2021 ENTREGABLE



"ENTROPIA"

DESARROLLO DE MATERIALES DE ALTA ENTROPÍA MEDIANTE PROYECCIÓN TÉRMICA

Entregable: 6.1. Informe final de resultados globales

Número de proyecto: 22100057 Expediente: IMDEEA/2021/4

Duración: Del 01/09/2021 al 30/09/2022

Coordinado en AIDIMME por: NIÑEROLA GONZÁLEZ, RUBÉN

Línea de I+D: SUPERFICIES MODIFICADAS









ÍNDICE

1 Intro	oducción, objetivos del proyecto	3
2 Resu	ıltados obtenidos	4
2.1	Desarrollo de cupones y análisis. Técnica laser cladding	4
2.1.1	Cupones preliminares. Técnica laser cladding	
2.1.2	Medición de la porosidad de los cordones preliminares	
2.1.3	Medición de los cordones preliminares	
2.1.4	Análisis de los cordones mediante microscopía óptica	20
2.1.5	Determinación de los parámetros optimizados	25
2.1.6	Desarrollo de cupones optimizados	
2.1.7	Estudios llevados a cabo sobre los parámetros optimizados	29
2.2	Desarrollo de las muestras mediante la técnica EHLA	45
2.2.1	Mediciones de los cordones de la técnica EHLA	47
2.2.2	Evolución de la durezas sobre los cordones de la técnica EHLA	57
3 Resu	men y conclusiones	61
4 Trab	ajos futuros	63









1 Introducción, objetivos del proyecto.

El actual entregable se presentan los resultados obtenidos del desarrollo de materiales de alta entropía a través de dos técnicas de fabricación, la técnica de laser cladding y la técnica EHLA descritas en el entregable anterior. Se presentan los resultados obtenidos en la fase de definición de variables preliminares y selección de variables optimizados. Tras esta definición se desarrollan los materiales con diferentes espesores o cantidad de adición de polvo, lo que nos permitirá caracterizar el recubrimiento y la interacción que tiene lugar con el material base.

Para llevar a cabo esta relación se establecen diferentes tipos de ensayos entre los cuales destacan las inspecciones metalográficas para dictaminar la penetración del cordón, nivel de mezclado con le material base y la presencia o no defectos característicos como porosidades o aparición de grietas. La selección de los parámetros adecuados se basó en una relación de compromiso entre la magnitud de los defectos encontrados y el aporte energético empleado en el desarrollo de los recubrimientos.

También se han estudiado los materiales desarrollados a través de ensayos que nos reporten información de la entidad mecánica del recubrimiento, tanto el nivel de adherencia con el sustrato como la resistencia de cordón en las distintas partes de este, tanto en el exterior como en la zona de transición con el metal base.

A la vez también se han llevado a cabo análisis mediante el microscopio electrónico de barrido para comprobar la evolución de los elementos químicos en distintas partes del cordón y si existen modificaciones sustanciales entre el químico del material aportado, el polvo metálico, y el recubrimiento obtenido. Por otro lado, se han realizado caracterizaciones térmicas mediante calorimetría para comprobar el comportamiento de las aleaciones y estudios de corrosión para llevar a cabo una comparativa con respecto a otros materiales convencionales.









2 Resultados obtenidos

2.1 Desarrollo de cupones y análisis. Técnica laser cladding.

A continuación se muestras las tareas y resultados obtenidos del análisis de los cupones desarrollados mediante técnicas de laser cladding con materiales de alta entropía. A partir de unos parámetro preliminares se seleccionaran los un grupo de ellos para su posterior optimización.

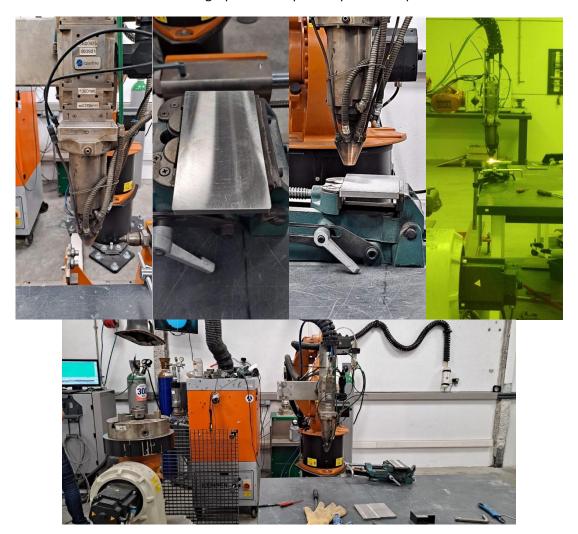


Imagen 1. Partes del proceso llevado a cabo durante para la deposición del polvo. (a) Equipo empleado. (b) soporte o material de sustrato; (c) momento previo a la deposición donde se comprueba el caudal de salida del polvo; (d) momento de la proyección del polvo metálico; € parte de la maquinaria empleada donde se aprecia el dosificador, el brazo robot y la pistola de proyección.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Cupones	Potencia (W)	Velocidad (mm/s)	Feed (g/s)	Aporte Polvo (g/m)	Densidad Pot (W/mm2)	Energía especifica (J/mm2)	Energía en polvo (J/g)
1,00	2000,00	16,67	0,34	20,16	159,24	30,00	5952,79
2,00	2500,00	16,67	0,34	20,16	199,04	37,50	7440,99
3,00	3000,00	16,67	0,34	20,16	238,85	45,00	8929,19
4,00	3500,00	16,67	0,34	20,16	278,66	52,50	10417,39
5,00	2000,00	16,67	0,42	25,10	159,24	30,00	4781,75
6,00	2500,00	16,67	0,42	25,10	199,04	37,50	5977,19
7,00	3000,00	16,67	0,42	25,10	238,85	45,00	7172,63
8,00	3500,00	16,67	0,42	25,10	278,66	52,50	8368,07
9,00	2000,00	16,67	0,50	30,03	159,24	30,00	3995,71
10,00	2500,00	16,67	0,50	30,03	199,04	37,50	4994,64
11,00	3000,00	16,67	0,50	30,03	238,85	45,00	5993,57
12,00	3500,00	16,67	0,50	30,03	278,66	52,50	6992,49
13,00	2000,00	16,67	0,58	34,97	159,24	30,00	3431,61
14,00	2500,00	16,67	0,58	34,97	199,04	37,50	4289,51
15,00	3000,00	16,67	0,58	34,97	238,85	45,00	5147,42
16,00	3500,00	16,67	0,58	34,97	278,66	52,50	6005,32
17,00	2000,00	16,67	0,67	39,91	159,24	30,00	3007,08
18,00	2500,00	16,67	0,67	39,91	199,04	37,50	3758,85
19,00	3000,00	16,67	0,67	39,91	238,85	45,00	4510,62
20,00	3500,00	16,67	0,67	39,91	278,66	52,50	5262,39

Tabla 1. Parámetros llevados a cabo en las pruebas preliminares.

Para la definición de las variables del proceso partimos de la potencia base como variable principal la cual la situamos en 4 rangos que van desde 2000 hasta los 3500 W en bloques de 500 en 500. La siguiente variable fue el aporte de material, la alimentación, la cual la establecemos con las siguientes variables 0.34, 0.42, 0.5, 0.58 y 0.67 g/s, siendo la velocidad del brazo robot constantes a 16,67 mm/s. De esta forma tenemos una tabla de variables de 4x5, obteniendo así 20 cordones que pudieran ser los adecuados para obtener el menor número de defectos como poros o agrietamientos.

A través de estas variables se obtienen los parámetros de potencia, energía especifica o energía aplicada al polvo. A partir de estos valores podremos predecir el comportamiento del polvo a través de la modificación de algún parámetro en concreto, de tal forma que podamos obtener como el mapa del procesado optimo.

Una vez llevados a cabo los cupones se propuso a realizar las mediciones para comprobar cómo han afectado las variables del proceso a las dimensiones de los cordones, cuando penetran con el metal base y que tipo de geometrías tienen cuando se encuentran libres o con cordones solapados. Para ello se llevan a cabo el procedimiento de corte de cada uno de los 20 cordones preliminares, para









posteriormente embutirlos en una resina en caliente y proceder a la preparación metalográfica de cada uno de ellos, para así poder medir el cordón mediante el empleo de un microscopio óptico con su correspondiente análisis de imagen.

De las características geométricas medidas se deben diferenciar las áreas fundidas superiores e inferiores, que serían lo que llamaremos el área del cordón en el cual se supone que obtenemos en su mayor parte el porcentaje de elementos de aleación presentes el polvo de partida, y por otro, el área del cordón que ha penetrado en el metal base, que tendrá un porcentaje de mezcla del material de aporte y el metal base. Este valor nos representara el porcentaje de dilución que tiene lugar con cada combinación de parámetros de proceso. También se estudian las geometrías presentes, tanto la altura del cordón como la altura de penetración, y finalmente lo que seria el ancho del cordón.

Por último, otra característica a medir es el grado o nivel de aporte el cual nos indicaran la relación de aspecto del cordón, que no deja de ser una relación entre el ancho y la altura del cordón, o lo que es lo mismo el ángulo de mojado que tiene lugar en el cordón.

Otra de las características geométricas a medir es la zona afectada térmicamente, o zona afectada por el calor. Esta característica está más relacionada con la potencia empleada durante el proceso de fabricación, y por lo tanto con el tamaño del cordón final e interacción con el metal base. En los materiales que se estudian en la presente investigación tiene lugar en la zona cerca de la zona afectada una zona de intermetálicos compuestos por la composición química del metal de aporte y la composición del metal base.

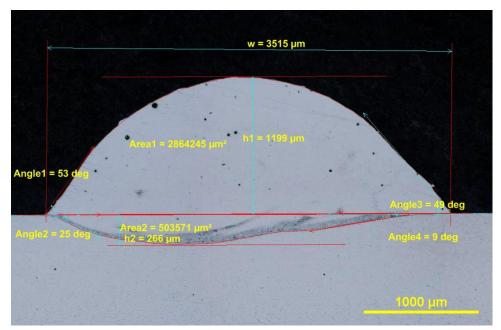


Imagen 2. Ejemplo de una de las medidas realizadas sobre un cordón.









A continuación se presentan los cordones preliminares obtenidos mediante los parámetros definidos con anterioridad.

2.1.1 Cupones preliminares. Técnica laser cladding.

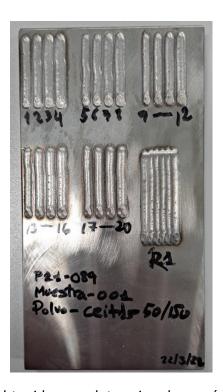


Imagen 3. Cupón obtenido para determinar los parámetros analizados.



Imagen 4. Detalle de los cupones 01, 02, 03 y 04.









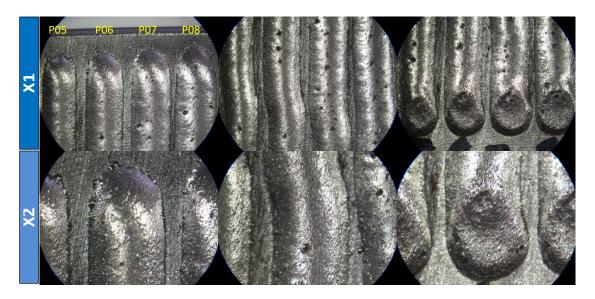


Imagen 5. Detalle de los cupones 05, 06, 07 y 08.

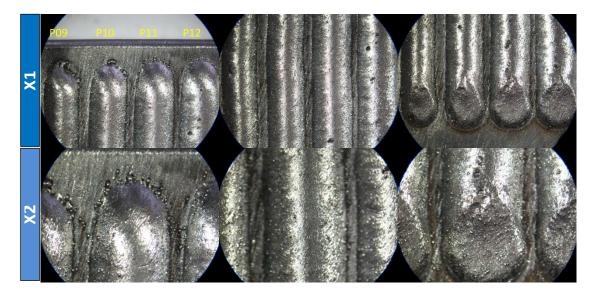


Imagen 6. Detalle de los cupones 09, 10, 11 y 12.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



P17 P18 P19 P20

Imagen 7. Detalle de los cupones 13, 14, 15 y 16.

