



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DOCTORADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

Diseño de aleación de alta entropía de alto desempeño mecánico en condiciones de bajas y altas temperaturas para aplicaciones energéticas y aeroespaciales.

Tesis presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al grado académico de Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales.

ANGELO GIOVANNI OÑATE SOTO

CONCEPCIÓN – CHILE

2023

Profesores Guías: Dr. David Rojas Jara
Dr. Manuel Melendrez Castro

Departamento de Ingeniería de Materiales, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción



UNIVERSITY OF CONCEPCION

FACULTY OF ENGINEERING

DOCTORATE IN MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

Design of high-entropy alloy with high mechanical performance under low and high-temperature conditions for energy and aerospace applications.

Thesis submitted to the Faculty of Engineering of the Universidad de Concepción for the academic degree of Doctor in Materials Science and Engineering.

ANGELO GIOVANNI OÑATE SOTO

CONCEPCION – CHILE

2023

Thesis advisor: Dr. David Rojas Jara
Dr. Manuel Melendrez Castro

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering
University of Concepcion

©2023 Angelo Giovanni Oñate Soto

Por motivos de protección de los derechos de autor, se informa que está prohibida la reproducción o transmisión, total o parcial, de cualquier parte de esta tesis, ya sea en forma impresa o digital, sin la autorización previa y por escrito del autor.

No obstante, se autoriza la reproducción total o parcial de la tesis con fines académicos, siempre y cuando se cite debidamente al autor y se incluyan las referencias correspondientes del documento. Esta autorización abarca cualquier medio o procedimiento que facilite la divulgación y distribución del trabajo, siempre y cuando se respeten las condiciones mencionadas anteriormente.

Dedicatoria

La presente tesis de grado está dedicada a todas las personas que, de una forma u otra, formaron parte de este importante logro académico. En especial, quiero expresar mi gratitud a mis padres, Claudio Oñate y Verónica Soto, por brindarme su apoyo incondicional y amor durante todo este proceso. Asimismo, deseo agradecer a mi pareja de vida, Alejandra Miranda, por su paciencia y constante apoyo, los cuales fueron fundamentales para poder llevar a cabo esta investigación.

También quiero dedicar este trabajo a mi hijo Agustín Oñate Miranda, quien fue mi fuente de inspiración y motivación para seguir adelante. Sin su empuje y entusiasmo, este logro no habría sido posible. A todos ellos, mi más profundo agradecimiento.

AGRADECIMIENTOS

El autor desea expresar su más profundo agradecimiento por el apoyo y tutela brindados por los Doctores David Rojas Jara y Manuel Melendrez Castro. Asimismo, se agradece la contribución permanente del Dr. Carlos Medina y de los profesionales Rodrigo Moreno y Mario Ramírez, por su invaluable ayuda en los requerimientos de fabricación y uso de laboratorios de manufactura del departamento de Ingeniería Mecánica. La oportunidad de realizar el Doctorado mediante becas internas de la Universidad de Concepción, en especial del Departamento de Ingeniería en Materiales, también es digna de profundo agradecimiento.

Además, el autor desea extender sus agradecimientos al Fondecip EQM190002 por la utilización del equipo nanotriboindentador Hysitron TI980. Finalmente, los proyectos VRID 220.098.005-INV y Fondecyt Regular 1221600, liderados por el Dr. David Rojas, son merecedores de agradecimiento, ya que gracias a ellos fue posible concluir con éxito el trabajo de grado.

Resumen

Debido al continuo avance tecnológico y a los crecientes requerimientos de la industria moderna, es necesario buscar materiales de alto rendimiento para satisfacer las necesidades industriales actuales como la automotriz, aeroespacial y energética, que enfrentan claras limitaciones en las condiciones de fabricación y en los requerimientos de los materiales. Además, para obtener materiales de alto rendimiento, se han tenido que buscar nuevas metodologías de diseño. Ejemplo de lo anterior son las aleaciones de alta entropía. Su diseño requiere la consideración de variables no convencionales o no contempladas en la metodología CALPHAD. Una de estas variables son los rangos de estabilidad de los electrones de valencia, que están acoplados al factor de empaquetamiento atómico. Adicionalmente, el diseño de materiales progresivos esta involucrando el aprendizaje automático como método predictivo de aleaciones complejas.

En este contexto, se han diseñado, fabricado y caracterizados materiales metálicos complejos, que incluyen un acero avanzado de alta resistencia mecánica y aleaciones de alta entropía con mecanismos de refuerzo mecánico. Estos materiales buscan satisfacer las necesidades de las industrias mencionadas, y ofrecen una solución prometedora para mejorar el desempeño de los componentes y sistemas utilizados en ellas. El diseño se realizó utilizando CALPHAD, análisis exploratorio de datos y aprendizaje automático para las aleaciones de alta entropía. Se estudiaron los mecanismos de refuerzo por

plasticidad inducida y precipitación mediante caracterización microestructural y mecánica en múltiples escalas para aplicaciones energéticas y aeroespaciales.

Como principales resultados en el acero avanzado de alta resistencia mecánica se obtuvo posterior al tratamiento de temple y partición una retención máxima de austenita de un 10.75% con una absorción de energía indirecta (tolerancia al daño) de 30.55 GPa%. Además, se ha observado que la estabilización de la austenita retenida se ve afectada por el espesor de la muestra debido a la cinética de difusión durante el proceso de partición. Esto se debe a que, a medida que aumenta el espesor, la muestra experimenta una menor homogeneidad de temperatura a lo largo del tiempo debido a la transferencia de calor.

Los principales resultados obtenidos en las aleaciones de alta entropía consistieron en nuevos rangos de estabilidad basados en la concentración de electrones de valencia (VEC por sus siglas en inglés) acoplado al factor de empaquetamiento atómico para la predicción de fases. La resistencia a bajas y altas temperaturas de la aleación de alta entropía diseñada $\text{Fe}_{36.29}\text{Cr}_{28.9}\text{Ni}_{26.15}\text{Cu}_{4.17}\text{Ti}_{1.67}\text{V}_{2.48}\text{C}_{0.46}$ es destacable entre la media de las aleaciones de alta entropía FCC, incluso en su condición salida de fundición. La aleación presentó una resistencia al impacto a -196°C de 103.01 J y de 93.195 J para una temperatura de 25°C debido a refuerzo por plasticidad inducida mixta TRIP/TWIP. La resistencia al daño obtenida a temperaturas de 600°C fue de 30.06 GPa% y a temperatura ambiente de 47.64 GPa%, siendo una aleación apta para aplicaciones a altas temperaturas y a temperaturas extremadamente bajas. La aleación de alta entropía $\text{Fe}_{37.37}\text{Cr}_{26.38}\text{Ni}_{7.44}\text{Cu}_{6.41}\text{Mn}_{17.59}\text{Nb}_{1.17}\text{C}_{3.63}$ resultó en una aleación eutéctica de grano

ultrafino con refuerzo de fase B2 principalmente. La resistencia al daño en la condición solubilizada parcialmente fue de 37.20 GPa%, el refuerzo mecánico proporcionado por la fase B2 y grano ultrafino son prometedores, sin embargo, es requerido un mayor control sobre la fase Laves.

Abstract

Due to the continuous technological advancements and increasing demands of the modern industry, there is a need to search for high-performance materials that can meet the current industrial requirements in sectors such as automotive, aerospace, and energy. These industries face clear limitations in manufacturing conditions and material requirements. Additionally, in order to obtain high-performance materials, new design methodologies have been sought, such as high-entropy alloys. The design of these alloys requires the consideration of unconventional or unaddressed variables in the CALPHAD methodology. One of these variables is the range of stability of valence electrons, which is coupled with the atomic packing factor. Furthermore, the design of progressive materials is incorporating machine learning as a predictive method for complex alloys.

In this context, complex metallic materials have been designed, manufactured, and characterized, including advanced high-strength steels and high-entropy alloys with mechanical reinforcement mechanisms. These materials aim to satisfy the needs of the mentioned industries and offer a promising solution to improve the performance of components and systems used in these sectors. The design was carried out using CALPHAD, exploratory data analysis, and machine learning for high-entropy alloys. The reinforcement mechanisms through induced plasticity and precipitation were studied through microstructural and mechanical characterization at multiple scales for energy and aerospace applications.

The main results obtained in the advanced high-strength steel include a maximum retention of austenite of 10.75% and an indirect energy absorption (damage tolerance) of 30.55 GPa% after the tempering and partitioning treatment. It has also been observed that the stabilization of retained austenite is affected by the thickness of the sample due to diffusion kinetics during the partitioning process. As the thickness increases, the sample experiences less temperature homogeneity over time due to heat transfer.

The main results obtained in the high-entropy alloys consist of new stability ranges based on the concentration of valence electrons (VEC) coupled with the atomic packing factor for phase prediction. The low and high-temperature strength of the designed high-entropy alloy $\text{Fe}_{36.29}\text{Cr}_{28.9}\text{Ni}_{26.15}\text{Cu}_{4.17}\text{Ti}_{1.67}\text{V}_{2.48}\text{C}_{0.46}$ is remarkable among the average of FCC high-entropy alloys, even in its as-cast condition. The alloy exhibited an impact strength of 103.01 J at -196°C and 93.195 J at 25°C due to a mixed TRIP/TWIP-induced plasticity reinforcement. The damage resistance obtained at 600°C was 30.06 GPa% and at room temperature was 47.64 GPa%, making it suitable for high-temperature and extremely low-temperature applications. The high-entropy alloy $\text{Fe}_{37.37}\text{Cr}_{26.38}\text{Ni}_{7.44}\text{Cu}_{6.41}\text{Mn}_{17.59}\text{Nb}_{1.17}\text{C}_{3.63}$ resulted in a fine-grained eutectic alloy with primarily B2 phase reinforcement. The damage resistance in the partially solutionized condition was 37.20 GPa%, and the mechanical reinforcement provided by the B2 phase and fine grain size is promising. However, further control over the Laves phase is required.

In conclusion, the combination of CALPHAD, exploratory data analysis, machine learning, and knowledge of metallurgy has proven to be effective in the design of high-entropy alloys and advanced high-strength steels. These materials offer improved mechanical properties and show great potential for various industrial applications, including automotive, aerospace, and energy sectors. The findings and methodologies presented in this research contribute to the advancement of materials design and provide a foundation for further investigations in the field of high-performance metallic materials.

Nomenclaturas

| | |
|--------------------|---|
| AHSS: | Acero de alta resistencia mecánica |
| AM: | Amorfo |
| BCC: | Cubico centrado en el cuerpo |
| CALPHAD: | Diagrama de fases |
| CCT: | Transformación enfriamiento continuo |
| DRX: | Difracción de rayos X |
| EDS: | Espectroscopia de energía dispersiva |
| FCC: | Cubico centrado en las caras |
| GNL: | Gas natural licuado |
| H ₂ : | Hidrogeno |
| HCP: | Hexagonal de empaque compacto |
| HEA: | Aleación de alta entropía |
| H _{mix} : | Entalpía de mezcla |
| Im: | Intermetálico |
| Q&P: | Temple y partición |
| Q&P-Nb: | Acero de temple y partición dopado con Nb |
| SEM: | Microscopía electrónica de barrido |
| SFE: | Energía de falla de apilamiento |
| SS: | Solución sólida |
| TE: | Temperatura de enfriamiento |

| | |
|--|--|
| TP: | Temperatura de partición |
| TRIP: | Plasticidad inducida por transformación |
| TTT: | Transformación tiempo temperatura |
| TWIP: | Plasticidad inducida por maclado |
| VEC: | Concentración de electrones de valencia |
| XPM: | Mapeo rápido de propiedades |
| $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$: | Fuerza impulsora de transformación $\gamma \rightarrow \epsilon$ |
| $\sigma^{\gamma/\epsilon}$: | Energía de interfaz γ/ϵ |
| X: | Electronegatividad de Pauling |

Tabla de Contenido

| | |
|--|------|
| Resumen..... | iii |
| Abstract..... | vi |
| Nomenclaturas | ix |
| Índice de Tablas | xiii |
| Índice de Ilustraciones | xiv |
| 1.1 Introducción | 3 |
| 1.2 Marco teórico | 9 |
| 1.2.1 Deslizamiento de dislocaciones y plasticidad | 10 |
| 1.2.2 Mecanismo de refuerzo por solución sólida..... | 12 |
| 1.2.3 Mecanismo de refuerzo por precipitación..... | 13 |
| 1.2.4 Mecanismo de plasticidad inducida | 19 |
| 1.2.5 Aceros avanzados de alta resistencia con procesamiento de temple y partición..... | 24 |
| 1.2.6 Aleaciones de alta entropía | 28 |
| 1.3 Análisis del estado del arte..... | 31 |
| 1.4 Hipótesis | 39 |
| 1.5 Objetivos | 40 |
| 1.5.1 Objetivo general..... | 40 |
| 1.5.2 Objetivos específicos | 40 |
| CAPITULO II: Metodología..... | 42 |
| 2.1 Descripción del capítulo..... | 42 |
| 2.2 Simulación computacional | 44 |
| 2.3 Fabricación y procesamiento | 50 |
| 2.4 Preparación de muestras y caracterización microestructural | 55 |
| 2.5 Caracterización mecánica | 58 |
| Capítulo III: Resultados y análisis | 63 |
| 3.1 Descripción del capítulo..... | 63 |
| 3.2 Diseño y caracterización de acero de temple y partición dopado con Nb-Si | 65 |
| 3.2.1 Alcances sección I..... | 65 |
| 3.2.2 Simulación CALPHAD..... | 65 |
| 3.2.3 Identificación y análisis de fases mediante microscopio electrónico de barrido | 72 |

| | | |
|---------------------------------|--|-----|
| 3.2.4 | Caracterización por difracción de rayos X..... | 78 |
| 3.2.5 | Análisis mecánico | 82 |
| 3.2.6 | Resultados relevantes sección I..... | 90 |
| 3.3 | Estudio de diseño predictivo analítico y computacional de aleaciones de alta entropía 93 | |
| 3.3.1 | Alcances sección II | 93 |
| 3.3.2 | Análisis exploratorio de datos..... | 94 |
| 3.3.3 | Aprendizaje automático supervisado en la predicción de fases de aleaciones de alta entropía | 101 |
| 3.3.4 | Diseño de aleaciones resultantes..... | 111 |
| 3.3.5 | Validación del análisis VEC + AI mediante difracción de rayos X (DRX) de muestras experimentales | 113 |
| 3.3.6 | Resultados relevantes sección II | 115 |
| 3.4 | Caracterización de aleación HEA1 | 118 |
| 3.4.1 | Alcances sección III..... | 118 |
| 3.4.2 | Caracterización microestructural de aleación HEA1 | 118 |
| 3.4.3 | Caracterización mecánica de aleación HEA1 | 132 |
| 3.4.4 | Resultados relevantes sección III..... | 168 |
| 3.5 | Caracterización de aleación HEA 2 | 171 |
| 3.5.1 | Alcances de sección IV | 171 |
| 3.5.2 | Caracterización microestructural aleación HEA2..... | 172 |
| 3.5.3 | Caracterización mecánica de aleación HEA2 | 182 |
| 3.5.4 | Resultados relevantes sección IV..... | 194 |
| CAPITULO IV: Conclusiones | | 196 |
| 4.1 | Respuesta de los hallazgos encontrados en el trabajo de grado a las hipótesis planteadas..... | 196 |
| 4.1.1 | Hipótesis 1. | 196 |
| 4.1.2 | hipótesis 2. | 197 |
| 4.2 | Respuesta de los hallazgos encontrados en el trabajo de grado a los objetivos planteados. | 198 |
| 4.2.1 | Diseño y procesamiento por temple y partición del acero Q&P-Nb..... | 198 |
| 4.2.2 | Respuesta mecánica del acero avanzado de alta resistencia procesado por temple y partición | 200 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.3 Diseño analítico y computacional de aleaciones de alta entropía | 201 |
| 4.2.4 Resultados de fabricación y microestructura en aleaciones de alta entropía | 203 |
| 4.2.5 Resultados de respuesta mecánica en HEA1 | 206 |
| 4.2.6 Resultados de resistencia mecánica HEA2 | 207 |
| CAPITULO V: Producción científica..... | 209 |
| 5.1 Publicaciones generadas durante el doctorado..... | 209 |
| 5.2 Participación en congresos durante el doctorado | 210 |
| Referencias..... | 211 |

Índice de Tablas

| | |
|---|-----|
| Tabla 1. Composición química obtenida del acero en % peso..... | 51 |
| Tabla 2. Composición química resultante en aleaciones de alta entropía en % peso..... | 51 |
| Tabla 3. Temperaturas y tiempos de partición para los grupos de muestras analizadas con TE de 289 °C. | 54 |
| Tabla 4. Resultados de equilibrio termodinámico puntual de la detección AHSS-Nb obtenidos mediante Thermo-Calc TCFE8..... | 69 |
| Tabla 5. Composición de las zonas del perfil de espectroscopia de dispersión de energía (elementos en % peso). | 76 |
| Tabla 6. Resumen de los resultados de austenita retenida obtenidos mediante análisis de imágenes SEM en ImageJ en muestras Q&P-Nb tipo B..... | 78 |
| Tabla 7. Resumen de los resultados de tracción. | 84 |
| Tabla 9. Resumen de métricas de desempeño de cada modelo..... | 108 |
| Tabla 10. Resumen de métricas de desempeño del método de ensamble y el modelo Random Forest. | 110 |
| Tabla 11: Resultados de cálculos analíticos con parámetros empíricos de Home Rothery en HEA ajustados..... | 112 |
| Tabla 12. Resumen de resultados obtenidos por difracción de rayos X en HEA1 salida de fundición. | 124 |
| Tabla 13. Resultados obtenidos por difracción de rayos X en aleación HEA1-1200 y HEA1-600. | 126 |
| Tabla 14. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 28. | 128 |
| Tabla 15. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 30. | 130 |
| Tabla 16. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 31. | 131 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 17. Resumen de resultados de dureza y microdureza en aleación HEA1. | 133 |
| Tabla 18. Características mecánicas de aleación HEA 1 en distintas condiciones de tratamiento. | 146 |
| Tabla 19. Características mecánicas de la aleación HEA1-600 a altas temperaturas. | 155 |
| Tabla 20. Resultados de caracterización EDS en muestra HEA1-600 ensayada a 800°C. | 163 |
| Tabla 21. Resumen de resultados obtenidos por Charpy en aleación HEA1-600 y HEA1-1200 comparado con aleaciones de alta entropía ensayadas en condiciones criogénicas. | 164 |
| Tabla 22. Resumen de resultados EDS en muestra HEA – TT1200. | 182 |
| Tabla 23. Resumen respuesta mecánica en compresión y tracción para aleación HEA2. | 185 |
| Tabla 24. Resultados de nanodureza en aleación HEATT-1200. | 190 |

Índice de Ilustraciones

| | |
|--|----|
| Figura 1. Refuerzo mecánico por solución sólida. | 13 |
| Figura 2. Representación esquemática de mecanismos de refuerzo por precipitación: a) mecanismo de refuerzo por corte de partículas; b) mecanismo de refuerzo por enmarañamiento de dislocaciones. | 17 |
| Figura 3. Representación esquemática de los mecanismos de plasticidad inducida por maclado y transformación de fases. | 21 |
| Figura 4: Esquema representativo de la metodología de trabajo realizado. | 42 |
| Figura 5. Representación esquemática de tratamientos térmicos en: a) acero de temple y partición; b) aleaciones de alta entropía. | 51 |
| Figura 6. Esquema representativo capítulo de resultados y análisis. | 63 |
| Figura 7. Predicción de la temperatura de enfriamiento por simulación de Calphad para la estabilización de la austenita retenida, A) diagrama de volumen de fase frente a temperatura simulado en JMatPro; B) temperatura de enfriamiento dependiente del porcentaje de C y del tamaño de grano. | 66 |
| Figura 8. Simulación CALPHAD de predicción termodinámica y difusiva de fases en Q&P-Nb, A) diagrama de fases del acero Q&P-Nb; B) patrón de difusión de C en el rango de austenita a TP 350°C; C) patrón de difusión de C en el rango de austenita a TP 400°C; D) Patrón de difusión del C en el intervalo de austenita a TP 450°C. | 68 |
| Figura 9. Simulación de la transformación por enfriamiento continuo del acero AHSS-Nb realizada en JMATPRO. A) Simulación de la transformación de fases durante el ciclo de temple constante (CCT); B) tratamiento térmico a temperatura constante en acero AHSS - Nb (TTT). | 71 |
| Figura 10. Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE) realizada en las muestras tras el tratamiento de enfriamiento y partición; A) proceso de partición | |

| | |
|---|-----|
| a TP 450 °C en una muestra de 5 mm de espesor durante 500 s; B) proceso de partición a TP 450 °C en una muestra de 5 mm de espesor durante 1000 s..... | 72 |
| Figura 11: Imagen de microscopia electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE), A) muestra de 5 mm con TP 450°C y 10 segundos a 2500 aumentos destacando las zonas (1) y (2); B) EDS de la zona (1); C) EDS de la zona (2)..... | 73 |
| Figura 12: Imagen de microscopia electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE), A) muestra de 5 mm con TP 450°C y 10 segundos a 5000 aumentos destacando las zonas (1), (2), (3), (4), (5) y (6); B) EDS de la zona (1); C) EDS de la zona (2); D) EDS de la zona (3), E) EDS de la zona (4), F) EDS de la zona (5), G) EDS de la zona (6)..... | 74 |
| Figura 13: Imagen de microscopia electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE) en muestra de 1,5 mm de espesor, A) TP de 350°C - 300s; B) TP 400°C - 300s; C) TP de 350°C - 600s; D) TP de 400°C - 600s..... | 77 |
| Figura 14: Resultados de la caracterización por DRX de las muestras tratadas térmicamente por temple y partición, A) muestra A con TP de 350°C; B) muestras A con TP de 450°C; C) muestra B con TP de 350°C; d) muestras B con TP de 400°C..... | 79 |
| Figura 15: Austenita retenida estabilizada por temple y partición: A) Resultados obtenidos para la austenita retenida con respecto al tiempo de partición; B) concentración de carbono obtenida en la austenita retenida con respecto al tiempo de partición. | 80 |
| Figura 16: Análisis mecánico del acero QP-Nb, A) simulación CALPHAD de la variación de la energía de apilamiento-falla (SFE) en función de la temperatura para el acero QP-Nb; B) caracterización mecánica y simulación por elementos finitos con endurecimiento isotrópico multilíneal en el acero QP-Nb; C) comportamiento energético de la austenita retenida metaestable bajo deformación para su transformación de fase; D) absorción de energía del acero QP-Nb con tratamientos térmicos. | 83 |
| Figura 17: Curvas P-h obtenidas por nanoindentación en acero Q&P-Nb; A) curvas P-h para una carga de 500 μ N en las fases de austenita y martensita del acero Q&P-Nb; B) ampliación de la zona pop-in en la austenita que indica la nucleación de dislocaciones bajo el indentador. | 88 |
| Figura 18: Curvas P-h para una carga de 5000 μ N en la fase austenita del acero Q&P-Nb. | 90 |
| Figura 19. Histogramas múltiples de ocurrencia de parámetros termofísicos en aleaciones de alta entropía: a) BCC; b) FCC; c) BCC+FCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im..... | 94 |
| Figura 20. Densidad de fases en aleaciones de alta entropía dependientes de VEC - ΔH_{mix} : a) BCC; b) FCC; c) FCC+BCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im. | 99 |
| Figura 21. Densidad de fases en aleaciones de alta entropía dependientes de VEC - $\Delta \chi$: a) BCC; b) FCC; c) FCC+BCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im. | 101 |
| Figura 22. Matrices de confusión de cada modelo utilizado en la predicción de clases: a) KNN; b) Regresión multinomial; c) XGBoost; d) Random Forest. | 102 |
| Figura 23. Curvas ROC AUC por clases para modelo Random Forest. | 108 |

| | |
|--|-----|
| Figura 24. Resultados de ensamble de los modelos KNN, regresión multinomial, XGBoost y Random Forest: a) Matriz de confusión; b) curva de Accuracy medio. | 110 |
| Figura 25. Probabilidad de predicción de fases para la aleación HEA1 y HEA2 obtenidas por aprendizaje automático con los modelos implementados. | 111 |
| Figura 26. Resultados de difracción de rayos X para validación experimental del método de diseño analítico y computacional: a) HEA 1 salida de fundición; b) HEA 2 salida de fundición. | 113 |
| Figura 27. Diagrama de fases de aleación HEA1. | 119 |
| Figura 28. Imagen de microscopía óptica de la aleación HEA1 atacada químicamente con Vilella durante 30 segundos: a),b) aleación HEA1 salida de fundición; c),d) aleación HEA1 con tratamiento térmico a 1200°C; e),f) aleación HEA1 con tratamiento térmico a 600°C. | 122 |
| Figura 29. Imagen de microscopía electrónica de barrido de HEA1: a) estructura dendrítica e interdendrítica de la aleación fundida; b) imagen (a) con optimización del patrón de niveles para mejorar la identificación de las fases morfológicas. | 123 |
| Figura 30. Resultados de difracción de rayos X en aleación HEA1: a) HEA1-1200; b) HEA1-600. | 125 |
| Figura 31. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva: (a) Imagen SEM con 3770 aumentos de la zona dendrítica e interdendrítica con precipitación de fases durante la solidificación; b) Imagen SEM con 10600 aumentos en la zona interdendrítica con presencia de precipitados de TiC y precipitados γ' ; c) Imagen SEM con aumento de 22000x en la zona interdendrítica con presencia de precipitados σ y γ' ; d) Espectro EDS de la zona (1) correspondiente a la zona ID $\gamma + \gamma'$; e) Espectro EDS de la zona (2) correspondiente al TiC; f) Espectro EDS de la zona (3) correspondiente a la zona σ | 127 |
| Figura 32. Distribución del tamaño de la fase γ' en la zona dendrítica e interdendrítica. | 129 |
| Figura 33. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción de energía en aleación HEA1-1200: a) HEA1-1200 con 2000x de magnificación; b) espectro EDS zona 1; c) espectro EDS zona 2; espectro EDS zona 3; e) espectro EDS zona 4. | 130 |
| Figura 34. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de absorción de energía en aleación HEA1-600: a) HEA1-600 con 1300x de magnificación; b) espectro EDS zona 1; c) espectro EDS zona 2; d) espectro EDS zona 3. | 131 |
| Figura 35. Perfil de nanoindentación por el método de mapeo acelerado de propiedades XPM en muestra salida de fundición. | 134 |
| Figura 36. Curva de nanoindentación P-h para las zonas eutecticas ($\gamma + \gamma'$) y fase σ : a) curvas P-h de fases identificadas; b) zona de flujo de dislocaciones en región eutecticas dendriticas e interdendriticas. | 136 |
| Figura 37. Respuesta de fluencia por nanoindentación: a) zona dendrítica; b) zona interdendrítica. | 138 |
| Figura 38. Curvas p-h aleación HEA1: a) aleación HEA1-1200; b) aleación HEA1-600. | 141 |

| | |
|--|-----|
| Figura 39. Respuesta mecánica de aleación HEA1 salida de fundición: a) respuesta mecánica a compresión; b) respuesta mecánica a tracción; c) comparación de asimetría en tracción – compresión; d) tasa de endurecimiento por deformación. | 143 |
| Figura 40. Respuesta mecánica de aleación HEA1 – 1200 y HEA1 – 600 a tracción. | 146 |
| Figura 41. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en zonas de fractura de muestras ensayadas en tracción: a) zona de estricción – ruptura HEA1 salida de fundición; b) zona de estricción – ruptura HEA1-1200; c) zona de estricción – ruptura HEA1-600; d) zona de falla HEA1 salida de fundición; e) zona de falla HEA1-1200; f) zona de falla HEA1-600. | 147 |
| Figura 42. Resultados de tracción uniaxial a diferentes temperaturas para la aleación HEA1-600. | 151 |
| Figura 43. Gráfico comparativo de respuesta mecánica de aleaciones avanzadas de base austenítica y la aleación HEA1: a) resistencia máxima a la tracción; b) deformación a fractura. | 153 |
| Figura 44. Tasa de endurecimiento por deformación en HEA1-600 a altas temperaturas. | 157 |
| Figura 45. Caracterización por microscopía electrónica de barrido a muestras HEA1-600 sometida a tracción: a) HEA1-600 deformada a 25°C con magnificación de 250x; b) HEA1-600 deformada a 250°C con magnificación de 250x; c) HEA1-600 deformada a 25°C con magnificación de 750x; d) HEA1-600 deformada a 250°C con magnificación de 750x. | 158 |
| Figura 46. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de aleación HEA 1 sometida a tracción: a) aleación HEA1-600 deformada a 600°C; b) aleación HEA1-600 deformada a 800°C. | 161 |
| Figura 47. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y EDS a muestra HEA1-600 ensayada a tracción y recristalizada a 800°C: a) HEA1-600 recristalizada con magnificación de x1400; b) zona 1 con magnificación de 5000x; c) espectro EDS de identificador 1; d) espectro EDS de identificador 2; e) espectro EDS de identificador 3; f) espectro EDS de identificador 4. | 162 |
| Figura 48. Resistencia al impacto de aleaciones de alta entropía FCC a temperatura ambiente y criogénica. | 165 |
| Figura 49. Caracterización por microscopía electrónica de barrido en la zona de fractura de las muestras Charpy ensayadas a temperaturas criogénica y ambiente: a) HEA2 – 1200 ensayada a -196°C; b) HEA2 – 1200 ensayada a 25°C; c) HEA2 – 600 ensayada a -196°C; d) HEA2 – 600 ensayada a 25°C. | 167 |
| Figura 50. Diagrama de fases de aleación HEA2. | 172 |
| Figura 51. Resultados de difracción de rayos X en muestras HEA2; a) HEA2 salida de fundición; b) HEA2 con tratamiento térmico a 1200°C. | 175 |
| Figura 52. Resultado SEM en aleación HEA2: A) muestra salida de fundición con 4450x de magnificación; B) Zona eutéctica de la figura A) con magnificación de 8780x; C) Zona eutéctica de la figura B) con magnificación de 36400x; D) HEA2-1200 zona 1 con magnificación de | |

| | |
|---|-----|
| 5000x; E) HEA2-1200 zona 2 con magnificación de 5000x; F) Zona eutéctica de la figura E) con 20000x de magnificación..... | 177 |
| Figura 53. Imagen SEM – EDS muestra salida de fundición: A) Fase eutéctica rica en Cu con 36400x de magnificación; B) Imagen EDS zona 1; C) Imagen EDS zona 2; D) Matriz con fases secundarias con 3920x de magnificación; E) Imagen EDS zona 3; F) Imagen EDS zona 4); Imagen EDS zona 5. | 179 |
| Figura 54. Imagen SEM-EDS-Mapping de aleación HEA2-1200: A) SEM HEA2-1200 con magnificación de 1000x; B) EDS-Mapping Cu; C) EDS-Mapping Cr; D) EDS-Mapping Fe; E) EDS-Mapping Mn; F) EDS-Mapping Ni; G) EDS-Mapping Nb. | 181 |
| Figura 55. Respuesta mecánica de aleación HEA1: A) respuesta mecánica a compresión; B) respuesta mecánica a tracción. | 184 |
| Figura 56. Tasa de endurecimiento por deformación en HEA2..... | 188 |
| Figura 57. Curvas P-h en distintas fases de la aleación HEA2-1200. | 190 |
| Figura 58. Caracterización por microscopía electrónica de barrido en la zona de fractura de la muestra HEA2 ensayada a tracción: a) HEA2 salida de fundición con magnificación de 350x; b) HEA2-1200 con magnificación de 350x; c) HEA2 salida de fundición con magnificación de 950x; d) HEA2-1200 con magnificación de 900x. | 192 |
| Figura 59: Diagrama AHSBY comparativo de aleaciones de alta entropía reportadas y las obtenidas en el presente trabajo de grado (Modificado desde [33]). | 193 |

Prologo

En este trabajo de grado doctoral, titulado "*Diseño de aleaciones de alta entropía de alto desempeño mecánico en condiciones de bajas y altas temperaturas para aplicaciones energéticas*", se investigan los mecanismos de refuerzo mecánico en aleaciones metálicas avanzadas y sus respectivas respuestas en cuanto a los mecanismos de deformación activados frente a estímulos mecánicos, incluyendo aceros avanzados de alta resistencia para aplicaciones automotrices y aeroespaciales. El objetivo principal es demostrar la necesidad de aleaciones de mayor desempeño y presentar nuevas técnicas de diseño que optimicen su funcionalidad y reduzcan los costos de tiempo y material.

El trabajo se divide en cuatro capítulos. El primer capítulo proporciona una introducción a la problemática y describe el marco teórico, así como un análisis del estado del arte que sustenta las hipótesis y objetivos de la investigación. El segundo capítulo describe la metodología experimental utilizada para el diseño y procesamiento de aceros avanzados de alta resistencia con mecanismos de refuerzo TRIP, así como aleaciones de alta entropía (HEA por sus siglas en inglés) con mecanismos de refuerzo TRIP/TWIP y por precipitación. También se describe el método de predicción analítico y computacional por aprendizaje automático utilizado.

El tercer capítulo presenta y analiza los resultados obtenidos, respaldando los hallazgos con literatura científica relevante y actualizada. Se discuten los resultados obtenidos en los aceros avanzados de alta resistencia reforzados por TRIP, la predicción de fases mediante el método analítico y computacional, y los resultados microestructurales y

mecánicos de las aleaciones de alta entropía diseñadas mediante este método. Esta sección para analizar los hallazgos de las aleaciones de alta entropía se divide en dos subsecciones, que describen los resultados de la aleación HEA1 y la aleación HEA2, respectivamente. Finalmente, el cuarto capítulo presenta las conclusiones del trabajo, donde se resume y discute el alcance y las limitaciones de la investigación, y se proponen posibles direcciones futuras para la continuación del estudio en esta área.

En general, el trabajo representa una contribución significativa al campo de las aleaciones metálicas avanzadas y su aplicación en la industria energética, aeroespacial y automotriz, lo que permite un mayor entendimiento de los mecanismos de refuerzo mecánico y la optimización de su funcionalidad.

Capítulo I: Generalidades

1.1 Introducción

A lo largo del tiempo, los materiales metálicos han evolucionado considerablemente. En sus inicios, la mezcla de minerales de cobre con arsénico, zinc y estaño produjo la primera aleación de bronce arsenical [1–3]. Sin embargo, el deseo de aumentar la resistencia mecánica impulsó la búsqueda metalúrgica hacia el descubrimiento del bronce de estaño [3], seguido por la producción de hierro forjado en el año 1000 antes de Cristo [4]. Desde entonces, la creación de diversos materiales metálicos se convirtió en un foco central de investigación.

Uno de los hitos más relevantes fue el estudio del acero Wootz, que permitió correlacionar en profundidad la composición, procesamiento, microestructura y propiedades [4–7]. No obstante, la necesidad de avanzar en el diseño y fabricación de materiales aún más complejos dificultó este proceso de correlación [4]. La base tradicional de desarrollo de aleaciones se centraba en el entendimiento de la microestructura sustentada en principios metalúrgicos, lo cual se mantuvo hasta los años 90 [8]. Posteriormente, los avances en desarrollos computacionales para aplicaciones de Ingeniería permitieron desarrollar un nuevo componente para la obtención de materiales funcionales de alto rendimiento: el modelado computacional [8–11]. Gracias a él, se ha logrado obtener materiales metálicos más avanzados y complejos, que cumplen con las demandas de la industria moderna.

El diseño basado en la modelación computacional de aleaciones ha permitido un avance significativo en el desarrollo de aceros y aleaciones de alto desempeño. Un ejemplo de ello es el desarrollo de los aceros de baja aleación o microaleados, los cuales han sido diseñados para satisfacer necesidades particulares en áreas como la aeroespacial, energía y transporte [12,13]. En la industria automotriz, estos materiales representan aproximadamente el 70% del peso del automóvil [14–16], lo que reduce el rendimiento debido a su alta densidad. Además, el mercado energético tradicional enfrenta una situación crítica debido a la escasez de recursos y la alta generación de contaminantes.

La necesidad actual en el sector automotriz es reducir la demanda de energía mediante la reducción de masa, mejorando el rendimiento vehicular y manteniendo las prestaciones mecánicas del vehículo [16]. Estudios han demostrado que una disminución del 10% en el peso de un vehículo tradicional puede lograr una reducción del 8% en el consumo de combustible y una reducción máxima de 11 gramos de CO₂ equivalente por cada kilómetro recorrido. Los vehículos eléctricos son 125% más pesados que los vehículos de combustión tradicionales, por lo que es aún más importante obtener materiales más livianos con las mismas prestaciones de resistencia mecánica [16]. Debido al impacto en el rendimiento y el costo de producción, se estima que para vehículos tradicionales se priorizará una reducción de peso del 20-25% para el año 2035. De igual manera, se espera que los vehículos eléctricos logren una reducción de peso del 20-30% para el mismo año [15,16].

El uso de aceros microaleados se ha expandido hacia el campo aeroespacial y energético. En la industria aeroespacial, estos aceros son comúnmente utilizados para la fabricación de trenes de aterrizaje y componentes de fijación [12]. Por otra parte, en la industria energética, su empleo es atractivo debido a la incorporación de níquel en rangos de 1.5% a 3% en peso, lo que les confiere una alta resistencia a temperaturas de servicio de -80°C [13]. No obstante, estos aceros presentan limitaciones mecánicas que restringen su uso en dichas áreas. Por ejemplo, la industria automotriz busca materiales que cumplan con tolerancias al daño o tasas de absorción de energías indirectas superiores al 20 GPa% a un bajo costo de producción, con una capacidad de deformación superior al 25% y una resistencia máxima a la tracción superior a 1000 MPa [14,17,18]. Se debe destacar que la tolerancia al daño o tasa de absorción de energía indirecta es un parámetro comúnmente utilizado en ingeniería mecánica y ciencias de los materiales y se obtiene mediante el producto de la resistencia máxima y la deformación (PSE por sus siglas en inglés) de ingeniería total en un ensayo mecánico [19–21].

Por otro lado, en la industria energética, los materiales utilizados para la fabricación de estanques de almacenamiento de gas natural licuado (GNL) deben cumplir con una absorción de energía mínima de 100 J a temperaturas de operación de -163°C , lo que actualmente se encuentra restringido a los aceros 9Ni comúnmente utilizados para esta aplicación [22]. Asimismo, los materiales utilizados para la acumulación de hidrógeno verde deben tener una absorción de energía entre 100-137 J a temperaturas de -253°C [23].

Finalmente, la industria aeroespacial, requiere materiales resistentes a altas temperaturas. Actualmente, se utilizan para estas aplicaciones aleaciones base Ti y base Ni. Dentro de la categoría más avanzada de las aleaciones base Ti la máxima temperatura de servicio son 590°C, siendo aplicadas a componentes de motores de turbina a gas [24]. Para temperaturas inferiores a los 300°C, la utilización por excelencia es el Ti64 [25]. Las superaleaciones base Ni monocristalinas pueden soportar temperaturas de 1050°C con prestaciones mecánicas adecuadas para las zonas de combustión de los motores en aviones [25]. Es importante resaltar, que los rangos de temperatura entre los alabes de la entrada del motor hasta la zona de alta presión del motor, se encuentran en rangos de -60 – 679°C, mientras que la temperatura a la salida de la turbina es de 600°C. Los requerimientos mínimos de resistencia máxima a la tracción para turbinas de aviones son 500 MPa a temperaturas de 590°C dada por aleaciones base Ti [26]. Sin embargo, existen componentes fabricados de aceros austeníticos como el 304 que tienen una resistencia máxima a la tracción de 400 MPa a temperaturas de 550°C [26].

La gran limitación que tienen los materiales utilizados comúnmente en las aplicaciones antes señaladas se encuentra en el diseño, características mecánicas o en su defecto en los costos asociados de producción, debido a que se requieren procesos de alta pureza en ambientes descarburantes o desoxidantes con alto vacío. Adicionalmente, se debe considerar que el proceso de fabricación se debe desarrollar bajo principios metalúrgicos que contemplan prueba y error [27].

Para abordar esta necesidad, se han desarrollado métodos avanzados de diseño basados en inteligencia artificial que utilizan el aprendizaje automático para predecir aleaciones complejas. Este enfoque de diseño se conoce como diseño de materiales progresivos, el cual se ha potenciado en los últimos años aprovechando la capacidad de la inteligencia artificial para analizar grandes conjuntos de datos, identificar patrones y relaciones no obvias generando soluciones óptimas de diseño. Sin embargo, todavía existen limitaciones en su utilización debido a los parámetros empíricos que describen la estabilidad de fases en aleaciones complejas, y se requiere tener conocimientos en lenguajes de programación, tratamiento de datos y modelos de aprendizaje automático para seleccionar eficientemente las aleaciones de acuerdo con la base de datos disponible.

Actualmente, el diseño de materiales progresivo se ha implementado en nuevas aleaciones multicomponentes conocidas como aleaciones de alta entropía. Sin embargo, estas aleaciones presentan desafíos en la etapa de diseño actual debido a que los métodos tradicionales, como CALPHAD, generalmente no pueden predecir con precisión las fases presentes. A pesar de ello, estas aleaciones son atractivas debido a su alta tenacidad a temperaturas criogénicas y buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas, logradas gracias a los mecanismos de plasticidad inducida, los mecanismos de refuerzo por solución sólida y la distorsión de red. Aunque estas aleaciones pueden superar las limitaciones de los aceros microaleados y ser competitivas con las aleaciones base Ti y Ni en el área energética y aeroespacial, se requiere una

mayor investigación en la descripción de la estabilidad de las fases para lograr un diseño más eficiente, reduciendo costos y el tiempo de modelado computacional.

1.2 Marco teórico

El mundo de la ingeniería debido a sus diferentes requisitos en campos de alto rendimiento ha requerido constantemente la optimización de las propiedades de los materiales, por lo que se lleva a cabo el estudio de las aleaciones metálicas en el área de la metalurgia física [28,29]. El proceso de fabricación de una aleación se lleva a cabo tradicionalmente combinando un elemento base con una proporción mayoritaria de elementos secundarios [28,30]. Los metales se pueden diseñar con sistemas de refuerzo, los cuales son: refuerzo por solución sólida, reducción de tamaño de grano, refuerzo por mecanismos de distorsión de red, refuerzo por mecanismos de precipitación y refuerzos por mecanismos de plasticidad [31–36]. Estos mecanismos de refuerzo se consideran en los metales para obtener distintas respuestas funcionales y satisfacer la necesidad de industrias exigentes como las industrias aeroespaciales, energéticas, navales y minería.

Es importante en toda aleación seleccionar y controlar adecuadamente los elementos secundarios en términos de su proporción general debido a los efectos que producirá sobre la aleación y los límites de solubilidad [28,30]. Para esto se suelen realizar diagramas de fases obtenidos mediante simulación CALPHAD [37,38]. La falta de control en el límite de solubilidad en una aleación puede producir precipitados no deseados y generar reducción de las propiedades mecánicas (fragilización, pérdida de tenacidad, disminución de la resistencia máxima, entre otros) y sensibilización electroquímica [39–44]. La estabilidad de los precipitados dependerá principalmente de la minimización de energía de libre dentro del sistema, la cinética de formación, energía

de interfaz y la fuerza impulsora [45]. Controlar estos parámetros es complejo, CALPHAD utiliza el potencial químico como la verdadera fuerza impulsora de las transformaciones de fases, incluyendo aproximaciones basadas en funciones que dependen de variables de estado y parámetros empíricos que dependen del sistema permitiendo obtener buenos resultados [10,37]. Generalmente, los precipitados nuclean en zonas heterogéneas de la red cristalina como lo son dislocaciones, límites de granos, nano-precipitados o defectos [45]. Dentro de la categoría de precipitados se pueden encontrar comúnmente carburos, nitruros e Intermetálicos y cada uno de ellos forma un compuesto definido [43,45–48].

Para la estabilidad termodinámica de fases se debe conocer la temperatura, presión y composición química, debido a que de ellas depende la energía libre de Gibbs del sistema. Basado en lo anterior, si se mantiene la presión y composición química constante, la estabilidad dependerá solo de la temperatura del sistema. Sin embargo, se deben considerar de igual manera las condiciones difusivas del medio para generar la solución sólida o transformación de fases [45]. El proceso con el cual se puede controlar la formación de fases es el tratamiento térmico en conjunto al diagrama de fases o un balance de fases local a diferentes temperaturas de equilibrio [49,50].

1.2.1 Deslizamiento de dislocaciones y plasticidad

El mecanismo que determina principalmente el fenómeno de plasticidad en metales es la condición de deslizamiento de las dislocaciones en un entorno con defectos puntuales, lineales, superficiales y volumétricos [51]. Esto debido a que producen una reducción en

la movilidad de las dislocaciones y una rigidización de la aleación reduciendo parcialmente la ductilidad, pero aumentando el esfuerzo de fluencia y la resistencia. Basado en la teoría de las dislocaciones, el vector de Burger cuantifica el deslizamiento, indica la dirección y sentido del deslizamiento. Desde lo señalado anteriormente, el movimiento de las dislocaciones depende de la magnitud del vector Burger, esto debido a que este es el encargado de establecer la magnitud y dirección de los movimientos atómicos cuando la dislocación se desplaza a través de la red [51]. Por otra parte, el deslizamiento de la dislocación siempre ocurre en un conjunto específico de planos cristalográficos (planos de deslizamiento) [51,52]. Adicionalmente, el deslizamiento ocurre a lo largo de un conjunto coherente de direcciones dentro del plano (direcciones de deslizamiento). La combinación de ambos sistemas da a lugar al sistema de deslizamiento que son característicos de cada estructura cristalina y de la naturaleza del enlace interatómico [51,52]. La tensión requerida para que se produzca la movilidad de la dislocación dependerá del material y la condición de deslizamiento estará dada por el esfuerzo cortante que actúa en la dirección de deslizamiento alcanzando el estado crítico. Este esfuerzo cortante crítico es función de una densidad de dislocación y viene dado por la Ley de Schmid [53,54].

Las estructuras HCP son sumamente interesantes para obtener una resistencia mecánica a bajas temperaturas, esto debido a que no presenta transición dúctil-frágil en los materiales metálicos [55,56]. Esto se puede apreciar mediante las direcciones de deslizamiento $\langle 100 \rangle$ para los planos $\{001\}$, siendo el sistema de deslizamiento primario el $[010] (001)$ [57].

La energía de desajuste atómico es el estado de deformación por desalineamiento en el plano de deslizamiento de dislocaciones. Cuando se produce un cambio en la energía de desajuste, se puede producir un refuerzo adicional en los metales. Este cambio de energía se evalúa en la condición de deslizamiento de la dislocación [58,59]. Efecto producido por el desplazamiento de los átomos de su posición de equilibrio en la red, generando una resistencia de red al desplazamiento de la dislocación. Este cambio de energía se describe mediante la tensión de Peierls, tensión necesaria para condicionar el desplazamiento de la dislocación [60,61].

1.2.2 Mecanismo de refuerzo por solución sólida

El refuerzo por solución sólida se produce cuando el estado de deformación localizada de los átomos en la matriz produce una resistencia al movimiento de las dislocaciones del sistema, aumentando de esta manera la resistencia de la aleación [62]. En otras palabras, es la mezcla de diferentes átomos de carácter sustitucional con diferente radio atómico causando la deformación de la red cristalina (ver figura 1). Esta deformación o distorsión en la red dificulta el deslizamiento de las dislocaciones. Ejemplo de elementos que producen una distorsión sobre la red de Fe son el Ti y Nb aumentando el refuerzo por solución sólida [63–65]. Sin embargo, son fuertes formadores de carburos. En cambio, el Ni, Cr, Fe, Mn, Mo y W permiten una distorsión de red adecuada y favorecen el refuerzo por solución sólida al tener una alta afinidad con el resto de los elementos químicos.

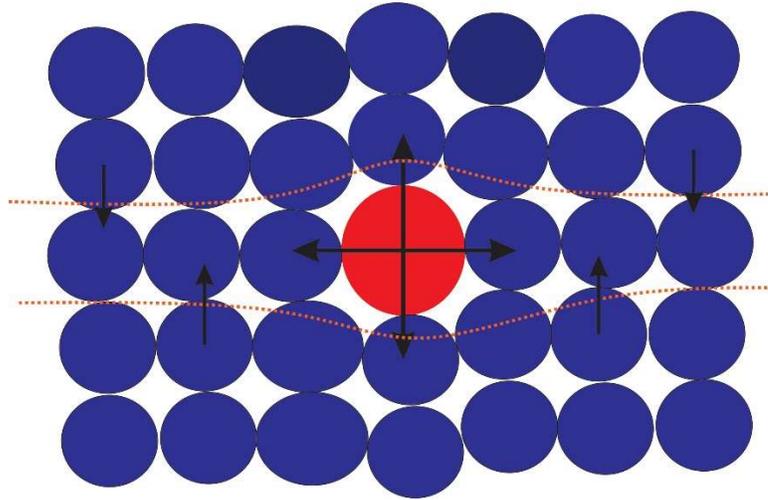


Figura 1. Refuerzo mecánico por solución sólida.

1.2.3 Mecanismo de refuerzo por precipitación

El efecto de los precipitados sobre la respuesta mecánica es comúnmente utilizado para reforzar el material desde el punto de activación de dislocaciones, por lo cual, su influencia se produce durante el rango de plasticidad [66]. Este fenómeno se genera por la disminución en la tasa de movilidad de las dislocaciones al existir menor área efectiva de desplazamiento y posibilidad de enmarañamiento [67]. Esto produce una disminución de la movilidad de la dislocación. La reducción en los grados de libertad producida por los precipitados aumenta la tensión tangencial requerida para el deslizamiento entre los precipitados, produciendo que la dislocación se curve y se produzca un ciclo de crecimiento [67].

La formación de los precipitados dependerá de la composición química, esto debido a la afinidad y estabilidad termodinámica pero también influirá el proceso controlado por la cinética y temperatura de la aleación para una presión determinada [68–70]. La

disminución de la energía libre de Gibbs proporciona en el sistema la fuerza impulsora para la formación del precipitado, mientras que la cinética, que está asociada a las barreras energéticas y regida por la difusión, controla los procesos de nucleación, crecimiento y engrosamiento de partículas. Lo descrito anteriormente se encuentra sustentado en las teorías de Volmer – Weber [71–73] y Ostwald Ripening [74–77].

Para el proceso de precipitación en sistemas base Fe-C, se destacan como elementos que generan precipitados estables termodinámicamente el Ti y Nb debido a que son elementos fuertemente formadores de carburos. Además, son fuertes refinadores de grano. Los precipitados primarios de Ti presentan tamaños superiores a $1\ \mu\text{m}$ [78,79], los cuales se forman a altas temperaturas, presentando un gran crecimiento [80,81]. Los precipitados secundarios de Ti son nanométricos [80,81], favoreciendo un refuerzo efectivo desde la mecánica de precipitados al aumentar la capacidad de enmarañamiento y el esfuerzo cortante requerido para el flujo de dislocaciones en el plano de deslizamiento. El Nb tiene un comportamiento de precipitación similar al del Ti. Sin embargo, los precipitados primarios son más pequeños debido a que precipitan a menor temperatura [80–83]. Los precipitados de Nb presentan además de un tamaño controlado una geometría esférica [84,85].

El Cu tiene una alta capacidad de generar una fase segregada rica en Cu en zonas interdendríticas [86,87]. Esto se produce debido a la escasa interacción química con el resto de los elementos que constituyen la aleación. Esto produce precipitados de tamaño nanométricos con distribución homogénea en la matriz, lo que permite una distribución coherente de precipitados o intermetálicos durante el proceso de nucleación [88]. Desde

el punto de vista mecánico, la fase rica en Cu puede debilitar parcialmente la aleación, pero permite que otros elementos con una cinética de nucleación más lenta puedan nuclear debido a las condiciones energéticas produciendo un estado de precipitación coherente [87]. El Al favorece la formación de fases intermetálicas, incluida la fase Laves y B2. Esta formación de intermetálicos puede producir un refuerzo mecánico en la aleación, esto debido a la interacción con las dislocaciones [89]. Por otra parte, la aleación se fragilizará por un cambio en la composición debido a la nueva distribución de fases. Esto limita el contenido atómico del aluminio para controlar la ductilidad al igual que el Ti [90].

La coherencia y tamaño son fundamentales para el refuerzo mecánico en la aleación, esto se describió anteriormente, pero dependiendo del tamaño y su distribución, existen dos mecanismos diferentes como mecanismo de refuerzo mecánico. El refuerzo por corte en dislocaciones se efectúa cuando el radio del precipitado es inferior al radio crítico y es el más efectivo alcanzando el refuerzo máximo de precipitación (ver figura 2.a)). Los precipitados deben mantener una distribución uniforme en la matriz, y pueden resistir los movimientos de dislocación forzando a cortar el precipitado [91]. Este proceso se denomina mecanismo de cizallamiento de partículas y se puede ver afectado por la deformación de coherencia, la energía de falla de apilamiento, la estructura ordenada, el efecto de módulo, la energía y morfología interfacial junto a la tensión de fricción reticular [91–94]. Cuando las partículas de precipitado crecen y superan el radio crítico del precipitado, se vuelven incoherentes con la matriz y el mecanismo de refuerzo por cortante se pierde. Cuando este segundo caso ocurre, se favorece otro mecanismo de

interacción entre el precipitado y la dislocación, el cual, se encuentra caracterizado por los esfuerzos de Orowan [91,92]. Esto produce un bucle de dislocación mediante cada partícula, generando una tensión de retroceso (ver figura 2.b)). Este mecanismo también induce un refuerzo mecánico al interactuar la dislocación con el precipitado. Sin embargo, disminuye con el aumento del tamaño del precipitado.

Lo descrito anteriormente, explica el gran atractivo de los mecanismos de refuerzo mecánico observados en las superaleaciones base níquel. Estas aleaciones suelen generar precipitados coherentes y ordenados γ' proporcionando una resistencia a la fluencia a altas temperaturas, impidiendo el movimiento de dislocaciones debido a que inducen el mecanismo de corte de partículas [95]. Sin embargo, es posible encontrar un mecanismo mixto asociado a la densidad de dislocaciones durante el flujo de deformación con mecanismo de refuerzo por corte de partículas. Este mecanismo ocurre cuando una dislocación se encuentra en interacción con precipitados coherentes y son empujadas por otra dislocación generando un bucle y corte de partícula al mismo tiempo, lo cual fue descrito por Chatterjee et al. [95].

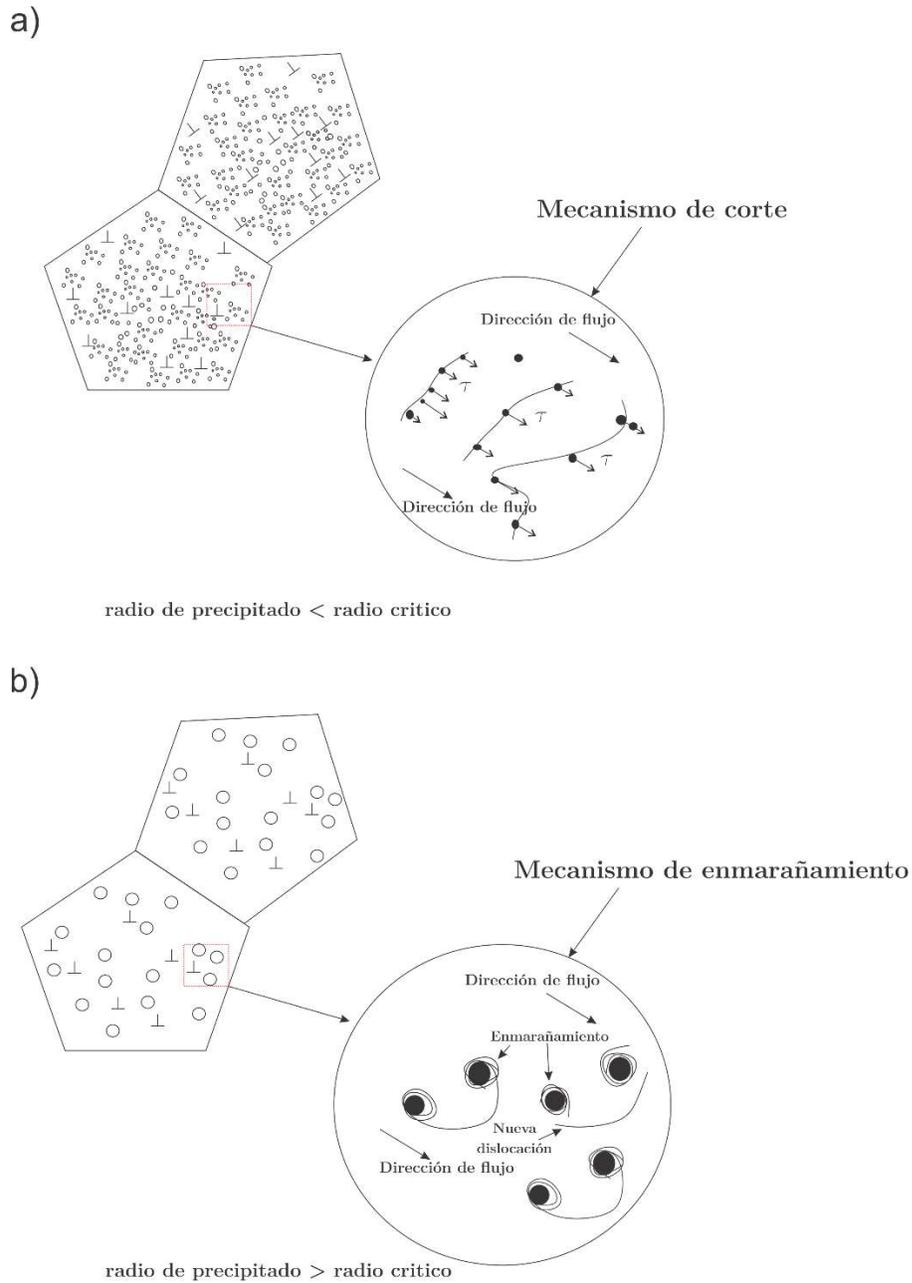


Figura 2. Representación esquemática de mecanismos de refuerzo por precipitación: a) mecanismo de refuerzo por corte de partículas; b) mecanismo de refuerzo por enmarañamiento de dislocaciones.

Uno de los parámetros críticos de diseño es la condición de operación en bajas temperaturas y altas temperaturas [96–98]. Los metales al trabajar a bajas temperaturas

se suelen fragilizar por el fenómeno dúctil – frágil [99,100]. Sin embargo, en condiciones de altas temperaturas, el material pierde resistencia y comúnmente aumenta su ductilidad debido a la disminución de la fuerza de enlace, reducción de la densidad de defectos, aumento de la movilidad de los átomos, deslizamiento de dislocaciones y trepado difusivo de dislocaciones en la aleación, recristalización, crecimiento de granos, nucleación y engrosamiento de precipitados [101,102]. Adicionalmente, en altas temperaturas los fenómenos difusivos y cinéticos son relevantes debido al engrosamiento de precipitados, lo que podría producir un daño prematuro [101,103–106].

Los antecedentes expuestos permiten identificar que en condiciones de bajas temperaturas el mecanismo de fortalecimiento por precipitación debe ser el de cizallamiento de partículas. Este mecanismo restringe un tamaño de precipitado controlado y coherente con la matriz. Al aumentar la temperatura, el mecanismo de precipitación cambiará al característico por Orowan, hasta alcanzar la temperatura crítica que domine el fenómeno. Este mecanismo de refuerzo permite optimizar las características mecánicas de las aleaciones que tengan estructura FCC y HCP principalmente, debido a que son las que presentan una alta ductilidad y baja resistencia. Para generar los precipitados, se requiere tener la energía de activación necesaria durante un tiempo determinado, parámetros controlados por la termodinámica y cinética de la aleación [50,107,108]. Es usual, llevar la aleación a una temperatura de disolución para luego realizar un envejecimiento en temperaturas más bajas, buscando con esto un mecanismo de precipitación más controlado [28]. Los precipitados de menor tamaño con

distribución coherente con la matriz producen un refuerzo mayor debido a que el esfuerzo cortante es más alto hasta el punto de inflexión, en el cual, el mecanismo se pierde [109]. Basado en esto, el precipitado genera el refuerzo mediante el esfuerzo cortante y desajuste de red entre los precipitados y la matriz.

La distribución de los precipitados en la matriz para maximizar el refuerzo mecánico dependerá de la energía requerida para generar la nucleación o energía de interfaz [50,110,111]. Esta energía requerida para la formación de un núcleo de precipitación es menor en zonas con una alta energía causadas por defectos, produciendo así una nucleación preferencial [50,108].

Para formar la precipitación coherente y optimizar el refuerzo por el mecanismo de corte de partículas se deben generar zonas de nucleación preferencial. La generación de nucleación preferencial es posible generarla mediante Cu debido a su baja afinidad con el resto de los elementos de la aleación. Esta falta de afinidad permite una distribución independiente generando nanoprecipitados de Cu en una matriz FCC [109,112–115]. Fases que proporcionan el mecanismo de refuerzo de corte de partículas son los precipitados γ' , η , NbC, Cr_{23}C_6 debido al tamaño, morfología y distribución [116–119]. Sin embargo, es importante mencionar que dependen del sistema composicional.

1.2.4 Mecanismo de plasticidad inducida

Los mecanismos de plasticidad inducida son dos caracterizados por estados energéticos diferentes en zonas de rango límite inferior, transición y superior. Los mecanismos son

la plasticidad inducida por transformación (TRIP por sus siglas en inglés) y la plasticidad inducida por maclado (TWIP por sus siglas en inglés) [120–125]. El mecanismo TRIP consiste en una transformación de fase de austenita metaestable en martensita, ocasionando una absorción de energía equivalente al requerido para la transformación. El mecanismo TWIP por otra parte consiste en la generación de maclado en la estructura granular, produciendo una barrera al movimiento de las dislocaciones y por lo cual produce un aumento en la resistencia de la aleación [98]. Estos mecanismos, están gobernados mediante estados energéticos que son sensibles a los cambios térmicos y composición química. Estos estados energéticos están basados en la energía de fallas de apilamiento (SFE por sus siglas en inglés) [126,127]. Esta energía es la requerida para interrumpir una secuencia de apilamiento atómico existente en un plano cristalográfico. La energía de falla de apilamiento para producir el fenómeno TRIP debe estar restringida bajo los 20 mJ/m^2 , por otro lado, para producir el mecanismo TWIP la energía de falla de apilamiento debe estar entre 20 y 40 mJ/m^2 [127]. Existe un estado de transición entre ambos mecanismos, los cuales se encuentran en el rango de 18 a 22 mJ/m^2 en el cual puede ser posible encontrar ambos mecanismos al mismo tiempo dependiendo de la temperatura y la composición química [127]. Lo descrito anteriormente se puede apreciar en la figura 3.

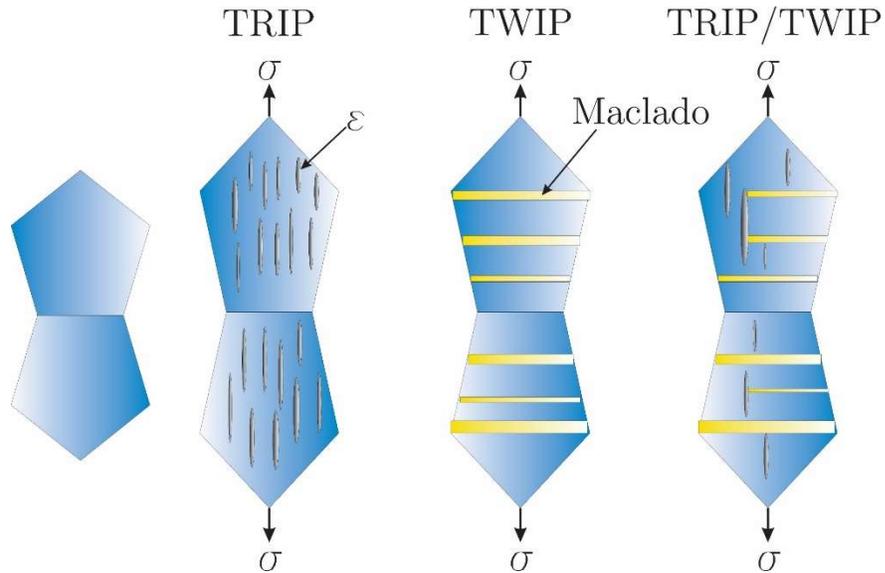


Figura 3. Representación esquemática de los mecanismos de plasticidad inducida por maclado y transformación de fases.

Para diseñar aleaciones que contengan estos refuerzos es necesario establecer criterios de selección de la composición química de la aleación. La utilización del Co como elemento aleante produce un estado de compatibilidad de energía con elementos que producen un aumento significativo de la SFE como lo es el Ni [128,129]. Desde lo anterior, si no se contempla Co, en un sistema que contenga Ni, el contenido de Ni no debería superar un 6%. Otros elementos que controlan la SFE son el Fe, Mn y Cr en rangos bajo los 40 mJ/m².

La energía de falla de apilamiento se puede obtener mediante la ecuación de Olson-Cohen mediante el modelo termodinámico representado en (1) [55,130].

$$SFE = 2\rho\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + 2\sigma^{\gamma/\epsilon} \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad molar de superficie, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$ es la fuerza impulsora de la transformación de fase $\gamma \rightarrow \varepsilon$ y $\sigma^{\gamma/\varepsilon}$ es la energía de interfaz.

Se debe destacar que las estructuras FCC tienen una resistencia sobresaliente a bajas temperaturas por dos fenómenos principales, siendo estos el maclado y los planos de deslizamientos activos [36,131–133]. La estructura FCC tiene una alta capacidad energética de formar maclado, a bajas temperaturas, la energía de falla de apilamiento disminuye, teniendo así un refuerzo de plasticidad activo y eficiente [134–136]. Por otro lado, el plano de deslizamiento activos en las estructuras FCC es el $\{111\}$ con 12 sistemas de deslizamiento, lo cual, produce un alto rendimiento a bajas temperatura [52,57]. Fenómeno similar ocurre en las estructuras HCP, debido a su limitado sistema de deslizamiento relacionado al plano de deslizamiento activo $\{0001\}$ produce que el rendimiento a bajas temperatura sea sobresaliente [52,57].

