



UNIVERSIDAD REY JUAN CARLOS

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR DE INGENIERÍA DE TELECOMUNICACIÓN

ESTUDIO DE HEAS
(HIGH-ENTROPY ALLOYS)
COMO ALTERNATIVA EN
APLICACIONES AEROESPACIALES

SARA DÍAZ SERRANO
JOSÉ MARÍA PINILLA GIMÉNEZ
PAULA LÓPEZ GONZÁLEZ

2022 - 2023

GIAVA - URJC

ALEACIONES AEROESPACIALES

Índice

Lista de abreviaturas	2
1. Introducción	1
1.1. Requisitos aeroespaciales	1
1.2. Materiales de aplicación aeroespacial	1
1.3. HEAs	4
2. Principales características de las HEAs	4
2.1. Concepto teórico de la alta entropía	4
2.2. Cualidades intrínsecas	5
2.2.1. Alta entropía	5
2.2.2. Distorsión de la red	6
2.2.3. Difusión lenta	7
2.2.4. Efecto cóctel	7
2.3. Aleantes de mayor interés	7
3. HEAs más estudiadas	9
3.1. Aleación de Cantor	9
3.2. Aleaciones constituidas por Al, Cr, Fe, Mn y Ti	9
4. Propiedades más relevantes	10
5. Comparación con materiales de uso actual	11
6. Métodos de fabricación y procesado	14
6.1. Fabricación aditiva	14
6.1.1. LENS - Laser Engineered Net Shaping	15
6.1.2. SLM - Selective Laser Manufacturing	16
7. Posibles aplicaciones	17
8. Viabilidad, mejoras futuras y desarrollos actuales más prometedores	18
9. Conclusiones	21
Referencias	22

Índice de figuras

1.	Distribución habitual de los materiales utilizados en aviación.	2
2.	Diagrama de una aleación con tres posibles aleantes principales y su entropía en función de las concentraciones molares. [19]	5
3.	Ejemplo de distribución aleatoria de los elementos dentro de la red, formando una única fase en solución sólida. [19]	6
4.	Ejemplos de niveles de distorsión de red, según el parámetro de diferencia de tamaños de los elementos que la forman. [18] [20]	6
5.	Porcentaje de HEAs endurecidas por nanoprecipitados que contienen distintos elementos de una muestra de 60 casos. [21]	7
6.	Elementos más utilizados en la creación de las 408 HEAs estudiadas por D. B. Miracle y O. N. Senkov, donde el número asociado a cada elemento se corresponde con el número de aleaciones que lo contienen, sin representar dicho número para los elementos con menos de diez apariciones. [22] . . .	8
7.	Estructura de la aleación de Cantor [23].	9
8.	Tratamientos térmicos partiendo del estado de colada para aleaciones constituidas por Al, Cr, Fe, Mn y Ti [17].	10
9.	Diagrama de Ashby de la tenacidad a la fractura frente al límite elástico de los materiales estructurales más utilizados [25].	11
10.	Diagrama de Ashby de la comparación de resistencia entre las HEA y las aleaciones convencionales [21].	12
11.	Comparación de dureza Vickers de las HEA y otros materiales [21].	12
12.	Comparación de temperatura de servicio máxima frente al límite elástico en CES Edupack.	13
13.	Comparación de límite elástico frente a la densidad en CES Edupack.	13
14.	LENS - Laser Engineered Net Shaping [26].	15
15.	Ejemplo de fabricación por SLM, cámara de empuje monolítica - Cell Core GmbHLENS [28].	16
16.	SLMM [29].	17
17.	Energía frente a temperatura para distintas aleaciones [31].	19
18.	Diferentes estructuras de la aleación Elinvar [32].	20
19.	Imágenes generadas por microscopía que muestran la trayectoria de una fractura y la deformación de la estructura cristalina que la acompaña en la aleación CrCoNi a escala nanométrica durante la prueba de tensión a 20 Kelvin [34].	20

Índice de tablas

1.	Aleaciones de uso actual en la industria aeroespacial	3
2.	Superaleaciones de uso actual en la industria aeroespacial.	3
3.	Entropía configuracional en función de R en J/(K mol) para aleaciones equiatómicas. [18]	4
4.	Entropías de configuración para algunas de las aleaciones y superaleaciones habituales en aplicaciones aeroespaciales. [18]	5
5.	Propiedades asociadas a una HEA de interés en turbinas de alta presión. [6]	11

Lista de abreviaturas

AM Additive Manufacturing

HEAs High-entropy alloys

LENS Laser Engineered Net Shaping

SLM Selective Laser Manufacturing

1. Introducción

1.1. Requisitos aeroespaciales

La industria aeroespacial, desde el punto de vista de los materiales, se caracteriza por una elevada exigencia en todas sus propiedades. Las solicitudes a las que se ven sometidos pueden llegar a ser muy elevadas, sumado a unos factores de seguridad muy altos, debido al gran coste de cada aeronave y otros riesgos asociados al fallo, como el coste humano. Si el valor de la aeronave es alto, más crítico aún es el mantenimiento de esta, puesto que se espera que sea capaz de volar un gran número de horas sin sufrir daños considerables en sus componentes.

Por otro lado, las condiciones atmosféricas son muy variables y deben tenerse muy en cuenta desde el punto de vista de la temperatura y la exposición a elementos perjudiciales para las propiedades del material.

Otro de los aspectos fundamentales en las aeronaves es el sistema propulsor, donde se alcanzan temperaturas extremas. Una mayor temperatura permite mejorar la eficiencia del motor, por lo que siempre es deseable trabajar a la temperatura más alta posible; sin embargo, los materiales limitan enormemente la mejora de este componente, siendo uno de los campos más investigados.

Los requisitos impuestos sobre estos materiales son muy variables, pero suelen incluir unas buenas propiedades mecánicas, buen comportamiento a fatiga, resistencia a corrosión y, en función de la aplicación, buen comportamiento a altas temperaturas. Todo esto debe lograrse con el mínimo peso y precio, con una conformabilidad adecuada para cada pieza y reproducibilidad.

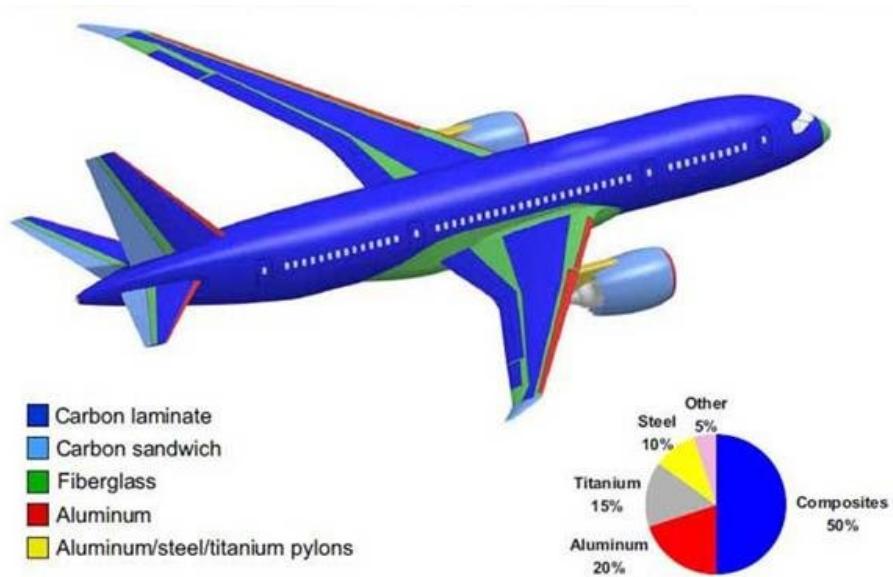
1.2. Materiales de aplicación aeroespacial

Existen tres familias de materiales principales utilizados en la industria aeroespacial, con distintas propiedades en función de la aplicación específica para la que se utiliza [1].

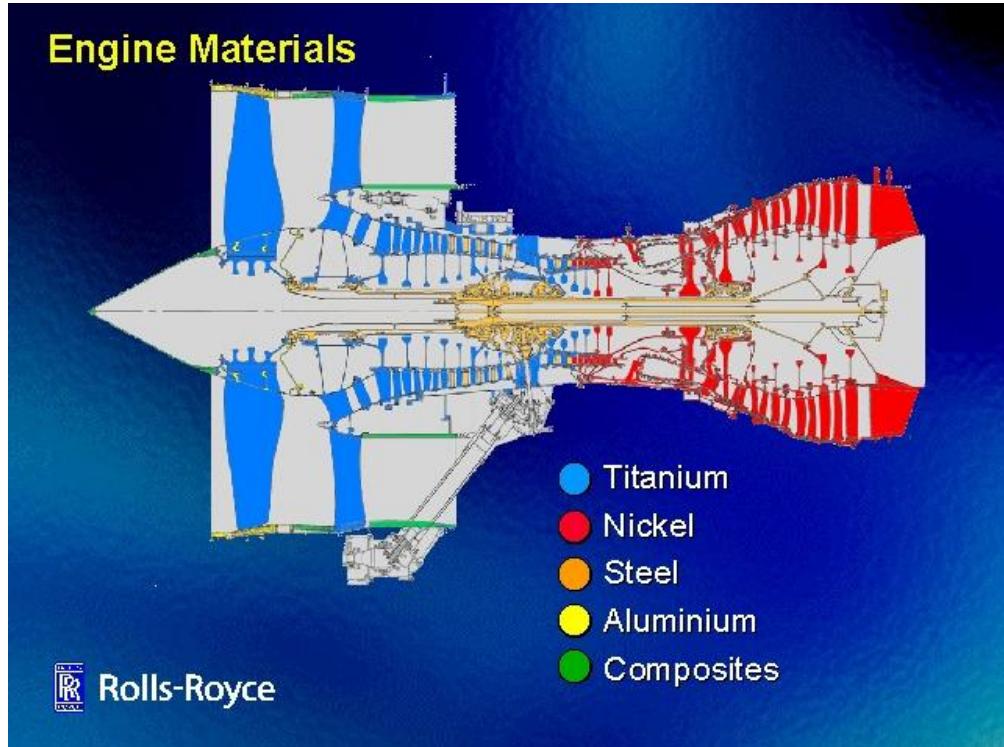
- Los materiales compuestos, generalmente de matriz epoxi y fibra de carbono, destacados por su baja densidad y buenas propiedades específicas, especialmente a tracción. Se degradan fácilmente con la temperatura y son difíciles de reparar.
- Las aleaciones metálicas, donde las propiedades son muy variables, pero suelen poseer buenas conductividades térmica y eléctrica, elevada resistencia, resistencia a corrosión, ductilidad apropiada y un comportamiento estable hasta temperaturas medias, dependiendo del material. Las basadas en hierro dan lugar a los aceros, más pesados pero de gran resistencia; por otro lado, las aleaciones de aluminio y magnesio responden peor a altas temperaturas, pero reducen el peso del componente.
- Las superaleaciones de alta resistencia y resistentes a alta temperatura, basadas en Co, con excelente respuesta a altas temperaturas, o Ni, con mejor resistencia mecánica, ambas con buena resistencia a la corrosión. Se trata de aleaciones pesadas, con propiedades que exceden a las demás en cuanto a termofluencia, pero de fabricación compleja y cara.

