



**UNIVERSIDAD DEL PAPALOAPAN**

**CAMPUS TUXTEPEC**

División de estudios de posgrado

**Revisión sistemática de aleaciones de alta entropía (High Entropy Alloys - HEA) sintetizadas por mecanoquímica.**

TESIS

Para obtener el grado de

**Maestro en Ciencias Químicas**

**QI Dara Keyla Ruiz Sánchez**

Asesor

**Dr. Erick Adrián Juárez Arellano**

Co-asesor

**Prof. Björn Winkler**

San Juan Bautista Tuxtepec, Oaxaca. 2022

## RESUMEN

El presente trabajo se basa en la búsqueda, recopilación e interpretación de la evidencia científica en torno a una nueva generación de materiales conocidos como aleaciones de alta entropía sintetizados a altas temperaturas. Desde el 2004, año en el que se publicaron dos artículos pioneros, hasta el 2008, estas aleaciones se sintetizaban por métodos clásicos que involucraban tratamientos térmicos por encima del punto de fusión de los metales empleados. Este enfoque reducía considerablemente la gama de posibles combinaciones de metales debido a una incompatibilidad de los mismos a altas temperaturas. Los métodos de síntesis en estado sólido, específicamente la molienda mecánica, surgen como una solución a los problemas de incompatibilidad entre elementos. No obstante, existen efectos derivados de un gran número de variables a considerar durante el proceso que repercuten en la microestructura final de las aleaciones. El presente trabajo es una búsqueda de las diversas aleaciones obtenidas por este método para facilitar la comprensión de los múltiples efectos de los parámetros de molienda sobre las aleaciones de alta entropía, las fases formadas y las propiedades mecánicas finales.

## ABSTRACT

The present work focuses in the research, compilation and interpretation of the scientific evidence around the new generation of materials named "High Entropy alloys". Since 2004, the year when the first evidence of these materials came to light until 2008, high entropy alloys were mostly obtained by classic methods such as casting and melting which involves the use of high temperatures greater than the melting points of the constituent elements. This approach narrowed the vast number of combinations of metals because some of them are incompatible at elevated temperatures. The solid state methods, specifically mechanical Alloying (MA), emerges as a solution to overcome these compatibility problems. Nevertheless, in the mill process exists a large number of variables which have a direct effect in the difusión of metals, the phase transformation and the final microstructure of the alloys. The present work is a research in the field of high entropy alloys obtained by mechanical alloying to facilitate the understanding of the multiple effects of the variables, the pase transformations and the final mechanical properties obtained.



# INDICE

INDICE .....	I
INDICE DE FIGURAS.....	IV
INDICE DE TABLAS.....	VIII
ABREVIATURAS .....	IX
1. INTRODUCCIÓN .....	10
2. JUSTIFICACIÓN .....	12
3. OBJETIVOS .....	12
3.1 Objetivo general .....	12
3.2 Objetivos específicos .....	12
4. BREVE HISTORIA DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA.....	14
4.1 Trabajo de Brian Cantor.....	14
4.2 Trabajo de Jien-Wei Yeh .....	15
4.3 Base de las aleaciones de alta entropía .....	16
5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA.....	19
5.1 Definición de las aleaciones de alta entropía.....	19
5.1.1 Definición composicional .....	19
5.1.2 Definición entrópica .....	20
5.2 Cuatro efectos de núcleo.....	21
5.2.1 Efecto termodinámico: alta entropía .....	21

5.2.2 Efecto cinético: difusión lenta .....	24
5.2.3 Efecto estructural: distorsión de la red cristalina .....	24
5.2.4 Efecto cóctel .....	26
5.3 Clasificación de las aleaciones de alta entropía basada en su composición.....	26
5.3.1 HEAs compuestos de metales de transición (Aleaciones de Cantor).....	26
5.3.2 HEAs compuestos de metales refractarios.....	26
5.3.3 HEAs compuestos de tierras raras.....	27
5.3.5 Bronces y latones de alta entropía.....	27
5.3.6 HEAs de metales nobles .....	28
6. Propiedades de las aleaciones de alta entropía.....	28
6.1 Propiedades mecánicas .....	32
6.1.1 Dureza (H).....	32
6.1.1.1 Dureza en aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica.	34
6.1.2 Propiedades de deformación .....	39
6.1.2.1 Propiedades de tensión-deformación.....	39
6.1.2.2 Propiedades de compresión-deformación.....	42
6.1.2.2.1 Propiedades de compresión-deformación en aleaciones de alta entropía. .....	42
7. Molienda Mecánica .....	46
7.1 Fundamentos, historia, tipos de molino .....	47
7.2 Molienda mecánica: variables y sus efectos .....	52

7.3 Mecanosíntesis, aleado mecánico, activación mecánica y reducción del tamaño de partícula .....	58
8. HEAs obtenidas por molienda mecánica .....	60
8.1 Sistemas reportados (condiciones – propiedades) .....	61
8.2 Relación entre la distribución de los elementos, las variables usadas durante la molienda mecánica y las propiedades .....	64
8.3 Microestructuras .....	67
8.4 Estabilidad de la(s) fases(s).....	70

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Dureza y parámetros de red de un sistema CuCoNiCrAl <sub>x</sub> con distintos valores de x [1]. (A) Corresponde a la dureza en las aleaciones CuCoNiCrAl <sub>x</sub> Fe, (B) Parámetros de red de la fase FCC, (C) Parámetros de red de la fase BCC. ....	16
Fig. 2 Clasificación de las aleaciones en función de su entropía [20]. ....	18
Fig. 3 Ilustración esquemática de la distorsión de la red cristalina en un sistema AlCoCrFeNiTi <sub>0.5</sub> [31]. Dónde: (a) enrejado perfecto (tomando como ejemplo el Cr); (b) enrejado distorsionado a causa de un componente adicional con radio atómico distinto (Se toma la solución sólida conformada de Cr-V como ejemplo); (c) enrejado altamente distorsionado a causa de diferentes tipos de átomos de distintos tamaños distribuidos aleatoriamente en el enrejado del cristal distribuidos aleatoriamente, todos tienen la misma probabilidad de ocupar sitios en el enrejado en soluciones sólidas multicomponentes (se toma AlCoCrFeNiTi <sub>0.5</sub> [32] como ejemplo). ....	25
Fig. 4 Representación esquemática de la correlación entre los cuatro efectos del núcleo [39]. ....	29
Fig. 5 Representación de un material policristalino y sus fronteras de grano. ....	30
Fig. 6 Representación esquemática del método de indentación [46]. ....	33
Fig. 7 Representación esquemática de dos aleaciones: a) aleación convencional con un átomo sustitucional ocupando un espacio en la red cristalina; b) Una aleación de alta entropía (HEA) donde cada átomo es distinto y ocupan un lugar en la red cristalina [47].	35
Fig. 8 Imagen TEM de la aleación TiAlNiCoFe mostrando las dos fases BCC ( $\alpha_1$ y $\alpha_2$ ) y los nano-precipitados de TiC [45]. ....	36
Fig. 9 Gráfico comparativo entre los valores de dureza de dos HEAs diferentes [50][51]. .	38

Fig. 10 Representación esquemática del proceso de tensión-deformación. Si el material es sometido a la misma fuerza al cabo de un periodo de tiempo, el área transversal comenzará a disminuir hasta que el material se rompa [56]. .....	40
Fig. 11 Representación esquemática de la deformación por tensión. Imagen modificada de [55].....	41
Fig. 12 Representación esquemática del sentido de la fuerza aplicada en un ensayo de compresibilidad. ....	42
Fig. 13 Fuerza de fluencia a la compresión de la aleación $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$ obtenida por molienda mecánica comparada con su contraparte obtenida por fundición [57]. ....	44
Fig. 14 Curvas de Compresión-deformación para la aleación $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ [60].....	46
Fig. 15 La molienda mecánica como herramienta pionera para la síntesis de una gran variedad de aleaciones y compuestos a temperatura ambiente [63]. ....	48
Fig. 16 Representación gráfica del molino de atrición de Szegvari [65] . ....	50
Fig. 17) Representación gráfica del molino de bolas tipo planetario: A) Mecanismo general que describe la base rotatoria y los viales dentro del equipo; B) Movimiento que ejerce la fuerza centrífuga sobre el contenido del viales [64]......	50
Fig. 18 Principio del movimiento de un molino de agitación [67]. ....	51
Fig. 19 Representación gráfica de un molino de bolas horizontal. ....	52
Fig. 20 Número de publicaciones relacionadas con aleaciones de alta entropía sintetizadas por molienda mecánica [83].....	61
Fig. 21 Imágenes SEM de dos aleaciones con diferentes concentraciones de Mg: a) $\text{Mg}_{43}(\text{MnAlZnCu})_{57}$ y b) $\text{Mg}_{45.6}(\text{MnAlZnCu})_{55.4}$ obtenidas mediante fusión por inducción.....	62

Fig. 22 Patrón de difracción de la aleación $Al_{20}Cu_{20}Si_{20}Zn_{20}Fe_{20}$ a diferentes horas de molienda [89] .....	64
Fig. 23 Gráfico comparativo de la dureza (HV) de las aleaciones (A) CoCrCuFeNi, (B) CoCrFeCuNi, (C) CoCrFeNiCu, CoCrFeNi y CoCrCuFeNi (Horno de arco eléctrico).....	66
Fig. 24 Micrografía SEM de la aleación CoCrFeMnNi donde se observan la fase mayoritaria FCC y los precipitados de la fase sigma ( $\sigma$ ) [96]. .....	67
Fig. 25 Imagen SEM de la microestructura de la aleación CoCrFeMnNi obtenida por horno de arco eléctrico. ....	67
Fig. 26 Evolución de la microestructura en función del tiempo de molienda de la HEA NiCoAlFeCuCr. A) Micrografía SEM de la aleación tras 10 h; B) Micrografía SEM de la aleación tras 30 h; C) Patrón de difracción de Rayos X de la evolución de las fases con respecto al tiempo. ....	69
Fig. 27 Micrografías SEM BSE de la aleación AlCoCrFeNi2.1 posterior al SPS a (a) bajo aumento y (b) alto aumento. 1ra Fase color blanco (FCC), 2da Fase color gris claro (B2), 3ra Fase color gris oscuro (CrC) y 4ta Fase puntos negros (AlO).....	70
Fig. 28 Patrones de difracción de rayos X de la transformación de fases en función del tiempo durante la molienda mecánica de: a) CoCrFeNi, b) CoCrCuFeNi (A). ....	71
Fig. 29 Patrones de difracción de rayos X mostrando la transformación de fases de la formación de la aleación (C) CoCrFeNiCu en función del tiempo. ....	72
Fig. 30 Patrón de difracción de rayos X de la aleación CoCrFeCuNi (B). En negro se muestra el patrón de rayos X de los polvos tras 20 h de molienda y en rojo el patrón de la HEA tras el sinterizado de alta presión. ....	73
Fig. 31 Patrones de difracción de rayos X de la aleación MgAlSiCrFeNi y la evolución de sus fases cristalinas en función del tiempo. ....	75



## INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Entropías configuracionales para diferentes aleaciones equimolares con distintos números de constituyentes.....	21
Tabla 2 Tabla comparativa entre las condiciones de molienda en la obtención de dos HEAs composicionalmente similares.....	36
Tabla 3 Radios atómicos de los elementos que componen las aleaciones AlCoFeNiMo y CoCrFeNiMo <sub>x</sub> . ....	37
Tabla 4 Parámetros de molienda de la aleación Co <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub> Fe <sub>25</sub> Al <sub>7.5</sub> Cu <sub>17.5</sub> [55].....	43
Tabla 5 Parámetros de molienda de la aleación AlCoCrFeNi <sub>2.1</sub> [55].....	45
Tabla 6 Propiedades de densidad y dureza de algunos medios de molienda empleados en la molienda mecánica [62]. ....	54
Tabla 7 Parámetros de molienda de la aleación AlCuSiZnFe [86].....	63
Tabla 8 Parámetros de molienda de las HEAs CoCrCuFeNi, CoCrFeCuNi, CoCrFeNi .....	64
Tabla 9 Condiciones experimentales del sinterizado de tres HEAs.....	74
Tabla 10 Condiciones experimentales de la aleación MgAlSiCrFeNi [94]. ....	75

## ABREVIATURAS

Todas las abreviaturas empleadas son utilizadas de acuerdo a sus siglas en inglés.

BCC: Estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo

FCC: Estructura cristalina cúbica centrada en las caras

HEAs: aleaciones de alta entropía

PCA: Agente de control de proceso

RPM: Revoluciones por minuto

SPS: Sinterizado por plasma de chispa

WC: Carburo de tungsteno

## 1. INTRODUCCIÓN

Con las aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) comenzó el estudio de una nueva clase de materiales cuya principal diferencia se encuentra en su composición elemental. A diferencia de las aleaciones convencionales basadas en uno o dos elementos principales seleccionados en función de una propiedad deseada, las aleaciones de alta entropía se encuentran basadas en al menos cinco constituyentes principales con concentraciones molares entre 5% y 35% [1]. Estas aleaciones forman soluciones sólidas con fases cristalinas bien definidas como cúbicas centradas en las caras (FCC) o cúbicas centradas en el cuerpo (BCC), típicas en aleaciones clásicas. El hecho de que estas aleaciones formaran fases bien definidas, anulaban las bases propuestas en el principio de confusión propuesto por Greer en 1993 [2], donde se establecía que la mezcla de más de tres elementos en iguales proporciones resultaría en un material amorfo y frágil de poco interés práctico.

Desde el descubrimiento de las HEAs en el 2004 hasta la fecha se han propuesto diversas hipótesis y formulado diversas teorías acerca de la formación de estos materiales tomando en cuenta factores termodinámicos, cinéticos y estructurales ampliamente discutidos en diversos artículos [3], [4] y dos libros [5], [6]. También se han desarrollado numerosas aleaciones nuevas con propiedades que suelen superar considerablemente a las aleaciones convencionales [7]. Estas propiedades dependen de múltiples factores desde la complejidad del material, el tipo de fase cristalina, el tipo de procesamiento, entre otros. El conjunto de estos factores tiene un efecto sinérgico que permite alcanzar propiedades que hasta el momento son impredecibles. Entre las propiedades más destacadas se encuentran la resistencia a la radiación, resistencia a altas temperaturas y a corrosión [7], [8], [9], por nombrar algunas.

Actualmente, las HEAs se han sintetizado por diversos métodos como fundición [10] o por plasma de chispa [11]. Todos estos procesos, ampliamente utilizados en la síntesis de aleaciones convencionales, involucran el uso altas temperaturas y forman fases dendríticas

bien definidas en el orden de los micrómetros. Sin embargo, en algunos casos la incompatibilidad entre los elementos constituyentes provoca la segregación de estos a la formación de fases secundarias, provocando heterogeneidad en el material [11], [12], [14].

La molienda mecánica surgió, desde el 2008, como una opción viable para la síntesis de las HEAs cuando Varalakshmi, et al. [15] sintetizaron la primer aleación AlFeTiCrZnCu por este método. Durante la molienda, los polvos de los diversos elementos de partida son sometidos a impactos de alta energía generados por las colisiones entre las bolas-tazón-muestra producidos en los molinos de bolas de alta energía. La energía mecánica induce procesos repetitivos de soldado en frío y múltiples fracturas que resultan en la deformación plástica de los polvos [16]. La síntesis de las aleaciones por molienda mecánica dio como resultado la homogeneización de metales que, por métodos de síntesis convencionales, resultan incompatibles entre sí en estado líquido o en estado sólido [17]. Además, una de las ventajas de la molienda mecánica es la posibilidad de generar fases metaestables, difíciles de obtener por cualquier otro método de síntesis.

La versatilidad de la molienda mecánica ha posicionado a este método como uno de los más empleados en la síntesis de HEAs. Sin embargo, la molienda mecánica es un proceso difícil de controlar y reproducir debido al gran número de variables, a la gran variedad de instrumentos que proporcionan distinta energía mecánica, al efecto de los posibles aditivos (líquidos o gaseosos), a la contaminación por el medio de molienda debido al desgaste, etc. Distintas condiciones de molienda derivan en distinta energía mecánica generada y, por tanto, distintos equilibrios de fase alcanzados, afectando la microestructura y las propiedades finales del material obtenido. Por tanto, el presente trabajo busca dar un panorama más claro en el efecto que tienen diversos parámetros de molienda (tipo de molino, velocidad, tiempo de molienda, temperatura, relación bola/polvo, etc.) en la microestructura final y en las propiedades de aleaciones de alta entropía sintetizadas por molienda mecánica.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La mecanoquímica es una herramienta versátil en la síntesis de aleaciones de alta entropía debido a las múltiples ventajas que ofrece. Algunas ventajas son la formación de fases metaestables, la generación de aleaciones con alta homogeneidad composicional, o la posibilidad de usar metales con bajos puntos de fusión y altas presiones de vapor que por métodos convencionales resulta muy difícil de implementar. La molienda mecánica es un proceso complejo cuyo efecto en la difusión, recristalización, amorfización, o reacción del sistema depende de la optimización de un gran número de variables. De lo anterior surge la necesidad de realizar una revisión exhaustiva de las aleaciones de alta entropía obtenidas por síntesis mecanoquímica de donde se pueda elucidar el efecto del gran número de variables involucradas en el proceso, así como la forma en la que éstas afectan al material final, su microestructura y sus propiedades a nivel macroscópico.

La utilidad aplicativa de estas aleaciones se encuentra dictaminada por sus propiedades mecánicas y fisicoquímicas que presenten. Por ejemplo, se han explorado sistemas con potenciales aplicaciones en la industria aeroespacial.

## 3. OBJETIVOS

### *3.1 Objetivo general*

- Realizar una revisión sistemática de aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica enfatizando en aquellas compuestas de metales de transición también conocidas como aleaciones de Cantor.

### *3.2 Objetivos específicos*

1. Realizar un análisis comparativo entre los diversos molinos de bolas empleados en la síntesis mecanoquímica de aleaciones de alta entropía.

2. Estudiar el efecto de los diversos parámetros de molienda en la microestructura final de las aleaciones y sus propiedades mecánicas
3. Realizar un artículo de revisión enfocado en HEAs procedas por molienda mecánica y sus posibles aplicaciones.

## 4. BREVE HISTORIA DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

En el 2004 se realizaron de forma paralela dos investigaciones independientes que marcaron el inicio en el estudio de las aleaciones multicomponentes. Los estudios tenían ciertas semejanzas en términos de composición elemental pero distintas motivaciones teóricas. Mientras que un trabajo buscaba comprender la evolución de las fases de las aleaciones, el segundo buscaba estabilizar dichas fases por un incremento en la entropía configuracional del material. Las conclusiones de ambos trabajos marcaron el inicio de un nuevo campo de investigación en el área de los materiales, estableciendo un nuevo enfoque en la producción de aleaciones. Este nuevo enfoque fue globalmente aceptado e interpolado hacia otros materiales.

### *4.1 Trabajo de Brian Cantor*

Brian Cantor, et al. [18] en su artículo titulado “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys” desarrollado en el Reino Unido investigaron dos sistemas de aleaciones cuyo núcleo composicional era de 20 y 16 elementos mediante la técnica de fundición. En la primera aleación usaron Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, Mg, en proporciones atómicas de 5 at% en tanto que la segunda aleación consistía en una mezcla de elementos en iguales proporciones de 6.25 at% eliminando los semimetales Bi, Ge, Si y Sb. Los materiales obtenidos en este primer intento poseían fases complejas y eran frágiles. Sin embargo, se hizo una de las observaciones importantes en el tema: al solidificarse tras su fundición, las aleaciones cristalizaban en estructuras dendríticas típicas de las aleaciones convencionales; además, se observó la predominancia en regiones de cinco metales de transición (Cr, Mn, Fe, Co y Ni). Al estudiar una de estas regiones se observó la presencia de una fase cristalina tipo FCC y que era capaz de disolver cantidades considerables de otros elementos como Nb, Ti y V, pero el rechazo (segregándolos a zonas interdendríticas) de elementos más electronegativos como el Cu y Ge al ser menos solubles.

Durante esta etapa exploratoria Cantor hizo una conclusión parcial que sería pilar dentro del área: “El número total de fases es siempre menor al número máximo permitido por la regla de fases de Gibbs, y mucho menores al número máximo permitido en condiciones de solidificación de desequilibrio”.

#### *4.2 Trabajo de Jien-Wei Yeh*

El proyecto de investigación *“Nanostructured High-Entropy Alloys with multiprincipal elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes”*, buscaba la posibilidad de favorecer la formación de soluciones sólidas controlando la entropía configuracional a través de la composición de la aleación [19]. Así fue como se acuñó el término “High-entropy alloys” (aleaciones de alta entropía) para definir a aquellas aleaciones que se componen de cinco o más elementos principales en relaciones equimolares y cuyas concentraciones aceptables estaban entre 5-35%. Yeh et al. trabajaron con una aleación base  $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$  en donde la concentración de aluminio incremento de  $x=0$  a  $x=0.5$  mostrando en todos los casos una fase cristalina FCC obtenida mediante difracción de rayos X. Cuando el contenido de aluminio incrementaba a  $x=0.8$  se observó un cambio en las estructuras cristalinas, pasando a ser una mezcla de fases BCC y FCC. Al aumentar hasta  $x>2.8$  se obtuvo una sola estructura tipo BCC. Adicionalmente, conforme se incrementaba la concentración de aluminio se aumentaba consideradamente la dureza de la aleación, como se muestra en la Fig. 1.

