



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

## Aleación nanoestructurada de alta entropía FeAlNiCuCo: diseño, síntesis y caracterización

Isabel López Jiménez

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



UNIVERSITAT DE  
BARCELONA

Programa de Doctorado: Enginyeria i Ciències Aplicades

**Aleación nanoestructurada de alta  
entropía FeAlNiCuCo:  
diseño, síntesis y caracterización**

**Isabel López Jiménez**

Directora:

**Dra. Núria Llorca Isern**

Departament de Ciència dels Materials i Química Física

Facultat de Química

Universitat de Barcelona

Barcelona, Febrero 2023



A mi familia y amigos

*La paciencia es amarga, pero sus frutos son dulces.  
Jean Jacques Rousseau*



## Agradecimientos

Este es el fruto de siete años de dobles trabajos. Siete años de sacrificios y de esfuerzos. Siete años que no podría haber aguantado sin toda la ayuda que he recibido por el camino. Ayuda por parte de mi familia, tanto la que está aquí a mi lado, como de la que me encuentro separada por kilómetros. Por todas las palabras de apoyo y toda la comprensión del mundo. Gracias a Miquel por toda la paciencia que ha tenido, por todos los sacrificios que ha realizado por mí y por todo el amor incondicional que me ha dado. Todos ellos pueden estar seguros de que les pertenece una parte de esta tesis.

A todos los amigos que me han dado consejos y ánimos durante este largo camino. Por aguantarme en los momentos más “quejicas” y por repetirme veinte veces “cuando acabes la tesis lo celebraremos por todo lo alto”. No hace falta que los nombre porque ellos ya saben quiénes son.

A mis compañeros de Linde, que me animaban a seguir.

También tengo que agradecer a todos aquellos que me decían que no iba a acabar la tesis, que con el trabajo es imposible, que no iba a ser capaz, que lo dejara ya. En cierta manera, no hay situación que motive más que te digan que no serás capaz de hacer algo.

Por último, y no menos importante, a mi tutora Dra. Núria Llorca Isern, por guiarme en este camino y compartir conmigo, con mucha paciencia, todo su conocimiento. Por las largas charlas sobre aleaciones, entropías y energías de activación. Al Dr. Toni Roca Vallmajor, Dra. Montserrat Cruells Cadevall y a Sra. Esther Vilalta Martí, por facilitarme la entrada al mundo de los materiales, ser tan atentos conmigo y contarme los mejores trucos para la preparación metalográfica. A mis compañeros del laboratorio, Oriol, Alisiya, Anna y Cristina, que me han ayudado cada vez que lo he necesitado y especialmente a los dos primeros, a los que les debo muchos cafés. Por todos los días de laboratorio y prácticas juntos. Muchas gracias al grupo de Caracterització i Processat en Ciència de Materials por acogerme entre ellos.

En conclusión, gracias a todos aquellos que habéis contribuido, tanto física como psicológicamente, a que esta tesis se haya podido plasmar con éxito.



# ÍNDICE GENERAL

Abreviaturas.....	14
Resumen .....	16
Abstract .....	18

## Capítulo 1. Introducción .....21

1.1 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (High Entropy Alloys, HEA) .....	25
1.1.1 Inicios de la investigación de las aleaciones de alta entropía .....	26
1.2 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS .....	30
1.2.1 Concepto de aleación de alta entropía .....	30
1.2.2 Definición y tipos de aleaciones de alta entropía .....	35
1.2.3 Formación de fases .....	40
1.2.3.1 Efectos geométricos y termodinámicos .....	40
1.2.3.2 Concentración electrónica .....	46
1.2.4 Preparación y diseño de aleaciones de alta entropía .....	51
1.3 LOS CUATRO EFECTOS RELACIONADOS CON LAS ALEACIONES HEA .....	54
1.3.1 Entropía de mezcla .....	55
1.3.2 Difusión lenta .....	57
1.3.3 Distorsión de red .....	57
1.3.4 Efecto cóctel .....	59
1.4 PROCESOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN Y EL PROCESADO DE ALEACIONES HEA .....	61
1.4.1 Preparación en estado líquido .....	62

1.4.2 Preparación en estado sólido .....	67
1.4.3 Preparación en estado gaseoso .....	71
1.4.4 Preparación electroquímica .....	72
1.5 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA .....	73
1.5.1 Propiedades mecánicas .....	73
1.5.2 Propiedades magnéticas .....	74
1.5.3 Resistencia a la corrosión .....	78
1.6 PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES .....	84
1.7 FUTURAS PERSPECTIVAS EN EL ÁREA DE LAS HEA .....	89
1.8 REFERENCIAS .....	91

## **Capítulo 2. Motivación y Objetivos .....B05**

2.1 MOTIVACIÓN .....	108
2.2 OBJETIVOS .....	109

## **Capítulo 3. Procedimiento experimental: materiales y técnicas experimentales .....B13**

3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	117
3.2 MATERIALES .....	118
3.2.1 Hierro .....	118
3.2.2 Polvos de Cu-Co-Fe .....	119
3.2.3 Polvos base Al y Ni .....	120
3.2.4 Aditivos orgánicos .....	121
3.3 SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN .....	122
3.3.1 Molienda y aleación mecánica (Mechanical Milling, Mechanical Alloying) .....	122

3.3.1.1 Material y condiciones de la molienda .....	122
3.3.1.2. Preparación de la molienda .....	125
3.3.1.3. Composición de las aleaciones de alta entropía .....	127
3.3.1.4. Moliendas realizadas .....	127
3.3.2 Compactación del polvo .....	128
3.3.3 Sinterización y tratamiento térmico de las muestras .....	132
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPIA .....	133
3.4.1 Densidad del polvo .....	133
3.4.3 Caracterización estructural por microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	133
3.4.4 Caracterización de las propiedades magnéticas por SQUID .....	135
3.4.5 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) .....	136
3.4.6 Caracterización estructural por espectroscopia Mössbauer .....	136
3.4.7 Caracterización de área superficial específica BET y porosidad ....	136
3.4.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	137
3.4.9 Caracterización electroquímica .....	137
3.4.10 Ensayos de microdurezas .....	139
3.5 REFERENCIAS .....	141

## **Capítulo 4. Resultados y discusión del análisis de las aleaciones HEA .....B43**

4.1 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE UNA NUEVA ALEACION DE ALTA ENTROPÍA CON ELEVADO CONTENIDO EN HIERRO .....	148
4.1.1 Selección de materiales .....	149
4.1.2 Selección de la técnica de síntesis .....	152
4.1.3 Parámetros y cálculos realizados .....	154

4.2 PROCESOS DE SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES .....	161
4.2.1 Síntesis a 200 rpm de velocidad rotacional del disco .....	161
4.2.2 Síntesis a 300 rpm de velocidad rotacional del disco .....	164
4.2.3 Compactación .....	167
4.3 ALEACIÓN HEA 1: $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ .....	170
4.3.1 Caracterización microestructural .....	170
4.3.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM) .....	171
4.3.1.2 Caracterización estructural con difracción de rayos X .....	189
4.3.1.3 Espectroscopia Mössbauer .....	228
4.3.1.4 Área superficial específica BET y porosidad .....	230
4.3.2 Estabilidad térmica de la aleació .....	234
4.3.2.1 Tratamientos térmicos .....	235
4.3.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas .....	236
4.3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	245
4.3.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleació .....	249
4.3.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID .....	249
4.3.3.2 Determinación de la densidad .....	261
4.3.3.3 Resistencia a la corrosión en inmersión en agua salina .....	265
4.3.3.4 Determinación de las curvas potenciodinámicas .....	270
4.3.3.5 Determinación de la microdureza .....	283
4.4 ALEACIÓN HEA 2: $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$ .....	288
4.4.1 Caracterización microestructural .....	290
4.4.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM) .....	290

4.4.1.2	Caracterización con difracción de rayos X (DRX)	300
4.4.1.3	Espectroscopia Mössbauer	311
4.4.1.4	Área superficial específica BET y porosidad	313
4.4.2	Estabilidad térmica de la aleación	315
4.4.2.1	Tratamientos térmico	315
4.4.2.2	Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas	316
4.4.2.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	322
4.4.3	Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación	325
4.4.3.1	Comportamiento magnético mediante SQUID	325
4.4.3.2	Determinación de la densidad	332
4.4.3.3	Determinación de las curvas potenciodinámicas	333
4.4.3.4	Determinación de la microdureza	341
4.5	ALEACIÓN HEA 3: $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$	343
4.5.1	Caracterización microestructural	344
4.5.1.1	Caracterización con microscopía electrónica (SEM)	345
4.5.1.2	Caracterización estructural con difracción de rayos X (DRX)	356
4.5.1.3	Espectroscopia Mössbauer	368
4.5.1.4	Área superficial específica BET y porosidad	370
4.5.2	Estabilidad térmica de la aleación	372
4.5.2.1	Tratamientos térmicos	372
4.5.2.2	Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas	372
4.5.2.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	378
4.5.3	Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación	381

4.5.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID .....	381
4.5.3.2 Determinación de la densidad .....	388
4.5.3.4 Determinación de la microdureza .....	397
4.6 CONCLUSIONES .....	399
4.7 REFERENCIAS .....	403
<b>Capítulo 5. Conclusiones .....</b>	<b>23</b>
<b>Capítulo 6. Acciones futuras .....</b>	<b>29</b>
<b>Contribuciones a congresosB.....</b>	<b>33</b>



## Abreviaturas

<b>AIMD</b>	Ab initio molecular dynamics en inglés o ab initio dinámica molecular.
<b>AM</b>	Additive manufacturing en inglés o fabricación aditiva
<b>BMG</b>	Bulk Metallic Glasses en inglés o vidrios metálicos masivos.
<b>BPR</b>	Ball to Powder weight ratio en inglés o relación peso muestra-peso bolas.
<b>B<sub>r</sub></b>	Magnetización remanente
<b>B<sub>s</sub></b>	Magnetización de saturación
<b>BSE</b>	Backscattered Electrons en inglés o electrones retrodispersados
<b>CC</b>	Estructura cúbica centrada en el cuerpo
<b>CCC</b>	Estructura cúbica centrada en las caras
<b>CLAPHAD</b>	CALculation of PHAse Diagrams en inglés o cálculo de diagrama de fases
<b>DFT</b>	Density Functional theory en inglés o Teoría del funcional de la densidad
<b>DRX</b>	X Ray Diffraction en inglés o difracción de rayos X
<b>E</b>	Diferencia de potencial eléctrico
<b>e/a</b>	Relación electrón/átomo
<b>EBS</b>	Etilen Bis-estearamida
<b>EDS</b>	Energy dispersive spectroscopy en inglés o espectroscopia de dispersión de energía
<b>FWHM</b>	Full width at half maximum en inglés o anchura a media altura
<b>h</b>	Hora
<b>H</b>	Campo magnético externo
<b>H<sub>c</sub></b>	Campo coercitivo
<b>HCP</b>	Estructura hexagonal compacta
<b>HEA</b>	High Entropy Alloy en inglés o aleación de alta entropía

<b>HEC</b>	High Entropy Ceramics en inglés o cerámica de alta entropía
<b>HEM</b>	High Entropy Materials en inglés o materiales de alta entropía
<b>H-R</b>	Hume-Rothery
<b>HR-XPS</b>	High resolution X-ray Photoelectron en inglés o Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de alta resolución
<b>ICME</b>	Integrated Computational materials engineering en inglés o estudio computacional integrado en ingeniería de materiales
<b>LEA</b>	Low Entropy Alloy en inglés o aleación de baja entropía
<b>LENS</b>	Laser Engineered Net Shaping en inglés
<b>m</b>	Momento magnético
<b>M</b>	Magnetización
<b>MA</b>	Mechanical alloying en inglés o aleación mecánica.
<b>MEA</b>	Medium Entropy Alloy en inglés o aleación de media entropía
<b>OCP</b>	Open circuit potential en inglés o potencial de circuito abierto
<b>PCA</b>	Process control agent en inglés o agente de control de proceso
<b>PM</b>	Pulvimetalurgia
<b>Q</b>	Energía de activación
<b><math>r_m</math></b>	Radio atómico medio
<b>rpm</b>	Revoluciones por minuto
<b>SCE</b>	Saturated calomel reference electrode en inglés o electrodo de referencia de calomelanos saturado
<b>SEM</b>	Scanning Electron Microscope en inglés o microscopio electrónico de barrido
<b>SQUID</b>	Superconducting quantum interference device en inglés o dispositivos superconductores de interferencia cuántica
<b>SS</b>	Solución sólida
<b><math>T_{fm}</math></b>	Temperatura de fusión media
<b><math>T_m</math></b>	Melting temperature en inglés o temperatura de fusión
<b>TT</b>	Tratamiento térmico
<b>VEC</b>	Valence electron concentration en inglés o concentración de electrones de valencia
<b>W-H</b>	Williamson-Hall

## RESUMEN

Durante los últimos años el estudio de las aleaciones de alta entropía, o high entropy alloys (HEA), ha sido un tema en auge. Las HEA presentan de cinco a más elementos en proporción equimolar y una microestructura de solución sólida. Aunque, a día de hoy, la comunidad científica no ha llegado a una definición clara de cuáles son los criterios que deben cumplir estas aleaciones.

Las aleaciones HEA presentan propiedades excelentes de resistencia a la corrosión y a la oxidación, una gran dureza y estabilidad térmica. Sus óptimas características las están haciendo muy interesantes para aplicaciones estructurales en la industria aeronáutica, en aplicaciones relacionadas con la energía y en la industria química de la catálisis, entre otras. Las propiedades de estos materiales son debidas a los cuatro efectos que condicionan su naturaleza: la entropía de mezcla, la difusión lenta, la distorsión de red y el efecto cóctel.

Una ruta poco utilizada para su síntesis, a pesar de sus ventajas, es la ruta en estado sólido. Gracias a la aleación mecánica (MA) es posible obtener soluciones sólidas de sistemas termodinámicamente inmiscibles y materiales nanoestructurados. Este método se ha empleado durante años para la producción de multitud de materiales y piezas de pulvimetalurgia.

Esta tesis doctoral plantea la síntesis de tres aleaciones HEA donde la proporción de los elementos no es equiatómica. Los elementos escogidos han sido Fe, Al, Ni, Cu y Co en diferentes proporciones. Las aleaciones convencionales de estos elementos muestran de por sí propiedades sobresalientes y gran variedad de aplicaciones. La síntesis de la aleación FeAlNiCuCo pretende contribuir al debate de la obtención de una HEA con solución sólida, a pesar de que su proporción de elementos no sea equimolar. En el trabajo se plantea encontrar las condiciones óptimas de síntesis de estas nuevas aleaciones mediante MA y estudiar sus propiedades físico-químicas.

Esta investigación parte de una primera etapa de búsqueda y evaluación de los parámetros que las hacen únicas. Se realiza un estudio bibliográfico de los indicadores termodinámicos que debe cumplir una HEA. También se evalúan las diferentes técnicas de síntesis utilizadas actualmente, considerando las ventajas y desventajas que presentan.

La primera etapa de estudio bibliográfico ha permitido obtener toda la información necesaria para plantear un diseño de la aleación FeAlNiCuCo que cumpla con todos los parámetros termodinámicos fijados para la obtención de una solución sólida. Seguidamente, se ha decidido una síntesis en estado sólido, concretamente con aleación mecánica. A continuación, se efectúa la síntesis de la aleación HEA y se optimizan las condiciones para la obtención de una microestructura de solución sólida.

Una segunda etapa de caracterización de las aleaciones ha permitido un estudio en profundidad de las aleaciones. Las técnicas de caracterización de microscopía electrónica de barrido (FESEM-EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia Mössbauer juegan un papel clave en la determinación de la microestructura y la red cristalina de las HEAs. A su vez, permiten evaluar los cambios de la muestra durante varios puntos del procesado, como son la síntesis mecánica y la sinterización a diferentes temperaturas. Otras técnicas como XPS, picnometría de helio o la calorimetría diferencial de barrido (DSC) también han aportado datos fundamentales para la interpretación de los resultados. Igualmente se han estudiado propiedades físico-químicas de las tres aleaciones. Los análisis se han centrado en la variación de la microestructura de las muestras a diferentes temperaturas, su área superficial BET y su porosidad, su comportamiento magnético, su resistencia a la corrosión y su microdureza.

En último lugar, con todos los datos reunidos, se han evaluado en conjunto las tres aleaciones FeAlNiCuCo obtenidas. Se han valorado las diferencias y similitudes entre ellas y se ha considerado cuál presenta las mejores propiedades y estabilidad. De igual manera, se ha determinado que la microestructura para las tres aleaciones es de solución sólida, a pesar de que no presentan una proporción equiatómica como alguna definición de las aleaciones de alta entropía requiere. La ruta de síntesis de aleación mecánica se ha validado como adecuada para esta obtención y se ha planteado las posibles aplicaciones de las aleaciones HEA.

## ABSTRACT

In recent years, the study of high entropy alloys (HEAs) has been a hot topic. HEAs have from five to more elements in equimolar proportion and a solid solution microstructure. Although, the scientific community has not agreed in a clear definition of what are the criteria that these alloys must fulfill.

HEA alloys exhibit excellent corrosion and oxidation resistance properties, high hardness and thermal stability. Their optimal characteristics are highly interesting for structural applications in the aeronautical industry, in applications related to energy and in the chemical industry for catalysis, among others. The properties of these materials are due to the four core effects that condition their nature: mixing entropy, sluggish diffusion, high lattice distortion and cocktail effect.

A little-used route for its synthesis, despite its advantages, is the solid-state route. Due to the mechanical alloy (MA) it is possible to obtain in an economical way, solid solutions of thermodynamically immiscible systems and nanostructured materials. This method has been used for years to produce a multitude of materials and parts of powder metallurgy.

This doctoral thesis raises the synthesis of three HEA alloys where the proportion of the elements is not equimolar. The elements chosen have been the Fe, Al, Ni, Cu and Co in different proportions. Conventional alloys of these elements have offered outstanding properties and a variety of applications. The synthesis of the alloy FeAlNiCuCo aims to contribute to the debate of obtaining a HEA with solid solution, although its proportion of elements is not equimolar. The work claims to find the optimal conditions of synthesis of these new alloys by MA and study their physicochemical properties.

This research is based on a first stage of search and evaluation of the parameters that make HEA unique. A bibliographic study of the thermodynamic indicators that a high entropy alloy must comply with is carried out. The different synthesis techniques currently used are also evaluated, considering the advantages and disadvantages they present.

The first stage of bibliographic study has allowed to obtain all the necessary information to propose a design of the alloys FeAlNiCuCo that accomplish all the thermodynamic parameters set to obtain a solid solution. A solid-state synthesis has been decided, specifically with mechanical alloying. The conditions of the synthesis for the HEA alloy are optimized with the purpose of obtaining a solid solution microstructure.

A second stage of characterization has allowed a depth study of the alloys. Scanning electron microscopy (FESEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy characterization techniques play a key role in establishing the microstructure and the crystal lattice of the HEAs. Moreover, they allow to evaluate the changes of the sample during several points of the processing, such as mechanical synthesis and sintering at different temperatures. Other techniques such as XPS, helium pycnometry or differential scanning calorimetry (DSC) have also provided fundamental data for the interpretation of the results. Physicochemical properties of the three alloys have also been studied. The analyses have focused on the variation of the microstructure of the samples at different temperatures, their BET surface area and porosity, their magnetic behavior, their resistance to corrosion and their microhardness.

Finally, with all the data collected, the three FeAlNiCuCo alloys obtained have been evaluated. The differences and similarities between them have been assessed and which one has the best properties and stability has been considered. Furthermore, it has been determined that the microstructure for the three alloys is solid solution, although they do not present an equimolar proportion as the definition of HEA requires. The synthesis route of mechanical alloying has been validated as suitable for this obtaining and some of the possible applications of HEA alloys has raised.



## Capítulo 1. Introducción

## Capítulo 1. Introducción

1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (High Entropy Alloys, HEA) .....	25
1.1.1 Inicios de la investigación de las aleaciones de alta entropía .....	26
1.2 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS.....	30
1.2.1 Concepto de aleación de alta entropía.....	30
1.2.2 Definición y tipos de aleaciones de alta entropía .....	35
1.2.3 Formación de fases .....	40
1.2.3.1 Efectos geométricos y termodinámicos.....	40
1.2.3.2 Concentración electrónica .....	46
1.2.4 Preparación y diseño de aleaciones de alta entropía.....	51
1.3 LOS CUATRO EFECTOS RELACIONADOS CON LAS ALEACIONES HEA	54
1.3.1 Entropía de mezcla.....	55
1.3.2 Difusión lenta.....	57
1.3.3 Distorsión de red .....	57
1.3.4 Efecto cóctel .....	59
1.4 PROCESOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN Y EL PROCESADO DE ALEACIONES HEA.....	61
1.4.1 Preparación en estado líquido .....	62
1.4.2 Preparación en estado sólido .....	67
1.4.3 Preparación en estado gaseoso .....	71
1.4.4 Preparación electroquímica .....	72

1.5 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA .....	73
1.5.1 Propiedades mecánicas.....	73
1.5.2 Propiedades magnéticas .....	74
1.5.3 Resistencia a la corrosión.....	78
1.6 PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES .....	84
1.7 FUTURAS PERSPECTIVAS EN EL ÁREA DE LAS HEA .....	89
1.8 REFERENCIAS .....	91



## 1.1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA (High Entropy Alloys, HEA)

La evolución de la humanidad ha estado relacionada desde la Prehistoria con el hallazgo y tratamiento de los materiales, ya sean cerámicos o metales. Estos últimos han evolucionado notoriamente, desde los primeros metales puros hasta la creación de materiales más complejos como los vidrios metálicos. La Figura 1.1 muestra el avance de los materiales en los últimos 10 milenios [1].

