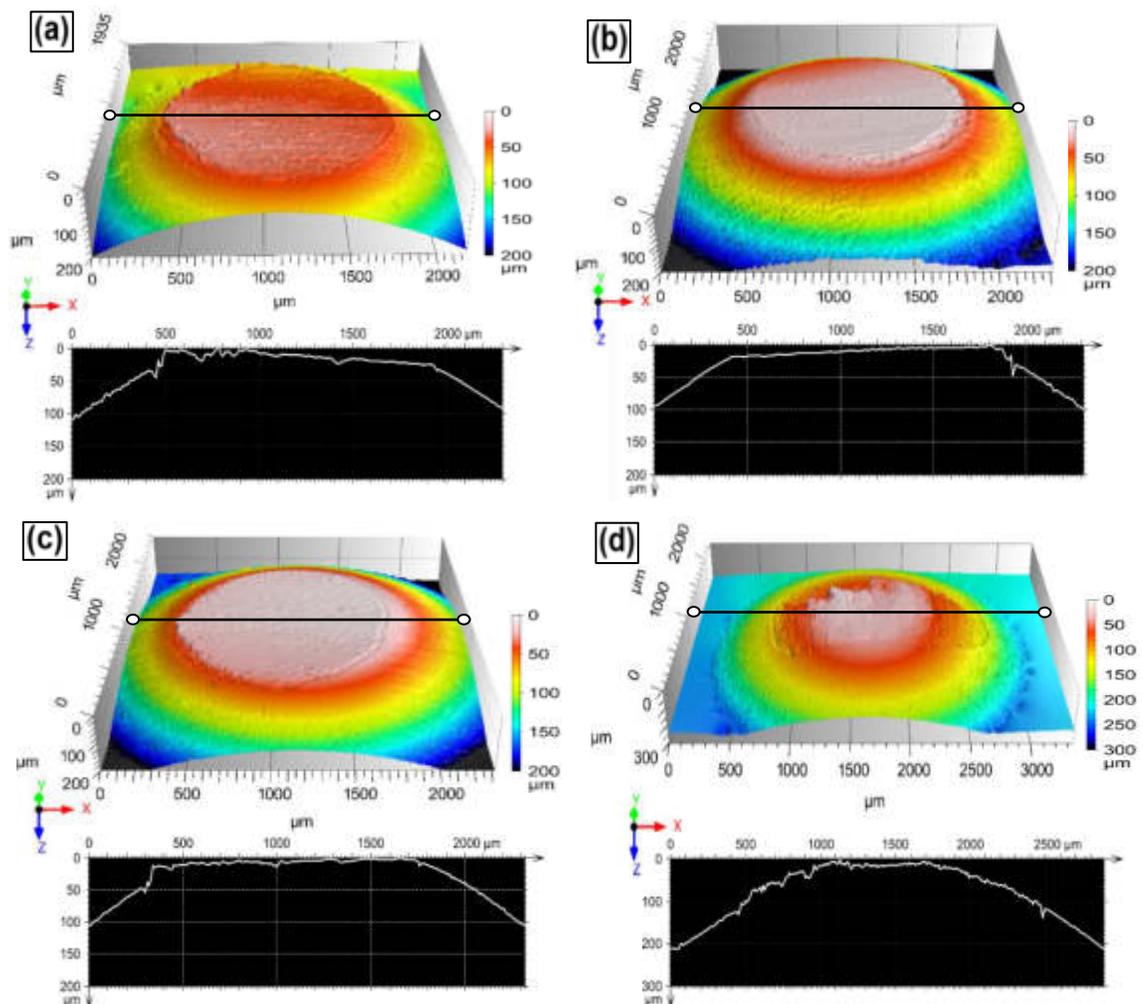
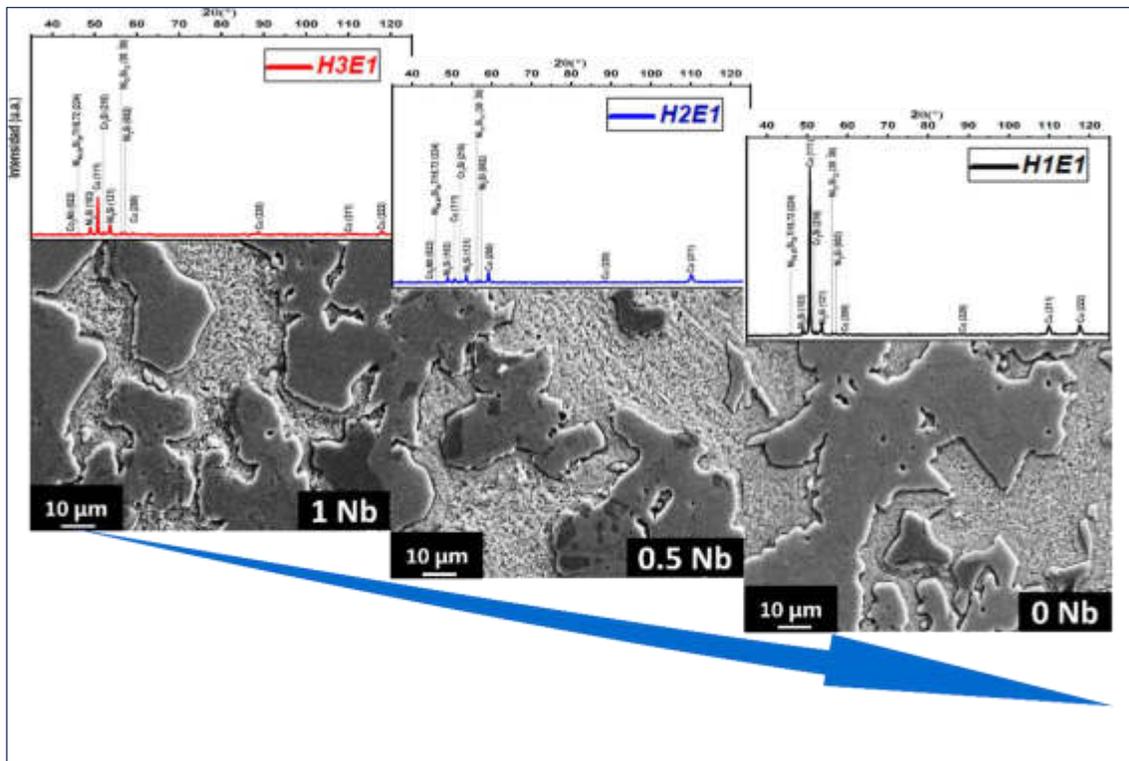


Figura 4.34. Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) M1, (b) M2 y (c) M3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

A continuación, se presenta el análisis de resultados para las aleaciones de alta entropía (HEAs).

RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

HEAs



HEAs

4.5. ANÁLISIS DE RESULTADOS PARA LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (HEAs)

4.5.1. Análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (RFX)

Para el estudio de análisis químico elemental de HEAs se prepararon muestras cuadradas de 10 mm x 10 mm y 3 mm de altura. Las muestras se pulieron superficialmente, hasta obtener una superficie del tipo acabado espejo, tal y como se ilustra en la **Figura 3.11(c)**. Para el análisis se utilizó un equipo de espectroscopía de fluorescencia de rayos X (FRX) con método de medición: Análisis completo-Vac8mm, en el Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, ubicada en Morelia Michoacán, México. En la **Tabla 4.16**, **Tabla 4.17** y **Tabla 4.18** se muestran los resultados obtenidos de la composición química elemental de las tres aleaciones de baja entropía desarrolladas en este estudio (H1, H2 y H3).

Tabla 4.16. Análisis químico de la aleación H1 de alta entropía.

Intensity Scal	Cu	Ni	Cr	Si	Ti	Fe
0.9805	40.1 KCps 66.9 %	9.0 KCps 14.1 %	5.38 %	0.7 KCps 4.06 %	2.5 KCps 3.56 %	5.2 KCps 2.55 %
Co	V	Al	Nb	Sc	S	Mo
4.5 KCps 1.70 %	0.3 KCps 0.309 %	0.0 KCps 0.238 %	0.8 KCps 0.173 %	0.1 KCps 0.116 %	0.1 KCps 0.100 %	0.3 KCps 705 PPM
K	Ba					
0.0 KCps 625 PPM	0.0 KCps 459 PPM					

Tabla 4.17. Análisis químico de la aleación H2 de alta entropía.

Intensity Scal	Cu	Ni	Cr	Ti	Si	Fe
0.9546	37.5 KCps 62.8 %	10.1 KCps 16.1 %	7.1 KCps 6.17 %	3.5 KCps 4.77 %	0.6 KCps 3.44 %	5.2 KCps 2.60 %
Co	Nb	Ba	P	V	Ce	Mo
4.8 KCps 1.88 %	3.2 KCps 0.688 %	0.1 KCps 0.240 %	0.1 KCps 0.238 %	0.2 KCps 0.155 %	0.0 KCps 0.117 %	0.4 KCps 808 PPM

Tabla 4.18. Análisis químico de la aleación H3 de alta entropía.

Intensity Scal	Compton	Cu	Ni	Cr	Ti	Si
0.9719	0.4 KCps 59 %	36.3 KCps 61.8 %	9.8 KCps 15.8 %	6.15 %	3.8 KCps 5.45 %	0.7 KCps 3.82 %
Fe	Co	Nb	P	V	Ce	Sc
4.2 KCps 2.17 %	4.5 KCps 1.83 %	4.9 KCps 1.05 %	0.1 KCps 0.378 %	0.3 KCps 0.283 %	0.0 KCps 0.156 %	0.1 KCps 0.109 %
Mo	Zr					
0.5 KCps 0.106 %	0.2 KCps 367 PPM					

4.5.2. Análisis de fases mediante difracción de rayos X (DRX)

En este apartado se darán a conocer los patrones de difracción obtenidos mediante DRX de las aleaciones de alta entropía (H1, H2 y H3) en cada condición de estudio. Por lo tanto, el análisis se ejecutó a las muestras en condición de vaciado AC (E1) y tratamiento térmico TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4).

4.5.2.1. Identificación de fases por DRX antes del tratamiento térmico

Los patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía en condición de vaciado se muestran en la **Figura 4.35**. Las muestras H1E1, H2E1 y H3E1 corresponden a las aleaciones 1, 2 y 3 de alta entropía, en condición AC con 0Nb, 0.5Nb y 1 Nb, respectivamente.

La **Figura 4.35** muestra los patrones de difracción DRX de (a) las aleaciones de alta entropía (H1, H2 y H3) en condición AC y (b) es una magnificación de los picos principales (103), (111), (210) y (121). En la **Figura 4.35(a)** se puede observar que las aleaciones H1 (con 0Nb), H2 (con 0.5Nb) y H3 (con 1Nb) exhiben principalmente fases del tipo FCC y BCC. También, se puede apreciar que particularmente la aleación H1 experimentó una alta intensidad en el pico de difracción (111), ver **Figura 4.35(b)**, lo cual se atribuye a la alta orientación cristalográfica preferencial por la matriz rica en Cu. Además, en la **Figura 4.35(b)**, se puede valorar que el pico de difracción (111) experimenta un cambio significativo en el ángulo de difracción, experimentando un ligero desplazamiento hacia la derecha, a un ángulo mayor de 50.64° , 50.69° a 50.75° a medida que el contenido de Nb aumenta del 0 al 1 Wt%. Por esa razón, el cambio en el ángulo de difracción ocasionado por la adición de Nb favorece a una reducción de la constante de red de 3.623 \AA para H1, 3.620 \AA para H2 y 3.617 \AA para H3, el cual se reduce gradualmente con el incremento del contenido de Nb. Los valores de parámetro de red se obtuvieron a partir de los resultados de DRX, usando las ecuaciones (18, 19 y 20). Adicionalmente, se encontraron algunas fases precipitadas, principalmente los precipitados N_2Si y Cr_3Si que fortalecen la microestructura, los cuales han sido reportados en estudios

anteriores, en donde indican que los precipitados Cr/Si son más estables que Ni/Si a altas temperaturas [8].

$$2d\sin\theta = \lambda, \tag{18}$$

$$d = a/\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \tag{19}$$

$$a = \lambda(\sqrt{h^2 + k^2 + l^2})/(2\sin\theta), \tag{20}$$

donde d es la distancia interplanar del cristal; θ es el ángulo de difracción; λ es la longitud de onda de difracción de rayos X de Co $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$); a es la constante de red; h, k, l son los índices de miller del cristal.

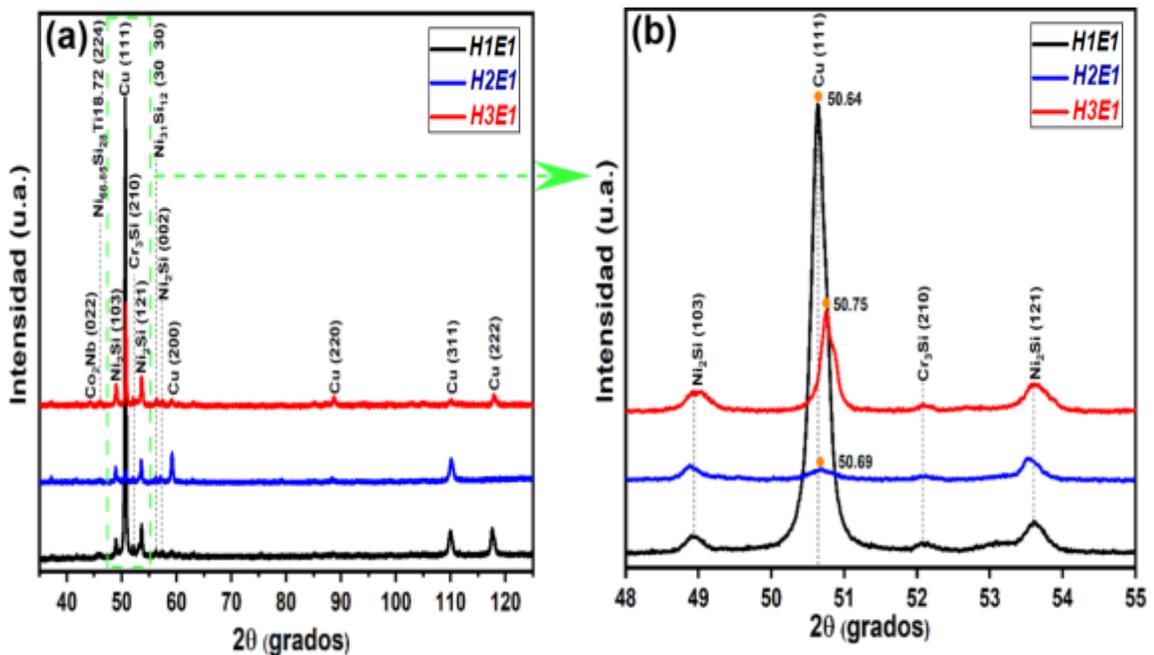


Figura 4.35. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía (HEAs): H1, H2 y H3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111).

4.5.2.2. Identificación de fases por DRX después de tratamiento térmicos

Los patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía en condición de tratamiento térmico de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE) se muestran en la **Figura 4.36**. Las muestras H1E1, H1E2, H1E3 y H1E4; H2E1, H2E2, H2E3 y H2E4; H3E1, H3E2, H3E3 y H3E4 corresponden a las aleaciones 1, 2 y 3 de alta entropía, en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60, respectivamente.