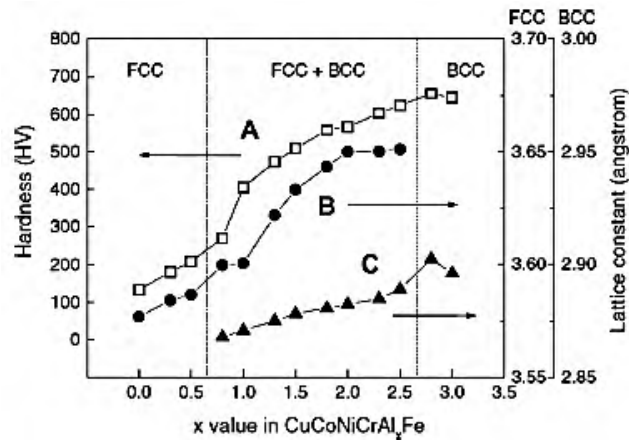


Fig. 1 Dureza y parámetros de red de un sistema  $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$  con distintos valores de  $x$  [1]. (A) Corresponde a la dureza en las aleaciones  $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ , (B) Parámetros de red de la fase FCC, (C) Parámetros de red de la fase BCC.

### 4.3 Base de las aleaciones de alta entropía

Los trabajos pioneros de Cantor et al. y Yeh et al. dieron una primera aproximación acerca de la posibilidad de consolidar aleaciones complejas rechazando el principio de confusión. Dicho principio establece que, si un material está compuesto de más de tres elementos en iguales proporciones, este tenderá a formar vidrios metálicos (sólidos amorfos) más allá de favorecer la formación de soluciones sólidas (sólidos cristalinos).

Las conclusiones parciales estaban en pos de comprender por qué las aleaciones que investigaban no poseían fases complejas y no eran frágiles, tal y como se esperaba. Estas fueron:

**La Regla de fases de Gibbs:** que relaciona el número máximo de fases posibles en un sistema en condiciones de equilibrio

$$p = c + 1 \quad (1)$$

En donde  $p$ : es el número de fases posibles, y  $c$ : es el número de componentes de un sistema a presión constante. Al cambiar las condiciones de equilibrio, es decir durante un proceso

de fundición, el número posible de fases incrementaba considerablemente. Sin embargo, encontraron que el número máximo de fases siempre resultaba ser menor que el número máximo permitido por la ley de formación de fases de Gibbs y mucho menor que el número de fases esperado en sistemas que no estuviesen en equilibrio [18].

**Alta entropía configuracional:** la formación de las soluciones sólidas en estas aleaciones se autoestabilizan debido a las altas entropías configuracionales. De acuerdo con la hipótesis de Boltzmann que relaciona la entropía con la complejidad de un sistema, se establece que la entropía configuracional incrementa considerablemente por número de mol. Así, una solución sólida con  $n$  elementos dispuestos en fracciones equimolares se calcula mediante:

$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (2)$$

donde  $\Delta S_{conf}$  es la entropía configuracional,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $w$  es el número de formas en la cual la energía puede ser mezclada y distribuida sobre las partículas del sistema y  $R$  es la constante de los gases: 8.314 J/K mol.

De la noción anterior se obtuvo que para aleaciones equimolares de 3, 5, 6, 9 y 14 elementos se obtenían entropías configuracionales de 1.10R, 1.61R, 1.79R, 2.20R y 2.57R, respectivamente [19]. Esto ha conducido a calificar a las aleaciones tradicionales como aleaciones de baja entropía (Fig. 2):



Fig. 2 Clasificación de las aleaciones en función de su entropía [20].

Durante la primera etapa en la investigación de las HEAs se buscaba establecer las condiciones para considerar a las aleaciones como “aleaciones de alta entropía”, así como de investigar los fenómenos termodinámicos, cinéticos y estructurales derivados de un sistema altamente complejo. Es así como surgen distintas clasificaciones de estos materiales en función del tipo de metal que las componen, la definición entrópica y composicional, además de los denominados efectos del núcleo elemental cotejando propiedades de las HEAs con respecto a las de las aleaciones convencionales.

## 5. DESCRIPCIÓN GENERAL DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

A diferencia de las aleaciones convencionales que se basan en uno o dos elementos mayoritarios con la adición de diversos elementos en menor proporción; las aleaciones de alta entropía se componen de al menos cinco elementos en mayores proporciones. Durante una primera etapa de estudio, las aleaciones de alta entropía eran consideradas como una extensión de las super aleaciones de níquel y los aceros inoxidables. En su composición predomina el uso de metales de transición y son frecuentemente denominadas como aleaciones de Cantor. Estas aleaciones generalmente poseen fases cristalinas tipo cúbicas centradas en las caras (FCC) o cúbicas centradas en el cuerpo (BCC) [6]

### *5.1 Definición de las aleaciones de alta entropía*

En el diseño de las aleaciones de alta entropía se prioriza la formación de soluciones sólidas compuestas de una sola fase que son estabilizadas por un incremento en la entropía configuracional. Pero también se consideran aleaciones de alta entropía aquellas que se componen de al menos cinco elementos en mayores proporciones. De lo anterior surgen dos definiciones para considerar a una aleación como “aleaciones de alta entropía”:

- En función de su composición
- En función de la entropía

Como la entropía configuracional incrementa en función del número de constituyentes, ambas definiciones se correlacionan entre sí de tal manera que, al cumplir con una, indirectamente se está cumpliendo con la segunda.

#### *5.1.1 Definición composicional*

Esta definición establece que una aleación de solo puede considerarse como una aleación de alta entropía solo cuando el material este formado por al menos cinco elementos

principales cuyas fracciones atómicas se encuentran entre 5-35%. Pueden existir elementos en menor proporción siempre y cuando estos tengan una concentración total igual o menor a 5%. [19]

$$n_{mayor} \geq 5$$

$$5\% \leq X_i \leq 35\% \quad (3)$$

$$n_{menor} \geq 0 \quad X_j \leq 5\%$$

Donde  $n_{mayor}$  y  $n_{menor}$  son el número de elementos mayor y menor,  $x_i$  y  $x_j$  son las fracciones atómicas  $i$ : el número mayor de elementos y  $j$ : el número menor de elementos, respectivamente [5].

### 5.1.2 Definición entrópica

Para poder considerar a una aleación como de “alta entropía” esta debe cumplir con una entropía mínima de  $1.5R$  [20]. Lo anterior se basa en la hipótesis de Boltzmann donde se establece una relación entre la entropía y la complejidad de un sistema, ecuación descrita con anterioridad.

La regla de Richard establece que la entropía cambia por mol  $\Delta S_f$  de sólido a líquido durante su fundición y su valor es equivalente al valor de una constante de los gases. La entropía configuracional está relacionada con la entalpía a través de la ecuación (4)

$$T_m \Delta S_f = \Delta H_f \quad (4)$$

Entonces como la entalpía  $\Delta H_f$  es comprendida como la energía necesaria para eliminar enlaces en un sólido. Se necesita una alta entropía por mol para minimizar la energía libre y así competir con la entalpía de mezcla de compuestos intermetálicos que surge de la interacción entre diferentes átomos metálicos. Sin embargo, de acuerdo con los valores obtenidos para las entropías de distintas aleaciones (Tabla 2), la entropía configuracional de una aleación de tres constituyentes es 1.1R, esto quiere decir que es ligeramente mayor que 1 pero no es una cantidad significativamente superior como para competir con la entalpía de mezcla. Caso contrario sería tomar de referencia una aleación con cinco sustituyentes, su entropía configuracional es 61% mayor que 1R, lo que hace que la contribución entrópica sea considerable.

**Tabla 1** Entropías configuracionales para diferentes aleaciones equimolares con distintos números de constituyentes.

<i>N</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}$	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	1.95R	2.08R	2.2R	2.3R	2.4R	2.49R	2.57R

## 5.2 Cuatro efectos de núcleo

Para comprender los mecanismos de formación de las aleaciones de alta entropía se han estudiado ampliamente los fenómenos que derivan de un sistema complejo. Estos efectos se ven más acentuados que en aleaciones convencionales y son denominados como “efectos de núcleo”. Estos efectos consideran aspectos termodinámicos, cinéticos, estructurales y de propiedades de los materiales [21].

### 5.2.1 Efecto termodinámico: alta entropía

Este efecto establece que una mayor entropía de mezcla disminuye la energía libre de las HEAs facilitando la formación de soluciones sólidas. La entropía de mezcla posee cuatro contribuciones que van desde la configuracional, la vibracional, dipolo magnético y aleatoriedad electrónica.

La entropía es una propiedad termodinámica que puede ser obtenida a partir de la capacidad calorífica de un cuerpo [22]. Estas dos propiedades se relacionan de la forma:

$$\frac{Cp}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (5)$$

Donde Cp es la capacidad calorífica a presión constante y S es la entropía.

En el caso de las HEAs se relaciona la entropía de mezcla ideal ( $S_{ideal}$ ), así como el exceso de entropía ( $S_{exceso}$ ) (7):

$$S = S_{ideal} + S_{exceso} \quad (6)$$

Para la formación de soluciones sólidas es necesario implementar una expresión matemática que considere la entropía configuracional y así poder obtener la entropía de mezcla ideal ( $S_{ideal}$ ), ver ecuación (8):

$$S^{id} = \sum_{i=1}^n X_i S_i^{puro} - R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (7)$$

Donde  $S_i^{puro}$  es la entropía del elemento puro de aleado y  $-R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$  es la entropía configuracional de un sistema. La diferencial de la ecuación (7) da entonces como resultado la ecuación (8)

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_{i=1}^n x_i S_i^{puro} - R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + S_{exceso} \right) \right]_p \\ &= \sum_{i=1}^n \frac{C_p - \sum_{i=1}^n x_i C_{p,i}}{T} + \left( \frac{\partial S_{exceso}}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (8)$$

Y así se puede relacionar directamente la capacidad calorífica con el exceso de entropía

$$\left( \frac{\partial S^{ex}}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p - \sum_{i=1}^n x_i C_{p,i}}{T} = \frac{C_p^{ex}}{T} \quad (9)$$

Y obtener el exceso de entropía:

$$S^{ex}(T) - S^{ex}(T_1) = \int_{T_1}^T \frac{C_p^{ex}}{T} dT \quad (10)$$

Este postulado (11) en conjunto con la ley de la energía libre de Gibbs ha contribuido a la comprensión de la estabilización de fases mediante el incremento de entropía.

Según la energía libre de Gibbs:

$$G = H - TS \quad (11)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs, H es entalpía, T es temperatura y S es entropía. Las aleaciones con más alta entropía tienen menor energía libre de Gibbs [23]. Así, la alta entropía de mezcla en las aleaciones de alta entropía propicia la formación de fases de soluciones sólidas, más allá de fases intermetálicas [24]. A pesar de todo, el efecto de alta

entropía no garantiza que en aleaciones multicomponentes se favorezca la formación de fases simples en soluciones sólidas. Existen otros factores importantes tales como la entalpía de mezcla ( $\Delta H_{mezcla}$ ) o la diferencia en el tamaño atómico de los elementos ( $\delta$ ) [25]. Este último es de vital importancia en la determinación de la solubilidad de las aleaciones. Sin embargo, es difícil establecer parámetro de tamaño atómico en relación con la solubilidad de los HEAs. No obstante, existe una regla de polidispersidad que se ha utilizado para predecir la solubilidad de los sólidos en una aleación multicomponente, la cual es:

$$\delta = \sqrt{\sum_i^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \bar{r} = \sum_i^n c_i r_i \quad (12)$$

Donde  $n$  es el número de componentes en el sistema,  $c_i$  es la concentración atómica de cada átomo y  $r_i$  es el radio atómico de cada átomo,  $\bar{r} = \sum_i^n c_i r_i$  es el promedio del radio atómico, y  $\delta$  se usa para describir el efecto del tamaño atómico en un sistema multicomponente [26]. Y es ampliamente utilizado para predecir la formación de estructuras cristalinas.

### *5.2.2 Efecto cinético: difusión lenta*

A diferencia de las aleaciones convencionales donde existe una interdifusión rápida, en las aleaciones de alta entropía los coeficientes de difusión son más lentos al poseer un gran número de átomos distintos. Debido a que la migración atómica desde el sitio de origen en su propia red cristalina hacia una vacancia de la red de un átomo vecino es muy distinta y variable. Esto implica que, durante el proceso de difusión, una mayor energía de activación es necesaria para que los átomos incrementen sus vibraciones y promuevan su difusión para formar una solución sólida aleatoria [3].

### *5.2.3 Efecto estructural: distorsión de la red cristalina*

Las aleaciones de alta entropía contienen muchos elementos cuyos radios atómicos varían considerablemente entre sí provocando distorsiones en la red cristalina conforme se van

interdifundiendo (Fig. 6). Aunque este efecto ya era conocido en las aleaciones convencionales, este se ve intensificado debido a la complejidad de las HEAs. Las distorsiones generadas abren paso a la posibilidad de que exista una correlación entre la distorsión con las propiedades mecánicas observadas [27], [28]. Aunque por otro lado, hay autores que han mostrado evidencia que demuestran que este efecto de distorsión en las HEAs es atribuido a la transferencia de carga y no a la diferencia en los tamaños atómicos [29], [30]. Este fenómeno no está totalmente esclarecido y sigue siendo un punto de debate. En la búsqueda de datos que permitan esclarecer este fenómeno varios grupos han utilizado una gran gama de técnicas tales como microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, difracción de rayos X de sincrotrón, e incluso cálculos teóricos usando DFT, entre muchos otros [25].

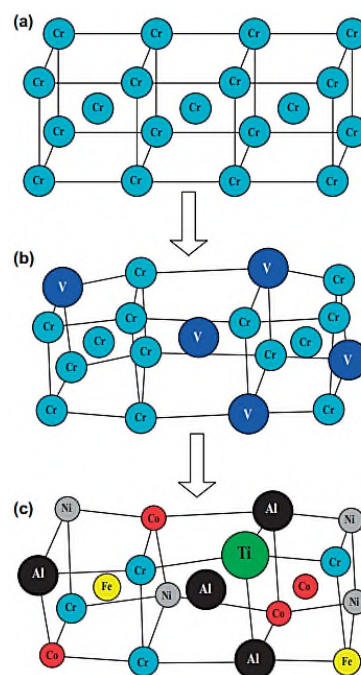


Fig. 3 Ilustración esquemática de la distorsión de la red cristalina en un sistema  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  [31]. Dónde: (a) enrejado perfecto (tomando como ejemplo el Cr); (b) enrejado distorsionado a causa de un componente adicional con radio atómico distinto (Se toma la solución sólida conformada de Cr-V como ejemplo); (c) enrejado altamente distorsionado a causa de diferentes tipos de átomos de distintos tamaños distribuidos aleatoriamente en el enrejado del cristal distribuidos aleatoriamente, todos tienen la misma probabilidad de ocupar sitios en el enrejado en soluciones sólidas multicomponentes (se toma  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  [32] como ejemplo).

#### *5.2.4 Efecto cóctel*

Este término fue adoptado por Ranganathan [33] donde se menciona que las propiedades de un material pueden ser ajustadas por cambios en su composición y durante la síntesis. Así, en un sistema complejo se pueden obtener propiedades completamente distintas a las esperadas y/o a las de la materia prima.

#### *5.3 Clasificación de las aleaciones de alta entropía basada en su composición*

Desde su descubrimiento en el 2004, las aleaciones de alta entropía se han considerado como una extensión de las aleaciones binarias, de las superaleaciones de níquel y de los aceros inoxidable. No obstante, el rápido crecimiento en este campo ha permitido expandir el criterio de selección elemental con la finalidad de no solo crear nuevas bases de aleaciones sino también de controlar las propiedades finales de las HEAs.

##### *5.3.1 HEAs compuestos de metales de transición (Aleaciones de Cantor)*

Esta clasificación surge de los trabajos pioneros en el 2004 de Yeh y Cantor debido a que ambos utilizaron metales de transición en la composición de sus trabajos. Esta clasificación abarca Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti y V. Las aleaciones de Cantor han sido estudiadas como extensiones de las aleaciones conocidas tales como los aceros, las aleaciones de níquel y las superaleaciones.

##### *5.3.2 HEAs compuestos de metales refractarios*

En el 2010 Senkov *et al.* [34] propusieron el uso de metales refractarios con la finalidad de desarrollar aleaciones con potenciales aplicaciones en la industria aeroespacial, cuyo principal requerimiento es la estabilidad de la aleación a altas temperaturas. Los metales refractarios (W, Nb, Mo Ta, Zr, Re, Hf, Cr) al tener altos puntos de fusión cumplen en primera instancia con el requerimiento primario. Senkov *et al.* reportaron la obtención de un

material con una estructura cristalina tipo BCC, que presenta una dureza que los metales de partida, así de un punto de fusión superior a los 1600°C.

### 5.3.3 HEAs compuestos de tierras raras

El estudio de las aleaciones no únicamente se ha centrado en extender su composición elemental, en algunos casos la incorporación de metales de transición 4f (tierras raras) ha sido estudiada con la finalidad de consolidar soluciones sólidas con redes cristalinas tipo hexagonales. Estas aleaciones comenzaron a ser investigadas en el 2014 por Feuerbacher *et al.* [35] con sistemas a base de Ho-Dy-Y-Gd-Tb. En este grupo se siguen considerando parte de las reglas de William-Hume Rothery en términos de estructuras cristalinas. Por lo que, se espera una alta solubilidad entre los elementos constituyentes y puede ser extendido a elementos como La, Er, Tm, Lu, Pr, y Nd. Se excluye al Pm por su radioactividad. Por lo que, con los once elementos mencionados anteriormente, se considera que se pueden llegar a formar hasta 462 aleaciones diferentes en sistemas quinaris.

### 5.3.4 HEAs compuestos de metales livianos (de baja densidad)

Estas aleaciones fueron propuestas con la finalidad de obtener aleaciones de baja densidad basados en las observaciones de las investigaciones de Yeh *et al.* del 2004. En este grupo se usan metales tales como Mg, Al o Ti como parte de un núcleo composicional. Un ejemplo de ellos es el sistema AlFeMgTiZn propuesto por Hammond *et al.* [36] en el 2014.

### 5.3.5 Bronces y latones de alta entropía

Los bronce y los latones son las primeras aleaciones identificadas en la historia de la civilización y, hoy en día son los materiales metálicos más empleados a nivel comercial. En primera instancia los bronce eran una mezcla de cobre con aluminio, silicio o estaño y los latones son hechos a base de cobre con adición de zinc. De esta forma se desarrollaron sistemas del estilo Cu-Mn-Ni-[Al, Sn, Zn] creando nuevos sistemas de aleado compuestas de entre una o dos fases que, comparados con las aleaciones convencionales presentan

propiedades mejoradas como dureza y ductilidad además de presentar propiedades magnéticas [37].

### *5.3.6 HEAs de metales nobles*

Esta última clasificación abarca a los materiales que contienen altas concentraciones de Pt o Pd, el desarrollo de estas aleaciones se dio con el objetivo de disminuir el costo del material final ampliamente utilizado en el área de catálisis o en joyería. Utilizando una base de metales de transición y adicionando metales más baratos en comparación con Pt o Pd tales como Ag o Ru [38].

## *6. Propiedades de las aleaciones de alta entropía*

Antes de hablar propiamente de propiedades de las aleaciones de alta entropía se dará una introducción de conceptos básicos que nos permitirán entender mejor el comportamiento de las propiedades mecánicas de un material.