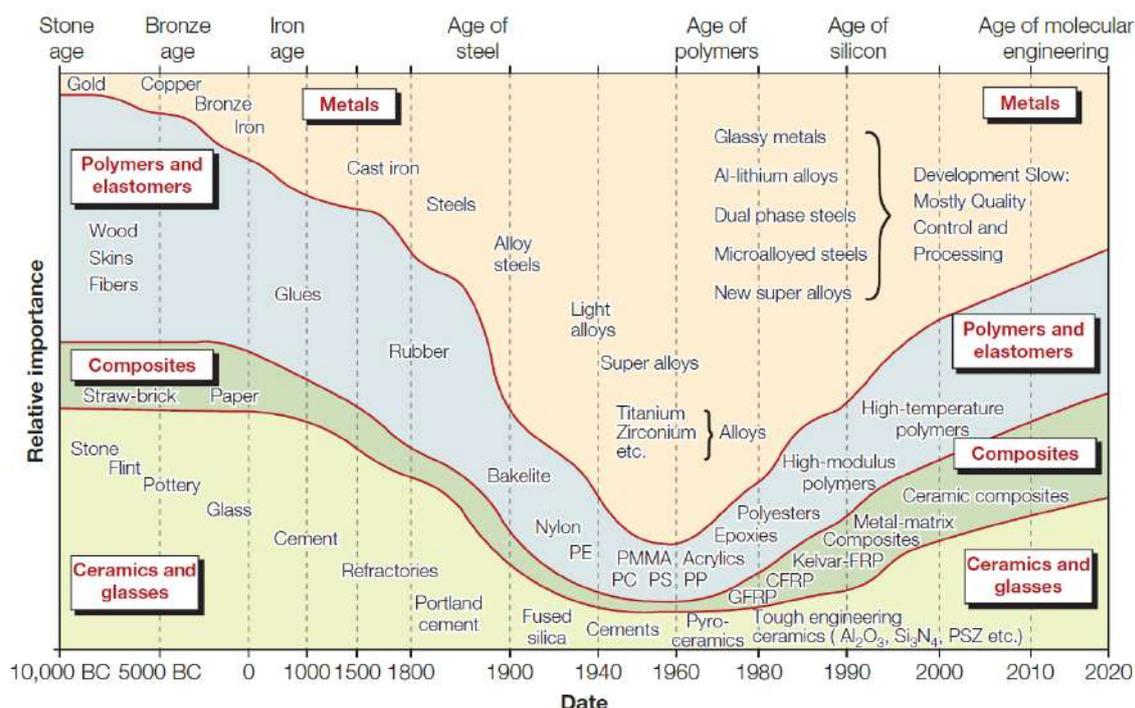


Figura 1.1 Evolución de los materiales durante la historia de la humanidad [1]

Durante muchos años las aleaciones se han entendido como metales basados en un único elemento al cual se le añadían varios solutos para modificar sus propiedades. Con la Primera Revolución Industrial en Reino Unido se empezaron a crear las primeras aleaciones más complejas, obtenidas con diferentes composiciones y rutas de síntesis. Pero a medida que la sociedad avanzaba, esta demandaba nuevos materiales para nuevas aplicaciones. Por este motivo, alrededor de 1910 aparecieron los aceros inoxidables ferríticos, austeníticos y martensíticos. Seguidamente, en los años 30, por la necesidad de

nuevos materiales en las turbinas de gas, en los Estados Unidos se desarrollaron las superaleaciones [2].

Actualmente la industria demanda materiales mucho más resistentes a las altas temperaturas y que contengan otras propiedades adicionales como alta resistencia a la oxidación, bajo coste económico o baja densidad. Debido a esta demanda surgieron las aleaciones de alta entropía.

### 1.1.1 Inicios de la investigación de las aleaciones de alta entropía

Las aleaciones multicomponente, se entienden tradicionalmente como una aleación con un elemento principal al cual se le añadían pequeñas cantidades de otros metales. Estas incorporaciones conferían nuevas propiedades al metal mayoritario.

Uno de los primeros autores citados en la literatura por haber estudiado una aleación equimasa multicomponente es Franz Karl Archard. Este investigador alemán del siglo XVIII estudió una aleación compuesta de ocho elementos: Fe, Cu, Sn, Pb, Bi, Sb y As. En su trabajo concluyó que las propiedades de esta nueva aleación eran demasiado diversas y poco atractivas [3]. Una de las consecuencias de su estudio fue que este tipo de aleaciones no fueran populares durante los años posteriores.

No fue hasta dos siglos más tarde, en 1981, cuando Brian Cantor y su alumno Alain Vincent realizaron un estudio en el que se sintetizaban distintas aleaciones equiatómicas con numerosos elementos [4]. De todas las aleaciones estudiadas en ese trabajo se encontró que la única composición de la cual se obtenía una solución sólida era la de  $\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ . Esta solución sólida presentaba una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (CCC). Más tarde, en 2004, se publicó un artículo donde B. Cantor concluía que las aleaciones que contenían entre 16 y 20 componentes en proporciones iguales eran multifásicas, cristalinas y frágiles cuando se realizaban por fundición o refusión por arco [5]. Aun así, todas ellas presentaban una fase predominante de estructura cristalina CCC. También se obtenía una aleación con cinco elementos,  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$ , que formaba una única solución sólida con

estructura cristalina CCC y con solidificación dendrítica. El trabajo concluye con la reflexión de que el número total de fases siempre está muy por debajo del número de equilibrio máximo permitido por la regla de fases de Gibbs, e incluso más por debajo del número máximo permitido en condiciones de solidificación sin equilibrio.

A su vez, desde 1995 el científico taiwanés Jien-Wei Yeh se ha centrado en el estudio de las aleaciones multicomponentes, también nombradas como *Multi-principal element alloys* (MPEAs). Yeh suponía que una alta entropía de mezcla entre los componentes podía reducir el número de fases presentes en la aleación. Con la ayuda del Profesor S.K. Chen y el estudiante K.S. Hung realizaron la primera pieza de una aleación de alta entropía. Después de este éxito, se sintetizaron y caracterizaron alrededor de 40 aleaciones equiatómicas mediante fusión por arco. De estas 40, se crearon 3 series de aleaciones equiatómicas basadas en el Cu, el Al y el Mo de entre 6 y 9 componentes. Estas nuevas aleaciones presentaban durezas entre 590 y 890 HV, dependiendo de las condiciones de composición y fabricación. En cada serie, un mayor número de componentes aumenta la dureza, aunque las aleaciones de nueve componentes muestran una pequeña disminución de la dureza. Yeh justifica este comportamiento como causa de un gran aumento de distorsión en la red y unos enlaces más fuertes. En lo relativo a la resistencia a la corrosión, en ese mismo artículo, Yeh postula que la adición de elementos pasivadores, como Cr y Mo, y una baja energía libre (debido a la alta entropía de mezcla) contribuye a una mayor resistencia a la corrosión. En ese estudio también se sugiere que en estas aleaciones existe una alta entropía, efecto de distorsión de red y una difusión lenta [6].

Después de esta etapa inicial surgieron muchos más estudios relacionados con las aleaciones de alta entropía y multitud de científicos, como S.J. Lin, T.S. Chin, J.Y. Gan y T.T. Shun, colaboraron con Yeh entre el 2000 y el 2003 [7]. En febrero de 2004 se publicó el primer artículo titulado *Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating*, en la revista *Advanced Engineering Materials* [8]. Los autores realizan la síntesis de las aleaciones  $\text{AlSiTiCrFeCoNiMo}_{0.5}$  y  $\text{AlSiTiCrFeNiMo}_{0.5}$ . El

análisis de difracción de rayos X muestra una estructura principal CC con dos estructuras secundarias CCC. Yeh et al. comenta “que es sorprendente no advertir fases muy complejas en las aleaciones”. Al utilizarlas como recubrimientos, se analizan muy buenas propiedades de dureza, resistencia a la corrosión y a la oxidación. En mayo de 2004, Yeh et al. publica, en la misma revista, el segundo artículo titulado *Nanostructured high-entropy alloys with multi-principal elements - novel alloy design concepts and outcomes* [9]. Este artículo es el primero en nombrar a estas aleaciones High Entropy Alloys (HEA) o aleaciones de alta entropía. En este artículo se comentan las potenciales aplicaciones de las nuevas aleaciones como herramientas, moldes, troqueles, partes mecánicas y también como partes inoxidable en plantas químicas, fundiciones y piezas en ambientes salinos. Asimismo, plantea la estrategia de diseño y los parámetros que deben cumplir estas singulares aleaciones.

Unos meses más tarde, se publicaron dos artículos titulados: *Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe alloy with boron addition* y *Communications: Formation of simple crystal structures in solid-solution alloys with multi-principal metallic elements*, en la revista *Metallurgical and Materials Transactions A* [10][11]. En el primer artículo, se utiliza ya la terminología “*high-entropy*” alloy y, en el segundo, se estudia la obtención de una solución sólida con estructura cristalina de CCC para las aleaciones CuCoNiCrFe y CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe; propiciando así el auge de esta área de estudio.

Posteriormente, este mismo grupo de investigadores publicó otros artículos relacionados con las HEA [12], los cuales marcaron el inicio de las cerámicas de alta entropía (*high entropy ceramics* o *HECs*) y de los HE nitruros, HE carburos, HE carbonitruros y los HE óxidos. Al final del año 2014, el grupo de investigación de Yeh había publicado 111 artículos relacionados con las HEA ampliando el campo ya a los materiales de alta entropía (*high entropy materials* o *HEMs*) [7].

El último científico clave en el resurgimiento de las HEA fue Srinivasa Ranganathan, el cual durante muchos años se ha dedicado al estudio de

aleaciones multicomponente. Ranganathan y Yeh mantuvieron intensas discusiones sobre esta nueva área de conocimiento y el 2003 se publica el artículo titulado *Alloyed pleasures—multimetallic cocktails* en la revista *Current Science* [13]. Este artículo insiste en el hecho de que las aleaciones multicomponentes representan una nueva etapa en la metalurgia.

Así pues, podemos considerar a Cantor, Yeh y Ranganathan como los tres científicos pioneros en el estudio de las aleaciones de alta entropía y fueron ellos los que abrieron una novedosa y prometedora área en el mundo de la metalurgia y de los materiales.

## 1.2 DEFINICIÓN Y CONCEPTOS BÁSICOS

En este apartado se definen los conceptos de entropía básicos para entender estas aleaciones y las discusiones de los diferentes autores para definir el concepto de aleación de alta entropía.

### 1.2.1 Concepto de aleación de alta entropía

La termodinámica estadística nos ayuda a entender el concepto de entropía, uno de los más importantes dentro de la termodinámica. Primero, se debe comprender bien el concepto de entropía de mezcla y de entropía configuracional en las aleaciones de dos elementos, antes de entrar en la termodinámica de las aleaciones multicomponente.

Comenzaremos por la ecuación de Boltzmann, la cual relaciona la entropía de un sistema en un estado determinado y la probabilidad de la existencia de este estado. Boltzmann sugirió la posibilidad de calcular la probabilidad de diferentes estados del sistema del análisis de varias distribuciones posibles [14][15]. Planck plasmó la idea de Boltzmann de forma matemática, como [14]:

$$S = k \ln W + const. \quad (1.1)$$

Donde  $W$  representa la probabilidad de que ese estado exista,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $S$  es la contribución de entropía (configuracional) dada al sistema, debido a ese estado.  $W$  también se entiende como el número de maneras como la energía disponible puede ser mezclada o compartida entre las partículas del sistema.

En este punto es clave aclarar que la entropía de una solución sólida consta de dos contribuciones: una entropía térmica  $S_{ter}$  y una entropía configuracional  $S_{conf}$  ( $S = S_{ter} + S_{conf}$ ). La entropía térmica es el número de formas en la que la energía térmica del sólido puede dividirse entre los átomos y la entropía configuracional es el número de formas diferentes en que los átomos pueden colocarse en la solución. Si durante la mezcla no se produce ni un

cambio de volumen ni una transferencia de calor, se considera que la única contribución a la entropía de mezcla es la entropía configuracional.

En un principio, las propiedades de un sistema deben calcularse con la suma de las propiedades de cada molécula individual en el sistema en un instante de tiempo determinado. Obviamente, esto es prácticamente imposible en un sistema en el que hay alrededor de  $10^{22}$  átomos o moléculas. Por este motivo, la termodinámica estadística es tan necesaria.

Aplicando la termodinámica estadística, para un sistema formado por dos componentes A y B, se puede desarrollar la ecuación de Boltzmann (1.1) como:

$$\Delta S_{conf} = k (\ln W_{AB} - \ln W_A - \ln W_B) \quad (1.2)$$

Seguidamente, se considera  $W_{AB}$ , el número de maneras de ordenar  $(N_0 - n)$  átomos de A y  $n$  átomos de B en  $N_0$  espacios. La siguiente consideración es que el sólido cristalino consiste en  $N_0$  celdas, obteniendo la siguiente igualdad:

$$W = \ln \frac{N_0!}{n!(N_0-n)!} \quad (1.3)$$

Considerando que las entropías de los cristales puros A y B se obtienen de la misma manera y que los átomos de A y de B son indistinguibles, se obtiene la ecuación:

$$\Delta S_{conf} = k \ln \frac{N_0!}{n!(N_0-n)!} \quad (1.4)$$

Teniendo en cuenta la relación que existe entre la constante de Boltzmann, la constante universal de los gases ideales:  $R$  (8,314 J/Kmol) y el número de Avogadro:

$$k = \frac{R}{N_0} \quad (1.5)$$

La ecuación (1.4) se puede expresar como:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (1.6)$$

Yeh nombra a estas nuevas aleaciones “aleaciones de alta entropía o HEA”, ya que la entropía configuracional de una aleación binaria es máxima cuando los elementos que la forman se encuentran en proporciones equiatómicas, esto se observa en la Figura 1.2. Asimismo, la entropía configuracional de cualquier sistema se incrementa al aumentar el número de elementos presentes (Figura 1.3) [9].

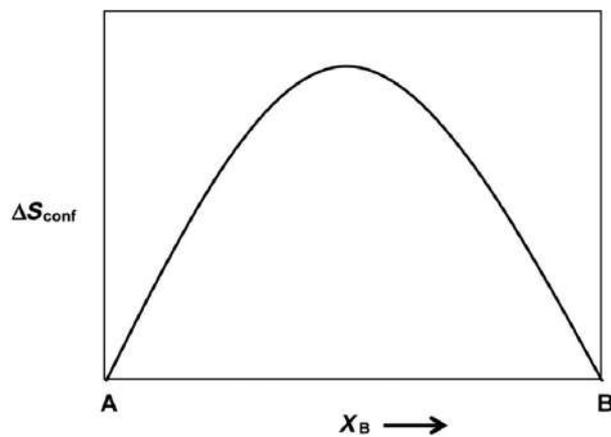


Figura 1.2 La entropía configuracional alcanza su máximo en un sistema binario cuando los elementos se encuentran en la misma proporción. Figura adaptada [2].

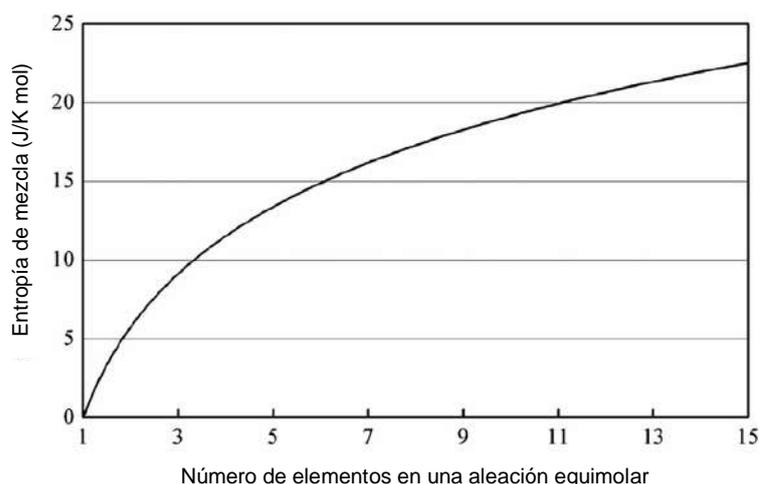


Figura 1.3 Entropía de mezcla en función del número de elementos en una aleación equiatómica. Figura adaptada [2].

En su artículo Yeh considera una aleación equiatómica en su estado líquido o en solución sólida para calcular su entropía configuracional por mol como [9][16]:

$$\Delta S_{conf} = k \ln W = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1.7)$$

Con esta ecuación también se observa que la entropía configuracional se incrementa al aumentar el número de elementos presentes en la aleación,  $n$ . En la Tabla 1.1 se recogen los valores del  $\ln n$  en función del número de elementos presentes en la aleación.

Tabla 1.1 Entropías configuracionales ideales considerando la ecuación (1.7) [17]:

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}/R$	0	0,69	1,1	1,39	1,61	1,79	1,95	2,08	2,2	2,3	2,4	2,49	2,57

Para una aleación no equiatómica, la entropía de mezcla será menor que para la misma aleación equimolar. B.S. Murty pone como ejemplo el caso de la aleación:  $\text{Al}_{1,5}\text{CoCr}_{0,5}\text{FeNi}_{0,5}$  (o  $\text{Al}_{33,3}\text{Co}_{22,2}\text{Cr}_{11,1}\text{Fe}_{22,2}\text{Ni}_{11,1}$  en at.%), cuyo valor de entropía configuracional es de  $1,523R$ , inferior del de la aleación equimolar  $\text{AlCoCrFeNi}$  que es de  $1,610R$  [2].

La ley de Richard ( $\frac{\Delta H_f}{T_m} = \Delta S_f \sim R$ ) dictamina que durante la fusión de un metal la entropía,  $\Delta S_f$ , cambia por mol aproximadamente una constante de los gases ideales  $R$  y la entalpía latente por mol,  $\Delta H_f$ , puede estimarse como  $RT_m$  ( $T_m$  es temperatura de fusión), ya que la  $\Delta G_f$  es 0.  $\Delta H_f$  puede considerarse como la energía requerida para romper aproximadamente una doceava parte de todos los enlaces en el sólido; la entropía de mezcla de  $R$  por mol, en una solución sólida, es suficientemente grande para reducir la energía libre  $\Delta G_{mez}$ , ya que  $\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T\Delta S_{mez}$  por cantidad de  $RT$  (significativamente importante a temperaturas altas). Si no se considera el efecto de distorsión debido a la diferencia atómica, la entalpía de mezcla y la entropía de mezcla son los dos factores que determinaran el estado de equilibrio. Cuando la  $\Delta H_{mez}$  tiene valores negativos pequeños, hay una tendencia a formar compuestos o fases elementales y cuando la  $\Delta H_{mez}$  es muy negativa, hay tendencia a formar estados segregados o fases compuestas; por este motivo, la  $\Delta S_{mez}$  será la fuerza impulsora de la formación de la solución sólida. Los valores relativos de estas dos energías (que son funciones de estado) determinaran el estado de equilibrio. Yeh et al. [9] ejemplifica: la entalpía de formación de dos intermetálicos muy estables como son el  $\text{NiAl}$  y el  $\text{TiAl}$  se divide entre sus respectivas temperaturas de fusión; la  $\Delta S_{conf}$  resultante, es de  $1,38R$  y  $2,06R$ , respectivamente, y se sitúa en la misma magnitud que la entropía de mezcla en un sistema de más de cinco elementos. Esto indica que la tendencia a segregarse será de disminuir su magnitud cuando se produce un aumento en la entropía de mezcla. Por otro lado, las entalpías de formación del  $\text{Cr-Cu}$  y del  $\text{Fe-Cu}$  son de  $1,06R$  y  $1,15R$ , de ello es razonable pensar que a partir de una  $\Delta S_{mez}$  de  $1,5R$  por mol es una magnitud relativamente grande como para competir con la entalpía de mezcla y, por ello, haya una alta probabilidad de formar una solución sólida [2][7][9]. Podemos

concluir, pues, que el desorden tiene que ser superior a la energía liberada por las fases ordenadas que se forman.

Volviendo a la Tabla 1.1 se observa que la entropía configuracional ideal es la de las aleaciones de 5 elementos, ya que su valor es de  $1,61R$  [17]. De ahí, que un sistema con, como mínimo, 5 elementos, tendrá una alta probabilidad de formar una solución sólida ya que aumentamos mucho el desorden y que una entropía de mezcla alta mejora la solubilidad entre los elementos constituyentes, sobre todo a elevadas temperaturas. Aun así, esto no implica que en todos los casos esta solución sólida se forme.

### 1.2.2 Definición y tipos de aleaciones de alta entropía

Considerando los parámetros del apartado anterior, actualmente hay dos definiciones de aleaciones de alta entropía. Una se basa en la composición de la aleación y la otra en la entropía configuracional.

Si se tiene en cuenta el criterio de la composición, las aleaciones de alta entropía se definen como aleaciones que contienen al menos 5 elementos principales y cada elemento se encuentra en un porcentaje atómico entre 5 y 35%. Esto es debido a que aplicando la ecuación de la entropía configuracional (1.7), un elemento con una concentración del 5% atómico contribuirá a la entropía de mezcla en un  $0,05R \ln 0,05 = 0,15R$ , el cual es un 10% del mínimo requerido ( $1,5R$ ). Por otro lado, las contribuciones de elementos en un 4,3,2 y 1% atómico son del  $0,129R$ ,  $0,105R$ ,  $0,078R$  y  $0,0046R$ , respectivamente. Estos son considerados elementos minoritarios. Lo anterior se puede resumir esquemáticamente como:

$$n_{major} \geq 5 \quad 5\% \leq X_i \leq 35\% \text{ y } n_{minor} \geq 0 \quad X_j \leq 5\% \quad (1.8)$$

Donde  $n_{major}$  y  $n_{minor}$  son el número de los elementos mayoritarios y minoritarios y  $X_i$  y  $X_j$  son los porcentajes del mayor y el menor elemento [2][7][17].

Por otro lado, el criterio escogido basándose en la entropía configuracional es que las aleaciones cumplan que su entropía sea mayor o igual a  $1,5R$ :

$$\Delta S_{conf} = 1,5R \quad (1.9)$$

En este punto hay que matizar que Miracle [18] considera que las aleaciones que presentan más de una fase a temperatura ambiente también son consideradas HEA. Estas aleaciones presentarán dos valores diferentes de  $\Delta S_{conf}$  en función de la temperatura a la que se encuentren. Esta explicación queda ilustrada en la Figura 1.4, la cual representa la variación con la temperatura de  $\Delta S_{conf}/R$  para dos aleaciones equimolares al aumentar la temperatura. Miracle considera que sólo se debe valorar la entropía configuracional a altas temperaturas, ya que la entropía a alta temperatura (solución ideal) es la entropía inherente a un sistema y que debe superarse si se van a formar fases competidoras entre ellas.

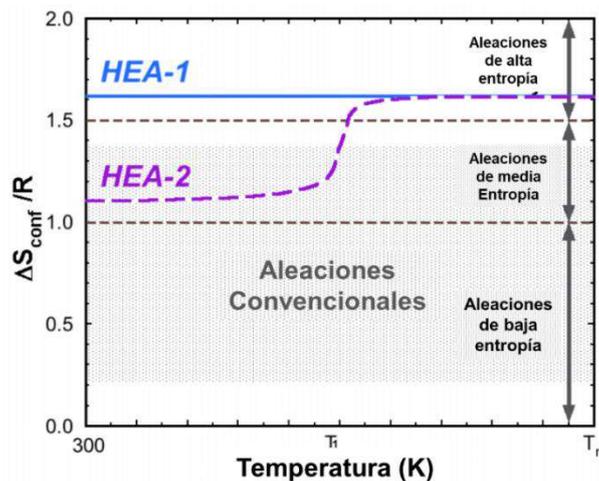


Figura 1.4 Representación de  $\Delta S_{conf}/R$  contra temperatura para dos aleaciones equimolares de 5 componentes para ilustrar cómo varía su entropía al aumentar la temperatura. HEA-1 es una aleación de una sola fase solución sólida en todo el rango de temperatura. Contrariamente, en la HEA-2 se segregan 2 elementos de la solución sólida por debajo de  $T_1$ , formando dos fases a temperatura ambiente. Las HEA se definen por la magnitud de su  $\Delta S_{conf}$  en altas temperaturas. Figura adaptada [18].