La **Figura 4.36** ilustra los respectivos patrones de difracción DRX de las aleaciones de alta entropía (a) H1, (b) H2 y (c) H3 antes y después de los tratamientos térmicos y (d) es una magnificación de algunos de los picos principales de la **Figura 4.36(c)**, desde un ángulo 2θ de 42 a 60°. En primer lugar, vale la pena enfatizar que todas las aleaciones presentan fases del tipo FCC y BCC. Además, en la **Figura 4.36(a)** se puede observar que la intensidad del pico principal (111) disminuyó conforme se aplican los tratamientos térmicos de TTS y TTE, producto de una baja orientación cristalográfica y al refinamiento de los cristales. La muestra con TTS, experimentó una baja intensidad en la mayoría de los picos de difracción, lo que demuestra que probablemente exista una mejor distribución de fases y elementos en solución sólida en la matriz αCu , lo cual principalmente se adjudica al efecto ocasionado por la temperatura y tiempo de solubilizado. Por otra parte, la **Figura 4.36(b)** muestra patrones de difracción parecidos a los de la **Figura 4.36(a)**, pero, particularmente en las muestras tratadas con TTE-60. Finalmente, los patrones de difracción mostrados en la **Figura 4.36(c y d)** permiten realizar un mejor análisis del efecto ocasionado por TTS y TTE en la aleación H3, mostrando una diferencia notable en comparación a la aleación H1 y H2. Con lo explicado anteriormente, es posible observar que las muestras con TTE-30 y TTE-60 experimentan los valores más bajos de intensidad en la mayoría de los picos de difracción y, que particularmente el pico (111) experimenta un ligero cambio en el ángulo de difracción [Ver **Figura 4.36(d)**], un desplazamiento a un ángulo menor de 50.69° a 50.60°, en consecuencia el parámetro de red aumento de 3.62 Å a 3.63 Å; lo que probablemente puede corresponder al incremento de la distancia interplanar provocada por la posible expansión térmica ocasionada por la temperatura de envejecido. En ese sentido, los resultados para la aleación H3 indican que la combinación de 1 Nb Wt% y los tratamientos térmicos es óptima para potencializar el origen de nuevas fases. Como resultado, se encontraron algunas fases precipitadas, especialmente la fase Co_2Nb , N_2Si , Cr_3Si y $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$.

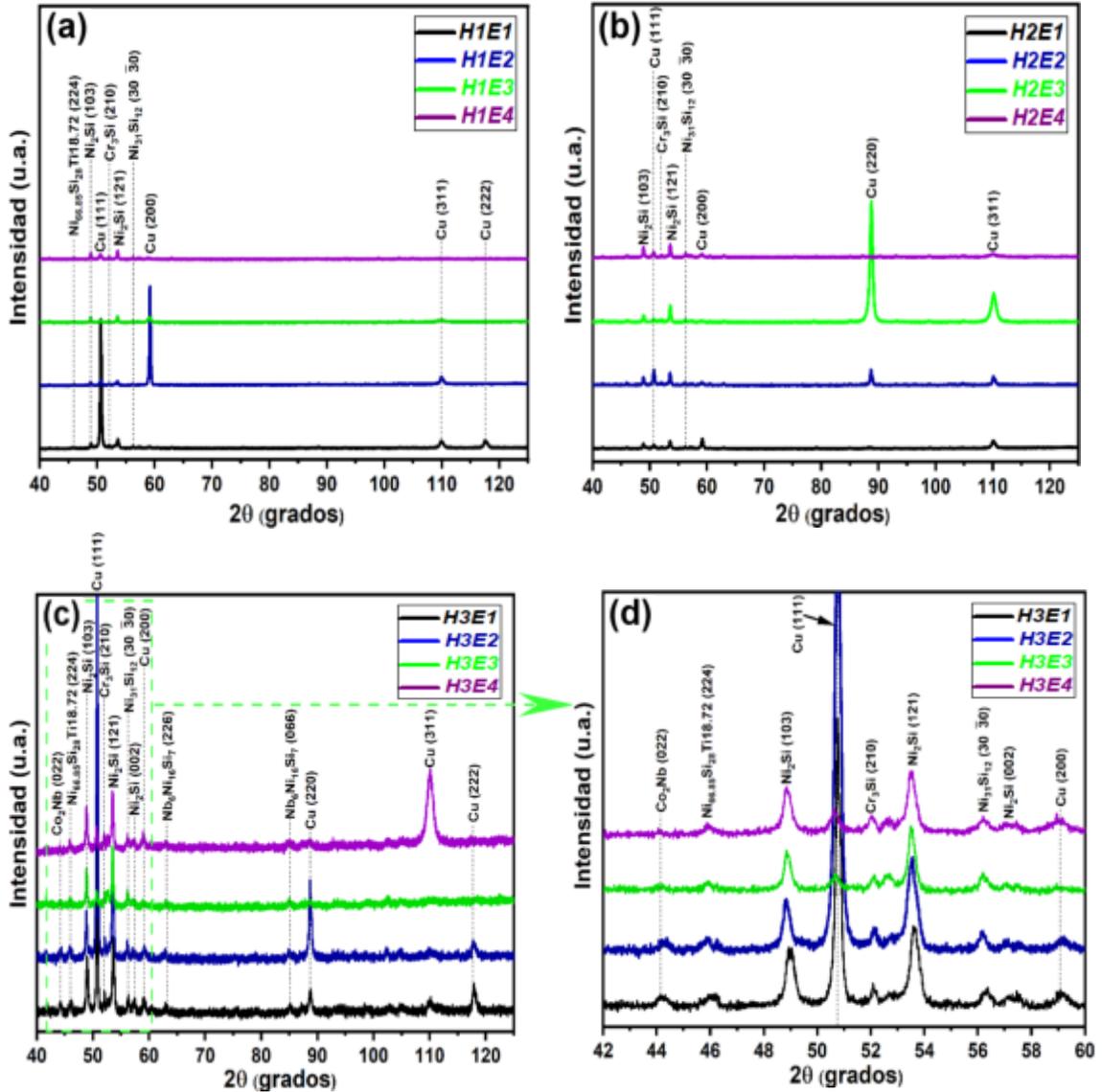


Figura 4.36. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía (HEAs): (a) H1 con 0 Nb, (b) H2 con 0.5Nb y (c) H3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c).

4.5.3. Estudio con microscopía óptica (M.O) y microscopía electrónica de barrido (SEM)

En este apartado se presentan y analizan las microestructuras de las aleaciones de alta entropía (H1, H2 y H3) en cada condición de estudio, con el propósito de examinar y reportar los efectos ocasionados por las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos de solubilizado (TTS) y envejecido (TTE) sobre la evolución microestructural.

4.5.3.1. Caracterización microestructural con M.O. antes de los tratamientos térmicos

Se utilizó un microscopio óptico para obtener imágenes a baja magnificación de las microestructuras de HEAs en condición de vaciado, a fin de analizar el efecto ocasionado por las adiciones de Nb. Por consiguiente, se prepararon muestras de forma tradicional y se realizó el grabado de las microestructuras mediante el ataque químico descrito anteriormente en el apartado de análisis microestructural de las aleaciones de baja entropía.

Las microestructuras (a, b y c) representativas de las aleaciones H1E1, H2E1 y H3E1 en condición de vaciado (AC) son mostradas en **la Figura 4.37**. En todas las aleaciones es posible observar estructuras dendríticas e interdendríticas. Para la muestra de cada aleación, es posible observar una microestructura que contiene tres fases, las cuales se denominaron fase A, B y C, respectivamente. En ese sentido, se encontró que la fase A tiene un dominio de composición rico en Cu, la cual está presente en menor proporción de distribución que la fase B, pero, en mayor proporción que la fase C. Asimismo, se observó que la fase A representa la matriz αCu , la cual disminuye gradualmente a medida se incrementa el contenido de Nb, facilitando el incremento de la fase dendrítica B rica en NiSiTi y a la fase C rica en CrSi, la cual se establece en los extremos de los brazos dendríticos de la fase B. También, se puede observar en la **Figura 4.37**(b y c) que las aleaciones H2 (con 0.5Nb) y H3 (con 1Nb) principalmente presentan una morfología con alta densidad dendrítica; lo cual deja en evidencia que la aleación H1 (con 0Nb) exhibe una baja densidad de fase dendrítica en comparación a las aleaciones con diferentes contenidos de Nb. Cabe señalar que el Nb si cumple su función como refinador de grano; en consecuencia, las aleaciones H2 (con 0.5Nb) y H3 (con 1Nb) manifiestan una microestructura diferente a la de la aleación H1 (con 0Nb).

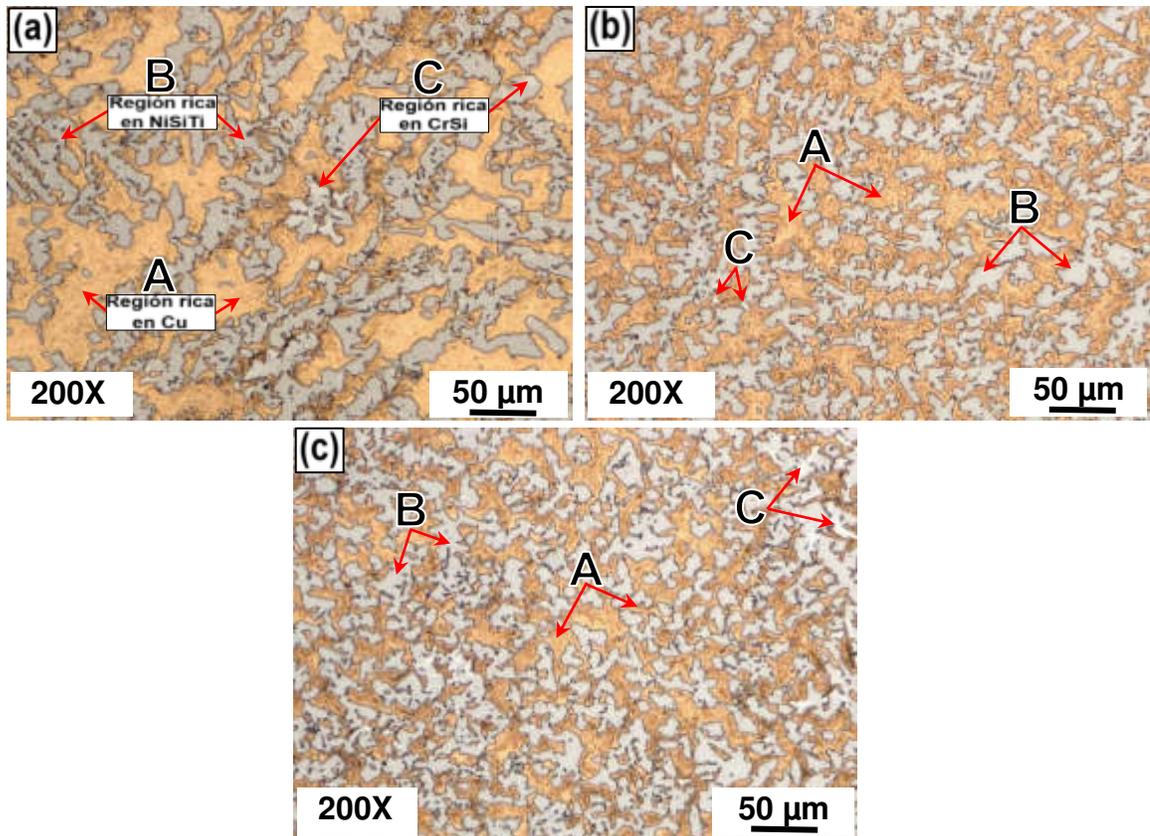


Figura 4.37. Microestructuras M.O. de las aleaciones de alta entropía (HEAs) en condición AC: (a) H1E1, (b) H2E1 y (c) H3E1, respectivamente.

4.5.3.2. Caracterización microestructural con SEM después de los tratamientos térmicos

Para el análisis de microestructura mediante SEM, las muestras fueron preparadas mediante técnicas metalográficas convencionales, seguidamente de un ataque químico, compuesto por una solución que contiene 3.3 g de FeCl_3 en 100 ml de ethanol más 17 ml HCl y 1 ml de HNO_3 ; sumergiendo las muestras por un tiempo de 20 a 30 segundos, rápidamente lavadas con agua a temperatura ambiente y secadas con aire a presión [104].

La **Figura 4.38** presenta las imágenes SEM en modo electrones secundarios (SEI) de la aleación H3 (con 1Nb) en condición (a) de vaciado y después del tratamiento térmico de solubilizado y envejecido (b, c y d) TTS, TTE-30 y TTE-60, respectivamente. Todas las muestras (a, b, c y d) presentan tres contrastes de colores: uno es gris claro (señalado como A), el segundo es color gris oscuro (señalado como B), y el tercero es color negro (señalado como C),

donde A, B y C son las fases correspondientes. En la **Figura 4.38(a,b)** se puede observar que existe mayor porcentaje de fase A interdendrítica (ID) rica en Cu y fase dendrítica (DR) B rica en NiSiTi, y la presencia de fase C rica en CrSi es casi nula. Además, se alcanza a ver que la muestra con TTS [ver **Figura 4.38(b)**] manifiesta mayor distribución de fase dendrítica B, producto de la temperatura, tiempo de solubilizado y enfriamiento rápido en agua. Es evidente que a partir de la **Figura 4.38(a,b)** existe una evolución microestructural, observando que la distribución de precipitados incrementa gradualmente conforme se aplica el tratamiento de envejecido TTE-30 y TTE-60 minutos. La distribución de elementos de fases (señaladas como A, B y C) se detallan en la **Figura 4.39**, **Figura 4.40** y **Figura 4.41**.

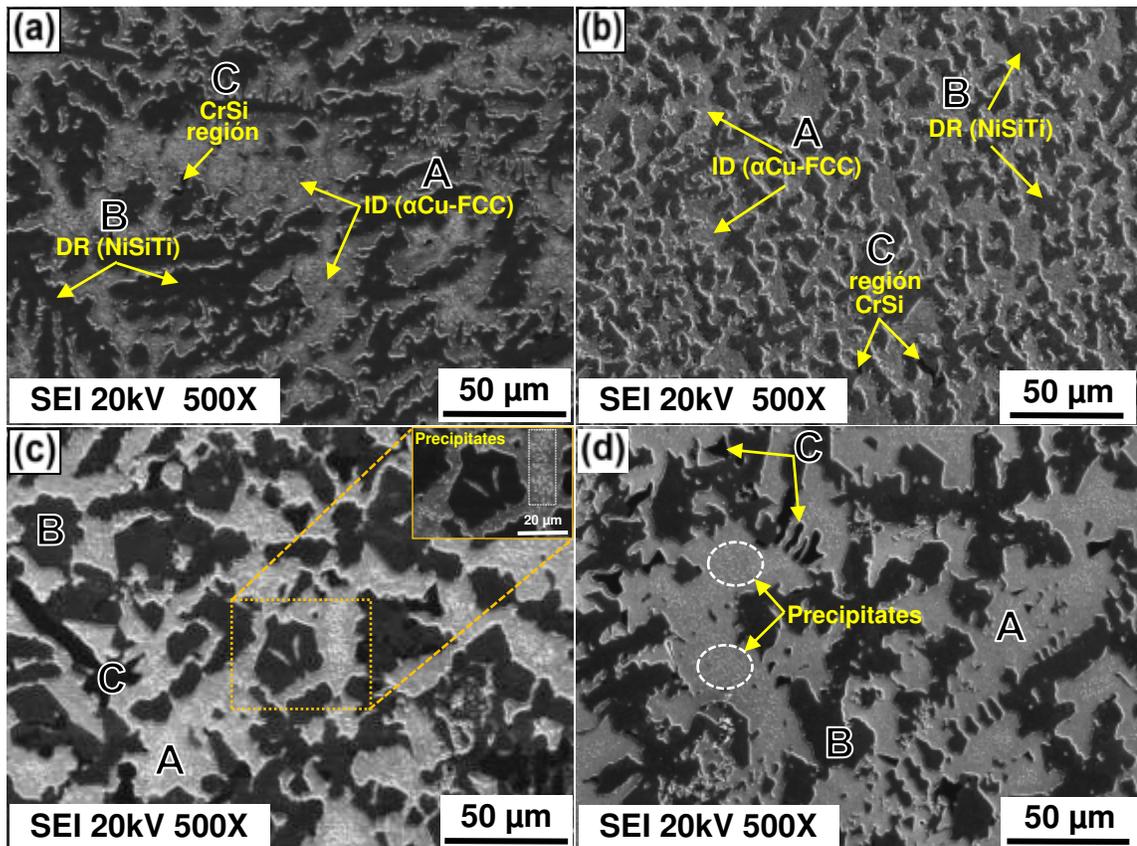


Figura 4.38. Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de alta entropía H3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)H3E1; (b) H3E2; (c)H3E3; (d)H3E4.

