



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS

**SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO
METÁLICO DE AlCuMnNi SOBRE UN ACERO DE
BAJA ALEACIÓN**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS**

EDUARDO SERVÍN FERNÁNDEZ

DIRECTOR(ES):

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

NOMBRE DE LOS SINODALES:

DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA

DRA. MARISOL GÜIZADO RODRÍGUEZ

DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ

CUERNAVACA, MORELOS

AGOSTO, 2021

Cuernavaca, Morelos, 21 de octubre de 2021.

DR. JUAN CARLOS GARCÍA CASTREJÓN
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada: Síntesis y aplicación de un recubrimiento metálico de AlCuMnNi sobre un acero de baja aleación., que presenta el alumno **Eduardo Servín Fernández**, para obtener el título de **Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas**.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es **APROBATORIO**.

Atentamente
Por una humanidad culta

DRA. MARISOL GUIZADO RODRÍGUEZ

DR. RENÉ GUARDIÁN TAPIA

DR. ÁLVARO TORRES ISLAS

DR. JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ

DR. ARTURO MOLINA OCAMPO

Se adiciona efirma UAEM



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

ALVARO TORRES ISLAS | Fecha:2021-10-21 15:13:11 | Firmante

BXx+yx+t6xoeqbCzadFW6rPX8VAdMNXA56qAopjzTnEp+vuN/6HxHRYyvmLVovhXBgZDrEelV6/ILqTlpXaq44EkuuivQIHE7j2L3s/dFwb9P8yfc3p5gZ17ly/+YS/4L9H8mTzkZ78xc pVhWWPpU4I59rCpWT0kKalhmXDIOKXxdP0xBG7B06k5mntnAj9qGKmjBITElprg3CG5uO3RYlZazbyTZaGpNX0VRRJHYi5MywhHandSthyroO0EjYfU/LC4AC/bSONr5p6Phb50 wx9YVWVXKAs7v3rPcbxR20JR/P3TIBPNzymMtDzBfBoYJ9Nbx44SH1C011upqNO9gfmQ==

MARISOL GUIZADO RODRIGUEZ | Fecha:2021-10-21 15:24:00 | Firmante

sp4nsUQpl3DuXkRQ2bzE3da+11fW9nc68dD9YPPsXmJkoiJ5WXAs9fQ79Gy1nIA522iUoVJ7qO9r5W59sHEGMof+2bSgtMecDX0AkUinPZO5mzFN9KDwSmHt/U8xkYDs9yDhd 7oxODQgGDIFIGHVnIshxxNkLsfoPr3GdZz7T35P/Az2lqv1DBbHQmulEYcncNUK1N/VatX/RxJoFN4U+Do4VrFirWa7B2pzm/hzkUweu6VIDV87goTMD0+GDCEqZokFsEBZvsN11 DizGwonV3cWtkP6kfn2WVp45INKEUmniFolY+17EHzezAUmcqrNS6usXND8I9wvwyagmdA5+w==

JESUS MARIO COLIN DE LA CRUZ | Fecha:2021-10-21 21:06:21 | Firmante

NtzRiJo8hYNL9xgBG4oBQThCrk+hbpsJ5zsYdmVyKC23cFLAZj162NpE44/APB6NMPtQvXL/AO4G5wH4dz3E4BbsHzxbAhvzZ85OH0A2jHP7MPfDbqcbCYQH4h9YG9nCcRt37 v9LS9ZEsILYq1XuILK4+40FBbcbnV/OEFCAWBpalFqie2uqB3W3fCvfi/Pdi7oPW9ILgwUASQCY6VGOuliA189E2YaxWDrkPhiT0aAtIzandslhF0yz8dd8AQZa/FvWfVHz5ZHYS CKlgSjQXqjWxktgFTtY6siBKuBkQePDpiiRdjNfiyExDtmj1Bcd4Bi8pXoiOL87LenQ==

ARTURO MOLINA OCAMPO | Fecha:2021-10-25 14:00:04 | Firmante

PTXyngsiQrPtWgJ0V/Quv5/JKx+oL0+Jcd3tb0erTDQs3YE06GB8kJs927xlZmi29o/Eg532MXDzQmhV06FKQbaffkckMX9Hd26o7fwL1uUyGNjtUNe4KBIDg/boFsXSKNsF7WSXQu wDeAL4PG3bhoGDUXPHqJsZSF2FEWJtP9p8X4xGyQUnjIT1e1g6PpnSVRb+p4YoKyxxedzx8r/UBE4kXx+dFoOjt7FhTu8pc0hitM0D/1pOkAusinprjH67VzcbTzO8PDhCe5SC6 /RZ45UvPCsNwpJTjh0htf/cEru2NoPpxdvAvaWULxU7EYdawgWpWbF8SErf6pCKVfBeg==

RENE GUARDIAN TAPIA | Fecha:2021-10-25 16:38:21 | Firmante

h6eRTklyL761p1HnTU7/a2LHH7leGIZNLzNBK4FC2P3VNHk5d1fGOEIDVDj/8MdcB1qhtOplSN0MCIJjHpXX4HuWkkmRi7euGoAKcRoweSnxS3hBuER45ka4efgli6NRFJ8Ged MJ4rPQqtqNGNPF+k7XXH8Cuw9AVV5ivZ/FvRARoFILjFZ27vLyXGzdzQ9Sg1h0OU8htqa6D898aJCsCwvlv24JqHMGiQfyuCj7NLIgP4chdGC8AR3LWU9Tww+uPoweAUejMEHfAQ iwPLjxKZzP132Obea2ykbgaWF1QelMp4ydrCm05E3hVqejnBhLj2O+uwWRIRzoMWZyWhZA==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



8n9B4gV7x

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/eqz7MWrvJV6uAi1BELgBbWun8InGollro>



RESUMEN EN ESPAÑOL

En esta investigación se sintetizó la aleación de alta entropía compuesta de Al-Cu-Mn-Ni mediante la técnica de aleado mecánico (AM) para posteriormente aplicarla como recubrimiento sobre sustratos de acero 4140 mediante la misma técnica de AM. En este trabajo se estudió la formación de la aleación a diferentes tiempos de molienda y su efecto en la microestructura. Así mismo también se estudió el efecto de los tiempos de molienda en la aplicación de los recubrimientos y su microestructura obtenida, así como las propiedades de estos recubrimientos.

El proceso de molienda para la síntesis de la aleación se realizó en un molino planetario de bolas con una velocidad constante de 400 rpm, una atmósfera de argón y viales y bolas de acero inoxidable con una relación peso / bola de 4: 1. Se obtuvieron muestras para diferentes tiempos de molienda (2, 4, 6, 8, 12, 16 y 20 h) con la finalidad de estudiar los cambios morfológicos y microestructurales, incluido el tamaño del cristalito. Los polvos obtenidos con diferentes tiempos de molienda se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) y difracción de rayos X (DRX).

El proceso de aplicación del recubrimiento se llevó a cabo en el mismo molino planetario con una velocidad constante de 400 rpm, una atmósfera de argón y viales y bolas de acero inoxidable con una relación peso / bola de 10: 1, donde se realizaron los recubrimientos sobre el acero 4140 a distintos tiempos de molienda (3,6,9 y 12 h) con la finalidad de estudiar sus microestructuras y sus propiedades tales como microdureza, resistencia al desgaste y comportamiento a la corrosión en una solución salina.

ABSTRACT

In this research, the high entropy alloy composed of Al-Cu-Mn-Ni was synthesized using the mechanical alloying technique (MA) to later apply it as a coating on 4140 steel substrates using the same MA technique. The objective of the work was to study the milling times in the formation of the alloy and its effect on the microstructure. Likewise, also study the milling times in the application of the coatings and their effect on the microstructures and the properties of these coatings.

The milling process for the synthesis of the alloy was carried out in a planetary ball mill with a constant speed of 400 rpm, an argon atmosphere and stainless-steel vials and balls with a weight / ball ratio of 4: 1. They were obtained samples for different milling times (2, 4, 6, 8, 12, 16 and 20 h) to study the morphological and microstructural changes, including the size of the crystallite. Powders obtained with different milling times were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray energy dispersion spectrometry (EDS) and X-ray diffraction (XRD).

The coating application process was carried out in the same planetary mill with a constant speed of 400 rpm, an argon atmosphere and stainless-steel vials and balls with a weight / ball ratio of 10: 1, where coatings were applied on a 4140 steel at different milling times (3,6,9 and 12 h) in order to study their microstructures and their properties such as microhardness, wear resistance and corrosion behavior in a saline solution.

AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigación en ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) perteneciente al Instituto de Investigación en Ciencias Básicas y Aplicadas (IICBA) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) por permitirme pertenecer al programa de maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para permanecer durante el periodo de dos años en el programa de Maestría.

A mi asesor, Dr. Arturo Molina Ocampo por el apoyo brindado en todas las actividades realizadas en el transcurso de este proyecto.

A los miembros del comité revisor por sus aportaciones, comentarios y consejos durante la revisión de este trabajo:

Dra. Marisol Güizado Rodríguez

Dr. René Guardián Tapia

Dr. Jesús Mario Colín de la Cruz

Dr. Sergio Alonso Serna Barquera

Dr. Álvaro Torres Islas

ÍNDICE

LISTA DE TABLAS	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	xiii
CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.....	1
1.1 Estado del arte o revisión bibliográfica	1
1.2 Planteamiento del problema	5
1.3 Justificación.....	6
1.4 Hipótesis.....	7
1.5 Objetivos	8
1.5.1 Objetivo general	8
1.5.2 Objetivos específicos.....	8
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO	9
2.1 Aleado mecánico (AM).....	9
2.1.1 Nomenclatura	9
2.1.2 Proceso del AM	10
2.1.3 Evolución del tamaño de las partículas	11
2.1.4 Variables que intervienen en el proceso	12
2.1.5 Compactación y sinterizado.....	13
2.2 Aleaciones de alta entropía	15
2.2.1 Entropía.....	16
2.2.2 Definición de HEAs	17
2.2.3 Efectos centrales de las HEAs	18
2.2.4 Propiedades de las HEAs.....	21
2.2.6 Ventajas de fabricación de HEAs por aleado mecánico.....	21
2.3 Propiedades de los elementos que forman la HEA.....	22
2.4 Ingeniería de superficie	24
2.4.1 Recubrimiento	24

2.4.2 Recubrimientos de HEAs	25
2.4.2.1 Rutas de fabricación de los recubrimientos de HEAs	25
2.4.3 Recubrimientos por AM	27
2.5 Técnicas de caracterización	29
2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)	29
2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	30
2.6 Pruebas mecánicas	31
2.6.1 Dureza	31
2.6.2 Microdureza Vickers	31
2.6.3 Desgaste	33
2.7 Corrosión	35
2.7.1 Técnicas electroquímicas	36
2.7.1.1 Polarización potenciodinámica	37
2.7.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica	38
CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	39
3.1 Materiales usados	39
3.1.1 Materia prima	39
3.1.2 Sustrato para recubrimiento	40
3.1.3 Otros materiales	42
3.2 Equipo	43
3.2.1 Equipo utilizado en la síntesis y aplicación del recubrimiento	43
3.2.2 Equipos para técnicas de caracterización	47
3.2.3 Equipos para pruebas mecánicas	48
3.2.4 Equipos para pruebas electroquímicas	49
3.2.5 Diagrama de equipo utilizado	49
3.3 Herramientas computacionales	50
3.3.1 Origin	50
3.3.2 ImageJ	50
3.4 Metodología	51

3.4.1 Síntesis de la aleación.....	52
3.4.2 Procedimiento para realizar la síntesis de la aleación	52
3.4.3 Aplicación de la aleación como recubrimiento	59
3.4.4 Procedimiento de aplicación del recubrimiento.....	59
3.5 Predicción de fase en HEAs	66
3.6 Técnicas de caracterización	67
3.6.1 DRX	67
3.6.2 MEB	67
3.7 Pruebas mecánicas	70
3.7.1 Microdureza Vickers.....	70
3.7.2 Desgaste	71
3.8 Técnicas electroquímicas de corrosión.....	73
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	76
4.1 Caracterización de los polvos iniciales	76
4.1.1 DRX	76
4.1.2 MEB	80
4.2 Caracterización de la aleación.....	82
4.2.1 Predicción de fase.....	82
4.2.2 DRX	82
4.2.2 Tamaño de cristalito	85
4.2.3 MEB	87
4.2.4 Mapeos químicos mediante EDS	93
4.2.5 Análisis semicuantitativo mediante EDS.....	96
4.3 Caracterización de los recubrimientos	97
4.3.1 MEB	97
4.3.2 Escaneo de línea mediante EDS de los recubrimientos	101
4.3.3 Mapeos químicos mediante EDS de los recubrimientos	107
4.4 Dureza.....	111
4.5 Desgaste	113

4.6 Corrosión.....	117
4.6.1 Curvas de polarización.....	117
3.6.2 Espectroscopía de impedancia.....	120
Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones	124
5.1 Conclusiones.....	124
5.2 Recomendaciones.....	126
Anexos	127
Anexo A.....	127
Tablas de desgaste	127
Anexo B.....	130
Referencias	134

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Entropías configuracionales ideales en términos de R para aleaciones equiatómicas	16
Tabla 2 Ventajas y desventajas de fabricación de HEAs por AM	21
Tabla 3 Propiedades de los elementos Al, Cu, Mn y Ni	22
Tabla 4 Condiciones estándar para la prueba	33
Tabla 5 Composición de la aleación AlCuMnNi.....	40
Tabla 6 Composición química del acero 4140	42
Tabla 7 Parámetros de molienda en la síntesis de la aleación	52
Tabla 8 Parámetros de molienda en la aplicación del recubrimiento	59
Tabla 9 Parámetros de desgaste.....	72
Tabla 10 Picos de difracción de cada elemento de la aleación.....	79
Tabla 11 Predicción de fase con base en la VEC.....	82
Tabla 12 Identificación de picos de la HEA AlCuMnNi.....	84
Tabla 13 Tamaño de cristalito para la muestra de 0 h de molienda.....	85
Tabla 14 Tamaño promedio de cristalito para los diferentes tiempos de molienda.....	86
Tabla 15 Dureza del sustrato vs. recubrimiento.....	112
Tabla 16 Dureza Vickers de HEAC fabricados por AM.....	112
Tabla 17 Pérdida de peso del sustrato sin recubrir y de los sustratos recubiertos con distintos tiempos de molienda.....	114
Tabla 18 Parámetros de corrosión de los recubrimientos y sustrato.....	119
Tabla 19 Comparación de parámetros de corrosión de diversos HEACs ..	120

Tabla 20	Comparación de las propiedades del sustrato vs. Recubrimiento	125
Tabla 21	Desgaste del sustrato de acero 4140	127
Tabla 22	Desgaste del sustrato recubierto con 3 h de molienda	127
Tabla 23	Desgaste del sustrato recubierto con 6 h de molienda	128
Tabla 24	Desgaste del sustrato recubierto con 9 h de molienda	128
Tabla 25	Desgaste del sustrato recubierto con 12 h de molienda	129

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1	Publicaciones por año en el área de las HEAs	3
Fig. 2	Aleación convencional y secuencial	4
Fig. 3	Choque bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante el AM	10
Fig. 4	Equilibrio entre soldadura y fractura en el proceso de AM	12
Fig. 5	Variables involucradas en el proceso de AM	12
Fig. 6	Diagrama del proceso de metalurgia de polvos	13
Fig. 7	Esquema del proceso de compactación	14
Fig. 8	Diagrama del proceso de sinterizado	15
Fig. 9	Efectos centrales de las HEAs	18
Fig. 10	Esquema del aumento de la distorsión de la red conforme al número de elementos	19
Fig. 11	Elementos del sistema sustrato-recubrimiento	25
Fig. 12	Métodos de fabricación de HEACs	26
Fig. 13	Clasificación de los HEACs	26
Fig. 14	Propiedades de los HEACs	27
Fig. 15	Esquema de la deposición del recubrimiento mediante la técnica de AM	28
Fig. 16	Ilustración esquemática del proceso de recubrimiento por AM	28
Fig. 17	Condición geométrica para la difracción de planos reticulares	29
Fig. 18	Indentador y huella de indentación	32
Fig. 19	Designación dureza Vickers	32
Fig. 20	Ensayo pin-on-disc	34
Fig. 21	Proceso electroquímico de corrosión	36
Fig. 22	Polvos elementales de Al, Cu, Mn y Ni	39
Fig. 23	a) Barra de acero 4140 b) Probetas de acero 4140	40
Fig. 24	Clasificación de los metales	41
Fig. 25	Molino planetario de baja energía marca FRITSCH	43
Fig. 26	Vial y balines usados en la síntesis de la aleación	44
Fig. 27	Balines usados en la aplicación del recubrimiento	44
Fig. 28	Sistema de vacío	44

Fig. 29	Balanzas electrónicas.....	45
Fig. 30	Prensa hidráulica.....	45
Fig. 31	Mufla.....	45
Fig. 32	Torno.....	46
Fig. 33	Cortadora de disco.....	46
Fig. 34	Esmeril de banco.....	46
Fig. 35	Limpiador Ultrasónico.....	47
Fig. 36	FESEM.....	47
Fig. 37	Microscopio electrónico de barrido.....	47
Fig. 38	Difractómetro de rayos X.....	48
Fig. 39	indentador Vickers.....	48
Fig. 40	máquina de desgaste.....	48
Fig. 41	Potenciostato.....	49
Fig. 42	Diagrama de equipo utilizado.....	49
Fig. 43	Interfaz Origin.....	50
Fig. 44	Interfaz ImageJ.....	50
Fig. 45	Diagrama de la metodología.....	51
Fig. 46	Limpieza de viales.....	53
Fig. 47	Balines a) Después y b) antes de la limpieza.....	54
Fig. 48	Pesado de polvos.....	54
Fig. 49	Sellado de los viales dentro de la cámara de vacío.....	55
Fig. 50	Sujeción de los viales y programación de los parámetros de molienda en el molino.....	56
Fig. 51	Muestras con distintos tiempos de molienda.....	57
Fig. 52	HEA AlCuMnNi obtenida mediante AM.....	57
Fig. 53	Diagrama del procedimiento para realizar la síntesis de la aleación.....	58
Fig. 54	Barra de acero 4140 con diferentes diámetros.....	60
Fig. 55	Probetas de acero 4140.....	60
Fig. 56	Limpieza de probetas de acero 4140.....	61
Fig. 57	Recubrimientos por AM.....	62
Fig. 58	Recubrimientos en “verde”.....	62
Fig. 59	Recubrimientos en la mufla.....	63
Fig. 60	Gráfica del proceso de sinterizado.....	63
Fig. 61	Recubrimiento después del sinterizado.....	64
Fig. 62	Recubrimientos después del corte transversal.....	64
Fig. 63	Procedimiento aplicación del recubrimiento.....	65
Fig. 64	Muestra encapsulada.....	69
Fig. 65	Pulido de muestras.....	69
Fig. 66	Muestra pulida a espejo.....	69
Fig. 67	Mecanismo para pruebas de desgaste.....	71
Fig. 68	Probeta desgastada.....	72

Fig. 69 Sustratos recubiertos, soldados y encapsulados	73
Fig. 70 Diagrama de la celda electroquímica de 3 electrodos [93]	74
Fig. 71 Celda electroquímica de 3 electrodos	75
Fig. 72 Probetas después de las pruebas electroquímicas	75
Fig. 73 Difractograma del Al	77
Fig. 74 Difractograma del Cu	77
Fig. 75 Difractograma del Mn	78
Fig. 76 Difractograma del Ni	78
Fig. 77 Micrografías del polvo de Al: a) 500 X b) 1000 X	80
Fig. 78 Micrografías del polvo de Cu: a) 500 X b) 1000 X	80
Fig. 79 Micrografías del polvo de Mn: a) 500 X b) 1000 X	81
Fig. 80 Micrografías del polvo de Ni: a) 500 X b) 1000 X	81
Fig. 81 Difractograma de DRX de la aleación sometida a distintos tiempos de molienda: a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h, e) 8 h, f) 12 h, g) 16 h, h) 20 h.	84
Fig. 82 Gráfica del tamaño promedio de cristalito en función del tiempo	87
Fig. 83 Micrografías de la mezcla de polvos a 2000 X: a) 0 h de molienda y b) 4 h de molienda	88
Fig. 84 Micrografías de la mezcla de polvos con 12 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X	88
Fig. 85 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 12 h de molienda	89
Fig. 86 Micrografías de la mezcla de polvos con 16 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X	89
Fig. 87 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 16 h de molienda	90
Fig. 88 Micrografías de la mezcla de polvos con 20 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X	91
Fig. 89 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 20 h de molienda	91
Fig. 90 Evolución del tamaño promedio de partícula en función del tiempo de molienda	92
Fig. 91 Mapeos químicos de la mezcla de polvos con diferentes tiempos de molienda: a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 12 h, e) 16 h y f) 20 h	94
Fig. 92 Mapeos químicos de los elementos de la mezcla con 0 h de molienda: a) Al, b) Mn, c) Ni y d) Cu	95
Fig. 93 Mapeos químicos de los elementos de la mezcla con 20 h de molienda: a) Al, b) Mn, c) Ni y d) Cu	95
Fig. 94 Análisis cualitativo y semicuantitativo por EDS de la aleación con 20 h de molienda	96
Fig. 95 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 3 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios	97

Fig. 96 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 6 h de molienda a) electrones retrodispersados a 2000 X, b) y c) electrones secundarios a 500 X.....	98
Fig. 97 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 9 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios	99
Fig. 98 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 12 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios	100
Fig. 99 Evolución del espesor de los recubrimientos en función del tiempo de molienda.....	101
Fig. 100 a) Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 3 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe.....	102
Fig. 101 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 6 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe.....	104
Fig. 102 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 9 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe.....	105
Fig. 103 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 12 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe.....	106
Fig. 104 Mapeo químico del recubrimiento con 3 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni.....	107
Fig. 105 Mapeo químico del recubrimiento con 6 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni.....	108
Fig. 106 Mapeo químico del recubrimiento con 9 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni.....	109
Fig. 107 Mapeo químico del recubrimiento con 12 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni.....	110
Fig. 108 Dureza Vickers recubrimiento vs. sustrato.....	112
Fig. 109 Gráfica de la pérdida de peso en función del recorrido para el sustrato sin recubrir y recubierto con distintos tiempos de molienda	115
Fig. 110 Curvas de polarización del acero 4140 y recubrimientos con 3 h, 6 h, 9 h y 12 h de molienda	118
Fig. 111 Diagramas de Nyquist del acero 4140 y recubrimientos con 3 h, 6 h, 9 h y 12 h de molienda	121
Fig. 112 Módulo de la impedancia diagramas de Bode del acero 4140 y recubrimientos con 3, 6, 9, y 12 h de molienda.....	122
Fig. 113 Ángulo de fase del acero 4140 y recubrimientos con 3, 6, 9, y 12 h de molienda.....	123

LISTA DE ABREVIATURAS

- AM - Aleado mecánico
- MM - Molienda mecánica
- HEAs - Aleaciones de alta entropía (HEAs por sus siglas en inglés de *High Entropy Alloys*)
- HEACs - Recubrimientos a base de aleaciones de alta entropía (HEACs por sus siglas en inglés de *High Entropy Alloy Coatings*)
- MEB - Microscopía electrónica de barrido
- EDS - Espectrometría de dispersión de energía de rayos X
- FESEM - Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM por sus siglas en inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*)
- DRX - Difracción de rayos X
- BCC – Estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés *Body Centered Cubic*)
- FCC – Estructura cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés *Face Centered Cubic*)
- Al-Aluminio
- Cu- Cobre
- Mn-Manganeso
- Ni-Níquel
- Rpm - Revoluciones por minuto
- VEC - Concentración de electrones de valencia
- X – Aumentos

CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se presenta la base del proyecto, como lo es el planteamiento del problema, la justificación y la hipótesis, así mismo se define el objetivo general de la tesis y los objetivos específicos aunado a esto, en el capítulo también se habla de los antecedentes de las aleaciones de alta entropía y su evolución con el paso del tiempo y el aleado mecánico como un método para fabricarlas.

1.1 Estado del arte o revisión bibliográfica

El aleado mecánico (AM) fue desarrollado John Benjamin y sus colegas del Laboratorio de Investigación Paul D. Merica de la Compañía Internacional de Níquel (INCO) desarrollaron el proceso alrededor de 1966. Esta técnica surgió como el resultado de una larga búsqueda para producir una superaleación de base de níquel, para aplicaciones en turbinas de gas [1]. El proceso se utiliza para producir una gran variedad de materiales avanzados tales como nanomateriales, intermetálicos, aleaciones reforzadas con dispersión de óxido, materiales amorfos, soluciones sólidas sobresaturadas y nanocompuestos [2].

Las aleaciones metálicas tradicionales se basan en un elemento principal y contienen otros elementos en cantidades menores los cuales sirven para modificar sus propiedades, basado en la metalurgia tradicional se puede predecir que la adición de múltiples elementos mayoritarios provoca microestructuras complejas, haciendo que su análisis sea más complicado [3].

Para el desarrollo de aleaciones con multicomponentes principales, Yeh y colaboradores en 2004 desarrollan las aleaciones de alta entropía (HEAs por sus siglas en inglés de *High Entropy Alloys*) con las cuales se logra obtener una microestructura sencilla, y se espera que estas aleaciones posean excelentes propiedades [3,4].

Se han desarrollado 370 HEAs en el periodo de 2004 a finales del 2016, y están reportadas en la base de datos desarrollada por Gorsse et al. [5], en la que reportan la composición de la aleación, el tipo de microestructura, la densidad y las propiedades mecánicas como: dureza, el límite elástico, el alargamiento, la resistencia a la tensión final y el módulo de Young.

Las HEAs tienen el potencial para ser usadas en diversas áreas y se espera que estas aleaciones sustituyan o reemplacen a los materiales tradicionales [6]. Desde el 2004, este tema de investigación ha llamado la atención mundial, como se aprecia en la Fig. 1, año con año se han ido incrementando las publicaciones sobre este tema, con lo cual se espera un futuro brillante para las HEAs.

Sin embargo, el 75% de las publicaciones acerca de las HEAs pertenecen a los métodos de metalurgia líquida [7], y solo un 5% corresponden a síntesis de las HEAs en estado sólido, que involucra el AM [8].

Los recubrimientos a base de HEAs han surgido como un potencial protector de superficies debido sus atractivas propiedades y aplicaciones únicas en ambientes extremos. Se han producido varios recubrimientos HEAs mediante muchas rutas de fabricación en forma de películas delgadas o gruesas para la protección de la superficie. El AM ha surgido como un método para producir estos recubrimientos, sin embargo, ha sido poco estudiado [9].

Murty y su grupo de investigación fueron los primeros en desarrollar HEAs nanoestructuradas mediante la técnica de AM [6], en 2008 fabricaron la aleación equiatómica de AlFeTiCrZnCu donde obtuvieron una excelente homogeneidad en la composición y buenas propiedades mecánicas utilizando el método de AM [10].

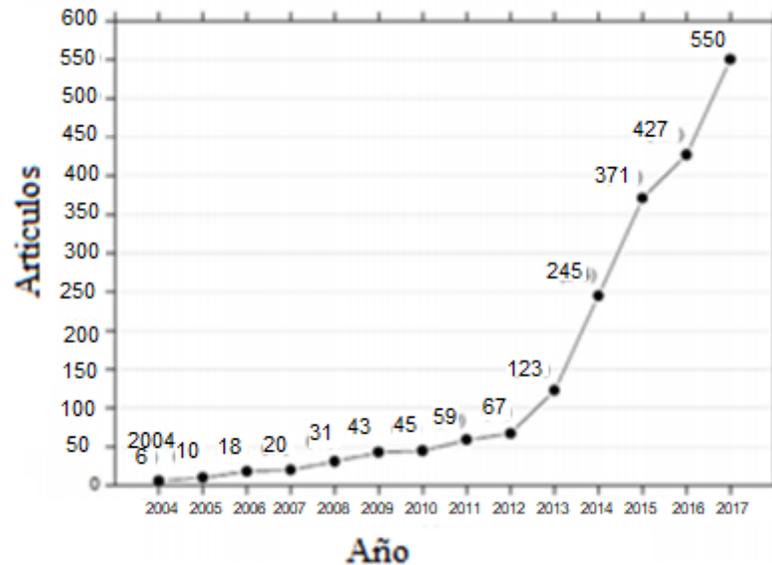


Fig. 1 Publicaciones por año en el área de las HEAs [11]

Por otro lado, Ji et al. en 2014 [12], sintetizaron la HEA AlCoCrFeNi mediante AM y sinterización por plasma de chispa (SPS por sus siglas en inglés de *Spark Plasma Sintering*), donde reportaron evolución de fase, la microestructura y las propiedades térmicas de la aleación.

Wang et al. en 2014 [13], fabricaron la HEA equiatómica de CoCrFeNiMnAl mediante AM y SPS, en la cual reportaron la microestructura y las propiedades mecánicas.

Fu et al. en 2014 [14], estudiaron el efecto de la adición de Cr en la HEA CoFeNiAl_{0.5}Ti_{0.5} preparada mediante AM donde reportaron el comportamiento y la estructura de la aleación.

Yim et al. en 2017 [15], prepararon la HEA CoCrFeMnNi mediante AM, y compactaron mediante ondas de choque (SWC por sus siglas en ingles de *Shock Wave Compaction*) seguido de sinterización sin presión, y se reportó la evolución microestructural y propiedades mecánicas así mismo se reportó la comparación entre SWC y compactación estática.

Ge et al. en 2017 [16], elaboraron las aleaciones CuZr y CuZrAlTiNi por AM seguido de SPS, así mismo elaboraron recubrimientos [17] por AM seguido de la técnica de sinterización por prensado en caliente al vacío (VHPS por sus siglas en ingles de *Vacuum Hot Pressing Sintering*) donde reportan la microestructura, las propiedades mecánicas y el comportamiento a la corrosión.

Vaidya et al. en 2017 [18], desarrollaron un nuevo enfoque en la síntesis de HEA mediante AM, denominado "aleación secuencial", el proceso de esta técnica se muestra esquemáticamente en la Fig. 2.

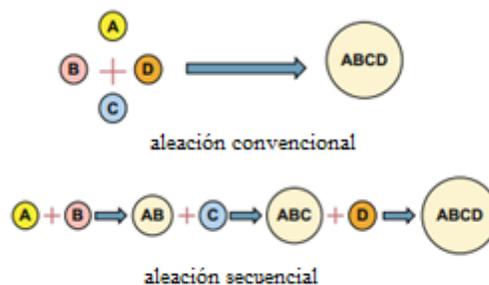


Fig. 2 Aleación convencional y secuencial [18]

Caiyun Shang et al. en 2017 [19], Elaboraron recubrimientos de las HEAs CoCrFeNi y CoCrFeNiCu mediante AM y la técnica de VHPS sobre sustrato

de acero Q235, con los que obtuvieron excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y magnéticas.

Ye Tian et al. en 2019 [20], fabricaron un recubrimiento de la HEA CrMnFeCoNi sobre un sustrato de acero Q235 mediante el método de AM. Analizaron la microestructura de la aleación y del recubrimiento, así como su comportamiento a la corrosión.

Chen y Suprianto en 2020 [21], fabricaron un recubrimiento de la HEA AlCuNiFeCr, sobre un sustrato de acero inoxidable 304 mediante la técnica de AM, en donde se reporta el efecto de la relación de peso bola/polvo y el tratamiento térmico sobre la microestructura de los recubrimientos así mismo se analizó el efecto del contenido de Al y Cu en la síntesis de la aleación.

1.2 Planteamiento del problema

Las superficies de los componentes mecánicos se encuentran expuestas condiciones ambientales o de trabajo severas, como alta temperatura, presión constante, ambiente corrosivo, esfuerzos, rozamientos, lo cual conlleva a que estos componentes sufran daños en la superficie.

Los daños superficiales ocasionados en las herramientas, piezas y componentes industriales son debidos principalmente:

- Desgaste
- Fricción
- Falta de lubricación
- Oxidación
- Corrosión

Esto afecta de manera importante, los tiempos y costos de producción, relacionados principalmente con la reparación y/o remplazo de estos componentes. En Estados Unidos las industrias manufactureras, se estima que los costos por desgaste y fricción superan los USD 100 mil millones anualmente [22]. Así mismo estos daños afectan la vida útil del componente y la seguridad industrial de los trabajadores.

Dentro de los principales problemas ocasionados por las fallas superficiales se encuentran:

- Aumento de costos de mantenimiento
- Aumento de costos por refacciones
- Aumento de tiempos de producción
- Disminución de vida útil
- Riesgo de accidentes laborales

1.3 Justificación

En diversas aplicaciones de ingeniería, son numerosos los componentes mecánicos donde su vida útil depende de sus propiedades superficiales, tales como resistencia mecánica, resistencia al desgaste, dureza y en ocasiones de manera conjunta con resistencia a la corrosión. Por lo que para proteger la superficie de estos componentes se usa la ingeniería de superficie para desarrollar recubrimientos que mejoran las propiedades técnicas y decorativas del sustrato inicial. Estos recubrimientos protegen al material de las interacciones químicas y físicas esperadas en su entorno.

Las HEAs son candidatas para ser aplicadas como recubrimientos debido a su alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia al reblandecimiento a altas

temperaturas, anticorrosión y combinaciones de las propiedades mencionadas anteriormente.

Entre los aceros de baja aleación por el espectro amplio de propiedades útiles en piezas que son sometidas a esfuerzos a un bajo costo es el acero 4140.

Por lo cual realizar estudios sobre ingeniería de superficies permite entre otras cosas:

- Prevenir fallas
- Conservar la productividad y seguridad industrial
- Mayor vida útil
- Reducción costos de fabricación

Además, se pretende ampliar el conocimiento de las variables que intervienen en la fabricación de aleaciones y recubrimientos de HEAs por la técnica de AM, como lo son:

- Tiempo y velocidad de molienda
- Relación peso bola
- Presión de compactación
- Temperatura y tiempo de sinterizado.

1.4 Hipótesis

El emplear como recubrimiento una HEA como lo es la constituida por AlCuMnNi cuyas propiedades son alta dureza, resistencia al desgaste y resistencia a la corrosión, se proporcionará una mayor vida útil de componentes mecánicos sometidos a fricción, a su vez, al emplear la técnica de AM para la elaboración y aplicación de dicho recubrimiento, se obtendrá una superficie nanoestructurada que proporcione al sustrato un mejor comportamiento al desgaste.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Elaborar la aleación AlCuMnNi de alta entropía mediante la técnica de AM y aplicarla como recubrimiento sobre un acero de medio carbono y baja aleación para mejorar sus propiedades superficiales.

1.5.2 Objetivos específicos

- Elaborar a partir de polvos elementales mediante la técnica de AM, la aleación formada por Al, Cu, Mn y Ni que será utilizada como recubrimiento.
- Analizar las variables involucradas en el proceso de AM para lograr las mejores condiciones en la síntesis de la aleación.
- Aplicar el recubrimiento mediante la técnica de molienda mecánica (MM) sobre un acero 4140 y analizar las variables involucradas en el proceso para lograr las mejores condiciones.
- Realizar la caracterización microestructural de la aleación antes y después de ser aplicada como recubrimiento.
- Evaluar mediante ensayos experimentales, la microdureza y la resistencia al desgaste del recubrimiento, así como los mecanismos por los cuales se lleva a este desgaste.
- Someter al acero 4140 recubierto con la HEA a una solución salina para estimar su comportamiento a la corrosión.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

En esta sección se describe de manera detallada la técnica principal utilizada en el desarrollo del proyecto, la cual es el AM, así mismo se menciona en qué consisten las HEAs y cuáles son sus principales características, también se habla de los recubrimientos y sus ventajas y por último se describe las técnicas de caracterización, las pruebas mecánicas y las técnicas electroquímicas utilizadas.

2.1 Aleado mecánico (AM)

El AM ha sido definido por Benjamin [23], como un método o una técnica para producir materiales compuestos a partir de polvos metálicos obteniendo una microestructura fina y controlada. Es un proceso mecano térmico, de estado sólido con temperatura ambiente que permite la producción de materiales homogéneos a partir de mezclas de polvos elementales [24,25].

Por lo cual, este proceso se puede utilizar para producir aleaciones y compuestos que son difíciles o imposibles de obtener mediante técnicas convencionales de fusión y fundición [25,26]. Este proceso consiste en la repetida soldadura en frío, fracturación y re-soldadura de las partículas en un molino de bolas [27,28].

2.1.1 Nomenclatura

Dos términos diferentes se usan comúnmente en la literatura, aleado mecánico (AM), describe el proceso cuando mezclas de polvos (de diferentes metales, compuestos o aleaciones) se muelen juntas. Por ejemplo, si un metal A y un

metal B se muelen juntos para sintetizar una aleación se denomina AM e involucra una transferencia de material para obtener una aleación homogénea [29]

Y por el otro lado, molienda mecánica (MM) describe la molienda de polvos de composición uniforme, como metales puros o polvos prealeados, donde la transferencia de material no es necesaria para la homogeneización. Por ejemplo, si un metal puro se procesa solo para reducir su tamaño de partícula (o grano) entonces se denominará MM [29].