Miracle también concluye que la  $\Delta S_{conf}$  de una HEA debe ser suficiente para desestabilizar entre un 5 y 10% de los compuestos intermetálicos que se encuentren a temperatura ambiente. Adicionalmente, entre un 30 y 35% de los compuestos ordenados serían eliminados de las HEA a temperaturas superiores a 1500K y aproximadamente el 50% de los compuestos intermetálicos estables a 300K serían inestables a 1500K. Estas conclusiones son importantes ya que muchas de las combinaciones metálicas para elaborar HEA contienen metales susceptibles de formar fases secundarias e intermetálicos estables que podrían influir negativamente en el desarrollo de estas aleaciones.

Volviendo a las dos agrupaciones de las HEA, aunque estas dos definiciones cubran un amplio rango de aleaciones, es obvio que las dos definiciones se solapan. Incluso, las composiciones que no se encuentran en los puntos comunes de las dos definiciones, también se consideran aleaciones de alta entropía. Es el caso de la aleación de  $\text{CoCrCu}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}$  en relación molar que resulta ser HEA por la definición de composición ( $\text{Co}_{29.4}\text{Cr}_{29.4}\text{Cu}_{5.9}\text{Fe}_{5.9}\text{Ni}_{29.4}$  en porcentaje atómico) aunque si se calcula su entropía configuracional, observamos que es de  $1,414R$  y no cumple con la otra clasificación. También podríamos encontrar ejemplos que cumplen con el criterio de la entropía, pero sus elementos se encuentran en un porcentaje menor al 5% atómico. Incluso algunas aleaciones cuaternarias, cuya entropía configuracional está cerca del límite del  $1,5R$ . Por este motivo, la comunidad científica considera estos criterios más como directrices que como leyes de estricto cumplimiento. Hay que remarcar que las dos definiciones buscan tener una alta entropía para estabilizar una solución sólida e inhibir la formación de compuestos intermetálicos.

Considerando el criterio basado en la entropía configuracional (ecuación 1.9) existen 3 clases de aleaciones. Las conocidas aleaciones de alta entropía (HEA), las aleaciones de media entropía (*medium entropy alloy*, MEA) y las aleaciones de baja entropía (*low entropy alloy*, LEA). Cuando la entropía de configuración es mayor o igual a  $1,5R$ , se considera una aleación HEA. Cuando la entropía es menor a  $1,5R$  y mayor a  $1R$  es la zona de las aleaciones MEA y cuando la entropía tiene un valor inferior a  $1R$ , nos encontramos en la zona de las aleaciones LEA.

Como resumen:

$$\Delta S_{conf} \geq 1,5R \rightarrow HEA$$

$$1R \leq \Delta S_{conf} \leq 1,5R \rightarrow MEA$$

$$\Delta S_{conf} \leq 1R \rightarrow LEA \quad (1.10)$$

En la Figura 1.5 se muestra de forma ilustrativa esta clasificación de las diferentes aleaciones. Adicionalmente, en la Tabla 1.2 se muestran ejemplos de entropías configuracionales de las aleaciones más comunes [17].

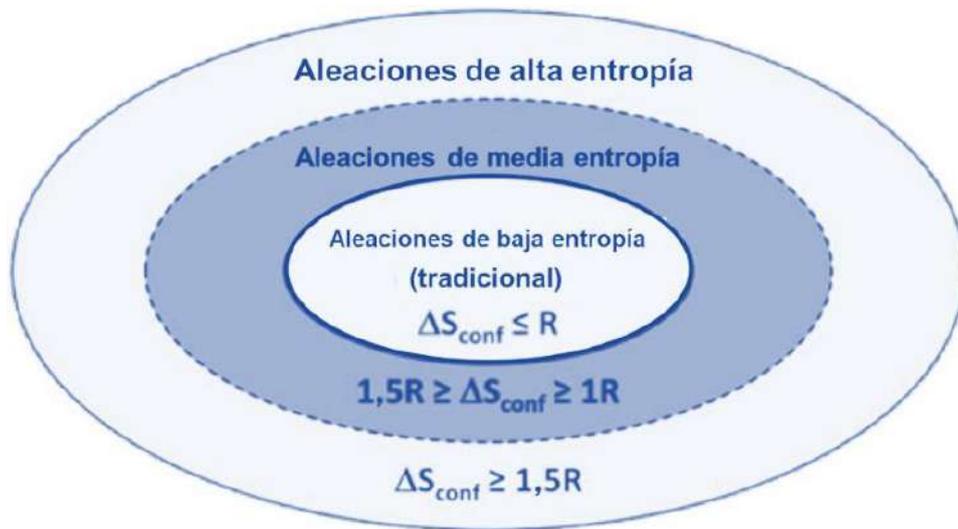


Figura 1.5 Clasificación gráfica de los tipos de aleaciones en función de su entalpía configuracional. Figura adaptada [17]

Tabla 1.2 Diferentes entropías configuracionales de las aleaciones más utilizadas, en su estado líquido [17]

Sistema	Aleación	$\Delta S_{conf}$ en el estado líquido
Acero de baja aleación	4340	0,22R baja
Acero inoxidable	304	0,96R baja
	316	1,15R media
Acero de herramienta	M2	0,73R baja
Aleación de Mg	AZ91D	0,35R baja
Aleación de Al	2024	0,29R baja
	7075	0,43R baja
Aleación de Cu	7-3 brass	0,61R baja
Superaleación base Ni	Inconel 718	1,31R media
	Hastelloy X	1,37R media
Superaleación base Co	Stellite 6	1,13R media
Vidrios metálicos masivos (BMG)	$Cu_{47}Zr_{11}Ti_{34}Ni_8$	1,17R media
	$Zr_{53}Ti_5Cu_{16}Ni_{10}Al_{16}$	1,30R media

El número máximo de elementos en este tipo de aleaciones fue planteado por Yeh [9][17], concluyendo que el número de elementos adecuado en las aleaciones de alta entropía se encuentra entre 5 y 13. Esto es debido a que, por encima de los 13 componentes, el aumento de la entropía sólo es de 0,07R por

cada elemento adicional. Este elemento adicional aporta mucha más complejidad a la aleación que “beneficios” aporta a la entropía.

### 1.2.3 Formación de fases

Como ya se ha visto en el apartado anterior, la definición de HEA es muy discutida por la comunidad científica. Inicialmente, las HEA se definían como aleaciones que contiene entre 5 y 13 elementos principales en una proporción atómica de entre 5 y 35% [9]. Sin embargo, la complejidad microestructural debe ser un factor a tener en cuenta, y algunos autores consideran que para que una aleación sea considerada HEA debe ser una sola fase en solución sólida [19]. Considerando que las HEA son aleaciones complejas y que pueden estar constituidas por una solución sólida, compuestos intermetálicos y/o incluso fases amorfas [20], la formación de fases es un factor que hay que estudiar a fondo.

Generalmente, en las HEA se intenta obtener una solución sólida, ya que presenta muchas ventajas en las propiedades. Algunos autores han observado un elevado valor de la dureza en sus HEA [21], una cinética de difusión lenta [22] y una resistencia al ablandamiento a altas temperaturas [23].

La predicción de la formación de fases se realiza a partir de una aproximación paramétrica, la cual utiliza parámetros como: diferencia atómica, entalpía y entropía de mezcla y los puntos de fusión [24][25][26][27]. Estos parámetros ayudan a predecir la formación de las diferentes fases. Aun así, la aparición de compuestos intermetálicos es difícil de predecir y controlar.

#### 1.2.3.1 Efectos geométricos y termodinámicos

Si no se consideran los factores cinéticos, la formación de las fases se puede predecir a partir de la energía libre o energía de Gibbs,  $G$ :

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} + T\Delta S_{mez} \quad (1.11)$$

Donde  $\Delta H_{mez}$  es la entalpía de mezcla,  $\Delta S_{mez}$  es la entropía de mezcla y  $T$  es la temperatura a la cual los diferentes elementos se mezclan. Obviamente, es la competición entre  $\Delta H_{mez}$  y  $T\Delta S_{mez}$  la que determina las fases en la HEA.

Otro efecto muy importante a tener en cuenta es el efecto geométrico o tamaño de átomo. Estos efectos ya han sido estudiados para aleaciones binarias con las reglas de Hume-Rothery [28] y las tres reglas empíricas de Inoue et al. para vidrios metálicos [29]. Las de Hume-Rothery que se deben cumplir para la obtención de una solución sólida son las siguientes [28]:

- Tanto el soluto como el disolvente deben tener la misma valencia.
- La diferencia entre los radios de los átomos de soluto y disolvente no debe ser mayores del ~15%.
- Las estructuras cristalinas de los dos elementos deben ser las mismas.
- Para evitar la formación de intermetálicos, los dos elementos deben tener una electronegatividad similar.
- La diferencia en el radio atómico no debe ser inferior al 8%.

Evidentemente, para la predicción de fases en las HEA es necesario considerar tanto los efectos geométricos como los termodinámicos, por lo que no es suficiente con estas reglas [30]. En la Figura 1.6 se muestra un diagrama de aleaciones multicomponentes, que incluye HEA y BMG (bulk metallic glass en inglés o vidrios metálicos), basada en la entalpía de mezcla y la diferencia de tamaño atómico, denominado  $\delta$  [26]. Este parámetro fue nombrado por primera vez por Y. Zhang en 2012 [31].

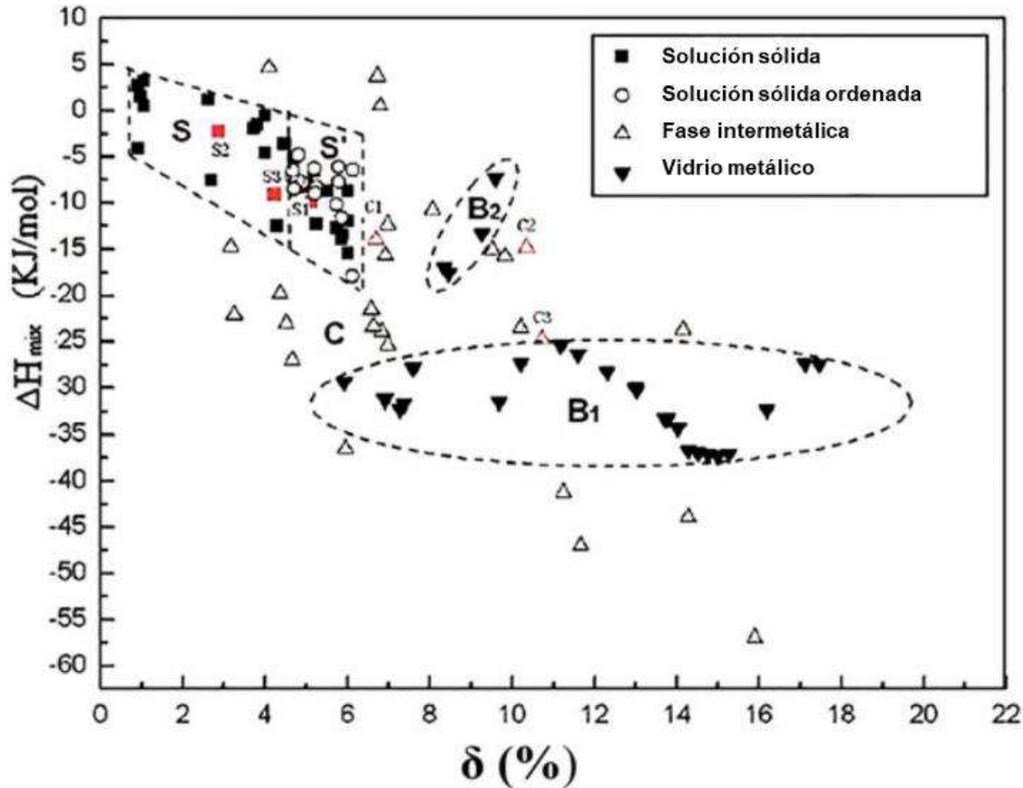


Figura 1.6 Diagrama de aleaciones multicomponentes basada en la entalpía de mezcla y la diferencia de tamaño atómico, representado por  $\delta$ . Figura adaptada [26].

El parámetro delta ( $\delta$ ) se define como:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N x_i \left(1 - \frac{d_i}{\sum_{j=1}^N x_j d_j}\right)^2} \quad (1.12)$$

Donde  $N$  es el número de elementos,  $x_i$  y  $x_j$  es la composición  $i$  o  $j$  del elemento,  $d_i$  y  $d_j$  es el diámetro atómico del elemento  $i$  o  $j$ .

Este factor de diferencia atómica tiene un papel muy importante en el factor de distorsión de red, efecto que se ampliará en el siguiente apartado del capítulo [25][27]. Otra manera de definir  $\delta$ , muy similar a la 1.12, es la siguiente:

$$\delta = 100\sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.13)$$

Donde  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ , siendo  $c_i$  el porcentaje atómico de cada elemento y  $r_i$  su radio atómico. Esta ecuación se basa en la presunción de la deformación de la red en la que un átomo de soluto ocupa un sitio exacto en esta red. Al

utilizar un radio promedio en una matriz con múltiples elementos, se considera que esta ecuación no es totalmente precisa ya que las posiciones de los átomos de soluto tendrán una desviación del sitio exacto de la red promedio [7].

La entalpía de mezcla  $\Delta H_{mez}$ , para las aleaciones multicomponente se puede estimar como [22]:

$$\Delta H_{mez} = \sum_{i=1, i \neq j}^N 4\Delta H_{AB}^{mez} x_i x_j \quad (1.14)$$

Donde  $\Delta H_{AB}^{mez}$  es la entalpía de mezcla de la aleación equiatómica binaria AB. Volviendo a la Figura 1.6 las zonas donde aparece S, sólo se formará solución sólida desordenada, ya que la diferencia atómica es muy pequeña, los átomos se sustituirán unos a otros fácilmente y asimismo tienen probabilidades parecidas a la hora de ocupar las vacantes libres. En esta misma zona, la  $\Delta H_{mez}$  no es suficientemente negativa como para que se formen compuestos. En la zona S', las HEA presentan como fase principal una solución sólida, pero una cantidad pequeña de precipitados "ordenados" aparece en algunas aleaciones. En esta zona,  $\delta$  aumenta respecto a la zona S y adicionalmente la  $\Delta H_{mez}$  es más negativa; este conjunto facilita la aparición de estos precipitados. Encontramos los vidrios metálicos en las zonas B1 y B2, donde  $\Delta H_{mez}$  es muy negativa y el valor de  $\delta$  es elevado. Por último, C marca la zona en la cual se formarán los compuestos intermetálicos.

Considerando la ecuación 1.11, a elevadas temperaturas la  $\Delta S_{mez}$  puede disminuir la energía de Gibbs y así disminuir la tendencia a formar fases ordenadas o a que haya segregación durante el proceso de solidificación. Para poder tener en cuenta el peso de la  $\Delta H_{mez}$  en la Figura 1.7 se muestra un diagrama en 3D de selección de fases considerando los tres parámetros esenciales de  $\delta$ , entropía de mezcla y entalpía de mezcla.

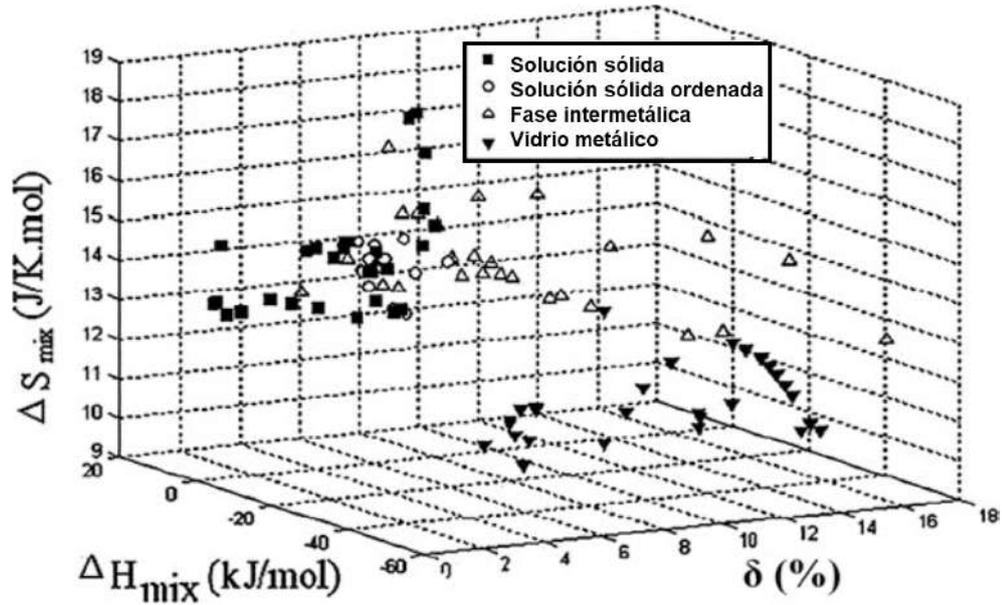


Figura 1.7 Diagrama 3D de selección de fases considerando los tres parámetros esenciales de  $\delta$ , entropía de mezcla  $\Delta S_{mix}$  entalpía de mezcla  $\Delta H_{mix}$ . Figura adaptada [23]

En la Figura 1.7 se observa claramente que las HEA (marcados como ■) poseen una  $\Delta S_{mez}$  entre 12-17,5 J/Kmol, valores pequeños de  $\delta$  y una  $\Delta H_{mez}$  entre 0 y 20 kJ/mol. Los vidrios metálicos (marcados como ▼) tienen una  $\Delta S_{mez}$  más baja que las HEA y las fases intermetálicas (marcados como Δ) se sitúan en valores de  $\Delta S_{mez}$  entre 1-16,5 J/Kmol y deltas elevadas. Todas las entalpías de mezcla se han calculado con la ecuación de Boltzmann (1.6) [7][22].

Yang y Zhang proponen un nuevo parámetro  $\Omega$  que combina los efectos de la entropía y la entalpía de mezcla en la solución sólida[32][31][33]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mez}}{|\Delta H_{mez}|} \quad (1.15)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i \quad (1.16)$$

$T_m$  es la temperatura de fusión media de todos los elementos de la aleación y  $(T_m)_i$  es la temperatura de fusión de cada componente. Yeh [7] analiza

la formación de fases utilizando el valor de  $\Omega$  y  $\delta$  de varias aleaciones multicomponentes publicadas en la literatura y concluye que los valores óptimos para la formación de una solución sólida son:  $\delta \leq 6,6$  y  $\Omega \geq 1,1$ . Contrariamente, los vidrios metálicos y los compuestos intermetálicos tienen un valor bajo de  $\Omega$  y un valor elevado de  $\delta$ . También compara los valores de  $\Omega$  de las HEA con el número de elementos presentes y determina que valores elevados de  $N$  y  $\Omega$  posibilitan la formación de soluciones sólidas, a diferencia de los compuestos intermetálicos y vidrios metálicos que aparecen en valores bajos de  $N$  y  $\Omega$ .

Por último, estas normas de predicción de fases son aplicables a HEA con metales de transición, cuando estas aleaciones contienen elementos ligeros como Al, Mg, Li, Zn, Cu y/o Sn, esta predicción puede fallar [33]. Adicionalmente, las HEA con metales ligeros no suelen formar soluciones sólidas con una estructura cristalina simple. La Figura 1.8 muestra el estudio de las aleaciones con elementos de bajo peso atómico y confirma que los parámetros mencionados anteriormente deben ser modificados para estas. Las soluciones sólidas se forman a valores de  $\delta < 4,5\%$ , un mayor valor de  $\Delta H_{mez}$  (entre  $\sim 1$  kJ/mol y 5 kJ/mol) y un valor de  $\Omega > \sim 10$ .

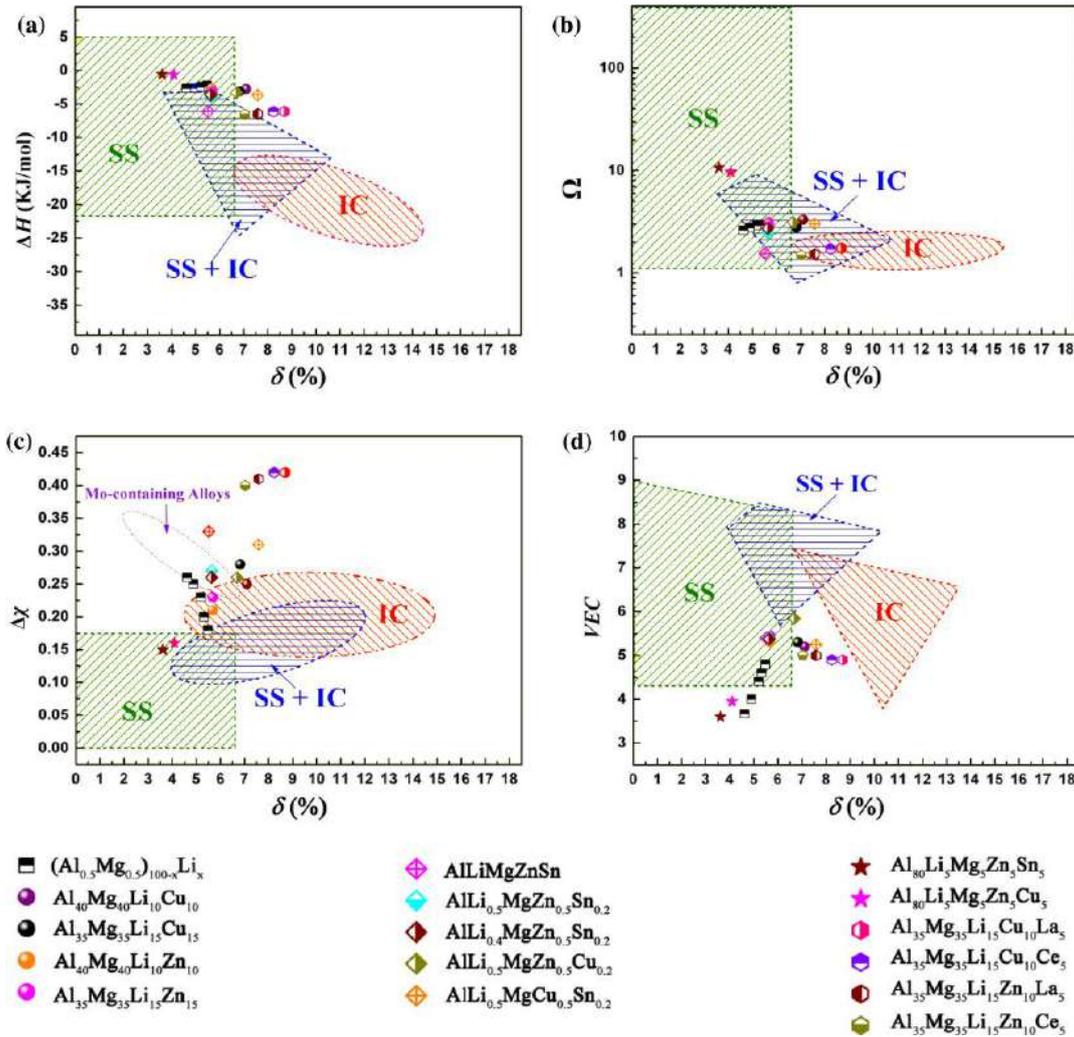


Figura 1.8 Mapas de predicción de fase: a)  $\delta - \Delta H_{mez}$  b)  $\delta - \Omega$ , c)  $\delta - \Delta X$ , d)  $\delta - VEC$  para aleaciones compuestas de elementos ligeros. SS corresponde a solución sólida e IC a compuestos intermetálicos [33].