4.5.3.3. Caracterización microestructural mediante SEM-EDS

Las imágenes (a) de electrones secundarios SEM-SEI y las imágenes (b-i) de mapeo elemental de las aleaciones H1, H2 y H3 de alta entropía en

condición de AC se muestran en la **Figura 4.39**, **Figura 4.40** y **Figura 4.41**. Otra vez, todas las muestras presentan una microestructura que contiene tres fases, las cuales se han denominado fase A, B y C, con tres contrastes de colores diferentes, tal y como se detalló en la **Figura 4.38**. En ese sentido, el resultado de mapeo elemental [ver **Figura 4.39(b-h)**] para la aleación H1 muestra que la fase A está constituida principalmente del elemento Cu, el cual está presente en un 82.85% atómico (at.%) y en baja concentración los demás elementos; en cambio la fase B particularmente contiene los elementos NiSiTi en un 76.67 at.%; y la fase C está conformada por los elementos CrSi establecidos en un 93.32 at.%. Los resultados de mapeo elemental son similares para las aleaciones H2 (ver **Figura 4.40**) y H3 (ver **Figura 4.41**), aunque las microestructuras son diferentes para cada aleación, todas muestran cierta similitud en la distribución de elementos que constituyen las fases A, B y C. Adicionalmente, de forma individual se realizó microanálisis EDS en diferentes zonas de cada fase, se obtuvo la composición química de H1, H2 y H3 para diferentes regiones de fases, los resultados se enumeran en la **Tabla 4.19**.

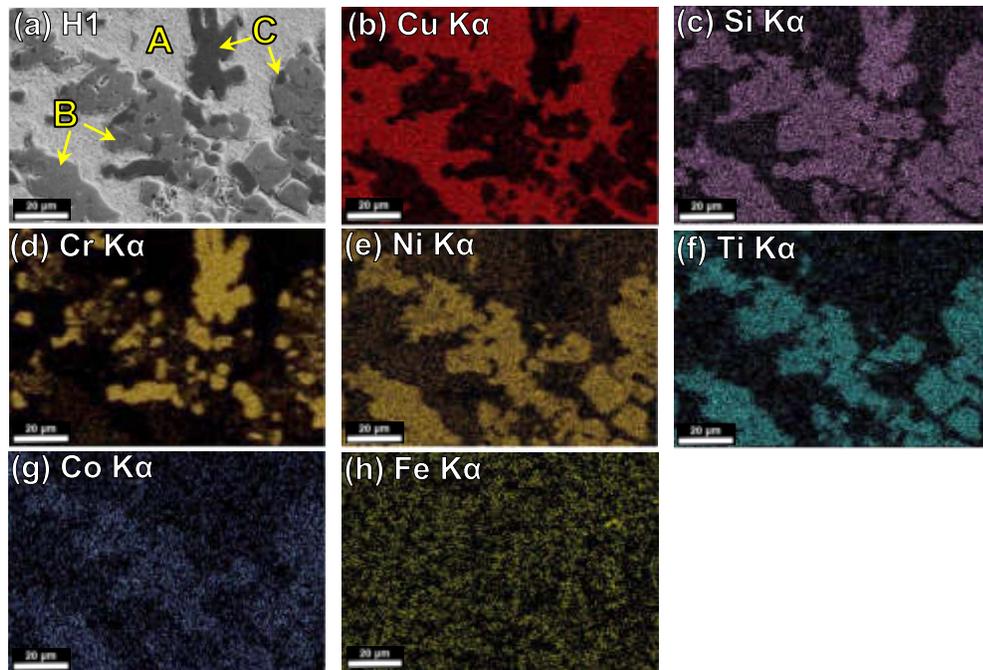


Figura 4.39. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H1 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe K α de la misma área que (a).

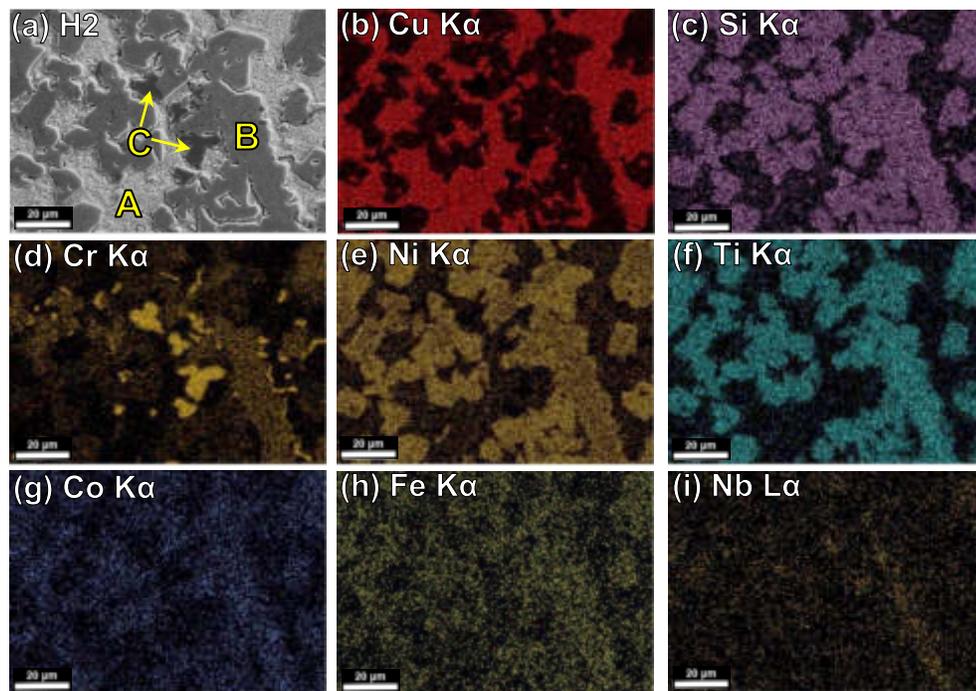


Figura 4.40. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H2 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

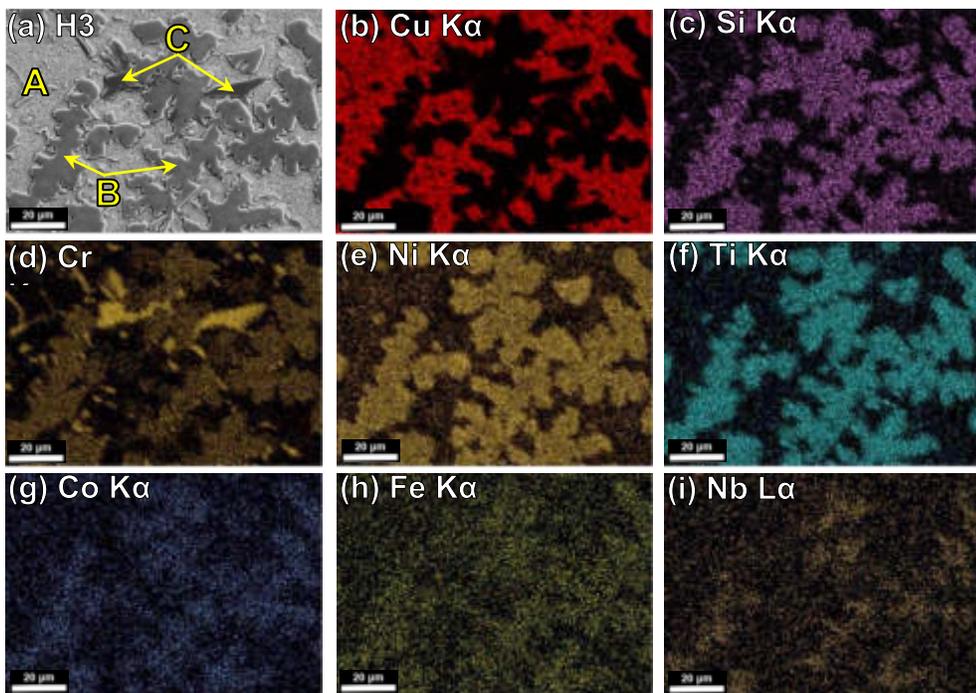


Figura 4.41. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H3 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).

Tabla 4.19. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC.

Aleación	Fase	Elementos constituyentes (at.%)							
		Cu	Si	Cr	Ni	Ti	Co	Fe	Nb
H1	Nominal	50.00	12.93	6.98	18.54	7.58	1.89	2.08	0.00
	A	82.85	8.57	0.00	6.86	0.23	0.24	1.25	0.00
	B	10.21	24.42	5.06	39.94	12.31	3.97	4.09	0.00
	C	1.48	23.02	70.30	1.14	0.42	0.00	3.64	0.00
H2	Nominal	49.40	12.94	6.98	18.56	7.59	1.90	2.33	0.30
	A	85.74	6.37	0.00	6.56	0.26	0.28	0.79	0.00
	B	4.59	23.92	5.58	43.80	14.44	3.90	3.33	0.44
	C	0.87	22.21	70.53	1.63	0.65	0.63	3.45	0.03
H3	Nominal	48.81	12.96	6.99	18.59	7.60	1.90	2.55	0.60
	A	84.49	6.09	0.00	7.34	0.53	0.35	1.20	0.00
	B	5.44	23.12	16.40	30.90	14.02	4.68	4.30	1.14
	C	1.31	21.35	70.00	2.15	0.20	0.66	3.74	0.59

4.5.4. Macrodureza Rockwell B (HRB)

En la **Figura 4.42** se muestra el gráfico con los valores de dureza Rockwell B (HRB) para la aleación comercial CuBe y para las aleaciones experimentales H1, H2 y H3 en condición AC (E1) y después del tratamiento térmico de solubilizado TTS (E2) y envejecido TTE a 30 y 60 minutos (E3 y E4).

De forma general, en las muestras en condición AC (E1) se observa un ligero incremento en los valores de dureza HRB (**Figura 4.42**) a medida se incorporan los diferentes contenidos de Nb, luego, un decaimiento de la dureza en las muestras en condición TTS (E2) y, posteriormente, un aumento de la dureza en las muestras en condición AT-30 (E3) y AT-60 (E4). Para las muestras E1, la dureza incrementa gradualmente de 103.4 ± 0.24 HRB para H1, 106.58 ± 0.12 HRB para H2 y 107.53 ± 0.11 HRB para H3. Este incremento en la dureza se atribuye al incremento de la fase CrSi y a una mayor densidad de fase eutéctica dendrítica que aumenta a medida se adicionan los diferentes contenidos de Nb.

También, en comparación a las muestras en condición AC (E1) se observó que el tratamiento térmico de solubilizado (TTS) promueve una disminución en la dureza con 98.14 ± 0.25 HRB para H1, 100.87 ± 0.11 para H2 y 102.22 ± 0.39 para H3; en este caso el decaimiento de la dureza es producto de la disolución de elementos de la matriz Cu. Finalmente, en respuesta al tratamiento de envejecido, se observó un refinamiento de la microestructura y el origen de precipitados que propician un incremento en la dureza de las aleaciones H1, H2 y H3; con valores máximos en la condición TTE-60, donde los valores de dureza son 110.5 ± 0.15 HRB, 112.43 ± 0.18 HRB y 112.98 ± 0.08 HRB, respectivamente. Adicionalmente, la aleación comercial CuBe presentó una dureza de 83.47 ± 2 HRB.

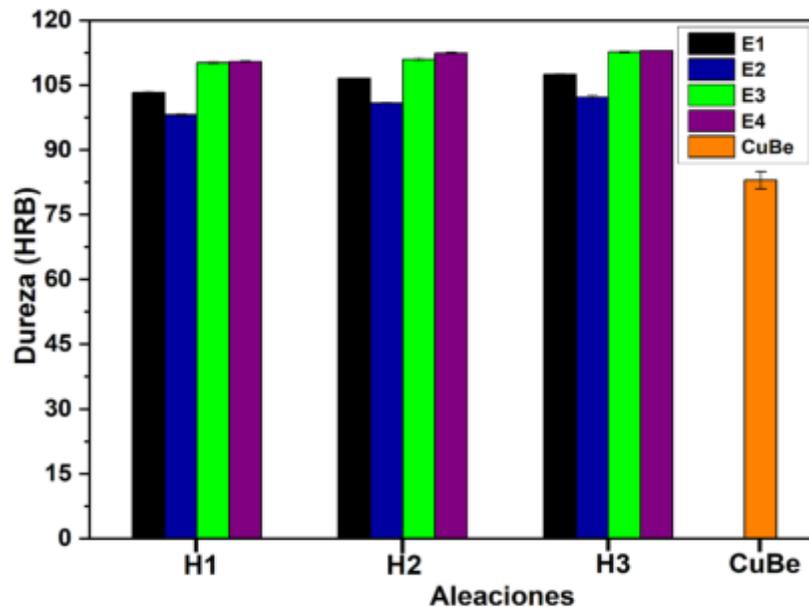


Figura 4.42. Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones H1, H2 y H3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4).

4.5.5. Microdureza Vickers (HV)

Los valores promedio de microdureza Vickers se muestran en la **Figura 4.43(a)**. Los resultados demuestran que la fase A rica en Cu exhibe la dureza más baja entre las tres fases, siendo así, la fase B rica en NiSiTi con una dureza media, y la fase C rica en CrSi con los valores más altos de dureza HV. La dureza y la fracción volumétrica [**Figura 4.43(b)**] de las fases A, B y C son similares en las muestras E3 y E4 en condición TTE-30 y TTE-60, respectivamente.

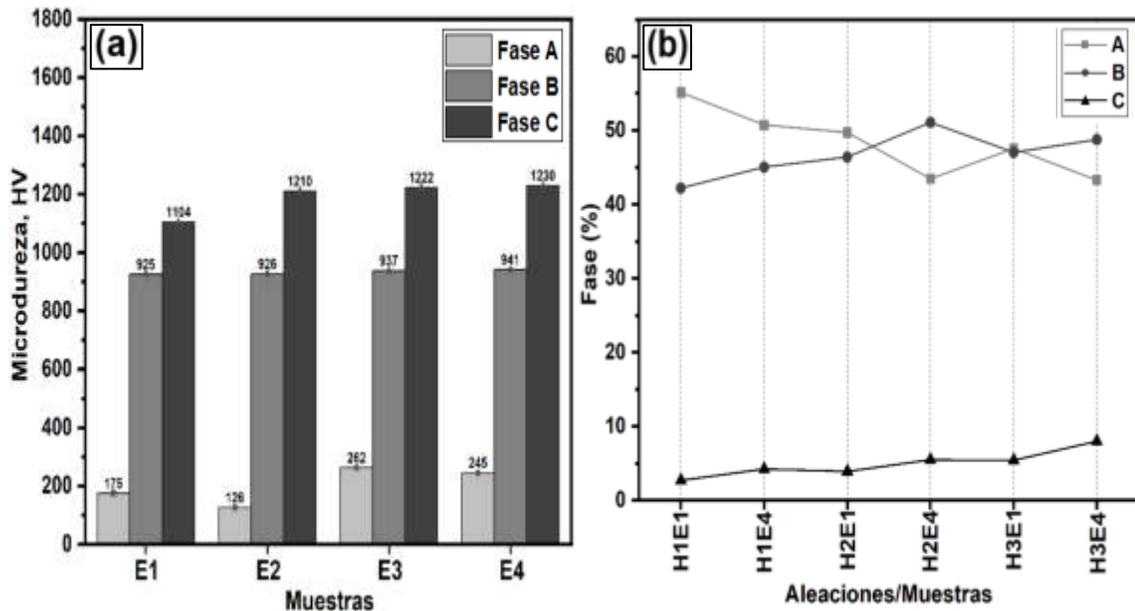


Figura 4.43. (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las HEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4).

4.5.6. Análisis del coeficiente de fricción y desgaste mediante Ball-On-Disc

Como se ilustra en la **Figura 4.44** y **Figura 4.45** es posible apreciar los resultados de las diferentes muestras para cada aleación antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4), ensayadas bajo una carga de 30 N y a una distancia total de 500 m, utilizando un tribómetro Ball-on-Disc. Sin lubricación y a temperatura ambiente.