En la metalurgia física se establece una relación entre la composición, el método de síntesis, la estructura cristalina y la microestructura final del material. La composición y el tipo de procesamiento se relacionan con la estructura, la microestructura, y subsecuentemente con las propiedades. Esta correlación se representa en la Fig. 4:

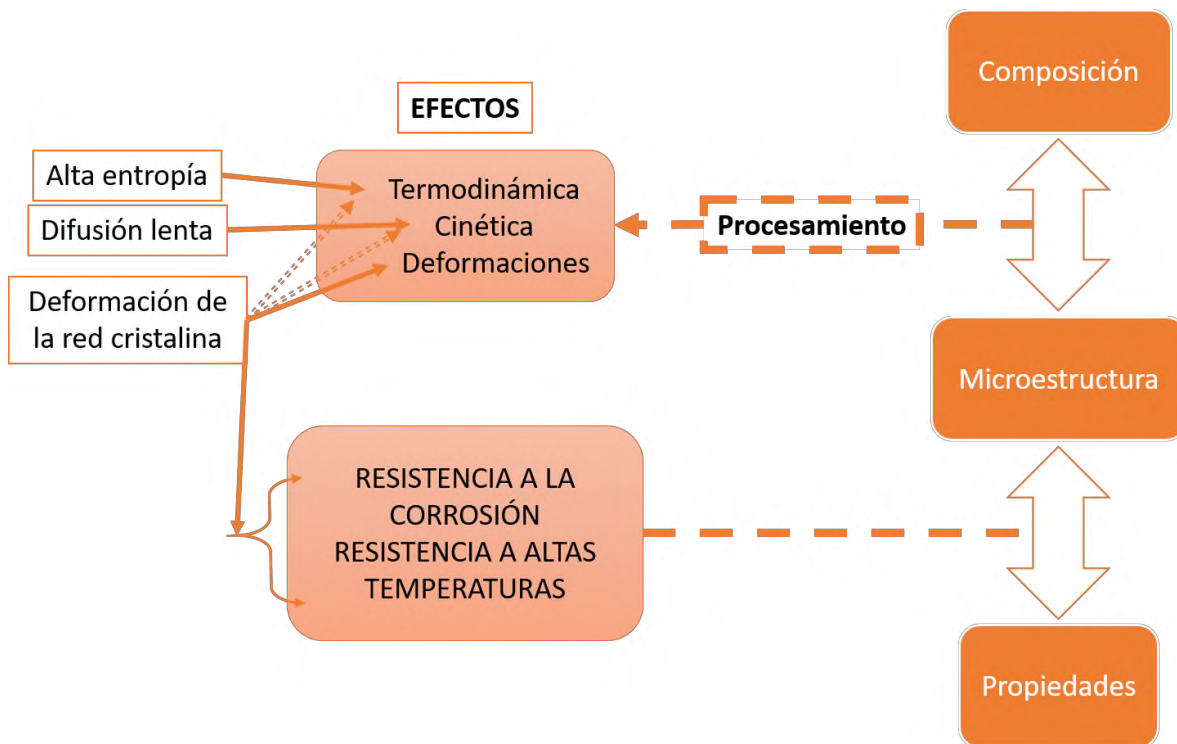
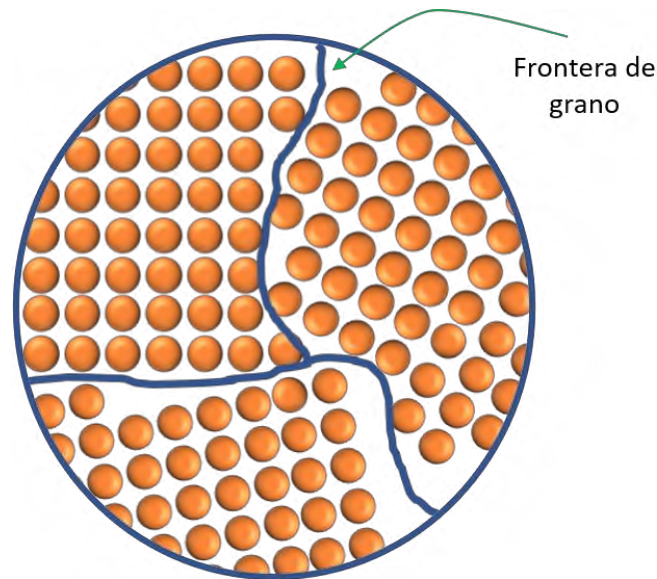


Fig. 4 Representación esquemática de la correlación entre los cuatro efectos del núcleo [39].

La microestructura de las aleaciones, en general, puede estar compuesta por una o varias fases cuya orientación, forma y distribución es diversa. Esta microestructura depende tanto de la composición química y la concentración de los elementos como del tipo de elemento y del radio atómico que es capaz de inducir distorsiones. La microestructura también depende del tipo de síntesis, así como del tipo y cantidad de energía empleada para formarlas. Por ejemplo, mientras que las aleaciones procesadas por métodos convencionales, tal como fundición, producen microestructuras dendríticas, las HEAs obtenidas por molienda mecánica producen materiales policristalinos compuestos de múltiples cristales pequeños denominados granos que se encuentran distribuidos de forma aleatoria y se encuentran separados entre sí por fronteras de grano, Fig. 5.



*Fig. 5 Representación de un material policristalino y sus fronteras de grano.*

En las fronteras de grano, el arreglo de los átomos es irregular y la densidad de estas fronteras es baja. También en estas fronteras se pueden localizar átomos de impurezas que pueden provocar que en dichas zonas el material sea más frágil, aunque también son sitios que facilitan la difusión o permiten el deslizamiento de los granos. Estas fronteras de grano son muy importantes ya que las propiedades físicas de los materiales tienen lugar en estas fronteras de grano; por ejemplo, la resistividad eléctrica o la resistencia a la corrosión [40]. Así, conocer la microestructura de cada material es uno de los pasos primordiales para comprender sus propiedades a nivel macroscópico [41].

A diferencia de las fases microcristalinas obtenidas de los métodos convencionales que involucran el calentamiento de los metales por encima de su punto de fusión, las aleaciones de alta entropía que son obtenidas mayoritariamente por molienda mecánica pueden llegar a presentar fases con microestructura que se encuentran ordenadas en el rango de los nanómetros [16]. En estas aleaciones se han reportado altas durezas, alta resistencia a la corrosión, entre otras propiedades inusuales.

Se ha propuesto que las propiedades mecánicas que presentan las HEAs son resultado de un endurecimiento. El endurecimiento es la capacidad de los metales para resistirse a la

deformación plástica. Para obtener materiales poco dúctiles existen tres mecanismos de endurecimiento:

1. Endurecimiento por solución sólida: en las aleaciones convencionales este efecto se deriva de la interacción entre los elementos base y los elementos de adición que provocan que la red cristalina se distorsione. La diferencia entre los radios atómicos de los átomos de adición inhibe el movimiento de las dislocaciones y aumentan la dureza de la aleación final. Entre mayor radio atómico tenga el elemento de adición mayor será el estrés inducido en la red cristalina y, por tanto, mayor dureza tendrá el material.
2. Endurecimiento por afino de grano (Hall-Petch): los materiales policristalinos mantienen una relación entre el tamaño de los granos en las aleaciones y la dureza, así como de la tensión de flujo del material. Esta relación es inversamente proporcional; conforme el tamaño de los granos decrece su dureza incrementa y la aleatoriedad en la orientación de cada uno de los granos incrementa dicha propiedad. Tal es el caso del cobre puro nanoestructurado cuyo tamaño de grano se encuentra entre 20-30 nm alcanzando durezas de hasta 800-900 MPa comparado con el cobre puro que posee granos de mayor tamaño cuya máxima dureza es de 450 MPa [42].
3. Endurecimiento por deformación plástica: este mecanismo se refiere a la deformación a nivel macroscópico a temperatura ambiente (trabajo en frío) cuyo principal objetivo es aumentar la densidad de dislocaciones en las aleaciones. Esto minimiza la movilidad de estas dislocaciones y es manifestado a nivel macroscópico como resistencia a la deformación plástica y disminuye su ductilidad.

Este conjunto de factores da como resultado una serie de propiedades mecánicas tales como dureza

## 6.1 Propiedades mecánicas

### 6.1.1 Dureza (H)

En los materiales metálicos se define como dureza a la habilidad de un material para resistir la deformación, la cual se determina por un método que mide la resistencia a la hendidura provocada por un indentador más duro que la muestra que se está tratando. Dicha resistencia puede ser atribuida a la deformación plástica que sufre el material conforme el indentador incide sobre ella [43].

En las pruebas de dureza se obtiene un valor numérico al dividir la fuerza aplicada dividida entre el área que el indentador imprime sobre la muestra dando como resultado las unidades de dureza como  $\text{Kg}/\text{mm}^2$ . Las técnicas empleadas para evaluar esta propiedad se dividen en dos grandes grupos:

1. Pruebas de macrodureza
2. Pruebas de microdureza

De una prueba a otra varía la carga aplicada. En la macrodureza se aplican cargas de hasta 30 N mientras que la microdureza utiliza cargas menores a 1 N y la hendidura generada tiene una profundidad de  $< 70\text{-}100 \mu\text{m}$  [44]. La microdureza de los materiales puede ser evaluada mediante dos grandes técnicas cuya variante es el indentador: (a) El de Vickers y (b) El de Knoop [45].

- a) Prueba de microdureza de Vickers: en esta prueba el indentador es un diamante de base cuadrada y con punta piramidal, como se esquematiza en la Fig. 6. En esta prueba un indentador ejerce presión de una carga  $P$  en el rango de 1-500 N sobre las muestras, siendo el tamaño  $d$  el resultado de la huella dejada por el indentador que se encuentra compuesta de cuatro triángulos.

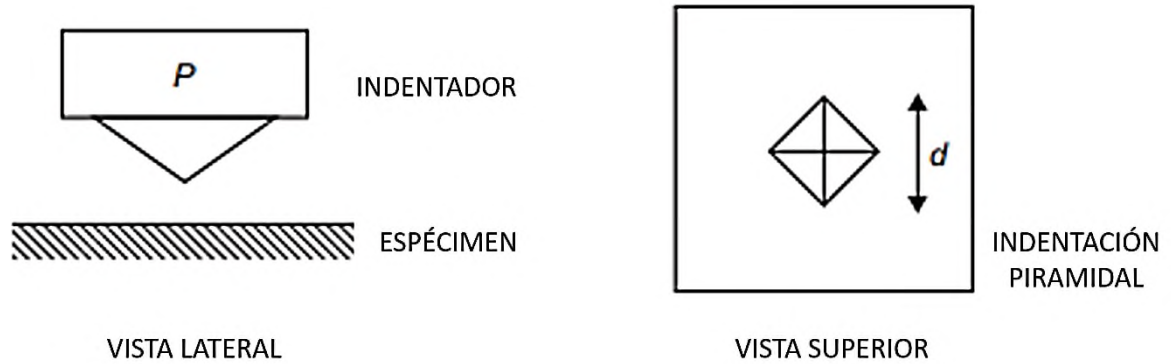


Fig. 6 Representación esquemática del método de indentación [46].

En esta prueba, las caras opuestas del indentador forman un ángulo de  $136^\circ$ , esto permite que la medida de la huella obtenida en el material sea muy precisa.

El valor de la dureza de Vickers debe ser reportada incluyendo el valor de la carga empleada. Y se calcula mediante la ecuación 13.

$$HV = \frac{KP}{L^2} \quad (13)$$

Donde  $K= 1.854$ ,  $P=$  a la carga aplicada y  $L=$  la longitud diagonal media de la indentación resultante. Al momento de reportar el valor de la dureza del material es necesario incluir el valor de la carga empleada HV.

- b) Prueba de dureza de Knoop: a diferencia de la prueba de Vickers, la prueba de dureza de Knoop utiliza un indentador de diamante piramidal pulido de base rómbica que produce una hendidura en forma de diamante con longitud en las diagonales de 7:1. A diferencia de la microdureza de Vickers, el número de Knoop (HK) se define como la carga aplicada dividida por el área de la huella del indentador y la constante  $K$  es igual a 14.229.

Las pruebas de microdureza son ampliamente utilizadas para ciertas muestras tales como aleaciones que poseen más de una fase, permitiendo medir la dureza de los microconstituyentes. También es empleada para medir la dureza de revestimientos cuyo grosor es muy delgado o para láminas.

#### *6.1.1.1 Dureza en aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica*

En las aleaciones de alta entropía, la microestructura resultante depende no solo de la composición del material sino también del procesamiento empleado para obtenerlo. Pero, ya que las HEAs son materiales policristalinos compuestos de múltiples elementos, las propiedades individuales de cada elemento también tienen un efecto sinérgico en las propiedades mecánicas del material.

En las aleaciones binarias convencionales, la dureza puede incrementar al añadir átomos sustitucionales que ocupen un sitio en la red del elemento mayoritario, esto se hace con la finalidad de cambiar la composición química de la aleación induciendo irregularidades en la red cristalina. Estas irregularidades ayudan a evitar el movimiento de las dislocaciones y hacen más resistentes a los materiales, tal como se representa en la Fig. 7 a). Por otro lado, en las HEAs, existe un gran número de átomos que ocupan un sitio en la red cristalina (ver Fig. 7 b)) aumentando la tensión en la red, por tanto, la probabilidad de que se muevan estas dislocaciones y se produzcan deslizamientos de los planos cristalinos disminuye drásticamente.

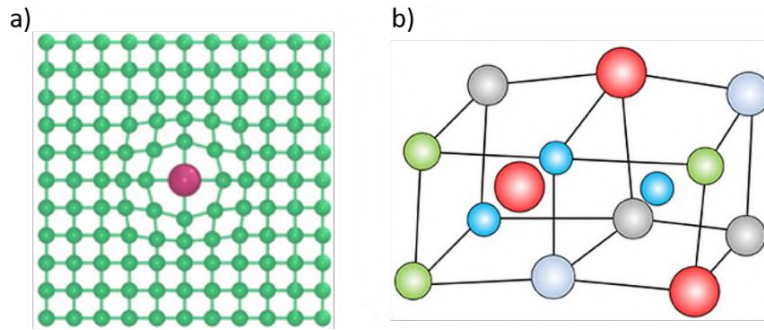


Fig. 7 Representación esquemática de dos aleaciones: a) aleación convencional con un átomo sustitucional ocupando un espacio en la red cristalina; b) Una aleación de alta entropía (HEA) donde cada átomo es distinto y ocupan un lugar en la red cristalina [47].

Las HEAs procesadas por molienda mecánica tienen la característica de ser nanocristalinas, esto derivado de las múltiples deformaciones plásticas que derivan del proceso que al inducir la reducción del tamaño de los granos a escalas nanométricas incrementa la densidad en las fronteras de grano. De esta forma, con la relación de Hall-Petch se asume que las fronteras de grano actúan como barreras para evitar el movimiento de las dislocaciones por deslizamiento, acumulándolas en estas zonas y, subsecuentemente, endurecer las aleaciones nanocristalinas; por lo que para forzar el deslizamiento a través de las fronteras de grano deberá aplicarse un mayor esfuerzo [48]. Por ejemplo, la dureza de la aleación AlCoCrCuFeNi, que es una de las HEAs más estudiadas, oscila entre 140 - 900 HV [5]. En el 2019 Sekhar *et al.* [49] reportaron tres aleaciones (TiAlNiCo, TiAlNiFe y TiAlNiCoFe) procesadas en un molino tipo planetario (WC como medio de molienda, bolas de 10 mm, Ball to Powder Ratio (BPR) de 10:1, tolueno como agente de control de proceso, y 8 h de molienda). Posteriormente, el material resultado de la molienda fue sinterizado con horno de arco eléctrico. Sekhar *et al.* reportaron la formación de aleaciones con dos fases tipo BCC (HEAs) y otra debido a la formación de precipitados de TiC. Las durezas reportadas son: de  $672 \pm 10$  HV<sub>1.0</sub> para TiAlNiCo, de  $666 \pm 13$  HV<sub>1.0</sub> para TiAlNiFe y de  $667 \pm 7$  HV<sub>1.0</sub> TiAlNiCoFe. La formación de precipitados de TiC genera esfuerzos residuales que se encuentran dispersado uniformemente en la microestructura, como se observa en la Fig. 8.

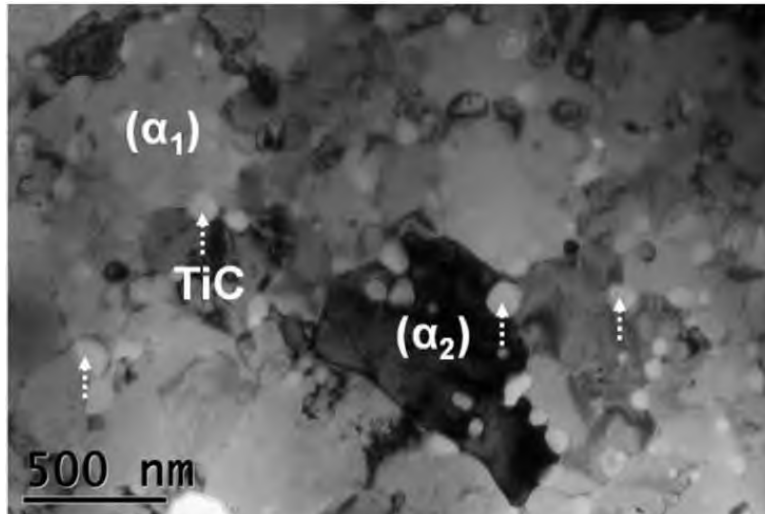


Fig. 8 Imagen TEM de la aleación TiAlNiCoFe mostrando las dos fases BCC ( $\alpha_1$  y  $\alpha_2$ ) y los nano-precipitados de TiC [45].

Las aleaciones TiAlNiCoFe, TiAlNiFe y TiAlNiCo obtenidas son estables incluso por encima de 1300°C, lo que indica una buena estabilidad del material a altas temperaturas.

Dentro de las aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica es importante resaltar el efecto de cada una de las variables sobre el resultado final del material. Tal es el caso de dos aleaciones muy similares entre sí AlCoFeNiMoTi [50] y CoCrFeNiMo<sub>x</sub> (x=0.04, 0.08, 0.2, 0.14) [51], cuyos resultados en términos de fases cristalinas y valores de dureza han sido diversos debido al cambio en las variables durante su procesamiento, Tabla 2.

Tabla 2 Tabla comparativa entre las condiciones de molienda en la obtención de dos HEAs composicionalmente similares

Aleación	Variables en el proceso de molienda mecánica							
	Tipo de molino	Medio de molienda	Tiempo de molienda	Agente de control de proceso	Atmósfera	Relación BPR	Fases	Tamaño de cristalito
CoCrFeNiMo <sub>x</sub> (x=0.04, 0.2)	Planetario	Acero al cromo	5, 10 y 15 h	Tolueno	Aire	10:01	BCC/FCC	60-70nm
AlCoFeNiMo	SPEX	Acero endurecido	5, 10 y 15 h	Metanol	Controlada de Ar	10:01	BCC/FCC	20.8 nm 30 nm

En el caso de la aleación de AlCoFeNiMo los polvos fueron compactados a temperatura ambiente en una prensa hidráulica aplicando 1GPa de presión. Una vez compactados fueron sinterizados en una ampolleta de cuarzo a 1100°C durante 2 h. En tanto que las aleaciones de CoCrFeNiMo<sub>x</sub> (x=0.04, 0.08, 0.2, 0.14), se utilizó un equipo de sinterizado por plasma de chispa en un rango de temperaturas de 900-1000°C aplicando una carga de 30-50 MPa por 5 minutos.

De la Tabla 2 se puede evidenciar un efecto similar de las variables en las fases cristalinas de ambas aleaciones. Durante las primeras 5 h se forman las soluciones sólidas existiendo fases únicas tipo BCC. Conforme el tiempo de molienda prosigue, a las 15 h existe una mezcla de fases y un incremento en el tamaño de los cristalitas. Adicionalmente, en ambas aleaciones se mantiene una segunda fase tipo BCC correspondiente al Mo. La presencia de la segunda fase indica que incluso a altos tiempos de molienda, este elemento no se disuelve por completo después de 15 h, 20h o 30h de molienda. Este comportamiento puede deberse al efecto de difusión lenta debido a que el Mo es el elemento con mayor radio atómico en la mezcla, ver Tabla 3.

Tabla 3 Radios atómicos de los elementos que componen las aleaciones AlCoFeNiMo y CoCrFeNiMo<sub>x</sub>.

Valores de radio atómico de los diferentes elementos						
Elemento	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Mo
radio atómico(Å)	1.84	2	2.06	2.04	1.97	2.17

La disolución del Mo se completa después del sinterizado por plasma de chispa (SPS por sus siglas en inglés) y se mantiene la fase FCC en el caso de la aleación CoCrFeNiMo<sub>x</sub>, aunque se detecta la formación de dos fases adicionales: sigma (σ) y mi (μ). La fase sigma (σ) está asociada a la formación de una estructura tetragonal atribuida a la combinación de (Cr,Mo) y (Co,Fe,Ni). Esta combinación es consecuencia de dos factores: 1) la similitud en electronegatividad y estructura cristalina (tipo BCC) del Cr y M; y 2) la similitud en electronegatividad de Co, Fe y Ni. Estas similitudes hacen posible la sustitución de un elemento por otro sin que la aleación se vea afectada. La fase mi (μ) es abundante en Cr y

Mo. Su formación es atribuida a la inestabilidad de la fase  $\sigma$  debido a la tensión generada en la red cristalina por el exceso de Mo, efecto evidenciado en artículos previos [52].

En la aleación AlCoFeNiMo se forman tres fases: A, B y C. La fase A es abundante en Al y Ni pero tiene una baja concentración de Mo. La fase B es abundante en Mo y tiene un bajo contenido de Al, Fe y Ni. La fase C tiene un contenido similar de Fe, Co y Ni.