Las aleaciones de Ti podrían considerarse en un punto intermedio entre las aleaciones metálicas y las superaleaciones de alta temperatura, con excelentes propiedades mecánicas pero una respuesta a la temperatura más baja que las superaleaciones.

En las Figuras 1a y 1b aportan una visión general de cómo se distribuyen estos materiales dentro de un avión.



(a) Distribución habitual, en peso, de los materiales utilizados en un avión [2].



(b) Distribución habitual de los materiales de un motor de aviación [3].

Figura 1: Distribución habitual de los materiales utilizados en aviación.

Las HEAs no pueden competir en peso con los materiales compuestos; en cambio, aportan otras propiedades que pueden rivalizar con las de las aleaciones [4] y superaleaciones [5] [6] empleadas actualmente, además de algunos intermetálicos de uso extendido, como el Inconel 718 [7].

La Tabla 1 muestra algunas de las aleaciones más relevantes en este ámbito, mientras que la Tabla 2 recoge información sobre las superaleaciones y sus aplicaciones.

Aleación	Principales aleantes	Propiedades	Aplicación
Al2014	Fe, Cu, Cr, Mg	Alta dureza	Soldaduras resistentes por arco eléctrico
Al2024	Cu-Si, Fe, Mg, Mn	Excelente resistencia a tracción y fatiga	Fuselaje e intradós de las alas
Al5052	Mg	Mayor resistencia de las no tratables térmicamente, ductilidad y resistencia a corrosión	Componentes de geometrías relativamente complejas
Al6061	Mg, Si	Buena combinación de resistencia y conformabilidad	Superficies en aviación ligera
Al7050 / Al7068 / Al7075 [8]	Zn, Mg	Alta resistencia mecánica, a la corrosión y a fractura	Fuselaje y extradós de las alas
Al7475	Zn, Mg	Alta resistencia mecánica, a fractura y a fatiga	Mamparos del fuselaje en grandes aviones
Ti5553	Al, Cr, Mo, V	Ligereza, con alta resistencia y excelente resistencia a corrosión	Componentes estructurales
Aluminíuro de Titanio	Al	Ligereza, con alta resistencia y excelente resistencia a corrosión hasta los 600°C	Motores
Aceros (304 [9] y 316 [10])	C	Rigidez y resistencia altísimas, aunque pesadas	Componentes estructurales de alta resistencia: rodamientos, engranajes, etc.

Tabla 1: Aleaciones de uso actual en la industria aeroespacial

Aleación	Principales aleantes	Propiedades	Aplicación
Basadas en Ni	Co, Cr, Mo, Ti, Al, B	Alta resistencia mecánica, a corrosión, a alta temperatura, bajo coeficiente de expansión térmica	Álabes y discos de turbinas de alta presión, piezas del motor sometidas a altas tensiones
Basadas en Co	Ni, Cr, W, C	Mayor punto de fusión, resistencia a corrosión y resistencia a fatiga térmica	Cámaras de combustión
Basadas en Fe-Ni	Cr, Mo, Nb, Al, Ti, C	Alta resistencia mecánica a temperatura ambiente y resistencia a termofluencia, corrosión y desgaste. Alternativa más barata.	Piezas del motor con menor exigencia térmica
Inconel 718 [11]	Fe, Cr, Nb, Mo, Al, Ti, B, C	Resistencia a la corrosión, gran dureza, capacidad de soldadura sobresaliente y excelente resistencia a la ruptura por fluencia a temperaturas de hasta 700°C	Turbinas de gas y motores de cohetes

Tabla 2: Superaleaciones de uso actual en la industria aeroespacial.

Mientras que en el apartado de los materiales compuestos existen investigaciones prometedoras en el campo de la reciclabilidad [13] y el alto rendimiento [14], dentro del mundo de las aleaciones se está trabajando, extensivamente, en el desarrollo de las HEAs [15], con cientos de publicaciones cada mes [16].

1.3. HEAs

Las HEAs o Aleaciones de Alta Entropía se definen como aquellas que cuentan con al menos cinco elementos metálicos, cada uno de ellos con una concentración molar de entre un 5 y un 35 %. Generalmente, dan lugar a una fase en solución sólida con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), cúbica centrada en el cuerpo (BCC) o hexagonal compacta (HPC), sin fases intermetálicas, debido al impacto de la alta entropía. [1]

Alternativamente, pueden definirse como aquellas que tienen entropías configuracionales superiores a $1,5R$, donde R es la constante de los gases ideales, independientemente de las fases que posea. [17]

2. Principales características de las HEAs

2.1. Concepto teórico de la alta entropía

La entropía es una magnitud termodinámica asociada al nivel de desorden de un sistema. Además, la expresión 1, establecida por Boltzman, relaciona la entropía con el número de microestados compatibles (w).

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln(w) \quad (1)$$

Para una solución sólida como las descritas anteriormente, la entropía del sistema por mol depende del número de elementos n y su fracción molar χ según la ecuación 2.

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n \chi_i \ln(\chi_i) \quad (2)$$

Por tanto, para una composición equiatómica, la entropía del sistema evoluciona según la Tabla 3, para números crecientes de elementos.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_{conf}	0	0.69	1.10	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.20	2.30

Tabla 3: Entropía configuracional en función de R en J/(K mol) para aleaciones equiatómicas. [18]

La Figura 2 refleja un sistema ternario donde las esquinas se corresponden con las áreas de las aleaciones convencionales, donde existen uno o dos aleantes principales, mientras que la zona central se corresponde con la de alta entropía, más cercana a composiciones equiatómicas.

Estos resultados son coherentes con las dos definiciones expuestas anteriormente, que pueden considerarse equivalentes.

La Tabla 4 recoge la entropía para algunas de las aleaciones vistas como de uso habitual en la industria aeroespacial. [18]

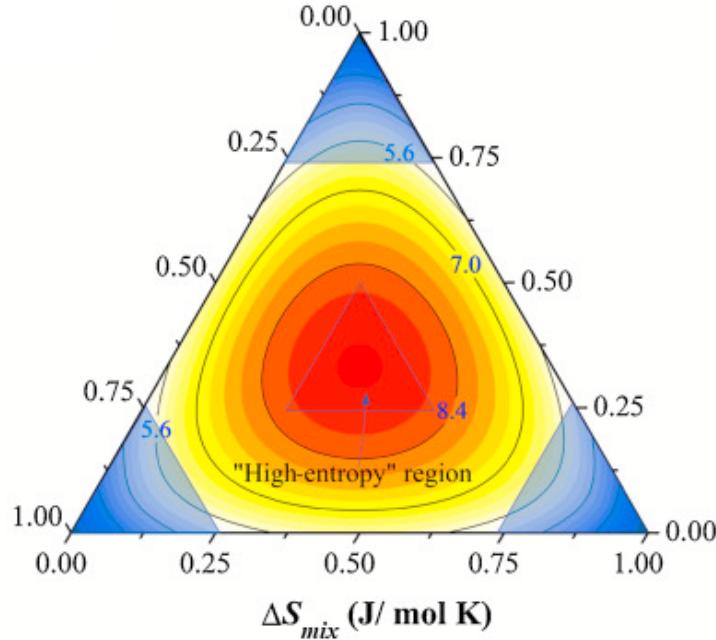


Figura 2: Diagrama de una aleación con tres posibles aleantes principales y su entropía en función de las concentraciones molares. [19]

Aleación	ΔS_{conf}
Acero inoxidable 304	0.96 R
Acero inoxidable 316	1.15 R
Aluminio 7075	0.43 R
Inconel 718	1.31 R
Superaleación de base Cobre Stellite 6	1.13 R

Tabla 4: Entropías de configuración para algunas de las aleaciones y superaleaciones habituales en aplicaciones aeroespaciales. [18]

2.2. Cualidades intrínsecas

Las propiedades de las HEAs resultan de especial interés debido a unas cualidades propias, intrínsecas a su naturaleza de alta entropía. [18]

2.2.1. Alta entropía

Es el efecto principal de las HEAs y aquel que las caracteriza. Esta cualidad facilita la formación de soluciones sólidas, ya que una mayor entropía se asocia con un mayor desorden, es decir, una distribución aleatoria de los aleantes dentro de la red, como pretende ilustrar la Figura 3, lo que hace la microestructura más simple.

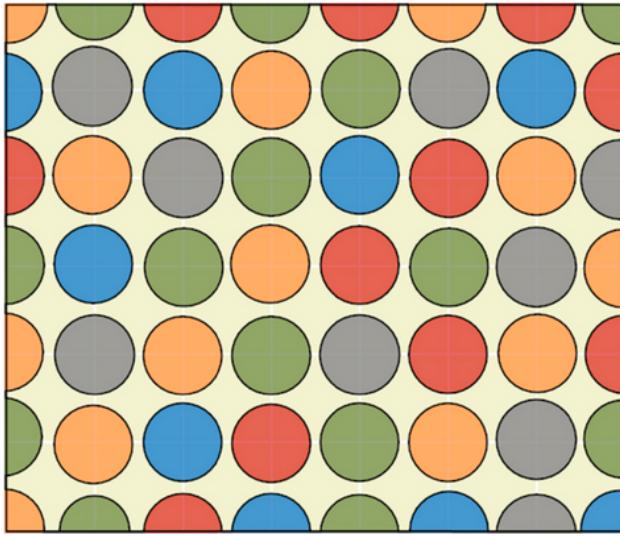


Figura 3: Ejemplo de distribución aleatoria de los elementos dentro de la red, formando una única fase en solución sólida. [19]

2.2.2. Distorsión de la red

Uno de los fenómenos que mayor dureza y resistencia otorgan a las HEAs es la enorme distorsión que se produce en la red, al situarse elementos de distintos tamaños unos junto a otros, como en el ejemplo de la Figura 4. Esta distorsión, que genera tensiones y deformaciones importantes dentro de la red, será mayor en cuanto más grande sea la diferencia entre los tamaños de los aleantes.

