



IKER  
GAZTE  
NAZIOARTEKO  
IKERKETA EUSKARAZ

## V. IKERGAZTE

NAZIOARTEKO IKERKETA EUSKARAZ

2023ko maiatzaren 17, 18 eta 19a  
Donostia, Euskal Herria

ANTOLATZAILEA:  
Udako Euskal Unibertsitatea (UEU)



Aitortu-PartekatuBerdin 3.0

### ZIENTZIAK ETA NATURA ZIENTZIAK

**Cantor entropia altuko aleazioaren  
emisibitate infragorriaren eta  
egoera mikroestruturalaren  
azterketa**

*Mikel Ballarena Tellechea,  
Jon Gabirondo López,  
Iñaki López Ferreño,  
Telmo Echániz Ariceta,  
Raquel Fuente Dacal,  
Boris Straumal eta  
Gabriel Alejandro López*

371-376 or.

<https://dx.doi.org/10.26876/ikergazte.v.05.47>

ANTOLATZAILEA:



BABESLEAK:



LAGUNTZAILEAK:



# Cantor entropia altuko aleazioaren emisibitate infragorriaren eta egoera mikroestruturalaren azterketa

Mikel Ballarena Tellechea<sup>1</sup>, Jon Gabirondo López<sup>1</sup>, Iñaki López Ferreño<sup>3</sup>, Telmo Echániz<sup>2</sup>, Raquel Fuente<sup>2</sup>, Boris Straumal<sup>4</sup>, Gabriel A. López<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Fisika Saila. UPV/EHU. Sarriena auzoa z/g, E-48940 Leioa

<sup>2</sup> Matematika Aplikatua Saila. UPV/EHU. Ingeniero Torres Quevedo enparantza 1, E-48013 Bilbo

<sup>3</sup> Matematika Aplikatua Saila. UPV/EHU. Nieves Cano kalea 12, E-01006 Gasteiz

<sup>4</sup> Osipyan Institute of Solid State Physics, Russian Academy of Sciences Moscow District, Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, 142432, Russian Federation

inaki.lopez@ehu.eus

## Laburpena

Entropia altuko aleazioak azken hamarkadan ikerkuntzan hauen propietate bikainak direla eta interes handia hartu duten materialak dira. Propietate termo-optikoen ezagutza ezinbestekoa da material berrien garapenerako, aldiz oraindik ez da aleazio berri hauen horrelako neurketarik egin. Lan honetan Cantor aleazioaren azterketa mikroestruturala egin da alde batetik eta norabidezko emisibitate espektralaren neurketa espektro infragorrian bestetik. Honen bidez ikusi da aleazio honen testura kristalografikoak ez duela eraginik emisibitate balioetan.

**Hitz gakoak:** Entropia altuko aleazioak, Cantor aleazioa, emisibitatea, termografia

## Abstract

*In the last decade, high entropy alloys have attracted much attention due to their excellent properties. The knowledge of thermooptic properties is essential for the development of new material, even though there has been no measurement of this kind yet. In this work, Cantor alloy's microstructural analysis and directional spectral emissivity measurements on the infrared range have been performed. By this the lack of relationship between crystallographic texture and emissivity values has been observed.*

**Keywords:** High entropy alloy, Cantor alloy, emissivity, thermography

## 1 Sarrera eta motibazioa

Entropia altuko aleazioak (HEA) lehenengoz Cantor et al. eta Yeh et al. autoreek (2004) aldi berean proposatutako aleazio teknika berria da zeinaren arabera bost elementu edo gehiagoren nahasketa ekimolar zein kuasi-ekimolarra egiten den, %5 – %35 arteko kontzentrazio atomikoetan. Aleazio teknika tradizionalaren intuizioaren kontra doan teknika da horrela: estrategia konbentzionala osagai nagusi batean zentratzen da, hori izanik materialaren propietate nagusiak definitzen dituen eta aleazio elementuek propietate sekundarioak eskeintzen dituzte (Yeh et al., 2004).