Cabe destacar que ambos trabajos emplearon dos técnicas de sinterizado distintas con diversas temperaturas lo cual tiene un efecto significativo en la transformación final de las fases.

Durante la molienda mecánica los materiales sufren una deformación plástica, lo que incrementa el número de dislocaciones que se acumulan en las fronteras de grano y provocan un incremento en la dureza [53]. Sin embargo, el sinterizado por encima de 1100°C induce la recristalización, esto elimina las dislocaciones acumuladas en las fronteras de grano y forma nuevos granos más dúctiles lo que propicia un decrecimiento en los niveles de dureza [54]. Efecto que es evidente en ambas aleaciones, Fig. 9.

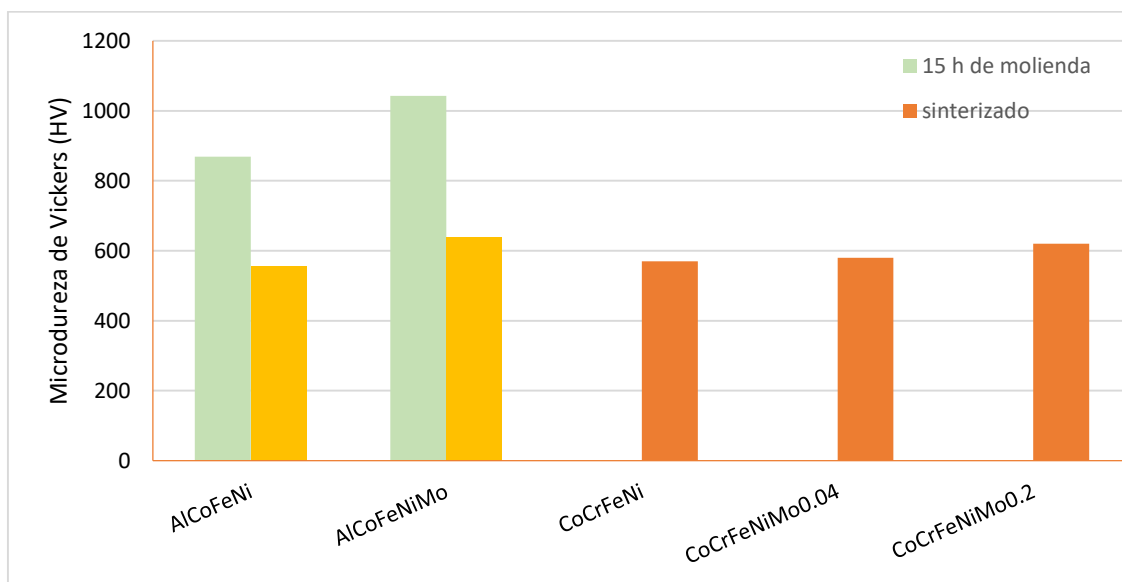


Fig. 9 Gráfico comparativo entre los valores de dureza de dos HEAs diferentes [50][51].

Sin embargo, el procesamiento no es el único factor que interviene en la dureza del material. La contribución del Mo en la dureza final de las aleaciones puede ser atribuida al efecto de endurecimiento de la solución sólida. Esto debido a que el molibdeno, al ser el átomo con mayor radio atómico, induce una mayor distorsión de la red cristalina provocando una mayor dureza en el material [47].

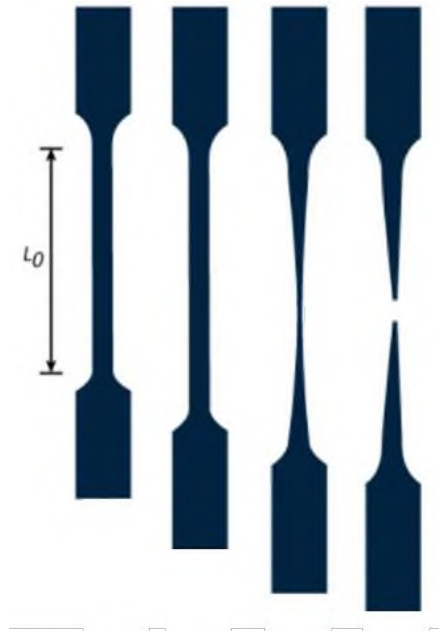
La aleación CoCrFeNiMo ha sido estudiada y sintetizada por otros métodos tales como fundición, en estos trabajos se obtuvieron valores de dureza de entre HV135 - HV420 dependiendo de la concentración de Mo. En cada caso, las aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica mostraron un valor de dureza superior que aleaciones procesadas por métodos convencionales [52]. Aunado a esto, las fases cristalinas se mantienen estables durante el proceso de sinterizado lo que indica que estas aleaciones son potencialmente aplicables a altas temperaturas.

### *6.1.2 Propiedades de deformación*

Las propiedades mecánicas de un material mantienen una estrecha relación entre el esfuerzo y la deformación. Estas propiedades son evaluadas con la finalidad de simular condiciones de trabajo reales en donde las aleaciones necesitan ser deformadas

#### *6.1.2.1 Propiedades de tensión-deformación*

La tensión ( $\sigma$ ) hace referencia a la máxima resistencia que presentan los materiales antes de fracturarse. Este proceso se lleva a cabo al hacer incidir una fuerza en el material de forma continua, provocando en primera instancia, una deformación elástica. Si dicha fuerza continúa siendo aplicada, se inducirá una deformación plástica. Esta deformación plástica se ve reflejada en un cambio en las dimensiones del material y en una subsecuente estricción. Estricción es una deformación localizada que al aumentar su puede producir una fractura en el material [55], Fig. 10.



*Fig. 10 Representación esquemática del proceso de tensión-deformación. Si el material es sometido a la misma fuerza al cabo de un periodo de tiempo, el área transversal comenzará a disminuir hasta que el material se rompa [56].*

El efecto de la deformación ( $\epsilon$ ) a nivel macroscópico se ve reflejado en una elongación de la longitud original del material ( $l_0$ ). La tensión es aplicada de forma monoaxial ocasionando que  $l_0$  incremente por unidad de longitud ( $\Delta L$ ). Esto viene acompañado de una disminución en el área transversal del material para mantener el volumen constante durante la deformación plástica. Esta relación puede verse esquematizada en la Fig. 11.

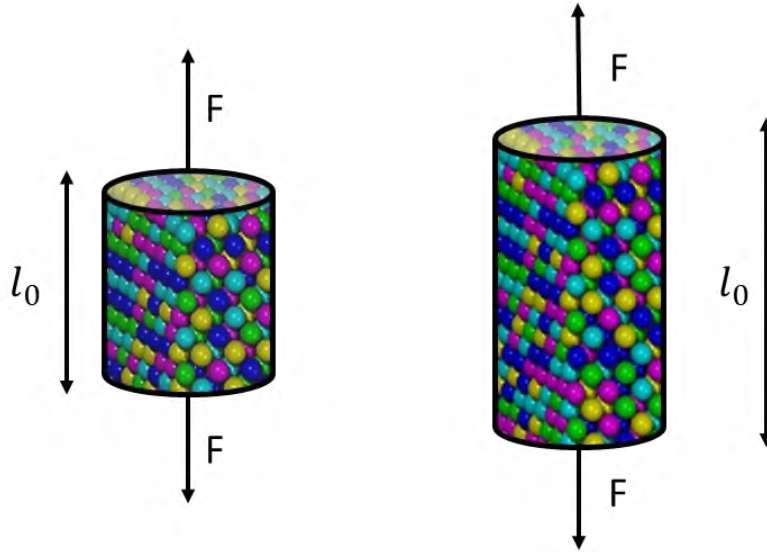


Fig. 11 Representación esquemática de la deformación por tensión. Imagen modificada de [55]

La deformación puede definirse en términos matemáticos mediante la ecuación (14):

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (14)$$

Sin embargo, la deformación no se lleva a cabo en un solo paso, sino que  $l_0$  cambia continuamente durante el proceso. De esta manera, la ecuación (14) puede reescribirse en función de la sumatoria de las múltiples longitudes y la deformación real puede obtenerse mediante:

$$\varepsilon = \sum \frac{L_1 - L_0}{L_0} + \frac{L_2 - L_1}{L_1} + \frac{L_3 - L_2}{L_2} + \frac{L_4 - L_3}{L_3} \dots \quad (15)$$

### 6.1.2.2 Propiedades de compresión-deformación

La compresibilidad se describe como un proceso inverso a la tensión con respecto a la dirección del estrés aplicado; en la compresibilidad el estrés es aplastante. Al igual que en los ensayos de tensión, la carga es monoaxial, opuesta e incrementa gradualmente hasta fracturar el material, Fig. 12. Por lo que la resistencia a la compresión puede ser definida como la carga compresiva máxima que puede soportar antes de fracturarse [55].



Fig. 12 Representación esquemática del sentido de la fuerza aplicada en un ensayo de compresibilidad.

La resistencia a la compresión puede calcularse mediante la fórmula:

$$CS = F/A \quad (15)$$

Donde  $CS$  es la resistencia a la compresión (MPa),  $F$  es igual a la carga máxima aplicada al material [N] y  $A$  es el área transversal del material [ $\text{mm}^2$ ].

#### 6.1.2.2.1 Propiedades de compresión-deformación en aleaciones de alta entropía.

La aleación  $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{7.5}\text{Cu}_{17.5}$  [57] obtenida por molienda mecánica y sinterizadas por SPS es considerada como una extensión de la primera aleación de Cantor  $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}$ . En esta investigación se toma la teoría de la concentración de los electrones de valencia (VEC) y se reemplaza el Mn por el Cu y al Cr por el Al. La adición de

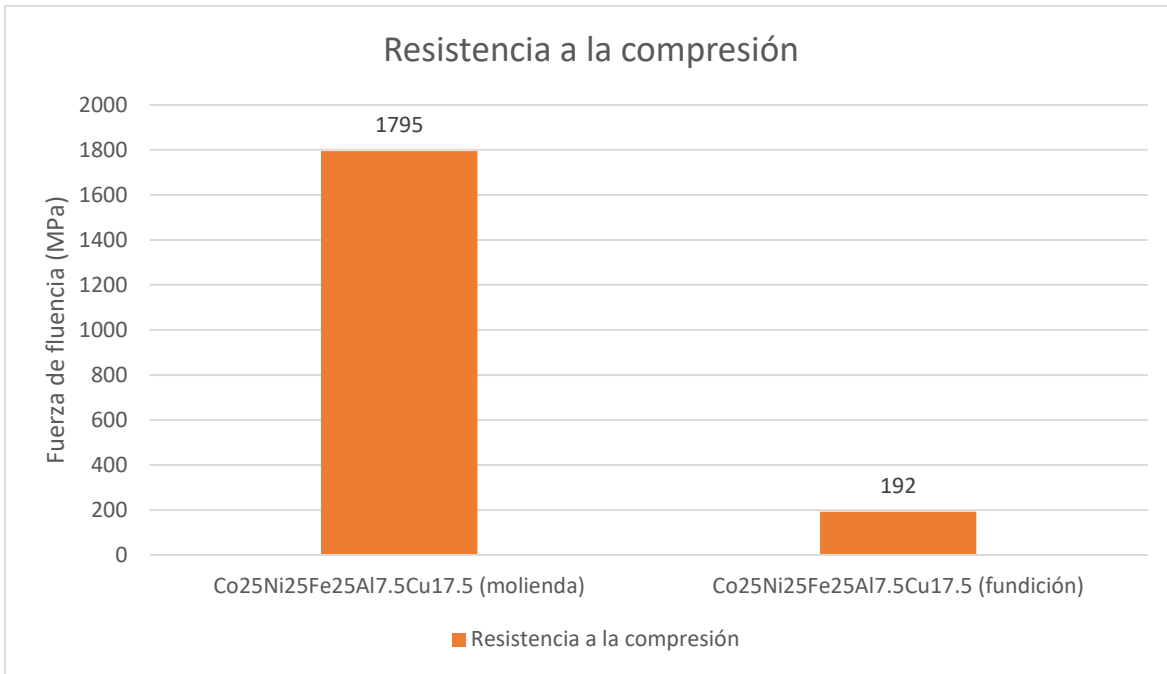
estos elementos en menores proporciones favorece la formación de fases tipo FCC. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4 Parámetros de molienda de la aleación  $Co_{25}Ni_{25}Fe_{25}Al_{7.5}Cu_{17.5}$  [57].

PARÁMETROS DE MOLIENDA						
Tipo de molino	Medio de molienda	Velocidad	Atmósfera	Tiempo de molienda	Agente de control de proceso (PCA)	Relación Bolas/polvos (BTP)
Molino de alta energía tipo planetario	Bolas de WC y vial de acero inoxidable	300 rpm	Ar	45h	Proceso en seco	10:01
				45-49 h	Etanol	

De lo anterior se obtuvo que a las primeras 30 h de molienda la mayor parte de las señales de los elementos de partida han desaparecido y en su lugar se observan las señales características de una fase tipo FCC. Sin embargo, a este tiempo también es observable la contaminación por el medio de molienda. Efecto reportado en aleaciones sintetizadas por molienda mecánica y que se encuentra asociado con factores tales como largos periodos de molienda [58], [59], [60].

La resistencia a la compresibilidad de la aleación  $Co_{25}Ni_{25}Fe_{25}Al_{7.5}Cu_{17.5}$  obtenida por molienda mecánica mostró una marcada diferencia con la misma aleación sintetizada por fundición, Fig. 13. Esto debido a las diferentes contribuciones de los mecanismos de endurecimiento tales como: endurecimiento por dislocaciones y endurecimiento por frontera de grano. La menor resistencia a la compresión de la aleación obtenida por fundición es atribuida mayoritariamente al gran tamaño de grano.



*Fig. 13 Fuerza de fluencia a la compresión de la aleación  $Co_{25}Ni_{25}Fe_{25}Al_{7.5}Cu_{17.5}$  obtenida por molienda mecánica comparada con su contraparte obtenida por fundición [57].*

Más del 80% de las HEAs reportadas en la literatura poseen múltiples fases [61]. Esto implica microestructuras más complejas como la aleación reportada por Rahul John y colaboradores ( $AlCoCrFeNi_{2.1}$ ) cuya aleación posee una mezcla de cuatro fases distintas. Esto mostró un incremento en la fuerza de fluencia a la compresión.

Para la obtención del sistema  $AlCoCrFeNi_{2.1}$  se emplearon los parámetros de molienda mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5 Parámetros de molienda de la aleación AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> [57].

PARÁMETROS DE MOLIENDA						
Tipo de molino	Medio de molienda	Velocidad	Atmósfera	Tiempo de molienda	Agente de control de proceso (PCA)	Relación Bolas/polvos (BTP)
Molino de alta energía tipo planetario	Bolas de WC y vial de acero inoxidable	300 rpm	Ar	1 h en dos intervalos de 30 min	Tolueno	10:01

Los polvos obtenidos del sistema AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> fueron sometidos a 50MPa de presión para peletizar los polvos y posteriormente a SPS a 1000°C durante 15 minutos. Adicionalmente se les aplicó un tratamiento térmico en un tubo de silice sellado a vacío, sometiendo a los pellets a 1200°C durante 10 min, 1 h y 5 h, respectivamente. A las 6h de molienda se obtuvo una aleación de una sola fase tipo FCC. Sin embargo, posteriormente se observó la formación de una fase BCC y la formación de Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, proveniente del PCA. En este caso, la aleación posee una microestructura compleja lo que incrementa en la resistencia del material.

En la aleación previa al tratamiento térmico (MA-SPS) se observó una resistencia a la fractura de 1915 MPa. Después de 10 min de tratamiento térmico la resistencia a la fractura disminuyó a 1875 MPa. Este valor incrementó a 225 MPa tras el tratamiento térmico de 1 h pero al prolongar dicho tratamiento por encima de 5 h se redujo hasta 1584 MPa la resistencia a la fractura, Fig. 14.

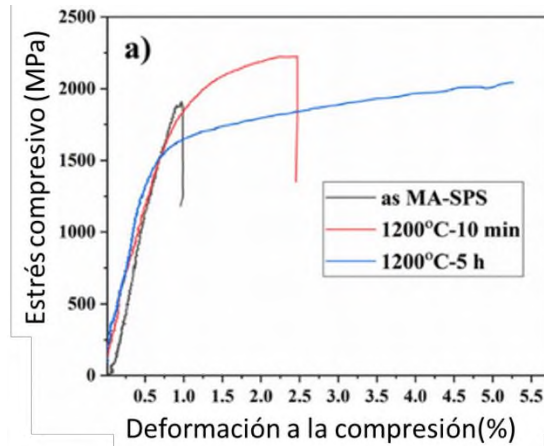


Fig. 14 Curvas de Compresión-deformación para la aleación AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> [60].

## 7. Molienda Mecánica

La molienda mecánica es un proceso en estado sólido que permite la dispersión de fases insolubles. Involucra la mezcla de polvos metálicos de un tamaño conocido para la obtención de aleaciones mediante el uso de molinos de bolas de alta energía. Durante este proceso, los polvos de las materias primas quedan atrapados entre las bolas de molienda tras lo cual sufren una serie de deformaciones, fracturas o soldado en frío (dependiendo las características de los polvos) derivado de la constante colisión entre bolas y polvos [62].

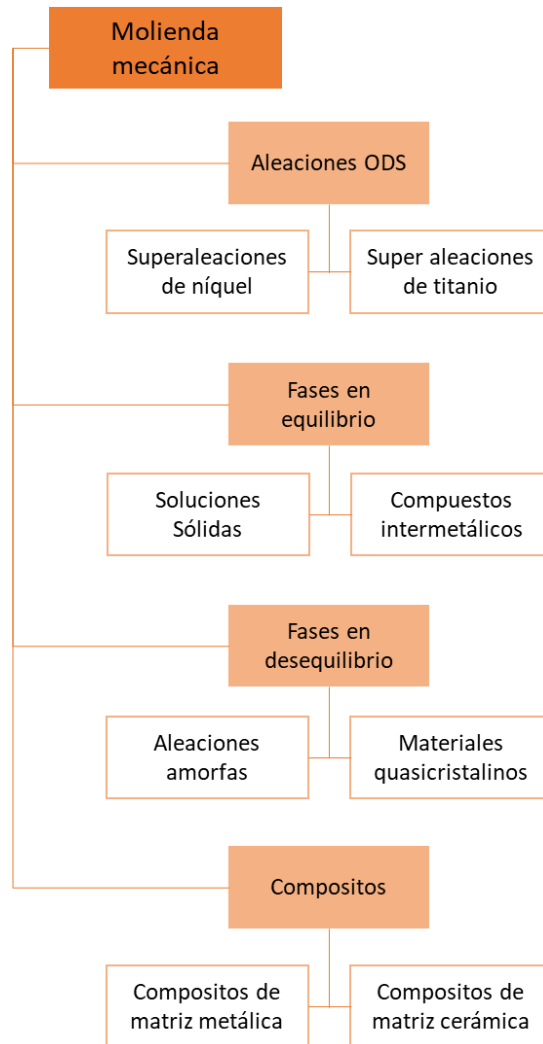
Dentro de las múltiples ventajas que pueden obtenerse gracias a la molienda mecánica, pueden destacarse las siguientes:

- Una ampliación de los límites de solubilidad en estado sólido.
- Refinamiento en los tamaños de los granos.
- La posibilidad de inducir transformaciones a bajas temperaturas, así como temperatura ambiente.
- La disminución en las dificultades de incluir elementos normalmente difíciles de alear.

Sin embargo, la molienda mecánica posee un gran número de parámetros que de no ser controlados correctamente pueden inducir transformaciones indeseadas en la aleación final.

### *7.1 Fundamentos, historia, tipos de molino*

Originalmente, el término “molienda” hacía referencia al proceso de trituración de materiales hasta la obtención de polvos finos. Además de la molienda de minerales como el cuarzo para obtener partículas finas debajo de 70  $\mu\text{m}$ , esta técnica era empleada para moler talco en la producción de polvos corporales, para moler minerales de hierro para la preparación de pellets, entre otras aplicaciones. Sin embargo, la “molienda mecánica” como técnica de síntesis de materiales con propiedades físicas y mecánicas mejoradas en conjunto con el estudio de nuevas fases no fue estudiado sino hasta mediados de 1966 por J. S. Benjamin en “The International Nickel Company (INCO)”. El objetivo era combinar dos propiedades: el endurecimiento por solución sólida en conjunto con la precipitación y dispersión de óxidos (ODS por sus siglas en inglés). De esta manera fue posible desarrollar aleaciones que resistieran las altas temperaturas empleadas para la manufactura de piezas de motores a reacción. La molienda mecánica permitió una correcta dispersión de partículas de óxido ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ) en una superaleación de níquel que hasta ese momento no era posible obtener por los métodos convencionales. Además de la obtención de aleaciones ODS, se observó la obtención de fases amorfas al someter a molienda mecánica polvos de Nb y Sn a temperatura ambiente. Tras lo cual, la molienda mecánica se posicionó como una técnica que permitió la síntesis de nuevas aleaciones y una técnica eficiente para la obtención de nuevos materiales [63], tal como se muestra en la Fig. 15.