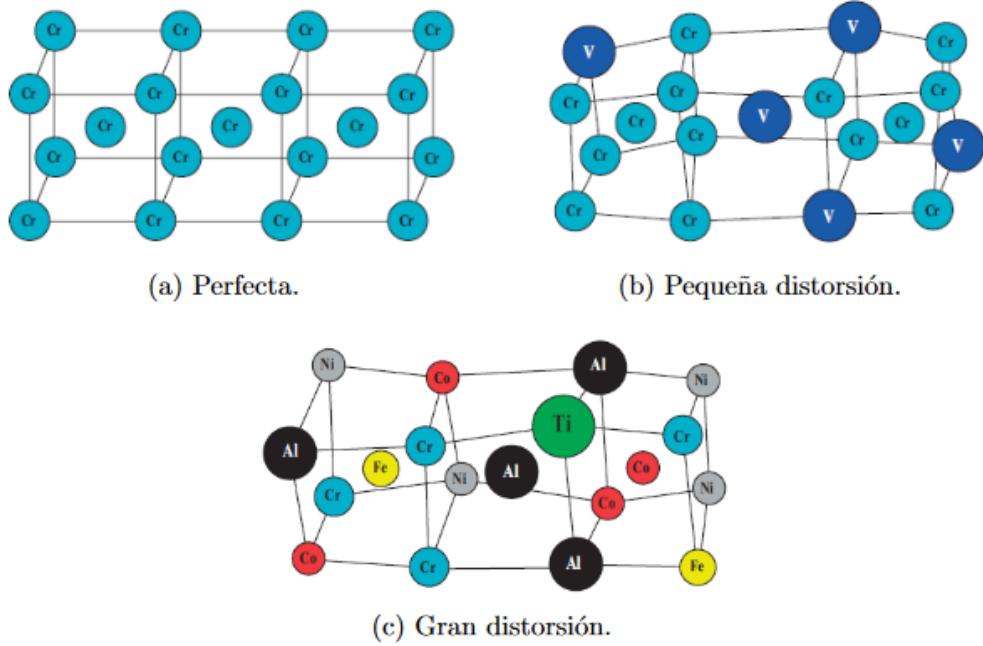


Figura 4: Ejemplos de niveles de distorsión de red, según el parámetro de diferencia de tamaños de los elementos que la forman. [18] [20]

2.2.3. Difusión lenta

La difusión se ve enormemente ralentizada con respecto a las aleaciones convencionales, lo que da lugar a importantes propiedades, como la estabilidad de las soluciones sólidas sobresaturadas, un aumento en la temperatura de recristalización, lo que permite trabajar a mayores temperaturas sin perder la fase formada, un mejor comportamiento a fluencia, el crecimiento más lento del tamaño de grano, etc.

Esto se debe a un número de vacantes reducido, por la naturaleza de la solución sólida formada, donde todos los átomos intervienen en la formación de la red, ocupando todo el espacio. En este tipo de aleaciones, este fenómeno provoca que la energía de activación de los efectos difusivos crezca, dificultándolos.

2.2.4. Efecto cóctel

En las HEAs pueden coexistir varias fases, donde cada una de ellas se corresponde, a su vez, con una solución sólida formada por los elementos de la aleación, dando lugar al llamado efecto cóctel, donde cada elemento contribuye a las propiedades según la ley de las mezclas, pero también se derivan propiedades de la interacción de todos ellos en la red cristalina y la distorsión generada, lo cual permite obtener propiedades muy superiores a las originalmente previstas.

2.3. Aleantes de mayor interés

Entre los aleantes más empleados para la creación de HEAs destacan el Al, Ti o Sc, para reducir la densidad; el Cr y el Si favorecen la generación de una capa pasiva y mejoran el comportamiento a corrosión y oxidación a altas temperaturas; el Fe, Cr, Mn y Ni aportan mayor resistencia mecánica y promueven la formación de fases BCC. [17] [18]

Observando las Figuras 6 y 5, se concluye que, en los últimos años, los aleantes más utilizados son el Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Ti. Cabe destacar que el uso de Cu y Mn se ha visto reducido por su pérdida de propiedades con el paso del tiempo. [21]

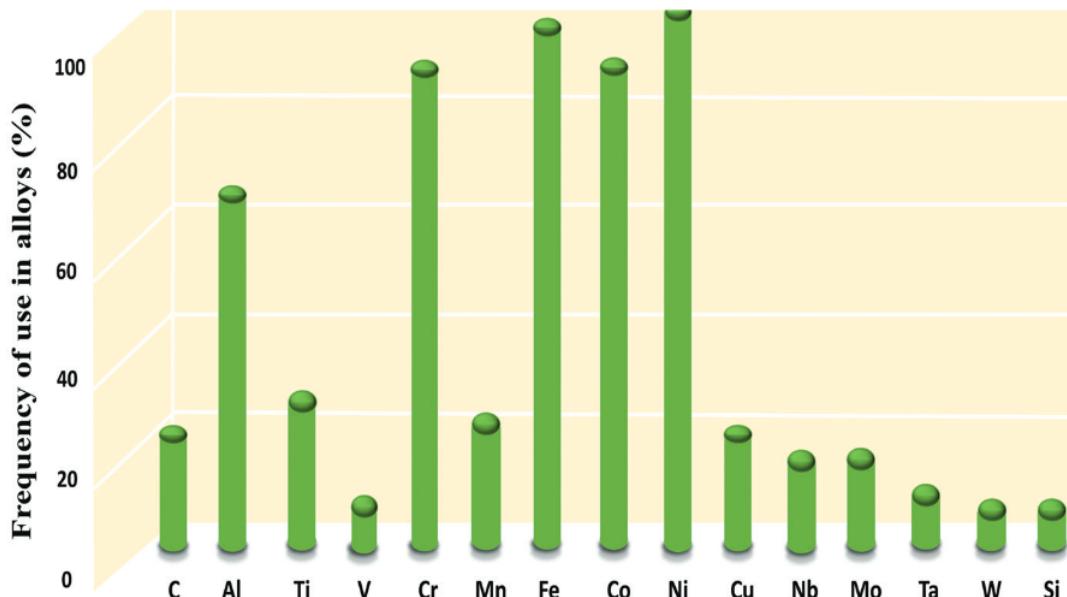


Figura 5: Porcentaje de HEAs endurecidas por nanoprecipitados que contienen distintos elementos de una muestra de 60 casos. [21]

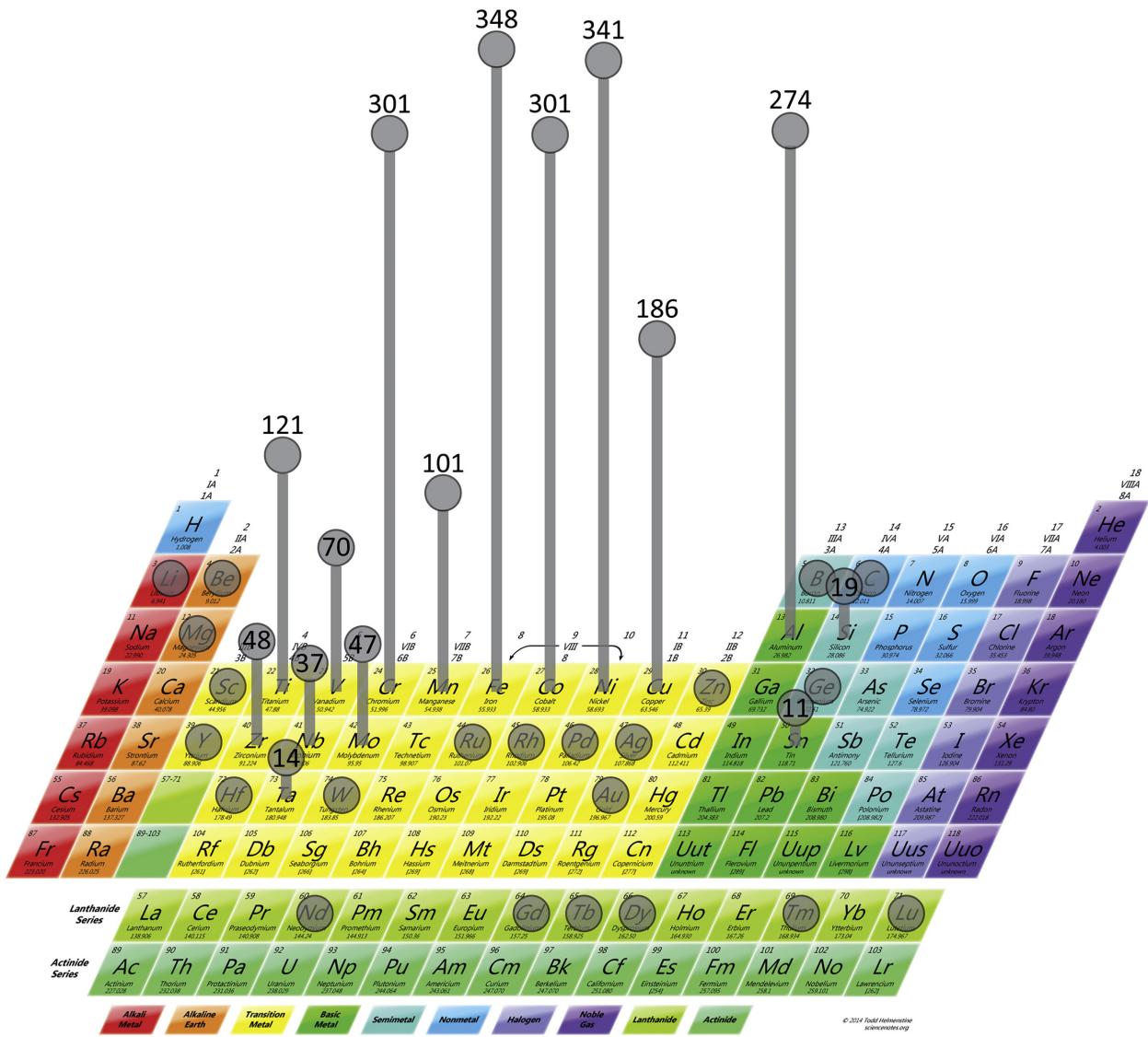


Figura 6: Elementos más utilizados en la creación de las 408 HEAs estudiadas po D. B. Miracle y O. N. Senkov, donde el número asociado a cada elemento se corresponde con el número de aleaciones que lo contienen, sin representar dicho número para los elementos con menos de diez apariciones. [22]

3. HEAs más estudiadas

3.1. Aleación de Cantor

La aleación de Cantor, también conocida como la aleación $Fe_{20}Co_{20}Cr_{20}Mn_{20}Ni_{20}$, es la primera aleación de alta entropía desarrollada y actualmente, un sistema modelo para estudiar los efectos de la alta entropía en las escalas local y macroscópica. Esta aleación debe su nombre al investigador Brian Cantor, que en 2004 descubrió que, si se tiene una entropía de la mezcla lo suficientemente alta, se puede desarrollar una aleación de una única fase donde los átomos ocupan diferentes posiciones dentro de la estructura de forma aleatoria. Esta aleación es monofásica y tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC), en la que estos 5 elementos se mezclan en una solución sólida [23].