2.1.2 Proceso del AM

El proceso de AM consiste en cargar la mezcla de polvo y el medio de molienda (generalmente bolas de acero endurecido o de carburo de tungsteno) en un recipiente de acero inoxidable sellado bajo una atmósfera protectora de argón (para evitar / minimizar la oxidación y nitruración durante la molienda) y moler el período de tiempo deseado [30].

En el proceso de AM las partículas de polvo quedan atrapadas entre las bolas de colisión durante la molienda como se puede apreciar en la Fig. 3, y sufren deformación, soldadura o fractura, según el comportamiento mecánico de los componentes del polvo, dando lugar a polvos con una distribución uniforme de átomos, en fase estable o metaestable en una microestructura más fina. [24]. Cuando 2 bolas de molienda chocan (Fig. 3) una pequeña cantidad de polvo queda atrapada entre ellas. Normalmente, alrededor de 1000 partículas con un peso agregado de aproximadamente 0.2 mg quedan atrapadas durante cada colisión [1].

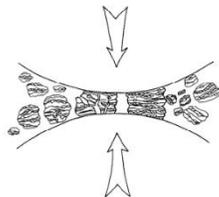


Fig. 3 Choque bola-polvo-bola de la mezcla de polvo durante el AM [24]

2.1.3 Evolución del tamaño de las partículas

Las partículas de polvo se deforman plásticamente y se sueldan en frío si son blandas. Además, el endurecimiento por trabajo tiene lugar debido a la fuerza de impacto del medio de molienda y, finalmente, las partículas de polvo endurecidas por trabajo se rompen [1]. En las primeras etapas del proceso, los polvos metálicos todavía son bastante blandos y predomina la tendencia a soldarse en partículas más grandes. Se desarrolla una amplia gama de partículas, algunas de las cuales tienen un diámetro de dos a tres veces mayor que las originales [31].

A medida que continúa el proceso, las partículas se vuelven más duras y su capacidad para resistir la deformación sin fracturarse disminuye. Las partículas más pequeñas tienden a soldarse en piezas más grandes. Las partículas grandes, por otro lado, tienen más probabilidades de incorporar defectos y romperse cuando son golpeadas por las bolas [31].

Después de moler durante un cierto período de tiempo, se logra un equilibrio entre la velocidad de soldadura, que tiende a aumentar el tamaño de partícula promedio, y la velocidad de fracturamiento, que tiende a disminuir el tamaño de partícula promedio como se muestra en la Fig. 4. La distribución del tamaño de partícula en esta etapa es estrecha porque las partículas más grandes que el promedio se reducen en tamaño al mismo ritmo que los fragmentos más pequeños que el promedio crecen a través de la aglomeración de partículas más pequeñas [1].

Aunque hay pocos cambios en el tamaño de las partículas después de que se alcanza el equilibrio, la estructura de las partículas se refina constantemente.

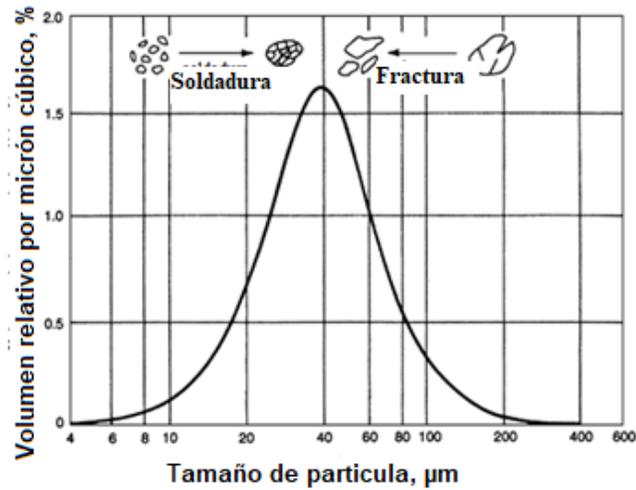


Fig. 4 Equilibrio entre soldadura y fractura en el proceso de AM [1]

2.1.4 Variables que intervienen en el proceso

El AM es un proceso complejo, por lo cual implica un gran número de variables para optimizar y así lograr la fase y/o microestructura deseada. Algunos de los factores que influyen en la constitución final de los polvos son [24]: Tipo de Molino, velocidad de molienda, tiempo de molienda, contenedor de molienda, tipo, tamaño y distribución del tamaño del medio de molienda, relación peso bola-polvo, grado de llenado del vial, atmosfera de molienda, agente de control de proceso, temperatura de molienda

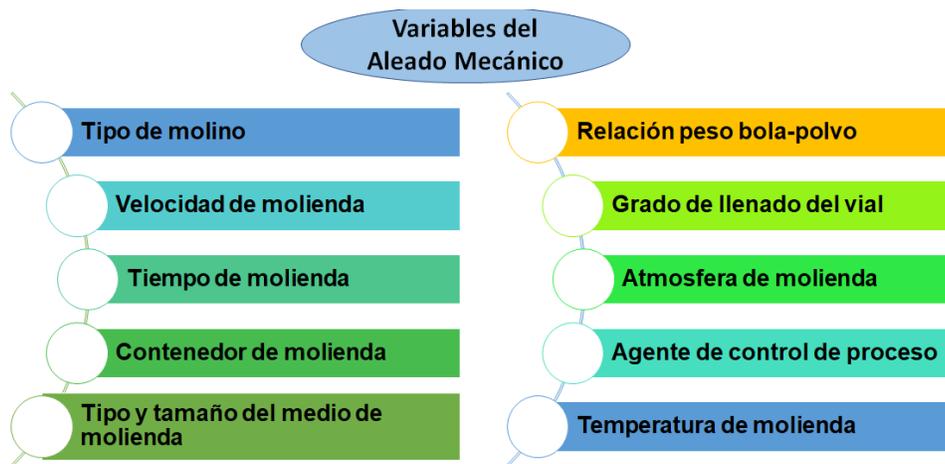


Fig. 5 Variables involucradas en el proceso de AM

2.1.5 Compactación y sinterizado

La compactación y sinterizado forman parte de las etapas de la metalurgia de polvos que consta de 4 etapas como se aprecia en la Fig. 6, este diagrama muestra la ruta a seguir para la preparación de piezas por la ruta de estado sólido, la primera etapa es la obtención de los polvos de metal, la segunda es la mezcla de los polvos, mediante AM, ya explicado al principio de este capítulo, la tercera etapa abarca la consolidación y sinterizado que se explicara en este apartado y la última etapa son los procesos secundarios, una vez teniendo la muestra final se procede a su caracterización.

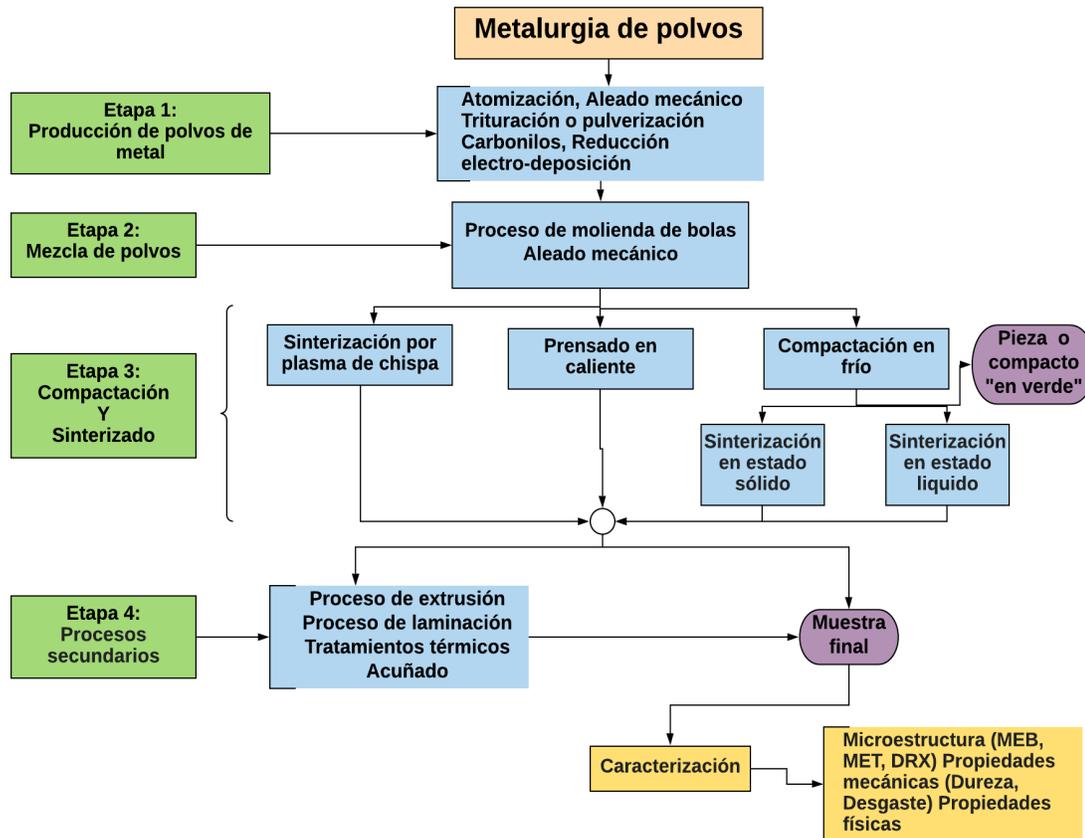


Fig. 6 Diagrama del proceso de metalurgia de polvos [32]

Compactación

Es aquí donde el polvo es introducido en un molde y se comprime mediante el empleo de prensas mecánicas o hidráulicas, dando como resultado una forma que se conoce como compacto en verde, en la Fig. 7 podemos apreciar de manera gráfica las etapas de este proceso [33,34].

El objetivo del proceso de compactación es consolidar el polvo en la forma final deseada además permite impartir el nivel y tipo de porosidad y densidad de la pieza deseado así mismo hacer que la pieza tenga suficiente resistencia para su proceso posterior El proceso de compactación puede realizarse en frío o caliente [33,35,36].

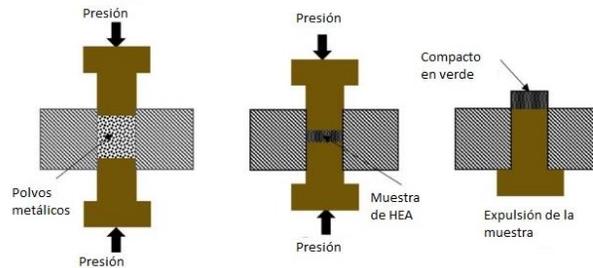


Fig. 7 Esquema del proceso de compactación [32]

Sinterización

Los polvos después del proceso de compactación son tratados térmicamente (sinterizados en estado sólido) para darles las propiedades físicas y mecánicas requeridas [37].

La sinterización es un ciclo térmico consistente en calentar la pieza compactada durante un tiempo determinado (entre 20 a 120 min) a una temperatura inferior al punto de fusión del metal base (entre el 60 y 90% de la temperatura de fusión del elemento más significativo) generalmente llevada a cabo en hornos con atmosfera controlada. La elevada temperatura provoca la soldadura de las partículas de polvo entre sí, y la difusión de los elementos

aleantes, mediante un mecanismo de difusión en estado sólido incrementando con esto su resistencia y dureza [33,35,37].

Este proceso comienza con el enlace entre las partículas conforme el material se calienta. Dicho enlace incluye la difusión de átomos donde hay contacto íntimo entre partículas adyacentes que dan lugar al desarrollo de fronteras de grano, formando áreas de enlace llamadas cuellos, posteriormente estos cuellos crecen en tamaño, seguidas por un redondeamiento de los poros. La última etapa es el encogimiento y la eventual eliminación del poro. En la Fig. 8 podemos apreciar un diagrama del proceso de sinterizado explicado en este párrafo [35,38].

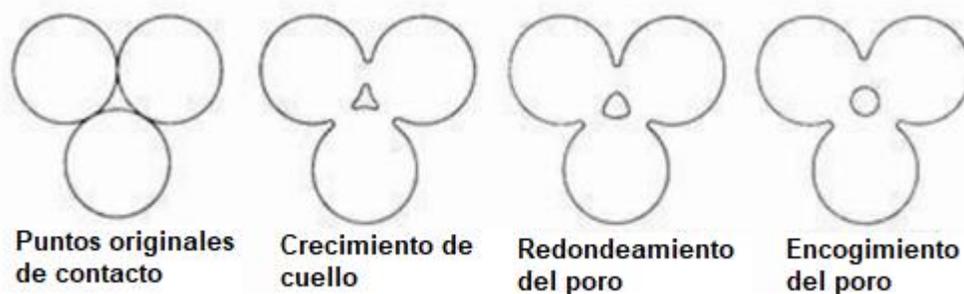


Fig. 8 Diagrama del proceso de sinterizado [35]

Como conclusión podemos decir que este proceso consiste en una difusión atómica y que las distintas partículas unidas durante la etapa del compactado se juntan y crecen hasta formar una pieza uniforme [39].

2.2 Aleaciones de alta entropía

Antes de pasar a definir que es una HEAs, se definirá de manera breve que es la entropía.

2.2.1 Entropía

La entropía es una magnitud física termodinámica que mide el grado de organización de un sistema. Se dice que un sistema altamente distribuido al azar y que, por tanto, se encuentra desordenado, tiene alta entropía [40].

Ludwig Boltzmann estableció que la entropía de un sistema mide el número de microestados compatibles con el macroestado de equilibrio [41]. Siguiendo la hipótesis de Boltzmann, la entropía configuracional de una aleación equimolar cambia del estado elemental a un estado de solución al azar (estado ideal o regular) y puede expresarse como [6]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i^n C_i \ln C_i$$

Ecuación 1

Donde R es la constante de los gases (8.314 J/K mol), C_i es el porcentaje atómico del componente i , y n es el número de componentes de la aleación.

En la Tabla 1 se observa, que en aleaciones equiatómicas, la entropía de mezcla depende en exclusiva del número de componentes y aumenta al incrementarse el número de elementos en la aleación.

Tabla 1 Entropías configuracionales ideales en términos de R para aleaciones equiatómicas

[6]

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

2.2.2 Definición de HEAs

El número de definiciones de HEAs genera cierta confusión, lo que genera controversias sobre si algunas aleaciones pueden llamarse HEAs. A continuación, se presentan diversas definiciones de las HEAs.

- **Definición con base en la composición**

Las HEAs han sido definidas como aquellas aleaciones que contienen al menos cinco elementos principales de aleación, cada uno con porcentaje atómico entre 5% y 35% [6,42].

- **Definición con base en la entropía**

La frase "alta entropía" motiva una definición basada en la magnitud de la entropía. Por lo tanto, una definición alternativa separa aleaciones de baja entropía ($S^{SS,ideal} < 0.69 R$, donde $S^{SS,ideal}$ es la entropía configuracional total en un solución sólida ideal y R es la constante de gas), aleaciones de media entropía ($0.69 R < S^{SS,ideal} < 1.61 R$) y aleaciones de alta entropía ($S^{SS,ideal} > 1.61 R$) [43].

- **Otras definiciones**

Otra definición para las HEAs son aleaciones con una entropía configuracional mayor a $1.5 R$ no importa que sean de 1 fase o de múltiples fases a temperatura ambiente [6,8]. Existen aleaciones como la constituida por CoCrFeNi [44], que a pesar de tener 4 elementos se considera HEA. Algunos han considerado aleaciones equimolares cuaternarias con entropía configuracional de $1.39 R$ como HEAs [43].

La definición bien aceptada de HEA es un sistema cristalino basado en cuatro o más elementos, cada uno de los cuales constituye 5-35 en porcentaje atómico [45].

- **Definición utilizada en el presente trabajo**

Con base en las definiciones anteriores en el presente trabajo se definirá a las HEAs también conocidas como sistemas multicomponentes como aquellas aleaciones que contienen 4 o más elementos en porcentajes equiatómicos o cercanos a los equiatómicos, las cuales tienden a formar microestructura sencilla de solución sólida, de una o dos fases. Estas aleaciones cuentan con estabilidad térmica mejorada, alta resistencia y mayor capacidad de endurecimiento en comparación con las aleaciones tradicionales, combinadas con una resistencia superior en diferentes condiciones ambientales.

2.2.3 Efectos centrales de las HEAs

Según lo establecido por Yeh [46], estas innovadoras composiciones multielemento confieren a estos materiales cuatro efectos centrales distintos:



Fig. 9 Efectos centrales de las HEAs

2.2.3.1 Efecto de alta entropía

Es el efecto más importante porque puede mejorar la formación de soluciones sólidas y hace que la microestructura sea mucho más simple de lo esperado [42].

Este efecto está asociado a la alta entropía configuracional que presentan estas aleaciones, que estabiliza la formación de fases simples de estado sólido como cúbica centrada en el cuerpo (BCC por sus siglas en inglés Body Centered Cubic), cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés Face Centered Cubic), o hexagonal compacto (HCP por sus siglas en inglés hexagonal close packing), mientras que inhibe el desarrollo de compuestos intermetálicos frágiles [6,8,47].

2.2.3.2 Efecto de distorsión reticular

Este efecto se produce por la falta de un elemento dominante en la composición de la aleación, resulta en que diferentes átomos de diferentes tamaños ocupen las posiciones reticulares de la estructura cristalina, favoreciendo su distorsión (Fig. 10) y afectando las propiedades físicas y mecánicas. de la aleación [6,42, 48].

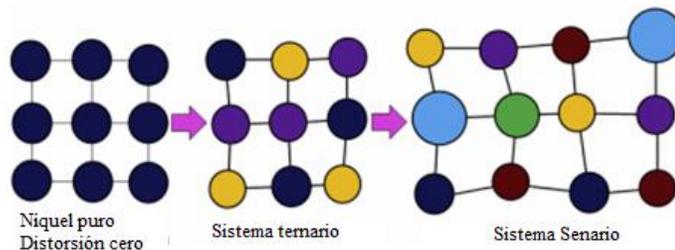


Fig. 10 Esquema del aumento de la distorsión de la red conforme al número de elementos [48]

Dependiendo de los elementos atómicos seleccionados y su concentración, se pueden formar distintas fases, con propiedades mecánicas potencialmente diferentes. Como tal, el efecto de distorsión de la red se puede utilizar para promover una fase sobre la otra para sistemas de aleación específicos [47].

2.2.3.3 Efecto de difusión lenta

Se afirma que la difusión y transformación de fase en las HEA es lenta en comparación con las aleaciones tradicionales o materiales puros, esto se puede entender desde dos aspectos la dificultad en la difusión sustitutiva y las altas energías de activación [43, 48, 49].

Las transformaciones de fase, que dependen de la difusión atómica requieren la difusión cooperativa de elementos para lograr el equilibrio de reparto entre las fases sin embargo la tasa de difusión de cada elemento en un HEA es diferente. Algunos elementos son menos activos que otros, por lo que estos elementos tienen tasas de éxito más bajas para saltar a las vacantes cuando compiten con otros elementos. En estos escenarios, los elementos de movimiento lento se convierten en el factor limitante de velocidad que impide la transformación [8, 46, 49].

2.2.3.4 Efecto cóctel

El efecto indica que las propiedades inesperadas se pueden obtener después de mezclar muchos elementos, que no se podrían obtener de ningún elemento independiente. La definición del efecto cóctel es la sinergia de mezcla, por lo que la aleación adquiere propiedades impredecibles que superan la suma de propiedades de todos sus componentes [41, 47, 50].

El efecto "cóctel" nos recuerda que debemos permanecer abiertos a resultados inesperados no lineales que pueden provenir de combinaciones inusuales de elementos y microestructuras en el vasto espacio de composición de las HEAs [43].

2.2.4 Propiedades de las HEAs

De acuerdo con lo reportado en investigaciones previas [51, 52, 53, 54] las HEAs superan a los materiales convencionales en sus propiedades ya sea a temperatura ambiente o altas temperaturas, así como también en temperatura criogénica, las principales propiedades reportadas de las HEAs son: dureza superior, excelente resistencia y estabilidad térmica a temperaturas elevadas, resistencia única al desgaste, tenacidad a la fractura, resistencia a la corrosión, propiedades magnéticas, resistencia a la fatiga, propiedad de irradiación, propiedad termoeléctrica.

Las HEA pueden fabricarse, procesarse y analizarse como las aleaciones convencionales. Además, tienden a formar fases simples de soluciones sólidas como FCC y BCC. Un enfoque principal de la comunidad HEAs ha sido ajustar y explotar las propiedades anteriores mediante varias rutas de síntesis para fabricar microestructuras deseables [51, 54].

2.2.6 Ventajas de fabricación de HEAs por aleado mecánico

El segundo método más popular para obtener HEAs es el AM. La aplicación de este método comenzó más tarde en comparación con la cristalización en fusión, pero se ha desarrollado y mejorado rápidamente [50]. En diversas investigaciones se han reportado las ventajas y desventajas de fabricación de HEAs por AM [6,50], las cuales se resumen y muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Ventajas y desventajas de fabricación de HEAs por AM

Fabricación de HEAs por AM	
Ventajas	<ul style="list-style-type: none">• Buena eficiencia• Económico

	<ul style="list-style-type: none"> • Buena homogeneidad de la aleación • Se puede sintetizar aleaciones con temperaturas de fusión muy diferentes que a menudo plantean un problema para el proceso de solidificación. • Procesamiento a temperatura ambiente • Las microestructuras cristalinas obtenidas son típicamente de grano muy fino, y esta es una de las rutas de procesamiento importantes para fabricar materiales nanocristalinos
Desventajas	<ul style="list-style-type: none"> • La aleación se obtiene en forma de polvo y requiere consolidación y sinterización. • Contaminación de la aleación por el material del vial y las bolas de molienda o la atmosfera

2.3 Propiedades de los elementos que forman la HEA

De acuerdo con lo reportado en diversos trabajos [18, 43, 55, 56] se elaboró la Tabla 3 en la cual se presentan las principales propiedades de los elementos Al, Cu, Mn y Ni, donde podemos destacar una de las principales propiedades del Al su baja densidad, lo cual hará bajar la densidad de la aleación, también podemos notar la alta temperatura de fusión del Ni y del Mn así mismo 3 elementos tienen la misma estructura cristalina FCC.

Efecto de los elementos en la estructura cristalina de las HEAs.

Los elementos Ni, Cr, Fe, Cu, Al, Co y Mn se utilizan con frecuencia para producir HEA con estructuras cristalinas que constan de fases de solución sólida de FCC y BCC [21].

Tabla 3 Propiedades de los elementos Al, Cu, Mn y Ni

Elemento	Aluminio	Cobre	Manganeso	Níquel
Símbolo	Al	Cu	Mn	Ni

Número atómico	13	29	25	28
Masa atómica (g/mol)	26.9815	63.546	54.938	58.6934
Densidad (g/cm ³)	2.7	8.94	7.47	8.91
Radio atómico	1.432 Å	1.278 Å	1.350 Å	1.246 Å
Electronegatividad	1.61	1.9	1.55	1.91
Temperatura de fusión	933 K 660 °C	1358 K 1084.85 °C	1519 K 1245.85 °C	1728 K 1454.85 °C
Estructura cristalina	FCC	FCC	BCC	FCC
Parámetro de red	a=b=c = 4.05 Å α = 90 °	a=b=c = 3.6151 Å α = 90 °	a=b=c = 8.905 Å α = 90 °	a=b=c = 3.52 Å α = 90 °
VEC (concentración de electrones de valencia)	3	11	7	10

El Al ha sido un elemento de aleación importante en la mayoría de las HEAs estudiadas hasta la fecha. Se cree que imparte fuerza y buena resistencia a la oxidación. Se ha demostrado que el Al estabiliza la estructura de la FCC cuando su concentración es menor de 11 % atómico. Y promueve la formación de la fase BCC cuando está presente en una mayor cantidad [8].

Cu y Ni son elementos FCC y estabilizan la fase FCC en HEAs. De hecho, él Ni es el estabilizador de FCC más fuerte entre todos los estabilizadores de FCC. La adición de Ni provoca la aparición o estabilización de la fase FCC en los HEAs [8, 21].

2.4 Ingeniería de superficie

La ingeniería de superficies se centra en el diseño y las modificaciones de las superficies de los materiales (sustratos) para proporcionar propiedades físicas, químicas y de ingeniería específicas que no estaban inherentemente presentes en los materiales originales [57]. Se utiliza para proteger los componentes manufacturados de la degradación térmica o corrosiva, impartir resistencia al desgaste y dureza a la superficie, al tiempo que conserva la dureza y la ductilidad del componente original y mejora el atractivo estético y decorativo [58].

La ingeniería de superficies engloba aquellas tecnologías capaces de modificar las superficies de los sólidos para proporcionarles un rendimiento superior o nuevas funcionalidades [59]. En el presente proyecto se utilizó el recubrimiento como método de proteger las superficies.

2.4.1 Recubrimiento

El recubrimiento se define simplemente como materiales de una o varias capas depositadas artificialmente en la superficie del objeto (sustrato) hecho de otro material, es un proceso que se usa para obtener algunas propiedades físicas, químicas o decorativas requeridas para proteger el material de interacciones químicas y físicas esperadas con su entorno rodeado [57].

Antes de que se pueda aplicar un recubrimiento a una superficie, esta última debe limpiarse para eliminar las impurezas físicas y químicas y los defectos estructurales, tales como micro huecos y grietas en la superficie, arena, incrustaciones, aceite, grasa, tierra y otras impurezas químicas [58].

Al diseñar y aplicar un recubrimiento hay que tener en cuenta los 4 “elementos” que constituyen un sistema sustrato-recubrimiento (Fig. 11) y que sus

características y propiedades de cada uno de estos “elementos” deben ponderarse de acuerdo con la aplicación específica del recubrimiento [60].

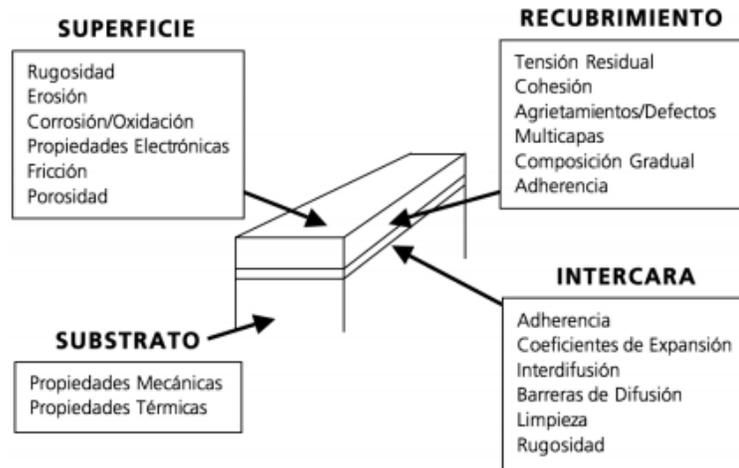


Fig. 11 Elementos del sistema sustrato-recubrimiento [60]

2.4.2 Recubrimientos de HEAs

Los recubrimientos a base aleaciones de alta entropía (HEACs por sus siglas en inglés de *High Entropy Alloy Coatings*) han surgido como un potencial protector de superficies debido a su atractiva capacidad de protección de superficies y a su excelente resistencia ambiental de los recubrimientos conferidos por los 4 "efectos centrales" de las HEAs [9,61].

2.4.2.1 Rutas de fabricación de los recubrimientos de HEAs

Se ha reportado en diversos artículos [9, 62, 63, 64] la producción de HEACs mediante muchas rutas de fabricación en forma de películas delgadas o gruesas para la protección de la superficie en la Fig. 12 se presentan los diferentes métodos para fabricar estos recubrimientos.

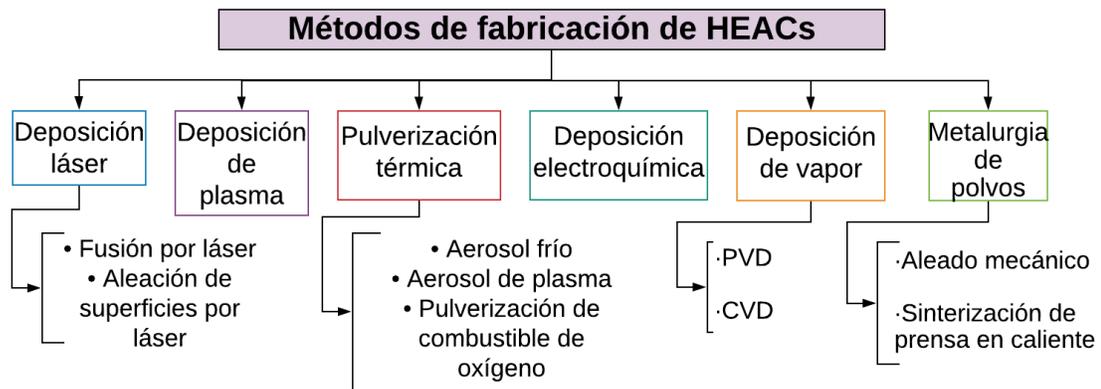


Fig. 12 Métodos de fabricación de HEACs

2.4.2.2 Clasificación de los recubrimientos de HEAs

En la literatura [61, 62, 63] los HEACs se clasifican en 3 categorías mostradas en la Fig. 13.

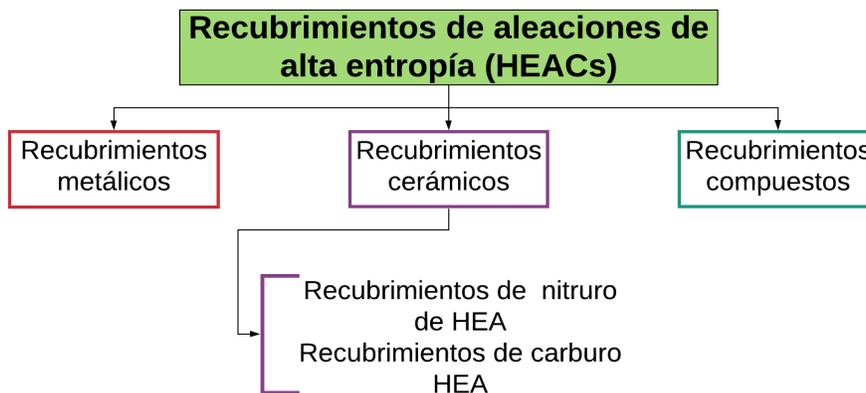


Fig. 13 Clasificación de los HEACs

2.4.2.3 Propiedades de los recubrimientos de HEAs

Se ha reportado que los HEACs también tiene excelentes propiedades al igual que las HEAs. Estas propiedades incluyen alta dureza y módulo elástico, excelente resistencia a la corrosión, al desgaste y a altas temperaturas, en la Fig. 14 se muestran las principales propiedades reportadas de estos recubrimientos [62, 63, 64].

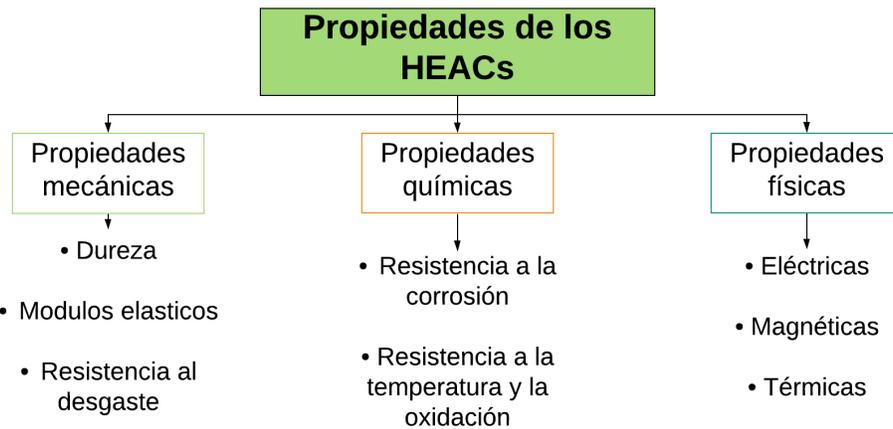


Fig. 14 Propiedades de los HEACs

2.4.3 Recubrimientos por AM

El AM es un nuevo método para crear recubrimientos nanoestructurados en varias superficies metálicas [65]. Las principales características de los recubrimientos mediante este proceso incluyen la reducción de la estructura del grano a escala nanométrica, el bajo consumo de tiempo y energía, la flexibilidad de formar recubrimientos con varias estructuras y una excelente adhesión con el sustrato al restringir la capa de transición entre el recubrimiento y el sustrato [62, 66, 67].

Sin embargo, el método AM también tiene desventajas como la limitación de la forma y el tamaño del sustrato, la dificultad de controlar el espesor y la rugosidad del recubrimiento, la deficiencia de experiencia en la selección de los parámetros del AM y el proceso de tratamiento posterior para diferentes recubrimientos y sustratos [66]. En general, se ha demostrado que el método AM tiene potencial para ser utilizado para preparar recubrimientos en varios materiales, pero aún es necesario realizar una gran cantidad de trabajo teórico y práctico antes de que se pueda aplicar en los fabricantes de recubrimientos prácticos [66, 68].

Los HEACs producidos por AM pueden proporcionar una distribución homogénea de los elementos de aleación y producir una estructura nanocristalina de los materiales [21].

Las Figs. 15 y 16 muestran un esquema de la deposición del recubrimiento usando la técnica AM. La probeta de sustrato se carga en el vial junto con los balines de molienda y mezclas de polvos. El recubrimiento se forma como resultado de las colisiones entre las bolas y el sustrato, a partir de los polvos ubicados en las zonas de colisión [69].

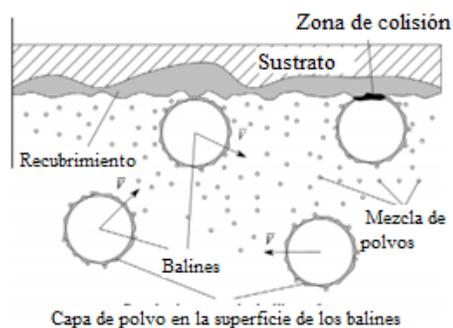


Fig. 15 Esquema de la deposición del recubrimiento mediante la técnica de AM [69].

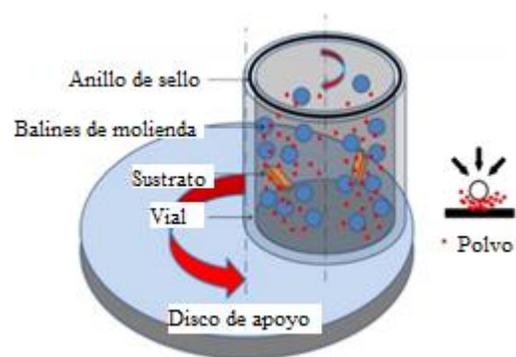


Fig. 16 Ilustración esquemática del proceso de recubrimiento por AM [70]

La formación de recubrimientos durante el AM se basa principalmente en los efectos bola-polvo-sustrato, que inducen directamente la soldadura en frío de las partículas de polvo en estado sólido en la superficie del sustrato, formando gradualmente capas continuas [66,71].

Durante el AM, la formación del recubrimiento consta de tres etapas [67]:

- 1) Impacto repetido de las bolas en movimiento de alta energía sobre el sustrato,
- 2) Soldadura en frío de las partículas de polvo colocadas entre la bola y el sustrato (zona de colisión).
- 3) Compactación de la capa de recubrimiento.

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Difracción de rayos X (DRX) es el método más común utilizado para investigar la estructura cristalina general de materiales en polvo, sólidos y líquidos. Esta importante técnica se utiliza para identificar fases cristalinas y no cristalinas de materiales. La DRX de cualquier material se puede utilizar para análisis cuantitativo de fase y para obtener constante de red, tamaño de cristalito y deformaciones de red [2].

Sin ningún efecto de difracción, la incidencia de un haz de rayos X primario sobre un volumen de muestra produciría dispersión en todas las direcciones. Cuando hay interferencia constructiva de los rayos X dispersos por los planos atómicos en una estructura cristalina, se observa un pico de difracción [72, 73].

En la Fig. 17, las líneas horizontales representan un conjunto de planos cristalinos paralelos con índices de Miller (hkl). Cuando un haz de rayos X monocromático de longitud de onda λ incide en este conjunto de planos con un ángulo tal que las trayectorias de las ondas reflejadas por los diferentes planos están en fase, tiene lugar un reforzamiento del haz o bien se da una interferencia constructiva (figura 17 b y c) [74].

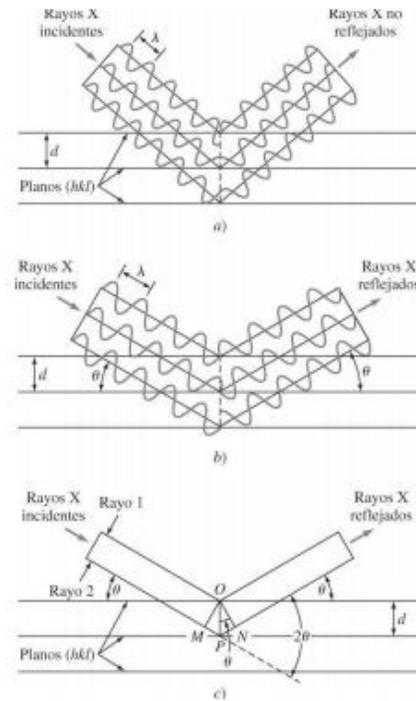


Fig. 17 Condición geométrica para la difracción de planos reticulares [74]

La condición para la interferencia constructiva de planos con espaciado d_{hkl} viene dada por la ley de Bragg:

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

Ecuación 2

donde:

- n es el orden de difracción
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una de las herramientas más versátiles para el análisis de micro y nanoestructuras con una amplia gama de aplicaciones. Se utiliza para investigar la morfología (tamaños y formas de partículas), detalles metalográficos, imperfecciones y topología de polvos nanocristalinos y materiales a granel. Esta técnica también se utiliza para investigar las composiciones elementales dentro de los materiales en escala submicrónica [2,57].