*Fig. 15 La molienda mecánica como herramienta pionera para la síntesis de una gran variedad de aleaciones y compuestos a temperatura ambiente [63].*

Las observaciones hasta ese momento fueron:

- Durante la molienda mecánica ocurre una serie de fracturas y soldado en frío de los polvos metálicos constituyentes.
- Los molinos de alta energía permiten que las transformaciones ocurran más rápido.
- Casi cualquier tipo de composición puede obtenerse mediante la molienda.

Para inducir las transformaciones en estado sólido es necesario cumplir con dos condiciones: 1) Unir los sólidos constituyentes a un nivel de actuación interatómico y, 2)

impartir a los átomos la energía necesaria para redistribuir la densidad electrónica tras lo cual sufren una transformación química [62]. Para alcanzar ambos objetivos, la molienda mecánica emplea energía mecánica para activar las reacciones químicas e inducir los cambios estructurales, así como la reducción en los tamaños de partículas.

El proceso comienza desde la selección del tipo de molino. Pese a que existen un gran número de molinos (vibratorios, molinos de bolas, molinos horizontales, etc.). Estos pueden agruparse en dos grandes grupos en función de la velocidad de rotación que pueden alcanzar: 1) Molinos de alta energía y 2) Molinos de baja energía [64].

- Molino de alta energía

- Molino de bolas de atrición:

Este tipo de molino conocido también como “molino de agitación” fue desarrollado en 1922 por Szegvari. En él, se añaden las materias primas en conjunto con el medio de molienda (bolas) en un vial estacionario. Posteriormente, el material se tritura por el movimiento libre de las bolas dentro del vial de molienda las cuales son impulsadas por un agitador rotatorio el cual consiste en un eje central vertical que tiene “brazos” impulsores posicionados horizontalmente, ver Fig. 16. La molienda depende de la velocidad del agitador que normalmente varía entre 75 y 500 rpm, de la geometría del vial, del material que compone el medio de molienda y el vial, así como de la capacidad de llenado del vial. Estos molinos normalmente funcionan a vacío o en atmósferas controladas por gases inertes tales como Ar o He.

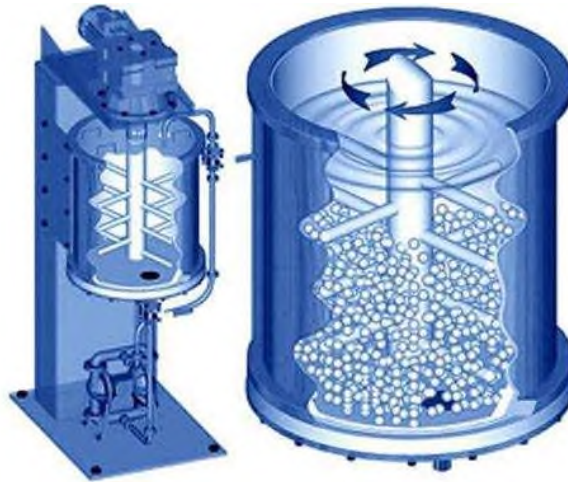


Fig. 16 Representación gráfica del molino de atrición de Szegvari [65].

- Molino de bolas tipo planetario

Los molinos tipo planetario consisten en un disco base equipado con dos soportes para viales. El disco de soporte gira en un sentido opuesto a los dos viales que a su vez giran en su propio eje y alrededor del eje central de la base rotatoria, como en la Fig. 17 A), lo que genera una fuerza centrífuga hasta 20 veces mayor que la aceleración gravitatoria [66]. Dentro de los viales tanto las bolas de molienda como los polvos ruedan en las paredes internas del vial y son arrojadas a altas velocidades a través del mismo provocando la fractura y el soldado de los polvos por los impactos de alta energía, Fig. 17 B).

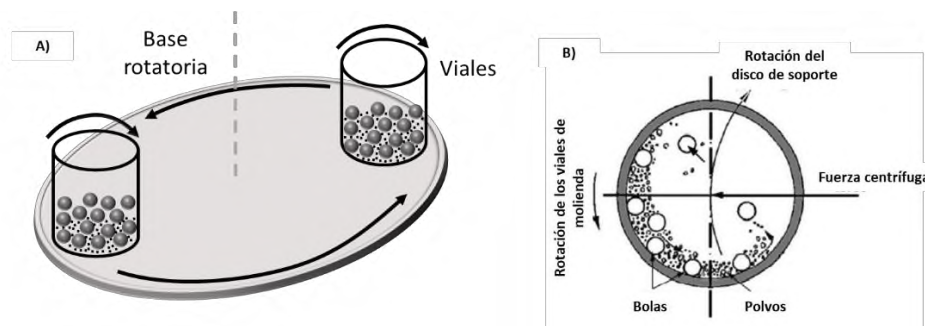


Fig. 17) Representación gráfica del molino de bolas tipo planetario: A) Mecanismo general que describe la base rotatoria y los viales dentro del equipo; B) Movimiento que ejerce la fuerza centrífuga sobre el contenido de los viales [64].

En este tipo de molinos la energía de las colisiones puede ser modificada al variar las revoluciones por minuto de la base giratoria. La posibilidad de controlar la frecuencia de los impactos en conjunto con la velocidad de la base rotatoria permite acortar los tiempos de molienda durante el proceso. Sin embargo, al tener múltiples impactos de alta energía, la temperatura en los tazones de molienda incrementa considerablemente incluso en periodos cortos de tiempo lo que podría repercutir en el producto final.

- Molino de agitación

Los molinos de agitación también conocidos como SPEX consisten en un brazo metálico el cual sostiene un vial cargado con los polvos y el medio de molienda y a su vez oscila en diferentes direcciones a altas velocidades. El vial es agitado de atrás hacia adelante combinado con movimientos laterales a los extremos del vial, movimiento descrito en la Fig. 18. Dentro del vial, las bolas describen un movimiento altamente complejo: chocan con la parte superior del mismo y con la parte inferior, así como con las paredes. A su paso, choca con los polvos.

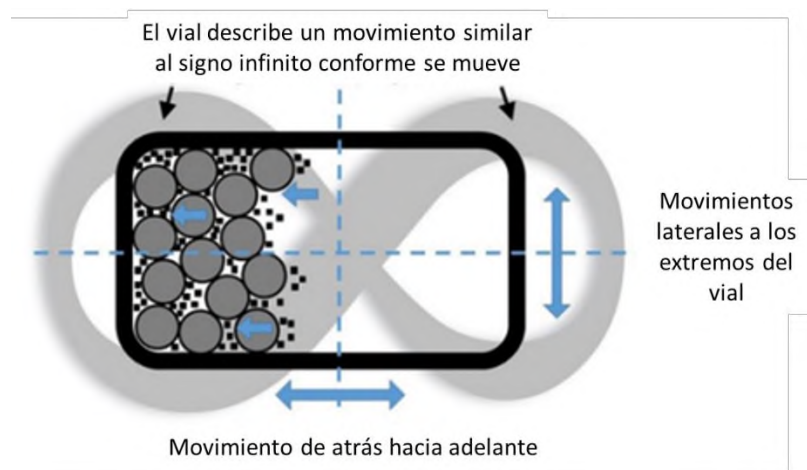
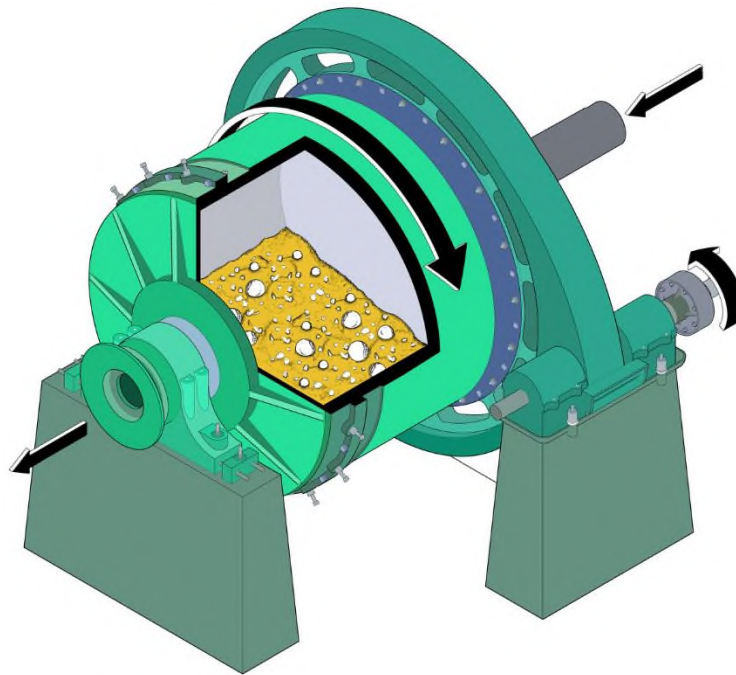


Fig. 18 Principio del movimiento de un molino de agitación [67].

- Molinos de baja energía

- Molinos horizontales

Los molinos horizontales se desarrollaron en 1876 [55] y se caracterizan por emplear bolas o varillas de acero, hierro o WC como medio de molienda. Presentan un gran número de variables que van desde el radio del cilindro, su diámetro, la velocidad de molienda tamaño de las bolas o las varillas, tamaño de partícula, etc. El esquema general de este molino se observa en la Fig. 19. Normalmente este tipo de molinos emplea largos tiempos de molienda para asegurar la formación de las aleaciones.



*Fig. 19 Representación gráfica de un molino de bolas horizontal.*

## *7.2 Molienda mecánica: variables y sus efectos*

La molienda mecánica es un proceso en el que influyen un gran número de variables, las cuales tienen un efecto directo en la morfología de las aleaciones: desde el tamaño de las partículas, el grado de amorfización y la estequiometría final. Por lo que resulta

imprescindible identificar y controlar dichas variables para asegurar la homogeneización en el material final. Estos factores son enlistados a continuación:

- Tipo de molino (Ej. alta o baja energía)

Pese a que existen un gran número de molinos, la elección de estos dependerá de los objetivos del proceso además del tipo de material que va a ser sometido a molienda. Por ejemplo, este procedimiento es ampliamente utilizado en la homogeneización de tamaños de partícula de algunos compuestos que son distribuidos comercialmente desde talcos [68], fármacos [69], entre otros compuestos. El objetivo específico es el proceso de miniaturización denominado también como un efecto “top-down”, este proceso puede (o no) inducir transformaciones químicas en estado sólido [70].

- Material del medio de molienda (Ej. Acero inoxidable, WC, etc.) y tipo de medio de molienda (normalmente bolas).

El material que compone a los viales como al medio de molienda resulta importante durante el proceso debido a las colisiones que toman lugar entre viales-bolas-polvos. La energía que es transferida hacia los polvos se encuentra influenciada tanto por la velocidad del molino como por el peso de las bolas. Por lo que la densidad es uno de los criterios de selección del material de molienda debido a que debe ser lo suficientemente denso como para tener la energía necesaria para inducir cambios morfológicos y dar paso al aleado mecánico. Al ser el medio de molienda uno de los principales factores que inducen las transformaciones, se debe tomar en cuenta:

- La dureza del material: entre más duro sea un material será mayor la eficiencia durante la molienda.
- La fragilidad de los polvos: la fragilidad de los polvos que serán sometidos a molienda es considerada como uno de los principales criterios de selección del medio de molienda. Se define como

fragilidad a la capacidad de los materiales a ser fracturados por lo que el material de molienda debe ser lo suficientemente denso y poseer la dureza ulterior a los polvos procesados. En la Tabla 6 se enlistan los materiales mayormente utilizados en la molienda mecánica.

Tabla 6 Propiedades de densidad y dureza de algunos medios de molienda empleados en la molienda mecánica [64].

Materiales	Dureza de Vickers (GPa)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Empleados en la molienda de:
Carburo de tungsteno y (WC/Co)	15	14.9	Muestras abrasivas y con alta dureza.
Acero temperado (Fe, Cr)	3.29-3.99	7.9	Muestras frágiles y una alta dureza.
Acero inoxidable (Fe, Cr, Ni)	2.4	7.8	Muestras frágiles medianamente.
Óxido de zirconio, ZrO <sub>2</sub>	12.5	5.9	Muestras fibrosas con dureza media.
Nitruro de Silicio, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	17.5	3.25	Muestras abrasivas.
Conrindón, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	3.8	Procesamiento de muestras fibrosas medianamente
Ágata, SiO <sub>2</sub>	12.6	2.65	Muestras suaves y medianamente duras.

- Tamaño de las bolas: el tamaño (diámetro), así como la cantidad de bolas de molienda son un parámetro crucial puesto que el proceso se lleva a cabo mediante el impacto constante de las bolas con los polvos de partida. Para que las colisiones se mantengan constantes y así poder inducir transformaciones, el tamaño de las bolas de molienda debe seleccionarse de manera adecuada. Al incrementar el diámetro de las bolas, la capacidad del vial decrece, lo que limita el libre movimiento de las bolas y disminuye la energía de impacto entre las bolas y los polvos.
- Tipo de proceso (Proceso en seco o proceso en húmedo)

La molienda es por lo general un proceso en seco a través del cual las partículas sufren deformaciones plásticas que solo ocurren cuando hay un equilibrio entre la soldadura en frío y las múltiples fracturas en los polvos. Para que esto ocurra existen dos rutas posibles en el proceso de molienda:

- 1) Ruta en seco, donde solo intervienen los polvos y el medio de molienda.
- 2) Ruta en húmedo, donde interviene un agente de control de proceso (PCA por sus siglas en inglés).

Los PCA son empleados con la finalidad de reducir un exceso de soldadura en frío y evitan un exceso de aglomeración. La cantidad de estos solventes determinarán el tamaño final de las partículas pues el uso de PCAs hace que el tamaño de partícula disminuya.

Los PCA son, por lo general, solventes orgánicos que son adsorbidos por los polvos y reducen la tensión superficial lo que permite minimizar los tiempos de molienda y lograr una mayor homogeneización en el tamaño de las partículas. Por lo general, los PCA deben poseer bajos puntos de ebullición, con la finalidad de que al incrementar la temperatura en el vial este se evapore. Sin embargo, durante el proceso los PCAs se pueden descomponer lo que puede inducir la reacción entre los polvos formando carburos y óxidos.

- **Atmósfera de molienda**

La atmósfera de molienda es uno de los factores más importantes durante el procedimiento. Debido a que los metales son altamente reactivos no solo con el oxígeno presente en una atmósfera de aire sino también con otros gases tales como hidrógeno y nitrógeno por lo que es necesario controlar la atmósfera de molienda para inhibir la oxidación de los metales y la formación de otros compuestos. El efecto de esta variable suele ser controlado mediante la implementación de argón e incluso helio. La mezcla de los polvos suele ser depositada en los viales dentro de una caja de guantes cuya atmosfera es inerte. Otra opción es el uso de vacío [71].

- **Proporción entre las bolas de molienda y el polvo (BTP)**

La importancia de la proporción entre el peso de las bolas de molienda y el polvo sometido a este procedimiento se encuentra relacionado de forma directa con la

energía de impacto, otro factor altamente importante. En principio, al seleccionar un mayor peso de bolas de molienda incrementa el número de colisiones por unidad de tiempo y el proceso se lleva a cabo más rápido. Sin embargo, conforme las colisiones incrementan, de forma paralela incrementa la temperatura dentro de los viales lo que puede inducir cambios estructurales tales como la recristalización de los compuestos. Generalmente, en los molinos tipo planetarios se emplea una relación 10:1 o 20:1, mientras que en los molinos tipo SPEX se emplea una relación 5:1 [71].

- Temperatura de molienda

La temperatura es un factor importante e indirecto en la molienda mecánica. El incremento en la temperatura del vial es un resultado de la sinergia entre el tiempo de molienda, la velocidad y la relación BTP. Conforme el tiempo de molienda y las colisiones dentro del vial incrementan, parte de la energía es disipada en forma de calor. Durante la formación de las aleaciones se producen procesos de difusión por lo que un incremento en la temperatura puede favorecer dicho proceso.

- Tiempo de molienda

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más documentados debido a que tiene en conjunto con las demás variables tales como el tipo de molino empleado, la intensidad de molienda, la relación BTP, un efecto directo en la morfología de las partículas así como ser el responsable de inducir cambios microestructurales durante la molienda [72].

Durante la molienda, conforme el tiempo de molienda incrementa, los polvos sufren una serie de transformaciones que comienzan con la homogeneización de los polvos para posteriormente inducir las múltiples fracturas y soldado en frío que permitan la formación de las aleaciones. Pese a que periodos prolongados de molienda favorecen dichas transformaciones, también el grado de contaminación y la formación de otras fases incrementa. La selección del tiempo de molienda es

generalmente arbitraria, pero como regla general puede establecerse que para molinos de alta energía menos tiempo de molienda será requerido. En cambio, para molinos de baja energía mayor tiempo será requerido [73].

- Energía de impacto/Velocidad de molienda

La energía liberada durante la molienda mecánica depende del tipo de molino, de la densidad y tamaño de las bolas de molienda, de la velocidad de rotación de los viales, entre otras variables. La energía cinética del medio de molienda ( $E= 1/2 mv^2$  donde  $m$  es la masa y  $v$  es la velocidad relativa). Al incrementar la velocidad de molienda y así, la energía de impacto, mayor energía será transferida a los polvos. Sin embargo, al incrementar la energía de impacto, la temperatura dentro del vial incrementa, lo que en primera instancia favorece la difusión. Sin embargo, este incremento a su vez conduce directamente a la descomposición de las soluciones sólidas y en la contaminación de los polvos puesto que, en conjunto, estos factores erosionan inevitablemente el medio de molienda. Por el contrario, si la energía de impacto es baja conduce mayor tiempo de molienda será requerido [74]. Pese a que la energía de molienda es un parámetro importante, no es posible controlarlo en todos los tipos de molino como es el caso del SPEX donde la velocidad de molienda es una constante, es por ello que algunos autores prefieren utilizar el término: “intensidad de molienda”. Este último término define a la intensidad como una función de la relación BTP ( $=M_b/M_p$ ) así como de la velocidad y frecuencia de las bolas:

$$I = \frac{M_b V_{max} f}{M_p} \quad (16)$$

Donde  $M_b$  es la masa de las bolas,  $V_{\max}$  es la velocidad máxima de la bola,  $f$  es la frecuencia de impacto y  $M_p$  es la masa del polvo depositado en el vial. De esta forma la intensidad de la molienda conforme la frecuencia de impacto, la velocidad y la masa de las bolas incrementa [75].

### *7.3 Mecanosíntesis, aleado mecánico, activación mecánica y reducción del tamaño de partícula*

La energía mecánica ha sido ampliamente utilizada para inducir cambios en la materia. En tiempos modernos es empleada para redireccionar el modo en el que se inducen las reacciones químicas al inhibir el uso de solventes tóxicos que minimicen el riesgo tanto para el usuario como para el medio ambiente. Esto posiciona a las reacciones inducidas por energía mecánica como una de las más viables de acuerdo a los 12 principios de la química verde [76].

Pese a ser empleada desde tiempos remotos no fue sino hasta mediados del siglo XX con el estudio de la cristalografía, el descubrimiento de la difracción de rayos X y el amplio desarrollo del saber en la mecánica cuántica, el concepto de átomos y enlaces que pudo elucidarse el efecto que la energía mecánica tenía sobre la materia. Al ser empleada en un gran número de campos de estudio, la molienda recibe diversos nombres tales como mecano-síntesis o aleado mecánico, entre otras denominaciones. Pese a que la tecnología implementada es, por lo general, la misma, el área de estudio y la acción que dicha energía tenga sobre la materia será en función de los equipos y el tipo de materias primas que se procesen [77]. Ambas terminologías (Mecanosíntesis y aleado mecánico serán brevemente discutidos en esta sección:

- “Mecanosíntesis” es un término acuñado por Suranarayana [73] quien define a este proceso como “síntesis mecanoquímica”. Este término ha sido ampliamente utilizado en el área de química desde la síntesis de polímeros naturales y de

fármacos y, de acuerdo con la IUPAC se define a la síntesis mecanoquímica como *“Una reacción química que es inducida por la absorción directa de energía mecánica”* [78].

- El “aleado mecánico” es un término que define la formación de aleaciones y compuestos intermetálicos promovidos por activación mecánica. Estas aleaciones se forman durante la continua fractura y soldado en frío de los polvos. Esta tecnología ha permitido desarrollar aleaciones con elementos que en estado líquido a altas temperaturas son inmiscibles o incompatibles [79].

Independientemente de la terminología empleada, la molienda mecánica induce cambios en la materia a través de la activación mecánica, término adoptado por Smékal [80] para definirla como un proceso que incrementa la reactividad de una sustancia que se encuentra químicamente sin carga.