Imagen 8. Detalle de los cupones 17, 18, 19 y 20.







6.1. Informe final de resultados globales



"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

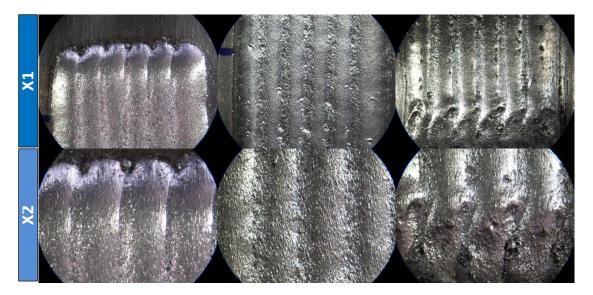


Imagen 9. Detalle de los cupones solapados.

En general, en todos los cordones se presenta una morfología de cordón adecuada sin presencia a simple vista de elementos que puedan descartar el parámetro en concreto como pudieran ser porosidades y la aparición de grandes agrietamientos. Si que podemos ver en algunos de los cordones como es el caso del 13, 17, 18, 19 y 20 que el existe porosidades en el exterior del recubrimiento. Lo mismo ocurre en los cordones 5, 6, 7 y 8, destacando aquellos que se llevan a cabo con un nivel de potencia menor de 2000 W, como son el 5 y el 17.









2.1.2 Medición de la porosidad de los cordones preliminares.

Antes de llevar a cabo las mediciones geométricas de las características geométricas de los cordones, se van a llevara a cabo una medición de las porosidades internas debido a la dificultad de evaluar estas a través de la inspección superficial. Para ello, y a través de las técnicas metalográficas, vamos a seleccionar las áreas de medición y discriminar así las áreas de los poros que nos encontramos en cada una de ellos.



Imagen 10. Medida de la porosidad en los cordones 01 y 02

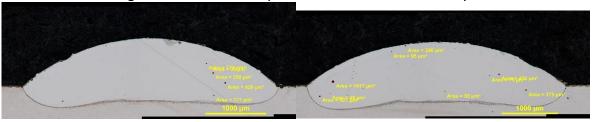


Imagen 11. Medida de la porosidad en los cordones 03 y 04

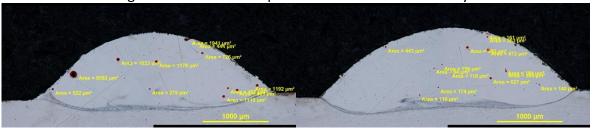


Imagen 12. Medida de la porosidad en los cordones 05 y 06

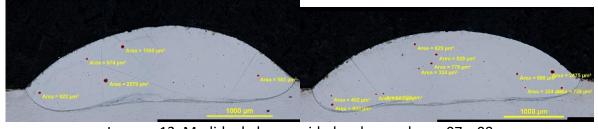


Imagen 13. Medida de la porosidad en los cordones 07 y 08









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

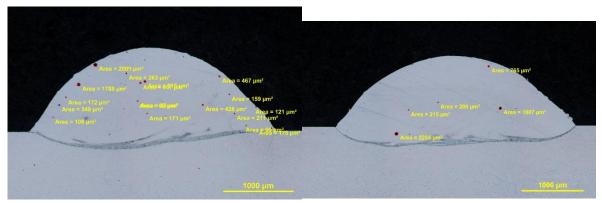


Imagen 14. Medida de la porosidad en los cordones 10 y 11

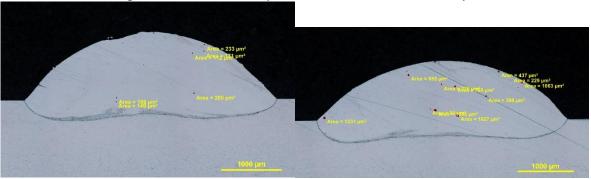


Imagen 15. Medida de la porosidad en los cordones 12 y 14

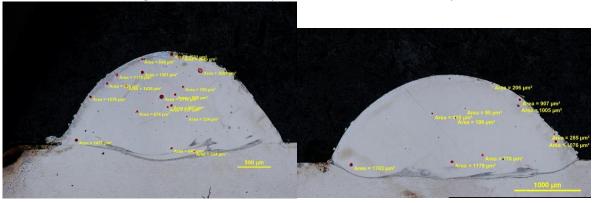


Imagen 16. Medida de la porosidad en los cordones 13 y 14

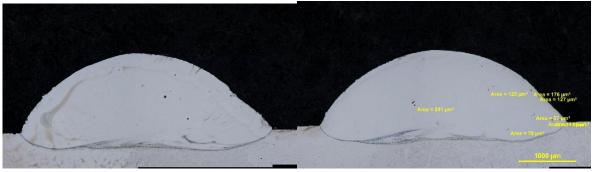


Imagen 17. Medida de la porosidad en los cordones 15 y 16









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

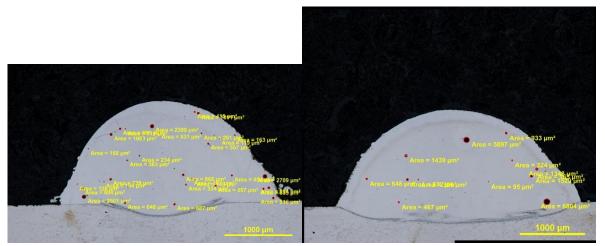


Imagen 18. Medida de la porosidad en los cordones 17 y 18

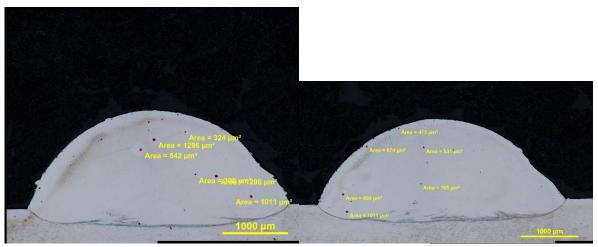


Imagen 19. Medida de la porosidad en los cordones 19 y 20.

CORDON	% POROS	CORDON	% POROS
1	0,182	11	0,023
2	0,011	12	0,189
3	0,036	13	0,675
4	0,086	14	0,187
5	0,657	15	0,037
6	0,140	16	0,021
7	0,164	17	0,565
8	0,219	18	0,444
9	0,235	19	0,097
10	0,126	20	0,068

Tabla 2. Medidas de las porosidades obtenidas.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

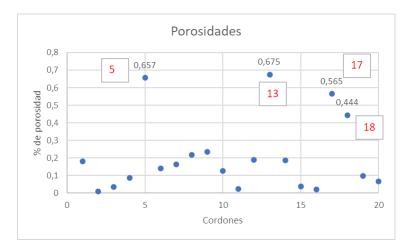


Imagen 20. Muestras con porosidades destacas.

Como se puede ver en la gráfica superior los números de cordones que destacan por su mayor contenido de porosidades son la referencia 5, 13, 17 y 18. En todos casos el nivel de porosidad es superior al 0.5%, todos ellos esféricos e incluso en alguno de ellos como es el caso de la ref 5 con diámetros que podríamos considerar inaceptables. Por otro lado, vemos que el resto de cordones tiene un porcentaje de porosidad aceptable, incluso algunas muestras presentan una cantidad cercana a cero. Durante este análisis se han inspeccionado las muestras para detectar alguna imperfección relacionada con el agrietamiento en caliente, pero a través del análisis del microscopio no hemos sido capaces de detectar ningún tipo de defectología o aparición de grietas ni en superficie, ni en zona cercana a la afectada térmicamente.

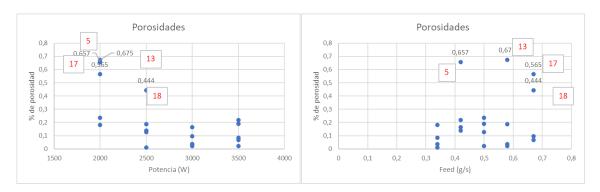


Imagen 21. Muestras con porosidades con respecto la potencia y el caudal de alimentación.

Si tenemos en cuenta las variables que se han ido modificando en el plan de experiencias, podemos ver que el valor que más a afectado a las muestras con respecto la aparición de porosidades es la potencia entregada. Vemos que las cuatro muestras que presentan una porosidad alta se han desarrollado con potencias menores, del orden de 2000 y 2500 w. En cuanto al caudal de alimentación del material de partida, no se aprecia una clara relación con respecto a la porosidad como podemos apreciar en las gráficas superiores.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

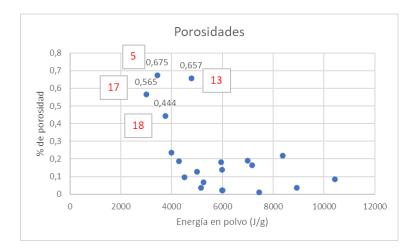


Imagen 22. Muestras con porosidades en función de la energía en el polvo.

Finalmente, en la gráfica superior se puede ver claramente que la afección de la porosidad estriba en un aporte energético menor en el polvo o materia prima. De alguna forma una menor intensidad no permita la evacuación de la porosidad al exterior debido a la corta permanencia del metal en estado líquido. Mayores intensidades y por lo tanto mayor energía en el polvo de alimentación provocarán que los poros puedan ser evacuados presentando niveles realmente bajos. El problema de introducir un alto valor energético es la posibilidad de la aparición de defectos como el agrietamiento, pero como hemos visto esto no tiene lugar. De este análisis podemos ver que la aleación presente ventajas en cuanto a la posibilidad de manejar distintos parámetros y a distintos niveles sin que estos afecten en gran medida a la aparición de defectología asociada.









2.1.3 Medición de los cordones preliminares.

Tras los análisis de las porosidades se llevaron a cabo las medidas de las características dimensionales de los cordones para comprobar entre otras cosas el grado de dilución que tiene lugar en los cordones. Aquellas que tengan un nivel de dilución mayor presentaran una mezcla mayor con el metal base, y por lo tanto modificaran la composición química del recubrimiento de alta entropía. La relación de aspecto del cordón también será importante para dictaminar a que grada de solape tendremos que trabajar entre cordón y cordón.

A continuación, se presentan las mediciones llevadas a cabo de las características dimensionales de los cordones.