En respuesta a los resultados obtenidos, en primer lugar, es importante recalcar que todas las muestras E1 en condición AC presentaron los valores más altos de coeficiente de fricción (**Figura 4.44**), sin embargo, se obtuvo resultados satisfactorios de resistencia al desgaste (**Figura 4.45**), no obstante, el incremento en las adiciones de Nb no favoreció a la resistencia al desgaste, donde el volumen perdido de H1 (con 0Nb) es de 0.95 mm^3 , para H2 (con 0.5Nb) es de 1.19 mm^3 y para H3 (con 1Nb) es de 1.33 mm^3 . Podemos atribuir este comportamiento debido al incremento gradual de los valores promedio de rugosidad de la superficie ($0.059 \mu\text{m}$ para H1, $0.69 \mu\text{m}$ para H2 y $0.73 \mu\text{m}$ para H3) y a una fragilidad de la microestructura debido a una mayor densidad de fase

eutéctica de alta dureza que se incrementó con las adiciones de Nb. En comparación a las muestras E1 en condición de vaciado, se puede apreciar que, todas las muestras con tratamiento térmico de envejecido a 30 minutos (TTE-30) experimentaron los valores más bajos de coeficiente de fricción, logrando mayor estabilidad después de una distancia de deslizamiento de 125 m (**Figura 4.44**). En ese sentido, queda comprobado que el tratamiento térmico de envejecido si favorece a la resistencia al desgaste, específicamente en condición TTE-30, reflejando una reducción en la pérdida de volumen por desgaste, obteniendo un valor óptimo de 0.92 mm^3 , 0.99 mm^3 y 0.95 mm^3 para H1, H2 y H3, respectivamente. Este comportamiento se explica en términos de fortalecimiento de propiedades, debido a un refinamiento de la microestructura y distribución de precipitados dispersos en la matriz cobre y límites interdendríticos. Los mejores resultados fueron para la aleación H1 en condición TTE-30 (0.92 mm^3). De forma comparativa la aleación CuBe C17510 experimento una pérdida de material de 3.34 mm^3 (**Figura 4.45**). Con lo explicado anteriormente, es posible evidenciar que las aleaciones H1, H2 y H3 poseen mejores propiedades de resistencia al desgaste que la aleación comercial CuBe C17510; de modo que, las aleaciones H1, H2 y H3 (en condición AC o TTE-30) si pueden ser utilizadas para la manufactura de émbolos o pistones utilizados en la industria de HPDC.

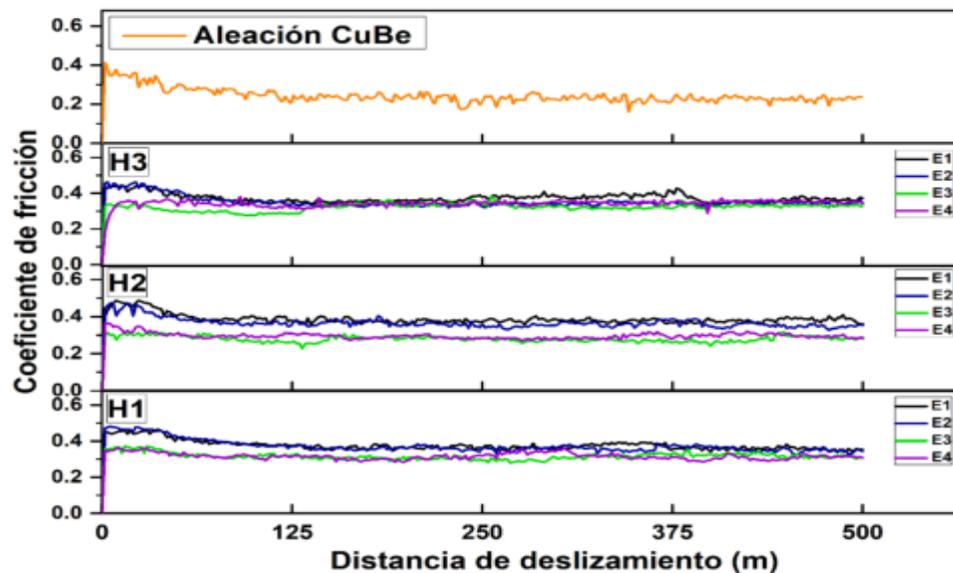


Figura 4.44. Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

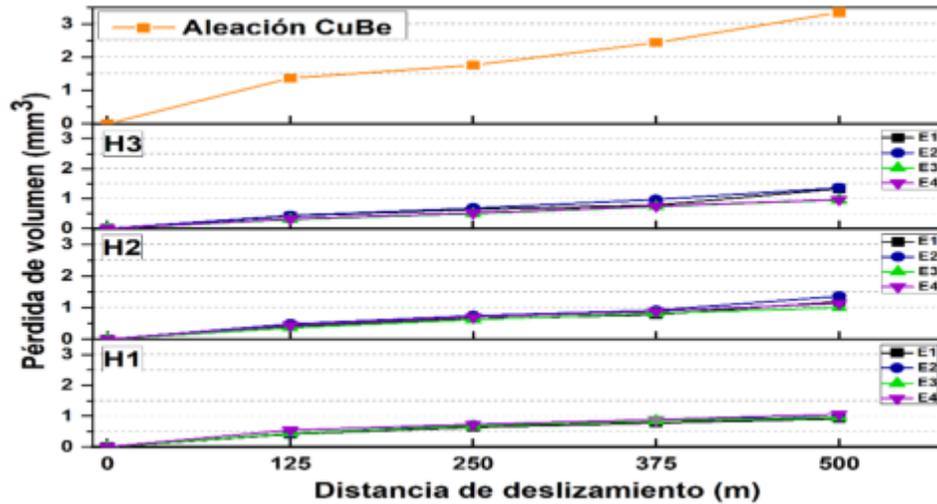


Figura 4.45. Pérdida de material por desgaste para las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.46** muestra una secuencia de imágenes SEM obtenidas de las superficies desgastadas en condición AC (E1) de las aleaciones H1 [**Figura 4.46(a)**], H2 [**Figura 4.46(b)**], H3 [**Figura 4.46(c)**] y la aleación comercial CuBe C17510 [**Figura 4.46(d)**] después de la prueba de desgaste sin lubricante a una distancia de deslizamiento de 500 m. Como se puede observar, es evidente que existe mayor degradación superficial a medida que se incrementa el contenido de Nb en las aleaciones. Por lo tanto, se observa que la aleación (a) H1 experimentó el menor daño superficial en comparación con las aleaciones (b) H2, (c) H3 y (d) la aleación comercial CuBe C17510, lo que es consistente con la vista digitalizada 2D y 3D de las superficies desgastadas que se muestran en la (**Figura 4.48**) y **Figura 4.49(a, b, c y d)**. Este comportamiento de desgaste concuerda con los valores promedio de dureza que incrementan gradualmente con las adiciones de Nb, posibilitando el origen de partículas abrasivas de alta dureza que promueven una mayor tasa de desgaste (**Figura 4.50**). Los mecanismos de desgaste fueron similares para las muestras en condición AC (E1) y TTE (E3 y E4); sin embargo, las muestras de la aleación H2 y H3 presentaron mayor cantidad de partículas abrasivas de gran tamaño que facilitan la deformación frágil, fatiga superficial por desgaste abrasivo, delaminación y hoyos por deformación plástica, los cuales se muestran a lo largo de la dirección de deslizamiento [ver **Figura 4.46(b y c)**]. Adicionalmente, se observó que la

aleación CuBe experimento el tamaño más grande de partículas abrasivas que generaron daños severos en la superficie de desgaste, en primera instancia los daños fueron ocasionados por fatiga superficial, surcos típicos de arado por abrasión, adhesión y delaminación por deformación plástica [Figura 4.46(d)].

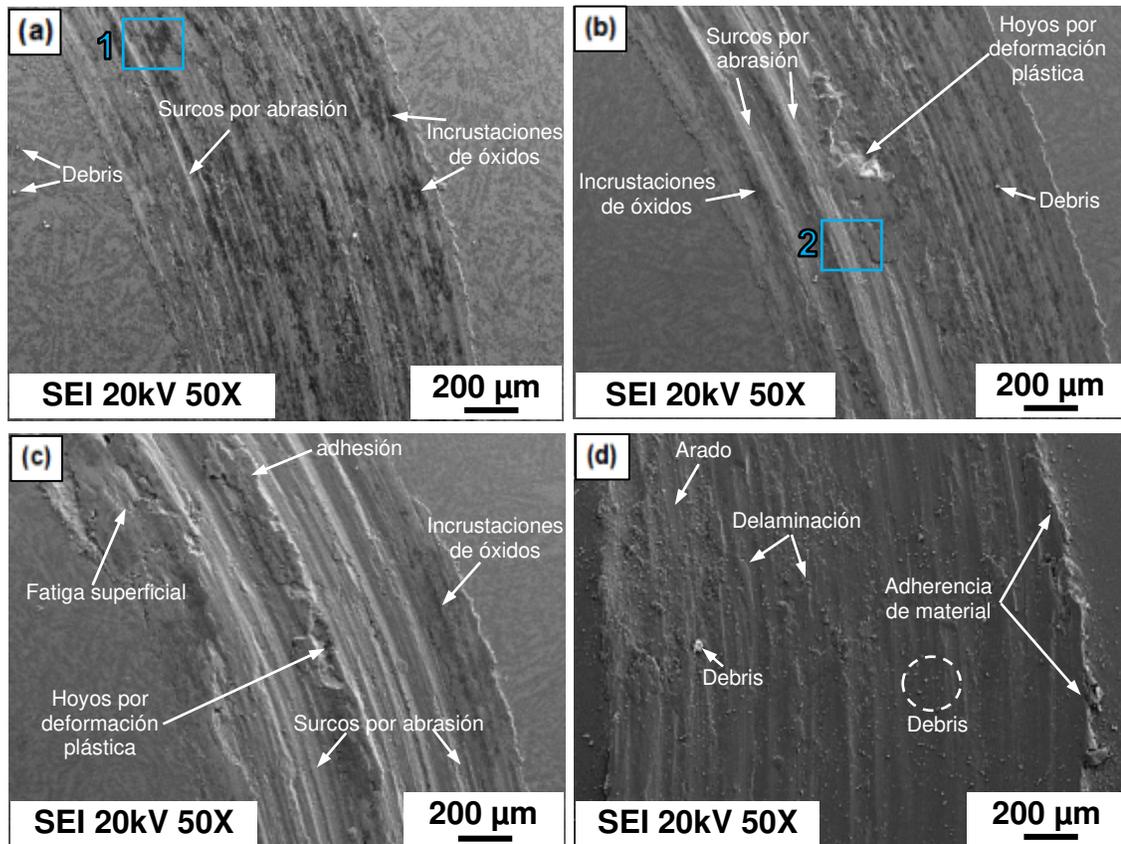


Figura 4.46. Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) H1; (b) H2; y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente.

Por otra parte, en la **Figura 4.47** se presentan las imágenes SEM-SEI del área 1 y 2 de las superficies desgastadas que se enumeraron en la **Figura 4.46(a,b)** e imágenes de mapeo elemental SEM-EDS de incrustaciones de óxido formadas en (a) aleación H1 y (b) aleación H2, respectivamente. Como se mencionó anteriormente, la aleación H1 experimentó el menor daño superficial por deformación dúctil, esto también puede ser atribuido al origen de incrustaciones de óxido que protegen y dan mayor suavidad y estabilidad a la superficie, beneficiando así, la resistencia al desgaste. En este caso, la aparición de las incrustaciones de óxido disminuye gradualmente con la adición de Nb. Las

incrustaciones de óxido se generan debido a la alta reacción del titanio con el oxígeno. Es relevante mencionar que en algunos estudios anteriores han reportado el efecto ocasionado por el Ti y la formación de óxidos que confieren mayor protección y estabilidad superficial, mejorando así, la resistencia al desgaste por deslizamiento [106] [107].

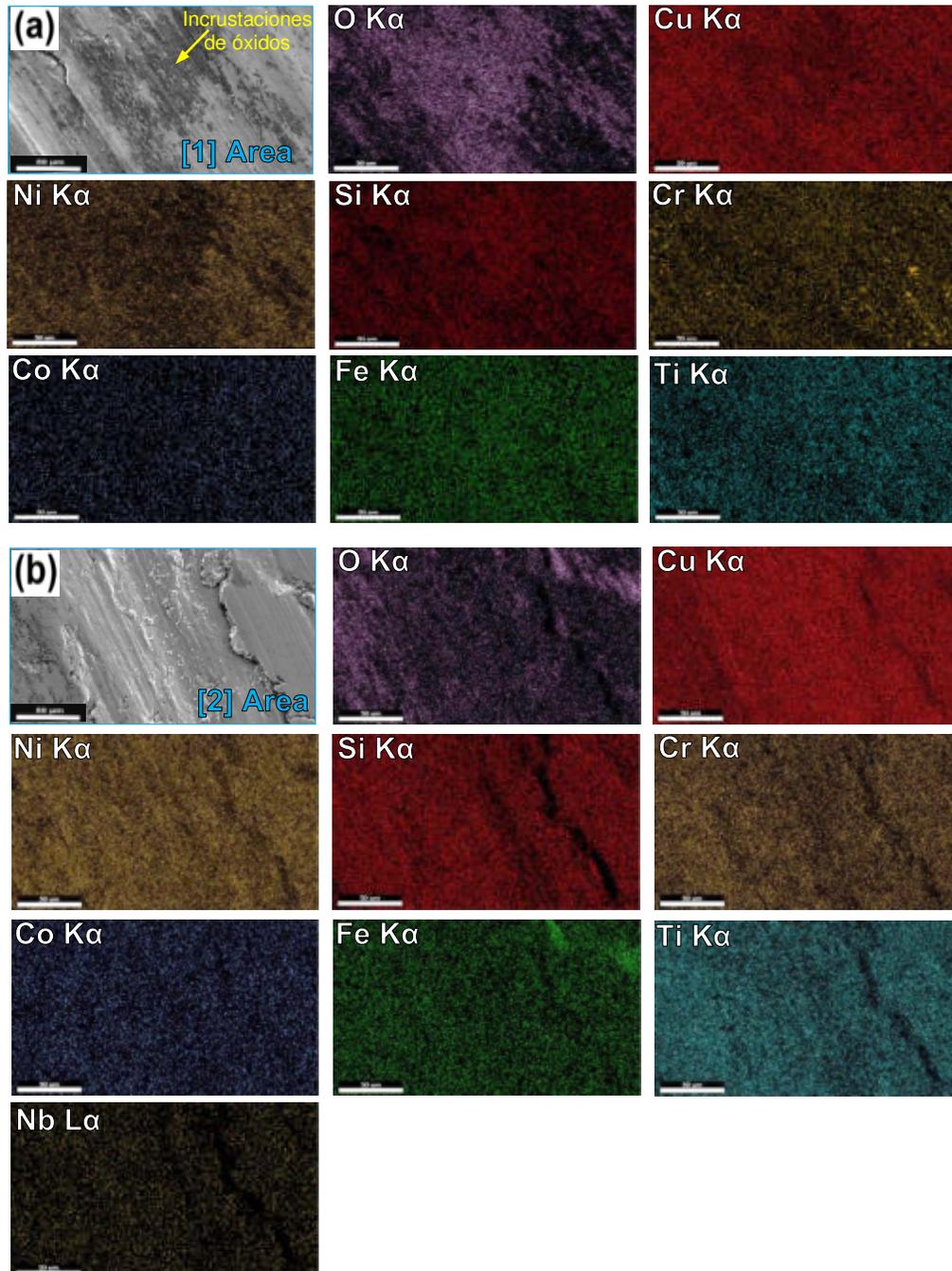


Figura 4.47. Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) H1 y el área 2 de (b) H2 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.12(a,b).