En el MEB, una fuente de electrones y lentes electromagnéticas (en el vacío) enfocan un haz de electrones muy concentrado, sobre una muestra (conductora). Una vez que los electrones incidentes interactúan con la superficie de la muestra se generan diferentes señales. Estas señales son capturadas por distintos tipos de detectores, ayudando a obtener información morfológica y de composición química superficial de la muestra [75 ,76]. A partir de la información proporcionada por estos detectores, el sistema de control del microscopio elabora imágenes y gráficos [77].

Derivado de la interacción entre el haz de electrones y la superficie de la muestra se pueden obtener diversas **señales** [76,77]:

- **Electrones secundarios:** proporcionan información sobre la morfología superficial de la muestra.
- **Electrones retrodispersados:** generan imágenes con diferente brillantez en función de la composición química superficial.
- **Espectroscopía de energía dispersiva de Rayos X (EDS):** detecta, cualitativamente, los rayos X característicos de los elementos químicos presentes en la superficie de la muestra. Muestra un análisis semicuantitativo de la composición química detectada.
- **Espectroscopía por longitud de onda (WDS)**

Con estas señales, es posible observar y caracterizar la muestra en términos de su [77]: morfología superficial, organización estructural y composición química.

2.6 Pruebas mecánicas

2.6.1 Dureza

La dureza se define como una medida de la resistencia de un material a un cambio de forma permanente cuando se aplica una fuerza de compresión constante. En metales la dureza está relacionada con la deformación plástica de la superficie. La deformación puede producirse por diferentes mecanismos, como hendiduras, rayaduras, cortes, desgaste mecánico o flexión. Las pruebas de dureza se pueden utilizar en la industria como un método de control de calidad del material simple, rápido y relativamente económico [78].

2.6.2 Microdureza Vickers

El estándar ASTM E 92-16 define la dureza Vickers como un ensayo de indentación en el que un indentador de diamante piramidal de base cuadrada

que tiene un ángulo entre caras específico se fuerza bajo una carga predeterminada contra la superficie del material de ensayo y, después de eliminar la fuerza de ensayo, las longitudes de las dos diagonales del área proyectada de la indentación se miden para calcular el número de dureza Vickers [79, 80].

Principio: el principio general de la prueba de dureza por indentación de Vickers consta de dos pasos [81].

Paso 1: Un indentador de diamante, en la forma de una pirámide de base cuadrada y con un ángulo entre aristas de 136° , se pone en contacto con la muestra de prueba en una dirección normal a la superficie y se aplica la fuerza de prueba F . La fuerza de prueba se mantiene durante un tiempo de permanencia especificado y luego se retira (Fig. 18).

Paso 2: Después de eliminar la fuerza de prueba, F , se miden las longitudes de las dos diagonales y se calcula la longitud diagonal media, que se utiliza para calcular el valor de dureza Vickers.

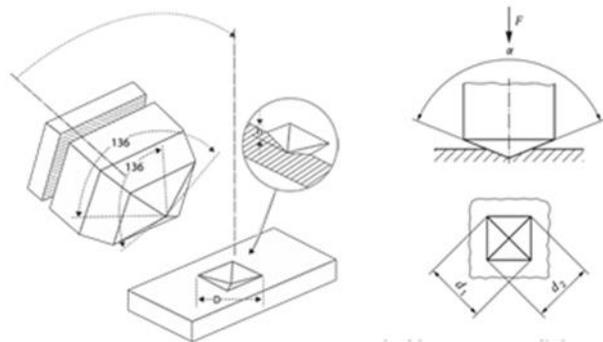


Fig. 18 Indentador y huella de indentación [81]

Designación del número de dureza

En la Fig. 19 muestra la forma en que se designa la dureza Vickers según el estándar ISO 6507-1:2018 [81].

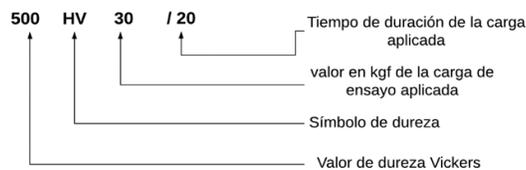


Fig. 19 Designación dureza Vickers

El método estándar se realiza bajo las siguientes condiciones que se indican en la Tabla 4. El tiempo de aplicación de la carga varía de 10 a 15 segundos. Cuando el tiempo de aplicación de la carga es diferente, se debe indicar el tiempo durante el cual fue aplicada la carga [80].

Tabla 4 Condiciones estándar para la prueba

Indentador	Pirámide de diamante $\alpha = 136^\circ$
Carga (F):	1-120 kgf
Duración de la carga (t):	10-15 s

Ejemplo:

- 440 HV 30

La anterior notación indica una dureza Vickers de 440 bajo carga de 30 kgf., aplicada por un tiempo de 10 a 15 s.

2.6.3 Desgaste

El desgaste es el daño a una superficie sólida, que generalmente implica una pérdida progresiva de material, debido al movimiento relativo entre esa superficie y un material o sustancia en contacto. El desgaste se determina como la pérdida de volumen de superficies sólidas en contacto en movimiento [82]. "Fricción" es la resistencia al movimiento relativo entre dos sólidos en la interfaz de contacto, y "desgaste" es la pérdida de volumen en las superficies de contacto generada como resultado de la fricción repetida [83]

Existen diferentes tipos de desgaste, sin embargo, los más importantes son el desgaste abrasivo, el desgaste erosivo y el desgaste adhesivo [84, 85].

Desgaste abrasivo: cuando las partículas duras se mueven contra una superficie sólida, el sólido sufre un desgaste abrasivo. La abrasión se

manifiesta por la formación de surcos superficiales y el daño sufrido puede deberse al corte, arado o astillado del sólido [84, 85].

Desgaste adhesivo: La definición más elemental de desgaste es la pérdida de material de una o ambas superficies de contacto cuando se somete a un movimiento relativo, incluye cualquier forma de daño superficial causado por frotar una superficie sobre otra [82, 84, 85].

Desgaste erosivo: cuando las partículas de un sólido, líquido o gas impactan sobre una superficie de metal sólido a alta velocidad, la superficie de metal sólido sufre un desgaste erosivo [84, 85].

Pin-on-disc

La técnica Pin-on-disc se utiliza para investigar la resistencia al desgaste de materiales nanocristalinos con diferentes cargas aplicadas, velocidades de deslizamiento, y temperatura [57].

Esquemáticamente, la prueba de Pin-on-disc se muestra en la Fig. 20. El pasador estacionario se presiona contra el disco giratorio bajo la carga dada. Este sistema mide la resistencia (fuerza de fricción) que experimenta un pin - cuerpo de forma esférica o cilíndrica disco (usualmente la muestra en estudio), al que se le aplica una determinada carga aplicada y se pone en contacto con un disco o cilindro que gira a una velocidad lineal constante como se muestra en la Fig. 20 [86].

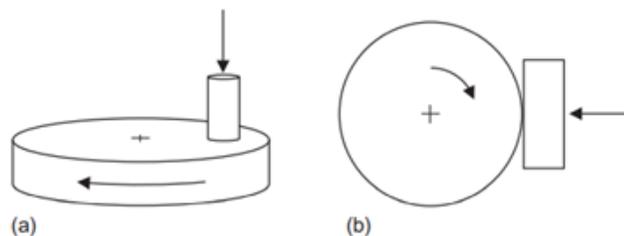


Fig. 20 Ensayo pin-on-disc [86]

2.7 Corrosión

La corrosión es el ataque destructivo de un metal por su reacción con el medio ambiente de su entorno. Los ambientes corrosivos incluyen humedad, oxígeno, ácidos orgánicos e inorgánicos, alta presión, temperatura y cloruros [87, 88].

Para que se produzca la corrosión, es esencial la formación de una celda de corrosión (electroquímica), la cual se compone esencialmente de los siguientes cuatro componentes [89, 90]:

- **Ánodo**

Es la zona donde se pierde el metal. En el ánodo, las reacciones que tienen lugar son reacciones de oxidación. Representa la entrada de iones metálicos en la solución [89].

La ecuación 3, representa la reacción anódica de oxidación.



Ecuación 3

- **Cátodo**

Es la zona del metal donde ocurren las reacciones catódicas o de reducción, donde los electrones liberados por las reacciones anódicas se consumen en la superficie del cátodo [91].

La ecuación 4, representa la reacción catódica de reducción en una solución ácida.



Ecuación 4

- **Electrolito**

Un electrolito es una solución que contiene iones disueltos capaces de conducir una corriente. El electrolito más común es una solución acuosa, es decir, agua que contiene iones disueltos [87].

- **Contacto eléctrico entre sitios anódicos y catódicos.**

La Fig. 21 ilustra el proceso electroquímico que se lleva a cabo en la superficie metálica y las cuatro condiciones que son necesarias para que ocurra la corrosión, descritas anteriormente.

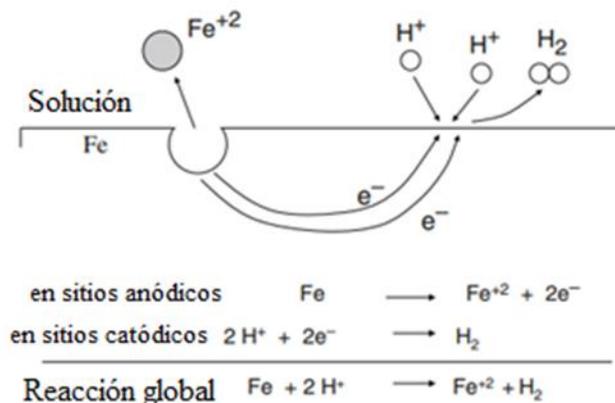


Fig. 21 Proceso electroquímico de corrosión [87]

Si se produce una reacción electroquímica en una superficie metálica, esto conduce al deterioro o degradación del metal, y el proceso electroquímico se denomina corrosión [91].

2.7.1 Técnicas electroquímicas

Las técnicas de corrosión electroquímica son esenciales para predecir la vida útil de los componentes metálicos utilizados en las industrias. Miden las tasas de corrosión, el poder oxidante del medio ambiente y evalúan la efectividad de las estrategias de protección contra la corrosión [92]. Estas técnicas están

basadas en las leyes de Faraday que relacionan el flujo de masa por unidad de área y tiempo con el flujo de corriente generada por la transferencia de electrones que se desprenden de una superficie metálica en un medio electrolítico [93].

2.7.1.1 Polarización potenciodinámica

Las curvas de polarización potenciodinámica son una herramienta poderosa para evaluar el comportamiento de corrosión de las aleaciones. En esta técnica, se hace que el potencial cambie a una tasa constante en un rango de potencial elegido, mientras se observa la densidad de la corriente de corrosión [94]. Con esta técnica se determinan dos parámetros principales a partir de las curvas de polarización: el potencial de corrosión (E_{corr}) y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}). Este último se obtiene extrapolando las corrientes en las dos regiones de Tafel (anódica y catódica) al E_{corr} . Este método se llama extrapolación de Tafel [95, 96].

La polarización potenciodinámica muestra la información sobre la cinética del proceso de corrosión [95]. Las mediciones de polarización potenciodinámica identifican las propiedades de corrosión de la pasivación de metales y aleaciones y son muy útiles para predecir cómo se comportará un material cuando se exponga a un ambiente corrosivo [92]. Estas mediciones se representan en una gráfica del potencial contra el logaritmo de la densidad de corriente [93].

2.7.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

El método de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés de *Electrochemical impedance spectroscopy*) permite estudiar el comportamiento de la interfaz metal-solución, ofreciendo una visión completa de los fenómenos corrosivos que tienen lugar [93, 97].

EIS examina la respuesta del sistema de corrosión a las excitaciones en corriente alterna "ca" en diferentes frecuencias. La corriente o voltaje se mide cuando se aplica un voltaje o corriente de pequeña amplitud al electrodo de trabajo [92].

Al igual que la resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica sin embargo la impedancia es una función compleja que depende de la frecuencia de la señal aplicada [98].

Hay dos métodos para describir los datos de impedancia [93] que son:

- Módulo de impedancia ($|Z|$) y ángulo de fase (θ).
- Componente real de la impedancia total (Z') y componentes imaginarias de la impedancia total (Z'').

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe de manera detallada los materiales, equipos y la metodología experimental utilizada tanto para la síntesis de la HEA como para la aplicación de dicha aleación como recubrimiento, así mismo se describen las técnicas de caracterización utilizadas, también se menciona la metodología de las pruebas mecánicas y de corrosión realizadas a los recubrimientos.

3.1 Materiales usados

3.1.1 Materia prima

Los materiales usados para realizar la síntesis de la aleación de Al-Cu-Mn-Ni por aleado mecánico fueron:

- Polvo de aluminio con tamaño promedio de partícula de $38.85 \mu\text{m}$
- Polvo de cobre con tamaño promedio de partícula de $30.92 \mu\text{m}$
- Polvo de manganeso con tamaño promedio de partícula de $7.69 \mu\text{m}$
- Polvo de níquel con tamaño promedio de partícula de $23.56 \mu\text{m}$



Fig. 22 Polvos elementales de Al, Cu, Mn y Ni

En la Tabla 5 se puede observar la composición en gramos, en porcentaje en peso y porcentaje atómico de los polvos que componen la aleación. Donde se aprecia que ésta es una HEA equiatómica, con lo cual se cumple uno de los requisitos establecidos en la definición de HEAs del capítulo anterior.

Tabla 5 Composición química elemental de la aleación AlCuMnNi

Aleación AlCuMnNi				
Material	% en peso	% atómico		g
Al	13.20	24.97	≈ 25	1.32
Cu	31.10	24.98	≈ 25	3.11
Mn	27.00	25.09	≈ 25	2.7
Ni	28.70	24.96	≈ 25	2.87
Total	100.00%	100.00%	100.00%	10 g

3.1.2 Sustrato para recubrimiento

El sustrato se define como la superficie o pieza en donde se depositará el recubrimiento, en el caso del presente proyecto se utilizó una barra de acero 4140 de ½ pulgada de diámetro la cual se muestra en la Fig. 23 a.

De esta barra de acero se obtuvieron probetas con 9 mm de diámetro por 10 mm de longitud, las cuales se muestran en la Fig. 23 b.

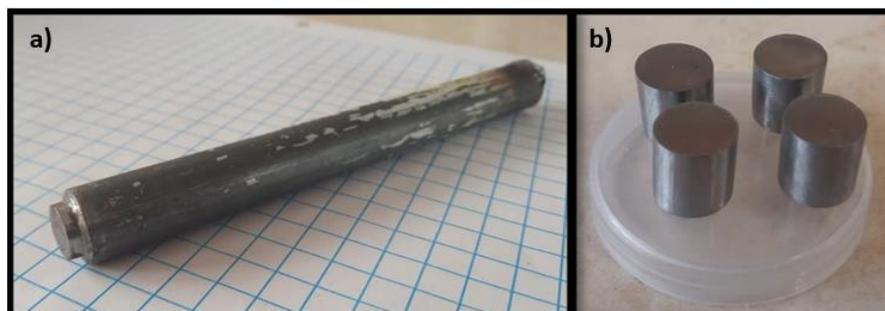


Fig. 23 a) Barra de acero 4140 b) Probetas de acero 4140

Acero 4140

Basándose en la clasificación de los metales presentada en la Fig. 24 el acero 4140, se clasifica como un acero de baja aleación, ya que sus elementos de aleación no exceden el 5% y de medio carbono, ya que el porcentaje de contenido de carbón se encuentra en el rango: $0.25 < \% C < 0.55$ [99].

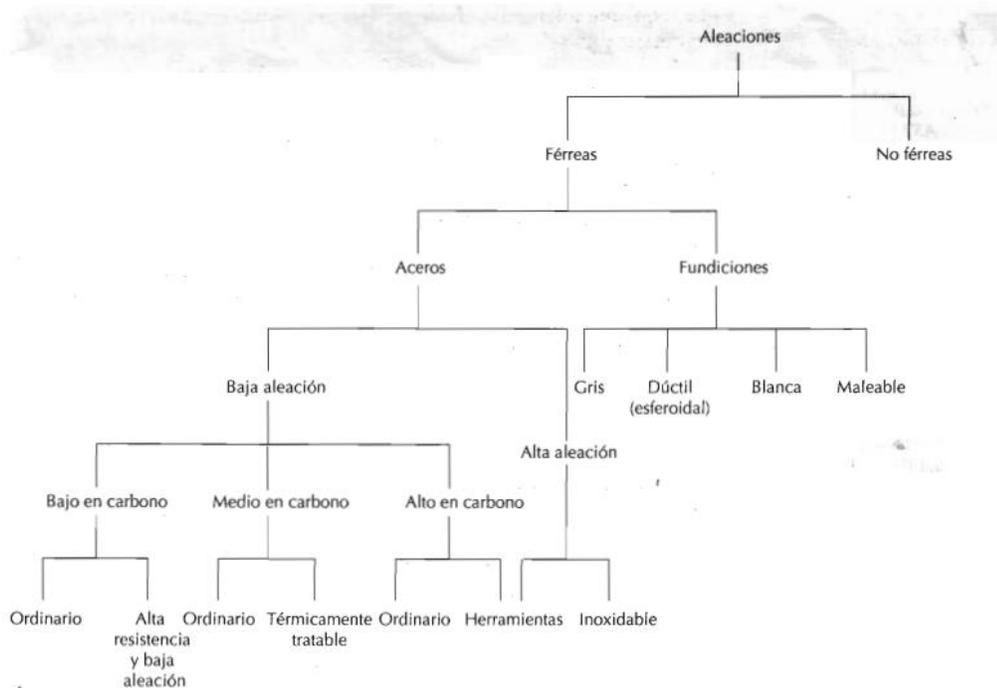


Fig. 24 Clasificación de los metales [99]

Así mismo este acero se clasifica como un acero de grado maquinaria y su composición química se muestra en la Tabla 6.

El acero 4140 ha sido utilizado en la fabricación de piezas y partes mecánicas de maquinaria de uso general, sin embargo, su resistencia a la corrosión y al desgaste es muy pobre, sobre todo cuando es sometido a ambientes de trabajo agresivos [100].

Es utilizado en piezas tales como ejes, cigüeñales, árboles de levas, coronas dentadas, barras de torsión, vástagos, engranajes, piñones, tuercas y pernos, acoplamientos, árboles de transmisión, émbolos o pistones, válvulas, bielas,

rotores, varillas roscadas, rodillos, eslabones de cadena, resortes, también es utilizado en la fabricación de herramientas, como llaves de mano, destornilladores, brocas y cuerpos de herramientas [101, 102, 103,104].

Tabla 6 Composición química del acero 4140 [105]

	Composición Química (% en peso)						
Acero	C	Si	Mn	Cr	Mo	P (\leq)	S (\leq)
AISI 4140	0.38-0.43	0.15-0.35	0.75-1.00	0.80-1.10	0.15-0.25	0.035	0.04

3.1.3 Otros materiales

A continuación, se enlistan de manera general otros materiales utilizados en el desarrollo del proyecto:

- Gas Argón
- Tubo de acrílico de 1 pulgada de diámetro
- Lijas de papel con carburo de silicio, de diversos grados (80 a 2000)
- Resina cristal
- Alambre
- Soldadura de estaño
- Paño para pulir
- Disco de diamante
- Alúmina en polvo de 1 μ m
- Alcohol
- Acetona
- Resistol / silicón
- Arena
- Recipientes para muestras
- Agua destilada

3.2 Equipo

3.2.1 Equipo utilizado en la síntesis y aplicación del recubrimiento

3.2.1.1 Molino planetario

El molino planetario de bolas debe su nombre al movimiento planetario de sus viales. Estos están dispuestos en un disco de soporte giratorio y un mecanismo de accionamiento especial hace que giren alrededor de sus propios ejes. La fuerza centrífuga producida por los viales y la producida por el disco de soporte actúan sobre el contenido del vial, formado por el material a moler y las bolas. Dado que los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones similares y opuestas [24,57].

Para realizar la síntesis la aleación y aplicarla como recubrimiento sobre el acero 4140, se utilizó un molino planetario de baja energía marca FRITSCH modelo Pulverisette 7 como el que se muestra en la Fig. 25, con 2 estaciones de trabajo y una velocidad máxima de rotación de 800 rpm.



Fig. 25 Molino planetario de baja energía marca FRITSCH

3.2.1.2 Viales y balines

Así mismo para la síntesis de la aleación se utilizaron un par de viales de acero inoxidable y 10 balines de acero con un diámetro de 12.6 mm (Fig. 26). Además, en la aplicación del recubrimiento se utilizaron 80 balines de acero de 6 mm de diámetro en lugar de los balines de 12.6 mm (Fig. 27).



Fig. 26 Vial y balines usados en la síntesis de la aleación



Fig. 27 Balines usados en la aplicación del recubrimiento

3.2.1.3 Sistema de vacío

El sistema de vacío consta de una cámara de vacío con guantes, una bomba de vacío para generar un vacío de 10cm Hg y un tanque de gas argón (Fig. 28).



Fig. 28 Sistema de vacío

3.2.1.4 Balanzas

En el presente trabajo se utilizó una balanza electrónica Ohaus scout pro con un rango de precisión de ± 0.01 g (Fig. 29 b) y una balanza electrónica marca Sartorius con un rango de precisión de ± 0.0001 g (Fig. 29 a).

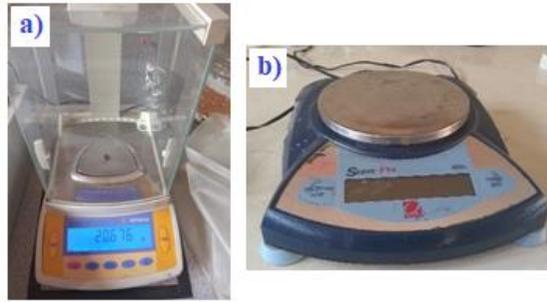


Fig. 29 Balanzas electrónicas

3.2.1.5 Prensa hidráulica

La prensa hidráulica es una herramienta mediante la cual se llevan a cabo las compactaciones de los polvos. En este trabajo se utilizó una prensa hidráulica para pruebas de compresión en barras de concreto de la marca Fiicsa (Fig. 30) la cual proporciona una presión máxima de 10000 psi.



Fig. 30 Prensa hidráulica

3.2.1.6 Mufla

En este trabajo se utilizó una mufla marca Thermo Scientific modelo Thermolyne F47915 (Fig. 31)



Fig. 31 Mufla

3.2.1.7 Torno

Se utilizó un torno horizontal marca GIMEX SA modelo HQ-800 ubicado en el taller mecánico del CIICAp (Fig. 32).



Fig. 32 Torno

3.2.1.8 Cortadora de disco

Se utilizó una cortadora de disco de diamante marca Leco modelo VC-50 la cual se muestra en la Fig. 33.



Fig. 33 Cortadora de disco

3.2.1.9 Esmeril

En este trabajo se utilizó el esmeril de banco marca DeWalt del taller mecánico del CIICAp (Fig. 34)



Fig. 34 Esmeril de banco

3.2.1.10 Limpiador ultrasónico

Se utilizó un limpiador ultrasónico modelo CD-4800 (Fig. 35).



Fig. 35 Limpiador Ultrasónico

3.2.2 Equipos para técnicas de caracterización

3.2.2.1 Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM)

FESEM marca Hitachi (Fig. 36), acoplado con un software de EDS.



Fig. 36 FESEM

3.2.2.2 Microscopio electrónico de barrido

Se utilizó un MEB marca Leo 1450VP conectado a un detector de silicio marca Oxford Pentafel acoplado a con un software de EDS (Fig. 37).



Fig. 37 Microscopio electrónico de barrido

3.2.2.3 Difractómetro de rayos X

Difractómetro marca Bruker D2 Phaser con 30 kV y 20 MA, el barrido se realizó con un filtro de radiación Cu-K α con una longitud de onda 1.5418 Å, en un rango de 20°-90° (Fig. 38).



Fig. 38 Difractómetro de rayos X

3.2.3 Equipos para pruebas mecánicas

3.2.3.1 Microdurómetro o indentador



Fig. 39 indentador Vickers

3.2.3.2 Mecanismo para pruebas de desgaste

Se diseñó un mecanismo de madera para acoplar al torno, esto permitió poner la carga deseada para las pruebas de desgaste (Fig. 40)



Fig. 40 máquina de desgaste

3.2.4 Equipos para pruebas electroquímicas

3.2.4.1 Potenciostato

Para las técnicas electroquímicas se utilizó un potenciostato automatizado marca ACM (Fig. 41)



Fig. 41 Potenciostato

3.2.5 Diagrama de equipo utilizado

En la Fig. 42 se puede apreciar un diagrama que ilustra el equipo utilizado en cada etapa del desarrollo del proyecto, desde la fabricación de la aleación hasta las pruebas realizadas al recubrimiento.

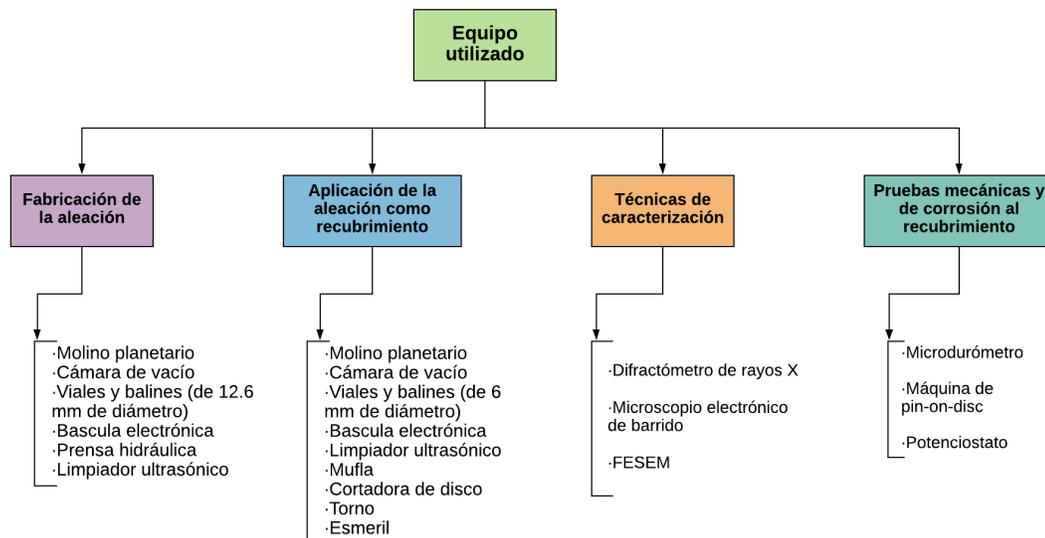


Fig. 42 Diagrama de equipo utilizado

3.3 Herramientas computacionales

3.3.1 Origin

Origin es un programa informático patentado para gráficos científicos interactivos y análisis de datos. El programa se utilizó para elaborar los patrones de DRX, con lo cual se pudo identificar los picos característicos de cada elemento individual de la aleación, así como también los picos característicos de

la aleación. En la Fig. 43 se aprecia la interfaz del programa.

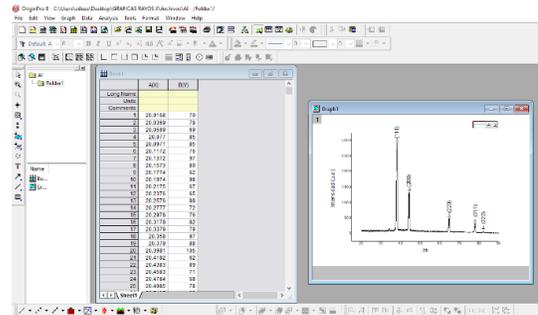


Fig. 43 Interfaz Origin

3.3.2 ImageJ

ImageJ es un programa de procesamiento de imágenes de código abierto diseñado para imágenes científicas multidimensionales. Este programa está pensado para el análisis de imágenes como medir y contar objetos, cuantificar la señal, etc. El programa se utilizó para calcular el tamaño promedio de partícula de los polvos de la aleación y de los elementos iniciales, además se utilizó para medir el espesor de los recubrimientos con distintos tiempos de molienda. En la Fig. 44 se presenta la ventana principal del programa.

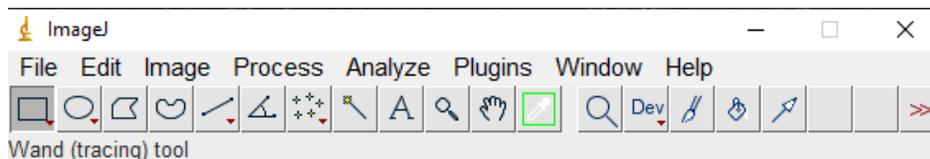


Fig. 44 Interfaz ImageJ

3.4 Metodología

De manera general, la metodología consistió primeramente en elaborar la HEA por AM y a su vez teniendo dicha aleación aplicarla como recubrimiento por la técnica de AM, seguido de un proceso de sinterizado, en la Fig. 45 se puede apreciar de manera esquemática todas las actividades o etapas del proyecto realizadas, así mismo se muestra el orden que se siguió para la realización de dichas actividades o etapas del proyecto. En las siguientes secciones se detallarán las etapas mostradas en este diagrama.

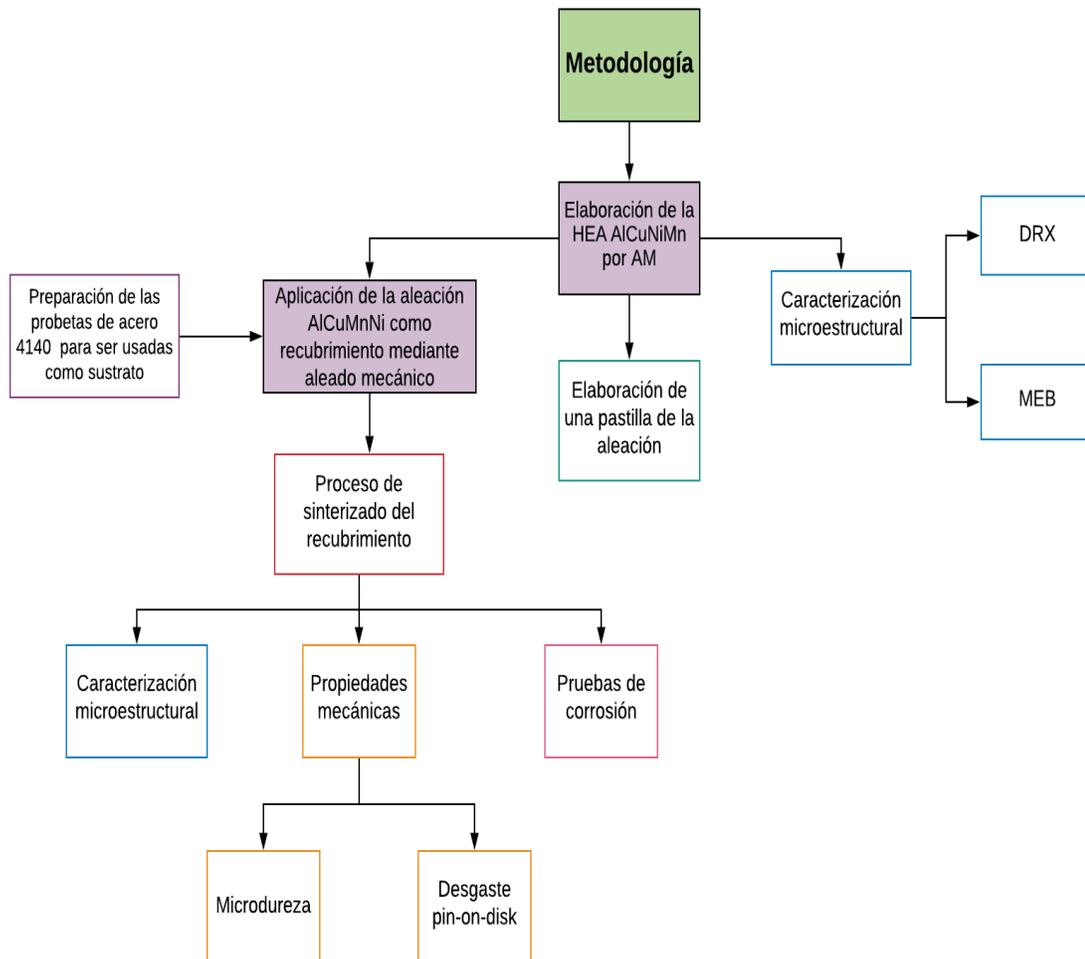


Fig. 45 Diagrama de la metodología

3.4.1 Síntesis de la aleación

La HEA constituida por AlCuMnNi fue sintetizada mediante la técnica AM con los parámetros de molienda mencionados en la Tabla 7.

Tabla 7 Parámetros de molienda en la síntesis de la aleación

Parámetros de molienda de la síntesis de la aleación	
Variables	
Velocidad de molienda	Constante de 400 rpm
Cantidad de balines	5 (12.6 mm de diámetro) por vial con peso de 40 g
Relación de peso bola / polvo	4:1
Tiempo de molienda	30 min
Tiempo de descanso	10 min
Tiempo total de molienda	20 h
Obtención de muestras con diferentes tiempos de molienda	
0 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h, 16 h, 20 h.	

3.4.2 Procedimiento para realizar la síntesis de la aleación

A continuación, se presenta el procedimiento para llevar a cabo la síntesis de la HEA AlCuMnNi por AM donde se presentan y describen las diferentes actividades realizadas.

a) Limpieza de viales y balines

El primer paso que se realizó fue la limpieza de los viales y balines (Fig. 26) que fueron usados para la molienda, con el fin de eliminar cualquier impureza o partícula de polvo que haya quedado dentro del vial en moliendas anteriores o eliminar algún óxido formado sobre los balines.

La limpieza se realizó de la siguiente manera:

- Dentro de los viales se colocan los balines que serán usados y se le agrega arena (debe ser arena seca).
- Estos viales se tapan y se llevan al molino.
- Se realiza la molienda, durante 30 min a una velocidad de 300 rpm. La Fig. 46 muestra el vial y los balines con la arena después de la molienda.



Fig. 46 Limpieza de viales

- Una vez realizada la molienda, se sacan los balines del vial y se colocan en un recipiente con alcohol etílico y se llevan al limpiador ultrasónico (Fig. 35) finalmente se secan con una franela. En la Fig. 47 se muestra la diferencia que hay entre los balines antes y después de la limpieza,
- Posteriormente se saca la arena del vial, y éste se limpia con agua, después con una franela se seca y se limpia con alcohol.

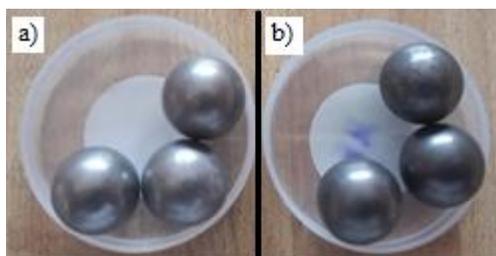


Fig. 47 Balines a) Después y b) antes de la limpieza

b) Pesado de polvos

El siguiente paso que se realizó fue el pesado de los polvos elementales que conforman la aleación de acuerdo con la composición mostrada en la Tabla 5, mediante la balanza electrónica como se puede ver en la Fig. 48.

El proceso consta de los siguientes pasos a seguir.

- Encender la balanza y colocar sobre la balanza un recipiente pequeño de plástico limpio.
- Presionar el botón para tarar la balanza, con esto la balanza se pone en 0.
- Con ayuda de una espátula se va colocando el polvo en el recipiente hasta llegar a la cantidad deseada.
- Posteriormente se debe limpiar la balanza del polvo que pudo haber caído y se procede con el pesado de los otros elementos.



Fig. 48 Pesado de polvos

c) Encapsulado de los polvos

La siguiente actividad realizada fue sellar los viales con los balines y los polvos elementales dentro de él con una atmósfera de gas argón, esto se llevó a cabo de la siguiente manera:

- Se colocan dentro de la cámara de vacío (Fig. 28) los viales con los balines, los recipientes con los polvos elementales y la prensa nodular.
- Después se debe cerrar la cámara de vacío, y se procede a encender la bomba de vacío, la cual extraerá todo el aire que se encuentre dentro de la cámara.
- Una vez generado el vacío, se procede a suministrar el gas de argón, generando una atmósfera de este gas en el interior de la cámara.
- Ya teniendo la atmósfera de argón, se colocan los polvos dentro de los viales, para después cerrarlos y apretarlos con la prensa nodular como se muestra en la Fig. 49.
- Posteriormente se sacan los viales de la cámara y se llevan al molino.