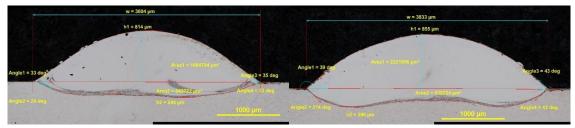


Imagen 23. Medidas realizadas sobre el cordón 01 y 02

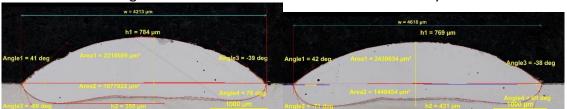


Imagen 24. Medidas realizadas sobre el cordón 03 y 04

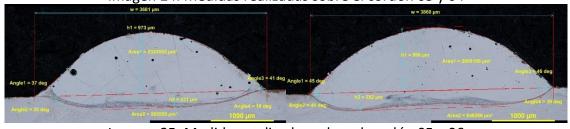


Imagen 25. Medidas realizadas sobre el cordón 05 y 06

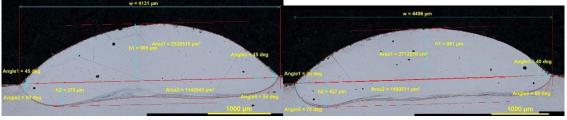


Imagen 26. Medidas realizadas sobre el cordón 07 y 08









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

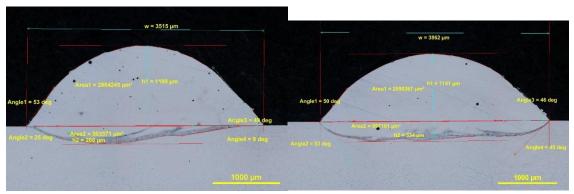


Imagen 27. Medidas realizadas sobre el cordón 09 y 10

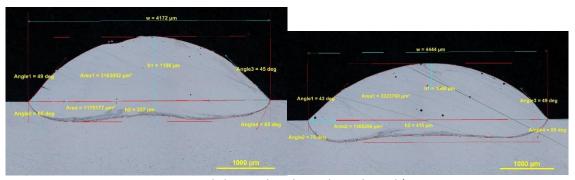


Imagen 28. Medidas realizadas sobre el cordón 11 y 12

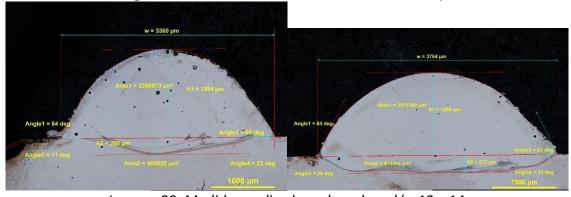


Imagen 29. Medidas realizadas sobre el cordón 13 y 14

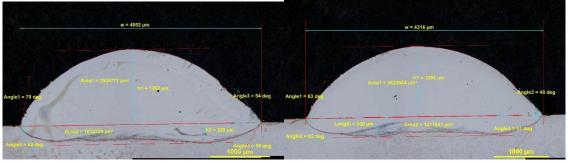


Imagen 30. Medidas realizadas sobre el cordón 15 y 16









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

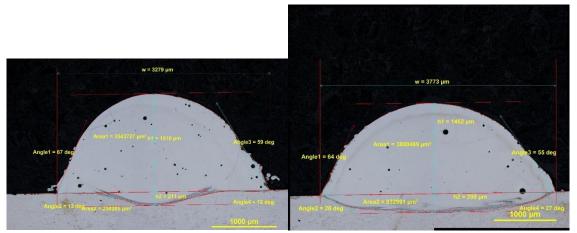


Imagen 31. Medidas realizadas sobre el cordón 17 y 18

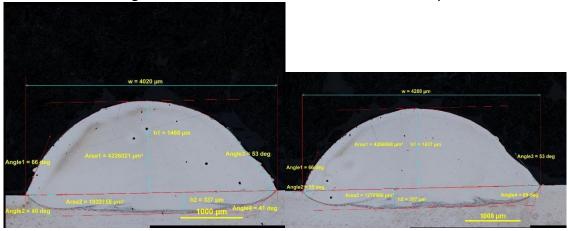


Imagen 32. Medidas realizadas sobre el cordón 19 y 20

	Ángulo1	Ángulo2	Ángulo3	Ángulo4	w (μm)	h1 (μm)	h2 (μm)	A1 (μm²)	Α2 (μm²)	Área poros (μm²)
1	33	24	35	22	3604	814	244	1884794	643722	4613
2	39	46	43	43	3833	855	290	2221996	829224	337
3	40,9	66,3	39,3	75,8	4213	783,6	355,4	2218690	1077922	1172
4	42,4	71,3	37,5	69,4	4618	769,2	430,9	2430634	1446454	3325
5	37	20	41	18	3681	973	231	2324553	565505	18996
6	45	46	46	39	3860	998	282	2608100	848266	4845
7	45	59	45	54	4331	905	375	2530515	1142045	6013
8	36	74	40	69	4496	881	427	2712270	1480511	9188
9	53	25	49	9	3515	1199	266	2864245	503571	7915
10	50	53	46	45	3862	1141	334	2999367	997161	5042









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

49	65	45	65	4172	1106	357	3163052	1170177	978
43	75	49	57	4444	1046	415	3223760	1368296	8674
64	11	60	22	3360	1394	260	3306973	405820	25055
64	28	63	33	3764	1299	273	3411549	814441	7905
79	62	54	58	4052	1262	328	3535777	1012734	1667
63	62	48	51	4316	1283	359	3822644	1211941	1057
67	13	59	12	3279	1510	211	3543727	250285	21441
64	28	55	27	3773	1452	299	3880469	832991	20919
66	40	53	41	4020	1469	337	4226021	1032758	5077
66	55	53	69	4288	1437	357	4266068	1272966	3794
	43 64 64 79 63 67 64 66	43 75 64 11 64 28 79 62 63 62 67 13 64 28 66 40	43 75 49 64 11 60 64 28 63 79 62 54 63 62 48 67 13 59 64 28 55 66 40 53	43 75 49 57 64 11 60 22 64 28 63 33 79 62 54 58 63 62 48 51 67 13 59 12 64 28 55 27 66 40 53 41	43 75 49 57 4444 64 11 60 22 3360 64 28 63 33 3764 79 62 54 58 4052 63 62 48 51 4316 67 13 59 12 3279 64 28 55 27 3773 66 40 53 41 4020	43 75 49 57 4444 1046 64 11 60 22 3360 1394 64 28 63 33 3764 1299 79 62 54 58 4052 1262 63 62 48 51 4316 1283 67 13 59 12 3279 1510 64 28 55 27 3773 1452 66 40 53 41 4020 1469	43 75 49 57 4444 1046 415 64 11 60 22 3360 1394 260 64 28 63 33 3764 1299 273 79 62 54 58 4052 1262 328 63 62 48 51 4316 1283 359 67 13 59 12 3279 1510 211 64 28 55 27 3773 1452 299 66 40 53 41 4020 1469 337	43 75 49 57 4444 1046 415 3223760 64 11 60 22 3360 1394 260 3306973 64 28 63 33 3764 1299 273 3411549 79 62 54 58 4052 1262 328 3535777 63 62 48 51 4316 1283 359 3822644 67 13 59 12 3279 1510 211 3543727 64 28 55 27 3773 1452 299 3880469 66 40 53 41 4020 1469 337 4226021	43 75 49 57 4444 1046 415 3223760 1368296 64 11 60 22 3360 1394 260 3306973 405820 64 28 63 33 3764 1299 273 3411549 814441 79 62 54 58 4052 1262 328 3535777 1012734 63 62 48 51 4316 1283 359 3822644 1211941 67 13 59 12 3279 1510 211 3543727 250285 64 28 55 27 3773 1452 299 3880469 832991 66 40 53 41 4020 1469 337 4226021 1032758

Tabla 3. Medidas obtenidas de las medidas.

Evidentemente con un mayor aporte de material lo que vamos a lograr es que el cordón tenga una altura mayor y por lo tanto una relación de aspecto mayor, como se puede ver en la imagen inferior. Esto provocará que los poros tengan que recorrer un camino más largo para su evacuación y por lo tanto más probabilidad de atrapamiento de ellos durante la solidificación. Aportes de 40 g/m quedarán descartados durante este análisis. Por otro lado, aportes menores con potencias menores harán que se produzca una baja dilución con el metal base, y por lo tanto que el recubrimiento sea más puro con respecto al material de partida, pero debemos tener en cuenta que como hemos visto anteriormente niveles de potencia bajos nos generará poros en este tipo de aleación.

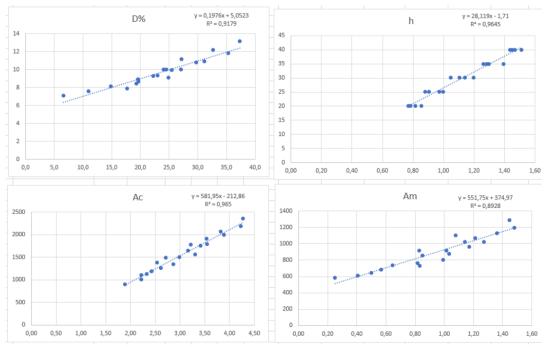


Imagen 33. Gráficas funcionales de modelización.







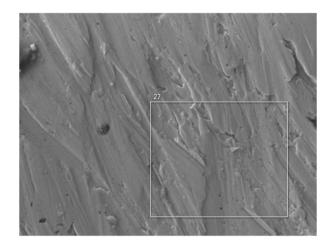


2.1.4 Análisis de los cordones mediante microscopía electrónica.

Se llevaron a cabo análisis superficiales de los cordones en zonas distintas para comprobar si se mantienen las composiciones químicas del material de partida, o por el contrario existe una variación por el hecho de ser proyectado mediante la técnica de laser cladding. Este estudio se realizó sobre las muestras solapadas mencionadas anteriormente. Como vemos en los análisis del espectro 25, 26 y 27, el nivel de los elementos de aleación del Cr, Fe, Co y Ni se mantienen aproximadamente como la composición química del material de partida, aunque en los análisis vemos un porcentaje alto de carbono que en principio no debería existir, aunque este no se evalúa de la mejor forma mediante el microanálisis del microscopio electrónico de barrido.

El valor que tiene un aumento considerable es el Fe, quizás por la iteración con respecto al metal base, y el aluminio el cual vemos que dependiendo de donde se analizar tenemos cierta variación. Recordemos que el nivel de aluminio puede ser crucial a la hora de evidenciar una fase u otra, y puede ser el encargado de la formación de intermetálicos que puedan mejorar las características mecánicas de este tipo de aleaciones.

Entrop_ELA_p4 Site 5 Ima21



counts	Cr Fe Ni Co		Speci	trum 27
0 1	······	10	15	keV
			ment \	

С	20,34
0	1,59
Al	0,62
Si	0,27
Cr	17,41
Mn	0,74
Fe	22,02
Co	18,72
Ni	18,29





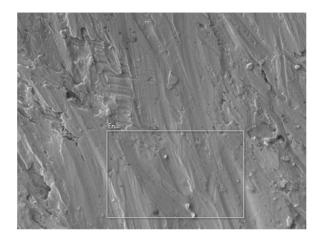


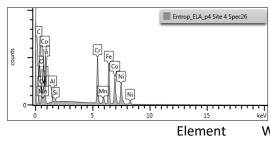




"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Entrop_ELA_p4 Site 4 Ima20





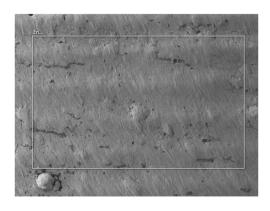
lement	Wt%
С	20,38
0	2,02
Al	0,94
Si	0,27
Cr	17,05
Mn	0,52
Fe	22,36
Co	18,54
Ni	17,91

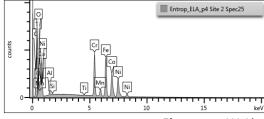
50um

Como podemos ver en el espectro 25 el área analizada es mayor con respecto a los espectros anteriores. Vemos que existe una evolución de los elementos aleantes y el nivel de aluminio comienza a ser similar al presente en el polvo de partida. En esta ocasión al analizar un área de mayor tamaño tenemos la presencia de varios pasos intermedios entre los cordones, y quizás ese sea el motivo de una acumulación considerable de óxidos que puedan derivarse del propio proceso de cladding. Los

niveles de carbono vuelven a ser realmente altos, pero como hemos comentado no son valores fiables.

Entrop_ELA_p4 Site 2 Ima18





Element	Wt%
С	22,9
0	1,9
Al	1,12
Si	0,24
Ti	0,1
Cr	16,27
Mn	0,96
Fe	23,02
Со	17,06
Ni	16,41

500μm



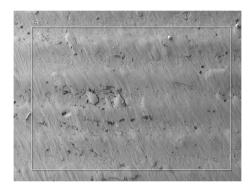






"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Entrop_ELA_p4 Site 1 Ima17

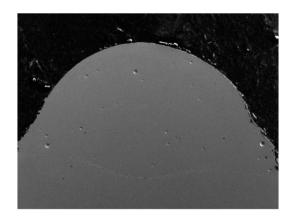


counts	Cr Fe Co Nii	10	introp_ELA_p4 Site 1 Sp	vec24	
				Element	Wt%
				С	26,6
				0	1,95
				Al	0,93
				Si	0,3

Al 0,93
Si 0,3
Cr 14,93
Mn 1,19
Fe 23,78
Co 15,49
Ni 14,84

De las metalografías realizadas y analizadas anteriormente se llevaron análisis mediante microscopio electrónico de barrido otros análisis de composición. Los análisis se realizaron sobre varias muestras, pero en la presente justificación se muestran solo algunas de ellas, debido a que las conclusiones son similares, no existe una gran variación de composición química dependiendo de los parámetros empleados en el estudio. Esta inspección se empleo a la vez para descartar la presencia de agrietamientos que no se hayan podido observar durante las inspecciones mediante el microscopio electrónico de barrido.