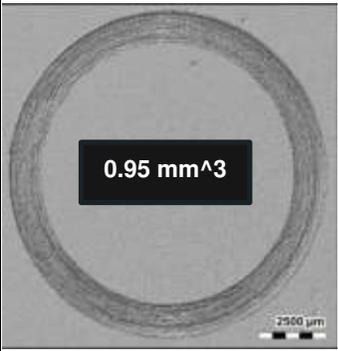
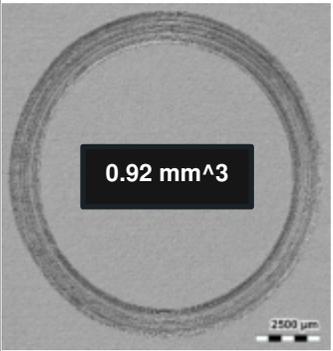
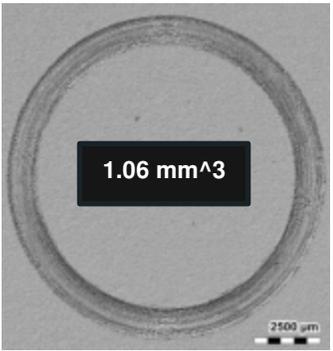
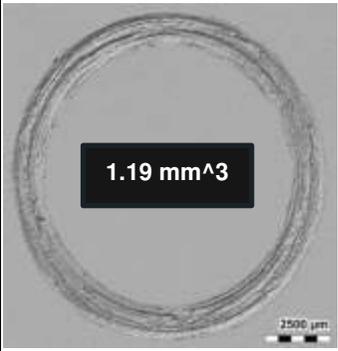
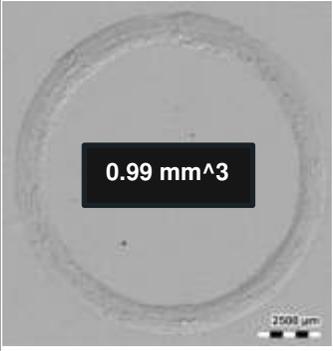
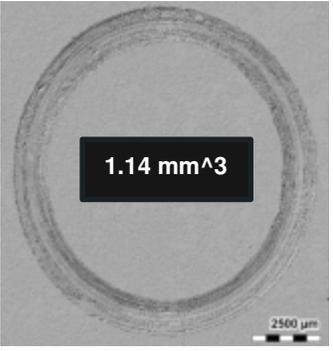
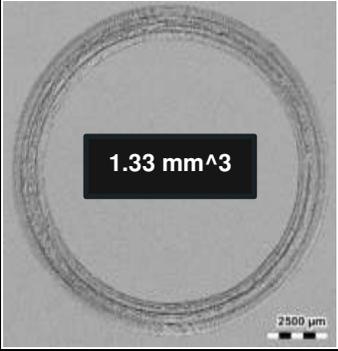
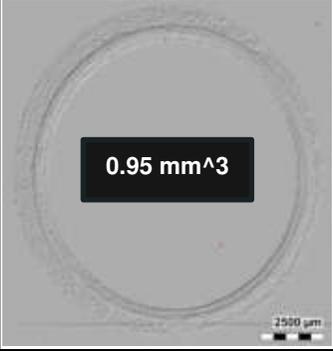
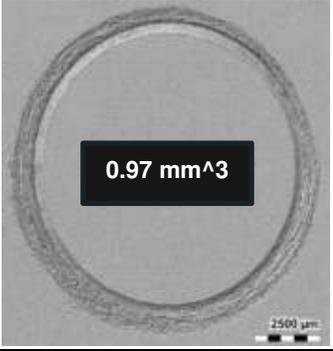
Ex Hx	E1 (AC)	E2 (ET-30)	E4 (ET-60)
H1	 0.95 mm ³	 0.92 mm ³	 1.06 mm ³
H2	 1.19 mm ³	 0.99 mm ³	 1.14 mm ³
H3	 1.33 mm ³	 0.95 mm ³	 0.97 mm ³
CuBe C17510	 3.34 mm ³		

Figura 4.48. Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la aleación H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.49** muestra una secuencia de imágenes 3D digitalizadas con un perfilómetro óptico sin contacto, obteniendo así la morfología superficial desgastada y el perfil transversal correspondiente para cada muestra. Mediante la comparación de las superficies desgastadas de las aleaciones (a) H1, (b) H2, (c) H3 en condición AC y (d) la aleación comercial CuBe C17510, se deja en evidencia que la aleación H1 presenta daños menores en comparación a las aleaciones H2 y H3; además, se observa que la muestra de la aleación CuBe fue la que alcanzó un mayor incremento en el ancho de la huella de desgaste, bajo las mismas condiciones de prueba, en consecuencia, mayor tasa de desgaste.

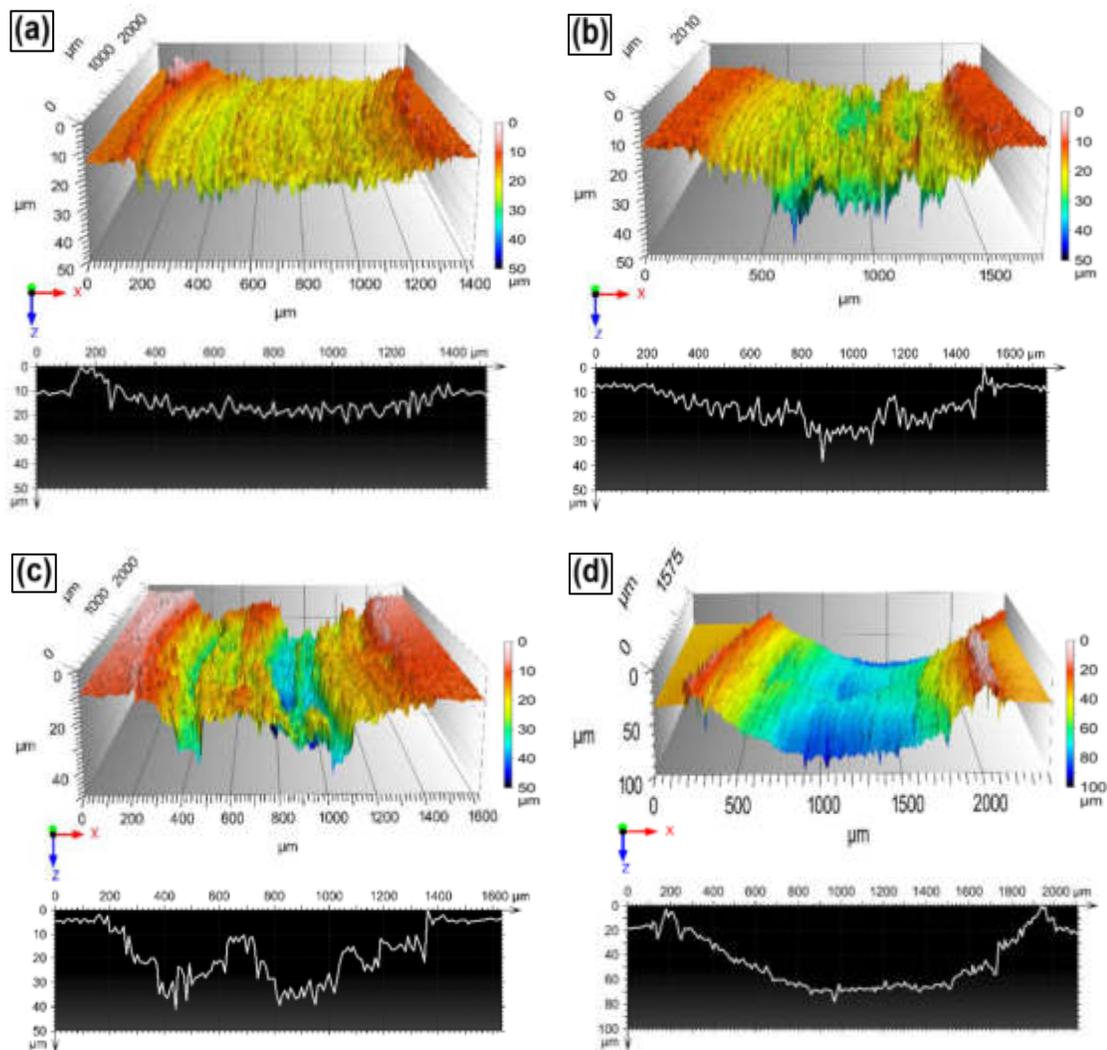


Figura 4.49. Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) H1, (b) H2 y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

La **Figura 4.50** muestra las micrografías SEM-BSE de las partículas de desgaste (debris) que se obtuvieron después de terminar las pruebas de desgaste a 500 m de distancia. Las micrografías SEM evidencian un mayor grado de desprendimiento de partículas de mayor tamaño a medida que aumenta el Nb; sin embargo, la aleación comercial CuBe presentó mayor desprendimiento y tamaño de partícula debido al desgaste. Además, el microanálisis puntual de EDS en la **Figura 4.50** muestra evidencia de óxidos y un menor grado de concentración de oxígeno con el aumento de Nb en las aleaciones.

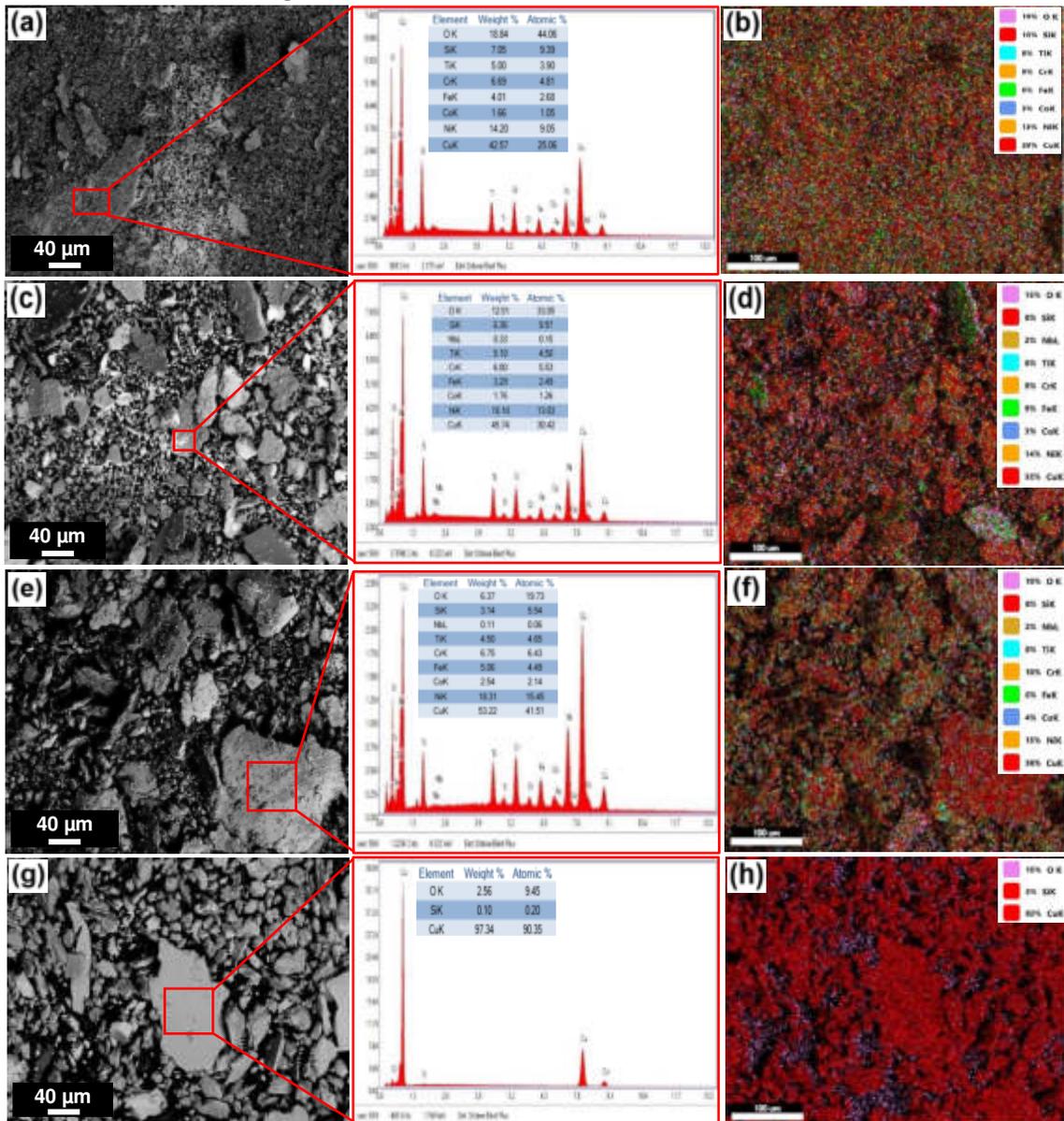


Figura 4.50. Micrografías SEM-BSE y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a,b) H1; (c,d) H2; (e,f) H3; y (g,h) aleación comercial CuBe C17510.

Adicionalmente, en la **Figura 4.51**(a, b, c y d) se muestra una vista digitalizada en 3D de las bolas de acero utilizadas en la prueba de desgaste. Como se puede observar en la **Figura 4.51**(a, b y c), que corresponden a las bolas de acero utilizadas para ensayar la aleación H1, H2 y H3 en condición AC (E1), las vistas 3D muestran un comportamiento fue similar con evidencia de daño leve por desgaste. En cambio, la **Figura 4.51**(d) que corresponde a la bola utilizada para el ensayo de la aleación CuBe C17510, muestra una superficie más rugosa y cierto grado de adherencia.

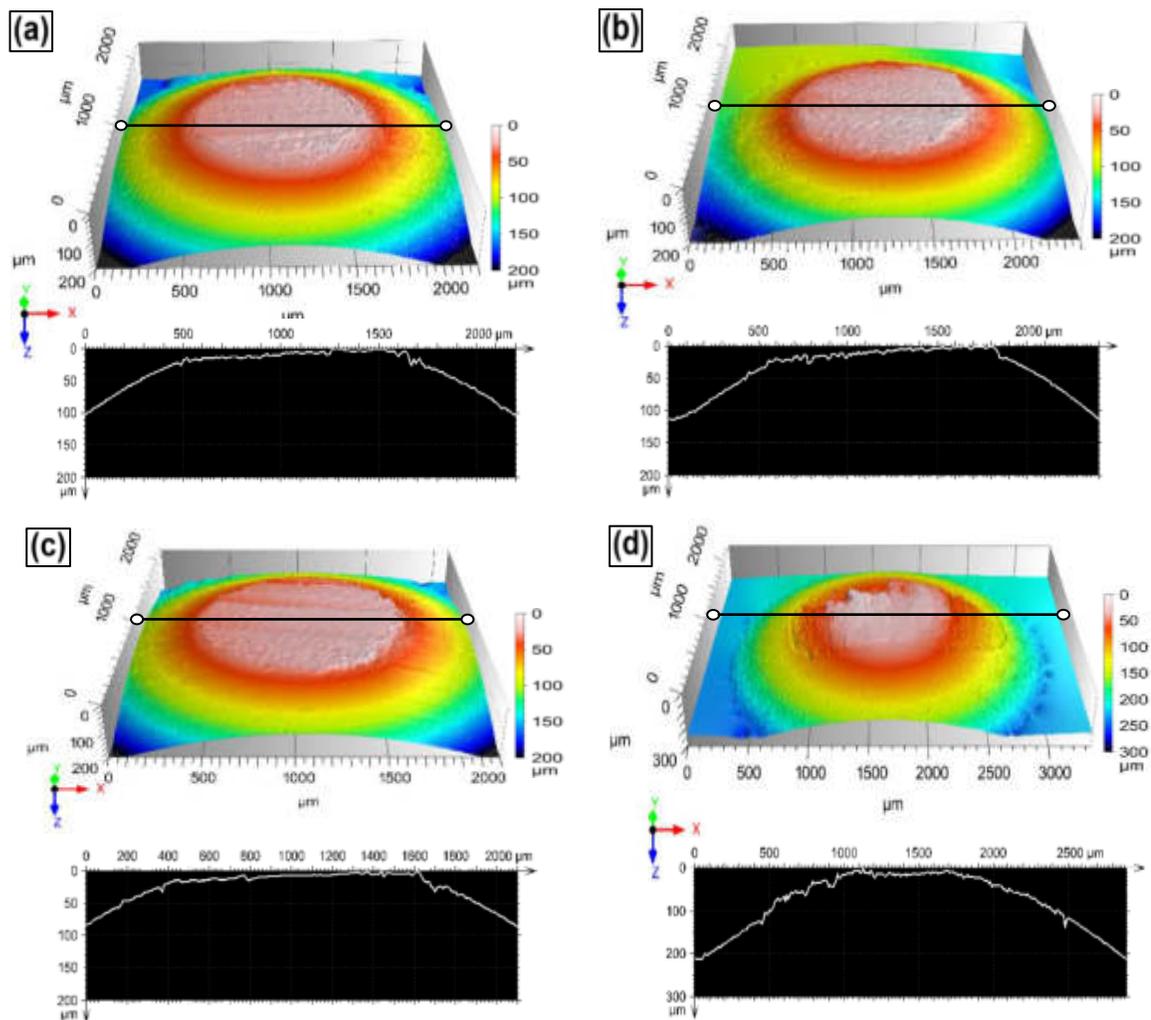


Figura 4.51. Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) H1, (b) H2 y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.