El incremento en la energía de activación se ve reflejado en trabajo realizado para deformar las superficies de los polvos y formar microcavidades así como en la creación de nuevas superficies. Esta energía depende al tiempo y la capacidad de los molinos, pero casi en su totalidad de las bolas de molienda. Las materias primas, al ser molidas acumulan energía (energía potencial además de un incremento en la energía interna derivado de las múltiples fracturas, así como un incremento en la energía superficial [81]. Una de las diferencias notorias entre los procesos que involucran activación térmica y mecánica es que, en la activación mecánica promueve las reacciones físicas mediante las dislocaciones y defectos en la red cristalina mientras que la temperatura es una variable intensiva.

El trabajo realizado por la activación mecánica es considerado como un proceso de cuatro etapas propuesto por Molcanov [82]:

- Etapa 1: Durante una primera etapa de la activación, en las estructuras cristalinas de los metales de partida los átomos se desvían de sus posiciones

originales lo que provoca desorden en la red cristalina y cambios en los parámetros de red.

- Etapa 2: Durante esta etapa se forman nuevas superficies y comienzan a fracturarse las partículas de polvos.
- Etapa 3: Durante la tercera etapa ocurre la miniaturización de los polvos, la energía se acumula en la superficie en la interfase lo que tiene un efecto directo en las propiedades termodinámicas de las sustancias.
- Etapa 4: Durante la última etapa, los polvos obtenidos dejan de ser los metales de partida y pasan a ser un composito cuyas propiedades y estructura son completamente distintas a las de las materias primas.

## 8. HEAs obtenidas por molienda mecánica

La investigación relacionada con aleaciones de alta entropía sintetizadas por molienda mecánica comenzó a explorarse en el 2008 por Varalakshmi, Kamarak y Murty [15]. En esta investigación se estudió una aleación de AlFeTiCrZnCu obtenidas tras 20 horas de molienda en un molino de bolas tipo planetario. Durante las primeras 10 horas de molienda los elementos comenzaron a difundirse y posteriormente a las 15 horas formaron una solución sólida homogénea con una estructura cristalina tipo BCC. La primer hipótesis formulada entorno a los largos periodos de molienda fue que debido al efecto cinético del núcleo composicional se provocaba una lenta difusión de los metales. Otra de las observaciones destacables fue que la estructura cristalina del producto de molienda se mantenía íntegra incluso después de un tratamiento térmico a 800°C durante 1 h, lo que mostraba su estabilidad.

Posteriormente, las investigaciones en el área aumentaron de forma considerable. De acuerdo con Vaidya y colaboradores, en el 2018 se reportaron hasta 131 aleaciones de alta entropía sintetizadas por molienda mecánica [83]. Del 2018 al 2021 el número de publicaciones ha incrementado exponencialmente posicionando a la molienda mecánica como uno de los métodos más empleados en la síntesis de aleaciones de alta entropía.



Fig. 20 Número de publicaciones relacionadas con aleaciones de alta entropía sintetizadas por molienda mecánica [83].

En el estudio de las aleaciones de alta entropía obtenidas por molienda mecánica se utilizan molinos de alta energía, entre los que predominan los molinos SPEX y molinos de bolas tipo planetario, y medios de molienda de alta densidad (WC o acero inoxidable). Los procesos son llevados a cabo en atmósferas controladas de argón y utilizan diversos PCAs para inhibir el soldado en frío (desde tolueno, etanol, hasta ácido esteárico).

### 8.1 Sistemas reportados (condiciones – propiedades)

Inicialmente en el estudio de las HEAs obtenidas por molienda mecánica se exploraban las aleaciones de Cantor o de metales de transición obtenidas por métodos clásicos tales como fundición o por horno de arco eléctrico. Lo que se buscaba era obtener HEAs con mejores propiedades mecánicas, ya que es conocido que la molienda mecánica induce defectos en las redes cristalinas de las aleaciones lo que provoca que sus propiedades mecánicas varíen considerablemente al ser comparadas con aquellas obtenidas por métodos tradicionales, incluso cuando su composición sea igual. Tal es el caso de la aleación  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  estudiada por Youseff [84]. Por otro lado, se empezaron a explorar nuevos sistemas, por ejemplo: en los sistemas donde se empezaron a incluir elementos de bajos puntos de fusión

y altas presiones de vapor. Estas aleaciones fueron denominadas más tarde como aleaciones de alta entropía de baja densidad, por poseer densidades menores a  $3 \text{ gcm}^{-1}$ . Sin embargo, pese a que diversos sistemas habían sido estudiados con anterioridad por métodos tradicionales ( $\text{Al}_{20}\text{Be}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{Ti}_{35}$  [85],  $\text{Mg}_x(\text{MnAlZnCu})_{100-x}$  [86],  $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{20}$ ,  $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{10}\text{Cu}_{10}$ ,  $\text{Sr}_{20}\text{Ca}_{20}\text{Yb}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{4.5})_{20}\text{Zn}_{20}$  [87]), por molienda mecánica muchos de ellos poseían fases complejas y, dependiendo su composición, la densidad final podía ser superior a  $3 \text{ gcm}^{-1}$ . En el caso de la aleación  $\text{Mg}_x(\text{MnAlZnCu})_{100-x}$  [88], obtenida por fundición por inducción, se reporta que conforme se incrementa la concentración de Mg se aumenta el número de fases formadas. Algunas de las fases formadas son: hexagonal compacta, icosaédrica, una fase correspondiente a  $\text{Mg}_7\text{Zn}_3$  y otra a Mg. Como resultado de este gran número de fases, la microestructura de estas aleaciones es compleja, Fig. 20. Adicionalmente, la densidad de estas aleaciones disminuye conforme la concentración de Mg incrementa, alcanzando densidades de hasta  $4.29 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con una mínima concentración de magnesio. La dureza de estas aleaciones sigue la misma tendencia que la densidad.

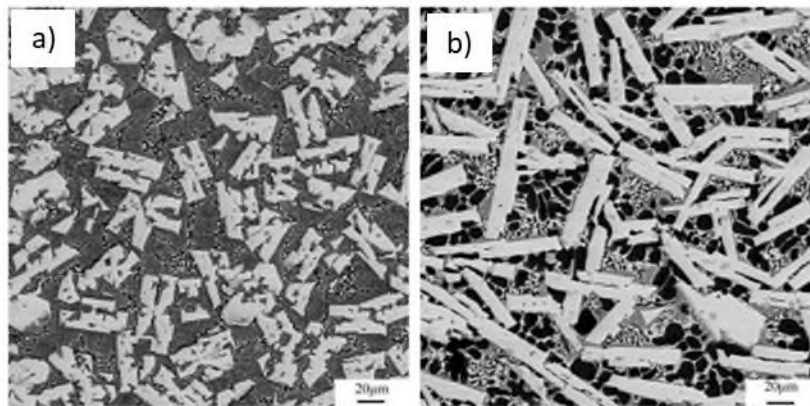


Fig. 21 Imágenes SEM de dos aleaciones con diferentes concentraciones de Mg: a)  $\text{Mg}_{43}(\text{MnAlZnCu})_{57}$  y b)  $\text{Mg}_{45.6}(\text{MnAlZnCu})_{55.4}$  obtenidas mediante fusión por inducción

Se ha reportado que la aleación  $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{20}\text{Ti}_{30}$  [84] posee una densidad máxima de  $2.67 \text{ cm}^{-1}$  y una dureza de 5.8 GPa; estas propiedades son considerablemente superiores a

las observadas en la misma aleación obtenida por métodos clásicos. Esta diferencia en las propiedades es atribuida en gran medida a los defectos inducidos por la molienda mecánica y a la fase cristalina estabilizada. Por ejemplo, el tratamiento térmico de la aleación a 500°C durante 1 h promueve la transición de fases de FCC a HCP, modificando la dureza de la aleación de 5.8 GPa a 4.9 GPa.

Dentro del estudio de aleaciones de baja densidad se encuentra también la aleación  $Al_{20}Cu_{20}Si_{20}Zn_{20}Fe_{20}$  estudiada por Sharma, Oh y Ahn [89]. En esta aleación sintetizada en un molino de bolas tipo planetario se usaron viales y medio de molienda de WC y los parámetros de molienda enlistados en la Tabla 7. Posteriormente, se sinterizaron los polvos por SPS a 600, 650, 700 y 800°C a razón de 100°C/min.

Tabla 7 Parámetros de molienda de la aleación  $Al_{20}Cu_{20}Si_{20}Zn_{20}Fe_{20}$  [89]

Composición (at. %)	Tiempo de molienda (h)	Relación BTP	Vial (rpm)	Disco rotatorio (rpm)	Agente de Control de Proceso
$Al_{20}Cu_{20}Si_{20}Zn_{20}Fe_{20}$	0, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 45	10:01	600	300	Ácido esteárico (0.2%)

La aleación  $Al_{20}Cu_{20}Si_{20}Zn_{20}Fe_{20}$  comienza a formarse durante las primeras 5 h de molienda, alcanzando completa homogeneidad a las 45 h del proceso. A las 45 h de molienda se forman tres fases: una FCC, una BCC, y la tercera fase correspondiente al silicio, debido a que la estructura cúbica tipo diamante que presenta el silicio es difícil de deformar. En los patrones de difracción de la Fig. 21 se observa la evolución de las fases con respecto al tiempo de molienda. Los polvos resultantes presentaron una dureza de 690 HV previo al tratamiento térmico, y al ser sinterizada (600 a 800°C) esta propiedad se incrementó a 974 HV. En esta aleación, el tratamiento térmico favoreció la cohesión de los elementos y la densificación del material de 4.9-5.24 g/cm<sup>3</sup>. Sin embargo, alrededor de 419°C el Zn comienza a evaporarse.



Tabla 8 Parámetros de molienda de las HEAs CoCrCuFeNi, CoCrFeCuNi, CoCrFeNi

Sistema	Tipo de molino / velocidad (rpm)	Material de molienda y viales	Relación BTP	Atmósfera de molienda	PCA	Tiempo de molienda
(A) CoCrCuFeNi [90]	Planetario/300	WC	10:01	Aire	Tolueno	10 min, 5 h, 10 h, 15 h y 20 h
(B) CoCrFeCuNi [93]	Planetario/450	WC	10:01	Argón	Sin solvente durante 25 h y Etanol 25-30 h	30 h totales
(C) CoCrFeNiCu [92]	Planetario/350	Acero inoxidable	15:1	Argón	Sin PCA	200 h
					Etanol absoluto	2 h
CoCrFeNi	Planetario/300	Acero al cromo	10:01	Aire	Tolueno	10min, 5 h, 10h, 15 h

Lo primero que se quiere resaltar de la Tabla 8 son los tiempos de molienda: pasando de 2 h (C) hasta 200 h en (C). Es conocido que largos tiempos de molienda inducen dislocaciones en los parámetros de la red cristalina y que la contribución de las fases cristalinas, así como del tipo de elementos y su homogeneización derivan en variaciones de las propiedades mecánicas de las aleaciones. Debido a esto un mismo sistema puede presentar diferente dureza dependiendo las condiciones experimentales. La microdureza de estas aleaciones se muestran graficadas en la Fig. 22, y son comparadas con la aleación CoCrCuFeNi obtenida por horno de arco eléctrico [94]. Esta última aleación poseía una sola fase dendrítica tipo FCC y una dureza máxima de 133 HV.

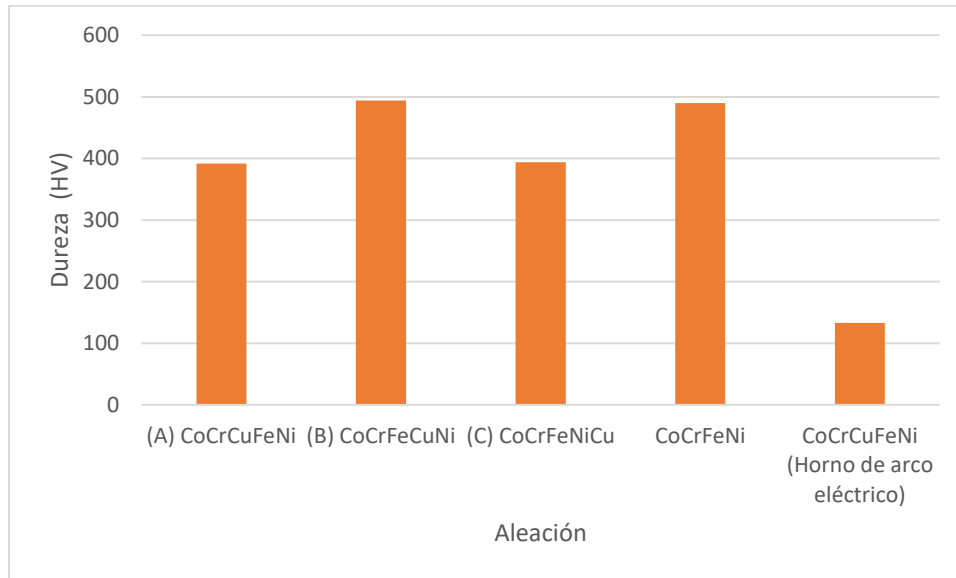


Fig. 23 Gráfico comparativo de la dureza (HV) de las aleaciones (A) CoCrCuFeNi, (B) CoCrFeCuNi, (C) CoCrFeNiCu, CoCrFeNi y CoCrCuFeNi (Horno de arco eléctrico).

En la Fig. 23 se observa un incremento considerable de la dureza en las aleaciones sintetizadas por molienda mecánica en comparación con la aleación sintetizada por horno de arco eléctrico. De acuerdo con lo reportado para la aleación (B) CoCrFeCuNi, este incremento en la dureza de las HEAs es derivado del refinamiento de los granos en la microestructura. La relación entre el afino de grano y la dureza es derivada del efecto Hall-Petch. La dureza en las aleaciones (B) CoCrFeCuNi (494 HV) y CoCrFeNi (490 HV) puede justificarse mediante la formación de una fase sigma ( $\sigma$ ) que se forma durante el proceso de sinterizado. Adicionalmente, esta fase se presenta únicamente en las HEAs cuyo sinterizado se llevó a cabo en rampas de calentamiento en vez de ser un calentamiento directo. De acuerdo con Lee *et al.* [95], las aleaciones que contienen Cr en su composición se estabilizan por encima de 800 °C en soluciones sólidas con una fase cristalina tipo FCC; sin embargo, por debajo de 800 °C precipita la fase sigma ( $\sigma$ ). Park *et al.* [96] indican que el tratamiento térmico y un enfriamiento gradual provoca la precipitación de la fase  $\sigma$ , abundante en Cr. La precipitación de la fase  $\sigma$  se da específicamente en las fronteras de grano lo que contribuye en gran medida en la dureza de la aleación. Precipitados de la fase  $\sigma$  se observan en la Fig. 24.

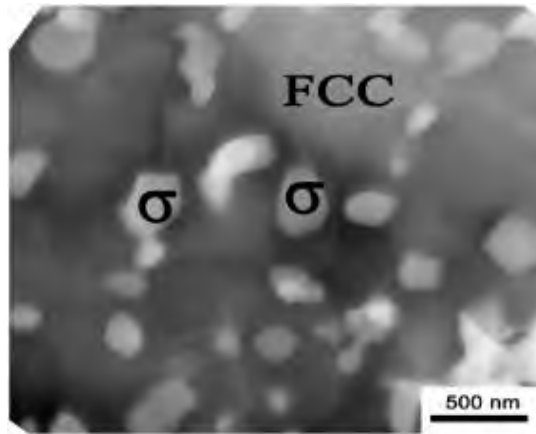


Fig. 24 Micrografía SEM de la aleación CoCrFeMnNi donde se observan la fase mayoritaria FCC y los precipitados de la fase sigma ( $\sigma$ ) [96].

Al ser comparadas con la HEA CoCrCuFeNi obtenida por horno de arco eléctrico cuya microestructura dendrítica consiste en una sola fase tipo FCC con una fase interdendrítica abundante en Cu, observable en la Fig. 24. Esta aleación presentó una dureza máxima de 133 HV.

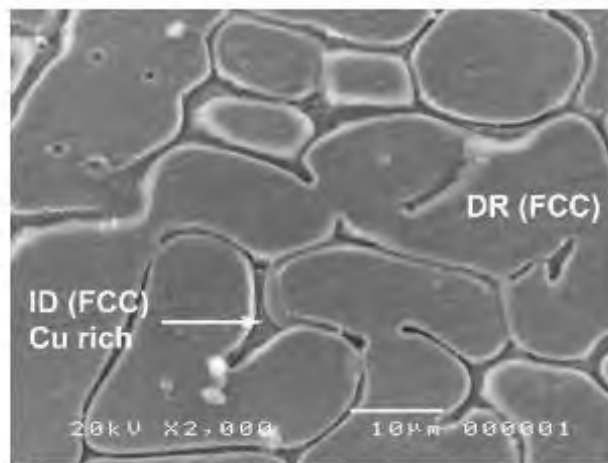


Fig. 25 Imagen SEM de la microestructura de la aleación CoCrFeMnNi obtenida por horno de arco eléctrico.

### 8.3 Microestructuras

La molienda mecánica, como se ha dicho con anterioridad, es un proceso de múltiples etapas en las cuales ocurren diversas transformaciones en la morfología de las partículas, así como de la distribución y homogeneización de los elementos. Todos estos parámetros

tienen un efecto directo en la microestructura de las aleaciones, Fig. 21. Es en esta microestructura donde se evidencian los defectos inducidos por la molienda los cuales tienen un efecto directo en las propiedades mecánicas de las aleaciones. Así mismo, la evolución de la microestructura permite estudiar el efecto que el tratamiento térmico ejerce sobre las aleaciones y su estabilidad térmica. Muchas veces el tratamiento térmico utilizado no es el adecuado ya que promueve la segregación de algunos elementos en forma de precipitados o promueve transiciones de fase que alteran las propiedades mecánicas de las aleaciones.

En la Fig. 26 se muestra la microestructura de la aleación NiCoAlFeCuCr [97] a diferentes tiempos de molienda. La molienda se realizó en un molino de bolas tipo SPEX usando atmósfera controlada de Ar. Por difracción de rayos X se puede ver que la aleación se forma a partir de 10 h de molienda y que a mayores tiempos de molienda sólo incrementa su cristalinidad (Fig. 26 C). Sin embargo, la microestructura de la aleación a 10 h de molienda no es homogénea, sino que posee una estructura laminar característica del proceso (Fig. 25 A). En cambio, tras 30 h de molienda, la aleación presenta una microestructura homogénea lo que indica una alta homogeneización de los elementos y la formación de una solución sólida.

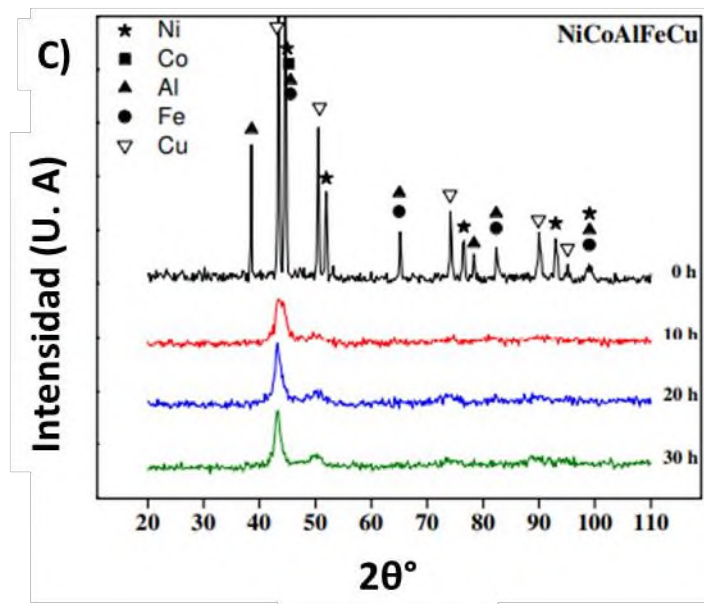
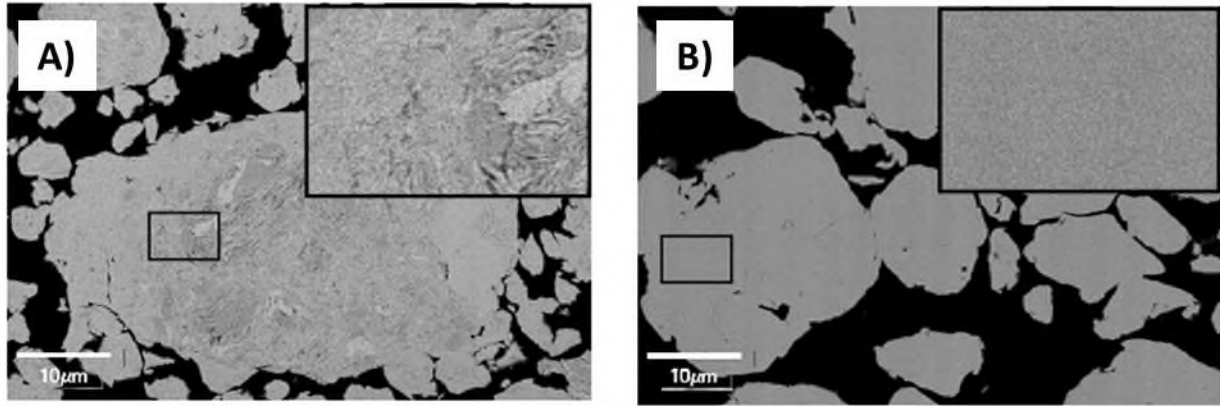


Fig. 26 Evolución de la microestructura en función del tiempo de molienda de la HEA NiCoAlFeCuCr. A) Micrografía SEM de la aleación tras 10 h; B) Micrografía SEM de la aleación tras 30 h; C) Patrón de difracción de Rayos X de la evolución de las fases con respecto al tiempo.