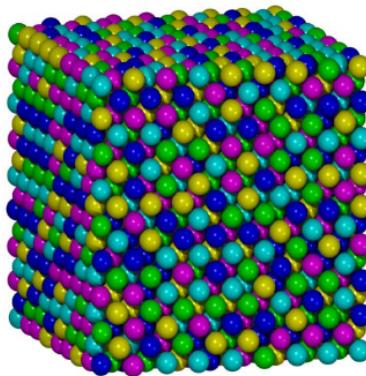


Figura 7: Estructura de la aleación de Cantor [23].

3.2. Aleaciones constituidas por Al, Cr, Fe, Mn y Ti

Se dividen en dos aleaciones principales: HEA C1: $Al_5Cr_{30}Fe_{30}Mn_{30}Ti_{15}$ y HEA C2: $Al_{10}Cr_{30}Fe_{25}Mn_{30}Ti_{15}$.

Estas aleaciones pertenecen al grupo de aleaciones de alta entropía basadas en materiales de transición y fueron escogidas debido a que eran las que mejor combinación de entalpía poseían. En estas aleaciones la presencia de Al y Ti ayuda a reducir la densidad de la aleación, mientras que la presencia de Cr, Fe y Mn favorece una estabilización de la aleación en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), como se comenta en la sección 2.3, haciendo que el endurecimiento por solución sólida derive en una elevada resistencia. Además, el Cr y el Al generan una capa protectora de óxido para aumentar su resistencia ante la oxidación.

La primera aleación, C1, se estabiliza con una estructura bifásica, mientras que la segunda lo hace con estructura monofásica. El desarrollo de estas aleaciones buscaba aumentar su aplicación principalmente en el campo de la energía, por lo que estos materiales debían tener una gran resistencia térmica y a la fluencia. Estas aleaciones fueron fabricadas, originalmente, mediante la fusión por horno de arco eléctrico. Además, también se desarrolló otra aleación de alta entropía formada por estos materiales, pero añadiéndole Ni, lo que facilita una estabilización en la fase cúbica centrada en las caras (FCC). A esta aleación se la conoce como HEA C3: $Al_5Cr_{35}Fe_{25}Mn_{25}Ti_{15}Ni_5$ [17].

Por último, se han realizado estudios sobre diferentes tratamientos térmicos de este tipo de aleaciones, partiendo del estado de colada, obteniendo los resultados mostrados en la Figura 8.

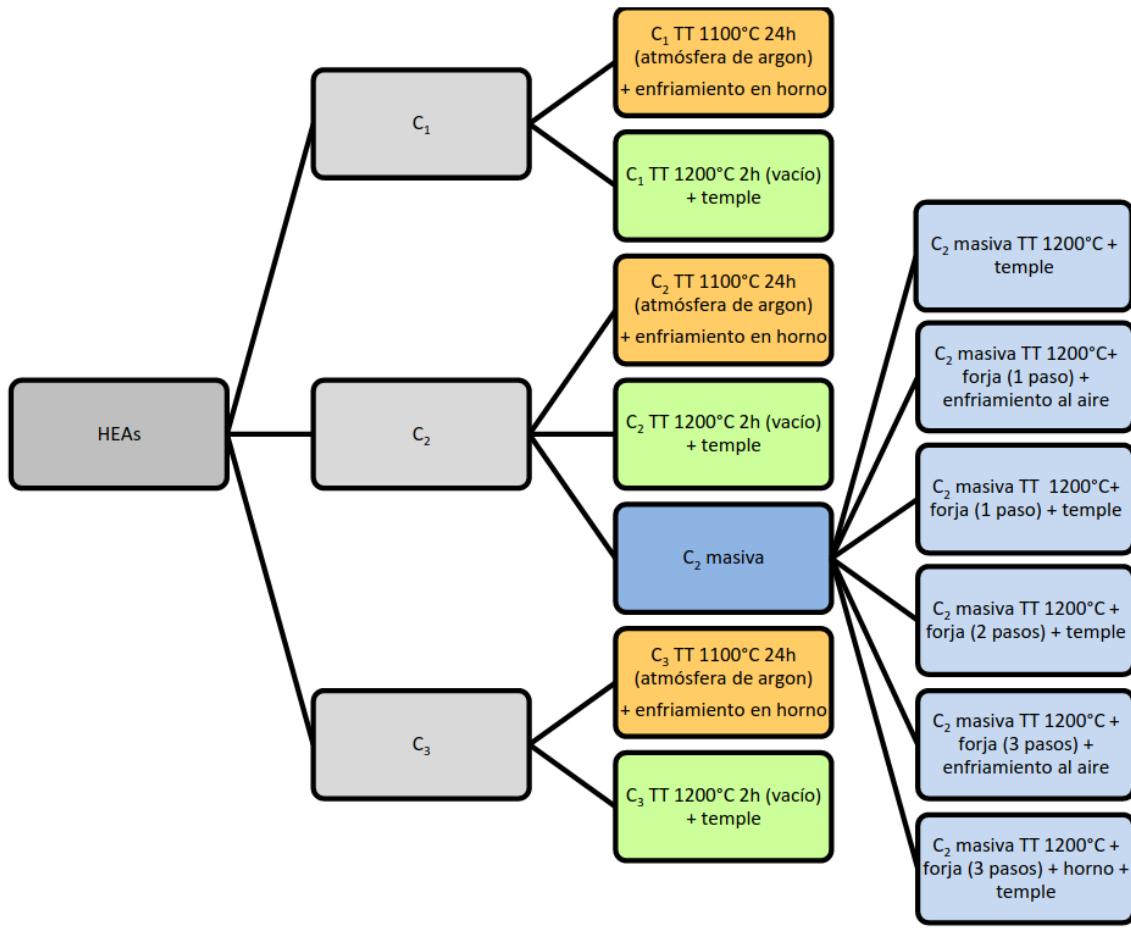


Figura 8: Tratamientos térmicos partiendo del estado de colada para aleaciones constituidas por Al, Cr, Fe, Mn y Ti [17].

4. Propiedades más relevantes

Estas nuevas aleaciones surgieron en 2004, siendo un gran avance en el campo metalúrgico, debido a la combinación de propiedades que ofrecen, que incluyen: alta resistencia, fatiga y fractura resistencia, estabilidad térmica, resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y resistencia a la irradiación. Las aleaciones de alta entropía muestran potencial para aplicaciones estructurales y también en temas como catalizadores, materiales aeroespaciales y materiales nucleares. Uno de los aspectos más destacables de esas aleaciones es la capacidad de adaptar la composición de la aleación para obtener unas determinadas propiedades para una aplicación concreta.

Las características fisicoquímicas de los elementos presentes en la composición de la aleación determinarán su estructura, que está íntimamente ligada a las propiedades de la aleación. Dependiendo de la composición de la aleación, la fase formada podría ser una solución sólida, un compuesto intermetálico o una fase amorfá (vidrio metálico). En el caso de una solución sólida, su estructura cristalina también se puede modificar y será determinante en las propiedades finales de la aleación, por ejemplo, HEAs con una fase cúbica centrada en las caras (FCC) tienden a ser más dúctiles y tienen una resistencia limitada, mientras que las HEAs con una cúbica centrada en el cuerpo (BCC) son generalmente más duros, pero más frágiles. [24]

Las aleaciones de alta entropía también son materiales destacables para la catálisis y el almacenamiento de energía; por

ejemplo, las aleaciones constituidas por Al, Cr, Fe, Mn y Ti, son al mismo tiempo extremadamente duras, resistentes al calor y muestran una gran variabilidad en su comportamiento magnético. Se ha descubierto, además, que muchas propiedades macroscópicas como la dureza mecánica, la resistencia a la irradiación, la actividad catalítica y muchas otras mejoran significativamente en comparación con las aleaciones convencionales. [24]

Muchas de estas propiedades de las aleaciones de alta entropía derivan de los cuatro efectos propios expuestos en la sección 2: la alta entropía de mezcla, la difusión lenta, la distorsión de la red cristalina y el efecto cóctel.

La Tabla 5 muestra un ejemplo de las propiedades obtenidas para una superaleación de alta entropía elaborada como posible sustituto de las superaleaciones para aplicaciones en motores de aviación.

Densidad (g/cm ³)	Límite elástico (MPa)	Dureza (HV)	Estabilidad Térmica	Ventajas	Contras
7.78-7.94	500	300-350	Excelente	Buena resistencia, buen comportamiento a alta temperatura, ligereza y resistencia a fatiga térmica	Aún falta investigación

Tabla 5: Propiedades asociadas a una HEA de interés en turbinas de alta presión. [6]

5. Comparación con materiales de uso actual

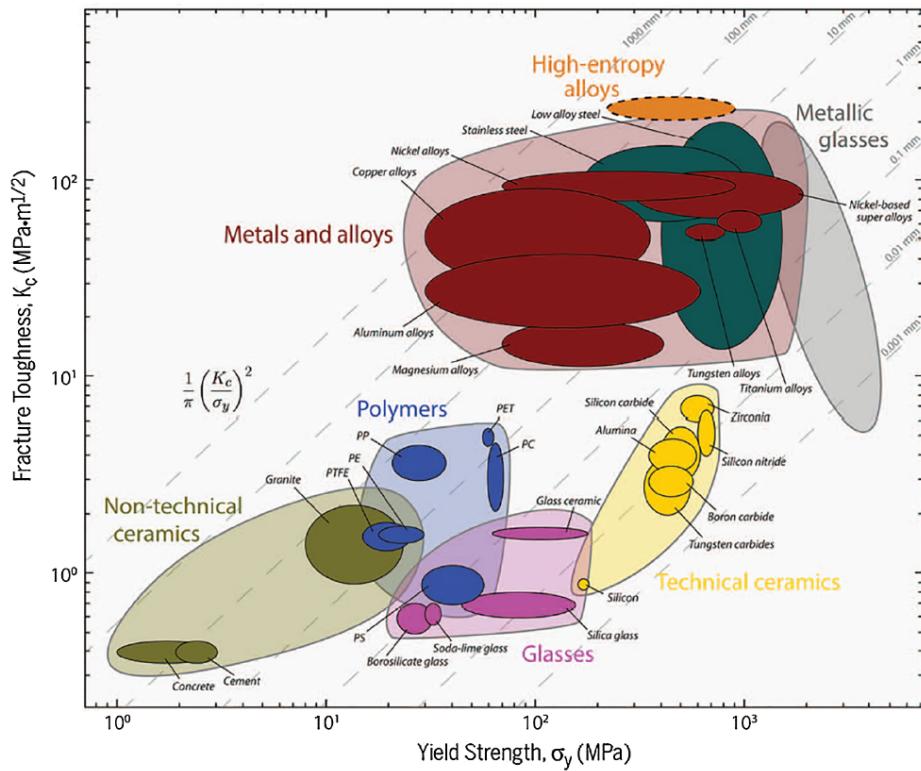


Figura 9: Diagrama de Ashby de la tenacidad a la fractura frente al límite elástico de los materiales estructurales más utilizados [25].