Estimado lector, después de todo lo expuesto anteriormente, en el siguiente capítulo se dan a conocer las principales conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES

En este estudio principalmente se investigó el efecto ocasionado por las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos sobre la transformación de fases, microestructura, dureza y la resistencia al desgaste de las aleaciones entrópicas base cobre libres de berilio de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs); del mismo modo, de forma comparativa se estudió la aleación comercial CuBe C17510. Las conclusiones se exponen de la siguiente manera:

✍ Aleaciones de baja entropía (LEAs)

- (1) Se logró diseñar y obtener con éxito aleaciones de baja entropía mediante el proceso de fusión al alto vacío a una temperatura de fusión de 1350 °C.
- (2) La composición química de las aleaciones de baja entropía fue obtenida de forma satisfactoria mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X; dando como resultado valores aceptables que están dentro del rango del diseño inicial.
- (3) Se encontró que las adiciones de Nb favorecen al incremento gradual de los valores de entropía configuracional de 6.87 J/mol·K, 7.16 J/mol·K y 7.40 J/mol·K para L1, L2 y L3, respectivamente.
- (4) El análisis espectral de DRX y SEM-EDS mostró que las aleaciones de baja entropía L1, L2 y L3 principalmente están constituidas por tres fases (α Cu, NiSiTi y CrSi) que presentan estructuras del tipo FCC y BCC. Además, se encontraron las fases precipitadas Ni₂Si y Cr₃Si que fortalecen la microestructura. Adicionalmente, se encontró que, con las adiciones de Nb en las aleaciones, el pico principal de difracción (111) experimenta un

cambio significativo en el ángulo de difracción, experimentando un ligero desplazamiento hacia un ángulo mayor de 50.64° , 50.79° a 50.74° a medida que el contenido de Nb aumenta. Este comportamiento ocasiona la reducción gradual de la constante de red de 3.623 \AA , 3.617 \AA y 3.613 \AA para la aleación L1, L2 y L3, respectivamente

- (5) Mediante las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos (solubilizado y envejecido) fue posible fortalecer la microestructura, lo cual fue viable debido al crecimiento de regiones dendríticas y a la distribución de nuevas fases que incitan la optimización de propiedades.
- (6) Los altos valores de dureza de LEAs principalmente se atribuyen al efecto ocasionado por las adiciones de Nb y el tratamiento térmico de envejecido; todas las LEAs en condición TTE-30 y TTE-60 presentan valores de dureza superiores a los de la aleación CuBe C17510 (83.47 ± 2 HRB).
- (7) La aleación L3 obtuvo los mejores resultados de resistencia al desgaste, en todas las muestras en condición as-cast y tratadas térmicamente. El incremento en las adiciones de Nb si favoreció a la resistencia al desgaste, donde la pérdida de material por desgaste para L1 es de 2.63 mm^3 , para L2 es de 2.13 mm^3 , y para L3 es de 2.12 mm^3 . Esto se atribuye Al fortalecimiento de la microestructura ocasionado por el origen de regiones dendríticas y las fases NiSiTi y CrSi de alta dureza que incrementan gradualmente con las adiciones de Nb. El mejor resultado fue para la aleación L2 en condición de envejecido TTE-30, con una pérdida de material por desgaste de 1.62 mm^3 , mientras que para aleación comercial CuBe C17510 fue de 3.34 mm^3 .
- (8) Los estudios de análisis superficial de las huellas de desgaste mostraron que la capa de óxido en las superficies si favorece al rendimiento de resistencia al desgaste por deslizamiento, en particular a la aleación L2 y L3 que exhibieron la mayor cantidad de incrustaciones de óxido que protegen y dan mayor estabilidad a la superficie, beneficiando así la resistencia al desgaste.

☞ Aleaciones de media entropía (MEAs)

- (1) Se diseñaron y obtuvieron con éxito aleaciones de media entropía mediante el proceso de fusión al alto vacío a una temperatura de fusión de 1350 °C.
- (2) La composición química de las aleaciones de baja entropía fue obtenida de forma satisfactoria mediante espectroscopía de fluorescencia de rayos X; dando como resultado valores permisibles que están dentro del rango del diseño inicial.
- (3) Se encontró que las adiciones de Nb favorecen al incremento gradual de los valores de entropía configuracional de 8.17 J/mol·K para M1, 8.38 J/mol·K para M2 y 8.61 J/mol·K para M3, lo que posibilita la formación de soluciones sólidas y estructuras del tipo FCC y BCC.
- (4) Los espectros de DRX y SEM-EDS mostraron que las aleaciones de media entropía están constituidas principalmente por la fase FCC (α Cu) y fases precipitadas (Co_2Nb , Ni_2Si y Cr_3Si). Además, los espectros de DRX revelaron que el pico (111) experimenta un cambio significativo en el ángulo de difracción, un ligero desplazamiento a un ángulo mayor de 50.64°, 50.65°, a 50.69° a medida que aumenta el contenido de Nb. Este comportamiento se atribuye a las adiciones de Nb que provocan la disminución de la constante del parámetro de red de 3.623 Å, 3.622 Å a 3.620 Å para M1, M2 y M3, respectivamente.
- (5) Se modificó con éxito la microestructura de las aleaciones de media entropía mediante las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos; en consecuencia, se logró una microestructura dendrítica con mayor refinamiento y distribución de fases precipitadas.
- (6) Los altos valores de macrodureza para las muestras en condición as-cast manifiestan un incremento gradual a medida se incorpora Nb de 86 ± 1.21 , 87 ± 1.70 y 92 ± 0.11 HRB para M1 (0Nb), M2 (0.5Nb) y M3 (1Nb), respectivamente. Este aumento de la dureza se atribuye a la evolución microestructural ocasionada por la incorporación del Nb. Además, se encontró que los valores de dureza para las muestras en condición de

envejecido son superiores a las muestras en condición as-cast y a la aleación comercial CuBe C17510 (83.47 ± 2 HRB).

- (7) El análisis del comportamiento al desgaste mostró que las muestras en condición as-cast obtuvieron resultados satisfactorios de resistencia al desgaste, el cual se vio favorecido por el incremento en las adiciones de Nb, dando como resultado un comportamiento escalonado de volumen perdido de 2.22 mm^3 , 1.95 mm^3 y 1.67 mm^3 para las aleaciones M1, M2 y M3, respectivamente. Por otra parte, los valores de desgaste para las muestras en condición de envejecido TTE-30 reflejaron una reducción en la pérdida de material, obteniendo un valor óptimo de 1.75 mm^3 , 1.63 mm^3 y 1.42 mm^3 para M1, M2 y M3, respectivamente. La aleación comercial CuBe C17510 experimento una pérdida de material de 3.34 mm^3 .
- (8) Las incrustaciones de óxido si favorecen al rendimiento de resistencia al desgaste por deslizamiento, en particular a la aleación M3 que manifestó mayor presencia y estabilidad de las incrustaciones de óxido, la cual es esencial para reducir y estabilizar el coeficiente de fricción, logrando así, menor contacto metal con metal y disminuir las pérdidas por desgaste

Aleaciones de alta entropía (HEAs)

- (1) Se diseñaron y obtuvieron con éxito aleaciones de alta entropía mediante el proceso de fusión al alto vacío a una temperatura de fusión de $1350 \text{ }^\circ\text{C}$.
- (2) La composición química elemental se determinó satisfactoriamente mediante fluorescencia de rayos X y SEM-EDS. Los rangos de composición química si están dentro de los parámetros establecidos.
- (3) Se encontró que las adiciones de Nb favorecen al incremento gradual de los valores de entropía configuracional de $12.14 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ para H1, $12.36 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ para H2 y $12.55 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ para H3, lo que posibilita la formación de soluciones sólidas y estructuras del tipo FCC y BCC.
- (4) Los difractogramas de DRX revelaron que las aleaciones de alta entropía H1, H2 y H3 contienen tres fases (αCu , NiSiTi y CrSi), que principalmente constan de estructuras FCC y BCC. También se encontraron algunas

fases precipitadas antes y después de los tratamientos térmicos, especialmente las fases Co_2Nb , Ni_2Si , Cr_3Si y $\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$. Adicionalmente, se encuentra que, con las adiciones de Nb en las aleaciones, el pico principal de difracción (111) experimenta un ligero cambio en el ángulo de difracción, un desplazamiento a un ángulo mayor, lo que implica una reducción de la constante de red a medida que se incrementa el contenido de Nb.

- (5) La transformación de la microestructura se ve influenciada por las adiciones de Nb y los tratamientos térmicos, favoreciendo así a la formación de fases precipitadas y regiones dendríticas que promueven el refinamiento de la microestructura.
- (6) Los altos valores de macrodureza y microdureza de HEAs principalmente se atribuyen al efecto ocasionado por las adiciones de Nb y el tratamiento térmico de envejecido; todas las HEAs exhiben valores de dureza superiores a los de la aleación comercial CuBe C17510 (83.47 ± 2 HRB).
- (7) El comportamiento al desgaste fue mejor para la aleación H1, para todas las muestras en condición de as-cast y tratadas térmicamente. El incremento en las adiciones de Nb no favoreció a la resistencia al desgaste, donde la pérdida de material por desgaste para H1 es de 0.94 mm^3 , para H2 es de 1.19 mm^3 , y para H3 es de 1.33 mm^3 . Esto se atribuye a la posible fragilización de la microestructura por la alta densidad de las fases NiSiTi CrSi de alta dureza que incrementan gradualmente con las adiciones de Nb. El mejor resultado fue para la aleación H1 en condición de envejecido TTE-30, con una pérdida de material por desgaste de 0.92 mm^3 , mientras que para aleación CuBe C17510 fue de 3.34 mm^3 .
- (8) Los estudios de análisis superficial de las huellas de desgaste mostraron que la capa de óxido en las superficies si favorece al rendimiento de resistencia al desgaste por deslizamiento, en particular a la aleación H1 que mostró la mayor cantidad de incrustaciones de óxido que protegen y dan mayor estabilidad a la superficie.

6. RECOMENDACIONES

Las aleaciones entrópicas libres de berilio de baja (LEAs), media (MEAs) y alta entropía (HEAs) desarrolladas en este estudio presentaron excelentes propiedades de dureza y resistencia al desgaste para su posible aplicación en la fabricación de émbolos utilizados en la industria de fundición a alta presión (HPDC). Por lo que se sugiere ejecutar investigaciones adicionales para mejorar la relación entre dureza y resistencia al desgaste mediante la incorporación de otros elementos aleantes y tratamientos térmicos que estimulen el fortalecimiento de la microestructura.

A modo de sugerencia, se recomienda diseñar nuevas aleaciones equiatómicas de media y alta entropía utilizando los siguientes elementos: Cu, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, Si, Nb y Zr. Además, aplicar tratamientos térmicos a diferentes temperaturas y tiempos optimizados.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Tian, B. Tian, Y. Zhang, Y. Liu, and A. A. Volinsky, "Aging Strengthening Mechanism of the Cu-1.0Zr Alloy," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 48, no. 11, pp. 5628–5634, 2017.
- [2] A. K. Shukla, S. V. S. Narayana Murty, S. C. Sharma, and K. Mondal, "Constitutive modeling of hot deformation behavior of vacuum hot pressed Cu-8Cr-4Nb alloy," *Mater. Des.*, vol. 75, pp. 57–64, 2015.
- [3] Y. L. Li, J.; Huang, G.J.; Mi, X.J.; Peng, L.J.; Xie, H.F.; Kang, *Effect of Co addition on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloy*, 33rd ed., vol. I, no. December. Adv. Mater. Process, 2018.
- [4] J. Zou, J. Cheng, G. Feng, J. Xie, and F. Yu, "Effect of v addition on microstructure and properties of Cu-1.6Ni-1.2Co-0.65Si alloys," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 6, pp. 1–13, 2019.
- [5] C. F. S. Merino , A. J. Criado , L. Castro, "Influencia de distintos recubrimientos en alguna propiedades de aleaciones Cu-Be. Efecto de los tratamientos térmicos.," *Gandía*, pp. 125–132, 2002.
- [6] L. X. Sun, N. R. Tao, and K. Lu, "A high strength and high electrical conductivity bulk CuCrZr alloy with nanotwins," *Scr. Mater.*, vol. 99, pp. 73–76, 2015.
- [7] B. Wang *et al.*, "Effects of Ce addition on the Cu-Mg-Fe alloy hot deformation behavior," *Vacuum*, vol. 155, pp. 594–603, 2018.
- [8] H. Sen Wang, H. G. Chen, J. W. Gu, C. E. Hsu, and C. Y. Wu, "Improvement in strength and thermal conductivity of powder metallurgy produced Cu–Ni–Si–Cr alloy by adjusting Ni/Si weight ratio and hot forging," *J. Alloys Compd.*, vol. 633, pp. 59–64, 2015.
- [9] Q. F. He, Z. Y. Ding, Y. F. Ye, and Y. Yang, "Design of High-Entropy Alloy: A Perspective from Nonideal Mixing," *Jom*, vol. 69, no. 11, pp. 2092–2098, 2017.
- [10] J. C. Williams and E. A. Starke, "Progress in structural materials for aerospace systems," *Acta Mater.*, vol. 51, no. 19, pp. 5775–5799, 2003.
- [11] E. O. Ezugwu and Z. M. Wanh, "Titanium alloys," *Mater. Process. Technol.*, vol. 68, pp. 262–274, 1997.
- [12] M. Schinhammer, A. C. Hänzi, J. F. Löffler, and P. J. Uggowitzer, "Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications," *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 5, pp. 1705–1713, 2010.

- [13] M. B. Gawande *et al.*, “Cu and Cu-Based Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 6, pp. 3722–3811, 2016.
- [14] A. Inoue, F. Kong, S. Zhu, C. T. Liu, and F. Al-Marzouki, “Development and applications of highly functional al-based materials by use of metastable phases,” *Mater. Res.*, vol. 18, no. 6, pp. 1414–1425, 2015.
- [15] M. H. Abdelaziz, M. Paradis, A. M. Samuel, H. W. Doty, and F. H. Samuel, “Effect of Aluminum Addition on the Microstructure, Tensile Properties, and Fractography of Cast Mg-Based Alloys,” *Adv. Mater. Sci. Eng.*, pp. 1–11, 2017.
- [16] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, “Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.
- [17] M. H. Lee, J. Y. Lee, D. H. Bae, W. T. Kim, D. J. Sordelet, and D. H. Kim, “A development of Ni-based alloys with enhanced plasticity,” *Intermetallics*, vol. 12, no. 10-11 SPEC. ISS., pp. 1133–1137, 2004.
- [18] D. H. Ping, Y. F. Gu, C. Y. Cui, and H. Harada, “Grain boundary segregation in a Ni-Fe-based (Alloy 718) superalloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 456, no. 1–2, pp. 99–102, 2007.
- [19] S. Guo and C. T. Liu, “Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase,” *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011.
- [20] J. M. Chapas Mejía, “Desarrollo de una aleación de Cobre libre de Berilio utilizada en la industria de HPDC en cabezales para pistones hidráulicos en la inyección de Aluminio.” Monterrey, N.L. México: Universidad Autónoma de Nuevo León, 2017.
- [21] A. Ozawa, C. Watanabe, and R. Monzen, “Influence of Co on Strength of Cu-Ni-Co-Si Alloy,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 783, pp. 2468–2473, 2014.
- [22] H. Wang, H. Chen, J. Gu, C. Hsu, and C. Wu, “Effects of heat treatment processes on the microstructures and properties of powder metallurgy produced Cu–Ni–Si–Cr alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 619, pp. 221–227, 2014.
- [23] M. Gao *et al.*, “Effects of Nb addition on the microstructures and mechanical properties of a precipitation hardening Cu-9Ni-6Sn alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 715, pp. 340–347, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2018.01.022.
- [24] K. C. Nnakwo, C. N. Mbah, and E. E. Nnuka, “Influence of trace additions of titanium on grain characteristics, conductivity and mechanical properties of copper-silicon-titanium alloys,” *Heliyon*, vol. 5, no. 10, p. e02471, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02471.