Entropia_CLAD_p20 Site 1 Image 22



IIIIII



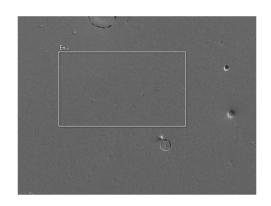






"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Entropia_CLAD_p20 Site 3 Image 24



Element	Atomic %
С	23,6
Fe	20,2
Co	18,2
Cr	18
Ni	18
Al	1,3
Si	0,6
Mn	0,2

	50μm		
	1		Entropia_CLAD_p20 Site 3 Spec28
counts	Fe CO AI	Cr Fe Co VNi	
	. 1		10 15 keV

Element	Wt%
С	6,24
Al	0,77
Si	0,39
Cr	20,61
Mn	0,23
Fe	24,89
Co	23,62
Ni	23.27

El análisis muestra en base al contenido atomico una presencia de elementos aleantes similar a la composición analizada en el polvo de partida. El nivel de carbono se presenta de nuevo alto en comparación con el fabricado. Seguramente esto se deba a la iteraccion o afinidad presente con el cromo, de ahí que tengamos un descenso considerable en este elemento. En definitiva la composición presente en la zona intermedia del cordon es similar a la de fabricaion del polvo.

Por otro lado, se llevó a cabo una análisis de la zona inferior, la zona afectada termicamente y cercana al metal base, el acero inoxidable. Se llevan a cabo diferentes análisis para comprobar la evolución de la composición química en la interfase en donde se ve claramente la aparición de una zona dendrítica de transición hasta alcanzar el acero inoxidable.

Lo primero que llama la atención es que en la zona del cordon cercana a la interfase aumenta de forma considerable el contenideo de hierro que irá evolucionando hasta alcanzar el del metal base. Entorno a 50 micras de la zona de interfase comienza esta evolción. La muestra analizada es la p20 la cual presenta mayor potencia y mayor aporte de material, por lo que entendemos que cualquiera de las muestras con menor potencia presentaran una dilución menor a esta.



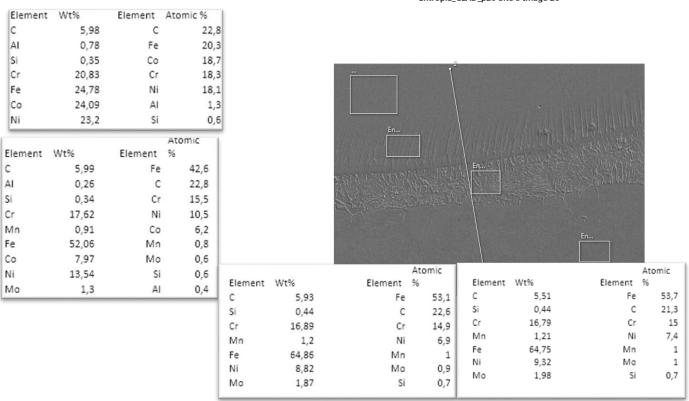




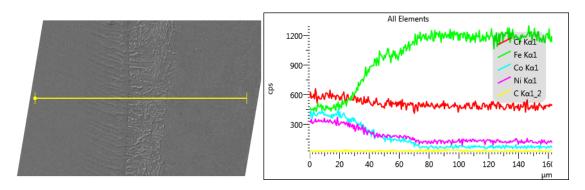


"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Entropia_CLAD_p20 Site 5 Image 26



En la interfase vemos que se produce una zona de transición donde aparecen fases de forma dendrítica. En la imagen inferior se puede apreciar como evolucionan cada uno de los elementos y de que estas formadas las fases presentes en la aleación. El contenido de cobalto y niquel va a marcar la evolución y presencia de estas fases hasta llegar al metal base. Este aspecto se produce con la aleación tipo inoxidable, pero con otro tipo de aleación evidentemente este comportamiento no tiene porque ser similar ya que no presentarán tantos nivel de niquel ni cobalto.











2.1.5 Determinación de los parámetros optimizados.

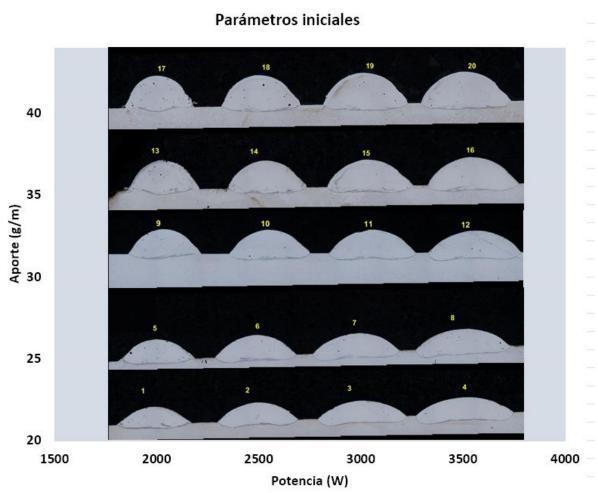


Imagen 34. Desarrollo de los cupones según los parámetros empleados.

De las pruebas llevadas a cabo la conclusión más relevante a la que podemos llegar es que durante el desarrollo de las aleaciones de alta entropía en forma de recubrimiento mediante técnicas cladding se obtienen buenas características metalúrgicas sin la presenciade grandes defectos con variedad de parámetros empleados, la aleación presenta una buena conformación en el empleo de estas técnicas.

Por otro lado, vemos que una alta potencia empleada no conlleva la aparición de defectos asociados al agrietamiento, mientras que una potencia menor puede conllevar la aparición de diferentes niveles de porosidad, aunque esto no siempre es cierto, ya que, modificando la alimentación o el caudal de material de aporte, podemos tener baja porosidad también con una potencia menor.

Mediante estos análisis preliminares se decide en las próximas proyecciones obtener recubrimientos estables de mayores dimensiones y mayores aportes de material con el fin de obtener material para aumentar el número de pruebas.









2.1.6 Desarrollo de cupones optimizados.

Durante esta etapa y tras los análisis anteriores se llevan a cabo las operaciones para obtener un cupón con más material para estudiar el diferente comportamiento de las aleaciones. Durante las pruebas de optimización de material se desarrollaron cupones o muestras con los parámetros optimizados desde el punto de vista de la estabilidad del material de aporte, y la energía entregada en la fusión. Para ello se deben tener en cuenta aspecto característicos del cordón que vienen originados de los propios parámetros, y que pueden medirse a través de análisis de laboratorio.

Uno de los criterios de la elección de los parámetros se basa en el porcentaje de dilución observado en cada uno de los cupones desarrollados, otro para tener en cuenta es el nivel de porosidad del recubrimiento y finalmente el ancho y alto del cordón el cual podrá ser significativo en cuanto a la estabilidad de este.

Se debe tener en cuenta que el porcentaje de dilución del cordón, o lo que es lo mismo, el porcentaje de interacción del metal de aporte y el metal base. La dilución que nos podemos encontrar en el proceso de deposición viene definida por los parámetros empleados, principalmente la potencia del láser, la velocidad de barrido y la tasa de deposición o alimentación del polvo. Es importante determinar los parámetros a emplear basándose en la dilución para poder llevar a cabo estimaciones de, no solo calidades del cordón, sino de cotas dimensionales de estos durante la realización de recubrimiento en procesos a nivel industrial. Los porcentajes de dilución obtenidos en las pruebas no siempre generan unos mapas de proceso lineales, por lo que se deberá tener en cuenta la estrategia de las pruebas para determinarlas.

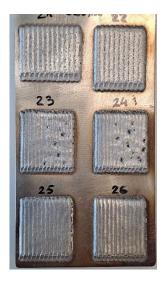


Imagen 35. Cupón desarrollado con los parámetros optimizados.









Entre mayor dilución sobre el metal base vamos a tener un recubrimiento menos puro debido a la conjunción que haya entre los diferentes materiales. Normalmente para las técnicas cladding se lleva a cabo una capa con una muy alta resistencia mecánica, al añadir dos capas el porcentaje de dilución con respecto al material aportado evidentemente disminuye.

Se opta por el desarrollo de un cupón con diferentes zonas de análisis de cuadrados de 30mm de ancho. En una de las zonas se decide llevar a cabo una capa de deposición, que serían las muestras 21, 23 y 25, mientras que otro bloque se llevan a cabo dos deposiciones que serían las muestras 22, 24 y 26. A cada capa añadida se le aplica acetona y se procede al lijado previa deposición.

Se deciden estudiar tres escenarios, uno con una potencia de 3500 W, otro con potencia de 2000 W y otro con la de 3000 W. También se fue modificando el paso entre capa y capa, valor obtenido y comprometido con respecto a la información de la relación de aspecto. En definitiva los parámetros elegidos fueron:

Parámetros 1. Referencia 21 y 22

Paso (mm)	2.77
Potencia (W)	3500
Velocidad (m/s)	0.0167

Parámetros 2. Referencia 23 y 24

Paso (mm)	2.10
Potencia (W)	2000
Velocidad (m/s)	0.0167

Parámetros 3. Referencia 25 y 26

Paso (mm)	2.34
Potencia (W)	3000
Velocidad (m/s)	0.0167









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

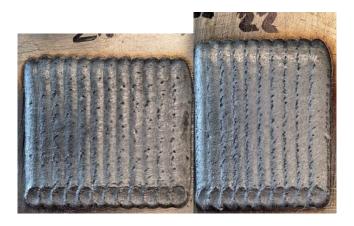


Imagen 36. Cupón 21 y 22 desarrollado con los parámetros optimizados.

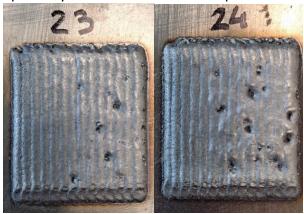


Imagen 37. Cupón 23 y 24 desarrollado con los parámetros optimizados.

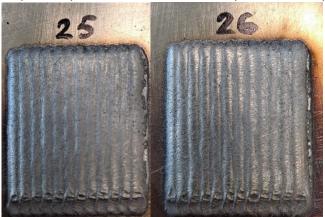


Imagen 38. Cupón 25 y 26 desarrollado con los parámetros optimizados.









2.1.7 Estudios llevados a cabo sobre los parámetros optimizados.

Las muestras fabricadas con la optimización de parámetros fueron analizadas por diferentes ensayos para poder ser comparados con materiales los cuales ya podemos encontrar en la industria y que pueden ser sustituidos por las aleaciones de alta entropía. De los estudios realizados se llevaron a cabo barridos de dureza para comprobar la idoneidad del recubrimiento y so evoluciona a lo largo del espesor de la capa. Estudios de microcopia electrónica con microanálisis par determinar si existen o no una variación de los elementos de aleación y la posible dilución con una o dos pasadas de recubrimiento cladding. Se llevaron también a cabo estudio de adherencia por tracción por si nos pudiéramos encontrar recubrimiento fragilizados que puedan romper por la zona afectada, por la zona de interfase con el metal base. Y por último también se llevaron a cabo estudios de corrosión que nos sirvió de comparativa con los materiales más comúnmente empleado actualmente como son por ejemplo los aceros inoxidables.

2.1.7.1 Medidas de durezas de los cupones optimizados.

Las medidas de dureza se llevaron a cabo desde el exterior de la muestras hasta el interior del metal base con la finalidad de comprobar como va afectando el nivel de los elementos de aleación, por la propia dilución, con las propiedades mecánicas. Los ensayos se llevaron a cabo mediante una dureza tipo Vickers con escala de 0.5. La separación entra cada una de las indentaciones fueron de tres vences el largo de la diagonal de la huella.