En la Figura 9 se muestra un diagrama de Ashby en el que se representa la tenacidad a fractura frente al límite elástico de los materiales estructurales más utilizados. Las HEA (arriba a la derecha) presentan una combinación excepcional de propiedades mecánicas tolerantes a los daños en comparación con otros materiales [25].

En la Figura 10 se muestra un diagrama de Ashby en el que se compara la resistencia entre las HEA y las aleaciones convencionales. Normalmente, las HEA tienen un alargamiento elevado pero una resistencia baja [21].

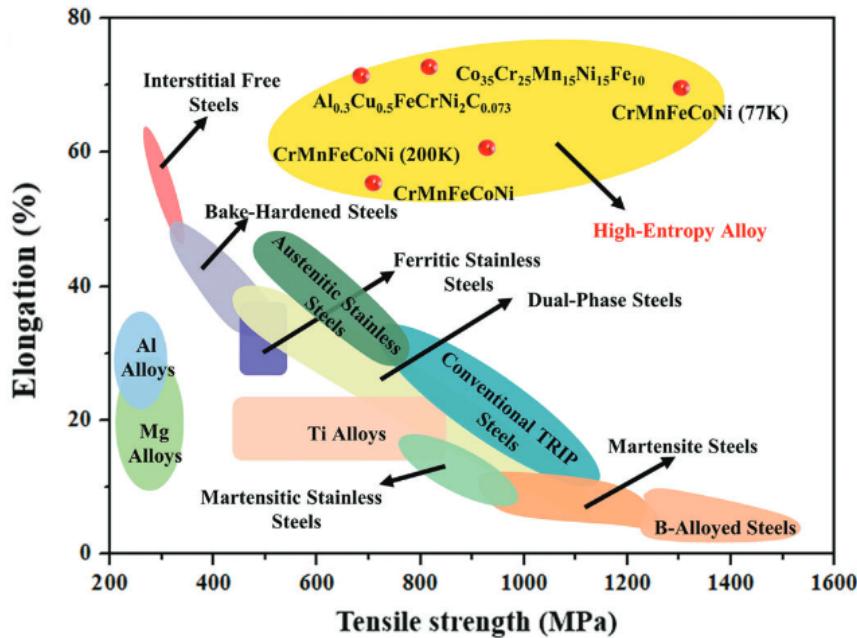


Figura 10: Diagrama de Ashby de la comparación de resistencia entre las HEA y las aleaciones convencionales [21].

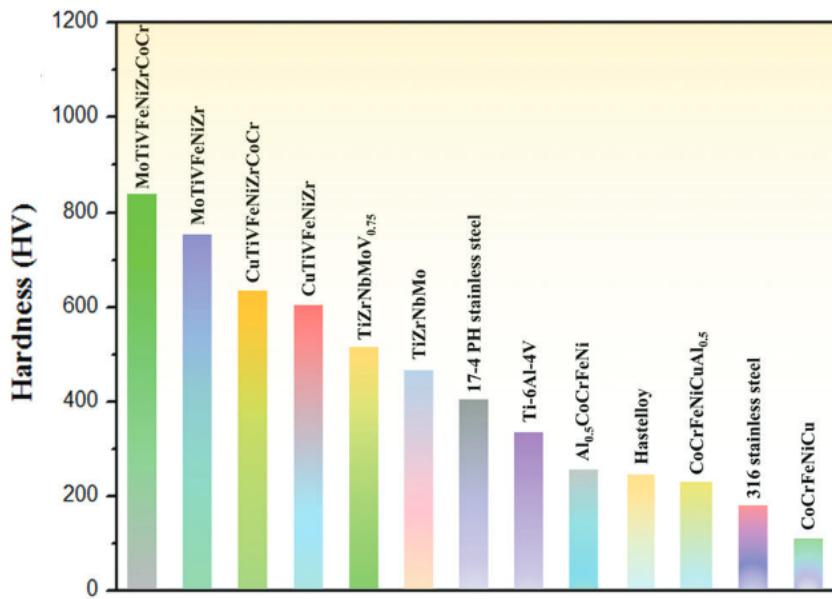


Figura 11: Comparación de dureza Vickers de las HEA y otros materiales [21].

Por otro lado, se hace una comparación de dureza Vickers. En la Figura 11 se muestra la dureza de las HEA, acero

inoxidable 17-4 PH, Hastelloy y acero inoxidable 316. Se puede observar que la dureza de la HEA CoCrFeNiCu con una estructura FCC monofásica es muy baja (< 200 HV), mientras que la HEA MoTiVFeNiZrCoCr con una estructura BCC tiene un valor de dureza muy alto (> 800 HV).

Las Figuras 12 y 13 muestran una comparación, realizada con CES Edupack, del Cantor con otras aleaciones, remarcando algunas destacadas anteriormente. En la primera, se observa que la aleación compite en términos de límite elástico y trabajo a altas temperaturas con las superaleaciones típicas de uso aeroespacial. En la segunda, se observa que posee una densidad similar a estos, mejorando estas propiedades respecto de algunas como la Inconel 718.

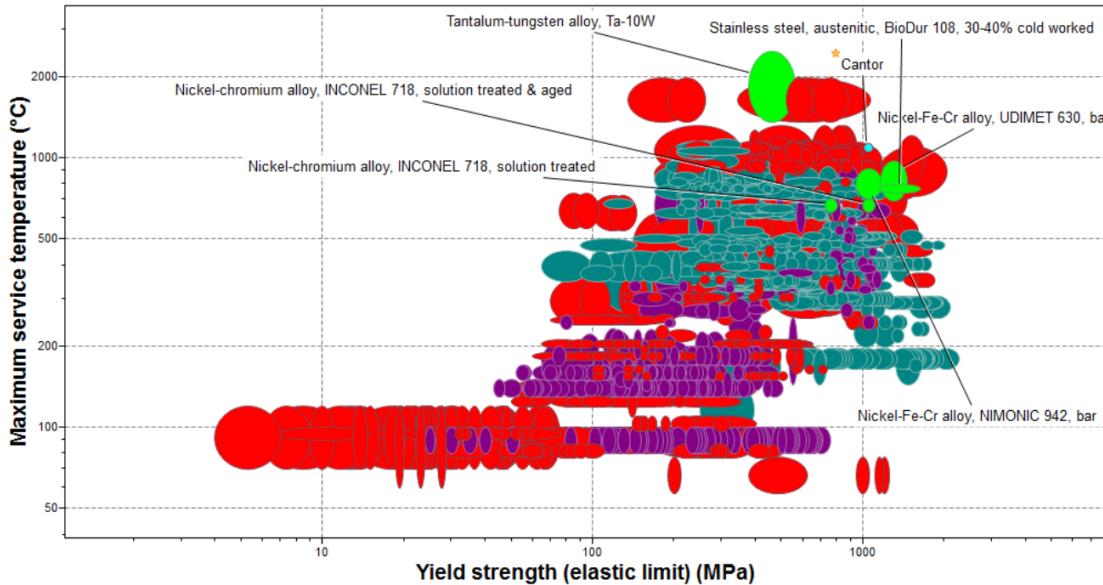


Figura 12: Comparación de temperatura de servicio máxima frente al límite elástico en CES Edupack.

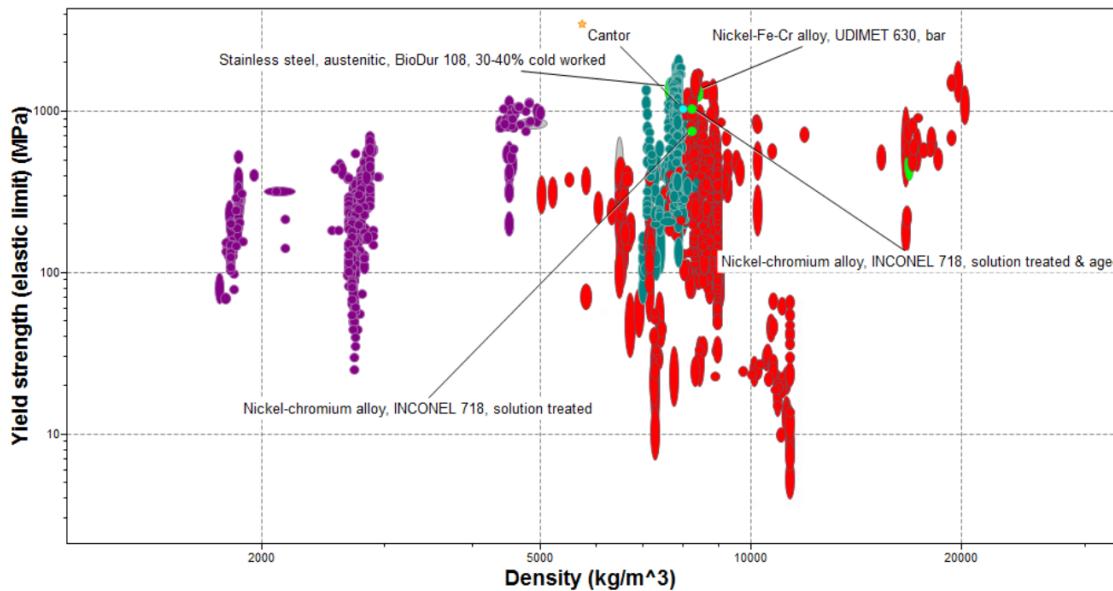


Figura 13: Comparación de límite elástico frente a la densidad en CES Edupack.

6. Métodos de fabricación y procesado

Como se ha comentado en la sección 4, las HEAs poseen propiedades excelentes. La mayoría de las HEAs estudiadas se fabrican con técnicas convencionales dando como resultado dichas propiedades.