### 1.2.3.2 Concentración electrónica

La predicción de solución sólida en las HEA se puede avanzar con los criterios comentados en el apartado anterior. No obstante, estos parámetros no nos aportan información sobre la estructura cristalina de la solución. Gracias a las evidencias científicas [34], se ha observado que la estructura cristalina de la HEA afecta a sus propiedades mecánicas; por lo que una buen pronóstico de la estructura cristalina es crucial.

Las HEA presentan, normalmente, estructuras cristalinas cúbica centrada en caras, CCC, cúbica centrada en cuerpo, CC, hexagonal compacta, HCP o una combinación de estas estructuras [34]. Las estructuras CCC presentan relativamente poca resistencia, pero buena ductilidad [35]. Contrariamente, las estructuras CC presentan un buenas propiedades mecánicas y, por lo general, una menor ductilidad [2][36]. Zhang intenta predecir la formación de las estructuras cristalinas de las soluciones sólidas mediante los datos experimentales representados en la Figura 1.9 [37].

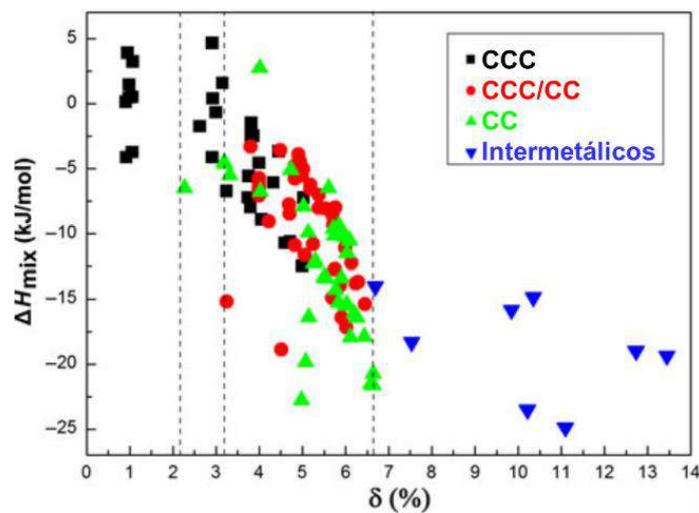


Figura 1.9  $\delta$  vs  $\Delta H_{mez}$  de varias HEA. Correlación entre estos dos parámetros y la estructura cristalina. Figura adaptada [37].

Zhang observó que las soluciones sólidas con estructuras CCC se formaban a  $\delta$  bajas y las CC a  $\delta$  más altas, considerando que los valores  $\Delta H_{mez}$  permiten la formación de la solución sólida. Aún así, hay una gran zona central donde conviven la formación de aleaciones con estructuras CC, CCC o una combinación de ambas. Por este motivo, es necesario aplicar nuevos criterios para predecir la formación de la estructura cristalina. Es sabido experimentalmente, que hay elementos que tienden a estabilizar una estructura en concreto. Por ejemplo, el Al, en altas concentraciones, y el Cr son estabilizadores de la estructura CC y el Ni, el Co y el Al en bajas concentraciones, lo son de la CCC [2][38].

También se observa que cuando, la mayoría de los pares binarios de los metales de la aleación cristalizan en estructura CC, se favorece que la solución sólida final tenga esta misma estructura. Por ejemplo, en el caso de la aleación AlCoCrFeNi se ha estudiado la estructura obtenida por dos métodos de síntesis: fundición de fusión por arco [39][40] y formación de capa por electro-chispa (electrospark deposition) [41]. Todas estas aleaciones tenían como estructura cristalina la CC/B2, aunque de los elementos constituyentes sólo el Cr y el Fe tengan estructura CC.

Esta equivalencia de los elementos de aleación en la estabilización de una estructura cristalina en particular, ya se ha estudiado antes en aleaciones más convencionales y se conoce como el efecto de concentración electrónica [42]. Antes de entrar en la discusión de este efecto, hay que matizar los términos: concentración de electrones de valencia (VEC) y electrones por radio atómico ( $e/a$ ).

El término  $e/a$  se define como el número promedio de electrones itinerantes por relación de átomos ( $e/a$ ) y la concentración de electrones de valencia, VEC, es el número de electrones totales, incluyendo los electrones en el orbital d involucrados en la banda de valencia, si los hay. Por ejemplo, para el Cu ( $[Ar] 3d^{10} 4s^1$ )  $e/a$  correspondería 1 y VEC 11. El parámetro  $e/a$  se correspondería con la regla de concentración de electrones de Hume-Rothery y VEC se obtiene mediante la integración de la densidad de estados (DOS) de la banda de valencia desde el basal hasta una energía dada. Estos términos se ha demostrado que tienen relación con la estabilidad de las diferentes fases y las propiedades físicas de las aleaciones [7][42]. Aun así, se ha observado que los valores de  $e/a$  para metales de transición tienden a debate entre la comunidad científica. Por este motivo, en el caso de las HEA el término VEC es más recomendado.

Para estudiar este efecto, Guo diseñó un conjunto de síntesis de la aleación  $Al_xCrCuFeNi_2$  y  $Al_xCoCrCuFeNi$  [34]. La Figura 1.10 muestra la relación entre VEC y la estructura cristalina que se estabilizaba en cada aleación.

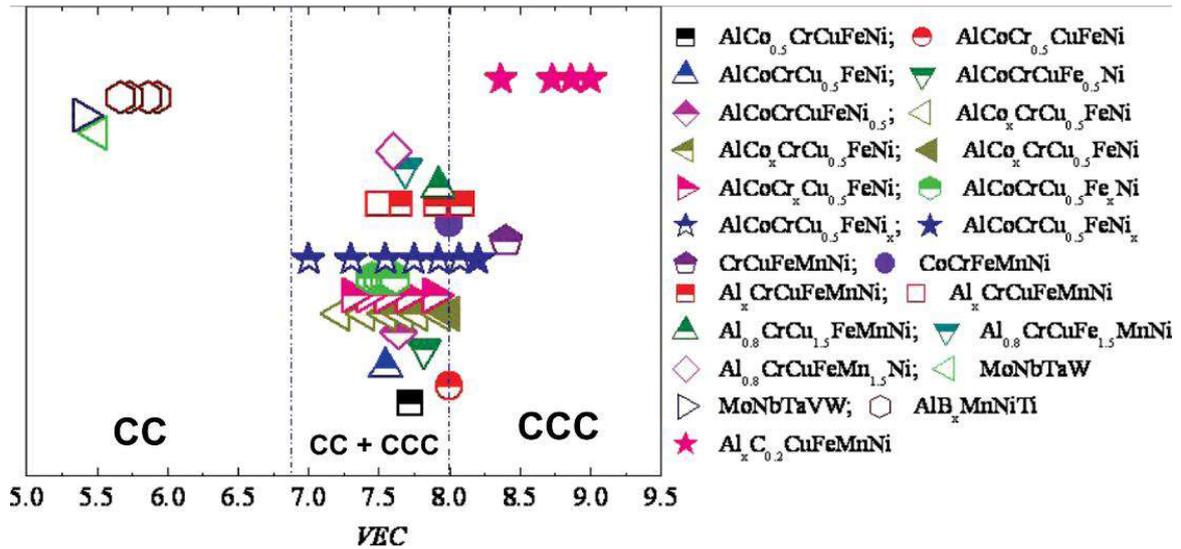


Figura 1.10 Relación entre VEC y la estructura cristalina en cada aleación HEA. Los símbolos totalmente pintados representan estructuras CCC, los totalmente blancos CC y los intermedios una mezcla de CC y CCC [34].

A la izquierda de la Figura 1.10, se muestran valores de VEC < 6,87, la estructura cristalina de la solución sólida es la CC. Contrariamente, la estructura CCC se observa a VEC ≥ 8,0, y una mezcla de CC y CCC entre estos dos valores. Estos valores sólo se consideran de referencia. También se observan algunas excepciones, sobre todo en las HEA que contienen Mn. Así, la norma VEC queda bastante aceptada a la hora de predecir qué estructura cristalina presentará la solución sólida de la HEA. Es necesario puntualizar que estos datos han sido extraídos experimentalmente de HEA sintetizadas mediante fundición, y que para otros métodos de síntesis aún no han sido suficientemente evaluadas [7][34]. Para aplicar VEC correctamente, también hay que considerar que la única fase que se va a obtener va a ser la solución sólida y que no se van a formar ni intermetálicos ni fases amorfas. Tampoco hay diferencias entre las soluciones sólidas ordenadas o desordenadas. Adicionalmente, la formación de soluciones sólidas CC o CCC no indica necesariamente la formación de una sola fase CC o CCC; podría indicar la formación de dos fases CCC desordenadas o una ordenada y la otra desordenada.

El estudio de las HEA está aún en una relativa fase temprana. La mayoría de las HEA publicadas hasta el momento contienen más de una fase y las aleaciones que sólo contienen una solución sólida monofásica son aún muy limitadas. En la

Tabla 1.3 se recogen las HEA que se ha demostrado experimentalmente que sólo contienen una solución sólida.

Tabla 1.3 HEA que sólo contienen una solución sólida

Aleación	Estructura	Referencia			
CoCrFeNi	CCC	[43]	HfNbTaTiZr	CC	[55]
CoFeMnNi	CCC	[44][45]	HfNbTiVZr	CC	[56]
CoCrMnNi	CCC	[45]	MoNbTaVW	CC	[36][51]
CoFeNiPd	CCC	[46]	NbReTaTiV	CC	[57]
CoCrFeMnNi	CCC	[5]	MoNbTiVZr	CC	[31]
CoCrFeNiPd	CCC	[47]	MoNbTaTiV MoNbReTaW MoNbReTaVW MoNbReTaTiVW	CC	[57]
Al <sub>20</sub> Li <sub>20</sub> Mg <sub>10</sub> Sc <sub>20</sub> Ti <sub>30</sub>	CCC	[48]	CrMoNbTaVW	CC	[58]
AlNbTiV	CC	[49]	HfNbTaTiVZr	CC	[59]
HfNbTiZr	CC	[50]	MoNbTaTiVW	CC	[60]
MoNbTaW	CC	[36][51]	CoFeReRu	HCP	[61]
NbTaTiV AlNbTaTiV	CC	[52]	DyGdHoTbY DyGdLuTbTm	HCP	[62]
NbTiVZr	CC	[53]	DyGdLuTbY	HCP	[63]
AlCrMoTiW	CC	[54]	Al <sub>20</sub> Li <sub>20</sub> Mg <sub>10</sub> Sc <sub>20</sub> Ti <sub>30</sub>	HCP	[48]

Las aleaciones de la Tabla 1.3 con estructura CCC son, principalmente, las fundamentadas y derivadas de la aleación CoCrFeMnNi. Las HEA con estructura CC son las basadas en metales refractarios. Por último, las HEA con estructura HCP son las que contienen tierras raras.

### 1.2.4 Preparación y diseño de aleaciones de alta entropía

La utilización de nuevos materiales es esencial para conseguir nuevas estructuras, nuevas mejoras y energías limpias; aun así, conseguir que un nuevo material llegue al mercado puede requerir mucho tiempo. Por esto, un buen diseño es fundamental.

Un buen diseño y proceso de decisión de los elementos es fundamental para obtener una aleación HEA con microestructura solución sólida. En el apartado anterior se muestran algunas pautas a seguir para su obtención. Sin embargo, aún quedan muchos aspectos del diseño de la aleación que deben estudiarse para obtener las propiedades deseadas. Así, el estudio computacional integrado en ingeniería de materiales (ICME del inglés Integrated Computational Materials Engineering) puede ser una herramienta muy útil. Este término se refiere a los modelos computacionales que son aplicables en el campo de la Ingeniería de materiales [2].

Dentro de este campo se encuentra un método ampliamente utilizado: CALPHAD (acrónimo de CALculation of PHase Diagrams en inglés o cálculo de diagrama de fases). Gao y Alman [44] proponen una búsqueda efectiva combinando el modelo CALPHAD con las simulaciones *ab initio* de dinámica molecular (AIMD). Muchos autores ya han utilizado CALPHAD en sus diseños de aleaciones como Zhang [60] y Gao [59][61], entre otros.

El método CALPHAD se basa en el desarrollo de una base de datos termodinámicos. Estas bases consisten en descripciones de la energía de Gibbs para cada fase en el sistema de interés, utilizando ecuaciones semiempíricas en función de la temperatura y composición basadas en datos experimentales y resultados de DFT (Density-Functional theory en inglés o Teoría del funcional de la densidad). Una vez desarrollada la base de datos, se puede utilizar para predecir diagramas de fase y propiedades termodinámicas de sistemas complejos. Por lo tanto, CALPHAD puede ser considerado como el enfoque más directo para diseñar HEAs [59][60][64][65][66][67]. Sin embargo, estas bases de

datos aún necesitan ser ampliadas, especialmente a partir de los sistemas ternarios [7][19].

Autores como Gao [44] analizan primero los diagramas de fase binarios de los elementos que van a utilizar en sus aleaciones HE (siempre equimolares). Esta es una metodología fácil de utilizar y útil a la hora de predecir si se obtendrá solución sólida en aleaciones con cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve o incluso diez elementos. Un ejemplo es el caso del sistema Mo-Nb-Ta-Ti-V-W, todas sus combinaciones binarias presentan solución sólida con estructura cristalina CC; por este motivo se espera que la HEA de estos elementos forme una solución sólida CC monofásica. Otro ejemplo es el caso de Dy-Er-Gd-Ho-Ln-Sc-Sm-Tb-Tm-Y propuesto por Gao [44], las combinaciones binarias forman una solución sólida isomorfa de estructura HCP. Otra aleación ampliamente utilizada es la de CoCrFeMnNi. Las combinaciones binarias de Co-Fe, Co-Ni, Fe-Mn, Fe-Ni y Mn-Ni presentan estructura cristalina CCC con altas solubilidades. Como resultado, la aleación CoCrFeMnNi presenta solución sólida con estructura CCC, aunque en los diagramas binarios de Co-Cr y Cr-Mn aparezca la fase sigma como fase muy estable. También debería existir solución sólida CCC en la aleación CuMnNiZn, ya que en los sistemas Cu-Mn, Cu-Ni y Mn-Ni hay una solución sólida isomorfa con estructura CCC y adicionalmente, la solución del Zn en el Cu,  $\gamma$ -Mn y en el Ni es muy elevada [7].

Una vez se ha definido la composición de una HEA como solución sólida isomorfa, se pueden diseñar nuevas aleaciones substituyendo un elemento o añadiendo uno nuevo a la aleación. Estos nuevos elementos deben presentar la mayor solubilidad posible en el resto de elementos, para asegurar la obtención de la solución sólida [7].

Otras metodologías utilizadas para diseñar HEA son los parámetros empíricos, los cálculos DFT y la simulación AIMD. El estudio de los parámetros empíricos es el comentado en el apartado anterior, desde la consideración termodinámica, topológica y física; con los parámetros de  $\Delta H_{mez}$ , VEC,  $\Delta X$ ,  $\Omega$  y  $\delta$ . Recientemente, Troparevsky [56] propuso el modelo DFT que compara la entropía configuracional ideal de una solución sólida equimolar con la entalpía

de formación del compuesto binario más estable en la aleación. Sin embargo, este modelo subestima el número total de HEA con una única fase. Por último, la simulación AIMD en el líquido puede relacionarse de forma directa con la formación de fases en la solución sólida. Esta simulación es útil para complementar la modelización con CALPHAD [7].

### 1.3 LOS CUATRO EFECTOS RELACIONADOS CON LAS ALEACIONES HEA

La metalurgia física es una ciencia focalizada en la relación entre la composición, el procesado, la estructura cristalina, la microestructura y las propiedades mecánicas y físicas. En la Figura 1.11 se muestran las áreas de la metalurgia física y la relación entre ellas.

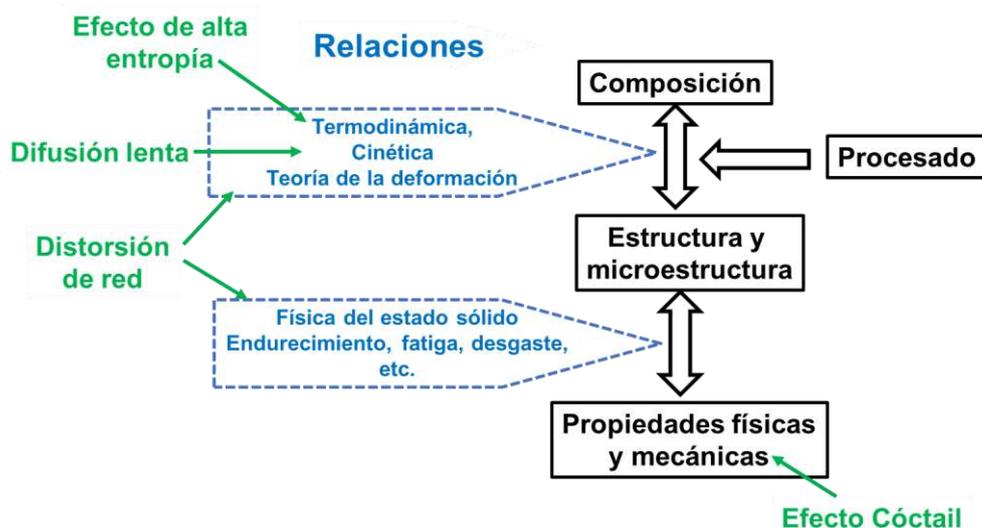


Figura 1.11 Esquema de cómo influyen los cuatro efectos a las áreas de la metalurgia física. Figura adaptada [7].

Sin embargo, la metalurgia física tradicional, basada en aleaciones convencionales, no es suficiente para describir las HEA. Estas aleaciones constan de muchos factores que afectan a su microestructura y propiedades. Por este motivo, estos principios deben ser modificados para dar explicación a las HEA [2][7]. En 2006, Yeh [16] propuso los cuatro efectos que modificarían la metalurgia física tradicional aplicados al análisis de las HEA, estos son: alta entropía, difusión lenta, distorsión de red y efecto cóctel. Estos cuatro efectos se explicarán en detalle en este apartado.

### 1.3.1 Entropía de mezcla

Basándose en la metalurgia física convencional, se espera que las HEA formen multitud de compuestos binarios, ternarios o cuaternarios, debido a su elevado número de elementos. Por esto, estas aleaciones deberían ser extremadamente complejas y frágiles. Experimentalmente, se observa el fenómeno contrario, y esto es porque la metalurgia física clásica no contempla el efecto de la entropía de mezcla. El efecto de alta entropía se podría considerar que es el efecto más significativo en estas aleaciones. Modular este efecto, permite la formación de soluciones sólidas y la simplificación de la microestructura. El concepto de la alta entropía ya se ha introducido en el apartado 1.2.2 y 1.2.3.

Las posibles categorías que compiten en las aleaciones en el estado sólido son: fases elementales, compuestos intermetálicos y fase solución sólida. Las fases en solución sólida a su vez se pueden dividir en dos: solución sólida desordenada o aleatoria o solución sólida ordenada. En el estado sólido de la aleación, el estado de equilibrio será el que tenga la energía de libre de mezcla menor, según la segunda ley de la termodinámica [2][7].

Con el fin de fomentar la formación de una solución sólida e inhibir la formación de compuestos intermetálicos, hay que plantear una HEA compuesta de varios elementos que presenten fuertes enlaces entre ellos. Simplificando, se considera que la tensión angular no contribuye a la entalpía de mezcla debido a la diferencia atómica. Por lo tanto, las fases elementales basadas en un elemento mayoritario tendrán a una  $\Delta H_{mez}$  y una  $\Delta S_{mez}$  que tienda a cero (muy poco negativa). Los compuestos tienen una gran  $\Delta H_{mez}$  negativa y a su vez una  $\Delta S_{mez}$  pequeña, ya que son fases ordenadas. Pero las fases solución sólida formadas por varios elementos tendrán una  $\Delta H_{mez}$  media y negativa y un alta  $\Delta S_{mez}$ . En la Tabla 1.4 se recogen estos datos. Como resultado, la solución sólida es altamente competitiva en el alcance del estado de equilibrio, comparando con los compuestos, sobre todo a altas temperaturas [2][7][17].

Tabla 1.4 Comparación de la entalpía, entropía y energía libre de mezcla entre fases elementales, compuestos y solución sólida. En la entalpía de mezcla no se considera la tensión angular [2][7][17].

Estados posibles	Fases Elementales	Compuestos	Solución sólida aleatoria	Solución sólida parcialmente ordenada
$\Delta H_{mez}$	$\sim 0$	Muy negativa	Valor medio negativo	Valor medio negativo
$-T\Delta S_{mez}$	$\sim 0$	$\sim 0$	$-RT \ln n$	$< -RT \ln n$
$\Delta G_{mez}$	$\sim 0$	Muy negativa	Muy negativa	Muy negativa

Se considera que la entalpía de mezcla tendrá un valor medio debido a que existe una proporción diferente de pares atómicos en una solución sólida. Esto significa que en una solución sólida aleatoria la entalpía de mezcla es la mitad que en el estado ordenado. Esto suponiendo que el calor de mezcla es siempre el mismo para los pares diferentes de átomos. La  $\Delta H_{mez}$  para un estado de solución sólida aleatoria de una aleación compuesta de cinco elementos equiatómicos es de 4/5 de la entalpía de la misma aleación en un estado completamente ordenado y para una aleación compuesta de siete elementos equiatómicos es de 6/7. Esto demuestra, que al aumentar el número de elementos permite que la solución sólida aleatoria tenga una entalpía de mezcla mucho más próxima a la del estado ordenado. Así, si aumenta la entropía mezcla, disminuye la energía libre de mezcla y provoca que el estado de solución sólida aleatoria sea más favorable termodinámicamente que el estado ordenado. Obviamente, la tendencia a este estado de solución sólida desordenada es mayor al aumentar la temperatura y cuando las entalpías de mezcla de los pares de elementos no tienen grandes diferencias entre ellas.

### 1.3.2 Difusión lenta

La transformación de las fases en las HEA requiere difusión cooperativa de muchos átomos diferentes para lograr la separación de composición entre nuevas fases. La concentración de vacantes en el caso de las HEA es limitada para la difusión sustitucional y cada vacante se ve asociada a una entalpía de formación positiva y un exceso de entropía de mezcla. La competición entre estos dos factores produce un cierto equilibrio entre la concentración de vacantes y un mínimo de energía de mezcla a una temperatura determinada [14]. En las HEAs una vacante en la matriz de la solución está rodeada y compite con diferentes elementos durante el proceso de difusión. Tanto una vacante como un átomo tendrán un camino de difusión muy fluctuoso para migrar, una difusión lenta y una energía de activación muy alta. Como resultado, la transformación de fase por difusión en las HEA será más lenta que en las aleaciones convencionales [2][7].