HEAen entropia izena aipatzeak aleazio hauetan berezkoak diren 4 efektu zentraletako bati egiten dio erreferentzia. Hauek hain zuzen entropia altuaren efektua, difusio motelaren efektua, izugarritzko sare distortsioa eta koktel efektuak dira (Chen et al., 2018). Lehenengoaren arabera, ausazko soluzio solido eta konposatu intermetalikoen entropia konfigurazionala  $1.61R$ , non  $R$  gasen konstantea den, eta zero dira hurrenez hurren. Gibbs-en energia askearen formula gogoratuz gero,  $G = H - TS$  (non  $G$  Gibbs-en energia askea,  $H$  entalpia,  $T$  tenperatura eta  $S$  entropia diren), entropia altuagoko faseek aleazioetan Gibbs-en energia baxuagoa dute, eta ondorioz HEAetan zorizko soluzio solidoen formazioa dago hobesturik potentzialki kaltegarriak izan daitezken intermetalikoen formazioa baino. Bigarrenari esker HEAek hainbat onura lortzen dituzte, hala nola soluzio solido asetuaren egonkortasun eta mantentzea, ber kristalizazio tenperaturaren igoera, granoen handipenaren abiadura txikitzea eta honen ondoriozko granoen egonkortasun morfologikoa batzuk aipatzearen. HEAk definizioz tamaina desberdine-

ko elementu anitzez daude osaturik eta ondorioz sare kristalinoa deformatu egiten da, eta deformazio hau HEAen erresistentzia eta gogortasun handien arrazoia da. Bukatzeko, koktel efektua aleazioen diseinuan da interesgarria bereziki, honek bukaerako materiala sortzeko erabili ditugun elementuen izaeraren arabera dela gogorarazten baitu. Temperatura altuetako errendimendu onak bilatzen badira elementu errefraktarioen erabilera gomendagarria da, dentsitate baxuko aleazioa nahi izanez gero dentsitate baxuko aleazioetat abiatu beharko litzateke etab. Gainera, propietateak nahasketen arabera izateaz gain, sare kristalinoko elementuen arteko interakzioen arabera da, ondorioz jatorrizko elementuen propietateen hobekuntza ahalbidetuz.

HEAen espazio konposizionala handia denez, aitzin dira probaturiko elementu konbinaketak, horien artean bat edo beste diferentziatuz. Horietako bati, CoCrFeMnNi fcc fase bakarraz osatuta dagoen eta ekimolarra den aleazioari *Cantor* aleazioa deritza. Konfigurazio sinple hau bere propietate termo-mekanikoak direla eta oinarritzko ikerketarako aproposa bilakatzen da (Eissmann et al., 2021). Horrelako aleazio berri bat garatzean, ezinbestekoa da haren ezaugarri fisikoak neurtu eta aztertzea, horiek finkatuko baitituzte materialaren erabilerak eta ekoiztean erabili beharreko teknikak. Zientziaren eta industriaren ikuspuntutik, oso garrantzitsua den ezaugarria da emisibitate, gainazal batek erradiazio elektromagnetikoa igortzeko duen gaitasuna zenbatzen duena. Ezaugarri erlatiboa da, aztertutako gainazalak igorritako argiaren eta igorle perfektu batek, gorputz beltz batek, sortuko lukeen erradiazioaren arteko zatidura bezala definitzen baita (Howell et al., 2020). Ondorioz, 0 eta 1 bitarteko balioak bakarrik har ditzake. Emisibitate infragorriak berebiziko garrantzia du tenperatura altuetan edota hutsean gertatutako erradiazio bidezko bero-trukeak aztertzeko ezinbesteko parametroa baita. Gainazal baten emisibitate tenperaturarekin, behatze-angeluarekin eta uhin-luzerarekin aldatzen da, eta dependentzia azaltzen du ere gainazalaren zimurtasuna eta kontaminazioekiko.

## 2 Arloko egoera eta ikerketaren helburuak

Bibliografian entropia altuko aleazioen emisibitate neurketarik aurkitzea ez da posible oraindik, horien inguruko ikerketak konposizio-mikroegitura-propietate arteko erlazioak bilatzen saiatzen baitira (Miracle eta Senkov, 2017). Harritzekoa da beraz, mikroegitura materialen historial termo-mekanikoaren menpeko izanik hau kontrolatzen laguntzen ahal duen propietatearen neurketarik ez izatea. Lan honen helburua bikoitza izango da beraz: Cantor aleazioaren emisibitate neurketak egingo dira lehenengoz eta bide batez, emisibitate-esperimentua egitean egingo tratamendu termikoak laginaren mikroegituran eta testuran duen eragina aztertuko da, emisibitatearen eta mikroegituraren arteko erlazioa lortzen saiatuz.