Las propiedades, la microestructura y el diseño de las aleaciones de alta entropía dependen de algunos efectos propios (core effects), ver sección 2, de la composición de las fases y de la técnica de fabricación, respectivamente. Por ello, una mejora en el proceso de fabricación de las aleaciones supondrá también una mejora de las propiedades mecánicas de las mismas. Uno de los retos que se deben afrontar a la hora de desarrollar las HEAs es la fabricación masiva de las mismas.

El método de preparación de las HEAs puede dividirse en tres vías principales: mezcla líquida, mezcla sólida y mezcla gaseosa. La mezcla líquida incluye la fundición por arco, fundición por resistencia eléctrica, fundición inductiva, solidificación Bridgman y fabricación aditiva por láser. En investigación, la mayoría de las HEAs se fabricaron utilizando la fundición por arco, que se produce en un entorno de argón sellado al vacío donde se funde la aleación. Las aleaciones a fabricar son licuadas utilizando un fundidor de arco de vacío [1].

La mezcla sólida se lleva a cabo en estado sólido a partir de polvos que son sometidos a procesos de molienda o aleado mecánico, que introduce todos los elementos en solución sólida por la deformación aplicada. Si se requiere un material masivo, los polvos deformados necesitarán una etapa posterior de consolidación.

La mezcla gaseosa se basa en la obtención del material a partir de precursores gaseosos. Las técnicas más habituales son la deposición por pulso, por láser (PLD) y de capa atómica (ALD), junto al crecimiento epitaxial de haces moleculares (MBE) y la deposición en fase de vapor.

En la actualidad, los investigadores fabrican la mayoría de estos materiales utilizando tecnologías de fabricación formativa (fusión por arco).

Sin embargo, al calentar la elevada cantidad de elementos que conforman las HEAs se tienden a formar hipoeutécticos que se separan del resto de los elementos. Además, hay que tener en cuenta los defectos durante el proceso de fundición.

No obstante, los procesos Laser Engineering Net Shaping (LENS) y Selective Laser Melting (SLM), son proceso de fabricación aditiva por láser basado en polvo, ofrecen versatilidad, precisión en la geometría y fabricación de estructuras densas tridimensionales capa a capa evitando errores de producción. La principal diferencia entre ellos es que la primera es una técnica de polvo soplado, mientras que la segunda es una técnica de lecho de polvo. LENS suele utilizar una mayor potencia láser (en términos de kilovatios) y un mayor tamaño de punto, lo que hace que su tasa de deposición sea mayor.

6.1. Fabricación aditiva

La fabricación aditiva engloba una gran variedad de procesos para construir diversos materiales. Sin embargo, todos se basan en el mismo principio de añadir material para crear frente a los métodos tradicionales que restan material.

La AM ofrece la posibilidad de realizar diseños de piezas que antes eran imposibles mediante los procesos de fabricación tradicionales. Es posible consolidar varios componentes mecanizados e imprimirlas en una pieza unificada. Características como la refrigeración conforme, las estructuras reticulares huecas y muchas más mejoran notablemente el rendimiento y la función de las piezas metálicas. La topología optimizada permite que las piezas mantengan los mismos requisitos de resistencia y carga, al tiempo que se reduce significativamente el peso. Reduce el coste de los nuevos productos en un 70 % y el tiempo de producción en un 90 % utilizando la creación rápida de prototipos y técnicas de ensamblaje relacionadas [1].

Gracias a la reducción drástica del tiempo de desarrollo de nuevos componentes sin necesidad de utilaje, las piezas pueden llegar antes a producción. Las piezas también pueden imprimirse bajo demanda y la fabricación puede internalizarse, lo que permite ahorrar costes y optimizar las cadenas de suministro.

En comparación con los métodos de fabricación tradicionales, la fabricación aditiva permite producir piezas con formas geométricas complejas y estructuras huecas, y se utiliza en varios sectores como el aeroespacial, la automoción, la energía, el utilaje, la sanidad, así como la investigación y el desarrollo.

La fabricación aditiva mediante la fusión de polvos es una técnica utilizada en la mayoría de las estructuras metálicas rápidas que utiliza el suministro continuo de materiales metálicos en forma de polvo y una fuente de energía, disolviendo el material mientras se forma un baño de fusión que se solidifica rápidamente en capas metálicas. Esta rápida solidificación o alta velocidad de enfriamiento produce microestructuras finas que hacen que la pieza final fabricada tenga mejores propiedades mecánicas. La fabricación aditiva por láser mediante un proceso de fusión basado en polvo incluye el Laser Engineering Net Shaping (LENS) y el Selective Laser Manufacturing (SLM). El SLM utiliza una técnica de lecho de polvo frío mientras que el LENS utiliza un método de polvo soplado mediante un rayo láser a través de boquillas para la deposición de partículas. La técnica de licuado SLM y LENS es adaptable, consigue precisión en la geometría y hay una mayor tendencia a formar granos finos, fases de no-equilibrio y nuevos compuestos químicos tanto en la técnica SLM como en la LENS, lo que se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del material con defectos mínimos/cero.

6.1.1. LENS - Laser Engineered Net Shaping

El LENS - Laser Engineered Net Shaping es un método de fabricación aditiva en el que el producto se construye capa a capa mediante la alimentación continua de polvo metálico o alambre metálico fundido en un rayo láser [26].

Como se puede observar en la Figura 14, el LENS se compone de un rayo láser (1) creado por un generador láser se enfoca a través de una lente (2) sobre la pieza de trabajo. El polvo metálico (3), o el alambre metálico, se introduce en el foco del haz láser, donde el polvo metálico y la pieza de trabajo se funden y, de este modo, se acumulan en la superficie. Se suministra un gas inerte (4) para proteger tanto el láser como la masa fundida de la contaminación durante el proceso de soldadura.

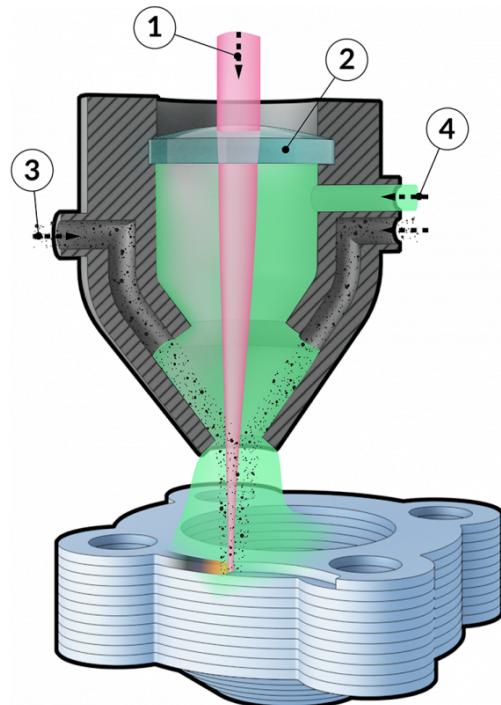


Figura 14: LENS - Laser Engineered Net Shaping [26].

De este modo, la sección transversal del detalle se construye paso a paso hasta crear el detalle completo. Este método

también puede utilizarse para reparar superficies dañadas o desgastadas, por lo que a menudo se denomina soldadura láser con polvo [26].

6.1.2. SLM - Selective Laser Manufacturing

Concretamente en la fusión selectiva por láser:

En primer lugar, se extiende una capa de polvo metálico sobre una placa de sustrato. Seguidamente, el láser funde selectivamente el polvo para crear la primera capa de la estructura. A continuación, se distribuye uniformemente una nueva capa de polvo metálico sobre la superficie de la estructura. Por último, los láser funden cada capa sucesiva con las capas inferiores hasta producir el componente deseado.

Los datos tomados directamente de los archivos digitales CAD se convierten en vectores individuales que el láser atravesará durante la exposición de cada capa. A diferencia del sinterizado por láser, la fusión selectiva por láser funde completamente cada capa con la anterior para obtener piezas metálicas completamente densas.

Un ejemplo de fabricación mediante este proceso es la cámara de empuje monolítica - Cell Core GmbH, mostrada en la Figura 15. Está hecha de IN718 (Inconel 718) con un espesor de capa de $30\mu m$ en un tiempo de construcción de 3d 5h 34 m (cámara de construcción maximizada, 1 unidad).

La cámara de empuje monolítica de CellCore GmbH aprovecha las ventajas de la fabricación aditiva integrando múltiples piezas y características internas. La combinación de piezas individuales en componentes únicos hace que la cámara de empuje sea altamente eficiente y minimiza los pasos individuales del proceso. CellCore GmbH también pudo mejorar la refrigeración funcional gracias a una innovadora estructura reticular que también aumenta la estabilidad de la cámara de empuje. Gracias a la fusión selectiva por láser, el tiempo de producción se redujo de meses a días.



Figura 15: Ejemplo de fabricación por SLM, cámara de empuje monolítica - Cell Core GmbHLENS [28].

Este método de fabricación se suele combinar con un fresado. La fusión y fresado selectivos por láser, SLMM para la creación de objetos sólidos en 3D.

Este proceso se observa en la Figura 16. En primer lugar, el polvo metálico (1) se calienta cerca de su punto de fusión y se extiende sobre una plataforma de construcción (2) utilizando un rodillo (3). Seguidamente, un láser (4) dibuja una sección transversal del objeto 3D en el material en polvo, tras lo cual las partículas seleccionadas se fusionan completamente para alcanzar una densidad del 100 %. Para terminar el contorno de la capa se utiliza una fresadora. Esto permite crear estructuras interiores con un alto acabado superficial, lo cual es importante para, por ejemplo, los canales de flujo para el arrastre de moldes [29].

Finalmente, se baja la plataforma de construcción correspondiente a un grosor de capa de aproximadamente 0,1 mm, tras lo cual se repite el proceso hasta completar el modelo.

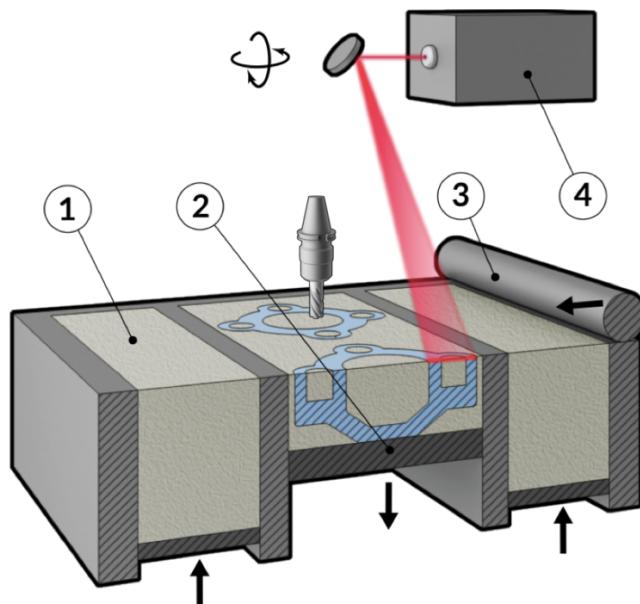


Figura 16: SLMM [29].