Las estructuras BCC por otra parte tienen una alta sensibilidad al fenómeno de transición dúctil – frágil, esto debido a su dependencia del esfuerzo de corte resuelto crítico (CRSS), lo que produce un aumento significativo de la resistencia, pero con una disminución drástica de la ductilidad, produciendo fragilidad [137]. El maclado se favorece mayormente al tener un grano austenítico mayor, por lo cual, al reducir el tamaño de grano mediante laminación se puede ver afectado el rendimiento del efecto TWIP perdiendo su eficiencia [124]. En otras palabras, al producir un refinamiento de grano austenítico, se ve alterado el esfuerzo crítico de hermanamiento en la aleación, producto de la mayor dificultad existente para separar una dislocación parcial de Shockley del parcial final para producir el maclado. Esta dificultad en la separación se

debe a que existe una mayor tasa de rigidez por el fenómeno de Hall - Petch y por lo tanto se debe producir un mayor esfuerzo de corte critico resuelto para producir las maclas [138]. Este fenómeno a altas temperaturas desliza, lógicamente por un aumento del SFE en la aleación, inhibiendo la formación secuencial de maclado, pero si la composición de la aleación está estabilizada con Co y el tamaño de grano es lo suficientemente grande, el refuerzo TWIP puede permanecer a temperaturas relativamente elevadas.

La energía de falla de apilamiento se puede obtener mediante simulación computacional predictiva, la cual utiliza la ecuación de Olson y Cohen representada en (1), pero también es posible obtener la energía de falla de apilamiento experimentalmente mediante difracción de rayos X mediante la ecuación (2) [139–141].

$$SFE = \frac{K_{111}\omega_0 G_{111}\alpha_0 A - 0.37 \varepsilon^2}{\pi\sqrt{3}} \alpha \quad (2)$$

Donde $K_{111}\omega_0$ es la constante de proporcionalidad equivalente a 6.6, α_0 es la constante de red y A se relaciona con la anisotropía con un valor de 3.43; G_{111} es el módulo de corte en el plano (111) que es aproximado a 81 GPa para estructuras FCC; ε es la microdeformación determinada mediante el gráfico de Williamson-Hall obtenido a partir de los perfiles DRX ; α es la frecuencia del fallo de apilamiento, el que se mide considerando muestras libres de tensión y con un 5% de tensión aplicando la ecuación (3) [139–141].

$$(2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{5\%} - (2\theta_{200} - 2\theta_{111})_{0\%} = \frac{-45\sqrt{3}}{\pi^2} \left(\tan\theta_{200} + \frac{1}{2}\theta_{111} \right)_{0\%} = \alpha \quad (3)$$

1.2.5 Aceros avanzados de alta resistencia con procesamiento de temple y partición

El uso de aceros avanzados de alta resistencia fabricados mediante temple y separación (AHSS - QP por sus siglas en inglés) está orientado principalmente al área de la automoción. Estos aceros se emplean para reforzar pilares, largueros, travesaños, paneles interiores de puertas o cualquier elemento que pretenda absorber la mayor cantidad de energía posible en caso de impacto [142], por ejemplo, en un accidente de tráfico. En efecto, el verdadero potencial de estos aceros reside en su alto índice de absorción de energía y resistencia. Estos materiales disminuyen los daños a los ocupantes de un vehículo al absorber la energía descargada cuando se deforman o se someten a esfuerzos [143–145]. La energía liberada en el impacto se disipa a través de procesos de plasticidad inducida por transformación (TRIP por sus siglas en inglés) en el acero [143,146,147]. La elevada absorción de energía de los aceros Q&P reside en la estabilización de la austenita metaestable a temperatura ambiente. Se requiere un control termodinámico y difusivo para conseguir que la austenita metaestable se mantenga en el acero. Éstos se consiguen con una definición adecuada de la temperatura y el tiempo del tratamiento térmico en función del carbono C disponible y de los elementos primarios de precipitación. Todo ello se facilita mediante la simulación CALPHAD con bases de datos de software termodinámico como Thermo-Calc y JMatPro [38]. La importancia de que la austenita (γ) se mantenga a temperatura ambiente en el acero radica en su

capacidad para convertirse en martensita (α) cuando se somete a energía impulsiva. Esta energía impulsiva inicia el mecanismo de transición de fase y la absorción de una gran cantidad de energía de impacto. [148–154].

El proceso Q&P comienza con una transición de fase desencadenada por el movimiento conjunto de los átomos en un proceso de enfriamiento rápido desde una temperatura específica hasta la temperatura deseada. Aquí, la cinética de transformación controla el estado de nucleación [108,155,156]. Al enfriarse, se crea una fuerza impulsora debido a la diferencia de temperatura, que es responsable de la cantidad de transformación martensítica [155–157]. La temperatura de enfriamiento (TE) debe especificarse entre la temperatura al principio y al final de la formación martensítica para obtener una transformación de fase martensítica incompleta y estabilizar la austenita retenida. Esto genera una adecuada difusión de C y controla la precipitación de carburos sin reducir la fracción final de austenita retenida [158]. Uno de los elementos formadores de carburos es el niobio (Nb). Tiene estabilidad termodinámica a altas temperaturas, lo que permite el refinamiento del grano. Los carburos de Nb son pequeños y esféricos y generan un refuerzo mecánico primario eficiente [30,159–161]. Los carburos de Nb, combinados con la austenita retenida, aumentan la tasa de absorción de energía, la resistencia y la ductilidad del acero.

Wang et al. [160] estudiaron el efecto del NbC y su mecanismo de formación en el acero dopándolo con C. Aquí, las muestras que presentaron formación de NbC durante el proceso de enfriamiento y partición también presentaron mejores propiedades

mecánicas. Además, afirman que el control de la etapa de partición es fundamental para obtener un rendimiento mecánico óptimo. Afirman que el dopaje con C es necesario porque el NbC podría absorber el C disponible durante el proceso de temple.

Para aumentar la absorción de energía, la austenita retenida debe estabilizarse mediante la difusión de C. El proceso de difusión está influenciado principalmente por el gradiente de potencial químico disponible durante el proceso de partición. El gradiente de potencial químico hace que el C se difunda desde la martensita con mayor potencial químico de C hacia la austenita y se detendrá cuando exista un equilibrio en los potenciales químicos del Sistema [162]. En condiciones de equilibrio, es típico que en el acero C la martensita y la austenita se transformen en fases secundarias. Esto ocurre si no hay intervención en el proceso de partición. Así, la cinética genera la transformación de fase de equilibrio en función de la temperatura, el tiempo y la composición química [163–166].

Muchos investigadores han intentado superar las dificultades del proceso de difusión y aumentar la fracción de austenita retenida dopando los aceros con un alto rango de C entre 0,35 y 1,2 % en peso [149,167–188]. Un mayor rango de C resulta en una mayor cantidad de carburos disponibles que aumentan la resistencia del acero. Por otro lado, disminuye significativamente su ductilidad y capacidad de absorción de energía, lo que podrían ser efectos no deseados para este material. Un ejemplo de lo anterior es la investigación de Masoumi et al. [184] quienes procesaron un acero Q&P dopado con 1,03 % en peso de carbono mediante temple y partición en tres etapas. Los resultados

mostraron una resistencia máxima a la tracción de 1700 MPa y una deformación del 9,8%. Estos resultados están directamente relacionados con el exceso de carburos y fases secundarias debido al alto contenido de carbono, obteniendo una tolerancia al daño de 16.6 GPa% con un 13% de austenita retenida.

Normalmente, el proceso de Q&P se realiza en tres o más etapas. Wu et al. [189] llevaron a cabo un proceso de enfriamiento y partición en tres etapas. La mayor absorción de energía que obtuvieron fue de 25,36 GPa% un resultado excelente si se tiene en cuenta que los procesos de Q&P en tres etapas suelen obtener resultados entre 8 y 21 GPa% [18,190]. Zhang et al. [183] utilizaron un tratamiento térmico de cuatro etapas para aumentar la absorción de energía del acero de bajo C y compararon sus resultados con un tratamiento térmico de tres etapas. Ellos obtuvieron 30,37 GPa% de absorción de energía en el proceso de cuatro etapas y 16,4 GPa% para el mismo material en el proceso de tres etapas [183]. Frint et al. [182] también investigaron un proceso de enfriamiento y partición en cuatro etapas en acero dopado con 0,41 % en peso de carbono y 1,37% en peso de cromo, incluido un baño de sal para el enfriamiento intermedio. Los resultados muestran una resistencia máxima a la tracción de 2050 MPa y una deformación de un 15% logrando una tolerancia al daño 30,75 GPa%. [182]. Tang et al. [191] propusieron un nuevo enfoque de procesamiento, que fusiona el laminado en caliente asimétrico, el enfriamiento directo, la partición, el temple y el laminado en frío, constituyendo un proceso de cinco etapas. Los resultados obtenidos son favorables alcanzando un 35,8 GPa% de absorción de energía.

1.2.6 Aleaciones de alta entropía

Las aleaciones de alta entropía o HEAs por sus siglas en inglés son aleaciones multicomponentes, categorizadas como materiales avanzados compuestos por más de un elemento soluto en una gran proporción en su composición. Como están constituidas por más de un elemento principal, la estabilidad de la solución sólida es compleja y se favorece la segregación y la estabilidad intermetálica. Sin embargo, al considerar cinco o más elementos principales en su composición en composición equiatómica (o cercanas a ello) en su estructura cristalina, se favorece una alta entropía configuracional que aportaría a la estabilidad de la solución sólida en un sistema composicional complejo. Adicionalmente, se ha optado en este tipo de aleaciones, configuraciones no equiatómicas, preferentemente diseñadas en rangos composicionales de 5 – 35 % atómico y que tienen una entropía configuracional de sistema igual o superior a 1.5 veces la constante de los gases [31,192]. En base a lo expuesto anteriormente, se destaca la gran diferencia existente entre este tipo de aleaciones avanzadas en comparación a los materiales metálicos tradicionales que utilizan generalmente un elemento soluto con pequeñas adiciones de otros elementos químicos. Se debe resaltar, que las aleaciones de alta entropía debido a su sistema composicional complejo, proporciona cualidades únicas y atractivas. Entre ellas se encuentra una alta resistencia mecánica [193–196], resistencia a la corrosión [197–199], excelente resistencia a altas temperaturas [200–203], gran ductilidad y tenacidad [204–208]. Las cualidades descritas anteriormente

permiten que las aleaciones de alta entropía o de sistema composicional complejo sean adecuadas para una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas. La dificultad en tipo de aleaciones se concentra en lograr la solución sólida y el control de las fases presentes.

En aleaciones multicomponentes existe una alta competición entre los potenciales de formación de compuestos estequiométricos con superredes específicas (intermetálicos) que pueden causar una degradación de las características funcionales de la aleación debido a los altos porcentajes de participación de los elementos aleantes. Adicionalmente las reglas tradicionales para establecer predecir la formación de solución sólida en las aleaciones de alta entropía no se cumplen y existen nuevos criterios de predicción asociados que permiten un mejor diseño de estas aleaciones avanzadas complejas [98]. Sin embargo, existe una gran necesidad de avanzar en los parámetros de predicción [209–212]. Existen actualmente grandes desafíos en el diseño de estas aleaciones, los cuales radican principalmente en la gran dificultad de generar solución sólida con precipitados controlados [212]. Esta dificultad es impulsada por la gran contribución atómica de todos los elementos participantes para alcanzar los rangos de entropía configuracional requeridos. Para poder reducir esta dificultad se han realizado esfuerzos en la construcción de bases de datos para aleaciones de alta entropía aplicables a software de predicción de fases mediante metodología de acoplamiento por computadora de diagramas de fase y termodinámico o CALPHAD por sus siglas en inglés [9,10,210,213–216].

También se han implementado técnicas de análisis de datos y aprendizaje automático para mejorar la etapa de diseño de aleaciones de alta entropía debido a la dificultad que presentan en la predicción de estabilidad de fases [210,215,217]. Esta metodología es denominada diseño de materiales progresivos y permite mejorar la predicción y de toma de decisiones en materiales complejos debido a la identificación de patrones y relaciones en grandes conjuntos de datos. Sin embargo, la metodología de aprendizaje automático inicialmente carecía de dos factores importantes. En primer lugar, las bases de datos con las cuales realizaban las predicciones eran pequeñas, por lo cual, no tienen una representatividad real de los resultados reales y el entrenamiento era deficiente [212]. Para compensar esto, utilizaron datos simulados, que pueden producir un alto sesgo por la carencia de validación experimental [212,218]. En segundo lugar, los métodos de aprendizaje automático tienen una alta capacidad de ser creados y utilizados por personas sin conocimiento previo de metalurgia y termodinámica, lo que produce una deficiencia en la limpieza de datos y la interpretación de resultados, lo que aumenta la posibilidad de tener resultados no representativos con altos índices de éxito en la predicción.

1.3 Análisis del estado del arte

El diseño de materiales metálicos avanzados conlleva una clara comprensión de los fenómenos metalúrgicos, físicos y mecánicos de las aleaciones para cumplir funcionalmente con los objetivos de aplicación propuestos en la etapa inicial del diseño [219–222]. Ejemplo de lo anterior es la reducción de peso en el área automotriz y la fabricación de materiales avanzados de bajo costo con altas prestaciones para altas y bajas temperaturas debido a las demandas de las industrias energéticas y aeroespaciales [15,22–25,223–225]. Sin embargo, existen desafíos importantes en el control microestructural de sistemas metálicos complejos debido a la estabilidad de fases. Ejemplo de lo expuesto anteriormente son los aceros avanzados de alta resistencia procesados por temple - partición y las aleaciones de alta entropía [218,226–230], los cuales, podrían solucionar las dificultades presentadas anteriormente.

Los aceros avanzados de alta resistencia mecánica procesados por temple y partición buscan retener la mayor fracción posible de austenita fuera de su rango de equilibrio termodinámico, encontrándose en condición metaestable [230]. Esta transformación metaestable, permitiría absorber grandes cantidades de energía durante la deformación y es aplicable al área automotriz para la reducción de peso. Sin embargo, las resistencias están limitadas usualmente bajo los 1000 MPa con deformaciones inferiores a un 25% con procesos de fabricación complejos [14].

Para retener la austenita se debe considerar el potencial termodinámico asociado a la composición química de la aleación y tratamientos térmicos que permitan la movilidad

de la interfase (difusión de corto alcance) y posteriormente la difusión de carbono de largo alcance. Este potencial termodinámico y mecanismos difusivos se logran mediante una solubilización completa y un temple rápido hasta una temperatura entre el inicio y termino de formación martensítica [229,230]. Por último, se debe llevar el acero templado a una temperatura de partición controlada para favorecer una difusión de carbono hacia la austenita, logrando estabilizar esta fase aun cuando no cumple con la minimización de energía requerida, encontrándose en un equilibrio metaestable [229,230]. Este tipo de aceros al contener austenita retenida en condición metaestable obtienen el refuerzo mecánico por plasticidad inducida por transformación denominado TRIP. Además, pueden alcanzar una resistencia a la tracción superior a 1000 MPa y deformación entre 25 – 40% [231]. Sin embargo, el proceso de tratamiento térmico se vuelve cada vez más complejo, costoso y difícil de aplicar a nivel industrial. Los aceros AHSS – Q&P reforzados por TRIP se caracterizan por tener entre un 5 a 20% de fase austenítica, considerando un porcentaje de carbono entre 0.12 – 0.55% peso de carbono [231]. Por último, para la existencia de la transformación martensítica inducida por deformación se debe controlar la energía de falla de apilamiento bajo los 20 mJ/m² de lo contrario la martensita se suprime [150,152,231–233]. Wang et al. [160] dopo con carbono para generar un refuerzo por precipitación en un acero Q&P, debido a la repartición de carbono hacia el proceso de precipitación y generación consecuente de NbC. Sin embargo, debido a que el NbC es estable a temperaturas superiores al proceso de partición, evitando la competitividad de formación durante el proceso de estabilización austenítica.

Los principales problemas encontrados son que el procesamiento de este tipo de material tiene una alta dificultad para tener un mecanismo de refuerzo efectivo por plasticidad y precipitación efectivos, debido a que dependen de la energía de falla de apilamiento, rango térmico óptimo para la difusión de largo alcance y de la cantidad de carbono disponible, respectivamente. Los investigadores para lograr retener la austenita consideran un dopaje de carbono excesivo y procesos de fabricación dificultosos en más de 2 etapas, ocasionando un aumento en los costos de fabricación, escalabilidad y posible reducción de la austenita retenida debido a la estabilidad de carburos. Para superar la barrera de la resistencia máxima a la tracción de 1000 MPa y deformación de 20% se suele recurrir a tratamientos térmicos complejos, de alta tecnología y que aumentarían los costos de producción. Adicionalmente, no reportan la sensibilidad del factor de forma en la retención de austenita metaestable [127].

A pesar de las excelentes propiedades que se pueden lograr mediante los AHSS y sus diferentes tipos de procesamientos, estos materiales son incapaces de cumplir con los altos requerimientos de las industrias aeroespacial y de producción de energía. En este contexto las nuevas aleaciones de alta entropía surgen como una excelente alternativa para suplir las demandas de industrias de alta exigencia. Las aleaciones de alta entropía debido a su composición multicomponente tienen una alta potencialidad de generar propiedades mecánicas sobresalientes en condiciones criogénicas y de altas temperaturas. Sin embargo, se debe superar la barrera del diseño debido a que, por su condición multicomponente, predomina la estabilidad de intermetálicos. Las aleaciones de alta entropía tienen un enfoque de diseño basado en la simulación para predecir la

estabilidad de la microestructura, a diferencia de las aleaciones tradicionales que el diseño se basa en el principio de ensayo y error. Además, estas aleaciones al lograr solución sólida y un control de las fases presentes pueden ser competitivas con materiales avanzados para aplicaciones a bajas y altas temperaturas como lo son los aceros austeníticos, aleaciones base Ti y las super aleaciones base Ni [22–25,27,234–236]. Para lograr esto, el diseño de estas aleaciones se está explorando mediante nuevas bases de datos CALPHAD como lo es la TCHEA6 e inteligencia artificial. Sin embargo, son metodologías que se vuelven robustas con la investigación y requieren de una actualización constante al ser materiales incipientes [212]. Los principales problemas encontrados consisten en la utilización reducida de datos para realizar predicción de fases mediante aprendizaje automático, la utilización incorrecta de los mismos al generar categorías generalizadas y el alto costo que genera un software CALPHAD para el diseño de estas aleaciones debido a la actualización constante de las bases de datos.

El diseño de la aleación no se basa simplemente en la estabilidad de fases, también se debe considerar los mecanismos de refuerzo para aplicaciones funcionales del material específicas como lo es la respuesta mecánica a bajas temperaturas y altas temperaturas [33–35,98,220]. La respuesta mecánica a altas temperaturas principalmente se encuentra gobernada por el refuerzo mecánico de precipitación, permitiendo aumentar la respuesta a la fluencia [234–238]. En cambio, a bajas temperaturas el mecanismo de refuerzo predominante es el maclado y la transformación de fases, mecanismos que inducen un cambio en la plasticidad del material [36,98,139,239]. Para poder proporcionar el mecanismo de refuerzo correcto, se debe tener un conocimiento de los principios

termodinámicos y metalúrgicos que gobiernan la estabilidad de cada uno de ellos, como lo son la minimización de energía de Gibbs, la energía de falla de apilamiento y la afinidad termodinámica [240–242]. Los principales problemas encontrados son la gran dificultad que presentan las aleaciones de alta entropía en la etapa de diseño debido a la predicción de fases. El estado incipiente de los métodos y parámetros de predicción de fases debido a la reducida cantidad de datos disponibles. El requerimiento de incorporar conocimiento termodinámico y metalúrgico en las distintas metodologías de diseño implementadas en aprendizaje automático. Adicionalmente, incorporar mecanismos de refuerzo que favorezcan la aplicación funcional de la aleación en la etapa de diseño.

Desde los antecedentes expuestos anteriormente, el objetivo principal de esta tesis de grado es obtener materiales metálicos avanzados con mecanismos de refuerzo complejos mediante simulación computacional para optimizar las barreras actuales en el área del transporte, aeroespacial y energético. Para lograr lo anterior, se diseñara y procesara un acero avanzado de alta resistencia mecánica (AHSS por sus siglas en inglés) con refuerzo por precipitación refutando la hipótesis inicial de Wang et al. [160] que asocia el alto estado competitivo de los MX(Nb,C) con la austenita retenida para obtener un refuerzo por precipitación. La barrera por superar mediante este material es de los 1000 MPa con límite de deformación de 25% en el área automotriz, logrando así poder reducir la contribución de peso del acero en vehículos tradicionales y eléctricos donde la contribución del acero alcanza el 70% aproximadamente. Para superar estas limitantes industriales se procesará el material mediante un tratamiento de temple y partición controlado mediante estudio cinético y control de relación de aspecto para maximizar la

retención de austenita metaestable y obtener precipitación de NbC y un mecanismo TRIP como refuerzo mecánico en el material. El procesamiento se realizará en dos etapas para reducir la incorporación de tecnología innecesaria y reducir los costos de producción.

Asimismo, para satisfacer las exigencias de las industrias aeroespacial y de producción de energía, se propone como objetivo la implementación de un método de predicción simple de manera analítica para determinar la estabilidad de fases y la existencia de intermetálicos en aleaciones de alta entropía mediante la incorporación libre de elementos químicos. Con este método, se propone un diseño de etapa inicial de aleaciones multicomponentes para asegurar la fase principal (FCC, BCC, FCC+BCC) en solución sólida o la formación de intermetálicos. Se implementarán aprendizaje automático supervisado para evaluar el rendimiento del método analítico y analizar la potencialidad de predicción de la inteligencia artificial mediante aprendizaje automático supervisado en sistemas multicategoricos que es actualmente un campo poco explorado. Se validarán los resultados de ambos métodos de predicción mediante un método de predicción tradicional CALPHAD utilizando una base de datos actualizada de alta entropía TCHEA6 para analizar sus ajustes computacionales.

Finalmente, utilizando el análisis multi factorial, sumado a la modelación termodinámica, se diseñarán aleaciones HEA con diferentes mecanismos de refuerzo para ser utilizado competitivamente en el área energética y aeroespacial en condiciones de bajas y altas temperaturas. Para lograr esto se debe alcanzar el rango de 100 – 137 J a

temperaturas de -196°C y así validar su aplicabilidad en estanques de transporte de GNL y potencialmente en tanques de acumulación de hidrogeno. Adicionalmente la aleación debe tener una buena respuesta mecánica a altas temperaturas para ser competitiva con las aleaciones base Ti y super aleaciones base Ni. Para lograr esto, la aleación debe tener una pérdida de resistencia mecánica reducida a temperaturas entre 590 y 1050°C . Debe ser aplicable a los rangos de temperatura de un motor de avión que se encuentra entre -60°C y 600°C en las zonas aledañas al punto de combustión. Basado en los criterios establecidos para cada aleación desde el análisis del estado del arte, se propone como concepto de diseño en cada aleación lo siguiente:

a) **Acero avanzado de alta resistencia mecánica procesado por temple y partición:**

el acero debe retener un porcentaje de austenita superior al 5% en una matriz martensítica, superar la resistencia máxima a la tracción de 1000 MPa y obtener una deformación superior a un 25%. El acero debe ser aplicable al área automotriz.

b) **Aleación de alta entropía 1:** Lograr una matriz austenítica con mecanismo de refuerzo por plasticidad inducida TRIP/TWIP controlando la energía de falla de apilamiento entre $20 - 40 \text{ mJ/m}^2$ y mecanismo de refuerzo por precipitación mediante fase γ' , σ y η . Lo anterior en una base composicional de Fe, Cr, Ni, Cu con dopaje de Ti, V y C. La aleación debe ser aplicable al área aeroespacial y energética.

c) **Aleación de alta entropía 2:** Lograr una matriz austenítica con refuerzo mecánico por precipitación de fase B2 y tamaño de grano ultrafino con energía de falla de apilamiento entre $20 - 40 \text{ mJ/m}^2$. Lo anterior en una base composicional de Fe, Cr,

Ni, Cu, Mn con dopaje de Nb, C. La aleación debe ser aplicable estructuralmente al área aeroespacial y automotriz.

1.4 Hipótesis

- 1) El diseño y modelación termodinámica de un acero AHSS, sumado a un análisis de la relación de aspecto basado en la cinética de transformación, permitirá obtener reforzamiento TRIP y disminuir las etapas de proceso de tratamiento de temple y partición, para alcanzar una resistencia mecánica y ductilidad superior a 1000 MPa y 25% de elongación.
- 2) Es posible diseñar aleaciones de alta entropía de bajo costo con mecanismos de refuerzo tales como; plasticidad inducida (TRIP/TWIP) y reforzamiento por precipitación capaz de soportar alta resistencia mecánica (>500 MPa) a alta temperatura (>550°C) y altas tasas de absorción de energía a temperaturas criogénicas (>100J) utilizando un método analítico multifactorial y simulación CALPHAD.

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Diseñar materiales metálicos avanzados con alta respuesta mecánica mediante simulación computacional con validación experimental que correlacionen los mecanismos de refuerzo y la microestructura con el comportamiento mecánico en múltiples escalas.

1.5.2 Objetivos específicos

- 1) Diseñar un acero de avanzado de alta resistencia mecánica (AHSS) tratado por temple y partición (Q&P por sus siglas en inglés) basado en matriz martensítica, reforzado por TRIP y precipitación, mediante simulación computacional.
- 2) Desarrollar un acero AHSS mediante fundición y tratamientos térmicos de temple y partición, variando el factor de forma de las probetas para obtener >5% de austenita retenida (refuerzo TRIP) y precipitación.
- 3) Correlacionar caracterización microestructural y mecánica con factor de forma y variables de tratamiento de temple y partición, para comprobar la obtención de refuerzo TRIP y precipitación.
- 4) Desarrollar un método analítico multifactorial basado en la concentración de electrones de valencia y aprendizaje automático para el diseño de aleaciones de alta entropía FCC con mecanismos de refuerzo (TRIP/TWIP) y precipitación para aplicaciones energéticas y aeroespaciales.

5) Desarrollar mediante fundición de inducción con atmosfera controlada y tratamientos térmicos dos aleaciones de alta entropía, basadas en un modelo analítico que contengan como concepto de diseño: refuerzo TRIP/TWIP más precipitación (HEA1) y reforzamiento de grano ultrafino y precipitación por fase B2 (HEA2).

6) Correlacionar la microestructura con la respuesta mecánica mediante caracterización en las aleaciones de alta entropía producidas mediante fundición en atmosfera controlada con la finalidad de respaldar los conceptos de diseño.

CAPITULO II: Metodología

2.1 Descripción del capítulo

| Simulación computacional | Fabricación - Procesamiento | Preparación de muestras | Caracterización |
|--|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none">- CALPHAD- DICTRA- Inteligencia Artificial- Elementos Finitos | <ul style="list-style-type: none">- Fundición (atm. controlada)- Tratamiento térmico solub.- Laminación- Tratamiento térmico solub.- Tratamiento térmico precip. | <ul style="list-style-type: none">- Lijado- Pulido- Ataque químico | <ul style="list-style-type: none">Microestructural- Microscopía electrónica de barrido- Microscopía óptica- Difracción de rayos XMecánica- Tracción/Compresión- Charpy- Indentación- Nanoindentación |

Figura 4. Esquema representativo de la metodología de trabajo realizado.

El siguiente capítulo presenta de manera lógica el trabajo experimental desarrollado para alcanzar los objetivos propuestos en la sección 1. Se describen cuatro etapas (ver figura 4) que se desglosan de la siguiente manera: Etapa I: Simulación computacional; Etapa II: Fabricación y procesamiento; Etapa III: Preparación de muestras y caracterización microestructural; y Etapa IV: Caracterización mecánica. En cada una de estas etapas se detalla el proceso de diseño, fabricación y caracterización utilizado para abordar los problemas encontrados en el análisis del estado del arte en la sección 1.3.

En la etapa I se explica el procedimiento de simulación CALPHAD utilizado para las aleaciones en los softwares Thermo-Calc y JMatPro, así como el procedimiento para desarrollar el método analítico y la simulación de aprendizaje automático. La etapa II describe el proceso de fabricación por fundición en atmósfera abierta y controlada, incluyendo los tratamientos térmicos y termomecánicos realizados en las aleaciones. La etapa III se centra en la preparación de muestras y en el proceso de caracterización microestructural utilizado para la identificación de fases. Finalmente, en la etapa IV se

presentan los ensayos mecánicos utilizados para la caracterización e identificación de las propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas.

2.2 Simulación computacional

Para el diseño y optimización de los materiales metálicos avanzados se utilizó simulación CALPHAD mediante Thermo – Calc y JMatPro permitiendo establecer los parámetros de procesamiento durante la fabricación y tratamientos térmicos posteriores.

Para el acero avanzado de alta resistencia tratado por temple y partición se utilizó la base de datos TCFE8 y acero general, respectivamente. Las simulaciones realizadas en Thermo-Calc correspondieron a equilibrio de fases, diagrama de fases, difusión y equilibrio puntual. Las simulaciones realizadas en JMatPro fueron diagramas de transformación de enfriamiento continuo (CCT siglas en inglés) y de transformación tiempo temperatura (TTT siglas en inglés). La temperatura de enfriamiento (TE) para el proceso de temple se obtuvo mediante simulación del estado de equilibrio de fases considerando un volumen en equilibrio de 50% para las fases ϵ y γ en función del carbono disponible en el acero. Las simulaciones de difusión fueron realizadas mediante la base de datos de movilidad MOBFE6 en un perfil de partición de dominio de 500 nm de austenita para diferentes tiempos de partición entre 10 y 600 s. La simulación de punto de equilibrio se utilizó para obtener el estado de equilibrio generado por la composición química a temperaturas de partición entre 350°C y 450°C. Para controlar de mejor manera el proceso de temple y partición, se evaluó la transformación de fases a bajas temperaturas con simulaciones CCT y TTT. De esta manera, se complementaron las simulaciones en Thermo – Calc y JMatPro.

Para la aleación de alta entropía se realizó inicialmente un ajuste de los parámetros empíricos de Hume – Rothery utilizados para la predicción de estabilidad de fases mediante datos termofísicos de aleaciones de alta entropía reportados en [243,244]. El ajuste de los parámetros empíricos se realizó utilizando refinamiento de densidad de Kernel basado en la distribución de mayor intensidad y menor dispersión. El total de datos analizados fue de 2463. Posterior al proceso de limpieza y organización de datos, la distribución por cada fase analizada fue la siguiente: FCC (496), BCC (617), BCC+FCC (197), FCC+IM (277), BCC+IM (205), FCC+BCC+IM (76). Con los resultados obtenidos, se realizó una programación numérica basada en las ecuaciones (1) a la (9) presentadas en la investigación previa [212] para analizar los parámetros termodinámicos y físicos que permiten predecir la estabilidad de fases.

Se implementaron modelos de inteligencia artificial para analizar la capacidad de predicción de fases mediante aprendizaje automático supervisado. Los modelos implementados son K-Nearest Neighbors (KNN), Regresión multinomial, Extreme Gradient Boosting (XGBoost) y Random Forest. Para esto, se consideraron los resultados previos obtenidos por Islam N. et al. [245] y Dai et al. [246]. Desde lo anterior, se seleccionaron como atributos los parámetros VEC, ΔX y ΔH_{mix} . Usualmente la metodología de inteligencia artificial busca evaluar la predicción con una variable objetivo de cuatro clases, las cuales son: solución sólida (SS), fase amorfa (AM), solución sólida con presencia de intermetálico (SS+Im) e intermetálico (Im). Sin embargo, este trabajo busca reducir sesgos de predicción. Basado en lo expuesto anteriormente, se descompuso la variable objetivo en ocho clases con su respectiva

distribución de datos, las cuales son: FCC (496), BCC (617), BCC+FCC (197), FCC+Im (277), BCC+Im (205), FCC+BCC+Im (76), Im (368) y AM (198).

El modelo K-Nearest Neighbors que consiste en un método de clasificación y regresión basado en determinación de los K de vecinos más cercanos y utiliza la media el proceso de regresión y la moda para la clasificación. Este modelo se utilizó con una configuración de algoritmo de 30 vecinos cercanos en intervalos de 3. Se implemento funciones de distancia triangular, coseno, inversa, gaussiana, orden de la distancia de Minkowski. Esto basado en la interfaz de Hechenbichler et al. [247].

El modelo de regresión multinomial utiliza predictores lineales para predecir el objetivo utilizando distribución multinomial y redes neuronales feed-forward con una capa oculta y regularización L1, L2 o elástica. La configuración de los hiperparámetros es de un coeficiente de penalización que varía entre -5 y 0 en escala logarítmica de base 10. Se implemento un coeficiente de mixtura entre regularización L1 y L2 que varía entre 0 y 1. Esto basado en la interfaz de redes neuronales nnet implementada por Ripley et al. [248].

El modelo de XGBoost implementa un boosting de gradiente de manera eficiente y escalable a conjuntos de datos con miles de millones de observaciones, al aprovechar modelos de árbol dependientes entre sí y cada árbol aprende de los residuales del árbol anterior. Los hiperparámetros utilizados son 1000 árboles con 1 a 3 variables seleccionadas aleatoriamente. El tamaño mínimo de nodo es entre 1 y 50 con una tasa de

aprendizaje entre -5 y 0 en escala logarítmica de base 10. Esto basado en el ecosistema de aprendizaje automático implementado por Chen et al. [249].

El modelo de Random Forest son una combinación de árboles predictores donde cada árbol depende de los valores de un vector aleatorio muestreado independientemente y con una misma distribución para todos los árboles en el bosque. Este modelo se seleccionó basado en el alto desempeño mostrado en el trabajo de Kauffman et al. [250]. La configuración de parámetros consistió en 2000 árboles; entre 1 y 3 variables seleccionadas aleatoriamente por árbol, tamaño mínimo de nodo entre 5 y 50 con un incremento de 5. Esto basado en lo implementado por Wright et al. [251].

El proceso de entrenamiento de los modelos descritos anteriormente consistió en un entrenamiento del 70% de los datos y un 30% para evaluar la respuesta. El entrenamiento se realizó mediante 10 – fold con validación cruzada. De esta manera se aseguró que son independientes de la subdivisión de datos de entrenamiento y prueba.

Adicionalmente, se implementó un método de ensamble entre los cuatro modelos descritos utilizando Accuracy y Precision como métricas de evaluación. El desbalance de clases en la variable objetivo es tratado con upsampling y todas las variables numéricas son centradas por su media y escaladas por su desviación estándar. Los hiperparámetros de los modelos son seleccionados utilizando 10 fold cross-validation y búsqueda en grilla. En los casos que no se especifica el incremento del intervalo de las configuraciones de hiperparámetros, se utiliza un muestreo multidimensional de latín hypercube. Con los resultados del ajuste de hiperparámetros se entrena un modelo de

meta-aprendizaje basado en la combinación de las predicciones de todos los modelos mediante regresión Lasso. Con ajuste del hiperparámetro del coeficiente de penalización λ , que varía entre 0 y 1.

Se utilizó el cálculo analítico con el resultado de los parámetros empíricos ajustados para realizar el diseño de las aleaciones de alta entropía contemplando los conceptos de diseño de ambas aleaciones. En primer lugar, la aleación HEA1 debe contener una matriz austenítica con refuerzo mecánico por plasticidad inducida y precipitación. En segundo lugar, la aleación HEA2 debe contener una matriz austenítica con refuerzo por grano ultrafino y precipitación. Basado en una extensa revisión bibliográfica, análisis metalúrgico y materiales disponibles se utilizaron los siguientes elementos químicos para la fabricación Cr, Ni, Fe, Cu, Mn, Nb, Ti, V y Cu. Desde lo anterior, se utilizaron como elementos base en ambas aleaciones los siguientes: Fe, Cr, Ni, Cu. Los elementos químicos utilizados como dopaje en la aleación HEA1 fueron Ti, V, C y en la aleación HEA2 fueron Mn, Nb, C. Estos elementos químicos y el concepto de diseño de ambas aleaciones de alta entropía fueron considerados para obtener un diseño funcional en bajas y altas temperaturas. Los elementos químicos y análisis metalúrgico se sustentan en la búsqueda de fases intermetálicas para el refuerzo mecánico que consisten en la fase Laves, σ , γ' y B2, las cuales obtienen un equilibrio termodinámico mediante Fe, Cr, Ti, V, Ni. El Cu, debido a su baja afinidad termodinámica basado en la entalpía de mezcla con el resto de los elementos químicos se utilizó para generar nanoprecipitados que reducen la energía interfacial y aumenta la homogeneidad de precipitación en la

matriz. Por último, el Cu, Fe, Mn, C, y Ni favorecen la estabilización de la matriz austenítica, permitiendo cerrar la etapa de diseño conceptual de ambas aleaciones.

La validación computacional de los resultados encontrados por el método analítico y aprendizaje automático se obtuvieron mediante simulación CALPHAD. Las simulaciones se llevaron a cabo con el software Thermo – Calc utilizando la base de datos TCHEA6. Las simulaciones CALPHAD fueron diagramas de fase y equilibrio puntual. Los diagramas de fase se obtuvieron para identificar las fases termodinámicamente estables a presión atmosférica. Adicionalmente, se utilizó el software JMatPro para determinar la energía de falla de apilamiento (SFE por sus siglas en inglés) de cada aleación y restringir la SFE entre 20 y 40 mJ/m².

2.3 Fabricación y procesamiento

El acero AHSS procesado por temple y partición se fabricó utilizando barras de acero SAE 1045, ASTM A36 y ferroaleaciones de FeSi, FeNb y FeC. Para la fabricación del lingote se utilizó un horno de fusión por inducción en atmosfera abierta. Las ferroaleaciones se incorporaron después de fundir el material base (SAE 1045 – ASTM A36). Las aleaciones de alta entropía se fabricaron considerando ferroaleaciones de FeCr, FeC, FeTi, FeV, FeNb y FeMn. El Cu y el Ni se incorporaron como elementos puros. Para la fabricación del lingote se utilizó un horno de fusión por inducción en atmosfera controlada por argon. Para la atmosfera controlada, se obtuvo un vacío mecánico de 1×10^{-3} Torr, seguido de la inyección de argón para alcanzar una atmosfera inerte con un flujo constante entre 2 y 5 L/min. Antes de la fusión, los materiales se secaron a 80°C durante 24 horas para eliminar la humedad. Para determinar la composición química de las aleaciones obtenidas se utilizó un espectrómetro de emisión óptica modelo Spectro – StectromaXX tomando cuatro mediciones en diferentes zonas de la muestra y promediando los valores significativos. Los resultados de las composiciones obtenidas se muestran en la tabla 1 para el acero AHSS procesado por temple y partición y en la tabla 2 para las aleaciones de alta entropía. En la tabla 2, entre las impurezas de ambas aleaciones se obtuvo para la aleación HEA1 un contenido de P y S de 0.0152% y 0.0207% en peso, respectivamente. Para la aleación HEA2 se obtuvo un contenido de P y S de 0.0168% y 0.0178% en peso, respectivamente.

Tabla 1. Composición química obtenida del acero en % peso.

| C | Si | Mn | S | P | Cr | Mo | Ni | Nb | V | Cu | Ta | Fe |
|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| 0.27 | 1.66 | 1.67 | 0.007 | 0.019 | 0.871 | 0.151 | 0.602 | 0.156 | 0.010 | 0.081 | 0.11 | Bal. |

Tabla 2. Composición química resultante en aleaciones de alta entropía en % peso.

| Aleación | Fe | Cr | Ni | Cu | Ti | V | C | Mn | Nb | Imp |
|----------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|----|------|
| HEA 1 | 35.89 | 27.1 | 27.58 | 4.76 | 1.44 | 2.27 | 0.104 | -- | -- | Bal. |
| HEA 2 | 38.24 | 25.14 | 8 | 7.47 | -- | -- | 0.8 | 17.71 | 2 | Bal. |

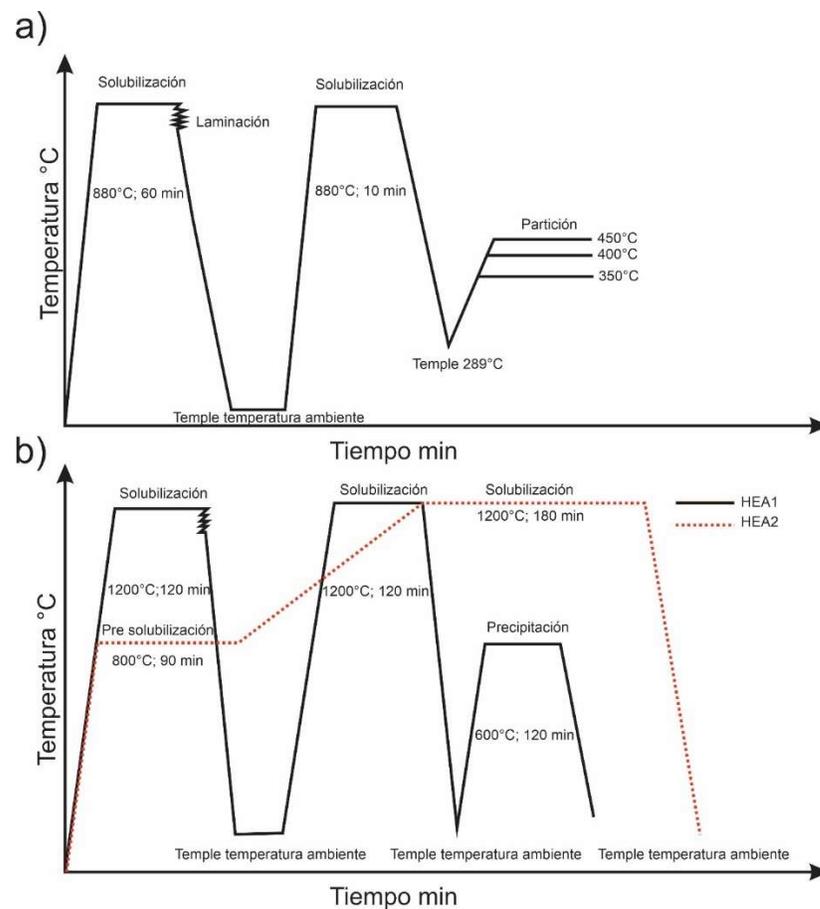


Figura 5. Representación esquemática de tratamientos térmicos en: a) acero de temple y partición; b) aleaciones de alta entropía.

Los lingotes obtenidos se cortaron en secciones de 2 cm x 2.5 cm para ser sometidos a tratamientos térmicos. En primer lugar, el acero AHSS procesado por temple y partición se solubilizó a una temperatura de 880°C durante 1 hora, continuando con un tratamiento termomecánico de laminación a 880°C y una reducción de 50%, seguido de un temple en agua. En segundo lugar, la aleación HEA1 se solubilizó a 1200°C durante dos horas, seguido de un tratamiento termomecánico de laminación a 1200°C hasta alcanzar una reducción de un 50%, para finalizar con un temple en agua (ver figura 5). Posteriormente, se realizó un tratamiento de solubilización por dos horas y tratamiento de precipitación a 600°C durante dos horas. Por último, la aleación HEA2 fue sometida a un tratamiento térmico de presolubilización con una velocidad de calentamiento de 250°C/hora hasta alcanzar 800°C y tiempo de mantención de 90 minutos. Posteriormente, se realizó un tratamiento térmico de solubilización con una velocidad de calentamiento de 70°C/hora hasta alcanzar 1200°C con un tiempo de mantención de 180 minutos. Finalmente, se realiza un temple en aceite para evitar agrietamiento.

Para el tratamiento de temple y partición realizado en el acero AHSS se utilizaron los resultados de los diagramas de fase, TTT y CCT para la parametrización de los tiempos y rangos de temperatura. Las muestras se seccionaron para obtener un área de 1 cm² del material laminado y se cortaron longitudinalmente para realizar dos experimentos con la finalidad de observar la sensibilidad de la proporción de austenita retenida con respecto al espesor de la muestra, variando así la relación de aspecto. Las muestras analizadas consistieron en seis muestras con espesores de 5 y 1.5 mm. El primer experimento

consistió en colgar muestras de 5 mm de espesor dentro de un horno vertical con alambre de Kanthal y calentar las muestras a 880°C durante 10 min. Posteriormente, las muestras se enfriaron a una temperatura de enfriamiento de 289°C en sales (50% NaNO₃ y 50% KNO₃) para mantener un equilibrio isotérmico. Al final de la etapa de enfriamiento, las muestras se calentaron rápidamente a diferentes temperaturas de partición (TP), las cuales se encontraban entre 350 y 450°C durante intervalos de tiempo entre 10 y 1000 s. Después de la etapa de partición, las muestras se enfriaron en agua hasta que alcanzaron la temperatura ambiente. Este proceso fue denominado experimento A y servirá como caso analítico inicial en este estudio. En el segundo experimento se utilizaron muestras de 1.5 mm de espesor colgadas dentro de un horno de mufla con alambre Kanthal y calentadas durante 10 minutos a 880°C. Posteriormente, las muestras se enfriaron con aire hasta una temperatura de 289°C sin sales, seguido de un proceso de partición realizado rápidamente a diferentes temperaturas entre 350 y 400°C durante intervalos de tiempo entre 60 y 600 s. La etapa final consiste en un enfriamiento rápido con agua hasta que las muestras alcanzan la temperatura ambiente. Este proceso fue denominado experimento B y será el segundo caso analítico del acero AHSS procesado por temple y partición con dopaje de Nb, denominado (Q&P-Nb) en el presente documento. La distribución de las muestras, junto con sus tiempos y temperaturas de partición se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Temperaturas y tiempos de partición para los grupos de muestras analizadas con TE de 289 °C.

| muestras | TP °C | Tiempo de partición s | Volumen cm ³ |
|----------|-------|-----------------------|-------------------------|
| A1.1 | 350 | 10 | 0.5 |
| A1.2 | 350 | 100 | 0.5 |
| A1.3 | 350 | 500 | 0.5 |
| A1.4 | 350 | 1000 | 0.5 |
| A1.5 | 450 | 10 | 0.5 |
| A1.6 | 450 | 100 | 0.5 |
| A1.7 | 450 | 500 | 0.5 |
| A1.8 | 450 | 1000 | 0.5 |
| B1.1 | 350 | 60 | 0.15 |
| B1.2 | 350 | 300 | 0.15 |
| B1.3 | 350 | 600 | 0.15 |
| B1.4 | 400 | 60 | 0.15 |
| B1.5 | 400 | 300 | 0.15 |
| B1.6 | 400 | 600 | 0.15 |

2.4 Preparación de muestras y caracterización microestructural

La preparación de muestras consistió en un desbaste mediante lijas de carburo de silicio con tamaños de malla comprendidos entre 240 y 1200. Posteriormente, se pulieron utilizando una suspensión de alúmina de 0.05 μm . Las muestras fueron atacadas para revelar su microestructura y ser analizadas por microscopía. El ataque utilizado en las muestras Q&P-Nb consistió en inmersión en Nital al 2% (etanol al 98% y ácido nítrico al 2%) durante 15 segundos, en la muestra HEA1 el ataque utilizado consistió en el reactivo Vilella durante un tiempo de 120 segundos. Finalmente, para la muestra HEA2 se utilizó el reactivo Keller para revelar la microestructura durante un tiempo de 6 segundos.

La caracterización microestructural se realizó con un microscopio óptico (MO) Leica DMI8 y con microscopios electrónicos de barrido (SEM por sus siglas en inglés) TESCAN VEGA 3 EASYPROBE SBU y JEOL JXA 8600M. Las imágenes SEM se analizaron mediante electrones secundarios con una tensión de aceleración de 20 kV y un espacio de trabajo de 10 mm. El post-procesamiento de imágenes de microscopía se realizó mediante el software ImageJ utilizando calibración de imagen y análisis de partículas. Los resultados se complementaron mediante análisis elemental con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS por sus siglas en inglés) para identificar las fases y precipitados presentes. La identificación de fases se complementó con difracción de rayos X (DRX), mediante un filtro de cobre con una tensión de

aceleración de 40 kV y una corriente de trabajo de 20 mA, con un intervalo de 0.02° y una velocidad de exploración de $1.2^\circ/\text{min}$.

Para la cuantificación de la austenita retenida mediante DRX se utilizó el método de comparación indirecta con las intensidades obtenidas en los planos $(110)\alpha$, $(200)\alpha$, $(211)\alpha$ y $(111)\gamma$, $(200)\gamma$, $(220)\gamma$ según la ecuación (4) [252,253].

$$V_\gamma = \frac{1.4I_\gamma}{I_\alpha + 1.4I_\gamma}, \quad (4)$$

donde V_γ es el volumen de austenita retenida, I_α es la intensidad de los picos de martensita, e I_γ es la intensidad de los picos de austenita. Para validar la cuantificación de la austenita retenida, el cálculo de la concentración de C en la austenita se realizó de acuerdo con la relación obtenida por Sugimoto et al. [254] presentada en la Ecuación (5).

$$C^\gamma = \frac{a^\gamma - 3.5467}{0.046}, \quad (5)$$

donde C^γ es la concentración de C en la austenita en peso por ciento y a^γ es el parámetro de red promedio de la austenita retenida $(111)\gamma$, $(200)\gamma$ y $(220)\gamma$, reportado en investigaciones previas [149,255]. El parámetro de red se obtiene con la ecuación (6)

$$a^\gamma = \frac{\lambda\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta_{hkl}}, \quad (6)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación, (h,k,l) son los índices de Miller del plano de difracción y θ_{hkl} es el ángulo de Bragg.

Para analizar microestructuralmente las muestras y determinar la fracción de fases presentes se utilizó el software ImageJ con imágenes SEM calibradas. Posteriormente, se realizó un análisis de partículas eliminando la matriz. Finalmente, se realizó el análisis morfológico y la cuantificación respectiva. Adicionalmente, se utilizó Rietveld mediante el software Maud para la cuantificación de fases, considerando como parámetros de confiabilidad el factor de escala de intensidad global ($<5\%$) y Factor R ponderado ($<10\%$).

2.5 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica macroestructural en el acero Q&P-Nb se realizó principalmente mediante ensayos de tensión uniaxial cuasiestática y ensayos virtuales en ANSYS 2021 R2™ con un modelo de plasticidad de endurecimiento isótropico multilíneo y grandes desplazamientos para considerar las inestabilidades en la zona de estricción mediante el tensor de deformación de Green – Lagrange. De esta manera, la simulación captura el comportamiento de alta no linealidad del material, incluyendo su estado triaxial. Las muestras virtuales se mallaron con elementos 3D hexaédricos de segundo grado SOLID186 de 0.5 mm y 20 nodos. Se incorporaron 500 subpasos para capturar los fenómenos no lineales y mejorar los parámetros de convergencia. El método incremental iterativo utilizado consistió en Newton – Raphson. El número de elementos utilizados en la malla es de 11566 con 496818 grados de libertad, incluido el desplazamiento impuesto. La caracterización mecánica macroestructural en las aleaciones de alta entropía consistió en ensayos de tensión y compresión uniaxial cuasiestática.

Los ensayos de tensión y compresión uniaxial cuasiestáticos se realizaron basados en el estándar ASTM E8 y ASTM E9, respectivamente. Para la caracterización se utilizó una velocidad de deformación de 1 mm/min en una máquina de ensayos universal INSTRON 8801. Los ensayos de tensión se realizaron sobre muestras compactas con espesor de 1.5 x 3 mm en el caso de los aceros Q&P-Nb y de 2 x 3 mm para las aleaciones de alta entropía. Los ensayos de compresión se realizaron sobre muestras con

6 mm de diámetro y 10 mm de longitud. Para el cálculo de los esfuerzos y deformaciones verdaderas se utilizaron las ecuaciones (7) y (8).

$$\sigma_v = \sigma_{ing}(1 \pm \varepsilon_{ing}) \quad (7)$$

$$\varepsilon_v = \pm \ln(1 \pm \varepsilon_{ing}) \quad (8)$$

Donde σ_v es el esfuerzo verdadero, σ_{ing} es el esfuerzo de ingeniería, ε_v es la deformación verdadera, y ε_{ing} es la deformación de ingeniería.

Para analizar la respuesta a nanoescala se realizó nanoindentación con un nanoindentador Hysitron TI 980. Los ensayos de nanoindentación se realizaron a temperatura ambiente mediante indentación puntual y mapeo cuantitativo de propiedades mecánicas de ultra alta velocidad (XPM). Para la nanoindentación en el acero Q&P-Nb las condiciones del ensayo puntual consistieron en ciclos de carga de 3 segundos, considerando 1 s de carga, 1 s de carga en reposo y 1 s de descarga con una tasa de adquisición de datos de 1000 puntos/segundo. En las aleaciones de alta entropía las condiciones del ensayo puntual consistieron en ciclos de carga de 60 s, considerando 15 s de carga, 30 s de carga en reposo y 15 s de descarga con una tasa de adquisición de datos de 1000 puntos/segundo. La caracterización XPM en cada aleación se realizó con los parámetros de ciclo de carga descritos anteriormente, considerando un desplazamiento entre indentación de 2 μm y una velocidad de 10 $\mu\text{m/s}$. Para efectuar los ensayos descritos, se utilizó una punta Berkovich con $v_i = 0,07$ y $E_i = 1140$ GPa. Para ajustar los resultados de nanoindentación, la punta se calibró en una muestra de cuarzo,

y el ajuste se realizó mediante lo propuesto por Oliver y Pharr [256,257] con la ecuación (9).

$$A_c(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (9)$$

Donde h_c es la profundidad de contacto A_c es el área proyectada de la huella de indentación. Del mismo modo, la profundidad de contacto puede obtenerse mediante la rigidez en la zona de descarga utilizando la ecuación (10).

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (10)$$

Donde h_{max} corresponde al desplazamiento máximo del indentador, ε es una constante que depende del indentador y que para un indentador Berkovich es 0.75 [257–261], P_{max} es la carga máxima del indentador, y S es la rigidez de contacto determinada por la pendiente de la curva P-h en la etapa inicial de la curva de descarga.

Para obtener las tensiones de cizallamiento bajo la punta del indentador, se utilizó la ecuación (11) dada previamente por Ohmura et al. [262].

$$\tau_{max} = 0.18 \left(\frac{E_r}{R_i} \right)^{\frac{2}{3}} P^{\frac{1}{3}} \quad (11)$$

Donde τ_{max} es el máximo esfuerzo cortante producido bajo el indentador, E_r es el módulo residual, R_i es el radio del indentador (200 nm [263,264]) y P es la carga aplicada.

Se utilizó el método de Oliver y Pharr [265,266] para analizar las curvas de nanoindentación y las características del material mediante la ecuación (12).

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (12)$$

Donde ν_s es el coeficiente de Poisson de cada fase (0.29 para austenita [267] y 0.2921 para martensita [268]), E_s es el módulo de elasticidad de cada fase bajo el indentador (199 GPa para austenita [67] y 203.5 GPa para martensita [268]).

El comportamiento de resistencia a la fluencia de la aleación se obtuvo considerando los exponentes de deformación por fluencia. Para obtener el exponente de deformación por fluencia, se calculó la velocidad de deformación según la ecuación (13) [269,270].

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (13)$$

Donde $\dot{\epsilon}$ representa la velocidad de deformación, y h es el desplazamiento instantáneo.

Para la obtención de la macrodureza se aplicó una carga de 100 kg con un indentador esférico Rockwell WC con un tiempo de permanencia de 20 segundos entre el penetrador y la muestra, con cinco mediciones por zona. Para la caracterización de microdureza se aplicó una carga de 300 gramos con un indentador Vickers con un tiempo de permanencia de 30 segundos entre el indentador y la muestra, contemplando cinco mediciones por zona.

Para evaluar la resistencia mecánica a altas temperaturas se ensayó la aleación HEA1 en una máquina de ensayos universales INSTRON 8801 equipada con una celda de carga

de 100 kN y un horno hermético con una temperatura máxima de trabajo de 250°C. Las muestras se ensayaron a 250°C con una velocidad de 1 mm/min para evaluar la respuesta de maclado y mecanismos de plasticidad predominantes. Adicionalmente, la aleación HEA1 se ensayó en una máquina de ensayos universales INSTRON 4467 modelo SF 375 que tiene un horno resistivo con capacidad máxima de temperatura de 1000°C. La temperatura de ensayo fue de 600°C y 800°C a una velocidad de 1 mm/min. Los ensayos se realizaron sobre muestras circulares con diámetro de 4 mm en la zona calibrada.

Para evaluar la tasa de absorción de energía de la aleación HEA1 tratada térmicamente a 600 y 1200°C se realizaron ensayos Charpy en una máquina de péndulo Mohr & Federhaff AG Mannheim con lectura de dial de absorción de energía. Las probetas se fabricaron en base al estándar ASTM E23. Las probetas tenían un largo de 55 mm, con un ancho de 10 mm y un espesor de 5 mm. En el centro de la probeta se realizó una entalla en V con una profundidad de 2 mm, 0.25 mm de radio en la punta y ángulo de abertura de 45°. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y temperatura criogénica. Los ensayos realizados a temperaturas criogénicas se efectuaron mediante la inmersión de muestras en nitrógeno líquido durante un periodo de 15 minutos. Para controlar la temperatura se utilizó una termocupla tipo K. Se realizó la medición sobre 5 muestras diferentes en contacto con el posicionador para evaluar la pérdida de temperatura durante los primeros 5 segundos obteniendo un rango de ensayo entre -196 y -144°C.

Capítulo III: Resultados y análisis

3.1 Descripción del capítulo

En este capítulo se abordarán los resultados obtenidos que cumplen los objetivos propuestos y sustentan las hipótesis planteadas (ver figura 6). El presente capítulo se divide en tres secciones que responden a las hipótesis y objetivos planteados en el trabajo de grado.

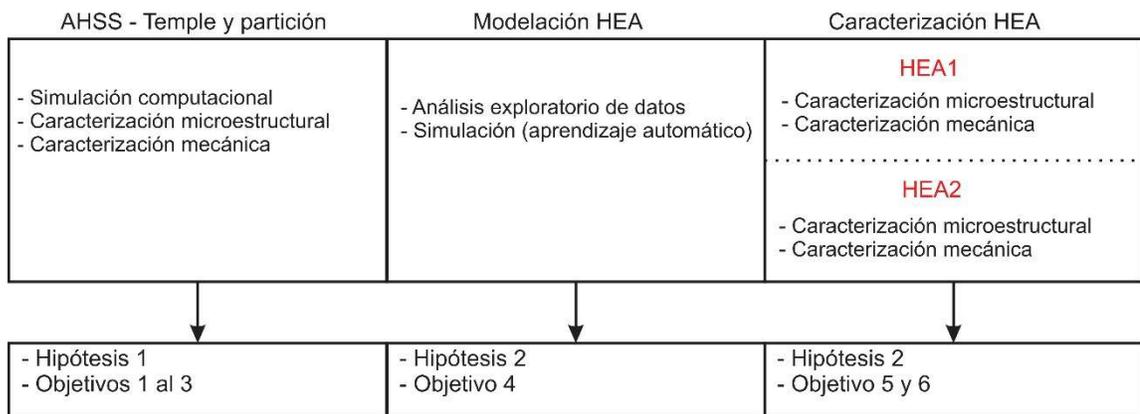


Figura 6. Esquema representativo capítulo de resultados y análisis.

Como se puede apreciar en la sección tres, se describirá la caracterización microestructural y mecánica de las aleaciones de alta entropía diseñadas. Esta sección, se subdivide en dos categorías adicionales. La primera subdivisión consiste en la caracterización de una aleación de alta entropía FCC con refuerzo por precipitación γ' que se evalúa mecánicamente a temperaturas de hasta 800°C mediante ensayos de tracción y a temperaturas de -196°C mediante ensayos Charpy. La segunda subdivisión consiste en la caracterización de una aleación de alta entropía FCC con refuerzo por

precipitación B2 caracterizado a temperatura ambiente, con alta capacidad de aplicación estructural, automotriz y aeroespacial y alto potencial para aplicación a altas temperaturas.

El orden de las secciones abordadas en el presente capítulo permiten corroborar y respaldar adecuadamente las hipótesis y objetivos de la presente tesis de grado. En primer lugar, la sección uno descrita anteriormente, valida la hipótesis 1 y los objetivos 1 al 3. La sección 2, valida la hipótesis 2 y el objetivo propuesto 4. La sección 3 valida la hipótesis 2 y los objetivos 5 y 6 del presente trabajo de grado.

Todos los resultados obtenidos se comparan con investigaciones reportadas en materiales de altas prestaciones para las condiciones de servicio diseñadas, destacando la alta aplicabilidad y respuesta mecánica sobresaliente de los materiales metálicos obtenidos. Esto valida y demuestra con los resultados presentados en este capítulo que las aleaciones son competitivas industrialmente y en costos de producción con materiales tradicionales e investigados recientemente.

3.2 Diseño y caracterización de acero de temple y partición dopado con Nb-Si

3.2.1 Alcances sección I

La presente sección evalúa el diseño y procesamiento termodinámico de un acero avanzado de alta resistencia mecánica procesado por temple y partición. La metodología de simulación utilizada consistió en CALPHAD mediante los softwares Thermo – Calc y JMatPro. El procesamiento se logró mediante dos etapas debido a la influencia que tiene el espesor en la tasa de enfriamiento y en la transferencia de calor para una óptima distribución de la temperatura y mecanismos de difusión. Además, para optimizar el proceso se utilizaron diagramas CCT y TTT con la finalidad de controlar los parámetros del proceso térmico. La caracterización microestructural se desarrolló mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Finalmente, la caracterización microestructural y análisis de los resultados mecánicos se realizó mediante ensayos de tracción uniaxial y nanoindentación.

3.2.2 Simulación CALPHAD

Según la simulación CALPHAD, la temperatura para obtener una fracción volumétrica de 50% de austenita y 50% de martensita debe ser de 289°C (Figura 7.A). Esta temperatura de enfriamiento genera un equilibrio de las fases principales. El equilibrio genera una fuerza de arrastre que favorece la barrera energética de Cottrell [271]. Por lo tanto, se produce un anclaje de dislocaciones. El anclaje de dislocaciones limita el movimiento en la interfase y restringe el cizallamiento invariante de la red. La restricción del mencionado cizallamiento es necesaria para una transformación

discontinua de la fase martensítica, mejorando en consecuencia la estabilización de la austenita.

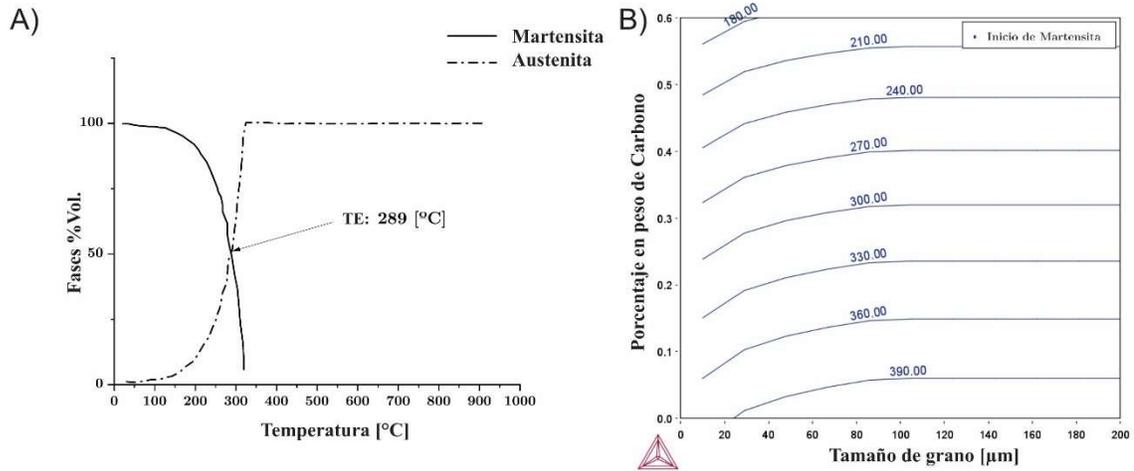


Figura 7. Predicción de la temperatura de enfriamiento por simulación de Calphad para la estabilización de la austenita retenida, A) diagrama de volumen de fase frente a temperatura simulado en JMatPro; B) temperatura de enfriamiento dependiente del porcentaje de C y del tamaño de grano.

La figura 7.B muestra la simulación CALPHAD de la temperatura de equilibrio para una estabilización 50% austenita y 50% martensita en función del tamaño de grano y del porcentaje de C del acero Q&P-Nb. Esta simulación permite observar la dependencia del TE del porcentaje de C para dichas condiciones.

La figura 8 muestra la simulación CALPHAD de la estabilidad de fase por principio termodinámico y la estabilidad de la austenita por foco difusivo. La figura 8.A muestra el diagrama de fases del acero Q&P-Nb. La estabilidad de los precipitados de NbC es elevada y se forman a altas temperaturas. Por lo tanto, no compiten en aspectos

termodinámicos y difusivos en la estabilización de la austenita retenida. Por otro lado, la formación de M_7C_3 y cementita a partir de 700 °C reduce la estabilización de la austenita debido a la difusión de C hacia $(Cr, Fe)_7C_3$ y a la transformación difusiva de las fases primarias en cementita. El control de las fases termodinámicamente estables existentes se consigue con el análisis cinético difusivo durante el tratamiento térmico en el TP y la incorporación de aproximadamente 1 % en peso de Si en la composición química [272].

La figura 8.B muestra el perfil de difusión del C en la austenita a la TP de 350 °C para el acero Q&P-Nb para diferentes tiempos de partición. Se observa un punto de inflexión a 320 nm en el perfil dimensional de difusión de la austenita. Hasta este punto, el tiempo de partición que difunde la mayor cantidad de C en la austenita es de 600 s. Después de este punto de inflexión, se produce un cambio en los perfiles de difusión, y el mejor tiempo de difusión de C es ahora de 10 s. Las figuras 8.C y 8.D indican que el rango de difusión de C es más estable en todo el rango dimensional para periodos entre 300 y 600 s a TP de 400 °C y 450 °C, respectivamente. Se debe indicar que, aunque esto indica explícitamente que habrá más difusión de C para tiempos de partición más altos, hay que tener en cuenta que también hay un potencial energético más alto para la precipitación de $(Cr, Fe)_7C_3$ y la formación cinética de cementita.