## 3 Ikerketaren muina

### 3.1 Materialak eta metodoak

Lanean erabilitako lagina forma zilindrikoko 17.5 mm-ko diametroko eta 2 mm-ko altuerako Cantor aleazioa izan da. Lebitazio bidezko indukzio labean galdatu da lagina, Argoi puruzko ingurunean, eta azkar hoztua izan da ondoren inongo tratamendu termikorik aplikatu gabe. Gainera alde lauak moztu, lixatu eta leunduak izan dira azken ukitua 0.05  $\mu\text{m}$ -ko alumina soluzioaren bidez. Konposizio aldetik lehen aipatutako 5 elementuez gain titanioa ere gehitu zaio aleazioari, baina proportzio oso txiki batean ( $< 0.1$  at.).

Metodologiari dagokionez, hasteko laginaren mikroegitura aztertu da laginaren jatorrizko egoeraren berri izateko, emisibitatearen neurketak aurrera eramatean egindako beroketa-prozesuak eragina izan baitezake. Jarraian emisibitate neurtu da lagina 400 °C-ra arte berotuz eta, amaitzeko, mikroegitura aztertu da berriro.

Mikroegituraren karakterizazioa egiteko X-izpien difrakzio (XDR) eta ekortze mikroskopia elektronikoa (SEM) teknikak erabili ditugu, horrelako ikerlanak egitean ohikoa den bezala.

Laginen fase kristalino desberdinak analizatu eta bereizteko erabili ohi den teknika da X-izpien difrakzioa (XRD), bai eta lagin baten testura kristalografikoaren edo tentsio hondarren analisiak egiteko ere (Larrañaga Varga, 2020). Teknikaren oinarria X-izpi sorta batek lagin bat erasotzean sortutako islapen desberdinak aztertzean datza. Erabilitako metodo bat hauts X-izpi difrakzioa da zeinetan lagin finko batek sorturiko Debye-ren eraztunen intentsitatea neurtzen den islapen angeluarekiko ( $2\theta$  angelua), laginaren fase identifikazio azkarra lortuz. Beste metodoa aldiz testura, kristalxoien orientazioen distribuzioa, neurtzea ahalbidetzen duena da, non aurretiaz hauts XRD-rekin identifikaturiko islapenen anisotropiak neurtzen diren (Wagner, 1999). Bi neurketa motak egitea ahalbidetzen duen gailua erabiliko da horretarako, Euskal Herriko Unibertsitateko Ikerkuntzarako Zerbitzu Orokorretako (SGIker) "lagin kristalinoko XRD" zerbitzuaren *Bruker D8 Discover* X-izpien difraktometroa.

SEM mikroskopiaren aldetik, elektroï sorta nagusi kontrolatu bat laginera bideratzen da eta sortak laginarekin interakzionatu ondoren sortutako erradiazio mota desberdinak neurtzen dira. Horrela, neurtutako erradiazioaren arabera laginaren irudiez gain informazio desberdina atera daiteke, hala nola laginaren konposizioari buruzko informazioa edota fase desberdinen identifikazioa. Kasu honetan Zientzia eta Teknologia fakultatean dagoen SGIker zerbitzuen “mikroskopia elektroniko eta materialen mikroanalisi” saileko bi mikroskopia elektroniko erabili dira, *SEM W filament (JEOL JSM-6400)* eta *SEM of Schottky field emission (JEOL JSM-7000F)*, biak SEM motakoak izanik.

Emisibitatea neurtzeko Materialen Ezaugarri Termofisikoen Ikerketa Taldearen HAIRL (*High Accuracy Infrared Radiometer, Leioa*) emisometroa erabili da (del Campo et al., 2006). Taldeak berak diseinatu eta eraiki zuen instrumentua eta bere lehenengo abiaraztetik hainbat modifikazio jasan ditu, tresna eta neurketa-metodoak pixkanaka hobetuz eta garatuz. Azken eguneraketa 2020. urtean aurkeztu zen (de Arrieta et al., 2020).