Se realizaron los ensayos de todas las muestras depositadas con los parámetros optimizados. Para ellos, se realizaron los cortes y las preparaciones metalográficas de los materiales depositados. Se llevaron a cabo los procesos de lijado y pulido previa inspección por microscopio óptico para la medición de la huella penetrada en el material a analizar. Las muestras con una pasada representan poseen aproximadamente 2mm de espesor, mientras que las de dos pasadas poseen alrededor de los 3.2mm.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos. En cada una de ellas se presentan alguna de las huellas obtenidas, donde se puede ver que no existe un agrietamiento alrededor de esa. También se observa la evolución de las durezas en las gráficas en donde podemos diferenciar claramente dos zonas de dureza, y una zona de transición.

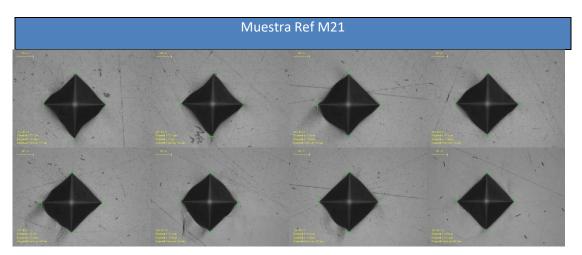


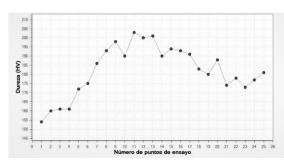


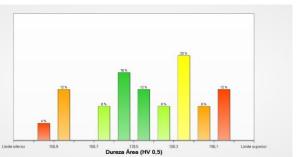




"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.







Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint
	75,75	79,251	77,5	154	-0,23
	75,399	76,996	76,198	160	0,003
	76,444	75,214	75,829	161	0,231
	76,259	75,556	75,907	161	0,459
	73,977	72,751	73,364	172	0,686
	72,576	72,834	72,705	175	0,906
	69,427	71,875	70,651	186	1,125
FAITDODIA MA21	69,594	69,072	69,333	193	1,337
ENTROPIA_M21	68,02	68,896	68,458	198	1,545
	68,368	71,526	69,947	190	1,75
	67,666	67,496	67,581	203	1,96
	68,018	68,192	68,105	200	2,162
	67,841	68,018	67,93	201	2,367
	69,595	70,122	69,858	190	2,571
	68,369	69,948	69,158	194	2,78
	69,945	68,719	69,332	193	2,988

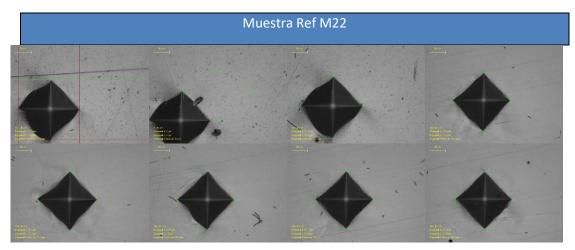


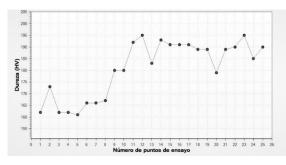


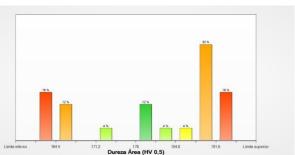




"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.







Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint
	75,238	75,957	75,597	162	-0,037
	73,801	72,574	73,188	173	0,094
	75,918	75,427	75,672	162	0,346
	75,22	76,217	75,719	162	0,573
	75,746	76,262	76,004	161	0,801
	74,694	74,76	74,727	166	1,029
	74,332	75,088	74,71	166	1,253
	73,98	75,008	74,494	167	1,477
	72,225	71,348	71,787	180	1,7
ENTROPIA_M22	71,522	72,05	71,786	180	1,916
	70,299	68,546	69,422	192	2,131
	68,896	69,07	68,983	195	2,339
	72,052	70,301	71,176	183	2,546
	68,721	69,771	69,246	193	2,76
	69,424	69,771	69,598	191	2,968
	69,596	69,77	69,683	191	3,176
	69,946	69,424	69,685	191	3,385
	69,595	70,654	70,124	189	3,595
	68,894	71,004	69,949	189	3,805

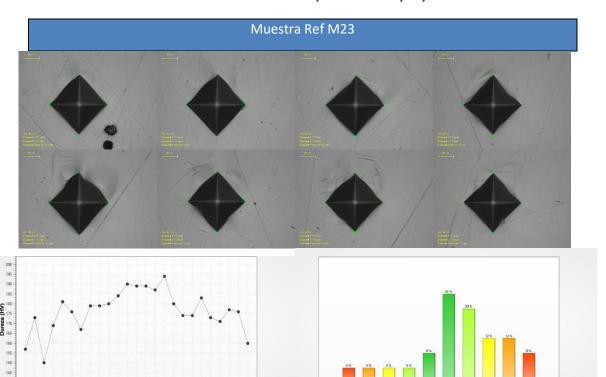








"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint
	76,607	77,132	76,869	157	-0,158
	72,595	73,643	73,119	173	0,072
	78,534	78,534	78,534	150	0,292
	72,574	75,386	73,98	169	0,527
	70,121	72,927	71,524	181	0,749
	71,698	73,633	72,666	176	0,964
ENTROPIA_M23	72,925	76,259	74,592	167	1,182
	71,347	72,751	72,049	179	1,405
	70,299	73,629	71,964	179	1,622
	70,824	72,577	71,701	180	1,837
	70,471	71,35	70,911	184	2,053
	69,597	70,125	69,861	190	2,265
	69,244	70,998	70,121	189	2,475
	70,306	69,948	70,127	189	2,685
	70,299	70,474	70,386	187	2,896

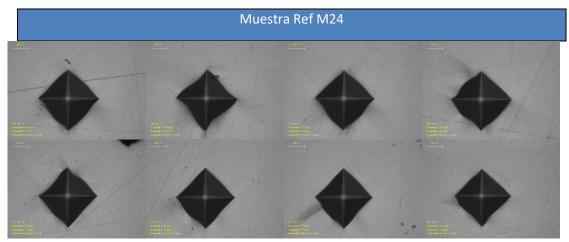


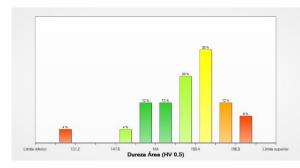


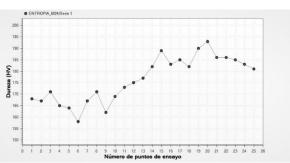




"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.







Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint
	73,628	74,855	74,241	168	-0,159
	74,33	74,855	74,593	167	0,063
	72,224	75,204	73,714	171	0,287
	73,275	76,606	74,941	165	0,508
	73,45	76,781	75,116	164	0,734
	74,855	78,359	76,607	158	0,96
	74,157	75,028	74,593	167	1,19
	73,458	73,633	73,546	171	1,414
	75,594	75,775	75,685	162	1,635
ENTROPIA_M24	74,678	73,452	74,065	169	1,862
	72,049	74,327	73,188	173	2,084
	71,875	73,804	72,84	175	2,304
	70,648	73,977	72,312	177	2,522
	69,946	72,75	71,348	182	2,739
	69,419	70,822	70,121	189	2,953
	71,352	70,823	71,088	183	3,163
	70,998	70,646	70,822	185	3,377
	70,121	72,574	71,347	182	3,589
	69,77	69,945	69,858	190	3,803

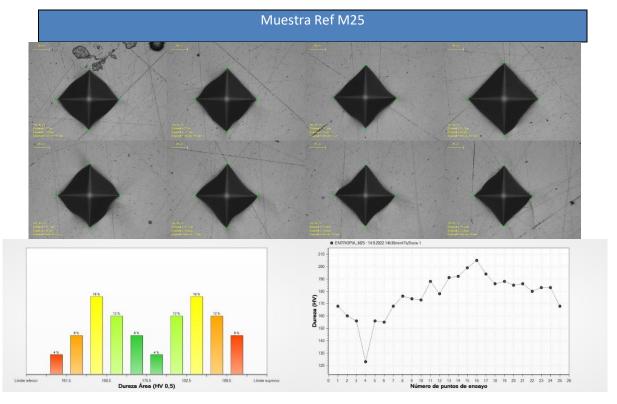








"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint
	75,033	73,628	74,331	168	-0,079
	75,03	77,142	76,086	160	0,144
	77,137	76,958	77,048	156	0,373
	85,722	88	86,861	123	0,604
	76,08	78,008	77,044	156	0,864
	76,444	78,203	77,323	155	1,095
ENTROPIA_M25	73,831	74,86	74,346	168	1,327
	71,352	73,804	72,578	176	1,55
	72,048	74,153	73,1	174	1,768
	71,878	74,683	73,28	173	1,988
	68,896	71,53	70,213	188	2,207
	71,878	72,409	72,144	178	2,418
	69,247	70,125	69,686	191	2,634
	69,419	69,419	69,419	192	2,843
	67,49	69,07	68,28	199	2,927









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Muestra Ref M26						
Row	Diag1	Diag2	Diag	Hardness	XDistanceToStartpoint	
	75,382	74,504	74,943	165	-0,158	
	77,014	77,135	77,075	156	0,066	
	73,701	74,155	73,928	170	0,298	
	74,86	74,685	74,773	166	0,519	
	77,838	77,495	77,667	154	0,744	
	75,915	75,392	75,653	162	0,977	
	70,296	73,275	71,786	180	1,204	
	73,1	76,431	74,765	166	1,419	
	76,255	79,586	77,921	153	1,643	
ENTROPIA_M26	75,203	78,359	76,781	157	1,873	
	73,976	77,132	75,554	162	2,102	
	73,1	76,431	74,765	166	2,327	
	73,804	77,145	75,475	163	2,55	
	73,454	76,616	75,035	165	2,776	
	70,474	72,065	71,27	183	3,002	
	69,245	72,584	70,915	184	3,215	
	69,244	69,069	69,156	194	3,428	
	69,946	70,997	70,472	187	3,636	
	69,419	70,646	70,032	189	3,847	

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en forma de gráficas de las medidas obtenidas en cada uno de los recubrimientos.

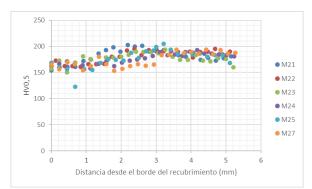


Imagen 39. Todas las medidas analizadas del cupón de parámetros optimizados.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

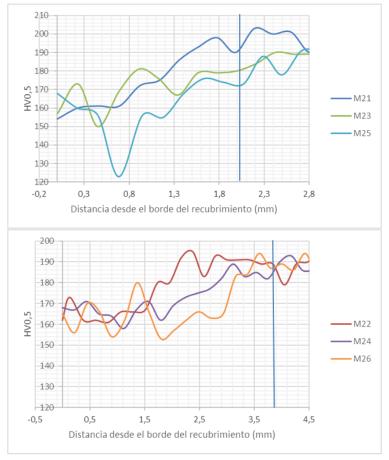


Imagen 40. Las medidas analizadas del cupón de parámetros optimizados a 1 y 2 mm del borde de las muestras.

En primer lugar, vemos que las durezas obtenidas del metal base rondan los 190 HV0.5, y que las durezas presentadas en los recubrimientos nos menores en ambos casos, en aquellas en donde se ha realizado una capa de proyección en aquellas en las que se han realizado dos. Si nos centramos en la evolución del recubrimiento podemos ver que en la parte superficial, en la zona exterior, nos encontramos con los valores de dureza menores que rondan los 160-170 HV0.5, y esto tiene lugar tanto en las muestras con doble deposición como con las muestras de una deposición. Progresivamente conforme se va avanzando hacia el interior vemos que la dureza va acercándose a lo que nos encontramos en el base, cerca de los 190 HV0.5. En la muestra con doble capa la zona con durezas menores alcanza hasta los 1.5mm indicándonos que en esa zona no existe una dilución clara con los elementos del metal base, posteriormente los 2.5mm restantes hasta el metal base tienen una evolución creciente hasta los 190Hv0.5. Este dato nos estaría indicando que la dilución del material de alta entropía con respecto al del metal base, va a requerir de al menos 2mm de zona de transición, por eso en la muestra con una sola capa se produce una subida del comportamiento a dureza a unos 0.3mm del exterior.