- [25] J. Stobrawa, Z. Rdzawski, W. Gluchowski, and W. Malec, "Microstructure and properties of CuNi₂Si₁ alloy processed by continuous RCS method," *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.*, vol. 37, no. 2, pp. 466–479, 2009.
- [26] Z. Zhao *et al.*, "Microstructure and properties of a Cu–Ni–Si–Co–Cr alloy with high strength and high conductivity," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 759, no. May, pp. 396–403, 2019, doi: 10.1016/j.msea.2019.05.003.
- [27] W. Wang *et al.*, "Effects of Cr and Zr additions on microstructure and properties of Cu-Ni-Si alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 673, pp. 378–390, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.07.021.
- [28] Z. Zhao, Y. Zhang, B. Tian, Y. Jia, and Y. Liu, "Co effects on Cu-Ni-Si alloys microstructure and physical properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 1327–1337, 2019.
- [29] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, and Y. Kang, "Influence of the Ni/Co Mass Ratio on the Microstructure and Properties of Quaternary Cu-Ni-Co-Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 12, p. 2855, 2019.
- [30] J. Li, G. Huang, X. Mi, L. Peng, H. Xie, and Y. Kang, "Effect of Ni/Si Mass Ratio and Thermomechanical Treatment on the Microstructure and Properties of Cu-Ni-Si Alloys," *Materials (Basel)*, vol. 12, p. 2076, 2019.
- [31] D. Connétable and O. Thomas, "First-principles study of nickel-silicides ordered phases," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 6, pp. 2639–2644, 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.118.
- [32] C. Wang, J. Zhu, Y. Lu, Y. Guo, and X. Liu, "Thermodynamic description of the Cu-Ni-Si system," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 35, no. 1, pp. 93–104, 2014, doi: 10.1007/s11669-013-0277-3.
- [33] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 213–218, 2004.
- [34] J. W. Yeh *et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004.
- [35] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, "High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation," *Mater. Sci. Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
- [36] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [37] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, 2014.
- [38] Y. J. Zhao *et al.*, "A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect

- of entropy,” *Mater. Des.*, vol. 96, pp. 10–15, 2016.
- [39] Y. Zhang, X. Yang, and P. K. Liaw, “Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys,” *Jom*, vol. 64, no. 7, pp. 830–838, 2012.
- [40] L. Z. P *et al.*, “An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop,” *Intermetallics*, vol. 66, pp. 67–76, 2015.
- [41] E. J. Pickering and N. G. Jones, “High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 61, no. 3, pp. 183–202, 2016.
- [42] M. H. Chuang, M. H. Tsai, W. R. Wang, S. J. Lin, and J. W. Yeh, “Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 59, no. 16, pp. 6308–6317, 2011.
- [43] Y. Zou, H. Ma, and R. Spolenak, “Ultrastrong ductile and stable high-entropy alloys at small scales,” *Nat. Commun.*, vol. 6, pp. 1–8, 2015.
- [44] D. Li *et al.*, “High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures,” *Acta Mater.*, vol. 123, pp. 285–294, 2017.
- [45] Z. Tang, T. Yuan, C. W. Tsai, J. W. Yeh, C. D. Lundin, and P. K. Liaw, “Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy,” *Acta Mater.*, vol. 99, pp. 247–258, 2015.
- [46] M. C. Gao, P. K. Liaw, J. W. Yeh, and Y. Zhang, “High-entropy alloys: Fundamentals and applications,” in *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, 2016, pp. 1–21.
- [47] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, “High-entropy alloy: challenges and prospects,” *Mater. Today*, pp. 1–14, 2015.
- [48] H. Y. Diao, R. Feng, K. A. Dahmen, and P. K. Liaw, “Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 21, no. 5, pp. 252–266, 2017.
- [49] D. R. Askeland., “Ciencia e Ingeniería de Materiales,” *Zeitschrift fur Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences*, vol. 6. CENGAGE Learning, México, pp. 4–6, 2013.
- [50] W. G. Davenport, M. King, M. Schlesinger, and K. Biswasa, *Extractive Metallurgy of copper*, 4th ed., vol. 4, no. 3. Arizona, USA.: Elsevier, 2002.
- [51] J. R. Davis., *Metals Handbook*, 2nd ed., no. 1344–1350. Chagrin Falls, Ohio.: ASM International, 1997.
- [52] R. Nunes, A. J.H, and M. Ammons, *Introduction to Copper and Copper*

Alloys. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials., vol. 2. O.H, USA.: ASM International: Materials Park, 1992.

- [53] M. J. Balart, F. Gao, J. B. Patel, and F. Miani, "Effects of Superheat and Solute Additions on the Grain Size in Binary Copper Alloys," *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 8, no. 4, pp. 566–572, 2019.
- [54] D. J. Chakrabarti., D. E. Laughlin, and L. E. Tanner, "The Be-Cu (Beryllium-Copper) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 8, no. 3, pp. 269–282, 1987.
- [55] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "The B-Cu (Boron-Copper) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, no. 1, pp. 45–48, 1982.
- [56] H. Okamoto, "Cu-Si (Copper-Silicon)," *J. Phase Equilibria*, vol. 23, no. 3, pp. 281–282, 2002.
- [57] T. Nishizawa and K. Ishida, "The Co-Cu (Cobalt-Copper) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 2, pp. 161–165, 1984.
- [58] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "The Cr-Cu (Chromium-Copper) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 5, no. 1, pp. 59–68, 1984.
- [59] D. J. Chakrabarti., D. E. Laughlin, SchenS.W., and Y. A. Chang, *Alloy Phase Diagrams*, 3rd ed. USA: ASM International, 1991.
- [60] H. Okamoto, "Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au-Dy, Au-Sc, Au-Yb, C-Hf, C-Ta, Cu-Fe, Dy-Mn, Er-Mn, Ho-Mn, Mn-Tb, Mn-Tm, and Sb-Sn," *J. Phase Equilibria Diffus.*, p. 7, 2016.
- [61] N. A. Gokcen, "The Cu-Mn (Copper-Manganese) System," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 1, pp. 76–83, 1993.
- [62] H. Okamoto, "Cu-V (Copper-Vanadium)," *J. Phase Equilibria Diffus.*, vol. 31, no. 1, pp. 83–84, 2010.
- [63] J. L. Murray, "The Cu-Ti (Copper-Titanium) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 4, no. 1, pp. 81–95, 1983.
- [64] D. Arias and J. P. Abriata, "Cu-Zr (Copper-Zirconium)," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, no. 5, pp. 452–459, 1990.
- [65] D. J. Chakrabarti and D. E. Laughlin, "The Cu-Nb (Copper-Niobium) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 2, no. 4, pp. 455–456, 1982.
- [66] P. R. Subramanlan and D. E. Laughlin, "The Cu-Mo (Copper-Molybdenum) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 11, no. 2, pp. 169–172, 1990.
- [67] L. A. Willey, "The Al-Cu (Aluminum-Copper) System," *Bull. Alloy Phase Diagrams*, vol. 1, no. 1, pp. 27–33, 1990.

- [68] J. H. Subramanian, "The Ag-Cu (Silver-Copper) System," *J. Phase Equilibria*, vol. 14, no. 1, pp. 62–75, 1993.
- [69] D. A. Avila-Salgado, A. Juárez-Hernández, F. Medina-Ortíz, M. L. Banda, and M. A. L. Hernández-Rodríguez, "Influence of B and NB additions and heat treatments on the mechanical properties of Cu–Ni–Co–Cr–Si alloy for high pressure die casting applications," *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 5, 2020.
- [70] J. Wongsangam and T. G. Langdon, "Microstructural evolution and grain refinement in a Cu-Zr alloy processed by high-pressure torsion," *Mater. Sci. Forum*, vol. 783, pp. 2635–2640, 2014.
- [71] J. R. Davis and D. & Associates, *Copper and Copper Alloys*. OH, USA.: ASM International, 2001.
- [72] J. F. Shackelford, *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*, 6th ed. Madrid (España): PEARSON EDUCACIÓN, S.A., 2005.
- [73] B. G. Pound, "The ingress of hydrogen into precipitation-hardened alloys A-286 and C17200," *Corros. Sci.*, vol. 42, pp. 1269–1281, 2000.
- [74] W. F. Smith and J. Hashemi, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*, 4th ed. D.F. (México): MCGRAW-HILL, 2006.
- [75] K. Steenland and E. Ward, "Lung Cancer Incidence Among Patients With Beryllium Disease: A Cohort Mortality Study," *J. Natl. Cancer Inst.*, vol. 83, no. 19, pp. 1380–1385, 1991.
- [76] W. T. Sanderson, E. M. Ward, K. Steenland, and M. R. Petersen, "Lung Cancer Case-Control Study of Beryllium Workers," *Am. J. Ind. Med.*, vol. 39, pp. 133–144, 2001.
- [77] P. Boffetta, T. A. Fordyce, and J. S. Mandel, "A mortality study of beryllium workers," *J. Cancer Med.*, vol. 5, no. 12, pp. 3596–3605, 2016.
- [78] J. He and J. Zhao, "Behavior of Fe-rich phase during rapid solidification of Cu – Fe hypoperitectic alloy," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 404, pp. 85–90, 2005.
- [79] X. Wang, W. Guo, and Y. Fu, "High-Entropy Alloys: Emerging Materials for Advanced Functional Applications," *J. Mater. Chem. A*, pp. 1–41, 2020.
- [80] M. H. Tsai and J. W. Yeh, "High-entropy alloys: A critical review," *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 107–123, 2014, doi: 10.1080/21663831.2014.912690.
- [81] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, "High-entropy alloys: basic concepts," in *High-Entropy Alloys*, 2nd ed., 2019, pp. 13–30.
- [82] H. J.E *et al.*, "A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding

- tensile properties Acta Materialia A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties,” *Acta Mater.*, vol. 102, pp. 187–196, 2016.
- [83] W. Zhang, P. K. Liaw, and Y. Zhang, “Science and technology in high-entropy alloys,” *Sci. CHINA Mater.*, pp. 1–21, 2018.
- [84] J. Yeh, “Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys,” *JOM*, vol. 65, pp. 1759–1771, 2013.
- [85] Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, and C. C. Tasan, “Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off,” *Nature*, vol. 534, no. 7606, pp. 227–230, 2016, doi: 10.1038/nature17981.
- [86] Z. Wang, S. Guo, and C. T. Liu, “Phase Selection in High-Entropy Alloys : From Nonequilibrium to Equilibrium,” *Miner. Met. Mater. Soc.*, pp. 1–7, 2014.
- [87] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, “Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.
- [88] S. Guo *et al.*, “Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 103505, pp. 1–5, 2011.
- [89] W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, Y. Zhang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, “The Phase Competition and Stability of High-Entropy Alloys,” *Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 66, no. 10, pp. 1973–1983, 2014.
- [90] F. Tian, L. K. Varga, N. Chen, J. Shen, and L. Vitos, “Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness,” *Intermetallics*, vol. 58, pp. 1–6, 2015.
- [91] A. Takeuchi and A. Inoue, “Calculations of Mixing Enthalpy and Mismatch Entropy for Ternary alloys,” *Mater. Trans. JIM.*, vol. 41, no. 11, pp. 1372–1378, 2000.
- [92] X. Yang and Y. Zhang, “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, pp. 233–238, 2012.
- [93] S. Fang, X. Xiao, L. Xia, W. Li, and Y. Dong, “Relationship between the widths of supercooled liquid regions and bond parameters of Mg-based bulk metallic glasses,” *J. Non-Crystalline Solids.*, vol. 321, pp. 120–125, 2003.
- [94] S. Fang, Z. Zhou, J. Zhang, M. Yao, F. Feng, and D. O. Northwood, “Two mathematical models for the hydrogen storage properties of AB₂ type alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 10, pp. 293–295, 1999.

- [95] A. L. Allred, "Electronegativity values from Thermochemical data," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 17, pp. 215–221, 1961.
- [96] A. Takeuchi and 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.*, vol. 46, no. 12, pp. 2817–2829, 2005, doi: doi.org/10.2320/matertrans.46.2817.
- [97] H. E. Boyer, "Heat Treating of Nonferrous Alloys," *Metallogr. Microstruct. Anal.*, vol. 2, no. 3, pp. 190–195, 2013, doi: 10.1007/s13632-013-0074-8.
- [98] Y. Waseda, *X-Ray Diffraction Crystallography*. United States of America: Springer US, 2011.
- [99] ASTM E18–16, "Standard Test Methods for Rockwell Hardness of Metallic Materials," 2015.
- [100] ASTM G99-95, "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus 1," 2000.
- [101] D. A. Avila-Salgado, A. Juárez-Hernández, J. Cabral-Miramontes, and J. L. Camacho-Martínez, "Strengthening properties and wear resistance of the cu-xni-yco-cr-si alloy by varying ni/co and zr addition," *Lubricants*, vol. 9, no. 10, pp. 1–14, 2021, doi: 10.3390/lubricants9100096.
- [102] D. A. Avila Salgado, "TRANSFORMACIÓN DE LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LA ALEACIÓN Cu-Si-Co-Cr-Ni MEDIANTE LA ADICIÓN DE B, Nb Y Zr," UANL, 2018.
- [103] G. F. Vander Voort, *Metallography Principles and Practice*, 4th ed., vol. 148. OH, USA.: ASM International, 207AD.
- [104] ASTM standard 407-07, "ASTM 407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys; ASTM International, West Conshohocken, PA, USA." pp. 1–21, 2007, doi: 10.1520/E0407-07.2.
- [105] ASM International Handbook Committee, *Metallography and Microstructures*, vol. 2. 1985.
- [106] A. Erdogan, K. M. Doleker, and S. Zeytin, "Effect of Al and Ti on High-Temperature Oxidation Behavior of CoCrFeNi-Based High-Entropy Alloys," *Jom*, vol. 71, no. 10, pp. 3499–3510, 2019, doi: 10.1007/s11837-019-03679-2.
- [107] Z. Xu, D. Y. Li, and D. L. Chen, "Effect of Ti on the wear behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy during unidirectional and bi-directional sliding wear processes," *Wear*, vol. 476, no. September 2020, 2021, doi: 10.1016/j.wear.2021.203650.