### 1.3.3 Distorsión de red

Las HEA son aleaciones que están formadas por 5 o más elementos diferentes, debido a esto la matriz de estas aleaciones es muy particular. En esta matriz, cada átomo está rodeado por diferentes átomos y esto provoca una distorsión de la red y tensiones internas, principalmente por la diferencia de tamaño entre los átomos. En la Figura 1.12 se muestra un ejemplo de matriz en dos dimensiones de una solución sólida con 10 elementos diferentes [2].



Figura 1.12 Ejemplo de matriz dos dimensiones de una solución sólida con 10 elementos diferentes. Figura obtenida de [2].

La diferencia de tamaño atómico, en el enlace químico y la tendencia a diferentes estructuras cristalinas entre los elementos constituyentes provocarán una no simetría entre átomos vecinos, tanto a nivel de enlace como de estructura electrónica y extendiéndose por toda la red. Estas asimetrías desencadenan en un aumento de la distorsión [22][68] y, con certeza, este efecto es mucho más importante en las HEA que en las aleaciones convencionales.

Esta distorsión de la red afectará a las propiedades de la aleación. La dureza y la resistencia, en general, aumentan significativamente debido al endurecimiento de la solución sólida altamente distorsionada. Un ejemplo es el caso de la HEA con estructura CCC CoCrFeMnNi que presenta una dureza Vickers, HV = 1192 en el estado homogeneizado; no obstante, cuando se sintetiza por aleación mecánica, con la dificultad de difusión inherente al proceso, esta aleación presenta una dureza Vickers, HV= 864. Los valores empíricos demuestran que las aleaciones con estructuras CCC aumentan menos su dureza comparada con las CC. Esto puede ser debido a que la celda CCC tiene un número de coordinación 12 mientras la CC lo tiene de 8. Para el mismo contenido de elementos diferentes, un átomo en la celda CCC tiene una fracción menor de átomos distintos en su entorno y por lo tanto una menor distorsión comparando con los átomos en celda CC [2][7][69].

Esta distorsión también provoca una disminución del efecto térmico en las propiedades. Origina una disminución de la conductividad eléctrica, a causa de la dispersión de los electrones. La conductividad térmica también se reduce por la alta dispersión de los fotones [70]. Se ha observado además que en el caso de las HEA, estas propiedades son relativamente insensibles a la temperatura [68]. Esto se explica debido a que la distorsión de la red causada por la vibración térmica de los átomos es relativamente pequeña comparada con la gran distorsión de red propia de la aleación [17][68].

### 1.3.4 Efecto cóctel

Ranganathan fue el primero en acuñar el término “cócteles multimetálicos” en su artículo *Alloy pleasures: multimetallic cocktails* [13]. Este término, aunque también es habitual en aleaciones más simples, se utiliza para realzar el efecto de mejora de propiedades en las aleaciones de al menos cinco elementos mayoritarios. Dependiendo de la composición utilizada y el proceso de fabricación, las HEA pueden contener una sola fase, dos o más. Las propiedades de la aleación se verán condicionadas por las propiedades individuales de cada fase, de su tamaño y distribución y de sus límites de fase y de grano. Estas contribuciones son mucho más notables en las aleaciones convencionales, sin embargo, en el caso de las HEA cada fase se considera como una solución sólida multielemento principal y puede ser considerada como un compuesto a escala atómica. Las propiedades de estos compuestos no son simplemente la suma de las propiedades de los elementos, sino que también hay que considerar las interacciones entre los diferentes elementos y el efecto de la distorsión de red. Como conjunto, el efecto cóctel engloba desde el efecto a nivel atómico del compuesto multielemento principal al efecto a nivel micro del compuesto multifásico. Por este motivo, es importante a la hora de diseñar una aleación entender la relación entre estos factores antes de seleccionar los elementos y la técnica de síntesis[2][7][17].

Un ejemplo de este efecto fue observado por Yeh [16] en la HEA  $Al_xCoCrCuFeAl$ . La interacción entre sus constituyentes los cuales sufren una

transformación de estructura de CCC a CC cuando el Al es añadido en una cierta cantidad. La Figura 1.13 se manifiesta gráficamente este efecto:

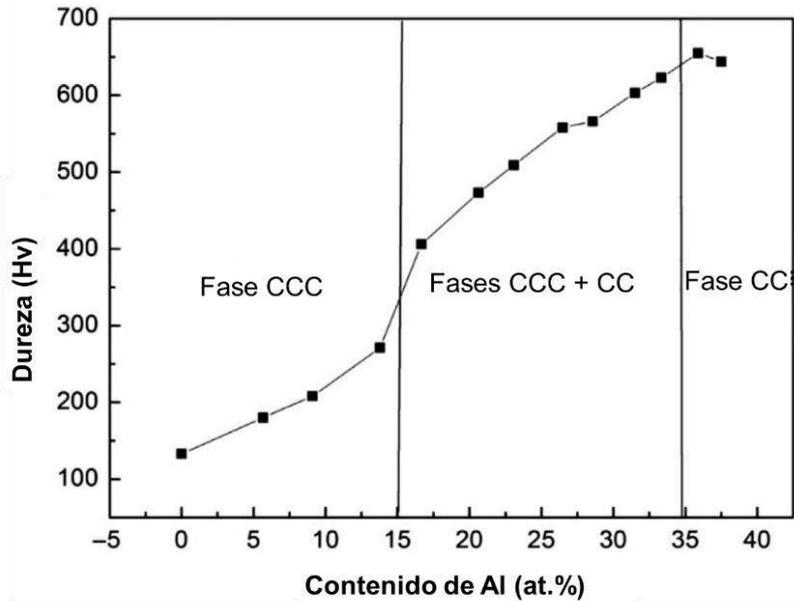


Figura 1.13 Transformación de estructura causada por el efecto cóctel en la aleación Al<sub>x</sub>CoCrCuFeAl. Figura adaptada [16].

### 1.4 PROCESOS DE SÍNTESIS PARA LA OBTENCIÓN Y EL PROCESADO DE ALEACIONES HEA

Los procesos de síntesis para la obtención de las aleaciones de alta entropía son muy variados. Sin embargo, hay cuatro rutas principales: preparación en estado líquido, sólido, gaseoso y preparación electroquímica. En la Figura 1.14 se muestra un resumen de las rutas de fabricación de las HEA:

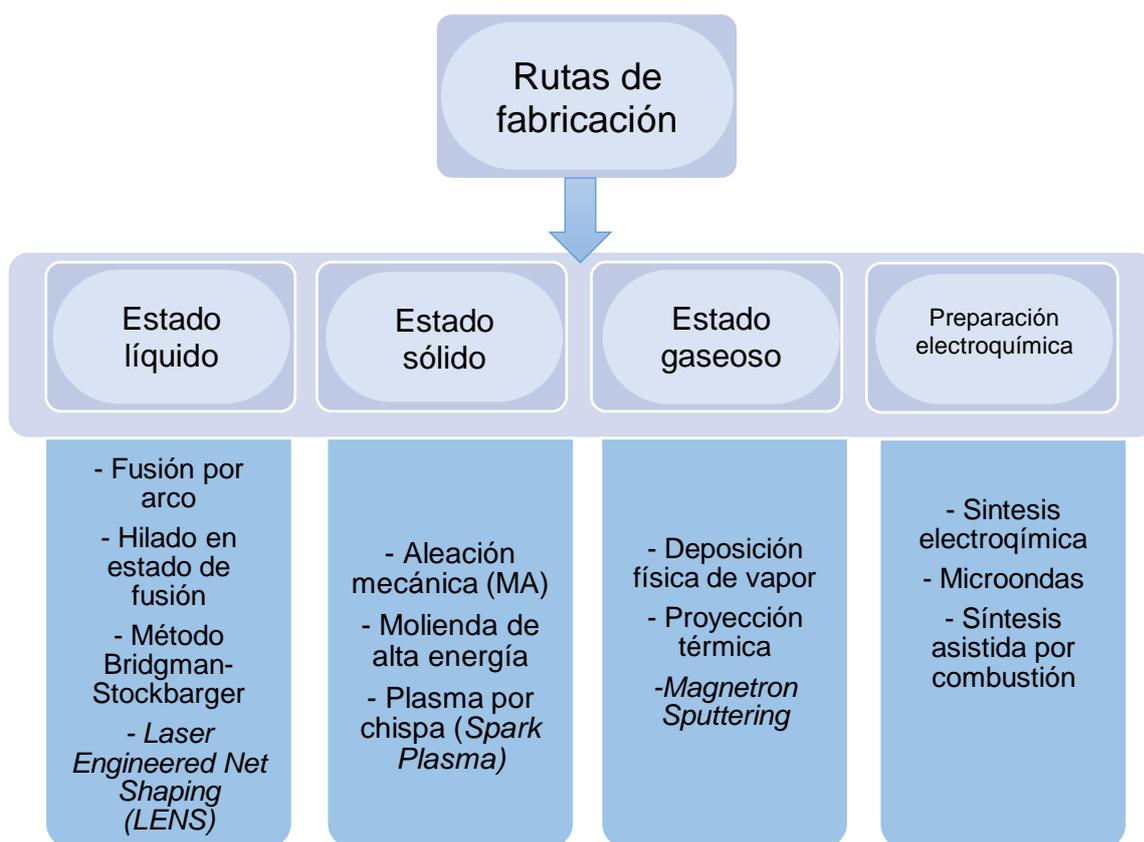


Figura 1.14 Algunas de las diferentes rutas de fabricación de las HEA [71].

Otra posible clasificación de las rutas de síntesis podría ser por rutas de fusión, fundición y colada (proceso de fundición convencional), pulvimetalurgia o metalurgia de polvos y técnicas de formación por capas [2]. Las técnicas más habituales para la síntesis de HEA son la refundición por medio de un arco en vacío, fundición por inducción al vacío e hilado en estado de fusión (*melt spinning*). En los últimos años, la aleación mecánica ha sido más utilizada.

En este capítulo se describen las principales rutas de síntesis y procesado utilizadas para la fabricación de HEA.

#### **1.4.1 Preparación en estado líquido**

Esta es la ruta más utilizada para la realización de las HEA. Dentro de esta ruta, se encuentran las técnicas de refundición por medio de un arco en vacío y fundición por inducción al vacío; de los artículos publicados, aproximadamente el 75% utilizan estas técnicas. La ventaja principal de la fusión por arco en vacío es las altas temperaturas que se alcanzan, a las cuales se funden todos los metales de las posibles aleaciones HEA. Aun así, es una técnica problemática con los elementos que poseen una baja temperatura de vaporización. Para solucionar este problema, se han utilizado hornos de inducción y resistencias adaptados para este tipo de aleaciones [2].

Las rutas de fusión y colada constan de una limitación o desventaja. Con esta ruta, no es fácil controlar el proceso de solidificación y como consecuencia se obtienen microestructuras más heterogéneas. Principalmente, la heterogeneidad se aprecia en la variación de la microestructura de la superficie al centro de la probeta de aleación obtenida [7]. Un claro ejemplo es el caso de la aleación HEA AlCoCrFeNi producida por fusión por arco por Zhang [72]. Esta aleación presenta una alta heterogeneidad, observándose en su microestructura gran variedad de morfologías en las dendritas dependiendo de la zona que se observe. La Figura 1.15 ilustra este hecho.

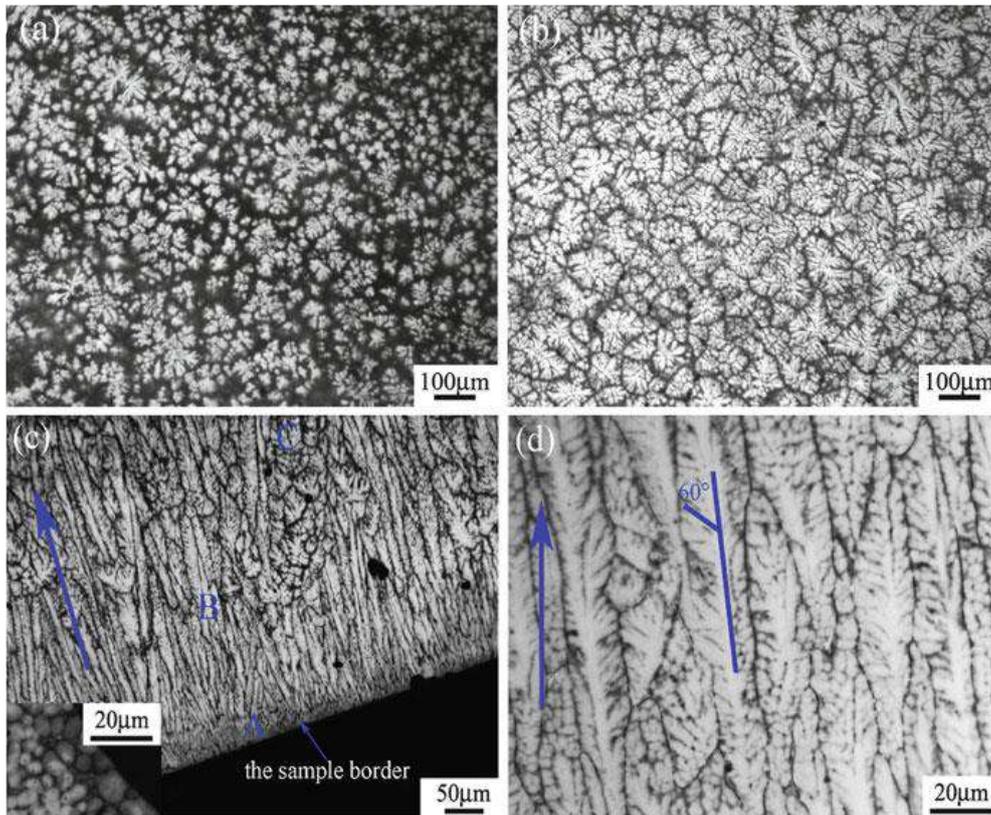


Figura 1.15 Micrografías realizadas con microscopio electrónico de la HEA AlCoCrFeNi. Probeta con forma cilíndrica realizada por fusión por arco y fundición. En a), b), c) y d) se pueden observar las diferentes morfologías de las dendritas obtenidas [71].

En la obtención de esta misma aleación por fusión por inducción y fundición publicada por Singh [20] se observa en la microestructura regiones con dendritas, zonas interdendritas y numerosos precipitados con estructuras B2 y L1<sub>2</sub>. En la Figura 1.16 se representa las diferentes fases obtenidas durante la solidificación de la HEA AlCoCrCuFeNi en dos diferentes condiciones de procesamiento.

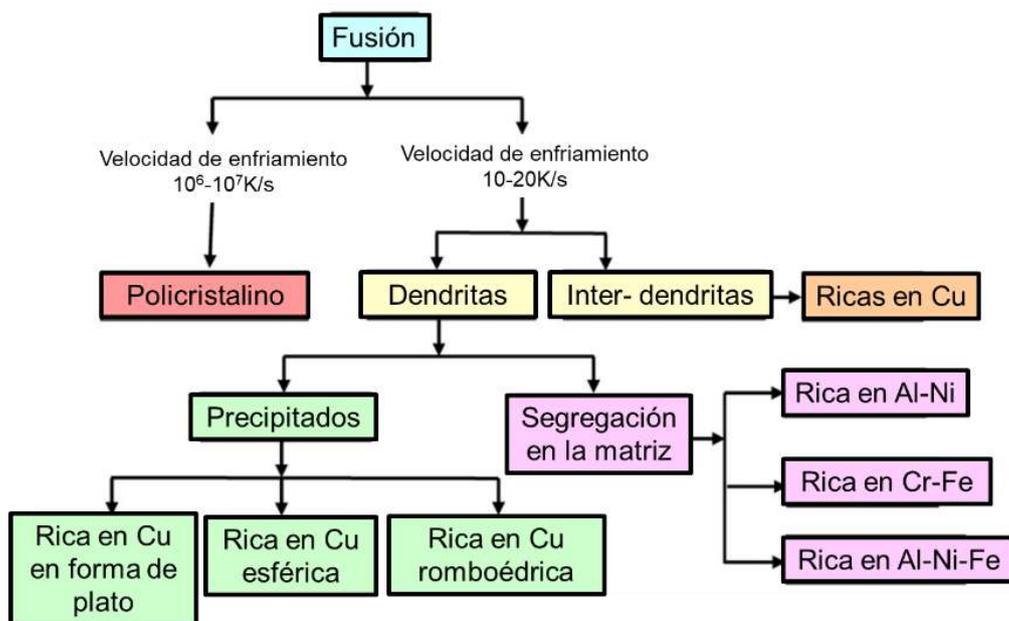


Figura 1.16 Representación esquemática de la segregación de fases obtenida durante la solidificación de la HEA AlCoCrCuFeNi por dos diferentes condiciones de procesamiento: temple (splat quenching, velocidad de enfriamiento 106-107 K/s) y fundición (velocidad de enfriamiento 10-20K/s). Esquema adaptado [20].

Cantor produce las HEA CoCrFeMnNi, CoCrFeMnNiNb, CoCrFeMnNiTi, CoCrFeMnNiV, CoCrFeMnNiCu y CoCrFeMnNiGe por hilado en estado de fusión (*melt spinning*) con estructuras de fase única y estructura cristalina de CCC [73].

La técnica Bridgman permite tener un mayor control de la microestructura y la optimización de las propiedades de las HEA. Especialmente en el crecimiento direccional de la microestructura, debido a que los parámetros del gradiente de temperatura y la ratio de crecimiento pueden ser controlados al ajustar las condiciones de calentamiento y la velocidad de desplazamiento de la muestra [7]. La Figura 1.17 muestra el control de la microestructura de la aleación HE AlCoCrFeNi obtenida por esta técnica [72].

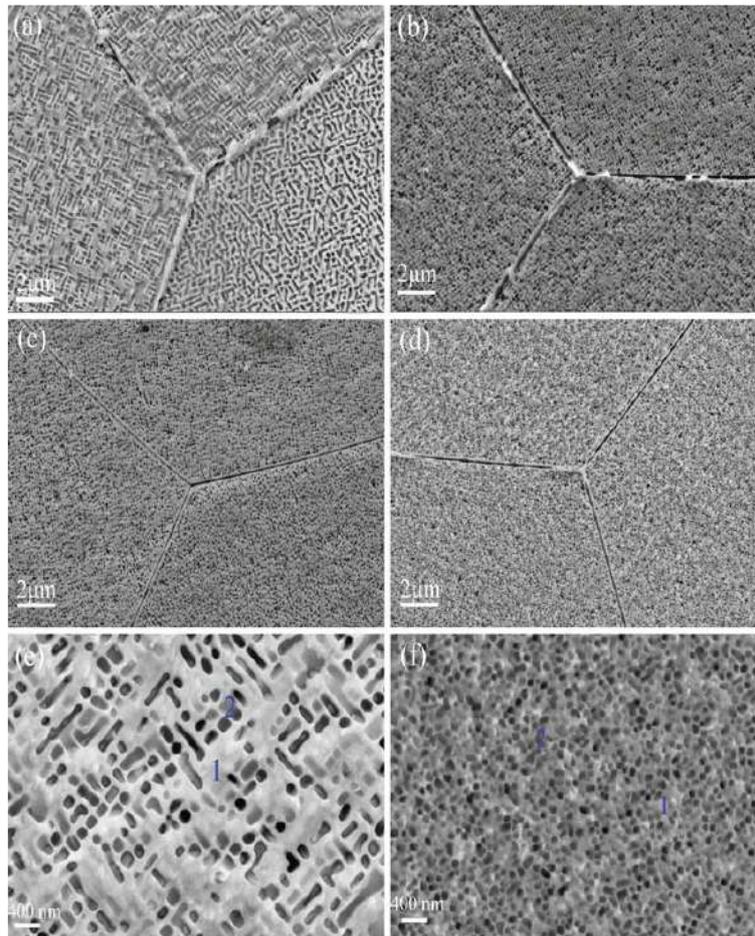


Figura 1.17 Micrografía de SEM con electrones retrodispersados de la HEA AlCoCrFeNi realizada con la técnica Bridgman con velocidades de retirada de a) 200, b) 600, c) 100 y d) 1800  $\mu\text{m/s}$ . e) y f) son ampliaciones de a) y d) respectivamente [72].

Ma et al. [74] sintetiza un monocristal de la HEA  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  con estructura cristalina CCC por la técnica Bridgman. Esto es posible utilizando velocidades de desplazamiento de la muestra extremadamente bajas (5  $\mu\text{m/s}$ ). Contrariamente, la aleación equiatómica AlCoCrFeNi sintetizada en las mismas condiciones muestra granos con forma columnar y estructura CC; no se obtiene un único cristal, se desconoce el motivo de esta diferencia [2].

Un proceso de fabricación muy utilizado en la actualidad es el de la fabricación aditiva o *additive manufacturing* (AM). Esta técnica consta de un proceso en impresión 3D de las piezas. El objeto 3D se fabrica capa por capa a partir de un modelo numérico 3D mediante fusión local de una capa de polvo

seguida de una rápida solidificación. En este proceso se puede utilizar tanto un láser como un haz de electrones para fundir el polvo metálico. El polvo introducido puede ser polvo formado por los elementos deseados o polvo prealeado [2]. Relacionado con este campo está la tecnología LENS. Esta permite la síntesis de piezas metálicas mediante la inyección de polvo metálicos en el área enfocada con un rayo láser de alta potencia. Se deposita el polvo a través de un cabezal colocado coaxialmente a un rayo láser. La superficie donde se deposita el polvo y el cabezal se pueden mover con varios grados de libertad para así poder generar la pieza con la forma y el tamaño deseados. Se utiliza un gas inerte para prevenir oxidación del polvo. En el área de las HEA, esta técnica se ha utilizado para producir barras de gradiente (capa por capa) con HEA de diferentes composiciones en cada capa. Este es el caso de la pieza generada por Welk et al. [75], una pieza cilíndrica con un gradiente de la aleación HE  $Al_xCoCrCuFeNi$  donde el contenido de Al varía entre 0 y 3. Esta pieza muestra en los granos dendríticos dos fases dominantes: una con la estructura B2 ordenada y otra CC desordenada. También se observan fases ricas en Cu.

Una de las principales ventajas de la AM es la capacidad de prevenir la aparición de intermetálicos, gracias al control microestructural y la inhibición de la segregación, facilitando la obtención de HEA monofásicos. Comparando con otras técnicas más convencionales también se observan mejoras en la reducción del tiempo, obtención de piezas con geometrías más complejas, propiedades mecánicas superiores en comparación con las aleaciones y menor impacto ambiental [76]. No obstante, esta técnica también tiene desventajas como el hecho de que actualmente es muy limitado el número de aleaciones que se puede utilizar, con frecuencia las piezas obtenidas no presentan las dimensiones deseadas, estas tienen un acabado superficial deficiente y es necesario realizar un proceso posterior como mecanizado, tratamiento térmico o tratamiento químico [77][78].