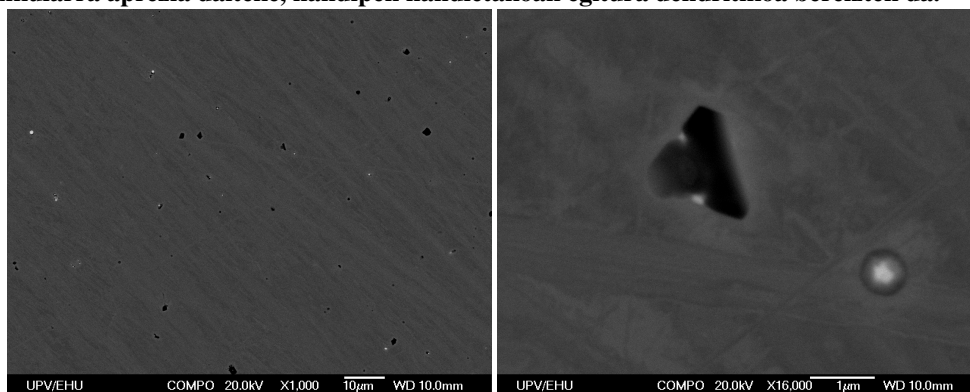
Lau elementu nagusiz dago osatuta instrumentua: Fourier-en transformatu bidezko espektrometro infragorria (FT-IR), erreferentziatzko gorputz beltza, laginak neurtzea ahalbidetzen duen ganbera eta FT-IRan gorputz beltzaren ala laginaren erradiazioa sartzen duen sistema optikoa.

Berogailu batez doitutako lagin-euskarrian muntatzen dira laginak. Berogailua erresistentzia elektriko batez osatuta dago lagina 1000 °C-ra eramatea ahalbidetzen duena, eta laginaren gainazaleko temperatura K motako termopareen bidez neurtzen da. Lagin-euskarria ganberaren barruan dagoen biraketa-ardatzera lotzen da. Ganberaren barruan atmosfera ezberdinetan egin daitezke emisibitate neurketak (atmosfera erreduktorean edo 10<sup>-4</sup> mbar-eko hutsean, esaterako) eta ganbera bera uraren bitartez hozten da laginaren ingurune termikoa kontrolatzeko. Sistema osoaren zein neurketa-metodoaren zehaztasunak azken eguneraketari dagokion artikuluan kontsulta daitezke (de Arrieta et al., 2020).

### 3.2 Berotu aurreko mikroegituraren ezaugarritzea

Lagina soluzio solido batez eta bi prezipitatu desberdinez osatua dagoela erakutsi dute elektroï erretrordispersatu bidezko SEM irudiek (SEM-BSE). Matrizea osatzen duen soluzio solidoak egitura *azikularra* azaltzen du handipen txikietan, hau da, fase bakar hori osatzen duten orratz formako egitura luze eta finak. Horrez gain, handipen handietako mikrografiek prezipitatuaren inguruko matrizearen egitura dendritikoa erakusten dute, bai eta prezipitatu bat, argia, itxura globularrekoa dela eta beste prezipitatuak, beltzak, alde lauak dituzenez koherentea dela matrizearekiko. Gainera, prezipitatu txuri eta beltzak hein handi batean elkarrekin agertzen dira, txuria beltzaren barruan txertatuta egonik. Denak 1. Irudian dira ikusgai.