Como hemos visto en el apartado del estado del arte, este tipo de material puede ser susceptible a aumentar la resistencia por la adición de aluminio, ya que se produce un cambio de fase, y por









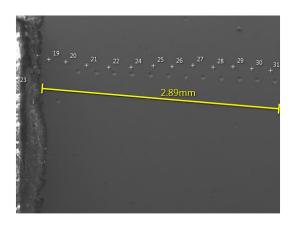
endurecimiento por acritud, que en el caso de recubrimiento puede carecer de sentido, pero si empleado la tecnología cladding para la fabricación aditiva puede ser una vía de investigación. Al mismo tiempo según se ha reportado en bibliografía, tratamientos térmicos posteriores pudieran modificar el comportamiento de la aleación, asunto a tener en cuenta en futuras acciones con el recubrimiento.

2.1.7.2 Análisis de las muestras optimizadas mediante microscopía óptica.

En este apartado se estudia la evolución del recubrimiento del recubrimiento a través del análisis de microscopía electrónica de barrido sobre varias muestras, aunque a continuación se presentan los valores obtenidos del análisis de la muestra 25 y 26. La diferencia entre ellas es que la muestra 25 se ha llevado a cabo a través de una pasada de recubrimiento mientras que a la muestra 26 se le han aplicado dos pasadas. Recordemos que este grupo de muestras se refiere a las desarrolladas mediante el parámetro 3, con un paso de 2.34 mm, potencia de 3000 W y velocidad de 0.0167 m/s.

Muestra 26

Electron Image 7











"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

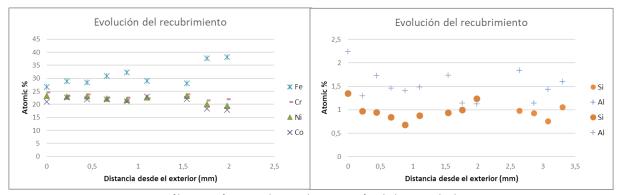
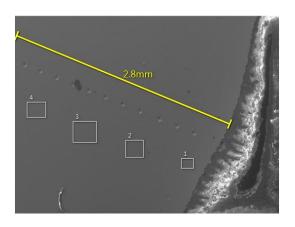


Imagen 41. Análisis químico obtenido a través del SEM de la muestra 26.

Muestra 25

Electron Image 3



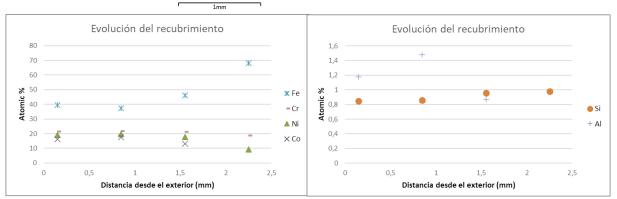


Imagen 42. Análisis químico obtenido a través del SEM de la muestra 26.









Se presentan los resultados de la evolución del análisis químico en las tablas superiores acompañadas de las imágenes correspondientes tomadas mediante microscopía de barrido. Se diferencian las gráficas con respecto al contenido de los elementos mayoritarios, y la evolución de aluminio y silicio. Si nos fijamos en la evolución del recubrimiento con dos pasadas, podemos ver que, en la parte exterior, en el vértice de la muestra partimos de una distribución de hierro, cobalto, níquel y cromo similar a la del polvo suministrado, y que evoluciona hacia valores más altos de hierro conforme nos aproximamos al material base. Elementos como el Co, Cr y Ni va evolucionando a menor cantidad aunque se mantiene estable debido al contenido de estos elementos en el acero inoxidable. En cuanto al contenido de aluminio tenemos una variación considerable durante el espesor del recubrimiento, encontrándonos con los valores inferiores alrededor de 1 mm desde el vértice exterior, esa zona pudiera considerarse la zona de solape de una pasada a otra. Conforma nos vamos acercando al metal base, el contenido de aluminio sigue disminuyendo. Esto puede ser importante ya que este nos condiciona la evolución de la presencia de las fases.

Por otro lado, si nos fijamos en la evolución del contenido de elementos químicos en la muestras con una pasada de recubrimiento, vemos que partimos de base de un contenido alto de hierro, lo que nos indica el aumento de este como consecuencia de una alta dilución durante el proceso de proyección. En toda la zona analizada no se presentan resultados equiatómicos, lo que nos indican que no se estaría cumpliendo una condición básica para la obtención de materiales de alta entropía. En cambio, el contenido de aluminio se encuentra estable a 0.8-1.0% atómico, algo menos que lo suministrado por el polvo de partida.

Se demuestra por lo tanto que existe una clara diferencia entre lo que pudiéramos considerar material de alta entropía en el polvo o material prima, y lo que se obtiene tras la proyección mediante la tecnología cladding. Solo a partir de dos capas de recubrimiento vamos a tener una composición cercana a la de partida del polvo.

2.1.7.3 Comportamiento del revestimiento frente a la corrosión.

En este apartado se lleva a cabo la investigación por técnicas potenciómetricas para la determinación de la velocidad de corrosión. Una manera conveniente para determinar la cinética de reacción corrosiva es mediante los diagramas de Evans, diagramas de superposición de las dos curvas de polarización, anódica y catódica. Se presentan a continuación el análisis de dos muestras, una con una pasada de recubrimiento y otra con doble pasada. Se esperan encontrar resultados similares a los anteriores en donde la influencia del contenido de hierro afecte a las propiedades corrosivas. Como nomenclatura se toma la muestra A como aquella que tiene una pasada de recubrimiento y la muestra B como la que tiene dos pasadas.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



Imagen 43. Preparación y apantallamiento de las muestras analizadas.



Imagen 44. Preparación del equipo de ensayo.

Potencial de circuito abierto.

Como acción inicial se determinó el potencial a circuito abierto. En la figura inferior se muestran los resultados comparativos de las dos muestras.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

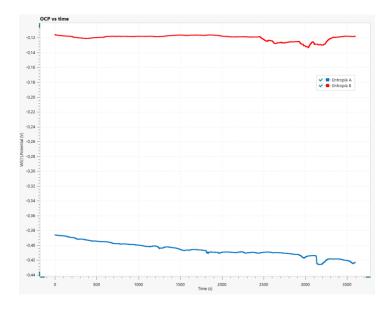


Imagen 45. Potencial a circuito abierto.

Los resultados muestran un potencial más negativo para la muestra A, un potencia de corrosión (E_{corr}) de -0437 V, siendo de -0,139 V para la muestra B, lo que nos está indicando un mejor comportamiento frente a la corrosión de la muestra B, muestra con dos pasadas.

Curvas de polarización. -

En la figura nº 2 se reflejan los resultados de las curvas de polarización de las dos muestras a diferente tiempo, 1 y 4 horas.

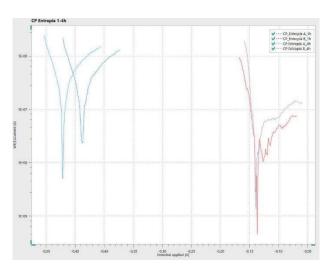


Imagen 46. Curvas de polarización de las muestras A y B.

El resultado de las curvas de polarización muestra una mayor regularidad de comportamiento en la muestra B, con una E_{corr} menos negativa que en el caso de la muestra A. La muestra A también refleja un peor comportamiento, con una pequeña variación entre 1 y 4 horas.







6.1. Informe final de resultados globales



"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Por otra parte, tenemos también una diferencia en la intensidad de corrosión, menor para la muestra B.

Tabla resumen de resultados

Results	Results
Results Ecorr, Obs -0,43771 V	Ecorr, Obs -0,13917 V
E End -0,41946 V	E End -0,13153 V

Muestra "A" Muestra "B"

Como se puede comprobar de la tabla resumen de resultados, la proporción de corrosión en la muestra "A" es mayor que en la muestra "B", velocidad de 15,03E-5 mm/año para la muestra A, frente a 3,63E-5 mm/año en la muestra "B". Todo ello implica que la resistencia a la corrosión aumenta con el aumento del número de pasadas llevadas a cabo en el recubrimiento, y este efecto lo achacamos principalmente al contenido de hierro presente en él. De nuevo el resultado nos estaría indicando la necesidad de obtención de material de alta entropía a través de más de una capa.









2.1.7.4 Ensayos de adherencia por tracción.

Se han llevado ensayos de adherencia por tracción sobre los recubrimientos depositados para comprobar si existe una resistente unión entre el material de alta entropía y el sustrato. Para ello se ha empleado una técnica precisa debido a la dificultas de estudiar los recubrimientos con alta adherencia. Normalmente los recubrimientos como los de proyección térmica convencional presentan una adherencia por tracción menor, por lo que se pueden emplear adhesivos de alta resistencia capaces de alcanzar resistencias de hasta 60 MPa mediante curados. En el caso de adherencias importantes, esta solución no resultad adecuada ya que la adherencia del recubrimiento es superior al del adhesivo. Para estos escenarios, una posibilidad es mecanizar el recubrimiento de tal forma que podamos evaluar su resistencia a tracción junto con la del material base.

A continuación se presentan alguna imágenes del método empleado.

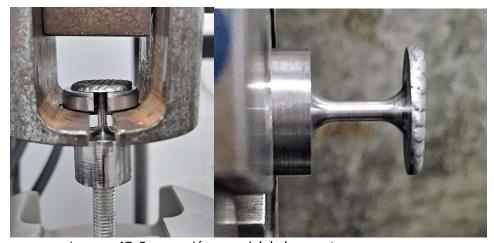


Imagen 47. Preparación especial de la muestra para ensayo.

El método empleado nos permite obtener la resistencia de adherencia del recubrimiento o cuanto menos permite obtener el valor mínimo que pueda resistir. El ensayo se lleva a cabo mediante máquina universal de ensayos, de tal forma que registramos los datos de tensión y desplazamiento al mismo tiempo.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



Imagen 48. Ensayo a tracción con los parámetros 26.



Imagen 49. Fractura tras el ensayo.

Vemos en las imágenes superiores como la rotura se ha producido en el propio recubrimiento. Las operaciones de mecanizado de la probeta lograron dejar en la zona calibrada de la probeta a tracción la interfase del recubrimiento. Como se puede ver, existe un efecto cizalla a 45 grados en el recubrimiento, por lo que no podemos considerarlo una tracción pura, por lo que quizás la resistencia a la tracción del recubrimiento sea mayor. Los datos obtenidos de resistencia mecánica alcanzan los 742 MPa, con un límite elástico de alrededor de los 610 MPa, un resultado muy alto como para considerarlo de la interfase, por lo que se considera del recubrimiento. A la vez se ve claramente como este se deforma lo que nos indica la ductilidad de la aleación junto con la alta resistencia mecánica. Durante el estudio se han llevado también ensayo de cizalla mediante utillaje especial, pero estos no reportaron valores superiores a los del adhesivo empleado FM-1000, debido a la alta resistencia del recubrimiento.









2.2 Desarrollo de las muestras mediante la técnica EHLA.

Como se ha comentado otra de las técnicas empleadas en el actual proyecto es la técnica conocida como laser cladding de alta velocidad (EHLA) que es una nueva tecnología con la ventaja de una mayor eficiencia en comparación con la convencional. En principio en las diversas investigaciones mediante el empleo del EHLA se logra una tasa de dilución ultrabaja, manteniendo las propiedades de adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

Para las pruebas de EHLA se empleó el polvo de menor granulometría (20-50 micras), siendo este el tamaño típico para este proceso. Se llevaron a cabo un estudio de las variables de proceso para determinar cuáles serían las óptimas para llevar a cabo el recubrimiento. Las variables definidas serían Potencia, Velocidad, Caudal de polvo y % solape entre cordones. La técnica a diferencia del método convencional presenta comportamiento significativamente distinto debido a que la velocidad es muy superior (20 a 50 veces). Al mismo tiempo el % de solape entre cordones debe ser superior, alrededor de 4 o 5 veces en comparación con el convencional, dando como resultado un recubrimiento mucho menos rugoso y con menor dilución, algo para tener en cuenta en el desarrollo de materiales de alta entropía como hemos visto anteriormente. La baja dilución nos dará una composición química estable, lo mismo que ocurrirá con las propiedades mecánicas del revestimiento.