Otro ejemplo es la aleación AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub> [60]. La aleación se obtuvo en un molino de bolas planetario usando 300 rpm en intervalos de 30 min. Tras 6 h de molienda se reportó la formación de dos fases, una con estructura cristalina FCC y otra BCC (B2). Después de la molienda se realizó un tratamiento térmico buscando obtener una sola fase. Sin embargo, después del sinterizado se observaron cuatro fases. Las fases FCC y BCC permanecieron, aunque la intensidad de los picos característicos de la fase FCC incremento significativamente lo que indica una mayor cristalinidad, y se formaron dos nuevas fases Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formación de la fase Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> se asocia a la gran afinidad del Cr por el C, el cual

proviene de la descomposición del tolueno empleado como agente de control de proceso durante la molienda. La formación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se asocia a la gran afinidad del Al por el  $\text{O}_2$  de la atmósfera. En la Fig. 27 se muestra la microestructura de la aleación  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  después del tratamiento térmico.

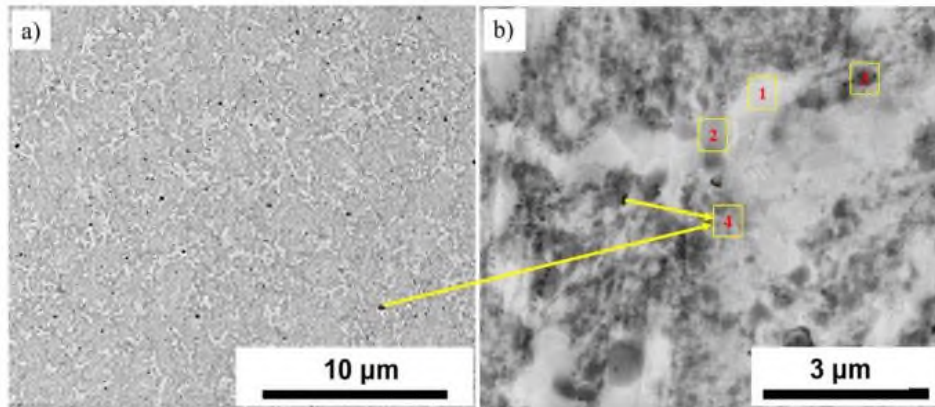


Fig. 27 Micrografías SEM BSE de la aleación  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  posterior al SPS a (a) bajo aumento y (b) alto aumento. 1ra Fase color blanco (FCC), 2da Fase color gris claro (B2), 3ra Fase color gris oscuro (CrC) y 4ta Fase puntos negros (AlO).

#### 8.4 Estabilidad de la(s) fase (s)

La molienda mecánica es un proceso de múltiples etapas siendo la primera de estas la homogeneización de los tamaños de partícula y distribución de los elementos, proceso observable mediante difracción de rayos X. Conforme el proceso avanza, se comienza a observar una disminución en las intensidades de las reflexiones lo que indica que el aleado comienza. Posteriormente, se espera un incremento en la cristalinidad de la aleación, lo que indicaría que todos los elementos se han disuelto formando una aleación homogénea.

En el caso de las aleaciones discutidas anteriormente, (A)  $\text{CoCrCuFeNi}$  [90], (B)  $\text{CoCrFeCuNi}$  [91], (C)  $\text{CoCrFeNiCu}$  [92] y  $\text{CoCrFeNi}$  [93] (Tabla 8), se ilustró perfectamente el efecto de las variables de molienda en la evolución de las fases así como su estabilidad tras el sinterizado. De acuerdo con Praveen *et al.* [93] la estabilidad de la fase tipo FCC en las tres aleaciones (A-B-C) puede explicarse en primera instancia mediante la disolución del Fe y el

Co en Ni. Una primera hipótesis sobre la afinidad de estos elementos es atribuida a su similitud en los radios atómicos: Fe, Co y Ni; 2.04, 2.00 y 1.97 respectivamente, mientras que del Cr y el Cu son 2.06 y 1.96 [98]. La disolución de los elementos depende de la composición, por ejemplo, para la aleación CoCrFeNi (Fig. 26 a) la disolución comienza durante las primeras 5 h de molienda, mientras que para la aleación (A) CoCrCuFeNi (Fig. 26 b) ocurre durante las primeras 10 h de molienda. La disolución de los elementos se puede observar en la disminución de la intensidad de las reflexiones características de los elementos de partida. Así mismo, la intensidad de las reflexiones asociadas a la estructura tipo FCC del Ni decrece significativamente tras lo cual la señal se ensancha y conforme la molienda continúa la intensidad vuelve a aumentar lo que indicaría la formación de una nueva fase FCC correspondiente a la solución sólida formada. Sin embargo, aunque se utilicen las mismas condiciones, mientras que en el sistema CoCrFeNi (Fig. 28 a) se obtiene una sola fase FCC, en el sistema (A) CoCrCuFeNi (Fig. 28 b) se obtienen dos (FCC y BCC). Lo que indica que el control de las fases no solo se debe a las condiciones de molienda sino también a la naturaleza de los elementos de la aleación.

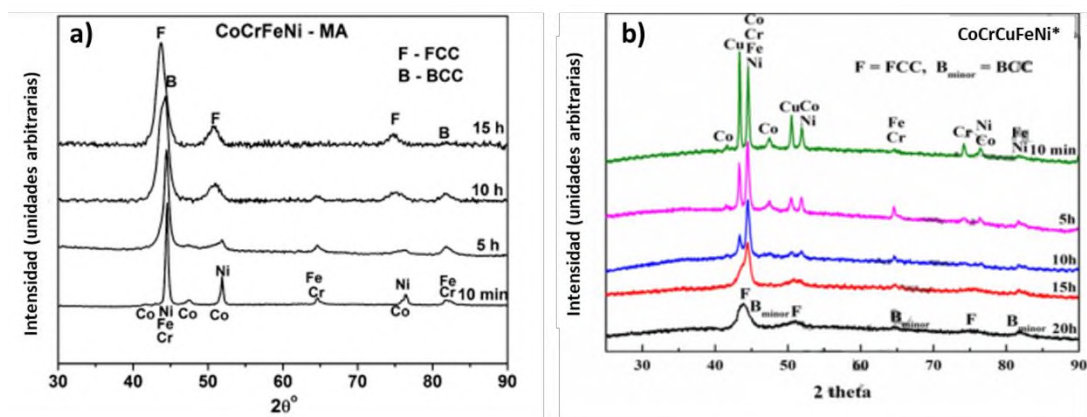


Fig. 28 Patrones de difracción de rayos X de la transformación de fases en función del tiempo durante la molienda mecánica de: a) CoCrFeNi, b) CoCrCuFeNi (A).

En el caso de la aleación (C) CoCrFeNiCu el aleado comienza tras las primeras 10 h de molienda, siendo el Co el primer elemento en disolverse al igual que en las aleaciones (A)

CoCrCuFeNi y CoCrFeNi. Al alcanzar las 15 h de molienda todos los picos correspondientes a los elementos de partida desaparecen siendo el Ni el último elemento en disolverse. Tras 20 h de molienda se observa la formación de dos soluciones sólidas (BCC y FCC). La cristalinidad de ambas fases aumenta tras 40 h de molienda. Sin embargo, al alcanzar las 80 h de molienda la intensidad de la fase BCC desaparece, identificándose únicamente la fase FCC. Al cabo de 200 h el único cambio es la disminución en la intensidad de los picos de la solución sólida. Esta evolución de fases se observa en los patrones de difracción de la Fig. 29.

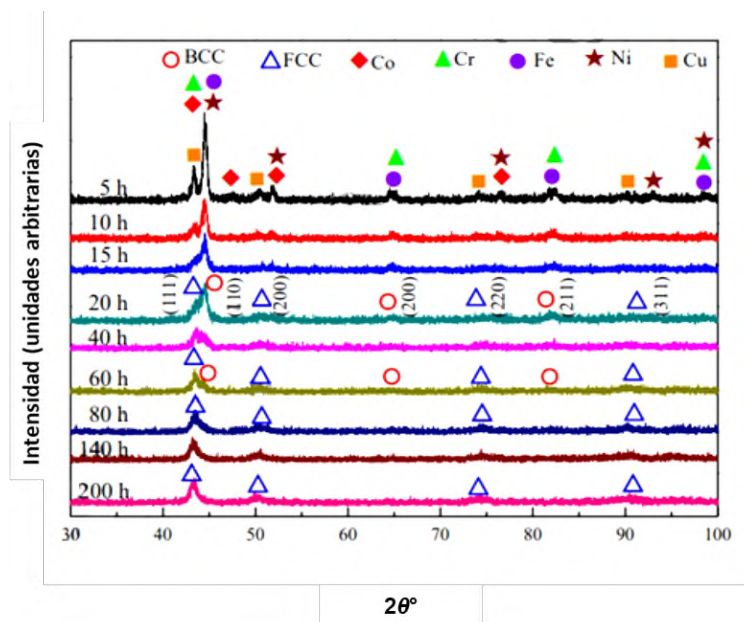


Fig. 29 Patrones de difracción de rayos X mostrando la transformación de fases de la formación de la aleación (C) CoCrFeNiCu en función del tiempo.

A su vez, el efecto del sinterizado en la estabilidad de las fases se puede estudiar variando la temperatura y/o el tiempo de tratamiento. Tras 20 h de molienda en el sistema (A) CoCrCuFeNi se forman dos fases cristalinas (FCC y BCC). Sin embargo, después de un tratamiento de sinterizado de plasma de chispa las fases presentes originalmente se mantienen y además se promueve la formación de una tercera fase, sigma ( $\sigma$ ). La transformación de fases se observa de forma distinta en el caso de la aleación (B) CoCrFeCuNi donde se emplea un sinterizado de alta presión (HPs por sus siglas en inglés).

En este caso, la fase BCC desaparece durante este proceso. Este efecto es atribuido a una transición de fases metaestables BCC a FCC por efecto de la presión y la temperatura, Fig. 30. Al ser comparados con los patrones de difracción de Fig. 28, las reflexiones correspondientes a la fase FCC se desplazan a ángulos mayores, lo que indica que hay una disminución en los parámetros de red debido a un incremento en el tamaño del cristalito durante el sinterizado. Por lo que, los parámetros de red de la fase FCC pasan de 3.59 Å a 3.54 Å, según lo reportado. Al observar los patrones de difracción (Fig. 28), las reflexiones de la HEA post-HPs se vuelven más estrechas en comparación con los polvos de molienda lo que indica que las condiciones de sinterizado provocan una mayor cristalinidad y una microestructura más homogénea en la aleación.

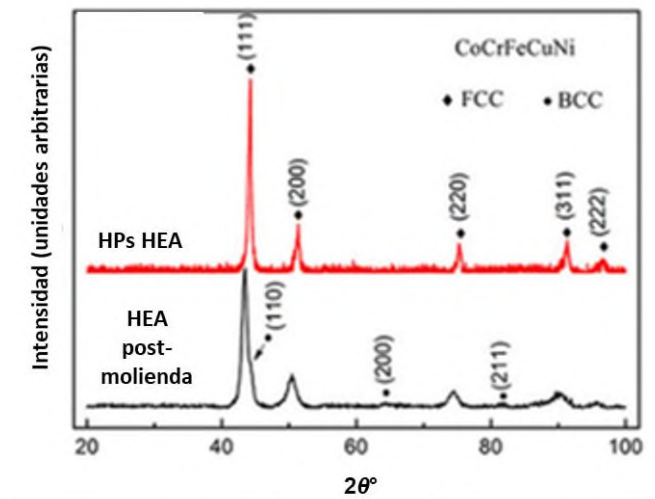


Fig. 30 Patrón de difracción de rayos X de la aleación CoCrFeCuNi (B). En negro se muestra el patrón de rayos X de los polvos tras 20 h de molienda y en rojo el patrón de la HEA tras el sinterizado de alta presión.

Las condiciones de sinterizado de las cuatro aleaciones se enlistan en la Tabla 9 así como las fases obtenidas en cada uno de los experimentos.

Tabla 9 Condiciones experimentales del sinterizado de tres HEAs y una aleación cuaternaria.

SISTEMA	Sinterizado	Temperatura	Presión	Fases	
				Post-molienda	Post sinterizado
(A) CoCrFeCuNi	Sinterizado de alta presión	1000°C/15 min	5 GPa	FCC/BCC	FCC
(B) CoCrCuFeNi	Sinterizado por plasma de chispa	100°C/min hasta alcanzar 570 y 800°C 50°C Hasta 1000°C	-----	FCC/BCC	FCC / $\sigma$
(C) CoCrFeCuNi	Sinterización de prensado en caliente al vacío (VHPs)	950°C/ 1 h	30 MPa	FCC	Dos fases FCC
CoCrFeNi	Recocido en crisol de alúmina	30°C/min hasta alcanzar 1000°C/15min	-----	FCC/BCC	FCC/ $\sigma$

En el caso de la aleación (C) CoCrFeCuNi también se ha obtenida por sinterización de prensado en caliente al vacío, técnica ampliamente utilizada para formar filmes. En el caso de esta HEA los filmes formados estabilizan la fase FCC formada durante la molienda, sin embargo, también se forma una segunda fase FCC abundante en Cu. Ambas fases son formadas debido a que existe una transformación de la fase tipo FCC formada durante la molienda en una fase metaestable que se transforma a fase en equilibrio abundante en Cu posteriormente al sinterizado.

El siguiente ejemplo es la aleación de baja densidad MgAlSiCrFeNi [99]. Las condiciones experimentales del sistema se enlistan en la Tabla 10, mientras que la evolución de las fases fue investigada en función del tiempo (Fig. 31). A las 10 h de molienda el Al y el Mg empiezan a difundir. Al cabo de 20 h ocurre la disolución parcial del Ni, Cr, Si y Fe. Después de 30 h ocurre la formación de una solución sólida tipo BCC. Sin embargo, a este tiempo el Si no se ha disuelto por completo. Al cabo de 50 h de molienda, las reflexiones correspondientes al Si comienzan a disminuir lo que indica que la cantidad de Si sin disolver es menor, esto va

acompañado de un ensanchamiento en las reflexiones características de la fase BCC debido a los largos tiempos de molienda lo cual deriva en altas distorsiones en la red cristalina.

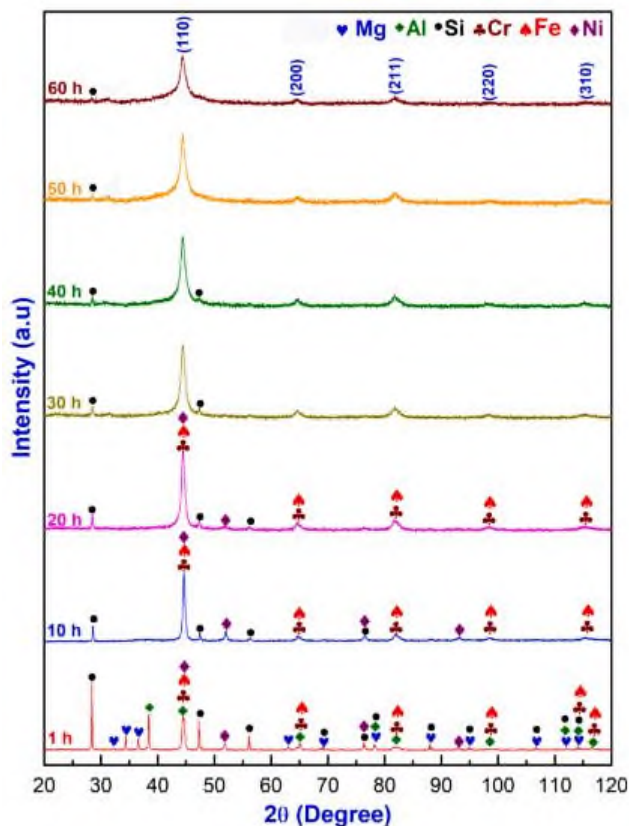


Fig. 31 Patrones de difracción de rayos X de la aleación MgAlSiCrFeNi y la evolución de sus fases cristalinas en función del tiempo.

Tabla 10 Condiciones experimentales de la aleación MgAlSiCrFeNi [99].

Molienda mecánica				Sinterización				
Tipo de Molino	Velocidad de molienda	PCA	Tiempo de molienda	Técnica	Temperatura	Presión	Rango de calentamiento	Atmósfera
Tipo planetario	200 rpm	Tolueno	60 h totales en ciclos de 30 minutos	Sinterizado por plasma de chispa	800°C	50 MPa	100°C/min	Ar

El efecto del Si se ha documentado considerando parámetros termodinámicos tales como la energía de distorsión de red ( $\epsilon$ ), la teoría de concentración de los electrones de valencia (VEC) o la diferencia entre los radios atómicos de los elementos ( $\delta$ ). De acuerdo con la literatura [90][100][101], conforme la concentración de Si incrementa se favorece el endurecimiento por solución sólida, el VEC disminuye y  $\delta$  incrementa. Este conjunto de características parece favorecer la estabilización de las fases en una estructura BCC.

En general, la formación y estabilidad de las fases en las HEAs ha sido atribuida a la alta entropía. Sin embargo, de acuerdo con Zhang et al. [102],  $\delta$  forma parte de una serie de parámetros que permiten la estabilización de las fases. Es así como la diferencia entre los radios atómicos de los elementos ( $\delta$ ) debe ser menor a 11%. Este parámetro se expresa mediante la formula:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (16)$$

Donde  $c_i$  es el porcentaje atómico de los elementos,  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  es el promedio de los radios atómicos y  $r_i$  es el radio atómico. Este parámetro en conjunto con “ $\Omega$ ” que establece una relación entre la entropía y la entalpía, así como de la concentración de electrones de valencia y el punto de fusión de los elementos a través de la expresión:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mezcla}}{|\Delta H_{mezcla}|} \quad (17)$$

De acuerdo con lo reportado,  $\Omega$  debe ser  $\Omega=1$ . Ya que si  $\Omega>1$ , la contribución de  $T\Delta S_{mezcla}$  superaría la entalpía de mezcla ( $\Delta H_{mezcla}$ ) para la formación de soluciones sólidas. Por otro

lado, si  $\Omega < 1$ , la contribución de la ( $\Delta H_{mezcla}$ ) favorecería la formación de compuestos intermetálicos [103].

En las HEAs todos los átomos al estar en relaciones equiatómicas, pueden ocupar un lugar aleatorio en la red cristalina. Así, cada elemento es considerado como soluto. En caso de existir una gran diferencia entre los radios atómicos, se afectaría la formación de soluciones sólidas al provocar una gran distorsión en la red. Una gran distorsión en la red puede resultar también en una lenta difusión entre los átomos, alentizando la transformación de las fases durante la molienda y propiciando una segregación de fases en la HEA final. En la aleación MgAlSiCrFeNi estos parámetros se encuentran en su límite máximo permisible en la formación de soluciones sólidas. De esta forma es posible relacionar la lenta difusión del Si en la aleación.

## 9. Conclusiones

Las HEAs obtenidas por molienda mecánica presentan propiedades mecánicas que han resultado ser superiores a las HEAs obtenidas por métodos tradicionales debido a la formación de múltiples defectos inducidos por las constantes deformaciones. Esta metodología permite una extensa solubilidad de los elementos gracias a la difusión en estado sólido. A medida que la intensidad de la molienda incrementa se favorece esa difusión y disminuye el tiempo de síntesis. No obstante, esta variable incrementa la temperatura dentro de los viales conforme las horas de molienda transcurren induciendo la recrystalización de las fases y, subsecuentemente, la amorfización del material. Moliendas prolongadas también llevan a una posible contaminación de los polvos derivado de la erosión del medio de molienda. Así mismo, los agentes de control de proceso tienden a descomponerse durante la molienda y el carbono tiende a recombinarse con los metales, formando fases intermetálicas.