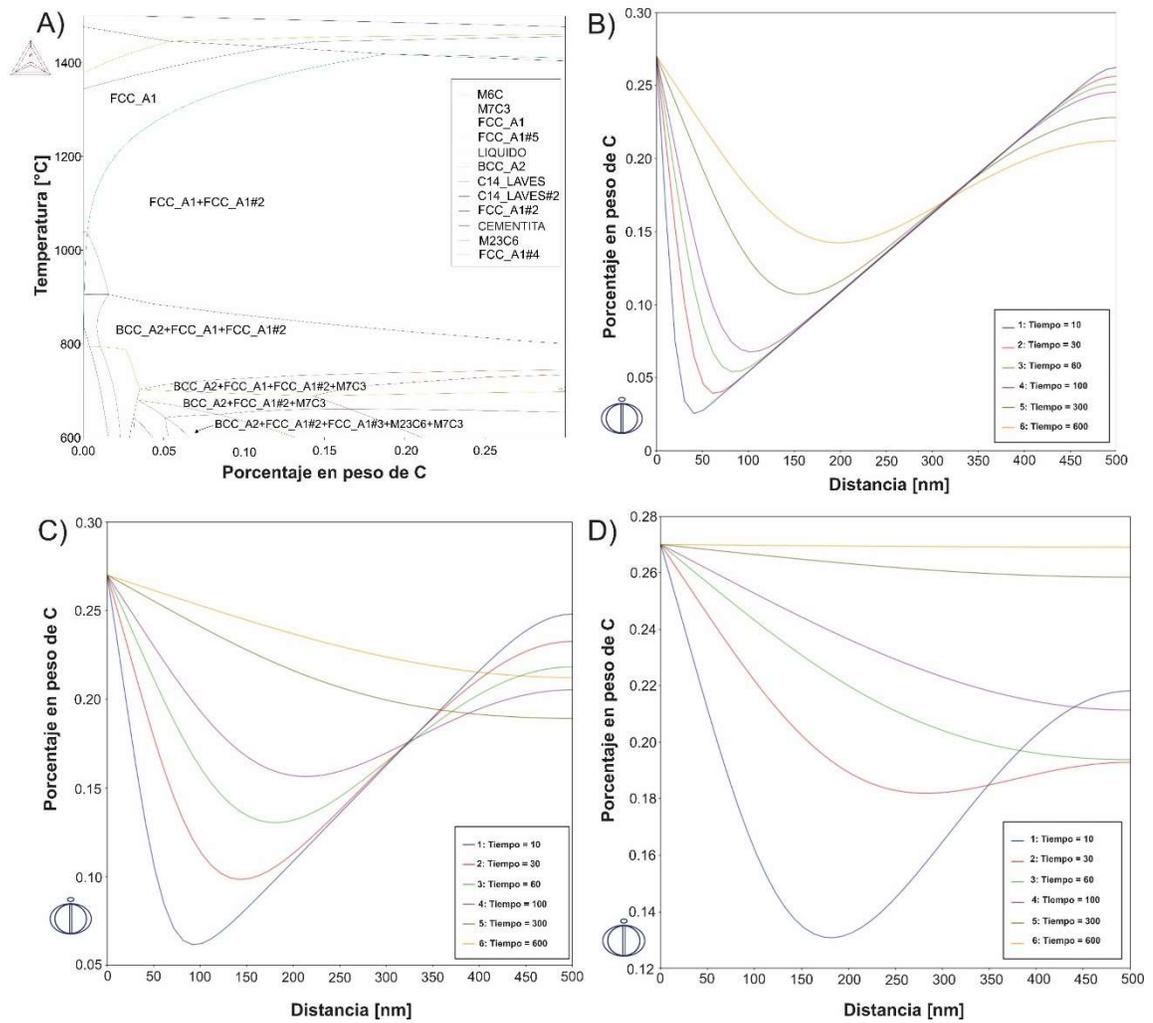


Figura 8. Simulación CALPHAD de predicción termodinámica y difusiva de fases en Q&P-Nb, A) diagrama de fases del acero Q&P-Nb; B) patrón de difusión de C en el rango de austenita a TP 350°C; C) patrón de difusión de C en el rango de austenita a TP 400°C; D) Patrón de difusión del C en el intervalo de austenita a TP 450°C.

Tabla 4. Resultados de equilibrio termodinámico puntual de la detección AHSS-Nb obtenidos mediante Thermo-Calc TCFE8.

| TP | Fases | Volume fraction | Fracción de peso | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------------|------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | Fe | C | Nb | Ta | Si | Ni | Mn | Cr |
| 350° C | BCC_A2 | 0.97 | 0.97 | 1.73 E-8 | 1.78E -11 | 3.3E- 12 | 0.017 | 0.0062 | 0.006 | 0.0005 |
| | MX(M=Cr, Nb;X=C) | 0.0031 | 0.0017 | 0.145 | 0.51 | 1.46E -5 | 6.27E -13 | 3.48E- 5 | 0.0024 | 0.342 |
| | MX(M=Nb, Cr,Ta;X=C) | 0.00078 | 7.17E- 7 | 0.07 | 0.075 | 0.832 | 3.2E- 13 | 3.78E- 8 | 0.0005 | 0.021 |
| | M ₇ C ₃ | 0.027 | 0.203 | 0.086 | 1.57E -12 | 0 | 4.73E -13 | 0.0002 | 0.42 | 0.28 |
| 400° C | BCC_A2 | 0.96 | 0.97 | 1.14 E-7 | 9.62E -11 | 5.38E -12 | 0.017 | 0.0061 | 0.0073 | 0.0006 8 |
| | MX(M=Cr, Nb;X=C) | 0.0029 | 0.0037 | 0.144 | 0.52 | 5.49E -5 | 3.73E -12 | 3.56E- 5 | 0.0028 | 0.328 |
| | MX(M=Nb, Cr,Ta;X=C) | 0.0008 | 5.53E- 6 | 0.072 | 0.112 | 0.793 | 2.34E -12 | 1.19E- 7 | 0.0008 | 0.0208 |
| | M ₇ C ₃ | 0.027 | 0.257 | 0.086 | 1.56E -12 | 0 | 4.73E -13 | 0.0002 6 | 0.376 | 0.279 |
| 450° C | BCC_A2 | 0.97 | 0.96 | 5.62 E-7 | 4.44E -10 | 2.64E -11 | 0.017 | 0.0061 | 0.0083 | 0.0009 |
| | MX(M=Cr, Nb;X=C) | 0.0026 | 0.007 | 0.14 | 0.54 | 0.000 2 | 1.54E -11 | 3.1E-5 | 0.0031 | 0.31 |
| | MX(M=Nb, Cr,Ta;X=C) | 0.00095 | 3.73E- 5 | 0.075 | 0.17 | 0.73 | 1.28E -11 | 3.13E- 7 | 0.0011 6 | 0.019 |
| | M ₇ C ₃ | 0.029 | 0.257 | 0.086 | 1.58E -12 | 0 | 4.63E -13 | 0.0002 6 | 0.376 | 0.286 |

Los resultados del análisis de equilibrio puntual se obtuvieron a temperaturas comprendidas entre 350 °C y 450 °C (véase la tabla 4). Aquí, los MX(M=Cr,Nb;X=C) tienen un máximo de 0,3% Vol., los MX(M=Nb,Cr,Ta;X=C) tienen una fracción volumétrica máxima de 0,095 %, y los carburos de Cr tienen una fracción volumétrica máxima de 2,9 %. Esto demuestra que el Cr₇C₃ presenta el mayor riesgo de estabilizar la austenita retenida. Este análisis no tiene en cuenta la cinética del proceso, y de alguna manera podemos manipular la cinética para obtener una menor fracción volumétrica de

carburos de Cr y, por tanto, una mayor fracción de austenita retenida. La forma de hacerlo es controlando el tiempo de partición.

El diagrama CCT de la Figura 9.A indica que no se formarán ni ferrita ni bainita durante el proceso de enfriamiento en aire, agua o aceite porque su velocidad de enfriamiento es superior a $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Si el enfriamiento se lleva a cabo en un entorno pseudoadiabático e isotérmico (sales), la transformación de fase bainítica se producirá después de 120 s porque la velocidad de enfriamiento es inferior a $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Por otra parte, según el diagrama TTT (véase la figura 9.B), el tiempo máximo de partición para que no se produzca la transformación bainítica es de 20 s. Basado en la discusión anterior, se deduce que el intervalo de tiempo disponible para la transformación es insuficiente para que la difusión de carbono logre estabilizar de manera adecuada la austenita retenida.

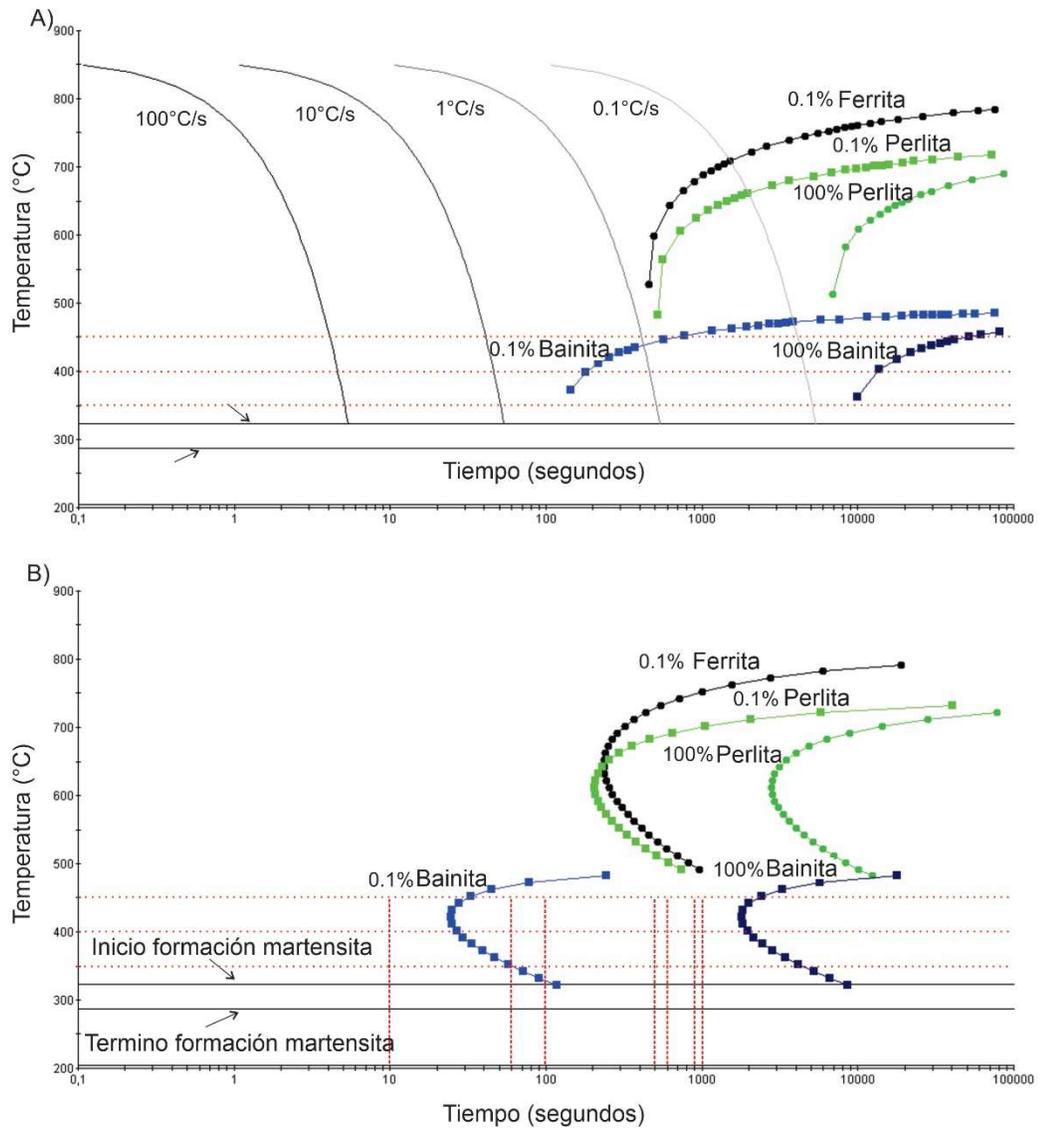


Figura 9. Simulación de la transformación por enfriamiento continuo del acero AHSS-Nb realizada en JMATPRO. A) Simulación de la transformación de fases durante el ciclo de temple constante (CCT); B) tratamiento térmico a temperatura constante en acero AHSS - Nb (TTT).

3.2.3 Identificación y análisis de fases mediante microscopio electrónico de barrido

Las muestras se analizaron cualitativamente con microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). El análisis se centró en los precipitados de Nb y Cr (MX(Nb,Cr;C)) esperados a partir del diagrama de fases. La figura 10 muestra imágenes SEM de las muestras de 5 mm con una TP de 450 °C durante 500 segundos y 1000 segundos. Las imágenes muestran que la microestructura comprende martensita y austenita retenida junto con precipitados en la matriz, lo que aumentará las tensiones de cizallamiento en el plano de deslizamiento de las dislocaciones y aumentará el rango de plasticidad y resistencia del material [273–276].

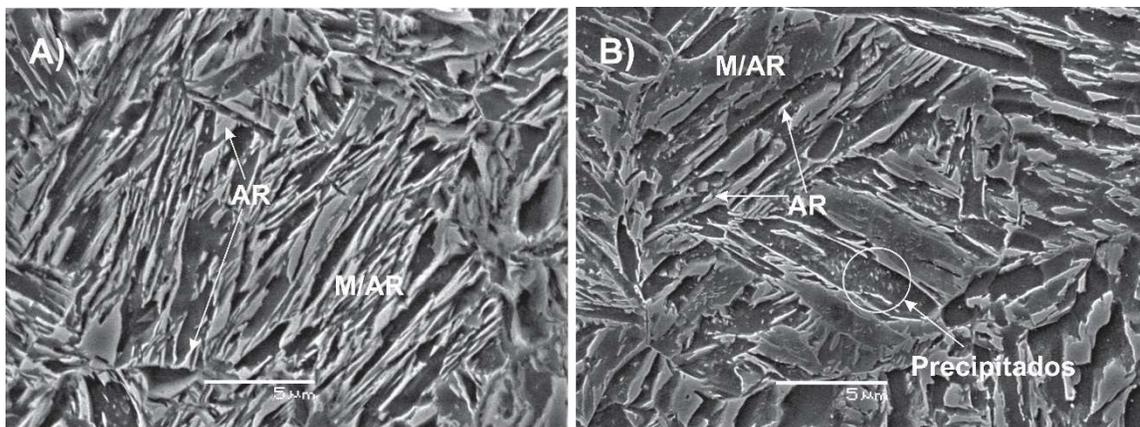


Figura 10. Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE) realizada en las muestras tras el tratamiento de enfriamiento y partición; A) proceso de partición a TP 450 °C en una muestra de 5 mm de espesor durante 500 s; B) proceso de partición a TP 450 °C en una muestra de 5 mm de espesor durante 1000 s.

Es importante destacar que la identificación de las fases morfológicas se llevó a cabo siguiendo la metodología convencional en microscopía electrónica para detectar la

presencia de austenita retenida. Esta austenita se encuentra en forma de bloques o películas delgadas en los bordes de la martensita secundaria, lo cual está bien documentado en la literatura [277–286].

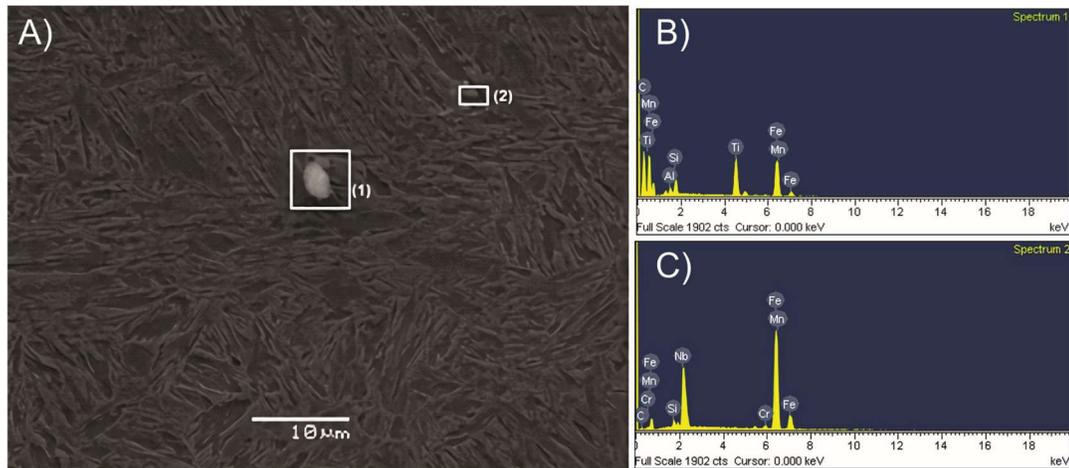


Figura 11: Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE), A) muestra de 5 mm con TP 450°C y 10 segundos a 2500 aumentos destacando las zonas (1) y (2); B) EDS de la zona (1); C) EDS de la zona (2).

La composición de cada zona analizada obtenida a partir de los perfiles EDS se muestra en la tabla 5. Es evidente la presencia de precipitados, principalmente precipitados secundarios de Cr y Nb. En la zona (1) (véase la figura 11.A), se descubrió un precipitado aislado de Ti (Ti-MX) debido a la contaminación del crisol (impureza). Suponemos que esta contaminación se produjo durante el proceso de fusión debido a una cantidad residual no deseada de Ti. El precipitado de TiC tiene un tamaño aproximado de 4 μm. Esto indica que se formó durante la solidificación del acero, lo que es coherente con la estabilidad cinética y termodinámica del elemento debido a su baja solubilidad en la matriz y a la afinidad que tiene con el C en estado líquido. En la zona

(2) se observa un precipitado esférico de NbC, que es un precipitado termodinámicamente estable a altas y bajas temperaturas.

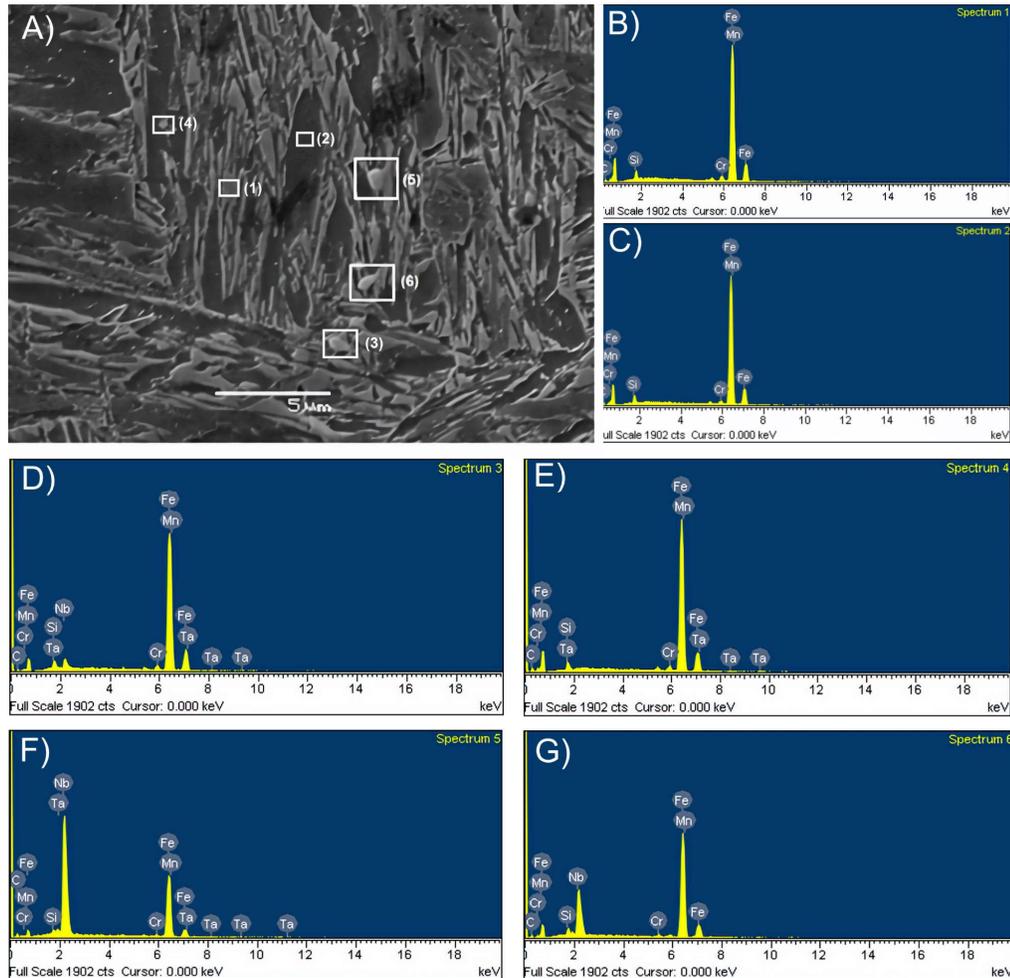


Figura 12: Imagen de microscopia electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE), A) muestra de 5 mm con TP 450°C y 10 segundos a 5000 aumentos destacando las zonas (1), (2), (3), (4), (5) y (6); B) EDS de la zona (1); C) EDS de la zona (2); D) EDS de la zona (3), E) EDS de la zona (4), F) EDS de la zona (5), G) EDS de la zona (6).

Las zonas (3), (5) y (6) de la figura 12, son NbC y la zona (4) corresponde a la presencia de TaC. El perfil de espectroscopia de emisión de energía de la Figura 12.F representaba precipitados de Ta, que comparten la misma banda espectral con el Nb. Por

otro lado, las zonas (1) y (2) de la Figura 12 representan la caracterización elemental de la matriz, encontrándose formación de ferrita y martensita en el acero.

Los precipitados de Nb presentan una distribución de tamaños entre 80 nm y 2 μm con 0,35 partículas/ μm^2 . Debido a su estabilidad termodinámica y cinética, los más grandes se forman principalmente durante la etapa de solidificación, el proceso de laminación a 1200 °C y los más pequeños durante el proceso de partición.

Los NbC se distribuyen homogéneamente en la matriz y, debido a su tamaño, deberían potenciar el refuerzo mecánico en el acero utilizando la restricción al movimiento de las dislocaciones. Los carburos de Nb generan un refuerzo adicional al mecanismo TRIP deseado en el acero, aumentando así la resistencia mecánica y la absorción de energía debido al aumento del rango plástico. De este modo, el material ha mejorado la resistencia mecánica y la absorción de energía en comparación con los aceros TRIP convencionales [161,287]. Este mecanismo de refuerzo está presente en todas nuestras muestras tratadas térmicamente. Estos resultados, junto con los de la simulación computacional, confirman la estabilidad en la formación de NbC a temperaturas superiores a la del proceso de partición. Estos resultados también señalan que se absorbió una cantidad de C para la formación de NbC poco influyente durante el proceso de partición debido al Si que actúa como un supresor de carburos secundarios [180,288]. En consecuencia, se puede deducir que se produjo una disminución insignificante de la austenita retenida en el proceso. Estos hallazgos contradicen la hipótesis de Wang et al. [160], la que señala que los NbC reducen significativamente la austenita retenida durante el proceso de partición. Además, la influencia que tiene el NbC con el comportamiento

mecánico del material también queda demostrado por los resultados obtenidos por Zhang et al. [161] y Jafari et al. [289].

Tabla 5. Composición de las zonas del perfil de espectroscopia de dispersión de energía (elementos en % peso).

| Figura | Zona | Fe | Si | Mn | Nb | Cr | Ni | Ti | Al | Ta |
|--------|------|-------|------|------|-------|------|----|-------|------|------|
| 5 | 1 | 33.24 | 3.06 | 0.94 | - | - | - | 14.77 | 1.40 | |
| 5 | 2 | 63.94 | 1.08 | 1.33 | 27.18 | 0.77 | - | - | - | |
| 6 | 1 | 91.68 | 1.89 | 2.26 | - | 0.97 | - | - | - | - |
| 6 | 2 | 92.61 | 1.82 | 1.74 | - | 0.77 | - | - | - | - |
| 6 | 3 | 88.36 | 1.52 | 1.92 | 4.35 | 0.73 | - | - | - | 0.11 |
| 6 | 4 | 89.16 | 1.48 | 2.05 | - | - | - | - | - | 0.15 |
| 6 | 5 | 39.20 | 0.61 | 0.90 | 48.70 | 0.60 | - | - | - | 0.16 |
| 6 | 6 | 68.47 | 1.49 | 1.27 | 22.40 | 0.67 | - | - | - | |

La figura 13 corresponde a los resultados obtenidos en las muestras de 1,5 mm de espesor con diferentes TP y tiempos de partición. Se observa que las muestras tratadas a 400°C produjeron una mayor fracción de martensita (M1) y martensita revenida (M2) con un aumento en el tamaño de grano en comparación con las muestras tratadas a 350°C. Esta observación se atribuye a la mayor energía proporcionada para la difusión del carbono a las fases secundarias que se estabilizan termodinámicamente a temperaturas más altas. Como resultado, la difusión de carbono desde la martensita es insuficiente para estabilizar una cantidad más significativa de austenita retenida. Esto conduce a una transformación de fase bainítica en el acero.

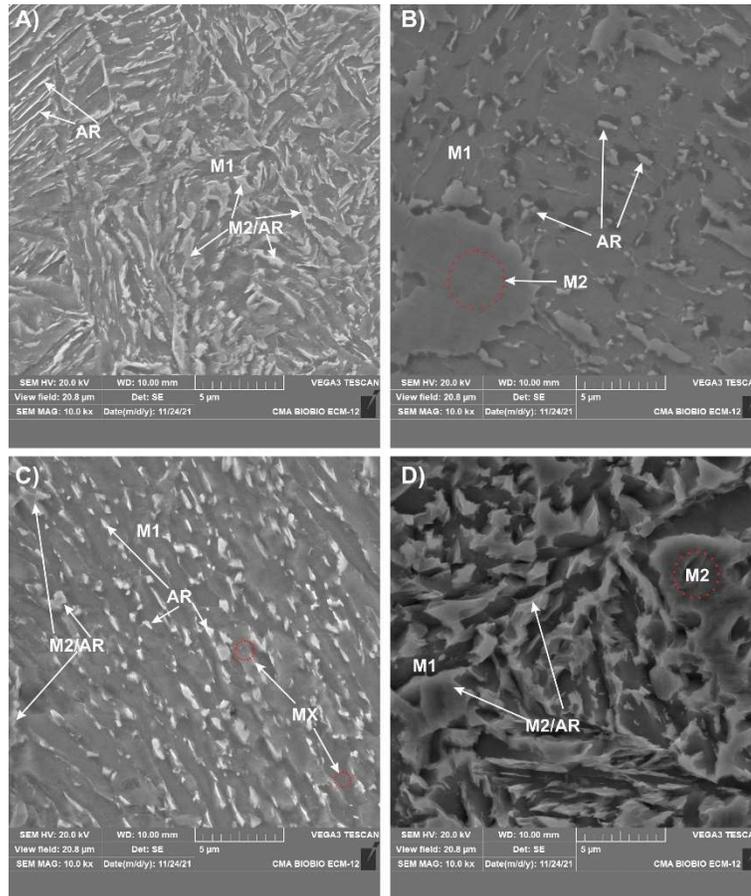


Figura 13: Imagen de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios (SEM-SE) en muestra de 1,5 mm de espesor, A) TP de 350°C - 300s; B) TP 400°C - 300s; C) TP de 350°C - 600s; D) TP de 400°C - 600s.

El proceso de cuantificación de austenita retenida mediante resultados de microscopía se realizó con el software ImageJ y se llevó a cabo en las muestras de tipo B. Los resultados se pueden observar en la tabla 6 y el detalle del proceso se puede observar en [127].

Tabla 6. Resumen de los resultados de austenita retenida obtenidos mediante análisis de imágenes SEM en ImageJ en muestras Q&P-Nb tipo B.

| Temperatura | Tiempo de partición | | |
|-------------|---------------------|---------|---------|
| | 60 (s) | 300 (s) | 600 (s) |
| 350°C | 6,12 | 7,85 | 10,93 |
| 400°C | 4,33 | 6,95 | 8,18 |

3.2.4 Caracterización por difracción de rayos X

Se realizó una caracterización por difracción de rayos X (DRX) para cuantificar la cantidad de austenita retenida. Para esta cuantificación se utilizó el método de comparación indirecta en las intensidades obtenidas en los planos $(110)\alpha$, $(200)\alpha$, $(211)\alpha$ y $(111)\gamma$, $(200)\gamma$, $(220)\gamma$ utilizando la ecuación (4). Se puede observar en la figura 14 que las muestras de tipo A presentan un pequeño pico de austenita para TP de 350 °C (véase la figura 14.A) y TP de 450 °C (véase la figura 14.B). Como resultado, se obtiene una estabilización de austenita retenida inferior al 2%. Por el contrario, las muestras de tipo B presentan un pico de austenita de mayor intensidad y más característico. Esto indica que se obtuvo una mayor estabilización de la austenita retenida para TP 350 °C (véase la figura 14.C) y TP 400 °C (véase la figura 14.D).

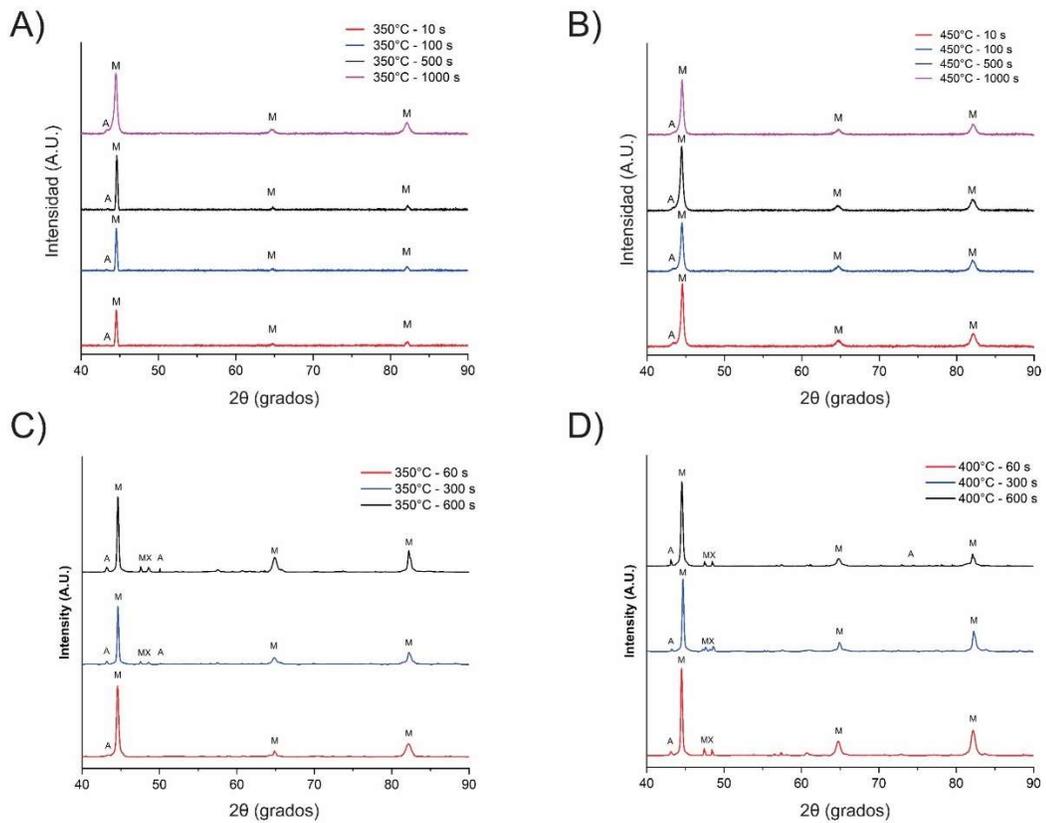


Figura 14: Resultados de la caracterización por DRX de las muestras tratadas térmicamente por temple y partición, A) muestra A con TP de 350°C; B) muestras A con TP de 450°C; C) muestra B con TP de 350°C; d) muestras B con TP de 400°C.

Los resultados de la estabilización de la austenita retenida se presentan en la Figura 15.A. Aquí, los resultados con menor austenita retenida se obtuvieron en las muestras de tipo A. Por otro lado, se registró la mayor estabilización de austenita en una muestra de tipo B con 10,75 [% vol.] a TP de 350 °C durante 600 segundos. La diferencia entre ambos resultados proviene de la diferencia de espesor y de la diferencia en los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Las condiciones cinéticas más controladas se obtuvieron en el sistema optimizado con muestras de tipo B debido a los ajustes dados: se enfriaron

con aire para mantener la homogeneidad de la transformación de fase y se les dio un espesor pequeño. La figura 15.B muestra la concentración de carbono en la austenita retenida obtenida con las ecuaciones (5) y (6) para las muestras de tipo B. Las muestras con un espesor de 1,5 mm presentan una elevada concentración de carbono en la estabilización de la austenita retenida. Los resultados indican que las muestras de tipo B con un TP de 400 °C reducen su tasa de estabilización de la austenita a partir de 300 s, mientras que las muestras de tipo B con un TP de 350 °C muestran una tasa de estabilización de la austenita lineal. Esto indica que podría alcanzarse una estabilización superior al 15% con un límite de partición en el rango entre 800 s y 1000 s si extrapolamos los resultados. Esto se debe principalmente a la transición difusiva de austenita a bainita para intervalos de tiempo superiores a los indicados [290].

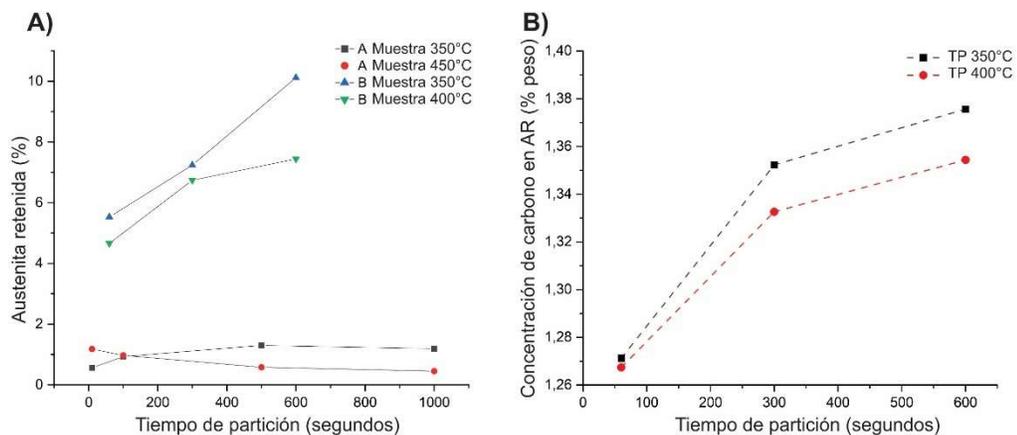


Figura 15: Austenita retenida estabilizada por temple y partición: A) Resultados obtenidos para la austenita retenida con respecto al tiempo de partición; B) concentración de carbono obtenida en la austenita retenida con respecto al tiempo de partición.

Se observa que la cantidad de austenita retenida depende en gran medida del tiempo de partición y de las temperaturas. La razón de esto podría ser la precipitación de carburos de Cr porque reducen la disponibilidad de carbono para estabilizar la austenita [169,291,292]. Existe la posibilidad de que una fracción de austenita retenida presente en las muestras no haya sido cuantificada por DRX debido a la ausencia de los planos de difracción $(311)\gamma$ y $(331)\gamma$. El ángulo 2θ debe variar entre 40° y 135° para la detección completa de la austenita retenida [162,293,294] y se utilizó el rango entre 40° y 90° por factibilidad técnica del equipo disponible.

A partir de los resultados obtenidos, se observa que los gradientes de temperatura en la muestra son más significativos a mayor espesor, lo que provoca una transformación de fase no homogénea en la muestra. Durante un ciclo de calentamiento térmico se alcanzan temperaturas más elevadas principalmente en la superficie, mientras que el núcleo se encuentra a temperaturas más bajas de lo esperado durante el ciclo de partición para muestras de mayor espesor. Lo contrario ocurre en el ciclo de enfriamiento térmico. El núcleo de la muestra mantiene temperaturas más altas, mientras que la temperatura es más baja a nivel de la superficie. De acuerdo con lo anterior, el gradiente térmico y la inhomogeneidad de fase aumentan transversalmente a medida que aumenta el espesor en las muestras tratadas mediante Q&P. Por lo tanto, el rendimiento mecánico del acero disminuye debido a la disminución del efecto de refuerzo TRIP.

Estos cambios térmicos contribuyen a la difusión variable del carbono, que se rige principalmente por el tiempo de partición y la temperatura. En cuanto a la temperatura,

los resultados mostraron que cuanto mayor es el TP, menor es la fracción de austenita retenida. Esto se debe a la mayor energía de activación disponible para los precipitados MX (M=Nb, Cr; X=C) debido a la reducción de la energía libre de Gibbs. Por esta razón, se obtiene una menor estabilización de la austenita retenida con temperaturas más elevadas.

3.2.5 Análisis mecánico

La tercera generación de aceros Q&P AHSS pretende aumentar la ductilidad conservando parcialmente una elevada resistencia mecánica [295]. Producto de su composición química (véase en tabla 1), el acero Q&P-Nb investigado presenta el mecanismo TRIP debido a la energía de falla por apilamiento (SFE por sus siglas en inglés) característica de este refuerzo (véase la Figura 16.A). El efecto TRIP estará presente en el acero Q&P-Nb hasta que se alcancen los 120°C.

Los precipitados de Nb observados en las imágenes SEM permiten un refuerzo asociado a mecanismos de corte y enmarañamiento de dislocaciones. Por otra parte, la cantidad obtenida de austenita retenida aumenta significativamente la tasa de absorción de energía debido a la deformación plástica [169],[296].

Para comparar los efectos de la austenita retenida en el comportamiento mecánico del acero Q&P-Nb, se aplica a muestras con la misma composición química un tratamiento de temple y revenido utilizado normalmente en los AHSS. Se adoptó la siguiente nomenclatura para distinguirlos: QP350 300 significa Q&P a TP 350 °C y tiempo de partición de 300 s; TR500 3600 significa temple y revenido a temperatura de revenido

de 500 °C y tiempo de revenido de 3600 s. La figura 16.B muestra los resultados obtenidos de la caracterización mecánica mediante ensayo uniaxial del acero Q&P-Nb y análisis por elementos finitos con endurecimiento isótropo multilíneal y grandes desplazamientos. El mismo acero se somete a un proceso de temple y revenido durante 1 h a 500°C para los ensayos y simulaciones.

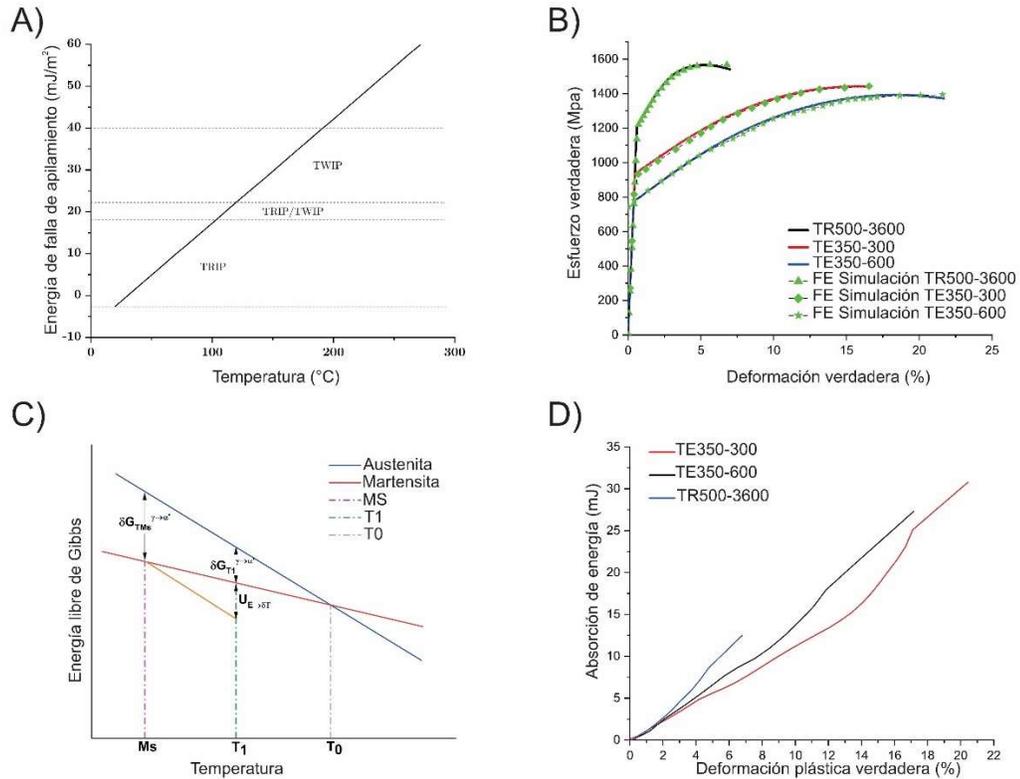


Figura 16: Análisis mecánico del acero QP-Nb, A) simulación CALPHAD de la variación de la energía de apilamiento-falla (SFE) en función de la temperatura para el acero QP-Nb; B) caracterización mecánica y simulación por elementos finitos con endurecimiento isótropo multilíneal en el acero QP-Nb; C) comportamiento energético de la austenita retenida metaestable bajo deformación para su transformación de fase; D) absorción de energía del acero QP-Nb con tratamientos térmicos.

La tabla 7 muestra los resultados del ensayo de tracción realizado en los aceros con tratamiento de temple y partición y con tratamiento de temple y revenido en términos de límite elástico (YS), resistencia a la tracción final (UTS) y alargamiento total (TE). Los resultados de QP350 300 y QP350 600 tienen una alta correlación con la fracción de austenita retenida obtenida por DRX y análisis de imagen SEM. En comparación con el acero QP350 300, el acero QP350-600 presenta el máximo índice de absorción de energía indirecta debido a su elevado índice de deformación de ingeniería del 24,22 % con una reducción mínima de la resistencia (UTS). Los resultados obtenidos del análisis por elementos finitos muestran una buena aproximación respecto a los resultados experimentales (ver figura 16.B)). Esto indica un alto ajuste entre el comportamiento mecánico experimental y simulado del acero Q&P-Nb cuando se considera este método de plasticidad. En cambio, al comparar el acero de temple y revenido con los resultados de los aceros de temple y partición, se presenta una alta rigidez y una baja deformación, lo que es característico de un AHSS templado con bajo contenido en carbono (TR500-3600).

Tabla 7. Resumen de los resultados de tracción.

| Materiales | YS/MPa | UTS/MPa | TE/% | GPa% |
|------------|--------|---------|-------|-------|
| TR500-3600 | 1173.8 | 1493.67 | 10.14 | 15.14 |
| QP350-300 | 939.4 | 1253.84 | 21.33 | 26.74 |
| QP350-600 | 777.15 | 1184.25 | 25.8 | 30.55 |

Normalizando los resultados obtenidos, la tasa de absorción de energía de la austenita retenida es de 1,9 mJ por unidad de fracción volumétrica como valor medio para T1 de 25 °C (véase la Figura 16.D). Esto permite describir el potencial de absorción de energía de la austenita retenida en los aceros AHSS de tercera generación reforzados con TRIP que contengan composición química similar y un tratamiento de temple y partición bajo las condiciones analizadas en este trabajo de grado. Así pues, el diseño de este tipo de aceros puede diseñarse cinética y termodinámicamente con el uso del software ThermoCalc con modulo Dictra y el análisis de elementos finitos para evaluar diferentes condiciones mediante ensayos virtuales. Esto es posible gracias al buen ajuste entre experimentos y simulaciones, y no se requieren más simulaciones para generar las propiedades deseadas en el acero.

Las energías de absorción comunicadas actualmente para los aceros Q&P se encuentran entre 8 y 21 GPa% [18,190]. Los aceros de alta resistencia, como Ductibor 500P o HSLA, tienen una absorción de energía de 13 GPa% [289]. La investigación de Kong et al. obtuvo una absorción de energía de 21 GPa%, un 60% superior a la registrada por los aceros Q&P o AHSS. Además, el acero del que informan tiene una alta resistencia máxima a la tracción de 1316 MPa y una alta ductilidad con un 15,7% de deformación total [143]. A pesar de estos buenos resultados, otros trabajos muestran resultados aún mejores. Por ejemplo, Wu et al. obtuvieron 25,36 GPa% en un proceso de enfriamiento y partición en tres etapas [189]. Sin embargo, los resultados obtenidos en el presente trabajo son superiores en términos de absorción de energía mostrando un valor máximo de 30,55 GPa%, debido a la resistencia máxima a la tracción de 1184,25 MPa con una

deformación total del 25,8%. Esta elevada capacidad de absorción de energía procede de varias fuentes. Éstas son: la transformación metaestable de la austenita durante el proceso de deformación (véase la figura 16.C), el pequeño tamaño de grano y el anclaje de las dislocaciones por el mecanismo de precipitación del Nb en el acero. Las características mencionadas se obtuvieron con un tratamiento térmico en dos etapas con eliminación rápida del calor en chapas finas. Los resultados presentados son prometedores para los procesos de fabricación a gran escala porque el tratamiento térmico se simplificó a dos etapas. Además, la restricción del espesor de los componentes a 3 mm como máximo evita la reducción de la estabilización de la austenita retenida metaestable y la distribución no homogénea de las fases. Así pues, si este tratamiento térmico en dos etapas se incorpora al proceso de fabricación de chapas finas de acero con bajo contenido en carbono, puede obtenerse una reducción significativa del espesor de, por ejemplo, los refuerzos de los vehículos, así como una mejora de la resistencia al impacto.

Con los resultados obtenidos en este trabajo se refuta la hipótesis de dopar un acero con altos porcentajes de carbono para producir una elevada retención de austenita. Es posible obtener un acero con un alto porcentaje de austenita retenida en condiciones metaestables incorporando elementos estabilizadores austeníticos que reduzcan la transformación cinética de las fases secundarias durante la partición, como el Si. Además, la reducción de carbono permite que el acero tenga un mayor rango de ductilidad. La reducción de carbono también reduce el efecto difusivo de los precipitados que compiten con la estabilización de la austenita durante el proceso de

partición. Además, el dopaje con Nb permitió el fortalecimiento por precipitación, generando un acero de alta resistencia. El Nb también permitió el control del tamaño de grano mediante el fortalecimiento dinámico Hall-Petch [161]. El efecto del Nb en este tipo de aceros con Q&P fue observado previamente por Vercruysse et al. [169], constatando el aumento de la resistencia debido al efecto reforzante de la precipitación. Se corroboró experimentalmente que el Nb no genera un gran consumo de carbono para producir NbC esféricos y delgados como inicialmente pensaron Wang et al. [160]. El mecanismo de precipitación utilizado en esta investigación no causó una reducción significativa de la austenita retenida durante la partición, lo cual, es observado en las muestras de tipo B incluso para tiempos de 600 s. La presencia de NbC observados en SEM y en DRX validan la predicción realizada por Thermo-Calc. La mayor estabilización de NbC observado en DRX para las muestras B sin afectar apreciablemente a la estabilización de austenita retenida se corroboró mediante la concentración de carbono en la austenita (ver figura 15.B)) y los picos de austenita retenida en la figura 14.C),D). Además, fue un mecanismo de refuerzo eficiente (véase la Figura 16.B). Sin embargo, en las muestras de tipo A, la austenita retenida fue residual y la presencia de NbC fue inferior a la obtenida en las muestras de tipo B debido a que no se observó en los patrones de DRX (ver figura 14.A),B)). Este efecto valida la influencia del espesor de la muestra sobre la estabilización de austenita retenida y precipitados NbC, debido a que los campos difusivos no son adecuados y homogéneos en toda la muestra para rangos de tiempos cortos de partición.

La figura 17 presenta las curvas carga - desplazamiento o curvas P-h de nanoindentación para una carga de 500 μN en la muestra QP350-600. Los resultados son consistentes con la respuesta de las curvas P-h obtenidas previamente por Ohmura et al. [297] y Zhang et al. [298] para las fases austenita y martensita. La nanodureza obtenida por nanoindentación en la austenita retenida es de 6,99 GPa, mientras que en la martensita es de 9,56 GPa. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Zinsaz et al. [264]. Ellos obtuvieron una nanodureza para la austenita retenida entre 7,61 GPa y 8,73 GPa y para la martensita entre 9,53 GPa y 10,48 GPa. La diferencia entre los valores de nanodureza obtenidos en [264] y los del presente trabajo puede atribuirse al hecho de que la nanodureza no es una característica absoluta y depende de la composición química y de las fases circundantes en interacción.

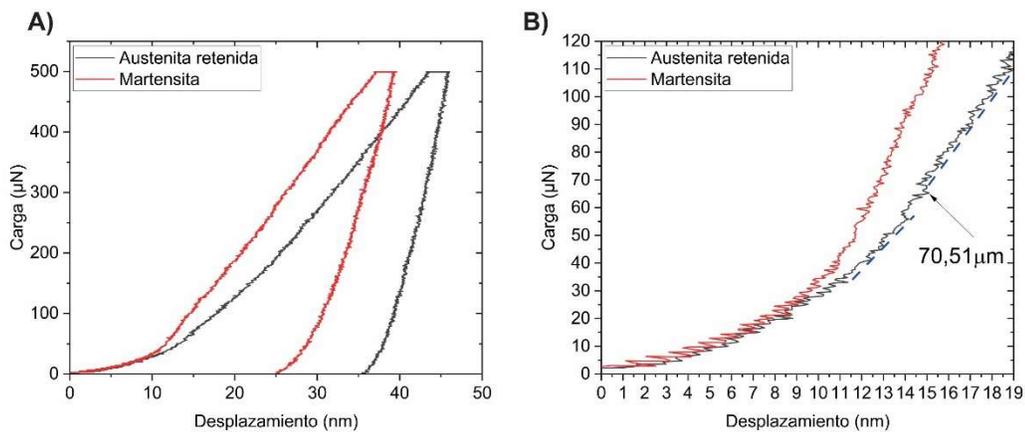


Figura 17: Curvas P-h obtenidas por nanoindentación en acero Q&P-Nb; A) curvas P-h para una carga de 500 μN en las fases de austenita y martensita del acero Q&P-Nb; B) ampliación de la zona pop-in en la austenita que indica la nucleación de dislocaciones bajo el indentador.

Por otro lado, la Figura 17.A muestra que la transformación de fase causada por el TRIP no se produce en la curva P-h de la austenita retenida. Esto se espera porque en la zona

de contacto existe una interacción entre martensita y austenita. Por lo tanto, se necesita una tensión efectiva mayor para activar el mecanismo de transformación. Otros investigadores han observado este mecanismo de transformación con nanoindentación. Zinsaz et al. [264] evaluaron las propiedades mecánicas de un acero Q&P de baja aleación. Encontraron el pop-in (cambio de pendiente y desfase en curva P-h) característico del efecto TRIP en la fase austenita para una carga entre 1400 μN y 2100 μN . Este valor de carga superior parece razonable para generar el esfuerzo cortante máximo necesario para la transformación de fase austenita a martensita inducida por deformación.

Basándose en esto, la carga necesaria para activar la nucleación de dislocaciones bajo el penetrador en la austenita retenida se calculó con la ecuación (9). Para el cálculo se consideró un esfuerzo cortante máximo de 7,2 GPa y un módulo reducido (E_r) de 198,5 GPa obtenido por nanoindentación de la curva P-h de la Figura 17.A. La carga obtenida fue de 64,97 μN , que se aproxima al valor de 70,51 μN del primer pop-in en la austenita retenida (ver Figura 17.B). Este valor es cercano al mostrado por He et al. [299]. Ellos encontraron el primer pop-in para una carga de 100 μN y un esfuerzo cortante máximo de 7,6 GPa. En base a los resultados obtenidos para la nanoindentación de la austenita retenida con la carga de 500 μN , se aumentó la condición de carga a 5000 μN para encontrar el pop-in del mecanismo de refuerzo TRIP del acero QP-Nb. Los perfiles P-h de nanoindentación se pueden observar en la figura 18. Allí, el pop-in del mecanismo TRIP se encuentra entre 868 μN y 1064 μN para la austenita retenida, lo que ocurre a una carga menor que la obtenida por Zinsaz et al. [264]. Las cargas pop-in obtenidas en

el presente trabajo pueden estar influenciadas por la SFE y el enriquecimiento de carbono en la austenita retenida durante el proceso de partición.

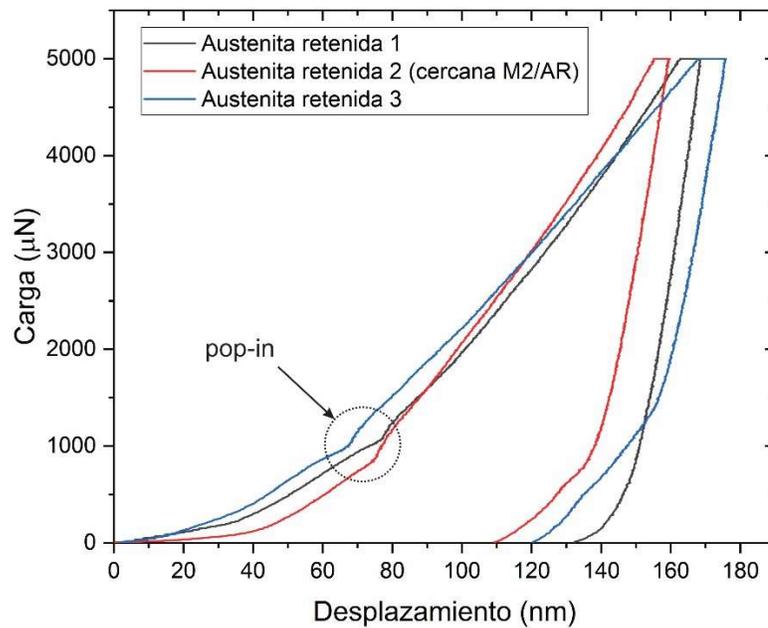


Figura 18: Curvas P-h para una carga de 5000 μN en la fase austenita del acero Q&P-Nb.

3.2.6 Resultados relevantes sección I

La influencia del espesor de la muestra en la retención de austenita, el refuerzo mecánico con precipitados de Nb y el control cinético del proceso de partición se estudiaron basados en el proceso de temple y partición en un acero de bajo carbono para obtener prestaciones mecánicas competitivas con los aceros utilizados en el área automotriz para la reducción de peso.

- Se logro obtener una buena predicción de fases mediante el software Thermo – Calc. Adicionalmente, el software JMatPro obtuvo una predicción adecuada de la energía de falla de apilamiento. Adicionalmente, el balance de fases mediante análisis cinético obtenido mediante los softwares Thermo – Calc y JMatPro son adecuados para describir un proceso de temple y partición en muestras de bajo espesor obteniendo refuerzo mecánico por plasticidad inducida por transformación de fases (TRIP).
- Se observó que la relación de aspecto tiene una alta influencia sobre la tasa de retención de austenita retenida en un proceso de temple y partición en dos etapas logrando una retención de 11%. Esto impacta positivamente en la potencialidad de aplicación industrial debido a que se pueden mantener costos de producción y aumentar las prestaciones mecánicas logrando disminuir el peso del vehículo y la seguridad para los ocupantes.
- Se obtuvo un refuerzo mecánico por NbC efectivo con una distribución homogénea y tamaños que oscilan entre los 80 nm y 2 μm con morfología esférica. Esto se logró sin disminuir el carbono promedio en la austenita retenida apoyando la hipótesis de que los carburos de Nb, debido a su estabilidad a altas temperaturas, permiten generar un refuerzo mecánico eficiente sin competir en la difusión de carbono en la etapa de temple y partición.
- Se logró una resistencia máxima a la tracción de 1184.25 MPa con 25.8% de deformación, logrando superar el umbral superior de los aceros utilizados en el área

automotriz alcanzando resistencias superiores a los 1000 MPa y 25% de deformación.

- Se encontró que el punto de inserción del mecanismo de refuerzo TRIP para el acero QP-Nb se encuentra entre 868 – 1064 μN , valores que permitirían evaluar el mecanismo TRIP en aceros de temple y partición.

3.3 Estudio de diseño predictivo analítico y computacional de aleaciones de alta entropía

3.3.1 Alcances sección II

Debido a las limitaciones mecánicas que presentan los aceros microaleados y las aleaciones convencionales utilizadas en el área aeroespacial y energética, se requiere incursionar en aleaciones avanzadas de altas prestaciones. Las aleaciones de alta entropía son una alternativa viable y un campo de investigación latente. Sin embargo, la predicción de las fases de estas aleaciones multicomponentes es compleja. Por esta razón, se realizó un estudio de parámetros empíricos que gobiernan la estabilidad de las fases en aleaciones de alta entropía. Se seleccionaron tres predictores recomendados en diversos estudios de aprendizaje automático sobre la estabilidad de fases en aleaciones de alta entropía: ΔH_{mix} , VEC y $\Delta\chi$. Los predictores se analizaron mediante un análisis exploratorio de datos y se ajustaron mediante la densidad de Kernel para establecer los rangos de estabilidad de fases multicatóricas en aleaciones de alta entropía. Posteriormente, se implementaron cuatro modelos de aprendizaje automático supervisado para evaluar la respuesta a la predicción de las fases multicatóricas en aleaciones de alta entropía.

3.3.2 Análisis exploratorio de datos

Para la descripción de estabilidad de fases en aleaciones de alta entropía se desarrolló un análisis exploratorio de datos. Los resultados obtenidos se pueden visualizar en la figura 19. Es posible observar que la relación entre los parámetros empíricos H_{mix} , $\Delta\chi$ y las clases tienen una alta dispersión y abarcan un amplio espectro bidimensional sin evidencia de discriminación entre clases. Sin embargo, el parámetro VEC tiene un comportamiento delimitador entre las fases presentes.

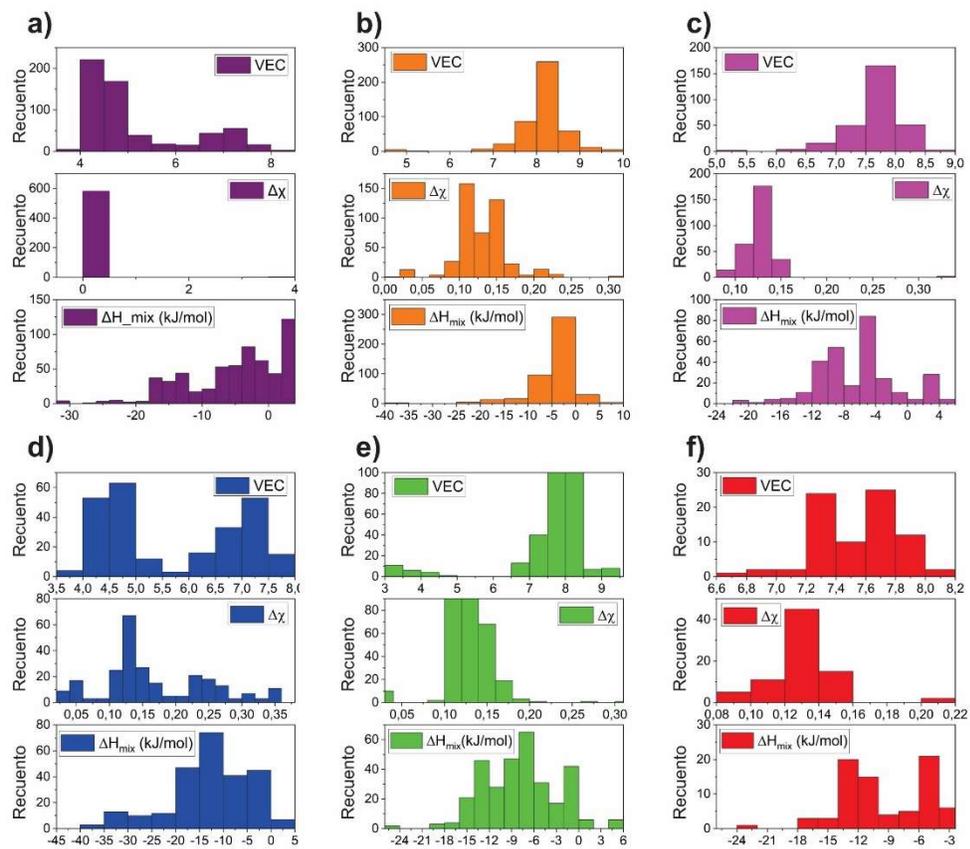


Figura 19. Histogramas múltiples de ocurrencia de parámetros termofísicos en aleaciones de alta entropía: a) BCC; b) FCC; c) BCC+FCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im.

Al analizar la figura 19 se observan rangos de solapamiento entre fases, lo que podría generar inconvenientes durante los métodos de predicción computacional y analítico. Las estructuras que contienen la fase mixta FCC+BCC presentan una alta concentración de estabilidad para VEC entre 7,5 y 8. Sin embargo, presenta pequeños rangos de estabilidad para VEC entre 7 - 7,5 y 8 - 8,5. Estos pequeños rangos de estabilidad se solapan con la predicción de VEC de la fase BCC asociada a los grupos aislados entre 6,5 y 7,5 (véase la Figura 19.a), lo que se considera insignificante porque se observa una baja probabilidad de estabilidad. Sin embargo, al analizar el solapamiento del VEC FCC+BCC con el intervalo de estabilidad FCC, se observa un solapamiento entre 7,5 y 8, que es una pequeña muestra en la zona inferior de la dispersión normal de la muestra (véase la figura 19.b).

La entalpía de las estructuras BCC+FCC se encuentra entre -12 y 4 kJ/mol solapándose con el rango de estabilidad ΔH_{mix} de las estructuras BCC y FCC. Los resultados del análisis muestran que el parámetro que puede predecir las fases presentes es VEC. Concentrando el análisis en las estructuras con presencia de IM, se obtiene que en las estructuras BCC+IM, la VEC tiene dos grupos de concentración, que están entre 4 y 5 y 6,5 - 7,5. La estructura FCC+IM tiene el VEC concentrado entre 7,5 - 8,5. Sin embargo, para las estructuras FCC+BCC+IM, el VEC se concentra entre 7,2 - 7,8. Los resultados de ΔH_{mix} no aclaran la selección de fases en aleaciones de alta entropía debido a la gran dispersión y solapamiento. Por el contrario, $\Delta\chi$ para estas estructuras no produce un rango de selección por concentración.

Los resultados señalados anteriormente y representados en la figura 19 describen una clara tendencia de predicción de VEC en aleaciones de alta entropía. Estos resultados son respaldados por Liu et al. [300] y Dai et al. [246] quienes obtuvieron que la estabilidad de fase dependía del VEC y es consistente con los hallazgos encontrados mediante el análisis exploratorio de datos. Ellos propusieron que para una estructura cristalina BCC se debía cumplir $VEC < 6.7$ y para una estructura cristalina FCC de debía cumplir $VEC > 7.8$. Los resultados preliminares obtenidos indican que la estabilidad de las fases BCC y FCC se encuentran en un rango de $4 - 5$ y $7.5 - 8.5$ respectivamente. En cambio, al considerar una estabilidad de fase dual FCC+BCC, el VEC se debe encontrar en el rango de $7.5 - 8$. El rango de estabilidad VEC se solapa con el rango de estabilidad de las estructuras FCC lo que podría producir problemas de predicción como se señaló anteriormente. Basado en los resultados indicados, se justifica la decisión de Guo et al. [301,302] al considerar que la estabilidad para la fase FCC ocurre para $VEC > 8$ y así evitar solapamiento con la estructura FCC+BCC. Guo et al. [303] estipularon que los rangos obtenidos corresponden a la condición As-Cast. Sin embargo, tras el tratamiento térmico la estabilidad de las estructuras FCC y BCC son $VEC \geq 7.8$ y $VEC < 6$, respectivamente. Por último, Leong et al. [304] reportaron que la electronegatividad de Pauling para estructuras BCC tiene centro de concentración entre $1.6 - 1.8$, las estructuras BCC+FCC en 1.78 , y las estructuras FCC en 1.8 . Sin embargo, se observó en los resultados AED, que utilizar la electronegatividad de Pauling como métrica o indicador de predicción no es recomendable, debido a su alta dispersión para todas las fases analizadas.

La estabilidad de las estructuras intermetálicas en aleaciones de alta entropía basado en parámetros empíricos no se ha investigado a fondo. Estos compuestos pueden aumentar la respuesta mecánica del material o entregar características funcionales atractivas. Un ejemplo de esto es el fenómeno de autocuración de la fase Laves [305,306]. Los resultados mostrados en la figura 19 indican que VEC también tiene la capacidad de predecir la existencia de fases intermetálicas en las estructuras cristalinas simples debido a que sus grupos de distribución de mayor concentración se separan en el límite de intervalo mencionado. Sin embargo, se requiere un análisis más cuidadoso de estabilidad para las estructuras FCC+BCC+Im debido a que se solapa en un alto rango de concentración con la estructura FCC+Im. Los parámetros de predicción de fase utilizados se consideran adecuados y están respaldados por investigaciones vinculadas al análisis de aprendizaje automático. Huang W. et al. [210] utilizando aprendizaje automático encontraron que los parámetros de mayor relevancia son VEC, δ y ΔH_{mix} . Sin embargo, Islam N. et al. [245] determinaron que los parámetros más relevantes en la estabilidad de fases son VEC, ΔX y ΔH_{mix} , los cuales son consistentes con los resultados presentados por Dai et al. [246].

Guo et al. [301] encontraron que la fase σ se encuentra favorecida en estabilidad para los rangos $7.84 > VEC > 6.88$ en aleaciones de alta entropía. Guo et al. [302] también indicaron que la estabilidad de la fase intermetálica se encuentra para rangos de $\Delta \chi_p$ entre $0.133 - 0.25$. Huang et al. [307] evaluaron la estabilidad de fase Laves en una matriz austenítica encontrando que los valores de estabilidad se encuentran para un VEC entre $7.5 - 8.25$ para una región eutéctica y entre 7.25 y 7.5 para una condición de fase

Laves pura. Stein et al. [305] indicaron que la estabilidad de fase Laves C14 se encuentra relacionada con la estructura cristalina base (BCC o FCC). Ellos señalaron que para un VEC bajo 6 la fase Laves es estable en estructura BCC y para un VEC superior a 7 la fase Laves se estabiliza en estructuras FCC. Esto es razonable desde el punto de vista de regla de mezclas al entender que la concentración de electrones de valencia en estructura FCC es superior a la de la estructura BCC y que la concentración de electrones de valencia de la fase Laves se encuentra en un rango intermedio entre las dos. El VEC se ha utilizado para describir al menos estados dos fases intermetálicas. No obstante, la fase σ es la que ha recibido más atención al respecto y se considera que la fase Laves necesita una mejor descripción de los parámetros de estabilidad.

Los antecedentes presentados anteriormente respaldan los parámetros termofísicos seleccionados en este estudio para la predicción de fases. Sin embargo, es requerido un refinamiento de datos para analizar la distribución en un espacio bidimensional y mejorar los parámetros de predicción. Basado en lo expuesto anteriormente, la figura 20 y 21 muestran los resultados obtenidos por refinamiento de densidad Kernel ajustando los rangos de importancia y alta concentración de VEC, $\Delta\chi$ y ΔH_{mix} . Los resultados presentados indican que ΔH_{mix} no es un parámetro que describe la estabilidad de fases en las aleaciones de alta entropía, lo que se contrapone a lo propuesto por Z. Zhou et al. [308], pero es respaldado por Y. Zhang et al. [309] y Z. Wang et al. [86]. Sin embargo, si puede apoyar la predicción de VEC como parámetro delimitador en los casos que VEC no satisfaga completamente la condición de estabilidad.

Los resultados observados en las figuras 20 y 21 respaldan los datos observados previamente en la figura 19 y las superposiciones que dificultan los estados de predicción.