Fig. 49 Sellado de los viales dentro de la cámara de vacío

d) Molienda

Se prosiguió con la etapa de la molienda la cual consistió en poner los viales dentro del molino y programar los parámetros de velocidad, tiempo de molienda, tiempo de descanso y repeticiones estipulados en la Tabla 7. Los

pasos que seguir se mencionan a continuación y la Fig. 50 muestra la colocación de los viales y los parámetros de molienda programados en el molino planetario.

- Colocar los viales dentro del molino y se sujetan con los brazos de sujeción.
- Programar la velocidad de molienda en rpm
- Programar el tiempo de molienda y tiempo de descanso, así mismo programar las repeticiones del ciclo de molienda y descanso.
- Encender el molino y verificar que las tapas de los viales no se aflojen.



Fig. 50 Sujeción de los viales y programación de los parámetros de molienda en el molino

e) Obtención de muestras

El penúltimo paso fue obtener las muestras con diferentes tiempos de molienda, esto se realizó de la siguiente manera.

- Primero dentro del molino se afloja un poco la tapa del vial y se saca para colocarlo dentro de la cámara de vacío junto con la prensa nodular, una espátula y un recipiente pequeño de plástico.

- Se cierra la cámara de vacío y se realiza el vacío y se suministra el gas argón.
- Teniendo la atmosfera de argón se abre el vial con ayuda de la prensa.
- Con la espátula se saca un poco de polvo y se coloca en el recipiente, en la Fig. 51 se puede observar las muestras obtenidas con distintos tiempos de molienda.



Fig. 51 Muestras con distintos tiempos de molienda

- Con la prensa se cierra el vial, se saca de la cámara y se vuelve a colocar en el molino.

f) Obtención del producto final

La obtención del polvo final (Fig. 52), se llevó a cabo de la misma forma que la descrita en la actividad anterior, abriendo los viales dentro de la cámara de vacío para evitar que los polvos reaccionen con el oxígeno.



Fig. 52 HEA AlCuMnNi obtenida mediante AM

3.4.2.1 Diagrama del procedimiento de la síntesis de la HEA

En la Fig. 53 se muestra el diagrama del procedimiento para llevar a cabo la síntesis de la aleación, donde se puede ver de manera resumida y ordenada las actividades realizadas y que fueron descritas de manera detallada en la sección anterior.

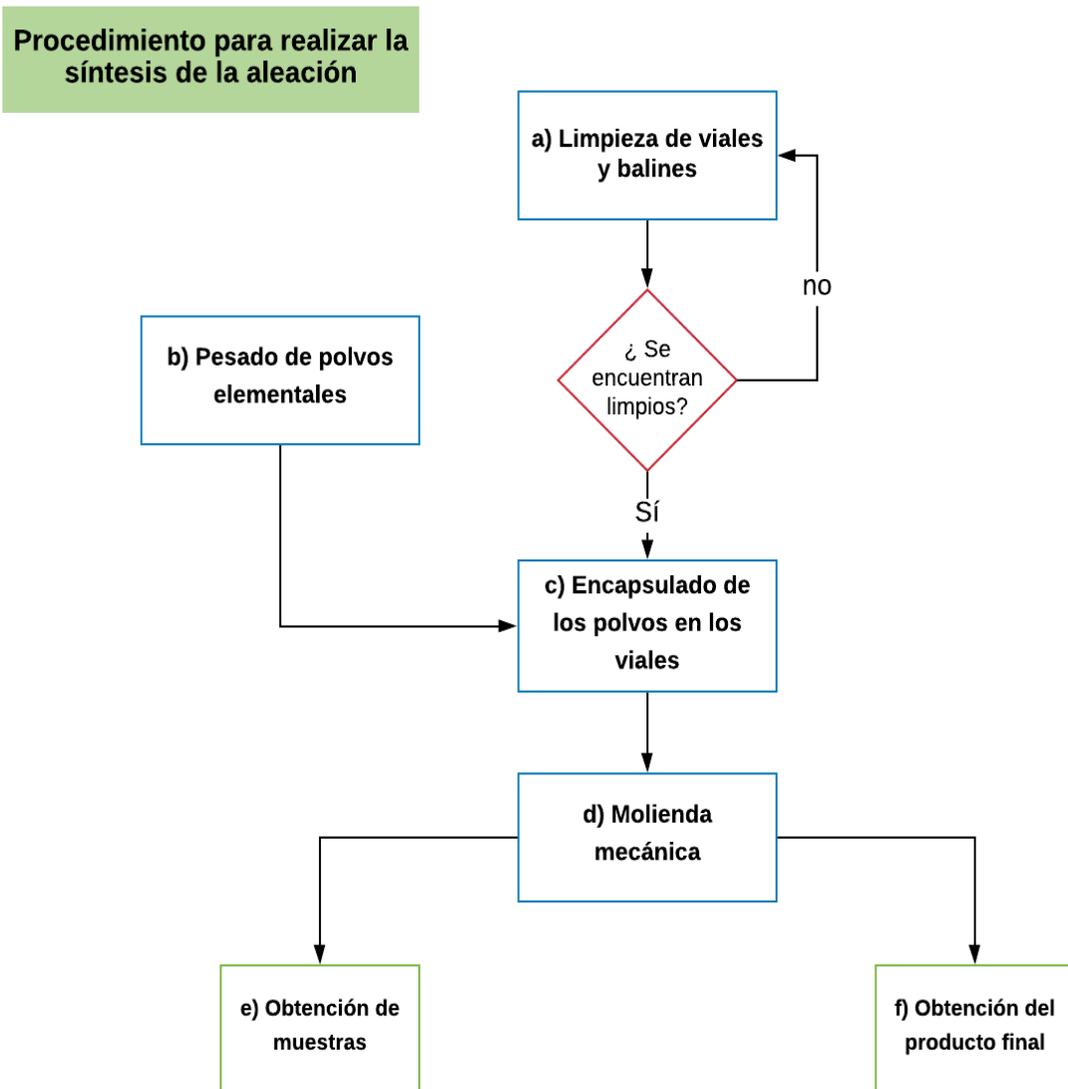


Fig. 53 Diagrama del procedimiento para realizar la síntesis de la aleación

3.4.3 Aplicación de la aleación como recubrimiento

La HEA constituida por AlCuMnNi que fue sintetizada mediante la técnica AM se aplicó como recubrimiento sobre un sustrato de acero 4140 mediante la misma técnica de AM con los parámetros de molienda mencionados en la Tabla 8.

Tabla 8 Parámetros de molienda en la aplicación del recubrimiento

Parámetros de molienda en la aplicación del recubrimiento	
Variables	
Velocidad de molienda	Constante de 400 rpm
Cantidad de balines	40 (6 mm de diámetro) por vial con peso de 42 g
Relación de peso bola / polvo	10:1
Sustratos	2 probetas de acero 4140 por vial
Tiempo de molienda	30 min
Tiempo de descanso	10 min
Obtención de recubrimientos con diferentes tiempos de molienda	
3 h, 6 h, 9 h, 12 h.	

3.4.4 Procedimiento de aplicación del recubrimiento

a) Limpieza de viales y balines

Esta actividad fue realizada de la misma forma, que la descrita en el apartado a) del procedimiento de síntesis de la aleación.

b) Pesado de polvos

De igual manera esta actividad se realiza conforme a lo mencionado en el apartado b) del procedimiento de síntesis de la aleación.

c) Preparación de probetas de acero 4140

Esta actividad consistió en disminuir el diámetro de la barra de acero de $\frac{1}{2}$ pulgada a 9 mm y obtener probetas de 10 mm de longitud, y se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Con ayuda del torno (Fig. 32) se procedió a cilindrar la barra de acero, hasta obtener el diámetro requerido de 9 mm (Fig. 54).



Fig. 54 Barra de acero 4140 con diferentes diámetros

- Una vez obtenido el diámetro adecuado, con la cortadora de disco se cortaron las probetas con 10 mm de longitud (Fig. 55).
- Se procedió a eliminar las rebabas de metal de las probetas con ayuda del esmeril (Fig. 34).
- Posteriormente las probetas se lijaron, con lijas de papel de carburo de silicio a partir del grado 240 hasta el grado 600, para eliminar la suciedad que pudieran tener en la superficie.



Fig. 55 Probetas de acero 4140

- Finalmente se colocaron en un recipiente con alcohol etílico y se llevaron al limpiador ultrasónico (Fig. 56) finalmente se secaron con una franela.



Fig. 56 Limpieza de probetas de acero 4140

d) Encapsulado de polvos y sustratos

Esta actividad se realizó de la misma manera que la descrita en el apartado c) del procedimiento de síntesis de la aleación, pero en este caso además de encapsular el polvo y los balines (6 mm) también se agregaron 2 probetas de acero 4140 por vial.

e) Molienda mecánica

La molienda se realizó siguiendo los pasos descritos en el apartado d) del procedimiento de síntesis de la aleación.

En la Fig. 57, se puede observar cómo se va formando el recubrimiento por la técnica de AM, donde los polvos de la aleación empiezan a formar una capa sobre los balines y los sustratos.



Fig. 57 Recubrimientos por AM

f) Obtención de muestras

Las muestras obtenidas en este caso, las probetas de acero 4140 con una capa de recubrimiento, en lugar de polvo, esto se realiza siguiendo los pasos mencionados en el apartado e) del procedimiento de síntesis de la aleación.

Una vez finalizado los distintos tiempos de molienda, se obtuvieron 4 recubrimientos en “verde” como el que se muestra en la Fig. 58.



Fig. 58 Recubrimientos en “verde”

g) Proceso de sinterizado

Posteriormente se realizó el proceso térmico de sinterización, donde los recubrimientos en “verde” se metieron a la mufla (Fig. 59), a una temperatura de 400 °C durante una hora, la Fig. 60 muestra gráficamente este proceso. Finalizado este proceso se obtuvieron los recubrimientos sinterizados como se aprecia en la Fig. 61.



Fig. 59 Recubrimientos en la mufla

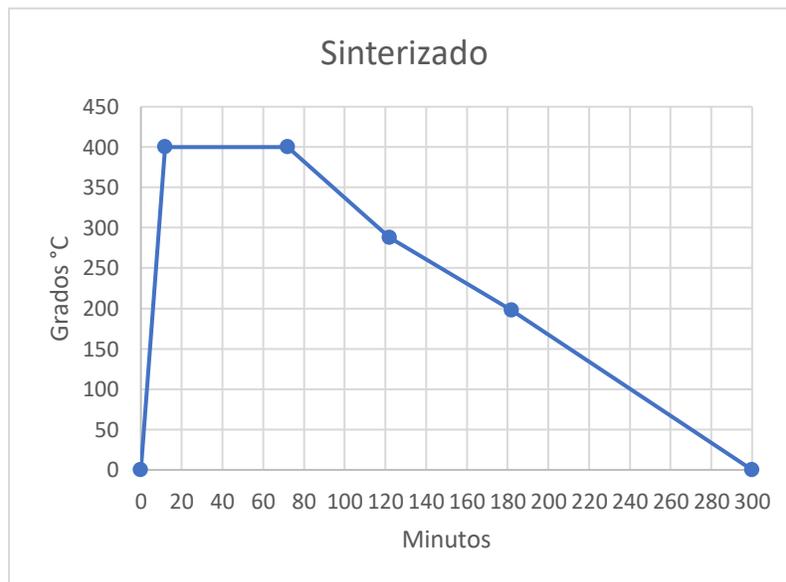


Fig. 60 Gráfica del proceso de sinterizado

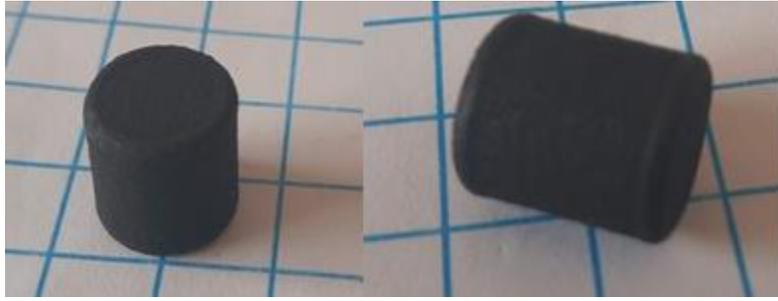


Fig. 61 Recubrimiento después del sinterizado

h) Proceso de corte

La siguiente actividad realizada fue el corte transversal de los sustratos recubiertos como se ve en la Fig. 62 obteniendo 3 muestras de cada pieza recubierta. Uno de los extremos se usó en las pruebas de corrosión y el otro para las pruebas de desgaste. La parte de en medio se utilizó para la caracterización microestructural mediante MEB y también para la medición de dureza.

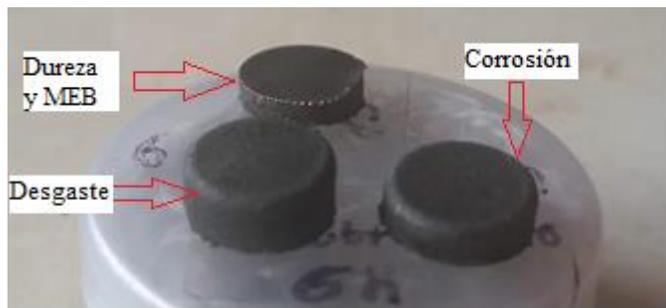


Fig. 62 Recubrimientos después del corte transversal

3.4.4.1 Diagrama del procedimiento de aplicación del recubrimiento

En la Fig. 63 se muestra el diagrama del procedimiento para realizar la aplicación del recubrimiento por AM, donde se puede ver de manera resumida y ordenada las actividades realizadas y que fueron descritas de manera detallada en la sección anterior.

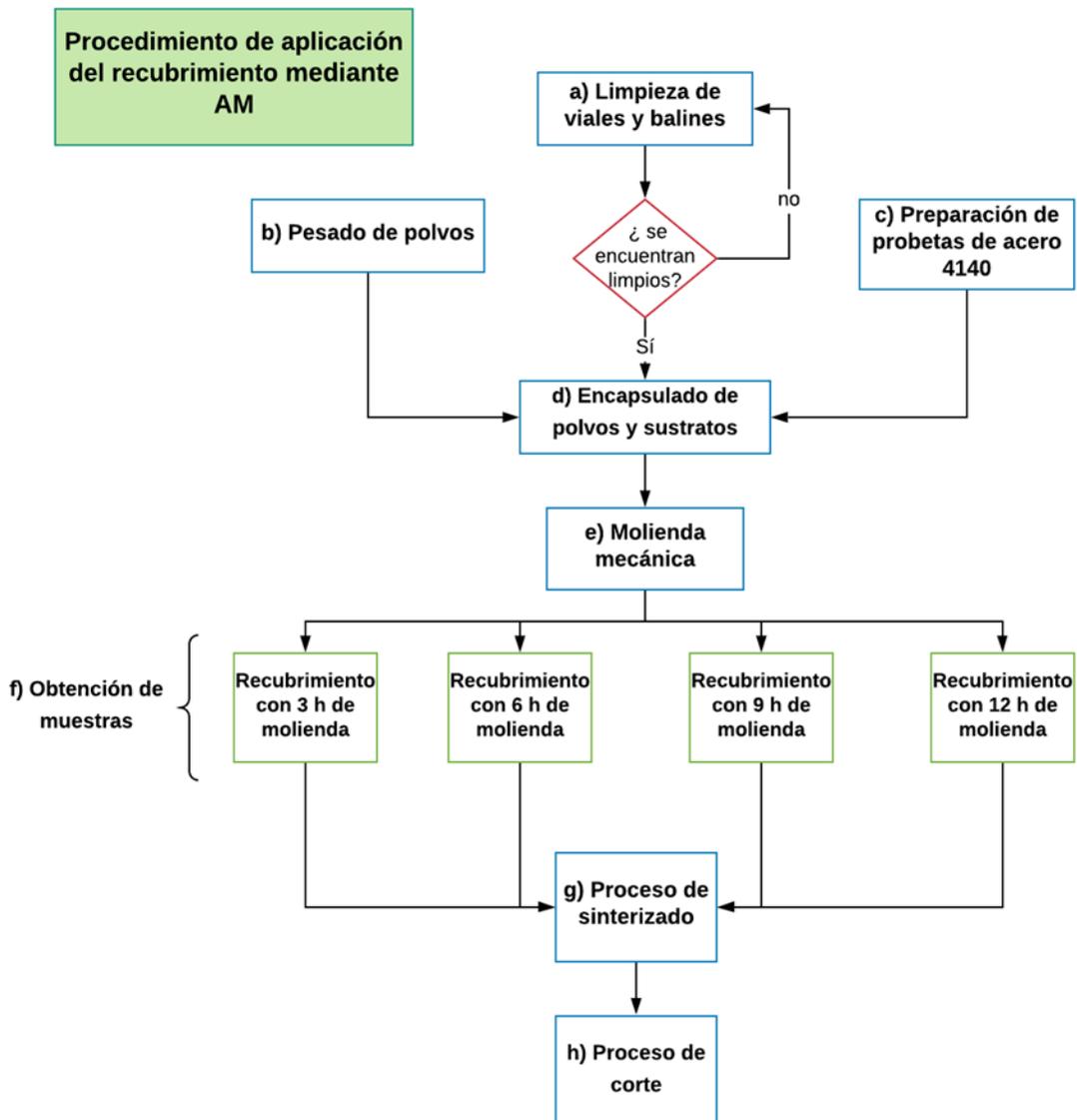


Fig. 63 Procedimiento aplicación del recubrimiento

3.5 Predicción de fase en HEAs

Guo et al. encontraron que la concentración de electrones de valencia (VEC) es el parámetro crítico para la determinación de la estabilidad de fase de una HEA [6,8].

La concentración de electrones de valencia (VEC) se establece como:

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

Ecuación 5

Donde:

- C_i es el porcentaje atómico de cada elemento que conforma la aleación
- $(VEC)_i$ es la concentración de electrones de valencia de cada elemento

Guo et al [6], calcularon la VEC para las HEAs reportadas en la literatura, con lo que establecieron que la fase FCC es estable a una $VEC \geq 8$, mientras la fase BCC es estable a una $VEC < 6.87$ y una mezcla de fases FCC y BCC son estables a $6.87 \leq VEC < 8$.

3.6 Técnicas de caracterización

3.6.1 DRX

Esta técnica se aplicó en las muestras sin moler de los elementos iniciales, así como también en las muestras sometidas a distintos tiempos de molienda.

En los elementos iniciales se utilizó con el propósito de identificar los picos característicos de cada elemento mientras en las muestras de la aleación se utilizó con la finalidad de caracterizar la evolución estructural a medida que la mezcla inicial fue sometida a distintos tiempos de molienda.

Con esta técnica también es posible calcular el tamaño de cristalito, para esto se partió de determinar el ancho del pico a la mitad de su altura y mediante la fórmula de Scherrer calcular el tamaño de cristalito.

Preparación de muestras

En esta técnica se utilizaron polvos como muestras, los cuales no requieren de una preparación específica solo llevar la cantidad de polvo adecuada.

En el desarrollo de este proyecto se utilizó el difractómetro descrito en la sección de equipo utilizado en la Fig. 38.

3.6.2 MEB

Esta técnica se empleó tanto para los polvos elementales de Al, Cu, Mn y Ni, para los polvos de la aleación con distintos tiempos de molienda y también con los recubrimientos con distintos tiempos de molienda.

En los polvos elementales se obtuvieron distintas micrografías con distintos aumentos, con las cuales se pudo caracterizar el tipo de morfología que presenta cada elemento de manera individual. Así mismo se calculó el tamaño promedio de partícula.

La técnica se usó en los polvos con diferentes tiempos de molienda con el propósito de conocer la morfología de la aleación y el tamaño promedio de partícula, y ver la evolución que sufren estos con los diferentes tiempos de molienda. Además, se utilizó la técnica EDS con la finalidad de obtener un análisis químico cualitativo y semi cuantitativo de los elementos que están presentes en la aleación. Así mismo, se realizaron mapeos químicos por rayos X, para analizar el grado de homogeneidad de los elementos de la aleación en función del tiempo de molienda desde la 0 h hasta las 20 h.

En cuanto a los recubrimientos, esta técnica se aplicó para conocer las características de la microestructura transversal del recubrimiento, así como para conocer el espesor promedio de los recubrimientos. Se obtuvieron imágenes con electrones secundarios y con electrones retrodispersados, también se realizaron mapeos químicos y escaneos de línea con la finalidad de conocer la distribución de los elementos en el área del recubrimiento y ver si hubo difusión entre el recubrimiento y el sustrato.

Preparación de muestras

Las muestras que son en polvo no requieren preparación especial.

En cuanto a los sustratos recubiertos que se utilizaron como muestras, la preparación fue la siguiente:

- Teniendo el sustrato recubierto cortado transversalmente (Fig. 62) se encapsuló con resina cristal en un tubo de acrílico (Fig. 64).
- Después se lijó, con lijas de granulación de 240 a 2000, posteriormente se pasó a un paño, donde se pulió a espejo con polvo de alúmina con un tamaño de partícula de 1 micra (Fig. 65).

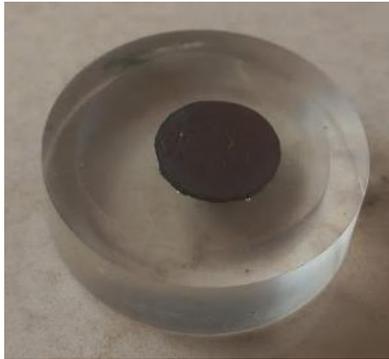


Fig. 64 Muestra encapsulada



Fig. 65 Pulido de muestras

- Debido a que las muestras tienen que ser totalmente conductoras eléctricas, los sustratos recubiertos se sacaron del encapsulado (Fig. 66). Posteriormente se limpiaron con acetona.



Fig. 66 Muestra pulida a espejo

En este trabajo se utilizó el FESEM descrito en la sección de equipo la Fig. 36, así mismo también se usó el microscopio electrónico de barrido descrito en la Fig. 37, ambos ubicados en el CIICAp.

3.7 Pruebas mecánicas

3.7.1 Microdureza Vickers

Las pruebas de microdureza se llevaron a cabo sobre la capa de recubrimiento y sustrato utilizando el indentador descrito en la Fig. 39, con una carga aplicada de 1 kg con un tiempo estándar de 15 s por cada prueba.

Se realizaron 10 mediciones por probeta, 5 mediciones en el área del sustrato y las otras 5 mediciones en el área de la capa de recubrimiento. Para obtener el resultado de la dureza, se miden las diagonales de la huella de indentación y mediante la siguiente fórmula se obtiene el resultado de dureza:

Fórmula:

$$HV = \frac{\text{Fuerza de prueba (kgf)}}{\text{Superficie de indentación (mm}^2)} = \frac{F_{(\text{kgf})}}{A_{(\text{mm}^2)}} = \frac{F}{\frac{D^2}{2 \text{ Sen } \alpha/2}} = \frac{2 F \text{ Sen } \alpha/2}{D^2}$$

Ecuación 6

Donde d es la media de las diagonales d1 y d2:

$$D = \frac{d1 + d2}{2}$$

Ecuación 7

Debido a que el valor del ángulo α es constante e igual a 136° , en la práctica se usa la siguiente fórmula de trabajo:

$$HV = 1.8544 \frac{F_{(\text{kgf})}}{D^2_{(\text{mm})}} = 1854.4 \frac{F_{(\text{gf})}}{D^2_{(\mu\text{m})}}$$

Ecuación 8

Donde F es la carga aplicada, en el presente trabajo la carga fue de 1 kg.

Preparación de muestras

La preparación de las muestras fue la siguiente:

- Teniendo el sustrato recubierto cortado transversalmente (Fig. 62) se encapsuló con resina cristal en un tubo de acrílico (Fig. 64).
- Después se lijó, con lijas de granulación de 240 a 2000, posteriormente se pasó a un paño, donde se pulió a espejo con polvo de alúmina con un tamaño de partícula de 1 micra (Fig. 65).

3.7.2 Desgaste

Las pruebas de desgaste se llevaron a cabo en el torno (Fig. 32) utilizando una barra de acero 4140 de 2 pulgadas, acoplando un mecanismo de madera como se muestra en la Fig. 67, con el cual se logra aplicar la carga o el peso adecuado sobre la muestra estudiada.

Estas pruebas se midieron por la pérdida de peso de la muestra antes y después de cierto recorrido con la carga aplicada.



Fig. 67 Mecanismo para pruebas de desgaste

Las pruebas se realizaron con una velocidad de 470 rpm, el perímetro de la barra de acero que se consideró fue de 0.1558 m. Con estos datos y con base en el tiempo se calculó el recorrido de la muestra para obtener los resultados.

Las pruebas se realizaron con una carga de 0.5 kg más el peso de la lata de aluminio del mecanismo, obteniendo un total de 0.564 kg, con un recorrido total de 10 km, obteniendo mediciones de pérdida de peso cada 1 km de recorrido, en la Tabla 9 se muestran los parámetros utilizados para la realización de estas pruebas.

Tabla 9 Parámetros de desgaste

Parámetros de desgaste	
Variables	
Velocidad	470 rpm
Carga aplicada	0.564 kg
Recorrido total (km)	10 km
Recorrido total (min)	136.67 min
Obtención de mediciones de pérdida de peso	
cada 1 km de recorrido	

En la Fig. 68 se aprecia la muestra del recubrimiento de 6 h, después de la prueba de desgaste.



Fig. 68 Probeta desgastada

3.8 Técnicas electroquímicas de corrosión

Se realizaron dos técnicas electroquímicas complementarias: Polarización potenciodinámica (curvas de polarización) y Espectroscopía de impedancia, con la finalidad de comparar el comportamiento a la corrosión entre el acero 4140 y los HEACs.

Obtención de probetas

El primer paso realizado fue la preparación de las probetas y se llevó a cabo de la siguiente forma:

- Teniendo el sustrato recubierto y cortado transversalmente (Fig. 62) se soldó a él, un cable con soldadura de estaño y cautín.
- Después se encapsuló con resina cristal en un tubo de acrílico, dejando una superficie de aproximadamente 0.636 cm^2 expuesta a la solución (Fig. 69). Y con un multímetro se verificó que tuvieran continuidad

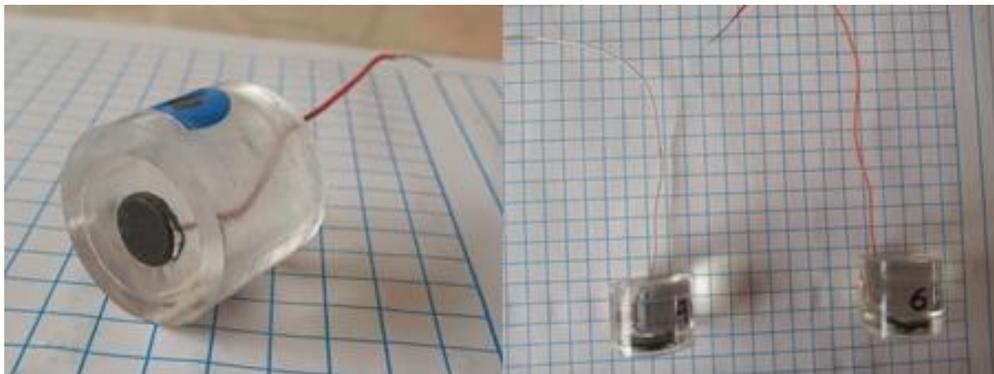


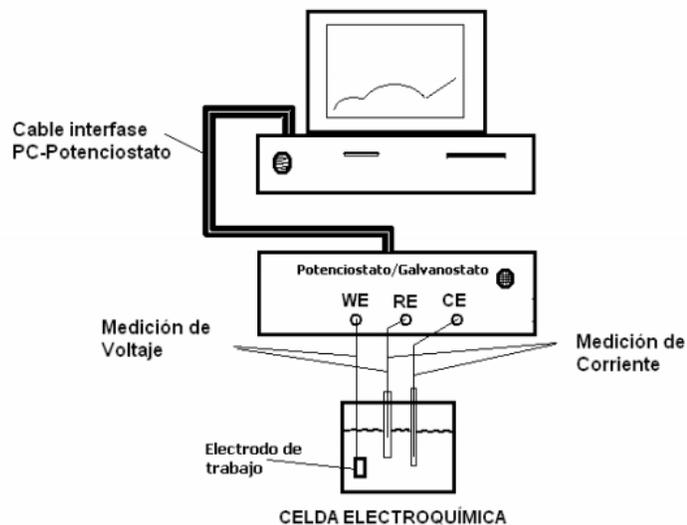
Fig. 69 Sustratos recubiertos, soldados y encapsulados

Solución corrosiva

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en la solución de NaCl al 22% en peso, con un pH de 10.6, que simula un entorno marino, utilizando un potenciostato automatizado marca ACM (Fig. 41). La solución se preparó con agua destilada y reactivos de grado analítico.

Celda electroquímica

Tanto la polarización potenciodinámica como la espectroscopía de impedancia electroquímica, se realizaron en una celda típica de tres electrodos donde las muestras se utilizaron como electrodo de trabajo, electrodo de referencia de Ag/AgCl y contraelectrodo de grafito. En la Fig. 70 se muestra un diagrama de la disposición de la celda electroquímica, y en la Fig. 71 se aprecia la celda electroquímica utilizada en el presente proyecto.



Esquema 1. Arreglo instrumental para el estudio del proceso de corrosión.

Fig. 70 Diagrama de la celda electroquímica de 3 electrodos [93]

Las pruebas de polarización potenciodinámica fueron corridas con una velocidad de barrido de 1 mV/s o 60 mV/min, en un intervalo de polarización de -300 mV a 1000 mV, con una corriente directa.

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica fue medida con una señal de corriente alterna, en un intervalo de frecuencias que va desde 10,000 Hz a 0.1 Hz.

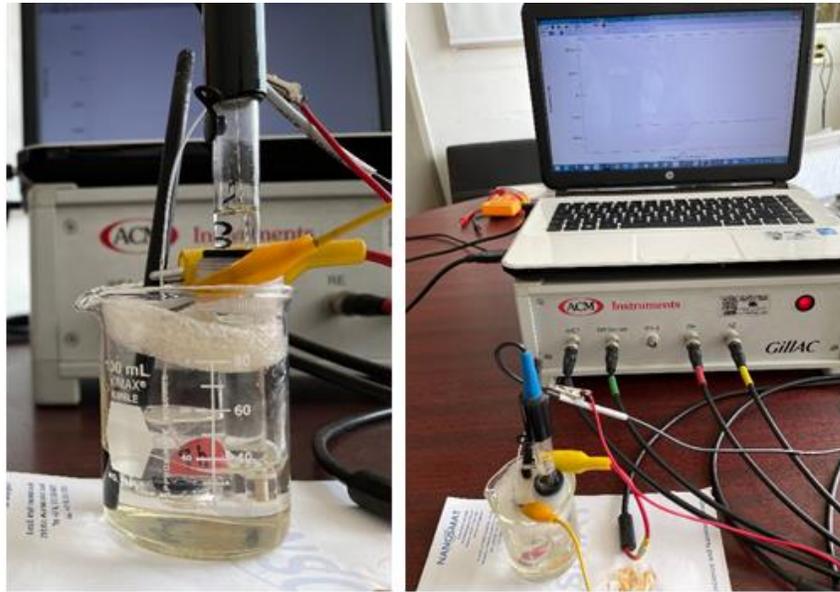


Fig. 71 Celda electroquímica de 3 electrodos

La Fig. 72 muestra las probetas de los sustratos de acero 4140 con recubrimiento y sin recubrir, después de la aplicación de las 2 técnicas electroquímicas.



Fig. 72 Probetas después de las pruebas electroquímicas

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos, comenzando por la caracterización microestructural realizada mediante DRX y MEB a los polvos iniciales, aleación de AlCuMnNi y recubrimientos fabricados mediante AM, también se presentan los resultados del comportamiento a la corrosión de los recubrimientos así mismo se muestra la microdureza de los recubrimientos además la comparación del desgaste entre los recubrimientos y el sustrato de acero 4140 sin recubrir.

4.1 Caracterización de los polvos iniciales

4.1.1 DRX

En las Figs. 73, 74, 75, 76 se presentan los difractogramas de los elementos iniciales Al, Cu, Mn, y Ni los cuales conforman la aleación, en donde se observan los patrones de difracción de cada elemento, basándose en estos difractogramas se pudieron identificar los picos característicos de cada uno de los elementos con los cuales se logró determinar la estructura cristalina de cada elemento con la ayuda de la base de datos AtomWork, donde se tiene que el Al, Cu, y Ni presentan una estructura FCC, mientras que el Mn presenta una estructura BCC.

Además, mediante la misma base de datos, se determinaron los índices de Miller de los planos cristalográficos de cada pico, así como la distancia interplanar de cada plano para cada uno de los elementos que conforman la aleación y esto se reportó en la Tabla 10.

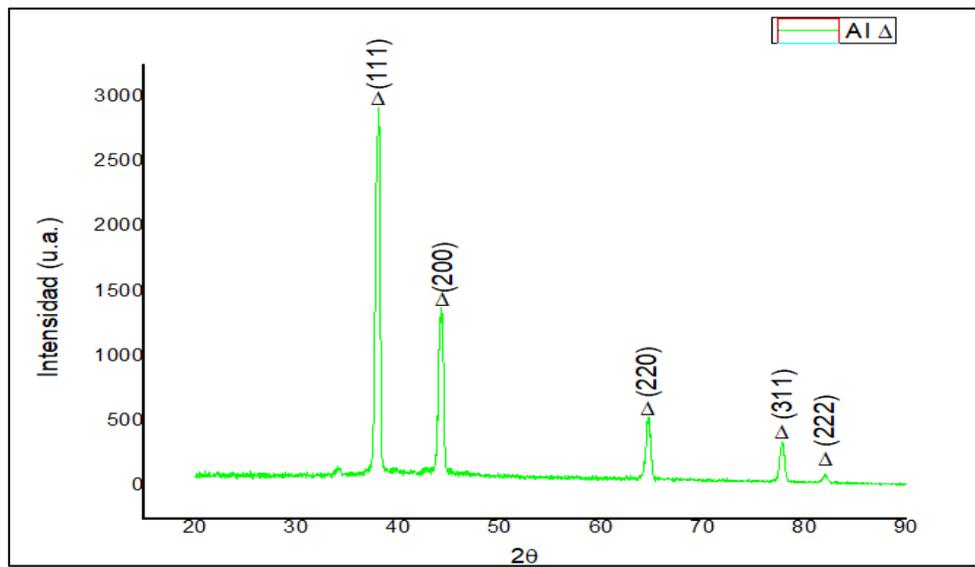


Fig. 73 Difractograma del Al

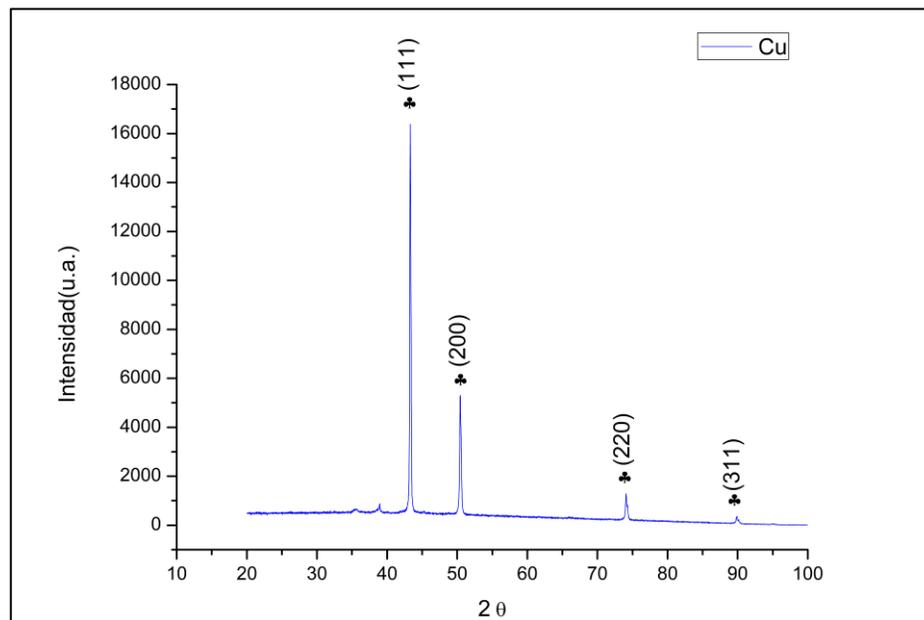


Fig. 74 Difractograma del Cu

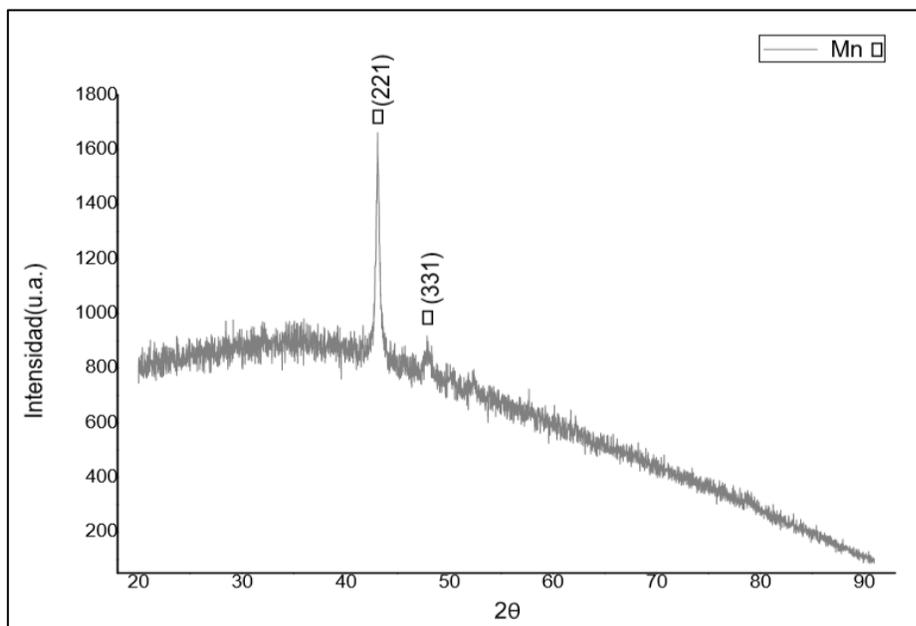


Fig. 75 Difractograma del Mn

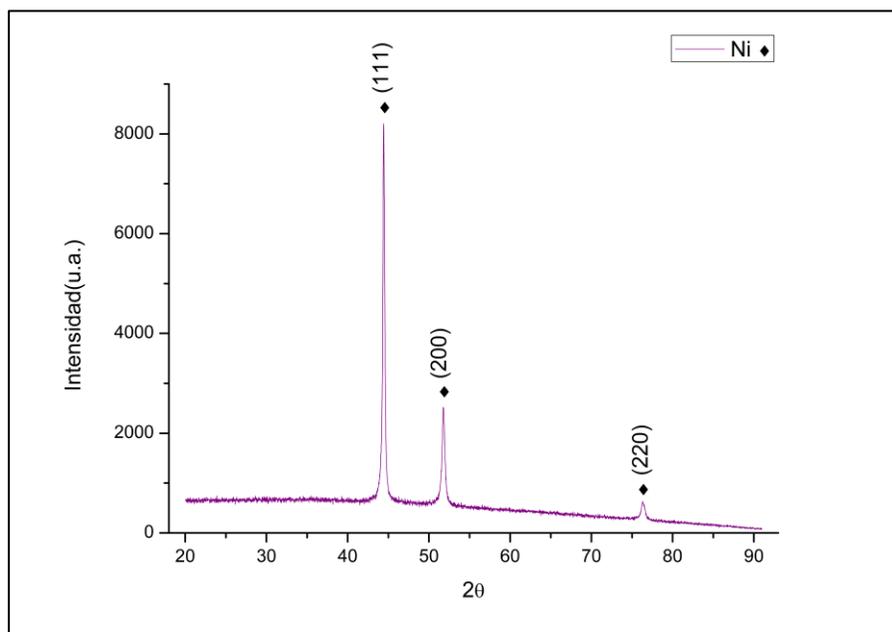


Fig. 76 Difractograma del Ni

Tabla 10 Picos de difracción de cada elemento de la aleación

Picos de difracción de cada elemento					
Al					
2 θ (°)	Índices de Miller			d-interplanar (nm)	Intensidad
38.042	1	1	1	0.2338	100
44.241	2	0	0	0.2025	51
64.5481	2	2	0	0.1432	32
77.8277	3	1	1	0.1221	25
82.0329	2	2	2	0.1169	11
Cu					
2 θ (°)	Índices de Miller			d-interplanar (nm)	Intensidad
43.32	1	1	1	0.2087	100
50.441	2	0	0	0.1808	40
74.098	2	2	0	0.1278	20
89.88	3	1	1	0.109	10
Mn					
2 θ (°)	Índices de Miller			d-interplanar (nm)	Intensidad
43.07	2	2	1	0.2105	100
47.85	3	1	1	0.1904	20
Ni					
2 θ (°)	Índices de Miller			d-interplanar (nm)	Intensidad
44.428	1	1	1	0.2038	100
51.78	2	0	0	0.1765	45
76.3	2	2	0	0.1248	20

4.1.2 MEB

En la Fig. 77 se aprecian 2 micrografías que corresponden al polvo de Al con distintos aumentos en la Fig. 77.a) 500 aumentos y b) 1000 aumentos, en estas imágenes se puede apreciar que las partículas de Al presentan una morfología de escama con un tamaño de partícula promedio de 38.85 μm .