Pese a que es posible que los defectos generados durante la molienda mecánica favorezcan las propiedades mecánicas de las aleaciones obtenidas, son estos defectos los que no permiten llevar un control exacto del efecto de la energía mecánica en la formación de las HEAs. Debido a esto se considera todo el conjunto de factores que contribuyen en la molienda mecánica para la estabilización de las fases. Sin embargo, se ha mostrado en este trabajo que la molienda mecánica favorece e incrementa las propiedades físicas de las HEAs. Es por esta razón que, aunque se sintetice una aleación de composición idéntica por distintos métodos, las propiedades finales varían considerablemente dependiendo de las condiciones experimentales empleadas. Es precisamente en este punto donde se debe de trabajar más para intentar que la comunidad científica reporte el mayor número de condiciones experimentales usadas. Ya que, en la mayoría de los casos, no son detalladamente descritas lo que a su vez afecta la reproducibilidad del material. Es por ello

que reportar cada paso durante la síntesis resulta imprescindible en el estudio de las aleaciones de alta entropía.

La propuesta inicial pre- pandemia del presente trabajo buscaba explorar una aleación de alta entropía basada en CoCrFeMgMo con adiciones menores de Sn e In mediante dos rutas de síntesis: un método térmico conocido como método cerámico y por molienda mecánica. Esta estrategia sería empleada para cotejar la evolución de fases que, basado en la evidencia, serían diferentes dependiendo la técnica empleada y subsecuentemente, sus propiedades mecánicas serían distintas en cada caso. Esta aleación de base quinary que, al poseer Mg, pretendía ser de baja densidad buscaba explorar también el efecto de elementos como Sn e In. Pese a que la aleación base contiene 5 de los elementos más empleados en la síntesis de aleaciones de alta entropía, no se tiene evidencia de una aleación que combine estos elementos por lo que sus propiedades podrían ser diversas en función de los puntos de fusión de los diferentes constituyentes. De la investigación realizada podemos deducir que se necesitarán largos tiempos de molienda para permitir una total homogeneización del Cr y del Co. Así mismo, el tratamiento a altas temperaturas post molienda provocaría una segregación de elementos y formaría un mayor número de fases, este efecto es evidente en las aleaciones cuyos constituyentes poseen elementos con electronegatividades significativamente diferentes entre sí. Sin embargo, estas segregaciones forman tensiones en la red cristalina, lo que macroscópicamente influye en propiedades tales como dureza haciendo al material más resistente.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, "Basic concepts," in *High-Entropy Alloys*, San Diego, USA: Butterworth-Heinemann, 2019, pp. 13–30.
- [2] L. Greer, "Confusion by design," *Nature*, vol. 366, pp. 303–304, 1993.
- [3] D. B. Miracle and O. N. Senkov, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [4] J. W. Yeh, "Recent progress in high-entropy alloys," *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, 2006.
- [5] M. C. Gao, P. K. Liaw, J. W. Yeh, and Y. Zhang, *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. Switzerland: Springer, 2016.
- [6] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, *High-entropy alloys: basic concepts*. 2019.
- [7] S. Shuang, Z. Y. Ding, D. Chung, S. Q. Shi, and Y. Yang, "Corrosion resistant nanostructured eutectic high entropy alloy," *Corros. Sci.*, vol. 164, p. 108315, 2020.
- [8] S. qin Xia, Z. Wang, T. fei Yang, and Y. Zhang, "Irradiation Behavior in High Entropy Alloys," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 22, no. 10, pp. 879–884, 2015.
- [9] K. V Yusenko *et al.*, "High-pressure high-temperature tailoring of High Entropy Alloys for extreme environments," *J. Alloys Compd.*, vol. 738, pp. 491–500, 2018.
- [10] Q. Wu *et al.*, "A casting eutectic high entropy alloy with superior strength-ductility combination," *Mater. Lett.*, vol. 253, pp. 268–271, 2019.

- [11] L. R. Kanyane, A. P. I. Popoola, N. Malatji, and M. B. Shongwe, "Spark Plasma Sintering Consolidation of Equi-Atomic TiAlMoSiW High Entropy Alloy," *Procedia Manuf.*, vol. 35, pp. 968–973, 2019.
- [12] A. Karati, K. Guruvidyathri, V. S. Hariharan, and B. S. Murty, "Thermal stability of AlCoFeMnNi high-entropy alloy," *Scr. Mater.*, vol. 162, pp. 465–467, 2019.
- [13] M. N. Hasan *et al.*, "Effects of elemental segregation on microstructural evolution and local mechanical properties in a dynamically deformed CrMnFeCoNi high entropy alloy," *Scr. Mater.*, vol. 190, pp. 80–85, 2021.
- [14] K. Liu, M. Komarasamy, B. Gwalani, S. Shukla, and R. S. Mishra, "Fatigue behavior of ultrafine grained triplex Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy," *Scr. Mater.*, vol. 158, pp. 116–120, 2019.
- [15] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, "Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying," *J. Alloys Compd.*, vol. 460, pp. 253–257, 2008.
- [16] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying: A novel technique to synthesize advanced materials," *Research*, vol. 2019, pp. 1–17, 2019.
- [17] P. G. McCormick, "Mechanical alloying and mechanically induced chemical reactions," in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 24, Australia | : Elsevier, 1997, pp. 47–81.
- [18] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, pp. 213–218, 2004.

- [19] J. W. Yeh *et al.*, “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004.
- [20] J. W. Yeh, “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys,” *Jom*, vol. 65, no. 12, pp. 1759–1771, 2013.
- [21] M. Tsai and J. W. Yeh, “High-Entropy Alloys : A Critical Review,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 2, no. 3, pp. 37–41, 2014.
- [22] J. Wang, J. Li, Q. Wang, J. Wang, Z. Wang, and C. T. Liu, “The incredible excess entropy in high entropy alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 168, pp. 19–22, 2019.
- [23] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. October 2013, pp. 1–93, 2014.
- [24] J. Chen *et al.*, “A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 760, pp. 15–30, 2018.
- [25] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang, and C. T. Liu, “Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 94, pp. 28–31, 2015.
- [26] S. Y. Chen, X. Yang, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Y. Zhang, “Microstructures and crackling noise of Al<sub>x</sub>NbTiMoV high entropy alloys,” *entropy*, vol. 16, pp. 870–884, 2014.
- [27] C. Yen, G. Huang, Y. Tan, H. Yeh, and D. Luo, “lattice distortion effect on elastic anisotropy of high entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 67, p. 152876, 2019.
- [28] Y. Y. Zhao and T. G. Nieh, “Correlation between lattice distortion and friction stress

in Ni-based equiatomic alloys,” *Intermetallics*, vol. 86, pp. 45–50, 2017.

- [29] T. Egami, M. Ojha, O. Khorgolkhuu, and D. M. Nicholson, “Local Electronic Effects and Irradiation Resistance in High-Entropy Alloys,” *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 67, pp. 2345–2349, 2015.
- [30] I. Toda-Caraballo, J. S. Wróbel, S. L. Dudarev, D. Nguyen-Manh, and P. E. J. Rivera-Díaz-Del-Castillo, “Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys,” *Acta Mater.*, vol. 97, pp. 156–169, 2015.
- [31] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen, and P. K. Liaw, “Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 6, pp. 534–538, 2008.
- [32] Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, and G. L. Chen, “Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties,” *Applied Phys. Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 1693–1701, 2007.
- [33] S. Ranganathan, “Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails,” *Curr. Sci.*, vol. 85, no. 10, pp. 1404–1406, 2003.
- [34] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, “Refractory high-entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1758–1765, 2010.
- [35] M. Feuerbacher, M. Heidelmann, and C. Thomas, “Hexagonal High-entropy Alloys,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 1–6, 2014.
- [36] V. H. Hammond, M. A. Atwater, K. A. Darling, H. Q. Nguyen, and L. J. Kecskes, “Equal-Channel angular extrusion of a low-density high-entropy alloy produced by high-energy cryogenic mechanical alloying,” *Jom*, vol. 66, no. 10, pp. 2021–2029, 2014.

- [37] K. J. Laws *et al.*, “High entropy brasses and bronzes - Microstructure, phase evolution and properties,” *J. Alloys Compd.*, vol. 650, pp. 949–961, 2015.
- [38] S. Gorsse, J. P. Couzinié, and D. B. Miracle, “From high-entropy alloys to complex concentrated alloys,” *Comptes Rendus Phys.*, vol. 19, no. 8, pp. 721–736, 2018.
- [39] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. October 2013, pp. 1–93, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [40] D. E. Laughlin and K. Hono, *Physical Metallurgy*, Fifth Edit. Elsevier, 2014.
- [41] M. Wang and B. Duan, *Materials and their biomedical applications*, vol. 1–3. Elsevier Inc., 2019.
- [42] Y. Wu, S. Huang, Q. Chen, B. Feng, D. Shu, and Z. Huang, “Microstructure and Mechanical Properties of Copper Billets Fabricated by the Repetitive Extrusion and Free Forging Process,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 4, pp. 2063–2070, 2019.
- [43] R. E. Smallman and A. H. W. Ngan, “Characterization and Analysis,” in *Modern Physical Metallurgy*, 2014, pp. 159–250.
- [44] G. Sundararajan and M. Roy, “Hardness Testing,” in *Encyclopedia of materials: Science and Technology*, no. 1, 2001, pp. 3728–3736.
- [45] M. Wang and C. Wang, *Bulk properties of biomaterials and testing techniques*, vol. 1–3. Elsevier Inc., 2019.
- [46] H. Diao, X. Xie, F. Sun, K. A. Dahmen, and P. K. Liaw, “Mechanical Properties of High-Entropy Alloys,” in *High-Entropy Alloys*, Switzerland: Springer, 2016, pp. 181–236.

- [47] C. Wu, P. Tsai, C. Kuo, and C. Tsai, "Effect of Atomic Size Difference on the Microstructure and Mechanical Properties of High-Entropy Alloys," *Entropy*, vol. 20, no. 957, pp. 1–10, 2018.
- [48] R. E. Reed-Hill, R. Abbaschian, and L. Abbaschian, *Physical Metallurgy Principles*, Fourth edi. Stamford, USA., 2009.
- [49] A. S. R, S. Samal, N. Nayan, and S. Rao, "Microstructure and mechanical properties of Ti-Al-Ni-Co-Fe based high entropy alloys prepared by powder metallurgy route," vol. 787, pp. 123–132, 2019.
- [50] M. A. Avila-Rubio *et al.*, "Effect of Mo and Ti on the microstructure and microhardness in AlCoFeNiMoTi high entropy alloys prepared by mechanical alloying and conventional sintering," *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 4, pp. 1693–1701, 2020.
- [51] S. Praveen, B. S. Murty, and R. S. Kottada, "Effect of Molybdenum and Niobium on the Phase Formation and Hardness of Nanocrystalline CoCrFeNi High Entropy Alloys," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 14, no. 10, pp. 8106–8109, 2014.
- [52] T. T. Shun, L. Y. Chang, and M. H. Shiu, "Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMo<sub>x</sub> alloys," *Mater. Charact.*, vol. 70, pp. 63–67, 2012.
- [53] A. O. Mouritz, Ed., "Strengthening of metal alloys," in *Introduction to Aerospace Materials*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 57–90.
- [54] P. J. Andersen, "Metals for Use in Medicine," in *Comprehensive Biomaterials II*, vol. 1, P. Ducheyne, Ed. Elsevier Ltd., 2017, pp. 1–18.

- [55] P. E. Philip A. Schweitzer, "1. Physical and mechanical properties," in *Metallic Materials Physical, Mechanical and Corrosion properties*, New York: Marcel Dekker, Inc., 2003, pp. 1–6.
- [56] D. Yalcin, "Effect of Specimen Geometry on Tensile Testing Results," 2017. <https://www.admet.com/effect-specimen-geometry-tensile-testing-results/>.
- [57] Z. Fu *et al.*, "Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline Co<sub>20</sub>Ni<sub>25</sub>Fe<sub>25</sub>Al<sub>7.5</sub>Cu<sub>17.5</sub> high-entropy alloy," *Acta Mater.*, vol. 107, pp. 59–71, 2016, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.050>.
- [58] V. Shivam, Y. Shadangi, J. Basu, and N. K. Mukhopadhyay, *Evolution of phases, hardness and magnetic properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy processed by mechanical alloying*, vol. 832. Elsevier B.V., 2020.
- [59] P. Chauhan, S. Yebaji, V. N. Nadakuduru, and T. Shanmugasundaram, "Development of a novel light weight Al<sub>35</sub>Cr<sub>14</sub>Mg<sub>6</sub>Ti<sub>35</sub>V<sub>10</sub> high entropy alloy using mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 820, p. 153367, 2020.
- [60] R. John, A. Karati, J. Joseph, D. Fabijanic, and B. S. Murty, "Microstructure and mechanical properties of a high entropy alloy with a eutectic composition (AlCoCrFeNi<sub>2.1</sub>) synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 835, p. 155424, 2020.
- [61] W. Steurer, "Single-phase high-entropy alloys – A critical update," *Mater. Charact.*, vol. 162, no. February, p. 110179, 2020.
- [62] O. D. Neikov and S. Ipms, *Mechanical Alloying*. Elsevier Ltd.

- [63] A. El-eskandarany, T. G. Father, T. International, and N. Company, *3 - The history and necessity of mechanical alloying*, Third Edit. Elsevier Inc., 2020.
- [64] M. S. El-eskandarany, *Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials*. Norwich, New York, U. S. A: Noyes Publication, 2001.
- [65] "No Title." [http://www.attritor.in/attritor\\_working.html](http://www.attritor.in/attritor_working.html).
- [66] I. L. De Camargo, P. Lovo, and C. A. Fortulan, "Planetary Mill with Friction Wheels Transmission Aided by an Additional Degree of Freedom," *Machines*, vol. 7, no. 33, pp. 1–10, 2019.
- [67] A. Zolriasatein, A. Shokuhfar, F. Safari, and N. Abdi, "Comparative study of SPEX and planetary milling methods for the fabrication of complex metallic alloy nanoparticles," *Micrio Nano Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 448–451, 2018.
- [68] F. Dellisanti, V. Minguzzi, and G. Valdre, "Mechanical and thermal properties of a nanopowder talc compound produced by controlled ball milling," *J. nanoparticle Res.*, vol. 13, pp. 5919–5926, 2011, doi: 10.1007/s11051-011-0541-6.
- [69] Z. Iqbal and A. Babar, "Controlled-Release Naproxen Using Micronized Ethyl Cellulose by Wet-Granulation and Solid-Dispersion Method," *Dug Dev. Ind. Pharm.*, vol. 28, no. 2, pp. 129–134, 2002.
- [70] M. A. Virji and A. B. Stefaniak, *A Review of Engineered Nanomaterial Manufacturing Processes and Associated Exposures*, vol. 8. Elsevier.
- [71] L. L ü and M. O. Lai, *Mechanical Alloying*. Springer Science, 1998.
- [72] A. Wagih, "Effect of milling time on morphology and microstructure of Al-Mg / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

nanocomposite powder produced by mechanical alloying Effect of milling time on morphology and microstructure of Al-Mg / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite powder produced by mechanical alloying," *Int. J. Adv. Eng. Sci.*, vol. 4, no. 4, pp. 2231–0347, 2017.

- [73] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*. 2004.
- [74] A. A. Gusev and E. Y. Ivanov, "Tribochemical equilibrium in mechanical alloying of metals," *J. Mater. Sci.*, vol. 26, pp. 2495–2500, 1991.
- [75] Y. Chen, M. Bibole, and R. Le Hazif, "ball-milling-induced amorphization in NixZry compounds: A parametric study," vol. 48, no. 1.
- [76] P. Anastas and N. Eghbali, "Green Chemistry : Principles and Practice," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/b918763b.
- [77] L. Takacs and B. County, "The Historical Development of Mechanochemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. September, 2013, doi: 10.1039/c2cs35442j.
- [78] K. Horie *et al.*, "DEFINITIONS OF TERMS RELATING TO REACTIONS OF POLYMERS AND TO FUNCTIONAL POLYMERIC MATERIALS," *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no. 4, pp. 889–906, 2004.
- [79] C. Suryanarayana, E. Ivanov, and V. V Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. v306, pp. 151–158, 2001.
- [80] P. Balaz *et al.*, "Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, pp. 7571–7637, 2013, doi: 10.1039/c3cs35468g.
- [81] C. Kajdas, "Mechanical Activation of Chemical Process," *Mater. Sci. Appl.*, vol. 6, no. January, pp. 60–67, 2015.

- [82] P. Baláz, *Extractive Metallurgy of Activated Minerals*, 1st editio. Elsevier Science B.V., 2000.
- [83] M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, and B. S. Murty, "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 664–686, 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.37.
- [84] K. M. Youssef *et al.*, "A Novel Low-Density , High-Hardness , High- entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures," vol. 3831, 2015, doi: 10.1080/21663831.2014.985855.
- [85] T. Kokai, Y. Yachu, J. Chienchang, C. Tsungshune, T. Chewei, and Y. E. H. Jienwei, "A light-weight high-entropy alloy Al<sub>20</sub>Be<sub>20</sub>Fe<sub>10</sub>Si<sub>15</sub>Ti<sub>35</sub>," *Sci. China Technol. Sci.*, vol. 60, pp. 184–188, 2018.
- [86] L. Rui, Jia-Cheng, and F. Ke, "Microstructure and mechanical properties of MgMnAlZnCu high entropy alloy cooling in three conditions," *Mater. Sci. Forum*, vol. 686, pp. 235–241, 2011.
- [87] X. Q. Gao, K. Zhao, H. B. Ke, D. W. Ding, W. H. Wang, and H. Y. Bai, "High mixing entropy bulk metallic glasses," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 357, pp. 3557–3560, 2011.
- [88] R. Li, J. Gao, and K. Fa, "Study to microstructure and mechanical properties of Mg containing high entropy alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 650, pp. 265–271, 2010, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.650.265.
- [89] A. Sharma, M. Chul, and B. Ahn, "Microstructural evolution and mechanical properties of non-Cantor AlCuSiZnFe lightweight high entropy alloy processed by advanced powder metallurgy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 797, no. August, p. 140066, 2020, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140066>.

- [90] A. Kumar, P. Dhekne, A. Kumar Swarnakar, and M. Chopkar, "Phase evolution of CoCrCuFeNiSix high-entropy alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Mater. Res. Express*, vol. 6, no. 2, 2018.
- [91] P. F. Yu *et al.*, "The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering," *Intermetallics*, vol. 70, pp. 82–87, 2016.
- [92] C. Shang, E. Axinte, W. Ge, Z. Zhang, and Y. Wang, "High-entropy alloy coatings with excellent mechanical alloying and hot pressing sintering," *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, pp. 36–43, 2017, [Online]. Available: <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2017.06.012>.
- [93] S. Praveen, R. S. Kottada, and B. S. Murty, "Phase Evolution and Densification Behavior of Nanocrystalline Phase Evolution and Densification Behavior of Nanocrystalline Multicomponent High Entropy Alloys During Spark Plasma Sintering," *J. Miner. Met. Mater. Soc.*, vol. 65, no. December, pp. 1797–1804, 2013.
- [94] C. J. Tong *et al.*, "Microstructure Characterization of AlxCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 36, pp. 881–893, 2005.
- [95] U. Lee, B. Straumal, and N. Park, "Dynamic precipitation of  $\sigma$  -phase and element partitioning in equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 804, no. September 2020, p. 140739, 2021.
- [96] N. Park, B. Lee, and N. Tsuji, "The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi High-entropy alloy: comparison between experiment and calculation result," *J. Alloys Compd.*, vol. 719, pp. 189–193, 2017.

- [97] C. D. Gómez-Esparza, I. Estrada-Guel, W. Antúnez-Flores, J. M. Herrera-Ramírez, and R. Martínez-Sánchez, "Microstructural Characterization of NiCoAlFeCuCr High Entropy Alloys.," *Microsc. Anal.*, vol. 16, pp. 1252–1253, 2010.
- [98] J. S. Coursey, D. J. Schwab, J. J. Tsai, and R. A. Dragoset, "Atomic Weights and Isotopic Compositions," 2016. <https://www.nist.gov/pml/atomic-weights-and-isotopic-compositions-relative-atomic-masses>.
- [99] N. Singh, Y. Shadangi, V. Shivam, and N. K. Mukhopadhyay, "MgAlSiCrFeNi low-density high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering: Effect on phase evolution and thermal stability," *J. Alloys Compd.*, vol. 875, p. 159923, 2021.
- [100] L. Huang, X. Wang, F. Jia, X. Zhao, B. Huang, and C. Wang, "Effect of Si element on phase transformation and mechanical properties for FeCoCrNiSix high entropy alloys," *Mater. Lett.*, vol. 282, pp. 128–139, 2021.
- [101] P. Cheng, Y. Zhao, X. Xu, S. Wang, Y. Sun, and H. Hou, "Microstructural evolution and mechanical properties of Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNiSi<sub>x</sub> high-entropy alloys containing coherent nanometer-scaled precipitates," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 772, p. 138681, 2020.
- [102] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, 2012.
- [103] Y. Shadangi, V. Shivam, M. K. Singh, K. Chattopadhyay, J. Basu, and N. K. Mukhopadhyay, "Synthesis and characterization of Sn reinforced Al-Cu-Fe quasicrystalline matrix nanocomposite by mechanical milling," *J. Alloys Compd.*, vol. 797, pp. 1280–1287, 2019.