Para llevar a cabo el desarrollo de los recubrimientos se toma como referencia al plan de experiencias los datos expresados en la tabla inferior.

	Dist.boquilla (mm)	Veloc. Lineal (m/min)	Diametro pieza (mm)	Rpm	Paso (mm)	Potencia	Gas	Polvo (rpm)	Polvo (g/min)
Prueba 1	10	30	60	159	0,4	2500	Ar	80	13,76
Prueba 2	12	30	60	159	0,4	2500	Ar	80	13,76
Prueba 3	12	30	60	159	0,3	2500	Ar	80	13,76
Prueba 4	12	20	60	106	0,3	2500	Ar	80	13,76
Prueba 5	12	20	60	106	0,3	2200	Ar	80	13,76
Prueba 6	12	20	60	106	0,3	2800	Ar	80	13,76
Prueba 7	12	20	60	106	0,3	2000	Ar	80	13,76

Tabla 4. Parámetros empleados para el recubrimiento EHLA.



Imagen 50. Imagen de la muestra recubierta mediante la técnica ELHA









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.



Imagen 51. Detalle de las muestras 1, 2 y 3 de la muestra recubierta mediante la técnica ELHA



Imagen 52. Detalle de las muestras 4 y 5 y de la muestra recubierta mediante la técnica ELHA.

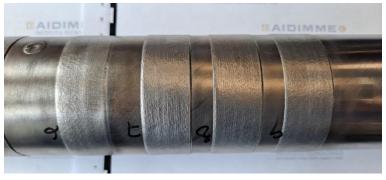


Imagen 53. Detalle de las muestras 6,7,8 y 9 de la muestra recubierta mediante la técnica ELHA







6.1. Informe final de resultados globales



"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

2.2.1 Mediciones de los cordones de la técnica EHLA.

Posteriormente se llevan a cabo las mediciones de cada uno de los cordones para comprobar la penetración, dilución y zona afectada térmicamente. En esta ocasión el acero de sustrato es un acero al carbono con la composición indicada en la tabla inferior.

ELEMENTO	RESULTADO (%)
Carbono	0,414
Azufre	< 0,004
Silicio	0,257
Manganeso	1,45
Fósforo	0,010
Níquel	0,034
Cobre	0,048
Cromo	0,368

Tabla 5. Composición química del sustrato empleado para el recubrimiento con ELHA.

Las medidas realizadas en cada uno de los cupones se exponen a modo de ejemplo en la figura inferior.

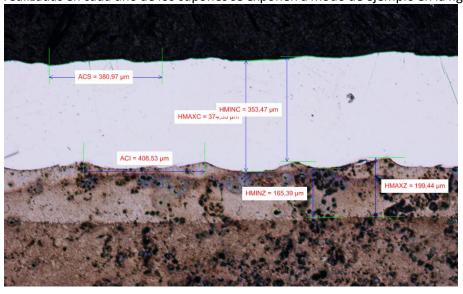


Imagen 54. Ejemplo de las medidas realizadas en cada uno de los cupones.

Los datos para medir son:

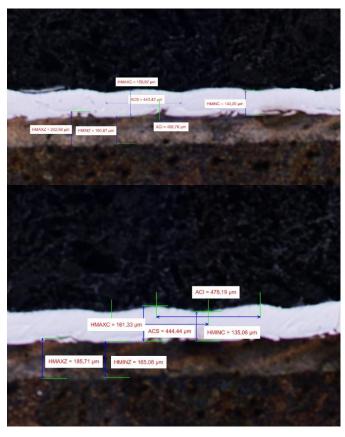
- ACS. La medida del ancho del cordón en la parte superior
- ACI. La medida del ancho del cordón en la parte inferior
- HMAXC. La altura máxima que podemos medir en el cordón.
- HMINC. La altura mínima que podemos medir en el cordón.
- HMAXZ. La altura máxima que podemos medir en la zona afectada térmicamente.
- HMINZ. La altura mínima que podemos medir en la zona afectada térmicamente.











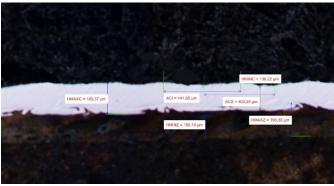


Imagen 55. Metalográfias obtenidas de la prueba 1.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

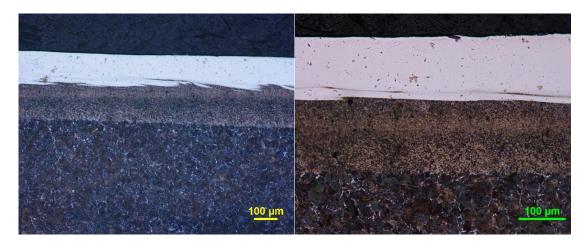


Imagen 56. Metalográfias obtenidas de la prueba 1.

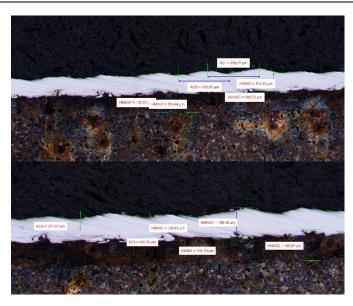




Imagen 57. Metalográfias obtenidas de la prueba 2.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

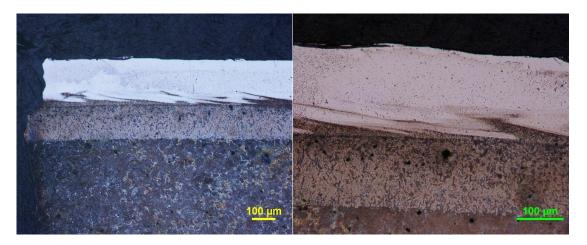
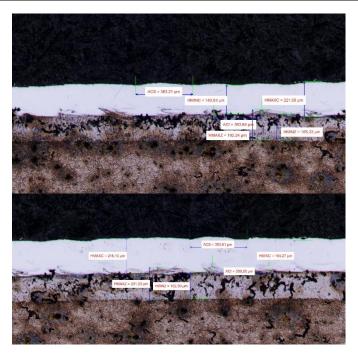


Imagen 58. Metalográfias obtenidas de la prueba 2.



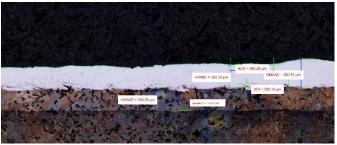


Imagen 59. Metalográfias obtenidas de la prueba 3.







"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

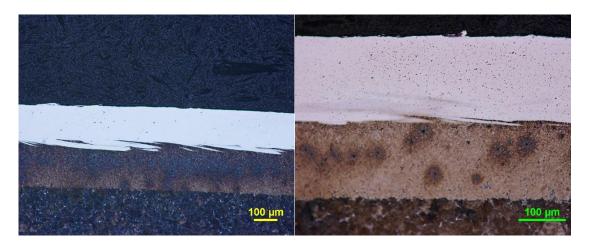
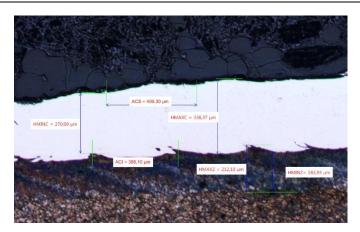
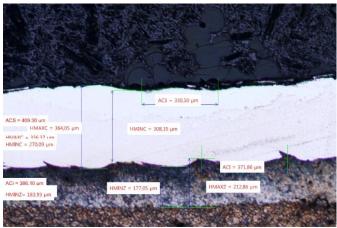


Imagen 60. Metalográfias obtenidas de la prueba 3.













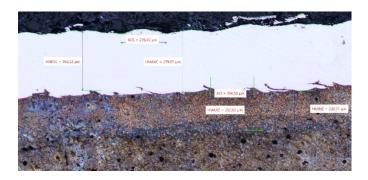


Imagen 61. Metalográfias obtenidas de la prueba 4.

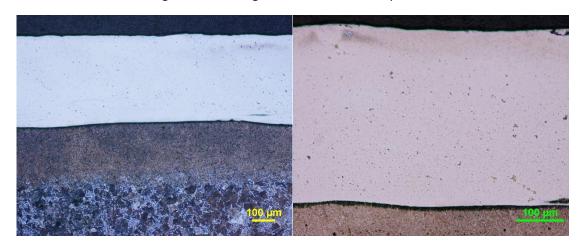


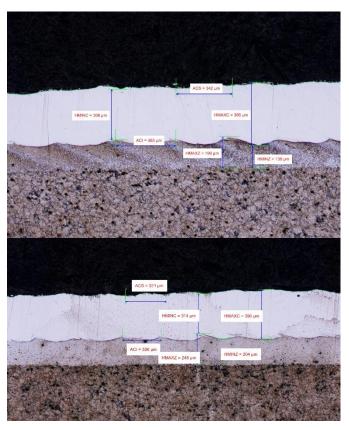
Imagen 62. Metalográfias obtenidas de la prueba 4.











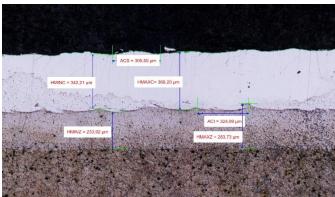


Imagen 63. Metalográfias obtenidas de la prueba 5.









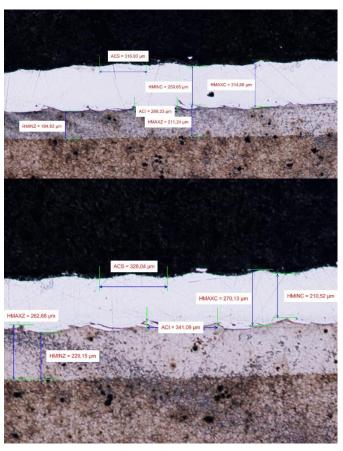




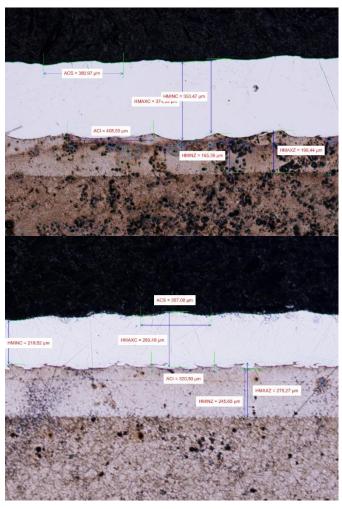
Imagen 64. Metalográfias obtenidas de la prueba 6.











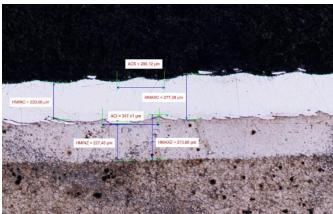


Imagen 65. Metalográfias obtenidas de la prueba 7.









"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

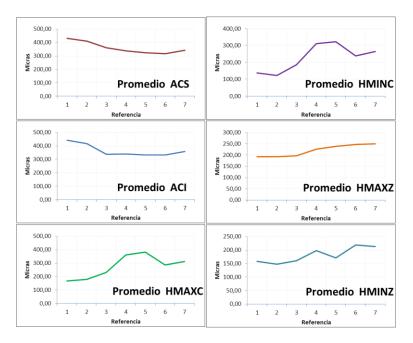


Imagen 66. Gráficas obtenidas del análisis metalográfico.