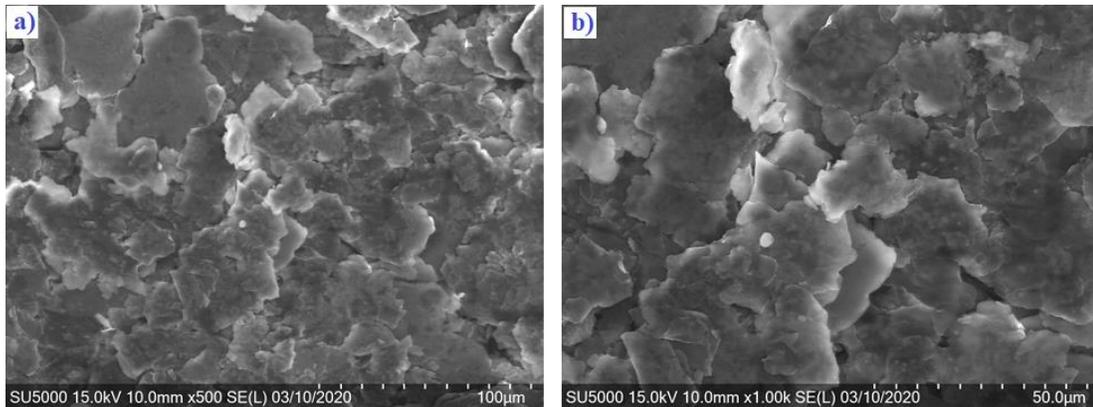


Fig. 77 Micrografías del polvo de Al: a) 500 X b) 1000 X

La Fig. 78 a) es una micrografía del polvo de Cu a 500 aumentos mientras la b) nos presenta una micrografía con 1000 aumentos, en ambas se puede ver la morfología de las partículas de Cu, las cuales presentan una forma dendrítica y un tamaño promedio de partícula de 30.92 μm .

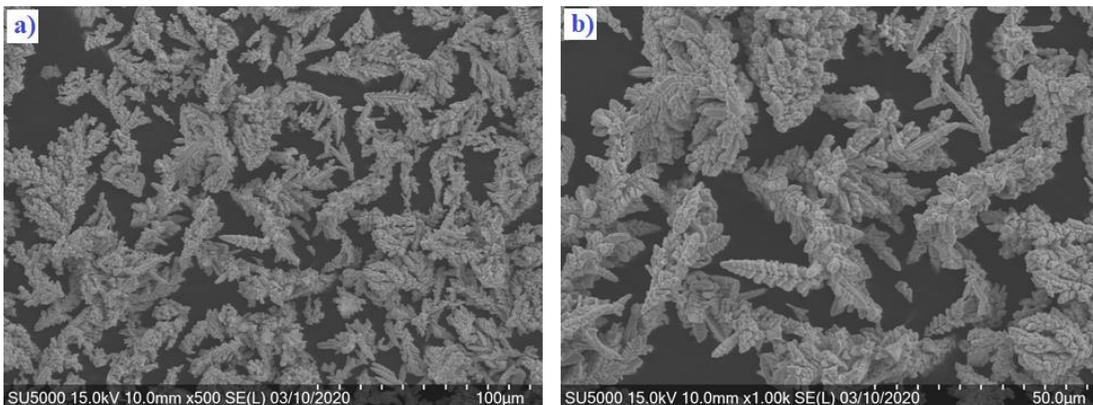


Fig. 78 Micrografías del polvo de Cu: a) 500 X b) 1000 X

En la Fig. 79 se observan las micrografías con 500 y 1000 aumentos del polvo de Mn, en las cuales se puede apreciar la morfología de las partículas de Mn, las cuales presentan una forma irregular y otras tienen una forma angular y presenta un tamaño de partícula menor que los 2 elementos anteriores, el tamaño promedio es de $7.69 \mu\text{m}$.

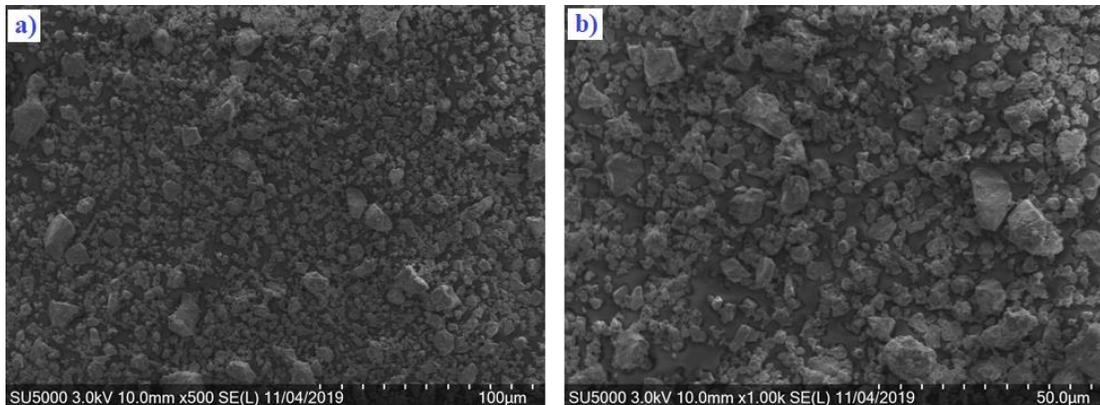


Fig. 79 Micrografías del polvo de Mn: a) 500 X b) 1000 X

En la siguiente imagen (Fig. 80) se muestran 2 micrografías del polvo de Ni con diferentes aumentos, donde se puede observar la morfología de estas partículas, las cuales presentan una forma de barra redondeada con longitud promedio de $23.56 \mu\text{m}$.

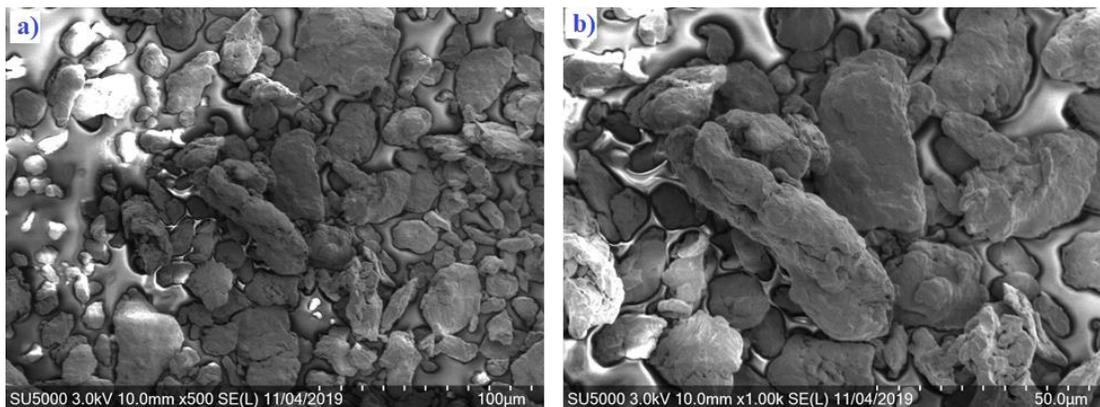


Fig. 80 Micrografías del polvo de Ni: a) 500 X b) 1000 X

4.2 Caracterización de la aleación

4.2.1 Predicción de fase

Basándose en la ecuación 5, se calculó el VEC para la HEA AlCuMnNi, obteniendo un valor de 7.75, y de acuerdo con lo reportado por Guo y Tian en sus trabajos de investigación [6,44], el valor de VEC obtenido para esta aleación cae en el intervalo que predice la estabilidad de 2 fases, una BCC y otra FCC, tal como se observa en la Tabla 11.

Tabla 11 Predicción de fase con base en la VEC

	Fase		
	BCC	BCC y FCC	FCC
VEC (Guo y Tian [6])	< 6.87	$6.87 \leq VEC < 8$	≥ 8
VEC AlCuMnNi	7.75		

4.2.2 DRX

La Fig. 81 muestra los patrones de DRX de la aleación AlCuMnNi, en la cual se aprecia la evolución en función del tiempo de molienda. En las cero h de molienda o los polvos sin moler, se puede ver en el difractograma los picos principales de los 4 elementos iniciales Al, Cu, Mn y Ni, donde algunos de estos picos se encuentran traslapados, mientras el tiempo de molienda transcurre podemos ver como algunos de estos picos desaparecen o bajan de intensidad.

De manera clara se puede ver como el pico principal del Al ubicado en el ángulo 2θ de 38.042° , desaparece por completo después de 6 h de molienda, esto indicaría que durante el AM el Al se disolvió en el sistema de la aleación, empezando la formación de la solución sólida, como lo reportado por Suprianto [21] en su trabajo de investigación.

Los picos de Cu ubicados en los ángulos 2θ de 50.42° y 74.11° , desaparecen por completo después de 6 h y 8 h respectivamente.

Se ha reportado en diversos trabajos de fabricación de HEAs por AM que la solución sólida comienza con la desaparición de los picos principales de los elementos iniciales [13,14,19,20,21] tal como ocurre en esta aleación después de 8 h de molienda. Este tiempo de molienda concuerda con lo reportado en otras investigaciones donde se menciona que se necesitan mínimo de 8 h a 400 rpm para formar HEAs [50].

Los patrones de DRX muestran que después de 12 h de molienda, ya no hay cambios en los picos de difracción, solo existe un ensanchamiento de estos picos que puede estar relacionado con el refinamiento del cristalito.

En otras investigaciones sobre aleaciones de alta entropía se ha reportado que el AM ocasiona un decremento del tamaño de cristal; y, por otra parte, la deformación de la red aumenta conforme aumenta el tiempo de molienda. [12,13,106]

A partir de las 12 h de molienda solo se observan 3 picos, en la Tabla 12 se observa los ángulos 2θ de estos picos, basado en lo reportado sobre la fabricación de HEAs por AM [12,19,49,107], la presencia de los 2 picos juntos con ángulos 2θ de 43.18° y 44.45° , indicaría la presencia de 2 fases, una fase correspondiente a una estructura FCC y la otra BCC.

Esto concordaría con la predicción de fase realizada al inicio de esta sección, y con lo reportado por Valeria Miranda en su trabajo de investigación [108], donde se reportó la presencia de 2 fases, una BCC y otra FCC, en la HEA AlCuMnNi mediante el programa Thermo-Calc y experimentalmente realizada por metalurgia líquida.

Tabla 12 Identificación de picos de la HEA AlCuMnNi

Pico	2 θ	Fase
1	43.18	FCC
2	44.45	BCC
3	51.87	FCC

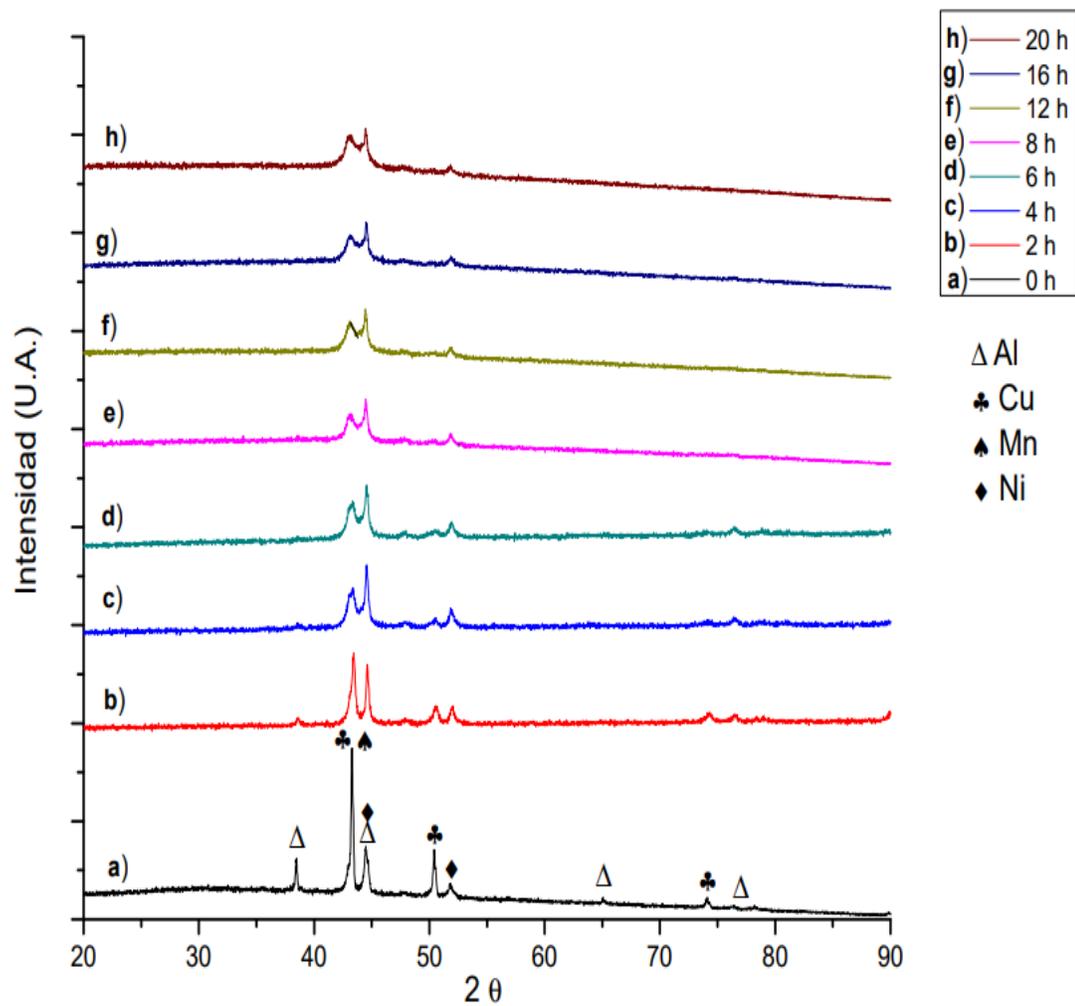


Fig. 81 Difractograma de DRX de la aleación sometida a distintos tiempos de molienda: a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 6 h, e) 8 h, f) 12 h, g) 16 h, h) 20 h.

4.2.2 Tamaño de cristalito

Mediante los patrones de DRX, se realizó la evaluación de los tamaños de cristalito de las muestras con distintos tiempos de molienda mediante la ecuación de Scherrer [109]:

$$L = \frac{\lambda K}{\beta \cos \theta}$$

Ecuación 9

Donde:

L= tamaño promedio de cristalito

λ = longitud de onda de rayos X en nm (0.154178 nm para la radiación de cobre)

K= constante relacionada con la forma del cristalito, tomada como 0.9

β = Ancho de pico a la mitad de la altura de pico de cada pico de difracción

θ = Ángulo de difracción

En la Tabla 13 se muestra el tamaño de cristalito para cada pico de difracción en la muestra de 0 h de molienda, en donde el tamaño de cristalito para esta muestra se calculó sacando un promedio de todos los picos que conforman esta muestra, tal como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13 Tamaño de cristalito para la muestra de 0 h de molienda

0 horas	
2 θ	Tamaño de cristalito (nm)
38.4791	39.64
43.2929	39.42

44.4814	21.65
50.422	33.02
51.8481	26.69
Promedio	33.43

En la Tabla 14 se puede apreciar el tamaño promedio de cristalito para las muestras sometidas a distintos tiempos de molienda, en donde se puede apreciar que todas las muestras se encuentran en el rango de nanómetros indicándonos que la aleación es nanocristalina.

Tabla 14 Tamaño promedio de cristalito para los diferentes tiempos de molienda

Tiempo de molienda (h).	Tamaño Promedio de cristalito (nm)
0	33.43
2	23.63
4	19.61
6	16.92
8	16.44
12	16.32
16	15.05
20	14.53

En la Fig. 82 nos muestra una gráfica de la evolución del tamaño promedio de cristalito en función del tiempo de molienda, en la que se distingue una tendencia de disminución del tamaño de cristalito mientras avanza el tiempo de molienda. Donde el tamaño del cristalito evolucionó de 33.43 nm con 0 h

de molienda a 14.52 nm con 20 h de molienda. Se aprecia que a partir de las 6 horas de molienda la disminución del tamaño de cristalito es muy pequeña.

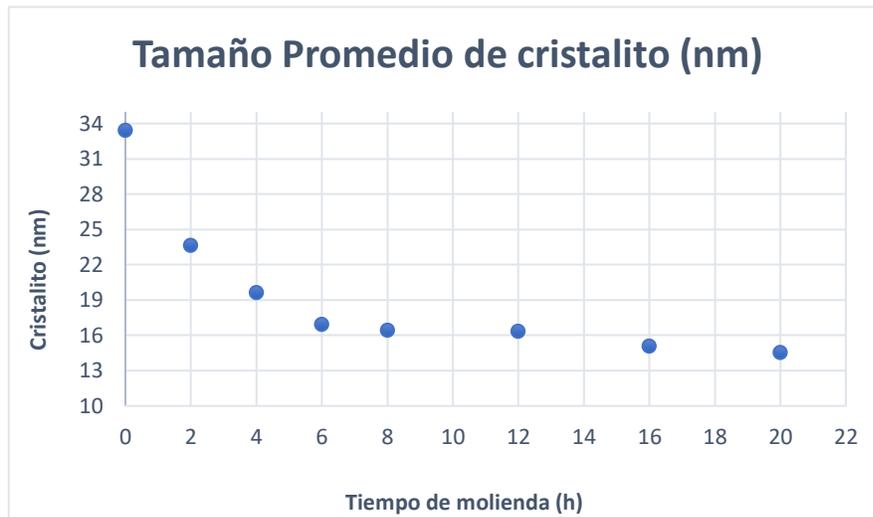


Fig. 82 Gráfica del tamaño promedio de cristalito en función del tiempo

4.2.3 MEB

La Fig. 83 muestra 2 micrografías de los polvos de aleación AlCuMnNi con 0 h de molienda (a) y con 4 h de molienda (b), ambas con un aumento de 2000 X, en la Fig. 83 a) es posible apreciar partículas con diferentes morfologías, lo cual es congruente, ya que los elementos iniciales (Al, Cu, Mn y Ni) tienen diferentes morfologías como se mostró en la sección de análisis de MEB de los polvos iniciales, y dado que es la muestra sin moler aún no se aprecia el efecto del AM en la morfología y tamaño de las partículas.

En la Fig. 83 b) con 4 h de molienda es posible apreciar el efecto del AM en la morfología de las partículas las cuales comienzan a ser homogéneas, con un tamaño promedio de partícula de 11.44 μm .

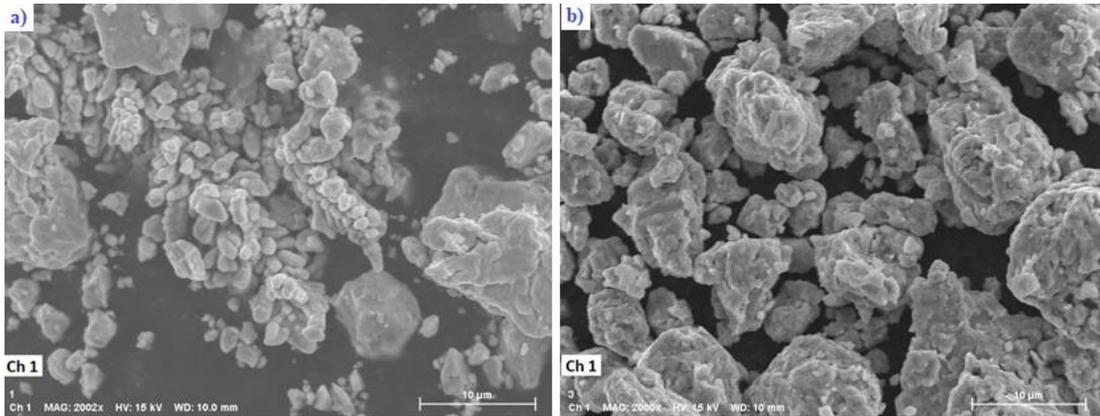


Fig. 83 Micrografías de la mezcla de polvos a 2000 X: a) 0 h de molienda y b) 4 h de molienda

La Fig. 84 se puede apreciar micrografías con aumentos de 500 y 1000, de la mezcla de polvos con 12 h de molienda. En las cuales se observa una evolución morfológica de las partículas con respecto a las de 0 y 4 h de molienda, estas partículas son homogéneas morfológicamente y presentan una forma redondeada con un tamaño promedio de partícula de 5.73 µm.

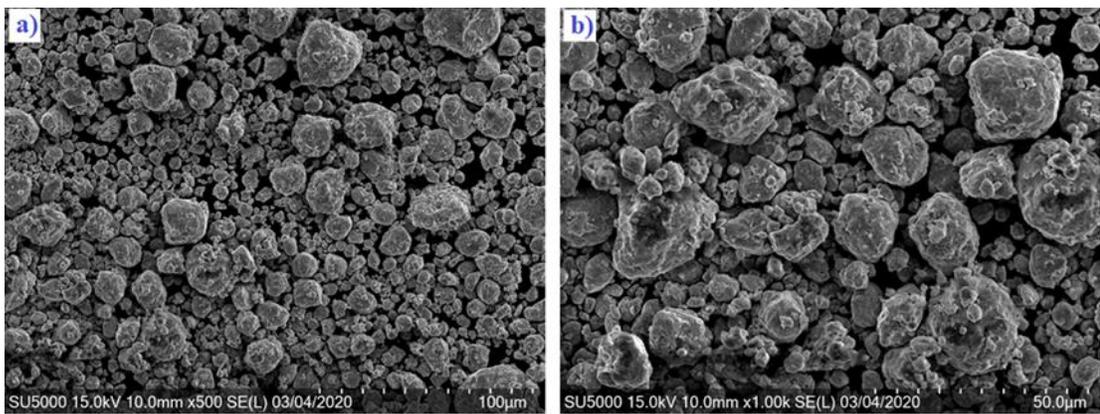


Fig. 84 Micrografías de la mezcla de polvos con 12 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X

La Fig. 85 presenta un histograma de la distribución del tamaño de partícula de la muestra con 12 h de molienda, en donde predomina las partículas con

tamaño menor de 5 μm , sin embargo, también muestra la presencia de partículas mayores a 9 μm con un 17%.

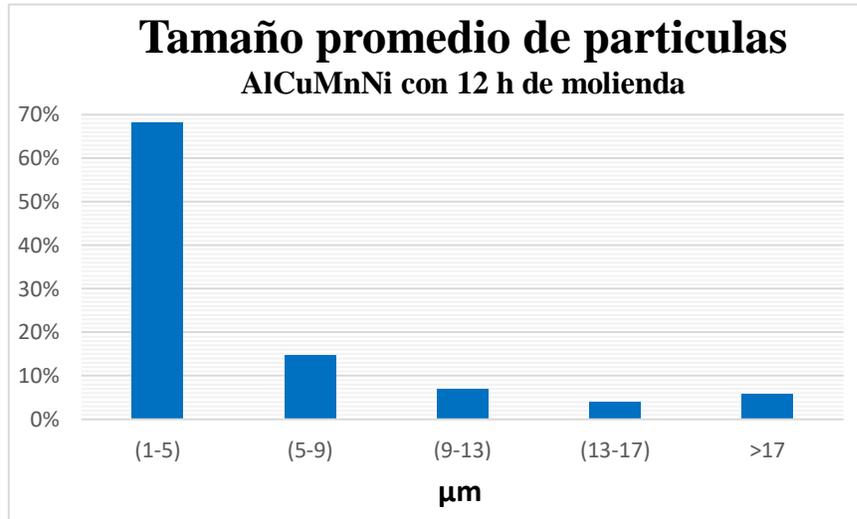


Fig. 85 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 12 h de molienda

La Fig. 86 muestra las micrografías de la muestra con 16 h de molienda a 500 (a) y 1000 (b) aumentos, la morfología que muestran es similar a las de la muestra anterior (con 12 h de molienda) con una forma redondeada.

Las partículas presentan una morfología homogénea y un tamaño promedio de partícula de 5.68 μm , el cual es ligeramente menor que el de la muestra con 12 h de molienda.

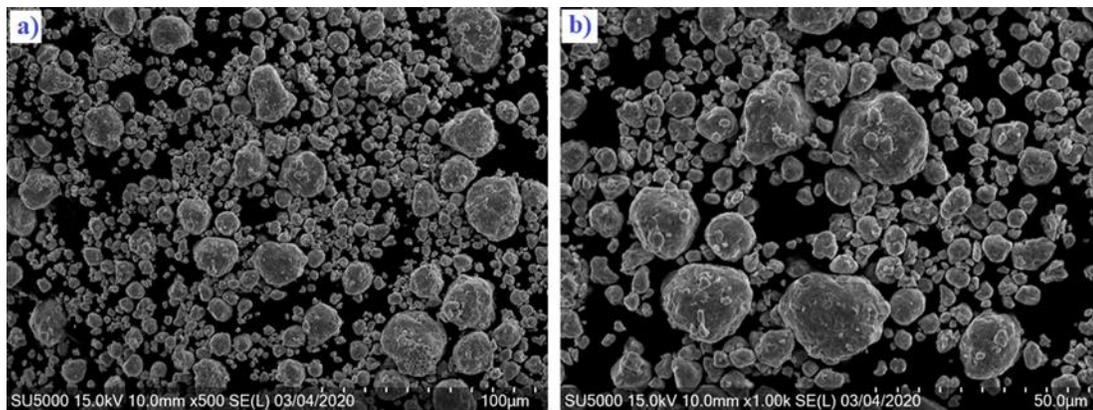


Fig. 86 Micrografías de la mezcla de polvos con 16 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X

El histograma mostrado en la Fig. 87 representa la distribución del tamaño de las partículas de la muestra con 16 h de molienda, en el que se nota que las partículas menores de 5 μm siguen predominando igual que en la muestra con 12 h de molienda.

En comparación con la anterior muestra, el porcentaje de partículas con tamaño menor a 5 μm disminuyo, así como el porcentaje de partículas mayores a 9 μm también disminuyo, mientras que el porcentaje partículas de entre 5 y 9 μm aumento, lo que indicaría un equilibrio entre los procesos de fractura de las partículas grandes y soldadura de las partículas pequeñas.

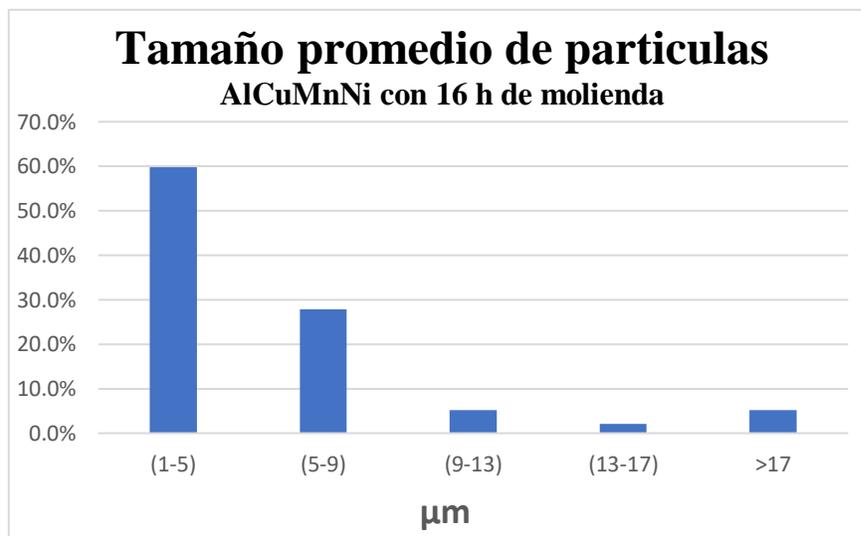


Fig. 87 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 16 h de molienda

De acuerdo con las micrografías mostradas en la Fig. 88 que corresponden a la mezcla de polvos con 20 h de molienda, la morfología de estas partículas no sufre grandes cambios con respecto a las partículas con 12 h y 16 h de molienda, siguen mostrando una forma redondeada y morfológicamente son homogéneas.

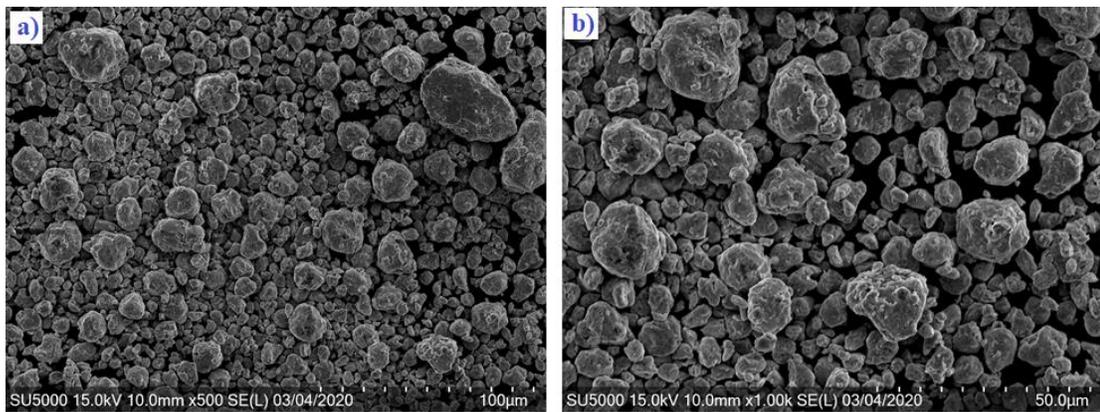


Fig. 88 Micrografías de la mezcla de polvos con 20 h de molienda: a) 500 X y b) 1000 X

El tamaño promedio que presentan estas partículas es de 5.65 μm , muy similar al obtenido en la muestra anterior. El histograma de la Fig. 89 presenta la distribución del tamaño de partícula para esta muestra, el cual no presenta cambios significativos con el presentado y analizado en la muestra de 16 h.

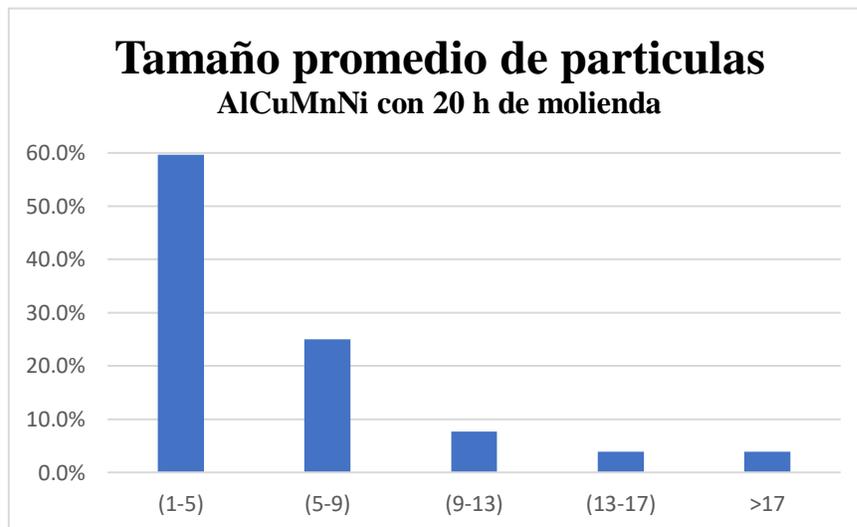


Fig. 89 Histograma del tamaño de partículas de la muestra con 20 h de molienda

La evolución del tamaño de partícula se exhibe en la Fig. 90, se nota una clara disminución del tamaño promedio de partícula, de las 4 h de molienda a las 12 h de molienda, una disminución de alrededor de 6 μm , pero de las 12 h a las 20 h de molienda la disminución del tamaño promedio de partícula es pequeño en la escala de 0.08 μm .

Esto sugiere que a partir de las 12 h de molienda se logra un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura, logrando que las partículas grandes se fracturan al mismo ritmo que las partículas pequeñas se soldan en frío, dando como resultado que el tamaño promedio de partícula se mantenga casi constante desde las 12 h de molienda a las 20 h de molienda.