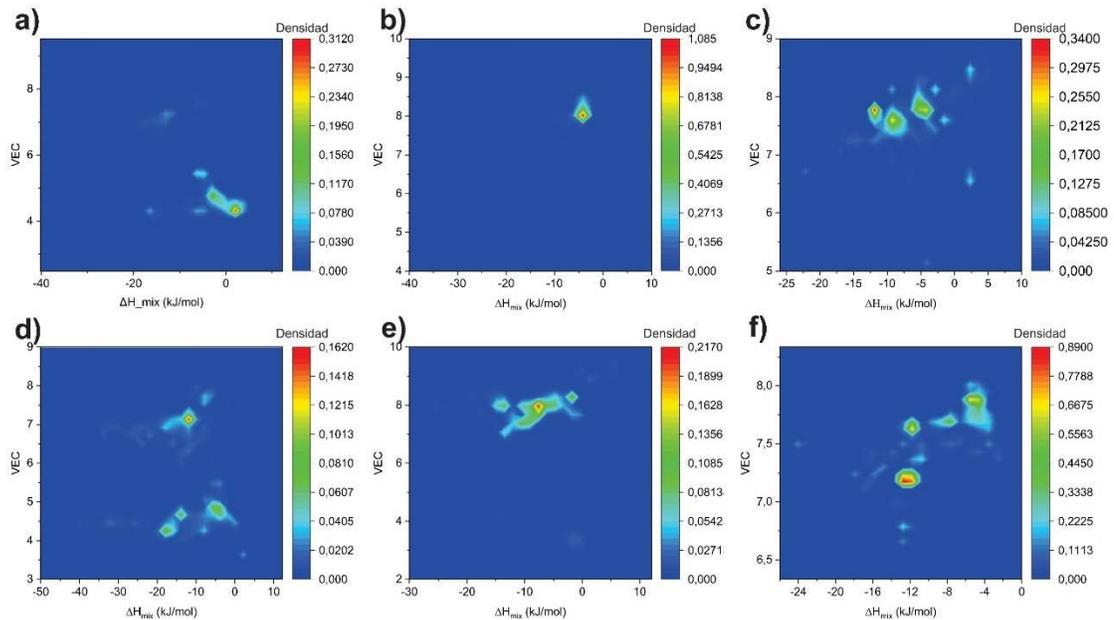


Figura 20. Densidad de fases en aleaciones de alta entropía dependientes de VEC - ΔH_{mix} : a) BCC; b) FCC; c) FCC+BCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im.

La figura 20.f) correspondiente a la estructura FCC+BCC+Im muestra cuatro grupos de concentración con valores de VEC entre 7.2 – 7.8. Los grupos con mayor intensidad se encuentran para una entalpía de mezcla ΔH_{mix} entre -14 – -10. Por el contrario, en la figura 20.e), la entalpía de estabilidad de fase se concentra en valores de ΔH_{mix} entre -10 – 0. De esta manera, la entalpía de mezcla complementa al parámetro predictor VEC, obteniendo una separación de grupos entre FCC+Im y FCC+BCC+Im. Este efecto de superposición también se observó en la estructura FCC y FCC+BCC, pero la entalpía de mezcla no logra delimitar eficientemente la fase FCC y la fase FCC+BCC. Por lo tanto,

requiere de un ajuste de VEC entre las dos clases en las zonas de mayor concentración, encontrando el valor límite de VEC en 7.8. Desde lo anterior, los rangos de predicción de las categorías con superposición señaladas anteriormente es 7.8 – 8.4 para FCC y 7.38 – 7.8 para FCC+BCC.

En la figura 21 se observa que existe delimitación entre las fases FCC+BCC y FCC por parte de la electronegatividad de Pauling, lo que complementaría la predicción de fases basado en VEC. En cambio, las fases BCC+Im y FCC+BCC+Im se encuentran solapados en el campo bidimensional. Basado en lo expuesto anteriormente, la predicción de estas dos clases debe realizarse acompañado de conocimiento y control metalúrgico acoplado a simulación CALPHAD para su posterior verificación y descripción de las fases secundarias presentes. Se debe destacar, que la estructura FCC+BCC tiene un rango VEC para su predicción, por lo tanto, para dilucidar la existencia de fases intermetálicas se debe contemplar un parámetro asociado a la distorsión de red producida por la presencia de esta fase. El parámetro que permite describir la distorsión de red y predecir la existencia de intermetálicos es el factor de empaquetamiento atómico γ con un rango superior a 1.175.

El resumen de resultados obtenidos desde el análisis exploratorio de datos se puede visualizar en la tabla 8. Estos hallazgos permiten simplificar significativamente el diseño de aleaciones de alta entropía, basado solo en parámetros empíricos sencillos y que se pueden calcular analíticamente mediante una plataforma de programación como lo es Matlab o Python.

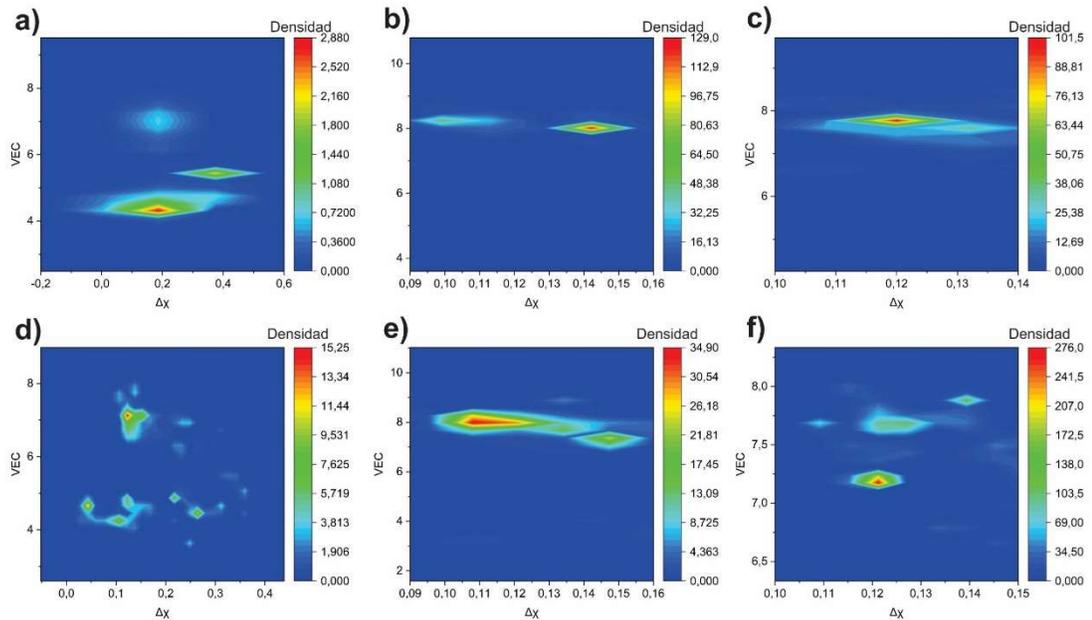


Figura 21. Densidad de fases en aleaciones de alta entropía dependientes de VEC - $\Delta\chi$: a) BCC; b) FCC; c) FCC+BCC; d) BCC+Im; e) FCC+Im; f) FCC+BCC+Im.

Tabla 8. Resultados obtenidos desde análisis exploratorio de datos.

| Parámetros | BCC | FCC | BCC+FCC | BCC+Im | FCC+Im | FCC+BCC+Im |
|--------------------------------|----------------|---------------|--------------|-------------|-------------|---------------|
| VEC | 2.24; 5.24 | 7.8; 8.2 | 7.38; 7.8 | 5.59; 7.28 | 7.28; 8.35 | 7.11; 7.28 |
| ΔH_{mix} kJ/mol | -7.35; 3.83 | -6; 2.34 | -12.82; -3,3 | -19; -2 | -15; -0.85 | -13.58; -4.25 |
| ΔX | 0.05; 0.45 | 0.13; 0.15 | 0.11; 0.127 | 0.035; 0.27 | 0.098; 0.15 | 0.117; 0.125 |

3.3.3 Aprendizaje automático supervisado en la predicción de fases de aleaciones de alta entropía

Los resultados presentados en la sección 3.3.2 se analizaron mediante inteligencia artificial aplicando aprendizaje automático supervisado. Los resultados se pueden observar en la figura 22.

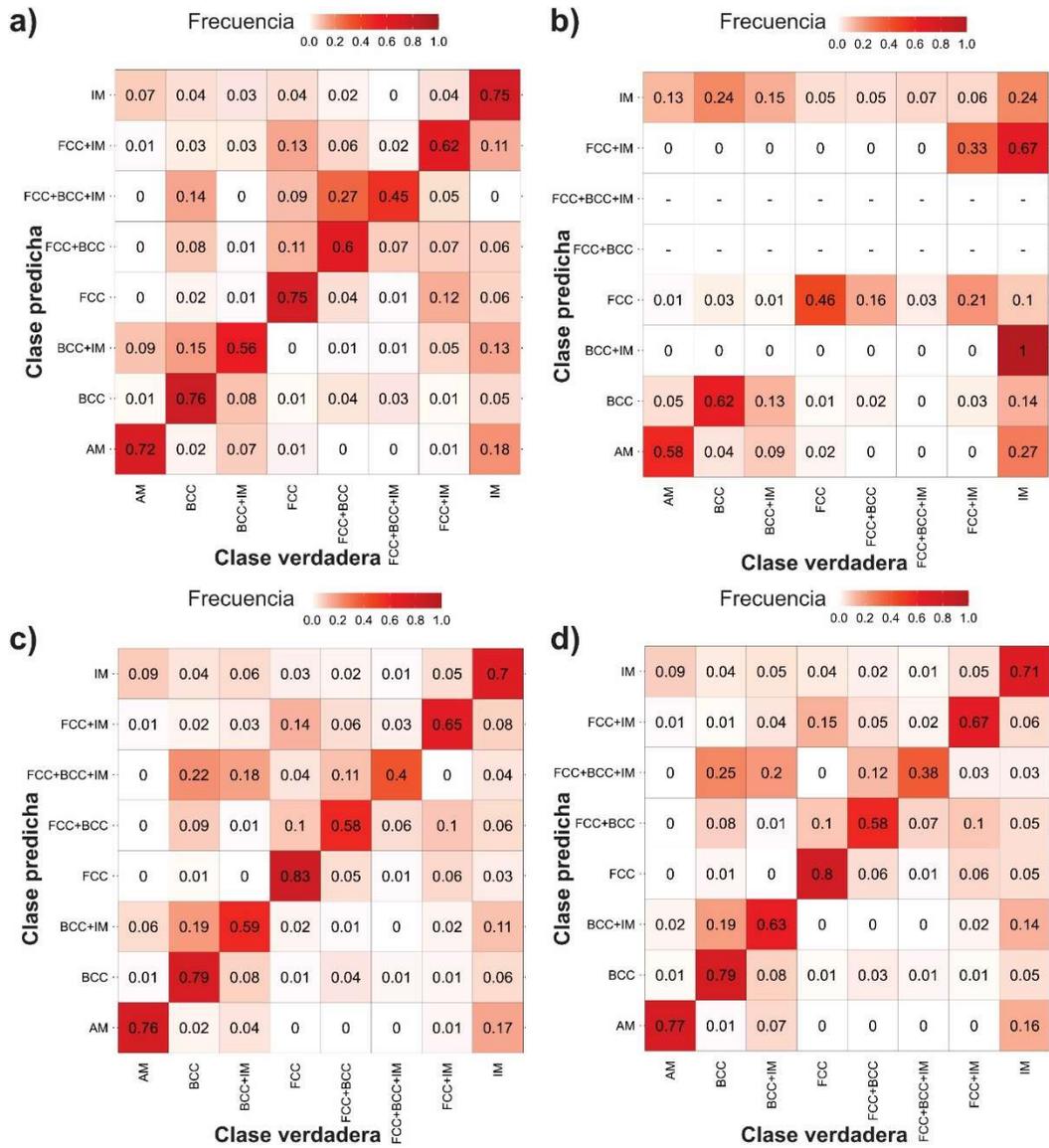


Figura 22. Matrices de confusión de cada modelo utilizado en la predicción de clases: a) KNN; b) Regresión multinomial; c) XGBoost; d) Random Forest.

Los resultados de predicción de fases del modelo k-nearest neighbor (KNN) se puede visualizar en la figura 22.a). El metodo tiene una precisión mínima de 45% para la fase FCC+BCC+Im. Adicionalmente, se observa que el metodo tiene dificultad para predecir

las fases BCC+Im, FCC+BCC y FCC+Im. Esto tiene sentido lógico debido a las zonas de superposición que se encuentran dentro de estos rangos de fase representados previamente en los resultados de análisis exploratorios de datos. Sin embargo, al analizar los resultados de solución sólida, fases amorfas e intermetálicos de forma independiente, el método tiene una precisión mínima del 72%. Estos resultados a nivel de clase se consideran atractivos debido a que la base de datos es robusta e indican una alta capacidad de predicción.

Para la figura 22.b), se observa la matriz de confusión referente al método de regresión multinomial (RM). Los resultados presentados indican una baja tasa de predicción y un alto nivel de inconsistencia al generar la clasificación. Los mayores niveles de dificultad durante la predicción de fases se observan en los clasificadores FCC+BCC, FCC+BCC+Im. Adicionalmente, se observa dificultad al predecir BCC+Im y FCC+Im asociando la predicción de la fase a la clasificación Im. Estos resultados dan cuenta la gran dificultad de predicción que existe mediante machine learning al considerar una base de datos robusta y con superposición de parámetros como se indicó anteriormente en el análisis exploratorio de datos. Además, la dificultad de predicción observada por el método de regresión multinomial son consistentes con los obtenidos anteriormente para el método KNN. Los inconvenientes en la predicción del método de regresión multinomial para las clases FCC+BCC+Im y FCC+BCC indican la existencia de underfitting, el cual se produce por dos razones. La primera razón es un desbalance de datos para las clases FCC+BCC+Im y FCC+BCC en comparación al resto de las clases, lo que se traduce en una mayor dificultad de entrenamiento. El modelo de regresión

multinomial (red neuronal de 1 capa oculta y 1 perceptron) es muy sencillo y no logra expresar la complejidad de las dos clases. La explicación anterior resume la segunda razón, que consiste en una dificultad de encontrar patrones complejos debido a la sencillez del modelo.

Para la figura 22.c) se observan los resultados para el modelo Extreme gradient boosting (XGBoost). Al analizar los resultados globalmente, tiene una mejor predicción que el método KNN, debido a que la precisión en la identificación por clase de solución sólida es mayor y mantiene parámetros de precisión similares al del método KNN para las clases de solución sólida más intermetálicos, fases amorfas e intermetálicos. El mejor rendimiento obtenido por el método XGBoost en comparación al método KNN se debe a las diferencias de aprendizaje y de predicción que ambos métodos utilizan. El método KNN decide la clasificación de las muestras basado en las categorías de las muestras más cercanas en la decisión de clasificación, pero tiene dificultades al tener un desequilibrio de datos debido al aprendizaje de las relaciones entre ellos, por lo cual, es difícil discriminar categorías confusas [310,311]. En cambio, el método XGBoost es un algoritmo que se caracteriza por tener una alta eficiencia en el entrenamiento y una gran capacidad de clasificación al tener un desbalance de datos. Esta gran capacidad de clasificación se produce debido a que el modelo genera una división continua de funciones, aprendizaje de la función objetivo y un ajuste adecuado de los residuos [310,312]. Lo expuesto anteriormente, explica el mejor resultado del método XGBoost en las clases individuales y su alta consistencia de predicción en las clases confusas (SS+Im) y con desbalance de datos.

En la figura 22.d) se encuentran los resultados asociados al modelo random forest (rf). Los resultados son similares y consistentes con los obtenidos por el metodo XGBoost. Sin embargo, demuestra una dificultad menor en la clasificación de fases intermetálicas con respecto al modelo XGBoost. Esto demuestra que el mejor modelo utilizado en este trabajo para predecir las fases de aleaciones de alta entropía es random forest. El método random forest es un metodo que utiliza el metodo de toma decisiones asociado a una gran cantidad de modulos (arboles) trabajando en conjunto. Esta gran cantidad de modulos proporciona la habilidad de trabajar de manera eficiente con una gran cantidad de datos, obtener una gran capacidad de generalización y alta precisión de entrenamiento [310]. Desde el analisis anterior, se puede destacar que el metodo random forest y XGBoost tienen un alto comportamiento de predicción y de manejo de datos con variables complejas y control de desbalance de datos durante el proceso de entrenamiento. Son modelos que tienen respuestas bastante consistentes entre si. Sin embargo, el metodo Random Forest muestra un leve aumento en la precisión de clases complejas e individuales, con baja desviación de resultados en comparación a XGBoost.

Los resultados basados en capacidad de predicción entre XGBoost, Random Forest y KNN son consistentes con los reportados por Han et al. [310], quienes obtuvieron que los mejores resultados se obtienen para RGboost y Random Forest. Sin embargo, la cantidad de datos con los cuales trabajaron es significativamente menor a los datos utilizados en este trabajo. Esto se traduce en que el modelo de Random Forest, tendría un comportamiento levemente mejor que RGBoost para un universo de datos más grande y complejo.

Para poder clarificar los resultados y clasificar el mejor modelo de predicción en la tabla 9 se presentan las métricas de desempeño para cada modelo utilizado. Es posible observar que el modelo con mejor desempeño es Random Forest, con diferencias despreciables en comparación al modelo XGBoost. Estos resultados son consistentes con los analizados en las matrices de confusión de la figura 22.b) y 22.c) respectivamente.

Ghouchan et al. [313], realizó un enfoque de predicción de fases basado en el modelo KNN. Ellos obtuvieron que el método KNN alcanzaba un Accuracy de 88.88%, mientras que el modelo de Random Forest obtenía un 59%. Se debe indicar que el modelo utilizado si bien obtuvo buenos resultados para KNN, contemplaron una distribución de datos reducida que consistía en 90 aleaciones [314] con clasificadores FCC, BCC, Multifase, Im y Amorfas. evitando así un entrenamiento adecuado del resto de los modelos. Adicionalmente, categorías como las fases HCP, Amorfas y BCC carecen de representatividad, obteniendo un desbalance de datos distribuido mayoritariamente hacia FCC y Multifase. Desde lo expuesto anteriormente, los resultados presentados en [313] no son consistentes y tienen un alto Accuracy para el método KNN debido a un presunto caso de overfitting.

Mandal et al. [315] realizaron un estudio de predicción de fases considerando una base de datos que consta de 194 datos HEA divididos en tres clases que son 76 BCC, 61 FCC y 57 BCC+FCC. Los resultados obtenidos en [315] fueron en un Accuracy de 69.23% para el modelo KNN y de 71.79% para el modelo de Random Forest. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el presente trabajo. Sin embargo, no son

comparables, debido a que en este estudio se utilizó una base de datos robusta con una mayor cantidad de clases que dificulta significativamente la categorización de las fases.

Huang et al. [210] obtuvieron para una base de datos de 401 HEA con clasificación SS, Im y SS+Im un accuracy de 68.6% para el método KNN. Resultado cercano al obtenido en este trabajo. Machaka [217], realizó un estudio de predicción considerando 896 datos en tres categorías, las cuales son 354 datos FCC, 441 datos BCC y 101 datos FCC+BCC y como resultado obtuvieron un Accuracy de 82.3% por Random Forest. Los resultados obtenidos en [217] fueron consistentes con los indicados por Risal et al. [211] con un Accuracy promedio de 83.7 para Random Forest y de 83.98 para KNN. Los resultados presentados en [211] se obtuvieron con una base de datos de 598 datos clasificados en tres clases, las cuales son 302 solución sólida, 58 Im y 238 solución sólida más Im.

Desde el análisis anterior se presentan dos grandes problemas en los trabajos de machine learning reportados actualmente. Los problemas consisten en que una gran cantidad de ellos utiliza una base de datos reducida y reducen los inconvenientes de predicción mediante subcategorización como es el caso de solución sólida más intermetálicos. Estas subcategorizaciones aumentan sus métricas de desempeño. Sin embargo, no se pueden considerar significativas para efectos de diseño de aleaciones de alta entropía, porque se requiere la distinción entre solución sólida para diseñar funcionalmente una aleación. Los resultados presentados en este trabajo demuestran esa dificultad y satisfacen la carencia observada en los trabajos analizados anteriormente.

Tabla 9. Resumen de metricas de desempeño de cada modelo.

| Modelos | Accuracy % | F1 score % | Precision % | Recall % | ROC AUC % |
|---------|------------|------------|-------------|----------|-----------|
| KNN | 70.7 | 62.8 | 64.8 | 62.8 | 86.8 |
| MR | 47.9 | 42.1 | 42 | 31.2 | 79.5 |
| XGBoost | 72.4 | 66.3 | 67.3 | 66.3 | 92.9 |
| RF | 72.8 | 66.4 | 67.8 | 66.1 | 93.1 |

Los resultados globales de ROC indican que el método Random Forest presenta una mayor precisión traducida en una alta sensibilidad de predicción 93.1%, seguida de XGBoost con un 92.9% lo que se traduce en modelos de alto rendimiento para la clasificación de fases complejas. En la figura 23 se puede observar la sensibilidad a la predicción por clase basado en ROC AUC para el modelo de Random Forest.

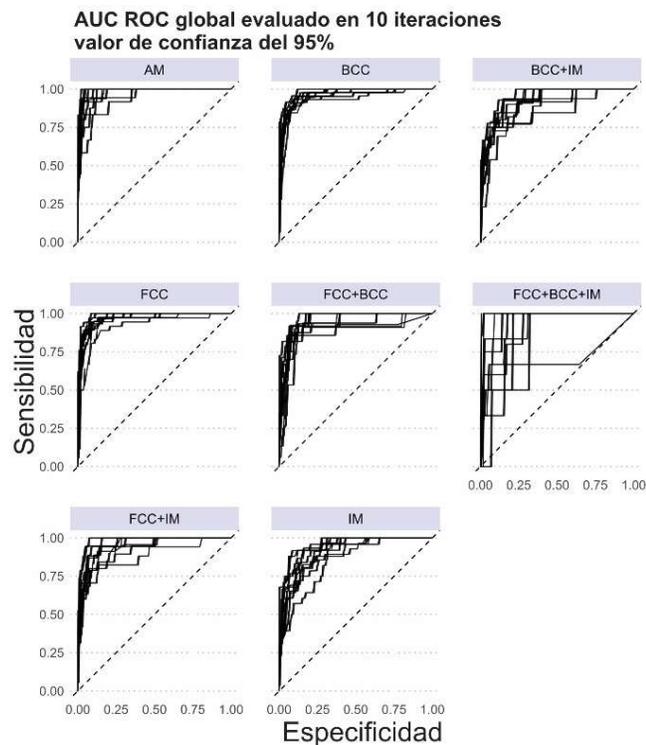


Figura 23. Curvas ROC AUC por clases para modelo Random Forest.

Se puede observar como la clasificación de clases simples (BCC y FCC) tienen un comportamiento suave, lo que se traduce en un alto rendimiento de predicción. Sin embargo, las fases amorfas, intermetálicas y mixtas BCC+FCC presentan curvas con mayor dificultad de predicción, pero manteniendo ROC AUC sobre el 82%. Esto explica los altos resultados de ROC AUC o Accuracy obtenidos por autores que generan sobrecategorización de fases y obtienen altos índices de precisión y rendimiento. Las curvas que contienen fases de solución sólida más intermetálicas son las que tienen un rendimiento inferior, cercano a un 76 % de ROC AUC para FCC+Im y BCC+Im. Siendo el caso más desfavorable el de FCC+BCC+Im con una mayor dificultad durante la predicción debido a su baja sensibilidad a la predicción de fases.

Debido a las ventajas de cada modelo se realizó un ensamble para mejorar los parámetros de predicción considerando los 4 modelos presentados y discutidos anteriormente. Los resultados de los cuatro modelos se pueden visualizar en la figura 24. Es posible observar en la figura 24.a) que el ensamble de los cuatro modelos optimiza levemente la precisión. Esto se produce porque este método permite que los modelos aprendan en conjunto y no solo aprenden del entrenamiento individual. La precisión de la predicción de las clases complejas tiene un mínimo de 87% para la clase FCC+BCC y alcanza un 100% de precisión para la clase FCC+BCC. El Accuracy promedio considerando un 95% de confianza es de 71.6% (ver figura 24.b)). Uno de los resultados interesantes es que el modelo de regresión multinomial permite mejorar la predicción de la fase amorfa en el ensamble. En otras palabras, el ensamble utilizó las predicciones de

intermetálicos del modelo multinomial para que en conjunto con las predicciones de XGBoost mejorar la precisión de la fase amorfa.

La tabla 10 muestra los resultados obtenidos para el ensamble, observando que existe una mejora en la precisión de los resultados, pero disminuye levemente el rendimiento de la predicción al comparar con el mejor modelo obtenido en esta investigación.

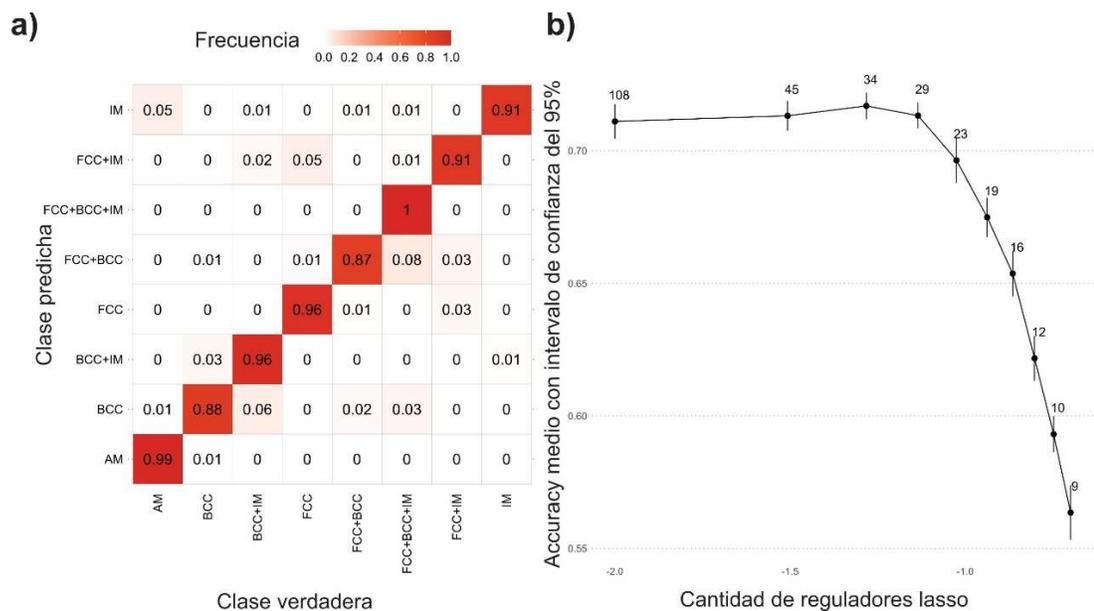


Figura 24. Resultados de ensamble de los modelos KNN, regresión multinomial, XGBoost y Random Forest: a) Matriz de confusión; b) curva de Accuracy medio.

Tabla 10. Resumen de métricas de desempeño del método de ensamble y el modelo Random Forest.

| Método | Accuracy % | F1 score % | Precision % | Recall % | ROC AUC % |
|---------------|------------|------------|-------------|----------|-----------|
| Ensamble | 71.6 | 63.5 | 70.5 | 60.4 | 89.7 |
| Random Forest | 72.8 | 66.4 | 67.8 | 66.1 | 93.1 |

3.3.4 Diseño de aleaciones resultantes

Los resultados de cada modelo de aprendizaje automático en la predicción de las aleaciones HEA1 y HEA2 se pueden visualizar en la figura 25. Todos los modelos implementados salvo el modelo de regresión multinomial presentan una coincidencia en las predicciones.

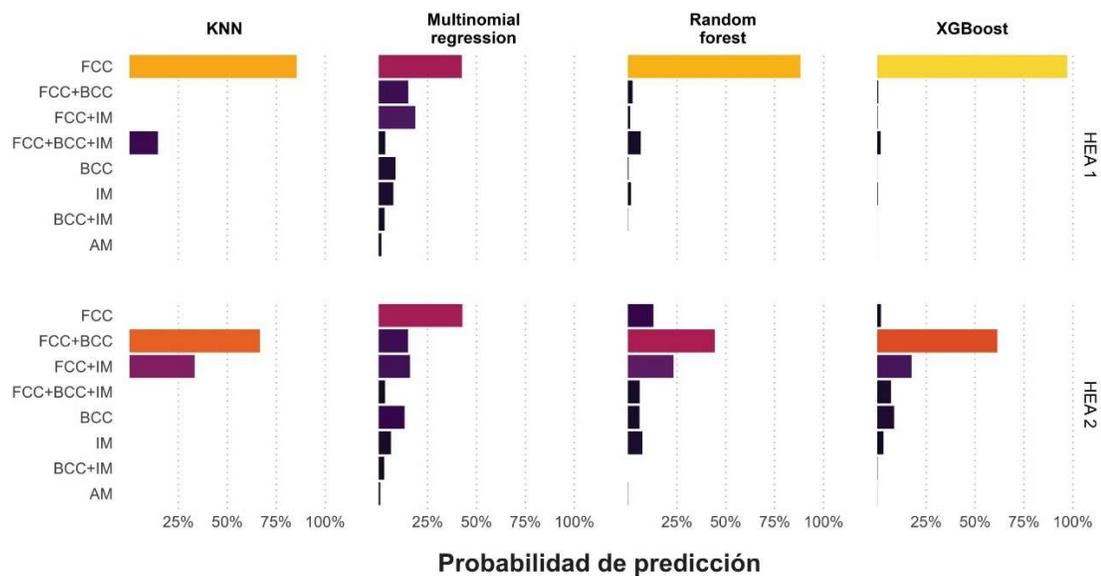


Figura 25. Probabilidad de predicción de fases para la aleación HEA1 y HEA2 obtenidas por aprendizaje automático con los modelos implementados.

Para la aleación HEA1 la mayor probabilidad de predicción en todos los modelos indica que la fase que se obtendrá en la aleación será FCC. En la aleación HEA2 los modelos KNN, Random Forest y XGBoost tienen una alta probabilidad de estabilización de la fase FCC+BCC. Sin embargo, el modelo de regresión multinomial indica que la probabilidad de estabilización será FCC. Adicionalmente, se puede observar que todos los modelos tienen como segunda probabilidad de estabilización la fase FCC+Im.

Los resultados obtenidos mediante los cálculos por el método analítico se pueden observar en la tabla 11. Estos resultados indican que la fase estabilizada en las aleaciones HEA1 y HEA2 son FCC+Im. Al comparar los resultados obtenidos por Machine Learning y el método analítico con ajuste de parámetros empíricos muestran una diferencia en la predicción. Para la aleación HEA1 el aprendizaje automático determina FCC, esto se debe principalmente a la superposición que existe en el parámetro VEC para las estructuras FCC y FCC+Im. Sin embargo, el aprendizaje automático no logra predecir la presencia de intermetálicos debido a que no contempla la distorsión de red en la estructura cristalina. Machine learning para la aleación HEA2 predice FCC+BCC y en menor probabilidad FCC+Im, esto también describe el efecto de superposición observado en el análisis exploratorio de datos y justifica la razón por la cual los trabajos de predicción de HEA en machine learning priorizan la reducción de clases.

Tabla 11: Resultados de cálculos analíticos con parámetros empíricos de Home Rothery en HEA ajustados.

| Aleaciones | ΔH_{mix} | γ | VEC | ΔX | Predicción |
|------------|------------------|----------|--------|------------|------------|
| HEA 1 | -4.27 | 1.186 | 7.9285 | 0.1069 | FCC+Im |
| HEA 2 | 0.0014 | 1.196 | 7.593 | 0.124 | FCC+Im |

3.3.5 Validación del análisis VEC + AI mediante difracción de rayos X (DRX) de muestras experimentales

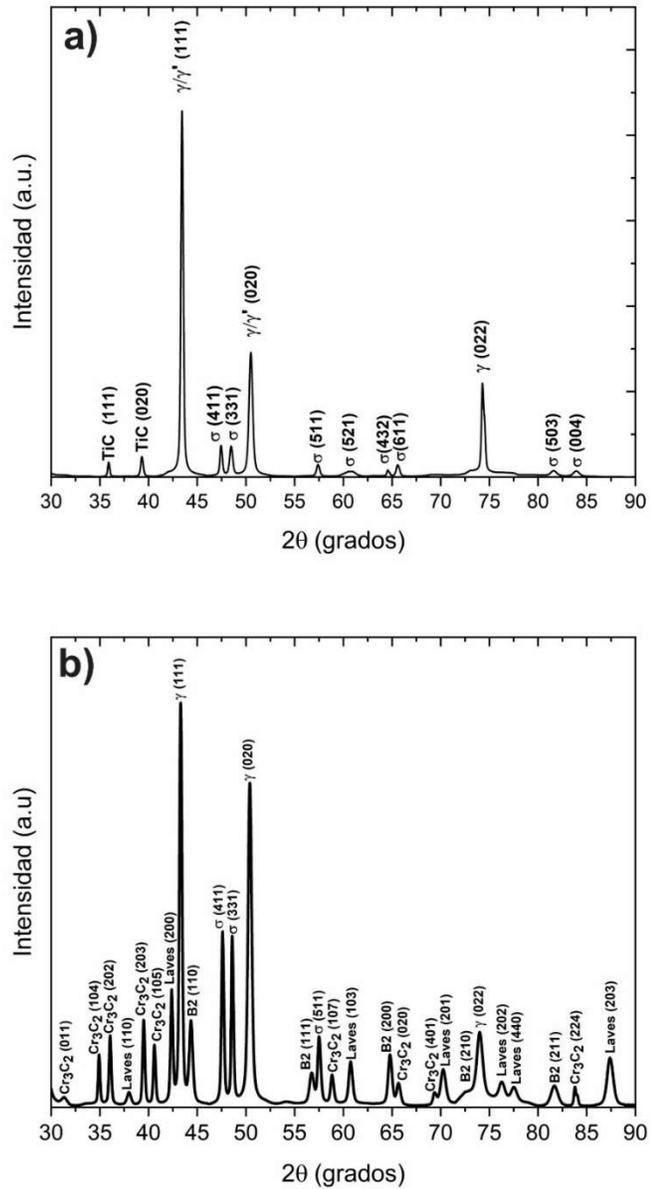


Figura 26. Resultados de difracción de rayos X para validación experimental del método de diseño analítico y computacional: a) HEA 1 salida de fundición; b) HEA 2 salida de fundición.

La Figura 26 presenta los resultados de la caracterización mediante difracción de rayos X de las aleaciones HEA1 y HEA2 después de la fundición. Ambas aleaciones presentan una matriz FCC y fases secundarias, principalmente intermetálicas. En HEA1, las fases intermetálicas son σ y γ' , mientras que en HEA2 son B2 y Laves.

Estos resultados son totalmente consistentes con los obtenidos mediante el método analítico y explican la importancia significativa de la distorsión de red mediante el factor de empaquetamiento para la predicción de fases intermetálicas. Sin embargo, el método de aprendizaje automático supervisado pudo predecir la fase matriz, pero no identificó la presencia de intermetálicos. Se debe resaltar que el método de aprendizaje automático para la aleación HEA2 determinó una estructura FCC+BCC como la mayor probabilidad de estabilización. Esta predicción puede estar impulsada por la fase intermetálica B2 que consiste en una estructura BCC ordenada y se encontró en los respectivos patrones de difracción de rayos X. La segunda predicción predominante en la aleación HEA2 consiste en una estructura FCC+Im que es consistente con los resultados experimentales observados. Basado en los antecedentes y discusión realizadas sobre los hallazgos computacionales y experimentales se puede corroborar el buen ajuste obtenido y la capacidad de predicción resultante del método analítico en aleaciones de alta para predicción de fases multi clases.

Se debe hacer destacar que los resultados obtenidos son en base a las aleaciones obtenidas de fundición sin tratamiento térmico. El método analítico permite predecir las fases principales que compondrán la matriz y la presencia de intermetálicos como fases

secundarias. Sin embargo, no evalúa la estabilidad termodinámica en rangos de temperatura específicos. Basado en lo expuesto anteriormente, es recomendable apoyar los resultados en simulación CALPHAD para obtener una descripción global de la estabilidad de fases en la aleación en función de la temperatura. El método analítico permite una excelente aproximación y un factor fundamental en el diseño de aleaciones, pero es requerido evaluar la estabilidad de fases mediante la minimización de energía para obtener componentes funcionales. La aleación salida de fundición no es una condición estructural recomendada, debido a las altas segregaciones.

3.3.6 Resultados relevantes sección II

Se investigó por separado la capacidad de predicción simple del método analítico multifactorial basado en VEC y la capacidad de predicción aprendizaje automático supervisado multicategorico mediante cuatro modelos independientes utilizados en aleaciones de alta entropía y su respectivo ensamble. Los resultados indicaron:

- El ajuste de parámetros termofísicos obtenido por el análisis exploratorio de datos permite una predicción sencilla de fases en aleaciones de alta entropía, distinguiendo entre 6 categorías la presencia de solución sólida y la presencia de intermetálicos. Este hallazgo permite un análisis en el estado inicial de diseño de manera rápida para posterior ser robustecido por métodos tradicionales como lo es el método CALPHAD.

- El método analítico multifactorial basado en VEC permite reducir en la etapa inicial de diseño los errores de predicción de fases, potenciando un diseño eficiente con un menor costo de producción.
- Se comprobó que el parámetro que predice la estabilidad intermetálica es la distorsión de la red. Esta distorsión, se puede evaluar mediante el factor de empaquetamiento. Este resultado mejora analíticamente la predicción de fases complejas en aleaciones de alta entropía.
- El método de aprendizaje automático supervisado indicó que, entre los modelos utilizados, el que obtuvo mejores resultados es el modelo de random forest. Esto, debido a su gran capacidad de decisión sobre la variable objetivo y el aprendizaje continuo a partir de los residuos de los árboles anteriores. El modelo de random forest obtuvo incluso mejores resultados que el ensamble de los cuatro modelos, excepto en el parámetro de precisión.
- El modelo de regresión multinomial presenta una elevada precisión para la predicción de fases intermetálicas. Durante el aprendizaje automático del conjunto, la regresión multinomial permitió al método XGBoost aprender a predecir las fases intermetálicas para mejorar el pronóstico de las fases amorfas.
- Los modelos de aprendizaje automático supervisado requieren el factor de empaquetamiento atómico para mejorar la predicción de fases multicategoricas en aleaciones de alta entropía.

- La validación experimental del método analítico corroboró que el ajuste obtenido de los nuevos parámetros de predicción VEC es adecuado para el diseño de aleaciones de alta entropía de forma directa.

3.4 Caracterización de aleación HEA1

3.4.1 Alcances sección III

En la presente sección se analizará la microestructura y la respuesta mecánica de la aleación HEA1 obtenidas mediante el método de predicción analítica. Adicionalmente, se corroborarán los resultados analíticos mediante simulación CALPHAD para determinar la estabilidad de fases a distintas temperaturas. Para la simulación CALPHAD se utilizó la base de datos TCHEA6. La caracterización microestructural fue desarrollada mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La aleación se evaluó mecánicamente a temperaturas máximas de 800°C mediante ensayos de tracción uniaxial para evaluar los mecanismos de refuerzo y su factibilidad operacional y mediante ensayos Charpy a temperaturas criogénicas de -196°C para determinar su absorción de energía. La caracterización mecánica microestructural se realizó mediante ensayos de nanoindentación para correlacionar la respuesta mecánica a las fases presentes en la aleación.

3.4.2 Caracterización microestructural de aleación HEA1

Los resultados de la simulación computacional CALPHAD de la aleación HEA1 obtenida experimentalmente se puede observar en la figura 27. El diagrama de fases es consistente con los resultados obtenidos por aprendizaje automático, cálculos analíticos y difracción de rayos X. Los hallazgos de aprendizaje supervisado indicaron la presencia de fase FCC en la aleación HEA1 y el diagrama de fases indica que la matriz es austenítica (ver figura 27).

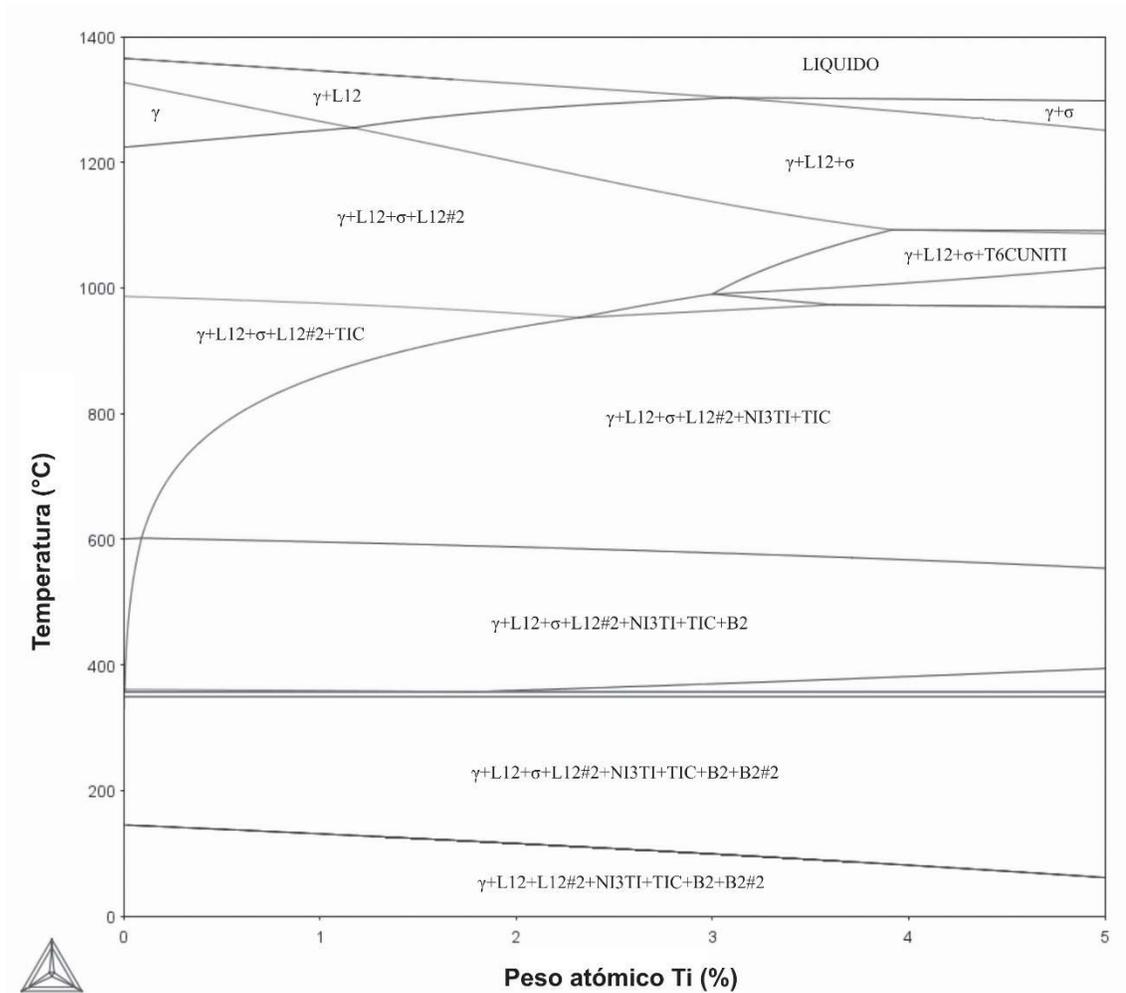


Figura 27. Diagrama de fases de aleación HEA1.

La figura 27 también señala la existencia de intermetalicos, que consisten en fase σ , B2, η y γ' y el método de aprendizaje automático no los pudo determinar. En cambio, el método analítico basado en VEC obtenido por análisis exploratorio de datos y ajuste Kernel pudo predecir la matriz austenítica y la presencia de intermetálicos debido a que considera el factor de distorsión de red a través del empaquetamiento atómico. Es importante mencionar que la fase γ' (L12) tiene una gran estabilidad a altas temperaturas

y disminuye a medida se estabiliza la fase σ y γ'_2 . La presencia de dos fases γ' se debe a que ocupan el espacio estequiométrico A(Ni,Cu). La fase $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ deriva de la fase γ' y está representada por una estructura cristalina hexagonal [316] con la misma estequiometría que la fase γ' pero con forma de acicular [317]. La estequiometría de la fase B2 es AB, donde los elementos son de los grupos IV a XIII [318–320]. La fase σ en cambio está constituida por una estructura AB donde A son los grupos VA y VIA, siendo estos A(V,Cr,Mo,Ta,W,Nb) y B que está constituida por B(Fe,Mn,Co,Ni) [321].

Los resultados obtenidos para HEA1 corroboran los hallazgos señalados por Wang et al. [322] sobre la influencia del factor de empaquetamiento γ en la estabilización de fases intermetálicas. Tsai et al. [323], indicaron que un VEC entre 6.88 y 7.84 estabilizaría la fase σ . En la aleación HEA1 el VEC es de 7.92. Se puede apreciar que el VEC de la aleación HEA1 se encuentra fuera del rango de generación de fase σ . Sin embargo, dado que la aleación investigada tiene un alto porcentaje de cobre, su alta entalpía producirá una fase FCC rica en cobre sin afinidad termodinámica con el resto de los elementos. Por lo tanto, el VEC obtenido por la aleación no es el VEC efectivo de la matriz, ya que el Cu aumenta el VEC global de la aleación. Sin embargo, se produce una solución sólida rica en Cu debido a su entalpía, que no interacciona con la matriz. Lo expuesto anteriormente se encuentra respaldado por Tsai et al. [323]. Basado en lo descrito anteriormente, es esperable la estabilidad de la fase σ en el diagrama de fases.

Se espera obtener la fase γ' en la aleación HEA1 porque fue diseñada por afinidad termodinámica bajo consideraciones metalúrgicas de los elementos Ni, Cu y Ti.

Investigadores como Han et al. [324] obtuvieron precipitados γ' ricos en Ni y Ti, donde el Co favoreció la dispersión homogénea de los precipitados γ' en la matriz FCC. La fase γ' tiene una estructura cúbica primitiva con estequiometría A_3B donde A es Ni o Cu, y B suele ser Ti o Al [325,326].

En la figura 28 se muestran las microestructuras en estudio para la aleación HEA1. En la figura 28.a),b) se puede observar la microestructura resultante de fusión, caracterizada por una estructura dendrítica austenítica similar a la obtenida en superaleaciones base níquel [327,328]. Se observa una elevada precipitación de fases secundarias que se sitúan preferentemente en la zona interdendrítica con un tamaño de precipitado entre 0.5 y 2 μm . La figura 28.c,d) muestran la aleación HEA1 con un tratamiento térmico a 1200°C, la cual se denominara desde este momento como HEA1-1200. Es posible observar que existen precipitados en una estructura austenítica. El tamaño de los precipitados se encuentra entre 0.8 y 2.8 μm . La morfología de los precipitados es similar a los observados en la estructura dendrítica y morfológicamente coincidentes con carburos de titanio (TiC). En la figura 28.e,f) se encuentra la microestructura de la muestra HEA1 con tratamiento térmico de precipitación a 600°C, la cual se denominara desde este momento como HEA1-600. Se observa una microestructura con precipitados intergranulares y en ciertas zonas de los límites de grano. Los precipitados observados morfológicamente consisten en fase TiC y fase σ .

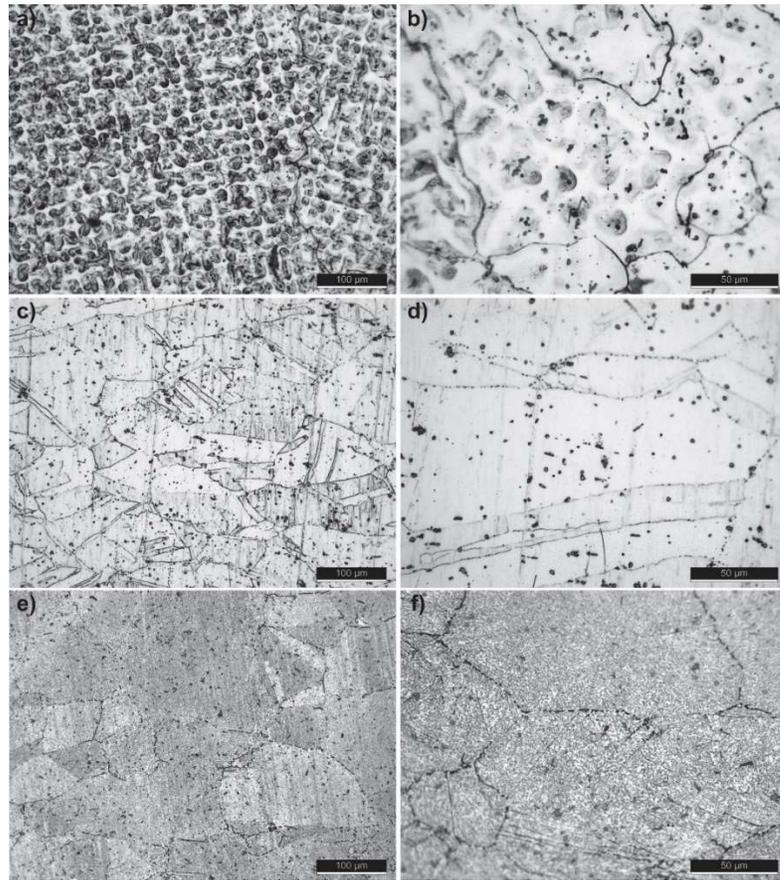


Figura 28. Imagen de microscopía óptica de la aleación HEA1 atacada químicamente con Vilella durante 30 segundos: a),b) aleación HEA1 salida de fundición; c),d) aleación HEA1 con tratamiento térmico a 1200°C; e),f) aleación HEA1 con tratamiento térmico a 600°C.

La precipitación de fases en la estructura salida de fundición no se observa de manera clara en las imágenes de microscopía óptica. Basado en lo anterior y para mejorar la descripción fenomenológica de los hallazgos en el presente trabajo se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido la estructura dendrítica e interdendrítica (ver figura 29.a)) y se realizó un procesamiento de imagen multinivel mediante el software Mountains (ver figura 29.b)) para diferenciar claramente la morfología de las fases presentes. Los resultados indican una zona preferencial de precipitación que consiste en la zona interdendrítica. Las morfologías obtenidas son una estructura celular

y prismática que corresponden a fase σ y TiC respectivamente. Estos hallazgos son consistentes con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X en la muestra HEA1 salida de fundición.

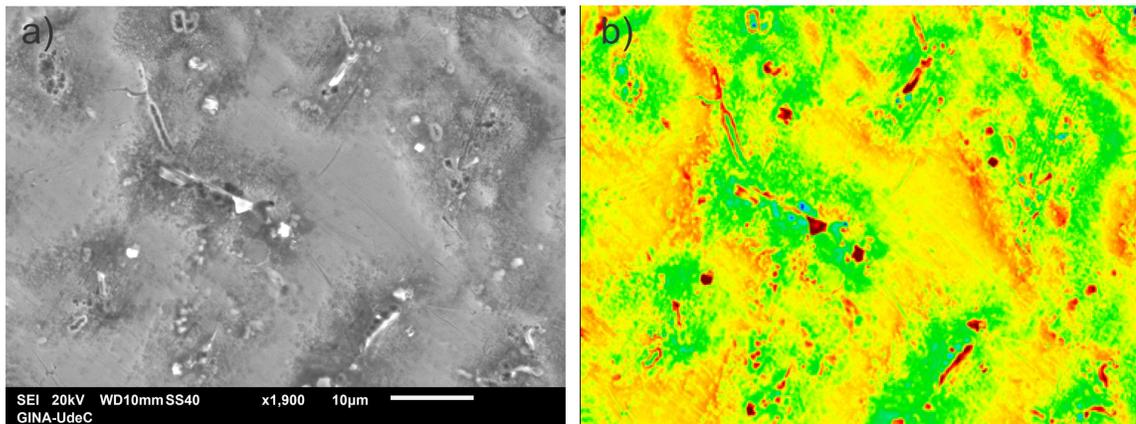


Figura 29. Imagen de microscopía electrónica de barrido de HEA1: a) estructura dendrítica e interdendrítica de la aleación fundida; b) imagen (a) con optimización del patrón de niveles para mejorar la identificación de las fases morfológicas.

Los resultados del procesamiento del patrón de difracción de rayos X indicó que las fases presentes son fase una solución sólida austenítica en la matriz (64.68% peso), con σ NiV (0.81% peso), fase σ CrFe (6.63% peso), TiC (1.43% peso) y γ' (Ni₃Ti) (26.45% peso). Los resultados se pueden observar en la tabla 12. Los resultados obtenidos son atractivos no solo por la alta coincidencia entre la simulación computacional y los resultados experimentales, también lo son por el impacto positivo que pueden producir sobre la respuesta mecánica. Cheng et al. [329] demostraron que el TiC puede generar un incremento del 86.7% en el límite elástico de compresión para la aleación de alta entropía FeCoCrNiMn. Stepanov et al. [330] descubrieron que la presencia de fase σ rica

en Cr y V en la aleación de alta entropía CoCrFeMnNiV_{0.5}, aumentaba su resistencia a la fluencia en un 169% con respecto a la aleación CoCrFeMnNi manteniendo una alta deformación. Wang et al. [331] estudiaron el efecto de la fase γ' en el refuerzo mecánico por precipitación, observando un aumento de la resistencia a la tracción. Basado en los antecedentes presentados, el refuerzo mecánico presente en la aleación HEA1 podría potenciar significativamente la resistencia mecánica, generando una diferenciación respecto al resto de las aleaciones con estructura FCC.

Tabla 12. Resumen de resultados obtenidos por difracción de rayos X en HEA1 salida de fundición.

| Fases | Grupo espacial | Sistema cristalino | a,b,c [Å] | $\alpha\beta\gamma$ [°] |
|-----------------|----------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| γ' | Fm-3m | Cubico | [3.586,3.586,3.586] | [90,90,90] |
| γ | Fm-3m | Cubico | [3.583,3.583,3.583] | [90,90,90] |
| TiC | Fm-3m | Cubico | [4.6,4.6,4.6] | [90,90,90] |
| σ (CrFe) | P42-mmm | Tetragonal | [8.79,8.79,4.55] | [90,90,90] |

La figura 30 muestra los resultados de difracción de rayos X en las muestras tratadas térmicamente a 1200°C y 600°C respectivamente. Se puede observar que la muestra tratada térmicamente a 1200°C presenta una fase austenítica (98.51% peso) y fase σ (1.49% peso). En cambio, la muestra tratada térmicamente a 600°C presenta la fase austenítica (75.12% peso), fase σ (CrFe) (1.26% peso), σ (NiV) (0.67% peso), TiC (1.12% peso), γ' (20.68% peso) y B2 (1.15% peso). Los parámetros de las fases encontradas se pueden observar en la tabla 13.

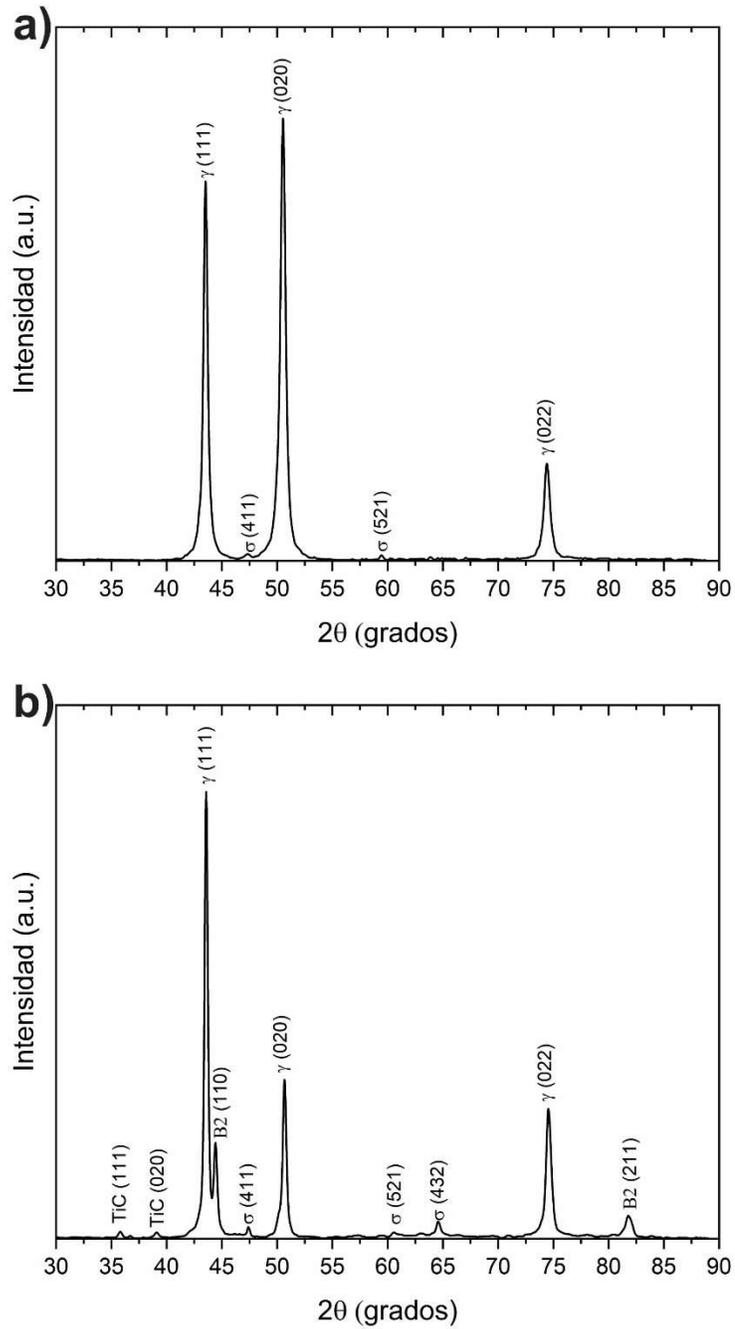


Figura 30. Resultados de difracción de rayos X en aleación HEA1: a) HEA1-1200; b) HEA1-600.

Tabla 13. Resultados obtenidos por difracción de rayos X en aleación HEA1-1200 y HEA1-600.

| Aleación | Fases | Grupo espacial | Sistema cristalino | a,b,c [Å] | $\alpha\beta\gamma$ [°] |
|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|---------------------|-------------------------|
| HEA1-1200 | γ | Fm-3m | Cubico | [3.583,3.583,3.583] | [90,90,90] |
| | $\sigma(\text{CrFe})$ | P42-mnm | Tetragonal | [8.79,8.79,4.55] | [90,90,90] |
| HEA1-600 | γ' | Fm-3m | Cubico | [3.586,3.586,3.586] | [90,90,90] |
| | γ | Fm-3m | Cubico | [3.583,3.583,3.583] | [90,90,90] |
| | TiC | Fm-3m | Cubico | [4.6,4.6,4.6] | [90,90,90] |
| | $\sigma(\text{CrFe})$ | P42-mnm | Tetragonal | [8.79,8.79,4.55] | [90,90,90] |
| | $\sigma(\text{VNi})$ | P42-mnm | Tetragonal | [8.98,8.98,4.64] | [90,90,90] |

La caracterización microestructural SEM-EDS para la identificación de fases en las aleaciones se realizó en la aleación salida de fundición y aleación HEA1-600 debido a que son las que presentan representatividad de las fases presentes. En la figura 31 se observa que la fase γ' se encuentra en la zona dendrítica e interdendrítica. Sin embargo, existe un cambio en el tamaño del precipitado. Este efecto fue observado previamente por El-Bagoury et al. [332] en una aleación IN738LC y por Kim et al. [333] en una super aleación base níquel. La zona interdendrítica tiene precipitados γ' de mayor tamaño en comparación a la zona dendrítica. Esto se encuentra relacionado principalmente con mecanismos difusivos del Ti y al ser un elemento precursor de la fase γ' aumenta su tasa de crecimiento. También se observan precipitados con morfología celular y prismática en la zona interdendrítica siendo presumiblemente fase σ y TiC. Estos avistamientos son consistentes con los obtenidos mediante microscopía óptica y difracción de rayos X. Ambas morfologías descritas anteriormente se caracterizaron por EDS para su correcta identificación. La figura 31.b) presenta una magnificación de la zona interdendrítica con precipitados prismáticos y la localización (2) para la caracterización EDS. Los resultados obtenidos desde espectroscopía de

dispersión de energía se pueden observar en la figura 31.e) corroborando que son precipitados de TiC. Los precipitados con morfología celular se observan en la figura 31.c) y la localización (3) para realizar EDS. Los resultados EDS de la zona (3) se observan en la figura 31.f) corroborando la presencia de fase σ . La zona (1) representada en la figura 31.b) corresponde a la matriz y los resultados EDS se pueden observar en la figura 31.d).

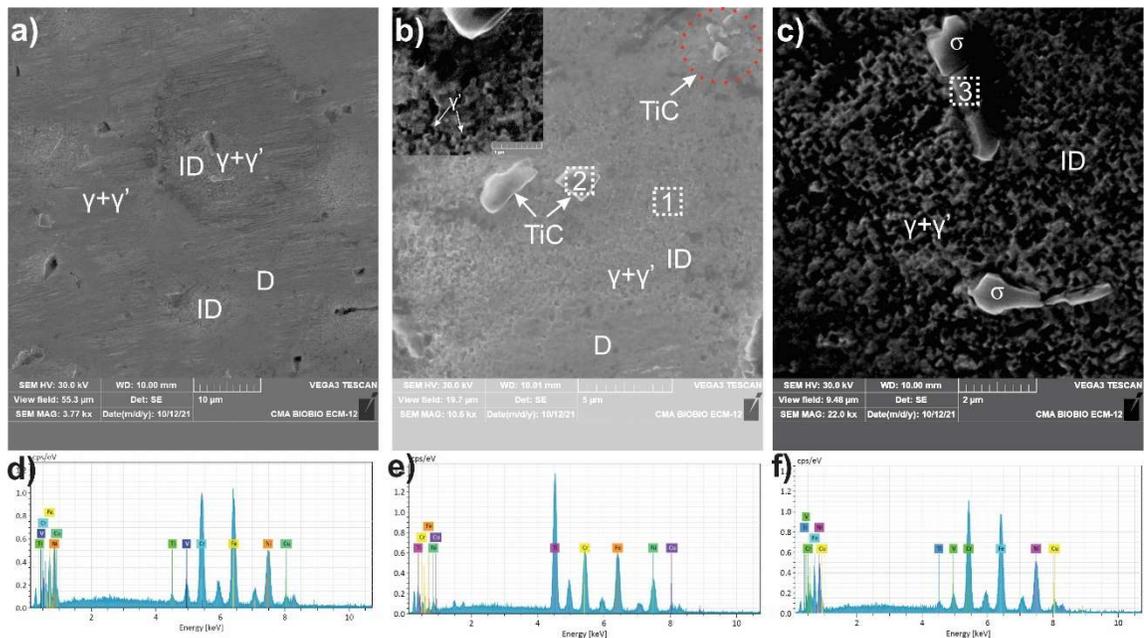


Figura 31. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersiva: (a) Imagen SEM con 3770 aumentos de la zona dendrítica e interdendrítica con precipitación de fases durante la solidificación; b) Imagen SEM con 10600 aumentos en la zona interdendrítica con presencia de precipitados de TiC y precipitados γ' ; c) Imagen SEM con aumento de 22000x en la zona interdendrítica con presencia de precipitados σ y γ' ; d) Espectro EDS de la zona (1) correspondiente a la zona ID $\gamma + \gamma'$; e) Espectro EDS de la zona (2) correspondiente al TiC; f) Espectro EDS de la zona (3) correspondiente a la zona σ .

Los hallazgos obtenidos desde análisis SEM en la identificación de fases para la estructura salida de fundición es totalmente consistente con los resultados de simulación computacional y difracción de rayos X y muestran una segregación evidente entre la zona dendrítica e interdendrítica de la aleación. Adicionalmente, los resultados obtenidos por SEM-EDS validan los resultados del nuevo método analítico de predicción de fases propuesto en la sección 3.3.5.

Se puede observar en la tabla 14 la composición química resultante para cada fase identificada mediante EDS. La relación entre hierro y cromo de la zona 3 da como resultado 0.93. Basado en esta relación, se concluye que la fase cumple con el politipo AB(Cr,Fe) y correspondería a fase σ .

Tabla 14. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 28.

| Zonas | Fase | Fe | Cr | Ni | Cu | Ti | V |
|-------|------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 1 | Matriz | 36.89 | 24.22 | 29.26 | 5.63 | 0.95 | 3.05 |
| 2 | MX(Ti,C) | 20.88 | 14.78 | 16.83 | 3.31 | 44.23 | 0.00 |
| 3 | σ (Cr,Fe) | 31.90 | 34.18 | 25.59 | 5.26 | 0.88 | 2.49 |

En la figura 32 se observa el resultado de la cuantificación del tamaño de la fase γ' en la zona dendrítica e interdendrítica realizada mediante ImageJ. La diferencia de tamaño observada y discutida anteriormente se encuentra respaldada por los hallazgos obtenidos por [332,333]. El tamaño de precipitado de la fase γ' se encuentra dentro de los rangos reportados por Ren et al. [334] y Joele et al. [335].

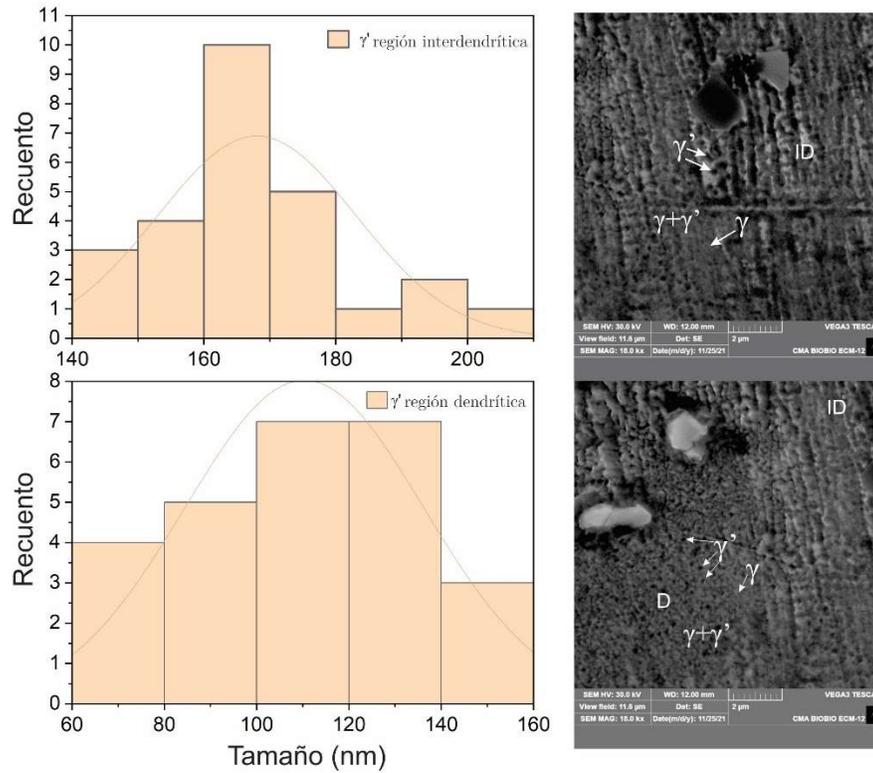


Figura 32. Distribución del tamaño de la fase γ' en la zona dendrítica e interdendrítica.