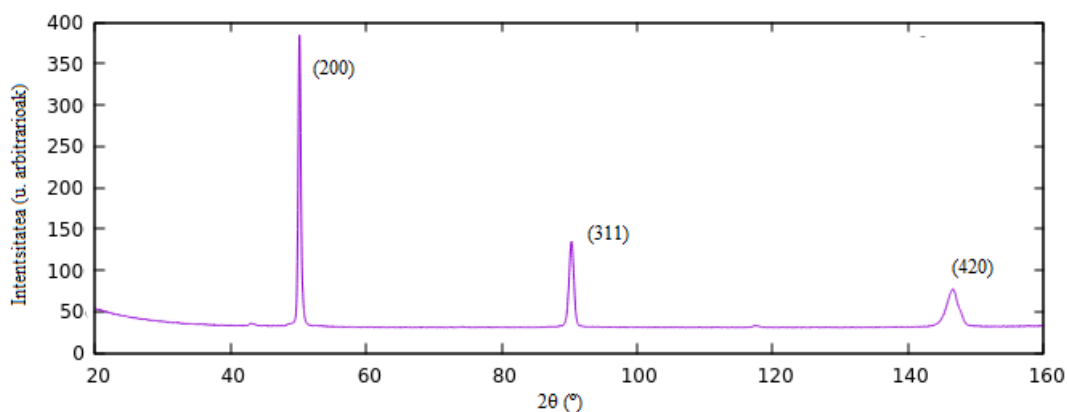
**1. Irudia: Elektroï erretrordispersatuen SEM irudiak handipen desberdinetan. Prezipitatu txuri, prezipitatu beltz eta gris tonu desberdineko matrizea ikusgai dira bertan. Handipen gutxiko irudian matrizearen egitura azikularra aprezia daiteke, handipen handietakoan egitura dendritikoa bereizten da.**



Konposizioari dagokionez, egindako azterketek matrizearen ez homogeneitatea erakusten dute, Cantor aleazioaren karakteristikoak diren elementuek konposizio ekimolarretik %5-eko desbideraketak erakutsiz.

Prezipitatu beltzaren konposizioaren aldetik, oxigeno (%27) eta manganeso (%21) kontzentrazio nabariak ageri ditu, bai eta Cantorraren elementuen kontzentrazio anitzez ere txikiagoaz gain aluminio eta titanio trazak. Beraz prezipitatu hau gehienbat manganeso oxidoz osatua dagoela esan genezake.

## 2. Irudia: Hauts-XRD difrakzio patroiean neurturiko intentsitateak $2\theta(^{\circ})$ difrakzio angeluarekiko.



Prezipitatu txuriaren aldetik, Cantorraren elementuen batura txikia da, bost elementuen arteko batura ez baita %30-ra heltzen, gainera, prezipitatuaren gai nagusiak hafnioa (%14) eta oxigenoa (%38) dira. Aipatzekoa da hafnioa elementu errefraktarioa izanik honen urte urte temperatura altua dela, galdaketa prozesuan lortzen direnak baino askoz handiagoa eta ondorioz lagina sortu aurreko prezipitatu da. Horrela, galdaketan erabilitako materialen ezipurutasuna izanen da ziurrenik.

Hauts X-izpi difrakzioaren neurketek, 2. Irudian,  $a = 0.3596$  nm sare parametroko  $fcc$  egitura kubikoaren islapenei lotutako hiru gailur nagusi erakutsi zituzten. Patroian agertu diren hiru gailurrak (200), (311) eta (420) erreflexioei dagozkie hurrenez hurren. Horien zabalera handiek gorputz difraktatzaile, hau da kristaltxoaren tamaina txikia adierazten dute eta erreflexio gutxi eta intentsitate erlatiboak materialaren testura handiaren seinale dira, bai eta fase kristalino nagusi bakarraz osaturiko material baten aurrean gaudela.

Testura analisiak aipatutako hiru erreflexio horien jarraipena eginez gauzatu ziren eta gailuaren berezko software bidezko datu tratamenduak testura handia erakusten dute. Izan ere laginaren bolumenaren %65 betetzen duen lau orientazio kristalografiko aurkitu ziren, hortik %50 [001] lagin norabidean orientaturiko kristaltxoak izanik. Galdatze prozesuko temperatura gradienteen eta ondoriozko kristaltxoaren hazte faboratuei egokitu zaie hori.

### 3.3 Emisibitate neurketa

Emisibitatea neurtzeko, ganberaren barruan  $10^{-4}$  mbar-eko ordenako huts izan arte itxaron da lagina berotzen hasi aurretik. Laginaren emisibitate normalaren neurketak egin dira lau temperatura ezberdinetarako, 100 °C-tik hasita 400 °C-ra iritsiz eta ehun graduko pausoetan berotuz.