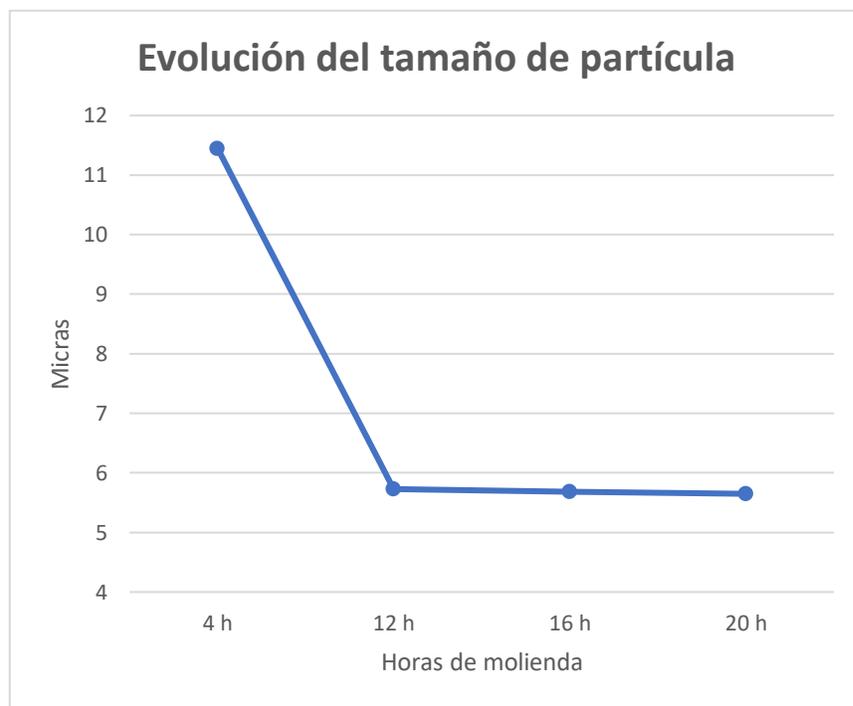


Fig. 90 Evolución del tamaño promedio de partícula en función del tiempo de molienda

4.2.4 Mapeos químicos mediante EDS

En la Fig. 91 se muestra la evolución de la homogeneidad de los elementos en la aleación, mediante mapeos químicos realizados con EDS, en la Fig. 91 a), se muestra un mapeo de la mezcla de polvos con 0 h de molienda, donde se puede apreciar que los elementos iniciales se encuentran separados o cada uno en un lugar específico, mientras transcurre el tiempo de molienda estos elementos se empiezan a mezclar entre sí como se puede notar en las imágenes de 2 h y 4 h de molienda, Fig. 91 b) y c) respectivamente, cuando el tiempo de molienda es mayor como en la Fig. 91 d), f) y e) que representan un tiempo de molienda de 12 h, 16 h y 20 h de molienda, se puede notar que todos los elementos que conforman la aleación se encuentran repartidos por toda la muestra, por lo cual se puede decir que las nuevas partículas formadas son químicamente homogéneas, cada una contiene todos los elementos de aleación, esto debido al efecto del AM.

En la Fig. 92 se puede apreciar la ubicación de cada uno de los elementos iniciales Al, Cu, Mn y Ni en la muestra de 0 h de molienda, donde se ve de manera clara que cada elemento se encuentra concentrado en un punto o lugar específico dentro de la muestra. El ejemplo más claro la Fig. 92 d) se puede notar una partícula dendrítica de Cu.

Mientras la Fig. 93 muestra la ubicación de cada uno de los elementos que conforman la mezcla con 20 h de molienda, a diferencia de la imagen con 0 h de molienda, en esta Fig. 93 se muestra que cada uno de los elementos (Al, Cu, Mn y Ni) se encuentran distribuidos por toda la muestra, con lo cual se puede decir que existe una homogeneidad de los elementos en la muestra.

Comparando con el ejemplo del Cu del párrafo anterior, se nota claramente en la Fig. 93 d) que en este caso el Cu ya se encuentra repartido homogéneamente por toda la muestra.

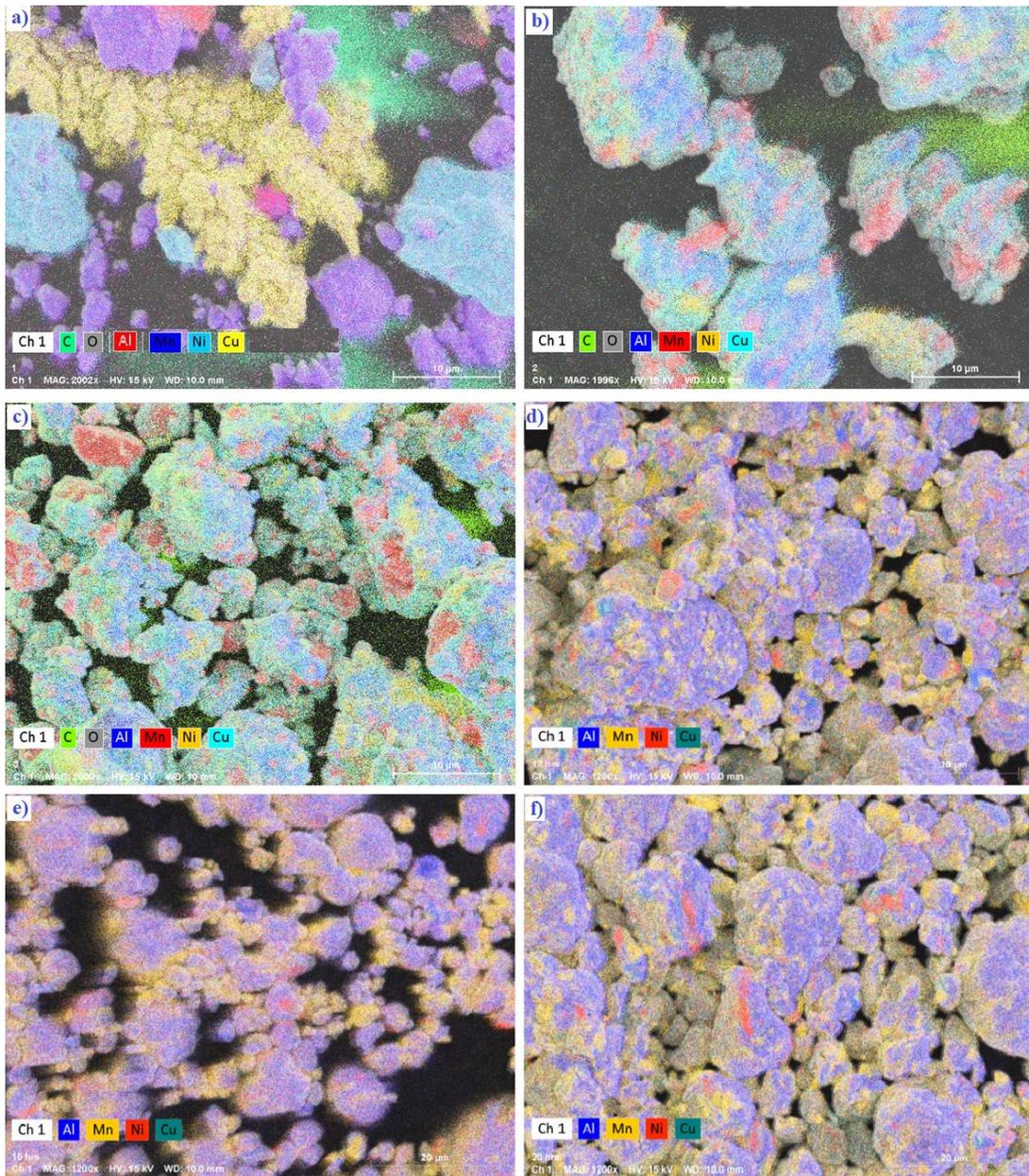


Fig. 91 Mapeos químicos de la mezcla de polvos con diferentes tiempos de molienda: a) 0 h, b) 2 h, c) 4 h, d) 12 h, e) 16 h y f) 20 h

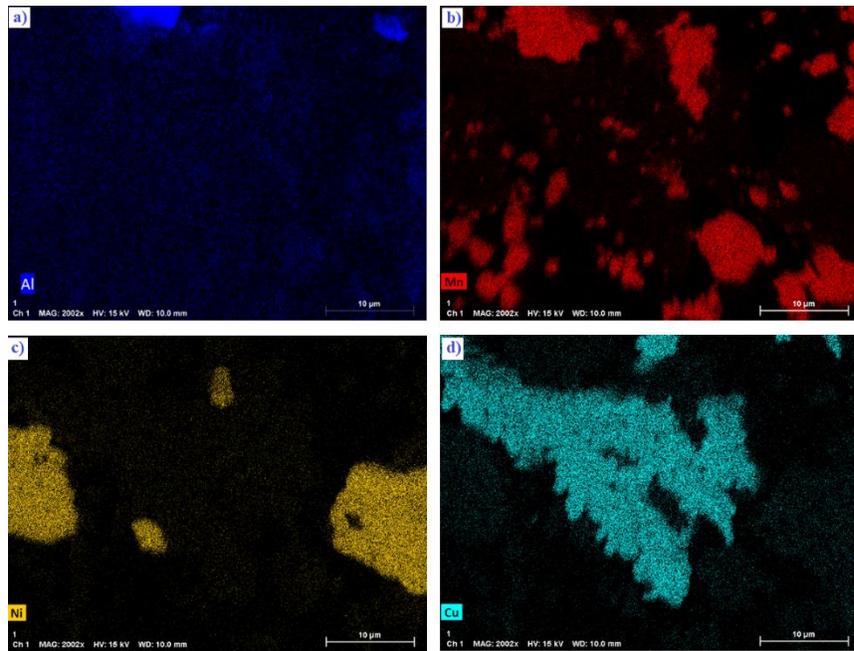


Fig. 92 Mapeos químicos de los elementos de la mezcla con 0 h de molienda: a) Al, b) Mn, c) Ni y d) Cu

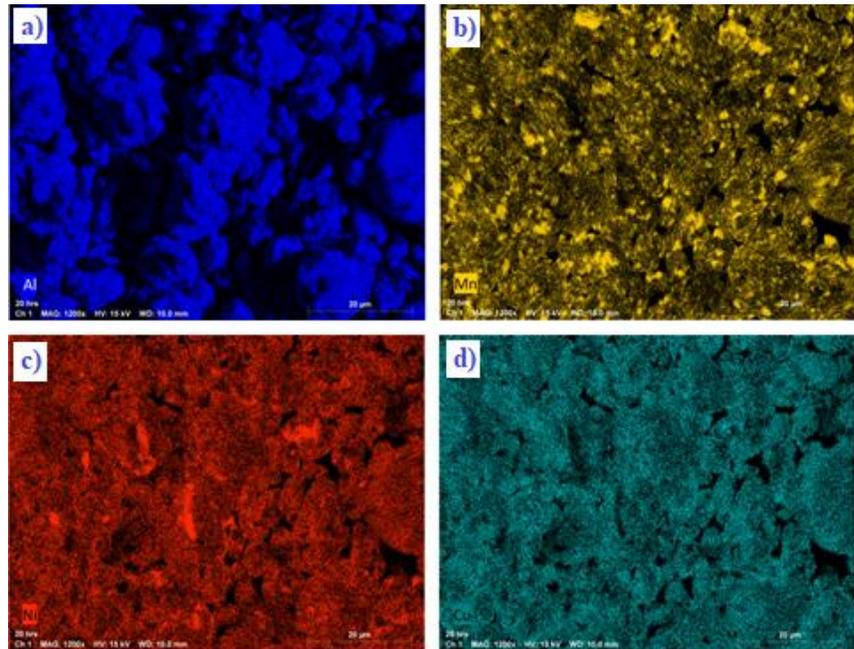


Fig. 93 Mapeos químicos de los elementos de la mezcla con 20 h de molienda: a) Al, b) Mn, c) Ni y d) Cu

4.2.5 Análisis semicuantitativo mediante EDS

Con base en los mapeos químicos se obtuvo un análisis cualitativo y semicuantitativo del porcentaje de cada elemento de la aleación, en la Fig. 94 se puede observar este análisis en la mezcla de polvos con 20 h de molienda.

A partir de este análisis se confirma la presencia de los 4 elementos iniciales (Al, Cu, Mn, Ni) después de las 20 h de molienda, así mismo se observan porcentajes atómicos del Al y Mn similares a los establecidos al inicio de la molienda en la tabla 5.

También se muestra que el porcentaje atómico del Cu es mayor que el reportado en la tabla 5 y a su vez el porcentaje atómico del Ni es menor que el reportado en la tabla 5, esta diferencia puede atribuirse a 2 factores, el primero el error de la desviación estándar, ya que este es un análisis semicuantitativo, y el segundo factor, es posible que esta diferencia se deba a la presencia de una fase rica en Cu en la región en donde se llevó a cabo este análisis.

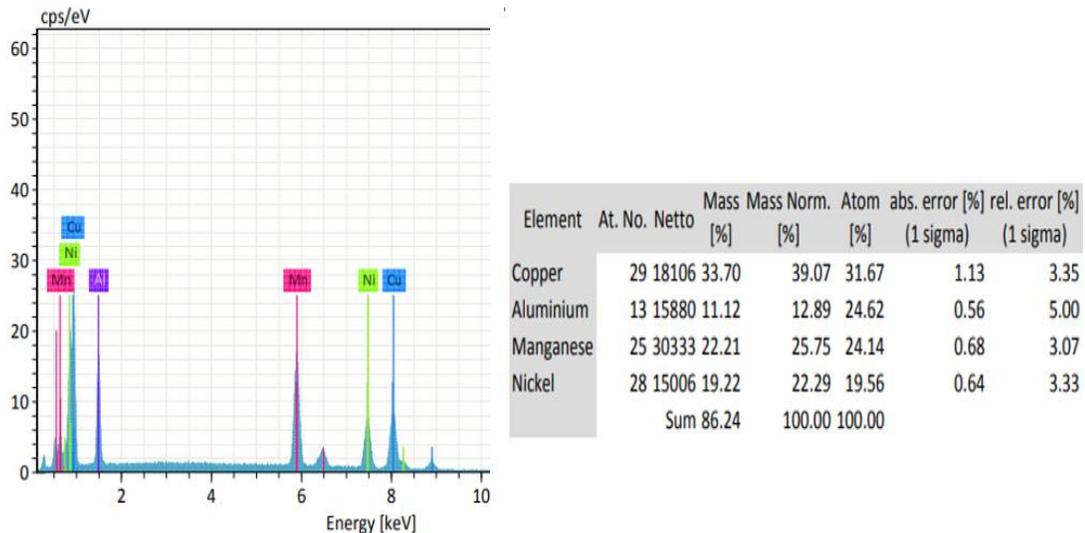


Fig. 94 Análisis cualitativo y semicuantitativo por EDS de la aleación con 20 h de molienda

4.3 Caracterización de los recubrimientos

4.3.1 MEB

4.3.1.1 Recubrimiento de 3 h

La Fig. 95 muestra la imagen de la sección transversal del HEAC AlCuMnNi con 3 h de molienda, con la Fig. 95 a) de electrones retrodispersados es más fácil identificar la interfaz del recubrimiento-sustrato, basándose en la diferencia de composición de elementos del recubrimiento y sustrato. Con base en esta figura se obtuvo el espesor promedio del recubrimiento el cual fue de $34.75 \mu\text{m}$.

El recubrimiento presenta un espesor irregular, además se aprecian algunos pequeños defectos como pequeños poros u óxidos, sin embargo, de manera general la capa de recubrimiento presenta una microestructura compacta.

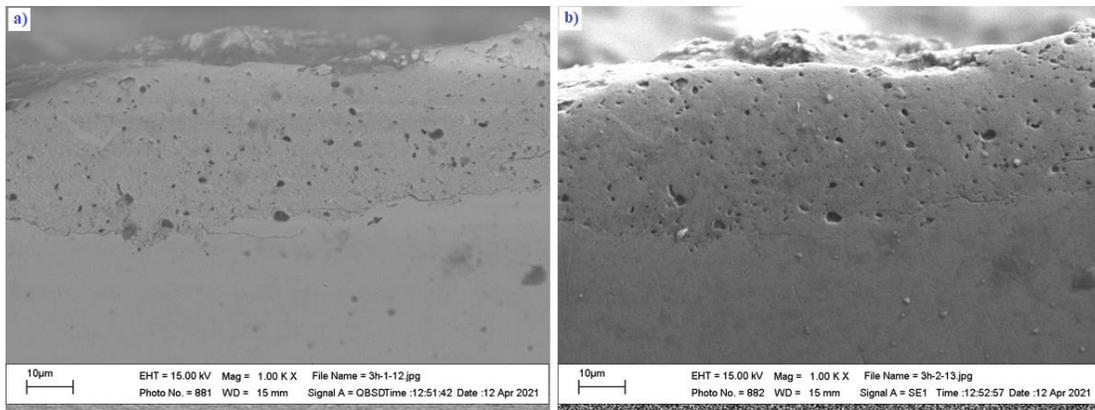


Fig. 95 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 3 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios

4.3.1.2 Recubrimiento de 6 h

La capa de recubrimiento con 6 h de molienda se muestra en la Fig. 96, la cual presenta un espesor promedio $29.62 \mu\text{m}$, el cual es menor que el recubrimiento de 3 h.

En comparación entre las Figs. 95 y 96, podemos notar que el recubrimiento de 3 h es más compacto que el de 6 h, la capa de recubrimiento de 6 h presenta algunas zonas donde su estructura es compacta sin embargo también existen regiones donde la estructura presenta muchos defectos, como poros, grietas y fracturas profundas como se aprecia en la Fig. 96 a), lo cual podría estar relacionado con el efecto endurecimiento por deformación impartido por el mayor tiempo de AM.

De acuerdo con las fracturas presentadas en el recubrimiento de 6 h y el espesor menor en comparación del de 3 h, indicaría que hubo desprendimiento de la capa de recubrimiento con 6 h de molienda.

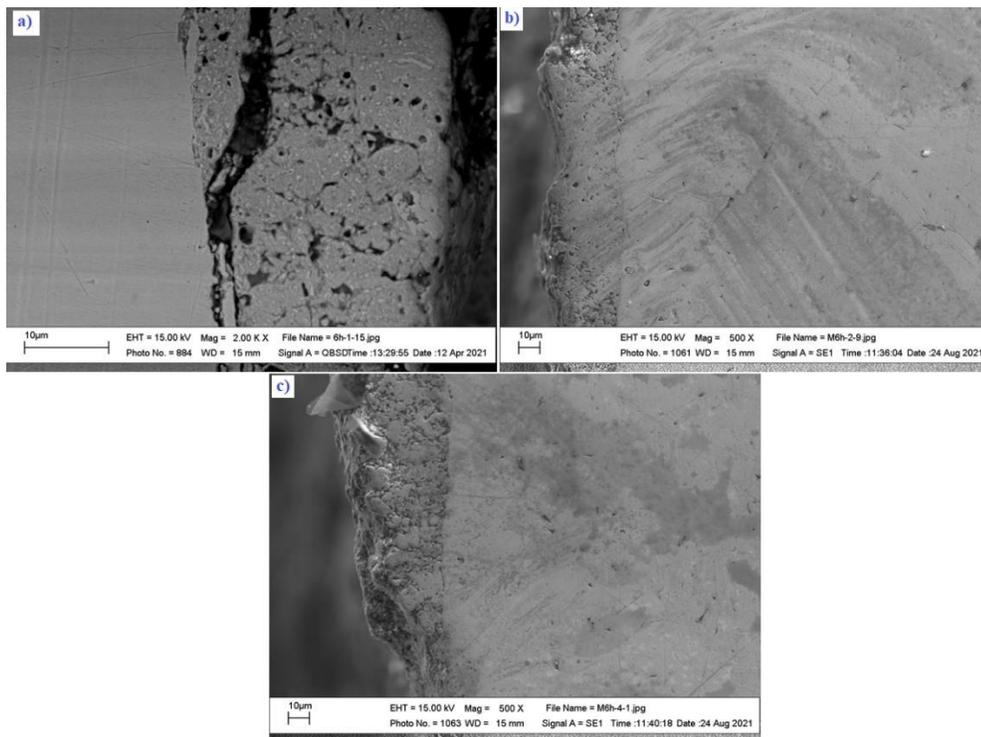


Fig. 96 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 6 h de molienda a) electrones retrodispersados a 2000 X, b) y c) electrones secundarios a 500 X

4.3.1.3 Recubrimiento de 9 h

El recubrimiento con 9 h de molienda presenta una estructura defectuosa, con una gran cantidad de poros y grietas como se aprecia en la Fig. 97, este recubrimiento tiene una mayor cantidad de defectos que el recubrimiento de 3 h.

El espesor promedio que presenta el recubrimiento es de $16.31\ \mu\text{m}$, este espesor es menor que el de los recubrimientos de 3 h y 6 h de molienda, lo que significa que ocurre una disminución de la capa de recubrimiento conforme aumenta el tiempo de molienda, contrario a lo que se podría esperar de un aumento en el espesor de los recubrimientos conforme mayor es el tiempo de molienda, a un lado a esta disminución también se presentan mayor cantidad de defectos en la estructura del recubrimiento debido al endurecimiento por deformación impartido por el AM conforme transcurre el tiempo de molienda.

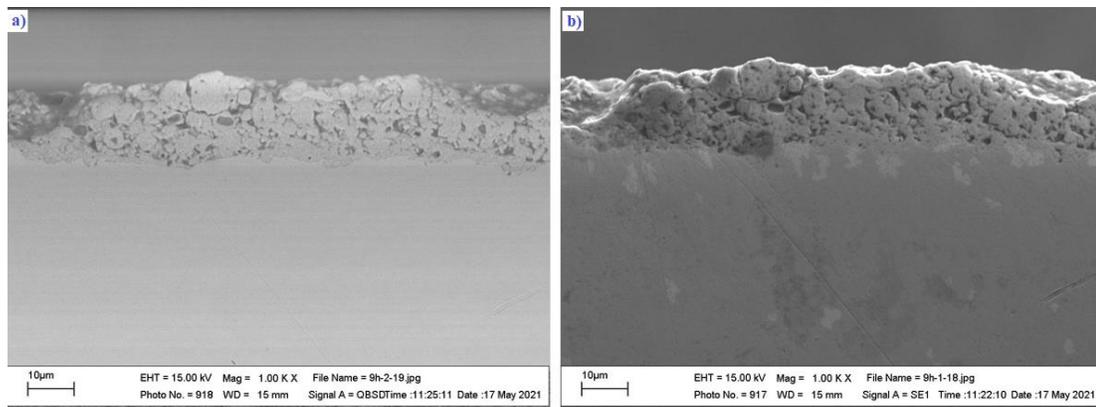


Fig. 97 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 9 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios

4.3.1.4 Recubrimiento de 12 h

La Fig. 98 muestra la sección transversal de la capa de recubrimiento con 12 h de molienda la cual tiene un espesor promedio de $10.66\ \mu\text{m}$, la más delgada

entre todos los recubrimientos, sin embargo, la capa de recubrimiento que presenta es más compacta y con menos defectos que las de los recubrimientos con 6 h y 9 h, de hecho, esta capa de recubrimiento es muy similar a la estructura del recubrimiento con 3 h de molienda.

Lo anterior indicaría que el proceso de formación de la capa de recubrimiento por AM es un proceso cíclico, que se comporta de la siguiente manera, con los golpes impartidos por el AM a pocas horas (3 h) se logra la formación de la capa de recubrimiento, como el de la Fig. 95, la cual corresponde a las 3 h de molienda y presenta una estructura compacta con algunos defectos y el espesor más grande de todas las muestras. Conforme transcurre el tiempo de molienda es posible que el espesor del recubrimiento aumente, pero también se introducen más defectos en la estructura del recubrimiento, haciendo que la capa de recubrimiento se desprenda, dando como resultado un recubrimiento con un espesor menor y con muchos defectos tal como los recubrimientos de 6 h y 9 h, conforme sigue transcurriendo el tiempo de molienda es posible que el recubrimiento se desprenda por completo y se inicie otra vez la deposición del mismo, tal como ocurre en el recubrimiento de 12 h, y este es el proceso de forma cíclica de deposición, fracturas y desprendimiento de la capa de recubrimiento.

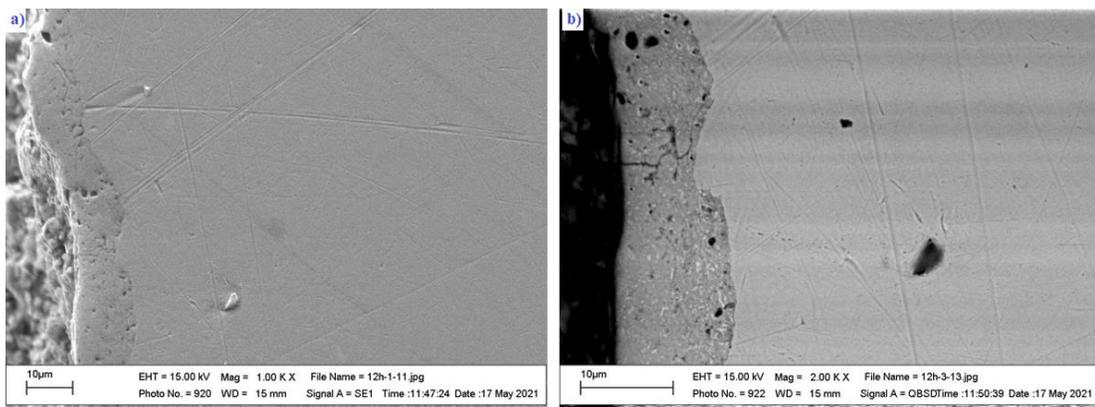


Fig. 98 Micrografías de la sección transversal del HEAC con 12 h de molienda a) electrones retrodispersados y b) electrones secundarios

En los cuatro casos las superficies de los recubrimientos muestran una gran rugosidad, sin embargo en cuanto al espesor y la estructura de la capa del recubrimiento, la muestra con 3 h de molienda es la que presenta el mayor espesor, en la Fig. 99 podemos notar la evolución del espesor en función del tiempo de molienda en donde el espesor va decreciendo conforme transcurre el tiempo de molienda.

La capa de recubrimiento de 3 h es la más compacta además de ser la de mayor espesor, por lo tanto base a este análisis realizado con base en las micrografías, el recubrimiento de 3 h es el que presenta las mejores características microestructurales.

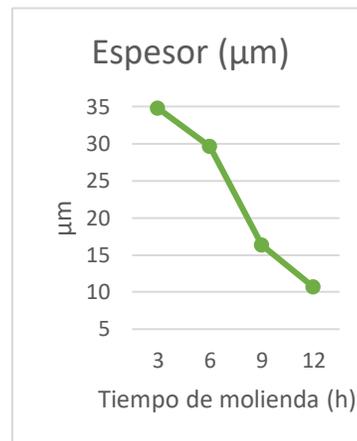


Fig. 99 Evolución del espesor de los recubrimientos en función del tiempo de molienda

4.3.2 Escaneo de línea mediante EDS de los recubrimientos

4.3.2.1 Recubrimiento de 3 h

El análisis de la composición química fue realizado mediante EDS. La Fig. 100 muestra el escaneo de línea de la composición elemental a través del sustrato recubierto con 3 h de molienda, el cual se realizó desde la superficie al interior del sustrato.

En el área del sustrato, el contenido de Fe (línea de color morado) se mantiene a un nivel relativamente alto, ya que el sustrato es un acero. En la interfase entre el sustrato y el recubrimiento, se aprecia que el contenido del elemento Fe cae y el de los elementos de Al, Cu, Mn y Ni aumenta.

En el área de la capa de recubrimiento se aprecia una distribución uniforme de los 4 elementos (Al, Cu, Mn, Ni) a lo largo del recubrimiento, lo que indica que la composición del recubrimiento es homogénea.

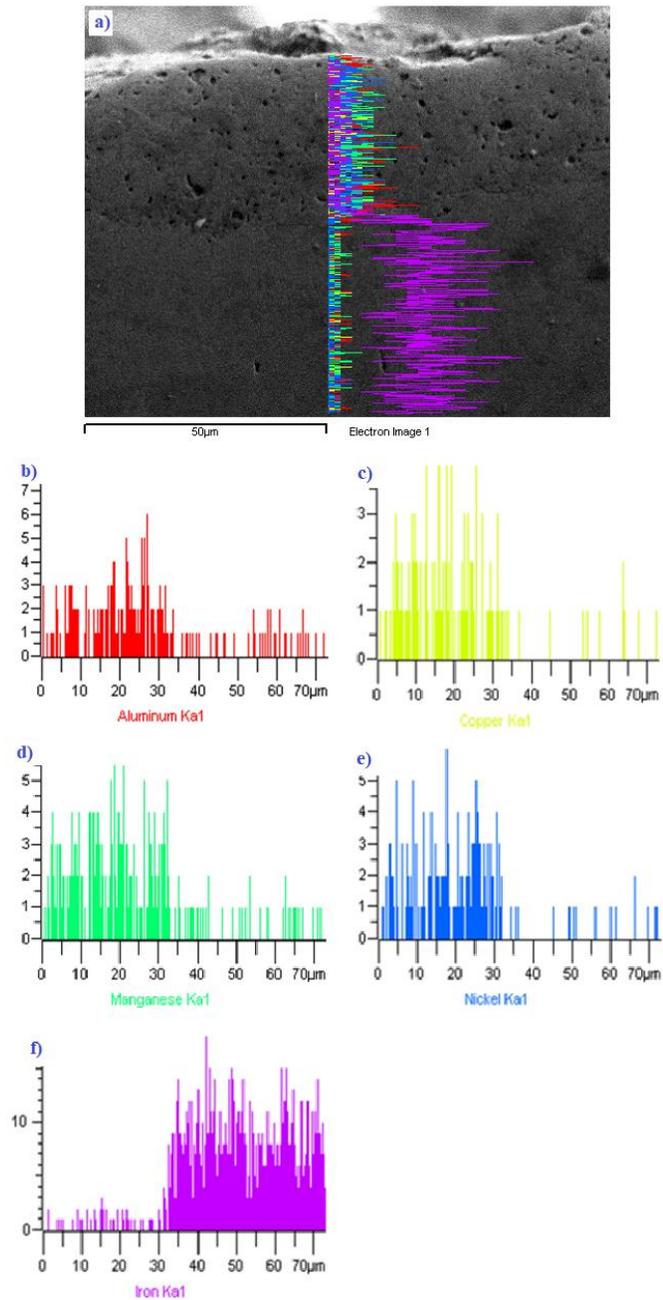


Fig. 100 a) Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 3 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe

Así mismo en las gráficas de cada elemento que componen el recubrimiento (Fig. 100 b), c), d) y e)), se puede observar que en sus barras de intensidad no son continuas, existen algunos huecos o saltos de una barra a otra barra de intensidad, lo que indica la presencia de algún poro en ese lugar del recubrimiento.

A partir del escaneo de línea se puede ver una clara delimitación entre el recubrimiento y el sustrato por lo que no se evidencia una difusión grande entre el recubrimiento y el sustrato, aunque puede existir apenas en la interfase recubrimiento sustrato.

4.3.2.2 Recubrimiento de 6 h

La Fig. 101 muestra el escaneo de línea realizado al sustrato recubierto con 6 h de molienda, al igual que el recubrimiento de 3 h, en el área del sustrato el contenido de Fe es alto, y en la región del recubrimiento el contenido de los 4 elementos (Al, Cu, Mn, Ni) se mantiene uniforme.

En la interfase recubrimiento-sustrato, del lado del recubrimiento, se aprecia que el contenido de Fe no desciende bruscamente, lo que podría sugerir una pequeña difusión en esta interfase.

Comparando los escaneos de línea de los recubrimientos de 3 y 6 h de molienda en los 2 es claro la delimitación entre sustrato y recubrimiento, por el contenido de Fe, y los elementos del recubrimiento, y en ambos casos los elementos del recubrimiento mantienen un contenido uniforme.

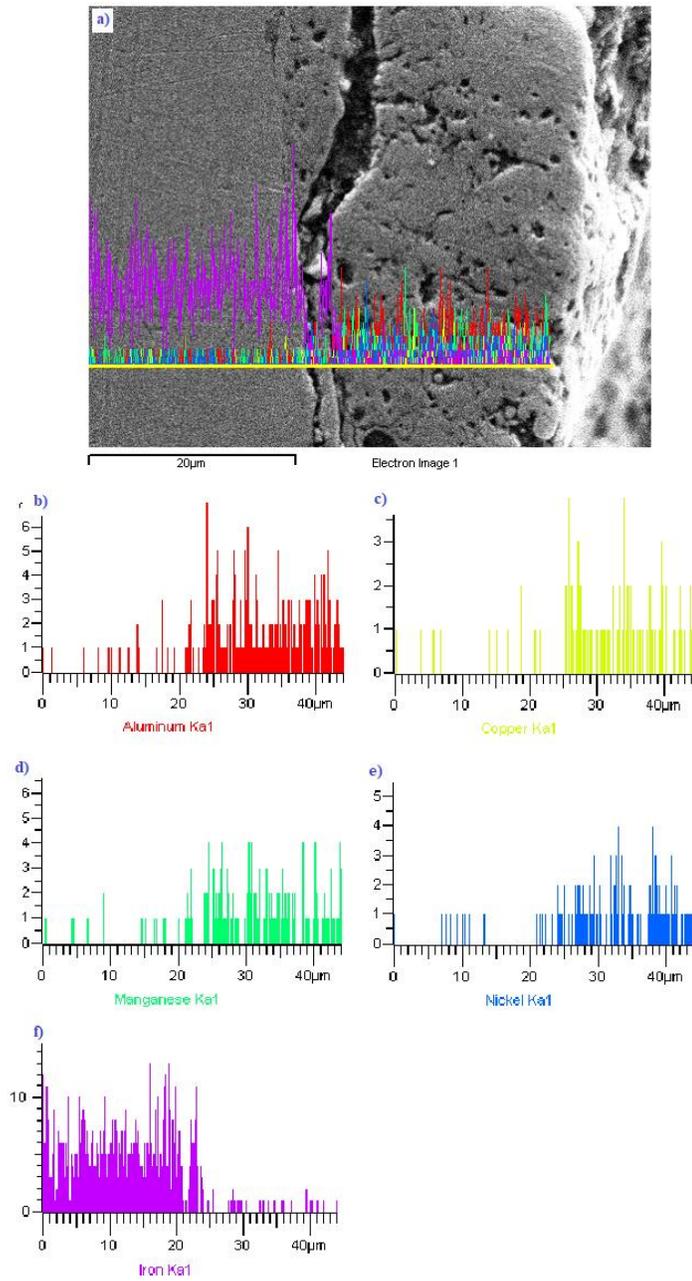


Fig. 101 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 6 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe

4.3.2.3 Recubrimiento de 9 h

La Fig. 102 muestra el escaneo de línea realizado al sustrato recubierto con 9 h de molienda, el cual al igual que los anteriores se ve de manera clara la delimitación entre el sustrato y el recubrimiento por la caída del contenido Fe en la región del recubrimiento.

En cuanto a los elementos que conforman el recubrimiento, se aprecia un contenido uniforme a lo largo de la línea que atraviesa la región del recubrimiento.

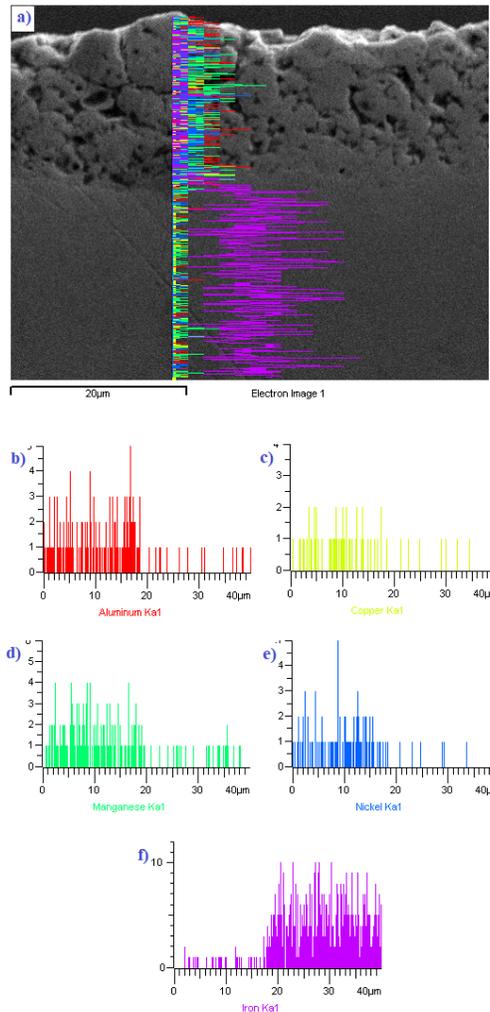


Fig. 102 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 9 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe

4.3.2.4 Recubrimiento de 12 h

El escaneo de línea realizado a la muestra con 12 h de molienda se muestra en la Fig. 103, con los resultados obtenidos en este último escaneo se puede decir que el tiempo de molienda no influye en el contenido de los elementos que conforman el recubrimiento, ya que en todos los casos se observa un contenido uniforme de Al, Cu, Mn y Ni en la región del recubrimiento.

Así mismo en todos los casos no se encontró evidencia clara que en la interfase recubrimiento-sustrato hubiera una difusión entre ambas partes.