Los resultados de SEM en la aleación HEA1-solubilizada se pueden observar en la figura 33. Los precipitados observados corresponden principalmente a fase σ y en menor medida precipitados de carburo de titanio. La fase σ se caracterizó por tener una relación entre cromo y hierro entre 1.03 y 1.25, por lo cual, considerando la distorsión que produce el volumen de excitación sobre los resultados de EDS se considera que cumple el politipo de la fase σ AB(Cr,Fe). El detalle de la composición química de cada zona analizada se puede observar en la tabla 15.

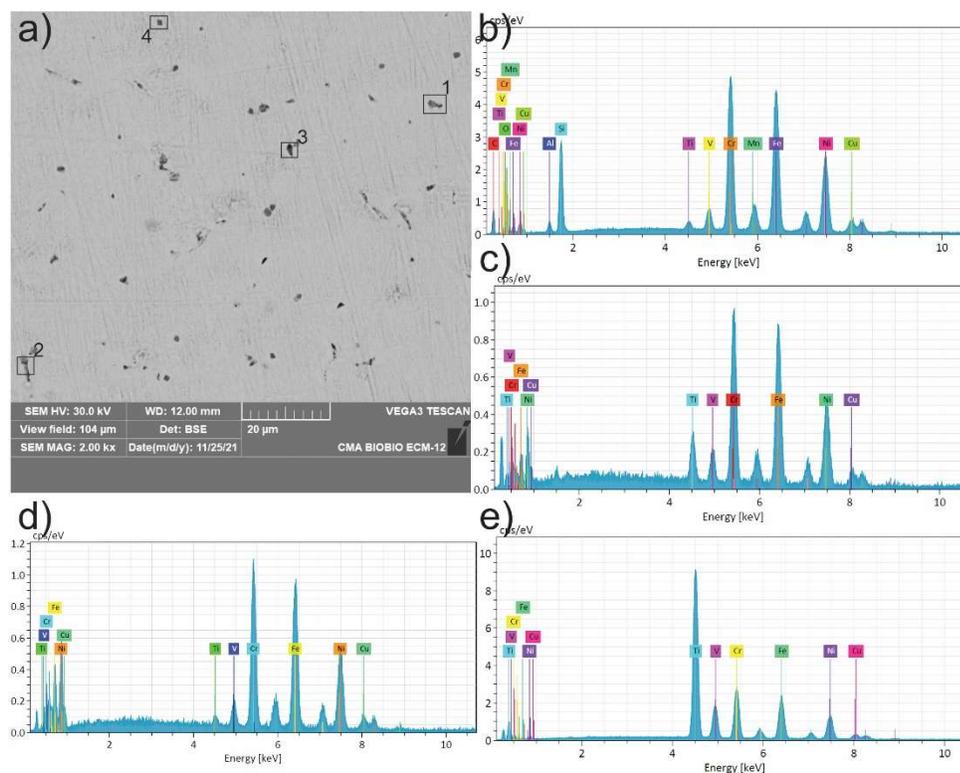


Figura 33. Identificación de fases mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de absorción de energía en aleación HEA1-1200: a) HEA1-1200 con 2000x de magnificación; b) espectro EDS zona 1; c) espectro EDS zona 2; espectro EDS zona 3; e) espectro EDS zona 4.

Tabla 15. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 30.

| Zonas | Fase | Fe | Cr | Ni | Cu | Ti | V |
|-------|------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 1 | σ (Cr,Fe) | 29.6 | 28.62 | 28.3 | 5.54 | 4.92 | 3.02 |
| 2 | σ (Cr,Fe) | 34.69 | 27.93 | 27.73 | 5.61 | 1.10 | 2.94 |
| 3 | σ (Cr,Fe) | 35.59 | 28.89 | 27.26 | 4.91 | 0.66 | 2.69 |
| 4 | MX(Ti,C) | 22.80 | 16.93 | 16.73 | 3.10 | 37.47 | 2.97 |

En la figura 34.a) se puede observar la microestructura resultante del tratamiento termico a 600°C. Es posible observar la presencia de fase σ , carburos de titanio y precipitados γ' en la matriz austenitica. El resultado del analisis EDS en cada zona se observa en la tabla 16. La relación entre hierro y cromo de la fase σ es de 1.26 un rango aceptable para cumplir la relación del politipo dado. En cambio para la fase γ' no se observa el politipo

A₃B, lo que se encuentra relacionado con el tamaño del haz de electrones que genera un volumen de excitación que impide observar correctamente la relación del politipo. Sin embargo, es importante destacar que el porcentaje en peso del contenido de Ni y Cu aumentaron significativamente respecto a la matriz, lo que se encuentra relacionado con los precipitados de γ' en la zona eutectica analizada.

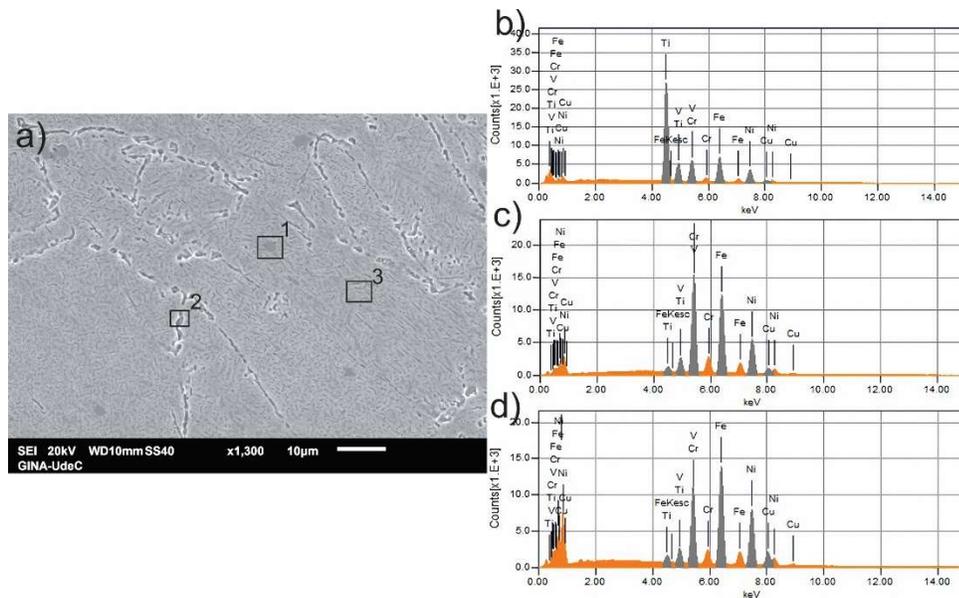


Figura 34. Identificación de fases mediante microscopía electronica de barrido y espectroscopía de absorción de energía en aleación HEA1-600: a) HEA1-600 con 1300x de magnificación; b) espectro EDS zona 1; c) espectro EDS zona 2; d) espectro EDS zona 3.

Tabla 16. Resumen de resultados obtenidos por EDS en la figura 31.

| Zonas | Fase | Fe | Cr | Ni | Cu | Ti | V |
|-------|-------------------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| 1 | MX(Ti,C) | 22.05 | 12.30 | 17.42 | 3.69 | 40.53 | 4.02 |
| 2 | σ (Cr,Fe) | 36.63 | 29.01 | 24.95 | 4.48 | 0.96 | 3.97 |
| 3 | γ' (Ni,Ti) | 36.25 | 17.53 | 32.57 | 9.57 | 1.31 | 2.77 |

3.4.3 Caracterización mecánica de aleación HEA1

Los resultados de dureza obtenidos para la aleación HEA1 se dividen en las tres condiciones de análisis, las cuales son: salida de fundición, con tratamiento térmico a 1200°C (HEA1-1200) y con tratamiento térmico a 600°C (HEA1-600). Los resultados se resumen en la tabla 17. Al analizar la respuesta de dureza en la aleación salida de fundición se observa un aumento considerable en la dureza en la región interdendrítica, lo que se atribuye a la interacción de precipitados TiC y σ . Después de evaluar la aleación con tratamiento térmico a 1200°C se observa una disminución en la dureza, lo que es consistente con los resultados de difracción de rayos X debido a la disminución de fase σ y precipitados TiC en la aleación. Los resultados son consistentes con el rango de dureza para aleaciones FCC dopadas con C [336]. La muestra con HEA1-600 refleja un aumento agresivo en la dureza incluso respecto a la condición salida de fundición. Esto se produce por las fases presentes (σ y TiC) en ambas condiciones, lo que produce durezas equivalentes entre ambas. Sin embargo, la muestra HEA1 al presentar mayor segregación tiene una mayor desviación. Este aumento se debe a la presencia de intermetálicos durante el refuerzo mecánico de la aleación. Los precipitados encontrados mediante difracción de rayos X consisten en fase σ , γ' y B2. En este contexto, es esperable un aumento de la dureza en la aleación con tratamiento térmico a 600°C.

Tabla 17. Resumen de resultados de dureza y microdureza en aleación HEA1.

| Aleación | Dureza (HRB) | Micro dureza (HV) |
|-----------|--------------|-------------------|
| HEA1 | 78 ± 6 | 150 ± 7 (ID) |
| HEA1 | | 95 ± 5 (D) |
| HEA1-1200 | 66.9 ± 3 | 124 ± 5 |
| HEA1-600 | 82.3 ± 2 | 174 ± 3 |

Nota: La nomenclatura ID indica las mediciones realizadas en la zona interdendrítica y D indica las mediciones realizadas en la zona dendrítica de la aleación.

Los resultados de nanodureza en la aleación salida de fundición se observan en la figura 35. Se distingue una ligera diferencia entre la dureza de la zona dendrítica e interdendrítica para la fase eutéctica $\gamma+\gamma'$. La dureza obtenida en la zona dendrítica es 4.97 GPa, mientras que para la zona interdendrítica, la nanodureza aumenta a 6.58 GPa. Como se discutió anteriormente en la microdureza, este efecto es debido a la interacción de los precipitados bajo el indentador. Sin embargo, a nivel de nanoescala las condiciones de borde y de restricción que existen entre los precipitados, el flujo de dislocaciones y la contribución de los nanoprecipitados γ' es captado de manera eficiente por el indentador. Los resultados de nanodureza obtenidos son consistentes con los reportados por Stamborska et al. [337] quienes obtienen una nanodureza de 5.54 GPa para la zona eutéctica $\gamma+\gamma'$ con $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$. La diferencia entre la nanodureza obtenida en [337] se debe a la composición química de la aleación y del refuerzo $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Al})$ respecto al refuerzo $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Ti})$. Cui et al. [338] investigaron la nanodureza en las zonas dendríticas e interdendríticas en una aleación de alta entropía CoFeNiMnTi_x observando que la nanodureza en la zona interdendrítica es mayor que en la zona dendrítica. Los resultados de nanodureza obtenidos por [338] en las zonas dendríticas e interdendríticas son de 4.6 GPa y 6.2 GPa, respectivamente. Los resultados presentados anteriormente de Cui et al.

[338] permiten corroborar los resultados obtenidos en este trabajo de grado y justifican el análisis fenomenológico que genera esta diferencia de durezas.

En la figura 35, también es posible observar la nanodureza obtenida para la fase σ , la cual, corresponde a 12.2 GPa. Estos resultados son respaldados y consistentes con los obtenidos por You et al.[339] quienes cuantificaron la nanodureza de la fase σ entre 12.22 y 14.72 GPa para una aleación de alta entropía $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{40}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$.

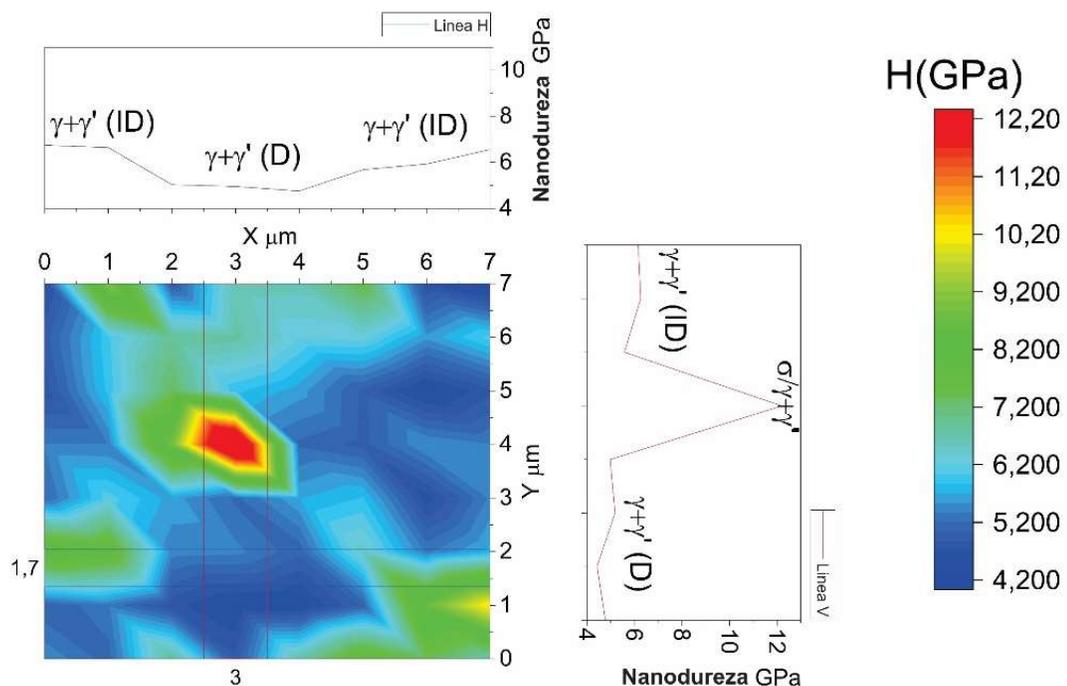


Figura 35. Perfil de nanoindentación por el método de mapeo acelerado de propiedades XPM en muestra salida de fundición.

En las curvas P-h de la figura 36.a, no se observa ningún efecto de maclado, debido principalmente a la característica microestructural dendrítica de la aleación evaluada. Sin embargo, si es posible observar el cambio de pendiente en la gráfica carga-

desplazamiento de la fase eutéctica $\gamma+\gamma'$ dendrítica y $\gamma+\gamma'$ interdendrítica, este efecto se produce por la restricción que proporciona el tamaño de los precipitados γ' al deslizamiento de las dislocaciones en la zona interdendrítica y su mayor enriquecimiento en Ti. Por otro lado, la fase σ es extremadamente rígida, característica intrínseca debida a su alta densidad.

La figura 36.b muestra la activación del flujo de dislocaciones bajo la punta del indentador al observar el pop-in en la zona eutéctica dendrítica e interdendrítica. Se puede observar que para la zona interdendrítica, el pop-in comienza antes debido a que existe una mayor capacidad de flujo de dislocaciones entre los precipitados γ' . La zona eutéctica interdendrítica presenta un pop-in con activación retardada del flujo de dislocaciones en comparación con la zona eutéctica dendrítica. Esta observación se atribuye al enmarañamiento de dislocaciones en la zona interdendrítica debido a la alta concentración de precipitados identificada en esta zona. Este fenómeno se produce porque los precipitados aumentan el esfuerzo cortante necesario para activar el flujo de dislocaciones en la zona de contacto hertziano bajo la punta del indentador, desplazando el pop-in hacia valores de carga más elevados.

Utilizando la ecuación 9, se obtiene el esfuerzo cortante de activación de la dislocación en la zona eutéctica $\gamma+\gamma'$ en las regiones dendrítica e interdendrítica. El esfuerzo cortante de activación del flujo de dislocaciones en las regiones dendrítica e interdendrítica considerando que el modulo residual es de 198 GPa y 215 GPa, respectivamente. Los resultados obtenidos indican una tensión de activación de 6,37

GPa para una carga pop-in de 45,37 μN en la región dendrítica y de 7,28 GPa para una carga pop-in de 57,25 μN . Los resultados se encuentran dentro del rango de activación indicado por He et al. [299] correspondiente al 10% del módulo de elasticidad transversal de la austenita de 7,2 GPa.

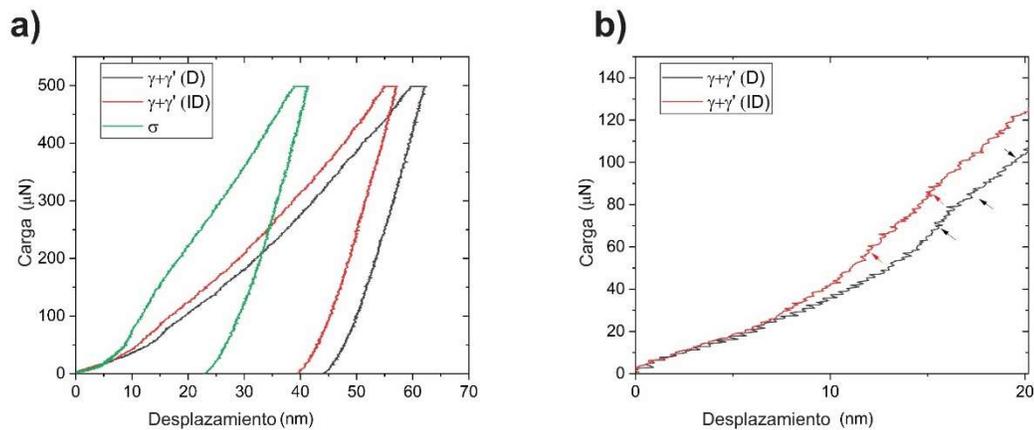


Figura 36. Curva de nanoindentación P-h para las zonas eutécticas ($\gamma+\gamma'$) y fase σ : a) curvas P-h de fases identificadas; b) zona de flujo de dislocaciones en región eutécticas dendríticas e interdendríticas.

La figura 37 muestra el comportamiento de fluencia de la estructura eutéctica $\gamma+\gamma'$ en las zonas dendrítica e interdendrítica. Basándose en lo anterior, se obtuvieron los coeficientes de límite elástico analizando la zona elástica de la curva P-h en cada fase. Se puede observar que hay cambios en la pendiente, lo que indica diferentes mecanismos de fluencia en el material. El coeficiente de fluencia observado indica que la fluencia se produce principalmente bajo un mecanismo de difusión al principio de la zona dendrítica. Esto es totalmente consistente con los resultados observados por SEM, visualizando que la zona dendrítica carece de precipitados ya que éstos precipitan preferentemente en la zona interdendrítica. Estos resultados son consistentes con los

obtenidos por Lee et al. [269] en una aleación de alta entropía CoCrFeMnNi con estructura cristalina FCC. Por lo tanto, se puede deducir que las aleaciones de alta entropía con estructura FCC. El mecanismo de difusión puede ser por difusión reticular como estipula Nabarro - Herring o por fluencia en el límite de grano [269,270,340,341]. Sin embargo, el mecanismo de difusión de Nabarro-Herring es un mecanismo que se produce por aporte de energía térmica.

Del análisis anterior se deduce que el mecanismo de difusión presente en el inicio de la zona dendrítica es el mecanismo de difusión de Coble para un coeficiente de fluencia $n \sim 1$, analizado previamente por Lee et al. [269] y corroborado por Chokshi [342]. Consecuentemente a la fluencia por deformación con $n = 1$, se observa un cambio en la pendiente durante el proceso de carga, que produce un coeficiente de fluencia $n = 0.45$, indicando una relajación en la interacción en la fluencia por difusión. Por último, se observa un aumento considerable del coeficiente de fluencia. Este aumento de la pendiente se atribuye a la interacción de las dislocaciones con la fase γ' en la zona dendrítica, y la zona de relajación previa a la activación del mecanismo de refuerzo por precipitación puede atribuirse al flujo libre de dislocaciones sin enredo en el precipitado. El refuerzo activo por precipitación se libera por el coeficiente de fluencia observado, estando en el rango de $n = 3 - 8$ para producir refuerzo por deslizamiento de dislocaciones, previamente analizado en trabajos de fluencia bajo nanoindentación [269,340,341].

Por otra parte, se observan varias zonas de transición al analizar la respuesta a la fluencia de la zona interdendrítica. Al principio de la interacción de fluencia, se observa un coeficiente $n = 4,4$, lo que indica una activación temprana del refuerzo mecánico por precipitación. Este refuerzo temprano se atribuye a la alta concentración de precipitados en la zona interdendrítica observada previamente por SEM interactuando con las dislocaciones. Al existir una mayor concentración de obstáculos al desplazamiento de la dislocación, la zona eutéctica $\gamma+\gamma'$ interactúa con las dislocaciones activando el mecanismo de refuerzo. El factor n observado al inicio de la zona interdendrítica es muy similar al observado en la zona dendrítica posterior a la zona de relajación. Por tanto, es razonable asociar la interacción de esta zona inicial con los precipitados γ' . Sin embargo, se puede visualizar que el refuerzo por precipitación en la zona al inicio de la interacción de la zona de fluencia no es estable ya que el coeficiente de fluencia disminuye a $n=2,87$ y posteriormente a $n=0,89$, siendo evidente la transición de refuerzo por deslizamiento de dislocaciones a un estado de difusión por límite de grano a temperatura ambiente.

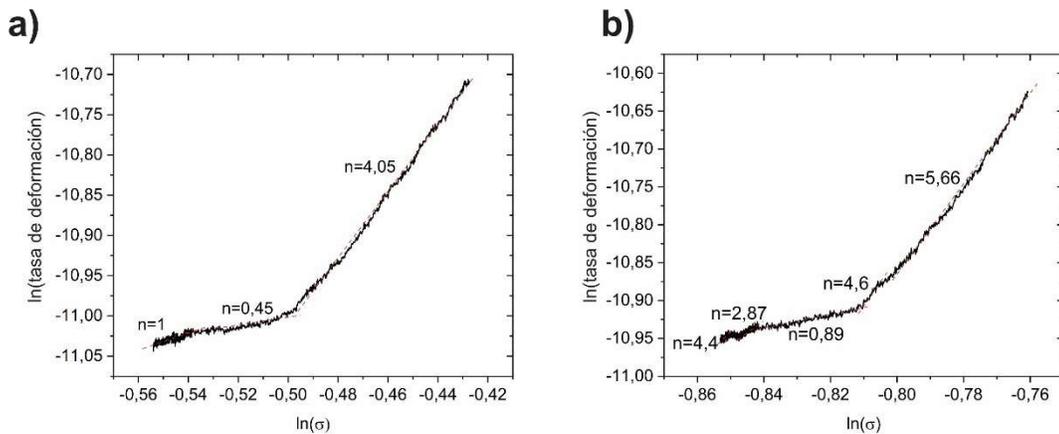


Figura 37. Respuesta de fluencia por nanoindentación: a) zona dendrítica; b) zona interdendrítica.

El fenómeno observado en la zona eutéctica dendrítica e interdendrítica con el mecanismo de fluencia puede atribuirse a que la fracción volumétrica de precipitados γ' generada durante la solidificación no es alta o suficiente para producir un mecanismo más eficiente en la interacción con la dislocación. El esfuerzo cortante que une el enmarañamiento de la dislocación con el precipitado necesario para continuar el flujo plástico no es elevado. Por lo tanto, es fácil continuar el desplazamiento de la dislocación cuando el dominio coherente no presenta una alta densidad de dislocaciones. Este fenómeno podría indicar que los precipitados γ' generan un refuerzo mecánico eficiente a alta fracción de volumen y densidad de dislocaciones en el dominio coherente. Después de la zona de relajación ($n=0,89$), se observa de nuevo un refuerzo del estado de fluencia por el mecanismo de deslizamiento de dislocaciones e interacción con precipitados aumentando el coeficiente de fluencia a $n=4,6$ y $n=5,66$ en la última zona de interacción representando la posible saturación del dominio coherente con densidad de dislocaciones y la alta interacción de precipitados en la zona interdendrítica con la restricción del flujo plástico continuo.

La respuesta a nanoescala de la aleación HEA1 con tratamiento térmico a 600°C y 1200°C se puede visualizar en la figura 35. La respuesta a nanoindentación de la aleación HEA1-1200 (ver figura 38.a)) presenta leves pop – in característicos de un proceso de limitación de flujo plástico. Las no linealidades observadas representan y son características de un proceso de maclado a nanoescala. Sin embargo, la intensidad es baja. El mismo efecto se puede visualizar en la figura 38.b) para la aleación HEA1-600,

donde los pop-in son más intensos que para el caso HEA1-1200. La SFE calculada para la aleación de alta entropía HEA1 mediante JMatPro fue de 32.25 mJ/m^2 estando en el rango superior de la energía de falla de apilamiento requerida para producir maclado. Sin embargo, mediante la ecuación (2) se obtuvo experimentalmente una SFE de 22.5 mJ/m^2 para la aleación HEA1-1200 y de 27.7 mJ/m^2 para la aleación HEA1-600. Basado en la energía de falla de apilamiento obtenidas, es esperable obtener maclado en la aleación. Sin embargo, es probable que la indentación debido a sus niveles de carga, solo genere nanomaclado en la estructura FCC. Esto podría explicar su intensidad de respuesta baja al pop - in. También es notoria la mayor dureza presente en la aleación HEA1-600 respecto a la aleación HEA1-1200. Los resultados de nanodureza obtenidos para la aleación HEA1-600 es de 6.88 GPa, mientras que para la aleación HEA1-1200 la nanodureza es de 4.96 GPa. Estos resultados se atribuyen a los grados de libertad que proporcionan la fase B2, γ' y σ en la aleación HEA1-600. Nuestros resultados también están respaldados por Fan et al. [343] que obtuvieron una nanodureza media de la estructura FCC de 4,51 GPa, y Shen et al. [344] que informaron de una nanodureza de la estructura FCC de 5,76 GPa.

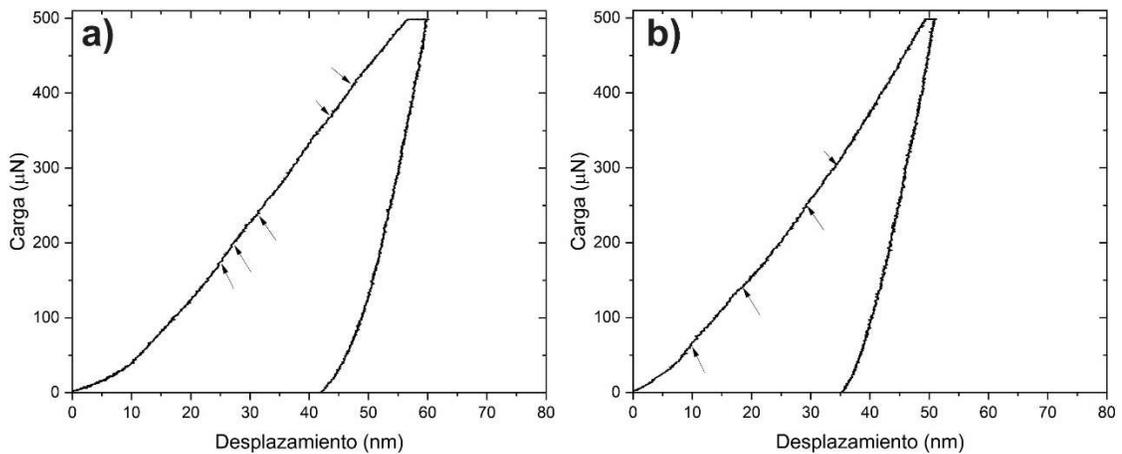


Figura 38. Curvas p-h aleación HEA1: a) aleación HEA1-1200; b) aleación HEA1-600.

La respuesta a la compresión puede observarse en la Figura 39.a, donde se evidencia que la aleación HEA1 salida de fundición alcanza una resistencia a la compresión de 2611 MPa con una deformación del 85,6%. La respuesta mecánica en la aleación de alta entropía investigada es inusualmente alta, con una gran contribución de ductilidad para una estructura FCC y FCC+IM [35].

George et al. [35] realizaron una recopilación de la respuesta mecánica de aleaciones de alta entropía. Su estudio obtuvo sólo dos aleaciones FCC + IM o FCC con una respuesta mecánica a compresión con una ductilidad superior al 60% y una tensión de compresión entre 1000 MPa y 2000 MPa. Estos resultados demuestran que la aleación obtenida en esta investigación presenta una notable respuesta compresiva entre las estructuras FCC y FCC+IM con una considerable capacidad de absorción de energía. Esta elevada velocidad de deformación y resistencia a la compresión se atribuyen a las fases σ y TiC distribuidas coherentemente en la zona interdendrítica y a la fase eutéctica $\gamma+\gamma'$ en la

zona interdendrítica y dendrítica. Joseph et al. [345] obtuvieron una aleación FCC con una resistencia y deformación verdadera sobresalientes, que consistía en una resistencia a la compresión verdadera máxima de 1378 MPa con una deformación verdadera del 97% y con un alto grado de asimetría a la tracción obteniendo una resistencia a la tracción verdadera máxima de 210 MPa con una deformación verdadera del 38%.

Zhang et al. [346] obtuvieron una resistencia a la compresión de 2580 MPa con una ductilidad del 21% en una aleación FeMnCoCr de alta entropía con refuerzo mecánico por elemento intersticial cuando se dopó con N. El efecto de alta resistencia a la compresión observado en [346] es similar al obtenido en esta investigación. Sin embargo, nuestra aleación presenta una mayor tasa de absorción de energía indirecta al tener una deformación del 85,6%. Además, al comparar nuestros resultados con los obtenidos por Joseph et al. [345] se destaca una respuesta mecánica satisfactoria en tracción y compresión, permitiendo un rango funcional para cargas mixtas en condiciones de servicio. Por otro lado, la aleación obtenida por Joseph et al. [345] sólo destacaría en aplicaciones que requieran una alta absorción de energía en compresión, como disipadores sísmicos.

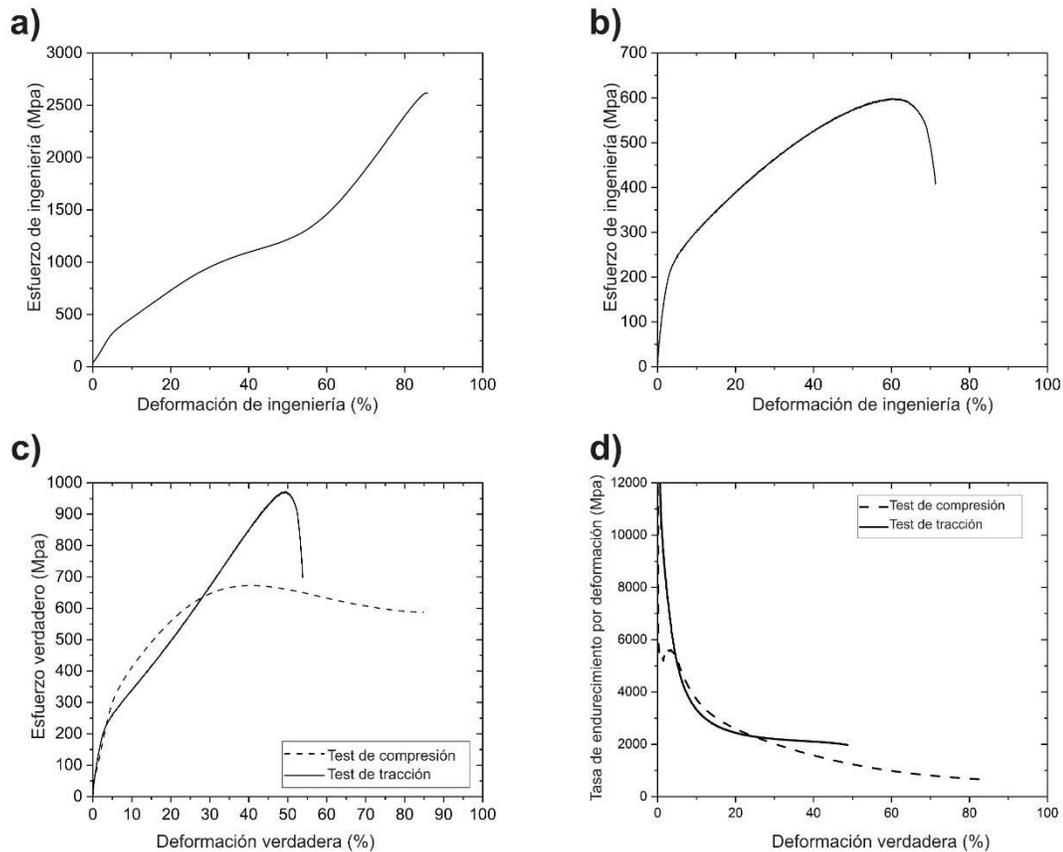


Figura 39. Respuesta mecánica de aleación HEA1 salida de fundición: a) respuesta mecánica a compresión; b) respuesta mecánica a tracción; c) comparación de asimetría en tracción – compresión; d) tasa de endurecimiento por deformación.

La figura 39.b representa el comportamiento bajo cargas de tracción de la aleación HEA1 salida de fundición. La respuesta mecánica bajo tracción obtenida por la aleación investigada es una resistencia máxima a tracción de 598,45 MPa y una deformación del 72,79%. Estos resultados son sobresalientes dentro de las aleaciones de alta entropía con estructura FCC en comparación con los datos de la revisión de Li et al. [347].

A partir de los resultados de tracción presentados, se obtiene una PSE de 43,56 GPa%, lo que indica un alto índice de tolerancia al daño en una estructura salida de fundición.

Esta tolerancia al daño es adecuada para aplicaciones aeroespaciales porque se encuentra en el rango requerido y por encima del valor PSE de las aleaciones utilizadas en el área aeroespacial y energética. Wu et al. [348] diseñaron una aleación FCC eutéctica de alta entropía obteniendo una resistencia máxima a la tracción de 1100 MPa y una deformación del 17% en condición salida de fundición. Estos resultados dan un producto PSE de 18,7 GPa%, lo que indica que tiene una tolerancia al daño convencional. He et al. [349] obtuvieron una PSE de 42,66 GPa% con una resistencia máxima a la tracción de 1094 MPa y una deformación del 39% en una aleación $(\text{FeCoNiCr})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ FCC+ γ' . Aunque los resultados son similares en cuanto a tolerancia al daño, los campos de aplicación son diferentes debido a la extraordinaria respuesta mecánica de ambas aleaciones. Los resultados obtenidos en nuestra investigación posicionan a la aleación HEA1 entre las mejores HEA reportadas en la revisión de respuesta mecánica de Li et al. [33].

En la figura 39.c se compara la respuesta mecánica en condiciones de tensión y deformación verdaderas en la aleación HEA1. Se observa un alto grado de asimetría en la resistencia máxima. Sin embargo, en el límite elástico, la respuesta reduce su asimetría. Los comportamientos de asimetría están siendo investigados actualmente en aleaciones de alta entropía, principalmente para determinar si la asimetría es producida por la microestructura o por un mecanismo de refuerzo activo bajo un tipo de carga preferente [345].

La figura 39.d muestra la velocidad de endurecimiento por deformación de la aleación en condiciones de tracción y compresión, respectivamente. Se puede observar que el primer cambio en la pendiente se produjo en la respuesta mecánica de tracción, lo que significa que el mecanismo de deslizamiento de dislocaciones se activa primero en el ensayo de tracción. También puede observarse que no se produce un aumento del endurecimiento dentro del dominio de deformación. Por lo tanto, no hay ningún otro mecanismo de endurecimiento asociado, como la macla o la transformación de fase [350]. Debido a la mayor ductilidad en la respuesta mecánica de compresión, es evidente un mayor movimiento de dislocaciones en relación con la respuesta mecánica de compresión.

La figura 40 contiene la respuesta mecánica de la aleación HEA1-1200 y HEA1-600. Es posible observar que la aleación con tratamiento térmico a 600°C presenta una significativa mejoría en su resistencia máxima a la tracción con una pérdida parcial de la ductilidad. La resistencia adicional se encuentra asociada a los mecanismos de interacción entre dislocaciones y precipitados en la matriz como mecanismo adicional al observado en la muestra solubilizada. Sin embargo, es posible observar que la deformación en ambas condiciones de tratamiento térmico es similar. La deformación máxima obtenida para la muestra HEA1-1200 es de 81.46%, mientras que la deformación máxima para la aleación HEA1-600 es de 79.82%. En cambio, la diferencia entre la resistencia máxima a la tracción es significativa. La aleación HEA1-1200 presenta una resistencia máxima de 492.21 MPa, mientras que la aleación HEA1-600 tiene una resistencia máxima de 596.87% MPa. La principal diferencia en la ductilidad

se atribuye a los mecanismos de refuerzo por precipitación presentes en ambas aleaciones. La presencia de fase B2 identificada por difracción de rayos X en la aleación HEA1-600 proporciona un equilibrio entre ductilidad y resistencia en aleaciones de alta entropía [19,351–353].

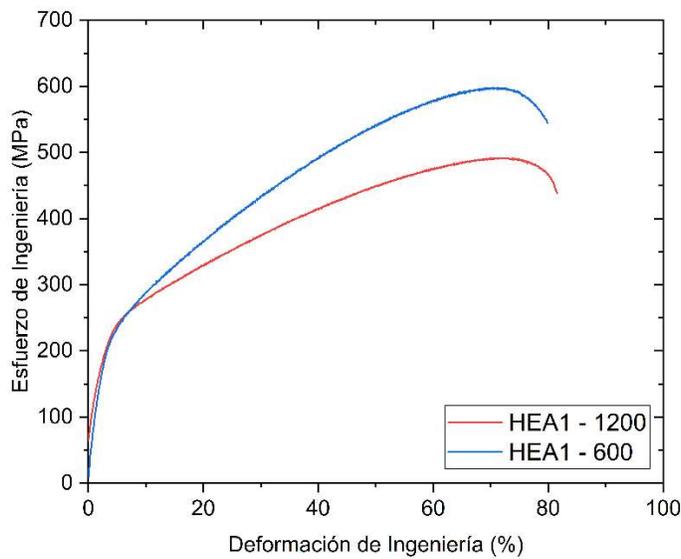


Figura 40. Respuesta mecánica de aleación HEA1 – 1200 y HEA1 – 600 a tracción.

Los resultados obtenidos por tracción uniaxial en la aleación HEA1 en sus distintas condiciones de tratamiento térmico se pueden visualizar en la Tabla 18.

Tabla 18. Características mecánicas de aleación HEA 1 en distintas condiciones de tratamiento.

| Temperatura °C | YS MPa | UTS MPa | ME% | PSE GPa% |
|----------------|--------|---------|-------|----------|
| HEA1 | 215.16 | 598.45 | 72.79 | 43.56 |
| HEA1-1200 | 225.12 | 592.21 | 81.46 | 48.24 |
| HEA1-600 | 223.35 | 596.87 | 79.82 | 47.64 |

La figura 41 muestra la zona de fractura en tracción de la aleación HEA1 en las tres condiciones evaluadas. Se puede observar la presencia de grandes bandas de deslizamiento, de las cuales, muchas presentaron estrías severas resultantes de la gran deformación durante el rango plástico. Las bandas deslizantes dan cuenta de una deformación uniforme, lo cual es consistente con el mecanismo observado en los ensayos de tracción y SEM. Estos resultados concuerdan con lo expuesto y observado por Li et al. [354] en mecanismos de fractura en aleaciones de alta entropía. El ángulo de las bandas de deslizamiento se encuentra en un rango de 39° a 47° en todas las muestras, siendo este característico del deslizamiento de dislocaciones al estar sometidas a cargas axiales en tensión y corresponde al ángulo de cortante máximo. Adicionalmente, se encontró un ángulo secundario de deslizamiento que se encuentra entre 20° y 30° para todas las muestras.

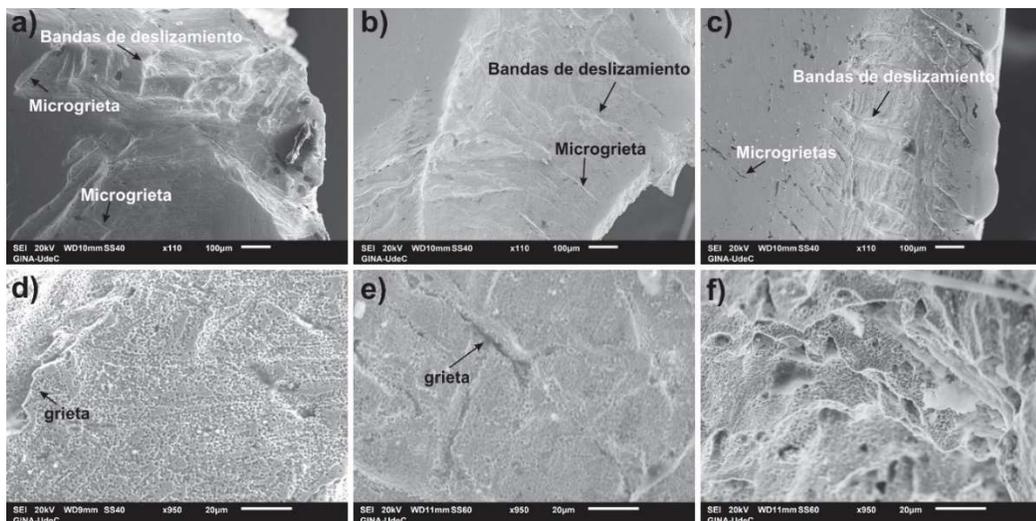


Figura 41. Imágenes de microscopía electrónica de barrido en zonas de fractura de muestras ensayadas en tracción: a) zona de estricción – ruptura HEA1 salida de fundición; b) zona de estricción – ruptura HEA1-1200; c) zona de estricción – ruptura HEA1-600; d) zona de falla HEA1 salida de fundición; e) zona de falla HEA1-1200; f) zona de falla HEA1-600.

Estos resultados indican que existen dos orientaciones de tensión preferenciales en la aleación HEA1 sin importar su condición de tratamiento térmico, teniendo una capacidad de deformación homogénea en todo el rango plástico. Las bandas de deslizamiento primarias se caracterizan por tener una alta intensidad de deformación y con un patrón escalonado (ver figura 41.a),b),c)). La alta intensidad observada explica la tensión principal en esa dirección, que es consistente con la dirección preferencial de las microfisuras y el ángulo de esfuerzo cortante máximo por el deslizamiento preferencial de las dislocaciones en este tipo de estructuras. Estas bandas de deslizamiento primarias también muestran un patrón de daño discontinuo, el cual está relacionado con una alta tasa de absorción de energía, reduciendo así la aparición y propagación severa de grietas. En cambio, las bandas deslizantes secundarias se asocian a discontinuidades formada por la propagación de daño o de líneas de plasticidad en contacto con precipitados generando un cambio en el ángulo de deslizamiento. Las figuras 41.d),e),f) presentan micro agujeros característicos de daño por deformación plástica en metales.

En la figura 42, se puede observar la muestra HEA1-600 con diferentes temperaturas de ensayos de tracción, las cuales consistieron en temperatura ambiente, 250°C, 600°C y 800°C. La muestra ensayada a 250°C presenta un aumento del esfuerzo de fluencia y una disminución del esfuerzo máximo a la tracción respecto a la muestra ensayada a temperatura ambiente. Este aumento en la ductilidad puede estar relacionado a un efecto de flujo plástico relevante. La muestra ensayada a 250°C tiene un comportamiento de inestabilidad de flujo plástico en la curva esfuerzo deformación sobre la fluencia. Este comportamiento está relacionado con un mecanismo limite asociado al efecto TWIP que

involucra la generación de dislocaciones y su deslizamiento. Esto ocurre debido a la influencia que tiene sobre el mecanismo TWIP la energía de falla de apilamiento y su dependencia con la temperatura. La energía de falla de apilamiento con la temperatura aumenta, lo que produce un comportamiento de generación y deslizamiento de dislocaciones al estar en el umbral de temperatura límite de la energía de falla de apilamiento requerida para su formación. Adicionalmente, se debe contemplar el efecto del envejecimiento por deformación dinámica y el anclamiento de dislocaciones bajo campos difusivos [355]. Por otro lado, el aumento de la ductilidad puede estar relacionado a un aumento del tamaño de grano durante el ciclo de calentamiento. El efecto de inestabilidad en la curva esfuerzo deformación es más pronunciada para la temperatura de 600°C y a los 800°C desaparece. El análisis del fenómeno se describirá a continuación.

Las estrías o inestabilidades observadas a 250°C y 600°C se asocian a un comportamiento de flujo plástico. Este comportamiento indica que existe un estado de relajación intermedia en el estado de tensión del material. Este fenómeno no se observa a temperatura ambiente, debido a que los mecanismos de plasticidad son constantes y generan una restricción al movimiento de la dislocación efectivo. Sin embargo, al aumentar la temperatura a 250°C, el efecto del maclado se reduce debido a la activación de planos de deslizamiento adicionales y el aumento de la energía de falla de apilamiento. Estos fenómenos generan un estado de inestabilidad en el refuerzo, reduciendo el anclamiento efectivo de las dislocaciones produciendo la relajación que muestra la curva esfuerzo deformación. Adicionalmente, existe un mecanismo difusivo,

que genera vacancias parciales y esto es aún más pronunciado cuando existen elementos intersticiales como es el carbono en esta aleación. Este fenómeno de flujo plástico está asociado con el envejecimiento por deformación dinámica que consiste en la interacción de dislocaciones móviles y átomos de soluto en difusión durante la deformación plástica descrito por el efecto Portevin-Le-Chatelier [355]. Basado en lo expuesto anteriormente, es posible describir la curva de esfuerzo deformación realizada a 600°C. El aumento de la temperatura indica claramente la inexistencia de dislocaciones debido al aumento de la energía de falla de apilamiento y su respectiva supresión. Por otro lado, la temperatura elevada aumenta los mecanismos difusivos generando un consistente aumento del estado de relajación durante el flujo plástico y se encuentra dominado solamente por el efecto Portevin-Le-Chatelier [239]. Para la temperatura de 800°C el efecto no se presenta debido a una pérdida de átomos de soluto atrapados en bucles de dislocación como lo indico previamente Brechtel et al. [356].

Otto et al. [357] evaluaron la respuesta mecánica de la aleación de alta entropía FCC CoCrFeMnNi refractaria a distintas temperaturas. Ellos obtuvieron una resistencia máxima de 560 MPa y 60% de deformación a la fractura a 20°C, mientras que la aleación HEA1-600 tiene una resistencia máxima a la tracción de 596.8 MPa con 79.82%. Los resultados obtenidos indican que la aleación desarrollada en esta tesis doctoral tiene un desempeño superior para aplicaciones estructurales a temperatura ambiente. La resistencia a altas temperaturas de la aleación evaluada en [357] indicó que a 600°C y 800°C se obtuvieron resistencias máximas a la tracción equivalentes a 360 MPa con 50% de deformación a la falla y 100 MPa con 65% de deformación a la falla

respectivamente. La aleación HEA1-600 en cambio, presenta una resistencia de 517.77 MPa con 58.07% de deformación a la falla y 266.61 MPa con 38.21% de deformación a la falla. La aleación desarrollada presentada en este trabajo de investigación demuestra que tiene una resistencia 43.82% superior a 600°C y 62.49% a 800°C respecto a la aleación refractaria FCC desarrollada por Otto et al. [357].

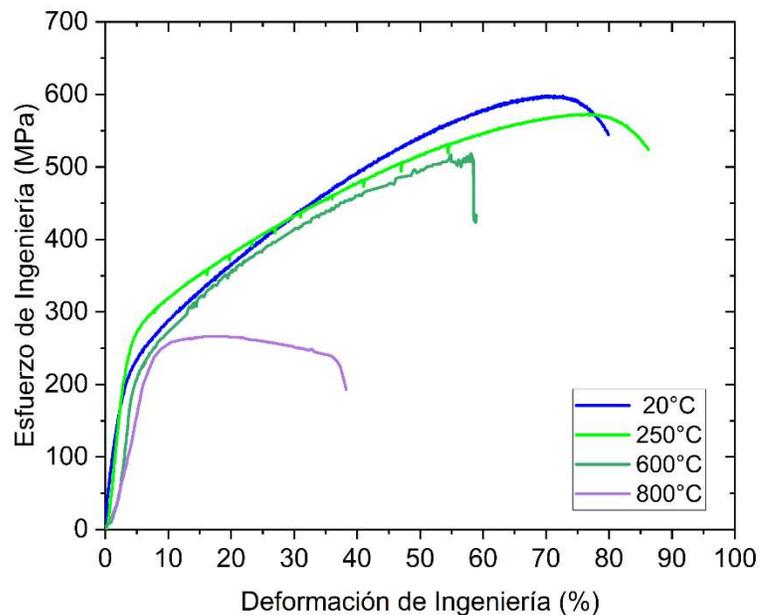


Figura 42. Resultados de tracción uniaxial a diferentes temperaturas para la aleación HEA1-600.

La respuesta mecánica obtenida en la figura 42 es superior al acero super austenítico 30Cr25Ni32Mo3 investigado por Ebrahimi et al. [358]. Ellos reportaron una resistencia máxima de 583 MPa con una deformación de un 45.5% a temperatura ambiente y una resistencia a la tracción a 800°C de 255 MPa con una deformación de 28 % aproximadamente. Tian et al. [359] evaluó mecánicamente el acero super austenítico 16Cr25Ni obteniendo como resistencia máxima 722 MPa y una ductilidad de 19% al

añadir un 2% en peso de Si. También registro una resistencia máxima a la tracción de 675% con un 37.5% de deformación al añadir un 0.03% en peso de silicio. La resistencia máxima a la tracción del acero con 0.03% de silicio a 550°C fue de 524 MPa y 42.3% de deformación. Ding et al. [360] evaluaron la resistencia a tensión en diferentes temperaturas de superaleaciones base níquel. La resistencia máxima a la tracción a temperatura ambiente para la aleación DD6 es de 1200 MPa con una deformación aproximada de un 18%. Al aumentar la temperatura, a 750°C la resistencia máxima a la tracción es de 1250° MPa aproximadamente con una deformación de 8%. Zhang et al. [361] evaluaron la resistencia a altas temperaturas de la aleación Inconel 718 obteniendo una resistencia máxima a la tracción de 1400 MPa con una deformación de 35% a temperatura ambiente. Sin embargo, al evaluar la respuesta mecánica a 650°C obtuvieron una resistencia máxima de 1190 MPa con una ductilidad de 37% aproximadamente.

Los antecedentes expuestos anteriormente describen la respuesta mecánica de aleaciones avanzadas con base austenítica (ver figura 43). Al comparar la aleación HEA1 con los aceros super austeníticos, estos presentan una resistencia máxima a la tracción similar y una ductilidad notablemente inferior. Por otro lado, las superaleaciones base níquel, exhiben una resistencia considerablemente mayor que la aleación HEA1, pero la deformación es significativamente inferior. En resumen, la aleación HEA1 presenta una resistencia adecuada para una aleación austenítica de alta resistencia proporcionada el mecanismo de precipitación y una ductilidad superior a aleaciones y super aleaciones

austeníticas lo que supera o equipara la tasa de absorción de energía indirecta (tolerancia al daño).

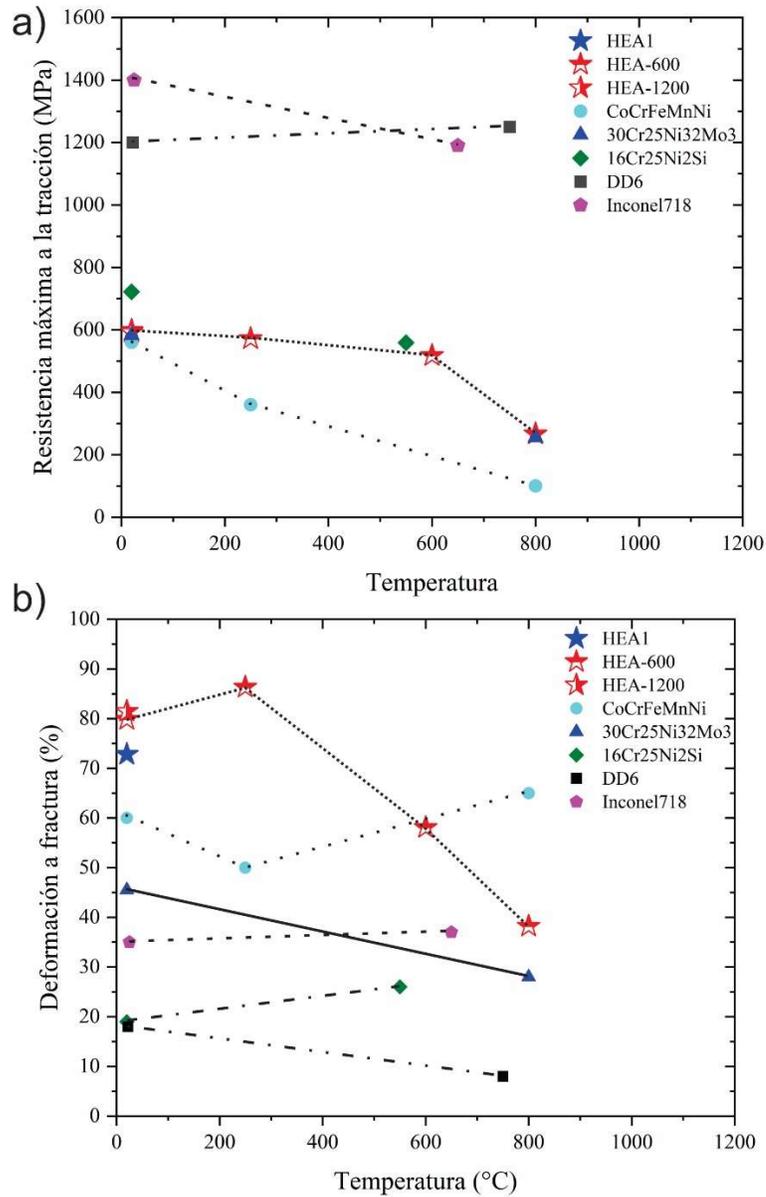


Figura 43. Gráfico comparativo de respuesta mecánica de aleaciones avanzadas de base austenítica y la aleación HEA1: a) resistencia máxima a la tracción; b) deformación a fractura.

Li et al. [33] analizaron la respuesta mecánica de aleaciones de alta entropía y compararon su comportamiento respecto a aleaciones tradicionales. Al comparar la aleación HEA1-1200 tiene una tolerancia al daño máxima a temperatura ambiente de 48.24 GPa%, valor que se encuentra cercano a la media de los aceros austeníticos de alta resistencia que tienen una tolerancia al daño de 53 GPa% aproximadamente. De igual manera, se encuentra por sobre la tolerancia al daño promedio de una super aleación base níquel equivalente a 42 GPa%. Esto permite corroborar que la aleación diseñada se encuentra por sobre las super aleaciones base níquel utilizadas comúnmente en el área aeroespacial en tolerancia al daño, aun cuando estas últimas presentan mejores resultados en resistencia máxima a la tracción.

La discusión anterior, verifica que la aleación HEA1-600 tiene una resistencia destacable a altas temperaturas respecto a aleaciones de alta entropía refractaria debido a los mecanismos de refuerzo con los cuales se diseñó. Yang et al. [362] evaluaron la aleación de alta entropía refractaria $Al_{0.1}CoCrFeNi$ a altas temperaturas. La resistencia máxima obtenida en [362] a 600°C fue de 220 MPa y 28% de deformación máxima a la falla, siendo inferior a la resistencia obtenida en este trabajo. Además, la tolerancia al daño a altas temperaturas obtenida para la aleación HEA1-600 es de 30.06 GPa% a 600°C y 10.18 GPa% a 800°C. Estos resultados indican que la tolerancia al daño de la aleación es adecuada para altas temperaturas y trabajo en condiciones energéticas y aeroespaciales hasta una temperatura de 600°C. Temperaturas superiores a esta podrían generar una alta capacidad de falla prematura para condiciones de trabajo de alto desempeño. Sin embargo, la respuesta mecánica a 800°C es superior a las dos aleaciones

de alta entropía señaladas. También se encuentra por sobre la media de aleaciones de alta entropía FCC y FCC+Im reportadas para trabajo a bajas y altas temperaturas, lo que se puede respaldar con el trabajo realizado por Goorse et al. [363] y Li et al. [33]. Las características de la respuesta mecánica se pueden observar en la tabla 19.

Tabla 19. Características mecánicas de la aleación HEA1-600 a altas temperaturas.

| Temperatura °C | YS MPa | UTS MPa | ME% | PSE GPa% |
|----------------|--------|---------|-------|----------|
| 20 | 206.59 | 596.87 | 79.82 | 47.64 |
| 250 | 246.60 | 571.64 | 86.32 | 49.34 |
| 600 | 190.35 | 517.77 | 58.07 | 30.06 |
| 800 | 203.02 | 266.61 | 38.21 | 10.18 |

Se puede observar que la pérdida de resistencia a la tracción entre la aleación HEA1-600 ensayada a 250°C es baja respecto a la muestra ensayada a temperatura ambiente y la ductilidad como se indicó anteriormente aumenta parcialmente, siendo una aleación apta para trabajar a temperaturas de servicio de 250°C. En cambio, cuando la temperatura aumenta a 600°C existe una disminución de la ductilidad, efecto observado comúnmente en aceros TWIP debido a la nula interacción de maclas en el campo de plasticidad [364]. El ensayo a 600°C aún muestra una resistencia y deformación adecuada y se deduce que tendría una respuesta aceptable a altas temperaturas, aunque para verificar este comportamiento se debe evaluar los efectos cinéticos de transformación y engrosamiento de fases mediante ensayos de termofluencia.

En la figura 44 se puede visualizar la tasa de endurecimiento por deformación de las aleaciones HEA1-600 a las respectivas temperaturas de ensayos de tracción. Se puede observar que en todos existe presencia de pequeñas inestabilidades. Para la aleación

ensayada a temperatura ambiente se puede observar que no existe presencia de un aumento considerable del endurecimiento por deformación, lo que no es característico en aleaciones con mecanismo TWIP. Sin embargo, es un comportamiento observado en aleaciones de alta entropía que contienen este mecanismo de plasticidad inducida por maclado a nivel de nano escala [365–367]. El mismo fenómeno fue observado en la aleación de alta entropía $\text{Cr}_{10}\text{Mn}_x\text{Fe}_{80-x}\text{Co}_{10}$ con mecanismo TRIP reportada por Li et al. [368]. Este efecto se atribuyó al endurecimiento en la fase estable por la formación de nanomaclado y el aumento de este por la transformación de fase.

El endurecimiento por deformación en la aleación ensayada a temperatura ambiente es significativo y alcanza una meseta que representa un cambio en el flujo de deformación importante, atribuido principalmente a un mecanismo de maclado. Bajo el criterio de considere, la curva de endurecimiento por deformación de la aleación ensayada a temperatura ambiente indica que la estricción se generará para una mayor tensión y una alta ductilidad. Al aumentar la temperatura, se observa una disminución en la tasa de endurecimiento, pero un evidente endurecimiento por deformación no observado en la muestra ensayada a temperatura ambiente. El aumento de la temperatura genera un incremento en la energía de falla de apilamiento, por lo cual, el posible efecto de plasticidad inducida por transformación sería nulo y el endurecimiento mostrado puede ser atribuible a nuevas fases presentes debido a efectos cinéticos o la interacción de los precipitados y su engrosamiento con las dislocaciones.

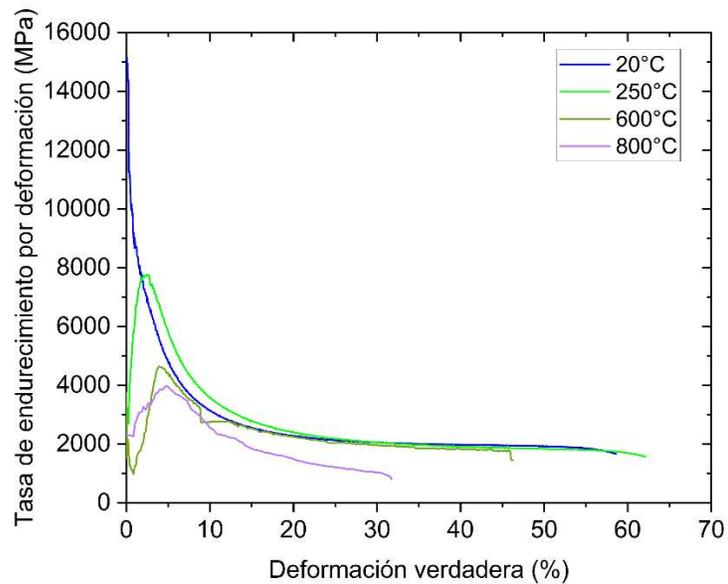


Figura 44. Tasa de endurecimiento por deformación en HEA1-600 a altas temperaturas.

La figura 45 muestra la microestructura resultante de los ensayos realizados a temperatura ambiente y 250 °C respectivamente. Los resultados observados indican la comprobación de la hipótesis inicial que consiste en un refuerzo por maclado en la aleación diseñada. Sin embargo, existe una gran diferencia asociada a los mecanismos con el aumento de la temperatura.

Se puede observar en la figura 45.a) que la aleación a temperatura ambiente comparte dos mecanismos de refuerzo por plasticidad, que consisten en el maclado y martensita inducida por deformación, siendo este último mecanismo de plasticidad el predominante. En contraste, para una temperatura de 250°C (ver figura 45.b)) existe un refuerzo de maclado. Estos resultados explican las curvas de endurecimiento por

deformación obtenidas en la figura 44 para las muestras ensayadas a temperatura ambiente y 250°C.

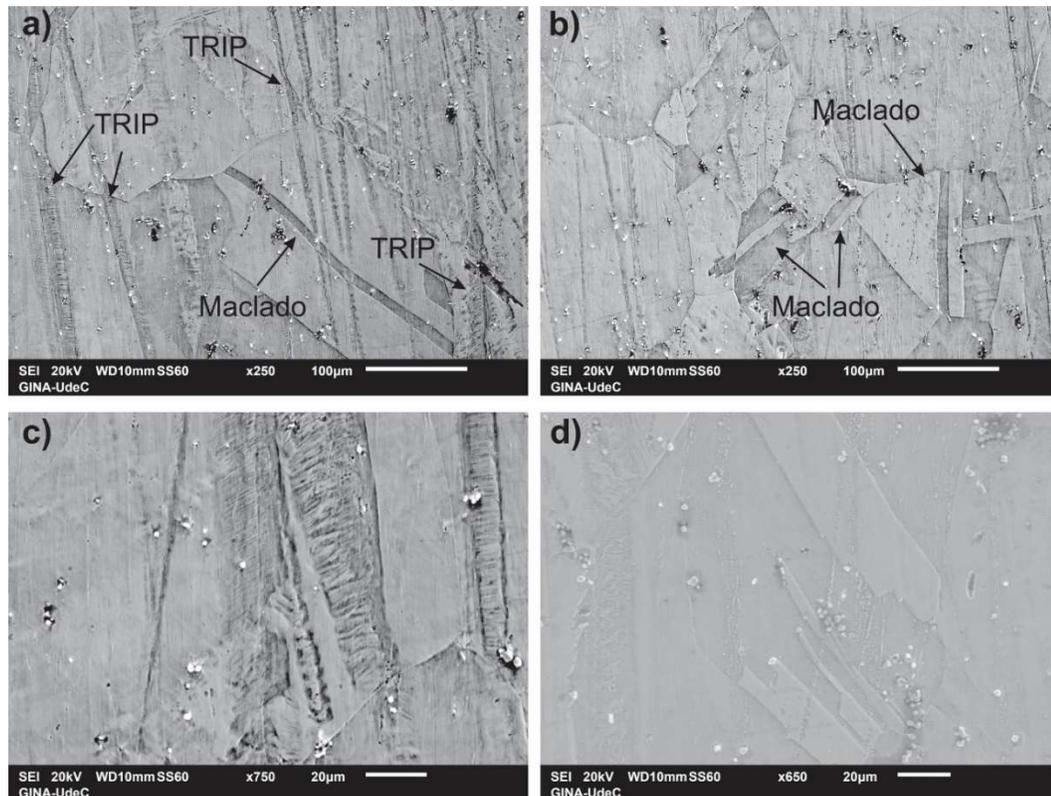


Figura 45. Caracterización por microscopía electrónica de barrido a muestras HEA1-600 sometida a tracción: a) HEA1-600 deformada a 25°C con magnificación de 250x; b) HEA1-600 deformada a 250°C con magnificación de 250x; c) HEA1-600 deformada a 25°C con magnificación de 750x; d) HEA1-600 deformada a 250°C con magnificación de 750x.

En la figura 45.c) se observa en detalle la transformación inducida por deformación a temperatura ambiente observada previamente por Li et al. [369] en una aleación de alta entropía con mecanismo TRIP y en la figura 45.d) se observa el maclado que se produce a 250°C.

Como se discutió anteriormente, los mecanismos de plasticidad inducida dependen de la energía de falla de apilamiento, la cual, es dependiente de la temperatura. Basado en orden de estabilidad en cada mecanismo, la plasticidad inducida por transformación necesita una menor energía de falla de apilamiento, mientras que el maclado requiere de un rango mayor. Los resultados de microscopía electrónica de barrido indican que la muestra ensayada a temperatura ambiente comparte un mecanismo por refuerzo preferencial TRIP y secundario TWIP, por lo cual, la energía de falla de apilamiento se debe encontrar en el límite del refuerzo TWIP, generando el mecanismo TRIP/TWIP. Al aumentar la temperatura, la energía de falla de apilamiento aumenta y se mantiene solamente el refuerzo TWIP en la aleación.

Además de la energía de falla de apilamiento, se debe considerar el efecto de la velocidad de deformación. El maclado se favorece a velocidades de deformación mayor, por lo cual, el efecto de ablandamiento en la aleación al aumentar la temperatura produce un incremento inminente de la deformación, favoreciendo la formación de maclado. En otras palabras, el maclado se favorece a bajas temperaturas con una SFE adecuada y altas velocidades de deformación, de lo contrario desliza [365]. Los resultados obtenidos respecto a los mecanismos de plasticidad son consistentes con lo indicado por Li et al. [368] quienes indican que la presencia de efecto TRIP genera una disminución de la estabilidad de fase austenítica, desplazando el mecanismo de generación de maclas por el de transformación de fases.