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Solubilidad máxima del cobre con algunos elementos químicos.....	23
Tabla 2.2. Clasificación general de aleaciones de cobre.....	28
Tabla 2.3. Puntos especiales del diagrama de fases binario Cu-Ti.....	38
Tabla 2.4. Solubilidad sólida de Nb en Cu.....	39
Tabla 2.5. Entropías configuracionales de aleaciones equimolares con hasta 10 elementos.....	43
Tabla 2.6. Radio atómico, electronegatividad de Pauling, VEC y EC para cada elemento.....	51
Tabla 3.1. Resumen del experimento y nomenclatura de muestras.....	80
Tabla 4.1. Valores de entalpía de mezcla $\Delta H[AB]_{mix}$ (KJ/mol) entre los elementos Cu, Ni, Cr, Si, Co, Ti, Fe y Nb.....	95
Tabla 4.2. Composición química teórica (at%) de LEAs en condición AC.....	96
Tabla 4.3. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en LEAs. .	96
Tabla 4.4. Composición química teórica (a%) de MEAs en condición AC.....	97
Tabla 4.5. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en MEAs.	97
Tabla 4.6. Composición química teórica (a%) de HEAs en condición AC.....	99
Tabla 4.7. Parámetros termodinámicos para la formación de fases en HEAs..	99
Tabla 4.8. Análisis químico de la aleación L1 de baja entropía.....	101
Tabla 4.9. Análisis químico de la aleación L2 de baja entropía.....	101
Tabla 4.10. Análisis químico de la aleación L3 de baja entropía.....	101
Tabla 4.11. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC.....	110
Tabla 4.12. Análisis químico de la aleación M1 de media entropía.....	123
Tabla 4.13. Análisis químico de la aleación M2 de media entropía.....	123
Tabla 4.14. Análisis químico de la aleación M3 de media entropía.....	123
Tabla 4.15. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC.....	132
Tabla 4.16. Análisis químico de la aleación H1 de alta entropía.....	144
Tabla 4.17. Análisis químico de la aleación H2 de alta entropía.....	144
Tabla 4.18. Análisis químico de la aleación H3 de alta entropía.....	144
Tabla 4.19. SEM-EDS composición química promedio de las fases individuales de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC.....	154

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución del diseño de los émbolos utilizados en fundición a alta presión (HPDC).....	5
Figura 1.1. Evolución de las aleaciones en función de la composición química versus tiempo (IMs: Compuestos Intermetálicos o Metálicos; HEA: aleaciones de alta entropía). Reproducido de ref. [9] con permiso de Copyright 2017, Springer.	12
Figura 1.2. Émbolo de Ø70mm utilizado en HPDC fabricado en la UANL.	14
Figura 2.1. Relación entre procesamiento, estructura, propiedades y rendimiento de los materiales.....	18
Figura 2.2. Proceso de reciclaje del cobre, incluye el material procedente de la recuperación de productos al final de su vida útil, como ser cables, tubería, así mismo, desechos de fundición.....	19
Figura 2.3. Principales propiedades del cobre (Cu).	20
Figura 2.4. Aleaciones y elementos aleantes del cobre.	25
Figura 2.5. Difusión atómico: a) Sustitucional y b) Intersticial; c) Distorsión en la red.....	26
Figura 2.6. Diagrama de fase binario Cu-Be.....	32
Figura 2.7. Diagrama de fase binario Cu-Si.....	33
Figura 2.8. Diagrama de fase binario Cu-Co.....	34
Figura 2.9. Diagrama de fase binario Cu-Cr.....	35
Figura 2.10. Diagrama de fase binario Cu-Ni.....	36
Figura 2.11. Diagrama de fase binario Cu-Fe.....	37
Figura 2.12. Diagrama de fase binario Cu-Ti.....	38
Figura 2.13. Diagrama de fase binario Cu-Nb.....	39
Figura 2.14. La variación en el número total de composiciones equiatómicas con el número total de elementos principales.....	40
Figura 2.15. (a) Cinco componentes en proporción equiatómica antes de mezclar y (b) mezcla para la formación de solución sólida aleatoria. Suponer que sus tamaños atómicos son iguales.....	41
Figura 2.16. Efecto del número equimolar de elementos sobre la entropía de mezcla del sistema.	44
Figura 2.17. Clasificación de las aleaciones basadas en la entropía configuracional.....	47

Figura 2.18. Curva esquemática del proceso de solubilizado/envejecido y microestructura.	58
Figura 2.19. (a) Patrón típico de difracción de rayos X y (b) Difractograma de una aleación de cobre con estructura cristalina FCC.....	59
Figura 2.20. Componentes del microscopio electrónico de barrido (SEM)	60
Figura 2.21. Máquina Ball On Disc (FIME-UANL).	63
Figura 2.22. Bosquejo esquemático seccional de la máquina Ball On Disc.	64
Figura 2.23. Ilustración real de desgaste adhesivo en un émbolo utilizado en la industria de fundición a alta presión (HPDC) de Ø100mm.	66
Figura 2.24. Desgaste Oxidativo, crecimiento de óxido debido al calor generado por fricción en un contacto deslizante.....	67
Figura 2.25. Moldes metálicos utilizados en fundición a alta presión (HPDC). 70	
Figura 2.26. Fundición a alta presión en cámara fría.	71
Figura 2.27. Fundición a alta presión en cámara fría.	71
Figura 2.28. Máquina de fundición a alta presión en cámara fría.....	72
Figura 2.29. (a) Punta de Ø 70mm desarrollada en la UANL; (b) Punta de Ø70mm de aleación comercial Cu-Be C17510.....	73
Figura 3.1. Diagrama de flujo del procedimiento experimental para la preparación, fundición, vaciado y análisis de cada una de las aleaciones de este estudio.	75
Figura 3.2. Diagrama de flujo sistemático para el diseño y obtención de la aleación H1 de HEAs.....	77
Figura 3.3. Descripción de la metodología para el análisis de superficies y propiedades.	78
Figura 3.4. Elementos constituyentes del sistema de aleaciones (CuNiCoCrSi) _x Ti _y Nb _z	81
Figura 3.5. (a) Horno de inducción al vacío marca ICONSARC; (b) Crisol con capacidad de 5kg.....	82
Figura 3.6. Lingote rectangular de una aleación de cobre de baja entropía (LEAs).	82
Figura 3.7. (a) Máquina de corte Lobotom-5; (b) Disco de corte de Carburo de Silicio; (c) Muestras.....	83
Figura 3.8. Esquema ilustrativo para la aplicación de tratamientos térmicos usando una mufla marca felisa.	84
Figura 3.9. Tratamientos térmicos para LEAs, MEAs y HEAs.....	84
Figura 3.10. (a) Máquina para montar muestras en baquelita y (b) Muestras de HEAs montadas en baquelita.....	86

Figura 3.11. Muestra con: (a) Muestra con desbaste grueso; (b) Desbaste fino; (c) Pulido espejo.	87
Figura 3.12. Esquema sistemático de la metodología experimental en DRX... ..	88
Figura 3.13. (a) Microscopio óptico Zeiss; (b) Microscopio electrónico de barrido Sigma 300 VP.	89
Figura 3.14. (a) Durómetro digital Rockwell TH 320-INCOR; (b) Huella por indentación.....	90
Figura 3.15. (a) Medidor de dureza Vickers modelo 402MVD; (b) Huella por indentación.....	91
Figura 3.16. Tribómetro Ball-on-Disc-metodología experimental para ensayo de desgaste.	92
Figura 3.17. (a) Perfilómetro óptico sin contacto NANOVEA PS50 3D; (b) Huella de desgaste 2D.....	93
Figura 4.1. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de baja entropía (LEAs): L1, L2 y L3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111).	103
Figura 4.2. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de baja entropía (LEAs): (a) L1 con 0 Nb, (b) L2 con 0.5Nb y (c) L3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c).	104
Figura 4.3. Microestructuras M.O. de las aleaciones de baja entropía (LEAs) en condición de vaciado (AC): (a) L1E1, (b) L2E1 y (c) L3E1, respectivamente.	106
Figura 4.4. Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de baja entropía L3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)L3E1; (b) L3E2; (c)L3E3; (d)L3E4.	107
Figura 4.5. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L1 en condición AC y las SEM-imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe de la misma área que (a).	108
Figura 4.6. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L2 en condición AC y las SEM- imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).	109
Figura 4.7. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de baja entropía L3 en condición AC y las SEM- imágenes EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).	109
Figura 4.8. Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones L1, L2 y L3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4).....	111

- Figura 4.9.** (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las LEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4)..... 112
- Figura 4.10.** Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 114
- Figura 4.11.** Pérdida de material por desgaste para las aleaciones L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 115
- Figura 4.12.** Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) L1; (b) L2; (c) L3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente..... 116
- Figura 4.13.** Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental SEM-EDS de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) L1 y el área 2 de (b) L3 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.12(a,c)..... 117
- Figura 4.14.** Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la aleación L1, L2 y L3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510..... 118
- Figura 4.15.** Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) L1, (b) L2 y (c) L3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510..... 119
- Figura 4.16.** Micrografías SEM-BSE y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a,b) L1; (c,d) L2; (e,f) L3; y (g,h) aleación comercial CuBe C17510. 120
- Figura 4.17.** Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) L1, (b) L2 y (c) L3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510. 121
- Figura 4.18.** (a) Patrones de DRX de las aleaciones de media entropía (MEAs): M1, M2 y M3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111). 125
- Figura 4.19.** (a) Patrones de DRX de las aleaciones de media entropía (MEAs): (a) M1 con 0 Nb, (b) M2 con 0.5Nb y (c) M3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c)..... 126

- Figura 4.20.** Microestructuras M.O. de las aleaciones de media entropía (MEAs) en condición AC: (a) M1E1, (b) M2E1 y (c) M3E1, respectivamente. 128
- Figura 4.21.** Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de media entropía M3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)M3E1; (b) M3E2; (c)M3E3; (d)M3E4..... 129
- Figura 4.22.** (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M1 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe de la misma área que (a). 130
- Figura 4.23.** (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M2 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a). 131
- Figura 4.24.** (a) SEM-SEI imágenes de la aleación de media entropía M3 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Cr K α ; (d) Si K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a). 131
- Figura 4.25.** Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones M1, M2 y M3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4)..... 133
- Figura 4.26.** (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las MEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4)..... 134
- Figura 4.27.** Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 136
- Figura 4.28.** Pérdida de material por desgaste para las aleaciones M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 136
- Figura 4.29.** Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) M1; (b) M2; (c) M3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente. 137
- Figura 4.30.** Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental SEM-EDS de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) M1 y el área 2 de (b) M3 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.29(a,c)..... 138
- Figura 4.31.** Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la

aleación M1, M2 y M3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510.	139
Figura 4.32. Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) M1, (b) M2 y (c) M3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.	140
Figura 4.33. Micrografías SEM y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a, b) M1; (c, d) M2; (e, f) M3; y (g, h) aleación comercial CuBe C17510.	141
Figura 4.34. Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) M1, (b) M2 y (c) M3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510.	142
Figura 4.35. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía (HEAs): H1, H2 y H3 en condición AC (E1); (b) ampliación de los picos principales en la posición (111).	146
Figura 4.36. (a) Patrones de DRX de las aleaciones de alta entropía (HEAs): (a) H1 con 0 Nb, (b) H2 con 0.5Nb y (c) H3 con 1Nb, antes (E1) y después de los tratamientos térmicos (E2, E3 y E4); (d) los picos aumentados de (c).	148
Figura 4.37. Microestructuras M.O. de las aleaciones de alta entropía (HEAs) en condición AC: (a) H1E1, (b) H2E1 y (c) H3E1, respectivamente.	150
Figura 4.38. Microestructuras SEM (SEI) de las muestras de la aleación de alta entropía H3 en condición AC, TTS, TTE-30 y TTE-60: (a)H3E1; (b) H3E2; (c)H3E3; (d)H3E4.	151
Figura 4.39. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H1 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; y (h) Fe K α de la misma área que (a).	152
Figura 4.40. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H2 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).	153
Figura 4.41. (a) SEM-SEI imágenes de la aleación H3 en condición AC y las imágenes SEM-EDS de mapeo elemental para (b) Cu K α ; (c) Si K α ; (d) Cr K α ; (e) Ni K α ; (f) Ti K α ; (g) Co K α ; (h) Fe K α ; y (i) Nb L α de la misma área que (a).	153
Figura 4.42. Resultados de macrodureza HRB para la aleación comercial CuBe C17510 y para las aleaciones H1, H2 y H3 antes (E1) y después de los tratamientos (E2, E3 y E4).	155

- Figura 4.43.** (a) Promedio de microdureza HV de fases individuales de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); (b) Variación de la fracción volumétrica de las fases A, B y C en las HEAs en condición AC (E1) y TTE-60 (E4)..... 156
- Figura 4.44.** Variación del coeficiente de fricción obtenido de las superficies de las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 157
- Figura 4.45.** Pérdida de material por desgaste para las aleaciones H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTS (E2), TTE-30 (E3) y TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510. 158
- Figura 4.46.** Imágenes SEM (SEI) obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación (a) H1; (b) H2; y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) para la aleación comercial CuBe C17510, respectivamente..... 159
- Figura 4.47.** Imágenes SEM-SEI de marcas de desgaste (a,b) y SEM-EDS imágenes de mapeo elemental de incrustaciones de óxido formadas en el área 1 de (a) H1 y el área 2 de (b) H2 después de la prueba de desgaste de la misma área marcada en la figura 4.12(a,b)..... 160
- Figura 4.48.** Morfología 2D de las superficies desgastadas obtenidas después del ensayo de desgaste a una distancia total de deslizamiento de 500 m, para la aleación H1, H2 y H3 en condición AC (E1), TTE-30 (E3), TTE-60 (E4); y para la aleación comercial CuBe C17510..... 161
- Figura 4.49.** Morfología 3D y perfiles transversales obtenidos tras el ensayo de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) H1, (b) H2 y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510..... 162
- Figura 4.50.** Micrografías SEM-BSE y mapeo EDS: área de espectro de los residuos de desgaste (debris) recolectados de las muestras en condición AC (E1) de: (a,b) H1; (c,d) H2; (e,f) H3; y (g,h) aleación comercial CuBe C17510. 163
- Figura 4.51.** Morfología 3D de las bolas de acero y perfiles de sección transversal obtenidos por perfilometría después de la prueba de desgaste a una distancia de deslizamiento de 500 m: sobre las superficies desgastadas de la aleación: (a) H1, (b) H2 y (c) H3 en condición AC (E1); y (d) la aleación comercial CuBe C17510. 164

CONTENIDOS PUBLICADOS Y PRESENTADOS

PUBLICACIÓN DE ARTÍCULOS Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

Publicaciones científicas:

1. Publicación científica en la revista indexada "Metals": Influence of B and Nb Additions and Heat Treatments on the Mechanical Properties of Cu-Ni-Co-Cr-Si Alloy for High Pressure Die Casting Applications. (06 de mayo del 2020). <https://doi.org/10.3390/met10050602>
2. Publicación científica en la revista indexada "Lubricants": Strengthening Properties and Wear Resistance of the Cu-xNi-yCo-Cr-Si Alloy by Varying Ni/Co and Zr Addition. <https://doi.org/10.3390/lubricants9100096>
3. Publicación científica en la revista indexada "entropy": Effects of Nb Additions and Heat Treatments on the Microstructure, Hardness and Wear Resistance of CuNiCrSiCoTiNbx High-Entropy Alloys. (26 de agosto del 2022). <https://doi.org/10.3390/e24091195>
4. Publicación de artículo de difusión en la plataforma de "SPOTLIGHTMETAL" para la fundición en Alemania: <https://www.spotlightmetal.com/copper-alloys--plunger-tips-for-hpdc-industry-a-918505/>
5. Patente: "Aleaciones base cobre resistentes al desgaste y su uso en la fabricación de cabezales de pistones". Expediente: MX/2018/015771. [Visor \(impi.gob.mx\)](http://visor.impi.gob.mx)
6. Patente: "Aleación multicomponente base cobre para fabricar componentes con alta resistencia al desgaste". Expediente: MX/a/2022/013317

Participación en conferencia:

1. Speaker of EUROGUSS MEXICO Virtual Weeks 2021. Aleaciones de cobre y su aplicación en puntas de émbolo para la industria de HPDC. <https://www.euroguss-mexico.com/en/programme/speakers?talque=speaker-list&speakerId=J2UtB2OHtpYkYDmJjLs3>
2. Presentación oral-On line: Manufactura y reforzamiento de aleaciones de cobre, "XI Jornada de Metalúrgica", SIQMA, Cd.Mx, México, celebrada del 05 al 09 de julio del 2021.

Reconocimientos:

1. Premio como mejor tesis No Europea por "EUROGUSS Talent Award 2020, Nuremberg, Germany".
2. Premio UANL a la invención: Reconocimiento a la Propiedad Industrial, edición 2022. Por haber obtenido los Títulos de registro de diseño Industrial No. 62789 y 62788.