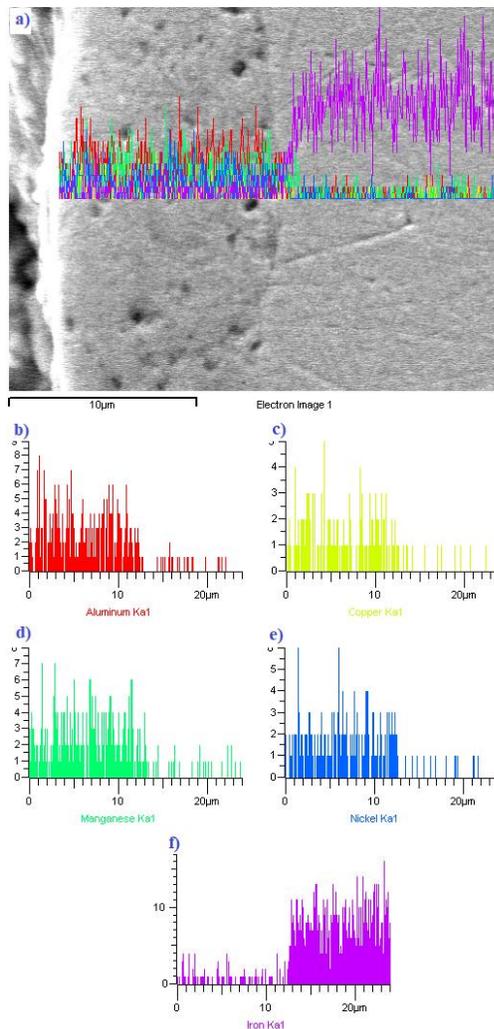


Fig. 103 Escaneo de línea mediante EDS sobre el recubrimiento de 12 h, b) grafica intensidad del Al, c) Cu, d) Mn, e) Ni y f) Fe

4.3.3 Mapeos químicos mediante EDS de los recubrimientos

4.3.3.1 Recubrimiento de 3 h

El mapeo químico mediante EDS se realizó en la interfaz entre el recubrimiento y el sustrato, la Fig. 104 muestra este mapeo para el sustrato recubierto con 3 h de molienda. La alta concentración de Fe está presente en la región del sustrato adyacente al recubrimiento. Se observó una distribución homogénea de los elementos Al, Cu, Mn y Ni en la región del recubrimiento concordando con el resultado obtenido mediante el escaneo de línea.

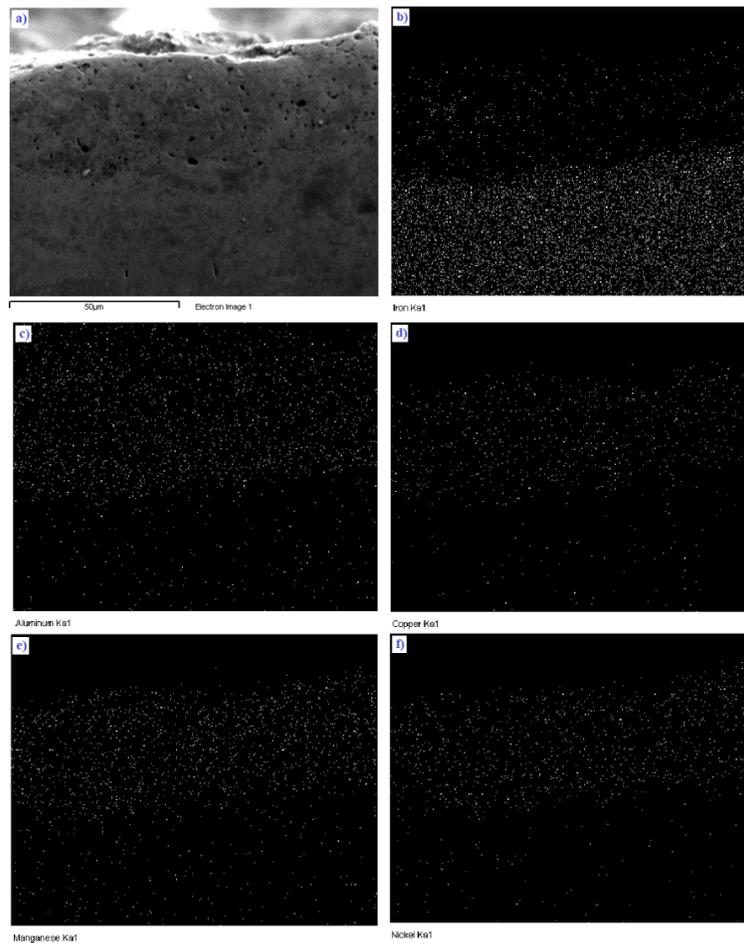


Fig. 104 Mapeo químico del recubrimiento con 3 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni

4.3.3.2 Recubrimiento de 6 h

La Fig. 105 muestra el mapeo químico realizado al sustrato recubierto con 6 h de molienda, al igual que el anterior se observa claramente una delimitación entre el sustrato y el recubrimiento.

En la Fig. 105 a), se puede apreciar el mapeo químico del Fe, en el cual podemos ver una pequeña concentración de este elemento en la región del recubrimiento, lo cual indicaría una contaminación de este elemento en esta región, introducida por 2 factores, un posible desprendimiento del sustrato o del medio de molienda (viales y balines) durante el proceso de AM, después de un largo tiempo de molienda.

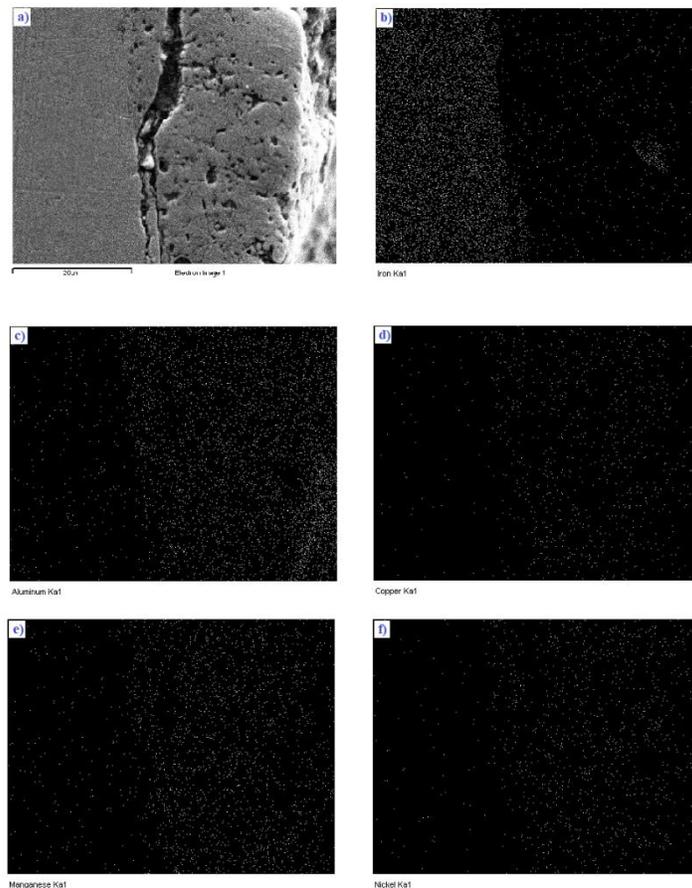


Fig. 105 Mapeo químico del recubrimiento con 6 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni

4.3.3.3 Recubrimiento de 9 h

El mapeo químico que se muestra en la Fig. 106 corresponde a la muestra con 9 h de molienda, que al igual que en los anteriores es muy fácil identificar la región del sustrato con base en el mapeo químico del Fe.

En cuanto a la región del recubrimiento se aprecia una buena distribución de los elementos que lo conforman, no existen regiones donde se observe alguna segregación de algún elemento, por lo que se dice que los elementos se encuentran distribuidos homogéneamente.

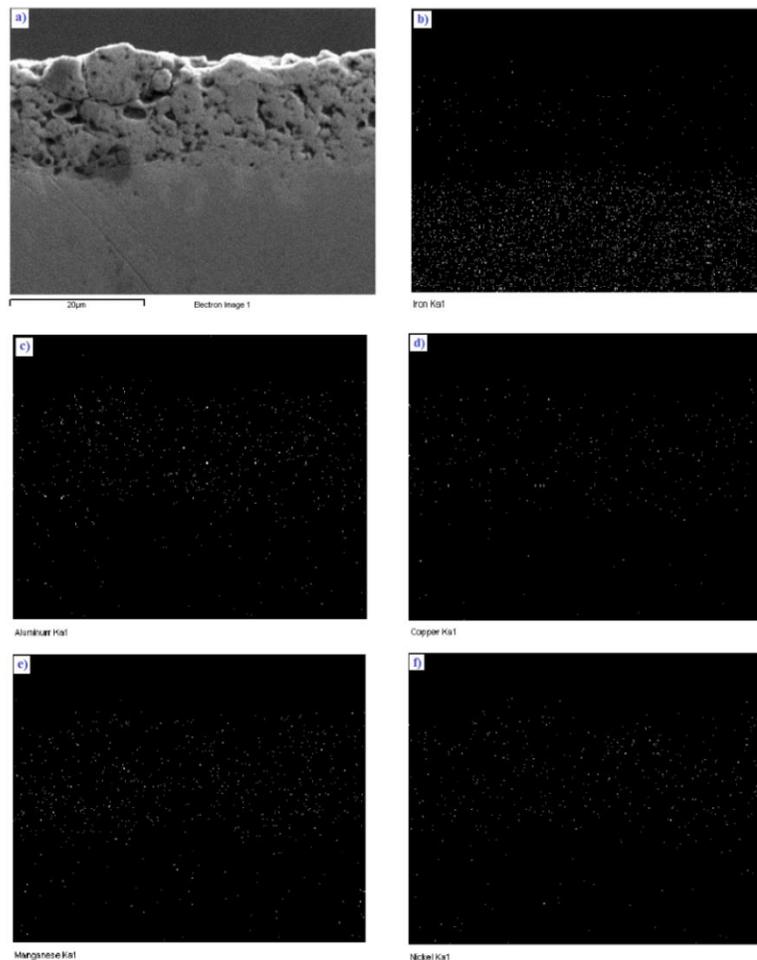


Fig. 106 Mapeo químico del recubrimiento con 9 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni

4.3.3.4 Recubrimiento de 12 h

En la Fig. 107 se observa el mapeo químico realizado al sustrato recubierto con 12 h de molienda, con este último mapeo y en comparación con los anteriores, muestra las mismas características en cuanto a la distribución de los elementos.

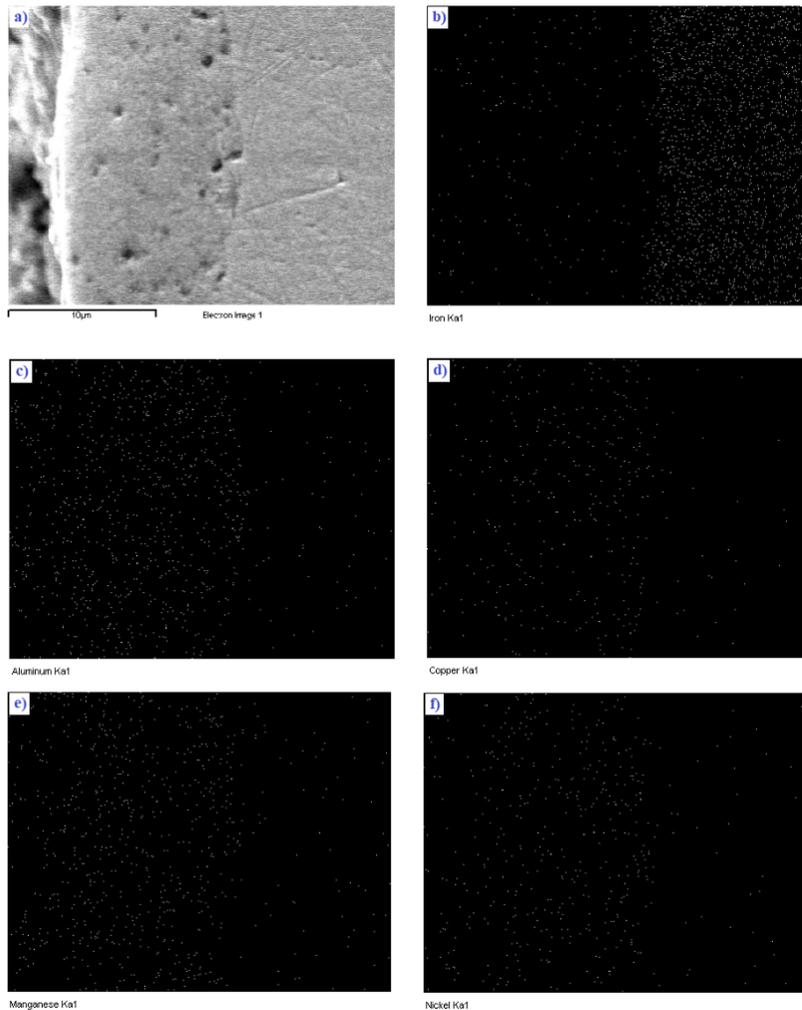


Fig. 107 Mapeo químico del recubrimiento con 12 h de molienda: a) imagen MEB, b) mapa de Fe, c) mapa de Al, d) mapa de Cu, e) mapa de Mn y f) mapa de Ni

Con base en los resultados obtenidos de los mapeos químicos se puede mencionar que el tiempo de molienda no influye en la distribución de los elementos en la región del recubrimiento, que como ya se mencionó en todos los casos se observó una distribución homogénea de los elementos en la capa de recubrimiento.

De acuerdo con los resultados obtenidos de los mapeos y los escaneos en línea no se encontró evidencia alguna que nos indique que hubo algún proceso de difusión entre sustrato y recubrimiento.

4.4 Dureza

Las pruebas de dureza fueron realizadas sobre los sustratos recubiertos con 3 h y 12 h de molienda, dado que, con base a los resultados obtenidos mediante las micrografías, dichos sustratos recubiertos fueron los que presentaron la capa de recubrimiento más compacta y con menos defectos como grietas o poros.

La Tabla 15 y la Fig. 108 muestran los resultados obtenidos, donde se aprecia una dureza muy similar entre el sustrato y el recubrimiento. La capa de recubrimiento presenta una dureza promedio de 320.21 ± 18 HV, mientras el sustrato presenta una dureza menor de 308.5 ± 15 HV, lo cual representa una mejora de 11.71 en la dureza del recubrimiento.

Se tiene que la dureza presentada en por el recubrimiento, es ligeramente menor que el reportado en la HEA AlCuMnNi realizada por metalurgia líquida [108], que es de 358.81 ± 20.01 HV, esta diferencia negativa en la dureza puede estar asociada a la porosidad mostrada en la microestructura de los recubrimientos fabricados por la técnica de AM.

Tabla 15 Dureza del sustrato vs. recubrimiento

Dureza Vickers (HV)		
	Recubrimiento	sustrato
1	301	294.5
2	312	290.9
3	355.3	297.9
4	308	323.6
5	317.1	292.3
6	342.4	316.9
7	299.4	325.3
8	317.7	297
9	316	320
10	333.2	326.6
Promedio	320.21	308.5
Desviación estándar	18.0884	15.1051

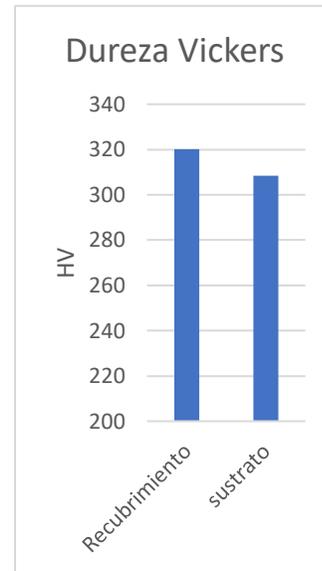


Fig. 108 Dureza Vickers recubrimiento vs. sustrato

Así mismo se tiene que la dureza presentada por el HEAC AlCuMnNi es comparable con la dureza presentada en otros recubrimientos de HEA fabricados por la técnica de AM, como se muestra en la Tabla 16.

Tabla 16 Dureza Vickers de HEAC fabricados por AM

HEACs	HV
AlCuNiFeCr [21]	352.85
CoCrFeNiCu [19]	400
AlCuMnNi	320.21

Con los resultados obtenidos se tiene que, en términos de dureza, la capa de recubrimiento no presenta una mejora significativa en comparación con el sustrato de acero 4140, sin embargo, tampoco representa un decrecimiento en la dureza con respecto al sustrato, por lo tanto, la dureza no es un parámetro fundamental para evaluar el comportamiento de la capa de

recubrimiento frente al sustrato de acero 4140 utilizados en el presente proyecto.

4.5 Desgaste

En la Tabla 17 y en la Fig. 109 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de desgaste realizadas al sustrato de acero 4140 sin recubrir y a los sustratos recubiertos con distintos tiempos de molienda. Así mismo en el Anexo A, se presentan de manera más detallada las tablas de desgaste individual para cada una de las muestras.

A base de los resultados obtenidos en la Tabla 17 y representados de manera gráfica en la Fig. 109, se aprecia la pérdida de peso en función del recorrido en km para cada una de las muestras estudiadas.

Se tiene que el sustrato de acero 4140 sufre una pérdida de peso relativamente alta en los primeros 3 km de recorrido, a partir del cuarto km de recorrido la pérdida de peso disminuye, y del quinto km de recorrido al décimo km de recorrido la pérdida de peso disminuye significativamente y se mantiene estable en el rango de 0.001 g de pérdida de peso por km recorrido.

En cuanto a los sustratos recubiertos todos presentan una tendencia de pérdida de peso menor en comparación con el sustrato sin recubrir, en todas las muestras de los sustratos recubiertos se observa un patrón de pérdida de peso similar.

Para el sustrato recubierto con 3 h de molienda, se tiene una pérdida de peso relativamente baja hasta el km 5, a partir de este km se tiene una tendencia creciente o ascendente de la pérdida de peso, por lo cual se puede deducir que en el quinto km de recorrido comienza el desprendimiento de la capa de recubrimiento, culminando con una pérdida total 0.9 g.

Tabla 17 Pérdida de peso del sustrato sin recubrir y de los sustratos recubiertos con distintos tiempos de molienda

Desgaste						
Recorrido (km)	Sustrato		3 h		6 h	
	Pérdida de peso (g)	Pérdida acumulada	Pérdida de peso (g)	Pérdida acumulada	Pérdida de peso (g)	Pérdida acumulada
0		0		0		0
1	0.0266	0.0266	0.0006	0.0006	0.003	0.003
2	0.1065	0.1331	0.0002	0.0008	0.0043	0.0073
3	0.2623	0.3954	0.0009	0.0017	0.0055	0.0128
4	0.0215	0.4169	0.0049	0.0066	0.0171	0.0299
5	0.0038	0.4207	0.0024	0.009	0.0306	0.0605
6	0.0019	0.4226	0.0188	0.0278	0.0028	0.0633
7	0.0016	0.4242	0.0337	0.0615	0.0029	0.0662
8	0.0048	0.429	0.0024	0.0639	0.0026	0.0688
9	0.0003	0.4293	0.0168	0.0807	0.0096	0.0784
10	0.0033	0.4326	0.0157	0.0964	0.0129	0.0913
Total		0.4326		0.0964		0.0913
	9 h		12 h			
Recorrido (km)	Pérdida de peso (g)	Pérdida acumulada	Pérdida de peso (g)	Pérdida acumulada		
0		0		0		
1	0.0019	0.0019	0.0012	0.0012		
2	0.0006	0.0025	0.0014	0.0026		
3	0.001	0.0035	0.002	0.0046		
4	0.0006	0.0041	0.0049	0.0095		
5	0.0172	0.0213	0.0171	0.0266		
6	0.0203	0.0416	0.0126	0.0392		
7	0.0531	0.0947	0.0394	0.0786		
8	0.0201	0.1148	0.0049	0.0835		
9	0.0304	0.1452	0.0064	0.0899		
10	0.0329	0.1781	0.0204	0.1103		
Total		0.1781		0.1103		

En cuanto al sustrato recubierto con 6 h de molienda se tiene una pérdida de peso baja hasta el km 3, mientras que a partir de este km de recorrido pudo iniciar el desprendimiento de la capa de recubrimiento, dado que la pérdida de

peso comienza a ser mayor, y mantiene una tendencia creciente hasta el final del recorrido, finalizando con una pérdida total de 0.9 g.

El comportamiento de pérdida de peso del sustrato recubierto con 9 h de molienda es similar al de los anteriores recubrimientos, teniendo una pérdida de peso baja hasta el 4 km, y a partir de ese km se tiene una tendencia de pérdida de peso ascendente la cual se mantiene hasta el final de la prueba, de tal modo se tiene que el desprendimiento de la capa de recubrimiento pudo iniciar en el cuarto km de recorrido, finalizando con una pérdida de peso total de 0.17 g.

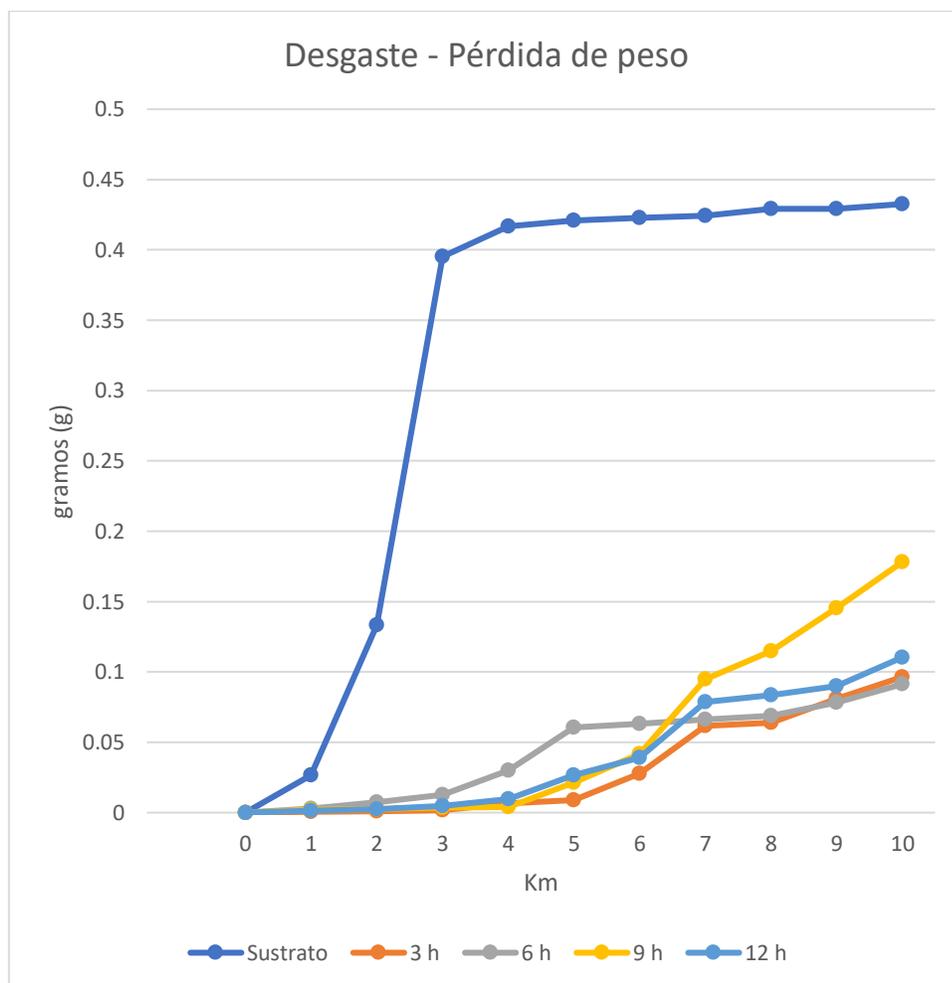


Fig. 109 Gráfica de la pérdida de peso en función del recorrido para el sustrato sin recubrir y recubierto con distintos tiempos de molienda

Por último, el sustrato recubierto con 12 h de molienda presenta un comportamiento muy similar al anterior, teniendo el km 4 como el punto donde la pérdida de peso comienza a ser mayor, por lo tanto, el punto donde comienza el desprendimiento de la capa de recubrimiento, a partir de ese punto se mantiene una tendencia creciente de la pérdida de peso hasta el final del recorrido, finalizando con una pérdida total de 0.11 g.

Respecto a la comparación de rendimiento entre los sustratos recubiertos se tienen 2 factores principales a analizar: el recorrido que tarda en comenzar a desprenderse la capa de recubrimiento y la pérdida total de peso.

En cuanto al primer factor se tiene que la capa de recubrimiento de la muestra con 3 h de molienda es la más resistente o la que más tarda en comenzar a desprenderse, esto concuerda con los resultados obtenidos en la sección de análisis de MEB por medio de las micrografías, donde se tiene que este recubrimiento es el que presenta el espesor más grande y la microestructura más compacta.

Las capas de recubrimiento con 6 h, 9 h y 12 h de molienda se desprenden entre el tercer y cuarto km de recorrido, lo cual está relacionado con su espesor que son menores en comparación con el de 3 h, también puede atribuirse a la microestructura de los recubrimientos las cuales no son tan compactas como la del recubrimiento de 3 h.

En lo referente a la pérdida de peso total, se tiene que los sustratos recubiertos con 3 h y 6 h de molienda fueron los que presentaron la menor pérdida de peso, así mismo el sustrato recubierto con 12 h de molienda presentó una pérdida de peso cercana a la de los recubrimientos con 3 h y 6 h. El sustrato recubierto con la mayor pérdida de peso fue el de 9 h de molienda, como se muestra en la Fig. 109 la mayor pérdida de peso de este recubrimiento se dio en los últimos 4 km de recorrido, sin embargo, también se puede observar que las otras 3 muestras tienen una tendencia creciente de pérdida de peso en los

km finales del recorrido, lo cual puede suponer que lo único que se desgasta en los km finales de todas las muestras es el sustrato de acero 4140.

Con base a este análisis el sustrato recubierto con 3 h de molienda es la muestra que presenta las mejores características, en comparación con el sustrato sin recubrir, la pérdida de peso total se redujo en 0.33 g.

4.6 Corrosión

4.6.1 Curvas de polarización

En la Fig. 110, se presentan las curvas de polarización potenciodinámica del sustrato de acero 4140 y de los recubrimientos de 3 h, 6 h, 9 h y 12 h, en donde se puede ver que estas curvas presentan un comportamiento asintótico tanto la del sustrato sin recubrir como la de los sustratos recubiertos, esto indica que prevaleció una disolución continua en todas las muestras, no hubo procesos de pasivación o algún otro proceso anódico.

Basándose en estas curvas también es posible determinar el potencial de corrosión (E_{corr}) de cada muestra, así mismo la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}) se determinó mediante el método de extrapolación de Tafel, estos resultados obtenidos se muestran en la Tabla 18.

Mediante las curvas y los resultados presentados en la Tabla 18, se tiene que todos los recubrimientos tienen un E_{corr} más positivo o anódico o noble que el del acero 4140 que es de -648.75 mV, lo cual indica que el proceso de corrosión en los recubrimientos tarda más en iniciar con respecto al acero 4140. En cuanto a los recubrimientos se tiene que los de 6 h y 9 h presentan el E_{corr} más alto con una diferencia de potencial de 227 mV con respecto al acero 4140, y a su vez el de 12 h presenta el E_{corr} más bajo de los recubrimientos con -540.81 mV esto puede estar relacionado con la microestructura de este recubrimiento, que con base en las imágenes del MEB es el que menor espesor presenta así mismo la capa del recubrimiento

presentan poros y grietas, y dado que presenta un espesor pequeño es posible que la solución corrosiva penetre por algún poro o grieta y entre en contacto con el acero, dando como resultado un E_{corr} menor que el de los otros recubrimientos.

Los resultados obtenidos mediante la extrapolación de Tafel y reportados en la Tabla 18, se tiene que todos los recubrimientos presentan una I_{corr} menor en comparación con la del sustrato de acero 4140 que es de 0.0762 mA/cm^2 , lo cual indica que los recubrimientos tienen una tendencia a la corrosión menor que el sustrato o una velocidad de corrosión menor que el sustrato.

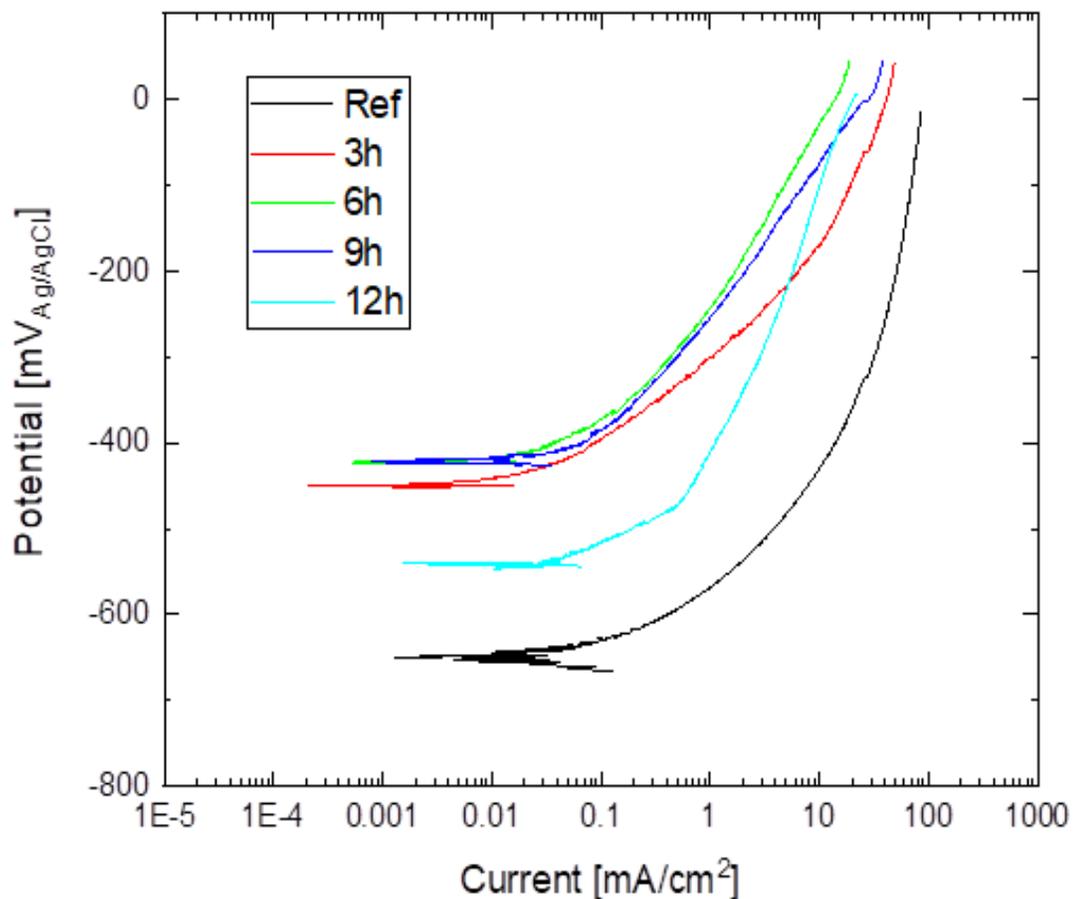


Fig. 110 Curvas de polarización del acero 4140 y recubrimientos con 3 h, 6 h, 9 h y 12 h de molienda

Respecto a la I_{corr} de los recubrimientos, los que presentaron la I_{corr} más baja son 3 recubrimientos, a 3, 6 y 9 h, los 3 exhiben una I_{corr} en el orden de 0.01 mA / cm² mientras el de 12 h presenta una I_{corr} superior a la de los otros 3 recubrimientos.

Tabla 18 Parámetros de corrosión de los recubrimientos y sustrato

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA / cm ²)
Sustrato (acero 4140)	-648.75	0.0762
Recubrimiento 3 h	-449.37	0.0110
Recubrimiento- 6 h	-420.82	0.0140
Recubrimiento - 9 h	-421.15	0.0135
Recubrimiento- 12 h	-540.81	0.0419

De acuerdo con la teoría electroquímica, cuanto menor sea la I_{corr} , y mayor es el E_{corr} , significa que mejor es la resistencia a la corrosión [110]. De acuerdo con los resultados obtenidos la resistencia a la corrosión de los recubrimientos es mejor en comparación con el sustrato de acero 4140 en una solución de NaCl al 22% en peso. Los recubrimientos que mejores parámetros de corrosión presentan son los recubrimientos de 3, 6 y 9 h por lo tanto son los que tienen un mejor comportamiento a la corrosión.

La Tabla 19, se aprecia la comparación de los parámetros de corrosión del HEAC AlCuMnNi con otros HEACs reportados en diversos trabajos de investigación. En todos estos recubrimientos se mejoró la resistencia a la corrosión en comparación con el sustrato de acero.

Con la información de la Tabla 19, se muestra que la I_{corr} obtenida en el presente trabajo, es similar al de los otros HEACs, sin embargo, la

concentración de la solución corrosiva es diferente por lo cual no es posible obtener comparaciones precisas.

Tabla 19 Comparación de parámetros de corrosión de diversos HEACs

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA / cm ²)	Electrodo de referencia/ Solución
Recubrimiento AlCuMnNi - 6 h	-420.82	0.0140	Ag/AgCl 22% NaCl
CoCrFeNi [19]	-1080	0.00944	Ag/AgCl 3.5% NaCl
CoCrFeNiCu [19]	-1050	0.0177	Ag/AgCl 3.5% NaCl
FeAlCoCuNiV [111]	-747.38	0.010609	Ag/AgCl 3.5% NaCl
CoCrFeNiW [112]	-990	0.0142	Ag/AgCl 3.5% NaCl
CoCrFeNiW _{0.5} Mo _{0.5} [112]	-1020	0.0089	Ag/AgCl 3.5% NaCl

La buena resistencia a la corrosión del HEAC AlCuMnNi puede atribuirse al hecho de que los elementos de aleación especialmente el Ni tiene una buena resistencia a la corrosión por cloruros, tal como lo reportado en otras investigaciones de fabricación de HEAC [110,112,113].

3.6.2 Espectroscopía de impedancia

En la Fig. 111 se presenta los diagramas de Nyquist para todas las muestras, donde se aprecia la formación de semicírculos para todos los recubrimientos. Dado los resultados obtenidos en las curvas de polarización potenciodinámica, de disolución anódica constante, se esperaría que los diagramas de Nyquist se formara una línea recta a 45° en lugar de los semicírculos.

La formación de estos semicírculos está relacionada con el mecanismo de la disolución anódica, el cual es por transferencia de carga, este mecanismo es provocado por la formación de productos de corrosión sobre la superficie del recubrimiento, y de acuerdo con las curvas de polarización estos productos de corrosión no forman ninguna capa pasiva, por lo tanto, estos productos de corrosión son permeables.

Estos productos de corrosión permeables producen una acumulación o concentración de cargas entre la interfaz recubrimiento-electrolito, retrasando la disolución anódica.

Otro parámetro que se obtiene del diagrama de Nyquist es la resistencia a la solución, esta se mide en el eje de las "x" en este caso de la Z' . Los sustratos recubiertos presentan mejor resistencia a la solución en comparación con el sustrato de acero 4140.

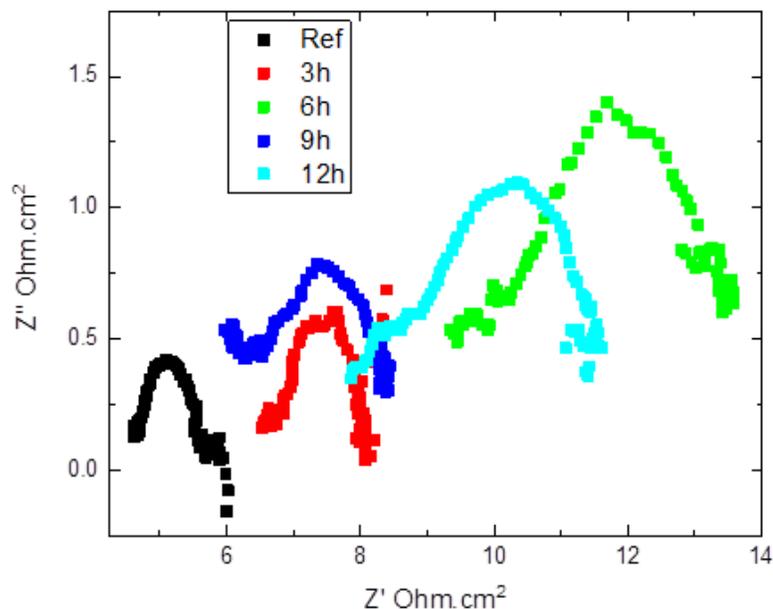


Fig. 111 Diagramas de Nyquist del acero 4140 y recubrimientos con 3 h, 6 h, 9 h y 12 h de molienda

La Fig. 112 muestra el diagrama de Bode, el cual muestra el módulo de la impedancia con respecto a la frecuencia, recordando que la impedancia es la suma de resistencias en un circuito de corriente alterna. De la gráfica se aprecia que los sustratos recubiertos presentan una impedancia mayor con respecto al acero 4140 lo que representa una mayor resistencia a la corrosión lo cual concuerda con los resultados obtenidos en las curvas de polarización.

La Fig. 113 se observa la gráfica del ángulo de fase, en la que se nota que ángulo de desfase entre la corriente y el voltaje es mínimo, para todas las muestras, este ángulo está entre 5° - 7.5° , lo que reafirma lo dicho en el análisis del diagrama de Nyquist que los productos de corrosión formados en la superficie son permeables.