La figura 46 representa la microestructura de las muestras ensayadas a 600°C y 800°C respectivamente. Se puede observar en la figura 46.a) que la microestructura presenta distorsión por deformación a 600°C. Sin embargo, no presenta maclado debido a los fenómenos de deslizamiento e incremento de energía de falla de apilamiento. La muestra ensayada a 800°C (ver figura 46.b)) presenta una estructura sin deformación, lo que se asocia al proceso de recristalización completa. Adicionalmente, se observa un cambio microestructural debido al ciclo de calentamiento y estabilización cinética y termodinámica. Desde las imágenes de microscopía electrónica de barrido se desprende que la disminución en la resistencia máxima a la tracción y pérdida parcial de la ductilidad se debe a la inactividad del mecanismo de refuerzo por plasticidad inducida TRIP y TWIP en la aleación. Adicionalmente, las inestabilidades en el flujo plástico observadas en la curva de tracción a 600°C se deben principalmente al envejecimiento por deformación dinámica producida por el efecto Portevin-Le-Chatelier. Este mecanismo se forma en la vecindad de núcleos de dislocaciones en movimiento o fallas de apilamiento aumentando la tensión de cortante dificultando así el movimiento de las dislocaciones de manera inestable [370–372]. Este efecto de endurecimiento es más efectivo cuando la velocidad de desplazamiento de las dislocaciones compite con la velocidad de difusión [373], lo que explicaría el mecanismo efectivo a 600°C, su baja actividad a 250°C y nula actividad a 800°C. Además, Cai et al. [374] indicaron que los precipitados γ' también influyen en la generación de inestabilidad de flujo plástico observadas en la curva de esfuerzo deformación contribuyendo a las curvas de inestabilidad sobre la fluencia en superaleaciones base níquel. La contribución de los

precipitados γ' los asociaron a la segregación de Suzuki y las intersecciones de las fallas de apilamientos de diferentes planos de deslizamiento, potenciando el envejecimiento por deformación dinámica.

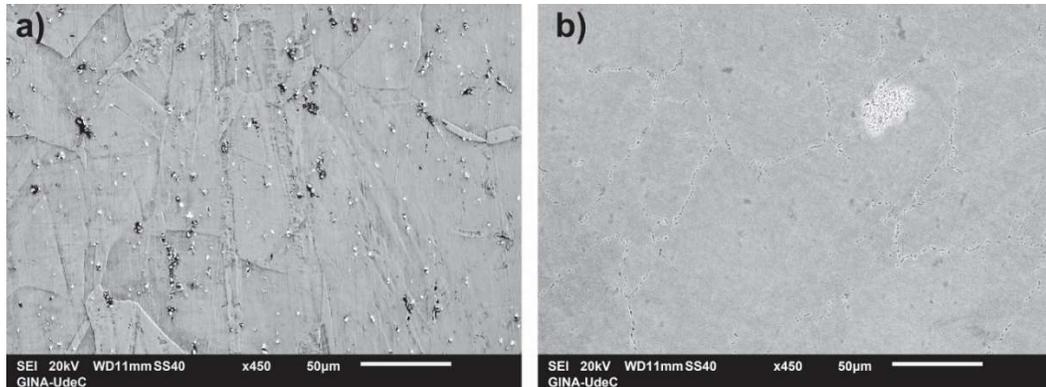


Figura 46. Caracterización por microscopía electrónica de barrido de aleación HEA 1 sometida a tracción: a) aleación HEA1-600 deformada a 600°C; b) aleación HEA1-600 deformada a 800°C.

El cambio microestructural a 800°C podría explicar la reducción de la ductilidad severa respecto a la muestra ensayada a 600°C y el mecanismo de endurecimiento observado en la curva de tasa de endurecimiento por deformación lo que se atribuye al mecanismo de refuerzo por precipitación al analizar la figura 46.b).

El detalle de la microestructura obtenida al ensayar mecánicamente a 800°C se detalla en la figura 47. Es posible observar en la figura 43.b) la formación de la fase $\eta(\text{Ni}_3\text{Ti})$ y es consistente morfológicamente con la obtenida por Wong et al. [375] en la aleación Nimonic 263 con envejecimiento a 750°C. La fase η es la fase estable resultante de la transformación de fase de $\gamma'(\text{Ni}_3\text{Ti})$ para superaleaciones base níquel a temperaturas cercanas a los 750°C [374,376].

Basándose en los hallazgos observados en las imágenes de microscopía electrónica de barrido es posible que el endurecimiento observado en la muestra ensayada a 800°C sea causado por la fase η y su disposición homogénea y coherente con la matriz. En la figura 47.b se detallan cuatro zonas de caracterización EDS para la identificación química de las fases. Los resultados se observan en los espectros EDS de las figuras 47.c),d),e),f) y sus hallazgos se presentan en la tabla 20.

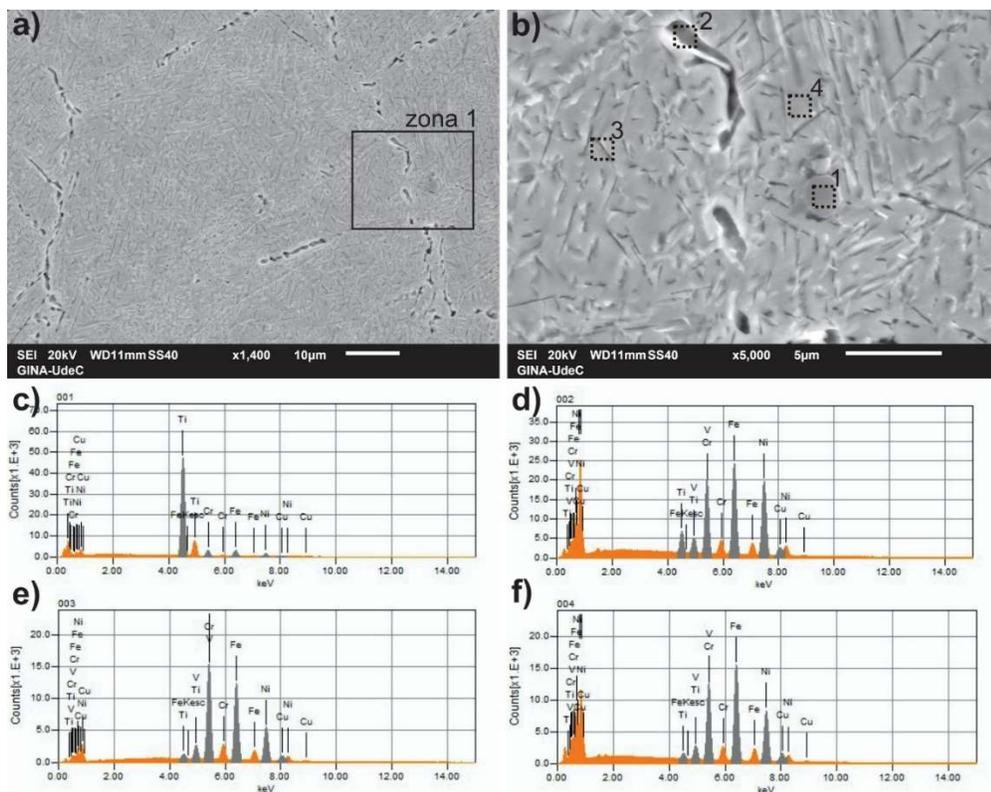


Figura 47. Caracterización por microscopía electrónica de barrido y EDS a muestra HEA1-600 ensayada a tracción y recristalizada a 800°C: a) HEA1-600 recristalizada con magnificación de x1400; b) zona 1 con magnificación de 5000x; c) espectro EDS de identificador 1; d) espectro EDS de identificador 2; e) espectro EDS de identificador 3; f) espectro EDS de identificador 4.

Tabla 20. Resultados de caracterización EDS en muestra HEA1-600 ensayada a 800°C.

| Fases | Fe | Cr | Ni | Ti | V | Cu |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|------|
| TiC | 22.05 | 12.30 | 17.42 | 40.53 | 4.02 | 3.69 |
| η | 29.27 | 21.45 | 28.52 | 12.02 | 3.82 | 4.93 |
| σ | 37.25 | 36.10 | 18.77 | 1.02 | 4.51 | 2.34 |
| Austenita | 36.25 | 17.53 | 32.57 | 1.31 | 2.77 | 9.57 |

La respuesta mecánica a bajas temperaturas obtenidas mediante ensayos Charpy se observan en la tabla 21 y figura 48. En este contexto Jiang et al. [377] evaluó la resistencia al impacto mediante ensayos Charpy en una aleación de alta entropía $\text{Cr}_{26}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{14}$ con tratamiento de solubilización obteniendo una resistencia al impacto de 59.5 J/cm^2 y 66.7 J/cm^2 a 25°C y -196°C respectivamente. Adicionalmente, caracterizo la aleación CrMnFeCoNi , obteniendo una resistencia al impacto de 60.7 J/cm^2 y 60.6 J/cm^2 a temperatura de 25°C y -196°C , respectivamente. Zhiming et al. [378] obtuvieron para una aleación $(\text{CoCrFeMnNi})_{98}\text{C}_2$ una resistencia al impacto de 86 J/cm^2 a -196°C y de 85 J/cm^2 para una temperatura de 20°C . En cambio, para una aleación $(\text{CoCrFeMnNi})_{99.5}\text{C}_{0.5}$ se obtuvo una resistencia al impacto de 130 J/cm^2 a -196°C y de 119 J/cm^2 a 20°C . De la misma manera, la resistencia al impacto en la aleación CoCrFeMnNi a -196°C es de 140 J/cm^2 y de 142 J/cm^2 a 20°C . Li et al. [379] evaluó la resistencia al impacto en la aleación de alta entropía FeCoCrNi para distintas temperaturas de tratamiento térmico. Los resultados indicaron que la aleación tratada térmicamente a 500°C y 700°C presentaron 44.25 J/cm^2 y 70 J/cm^2 respectivamente a una temperatura de ensayo de 20°C . Además, la muestra con tratamiento térmico de solubilización a 1200°C presento una resistencia al impacto de 90.25 J/cm^2 .

Tabla 21. Resumen de resultados obtenidos por Charpy en aleación HEA1-600 y HEA1-1200 comparado con aleaciones de alta entropía ensayadas en condiciones criogénicas.

| Aleación | Temperatura | Resistencia al impacto | Ref. |
|--|-------------|--------------------------|--------------|
| Cr ₂₆ Mn ₂₀ Fe ₂₀ Co ₂₀ Ni ₁₄ | 25°C | 59.5 J/cm ² | [377] |
| Cr ₂₆ Mn ₂₀ Fe ₂₀ Co ₂₀ Ni ₁₄ | -196°C | 66.7 J/cm ² | [377] |
| CrMnFeCoNi | 25°C | 60.7 J/cm ² | [377] |
| CrMnFeCoNi | -196°C | 60.6 J/cm ² | [377] |
| (CoCrFeMnNi) ₉₈ C ₂ | 20°C | 85 J/cm ² | [378] |
| (CoCrFeMnNi) ₉₈ C ₂ | -196°C | 86 J/cm ² | [378] |
| (CoCrFeMnNi) _{99.5} C _{0.5} | 20°C | 119 J/cm ² | [378] |
| (CoCrFeMnNi) _{99.5} C _{0.5} | -196°C | 130 J/cm ² | [378] |
| CoCrFeMnNi | 20°C | 142 J/cm ² | [378] |
| CoCrFeMnNi | -196°C | 140 J/cm ² | [378] |
| FeCoCrNi-500 | 20°C | 44.25 J/cm ² | [379] |
| FeCoCrNi-700 | 20°C | 70 J/cm ² | [379] |
| FeCoCrNi-1200 | 20°C | 90.25 J/cm ² | [379] |
| HEA1-600 | 25°C | 80.93 J/cm ² | Este trabajo |
| HEA1-600 | -196°C | 83.38 J/cm ² | Este trabajo |
| HEA1-1200 | 25°C | 93.195 J/cm ² | Este trabajo |
| HEA1-1200 | -196°C | 103.01 J/cm ² | Este trabajo |

Basado en los antecedentes anteriores, se observa que la aleación HEA1-1200 presenta una resistencia al impacto destacable dentro de la categoría de aleaciones de alta entropía con estructura FCC reportadas a temperaturas criogénicas y ambiente siendo mejor que las aleaciones investigadas por Jiang et al. [377] y Li et al. [379] (ver figura 48). Lo anterior se desprende de la resistencia obtenida para la aleación HEA1-1200 de 93.195 J/cm² a temperatura ambiente y 103.01 J/cm² a temperatura de -196°C aproximadamente. Analizando los resultados obtenidos por Zhiming et al. [378] se puede deducir que el efecto del carbono influyo en la resistencia al impacto de la

aleación HEA1, disminuyendo su tasa de absorción de energía. Sin embargo, aún en las condiciones presentadas en este trabajo, tiene una resistencia al impacto superior. Kim et al. [114] desarrollaron un acero austenítico 22Mn-045C-1Al para evaluar su resistencia al impacto a temperaturas criogénicas debido al efecto TWIP. Ellos obtuvieron una resistencia al impacto de 150 J/cm² a temperatura de -196°C. La tasa de absorción de energía es superior a la obtenida por HEA1-1200. Sin embargo, el alto contenido de Mn en una aleación puede generar problemas de maquinabilidad que se deben considerar para una aplicación funcional.

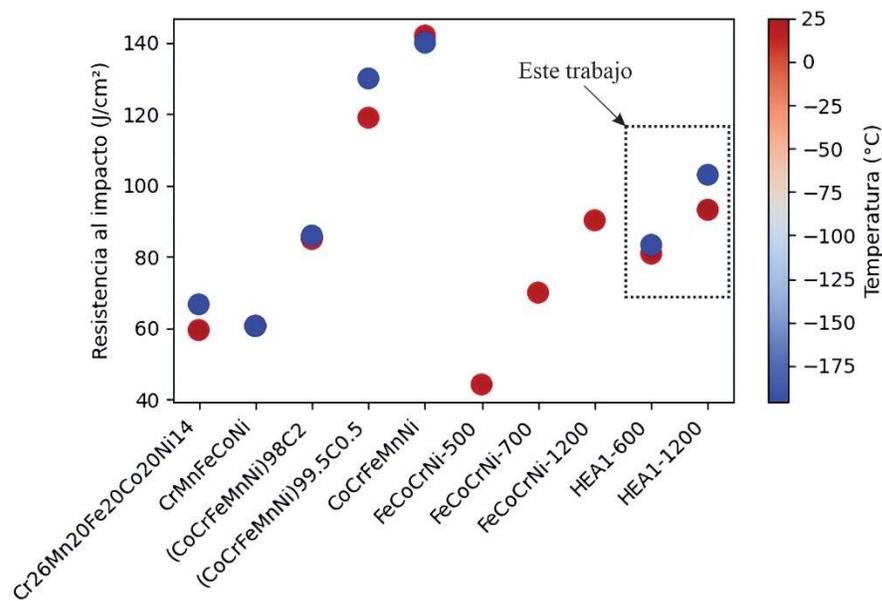


Figura 48. Resistencia al impacto de aleaciones de alta entropía FCC a temperatura ambiente y criogénica.

Las zonas de fractura obtenidas de las muestras ensayadas mediante el método Charpy se pueden observar en la figura 49. La zona de fractura se encuentra caracterizada principalmente por agujeros equiaxiales en todas las muestras, lo que es característico de

una falla dúctil y sus patrones son similares a los obtenidos en [377]. También se observaron agujeros de corte caracterizados por una superficie alargada y parabólica, lo que indica la presencia de efectos de corte (ver figura 49.d)). En la figura 49.a) se observa la muestra HEA1-1200 ensayada a -196°C la cual presenta partículas de manera aislada en el interior de los hoyuelos. Estas partículas se relacionan posiblemente con fase σ , que es un precipitado estable a la temperatura de 1200°C según el diagrama de fase de la aleación HEA1. Los hoyuelos de la muestra tienen un tamaño promedio de $26\ \mu\text{m}$. En la figura 49.b) se observa la presencia de hoyuelos de $19\ \mu\text{m}$ y sin presencia de partículas metálicas. Los hoyuelos de menor tamaño indican una tasa de absorción de energía inferior, lo que es consistente con los resultados de resistencia al impacto obtenida en ambas muestras HEA1-1200. La figura 49.c) representa la zona de falla de la muestra HEA1-600 ensayada a -196°C . Se puede apreciar un comportamiento similar al obtenido en la muestra HEA1-1200. Sin embargo, la cantidad de partículas metálicas es mayor y el tamaño de los hoyuelos es de $20\ \mu\text{m}$ promedio, indicando una menor resistencia al impacto. En la figura 49.d) se observa la zona de fractura de la muestra HEA1-600 ensayada a 25°C con morfología similar a la figura 49.b) pero con presencia de hoyuelos de corte. El tamaño promedio de los hoyuelos es de $16\ \mu\text{m}$.

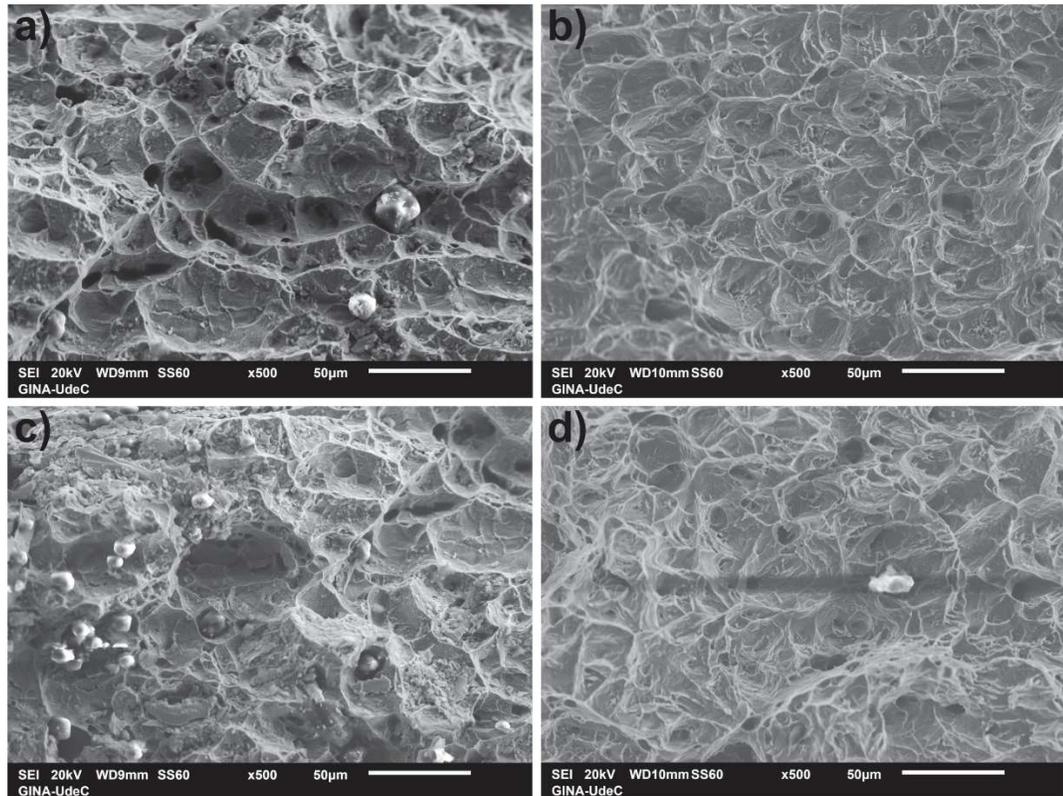


Figura 49. Caracterización por microscopía electrónica de barrido en la zona de fractura de las muestras Charpy ensayadas a temperaturas criogénica y ambiente: a) HEA2 – 1200 ensayada a -196°C; b) HEA2 – 1200 ensayada a 25°C; c) HEA2 – 600 ensayada a -196°C; d) HEA2 – 600 ensayada a 25°C.

Park et al. [380], investigaron la respuesta mecánica de las aleaciones utilizadas comúnmente en estanques de acumulación de gas natural licuado e hidrogeno. Las aleaciones analizadas en primera instancia son AA5083, 304L e Invar, obteniendo una tolerancia al daño resultante para estas aleaciones equivale a 3.90 GPa%, 41.08GPa% y 20.40 GPa%, respectivamente. La tolerancia al daño de las aleaciones al ser ensayadas a -163 °C es de 10.50 GPa%, 58.80 GPa% y 46.28 GPa%. La aleación Invar comercialmente tiene una resistencia al impacto mínima a temperatura criogénica de 120 J/cm² [381]. La aleación 304L ensayada por impacto a una temperatura de -196°C tiene

una resistencia de 63 J/cm² [382]. La resistencia al impacto del acero 316 a -60°C es de 40 J/cm² y tiene una tendencia a bajar la resistencia a medida que disminuye la temperatura [97]. Adicionalmente, la resistencia al impacto de la aleación 316L es de 180 J/cm² a -196°C [383].

3.4.4 Resultados relevantes sección III

La microestructura y respuesta mecánica en diferentes condiciones de temperatura se investigaron por separado en la aleación HEA1. Los resultados obtenidos mostraron que:

- La aleación HEA1 presentó una estructura austenítica con fases de refuerzo intermetálicas que consistieron en fase σ , γ' y η principalmente. Estos hallazgos fueron observados mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y coinciden con la estabilidad predicha por Thermo-Calc con la base de datos TCHEA6. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por modelación analítica multifactorial, que en la primera etapa de diseño pudo predecir la formación de la fase austenítica y la presencia de intermetálicos.
- La respuesta mecánica de la aleación HEA1 fue sobresaliente a temperatura de 600°C alcanzando una resistencia máxima a la tracción de 517.75 MPa con una deformación de 58.07%. Estos hallazgos presentan una respuesta mecánica superior a la obtenida por aleaciones austeníticas del aérea aeroespacial que tienen una resistencia máxima a la tracción de 400 MPa a 550°C. Del mismo modo, se supera la barrera de 590°C que tienen las aleaciones base Ti para operar a altas temperaturas y se encuentra dentro de los rangos esfuerzo

mínimos para las aplicaciones que las aleaciones base Ti presentan en turbinas de avión.

- El refuerzo mecánico obtenido a altas temperaturas presumiblemente fue causado principalmente por la fase γ' , η y los flujos atómicos que producen el efecto Portevin-Le-Chatelier. Estos mecanismos permiten un anclamiento de dislocaciones efectivo a altas temperaturas generando la alta resistencia y estabilidad mecánica. Sin embargo, para trabajos futuros se recomienda la descripción completa de este fenómeno mediante microscopía electrónica de transmisión y ensayos de termofluencia.
- La respuesta a la absorción de energía en temperaturas de -196°C fue de -103.01 J/cm^2 , lo cual, se encuentra en el rango permisible de los 125 J/cm^2 requerido para la producción de estanques de GNL a temperaturas de nitrógeno líquido. Del mismo modo, se presume que disminuyendo la cantidad de carbono y aumentando el tiempo de solubilización se podría obtener una absorción de energía en el rango de $125 - 171.25 \text{ J/cm}^2$ necesarios en estanques de almacenamiento de H_2 verde.
- La tolerancia al daño obtenida por la aleación HEA1-1200 es de $48.24 \text{ GPa}\%$ siendo una aleación que tiene una alta capacidad de absorción de energía. La aleación HEA1-600 presentó una tasa de absorción de energía de $47.64 \text{ GPa}\%$ a temperatura ambiente y de $30.06 \text{ GPa}\%$ a 600°C . Estos resultados asociados a la tolerancia al daño indican que es una aleación adecuada para uso aeroespacial debido a que se encuentra dentro de los rangos requeridos ($<30\%$) y la aleación presentó una alta estabilidad mecánica a altas y bajas temperaturas.

3.5 Caracterización de aleación HEA 2

3.5.1 Alcances de sección IV

En la presente sección se analizará la microestructura y la respuesta mecánica de la aleación HEA2 obtenida mediante el método de predicción analítica. Adicionalmente, se corroborarán los resultados analíticos mediante simulación CALPHAD para determinar la estabilidad de fases a distintas temperaturas. Para la simulación CALPHAD se utilizó la base de datos TCHEA6. La caracterización microestructural fue desarrollada mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. La aleación se evaluó mecánicamente a temperatura ambiente mediante ensayos de tracción y compresión uniaxial para evaluar los mecanismos de refuerzo y su factibilidad operacional. La caracterización mecánica microestructural se realizó mediante ensayos de nanoindentación para correlacionar la respuesta mecánica a las fases presentes en la aleación.

3.5.2 Caracterización microestructural aleación HEA2

El método de aprendizaje automático de la aleación HEA2 indicó que se estabilizaría una fase FCC+BCC. Sin embargo, el método computacional CALPHAD indica que la aleación tendrá una fase principal FCC con intermetálicos B2, σ , Laves y γ'' (ver figura 50). Es probable que el método de aprendizaje automático indicara una fase dual debido a la presencia de la fase intermetálica B2, que consiste en una fase BCC ordenada. Se debe destacar que la segunda mayor probabilidad de estabilidad de la aleación HEA2 obtenida por los modelos de aprendizaje supervisado consistía en una aleación FCC+Im. El método de predicción analítico señaló que la fase estable sería FCC+Im, siendo consistente con la simulación computacional CALPHAD y validando su alta capacidad de predicción.

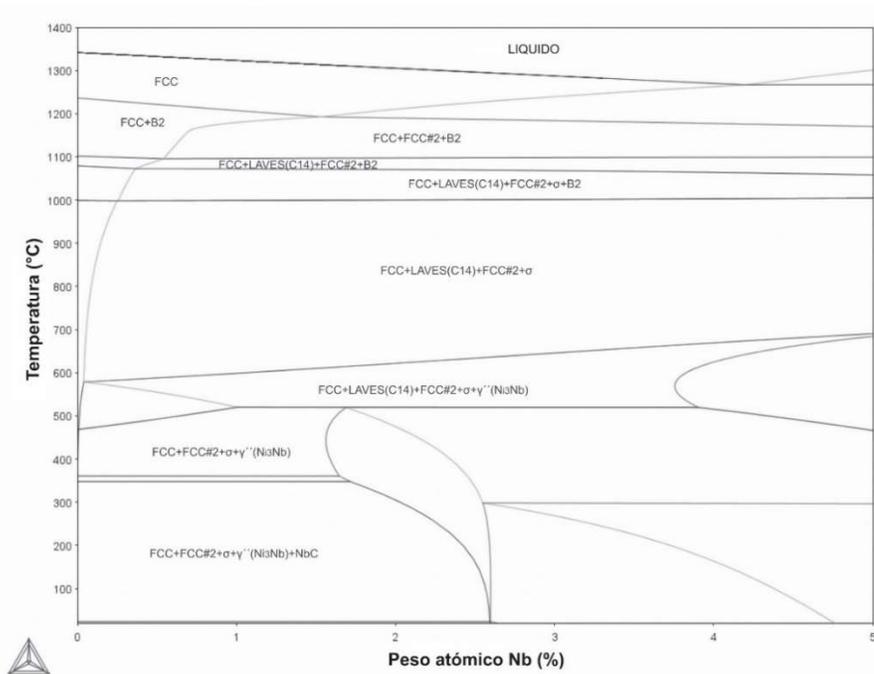


Figura 50. Diagrama de fases de aleación HEA2.

Basado en los resultados CALPHAD de la figura 50 para la aleación HEA2 la estructura de solución sólida FCC es la primera en formarse y bajo los 1350°C se forma la estructura ordenada B2, lo que podría reforzar mecánicamente la aleación. Bajo los 1200°C la formación de una solución sólida FCC#2 que consiste en una solución sólida rica en Cu que se forma de manera aislada debido a la baja afinidad termodinámica con el resto de los elementos químicos de la aleación. Esto indica que existe una separación de fases líquidas antes de la solidificación de la aleación debido a la entalpía de mezcla positiva con el resto de los elementos químicos. Esto se ha observado previamente por Xian et al. [112] en una aleación CrMnFeCoNiCu_x. Esta solución rica en Cu genera una reducción en la energía de interfacial del sistema y favorece la energía impulsora para la precipitación de fase Laves. Se puede observar que la fase σ precipita bajo los 1090°C, lo que podría fragilizar la aleación. Bajo los 1000°C se puede observar que la fase σ nace desde la descomposición de la fase B2. Finalmente, se puede observar que se forma una fase γ'' con estructura Ni₃Nb y NbC a temperaturas bajo los 600°C. Los mecanismos de refuerzo encontrados en la aleación es la fase B2 y la fase γ'' (Ni₃Nb), esto debido a su destacado refuerzo mecánico [352,384,385]. Sin embargo, la fase γ'' (Ni₃Nb) se encuentra junto a fases intermetálicas que podrían favorecer la iniciación de grietas si su control no es adecuado, como lo es la fase σ y la fase Laves [385,386]. Por otro lado, es esperable la presencia de fase sigma debido a que el VEC de la aleación HEA2 es de 7.593, encontrándose en el rango de estabilidad electrónica.

Basado en los resultados de predicción de fases presentados en las secciones anteriores, se analizará la aleación HEA2 en su condición salida de fundición y con un tratamiento térmico de solubilización y precipitación a 1200°C (HEA2-1200) para tener presencia de fase B2 como mecanismo de refuerzo. Esto permitiría comprender de mejor manera el refuerzo mecánico que genera la fase B2. Li et al. [387] observó que las aleaciones de alta entropía requieren de más estudios relacionados al refuerzo mecánico que genera la fase B2 aumentando la fracción volumétrica de esta en la aleación. Este aumento es principalmente debido a que el refuerzo reportado actualmente en los trabajos de investigación tiene un umbral limitado, siendo generalmente bajo los 100 MPa. Sin embargo, se ha demostrado que la fase B2 puede aumentar sustancialmente la resistencia de las aleaciones y superaleaciones tradicionales [388,389].

La figura 51 muestra los resultados de difracción de rayos X (DRX) de la aleación HEA2 en ambas condiciones evaluadas. Como se había discutido anteriormente, las fases resultantes obtenidas en la condición salida de fundición son principalmente una matriz austenítica (76.9% peso) con fases intermetálicas B2 (21,03% peso), σ (0.96% peso) y Laves (0.85% peso). Adicionalmente, se encontraron carburos de Cr_3C_2 (0.26% peso). Se puede observar claramente que se generará un refuerzo por precipitación y segunda fase. Sin embargo, el refuerzo obtenido por Cr_3C_2 se ha investigado poco en aleaciones de alta entropía, aun cuando su adición proporciona un aumento en la dureza, una excelente resistencia a altas temperaturas y al desgaste [390]. La figura 51.b, confirma los hallazgos obtenidos por simulación CALPHAD a 1200°C. Se puede observar que existe presencia de fase Laves (1.28% peso) y B2 (16.72% peso) como

intermetálico en una matriz austenítica (82% peso). Estos resultados indican que no se alcanzó la solubilización completa de la fase Laves a esa temperatura.

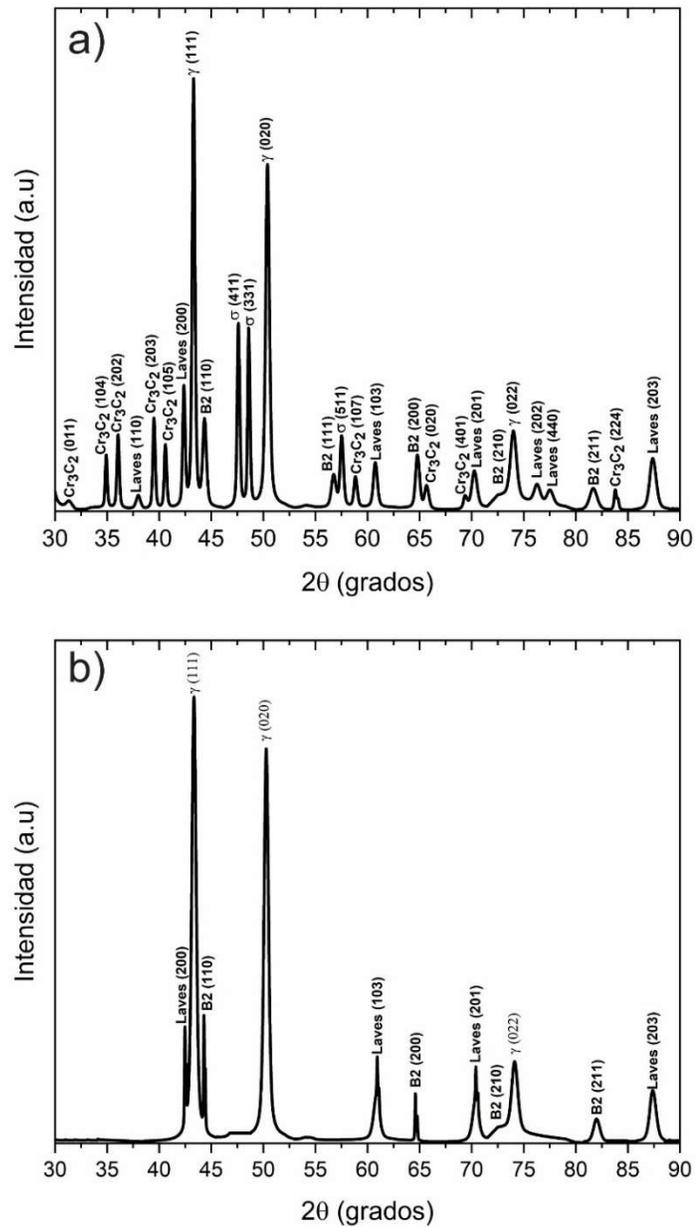


Figura 51. Resultados de difracción de rayos X en muestras HEA2; a) HEA2 salida de fundición; b) HEA2 con tratamiento térmico a 1200°C.

Los resultados de análisis SEM se resumen en la figura 52. Se puede observar que la muestra salida de fundición y HEA2-1200 presentan fases en forma de islas en la matriz y que en su interior presentan una estructura eutéctica. El patrón de esta fase es similar al encontrado por Qin et al. [391] en la aleación CoCrCuFeNi con dopaje de Nb. Esta fase es presumiblemente una fase FCC rica en Cu (ver figura 52.A) y 52.E)). La fase eutéctica al interior de la fase FCC rica en Cu es presumiblemente la fase γ'' (Ni₃Nb). Qin et al. [391] no indica nada respecto de esta estructura eutéctica, debido a que su estudio lo centra completamente en la fase Laves. La orientación del trabajo realizado por [391], si bien es válida, no es correcto completamente debido a que podría potenciar la descripción de la respuesta mecánica de sus aleaciones incorporando los cambios observados en la fase γ'' (Ni₃Nb). Sin embargo, Qin et al. [391] identificaron tres zonas en el análisis microestructural las cuales fueron analizadas mediante EDS, obteniendo en la zona eutéctica mencionada anteriormente una relación de 20.6 Ni(%) y 7.44 Nb(%) que coincide con el politipo Ni₃Nb de la fase γ'' predicha en esta investigación mediante CALPHAD y coincide morfológicamente con la fase γ'' (Ni₃Nb) obtenida por Zhou et al [392]. Adicionalmente, se puede observar que existe en la condición HEA2-1200 precipitados de color blanco que nuclean preferentemente en la fase rica en Cu con una morfología característica de fase Laves (ver figura 52.E)) observada por Qin et al. [391] y reportada por Cao et al. [393].

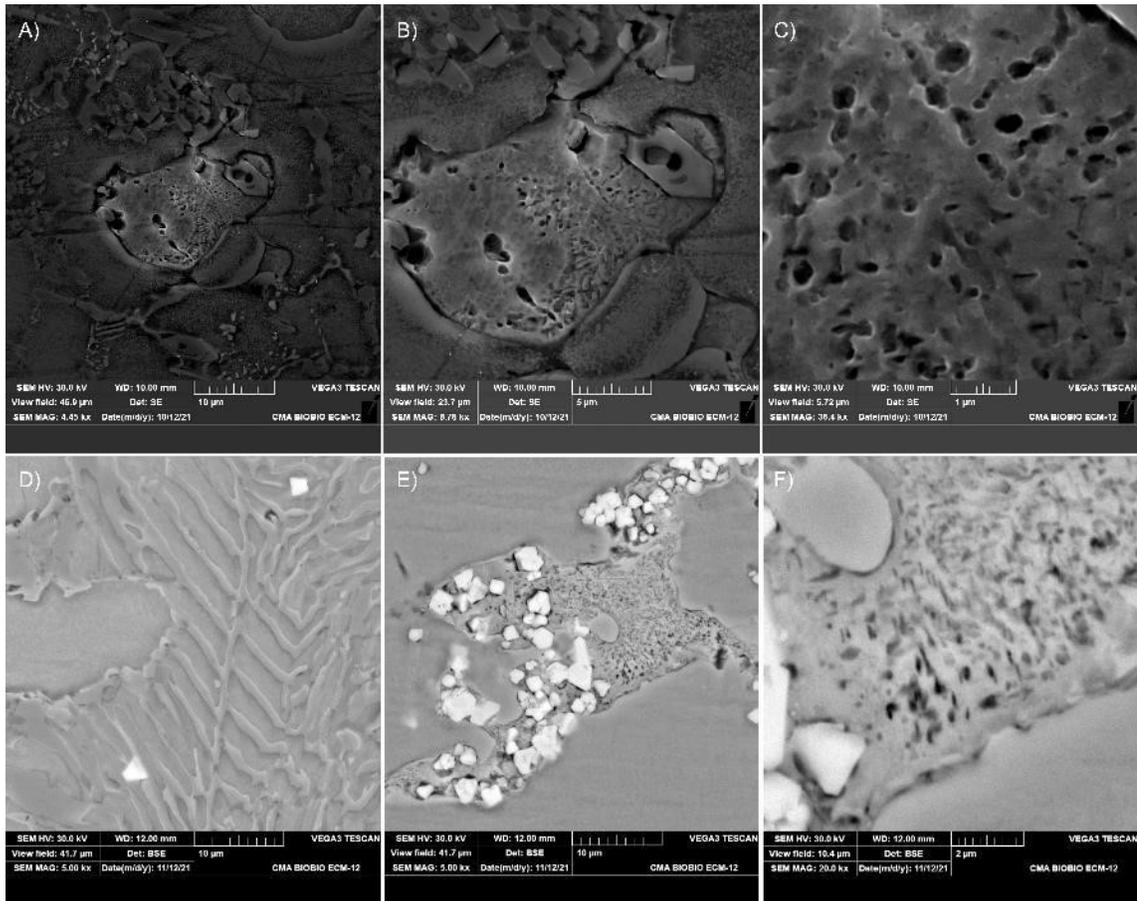


Figura 52. Resultado SEM en aleación HEA2: A) muestra salida de fundición con 4450x de magnificación; B) Zona eutéctica de la figura A) con magnificación de 8780x; C) Zona eutéctica de la figura B) con magnificación de 36400x; D) HEA2-1200 zona 1 con magnificación de 5000x; E) HEA2-1200 zona 2 con magnificación de 5000x; F) Zona eutéctica de la figura E) con 20000x de magnificación.

En la figura 52.D) se observa que la aleación HEA2-1200 tiene una segunda fase laminar en solución sólida de manera continua ramificada con un ancho de $1.4 \mu\text{m}$ aproximadamente basado en el promedio obtenido por el software ImageJ. Esto permite un refuerzo mecánico por estructura de grano ultrafino. Esta estructura laminar es similar a la observada en el trabajo desarrollado por Reddy et al. [394] en la aleación de alta entropía $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ con tratamiento térmico de recocido, siendo la estructura

laminar identificada como la fase B2 en la matriz austenítica con un tamaño promedio de grano entre 1.6 μm y 2 μm . La identificación de esta fase B2 distribuida de forma columnar en la matriz austenítica a temperaturas más bajas debería descomponerse completamente en fase σ si las condiciones cinéticas son favorables. Basados en lo expuesto anteriormente es posible que la fase representada en la figura 52.B) con forma celular y adyacente a la fase aislada FCC rica en Cu se trate de fase σ . Además, el patrón que esta fase tiene es similar a la de la fase B2 representado en la figura 52.D). Sin embargo, presenta una morfología totalmente diferente y es característica de fase σ . El análisis realizado previamente se corroborará mediante SEM-EDS-Mapping para analizar la composición química característica de cada fase.

En la figura 53 se puede observar los resultados obtenidos por espectroscopía de energía dispersada en la muestra salida de fundición. En la figura 53.A) se observa la fase FCC rica en Cu (zona 1) con los precipitados de γ'' (zona 2), desde la figura 53.B) se desprende que la composición de la fase FCC rica en Cu está en solución sólida con el Mn. Adicionalmente, es posible observar que los precipitados γ'' son ricos en Nb (ver figura 53.C)). La estructura celular que se deriva de la fase B2 es posible apreciarla en la figura 53.D) (zona 5) en conjunto con la matriz FCC (zona 4) y la fase B2 (zona 3). La figura 53.G) indica que la zona 5 está constituida principalmente por Cr, siendo una de las cualidades características de la fase σ adicional a su morfología. Para la formación de la fase σ , es esperable que el Cr difunda de la fase B2. Esto se aprecia en el diagrama de fases de la figura 50. En este se puede observar que bajo los 1090°C la fase B2 se descompone en B2+ σ , para luego, al disminuir la temperatura de los 1000°C pasar de

B2+ σ a σ . La descomposición de fases descrita se ha reportado previamente en [323,395,396]. En la zona 3 de la figura 53.D) se aprecia que la fase B2 es principalmente una solución sólida de CrFe, elementos que constituyen de igual manera la fase σ . La cantidad de Cr y Fe observado es coherente con el politipo AB de la fase B2. Por último, la zona 4 consiste en la matriz austenítica, la cual, se encuentra en solución solida de todos los elementos constituyentes en una proporción adecuada para la composición química de la aleación HEA2.

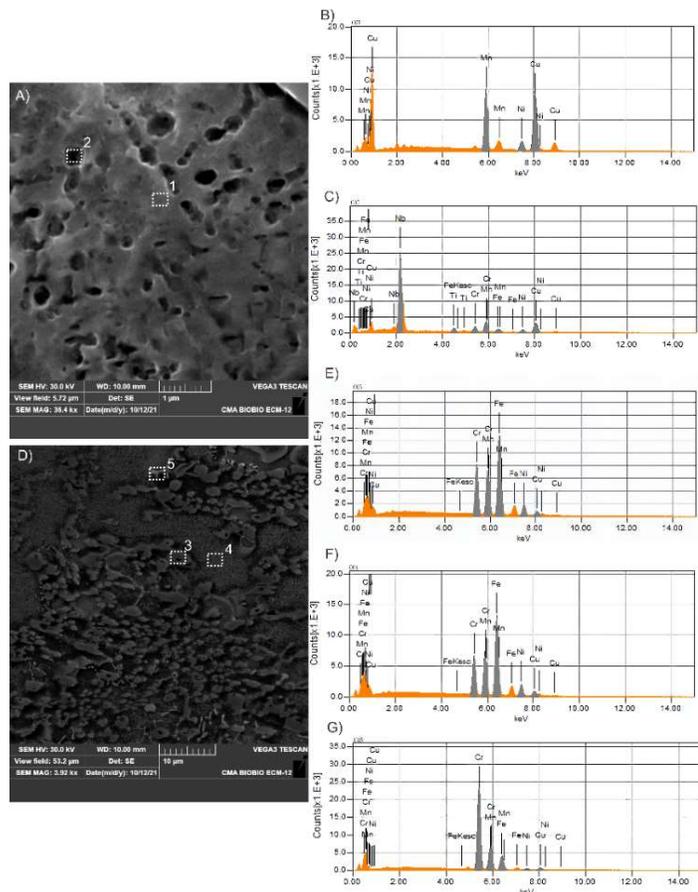


Figura 53. Imagen SEM – EDS muestra salida de fundición: A) Fase eutéctica rica en Cu con 36400x de magnificación; B) Imagen EDS zona 1; C) Imagen EDS zona 2; D) Matriz con fases secundarias con 3920x de magnificación; E) Imagen EDS zona 3; F) Imagen EDS zona 4); Imagen EDS zona 5.

Los hallazgos encontrados mediante EDS podrían indicar un refuerzo de la fase FCC rica en Cu debido a un fortalecimiento por solución sólida con el Mn. Este fortalecimiento, permitiría reducir pérdidas de resistencia observadas en aleaciones que contienen islas de fase FCC rica en Cu en la matriz. Adicionalmente, se observa que la fase B2 no se descompone completamente, lo cual indica que la cinética de transformación no fue suficiente para alcanzar el estado de equilibrio. La fase σ precipita en el borde de grano de la fase B2 debido a la difusión de Cr durante el enfriamiento.

La figura 54 muestra el resultado de SEM-EDS-Mapping en la muestra HEA2-1200. Es posible observar en la figura 54.A) la fase FCC rica en Cu, la que se encuentra en solución sólida principalmente con el Mn y Ni (ver figuras 54.B),E),F)). La matriz FCC se encuentra compuesta principalmente por una solución sólida de Ni, Mn y Fe (ver figuras 54.D),E),F)). Estos resultados corroboran las dos fases FCC existentes y que la metodología analítica de predicción de fases VEC tiene una buena capacidad de predicción. La fase B2, al parecer tiene solución sólida principalmente con Mn y muy bajos niveles de Fe. Esto indicaría que la fase B2 es CrMn esencialmente. Por último, se observa en la figura 54.A) que la fase Laves precipita preferencialmente en el Cu, lo que se atribuye a la menor energía interfacial, lo que aumentaría la energía impulsora para la nucleación de la fase Laves. Adicionalmente, el Cu al tener un bajo punto de fusión podría generar un crecimiento acelerado de la fase Laves debido a que la tasa de difusión en el medio líquido es mayor. La fase Laves se observa en solución sólida con el Ni, siendo de esta manera NiNb_2 .

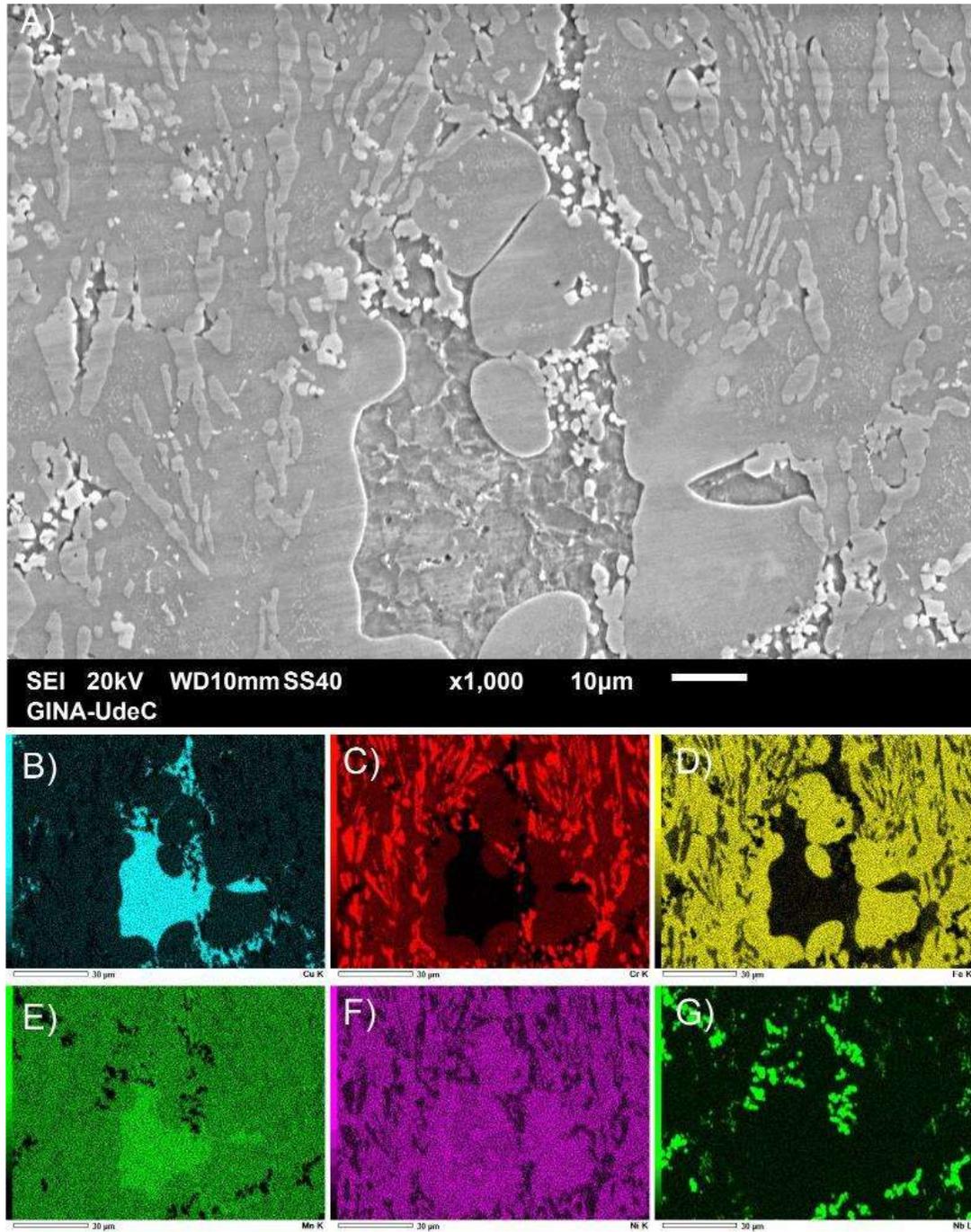


Figura 54. Imagen SEM-EDS-Mapping de aleación HEA2-1200: A) SEM HEA2-1200 con magnificación de 1000x; B) EDS-Mapping Cu; C) EDS-Mapping Cr; D) EDS-Mapping Fe; E) EDS-Mapping Mn; F) EDS-Mapping Ni; G) EDS-Mapping Nb.

La morfología de la fase B2 en la muestra HEA2-1200 es distinta a la obtenida para la condición salida de fundición. Es posible que la difusión de Cr durante la cinética de enfriamiento ocasione un cambio morfológico en la fase B2 debido a la migración hacia la interfaz y formación de la fase σ . Este cambio morfológico es similar al obtenido por Reddy et al. [394] al cambiar la temperatura de recocido en la aleación. Sin embargo, no se asoció el cambio morfológico a la difusión y formación de fases secundarias anteriormente. Los resultados obtenidos de EDS para las fases principales en la muestra HEA2-1200 de la figura 54.A) se pueden observar en la tabla 22.

Tabla 22. Resumen de resultados EDS en muestra HEA – TT1200.

| Fases | Fe Wt.% | Cr Wt.% | Ni Wt.% | Mn Wt.% | Cu Wt.% | Nb Wt.% |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| FCC (Cu) | 0.0 | 0.0 | 5.65 | 54.52 | 39.85 | 0.00 |
| FCC | 47.54 | 21.10 | 9.11 | 17.34 | 4.92 | 0.00 |
| B2 | 46.49 | 16.04 | 11.24 | 20.97 | 5.26 | 0.00 |
| Laves | 37.68 | 12.46 | 9.17 | 18.07 | 4.71 | 17.90 |

3.5.3 Caracterización mecánica de aleación HEA2

Los resultados de la respuesta macroestructural se pueden visualizar en la figura 55. Se puede observar en la figura 55.A) que la respuesta mecánica a compresión de la muestra salida de fundición tiene un comportamiento frágil, con una resistencia máxima a la compresión de 1400,79 MPa con una deformación de 14,09%. La respuesta frágil de la aleación se atribuye a principalmente a la presencia de fase σ , fase Laves y a una alta inhomogeneidad debido a la segregación que produce el proceso de fundición durante el enfriamiento. Sin embargo, al realizar el tratamiento térmico de solubilización y

precipitación a 1200°C se puede observar que la respuesta mecánica mejoro obteniendo una respuesta mecánica de 1455,57 MPa a compresión con una ductilidad de un 23,73%. Esto implica una mejoría en resistencia de 3.91% y en deformación de un 68.49%. Los resultados del ensayo de tracción en la figura 55.B) indican que el comportamiento es asimétrico y la resistencia máxima disminuye. Esto se puede explicar debido a la condición de daño formando microgrietas en la interfaz de la fase σ y fase Laves principalmente. La respuesta salida de fundición en tracción se mantiene frágil, obteniendo una resistencia máxima a la tracción de 1542,21 MPa y una deformación de 18,10%. La resistencia obtenida en la muestra HEA2-1200 en tracción es de 1482,08 MPa con un 25,41% de deformación. Estos resultados indican una perdida en resistencia de 3.9% y un aumento en deformación de 40.33%. Adicionalmente, Se puede observar que hay un cambio leve en la pendiente elástica de las muestras salida de fundición. Este cambio en la rigidez podría ser un indicador claro de anisotropía debido a la presencia de fases secundarias como lo son la fase σ , la fase Laves y el tamaño de la fase B2. Las fases antes mencionadas tienen propiedades mecánicas diferentes a las de la matriz, lo que influye en el módulo de elasticidad de la aleación. En otras palabras, la presencia de fase σ , la fracción de fase Laves y el tamaño de la fase B2 en la condición salida de fundición influyen en la relación deformación – tensión de la aleación.

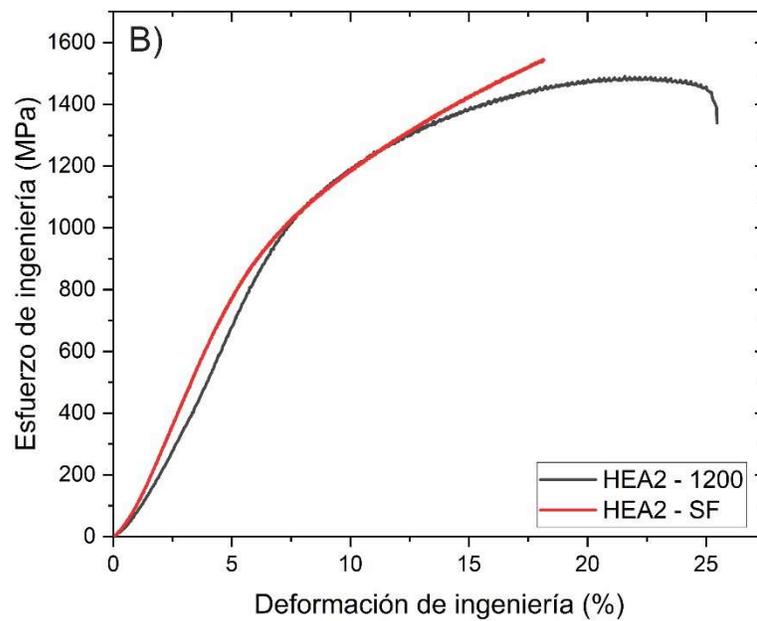
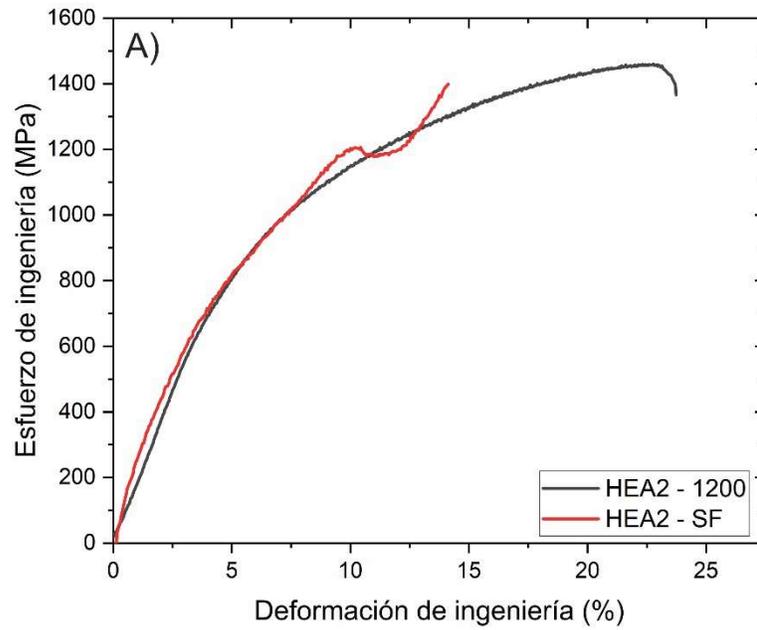


Figura 55. Respuesta mecánica de aleación HEA1: A) respuesta mecánica a compresión; B) respuesta mecánica a tracción.

La fase σ al derivar de la fase B2 en la aleación implica un cambio en la composición química y cambio en la estructura cristalina de la aleación salida de fundición en comparación a la condición HEA2 - 1200, afectando la respuesta mecánica. Se debe resaltar que la fase σ suele tener una estructura cristalina compacta con una alta densidad de defectos (dislocaciones y vacíos). En cambio, la fase Laves tiene una estructura cristalina más abierta y una menor densidad de defectos (intersticiales y vacíos), generando alteración en el módulo elástico. Se debe destacar que los rangos de ductilidad y esfuerzo obtenidos para el ensayo de tracción son comparables con aleaciones de alta entropía eutécticas reforzadas por fase B2. Un ejemplo de lo anterior es la aleación AlCoCrFeNi_{2.1} que presento un esfuerzo máximo a la tracción de aproximadamente 1000 MPa con una deformación última de 17% para la condición salida de fundición, 1350 MPa y 25% de deformación para aleación de alta entropía de fase dual heterogénea de estructura laminar [397].

Los resultados obtenidos de caracterización mecánica en la aleación HEA1 salida de fundición y con tratamiento térmico a 1200°C se pueden visualizar en la tabla 23.

Tabla 23. Resumen respuesta mecánica en compresión y tracción para aleación HEA2.

| Condición | YS MPa | MS MPa | ME % | PSE GPa% |
|---------------|--------|---------|-------|----------|
| HEA2 (C) | 733,89 | 1400,79 | 14,09 | 19.72 |
| HEA2-1200(C) | 701,75 | 1455,57 | 23,73 | 34.54 |
| HEA2 (T) | 861,06 | 1542,21 | 18,10 | 27.91 |
| HEA2-1200 (T) | 814.40 | 1482,08 | 25,41 | 37.65 |

Se puede visualizar en la figura 56 la tasa de endurecimiento por deformación de las condiciones señaladas anteriormente. Se puede observar una caída brusca seguida de un incremento considerable para bajas deformaciones, lo que ha sido observado en estructuras heterogéneas. La zona de deslizamiento es prácticamente despreciable, lo que se atribuye a la gran cantidad de refuerzo que proporciona la distribución de la fase B2 al ser una fase más dura y compacta que la matriz FCC y su disposición conectada a lo largo de toda la aleación como ramificaciones. La fase σ y la fase Cr_3C_2 pueden ser las responsables de la gran capacidad de endurecimiento por deformación observado en las muestras de compresión. Esta alta capacidad de endurecimiento sin dudas está asociada al flujo de dislocaciones y su gran dificultad para fluir eficientemente en el material, lo que se traduce en una alta densidad de dislocaciones y enmarañamiento en las fases secundarias [397].

El comportamiento de endurecimiento observado en las muestras de tracción es mucho más pronunciado, dando evidencia clara de un refuerzo más efectivo, producido por la distribución de la fase B2 en la matriz y la presencia fase Laves que permite aumentar la densidad de dislocaciones al reducir el área efectiva de deslizamiento. El endurecimiento sostenido fue observado anteriormente en materiales eutécticos resistentes de grano ultrafino (EEES UFG) [398]. De igual manera el debilitamiento gradual posterior al endurecimiento es una disminución de las restricciones de dislocaciones durante la deformación induciendo que la tasa de endurecimiento por deformación disminuya.

Shi et al. [397] observaron un comportamiento similar al obtenido en este trabajo con una aleación de alta entropía eutéctica AlCoCrFeNi_{2.1}. Ellos observaron que existe un proceso de codeformación como se especulaba inicialmente en este trabajo. La matriz FCC y FCC rica en Cu son susceptibles a producir una activación de dislocaciones anticipada. Sin embargo, la fase BCC ordenada (B2) tiene una mayor rigidez y por lo tanto una mayor dificultad para el flujo de dislocaciones. Este comportamiento se traduce en dos gradientes de deformación y una tensión opuesta en la estructura FCC lo que explica un retraso de la deformación efectiva en la austenita hasta que se alcanza una deformación equivalente en la fase B2. Desde el fenómeno explicado anteriormente, el campo de endurecimiento más prolongado visualizado en la figura 56 se encuentra estrechamente relacionado con el cambio en el tamaño de grano en la muestra HEA2-1200. Además, la energía de falla de apilamiento obtenida para la aleación HEA2 mediante JMatPro fue de 36.5 mJ/m², estando dentro del rango requerido para generar refuerzo por maclado. Sin embargo, no se observó presencia de maclas en la aleación, lo que se atribuye a nanomaclado o a la restricción del mecanismo debido al proceso de codeformación de la fase B2 y γ .

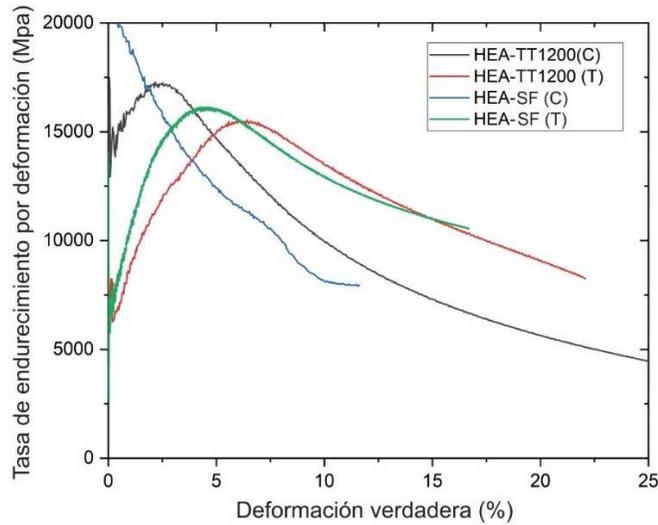


Figura 56. Tasa de endurecimiento por deformación en HEA2.

Para analizar más en detalle el comportamiento mecánico de la aleación se analizará de forma independiente a nanoescala la respuesta mecánica de la aleación con sus fases constituyentes. La nanoindentación se realizó en la aleación HEA2-1200 debido a que es la que es de interés debido a su mayor homogeneidad posterior al tratamiento térmico.

Li et al. [399] analizaron la nanodureza en fase Laves para una aleación de alta entropía $Cr_{15}Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Sc_{10}$ obteniendo un resultado de 17.58 GPa. Takata et al. [400] observaron que la nanodureza de la fase Laves depende de la orientación que tiene en la matriz. Basado en esta observación obtuvieron un rango de nanodureza entre 11 GPa y 14 GPa en la fase Laves rica en Nb para la aleación ternaria FeNbNi. Hu et al. [401] investigaron la nanodureza en las fases C14 y C15 en aleaciones NbMoCrAlSi observando que la nanodureza de la fase Laves con politipo C15 es superior al politipo C14. La nanodureza del politipo C14 observado en [401] fue de 21 GPa. Es importante resaltar que la dureza está estrechamente relacionada con la composición química,

estructura y condiciones de borde que rigen la interfaz entre la fase y la matriz. Esto explica el amplio rango composicional observado en la fase Laves que ha sido poco investigada en su respuesta mecánica.

La fase FCC rica en CuMn no tiene actualmente muchos trabajos que analicen su respuesta mecánica a nanoescala, y es una fase que se puede presentar en una gran cantidad de aleaciones de alta entropía que contengan Cu en alta cantidad en su composición química [402]. Un estudio realizado por Wang et al. [402] investigó la respuesta mecánica de la fase FCC rica en Cu mediante nanoindentación. Ellos obtuvieron que la nanodureza es de 2.28 GPa. La fase B2 y la fase austenítica en cambio, han sido investigados mediante nanoindentación de manera más amplia. Un ejemplo de lo anterior es la investigación de Muskeri et al. [403] quienes obtuvieron una dureza de 9.74 GPa y la austenita con una nanodureza de 6 GPa (nanodureza discutida en capítulos anteriores). Oh et al. [404] obtuvieron nanodurezas para la fase B2 entre 18,7 GPa y 19,1 GPa.

Basado en lo discutido anteriormente, la figura 57 muestra los resultados de nanoindentación en la muestra HEA2-1200, específicamente en las fases FCC y en las fases intermetálicas B2 y Laves. Se puede observar que la fase FCC (CuMn) es la que tiene menor dureza con un campo más amplio de deformación. La fase Laves en cambio, es la que presenta una mayor dureza, la fase B2 es la que presenta una dureza intermedia en la aleación. Sin embargo, debido a la fracción de fase B2 y estructura eutéctica de la aleación, el aumento de endurecimiento por deformación se debe a la restricción de flujo

plástico y densidad de dislocaciones retardada que se produce en la austenita a causa de la fase B2. Adicionalmente, el comportamiento dúctil – frágil visualizado se atribuye a la presencia de fase Laves en la aleación. El resumen de resultados se puede observar en la tabla 24.

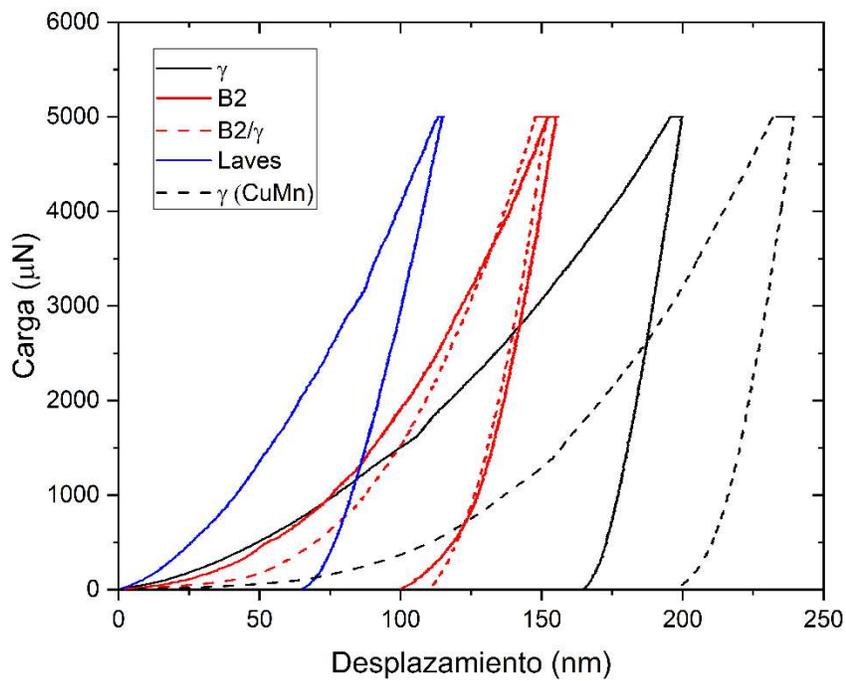


Figura 57. Curvas P-h en distintas fases de la aleación HEA2-1200.