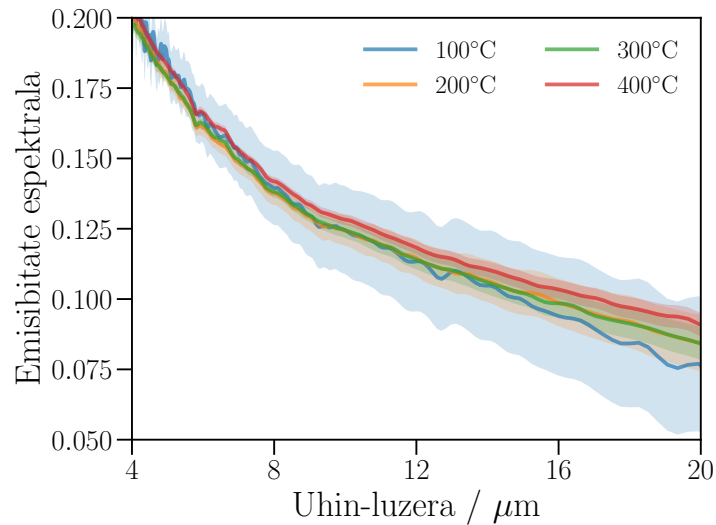
Jasotako emisibitatearen neurketek lagin metaliko baten ohiko erantzuna azaltzen dute, 3. Irudian ikus daitekeenez, uhin-luzera handitu ahala monotonikoki txikitzen baitoa emisibitatea. Temperatura baxuenean egindako neurketetan zenbait gorabehera nabarmentzen dira, baina horiek zaratari eta bestelako errore sistematikoei atxikitzen dizkiegu, 200 °C-tan egindako neurketan ez baitira azaltzen. Gainera, argi gelditzen da behe-temperaturako neurketen ziurgabetasuna goikoena baino askoz txikiagoa dela. Bestetik, emisibitateak ez du aldaketa esanguratsurik jasaten neurtutako temperatura-eremuan.

### 3.4 Berotu osteko mikroegituraren ezaugarritzea

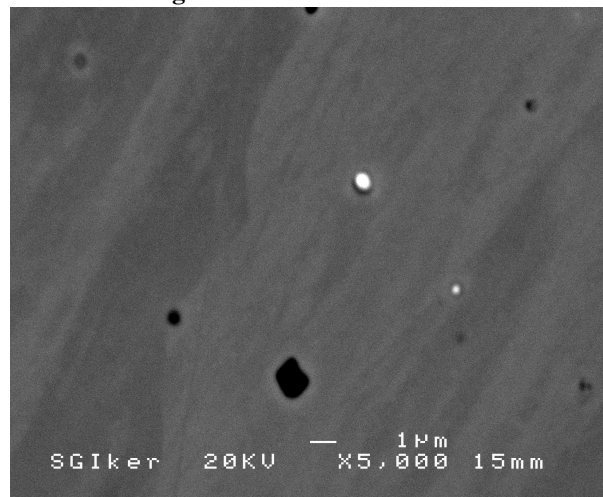
Emisibitatearen neurketak burutu ostean mikroegitura berriro karakterizatu da. Mikroegitura aldetik garapen nabarmena ikusi da laginean, izan ere, handipen txikietan egitura azikularra oraindik ikusgai bada ere, handipen handietan (4. Irudian) ageri zen egitura dendritikoa guztiz desagertu da. Prezipitatuak aldiz forma eta tamaina aldetik berdin jarraitzen dute. Azterketa konposizionalak lehendik presente zauden elementuen kontzentrazioak berdin mantendu direla erakutsi dute prezipitatu eta matrizean. Horrela, matrize eta prezipitatuak ez dute oxigenorik erakusten beraz badirudi 400 °C-rako igoera ez dela nahikoa izan oxidazio prozesuak aktibatuzeko.

XRD bidezko testura-analisiari dagokionez, laginaren testuraren murrizketa nabarmena ikusi da. Kalkulurako erabilitako 4 osagaiek orain bolumenaren %18 betetzen dute eta gai nagusia zen egitura fibrosoa %50-etik %10-

**3. Irudia: Cantor aleazioaren emisibitate espektral normalaren neurketak uhin-luzerarekiko, lau tenperatura ezberdinetan.**



**4. Irudia: Elektroi erretrodispertsatuen SEM irudiak handipen handian. Prezipitatu txuri, prezipitatu beltz eta gris tonu desberdineko matrizea ikusgai dira.**



era jaitsi da. Testura murrizketa hori bat dator egitura dendritikoa desagertzearekin, eta adierazten du materialak birkristalizazioa izan duela emisibitate-neurketen bitartean, non tenperatura 400°C-ra arte igo den.