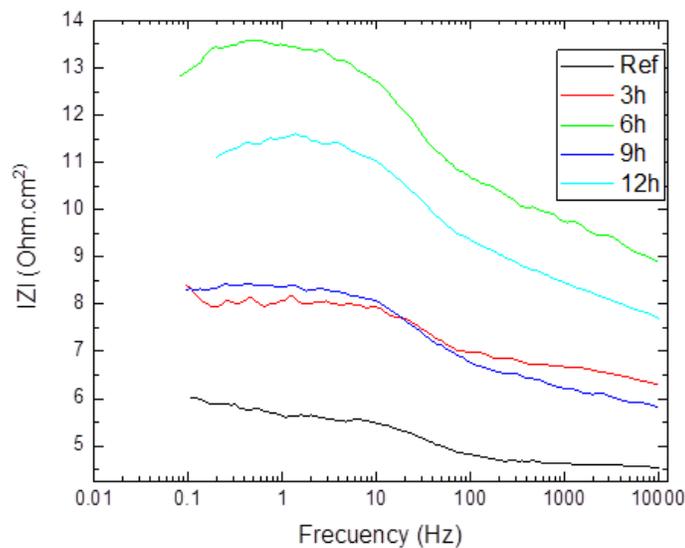


Fig. 112 Módulo de la impedancia diagramas de Bode del acero 4140 y recubrimientos con 3, 6, 9, y 12 h de molienda

El sustrato recubierto con 6 h de molienda presenta impedancia superior a los otros recubrimientos así mismo también presenta mejor resistencia a la solución. El sustrato recubierto con 9 h de molienda que en las curvas de polarización presentaba los parámetros de corrosión similares al recubrimiento

de 6 h, en las gráficas de Nyquist y Bode presenta resistencia a la solución y módulo de impedancia más bajo que el recubrimiento de 6 h, esto puede deberse a 2 factores, el primero que los productos de corrosión son más permeables en la condición de 9 h que en la de 6 h. El segundo factor es que en el recubrimiento de 9 h se formen menos productos de corrosión, debido a que esta muestra presenta una capa de recubrimiento con espesor menor que el de 6 h.

El recubrimiento de 12 h que con base a las curvas de polarización presentaba los peores parámetros de corrosión entre todos los recubrimientos, no obstante, con los resultados de impedancia este recubrimiento presenta mejores resultados de resistencia a la solución e impedancia que los recubrimientos de 3 y 9 h, lo cual podría estar relacionado que en el recubrimiento de 12 h los productos de corrosión se forman más rápido o son menos permeables que a 3 y 9 h.

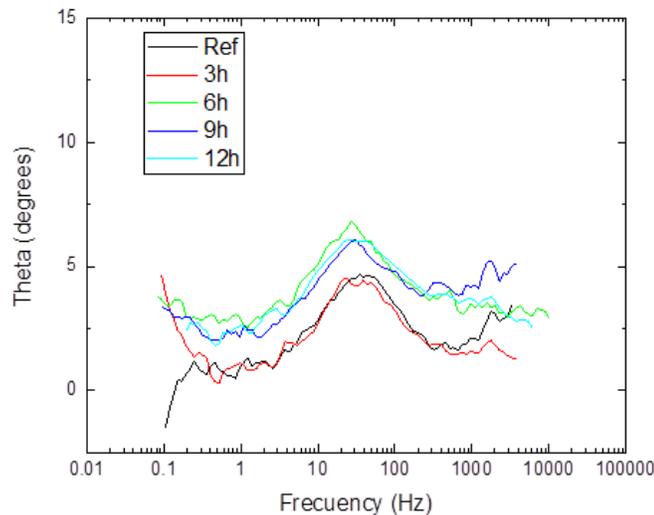


Fig. 113 Ángulo de fase del acero 4140 y recubrimientos con 3, 6, 9, y 12 h de molienda

En función de los resultados de impedancia se puede decir que todos los recubrimientos forman productos de corrosión permeables, pero el que obtuvo los mejores parámetros fue el recubrimiento de 6 h.

Capítulo 5. Conclusiones y recomendaciones

En este capítulo final se presentan las conclusiones obtenidas tanto de la síntesis de la aleación por AM como de la aplicación de esta aleación como recubrimiento por la misma técnica de AM, así mismo se presentan las recomendaciones basándose en los resultados obtenidos.

5.1 Conclusiones

Se pudo sintetizar de manera satisfactoria la aleación de alta entropía constituida por AlCuMnNi por la técnica de AM, a una velocidad constante de 400 rpm. Así mismo en base los resultados obtenidos por la DRX y los mapeos químicos obtenidos por EDS, se determinó que la aleación se forma a las 12 h de molienda.

De acuerdo con la medición del tamaño de cristalito a partir de los patrones de DRX, se pudo apreciar una tendencia de disminución del tamaño de cristalito conforme avanza el tiempo de molienda.

Se pudo depositar de manera exitosa el recubrimiento conformado por AlCuMnNi sobre el sustrato de acero 4140 mediante la técnica de AM. Con base en los resultados obtenidos de los escaneos de línea y mapeos químicos no se encontró evidencia alguna que indique que hubo algún proceso de difusión entre sustrato y recubrimiento así mismo se puede mencionar que el tiempo de molienda no influye en la distribución de los elementos en la región del recubrimiento.

Se analizaron las propiedades mecánicas de los sustratos recubiertos mediante la medición de la microdureza y pruebas de desgaste. Basándose en los resultados de la medición de microdureza no se presentó una mejora

significativa en las propiedades mecánicas superficiales del sustrato sin embargo con base en los resultados del desgaste el recubrimiento si representa una mejora en las propiedades mecánicas superficiales del sustrato.

De acuerdo con los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización la resistencia a la corrosión de los sustratos recubiertos es mejor en comparación con el sustrato de acero 4140 sin recubrir en una solución de NaCl al 22% en peso. Los recubrimientos que mejores parámetros de corrosión presentan son los recubrimientos de 3, 6 y 9 h por lo tanto son los que tienen un mejor comportamiento a la corrosión.

Con base en la Tabla 20 se puede decir que la capa de recubrimiento mejora las propiedades superficiales del sustrato, se logró obtener una mejora en la resistencia a la corrosión y al desgaste, así como una ligera mejora en la dureza.

El tiempo de molienda que presentó las mejores características fue el de 3 h de molienda, el cual presenta el espesor más grande, así como también la velocidad de corrosión más baja y en el desgaste presento una pérdida de peso de las más bajas, por lo tanto, este tiempo de molienda es el óptimo para la deposición de los recubrimientos bajo las condiciones y parámetros utilizados en el presente proyecto.

Tabla 20 Comparación de las propiedades del sustrato vs. Recubrimientos

	Espesor (μm)	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA / cm^2)	Dureza (HV)	Pérdida de peso (g)
Recubrimiento de 3 h	34.75	-449.37	0.011	320	0.09

Recubrimiento de 6 h	29.62	-420.82	0.014		0.09
Recubrimiento de 9 h	16.31	-421.15	0.0135		0.17
Recubrimiento de 12 h	10.66	-540.81	0.0419		0.11
Sustrato de acero 4140	****	-648.75	0.0762	308.5	0.43

5.2 Recomendaciones

- Modificar los parámetros de molienda (velocidad de molienda, relación peso/bola, tiempo de molienda, tiempo de enfriamiento) en la aplicación del recubrimiento por AM, para lograr obtener un mayor espesor y una mejor morfología de la capa del recubrimiento.
- Realizar un tratamiento térmico de sinterizado con mayor temperatura y de mayor duración sobre los recubrimientos con distintos tiempos de molienda con la finalidad de lograr la difusión entre el sustrato y el recubrimiento.
- En futuros trabajos de investigación sería interesante añadir otros elementos de aleación a este sistema de AlCuMnNi, que permitan mejorar las propiedades mecánicas y de comportamiento a la corrosión de los recubrimientos.

Anexos

Anexo A

Tablas de desgaste

Tabla 21 Desgaste del sustrato de acero 4140

Sustrato					
Recorrido (km)	Peso (g)	pérdida de peso (g)	% de pérdida de peso	Pérdida acumulada	% acumulado
0	5.5346			0	0
1	5.508	0.0266	0.4806	0.0266	0.4806
2	5.4015	0.1065	1.9336	0.1331	2.4142
3	5.1392	0.2623	4.8561	0.3954	7.2702
4	5.1177	0.0215	0.4184	0.4169	7.6886
5	5.1139	0.0038	0.0743	0.4207	7.7628
6	5.112	0.0019	0.0372	0.4226	7.8000
7	5.1104	0.0016	0.0313	0.4242	7.8313
8	5.1056	0.0048	0.0939	0.429	7.9252
9	5.1053	0.0003	0.0059	0.4293	7.9311
10	5.102	0.0033	0.0646	0.4326	7.9957

Tabla 22 Desgaste del sustrato recubierto con 3 h de molienda

Sustrato recubierto con 3 h de molienda					
Recorrido (km)	Peso (g)	pérdida de peso (g)	% de pérdida de peso	Pérdida acumulada	% acumulado
0	2.346			0	0
1	2.3454	0.0006	0.0256	0.0006	0.0256
2	2.3452	0.0002	0.0085	0.0008	0.0341
3	2.3443	0.0009	0.0384	0.0017	0.0725
4	2.3394	0.0049	0.2090	0.0066	0.2815
5	2.337	0.0024	0.1026	0.009	0.3841
6	2.3182	0.0188	0.8045	0.0278	1.1885

7	2.2845	0.0337	1.4537	0.0615	2.6423
8	2.2821	0.0024	0.1051	0.0639	2.7473
9	2.2653	0.0168	0.7362	0.0807	3.4835
10	2.2496	0.0157	0.6931	0.0964	4.1765

Tabla 23 Desgaste del sustrato recubierto con 6 h de molienda

Sustrato recubierto con 6 h de molienda					
Recorrido (km)	Peso (g)	pérdida de peso (g)	% de pérdida de peso	Pérdida acumulada	% acumulado
0	2.0676			0	0
1	2.0646	0.003	0.1451	0.003	0.1451
2	2.0603	0.0043	0.2083	0.0073	0.3534
3	2.0548	0.0055	0.2670	0.0128	0.6203
4	2.0377	0.0171	0.8322	0.0299	1.4525
5	2.0071	0.0306	1.5017	0.0605	2.9542
6	2.0043	0.0028	0.1395	0.0633	3.0937
7	2.0014	0.0029	0.1447	0.0662	3.2384
8	1.9988	0.0026	0.1299	0.0688	3.3683
9	1.9892	0.0096	0.4803	0.0784	3.8486
10	1.9763	0.0129	0.6485	0.0913	4.4971

Tabla 24 Desgaste del sustrato recubierto con 9 h de molienda

Sustrato recubierto con 9 h de molienda					
Recorrido (km)	Peso (g)	pérdida de peso (g)	% de pérdida de peso	Pérdida acumulada	% acumulado
0	2.1329			0	
1	2.131	0.0019	0.0891	0.0019	0.0891
2	2.1304	0.0006	0.0282	0.0025	0.1172
3	2.1294	0.001	0.0469	0.0035	0.1642
4	2.1288	0.0006	0.0282	0.0041	0.1924
5	2.1116	0.0172	0.8080	0.0213	1.0003
6	2.0913	0.0203	0.9614	0.0416	1.9617

7	2.0382	0.0531	2.5391	0.0947	4.5008
8	2.0181	0.0201	0.9862	0.1148	5.4869
9	1.9877	0.0304	1.5064	0.1452	6.9933
10	1.9548	0.0329	1.6552	0.1781	8.6485

Tabla 25 Desgaste del sustrato recubierto con 12 h de molienda

Sustrato recubierto con 12 h de molienda					
Recorrido (km)	Peso (g)	pérdida de peso (g)	% de pérdida de peso	Pérdida acumulada	% acumulado
0	2.1856			0	
1	2.1844	0.0012	0.0549	0.0012	0.0549
2	2.183	0.0014	0.0641	0.0026	0.1190
3	2.181	0.002	0.0916	0.0046	0.2106
4	2.1761	0.0049	0.2247	0.0095	0.4353
5	2.159	0.0171	0.7858	0.0266	1.2211
6	2.1464	0.0126	0.5836	0.0392	1.8047
7	2.107	0.0394	1.8356	0.0786	3.6403
8	2.1021	0.0049	0.2326	0.0835	3.8729
9	2.0957	0.0064	0.3045	0.0899	4.1773
10	2.0753	0.0204	0.9734	0.1103	5.1508

Anexo B

Participación en congresos

- Participación en la “XIII International Conference on Surface, Materials and Vacuum”



- Participación en el “15° Congreso Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación”



El Gobierno del Estado de Michoacán, a través del Instituto de Ciencia, Tecnología e Innovación, en colaboración con el Tecnológico Nacional de México, campus Instituto Tecnológico de Morelia y el respaldo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, otorgan la presente:

CONSTANCIA

EDUARDO SERVÍN FERNÁNDEZ; ARTURO MOLINA OCAMPO; SERGIO RUBÉN GONZAGA SEGURA; JESÚS MARIO COLÍN DE LA CRUZ

A: POR LA EXPOSICIÓN DE SU PONENCIA *CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPÍA AL-CU-MN-NI SINTETIZADA POR ALEADO MECÁNICO*. EN EL EJE 1. INVESTIGACIÓN BÁSICA DE LA MESA 1: CIENCIAS NATURALES Y DE MATERIALES

En el marco de las actividades académicas del



Morelia, Michoacán, a 30 de octubre de 2020

Dr. José Luis Montañez Espinosa
Director General del Instituto de Ciencia,
Tecnología e Innovación del Estado de Michoacán

Dr. José Luis Gil Vázquez
Director del Tecnológico Nacional de México,
campus Instituto Tecnológico de Morelia

- Trabajo aceptado en el “XLII Encuentro Nacional de la AMIDIQ”



19 de mayo de 2021

Estimado(a) **Eduardo Servín Fernandez**

Agradecemos sinceramente el interés por participar en el XLII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C. (AMIDIQ) y por este conducto nos complace informarle que su trabajo:

SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO METÁLICO DE AlCuMnNi SOBRE UN ACERO DE BAJA ALEACIÓN

Cuyos autores son:

Eduardo Servin Fernandez, Arturo Molina Ocampo, Sergio Ruben Gonzaga Segura, Jesús Mario Colín de la Cruz.

Ha sido aceptado para su presentación en la sesión de **Materiales y Polímeros** en la modalidad **CARTEL**. Para ser acreedor de la constancia de participación de requiere que al menos uno de los **autores esté inscrito**, y que el **trabajo haya sido efectivamente presentado**. Para que el trabajo sea publicado en las memorias del congreso, es necesario cumplir con los criterios anteriores y haber enviado su trabajo en extenso.

En fechas posteriores podrá consultar el programa completo en nuestra página web www.amidiq.com para conocer el día y hora precisa de su presentación. Recuerde que tiene hasta el sábado 19 de junio de 2021 para sustituir el resumen de dos páginas por su trabajo en extenso en la plataforma OpenConf.

A nombre de la AMIDIQ le agradecemos su participación y esperamos tener la oportunidad de saludarlo durante el evento.

Atentamente
COMITÉ TÉCNICO AMIDIQ 2021

- Trabajo aceptado en el “XXIX International Materials Research Congress”



Mexico City, June 10th, 2021

Eduardo Servín Fernández

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas

I am pleased to inform you that your contribution "**CHARACTERIZATION OF THE HIGH ENTROPY AL-CU-MN-NI ALLOY SYNTHESIZED BY MECHANICAL ALLOY**" by *Eduardo Servín Fernández, Arturo Molina Ocampo, Sergio Rubén Gonzaga Segura, Jesús Mario Colín de la Cruz*, has been **accepted** in symposium **A9, Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys** at the XXIX International Materials Research Congress, to be held in Cancun in August 15 - 20, 2021.

The presentation has been accepted in the **Poster** modality. Remember that in order to include your abstract in the congress program you must confirm your participation no later than May 21 by choosing the modality you will present your abstract(s); you can do this from your IMRC account.

Organizers of the Symposium

"Structural and Chemical Characterization of Metals and Alloys"

**Ramiro Pérez Campos, Antonio Contreras Cuevas, Rodrigo Alonso Esparza Muñoz ,
Carlos Alberto León Patiño**

Referencias

- 1 Suryanarayana, C. (2004). *Mechanical Alloying and Milling*. Marcel Dekker.
- 2 El-Eskandarany, M. S. (2020). *Mechanical Alloying: Energy Storage, Protective Coatings, and Medical Applications* (3rd ed.). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/C2018-0-01722-3>
- 3 Yeh, J. W., Chen, S. K., Lin, S. J., Gan, J. Y., Chin, T. S., Shun, T. T., Tsau, C. H., & Chang, S. Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- 4 Wu, W. H., Yang, C. C., & Yeh, J. W. (2006). Industrial development of high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science Des Materiaux*, 31(6), 737–747.
- 5 Gorsse, S., Nguyen, M. H., Senkov, O. N., & Miracle, D. B. (2018). Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys. *Data in Brief*, 21, 2664–2678. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>
- 6 Gao, M. C., Liaw, P. K., Yeh, J. W., & Zhang, Y. (2016). *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. Cham: Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>
- 7 Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S., & Bhattacharjee, P. P. (2019). Synthesis and processing. In *High-Entropy Alloys* (2nd ed., Vol. 1, pp. 103–117). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816067-1.00006-0>
- 8 Murty, B. S., Yeh, J. W., & Ranganathan, S. (2014). *High-Entropy Alloys* (1st ed.). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3>
- 9 Sharma, A. (2021). High Entropy Alloy Coatings and Technology. *Coatings*, 11(4), 372. <https://doi.org/10.3390/coatings11040372>
- 10 Varalakshmi, S., Kamaraj, M., & Murty, B. S. (2008). Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 460, 253–257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>
- 11 Yeh, J. W., & Lin, S. J. (2018). Breakthrough applications of high-entropy materials. *Journal of Materials Research*, 33(19), 3129–3137. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.283>

-
- 12 Ji, W., Fu, Z., Wang, W., Wang, H., Zhang, J., Wang, Y., & Zhang, F. (2014). Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>
- 13 Wang, C., Ji, W., & Fu, Z. (2014). Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy. *Advanced Powder Technology*, 25(4), 1334–1338. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.03.014>
- 14 Fu, Z., Chen, W., Fang, S., & Li, X. (2014). Effect of Cr addition on the alloying behavior, microstructure and mechanical properties of twinned CoFeNiAl_{0.5}Ti_{0.5} alloy. *Materials Science and Engineering A*, 597, 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.12.096>
- 15 Yim, D., Kim, W., Praveen, S., Jang, M. J., Bae, J. W., Moon, J., Kim, E., Hong, S. J., & Kim, H. S. (2017). Shock wave compaction and sintering of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders. *Materials Science and Engineering A*, 708, 291–300. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.09.132>
- 16 Ge, W., Wang, Y., Shang, C., Zhang, Z., & Wang, Y. (2017). Microstructures and properties of equiatomic CuZr and CuZrAlTiNi bulk alloys fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 52(10), 5726–5737. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0808-0>
- 17 Ge, W., Wu, B., Wang, S., Xu, S., Shang, C., Zhang, Z., & Wang, Y. (2017). Characterization and properties of CuZrAlTiNi high entropy alloy coating obtained by mechanical alloying and vacuum hot-pressing sintering. *Advanced Powder Technology*, 28(10), 2556–2563. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.07.006>
- 18 Vaidya, M., Prasad, A., Parakh, A., & Murty, B. S. (2017). Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying. *Materials and Design*, 126, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.027>
- 19 Shang, C., Axinte, E., Ge, W., Zhang, Z., & Wang, Y. (2017). High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot-pressing sintering. *Surfaces and Interfaces*, 9, 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2017.06.012>

-
- 20 Tian, Y., Lu, C., Shen, Y., & Feng, X. (2019). Microstructure and corrosion property of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating on Q235 substrate via mechanical alloying method. *Surfaces and Interfaces*, 15, 135–140. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2019.02.004>
- 21 Chen, C. L., & Suprianto. (2020). Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying. *Surface and Coatings Technology*, 386(1), 125443. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125443>
- 22 Fuentes, G. G. (2015). Surface Engineering and Micro-manufacturing. In Y. Qin (Ed.), *Micromanufacturing Engineering and Technology* (2 Ed., pp. 459–486). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31149-6.00020-7>
- 23 Benjamin, J. S. (1992). Fundamentals of Mechanical Alloying. *Materials Science Forum*, 88–90, 1–18. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.1>
- 24 Suryanarayana, C. (2001). Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science*, 46(1–2), 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)
- 25 El-eskandarany, M. S. (2001). *Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials* (1st ed.). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/b978-0-8155-1462-6.50012-3>
- 26 Neikov, O. D., Naboychenko, S. S., & Yefimov, N. A. (2019). Mechanical alloying. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders Technologies and Applications* (2nd ed., pp. 91–121). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100543-9.00003-8>
- 27 Bose, A. (1995). *Advances in particulate materials* (1st ed.). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-26075-2>
- 28 Suryanarayana, C. (2008). Recent developments in mechanical alloying. *Reviews on Advanced Materials Science*, 18(3), 203–211.
- 29 Suryanarayana, C., & Al-Aqeeli, N. (2013). Mechanically alloyed nanocomposites. *Progress in Materials Science*, 58(4), 383–502. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.10.001>

-
- 30 Suryanarayana, C., Ivanov, E., & Boldyrev, V. V. (2001). The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, 304–306(1–2), 151–158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)01465-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01465-9)
- 31 Soni, P. R. (2001). *Mechanical Alloying: Fundamentals and Applications*. Cambridge International Science Publishing.
- 32 Alshataif, Y. A., Sivasankaran, S., Al-Mufadi, F. A., Alaboodi, A. S., & Ammar, H. R. (2020). Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review. *Metals and Materials International*, 26(8), 1099–1133. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00565-z>
- 33 Prieto García, E. (2006). *Efecto del níquel y parámetros de proceso en las propiedades mecánicas de una aleación base hierro*. [Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados] Repositorio Institucional de CIMAV
- 34 Beddoes, J., & Bibby, M. J. (1999). Powder Metallurgy. In *Principles of Metal Manufacturing Processes* (pp. 173–189). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-034073162-8/50010-2>
- 35 García Oribe, D. (2006). *Compactación en Caliente de Polvo de Zinalco*. [Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo] Repositorio Institucional Abierto-UAEH
- 36 Espín, S. M. (2013). Obtención de piezas metálicas mediante la pulvimetalurgia. *Investigación & Desarrollo*, 6(2), 49–55.
- 37 Deaquino Lara, R. (2016). *Síntesis de un nanocompósito Al7075-grafito mediante aleado mecánico y extrusión en caliente*. [Tesis de doctorado, Centro de Investigación en Materiales Avanzados] Repositorio Institucional de CIMAV
- 38 Díaz Becerro, S. (2009). Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos. *Revista Digital Para Profesionales de La Enseñanza*, 3.
- 39 Valle Corona, G. (2010). *Efecto del molibdeno y parámetros de proceso en las propiedades mecánicas de una aleación base hierro*. [Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados] Repositorio Institucional de CIMAV

-
- 40 Machlin, E. S. (2007). *An Introduction to Aspects of Thermodynamics and Kinetics Relevant to Materials Science*. Elsevier Science. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046615-6.X5016-4>
- 41 Zhang, Y., Zuo, T. T., Tang, Z., Gao, M. C., Dahmen, K. A., Liaw, P. K., & Lu, Z. P. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 61, 1–93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- 42 Yeh, J. W. (2013). Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys. *JOM*, 65(12), 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
- 43 Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- 44 Tian, F., Varga, L. K., Chen, N., Shen, J., & Vitos, L. (2015). Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness. *Intermetallics*, 58, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.10.010>
- 45 MacDonald, B. E., Fu, Z., Zheng, B., Chen, W., Lin, Y., Chen, F., Zhang, L., Ivanisenko, J., Zhou, Y., Hahn, H., & Lavernia, E. J. (2017). Recent Progress in High Entropy Alloy Research. *Jom*, 69(10), 2024–2031. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2484-6>
- 46 Yeh, J. W. (2006). Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie: Science Des Materiaux*, 31(6), 633–648.
- 47 Lopes, J. G., & Oliveira, J. P. (2020). A short review on welding and joining of high entropy alloys. *Metals*, 10(2). <https://doi.org/10.3390/met10020212>
- 48 Sankaran, K. K., & Mishra, R. S. (2017). Complex Concentrated Alloys Including High Entropy Alloys. In *Metallurgy and Design of Alloys with Hierarchical Microstructures* (pp. 385–405). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812068-2.00008-4>
- 49 Tsai, M. H., & Yeh, J. W. (2014). High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*, 2(3), 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
- 50 Rogachev, A. S. (2020). Structure, Stability, and Properties of High-Entropy Alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 121(8), 733–764. <https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>

-
- 51 Meghwal, A., Anupam, A., Luzin, V., Schulz, C., Hall, C., Murty, B. S., Kottada, R. S., Berndt, C. C., & Ang, A. S. M. (2021). Multiscale mechanical performance and corrosion behaviour of plasma sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, *854*, 157140. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157140>
- 52 Zhang, W., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2018). Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*, *61*(1), 2–22. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>
- 53 Shang, Y., Brechtel, J., Psitidda, C., & Liaw, P. K. (2021). *Mechanical behavior of high-entropy alloys: A review*.
- 54 Yeh, J.-W., Chen, Y.-L., Lin, S.-J., & Chen, S.-K. (2007). High Entropy Alloys A New Era of Exploitation. *Materials Science Forum*, *560*, 1–9.
- 55 Miracle, D. B., Miller, J. D., Senkov, O. N., Woodward, C., Uchic, M. D., & Tiley, J. (2014). Exploration and development of High Entropy Alloys for structural applications. *Entropy*, *16*(1), 494–525. <https://doi.org/10.3390/e16010494>
- 56 Guo, S., & Liu, C. T. (2011). Phase stability in High Entropy Alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, *21*(6), 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
- 57 El-Eskandarany, M. S. (2015). *Mechanical Alloying Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy* (2nd ed.). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/C2012-0-06192-3>
- 58 Asthana, R., Kumar, A., & Dahotre, N. B. (2006). Coatings and Surface Engineering. In *Materials Processing and Manufacturing Science* (pp. 313–395). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-075067716-5/50007-8>
- 59 Fuentes, G. G. (2010). Surface Engineering and Micro-Manufacturing. In Y. Qin (Ed.), *Micro-Manufacturing Engineering and Technology* (First Edit, pp. 221–240). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1545-6.00014-4>
- 60 Agüero, A. (2007). Ingeniería de superficies y su impacto medioambiental. *Revista de Metalurgia*, *43*(1), 63–75. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i1.53>

-
- 61 Jing, Y., Cui, X., Jin, G., Yang, Y., Wen, X., Guan, Y., & Zhang, D. (2021). A new proposed parameter related with atomic size effect for predicting hardness of HEA coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 856, 128–158. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158128>
- 62 Duchaniya, R. K., Pandel, U., & Rao, P. (2020). Coatings based on high entropy alloys: An overview. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.720>
- 63 Li, J., Huang, Y., Meng, X., & Xie, Y. (2019). A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment. *Advanced Engineering Materials*, 1900343(92), 1–27. <https://doi.org/10.1002/adem.201900343>
- 64 Li, W., Liu, P., & Liaw, P. K. (2018). Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review. *Materials Research Letters*, 6(4), 199–229. <https://doi.org/10.1080/21663831.2018.1434248>
- 65 Mohammadnezhad, M., Shamanian, M., & Enayati, M. H. (2012). Formation of nanostructured NiAl coating on carbon steel by using mechanical alloying. *Applied Surface Science*, 263, 730–736. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.09.151>
- 66 Chen, C., Feng, X., & Shen, Y. (2017). Oxidation behavior of a high Si content Al–Si composite coating fabricated on Ti–6Al–4V substrate by mechanical alloying method. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.078>
- 67 Mohammadnezhad, M., Shamanian, M., Enayati, M. H., Salehi, M., & Hoseynian, A. (2014). Microstructures and properties of NiAl–TiC nanocomposite coatings on carbon steel surfaces produced by mechanical alloying technique. *Surface and Coatings Technology*, 238, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.10.071>
- 68 Farahbakhsh, I., & Mashimo, T. (2018). Surface mechanical coating of Cu plate by Cu Al powders. *Surface Engineering*, 34(12), 925–937. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1430010>
- 69 Zadorozhnyy, V., Kaloshkin, S., Tcherdyntsev, V., Gorshenkov, M., Komissarov, A., & Zadorozhnyy, M. (2014). Formation of intermetallic Ni–Al coatings by mechanical alloying on the different hardness substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 586(SUPPL. 1), S373–S376. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.263>

-
- 70 Li, Y., Chen, C., Deng, R., Feng, X., & Shen, Y. (2014). Microstructure evolution of Cr coatings on Cu substrates prepared by mechanical alloying method. *Powder Technology*, 268, 165–172. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.08.040>
- 71 Zadorozhnyy, V., Kaloshkin, S., Kaevitser, E., & Romankov, S. (2011). Coating of metals with intermetallics by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(SUPPL. 1), S507–S509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.164>
- 72 Stanjek, H., & Hausler, W. (2004). Basics of X-Ray Diffraction. *Hyperfine Interactions*, 154, 107–119. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000032028.60546.38>
- 73 Epp, J. (2016). X-Ray Diffraction (XRD) Techniques for Materials Characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 81–124). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- 74 Smith, W., & Hashemi, J. (2014). *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales* (4th ed.). Mc Graw Hill.
- 75 BINDELL, J. B. (1992). 2.2 - SEM: Scanning Electron Microscopy. In C. R. Brundle, C. A. Evans, & S. Wilson (Eds.), *Encyclopedia of Materials Characterization* (pp. 70–84). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-052360-6.50011-4>
- 76 Inkson, B. J. (2016). 2 - Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. In G. Hübschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, & H.-G. Herrmann (Eds.), *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- 77 de Assumpção Pereira-da-Silva, M., & Ferri, F. A. (2017). Scanning Electron Microscopy. In A. L. Da Róz, M. Ferreira, F. de L. Leite, & O. N. Oliveira (Eds.), *Nanocharacterization Techniques* (pp. 1–35). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7.00001-1>
- 78 Broitman, E. (2017). Indentation Hardness Measurements at Macro-, Micro-, and Nanoscale: A Critical Overview. *Tribology Letters*, 65(23). <https://doi.org/10.1007/s11249-016-0805-5>

-
- 79 ASTM. (2017). *ASTM E92-16 Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials* (pp. 1–27). West Conshohocken. <https://doi.org/10.1520/E0092-16>
- 80 Calle Trujillo, G., & Mauricio Montoya, A. C. (2004). Adaptación de un sistema de reconocimiento de imágenes Brinell y Vickers. *Scientia et Technica*, 3(26), 79–84.
- 81 International Standard ISO. (2018). Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method (ISO 6507-1:2018). *International Standard*, 1–49.
- 82 Bermúdez, M.-D., & A.-E. Jiménez. (2011). Friction and wear. In J. P. Davim (Ed.), *Tribology for Engineers* (pp. 33–63). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857091444.33>
- 83 Kato, K. (2011). Friction and wear of passive metals and coatings. In D. Landolt & S. Mischler (Eds.), *Tribocorrosion of Passive Metals and Coatings* (pp. 65–99). Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1533/9780857093738.1.65>
- 84 Neale, M., & Gee, M. (2001). Chapter 2- Industrial wear problems. In *A Guide to Wear Problems and Testing for Industry* (pp. 3–31). William Andrew. <https://doi.org/10.1016/B978-081551471-8.50002-5>
- 85 Balan, K. P. (2018). Wear. In *Metallurgical Failure Analysis Techniques and Case Studies* (pp. 203–233). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814336-0.00011-1>
- 86 Hutchings, I., & Shipway, P. (2017). Sliding wear. In *Tribology* (2nd ed.). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100910-9.00005-2>
- 87 McCafferty, E. (2010). Getting Started on the Basics. In *Introduction to Corrosion Science* (pp. 13–31). Springer-Verlag New York. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0455-3>
- 88 Popov, B. N. (2015). Chapter 1 - Evaluation of Corrosion. In *Corrosion Engineering* (pp. 1–28). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00001-X>
- 89 Zaki Ahmad. (2006). CHAPTER 2 -Basic Concepts in Corrosion. In *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control* (pp. 9–56). Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/B978-075065924-6/50003-9>

-
- 90 Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota técnica). *Tecnología En Marcha*, 28(3), 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>
- 91 Perez, N. (2016). *Electrochemistry Science and Corrosion* (2nd ed.). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24847-9>
- 92 Popov, B. N. (2015). Chapter 5 - Basics of Corrosion Measurements. In *Corrosion Engineering* (pp. 181–237). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62722-3.00005-7>
- 93 Ramírez-Reyes, J. L., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2011). *Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica*. Editorial Academia Espanola.
- 94 Maneio, M., Kusinski, G., Devine, T. M., & Monteiro, P. J. M. (2008). *Electrochemical and in-situ SERS study of passive film characteristics and corrosion performance microcomposite steel in simulated concrete pore solutions*. <https://doi.org/10.1520/JAI101903>
- 95 Tkacz, J., Minda, J., Fintová, S., & Wasserbauer, J. (2016). Comparison of Electrochemical Methods for the Evaluation of Cast AZ91 Magnesium Alloy. *Materials*, 9(11), 925. <https://doi.org/10.3390/ma9110925>
- 96 Singh, R., Raj, B., Mudali, U. K., & Singh, P. (2019). *Non-Destructive Evaluation of Corrosion and Corrosion-assisted Cracking*. <https://doi.org/10.1002/9781118987735>
- 97 Báez, S., Tristancho, J. L., Peña, D. Y., Vázquez, C. V., & Anaya, H. A. (2004). La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) aplicada al estudio del mecanismo de la corrosión en caliente por sales fundidas. *Dyna*, 71(144), 39–47.
- 98 A. Groysman. (2009). *Corrosion for Everybody*. Springer Science & Business Media. <https://doi.org/10.1007/978-90-481-3477-9>
- 99 Callister, W. D. (1995). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*. Reverté.
- 100 Correa, F., Caicedo, J. C., Aperador, W., Rincón, C. A., & Bejarano, G. (2008). Mejoramiento de la resistencia a la corrosión del acero AISI 4140

utilizando multicapas de titanio/nitruro de titanio. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 46, 7–14.

- 101 AZoM. (2012). *AISI 4140 Chrome-Molybdenum High Tensile Steel*. AZoMaterials. Consultado el 5 de junio, 2020, en <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6116>
- 102 Benavides Ariza, N., & Jiménez Villarreal, B. A. (2016). *Análisis comparativo de la resistencia al desgaste erosivo por partículas sólidas según la norma ASTM g-76 para un acero AISI-SAE 4140 sometido a diferentes tratamientos térmicos* [Trabajo de Fin de Grado, Universidad Libre]. <http://hdl.handle.net/10901/9469>
- 103 Nuñez Saravia, J. W., & Yanguisela Loachamin, A. D. (2020). *Validación de la variación de las propiedades mecánicas a la torsión del acero AISI/SAE 4140 tratado térmicamente por temple a 830oc - 860oc y revenido a 500oc* [Trabajo de Fin de Grado, Universidad Politécnica Salesiana]. <http://dspace.ups.edu.ec/handle/123456789/19312>
- 104 *15 Common Applications for Versatile 4140 Steel*. (2016). Otai Special Steel. Consultado el 8 de octubre, 2020, en <https://www.astmsteel.com/steel-knowledge/15-application-4140-steel/>
- 105 Cardarelli, F. (2018). Ferrous Metals and Their Alloys. In *Materials Handbook* (3rd ed., pp. 101–248). Springer, London. https://doi.org/10.1007/978-1-84628-669-8_2
- 106 Cynthia Deisy Gómez Esparza. (2013). *Sistemas multicomponentes Al-Co-Cr-Cu-Fe-Mo-Ni- Ti producidos por aleado mecánico: microestructura y propiedades mecánicas*. Centro de Investigación en Materiales Avanzados.
- 107 Dou, D., Deng, K., & Li, J. (2019). Microstructure and Properties of Coating of AlFeCrNiMo High-Entropy Alloy. *Surface Review and Letters*, 26(3), 1–9. <https://doi.org/10.1142/S0218625X18501639>
- 108 Miranda López, V. (2016). *Fabricación, microestructura y propiedades mecánicas de la aleación AlCuMnNi de alta entropía*. [Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional] Repositorio Dspace IPN.

-
- 109 Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 02(03), 154–160. <https://doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
- 110 Huang, K. J., Lin, X., Wang, Y. Y., Xie, C. S., & Yue, T. M. (2014). Microstructure and corrosion resistance of Cu_{0.9}NiAlCoCrFe high entropy alloy coating on AZ91D magnesium alloys by laser cladding. *Materials Research Innovations*, 18, S21008–S21011. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000517>
- 111 Dou, D., Li, X. C., Zheng, Z. Y., & Li, J. C. (2016). Coatings of FeAlCoCuNiV high entropy alloy. *Surface Engineering*, 32(10), 766–770. <https://doi.org/10.1080/02670844.2016.1148380>
- 112 Shang, C., Axinte, E., Sun, J., Li, X., Li, P., Du, J., Qiao, P., & Wang, Y. (2017). CoCrFeNi (W1 – xMox) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot-pressing sintering. *Materials and Design*, 117, 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.076>
- 113 Chen, G., Zhu, L., Shen, S., & Zhou, C. (2019). FeCrNiMnAl high-entropy alloy coating by spray deposition and thermite reaction. *Surface Engineering*, 35(9), 809–815. <https://doi.org/10.1080/02670844.2018.1524036>