Tabla 24. Resultados de nanodureza en aleación HEATT-1200.

| Fases | Nanodureza GPa |
|------------------|----------------|
| Austenita | 6.23±0.49 |
| Austenita (CuMn) | 3.47±0.75 |
| B2 | 13.23±1.05 |
| B2/Austenita | 10.68±0.42 |
| Laves | 18.81±1.26 |

La figura 58 representa la zona de fractura de las muestras ensayadas en tracción en condición salida de fundición y con tratamiento térmico a 1200°C. Es posible observar que la fractura en la figura 58.a) correspondiente a la muestra salida de fundición presenta una falla frágil caracterizada por fractura de baja energía. Su estructura está compuesta principalmente por zonas de clivaje y patrones de río. También se observa la presencia de pequeñas partículas que presumiblemente pueden corresponder a Cr_3C_2 . También se observan partículas de mayor tamaño que pueden corresponder a fase σ . La figura 58.b) correspondiente a la aleación HEA2-1200 presenta un comportamiento dúctil – frágil. Se observan evidencia de desgarro dúctil y zonas con microporosidades que indican coalescencia durante el proceso de fractura. Este mecanismo doble de fractura se atribuye a la interacción entre la fase austenítica y la fase intermetálica B2. En la figura 58.b) también es posible apreciar partículas de fase Laves identificada previamente mediante SEM en la aleación HEA2-1200. La figura 58.c) muestra con mayor claridad la falla correspondiente a la aleación HEA2 salida de fundición. La zona de falla presenta claramente la fase B2 y fase FCC con alta distorsión. Es posible que el daño ocurriera en el límite de grano entre la fase B2/ γ y σ/γ iniciando una fractura intergranular. En cambio, en la figura 58.d) se puede visualizar claramente las microporosidades generadas por el proceso de coalescencia durante la fractura. Las zonas de clivaje son menos pronunciadas indicando una fractura de mayor energía.

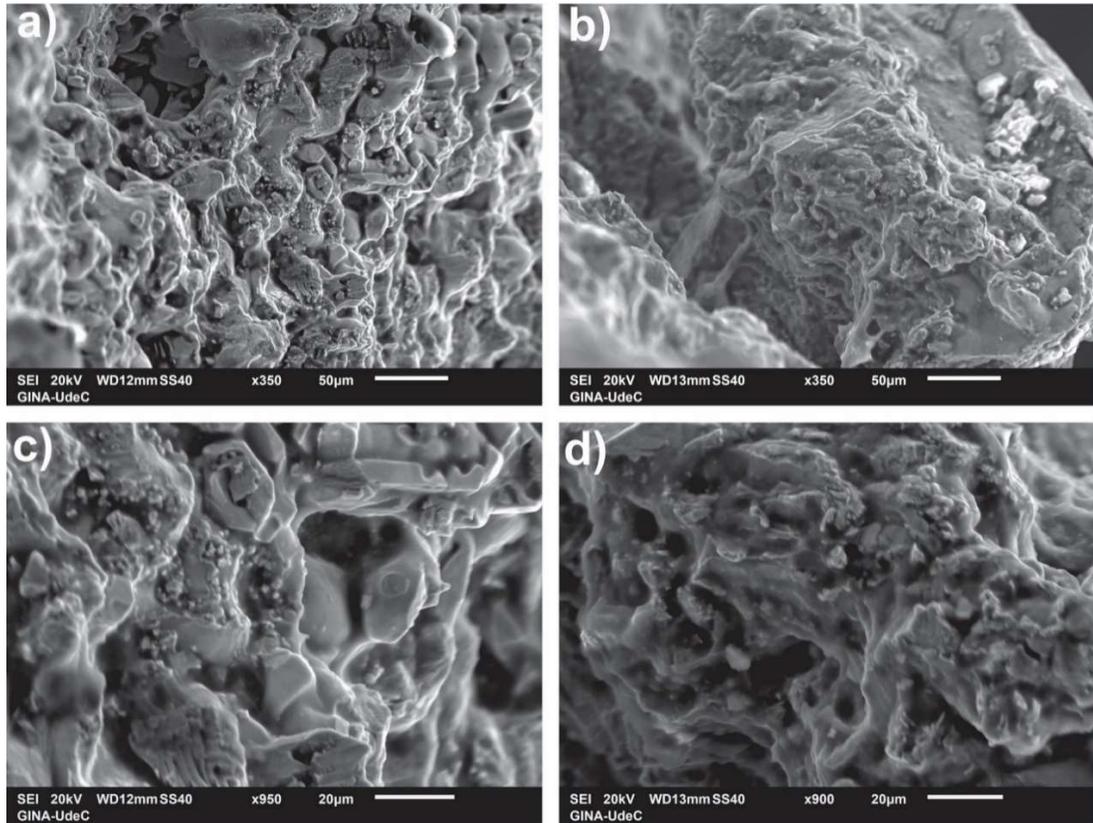


Figura 58. Caracterización por microscopía electrónica de barrido en la zona de fractura de la muestra HEA2 ensayada a tracción: a) HEA2 salida de fundición con magnificación de 350x; b) HEA2-1200 con magnificación de 350x; c) HEA2 salida de fundición con magnificación de 950x; d) HEA2-1200 con magnificación de 900x.

Los resultados de respuesta mecánica obtenidos en las aleaciones de alta entropía desde los ensayos de tracción se pudieron clasificar en un diagrama ASHBY para aleaciones de alta entropía de la figura 59. Es posible observar que la aleación HEA2 se encuentra entre los rangos de mayor resistencia registrados para aleaciones FCC y multifásicos. Este comportamiento se atribuye al efecto de codeformación proporcionado por la fase B2 y el refuerzo generado por σ , lo que se comprobó mediante análisis microestructural y nanoindentación. La aleación HEA1 en cambio, se encuentra dentro del rango de mayor ductilidad en aleaciones de alta entropía con una resistencia media, permitiendo

una mayor versatilidad en aplicaciones de ingeniería. Esta característica se obtuvo mediante un mecanismo de refuerzo eficiente TRIP/TWIP y precipitación en una matriz austenítica.

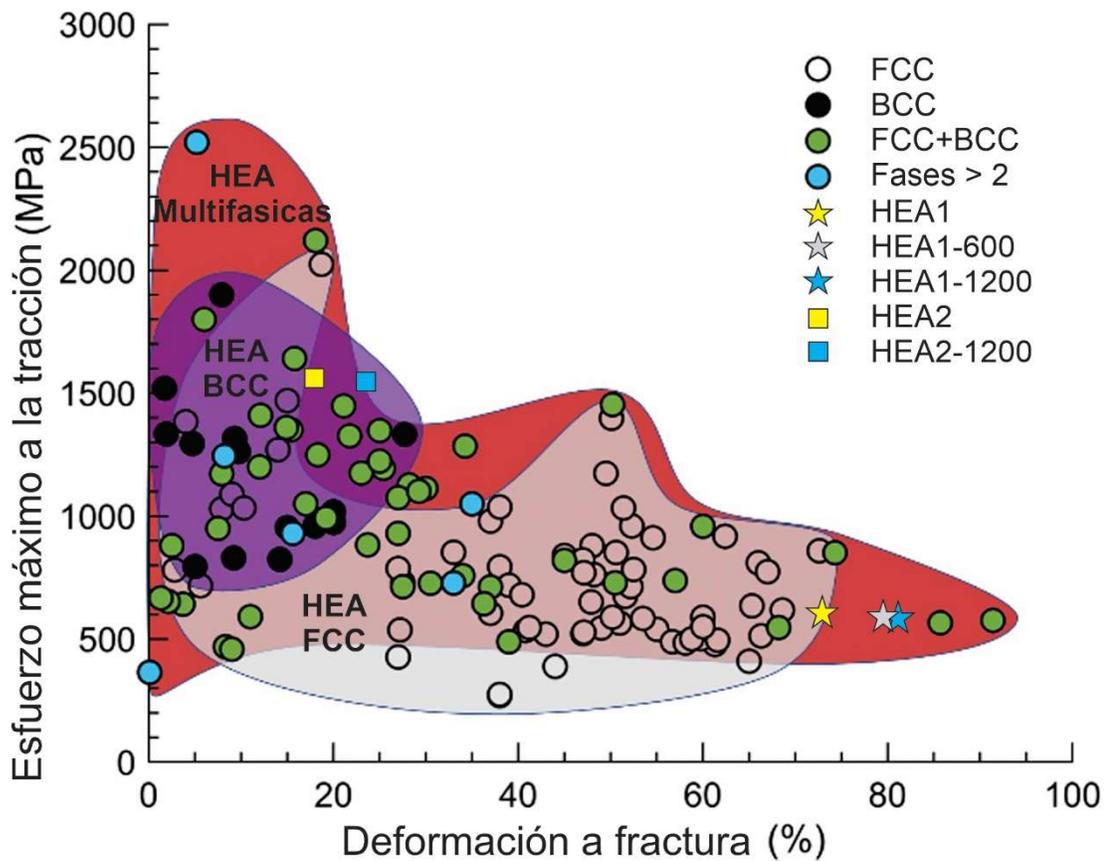


Figura 59: Diagrama AHSBY comparativo de aleaciones de alta entropía reportadas y las obtenidas en el presente trabajo de grado (Modificado desde [33]).

3.5.4 Resultados relevantes sección IV

Se investigó por separado la microestructura y respuesta mecánica resultante de la aleación HEA2. Los resultados indicaron:

- Los resultados del diagrama de fases obtenido por CALPHAD lograron predecir las fases presentes en la aleación de alta entropía HEA2 siendo concordante con el estado de diseño inicial del método analítico.
- La fase FCC rica en cobre se segregó debido a la diferencia en la entalpía con el resto de los elementos químicos. Sin embargo, generó solución sólida con el Mn y se encuentra reforzada con precipitados γ'' .
- La aleación presentó una estructura eutéctica compuesta de B2 y γ . Esta estructura proporciona un comportamiento mecánico con un esfuerzo de fluencia superior a los 700 MPa, resistencia máxima superior a los 1455 MPa y ductilidad de un 25%. Este hallazgo permite corroborar que la aleación de alta entropía tiene características mecánicas superiores a las obtenidas por aceros avanzados de alta resistencia mecánica, siendo útil para su aplicación automotriz y aeroespacial en componentes de alta resistencia. Adicionalmente, debido a su alta resistencia mecánica, se propone a la aleación HEA2 como una candidata a obtener un alto desempeño en condiciones de altas temperaturas. Sin embargo, se deben realizar más estudios al respecto.
- La estructura eutéctica B2 + γ proporcionó un comportamiento de flujo de deformación restringido, aumentando la respuesta mecánica considerablemente en la aleación. Además, la estructura B2 presentó un tamaño de grano ultrafino 1.4 μm , de

manera ramificada en toda la aleación, proporcionando un mecanismo de refuerzo por tamaño de grano ultrafino.

- La respuesta mecánica a tracción y compresión mostro un alto endurecimiento por deformación en la aleación, asociado a un proceso de codeformación entre B2/ γ y la interacción de los precipitados γ'' en la estructura FCC rica en Cu.
- Los hallazgos de nanoindentación indican que la respuesta dúctil limitada esta atribuida principalmente a la fase Laves. Sin embargo, la ductilidad alcanzada por esta aleación esta entre los rangos de ductilidad reportados para aleaciones de alta entropía con estructuras eutécticas B2+ γ similares a la de este trabajo.

CAPITULO IV: Conclusiones

4.1 Respuesta de los hallazgos encontrados en el trabajo de grado a las hipótesis planteadas.

4.1.1 Hipótesis 1.

La combinación adecuada del diseño y modelación termodinámica CALPHAD – DICTRA demostró su eficiencia en la producción de un acero avanzado de alta resistencia mecánica mediante un acero de baja aleación. En este trabajo doctoral, se incorporó el Nb como formador de carburos primarios para mejorar la respuesta mecánica del acero. Esta adición permitió la formación de un refuerzo por precipitación y aumentó la capacidad de formación de austenita retenida al retrasar la formación de fases secundarias y suprimir o retrasar la formación de carburos secundarios durante la etapa de partición mediante el Si.

Además, se verificó que la relación de aspecto cumple un rol crucial en la estabilización de la austenita, debido a las inhomogeneidades térmicas presentes en muestras con grandes espesores. Estas inhomogeneidades afectan la activación de la difusión de carbono en periodos cortos de partición. En contraste, las muestras con espesores reducidos lograron una mayor homogeneidad térmica, lo que permitió reducir de manera eficiente una etapa del proceso de temple y partición.

Como resultado de estas estrategias de diseño y procesamiento, se obtuvo un acero con un mecanismo de plasticidad inducido por transformación, con un porcentaje de austenita retenida del 11% y un refuerzo por precipitación mediante MX. Esto, permitió

superar las limitaciones de resistencia y ductilidad observadas en los aceros convencionales del área automotriz, que alcanzan alrededor de 1000 MPa y 25% de deformación. El acero procesado en este trabajo de grado exhibió una resistencia a la tracción de 1184.25 MPa y una deformación de 25.8%.

Los avances obtenidos a consideración del autor de gran relevancia para la industria automotriz, ya que se superan las propiedades de los aceros convencionales mediante un proceso de dos etapas con aplicabilidad industrial aumentando el rendimiento y la eficiencia de los componentes estructurales. Basado en lo expuesto anteriormente, se considera como lograda la hipótesis número uno del presente trabajo de grado.

4.1.2 hipótesis 2.

Mediante la combinación de un método analítico multifactorial, aprendizaje automático supervisado, simulación computacional CALPHAD y conocimientos metalúrgicos, se logró diseñar dos aleaciones de alta entropía con un enfoque novedoso y eficiente. Este enfoque se basó en dos factores principales: la concentración de electrones de valencia y el factor de empaquetamiento atómico. Estos factores permitieron una predicción sencilla y sólida de cada aleación, mejorando significativamente el proceso de diseño en el campo de las aleaciones de alta entropía.

Como resultado de este enfoque integrado, la aleación HEA1 exhibió un refuerzo adecuado de fases intermetálicas en una matriz austenítica, lo cual resultó en una resistencia mecánica destacable y estable hasta los 600°C. Esta aleación alcanzó una resistencia a la tracción de 517.75 MPa con una deformación de 58.07%. Estos valores

superan las limitaciones observadas en las aleaciones superausteníticas y aleaciones base Ti, que presentan resistencias inferiores a 500 MPa a temperaturas de 550°C. Además, la aleación HEA1 demostró ser adecuada para aplicaciones criogénicas como estanques de hidrogeno y de gas natural licuado al tener una resistencia al impacto de 103J/cm², lo cual, se encuentra en el rango superior del umbral de 125 J/cm² requerido en estanques criogénicos. Se presume que disminuyendo el porcentaje de carbono y aumentando el tiempo de solubilización para reducir fases intermetálicas, se podría favorecer el aumento de la absorción de energía superficial a valores cercanos al umbral de 125 J/cm².

Por otro lado, la aleación HEA2 logró una resistencia máxima a la tracción de 1455 MPa con una ductilidad del 25%. Este hallazgo se atribuye al refuerzo asistido por grano ultrafino de la estructura B2 y la codeformación de la zona eutéctica B2 y γ . Estas características mecánicas hacen que la aleación tenga un potencial de aplicación en el campo aeroespacial y estructural, donde se requieren materiales de alta resistencia mecánica y ductilidad.

Basado en lo expuesto anteriormente, los resultados presentados permiten validar la hipótesis número dos del presente trabajo de grado.

4.2 Respuesta de los hallazgos encontrados en el trabajo de grado a los objetivos planteados.

4.2.1 Diseño y procesamiento por temple y partición del acero Q&P-Nb.

La composición química del acero avanzado de alta resistencia mecánica permitió fortalecer su respuesta mecánica y microestructura. En primer lugar, la presencia de Nb favoreció un refinamiento del grano, mientras que el Si permitió retrasar adecuadamente la formación de fases secundarias que podrían afectar la retención de austenita durante el proceso de partición. Al considerar los parámetros de procesamiento, se determinó que la relación 50/50 (γ/ϵ) fue el factor más influyente en la determinación de la temperatura de enfriamiento adecuada para lograr una cantidad suficiente de carbono disponible para retener la austenita. Además, el control del espesor de la muestra influyó significativamente en la homogeneidad microestructural y en la velocidad de enfriamiento. La transferencia de calor optimizada en muestras de menor espesor permitió aumentar la velocidad de enfriamiento sin requerir una etapa adicional en el tratamiento térmico, reduciendo el tratamiento convencional de tres etapas a tan solo dos.

Mediante la simulación termodinámica en Thermo-Calc y JMatPro, se encontraron tiempos de partición adecuados para lograr una retención de austenita del 10.75% mediante el control de la transformación de fases secundarias. La mejor temperatura de partición fue de 350°C durante 600 segundos, consistente con las predicciones de Thermo-Calc y debido a que esta temperatura es menos competitiva energéticamente con la transformación de fases secundarias. Se demostró que los softwares Thermo-Calc y JMatPro tienen una gran capacidad para predecir los estados termodinámicos, de difusión y cinéticos de las fases presentes en AHSS procesados por tratamientos térmicos complejos.

El Nb no afectó significativamente la retención de austenita debido a que la estabilidad de los carburos de Nb se encuentra fuera del rango de partición. Se determinó que, mediante un procesamiento adecuado y un estudio riguroso del ciclo térmico, no es necesario un dopaje excesivo de C para lograr una retención de austenita por encima del 10%. En resumen, se logró un proceso de tratamiento térmico eficiente y atractivo desde una perspectiva industrial con una adecuada retención de austenita.

Como proyección futura se propone aumentar el área superficial manteniendo el espesor de las muestras de 1.5 mm, para ser proyectado a un proceso industrial real. Los avances obtenidos desde este trabajo de grado son prometedores. Sin embargo, es requerido realizar investigaciones posteriores para validar a gran escala.

4.2.2 Respuesta mecánica del acero avanzado de alta resistencia procesado por temple y partición

La caracterización mecánica del acero AHSS procesado por temple y partición demostró una resistencia mecánica superior a los aceros AHSS tradicionales procesados por temple y revenido. El acero, diseñado y procesado en dos etapas con control de relación de aspecto, alcanzó una resistencia máxima a la tracción de 1184.24 MPa con una deformación máxima del 25.8%, superando las limitaciones de resistencia (1000 MPa) y deformación (25%) en el sector automotriz. La alta tolerancia al daño obtenida (PSE) de 30.55 GPa%, indica un aumento considerable en la tasa de absorción de energía indirecta debido al mecanismo de plasticidad inducida por la transformación. Además, los precipitados de NbC permitieron un refuerzo mecánico efectivo al combinar el

refuerzo por precipitación de corte de partículas y enmarañamiento. El mecanismo de plasticidad inducida fue corroborado mediante nanoindentación, y los resultados demostraron que el efecto pop-in se produce para cargas superiores a 868 μN . La respuesta mecánica alcanzada mediante un procesamiento simple permite reducir el peso estructural manteniendo las prestaciones requeridas en vehículos terrestres y aéreos optimizando su rendimiento.

4.2.3 Diseño analítico y computacional de aleaciones de alta entropía

El análisis exploratorio de datos arrojó resultados que indican una estrecha relación entre la concentración de electrones de valencia (VEC por sus siglas en inglés) y la predicción de fases en aleaciones de alta entropía. A través del ajuste Kernel, se logró obtener rangos de estabilidad de fases para seis categorías que incluyen FCC, BCC, FCC+BCC y sus componentes intermetálicos. La distorsión de red resultó ser crucial para distinguir entre fases intermetálicas y simples, lo que confirmó la importancia del factor de empaquetamiento para una predicción efectiva de fases.

En cuanto al aprendizaje automático supervisado, se encontró que el modelo de Random Forest tuvo el mejor rendimiento en la predicción de fases debido a su método de predicción basado en la disminución de residuos y la toma de decisiones. Además, se descubrió que el modelo de regresión multinomial, al tener una alta precisión en la predicción de fases intermetálicas, permitió aumentar el rendimiento de predicción de fases amorfas mediante el método XGBoost al estar en un ensamblaje.

El método de aprendizaje automático supervisado multicategorico mostró un rendimiento del 72.8% en términos de exactitud, una precisión del 67.4% y un rendimiento ROC del 93.1%, lo que es ligeramente inferior a lo comúnmente encontrado en el aprendizaje automático categorico simple de tres clases. Sin embargo, estos resultados son confiables y permiten analizar la predicción de fases complejas considerando 8 categorías (FCC, BCC, FCC+BCC, FCC+Im, BCC+Im, FCC+BCC+Im, Im y AM).

Es importante destacar que los trabajos relacionados con el aprendizaje automático basados en análisis multicategoricos son escasos, por lo que los resultados obtenidos permiten una mayor comprensión de la complejidad real en el diseño de aleaciones complejas mediante inteligencia artificial.

Finalmente, al comparar los resultados analíticos y computacionales multicategoricos con la simulación CALPHAD utilizando la base de datos TCHEA6, se comprobó la alta predicción del método analítico VEC desarrollado en el presente trabajo de grado. Este método logró predecir con éxito la fase matriz y la presencia de intermetálicos, lo que representa un aporte significativo en la etapa inicial de diseño. Adicionalmente, los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X demostraron un gran ajuste entre la predicción del método analítico basado en VEC y del método CALPHAD por ThermoCalc.

En cuanto a posibles mejoras y trabajos futuros, se sugiere la ampliación de la base de datos para contar con más información y mayor representatividad en la predicción de

tipos de precipitados. Asimismo, se propone el desarrollo de un modelo multicategorico que permita predecir con mayor precisión los diferentes tipos de precipitados. Para lograr esto, se podría considerar la utilización de modelos de aprendizaje supervisado más avanzados, así como la implementación de técnicas de ensamble para optimizar la respuesta de los modelos. Además, se sugiere explorar las nuevas tendencias en modelos de aprendizaje supervisado para mejorar la precisión de las predicciones y aumentar la eficiencia del proceso de modelado. Estas técnicas podrían incluir redes neuronales convolucionales, modelos basados en árboles de decisión, y otras técnicas avanzadas de aprendizaje automático.

Por último, se propone acoplar el modelo de predicción desarrollado a una plataforma de uso público, lo que permitiría a otros investigadores y profesionales del sector hacer uso de la herramienta y mejorar sus propios procesos de diseño y producción de materiales. En definitiva, se trata de continuar investigando y desarrollando herramientas cada vez más precisas y eficientes para la predicción de propiedades en materiales, lo que sin duda será de gran utilidad para la industria y el sector científico en general.

4.2.4 Resultados de fabricación y microestructura en aleaciones de alta entropía

El proceso de fabricación desarrollado en atmósfera abierta logró obtener dos aleaciones de alta entropía con materiales de bajo costo de manera efectiva. El proceso de fabricación demostró que es posible fabricar aleaciones de alta entropía funcionales sin considerar la alta pureza en sus materiales constitutivos. Adicionalmente, se observó mediante SEM y EDS una homogeneidad adecuada en la aleación posterior a los

tratamientos térmicos lo que considera una precipitación bien distribuida en la matriz y una estructura sin segregación. Estos resultados permiten mejorar la comprensión de estas aleaciones y permiten fabricar materiales metálicos de alto desempeño competitivos industrialmente.

Las microestructuras obtenidas consistieron en aleaciones con matriz austenítica con refuerzos mecánicos por plasticidad inducida y precipitación. La aleación HEA1 mostró un refuerzo por plasticidad inducida combinada (TRIP/TWIP) debido a la energía de falla de apilamiento experimental de 22.5 mJ/m² para la aleación HEA1-1200 y de 27.7 mJ/m² para la aleación HEA1-600. Los refuerzos por precipitación observados consistieron principalmente en fase γ' y TiC. En cambio, la aleación HEA2 mostró un refuerzo por precipitación de fase B2 distribuido de manera ramificada, otorgando una estructura eutéctica y distribuida homogéneamente en toda la aleación. Adicionalmente, también se identificó una fase FCC (CuMn) aislada debido a la diferencia en la entalpía de mezcla con el resto de los elementos químicos que componen la aleación. La estructura FCC (CuMn) permitió la precipitación preferencial de fase Laves y γ'' presumiblemente por la disminución de la energía interfacial y el aumento de la fuerza impulsora de ambos precipitados en esta solución sólida por el Cu como se ha reportado en diversas investigaciones previas [405–410]. Finalmente, la aleación presentó una fase σ resultante de la descomposición de la fase B2 a bajas temperaturas. Los mecanismos de refuerzo obtenidos fueron consistentes con los cálculos analíticos basados en VEC y la simulación computacional CALPHAD, lo que permitió aumentar la respuesta mecánica de ambas aleaciones.

4.2.5 Resultados de respuesta mecánica en HEA1

La respuesta mecánica de las aleaciones de alta entropía evaluadas demostró ser eficiente en las diferentes condiciones de temperatura estudiadas. En particular, se observó que la aleación HEA1 presentó mecanismos de reforzamiento mecánico que beneficiaron su respuesta a temperatura ambiente, combinando el refuerzo de plasticidad inducida por transformación y maclado. Experimentalmente se confirmó que el mecanismo TWIP se observó hasta una temperatura de 250°C, tras lo cual se produce una transición hacia el deslizamiento del mecanismo de maclado. Además, se encontró que este mecanismo TRIP/TWIP al ser dependiente de la temperatura, se ve reforzado el mecanismo a temperaturas criogénicas, produciendo presumiblemente una alta absorción de energía a temperaturas criogénicas, destacándose entre las aleaciones de alta entropía evaluadas al alcanzar una absorción máxima de 103.01 J a -196°C. La contribución de los mecanismos de plasticidad inducida en la absorción de energía a temperaturas criogénicas fue verificada, evidenciando un aumento en la resistencia al impacto con la disminución de la temperatura debido a la mayor estabilidad de la estructura frente a la generación de ambos mecanismos. Este hallazgo hace que la aleación HEA1 sea promisoría en aplicaciones en materiales de acumulación de GNL y H₂, y sugiere una tendencia hacia un aumento de la resistencia al impacto a temperaturas más bajas.

En cuanto a la resistencia mecánica, se encontró que la aleación HEA1 exhibió una resistencia de 517.77 MPa a 600°C, con una tolerancia al daño de 30 GPa%. Esta resistencia supera la que presentan los aceros austeníticos de alto grado comúnmente utilizados en el sector aeroespacial a esta temperatura (**500 MPa**), cuyas resistencias

típicas están en el rango de 150-300 MPa. Además, el índice de tenacidad o producto de resistencia ductilidad mostrado por la aleación HEA1 se encuentra en el rango requerido para aplicaciones en materiales metálicos en el sector aeroespacial (30 GPa%). La respuesta mecánica estable a altas temperaturas se produce presumiblemente por los mecanismos de refuerzo por precipitación γ' y η , los cuales podrían restringir eficientemente el flujo de dislocaciones gracias a su distribución homogénea, tamaño de partícula y morfología. Esto se observó en la alta tasa de endurecimiento por deformación observada en las diferentes temperaturas evaluadas.

Se plantea la posibilidad de mejorar la respuesta mecánica de la aleación en condiciones de altas temperaturas mediante la incorporación de nuevos elementos de dopaje. Asimismo, una opción para optimizar la aleación en condiciones de temperaturas criogénicas podría ser reducir el contenido de carbono. Estas estrategias de optimización podrían ser evaluadas en futuros estudios para determinar su impacto en la respuesta mecánica de la aleación.

4.2.6 Resultados de resistencia mecánica HEA2

La aleación HEA2 demostró una excelente resistencia a temperatura ambiente, alcanzando una resistencia máxima a la tracción de 1482.08 MPa y una deformación máxima del 25.41% en su estado solubilizado. La configuración ramificada de la fase B2 en la austenita permitió alcanzar los resultados de resistencia y ductilidad en la aleación. Esta estructura eutéctica generó una alta resistencia debido a la restricción del flujo de dislocaciones entre fases. Sin embargo, la aleación presentó un comportamiento dúctil-

frágil debido a la nucleación de la fase Laves en la fase FCC(Cu,Mn). Esta fase se solidificó después de la nucleación de la fase Laves, aumentando el campo difusivo y la tasa de crecimiento. Se confirmó que la fase Laves contribuyó a la fragilización de la aleación HEA2-1200 mediante la técnica de nanoindentación, que mostró una dureza de 18.81 GPa. A pesar de esto, la aleación HEA2 mostró una tolerancia al daño de 37.65 GPa%, lo que es superior al obtenido en aceros del área automotriz y aeroespacial.

En base a esto, la aleación HEA2 supera la tasa de absorción de energía indirecta de un acero avanzado de alta resistencia y de aceros convencionales para altas prestaciones, lo que la hace atractiva para su uso estructural en el campo automotriz para reducir el peso del vehículo. Además, esta aleación puede aplicarse en el área aeroespacial, mejorando las prestaciones en componentes estructurales que requieren de procesamientos complejos para obtener características mecánicas similares. En el futuro, se podrían incorporar nuevos elementos de dopaje en la aleación para mejorar su respuesta mecánica a altas temperaturas y reducir el contenido de carbono para favorecer una mejor respuesta a temperaturas criogénicas.

Para mejorar la respuesta mecánica de la aleación en el rango de ductilidad, se sugiere reducir el contenido de Nb o aumentar el tiempo de solubilización debido al alto contenido de Mn. De esta manera, se podría solubilizar la fase Laves y evitar la fragilización de la aleación, lo que permitiría mejorar su respuesta mecánica en el rango de ductilidad. Estas proyecciones futuras podrían ser de gran interés para el desarrollo de aleaciones más resistentes y duraderas en aplicaciones estructurales.

CAPITULO V: Producción científica

5.1 Publicaciones generadas durante el doctorado

1. **Angelo Oñate**, Juan Pablo Sanhueza, Jesus Ramirez, Carlos Medina, Manuel Melendrez, David Rojas, “*Design of Fe_{36.29}Cr_{28.9}Ni_{26.15}Cu_{4.17}Ti_{1.67}V_{2.48}C_{0.46} HEA using a new criterion based on VEC: Microstructural Study and multiscale mechanical response*”. Materials today communications, (2023) (Q2) doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.105681
2. **Angelo Oñate**, Maria Isabel Alvarado-Avila, Carlos Medina, Claudio Villegas, Jesús Ramírez, Juan Pablo Sanhueza, Manuel Meléndrez, David Rojas, “*Characterization of Nb-Si-doped low-carbon steel treated by quenching and partitioning: Thermic treatment in two stages supported by computational thermodynamical simulation and controlled sample dimensions*”. Materials Today Communications (2023) (Q2) doi: 10.1016/j.mtcomm.2023.105335
3. **Angelo Oñate**, Alexis Salas, Elizabeth Berrio “*Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach*”. Intermetallics (2020) (Q1) doi: 10.1016/j.intermet.2020.106850

5.2 Participación en congresos durante el doctorado

1. **Angelo Oñate**, Maria Isabel Alvarado-Avila, Jesús Ramírez, Juan Pablo Sanhueza, Carlos Medina, Manuel Meléndrez, David Rojas “*Caracterización y procesamiento de un acero avanzado de alta resistencia y bajo contenido de carbono dopado con Nb mediante temple y partición con extraordinaria resistencia mecánica y absorción de energía*”. XV Congreso iberoamericano de Ingeniería Mecánica, **2022**
2. **Angelo Oñate**, J. Ramirez, S. Saucedo, J.P. Sanhueza, D. Wackerling, C. Medina, M. Meléndrez, D. Rojas “*Experimental validation of phase prediction parameter in high entropy alloys based on exploratory data analysis and thermomechanical – physical calculations*”. IX Jornadas de I+D+I & 1st International Workshop on STEM (Universidad de Sevilla – Escuela Politécnica Superior de Sevilla), **2022**.
3. **Angelo Oñate**, Jesús Ramírez, Carlos Medina, Juan Pablo Sanhueza, Manuel Meléndrez, David Rojas “*Diseño predictivo analítico y computacional de aleaciones de alta entropía*”. EXPOPOSTER, **2022**.

Referencias

- [1] P. Valério, A.M. Monge Soares, M. Fátima Araújo, R.J.C. Silva, E. Porfírio, M. Serra, Arsenical copper and bronze in Middle Bronze Age burial sites of southern Portugal: the first bronzes in Southwestern Iberia, *J Archaeol Sci.* 42 (2014) 68–80. <https://doi.org/10.1016/J.JAS.2013.10.039>.
- [2] H. Lechtman, Arsenic Bronze: Dirty Copper or Chosen Alloy? A View from the Americas, <Http://Dx.Doi.Org/10.1179/009346996791973774>. 23 (2013) 477–514. <https://doi.org/10.1179/009346996791973774>.
- [3] H. Hugh Mckerrell, R.F. Tylecote, The working of copper-arsenic alloys in the Early Bronze Age and the effect on the determination of provenance, *Proceedings of the Prehistoric Society.* 38 (1972) 209–218. <https://doi.org/10.1017/S0079497X00012111>.
- [4] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee, A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys, in: *High-Entropy Alloys*, Elsevier, 2019: pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816067-1.00001-1>.
- [5] S. Jaikishan, M. Desai, Th. Rehren, A journey of over 200 years: early studies on wootz ingots and new evidence from Konasamudram, India, *Advances in Archaeomaterials.* 2 (2021) 15–23. <https://doi.org/10.1016/J.AIA.2021.04.002>.
- [6] J.D. Verhoeven, A.H. Pendray, W.E. Dauksch, The key role of impurities in ancient damascus steel blades, *JOM.* 50 (1998) 58–64. <https://doi.org/10.1007/S11837-998-0419-Y>.
- [7] J.V.-S. American, undefined 2001, The mystery of Damascus blades, *JSTOR.* (n.d.). <https://www.jstor.org/stable/26059015> (accessed April 11, 2023).
- [8] W. Xiong, G.B. Olson, Integrated computational materials design for high-performance alloys, *MRS Bull.* 40 (2015) 1035–1043. <https://doi.org/10.1557/MRS.2015.273/TABLES/2>.
- [9] L. Kaufman, J. Ågren, CALPHAD, first and second generation - Birth of the materials genome, *Scr Mater.* 70 (2014) 3–6. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.12.003>.
- [10] U.R. Kattner, THE CALPHAD METHOD AND ITS ROLE IN MATERIAL AND PROCESS DEVELOPMENT, *Tecnol Metal Mater Min.* 13 (2016) 3. <https://doi.org/10.4322/2176-1523.1059>.
- [11] P.J. Spencer, A brief history of CALPHAD, *Calphad.* 32 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1016/J.CALPHAD.2007.10.001>.

- [12] C. Tan, F. Weng, S. Sui, Y. Chew, G. Bi, Progress and perspectives in laser additive manufacturing of key aeroengine materials, *Int J Mach Tools Manuf.* 170 (2021) 103804. <https://doi.org/10.1016/J.IJMACHTOOLS.2021.103804>.
- [13] A.I. Rudskoi, S.G. Parshin, Advanced Trends in Metallurgy and Weldability of High-Strength Cold-Resistant and Cryogenic Steels, *Metals* 2021, Vol. 11, Page 1891. 11 (2021) 1891. <https://doi.org/10.3390/MET11121891>.
- [14] W. Zhang, J. Xu, Advanced lightweight materials for Automobiles: A review, *Mater Des.* 221 (2022) 110994. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110994>.
- [15] E. Org, UC Davis Research Reports Title Review of Technical Literature and Trends Related to Automobile Mass-Reduction Technology, (2010).
- [16] F. Czerwinski, Current Trends in Automotive Lightweighting Strategies and Materials, *Materials.* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/MA14216631>.
- [17] B.C. De Cooman, High Mn TWIP steel and medium Mn steel, *Automotive Steels: Design, Metallurgy, Processing and Applications.* (2017) 317–385. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100638-2.00011-0>.
- [18] E.I. Hernandez-Duran, V. Bliznuk, T. Ros-Yanez, R. Iquilio-Abarzua, F.M. Castro-Cerda, R.H. Petrov, Improvement of the strength-ductility balance in ultrafast heated steels by combining high-temperature annealing and quenching and partitioning process, *Materials Science and Engineering: A.* 827 (2021) 142045. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.142045>.
- [19] S. Yen, Y. Liu, S. Chu, C. Chang, S. Lin, M.-H. Tsai, B2-strengthened Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy with high ductility, *Mater Lett.* 325 (2022) 132828. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132828>.
- [20] K.T. Chen, T.J. Wei, G.C. Li, M.Y. Chen, Y.S. Chen, S.W. Chang, H.W. Yen, C.S. Chen, Mechanical properties and deformation mechanisms in CoCrFeMnNi high entropy alloys: A molecular dynamics study, *Mater Chem Phys.* 271 (2021) 124912. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2021.124912>.
- [21] W. Qu, Y. Hou, W. Li, L. Xing, Y. Liu, H. Ren, Enhancing strength via nano-lattice defects in La_{0.008}Al_{0.08}FeCoCrNiMn high-entropy alloy produced by rapid solidification, cold rolling and annealing, *Materials Science and Engineering: A.* 839 (2022) 142860. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142860>.
- [22] Y. Wang, Y. Zhang, A. Godfrey, J. Kang, Y. Peng, T. Wang, N. Hansen, X. Huang, Cryogenic toughness in a low-cost austenitic steel, *Communications Materials* 2021 2:1. 2 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00149-8>.

- [23] G. Pluinage, J. Capelle, Risks Associated with the Use of Hydrogen as an Energy Carrier or Source, *Journal of Energy and Power Technology* 2022, Vol. 4, 029. 4 (2022) 1–34. <https://doi.org/10.21926/JEPT.2203029>.
- [24] D. Eylon, S. Fujishiro, P.J. Postans, F.H. Froes, High-Temperature Titanium Alloys—A Review, *JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*. 36 (1984) 55–62. <https://doi.org/10.1007/BF03338617/METRICS>.
- [25] A. Nowotnik, Nickel-Based Superalloys, Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. (2016). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02574-1>.
- [26] F. Czerwinski, Thermal Stability of Aluminum Alloys, *Materials* 2020, Vol. 13, Page 3441. 13 (2020) 3441. <https://doi.org/10.3390/MA13153441>.
- [27] W.Y. Ching, Ceramic Genomics: Total Bond Order Density, *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*. 1–3 (2021) 441–474. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11729-1>.
- [28] J.W. Yeh, Physical metallurgy, in: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 51–113. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_3.
- [29] J.W. Yeh, Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys, *JOM*. 67 (2015) 2254–2261. <https://doi.org/10.1007/S11837-015-1583-5/FIGURES/16>.
- [30] W.C. LESLIE, E. HORNBOGEN, PHYSICAL METALLURGY OF STEELS, *Physical Metallurgy*. (1996) 1555–1620. <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50022-3>.
- [31] J.-W. Yeh, Y.-L. Chen, S.-J. Lin, S.-K. Chen, HIGH-ENTROPY ALLOYS-A New Era of Exploitation, n.d.
- [32] N.T.C. Nguyen, P. Asghari-Rad, P. Sathiyamoorthi, A. Zargaran, C.S. Lee, H.S. Kim, Ultrahigh high-strain-rate superplasticity in a nanostructured high-entropy alloy, *Nature Communications* 2020 11:1. 11 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-16601-1>.
- [33] W. Li, D. Xie, D. Li, Y. Zhang, Y. Gao, P.K. Liaw, Mechanical behavior of high-entropy alloys, *Prog Mater Sci*. 118 (2021) 100777. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2021.100777>.
- [34] Z. Zeng, M. Xiang, D. Zhang, J. Shi, W. Wang, X. Tang, W. Tang, Y. Wang, X. Ma, Z. Chen, W. Ma, K. Morita, Mechanical properties of Cantor alloys driven by additional elements: a review, *Journal of Materials Research and Technology*. 15 (2021) 1920–1934. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2021.09.019>.

- [35] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater.* 188 (2020) 435–474. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.12.015>.
- [36] Z. Lyu, X. Fan, C. Lee, S.Y. Wang, R. Feng, P.K. Liaw, Fundamental understanding of mechanical behavior of high-entropy alloys at low temperatures: A review, *J Mater Res.* 33 (2018) 2998–3010. <https://doi.org/10.1557/JMR.2018.273>.
- [37] H. Ohtani, The CALPHAD Method, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods.* (2006) 1001–1030. https://doi.org/10.1007/978-3-540-30300-8_20.
- [38] A. Kroupa, Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method – Development of thermodynamic databases, *Comput Mater Sci.* 66 (2013) 3–13. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2012.02.003>.
- [39] M.J. Schofield, Corrosion, *Plant Engineer’s Handbook.* (2001) 961–985. <https://doi.org/10.1016/B978-075067328-0/50055-0>.
- [40] ASM International, *ASM Handbook on Corrosion*, 1992.
- [41] E. McCafferty, *Introduction to Corrosion Science*, Springer, 2009.
- [42] K.S. Siow, T.Y. Song, J.H. Qiu, Pitting corrosion of duplex stainless steels, *Anti-Corrosion Methods and Materials.* 48 (2001) 31–36. <https://doi.org/10.1108/00035590110365309/FULL/XML>.
- [43] C.-C. Hsieh, W. Wu, Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels, *ISRN Metallurgy.* 2012 (2012) 1–16. <https://doi.org/10.5402/2012/732471>.
- [44] D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plaut, A.F. Padilha, Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels during High Temperature Exposition, *Materials Science Forum.* 636–637 (2010) 478–484. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.636-637.478>.
- [45] A. Deschamps, C.R. Hutchinson, Precipitation kinetics in metallic alloys: Experiments and modeling, *Acta Mater.* 220 (2021) 117338. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2021.117338>.
- [46] D.H. Jack, K.H. Jack, Invited review: Carbides and nitrides in steel, *Materials Science and Engineering.* 11 (1973) 1–27. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(73\)90055-4](https://doi.org/10.1016/0025-5416(73)90055-4).
- [47] S.H. Kim, H. Kim, N.J. Kim, Brittle intermetallic compound makes ultrastrong low-density steel with large ductility, *Nature* 2015 518:7537. 518 (2015) 77–79. <https://doi.org/10.1038/nature14144>.

- [48] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, Intermetallics, Interstitial Compounds and Metallic Glasses in High-Entropy Alloys, in: High Entropy Alloys, Elsevier, 2014: pp. 119–131. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800251-3.00007-9>.
- [49] Y.A. Chang, S. Chen, F. Zhang, X. Yan, F. Xie, R. Schmid-Fetzer, W.A. Oates, Phase diagram calculation: Past, present and future, in: Prog Mater Sci, 2004: pp. 313–345. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2).
- [50] B.C. Ray, R.K. Prusty, D. Nayak, Phase Transformations and Heat Treatments of Steels, Phase Transformations and Heat Treatments of Steels. (2020). <https://doi.org/10.1201/9780429019210>.
- [51] M.J. Mills, T. Neeraj, Dislocations in Metals and Metallic Alloys, Encyclopedia of Materials: Science and Technology. (2001) 2278–2291. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/00406-X>.
- [52] W.F. Hosford, Slip and Dislocations, Fundamentals of Engineering Plasticity. (2013) 83–117. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139775373.009>.
- [53] F.R.N. Nabarro, Extended dislocations and the schmid law of resolved shear stress, <https://doi.org/10.1080/14786436608211978>. 14 (2006) 861–866. <https://doi.org/10.1080/14786436608211978>.
- [54] K.S. Ng, A.H.W. Ngan, Breakdown of Schmid's law in micropillars, Scr Mater. 59 (2008) 796–799. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.06.019>.
- [55] G.B. Olson, M. Cohen, A general mechanism of martensitic nucleation: Part I. General concepts and the FCC → HCP transformation, Metallurgical Transactions A 1976 7:12. 7 (1976) 1897–1904. <https://doi.org/10.1007/BF02659822>.
- [56] K. Lin, S.-C. Chen, H.-C. Lin, H.-W. Yen, Enhancement in mechanical properties through an FCC-to-HCP phase transformation in an Fe-17.5Mn-10Co-12.5Cr-5Ni-5Si (in at%) medium-entropy alloy, J Alloys Compd. (2021) 162765. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162765>.
- [57] A.G. Jackson, Slip Systems, Handbook of Crystallography. (1991) 83–88. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-3052-6_7.
- [58] L. Feng, M.J. Mills, Y. Wang, Generalized stacking fault energy surface mismatch and dislocation transformation, Npj Computational Materials 2021 7:1. 7 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00660-z>.
- [59] F.G. Coury, M. Kaufman, A.J. Clarke, Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys, Acta Mater. 175 (2019) 66–81. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.06.006>.

- [60] Y. Kamimura, K. Edagawa, S. Takeuchi, Experimental evaluation of the Peierls stresses in a variety of crystals and their relation to the crystal structure, *Acta Mater.* 61 (2013) 294–309. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2012.09.059>.
- [61] K.W. Siu, A.H.W. Ngan, Relation Between Yield Stress and Peierls Stress, *Physica Status Solidi (b)*. 256 (2019) 1900107. <https://doi.org/10.1002/PSSB.201900107>.
- [62] E.W. Collings, H.L. Gegel, PHYSICAL PRINCIPLES OF SOLID SOLUTION STRENGTHENING IN ALLOYS., (1975) 147–182. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-0757-0_6/COVER.
- [63] F. Liu, K. Chen, C. Kang, Z. Jiang, S. Ding, Effects of V–Nb microalloying on the microstructure and properties of spring steel under different quenching-tempering times, *Journal of Materials Research and Technology*. 19 (2022) 779–793. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.05.043>.
- [64] H. Ge, C. Cui, H. Song, F. Tian, Local Lattice Distortion in High-Entropy Carbide Ceramics, *Metals* 2021, Vol. 11, Page 1399. 11 (2021) 1399. <https://doi.org/10.3390/MET11091399>.
- [65] H. Chen, A. Kauffmann, S. Laube, I.C. Choi, R. Schwaiger, Y. Huang, K. Lichtenberg, F. Müller, B. Gorr, H.J. Christ, M. Heilmaier, Contribution of Lattice Distortion to Solid Solution Strengthening in a Series of Refractory High Entropy Alloys, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 49 (2018) 772–781. <https://doi.org/10.1007/S11661-017-4386-1/TABLES/2>.
- [66] A. Jones, S. Rigopoulos, R. Zauner, Crystallization and precipitation engineering, *Computer Aided Chemical Engineering*. 18 (2004) 75–86. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(04\)80084-1](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(04)80084-1).
- [67] A. Keyhani, R. Roumina, Dislocation-precipitate interaction map, *Comput Mater Sci.* 141 (2018) 153–161. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2017.09.036>.
- [68] M. Nastar, L.T. Belkacemi, E. Meslin, M. Loyer-Prost, Thermodynamic model for lattice point defect-mediated semi-coherent precipitation in alloys, *Communications Materials* 2021 2:1. 2 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00136-z>.
- [69] Diffusional Transformations, *Pergamon Materials Series*. 12 (2007) 555–716. [https://doi.org/10.1016/S1470-1804\(07\)80060-5](https://doi.org/10.1016/S1470-1804(07)80060-5).
- [70] J.L. BOCQUET, G. BREBEC, Y. LIMOGE, DIFFUSION IN METALS AND ALLOYS, *Physical Metallurgy*. (1996) 535–668. <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50012-0>.
- [71] B.F. Usher, The contribution of kinetic nucleation theories to studies of Volmer-Weber thin film growth, *Applications of Surface Science*. 22–23 (1985) 506–511. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(85\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0378-5963(85)90182-5).

- [72] E. Clouet, E. Clouet Modeling, Modeling of Nucleation Processes, (2009) 203–219. <https://hal.science/hal-00449858> (accessed March 17, 2023).
- [73] J. Zhou, Y. Zhou, W. Tang, Molecular Mechanism of Organic Crystal Nucleation: A Perspective of Solution Chemistry and Polymorphism, Crystals (Basel). 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/CRYST12070980>.
- [74] P.W. Voorhees, The theory of Ostwald ripening, J Stat Phys. 38 (1985) 231–252. <https://doi.org/10.1007/BF01017860>/METRICS.
- [75] H. GLEITER, MICROSTRUCTURE, Physical Metallurgy. (1996) 843–942. <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50014-4>.
- [76] J.S. Moya, C. Baudín, P. Miranzo, Sintering, Encyclopedia of Physical Science and Technology. (2003) 865–878. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00694-3>.
- [77] S.H. Huo, M. Qian, G.B. Schaffer, E. Crossin, Aluminium powder metallurgy, Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications. (2011) 655–701. <https://doi.org/10.1533/9780857090256.3.655>.
- [78] P. Berthod, L. Toubal, Dependence of titanium carbide stability at elevated temperatures on Co content in Co(Ni)-25Cr-1.6Ti-0.4C superalloys, Mater Chem Phys. 212 (2018) 260–267. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.03.061>.
- [79] J.H. Jang, C.H. Lee, Y.U. Heo, D.W. Suh, Stability of (Ti, M)C (M = Nb, V, Mo and W) carbide in steels using first-principles calculations, Acta Mater. 60 (2012) 208–217. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.09.051>.
- [80] C. Song, H. Wang, Z. Sun, H. Yu, Analysis of precipitation characteristics of TiC at different quenching and partitioning temperatures and its effect on the mechanical properties, Materials Science and Engineering: A. 824 (2021) 141868. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141868>.
- [81] Y. Huang, G. Cheng, M. Zhu, Effect of Ti Content on the Behavior of Primary Carbides in H13 Ingots, Metals 2020, Vol. 10, Page 837. 10 (2020) 837. <https://doi.org/10.3390/MET10060837>.
- [82] Z. Shang, Q. Zhang, J. Shen, H. Bai, X. Dong, W. Bai, L. Zhong, G. Liu, Y. Xu, Effects of Nb/Ti additions and heat treatment on the microstructure evolution and hardness of as-cast and directionally solidified NiAl–Cr(Mo) alloy, Journal of Materials Research and Technology. 10 (2021) 905–915. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2020.12.089>.
- [83] S. Kheirandish, Effect of Ti and Nb on the Formation of Carbides and the Mechanical Properties in As-cast AISI-M7 High-speed Steel, ISIJ International. 41 (2001) 1502–1509. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.41.1502>.

- [84] Z. Zhang, Z. Wang, Z. Li, X. Sun, Microstructure Evolution and Precipitation Behavior in Nb and Nb-Mo Microalloyed Fire-Resistant Steels, *Metals* 2023, Vol. 13, Page 112. 13 (2023) 112. <https://doi.org/10.3390/MET13010112>.
- [85] J.P. Sanhueza, D. Rojas, O. Prat, J. Garcia, R. Espinoza, C. Montalba, M.F. Melendrez, Precipitation kinetics in a 10.5%Cr heat resistant steel: Experimental results and simulation by TC-PRISMA/DICTRA, *Mater Chem Phys.* 200 (2017) 342–353. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.07.083>.
- [86] Z. Wang, S. Guo, C.T. Liu, Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium, *JOM.* 66 (2014) 1966–1972. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0953-8>.
- [87] S. Praveen, B.S. Murty, R.S. Kottada, Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys, *Materials Science and Engineering: A.* 534 (2012) 83–89. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.11.044>.
- [88] M.H. Tsai, R.C. Tsai, T. Chang, W.F. Huang, Intermetallic Phases in High-Entropy Alloys: Statistical Analysis of their Prevalence and Structural Inheritance, *Metals* 2019, Vol. 9, Page 247. 9 (2019) 247. <https://doi.org/10.3390/MET9020247>.
- [89] L. Zhang, X. Huo, A. Wang, X. Du, L. Zhang, W. Li, N. Zou, G. Wan, G. Duan, B. Wu, A ductile high entropy alloy strengthened by nano sigma phase, *Intermetallics (Barking).* 122 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106813>.
- [90] X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys, *Intermetallics (Barking).* 15 (2007) 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>.
- [91] J.J. Bhattacharyya, F. Wang, N. Stanford, S.R. Agnew, Slip mode dependency of dislocation shearing and looping of precipitates in Mg alloy WE43, *Acta Mater.* 146 (2018) 55–62. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.12.043>.
- [92] S. Groh, Transformation of shear loop into prismatic loops during bypass of an array of impenetrable particles by edge dislocations, *Materials Science and Engineering: A.* 618 (2014) 29–36. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.08.079>.
- [93] J.-L. STRUDEL, MECHANICAL PROPERTIES OF MULTIPHASE ALLOYS, *Physical Metallurgy.* (1996) 2105–2206. <https://doi.org/10.1016/B978-044489875-3/50030-2>.
- [94] K. Maruyama, Fundamental aspects of creep deformation and deformation mechanism map, *Creep-Resistant Steels.* (2008) 265–278. <https://doi.org/10.1533/9781845694012.2.265>.
- [95] S. Chatterjee, Y. Li, G. Po, A discrete dislocation dynamics study of precipitate bypass mechanisms in nickel-based superalloys, *Int J Plast.* 145 (2021) 103062. <https://doi.org/10.1016/J.IJPLAS.2021.103062>.

- [96] High-Temperature and Low-Temperature Fatigue, *Fatigue of Structures and Materials*. (2009) 481–495. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-6808-9_17.
- [97] Z. Lyu, X. Fan, C. Lee, S.Y. Wang, R. Feng, P.K. Liaw, Fundamental understanding of mechanical behavior of high-entropy alloys at low temperatures: A review, *J Mater Res*. 33 (2018) 2998–3010. <https://doi.org/10.1557/JMR.2018.273>.
- [98] A.O. Soto, A.S. Salgado, E.B. Niño, Thermodynamic analysis of high entropy alloys and their mechanical behavior in high and low-temperature conditions with a microstructural approach - A review, *Intermetallics (Barking)*. 124 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106850>.
- [99] A. Nazari, A.A. Milani, G. Khalaj, Modeling ductile to brittle transition temperature of functionally graded steels by ANFIS, *Appl Math Model*. 36 (2012) 3903–3915. <https://doi.org/10.1016/J.APM.2011.11.032>.
- [100] R.H. Lacombe, Brittle-Ductile Transition, *Encyclopedia of Tribology*. (2013) 273–279. https://doi.org/10.1007/978-0-387-92897-5_263.
- [101] J.S. Zhang, *High temperature deformation and fracture of materials*, Elsevier, 2010. <https://doi.org/10.1533/9780857090805>.
- [102] Valim. Levitin, *High temperature strain of metals and alloys : physical fundamentals*, (2006) 171. <https://www.wiley.com/en-us/High+Temperature+Strain+of+Metals+and+Alloys%3A+Physical+Fundamentals-p-9783527607143> (accessed April 12, 2023).
- [103] Q. Jia, F. Zhang, P. Rometsch, J. Li, J. Mata, M. Weyland, L. Bourgeois, M. Sui, X. Wu, Precipitation kinetics, microstructure evolution and mechanical behavior of a developed Al–Mn–Sc alloy fabricated by selective laser melting, *Acta Mater*. 193 (2020) 239–251. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.04.015>.
- [104] G. Laplanche, Growth kinetics of σ -phase precipitates and underlying diffusion processes in CrMnFeCoNi high-entropy alloys, *Acta Mater*. 199 (2020) 193–208. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.08.023>.
- [105] K. Ueki, K. Ueda, T. Narushima, Precipitate Phases and Mechanical Properties of Heat-Treated ASTM F 90 Co-Cr-W-Ni Alloy, *Key Eng Mater*. 616 (2014) 258–262. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.616.258>.
- [106] S. Ouyang, G. Yang, H. Qin, C. Wang, S. Luo, W. Jie, Effect of the precipitation state on high temperature tensile and creep behaviors of Mg-15Gd alloy, *Journal of Magnesium and Alloys*. 10 (2022) 3459–3469. <https://doi.org/10.1016/J.JMA.2021.06.016>.
- [107] J.P. Du, Y.J. Wang, Y.C. Lo, L. Wan, S. Ogata, Mechanism transition and strong temperature dependence of dislocation nucleation from grain boundaries: An

- accelerated molecular dynamics study, *Phys Rev B*. 94 (2016).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.104110>.
- [108] *Phase Transformations in Metals and Alloys*, n.d.
- [109] Y. Zou, Y.B. Xu, G. Wang, Y. Han, H.X. Teng, D.T. Han, M.S. Qiu, F. Yang, R.D.K. Misra, Improved strength-ductility-toughness balance of a precipitation-strengthened low-carbon medium-Mn steel by adopting intercritical annealing-tempering process, *Materials Science and Engineering: A*. 802 (2021) 140636.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.140636>.
- [110] M. Widom, Prediction of structure and phase transformations, in: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 267–298.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_8.
- [111] *PERGAMON MATERIALS SERIES VOLUME 1 CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*, n.d.
- [112] X. Xian, L. Lin, Z. Zhong, C. Zhang, C. Chen, K. Song, J. Cheng, Y. Wu, Precipitation and its strengthening of Cu-rich phase in CrMnFeCoNiCux high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 713 (2018) 134–140.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2017.12.060>.
- [113] J. Dąbrowa, G. Cieślak, M. Stygar, K. Mroczka, K. Berent, T. Kulik, M. Danielewski, Influence of Cu content on high temperature oxidation behavior of AlCoCrCuxFeNi high entropy alloys (x = 0; 0.5; 1), *Intermetallics (Barking)*. 84 (2017) 52–61.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2016.12.015>.
- [114] B. Kim, S.G. Lee, D.W. Kim, Y.H. Jo, J. Bae, S.S. Sohn, S. Lee, Effects of Ni and Cu addition on cryogenic-temperature tensile and Charpy impact properties in austenitic 22Mn-0.45C–1Al steels, *J Alloys Compd*. 815 (2020) 152407.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.152407>.
- [115] C. Chi, H. Yu, J. Dong, W. qing Liu, S. chang Cheng, Z. dong Liu, X. Xie, The precipitation strengthening behavior of Cu-rich phase in Nb contained advanced Fe–Cr–Ni type austenitic heat resistant steel for USC power plant application, *Progress in Natural Science: Materials International*. 22 (2012) 175–185.
<https://doi.org/10.1016/J.PNSC.2012.05.002>.
- [116] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, 9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650 °C, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 5164–5176.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.03.037>.
- [117] Y.H. Zhang, Q.Z. Chen, D.M. Knowles, Mechanism of dislocation shearing of gamma in fine precipitate strengthened superalloy,

- [Http://Dx.Doi.Org/10.1179/026708301101509818](http://Dx.Doi.Org/10.1179/026708301101509818). 17 (2013) 1551–1555.
<https://doi.org/10.1179/026708301101509818>.
- [118] S. Shao, A. Misra, H. Huang, J. Wang, Micro-scale modeling of interface-dominated mechanical behavior, *Journal of Materials Science* 2017 53:8. 53 (2017) 5546–5561.
<https://doi.org/10.1007/S10853-017-1662-9>.
- [119] F. Perrard, A. Deschamps, P. Maugis, Modelling the precipitation of NbC on dislocations in α -Fe, *Acta Mater.* 55 (2007) 1255–1266.
<https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2006.10.003>.
- [120] J. Su, D. Raabe, Z. Li, Hierarchical microstructure design to tune the mechanical behavior of an interstitial TRIP-TWIP high-entropy alloy, *Acta Mater.* 163 (2019) 40–54.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.10.017>.
- [121] L. Ma, T. Jia, G. Li, J. Hu, J.A. Jimenez, X. Gao, Mechanical properties enhancement of a novel medium Mn-TRIP/TWIP assisted steel by dispersion of M2B-type borides particles, *Materials Science and Engineering A.* 784 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139333>.
- [122] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, Understanding martensite and twin formation in austenitic steels: A model describing TRIP and TWIP effects, *Acta Mater.* 128 (2017) 120–134. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.02.004>.
- [123] X. Wu, Z. Li, Z. Rao, Y. Ikeda, B. Dutta, F. Körmann, J. Neugebauer, D. Raabe, Role of magnetic ordering for the design of quinary TWIP-TRIP high entropy alloys, *Phys Rev Mater.* 4 (2020). <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.033601>.
- [124] S. Sevsek, F. Brasche, D.A. Molodov, W. Bleck, On the influence of grain size on the TWIP/TRIP-effect and texture development in high-manganese steels, *Materials Science and Engineering: A.* 754 (2019) 152–160. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2019.03.072>.
- [125] Z. Yang, D. Yan, W. Lu, Z. Li, A TWIP-TRIP quinary high-entropy alloy: Tuning phase stability and microstructure for enhanced mechanical properties, *Materials Science and Engineering: A.* 801 (2021) 140441. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.140441>.
- [126] A. Oñate, J.P. Sanhueza, J. Ramirez, C. Medina, M. Meléndrez, D. Rojas, Diseño De Fe36.29cr28.9ni26.15cu4.17ti1.67v2.48c0.46 Hea Utilizando Un Nuevo Criterio Basado En Vec: Estudio Microestructural Y Respuesta Mecánica Multiescala, *SSRN Electronic Journal.* (2022). <https://doi.org/10.2139/SSRN.4305440>.
- [127] A. Oñate, M.I. Alvarado-Avila, C. Medina, C. Villegas, J. Ramírez, J.P. Sanhueza, M. Meléndrez, D. Rojas, Characterization of Nb-Si-doped low-carbon steel treated by quenching and partitioning: Thermic treatment in two stages supported by computational thermodynamical simulation and controlled sample dimensions, *Mater Today Commun.* 34 (2023) 105335. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105335>.

- [128] S. Suwas, A. Bisht, G. Jagadeesh, Microstructural changes in materials under shock and high strain rate processes: recent updates, *Mechanics of Materials in Modern Manufacturing Methods and Processing Techniques*. (2020) 361–392. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818232-1.00012-6>.
- [129] L. Brackmann, J. Schuppener, A. Röttger, S. Weber, Influence of a Partial Substitution of Co by Fe on the Phase Stability and Fatigue Behavior of a CoCrWC Hard Alloy at Room Temperature, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci*. 53 (2022) 2708–2723. <https://doi.org/10.1007/S11661-022-06700-7/FIGURES/10>.
- [130] M. Frank, Y. Chen, S.S. Nene, S. Sinha, K. Liu, K. An, R.S. Mishra, Investigating the deformation mechanisms of a highly metastable high entropy alloy using in-situ neutron diffraction, *Mater Today Commun*. 23 (2020) 100858. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2019.100858>.
- [131] G.D. Sathiaraj, A. Pukenas, W. Skrotzki, Texture formation in face-centered cubic high-entropy alloys, *J Alloys Compd*. 826 (2020) 154183. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154183>.
- [132] G. Laplanche, A. Kostka, O.M. Horst, G. Eggeler, E.P. George, Microstructure evolution and critical stress for twinning in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Acta Mater*. 118 (2016) 152–163. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.07.038>.
- [133] J. Moon, Y. Qi, E. Tabachnikova, Y. Estrin, W.M. Choi, S.H. Joo, B.J. Lee, A. Podolskiy, M. Tikhonovsky, H.S. Kim, Microstructure and Mechanical Properties of High-Entropy Alloy Co₂₀Cr₂₆Fe₂₀Mn₂₀Ni₁₄ Processed by High-Pressure Torsion at 77 K and 300 K, *Scientific Reports* 2018 8:1. 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29446-Y>.
- [134] E. El-Danaf, S.R. Kalidindi, R.D. Doherty, Influence of deformation path on the strain hardening behavior and microstructure evolution in low SFE FCC metals, n.d. www.elsevier.com/locate/ijplas.
- [135] Z. Lyu, X. Fan, C. Lee, S.Y. Wang, R. Feng, P.K. Liaw, Fundamental understanding of mechanical behavior of high-entropy alloys at low temperatures: A review, *J Mater Res*. 33 (2018) 2998–3010. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.273>.
- [136] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo, A thermostistical theory of low and high temperature deformation in metals, *Mater. Sci. Eng. A*. 543 (2012) 110. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.02.055>.
- [137] D. Ali, N. Mushtaq, M.Z. Butt, Investigation of active slip-systems in some body-centered cubic metals, *J Mater Sci*. 46 (2011) 3812–3821. <https://doi.org/10.1007/S10853-011-5295-0/FIGURES/9>.

- [138] W. Zhang, Z. Ma, H. Zhao, L. Ren, Breakthrough the strength-ductility trade-off in a high-entropy alloy at room temperature via cold rolling and annealing, *Materials Science and Engineering A*. 800 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140264>.
- [139] F. Yang, L. Dong, L. Cai, X. Hu, F. Fang, Mechanical properties of FeMnCoCr high entropy alloy alloyed with C/Si at low temperatures, *J Alloys Compd.* 859 (2021) 157876. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.157876>.
- [140] M.S. Rizi, H. Minouei, B.J. Lee, H. Pouraliakbar, M.R. Toroghinejad, S.I. Hong, Hierarchically activated deformation mechanisms to form ultra-fine grain microstructure in carbon containing FeMnCoCr twinning induced plasticity high entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 824 (2021) 141803. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141803>.
- [141] X. Tian, Y. Zhang, Effect of Si content on the stacking fault energy in γ -Fe–Mn–Si–C alloys: Part I. X-ray diffraction line profile analysis, *Materials Science and Engineering: A*. 516 (2009) 73–77. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2009.02.031>.
- [142] L. Wang, J.G. Speer, Quenching and Partitioning Steel Heat Treatment, *Metallography, Microstructure, and Analysis* 2013 2:4. 2 (2013) 268–281. <https://doi.org/10.1007/S13632-013-0082-8>.
- [143] H. Kong, Q. Chao, B. Rolfe, H. Beladi, One-step quenching and partitioning treatment of a tailor welded blank of boron and TRIP steels for automotive applications, *Mater Des.* 174 (2019) 107799. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.107799>.
- [144] P. Chen, X.W. Li, P.F. Wang, G.D. Wang, J.Y. Guo, R.D. Liu, H.L. Yi, Partitioning-related microstructure evolution and mechanical behavior in a δ -quenching and partitioning steel, *Journal of Materials Research and Technology*. 17 (2022) 1338–1348. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.01.076>.
- [145] J.H. Schmitt, T. Lung, New developments of advanced high-strength steels for automotive applications, *C R Phys.* 19 (2018) 641–656. <https://doi.org/10.1016/J.CRHY.2018.11.004>.
- [146] E. Entezari, H. Mousalou, S. Yazdani, J.L. González-Velázquez, J.A. Szpunar, The Evaluation of Quenching Temperature Effect on Microstructural and Mechanical Properties of Advanced High Strength Low Carbon Steel After Quenching Partitioning Treatment, *Procedia Structural Integrity*. 37 (2022) 145–152. <https://doi.org/10.1016/J.PROSTR.2022.01.070>.
- [147] J.H. Schmitt, T. Lung, New developments of advanced high-strength steels for automotive applications, *C R Phys.* 19 (2018) 641–656. <https://doi.org/10.1016/J.CRHY.2018.11.004>.