Para la realización de una pieza en AM, el metal o aleación debe presentar un tamaño de polvo micrométrico y las partículas deben presentar una morfología esférica para facilitar su fluencia. Actualmente, esta técnica no está suficientemente optimizada para que tenga amplias aplicaciones comerciales, ya

que en función del equipamiento utilizado se pueden producir piezas caras de tamaño limitado pero bien definidas o piezas baratas y grandes pero de baja resolución [2][77]. Por lo que en industrias como la aeroespacial esta técnica no se halla consolidada todavía para fabricar sus piezas. Aún es necesario probar la robustez del proceso, la repetitividad de las propiedades mecánicas de las piezas obtenidas y minimizar los defectos como la porosidad o la falta de fusión y así evitar el post-procesado. Adicionalmente, sería necesario un avance en la reducción de material y de los costes de maquinaria, generar una impresión más rápida y precisa y un trabajo más autónomo [77][78].

### 1.4.2 Preparación en estado sólido

Esta ruta ha sido muy utilizada en el procesamiento de materiales cerámicos y la industria pulvimetalúrgica. Los principales motivos para la utilización de esta técnica es la reducción del tamaño de partícula, la mezcla y/o fusión de elementos, los cambios en la forma de las partículas y su bajo coste económico. Adicionalmente, con esta técnica se pueden lograr aleaciones en estado sólido.

La aleación mecánica se define como una técnica en seco y de alta energía; un proceso de molienda con bolas capaz de producir polvo de una aleación metálica con una microestructura fina y controlada. Cada vez que dos bolas chocan, una cierta cantidad de polvo queda atrapado entre ellas provocando una aleación mecánica. El polvo obtenido es el resultado de constantes soldaduras en frío, roturas de las partículas y difusión de especies para producir una aleación homogénea. Esta deformación continua, fractura y soldadura de partículas puede conducir a la nanocrystalización o incluso a la amorfización. En la Figura 1.18 se muestra este proceso. En las primeras etapas de la molienda, se produce un aumento de partícula debido a que las nuevas superficies (más aplanadas) permiten que las partículas se suelden juntas. Asimismo, si se utiliza una combinación de materiales dúctil-dúctil o dúctil-frágil, tienen alta tendencia a soldar y formar partículas grandes. Por este motivo, se observará una amplia gama de tamaños de partículas y estas partículas

constaran de una estructura en capas característica, que consiste en varias combinaciones de los elementos de partida [79].

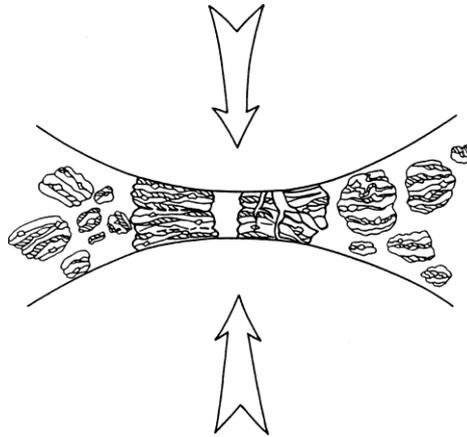


Figura 1.18 Choque entre dos bolas (bola-polvo-bola) durante una molienda [79].

Actualmente esta técnica se utiliza ampliamente para sintetizar una gran variedad de materiales en estado metaestable o de no-equilibrio como soluciones sólidas, metales y aleaciones nanocristalinas y materiales amorfos [2][7][80][79].

Los molinos planetarios son equipos muy comunes dentro de la preparación de materiales en estado sólido. En una sola molienda estos molinos pueden procesar cientos de gramos de polvo. En estos molinos, los viales rotan con movimientos similares a los de los planetas, de ahí su nombre. El disco de soporte de los viales rota en una dirección, mientras a su vez otro disco provoca que los viales roten sobre sus ejes. Como los viales y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en direcciones similares y opuestas. Esto hace que las bolas de molienda se muevan por la pared del vial (generando fricción), libremente dentro del vial y colisionando con las paredes opuestas (generando impactos) y causando así la molienda del material. Este proceso se puede observar gráficamente en la Figura 1.19 [79].

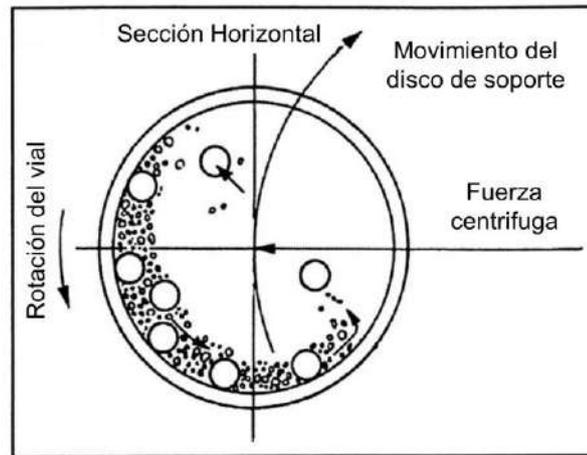


Figura 1.19 Movimiento de las bolas dentro del recipiente del molino de bolas [79].

En la siguiente etapa, con la deformación continua las partículas se endurecen y se fracturan con más facilidad. El tamaño de partícula en esta etapa puede continuar reduciéndose si no existen fuerzas aglomerantes. En esta etapa, la fractura predomina sobre la soldadura en frío. A causa del impacto constante entre las bolas, la microestructura de las partículas se afina, aunque el tamaño de partícula continúa siendo muy similar. Como consecuencia, el espacio entre capas disminuye y el número de capas en las partículas un aumenta. La energía restante se pierde principalmente en forma de calor, pero una pequeña cantidad se utiliza en la deformación elástica y plástica de las partículas de polvo. Si la molienda es suficientemente larga y/o energética, se alcanza el estado estacionario cuando hay un equilibrio entre la velocidad de soldadura, que tiende a aumentar el tamaño promedio de partícula y la tasa de fractura, que disminuye el tamaño. En este punto, aparecen partículas más grandes, debido a que las partículas más pequeñas pueden resistir la deformación sin fracturarse, tendiendo a un tamaño intermedio [81]. En la Figura 1.20 se muestra esta tendencia en el tamaño de las partículas [82].

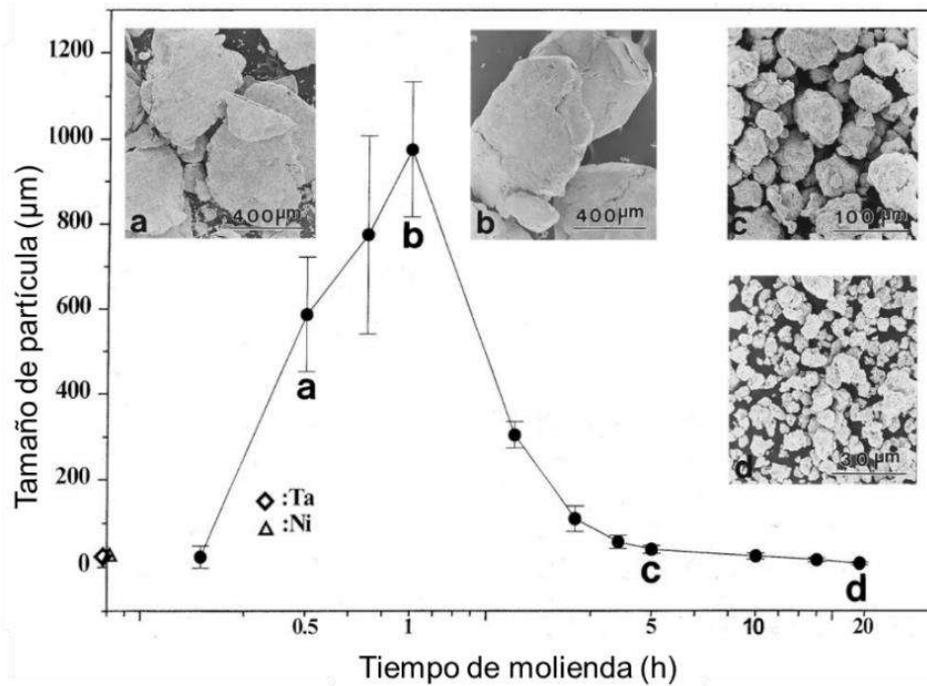


Figura 1.20 Distribución del tamaño de partícula en función del tiempo de molienda [82].

Las partículas obtenidas por MA presentan una gran variedad de defectos cristalinos como dislocaciones, vacantes y desorden en los planos cristalográficos y también un mayor número de límites de grano. La presencia de estos defectos y la disminución de las distancias en la microestructura refinada facilita la difusividad de los solutos en la matriz. Estos defectos mejoran la difusividad entre elementos en la matriz.

Las condiciones de tiempo, material del recipiente y bolas, la ratio bolas:polvo, velocidad de rotación del contenedor y atmósfera del recipiente, se deben adaptar al tipo de materiales iniciales de los que se parten, tamaño de partícula, equipo utilizado y microestructura y tamaño de partícula final que se quiere obtener.

Una vez obtenidos los polvos deseados, estos deben ser compactados y sinterizados. Tanto el compactado como el sinterizado tienen diferentes procedimientos asociados. La sinterización en el caso de las HEA puede ser un proceso muy delicado, ya que la exposición de los polvos a alta temperatura puede provocar el crecimiento de los granos o la precipitación de nuevas fases.

Para evitarlo, normalmente las HEA se sinterizan por *Spark plasma sintering* (SPS) [83]. Este proceso combina temperatura y presión para que el proceso de compactado-sinterizado se realice de forma conjunta y muy rápida.

La preparación de materiales en estado sólido se ha realizado durante muchos años, produciendo gran variedad de compuestos. De hecho, este tipo de síntesis presenta numerosas ventajas como puede ser el favorecer la solubilidad de elementos inmiscibles y que no requiere altas temperaturas, haciéndola más económica.

A medida que han transcurrido los años, ha aumentado el número de publicaciones de HEA obtenidas por esta ruta. Varalakshmi et al. [84] fue el primero en sintetizar la aleación AlCrCuFeTiZn mediante aleación mecánica en el 2008. Del 2014-2015 al 2016-2017 el número de aleaciones realizadas por esta ruta han pasado de 21 a 130 [83].

### 1.4.3 Preparación en estado gaseoso

Muchas de las aleaciones HEA que se sintetizan por este método, tienen una aplicación como revestimientos. Una de las técnicas más utilizadas para esta finalidad es el *magnetron sputtering* [85].

La formación de capas por *sputtering* se basa en la formación de una capa de la aleación deseada en un substrato mediante la pulverización de los átomos bajo un bombardeo de iones de gas cargados.

En la técnica *magnetron sputtering* se utilizan campos eléctricos y magnéticos para producir una mayor velocidad de deposición con presiones más bajas de argón. Tüten et al. [86] realiza un recubrimiento de la HEA TiTaHfNbZr sobre un substrato de Ti-6Al-4V y observa unas excelentes propiedades de dureza y de resistencia a la corrosión.

#### 1.4.4 Preparación electroquímica

La preparación electroquímica de las aleaciones HEA, está enfocada a la obtención de nanopartículas metálicas [71]. Mediante la electrodeposición es más fácil controlar la nucleación y el crecimiento de las partículas. Incluso, se han creado nuevos métodos basados en este tipo de preparación, como la electro-desoxidación, o el proceso FCC-Cambridge. Este nuevo método permite la obtención de aleaciones a partir de sus óxidos [87]. Tradicionalmente en esta preparación el óxido del metal se usa como cátodo, grafito como ánodo y como electrolito una sal fundida. Algunas aleaciones HEA que se han obtenido por este método han sido FeCoNiCrMn [88] o AlCrNbTaTi [89].

## 1.5 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA

Gracias a su estructura única basada en un sistema multicomponente, las aleaciones HEA presentan propiedades muy prometedoras. Estas propiedades particulares deben ser estudiadas minuciosamente en cada aleación con el objetivo de encontrar su aplicación más adecuada. En este apartado se comentarán de forma general, algunas de las propiedades de las aleaciones HEA y algunas técnicas que se utilizan para determinarlas.

### 1.5.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas engloban desde la determinación de su dureza, la deformación que pueden presentar y el módulo de elasticidad hasta su comportamiento a fatiga. Aquellas aleaciones que muestren propiedades estructurales necesitaran de un estudio más profundo de estas propiedades.

La comunidad científica estudia las propiedades de las HEA tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Como se ha mencionado anteriormente, los cuatro efectos relacionados con las HEA propician que presenten buenas propiedades de oxidación, corrosión y resistencia mecánica a temperaturas elevadas.

Cada aleación HEA es única, y, por lo tanto, cada una de ellas presentará propiedades únicas y diferentes. Estas también dependen mucho de la ruta de síntesis por la que se haya obtenido [83]. Por ese motivo, este apartado podría llegar a ser tan extenso como el propio estudio. Así pues, nos centraremos solamente en algún ejemplo significativo de la bibliografía.

La dureza es una de las propiedades más estudiada en las aleaciones HEA. Las HEA suelen presentar valores mayores a los de las aleaciones convencionales. Por ejemplo, en el caso de la aleación ampliamente estudiada  $Al_xCoCrCuFeNi$  la dureza del sistema se incrementa de 133 HV a 655 HV al aumentar la concentración de Al de 0 a 0,5. Este incremento parece estar causado por la deformación de la red cristalina y la fuerte interacción del Al con

el resto de los elementos presentes en la aleación [2]. Asimismo, para la misma aleación, la dureza puede variar también de 570 HV si el método de síntesis es MA + sinterizado o 150 HV para la pieza obtenida por fundición [83].

Otro ejemplo de propiedades mecánicas notables, son los resultados obtenidos por Chen et al. [90] para la aleación AlCrFeNi. El autor demuestra que la resistencia mecánica y la dureza aumentan significativamente al añadir a la aleación Co o Ti o ambos.

También hay multitud de estudios de propiedades a altas temperaturas. Hsu et al. [91] estudia la dureza y la resistencia mecánica de la aleación HEA AlCoCrFeMo<sub>0.5</sub>Ni. Esta aleación a una temperatura de 1273K presenta una dureza de 347 HV. Varalakshmi et al. [92] también encuentra propiedades sorprendentes a 1073 K, en la aleación AlCoCuNiTiZn que posee una nanoestructura estable a esta temperatura.

### 1.5.2 Propiedades magnéticas

Con la finalidad de caracterizar un material, el magnetismo es una magnitud importante a tener en cuenta. El magnetismo es la fuerza inducida por el movimiento de partículas con carga. Cuando las partículas cargadas se mueven a través de un material conductor, se crea un campo magnético perpendicular al movimiento de las cargas.

La magnetización es el magnetismo (M) intrínseco de algunos materiales relacionada con el movimiento de los electrones desapareados de los orbitales más externos. Al aplicar un campo magnético externo (B) a un material, puede reaccionar con diferentes comportamientos, clasificándose en [93]: ferromagnético, ferrimagnético, diamagnético, paramagnético, antiferromagnético o superdiamagnético. La clasificación depende de cómo se alineen sus dipolos respecto el campo magnético. También determinarán si el material presenta ciclo de histéresis y su anchura, presentando los materiales ferromagnéticos blandos un ciclo de histéresis estrecho y los ferromagnéticos duros un ciclo más ancho entre otras diferencias.

Esta propiedad se puede cuantificar con los dispositivos superconductores de interferencia cuántica o SQUID (sigla inglesa para superconducting quantum interference devices) o con la Espectroscopia Mössbauer.

El dispositivo SQUID consta de dos superconductores separados por finas capas aislantes para formar dos uniones paralelas de Josephson. Cuando dos superconductores se separan por una capa diamagnética muy fina, algunos electrones pueden penetrar la capa sin ninguna pérdida de energía, debido al efecto túnel. Estos electrones se modulan por el campo magnético y cualquier fluctuación en este campo producirá un cambio en la corriente eléctrica. Por este motivo, un dispositivo de unión de Josephson se ha convertido en la medida estándar de voltaje. En la Figura 1.21 se muestra un esquema del montaje de un dispositivo SQUID [94].

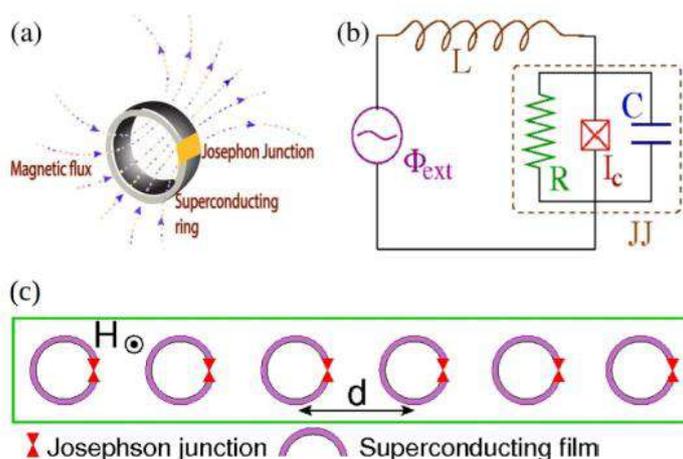


Figura 1.21 a) Esquema de un SQUID dentro de un campo magnético b) El equivalente en un circuito eléctrico c) Vista superior esquemática unidimensional de una matriz periódica de SQUID en un campo magnético  $H$  [94].

Para el análisis de las muestras, se aplica un campo magnético externo por la bobina donde se sostiene la probeta. Después de eso, el eje se mueve y hace que la muestra pase por las uniones de Josephson. Cuando un material magnetizado pasa por la unión, el flujo magnético producido crea una corriente eléctrica ( $I_s$ ). Dependiendo de la corriente eléctrica producida, la dirección de  $I_s$

variará. Si la corriente total supera el valor crítico de corriente de la unión, el material superconductor deja de serlo y presenta una resistividad que conduce a la aparición de un potencial eléctrico.

Por otro lado, la espectroscopia Mössbauer se basa en el efecto Mössbauer, absorción y reemisión elástica resonante de rayos gamma por núcleos que forman parte de un sólido. Este proceso se realiza sin pérdida de energía debido al retroceso nuclear. La espectroscopia Mössbauer permite estudiar el grado de oxidación química y el entorno de ciertos elementos en materiales sólidos.

El análisis se realiza de la siguiente manera: una muestra sólida se expone a fuente de radiación gamma y el detector se sitúa detrás de la muestra. Los fotones emitidos por la fuente son absorbidos resonantemente por la muestra cuando coincide con el salto energético entre los diferentes niveles nucleares. Estos fotones absorbidos producen una disminución de la intensidad que recoge el detector. La fuente se mueve respecto a la muestra con una velocidad del orden de los mm/s, produciendo el efecto Doppler-Fizeau. Haciendo variar la velocidad, se varía la energía de los fotones y, por lo tanto, la frecuencia. La fuente del  $^{57}\text{Fe}$  es el  $^{57}\text{Co}$  que experimenta un decaimiento beta a un estado excitado  $^{57}\text{Fe}$  y posteriormente decae el estado fundamental emitiendo el rayo gamma deseado.

En la gráfica obtenida para la espectroscopia Mössbauer se representa el tanto por ciento de transmisión en función de la velocidad de la fuente. Hay tres tipos de interacciones: el desplazamiento isométrico, el desplazamiento cuadrangular y el desplazamiento magnético (o de Zeeman). El número, posiciones e intensidades de los valles (picos en absorbancia) proporcionan información sobre el entorno químico de los núcleos absorbentes y se utilizan para caracterizar las muestras. La resolución de la espectroscopia Mössbauer es extremadamente fina en energía y puede detectar incluso cambios sutiles en el entorno nuclear de los átomos. En la Figura 1.22 se presenta un ejemplo de cómo puede variar un espectro Mössbauer al variar el entorno de los átomos de Fe en función del tiempo de molienda [95].

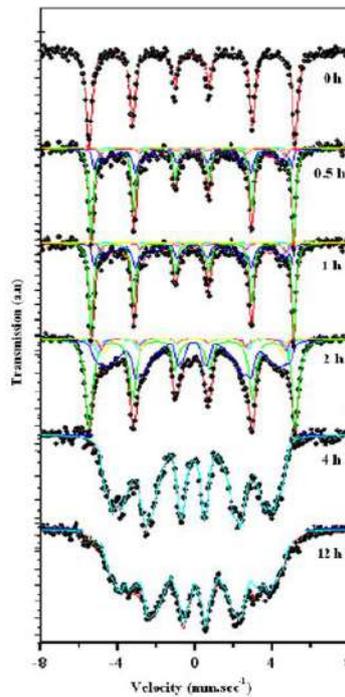


Figura 1.22 Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de  $^{57}\text{Fe}$  en función del tiempo de molienda de la aleación  $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{40}\text{Al}_{10}$  [95].

En el área de las HEA los elementos que han despertado más interés en el área del magnetismo son el Fe, Ni y Co, ya que son los elementos que contribuyen al ferromagnetismo en la aleación. En muchas HEAs se han añadido estos elementos y otros para modular sus propiedades magnéticas.

Algunas de las aleaciones estudiadas han sido las que se resumirán a continuación. Zuo et al. [96] obtiene excelentes propiedades de ferromagnético blando para la aleación  $\text{CoNiMnGa}$ , situándose su magnetización de saturación en los 115,92 emu/g a temperatura ambiente. Li et al. [97] sintetiza varias aleaciones con la composición  $\text{FeCoNi}(\text{MnAl})_x$  y presenta una estructura CC+CCC. También constata un comportamiento de material ferromagnético blando, una alta magnetización de saturación (101,0 emu/g) y una baja coercitividad (275 A/m). Como último ejemplo, Zaara et al. [98] produce la aleación  $\text{FeCoNiB}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$  mediante MA obteniendo una solución sólida con estructura cristalina CCC. Las propiedades magnéticas se analizan antes y después de varios tratamientos térmicos (TT). La muestra antes de los TT presenta una magnetización de saturación de 94,31 Am<sup>2</sup>/kg y una coercitividad

de 3905 A/m. Después del TT, a 1000°C durante 1 h, la magnetización de saturación aumenta a 115,84 Am<sup>2</sup>/kg y la coercitividad disminuye a 2220 A/m

### 1.5.3 Resistencia a la corrosión

Es ampliamente conocido que una de las causas más frecuentes del deterioro de los metales es la corrosión atmosférica o la proximidad a ambientes salinos. El fenómeno de la corrosión puede causar grandes daños en estructuras y un rápido deterioro de las propiedades iniciales de la aleación, por esto, es importante conocer previamente la resistencia de un material a este fenómeno.

El proceso de la corrosión sigue unos principios electroquímicos y depende, generalmente, del metal o metales utilizados y del medio en el que se encuentren. La tendencia a la corrosión que presentan los metales viene determinada por su potencial de electrodo estándar. Algunos de los voltajes que nos pueden interesar en este trabajo se encuentran resumidos en la Tabla 1.5:

Tabla 1.5 Resumen de la serie fem estándar [93]

Reacciones del electrodo	Potencial de electrodo estándar V <sup>o</sup> (V)
$O_2+4H^+ +4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1,229
$Fe^{3+} +e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0,771
$O_2+2H_2O+4e^- \rightarrow 4(OH^-)$	+0,401
$Cu^{2+}+2e^- \rightarrow Cu$	+0,340
$2H^++2e^- \rightarrow H_2$	0
$Ni^{2+}+2e^- \rightarrow Ni$	-0,250
$Co^{2+}+2e^- \rightarrow Co$	-0,277
$Fe^{2+}+2e^- \rightarrow Fe$	-0,440
$Al^{3+}+3e^- \rightarrow Al$	-1,662

Cabe recordar que cuanto más abajo se encuentren los elementos en la tabla de potenciales de corrosión, su actividad aumenta y son más susceptibles a oxidarse, aunque solo indica una reactividad relativa. Asimismo, la serie galvánica proporciona una clasificación más práctica y realista, ya que representa las reactividades relativas de varios metales y aleaciones comunes en un medio acuoso salino (Figura 1.23 [99]).