Dado que el acabado se realiza junto con la SLM, no se requiere ningún acabado adicional, excepto la eliminación del polvo metálico no fundido, que puede reutilizarse un número limitado de veces. Este método produce objetos con muy buen acabado.

7. Posibles aplicaciones

El sector aeronáutico utiliza aceros de baja aleación, aceros martensíticos y aceros inoxidables secundarios altamente aleados en aeronaves comerciales y militares por su resistencia a la corrosión, a la erosión, la oxidación y la capacidad de soportar altas temperaturas. Sin embargo, se requiere mucha resistencia del acero para reducir el peso de sus piezas y los mecanismos de fractura del material no se conocen todo lo que se busca para aplicaciones aeroespaciales donde prima la fiabilidad de los componentes, lo que reduce su uso para dichas aplicaciones. En un momento dado, las aleaciones de aluminio resultaron fascinantes para su uso en motores aeronáuticos debido a su baja densidad, pero su incapacidad para soportar temperaturas elevadas limitaba sus aplicaciones.

Por otro lado, el Ti-6Al-4V y otras aleaciones de titanio incluyendo superaleaciones de níquel con aleantes de cromo, tántalo y tierras raras se utilizan por su capacidad para soportar altas temperaturas, su baja densidad y su ligereza. Sin embargo, el fallo de estos materiales ha sido inevitable debido a temperaturas de funcionamiento extremas y a estar sometido a cargas cíclicas, el modo de fabricación de las piezas y la naturaleza del material. Las mejoras de

los materiales y avances tecnológicos en el método de sintetizado condujeron al descubrimiento de aleaciones de alta entropía.

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) caracterizan la vanguardia de los materiales de alto rendimiento. Estas aleaciones son materiales con composiciones complejas de múltiples elementos y características sorprendentes en contraste con las aleaciones convencionales, su configuración de mezcla de alta entropía es más estable a temperaturas elevadas. Este atributo permite que los elementos de aleación adecuados aumenten las propiedades de los materiales basándose en los efectos propios (four core effects), ver sección 2, lo que ofrece enormes posibilidades como posibles materiales estructurales en aplicaciones de motores a reacción [1].

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) se han postulado como excelentes candidatas para aplicaciones en el ámbito aeroespacial, entre las que se incluyen álabes de aeroturbinas, elementos de motores alternativos y reactores nucleares, herramientas, recubrimientos, etc. [18].

Las HEAs poseen una elevada relación resistencia-peso, buena resistencia a la oxidación, buena resistencia a fatiga, oposición al movimiento difusivo en caliente, resistencia a temperaturas elevadas, ligereza, resistencia al desgaste y a la fluencia. Las aleaciones de alta entropía son materiales excelentes para compresores, cámaras de combustión, toberas de escape y carcasa de turbinas de gas dentro del motor de turbina de gas. Con una excelente resistencia a la fluencia, menos residuos radiactivos, elevada temperatura y resistencia a la irradiación iónica, las aleaciones de alta entropía son materiales auxiliares para reactores nucleares.

Con excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, electroquímicas y anticorrosión, las aleaciones de alta entropía son aleaciones alternativas para aplicaciones biomédicas.

Las HEAs también pueden tener aplicación para herramientas de corte. Cuando una carga externa y la velocidad de rotación son fijas, la fricción de la herramienta de corte con recubrimiento de aleación de alta entropía es siempre menor que la del acero de alta velocidad ordinario. Cuando la herramienta gira a alta velocidad, cuanto mayor sea el coeficiente de fricción, mayor será la resistencia a la fricción. En este momento es muy fácil que la viruta se adhiera a la cuchilla, y arañará la superficie del material, lo que reducirá el acabado superficial del material. En consecuencia, el recubrimiento de aleación de alta entropía en la superficie de la herramienta de corte puede reducir la fuerza de fricción en el proceso de corte, lo que prolongará la vida útil de la herramienta y mejorará la calidad superficial de la superficie mecanizada. La calidad de la superficie mecanizada. Por último, debido a su alta resistencia y dureza, el revestimiento de aleación de alta entropía puede utilizarse en el corte de alta velocidad [27].

También, pueden tener aplicación para el almacenamiento de hidrógeno. Numerosas investigaciones y experimentos demuestran que algunas aleaciones de alta entropía tienen una excelente función de almacenamiento de hidrógeno. Qiu Jianping estudió las propiedades de almacenamiento de hidrógeno de estos tres tipos de aleaciones de alta entropía, que son respectivamente ScTiVCrCo, ScTiVCrNi, ScTiVCrCu. Los resultados muestran que la capacidad máxima de absorción de hidrógeno de las tres aleaciones es, respectivamente, 1,76 %, 2,19 % y 2,56 %. Con el aumento del porcentaje de absorción de hidrógeno, la cantidad de hidrógeno absorbido se reducirá correspondientemente [27].

Por último, cabe mencionar que pueden ser buenas para aplicaciones que requieran resistencia a la corrosión química. Debido a la resistencia a la corrosión eminentes, la aleación de alta entropía se puede aplicar a todo tipo de circunstancias de trabajo corrosivos tales como el fondo de barcos, las ocasiones que son propensos a la reacción electroquímica y diversos buques químicos, etc. También, las HEAs podrían aplicarse en situaciones de alta carga y alto impacto. Las aleaciones de alta entropía pueden utilizarse para producir superficies de golpeo de golf de alta calidad, tubos de acero de alta dureza y álabes de turbina, que trabajan en circunstancias de alta carga y alto impacto. Las aleaciones de alta entropía también pueden utilizarse para la ciencia y la tecnología de la defensa nacional, como la oruga de tanques, proyectiles de artillería, etc [27].

8. Viabilidad, mejoras futuras y desarrollos actuales más prometedores

A pesar de que existen casi combinaciones ilimitadas de elementos para crear aleaciones de alta entropía el desarrollo de una nueva aplicación lleva muchos años de investigación. Actualmente, el desarrollo de las aleaciones de alta entropía se ha vuelto uno de los temas de investigación más importantes debido a que cuando se conocieron en 2004 no existía el desarrollo tecnológico suficiente lo que limitaba su estudio. En el 2004 sólo se publicaron dos artículos

de aleaciones de alta entropía mientras que solo en este año se han publicado más de 5000 en relación con este tema. Las aleaciones de alta entropía tienen propiedades excelentes tanto en altas temperaturas como en bajas, respecto a la durabilidad, la resistencia, la ductilidad, etc. Estas propiedades tan extraordinarias hacen que su estudio se desarrolle cada vez más [30].

Una nueva HEA desarrollada actualmente es el Elinvar, también conocida como la aleación $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$. Esta aleación permite mantener la rigidez del material independientemente de su temperatura. Normalmente, los materiales tienden a reblanecerse cuando están sometidos a altas temperaturas, pero la aleación de Elinvar mantiene su rigidez constante incluso a temperaturas de 700 °C y disipa una energía prácticamente nula. Hasta el momento no se conocía ningún tipo de material con estas propiedades [31]. En la Figura 17 se muestra la variación de energía con la temperatura para diferentes aleaciones.

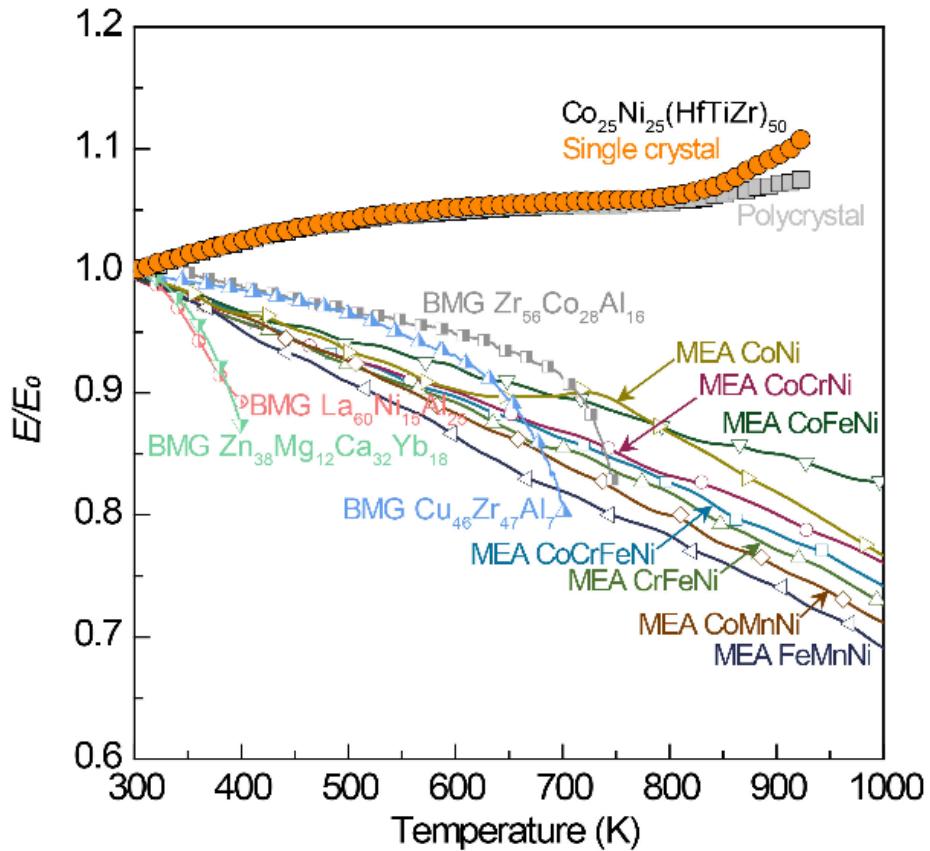


Figura 17: Energía frente a temperatura para distintas aleaciones [31].

Esta aleación se desarrolló en una universidad de Hong Kong de manera accidental en 2017 y al observar las grandes ventajas que podría proporcionar este tipo de propiedades en diversos sectores y, más concretamente en el sector aeroespacial, decidieron seguir investigándola. Este año se ha descubierto la razón por la que el material no se reblandece a medida que se aumenta la temperatura. Esto se debe a que tiene una estructura reticular bastante distorsionada y su composición química atómica es compleja lo que conlleva una barrera energética muy alta contra los movimientos de dislocación. Otras de las grandes propiedades de esta aleación es su alto límite de deformación elástica, que ronda en torno al 2 % a temperatura ambiente mientras que en otro tipo de aleaciones en las mismas condiciones sería en torno al 1 % [32]. En la Figur18 se muestran diferentes estructuras de la aleación Elinvar.