- [148] Y. Li, D.S. Martín, J. Wang, C. Wang, W. Xu, A review of the thermal stability of metastable austenite in steels: Martensite formation, *J Mater Sci Technol.* 91 (2021) 200–214. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.020>.
- [149] Z. Wang, K. Wang, Y. Liu, B. Zhu, Y. Zhang, S. Li, Multi-scale simulation for hot stamping quenching & partitioning process of high-strength steel, *J Mater Process Technol.* 269 (2019) 150–162. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.02.008>.
- [150] Y. Song, J. Cui, L. Rong, Microstructure and Mechanical Properties of 06Cr13Ni4Mo Steel Treated by Quenching-Tempering-Partitioning Process, *J Mater Sci Technol.* 32 (2016) 189–193. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.10.004>.
- [151] G. Gao, H. Zhang, X. Gui, Z. Tan, B. Bai, Tempering Behavior of Ductile 1700MPa Mn-Si-Cr-C Steel Treated by Quenching and Partitioning Process Incorporating Bainite Formation, *J Mater Sci Technol.* 31 (2015) 199–204. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2014.07.010>.
- [152] Y. Wang, Z. Guo, N. Chen, Y. Rong, Deformation Temperature Dependence of Mechanical Properties and Microstructures for a Novel Quenching-Partitioning-Tempering Steel, *J Mater Sci Technol.* 29 (2013) 451–457. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.01.003>.
- [153] X. Huang, W. Liu, Y. Huang, H. Chen, W. Huang, Effect of a quenching-long partitioning treatment on the microstructure and mechanical properties of a 0.2C% bainitic steel, *J Mater Process Technol.* 222 (2015) 181–187. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.03.010>.
- [154] L. Qian, Z. Li, T. Wang, D. Li, F. Zhang, J. Meng, Roles of pre-formed martensite in below- M_s bainite formation, microstructure, strain partitioning and impact absorption energies of low-carbon bainitic steel, *J Mater Sci Technol.* 96 (2021) 69–84. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.002>.
- [155] Transformation Temperature and Rate of Martensite Formation, in: *Martensitic Transformation*, Elsevier, 1978: pp. 211–262. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-519850-9.50009-0>.
- [156] Conditions for Martensite Formation and Stabilization of Austenite, in: *Martensitic Transformation*, Elsevier, 1978: pp. 263–336. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-519850-9.50010-7>.
- [157] B.C. de Cooman, J.G. Speer, Quench and partitioning steel: A new AHSS concept for automotive anti-intrusion applications, *Steel Res Int.* 77 (2006) 634–640. <https://doi.org/10.1002/srin.200606441>.
- [158] F.C. Rizzo, J.G. Speer, D.K. Matlock, D. v. Edmonds, The “Quenching and Partitioning” Process: Background and Recent Progress, *Materials Research.* 8 (2005) 417–423.

- [159] M. Ferry, Alloys: Iron, Encyclopedia of Condensed Matter Physics. (2005) 46–53.
<https://doi.org/10.1016/B0-12-369401-9/00532-5>.
- [160] X.D. Wang, W.Z. Xu, Z.H. Guo, L. Wang, Y.H. Rong, Carbide characterization in a Nb-microalloyed advanced ultrahigh strength steel after quenching–partitioning–tempering process, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 3373–3378.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.02.026>.
- [161] J. Zhang, H. Ding, R.D.K. Misra, C. Wang, Microstructural evolution and consequent strengthening through niobium-microalloying in a low carbon quenched and partitioned steel, *Materials Science and Engineering: A*. 641 (2015) 242–248.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2015.06.050>.
- [162] Y. Wang, H. Geng, B. Zhu, Z. Wang, Y. Zhang, Carbon redistribution and microstructural evolution study during two-stage quenching and partitioning process of high-strength steels by modeling, *Materials*. 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11112302>.
- [163] J. Speer, D.K. Matlock, B.C. de Cooman, J.G. Schroth, Carbon partitioning into austenite after martensite transformation, *Acta Mater*. 51 (2003) 2611–2622.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00059-4).
- [164] P. Colli, N. Kenmochi, J. Sprechels, DISSIPATIVE PHASE TRANSITIONS, n.d.
- [165] J.D. Embury, G.R. Purdy, Symposium on Advances in Phase Transitions (1987 : McMaster University), *Advances in phase transitions : proceedings of the international symposium held at McMaster University, Ontario, Canada, 22-23 October 1987*, Pergamon Press, 1988.
- [166] Y.J. Li, D. Chen, X.L. Li, J. Kang, G. Yuan, R.D.K. Misra, G.D. Wang, Microstructural Evolution and Dynamic Partitioning Behavior in Quenched and Partitioned Steels, *Steel Res Int*. 89 (2018). <https://doi.org/10.1002/srin.201700326>.
- [167] D. v. Edmonds, K. He, F.C. Rizzo, B.C. de Cooman, D.K. Matlock, J.G. Speer, Quenching and partitioning martensite-A novel steel heat treatment, *Materials Science and Engineering A*. 438–440 (2006) 25–34. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.02.133>.
- [168] S. Yan, X. Liu, T. Liang, J. Chen, Y. Zhao, Effect of Micro-Alloying Elements on Microstructure and Mechanical Properties in C–Mn–Si Quenching and Partitioning (Q&P) Steels, *Steel Res Int*. 90 (2019). <https://doi.org/10.1002/srin.201800257>.
- [169] F. Vercruyssen, C. Celada-Casero, B.M. Linke, P. Verleysen, R.H. Petrov, The effect of Nb on the strain rate and temperature dependent behaviour of quenching & partitioning steels, *Materials Science and Engineering A*. 800 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140293>.

- [170] S.Y.P. Allain, G. Geandier, J.C. Hell, M. Soler, F. Danoix, M. Gouné, Effects of Q&P processing conditions on austenite carbon enrichment studied by in situ high-energy X-ray diffraction experiments, *Metals (Basel)*. 7 (2017).
<https://doi.org/10.3390/met7070232>.
- [171] M.J. Santofimia, L. Zhao, R. Petrov, C. Kwakernaak, W.G. Sloof, J. Sietsma, Microstructural development during the quenching and partitioning process in a newly designed low-carbon steel, *Acta Mater.* 59 (2011) 6059–6068.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.014>.
- [172] J. Speer, D.K. Matlock, B.C. de Cooman, J.G. Schroth, Carbon partitioning into austenite after martensite transformation, *Acta Mater.* 51 (2003) 2611–2622.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00059-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00059-4).
- [173] J. Dong, X. Zhou, Y. Liu, C. Li, C. Liu, H. Li, Effects of quenching-partitioning-tempering treatment on microstructure and mechanical performance of Nb-V-Ti microalloyed ultra-high strength steel, *Materials Science and Engineering A*. 690 (2017) 283–293.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.03.020>.
- [174] S. Zhou, K. Zhang, Y. Wang, J.F. Gu, Y.H. Rong, High strength-elongation product of Nb-microalloyed low-carbon steel by a novel quenching-partitioning-tempering process, *Materials Science and Engineering: A*. 528 (2011) 8006–8012.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2011.07.008>.
- [175] N. Zhong, X.D. Wang, L. Wang, Y.H. Rong, Enhancement of the mechanical properties of a Nb-microalloyed advanced high-strength steel treated by quenching-partitioning-tempering process, *Materials Science and Engineering: A*. 506 (2009) 111–116.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2008.11.014>.
- [176] J. Zhang, H. Ding, C. Wang, J. Zhao, T. Ding, Work hardening behaviors of a low carbon Nb-microalloyed Si-Mn quenching-partitioning steel with different cooling styles after partitioning, *Materials Science and Engineering: A*. 585 (2013) 132–138.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2013.07.046>.
- [177] X.D. Wang, W.Z. Xu, Z.H. Guo, L. Wang, Y.H. Rong, Carbide characterization in a Nb-microalloyed advanced ultrahigh strength steel after quenching-partitioning-tempering process, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 3373–3378.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.02.026>.
- [178] F. Peng, Y. Xu, X. Gu, Y. Wang, X. Liu, J. Li, The relationships of microstructure-mechanical properties in quenching and partitioning (Q&P) steel accompanied with microalloyed carbide precipitation, *Materials Science and Engineering: A*. 723 (2018) 247–258. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.03.061>.
- [179] G.K. Bansal, V. Rajinikanth, C. Ghosh, V.C. Srivastava, M. Dutta, S. Ghosh Chowdhury, Effect of cooling rate on the evolution of microstructure and mechanical properties of

- nonisothermally partitioned steels, *Materials Science and Engineering: A*. 788 (2020) 139614. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.139614>.
- [180] A.J. Clarke, J.G. Speer, M.K. Miller, R.E. Hackenberg, D. V. Edmonds, D.K. Matlock, F.C. Rizzo, K.D. Clarke, E. De Moor, Carbon partitioning to austenite from martensite or bainite during the quench and partition (Q&P) process: A critical assessment, *Acta Mater.* 56 (2008) 16–22. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2007.08.051>.
- [181] G.A. Thomas, J.G. Speer, D.K. Matlock, Quenched and partitioned microstructures produced via Gleeble simulations of hot-strip mill cooling practices, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 42 (2011) 3652–3659. <https://doi.org/10.1007/S11661-011-0648-5/FIGURES/8>.
- [182] P. Frint, T. Kaiser, T. Mehner, E. Bruder, M. Scholze, B. Mašek, T. Lampke, M.F.X. Wagner, Strain-rate sensitive ductility in a low-alloy carbon steel after quenching and partitioning treatment, *Scientific Reports* 2019 9:1. 9 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-53303-1>.
- [183] J. Zhang, H. Ding, J.W. Zhao, Effect of Pre-Quenching Process on Microstructure and Mechanical Properties in a Nb-Microalloyed Low Carbon Q-P Steel, *Materials Science Forum.* 816 (2015) 729–735. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.816.729>.
- [184] M. Masoumi, E.A.A. Echeverri, A.P. Tschiptschin, H. Goldenstein, Improvement of wear resistance in a pearlitic rail steel via quenching and partitioning processing, *Scientific Reports* 2019 9:1. 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43623-7>.
- [185] R. Ding, D. Tang, A. Zhao, R. Dong, J. Cheng, X. Meng, Effect of intercritical temperature on quenching and partitioning steels originated from martensitic pre-microstructure, *J Mater Res.* 29 (2014) 2525–2533. <https://doi.org/10.1557/JMR.2014.285>.
- [186] C. Liu, Q. Peng, Z. Xue, C. Yang, A Novel Cyclic-Quenching-ART for Stabilizing Austenite in Nb–Mo Micro-Alloyed Medium-Mn Steel, *Metals* 2019, Vol. 9, Page 1090. 9 (2019) 1090. <https://doi.org/10.3390/MET9101090>.
- [187] T. Wu, R. Wu, B. Liu, W. Liang, D. Ke, Enhancing the Mechanical Properties of a Hot Rolled High-Strength Steel Produced by Ultra-Fast Cooling and Q&P Process, *Metals* 2019, Vol. 9, Page 958. 9 (2019) 958. <https://doi.org/10.3390/MET9090958>.
- [188] A.K. Behera, G.B. Olson, Prediction of Carbon Partitioning and Austenite Stability via Non-equilibrium Thermodynamics in Quench and Partition (Q&P) Steel, *JOM.* 71 (2019) 1375–1385. <https://doi.org/10.1007/S11837-019-03369-Z/FIGURES/6>.
- [189] T. Wu, R. Wu, B. Liu, W. Liang, D. Ke, Enhancing the Mechanical Properties of a Hot Rolled High-Strength Steel Produced by Ultra-Fast Cooling and Q&P Process, *Metals* 2019, Vol. 9, Page 958. 9 (2019) 958. <https://doi.org/10.3390/MET9090958>.

- [190] E.A. Ariza-Echeverri, M. Masoumi, A.S. Nishikawa, D.H. Mesa, A.E. Marquez-Rossy, A.P. Tschiptschin, Development of a new generation of quench and partitioning steels: Influence of processing parameters on texture, nanoindentation, and mechanical properties, *Mater Des.* 186 (2020) 108329. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.108329>.
- [191] Z. Tang, J. Huang, X. Lu, H. Ding, D. Zhang, D. Misra, Superior Mechanical Properties and Work-Hardening Ability of Ultrafine-Grained Quenched and Partitioned Steels Processed by a Novel Approach Involving Asymmetric Hot Rolling, *Metals* 2018, Vol. 8, Page 872. 8 (2018) 872. <https://doi.org/10.3390/MET8110872>.
- [192] M.H. Tsai, J.W. Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, <Http://Mc.Manuscriptcentral.Com/Tmrl>. 2 (2014) 107–123. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [193] Z. Li, S. Zhao, R.O. Ritchie, M.A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Prog Mater Sci.* 102 (2019) 296–345. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2018.12.003>.
- [194] H. Diao, X. Xie, F. Sun, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Mechanical properties of high-entropy alloys, *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications.* (2016) 181–236. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_6/COVER.
- [195] W. Jiang, Y. Zhu, Y. Zhao, Mechanical Properties and Deformation Mechanisms of Heterostructured High-Entropy and Medium-Entropy Alloys: A Review, *Front Mater.* 8 (2022) 530. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2021.792359/BIBTEX>.
- [196] E.P. George, W.A. Curtin, C.C. Tasan, High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Mater.* 188 (2020) 435–474. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2019.12.015>.
- [197] Y. Shi, B. Yang, P.K. Liaw, Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review, *Metals* 2017, Vol. 7, Page 43. 7 (2017) 43. <https://doi.org/10.3390/MET7020043>.
- [198] N. Birbilis, S. Choudhary, J.R. Scully, M.L. Taheri, A perspective on corrosion of multi-principal element alloys, *Npj Materials Degradation* 2021 5:1. 5 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41529-021-00163-8>.
- [199] Y. Qiu, S. Thomas, M.A. Gibson, H.L. Fraser, N. Birbilis, Corrosion of high entropy alloys, *Npj Materials Degradation* 2017 1:1. 1 (2017) 1–18. <https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>.
- [200] K.C. Atli, I. Karaman, A short review on the ultra-high temperature mechanical properties of refractory high entropy alloys, *Frontiers in Metals and Alloys.* 2 (2023) 2. <https://doi.org/10.3389/FTMAL.2023.1135826>.

- [201] W. Xiong, A.X.Y. Guo, S. Zhan, C.T. Liu, S.C. Cao, Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties, *J Mater Sci Technol.* 142 (2023) 196–215. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.08.046>.
- [202] X. Xie, N. Li, W. Liu, S. Huang, X. He, Q. Yu, H. Xiong, E. Wang, X. Hou, Research Progress of Refractory High Entropy Alloys: A Review, *Chinese Journal of Mechanical Engineering* 2022 35:1. 35 (2022) 1–22. <https://doi.org/10.1186/S10033-022-00814-0>.
- [203] O.N. Senkov, D.B. Miracle, K.J. Chaput, J.P. Couzynie, Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review, *J Mater Res.* 33 (2018) 3092–3128. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.153>.
- [204] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science* (1979). 345 (2014) 1153–1158. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1254581/SUPPL_FILE/GLUDOVATZ.SM.PDF.
- [205] X. Fan, S. Chen, B. Steingrimsson, Q. Xiong, W. Li, P.K. Liaw, Dataset for Fracture and Impact Toughness of High-Entropy Alloys, *Scientific Data* 2023 10:1. 10 (2023) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41597-022-01911-4>.
- [206] W. Li, P.K. Liaw, Y. Gao, Fracture resistance of high entropy alloys: A review, *Intermetallics* (Barking). 99 (2018) 69–83. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2018.05.013>.
- [207] B. Gludovatz, R.O. Ritchie, Fracture properties of high-entropy alloys, *MRS Bull.* 47 (2022) 176–185. <https://doi.org/10.1557/S43577-022-00267-9/FIGURES/7>.
- [208] R.R. Eleti, M. Klimova, M. Tikhonovsky, N. Stepanov, S. Zherebtsov, Exceptionally high strain-hardening and ductility due to transformation induced plasticity effect in Ti-rich high-entropy alloys, *Scientific Reports* 2020 10:1. 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-70298-2>.
- [209] V.K. Soni, S. Sanyal, K.R. Rao, S.K. Sinha, A review on phase prediction in high entropy alloys, <https://doi.org/10.1177/09544062211008935>. 235 (2021) 6268–6286. <https://doi.org/10.1177/09544062211008935>.
- [210] W. Huang, P. Martin, H.L. Zhuang, Machine-learning phase prediction of high-entropy alloys, *Acta Mater.* 169 (2019) 225–236. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.012>.
- [211] S. Risal, W. Zhu, P. Guillen, L. Sun, Improving phase prediction accuracy for high entropy alloys with Machine learning, *Comput Mater Sci.* 192 (2021) 110389. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2021.110389>.
- [212] A. Oñate, J.P. Sanhueza, J. Ramirez, C. Medina, M.F. Melendrez, D. Rojas, Design of Fe₃₆.29Cr₂₈.9Ni₂₆.15Cu₄.17Ti₁.67V₂.48C₀.46 HEA using a new criterion based on VEC:

- Microstructural study and multiscale mechanical response, *Mater Today Commun.* 35 (2023) 105681. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105681>.
- [213] C. Zhang, M.C. Gao, CALPHAD modeling of high-entropy alloys, in: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 399–444. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_12.
- [214] S.M. Shaikh, V.S. Hariharan, S.K. Yadav, B.S. Murty, CALPHAD and rule-of-mixtures: A comparative study for refractory high entropy alloys, *Intermetallics (Barking)*. 127 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106926>.
- [215] Z. Pei, J. Yin, J.A. Hawk, D.E. Alman, M.C. Gao, Machine-learning informed prediction of high-entropy solid solution formation: Beyond the Hume-Rothery rules, *NPJ Comput Mater.* 6 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41524-020-0308-7>.
- [216] Y. Zeng, M. Man, K. Bai, Y.W. Zhang, Revealing high-fidelity phase selection rules for high entropy alloys: A combined CALPHAD and machine learning study, *Mater Des.* 202 (2021) 109532. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109532>.
- [217] R. Machaka, Machine learning-based prediction of phases in high-entropy alloys, *Comput Mater Sci.* 188 (2021) 110244. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2020.110244>.
- [218] Y. Zeng, M. Man, K. Bai, Y.W. Zhang, Revealing high-fidelity phase selection rules for high entropy alloys: A combined CALPHAD and machine learning study, *Mater Des.* 202 (2021) 109532. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2021.109532>.
- [219] X. Liu, J. Zhang, Z. Pei, Machine learning for high-entropy alloys: Progress, challenges and opportunities, *Prog Mater Sci.* 131 (2023) 101018. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2022.101018>.
- [220] J. Kumar, S. Jha, A. Raturi, A. Bajpai, R. Sonkusare, N.P. Gurao, K. Biswas, Novel Alloy Design Concepts Enabling Enhanced Mechanical Properties of High Entropy Alloys, *Front Mater.* 9 (2022) 241. <https://doi.org/10.3389/FMATS.2022.868721/BIBTEX>.
- [221] C. Herrera, D. Ponge, D. Raabe, Design of a novel Mn-based 1 GPa duplex stainless TRIP steel with 60% ductility by a reduction of austenite stability, *Acta Mater.* 59 (2011) 4653–4664. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2011.04.011>.
- [222] D. Ma, M. Friák, J. von Pezold, D. Raabe, J. Neugebauer, Computationally efficient and quantitatively accurate multiscale simulation of solid-solution strengthening by ab initio calculation, *Acta Mater.* 85 (2015) 53–66. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2014.10.044>.

- [223] S.J. Wu, G.J. Sun, Q.S. Ma, Q.Y. Shen, L. Xu, Influence of QLT treatment on microstructure and mechanical properties of a high nickel steel, *J Mater Process Technol.* 213 (2013) 120–128. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2012.08.005>.
- [224] A. Kern, U. Schriefer, J. Stumpfe, Development of 9% Nickel Steel for LNG Applications, *Steel Res Int.* 78 (2007) 189–194. <https://doi.org/10.1002/SRIN.200705879>.
- [225] A. Albatayneh, M. Assaf, ... D.A.-R.T., undefined 2020, Comparison of the overall energy efficiency for internal combustion engine vehicles and electric vehicles, *Scienco.Com.* 24 (2020) 669–680. <https://doi.org/10.2478/rtuect-2020-0041>.
- [226] Z. Ye, C. Li, J. Gu, Phase Stability in High-Entropy Alloys: The Role of Configurational Entropy, *JOM.* 74 (2022) 4154–4161. <https://doi.org/10.1007/S11837-022-05307-Y/FIGURES/4>.
- [227] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International.* 21 (2011) 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [228] Y. Toji, H. Matsuda, M. Herbig, P.P. Choi, D. Raabe, Atomic-scale analysis of carbon partitioning between martensite and austenite by atom probe tomography and correlative transmission electron microscopy, *Acta Mater.* 65 (2014) 215–228. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2013.10.064>.
- [229] Y. Toji, G. Miyamoto, D. Raabe, Carbon partitioning during quenching and partitioning heat treatment accompanied by carbide precipitation, *Acta Mater.* 86 (2015) 137–147. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2014.11.049>.
- [230] S. Kumar, Quenching and partitioning (Q&P) process: a critical review of the competing reactions, <https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2062646>. 38 (2022) 663–675. <https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2062646>.
- [231] E. V Pereloma, A.A. Gazder, I.B. Timokhina, Retained austenite: transformation-induced plasticity, *Faculty of Engineering and Information Sciences - Papers: Part A.* (2016) 3088. <https://doi.org/10.1081/E-EISA-120049200>.
- [232] D. Han, Y. Xu, J. Zhang, F. Peng, W. Sun, Relationship between crystallographic orientation, microstructure characteristic and mechanical properties in cold-rolled 3.5Mn TRIP steel, *Materials Science and Engineering: A.* 821 (2021) 141625. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141625>.
- [233] F. Huang, L.D. Yang, Y.H. Rong, Z.H. Guo, Effect of carbon content and microstructural refinement on the mechanical property of quenching-partitioning-tempering-treated steels, *Materials Research Innovations.* 19 (2015) S54–S58. <https://doi.org/10.1179/1432891715Z.0000000001516>.

- [234] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics (Barking)*. 18 (2010) 1758–1765.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- [235] M.C. Gao, C.S. Carney, N. Doğan, P.D. Jablonksi, J.A. Hawk, D.E. Alman, Design of Refractory High-Entropy Alloys, *JOM*. 67 (2015) 2653–2669.
<https://doi.org/10.1007/s11837-015-1617-z>.
- [236] O.N. Senkov, D. Isheim, D.N. Seidman, A.L. Pilchak, Development of a refractory high entropy superalloy, *Entropy*. 18 (2016). <https://doi.org/10.3390/e18030102>.
- [237] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S. Yang, S.M. Guo, Senary refractory high entropy alloy MoNbTaTiVW, *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. 31 (2015) 1207–1213. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000031>.
- [238] F.G. Coury, M. Kaufman, A.J. Clarke, Solid-solution strengthening in refractory high entropy alloys, *Acta Mater*. 175 (2019) 66–81.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.006>.
- [239] M. de Maddis, P. Russo Spena, Plastic flow behavior of twinning induced plasticity steel from low to warm temperatures, *Journal of Materials Research and Technology*. 9 (2020) 1708–1719. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2019.11.094>.
- [240] S. Gorsse, F. Tancret, Current and emerging practices of CALPHAD toward the development of high entropy alloys and complex concentrated alloys, *J Mater Res*. 33 (2018) 2899–2923. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.152>.
- [241] K.N. Wertz, J.D. Miller, O.N. Senkov, Toward multi-principal component alloy discovery: Assessment of CALPHAD thermodynamic databases for prediction of novel ternary alloy systems, *J Mater Res*. 33 (2018) 3204–3217. <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.61>.
- [242] H. Diao, X. Xie, F. Sun, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Mechanical properties of high-entropy alloys, in: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing, 2016: pp. 181–236. https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_6.
- [243] C.E. Precker, A. Gregores Coto, S. Muñíos Landín, *Materials for Design Open Repository. High Entropy Alloys*, (2021). <https://doi.org/10.5281/ZENODO.6403257>.
- [244] R. Machaka, *Dataset for High-Entropy Alloys Phases*, 3 (2021).
<https://doi.org/10.17632/7FHWRGFH2S.3>.
- [245] N. Islam, W. Huang, H.L. Zhuang, Machine learning for phase selection in multi-principal element alloys, *Comput Mater Sci*. 150 (2018) 230–235.
<https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2018.04.003>.
- [246] D. Dai, T. Xu, X. Wei, G. Ding, Y. Xu, J. Zhang, H. Zhang, Using machine learning and feature engineering to characterize limited material datasets of high-entropy alloys,

- Comput Mater Sci. 175 (2020) 109618.
<https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2020.109618>.
- [247] K. Schliep, K. Hechenbichler, A. Lizee, Weighted k-Nearest Neighbors [R package kkn version 1.3.1], (2016). <https://CRAN.R-project.org/package=kkn> (accessed February 11, 2023).
- [248] B. Ripley, W. Venables, Feed-Forward Neural Networks and Multinomial Log-Linear Models [R package nnet version 7.3-18], (2022). <https://CRAN.R-project.org/package=nnet> (accessed February 11, 2023).
- [249] T. Chen, C. Guestrin, XGBoost: A Scalable Tree Boosting System, in: In Proceedings of the 22nd Acm Sigkdd International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining, n.d. <https://github.com/dmlc/xgboost> (accessed February 11, 2023).
- [250] K. Kaufmann, K.S. Vecchio, Searching for high entropy alloys: A machine learning approach, *Acta Mater.* 198 (2020) 178–222.
<https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.07.065>.
- [251] M.N. Wright, A. Ziegler, ranger: A Fast Implementation of Random Forests for High Dimensional Data in C++ and R, *J Stat Softw.* 77 (2017) 1–17.
<https://doi.org/10.18637/JSS.V077.I01>.
- [252] Z.C. Wang, S.J. Kim, C.G. Lee, T.H. Lee, Bake-hardening behavior of cold-rolled CMnSi and CMnSiCu TRIP-aided steel sheets, *J Mater Process Technol.* 151 (2004) 141–145.
<https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2004.04.029>.
- [253] L.I. Zhuang, D. Wu, Effects of Hot Deformation and Subsequent Austempering on the Mechanical Properties of Si–Mn TRIP Steels, *ISIJ International.* 46 (2006) 121–128.
<https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.46.121>.
- [254] K.I. Sugimoto, N. Usui, M. Kobayashi, S.I. Hashimoto, Effects of Volume Fraction and Stability of Retained Austenite on Ductility of TRIP-aided Dual-phase Steels, *ISIJ International.* 32 (1992) 1311–1318.
<https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.32.1311>.
- [255] S. Yan, X. Liu, W.J. Liu, H. Lan, H. Wu, Comparison on mechanical properties and microstructure of a C–Mn–Si steel treated by quenching and partitioning (Q&P) and quenching and tempering (Q&T) processes, *Materials Science and Engineering: A.* 620 (2015) 58–66. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2014.09.047>.
- [256] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *J Mater Res.* 7 (1992) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.

- [257] W.C. Oliver, G.M. Pharr, An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments, *Journal of Materials Research* 1992 7:6. 7 (2011) 1564–1583. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [258] P.F. Zhou, D.H. Xiao, G. Li, M. Song, Nanoindentation Creep Behavior of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy under Different High-Pressure Torsion Deformations, *J Mater Eng Perform.* 28 (2019) 2620–2629. <https://doi.org/10.1007/S11665-019-04092-1/TABLES/3>.
- [259] Z.M. Jiao, M.Y. Chu, H.J. Yang, Z.H. Wang, J.W. Qiao, Nanoindentation characterised plastic deformation of a Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy, <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000048>. 31 (2015) 1244–1249. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000048>.
- [260] W.C. Oliver, G.M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J Mater Res.* 19 (2004) 3–20. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.19.1.3>.
- [261] J.E. Jakes, D.S. Stone, Best Practices for Quasistatic Berkovich Nanoindentation of Wood Cell Walls, *Forests* 2021, Vol. 12, Page 1696. 12 (2021) 1696. <https://doi.org/10.3390/F12121696>.
- [262] T. Ohmura, K. Tsuzaki, F. Yin, Nanoindentation-Induced Deformation Behavior in the Vicinity of Single Grain Boundary of Interstitial-Free Steel, (n.d.).
- [263] R. Hossain, F. Pahlevani, M.Z. Quadir, V. Sahajwalla, Stability of retained austenite in high carbon steel under compressive stress: an investigation from macro to nano scale, *Scientific Reports* 2016 6:1. 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep34958>.
- [264] A. Zinsaz-Borujerdi, A. Zarei-Hanzaki, H.R. Abedi, M. Karam-Abian, H. Ding, D. Han, N. Kheradmand, Room temperature mechanical properties and microstructure of a low alloyed TRIP-assisted steel subjected to one-step and two-step quenching and partitioning process, *Materials Science and Engineering: A.* 725 (2018) 341–349. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.04.042>.
- [265] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Characterization and Analysis, *Modern Physical Metallurgy.* (2014) 159–250. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098204-5.00005-5>.
- [266] G.M. Pharr, Measurement of mechanical properties by ultra-low load indentation, *Materials Science and Engineering: A.* 253 (1998) 151–159. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00724-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00724-2).
- [267] T.H. Ahn, C.S. Oh, D.H. Kim, K.H. Oh, H. Bei, E.P. George, H.N. Han, Investigation of strain-induced martensitic transformation in metastable austenite using

- nanoindentation, *Scr Mater.* 63 (2010) 540–543.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2010.05.024>.
- [268] S.A. Kim, W.L. Johnson, Elastic constants and internal friction of martensitic steel, ferritic-pearlitic steel, and α -iron, *Materials Science and Engineering: A.* 452–453 (2007) 633–639. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2006.11.147>.
- [269] D.H. Lee, M.Y. Seok, Y. Zhao, I.C. Choi, J. He, Z. Lu, J.Y. Suh, U. Ramamurty, M. Kawasaki, T.G. Langdon, J. il Jang, Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys, *Acta Mater.* 109 (2016) 314–322. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.02.049>.
- [270] P.F. Zhou, D.H. Xiao, G. Li, M. Song, Nanoindentation Creep Behavior of CoCrFeNiMn High-Entropy Alloy under Different High-Pressure Torsion Deformations, *J Mater Eng Perform.* 28 (2019) 2620–2629. <https://doi.org/10.1007/S11665-019-04092-1/TABLES/3>.
- [271] A. Pohjonen, S. Ramesh Babu, V.V. Visuri, Coupled model for carbon partitioning, diffusion, Cottrell atmosphere formation and cementite precipitation in martensite during quenching, *Comput Mater Sci.* 209 (2022) 111413. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2022.111413>.
- [272] S. Ayenampudi, C. Celada-Casero, Z. Arechabaleta, M. Arribas, A. Arlazarov, J. Sietsma, M.J. Santofimia, Microstructural Impact of Si and Ni During High Temperature Quenching and Partitioning Process in Medium-Mn Steels, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 52 (2021) 1321–1335. <https://doi.org/10.1007/S11661-021-06144-5/FIGURES/12>.
- [273] A. Lehtinen, L. Laurson, F. Granberg, K. Nordlund, M.J. Alava, Effects of precipitates and dislocation loops on the yield stress of irradiated iron, *Scientific Reports* 2018 8:1. 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25285-z>.
- [274] V. Gerold, H. Haberkorn, On the Critical Resolved Shear Stress of Solid Solutions Containing Coherent Precipitates, *Physica Status Solidi (b).* 16 (1966) 675–684. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660160234>.
- [275] R. Santos-Güemes, J. Segurado, J. LLorca, A generalized line tension model for precipitate strengthening in metallic alloys, *European Journal of Mechanics - A/Solids.* 93 (2022) 104540. <https://doi.org/10.1016/J.EUROMECHSOL.2022.104540>.
- [276] M. Soleimani, A. Kalhor, H. Mirzadeh, Transformation-induced plasticity (TRIP) in advanced steels: A review, *Materials Science and Engineering: A.* 795 (2020) 140023. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2020.140023>.

- [277] W.X. Zhang, Y.Z. Chen, Y.B. Cong, Y.H. Liu, F. Liu, On the austenite stability of cryogenic Ni steels: microstructural effects: a review, *Journal of Materials Science* 2021 56:22. 56 (2021) 12539–12558. <https://doi.org/10.1007/S10853-021-06068-W>.
- [278] J. Han, A.K. da Silva, D. Ponge, D. Raabe, S.M. Lee, Y.K. Lee, S.I. Lee, B. Hwang, The effects of prior austenite grain boundaries and microstructural morphology on the impact toughness of intercritically annealed medium Mn steel, *Acta Mater.* 122 (2017) 199–206. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2016.09.048>.
- [279] L. Morales-Rivas, Viewpoints on Technological Aspects of Advanced High-Strength Bainitic Steels, *Metals* 2022, Vol. 12, Page 195. 12 (2022) 195. <https://doi.org/10.3390/MET12020195>.
- [280] S. Pashangeh, H.R.K. Zarchi, S.S.G. Banadkouki, M.C. Somani, Detection and Estimation of Retained Austenite in a High Strength Si-Bearing Bainite-Martensite-Retained Austenite Micro-Composite Steel after Quenching and Bainitic Holding (Q&B), *Metals* 2019, Vol. 9, Page 492. 9 (2019) 492. <https://doi.org/10.3390/MET9050492>.
- [281] B. Adamczyk-Cieślak, M. Koralnik, R. Kuziak, K. Majchrowicz, T. Zygmunt, J. Mizera, The Impact of Retained Austenite on the Mechanical Properties of Bainitic and Dual Phase Steels, *J Mater Eng Perform.* 31 (2022) 4419–4433. <https://doi.org/10.1007/S11665-021-06547-W/FIGURES/9>.
- [282] C. Celada-Casero, C. Kwakernaak, J. Sietsma, M.J. Santofimia, The influence of the austenite grain size on the microstructural development during quenching and partitioning processing of a low-carbon steel, *Mater Des.* 178 (2019) 107847. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2019.107847>.
- [283] M.C.S. Marques, A.N. de Moura, C.M. de Alcântara, F.M.S.B. de Carvalho, R. Bussoloti, W. da S. Labiapari, J. Vatavuk, Microstructure and mechanical properties of a martensitic stainless steel (0.2%C–12%Cr) after quenching and partitioning (Q&P) process, *Journal of Materials Research and Technology.* 24 (2023) 3937–3955. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2023.04.018>.
- [284] A. Kozłowska, A. Janik, K. Radwański, A. Grajcar, Microstructure Evolution and Mechanical Stability of Retained Austenite in Medium-Mn Steel Deformed at Different Temperatures, *Materials* 2019, Vol. 12, Page 3042. 12 (2019) 3042. <https://doi.org/10.3390/MA12183042>.
- [285] P.J. Du, D.P. Yang, M.K. Bai, X.C. Xiong, D. Wu, G.D. Wang, H.L. Yi, Austenite stabilisation by two step partitioning of manganese and carbon in a Mn-TRIP steel, *Materials* 2019, Vol. 12, Page 2084–2091. <https://doi.org/10.1080/02670836.2019.1572316>.

- [286] M. Carpio, J. Calvo, O. García, J.P. Pedraza, J.M. Cabrera, Heat Treatment Design for a QP Steel: Effect of Partitioning Temperature, *Metals* 2021, Vol. 11, Page 1136. 11 (2021) 1136. <https://doi.org/10.3390/MET11071136>.
- [287] X. Ye, H. Zheng, G. Zhang, Z. Chang, Z. Zheng, Z. Huang, X. Gao, G. Su, In Situ Observation of Retained Austenite Transformation in Low-Carbon Micro-Alloyed Q&P Steels, *Crystals* 2023, Vol. 13, Page 351. 13 (2023) 351. <https://doi.org/10.3390/CRYST13020351>.
- [288] FC Rizzo, DV Edmons, K He, JG Speer, DK Matlock, *Solid-solid Phase Transformations in Inorganic Materials*, 2005.
- [289] R. Jafari, S. Kheirandish, S. Mirdamadi, Effect of Q&P heat treatment on fine microstructure and mechanical properties of a low-alloy medium-carbon steel, *AIP Conf Proc.* 1920 (2018) 020030. <https://doi.org/10.1063/1.5018962>.
- [290] S. Pashangeh, S.S.G. Banadkouki, M. Somani, J. Kömi, Characteristics and Kinetics of Bainite Transformation Behaviour in a High-Silicon Medium-Carbon Steel above and below the Ms Temperature, *Materials* 2022, Vol. 15, Page 539. 15 (2022) 539. <https://doi.org/10.3390/MA15020539>.
- [291] E. de Moor, S. Lacroix, A.J. Clarke, J. Penning, J.G. Speer, Effect of retained austenite stabilized via quench and partitioning on the strain hardening of martensitic steels, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 39 (2008) 2586–2595. <https://doi.org/10.1007/S11661-008-9609-Z/FIGURES/10>.
- [292] N. Hosseini, F. Forouzan, E. Vuorinen, In-situ microstructural evolution during quenching and partitioning of a high-carbon steel by high-temperature X-Ray diffraction, *Mater Today Commun.* (2022) 103503. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103503>.
- [293] H. Jirková, L. Kučerová, B. Mašek, Effect of quenching and partitioning temperatures in the Q-P process on the properties of AHSS with various amounts of manganese and silicon, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2012: pp. 2734–2739. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.2734>.
- [294] J.G. Speer, E. de Moor, A.J. Clarke, Critical assessment 7: Quenching and partitioning, *Materials Science and Technology (United Kingdom)*. 31 (2015) 3–9. <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000628>.
- [295] Y.F. Shen, X.X. Dong, X.T. Song, N. Jia, Carbon content-tuned martensite transformation in low-alloy TRIP steels, *Sci Rep.* 9 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-44105-6>.
- [296] N. Zhong, Y. Wang, K. Zhang, Y.H. Rong, Microstructural evolution of a Nb-microalloyed advanced high strength steel treated by quenching-partitioning-tempering process, *Steel Res Int.* 82 (2011) 1332–1337. <https://doi.org/10.1002/srin.201100125>.

- [297] T. Ohmura, K. Tsuzaki, S. Matsuoka, Evaluation of the matrix strength of Fe-0.4 wt% C tempered martensite using nanoindentation techniques, [Http://Dx.Doi.Org/10.1080/01418610208235702](http://dx.doi.org/10.1080/01418610208235702). 82 (2009) 1903–1910. <https://doi.org/10.1080/01418610208235702>.
- [298] L. Zhang, T. Ohmura, K. Tsuzaki, Application of Nanoindentation Technique in Martensitic Structures, *Nanoindentation in Materials Science*. (2012). <https://doi.org/10.5772/48327>.
- [299] B.B. He, M.X. Huang, Z.Y. Liang, A.H.W. Ngan, H.W. Luo, J. Shi, W.Q. Cao, H. Dong, Nanoindentation investigation on the mechanical stability of individual austenite grains in a medium-Mn transformation-induced plasticity steel, *Scr Mater*. 69 (2013) 215–218. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2013.03.030>.
- [300] W.H. Liu, Y. Wu, J.Y. He, Y. Zhang, C.T. Liu, Z.P. Lu, The Phase Competition and Stability of High-Entropy Alloys, *JOM*. 66 (2014) 1973–1983. <https://doi.org/10.1007/S11837-014-1119-4/TABLES/5>.
- [301] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, in: *J Appl Phys*, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [302] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Materials International*. 21 (2011) 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [303] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, in: *J Appl Phys*, 2011. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [304] Z. Leong, Y. Huang, R. Goodall, I. Todd, Electronegativity and enthalpy of mixing biplots for High Entropy Alloy solid solution prediction, *Mater Chem Phys*. 210 (2018) 259–268. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.09.001>.
- [305] F. Stein, A. Leineweber, Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties, *Journal of Materials Science* 2020 56:9. 56 (2020) 5321–5427. <https://doi.org/10.1007/S10853-020-05509-2>.
- [306] H. Yu, W. Xu, S. van der Zwaag, A first step towards computational design of W-containing self-healing ferritic creep resistant steels, [Http://Www.Tandfonline.Com/Action/JournalInformation?Show=aimsScope&journalCode=tsta20#.VmBmuzZFCUk](http://www.tandfonline.com/action/journalInformation?show=aimsScope&journalCode=tsta20#.VmBmuzZFCUk). 21 (2020) 641–652. <https://doi.org/10.1080/14686996.2020.1814679>.

- [307] T. Huang, J. Zhang, J. Zhang, L. Liu, Effective Design of Cr-Co-Ni-Ta Eutectic Medium Entropy Alloys with High Compressive Properties Using Combined CALPHAD and Experimental Approaches, *Applied Sciences* 2021, Vol. 11, Page 6102. 11 (2021) 6102. <https://doi.org/10.3390/APP11136102>.
- [308] Z. Zhou, Y. Zhou, Q. He, Z. Ding, F. Li, Y. Yang, Machine learning guided appraisal and exploration of phase design for high entropy alloys, *Npj Computational Materials* 2019 5:1. 5 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0265-1>.
- [309] B. Yong Zhang, Y. Jun Zhou, J. Pin Lin, G. Liang Chen, P.K. Liaw, Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys, *Adv Eng Mater.* 10 (2008) 534–538. <https://doi.org/10.1002/ADEM.200700240>.
- [310] Q. Han, Z. Lu, S. Zhao, Y. Su, H. Cui, Data-driven based phase constitution prediction in high entropy alloys, *Comput Mater Sci.* 215 (2022) 111774. <https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCI.2022.111774>.
- [311] T. Abeywickrama, M.A. Cheema, D. Taniar, k-Nearest Neighbors on Road Networks: A Journey in Experimentation and In-Memory Implementation, *Proceedings of the VLDB Endowment.* 9 (2016) 492–503. <https://doi.org/10.48550/arxiv.1601.01549>.
- [312] T. Chen, C. Guestrin, XGBoost: A Scalable Tree Boosting System, *Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining.* (n.d.). <https://doi.org/10.1145/2939672>.
- [313] R. Ghouchan Nezhad Noor Nia, M. Jalali, M. Houshmand, A Graph-Based k-Nearest Neighbor (KNN) Approach for Predicting Phases in High-Entropy Alloys, *Applied Sciences* 2022, Vol. 12, Page 8021. 12 (2022) 8021. <https://doi.org/10.3390/APP12168021>.
- [314] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, *Materials Today.* 19 (2016) 349–362. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2015.11.026>.
- [315] P. Mandal, A. Choudhury, A.B. Mallick, M. Ghosh, Phase Prediction in High Entropy Alloys by Various Machine Learning Modules Using Thermodynamic and Configurational Parameters, *Metals and Materials International.* 29 (2023) 38–52. <https://doi.org/10.1007/S12540-022-01220-W/METRICS>.
- [316] L. Finet, V.A. Esin, V. Maurel, L. Nazé, Composition and Temperature Stability of η and δ Phases for Future Nickel-Base Superalloys for Turbine Disks Application, *Minerals, Metals and Materials Series.* (2020) 112–121. https://doi.org/10.1007/978-3-030-51834-9_11/TABLES/1.
- [317] A. di Gianfrancesco, Alloy 263, *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants.* (2017) 571–599. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100552-1.00017-8>.

- [318] M. Premkumar, K.S. Prasad, A.K. Singh, Structure and stability of the B2 phase in Ti–25Al–25Zr alloy, *Intermetallics (Barking)*. 17 (2009) 142–145. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2008.10.009>.
- [319] K.A. Gschneidner, M. Ji, C.Z. Wang, K.M. Ho, A.M. Russell, Y. Mudryk, A.T. Becker, J.L. Larson, Influence of the electronic structure on the ductile behavior of B2 CsCl-type AB intermetallics, *Acta Mater.* 57 (2009) 5876–5881. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2009.08.012>.
- [320] R.E. Smallman, A.H.W. Ngan, Plastic Deformation and Dislocation Behaviour, *Modern Physical Metallurgy*. (2014) 357–414. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098204-5.00009-2>.
- [321] E.O. Hall, S.H. Algie, The Sigma Phase, <http://dx.doi.org/10.1179/Mtlr.1966.11.1.61>. 11 (2013) 61–88. <https://doi.org/10.1179/MTLR.1966.11.1.61>.
- [322] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, C.T. Liu, Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys, *Scr Mater.* 94 (2015) 28–31. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2014.09.010>.
- [323] M.H. Tsai, K.Y. Tsai, C.W. Tsai, C. Lee, C.C. Juan, J.W. Yeh, Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys, <http://mc.manuscriptcentral.com/Tmrl>. 1 (2013) 207–212. <https://doi.org/10.1080/21663831.2013.831382>.
- [324] B. Han, J. Wei, Y. Tong, D. Chen, Y. Zhao, J. Wang, F. He, T. Yang, C. Zhao, Y. Shimizu, K. Inoue, Y. Nagai, A. Hu, C.T. Liu, J.J. Kai, Composition evolution of gamma prime nanoparticles in the Ti-doped CoFeCrNi high entropy alloy, *Scr Mater.* 148 (2018) 42–46. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2018.01.025>.
- [325] J. Fadok, Advanced gas turbine materials, design and technology, *Advanced Power Plant Materials, Design and Technology*. (2010) 3–31. <https://doi.org/10.1533/9781845699468.1.3>.
- [326] S. Rosen, P.G. Sprang, The Structure of the γ' -Phase in Nickel-Base Superalloys, *Advances in X-Ray Analysis*. (1966) 131–141. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-7633-0_11.
- [327] M. Ramsperger, R.F. Singer, C. Körner, Microstructure of the Nickel-Base Superalloy CMSX-4 Fabricated by Selective Electron Beam Melting, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 47 (2016) 1469–1480. <https://doi.org/10.1007/S11661-015-3300-Y/FIGURES/13>.
- [328] H. Naffakh Moosavy, M.R. Aboutalebi, S.H. Seyedein, C. Mapelli, A solidification model for prediction of castability in the precipitation-strengthened nickel-based superalloys, *J*

- Mater Process Technol. 213 (2013) 1875–1884.
<https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2013.04.019>.
- [329] H. Cheng, W. Chen, X. Liu, Q. Tang, Y. Xie, P. Dai, Effect of Ti and C additions on the microstructure and mechanical properties of the FeCoCrNiMn high-entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 719 (2018) 192–198.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.02.040>.
- [330] N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, E.E. Oleynik, A.S. Tortika, O.N. Senkov, Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys, *J Alloys Compd.* 628 (2015) 170–185.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.12.157>.
- [331] C. Wang, C. Liang, M. Yang, C. Huang, Z. Yao, B. Qiu, K. Zhang, Y. Xie, M. Liang, W. Liu, J. Yang, S. Zhou, Development of the γ' phase strengthened high-temperature high-entropy alloys with excellent mechanical properties, *Mater Des.* 221 (2022) 110940.
<https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2022.110940>.
- [332] N. El-Bagoury, M. Waly, A. Nofal, Effect of various heat treatment conditions on microstructure of cast polycrystalline IN738LC alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 487 (2008) 152–161. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2007.10.004>.
- [333] M.T. Kim, S.Y. Chang, J.B. Won, Effect of HIP process on the micro-structural evolution of a nickel-based superalloy, *Materials Science and Engineering: A*. 441 (2006) 126–134.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2006.09.060>.
- [334] W. Ren, C. Niu, B. Ding, Y. Zhong, J. Yu, Z. Ren, W. Liu, L. Ren, P.K. Liaw, Improvement in creep life of a nickel-based single-crystal superalloy via composition homogeneity on the multiscales by magnetic-field-assisted directional solidification, *Scientific Reports* 2018 8:1. 8 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-19800-5>.
- [335] M. Joele, W.R. Matizamhuka, A Review on the High Temperature Strengthening Mechanisms of High Entropy Superalloys (HESA), *Materials*. 14 (2021).
<https://doi.org/10.3390/MA14195835>.
- [336] M.Y. He, Y.F. Shen, N. Jia, P.K. Liaw, C and N doping in high-entropy alloys: A pathway to achieve desired strength-ductility synergy, *Appl Mater Today*. 25 (2021) 101162.
<https://doi.org/10.1016/J.APMT.2021.101162>.
- [337] M. Štamborská, J. Lapin, K. Kamyshnykova, Preparation, microstructure, and mechanical behaviour of Ni3Al-based superalloy reinforced with carbide particles, *Intermetallics (Barking)*. 149 (2022) 107667. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107667>.
- [338] P. Cui, Y. Ma, L. Zhang, M. Zhang, J. Fan, W. Dong, P. Yu, G. Li, R. Liu, Effect of Ti on microstructures and mechanical properties of high entropy alloys based on CoFeMnNi

- system, *Materials Science and Engineering: A*. 737 (2018) 198–204.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.09.050>.
- [339] D. You, G. Yang, Y.H. Choa, J.K. Kim, Crack-resistant σ /FCC interfaces in the Fe40Mn40Co10Cr10 high entropy alloy with the dispersed σ -phase, *Materials Science and Engineering: A*. 831 (2022) 142039. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.142039>.
- [340] P. Yavari, T.G. Langdon, An examination of the breakdown in creep by viscous glide in solid solution alloys at high stress levels, *Acta Metallurgica*. 30 (1982) 2181–2196.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(82\)90139-0](https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90139-0).
- [341] T.G. Langdon, Grain boundary sliding revisited: Developments in sliding over four decades, *Journal of Materials Science* 2006 41:3. 41 (2006) 597–609.
<https://doi.org/10.1007/S10853-006-6476-0>.
- [342] A.H. Chokshi, High temperature deformation in fine grained high entropy alloys, *Mater Chem Phys*. 210 (2018) 152–161.
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2017.07.079>.
- [343] Q. Fan, K. Gan, D. Yan, Z. Li, Nanoindentation creep behavior of diverse microstructures in a pre-strained interstitial high-entropy alloy by high-throughput mapping, *Materials Science and Engineering: A*. 856 (2022) 143988.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.143988>.
- [344] Q. Shen, X. Kong, X. Chen, Significant transitions of microstructure and mechanical properties in additively manufactured Al–Co–Cr–Fe–Ni high-entropy alloy under heat treatment, *Materials Science and Engineering: A*. 815 (2021) 141257.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2021.141257>.
- [345] J. Joseph, N. Stanford, P. Hodgson, D.M. Fabijanic, Tension/compression asymmetry in additive manufactured face centered cubic high entropy alloy, *Scr Mater*. 129 (2017) 30–34. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2016.10.023>.
- [346] H. Zhang, M.Y. Zhao, J.F. Zhang, X.L. Zhao, F. Fang, N. Jia, Ultrahigh strength induced by multiple heterostructures in a FeMnCoCrN high-entropy alloy fabricated by powder metallurgy technique, *Materials Science and Engineering: A*. 846 (2022) 143304.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.143304>.
- [347] W. Li, D. Xie, D. Li, Y. Zhang, Y. Gao, P.K. Liaw, Mechanical behavior of high-entropy alloys, *Prog Mater Sci*. 118 (2021) 100777.
<https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2021.100777>.
- [348] H. Wu, J. Xie, H. Yang, D. Shu, G. Hou, J. Li, Y. Zhou, X. Sun, A cost-effective eutectic high entropy alloy with an excellent strength–ductility combination designed by VEC criterion, *Journal of Materials Research and Technology*. 19 (2022) 1759–1765.
<https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.05.165>.

- [349] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu, A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties, *Acta Mater.* 102 (2016) 187–196. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2015.08.076>.
- [350] N. Kumar, Q. Ying, X. Nie, R.S. Mishra, Z. Tang, P.K. Liaw, R.E. Brennan, K.J. Doherty, K.C. Cho, High strain-rate compressive deformation behavior of the Al_{0.1}CrFeCoNi high entropy alloy, *Mater Des.* 86 (2015) 598–602. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2015.07.161>.
- [351] H. Li, J. Wang, H. Yang, M. Zhao, W.Y. Wang, R. Yuan, J. Li, Nanoscale B₂ precipitation and strengthening behavior in Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater Charact.* 191 (2022) 112156. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2022.112156>.
- [352] Z. Li, L. Fu, J. Peng, H. Zheng, X. Ji, Y. Sun, S. Ma, A. Shan, Improving mechanical properties of an FCC high-entropy alloy by γ' and B₂ precipitates strengthening, *Mater Charact.* 159 (2020) 109989. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2019.109989>.
- [353] Q. Wang, Y. Ma, B. Jiang, X. Li, Y. Shi, C. Dong, P.K. Liaw, A cuboidal B₂ nanoprecipitation-enhanced body-centered-cubic alloy Al_{0.7}CoCrFe₂Ni with prominent tensile properties, *Scr Mater.* 120 (2016) 85–89. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.04.014>.
- [354] W.P. Li, X.G. Wang, B. Liu, Q.H. Fang, C. Jiang, Fracture mechanisms of a Mo alloyed CoCrFeNi high entropy alloy: In-situ SEM investigation, *Materials Science and Engineering: A.* 723 (2018) 79–88. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2018.03.032>.
- [355] Y. Zhang, J.P. Liu, S.Y. Chen, X. Xie, P.K. Liaw, K.A. Dahmen, J.W. Qiao, Y.L. Wang, Serration and noise behaviors in materials, *Prog Mater Sci.* 90 (2017) 358–460. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.06.004>.
- [356] J. Brechtel, S. Chen, C. Lee, Y. Shi, R. Feng, X. Xie, D. Hamblin, A.M. Coleman, B. Straka, H. Shortt, R.J. Spurling, P.K. Liaw, A Review of the Serrated-Flow Phenomenon and Its Role in the Deformation Behavior of High-Entropy Alloys, *Metals* 2020, Vol. 10, Page 1101. 10 (2020) 1101. <https://doi.org/10.3390/MET10081101>.
- [357] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Mater.* 61 (2013) 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2013.06.018>.
- [358] G.R. Ebrahimi, H. Keshmiri, H. Arabshahi, Mechanical Characteristics of Superaustenitic Stainless Steel Type 30Cr25Ni32Mo3 at Elevated Temperatures, *Journal of Engineering and Applied Sciences.* 5 (2010) 388–393. <https://doi.org/10.3923/JEASCI.2010.388.393>.
- [359] W. Tian, S. Wei, D. Wu, J. Sun, W. Dong, S. Lu, Role of Si content on microstructural and mechanical responses of 16Cr–25Ni superaustenitic stainless steel weld metals,

Materials Science and Engineering: A. 852 (2022) 143727.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.143727>.

- [360] Q. Ding, H. Bei, X. Zhao, Y. Gao, Z. Zhang, Processing, Microstructures and Mechanical Properties of a Ni-Based Single Crystal Superalloy, *Crystals* 2020, Vol. 10, Page 572. 10 (2020) 572. <https://doi.org/10.3390/CRYST10070572>.
- [361] Y. Zhang, L. Lan, Y. Zhao, Effect of precipitated phases on the mechanical properties and fracture mechanisms of Inconel 718 alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 864 (2023) 144598. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2023.144598>.
- [362] T. Yang, Z. Tang, X. Xie, R. Carroll, G. Wang, Y. Wang, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Y. Zhang, Deformation mechanisms of Al0.1CoCrFeNi at elevated temperatures, *Materials Science and Engineering: A*. 684 (2017) 552–558. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2016.12.110>.
- [363] S. Gorsse, M.H. Nguyen, O.N. Senkov, D.B. Miracle, Database on the mechanical properties of high entropy alloys and complex concentrated alloys, *Data Brief*. 21 (2018) 2664–2678. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>.
- [364] B.C. de Cooman, Y. Estrin, S.K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, *Acta Mater*. 142 (2018) 283–362. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.06.046>.
- [365] Z. Li, S. Zhao, R.O. Ritchie, M.A. Meyers, Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys, *Prog Mater Sci*. 102 (2019) 296–345. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2018.12.003>.
- [366] Y. Deng, C.C. Tasan, K.G. Pradeep, H. Springer, A. Kostka, D. Raabe, Design of a twinning-induced plasticity high entropy alloy, *Acta Mater*. 94 (2015) 124–133. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2015.04.014>.
- [367] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Mater*. 61 (2013) 5743–5755. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2013.06.018>.
- [368] Z. Li, F. Körmann, B. Grabowski, J. Neugebauer, D. Raabe, Ab initio assisted design of quinary dual-phase high-entropy alloys with transformation-induced plasticity, *Acta Mater*. 136 (2017) 262–270. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.07.023>.
- [369] Z. Li, C.C. Tasan, K.G. Pradeep, D. Raabe, A TRIP-assisted dual-phase high-entropy alloy: Grain size and phase fraction effects on deformation behavior, *Acta Mater*. 131 (2017) 323–335. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2017.03.069>.
- [370] Slow Motion of Dislocation in Face-Centred Cubic Crystal - CORE, (n.d.). <https://core.ac.uk/display/235854889> (accessed February 22, 2023).
- [371] [object Object], Chemical Interaction of Solute Atoms with Dislocations, (n.d.).

- [372] H. Yoshinaga, S. Morozumi, A Portevin-Le Chatelier effect expected from solute atmosphere dragging, *https://doi.org/10.1080/14786437108217007*. 23 (2010) 1351–1366. <https://doi.org/10.1080/14786437108217007>.
- [373] H. Aboulfadl, J. Deges, P. Choi, D. Raabe, Dynamic strain aging studied at the atomic scale, *Acta Mater.* 86 (2015) 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.12.028>.
- [374] Y. Cai, C. Tian, G. Zhang, G. Han, S. Yang, S. Fu, C. Cui, Q. Zhang, Influence of γ' precipitates on the critical strain and localized deformation of serrated flow in Ni-based superalloys, *J Alloys Compd.* 690 (2017) 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.194>.
- [375] M.J. Wong, P.G. Sanders, J.P. Shingledecker, C.L. White, Design of an Eta-Phase Precipitation-Hardenable Nickel-Based Alloy with the Potential for Improved Creep Strength Above 1023 K (750 °C), *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci.* 46 (2015) 2947–2955. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-2898-0/figures/9>.
- [376] N.D. Evans, P.J. Maziasz, R.W. Swindeman, G.D. Smith, Microstructure and phase stability in INCONEL alloy 740 during creep, *Scr Mater.* 51 (2004) 503–507. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.047>.
- [377] W. Jiang, X. Gao, Y. Cao, Y. Liu, Q. Mao, L. Gu, Y. Zhao, Charpy impact behavior and deformation mechanisms of Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ high-entropy alloy at ambient and cryogenic temperatures, *Materials Science and Engineering: A.* 837 (2022) 142735. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142735>.
- [378] composite Zhiming Guo, J. Li, X. Ren, al -, Z. Guan, C. Feng, A. Semenyuk, M. Klimova, D. Shaysultanov, R. Chernichenko, S. Zherebtsov, N. Stepanov, Effect of carbon content on cryogenic mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 1014 (2021) 012050. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012050>.
- [379] D. Lin, L. Xu, H. Jing, Y. Han, L. Zhao, F. Minami, Effects of annealing on the structure and mechanical properties of FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated via selective laser melting, *Addit Manuf.* 32 (2020) 101058. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101058>.
- [380] W.S. Park, M.S. Chun, M.S. Han, M.H. Kim, J.M. Lee, Comparative study on mechanical behavior of low temperature application materials for ships and offshore structures: Part I—Experimental investigations, *Materials Science and Engineering: A.* 528 (2011) 5790–5803. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.032>.
- [381] IMPHY ALLOYS Groupe Arcelor, INVAR[®] M93 CONTROLLED EXPANSION ALLOY, n.d.
- [382] MATERIALS FOR CRYOGENIC SERVICE: ENGINEERING PROPERTIES OF AUSTENITIC STAINLESS STEELS NiDI, (1974).

- [383] L.T.H. Nguyen, J.S. Hwang, M.S. Kim, J.H. Kim, S.K. Kim, J.M. Lee, Charpy Impact Properties of Hydrogen-Exposed 316L Stainless Steel at Ambient and Cryogenic Temperatures, *Metals* 2019, Vol. 9, Page 625. 9 (2019) 625. <https://doi.org/10.3390/MET9060625>.
- [384] X. Gong, W.W. Xu, C. Cui, Q. Yu, W. Wang, T. Gang, L. Chen, Exploring alloying effect on phase stability and mechanical properties of γ'' -Ni₃Nb precipitates with first-principles calculations, *Mater Des.* 196 (2020) 109174. <https://doi.org/10.1016/J.MATDES.2020.109174>.
- [385] Y.N. Zhang, X. Cao, P. Wanjara, M. Medraj, Tensile properties of laser additive manufactured Inconel 718 using filler wire, *J Mater Res.* 30 (2015) 2006–2020. <https://doi.org/10.1557/JMR.2014.199/TABLES/3>.
- [386] F. Li, Y. Sha, J. Li, D. Yang, X. Zeng, X. Zhou, Q. Shen, M. Liu, Influences of recrystallisation and σ phase precipitation on the mechanical properties of CoFeNiMnV high-entropy alloy, *Mater Today Commun.* 32 (2022) 103909. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.103909>.
- [387] H. Li, J. Wang, H. Yang, M. Zhao, W.Y. Wang, R. Yuan, J. Li, Nanoscale B₂ precipitation and strengthening behavior in Al_{0.5}CoCrFeNi high-entropy alloy, *Mater Charact.* 191 (2022) 112156. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2022.112156>.
- [388] Z. Liang, S. Xiao, Q. Li, H. Yu, Y. Zheng, L. Xu, X. Xue, J. Tian, Y. Chen, Tensile creep behavior of a heat treated β -solidified γ -TiAl alloy: The development of dynamic recrystallization and the role of B₂ phase, *Materials Science and Engineering: A.* 863 (2023) 144522. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.144522>.
- [389] J.H. Hwang, T.T.T. Trang, O. Lee, G. Park, A. Zargaran, N.J. Kim, Improvement of strength – ductility balance of B₂-strengthened lightweight steel, *Acta Mater.* 191 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2020.03.022>.
- [390] Z. Guo, A. Zhang, J. Han, J. Meng, Microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites with addition of Cr₃C₂, *Tribol Int.* 151 (2020) 106436. <https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2020.106436>.
- [391] G. Qin, S. Wang, R. Chen, X. Gong, L. Wang, Y. Su, J. Guo, H. Fu, Microstructures and mechanical properties of Nb-alloyed CoCrCuFeNi high-entropy alloys, *J Mater Sci Technol.* 34 (2018) 365–369. <https://doi.org/10.1016/J.JMST.2017.11.007>.
- [392] H. Zhou, Y. Lin, F. Chen, Q. Shen, Effect of Precipitation Behavior on Mechanical Properties of a Nb-Containing CoCrNi-Based High-Entropy Alloy, *Metals and Materials International.* (2022) 1–19. <https://doi.org/10.1007/S12540-022-01265-X/METRICS>.

- [393] B. Cao, T. Yang, W.H. Liu, C.T. Liu, Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review, *MRS Bull.* 44 (2019) 854–859. <https://doi.org/10.1557/MRS.2019.255>.
- [394] S.R. Reddy, U. Sunkari, A. Lozinko, S. Guo, P.P. Bhattacharjee, Development and homogeneity of microstructure and texture in a lamellar AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy severely strained in the warm-deformation regime, *J Mater Res.* 34 (2019) 687–699. <https://doi.org/10.1557/JMR.2018.409>.
- [395] E. Strumza, S. Hayun, Comprehensive study of phase transitions in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *J Alloys Compd.* 856 (2021) 158220. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.158220>.
- [396] M.H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng, W. Xu, W.W. Jian, M.H. Chuang, C.C. Juan, A.C. Yeh, S.J. Lin, Y. Zhu, Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy, *Intermetallics (Barking)*. 33 (2013) 81–86. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2012.09.022>.
- [397] P. Shi, W. Ren, T. Zheng, Z. Ren, X. Hou, J. Peng, P. Hu, Y. Gao, Y. Zhong, P.K. Liaw, Enhanced strength–ductility synergy in ultrafine-grained eutectic high-entropy alloys by inheriting microstructural lamellae, *Nature Communications* 2019 10:1. 10 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08460-2>.
- [398] P. Shi, Y. Zhong, Y. Li, W. Ren, T. Zheng, Z. Shen, B. Yang, J. Peng, P. Hu, Y. Zhang, P.K. Liaw, Y. Zhu, Multistage work hardening assisted by multi-type twinning in ultrafine-grained heterostructural eutectic high-entropy alloys, *Materials Today*. 41 (2020) 62–71. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2020.09.029>.
- [399] T. Li, H. Chen, Z. Zhou, S. Li, Y.D. Wang, Enhanced strength and ductility by a core-shell-like distributed Laves phase in Cr₁₅Ti₂₅Zr₂₅Hf₂₅Sc₁₀ high-entropy alloy, *Intermetallics (Barking)*. 152 (2023) 107753. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107753>.
- [400] N. Takata, H. Ghassemi-Armaki, M. Takeyama, S. Kumar, Nanoindentation study on solid solution softening of Fe-rich Fe₂Nb Laves phase by Ni in Fe–Nb–Ni ternary alloys, *Intermetallics (Barking)*. 70 (2016) 7–16. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2015.11.003>.
- [401] Y.L. Hu, L. Zhang, D. Shuman, B.D. Huey, M. Aindow, Atomic site occupancies and mechanical response of the eutectic C14 and A15 phases in a quinary Nb–Mo–Cr–Al–Si alloy, *Scr Mater.* 60 (2009) 309–312. <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2008.10.026>.
- [402] X. Wang, Y. Tao, X. Yang, Y. Deng, D. Zhu, D. Dong, T. Ma, Enhanced corrosion resistance and hardness of CoCrCuFeNi alloy under high-pressure solidification, *Intermetallics (Barking)*. 154 (2023) 107778. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107778>.

- [403] S. Muskeri, V. Hasannaemi, R. Salloom, M. Sadeghilaridjani, S. Mukherjee, Small-scale mechanical behavior of a eutectic high entropy alloy, *Scientific Reports* 2020 10:1. 10 (2020) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59513-2>.
- [404] M.C. Oh, A. Sharma, H. Lee, B. Ahn, Phase separation and mechanical behavior of AlCoCrFeNi-X (X = Cu, Mn, Ti) high entropy alloys processed via powder metallurgy, *Intermetallics* (Barking). 139 (2021) 107369. <https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2021.107369>.
- [405] M. Hättestrand, H.O. Andrén, Microstructural development during ageing of an 11% chromium steel alloyed with copper, *Materials Science and Engineering: A*. 318 (2001) 94–101. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01304-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01304-1).
- [406] O. Prat, J. Garcia, D. Rojas, C. Carrasco, G. Inden, Investigations on the growth kinetics of Laves phase precipitates in 12% Cr creep-resistant steels: Experimental and DICTRA calculations, *Acta Mater.* 58 (2010) 6142–6153. <https://doi.org/10.1016/J.ACTAMAT.2010.07.033>.
- [407] V. Knezevic, G. . Sauthoff, J. . Vilks, G. . Inden, A. . Schneider, R. Agamennone, W. . Blum, Y. Wang, A. . Scholz, C. . Berger, J. Ehlers, L. . Singheiser, Martensitic/Ferritic Super Heat-resistant 650°C Steels - Design and Testing of Model Alloys, *ISIJ International*. 42 (2002) 1505–1514. <https://doi.org/10.2355/ISIJINTERNATIONAL.42.1505>.
- [408] V. Knežević, J. Balun, G. Sauthoff, G. Inden, A. Schneider, Design of martensitic/ferritic heat-resistant steels for application at 650 °C with supporting thermodynamic modelling, *Materials Science and Engineering: A*. 477 (2008) 334–343. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2007.05.047>.
- [409] D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, C. Carrasco, G. Sauthoff, A.R. Kaysser-Pyzalla, Design and characterization of microstructure evolution during creep of 12% Cr heat resistant steels, *Materials Science and Engineering: A*. 527 (2010) 3864–3876. <https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2010.02.056>.
- [410] S. Zhang, J. Shen, P. Donnadieu, C. Pohlmann, S. Scudino, H.K. Danielsen, F. Liu, Role of copper on Laves phase morphology in 9-12%Cr steels, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*. 219 (2017) 012015. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/219/1/012015>.