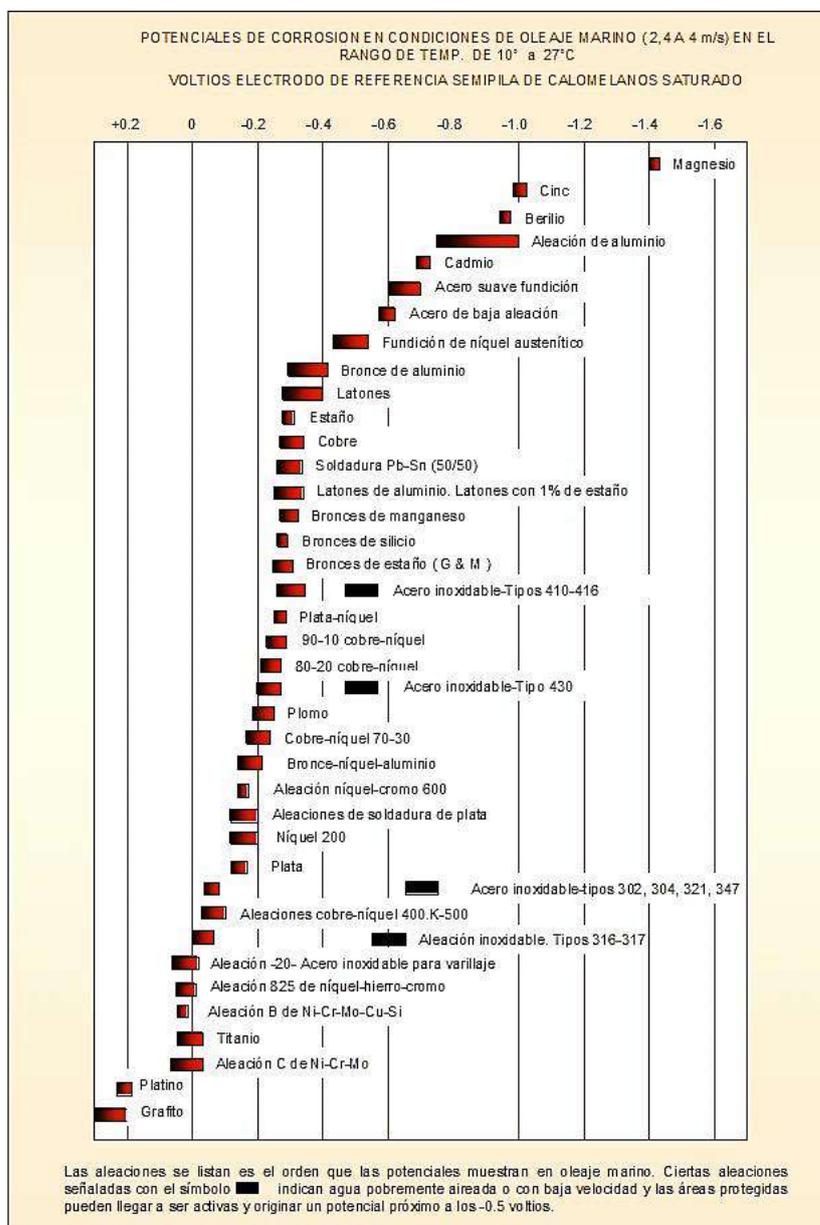


Figura 1.23 Serie galvánica de diferentes metales y aleaciones [99]

Las aleaciones en la parte izquierda del 0 V no son reactivas y catódicas, en cambio, las de la derecha son anódicas y reactivas. Si se comparan ambos

criterios, tabla de fem y serie galvánica, se observa que hay gran correspondencia entre ellas en la posición de los metales.

No solamente es importante conocer la facilidad con la que se puede oxidar un metal, sino que también lo es conocer a la velocidad que se producirá, es decir, su cinética.

Para estudiar el sistema cinéticamente, el primer término que hay que conocer es la polarización. La polarización es la variación del valor de cada potencial del electrodo que se mide respecto a potencial de la tabla de fem estándar. Se representa por el símbolo  $\eta$  y sus unidades son el V o milivoltio, ya que comúnmente se le podría denominar *sobrevoltaje o sobrepotencial*. Así mismo, hay que considerar que la cantidad de metal corroído será mayor cuanto mayor sea la superficie en contacto con el medio. Por esto, es habitual dividir la corriente registrada entre la superficie de la muestra obteniendo la densidad de corriente, representada con la letra  $i$  y con unidades de  $A/cm^2$ . Para realizar la corrosión de forma controlada, la pieza debe estar cubierta por una disolución. Una vez introducida en la solución, se utiliza un potencióstato para imponer a la probeta el potencial deseado respecto a un electrodo de referencia, realizando barridos de potencial y produciendo una intensidad que iniciará la corrosión electrolítica. Cuando se registran los valores de la intensidad mientras se produce la curva potenciodinámica, se puede obtener una imagen del comportamiento de la muestra respecto a la corrosión. Gráficamente se debe representar en la abscisa el logaritmo de la densidad de corriente y en la ordenada la polarización o diferencia de potencial eléctrico (E), obteniendo el denominado diagrama de Evans. En la Figura 1.24 se puede ver un ejemplo de diagrama de Evans.

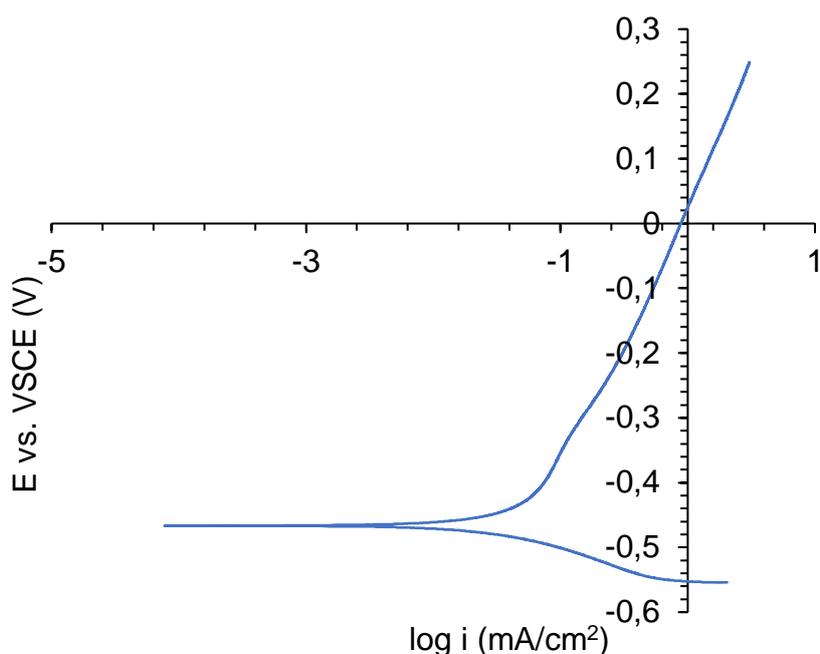


Figura 1.24 Diagrama de Evans

El proceso de corrosión consta de dos semirreacciones simultáneas: una de oxidación (en la región anódica) y otra de reducción (en la región catódica). Estas dos semirreacciones se reflejan en el diagrama de Evans (Figura 1.25):

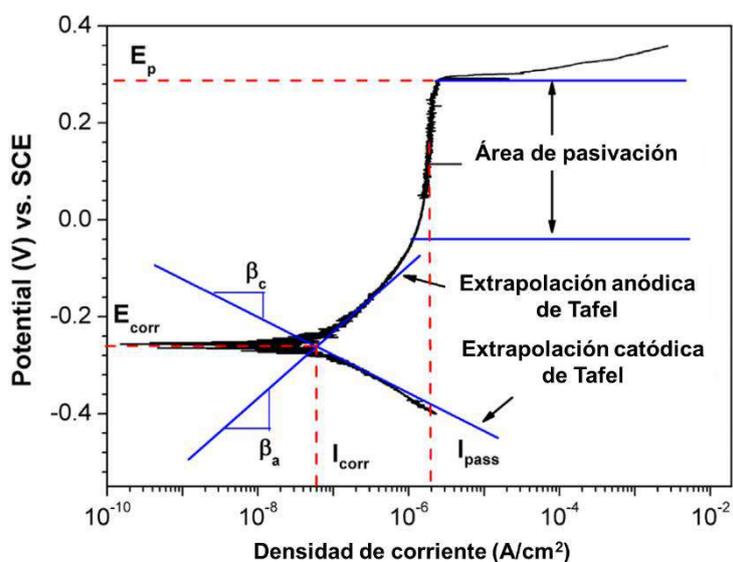


Figura 1.25 Partes del diagrama de Evans. Adaptación de la referencia [100].

Las dos curvas confluyen en un punto identificado con la corriente de corrosión  $I_{corr}$  (o densidad de corrosión  $i_{corr}$ ) y el potencial de corrosión  $E_{corr}$ . El potencial de corrosión depende del material y del medio en el que esté inmerso. El químico Julius Tafel estudió este proceso y estableció una relación lineal entre el sobrepotencial ( $\eta$ ) y el logaritmo de la densidad de corriente ( $i$ ). Esta extrapolación, de forma simplificada, se expresa como:

$$\eta = \pm \beta \log (i) \quad (1.17)$$

Donde  $A$  es la pendiente de Tafel, en voltios. El signo de la ecuación viene dado por la rama en la que hagamos la regresión: la reacción anódica tendrá un signo positivo y la catódica un signo negativo. Mediante esta ecuación se determina la velocidad de corrosión como intensidad ( $I_{corr}$ ) o densidad de corriente ( $i_{corr}$ ).

A partir del parámetro de densidad de corrosión se puede calcular aproximadamente la ratio media de corrosión, normalmente simbolizada como  $r_{corr}$ , que es considerada como la resistencia a la corrosión de forma general. Este valor se puede calcular aplicando la ecuación [101]:

$$Ratio \ de \ corrosión \ (mm/año) = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{i_{corr}}{\rho} \cdot EW \quad (1.18)$$

El coeficiente  $3,27 \cdot 10^{-3}$  se obtiene considerando la constante de Faraday, la conversión de días a años, de m a mm y de kg a moles. Asimismo,  $\rho$  es la densidad de la aleación ( $g/cm^3$ ),  $i_{corr}$  en unidades de  $\mu A/cm^2$  y  $EW$  es el peso equivalente de la aleación, que se calcula aplicando:

$$EW = \left( \sum \frac{n_i \cdot f_i}{W_i} \right)^{-1} \quad (1.19)$$

Dónde  $n_i$  es la valencia del  $i$  elemento de la aleación,  $f_i$  es la fracción molar del elemento  $i$  y  $W_i$  es el peso atómico.

Se ha estudiado la oxidación de algunas aleaciones HEA como por ejemplo la aleación AlFeNiCuCr realizada por Wang et al. [102]. Este material

presenta una densidad de corriente de  $1,6782 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, un potencial de corrosión de -0,24846 V y una ratio de corrosión de 0,020862 mm/a. La HEA Fe<sub>3</sub>Cr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>CuNi<sub>4</sub>Si<sub>5</sub> sintetizada por Yang et al. [103] también presenta excelentes propiedades. Su potencial de corrosión es de -0,19 V, mejor que el del acero 304 -0,34 V, y la densidad de corriente de  $4 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>. La acción protectora del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> desempeña un papel crucial.

## 1.6 PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES

Aunque el surgimiento de las HEA es relativamente reciente, las excelentes propiedades que presentan y el incremento en su vida útil, las hace muy idóneas para gran variedad de aplicaciones. Por esto, no solo la comunidad científica ha comenzado a explorar este campo, sino que también la industria. Por ello, se espera que en un futuro las HEAs puedan substituir las aleaciones convencionales en multitud de servicios.

Este apartado pretende presentar, de una forma resumida, las aplicaciones y algunos ejemplos de aleaciones publicadas hasta el momento.

Durante el crecimiento industrial, las empresas han buscado en los nuevos materiales la optimización de procesos como la limpieza de aguas, rendimientos en reacciones químicas y almacenamiento y transmisión de la energía. También se busca la disminución por desgaste de piezas o la oxidación de los materiales. Por este motivo, actualmente, las HEAs se han enfocado hacia este tipo de aplicaciones. A continuación, se nombran algunas.

- Catálisis

En este grupo se incluyen la oxidación y la descomposición del amoníaco.

Yao et al. sintetiza las aleaciones PtPdRhRuCe, PtCoNiFeCuAu, PtPdCoNiCuAu y PtPdCoNiFeCuAuSn con estructura cristalina CCC [104]. Se observa que la aleación PtPdRhRuCe presenta excelentes rendimientos oxidando el amoníaco y con una selectividad hacia el óxido de nitrógeno y el nitrógeno ( $N_2O+N_2$ ) mayor del 99% contra la obtención de  $NO_x$  ( $NO+NO_2$ ).

Posteriormente, Xie et al. sintetiza la aleación CoMoFeNiCu ( $Co_xMo_yFe_{10}Ni_{10}Cu_{10}$  ( $x + y = 70$ )) que presenta una mayor ratio de conversión del amoníaco incluso que los catalizadores de Ru o Co-Mo [105]. A su vez, Yao et al. sintetiza la HEA RuRhCiNiIr que es 5 veces más eficiente en la descomposición del amoníaco que los catalizadores convencionales.

Para optimizar un proceso catalítico, Mori et al. sintetiza nanopartículas de CoNiCuRuPd, sobre una capa de TiO<sub>2</sub> o MgO, capaz de hidrogenar el CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O y CO + H<sub>2</sub>O [106]. Obteniendo con la HEA selectividad y estabilidad significativamente mejorada en comparación los catalizadores de con Pd/TiO<sub>2</sub> durante este proceso.

Otros autores como Zhan et al. consiguen optimizar, gracias a una aleación HEA, la oxidación del hidrogeno [107] o la degradación de compuestos azo, utilizados en la industria textil como tintes, por Lv et al.[108] o Wu et al. [109].

### - Electrocatalisis

La buena resistencia a la corrosión de las HEA propicia que sean perfectas para reacciones de electrocatalisis.

Li et al. [110] obtiene el catalizador Pt<sub>18</sub>Ni<sub>26</sub>Fe<sub>15</sub>Co<sub>14</sub>Cu<sub>27</sub>/C que produce excelente rendimiento electrocatalítico para reacción de reducción del hidrógeno y la reacción de oxidación del metanol, juntamente con una alta estabilidad en medios alcalinos. Resultados similares obtienen Zhang et al. [111] para la aleación Ni<sub>20</sub>Fe<sub>20</sub>Mo<sub>10</sub>Co<sub>35</sub>Cr<sub>15</sub> y Glasscott et al. [112] para la aleación CoFeLaNiPt. La eficiencia de estas aleaciones es comparable a la del Pt.

De igual forma, se han encontrado excelentes resultados en la eficiencia de la reacción de evolución del oxígeno para la HEA AlNiCoFeX (X = Mo, Nb, Cr). Qiu et al. obtiene esta aleación que, cubierta por una capa fina de óxido, posee una excelente durabilidad electroquímica y una baja impedancia [113]. Asimismo, Li. et al. [114] consigue excelentes resultados en el proceso de reducción del oxígeno catalizado por la aleación AlCuNiPtMn.

Otras reacciones que se han facilitado gracias a un HEA, actuando como catalizador, son la reacción de reducción del CO/CO<sub>2</sub> [115][116] o la oxidación del metanol/etanol [117].

### - Almacenamiento y detección de hidrógeno

Actualmente el hidrógeno está en el punto de mira como nuevo combustible. Es un gas renovable y su combustión no genera ningún residuo contaminante. Si bien, su almacenaje es aún complicado para las aplicaciones en las que se requiere este gas.

Kao et al. [118] es el primero en sintetizar la aleación HEA CoFeMnTiVZr capaz de absorber, a temperatura ambiente, un 1,6% en peso de hidrogeno. Otras aleaciones como ZrTiVCrFeNi, TiZrNbMoV, TiVZrNbHf, TiZrNbTa, TiZrHfMoNb o CoFeMnTiVZr también han sido concebidas y estudiadas como potenciales almacenes de hidrógeno [119][120][121][122][123][124].

A su vez, la detección de las fugas de H<sub>2</sub> también es un punto importante a considerar de cara a la aplicación de este gas como combustible. Uno de los inconvenientes del hidrogeno es que se trata de un gas altamente inflamable, y, por lo tanto, peligroso en algunas situaciones y también por su influencia fragilizante en algunas aleaciones convencionales. Sharma et al. [125] diseña y estudia estructuralmente HEA con elementos formadores de estructuras CCC, como Ag, Ni, Cu, Au, Pt, Rh e Ir, junto con Pd. Esta adición de otros metales al Pd, consigue reducir el coste de estos detectores hasta un 50% respecto a una pieza de Pd puro. Estas HEAs en un futuro podrían remplazar los detectores actuales de H<sub>2</sub>, disminuyendo significativamente su coste.

### - Almacenamiento de energía o supercondensadores

Desde que se inventaron en 1957 por H.E.Becker, los supercondensadores presentan una alta capacidad de almacenaje de energía; siendo considerados desde entonces un dispositivo muy atractivo y prometedor de depósito de energía.

Kang et al. sintetiza la aleación HEA AlCoCrFeNi con una estructura nanoporosa en su superficie. Esta HEA presenta una capacitancia de 700 F/cm<sup>3</sup> y una excelente estabilidad hasta por encima de los 3000 ciclos [126]. Otras

HEAs, como FeNiCoMnMg y FeNiCoMnCu sintetizadas por Xu et al., también presentan propiedades muy prometedoras como condensadores [127].

- Revestimientos

Los revestimientos están diseñados, a menudo, para prevenir la oxidación del sustrato a altas temperaturas, contra la abrasión o la corrosión. Las aleaciones HEA que se suelen utilizar en esta aplicación son de la familia de MoNbTaW, HfNbTaZr, CrMoNbTa y CrNbVZr [128].

De igual forma, las aleaciones basadas en las HEA FeCoCrAlCu, FeCoCrAlNiTi<sub>x</sub>, CrMnFeCoNi, FeCoAlNi y Al<sub>2</sub>CrFeCo<sub>x</sub>CuNiTi se han estudiado como recubrimientos contra la corrosión [129].

- Protección contra la radiación

Los materiales utilizados en procesos involucrados en la fusión o la fisión nuclear necesitan tener propiedades concretas como estabilidad termodinámica, resistencia a la corrosión y protección contra la radiación. Algunos autores han estudiado como las HEA, tanto en recubrimiento como en pieza sólida, pueden ayudar a mejorar las propiedades de los metales que se utilizan actualmente.

Las aleaciones HEA que se han estudiado como recubrimientos mostrando unos excelentes resultados frente a este tipo de radiación han sido las basadas en el sistema Zr-Hf-Nb [130][131], FeCrMnNi [132] y Al<sub>x</sub>CoCrFeNi [133].

Otras aleaciones que también han mostrado excelente protección contra la radiación han sido: Al<sub>0.12</sub>CrNiFeCo [134], CrMnFeCoNi [135], CoCrCuFeNi [136] o V<sub>2.5</sub>Cr<sub>1.2</sub>WMoCo<sub>0.04</sub> [137].

Aquí se recogen solo algunas de las aplicaciones más estudiadas actualmente. Sin embargo, debido a la gran variedad de combinaciones y proporciones posibles, las HEA despiertan interés en otros usos como barreras de difusión en circuitos integrados, materiales magnetocalóricos, materiales

termoeléctricos, absorción de ondas electromagnéticas, superconductores o aleaciones con memoria de forma [129][71].

## 1.7 FUTURAS PERSPECTIVAS EN EL ÁREA DE LAS HEA

El área de las High Entropy Alloys es relativamente joven. No obstante, desde 2004 este campo de estudio ha despertado gran interés entre la comunidad científica, pero aún quedan algunos campos y aplicaciones que se deben estudiar en más profundidad.

En primer lugar, la comunidad científica debería coincidir de una manera más acotada en las condiciones que debe cumplir una aleación HEA. Inicialmente, las aleaciones HEA se han definido de una forma concreta: 5 o más elementos con una proporción equimolar formando una solución sólida. Ahora bien, en la actualidad hay muchas aleaciones que no cumplen alguna de estas condiciones y se consideran HEA por sus autores, y por esto, quizás estos parámetros iniciales deberían redefinirse.

En segundo lugar, y relacionado con el punto anterior, se necesitan estudios más teóricos sobre la predicción de la microestructura de las aleaciones y la estabilidad de las fases. Debido a la cantidad de combinaciones posibles, es complicado realizar estudios de diseño de estas aleaciones, aunque gracias a programas como el CALPHAD están surgiendo cada vez más. De la misma manera, es importante ampliar las bases en las que se sustentan estos programas.

En tercer lugar, ampliar el estudio aplicado de las HEA. Por la novedad de estos materiales, la mayoría de los estudios realizados se basan en la síntesis y la caracterización de las nuevas aleaciones. Aunque este tipo de estudios son necesarios, y más cuando una nueva área se está creando, también es importante conocer o presentar una aplicabilidad para la aleación creada y considerar cómo se puede extrapolar a un ambiente industrial, ya que este enfoque puede ayudar a solucionar muchos de los problemas existentes.

Por último, ampliar la cantidad de HEA sintetizadas. Por ejemplo, ampliar o reducir el número de elementos presentes en la aleación respecto el 5 establecido o no mantener la equimolaridad. Debido a todos los parámetros que

se pueden modificar y a que la combinación de elementos posibles es tan extensa, aún quedan muchas aleaciones que no se han sintetizado y que podrían presentar propiedades extraordinarias.

En consecuencia, el área de las aleaciones HEA es un campo prometedor que va a seguir creciendo extensamente en los próximos años, proporcionando nuevos materiales con excelentes propiedades y ampliando su campo de aplicaciones.

## 1.8 REFERENCIAS

- [1] M.F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, 5ta Edició, Butterworth-Heinemann, Burlington, USA, 2016. <https://www.elsevier.com/books/materials-selection-in-mechanical-design/ashby/978-0-08-100599-6>.
- [2] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, 2nd Editio, Matthew Deans, Amsterdam, Netherlands, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>.
- [3] C.S. Smith, *Four outstanding researches in metallurgical history*, Philadelphia : American Society for Testing and Materials, 1963.
- [4] A.J.B. Vincent, *A study of three multicomponent alloys*, BSc Part II Thesis, Univ. Sussex, UK. (1981).
- [5] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [6] K. Huang, J. Yeh, *A study on multicomponent alloy systems containing equal-mole elements.*, Hsinchu: National Tsing Hua University, 1996.
- [7] C. Zhang, M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*, Springer International, Switzerland, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
- [8] P.K. Huang, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 74–78. <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>.
- [9] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299-303+274. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [10] C. Hsu, J. Yeh, S. Chen, T. Shun, Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl, *Metall. Mater. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.* 35 (2004) 1465–1469. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11661-004-0254-x>.
- [11] J.-W. Yeh, S.-J. Lin, T.-S. Chin, J.-Y. Gan, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chou, Formation of Simple Crystal Structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements, *Metall. Mater. Trans. A Vol.* 35 (2010) 2533–2536. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>.