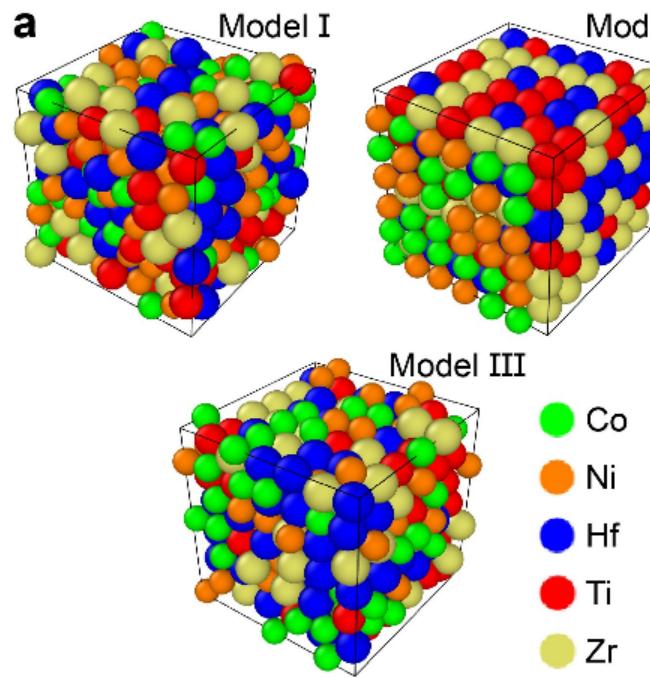


Figura 18: Diferentes estructuras de la aleación Elinvar [32].

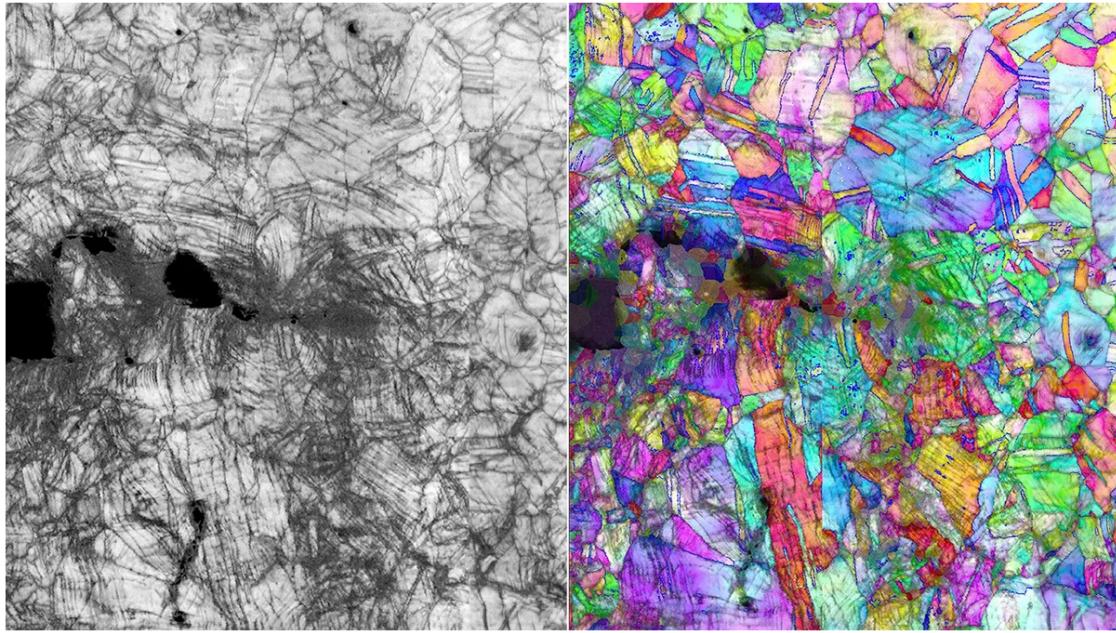


Figura 19: Imágenes generadas por microscopía que muestran la trayectoria de una fractura y la deformación de la estructura cristalina que la acompaña en la aleación CrCoNi a escala nanométrica durante la prueba de tensión a 20 Kelvin [34].

Otro descubrimiento muy reciente en cuanto a las aleaciones de alta entropía es la aleación de CrCoNi desarrollada en un laboratorio en Estados Unidos. Esta aleación forma el metal más duro de la Tierra hasta la actualidad y presenta

propiedades de extremada ductilidad, maleabilidad y fuerza, posee una resistencia a la deformación permanente y una gran resistencia a numerosas fracturas. Además, su resistencia y su ductilidad mejoran a medida que se va enfriando el material, al contrario de la mayoría de los materiales conocidos hasta el momento [33] [34]. En la Figura 19 se puede observar la microestructura del CrCoNi.

9. Conclusiones

Las aleaciones de alta entropía constituyen una vía de investigación interesante por sus excelentes propiedades para diversos ámbitos, por ejemplo, el ámbito biomédico, almacenamiento de hidrógeno, etc. Cabe destacar el ámbito aeroespacial para aplicaciones como componentes de motores de reacción o álabes de turbinas.

Las HEAs son especialmente relevantes por su elevado número de combinaciones posibles, realmente se podría fabricar una aleación a medida para cada aplicación.

Uno de los principales impedimentos de estas aleaciones es su relativa novedad, no se conocen tanto como para ser empleadas en el sector aeroespacial aún, ya que en éste prima la seguridad. Además, su complicada fabricación dificulta su producción masiva, aunque los procesos mediante LENS y SLM comienzan a tener un uso más extendido lo que supone un futuro amplio de investigación para el procesado y fabricación de las HEA. Esto es de vital importancia, puesto que las primeras HEAs fueron fabricadas mediante métodos convencionales, y se prevé un aprovechamiento considerablemente mayor de sus propiedades con estas técnicas más novedosas.

En definitiva, queda mucho trabajo por delante, con un abanico de posibilidades de enorme potencial, pero es innegable que las HEAs pueden convertirse en los materiales del futuro en numerosos campos de aplicación y, en concreto, en la industria aeroespacial.

Referencias

- [1] Modupeola Dada, Patricia Popoola, Samson Adeosun y Ntombizodwa Ruth Mathe (2019), **High Entropy Alloys for Aerospace Applications**
- [2] Kuruc Marcel, Tomas Vopat, Vladimír Šimna y Martin Necpal (2017), **Influence of Ultrasonic Assistance on Delamination During Machining of Different Composite Materials**
- [3] Enes Akca y Ali Gursel (2015), **A Review on Superalloys and IN718 Nickel-Based INCONEL Superalloy**
- [4] ThyssenKrupp (2022), **Aerospace Materials**
- [5] Matmatch (2022), **Superalloys: Properties, Processing, and Applications**
- [6] Modupeola Dada, Patricia Popoola y Ntombizodwa Ruth Mathe, World Journal of Engineering (2021), **Recent Advances of High Entropy Alloys for Aerospace Applications: Literature Review**, 87-88
- [7] C. F. Elefterie, C. Guragata, D. Bran, B. Ghiban (2017), **Aeronautical requirements for Inconel 718 alloy**
- [8] Howard Precision Metals Inc. (2022), **7050 vs. 7075 Aluminum**
- [9] Alloy Wire International (2022), **Stainless Steel 304**
- [10] Alloy Wire International (2022), **Stainless Steel 316**
- [11] Harald Pihl AB. (2022), **Inconel® 718**
- [12] Matmatch (2022), **Inconel 718: Properties, Applications and Production**
- [13] Airbus (2021), **This new class of materials could transform aircraft design**
- [14] Lauren Simmers y Jimi Russell (2020), **NASA Develops Unique Materials for the Next Generation of Aircraft**
- [15] Kurnia Bijaksana (2018), **Refractory High-entropy Alloy: The Future of Aerospace Materials?**
- [16] Neil Savage, Nature (2021), **High-entropy alloys expand their range**
- [17] Dámaris Sólis Barragán (2019), **NUEVAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPIA AlCrFeMnTi(Ni)**
- [18] Jorge Jabón Domínguez (2019), **Caracterización microestructural y mecánica de nuevas aleaciones de alta entropía (HEAs)**
- [19] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu y Y. Yang (2016), **High-entropy alloy: challenges and prospects**
- [20] Yong Zhang, Yun Jun Zhou, Jun Pin Lin, Guo Liang Chen, Peter K. Liaw (2008), **Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys**, Advanced Engineering Materials, Vol. 10, 534-538
- [21] Liyuan Liu, Yang Zhang, Jihong Han, Xiyu Wang, Wenqing Jiang, Chain-Tsuan Liu, Zhongwu Zhang, and Peter K. Liaw (2021), **Nanoprecipitate-Strengthened High-Entropy Alloys**
- [22] D.B. Miracle, O.N. Senkov (2017), **A critical review of high entropy alloys and related concepts**
- [23] Shaoqing Wang (2013), **Atomic Structure Modeling of Multi-Principal-Element Alloys by the Principle of Maximum Entropy**
- [24] Francisco Cordón Vera , ATI Spain Tips (2021), **Alta Entropía**
- [25] Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie , Marc A. Meyers (2019), **Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys**
- [26] Manufacturing Guide (2022), **Laser engineered net shaping, LENS**
- [27] Xiang Yin y Shuqiong Xu (2018), **Properties and Preparation of High Entropy Alloys**
- [28] SLM Solutions (2022), **Additive Manufacturing and Selective Laser Melting**
- [29] Manufacturing Guide (2022), **Selective Laser Melting and Milling, SLMM**

- [30] José Manuel Torralba, 20 bits (2022), Quien controle los materiales venideros dominará el mundo: qué son las aleaciones de alta entropía
- [31] Rafael Terrán, Cerebro Digital (2022), El novedoso metal aumenta su rigidez cuando su temperatura aumenta
- [32] Ángela Andrea Castro, Modern Machine Shop (2022), Descubren aleación de elinvar superelástica con potencial para el sector aeroespacial
- [33] Ruopeng Zhang, Shiteng Zhao, Jun Ding, Yan Chong, Tao Jia, Colin Ophus, Mark Asta, Robert O. Ritchie & Andrew M. Minor (2020), Short-range order and its impact on the CrCoNi medium-entropy alloy
- [34] Deena Theresa, Interesting Engineering (2022), The toughest material on Earth has just been found and the structure is just grains