ACS	Promedio de Medida ACS	Desvestp de Medida ACS	HMINC	Promedio de Medida HMINC	Desvestp de Medida HMINC
1	430,37	19,18	1	138,16	3,60
2	410,56	23,97	2	122,17	28,73
3	360,70	5,09	3	185,89	3,51
4	338,60	54,58	4	310,19	33,51
5	322,83	14,96	5	321,40	14,92
6	317,61	8,22	6	237,25	20,29
7	342,72	38,45	7	264,35	63,02
ACI	Promedio de Medida ACI	Desvestp de Medida ACI	HMAXZ	Promedio de Medida HMAXZ	Desvestp de Medida HMAXZ
1	442,20	29,16	1	192,88	7,12
2	416,71	16,03	2	192,62	2,50
3	336,67	23,47	3	196,21	3,64
4	339,49	56,15	4	225,87	18,94
5	332,00	24,59	5	238,16	33,39
6	332,84	33,57	6	247,84	26,04
7	358,81	36,83	7	249,46	35,38
HMAXC	Promedio de	Desvestp de	HMINZ	Promedio de	Desvestp de
- 1	Medida HMAXC	Medida HMAXC	-	Medida HMINZ	Medida HMINZ
1	167,87	11,00	1	158,65	6,24
2	178,79	12,56	2	147,88	10,88
3	229,23	15,18	3	160,60	4,82
4	360,13	18,01	4	197,25	23,87
5	381,40	9,48	5	171,50	32,50
6	286,55	19,97	6	218,52	24,36
7	310,81	45,09	7	212,83	34,36

Imagen 67. Datos obtenidos de cada análisis.

Podemos ver que en la propia microestructura se forma una zona afectada térmicamente de tamaño considerable. De la misma forma vemos que en la zona afectada térmicamente se observa un cambio microestructural significativo, con presencia de una estructura típicamente martensítica que pudiera fragilizar el recubrimiento depositado. Este aspecto es importante debido a que algunos autores han









del recubrimiento en este tipo de técnicas. Evidentemente esa fragilización también será debido a la templabilidad del sustrato metálico, el cual en el presente proyecto es alto debido al contenido de carbono presente en el sustrato.

En el recubrimiento obtenido no se aprecian agrietamiento en la parte superior, la parte superficial, ni en el interior del cordón, seguramente propiciado por la ductilidad que presenta la aleación ya vista en el apartado del cladding convencional. Contenidos superiores de aluminio en el material depositado hubieran podido provocar el aumento de la resistencia de este recubrimiento y quizás esto hubiera podido provocar agrietamientos en la capa.

Si no fijamos en las características metalúrgicas medidas podemos ver que un aumento de la potencia, comparando las pruebas 5 y 6, teniendo un paso similar, da como resultado una disminución de la altura del cordón y a la vez un aumento considerable de la zona afectada térmicamente. Eso puede ser una muestra clara de que el material depositado ha tenido poca interacción con el metal base, y por lo tanto tendrá menor dilución. A mayor zona afectada por el calor, mayor riesgo de producir fragilizaciones en el metal base.

2.2.2 Evolución de la durezas sobre los cordones de la técnica EHLA.

P1	P2	Р3	P4	P5	P6	Р7	Distancia desde el vértice (mm)
170	156	174	183	174	182	179	0
574	687	689	204	199	691	202	0,225
359	356	696	653	632	310	603	0,283
307	308	422	347	493	335	597	0,439
328	307	398	322	339	316	311	0,633
323	336	334	323	329	322	297	0,793
316	312	328	337	341	320	322	0,947
328	312	317	318	330	303	302	1,112
317	317	305	319	325	328	307	1,282
315	315	309	315	331	321	312	1,436

Tabla 6. Durezas obtenidas del recubrimiento con ELHA.

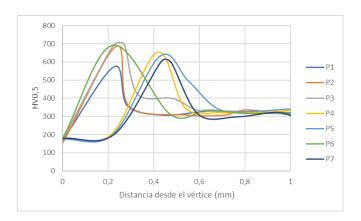


Imagen 68. Evolución de la dureza en los recubrimientos EHLA.





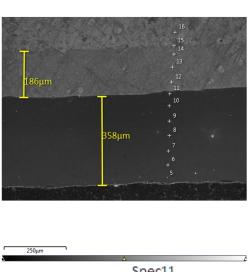




Todas las muestras presentan una dureza en la zona afectada térmicamente de ente 600 a 700 HV0.5, lo que se considera una dureza extremadamente alta para el acero, casi en su límite de fragilidad. Este efecto ya se ha reportado con anterioridad, pero en esa ocasión no se ha producido un deterioro del recubrimiento, seguramente debido a su tenacidad. Los calores del recubrimiento, en la zona externa se encuentran en valores cercanos a los 180 HV0.5, que es similar a la reportado en la técnica de cladding convencional. En todos los recubrimientos se produce un cambio brusco de la dureza, sin encontrando una zona de transición, lo que parece indicarnos que no se produce una difusión del metal base con el recubrimiento, lo que sería favorable para emplear la técnica en aleaciones susceptibles de cambio de fase según contenido de aleantes, como es el caso de los materiales de alta entropía.

2.2.3 Análisis de los cordones mediante microscopía electrónica.

Se llevaron a cabo análisis superficiales de los cordones en zonas distintas para comprobar si se mantienen las composiciones químicas del material de partida, o por el contrario existe una variación por el hecho de ser proyectado mediante la técnica de laser cladding de alta velocidad. Este estudio se llevó a cabo en varias muestras. A continuación, se presentan los resultados de las pruebas 3 y 7.



Electron Image 2

Spec8			
Element	Wt%		
Al	0,97	Spec10	
Si	0,63	Element	Wt%
Cr	20,71	Al	1,05
Mn	0,6	Cr	20,24
Fe	28,96	Fe	32,99
Co	23,6	Co	22,84
Ni	24,52	Ni	22,89

Spec11			
Element	Wt%		
Al	0,84		
Cr	19,49	Spec12	
Fe	32,79	Element	Wt%
Co	23,13	Mn	1,52
Ni	23,75	Fe	98,48

Imagen 69. Análisis llevados a cabo en la muestra 7.





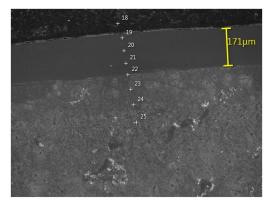




Spec19

"ENTROPIA" - Desarrollo de materiales de alta entropía mediante proyección térmica.

Electron Image 3



				Element	VV L76
		Αl	0,93		0.00
		Si	0,67	ΑI	0,99
Spec22		Cr	15,08	Cr	20,96
Element	Wt%	Ci	13,00		20.67
		Fe	47,12	Fe	29,67
Cr	1,85	Co	18,91	Co	24,22
Mn	1,48				-
Fe	96.68	Ni	17,29	Ni	24,16
FP	30.08				

Spec21

Imagen 70. Análisis llevados a cabo en la muestra 3.

Si vemos los análisis llevados a cabo sobre las muestras en donde se ha depositado material de alta entropía mediante la técnica EHLA, podemos ver que no existe una evolución clara del aluminio a lo largo del recubrimiento, y que el hierro a pesar de difundir sobre este no lo hace en la medida que lo hace la técnica de lase cladding convencional. De esta forma, podemos indicar que un método prometedor y apropiado para realizar recubrimientos de alta entropía sea el de alta velocidad, debido a que mantienen mucho mejor las propiedades y naturaleza de este tipo de aleaciones debido a la poca difusión presente.

















3 Resumen y conclusiones.

A continuación, se detallan las principales conclusiones obtenidas durante el transcurso del proyecto:

- Se ha obtenido material de alta entropía en formato polvo mediante dos técnicas de procesado distinto.
- Se ha logrado proyectar material de alta entropía mediante dos técnicas de proyección laser distintas, la convencional laser cladding, y le de alta velocidad cladding.
- Se han obtenido los parámetros de procesado para la obtención de un material de alta entropía tipo Ti25-Nb25-Zr25-Ta25, fabricados mediante la técnica de aleado mecánico, pudiendo obtener alrededor de los 300 gramos de polvo útil.
- De la aleación de alta entropía Ti25-Nb25-Zr25-Ta25 se han podido separar aquellas muestras que poseen un tamaño de partícula menor de las 50 μm, y aquellas que poseen tamaños superiores. Los dos tamañas podrán ser empleado para diferentes técnicas de procesado, que serían el laser cladding y el de alta velocidad.
- Se ha podido comprobar el efecto que tiene el niobio y el titanio en la aleación Ti25-Nb25-Zr25-Ta25, como elemento más dúctil frente al circonio y tantalo.
- Se ha podido procesar material de alta entropía tipo Al_{1.5}CoCrFeNi mediante técnicas de procesado cladding de alta velocidad y convencional.
- Se han obtenido los parámetros de procesado de la aleación de alta entropía Al_{1.5}CoCrFeNi para las técnicas de deposición laser cladding convencional y la de alta velocidad sobre material o sustrato de acero inoxidable (cladding convencional) y acero al carbono (cladding de alta velocidad).
- Se ha podido comprobar que la aplicación de las técnicas de cladding convencional con el material de partida de alta entropía hacen que exista una evolución de los elementos de aleación a lo largo del recubrimiento, lo que hace que se modifique la naturaleza del propio recubrimiento.
- Se ha comprobado que existe una diferencia considerable entre la aplicación de una pasada del recubrimiento de alta entropía tipo Al_{1.5}CoCrFeNi, y la aplicación de 2 pasadas. Existe una alta dilución cuando aplicamos el método laser cladding entre el recubrimiento y el metal base.
- La alta dilución hace que las propiedades mecánicas a dureza alcancen valores menores a los reportados por la bibliografía. Existe una evolución del contenido de dureza que va en función de la variación de la composición química, cobrando especial importancia la evolución del hierro.
- Se ha obtenido una resistencia a tracción del material de alta entropía cercano a los 750 MPa
- Debido a lo comentado con anterioridad la resistencia a la corrosión, a pesar de ser alta en comparación con otros materiales, depende sustancialmente de la cantidad de capas aplicadas al recubrimiento, obteniendo valores similares a los del acero inoxidable.
- Mediante la aplicación del método cladding de alta velocidad obtenemos una extrema dureza en el metal base, alcanzando altas fragilizaciones en el sustrato.
- A pesar del alto endurecimiento en el sustrato, el recubrimiento se comporta bien sin la presencia de agrietamientos ni defectos.
- Se ha demostrado la técnica EHLA como aquella más prometedora para el recubrimiento de HEAs debido a la baja difusión presente en la capa final.

















4 Trabajos futuros.

Debido a los resultados obtenidos en la presente investigación se exponen posibles líneas de actuación relacionadas con el desarrollo de materiales de alta entropía mediante la técnica de laser cladding:

- A la hora del desarrollo de nuevos recubrimientos de alta entropía se debe tener en cuanta la dilución presente con el material base, siendo una variable importante debido a que puede modificar la naturaleza de recubrimiento. Por ello sería conveniente un estudio de la evolución de recubrimiento de altos espesores. Si se emplean las técnicas de deposición laser cladding como tecnología de fabricación aditiva se deberá tener en cuenta la evolución descrita.
- Tratamientos térmicos sobre el recubrimiento Al_{1.5}CoCrFeNi pudieran mejorar las prestaciones mecánicas a pesar de la existencia de cierta modificación de composición química de la capa. De la misma forma tratamiento de endurecimiento por acritud también podrían reportar a la aleación una mejora sustancial en cuanto a la resistencia mecánica.
- Se requerirá una mayor obtención de material para evaluar las propiedades mecánicas de la deposición a tracción tanto en el sentido paralelo a la dirección de fabricación como en sentido transversal. De esta forma podremos evaluar resistencias mecánicas del recubrimiento a distintas alturas de deposición.
- Debido a la alta ductilidad del material obtenido, se requerirá el estudio de la aleación sobre ambientes a temperaturas criogénicas o ambientes corrosivos, de tal forma que podamos estudiar su comportamiento.