Hortaz, tratamendu termiko hori suberaketa prozesua kontsidera daiteke. Garrantzitsua da adieraztea ez dela inolako aldaketarik behatu emisibitate-neurketetan birkristaltzeko fenomeno horrekin erlazioa daitekeenik. Hori dela eta, emisibitatea testurarekiko independentea dela esan daiteke.

#### 4 Ondorioak

Cantor aleazio lagin batean 100 °C eta 400 °C arteko norabidezko emisibitate espektralaren azterketa egin da lehenengoz espektrora infragorrian esperotako erantzun metalikoa ikusiz. Aldi berean, laginaren karakterizazio mikroestruturala gauzatea posible izan da eta honen eboluzioa aztertu da, konposizio eta fase kristalinoen aldetik aldaketarik ez ikusiz. Mikroskopia bidezko mikroanalisiak egitura dendritikokoaren desagertzea erakutsi du eta XRD analisiak testura murriztea, bata bestearen ondorio izanez. Gainera garrantzitsua da emisibitate eta testuraren arteko erlazioa: lehengoaren jokaera esperotakoa izan bada ere bigarrenaren eboluzio nabarmena ikusi da eta ondorioz

kasu honetan bata bestearekiko independenteak direla adierazten du ikerketak.

## 5 Etorkizunerako planteatzen den norabidea

Alde batetik interesgarria izanen litzateke tenperatura altuagoko mikroegitura eboluzio desberdinik dagoen behatzea, edota oxidazio edo prezipitazio dinamikak zer tenperaturatan aktibatzen diren ikustea, beraz tenperatura altuagoko suberatzeen eboluzioak aztertzea espero da. Honekin batera lan hau osatuko da tenperatura altuagoko neurketak eginez, bai eta emisibitatean inpaktu handia izan ditzaketen oxido geruzen eragina aztertzen.

### Erreferentziak

- Cantor, B., Chang, I., Knight, P., & Vincent, A. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375:213–218.
- Chen, J., Zhou, X., Wang, W., Liu, B., Lv, Y., Yang, W., Xu, D., & Liu, Y. (2018). A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 760:15–30.
- de Arrieta, I. G., Echániz, T., Fuente, R., Campillo-Robles, J. M., Igartua, J. M., & López, G. A. (2020). Updated measurement method and uncertainty budget for direct emissivity measurements at the university of the basque country. *Metrologia*, 57(4):045002.
- del Campo, L., Pérez-Sáez, R. B., Esquisabel, X., Fernández, I., & Tello, M. J. (2006). New experimental device for infrared spectral directional emissivity measurements in a controlled environment. *Review of scientific instruments*, 77(11):113111.
- Eissmann, N., Muehle, U., Gaitzsch, U., Walther, G., Weissgaerber, T., & Kieback, B. (2021). Precipitation hardening of high entropy alloy cocrfemnni containing titanium. *Journal of Alloys and Compounds*, 857:157610.
- Howell, J. R., Mengüç, M. P., Daun, K., & Siegel, R. (2020). *Thermal radiation heat transfer*. CRC press.
- Larrañaga Varga, A. (2020). Textura y estrés: las aplicaciones olvidadas de la difracción de rayos x en materiales. *Revista de Química*, 34(1-2):15–21.
- Miracle, D. B. & Senkov, O.Ñ. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511.
- Wagner, F. (1999). *Texture Determination by Using X ray Diffraction*, 169–186. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H., & Chang, S.-Y. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*, 6(5):299–303.

## 6 Eskerrak eta oharrak

Egileek Eusko Jaurlaritzari eskerrak ematen dizkiote ikerketa-proiektuen bidez (IT-1714-22, PIBA-2021-1-0022) lan hau finantziatu izanagatik. J. Gabirondo-Lópezek Euskal Herriko Unibertsitateari eskerrak eman nahi dizkio bere ikerkuntza doktorego aurreko beka baten bitartez (PIF21/06) finantziatzeagatik.