- [12] T.K. Chen, T.T. Shun, J.W. Yeh, M.S. Wong, Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering, *Surf. Coatings Technol.* 188–189 (2004) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.08.023>.
- [13] S. Ranganathan, Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails, *Curr. Sci.* 85 (2003) 1404–1406.
- [14] R.A. Swalin, *Thermodynamics of Solids*, second ed., John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [15] D.R. Gaskell, D.E. Laughlin, *Introduction to the Thermodynamics of Materials*, Sixth Edit, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton, FL, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315119038>.
- [16] J.W. Yeh, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 31 (2006) 633–648. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.633-648>.
- [17] J.W. Yeh, Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys, *Jom.* 65 (2013) 1759–1771. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>.
- [18] D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy.* 16 (2014) 494–525. <https://doi.org/10.3390/e16010494>.
- [19] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>.
- [20] S. Singh, N. Wanderka, B.S. Murty, U. Glatzel, J. Banhart, Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Acta Mater.* 59 (2011) 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>.
- [21] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [22] K.Y. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys, *Acta Mater.* 61 (2013) 4887–4897. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058>.
- [23] W.H. Wu, C.C. Yang, J.W. Yeh, Industrial development of high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 31 (2006) 737–747. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.737-747>.
- [24] S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C.T. Liu, More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics.* 41 (2013) 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.05.002>.

- [25] S. Guo, C.T. Liu, Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 21 (2011) 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [26] Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw, Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mater.* 10 (2008) 534–538. <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>.
- [27] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [28] R.W. Cahn, P. Haasen, *Physical Metallurgy*, 4th Edition, ELSEVIER SCIENCE B.V., Amsterdam, The Netherlands, 1996. <https://www.elsevier.com/books/physical-metallurgy/cahn/978-0-444-89875-3>.
- [29] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.* 48 (2000) 279–306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- [30] S. Curtarolo, G.L.W. Hart, M.B. Nardelli, N. Mingo, S. Sanvito, O. Levy, The high-throughput highway to computational materials design, *Nat. Mater.* 12 (2013) 191–201. <https://doi.org/10.1038/nmat3568>.
- [31] Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw, Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM.* 64 (2012) 830–838. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5>.
- [32] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [33] X. Yang, S.Y. Chen, J.D. Cotton, Y. Zhang, Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium, *JOM.* 66 (2014) 2009–2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1059-z>.
- [34] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [35] F. Wang, Y. Zhang, G. Chen, H.A. Davies, Tensile and compressive mechanical behavior of a CoCrCuFeNiAl<sub>0.5</sub> high entropy alloy, *Int. J. Mod. Phys. B.* 23 (2009) 1254–1259. <https://doi.org/10.1142/s0217979209060774>.
- [36] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics.* 18 (2010) 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.

- [37] Y. Zhang, Z.P. Lu, S.G. Ma, P.K. Liaw, Z. Tang, Y.Q. Cheng, M.C. Gao, Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys, *MRS Commun.* 4 (2014) 57–62. <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11>.
- [38] C.C. Tung, J.W. Yeh, T. Tsung Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>.
- [39] A. Manzoni, H. Daoud, S. Mondal, S. Van Smaalen, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka, Investigation of phases in Al<sub>23</sub>Co<sub>15</sub>Cr<sub>23</sub>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>16</sub> and Al<sub>8</sub>Co<sub>17</sub>Cr<sub>17</sub>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>17</sub>Ni<sub>33</sub> high entropy alloys and comparison with equilibrium phases predicted by Thermo-Calc, *J. Alloys Compd.* 552 (2013) 430–436. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.074>.
- [40] J.W. Qiao, S.G. Ma, E.W. Huang, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Y. Zhang, Microstructural characteristics and mechanical behaviors of AlCoCrFeNi high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures, *Mater. Sci. Forum.* 688 (2011) 419–425. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.688.419>.
- [41] Q.H. Li, T.M. Yue, Z.N. Guo, X. Lin, Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 44 (2013) 1767–1778. <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1535-4>.
- [42] U. Mizutani, Hume-Rothery rules for structurally complex alloy phases, CRC Press, Boca Raton, FL, 2012. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.45>.
- [43] M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Muñoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova, Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.4730327>.
- [44] M. Gao, D. Alman, Searching for Next Single-Phase High-Entropy Alloy Compositions, *Entropy.* 15 (2013) 4504–4519. <https://doi.org/10.3390/e15104504>.
- [45] Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G.M. Pharr, E.P. George, Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys, *Intermetallics.* 46 (2014) 131–140. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.10.024>.
- [46] R. Kozak, A. Sologubenko, W. Steurer, Single-phase high-entropy alloys - An overview, *Zeitschrift Fur Krist.* 230 (2015) 55–68. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1739>.
- [47] M.S. Lucas, L. Mauger, J.A. Muñoz, Y. Xiao, A.O. Sheets, S.L. Semiatin, J. Horwath, Z. Turgut, Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 2011–2014. <https://doi.org/10.1063/1.3538936>.

- [48] K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch, A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures, *Mater. Res. Lett.* 3 (2015) 95–99. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.985855>.
- [49] N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy, *Mater. Lett.* 142 (2015) 153–155. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.162>.
- [50] Y.D. Wu, Y.H. Cai, T. Wang, J.J. Si, J. Zhu, Y.D. Wang, X.D. Hui, A refractory Hf<sub>25</sub>Nb<sub>25</sub>Ti<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub> high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties, *Mater. Lett.* 130 (2014) 277–280. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.134>.
- [51] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys, *Intermetallics*. 19 (2011) 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>.
- [52] X. Yang, Y. Zhang, P.K. Liaw, Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> high entropy alloys, *Procedia Eng.* 36 (2012) 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.03.043>.
- [53] O.N. Senkov, S. V Senkova, D.B. Miracle, C. Woodward, Materials Science & Engineering A Mechanical properties of low-density , refractory multi-principal element alloys of the Cr – Nb – Ti – V – Zr system, *Mater. Sci. Eng. A*. 565 (2013) 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.12.018>.
- [54] B. Gorr, M. Azim, H. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmaier, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.012>.
- [55] O.N. Senkov, J.M. Scott, S. V Senkova, D.B. Miracle, C.F. Woodward, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6043–6048. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.171>.
- [56] M.C. Tropicovsky, J.R. Morris, P.R.C. Kent, A.R. Lupini, G.M. Stocks, Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys, *Phys. Rev. X*. 5 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.5.011041>.
- [57] H. Bei, Multi-component solid solution alloys having high mixing entropy, US 2013/0108502 A1, 2013. <https://patents.google.com/patent/US9150945B2/en>.
- [58] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S.M. Guo, CALPHAD : Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Senary refractory high-entropy alloy Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW, *Calphad*. 51 (2015) 193–201.

- <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.007>.
- [59] M.C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S.M. Guo, Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr, *Metall. Mater. Trans. A.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3105-z>.
- [60] B. Zhang, M.C. Gao, Y. Zhang, S. Yang, S.M. Guo, Senary refractory high entropy alloy MoNbTaTiVW, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 31 (2015) 1207–1213. <https://doi.org/10.1179/1743284715Y.0000000031>.
- [61] M.C. Gao, B. Zhang, S.M. Guo, J.W. Qiao, J.A. Hawk, High-Entropy Alloys in Hexagonal Close-Packed Structure, *Metall. Mater. Trans. A.* (2015). <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3091-1>.
- [62] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams, *JOM*. 66 (2014) 1984–1992. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>.
- [63] M. Feuerbacher, M. Heidelmann, C. Thomas, Hexagonal High-entropy Alloys, *Mater. Res. Lett.* 3 (2014) 1–6. <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.951493>.
- [64] M.C. Gao, B. Zhang, S.M. Guo, J.W. Qiao, J.A. Hawk, N. Energy, B. Rouge, High-Entropy Alloys in Hexagonal Close Packed Structure, *Met. Mater Trfans A.* (2016) 5–7. <https://doi.org/10.1007/s11661-015-3091-1>.
- [65] F. Zhang, C. Zhang, S.L. Chen, J. Zhu, W.S. Cao, U.R. Kattner, An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations, *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 45 (2014) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006>.
- [66] C. Zhang, F. Zhang, S. Chen, W. Cao, Computational thermodynamics aided high-entropy alloy design, *JOM*. 64 (2012) 839–845. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0365-6>.
- [67] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms7529>.
- [68] J.W. Yeh, S.Y. Chang, Y. Der Hong, S.K. Chen, S.J. Lin, Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>.
- [69] S. Wang, Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy, *Entropy*. 15 (2013) 5536–5548. <https://doi.org/10.3390/e15125536>.
- [70] Y.F. Kao, S.K. Chen, T.J. Chen, P.C. Chu, J.W. Yeh, S.J. Lin, Electrical, magnetic, and Hall properties of AlxCoCrFeNi high-entropy alloys, *J. Alloys*

- Compd. 509 (2011) 1607–1614.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.210>.
- [71] X. Wang, W. Guo, Y. Fu, High-entropy alloys: Emerging materials for advanced functional applications, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 663–701.  
<https://doi.org/10.1039/d0ta09601f>.
- [72] Y. Zhang, S.G. Ma, J.W. Qiao, Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and bridgman solidification, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 43 (2012) 2625–2630. <https://doi.org/10.1007/s11661-011-0981-8>.
- [73] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [74] S.G. Ma, S.F. Zhang, M.C. Gao, P.K. Liaw, Y. Zhang, A successful synthesis of the CoCrFeNiAl<sub>0.3</sub> single-crystal, high-entropy alloy by Bridgman solidification, *JOM*. 65 (2013) 1751–1758.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0733-x>.
- [75] B.A. Welk, R.E.A. Williams, G.B. Viswanathan, M.A. Gibson, P.K. Liaw, H.L. Fraser, Nature of the interfaces between the constituent phases in the high entropy alloy CoCrCuFeNiAl, *Ultramicroscopy*. 134 (2013) 193–199.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2013.06.006>.
- [76] S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee, Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 18 (2017) 584–610. <https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1361305>.
- [77] A. Gisario, M. Kazarian, F. Martina, M. Mehrpouya, Metal additive manufacturing in the commercial aviation industry: A review, *J. Manuf. Syst.* 53 (2019) 124–149. <https://doi.org/10.1016/j.jmsy.2019.08.005>.
- [78] A. Bandyopadhyay, Y. Zhang, S. Bose, Recent developments in metal additive manufacturing, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 28 (2020) 96–104.  
<https://doi.org/10.1016/j.coche.2020.03.001>.
- [79] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [80] B.S. Murty, S. Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *Int. Mater. Rev.* 43 (2012) 101–141.  
<https://doi.org/10.1179/095066098790105654>.
- [81] J.S. Benjamin, Mechanical Alloying, *Sci. Am.* 234 (1976) 40–49.  
<http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican0576-40>.
- [82] P.Y. Lee, J.L. Yang, H.M. Lin, Amorphization behaviour in mechanically alloyed Ni-Ta powders, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 235–239.

- <https://doi.org/10.1023/A:1004334805505>.
- [83] M. Vaidya, G.M. Muralikrishna, B.S. Murty, High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J. Mater. Res.* 34 (2019) 664–686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>.
- [84] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 253–257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>.
- [85] A. Meghwal, A. Anupam, B.S. Murty, C.C. Berndt, R.S. Kottada, A.S.M. Ang, Thermal Spray High-Entropy Alloy Coatings: A Review, Springer US, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01047-0>.
- [86] N. Tüten, D. Canadinc, A. Motallebzadeh, B. Bal, Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti–6Al–4V substrates, *Intermetallics.* 105 (2019) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.015>.
- [87] G.Z. Chen, D.J. Fray, T.W. Farthing, Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature.* 407 (2000) 361–364. <https://doi.org/10.1038/35030069>.
- [88] B. Wang, J. Huang, J. Fan, Y. Dou, H. Zhu, D. Wang, Preparation of FeCoNiCrMn High Entropy Alloy by Electrochemical Reduction of Solid Oxides in Molten Salt and Its Corrosion Behavior in Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) E575–E579. <https://doi.org/10.1149/2.1521714jes>.
- [89] H. Jiao, M. Wang, J. Tu, S. Jiao, Production of AlCrNbTaTi High Entropy Alloy via Electro-Deoxidation of Metal Oxides, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2018) D574–D579. <https://doi.org/10.1149/2.0021813jes>.
- [90] Z. Chen, W. Chen, B. Wu, X. Cao, L. Liu, Z. Fu, Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al<sub>0.75</sub>FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 648 (2015) 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.08.056>.
- [91] C.Y. Hsu, W.R. Wang, W.Y. Tang, S.K. Chen, J.W. Yeh, Microstructure and mechanical properties of new AlCo<sub>x</sub>CrFeMo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys, *Adv. Eng. Mater.* 12 (2010) 44–49. <https://doi.org/10.1002/adem.200900171>.
- [92] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 527 (2010) 1027–1030. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.019>.

- [93] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, John Wiley & Sons, Barcelona, 1995.
- [94] J. Hizanidis, N. Lazarides, G.P. Tsironis, Chimera States in Networks of Locally and Non-locally Coupled SQUIDs, *Front. Appl. Math. Stat.* 5 (2019). <https://doi.org/10.3389/fams.2019.00033>.
- [95] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J.M. Grenèche, Investigation of mechanosynthesized Fe<sub>50</sub>Ni<sub>40</sub>Al 10 powders, *J. Magn. Mater.* 343 (2013) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.074>.
- [96] T. Zuo, M. Zhang, P.K. Liaw, Y. Zhang, Novel high entropy alloys of Fe<sub>x</sub>Co<sub>1-x</sub>NiMnGa with excellent soft magnetic properties, *Intermetallics*. 100 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.05.014>.
- [97] P. Li, A. Wang, C.T. Liu, Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi(MnAl)<sub>x</sub> high entropy alloys, *Intermetallics*. 87 (2017) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.007>.
- [98] K. Zaara, M. Chemingui, S. Le Gallet, Y. Gaillard, L. Escoda, J. Saurina, J.J. Suñol, F. Bernard, M. Khitouni, V. Optasanu, High-entropy FeCoNi<sub>0.5</sub>Si<sub>0.5</sub> alloy synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Crystals*. 10 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.3390/cryst10100929>.
- [99] ASTM, ASTM G82-98(2021)e1: Standard Guide for Development and Use of a Galvanic Series for Predicting, 2021. <https://doi.org/10.1520/G0082-98R21E01>.
- [100] Y. Shi, B. Yang, X. Xie, J. Brechtel, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Corrosion of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys: Al-content and potential scan-rate dependent pitting behavior, *Corros. Sci.* 119 (2017) 33–45. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.019>.
- [101] Y. Shi, B. Yang, P. Liaw, Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review, *Metals (Basel)*. 7 (2017) 43. <https://doi.org/10.3390/met7020043>.
- [102] X. Wang, Y. Zhang, Microstructures and corrosion resistance properties of as-cast and homogenized AlFeNiCuCr high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.* 254 (2020) 123440. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123440>.
- [103] X. Yang, Y. Zhou, R. Zhu, S. Xi, C. He, H. Wu, Y. Gao, A Novel, Amorphous, Non-equiatomic FeCrAlCuNiSi High-Entropy Alloy with Exceptional Corrosion Resistance and Mechanical Properties, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 33 (2020) 1057–1063. <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00977-1>.
- [104] Y. Yao, Z. Huang, P. Xie, S.D. Lacey, R.J. Jacob, H. Xie, F. Chen, A. Nie, T. Pu, M. Rehwoldt, D. Yu, M.R. Zachariah, C. Wang, R. Shahbazian-

- Yassar, J. Li, L. Hu, Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles, *Science* (80-. ). 359 (2018) 1489–1494. <https://doi.org/10.1126/science.aan5412>.
- [105] P. Xie, Y. Yao, Z. Huang, Z. Liu, J. Zhang, T. Li, G. Wang, R. Shahbazian-Yassar, L. Hu, C. Wang, Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11848-9>.
- [106] K. Mori, N. Hashimoto, N. Kamiuchi, H. Yoshida, H. Kobayashi, H. Yamashita, Hydrogen spillover-driven synthesis of high-entropy alloy nanoparticles as a robust catalyst for CO<sub>2</sub> hydrogenation, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-24228-z>.
- [107] C. Zhan, Y. Xu, L. Bu, H. Zhu, Y. Feng, T. Yang, Y. Zhang, Z. Yang, B. Huang, Q. Shao, X. Huang, Subnanometer high-entropy alloy nanowires enable remarkable hydrogen oxidation catalysis, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26425-2>.
- [108] Z.Y. Lv, X.J. Liu, B. Jia, H. Wang, Y. Wu, Z.P. Lu, Development of a novel high-entropy alloy with eminent efficiency of degrading azo dye solutions, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep34213>.
- [109] S. Wu, J. Lu, T. Lu, Y. Pan, Entrapment of AlCrFeMn based high entropy alloys in calcium alginate hydrogel balls for decolorization of azo dyes, *Mater. Res. Express.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4fc6>.
- [110] H. Li, Y. Han, H. Zhao, W. Qi, D. Zhang, Y. Yu, W. Cai, S. Li, J. Lai, B. Huang, L. Wang, Fast site-to-site electron transfer of high-entropy alloy nanocatalyst driving redox electrocatalysis, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19277-9>.
- [111] G. Zhang, K. Ming, J. Kang, Q. Huang, Z. Zhang, X. Zheng, X. Bi, High entropy alloy as a highly active and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction, *Electrochim. Acta.* 279 (2018) 19–23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.05.035>.
- [112] M.W. Glasscott, A.D. Pendergast, S. Goines, A.R. Bishop, A.T. Hoang, C. Renault, J.E. Dick, Electrosynthesis of high-entropy metallic glass nanoparticles for designer, multi-functional electrocatalysis, *Nat. Commun.* 10 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10303-z>.
- [113] H.J. Qiu, G. Fang, J. Gao, Y. Wen, J. Lv, H. Li, G. Xie, X. Liu, S. Sun, Noble Metal-Free Nanoporous High-Entropy Alloys as Highly Efficient Electrocatalysts for Oxygen Evolution Reaction, *ACS Mater. Lett.* 1 (2019) 526–533. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00414>.
- [114] S. Li, X. Tang, H. Jia, H. Li, G. Xie, X. Liu, X. Lin, H.J. Qiu, Nanoporous high-entropy alloys with low Pt loadings for high-performance electrochemical oxygen reduction, *J. Catal.* 383 (2020) 164–171.

- <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.01.024>.
- [115] J.K. Pedersen, T.A.A. Batchelor, A. Bagger, J. Rossmeisl, High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO<sub>2</sub> and CO Reduction Reactions, (2020). <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04343>.
- [116] S. Nellaiappan, N.K. Katiyar, R. Kumar, A. Parui, K.D. Malviya, K.G. Pradeep, A.K. Singh, S. Sharma, C.S. Tiwary, K. Biswas, High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO<sub>2</sub> and CO Reduction Reactions: Experimental Realization, *ACS Catal.* 10 (2020) 3658–3663. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04302>.
- [117] K. V. Yussenko, S. Riva, P.A. Carvalho, M. V. Yussenko, S. Arnaboldi, A.S. Sukhikh, M. Hanfland, S.A. Gromilov, First hexagonal close packed high-entropy alloy with outstanding stability under extreme conditions and electrocatalytic activity for methanol oxidation, *Scr. Mater.* 138 (2017) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.05.022>.
- [118] Y.F. Kao, S.K. Chen, J.H. Sheu, J.T. Lin, W.E. Lin, J.W. Yeh, S.J. Lin, T.H. Liou, C.W. Wang, Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi<sub>x</sub>VyZr<sub>z</sub> alloys, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9046–9059. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012>.
- [119] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int. J. Hydrogen Energy.* 38 (2013) 12180–12189. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.071>.
- [120] I. Kuncce, M. Polanski, J. Bystrzycki, Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), *Int. J. Hydrogen Energy.* 39 (2014) 9904–9910. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.067>.
- [121] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, U. Jansson, Superior hydrogen storage in high entropy alloys, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
- [122] C. Zhang, Y. Wu, L. You, X. Cao, Z. Lu, X. Song, Investigation on the activation mechanism of hydrogen absorption in TiZrNbTa high entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 781 (2019) 613–620. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.120>.
- [123] H. Shen, J. Zhang, J. Hu, J. Zhang, Y. Mao, H. Xiao, X. Zhou, X. Zu, A novel TiZrHfMoNb high-entropy alloy for solar thermal energy storage, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.3390/nano9020248>.
- [124] B. Sarac, V. Zadorozhnyy, E. Berdonosova, Y.P. Ivanov, S. Klyamkin, S. Gumrukcu, A.S. Sarac, A. Korol, D. Semenov, M. Zadorozhnyy, A. Sharma, A.L. Greer, J. Eckert, Hydrogen storage performance of the multi-principal-component CoFeMnTiVZr alloy in electrochemical and gas-solid reactions,

- RSC Adv. 10 (2020) 24613–24623. <https://doi.org/10.1039/d0ra04089d>.
- [125] B. Sharma, S. Harini, A possibility of Pd based high entropy alloy for hydrogen gas sensing applications, *Mater. Res. Express.* 6 (2019). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab4fae>.
- [126] K. Kong, J. Hyun, Y. Kim, W. Kim, D. Kim, Nanoporous structure synthesized by selective phase dissolution of AlCoCrFeNi high entropy alloy and its electrochemical properties as supercapacitor electrode, *J. Power Sources.* 437 (2019) 226927. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226927>.
- [127] X. Xu, Y. Du, C. Wang, Y. Guo, J. Zou, K. Zhou, Z. Zeng, Y. Liu, L. Li, High-entropy alloy nanoparticles on aligned electronspun carbon nanofibers for supercapacitors, *J. Alloys Compd.* 822 (2020) 153642. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153642>.
- [128] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [129] J. Li, Y. Huang, X. Meng, Y. Xie, A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment, *Adv. Eng. Mater.* 1900343 (2019) 1–27. <https://doi.org/10.1002/adem.201900343>.
- [130] T. Egami, W. Guo, P.D. Rack, T. Nagase, Irradiation resistance of multicomponent alloys, *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* 45 (2014) 180–183. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1994-2>.
- [131] T. Nagase, S. Anada, P.D. Rack, J.H. Noh, H. Yasuda, H. Mori, T. Egami, MeV electron-irradiation-induced structural change in the bcc phase of Zr-Hf-Nb alloy with an approximately equiatomic ratio, *Intermetallics.* 38 (2013) 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.02.009>.
- [132] M.A. Tunes, V.M. Vishnyakov, S.E. Donnelly, Synthesis and characterisation of high-entropy alloy thin films as candidates for coating nuclear fuel cladding alloys, *Thin Solid Films.* 649 (2018) 115–120. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.01.041>.
- [133] S. qin Xia, Z. Wang, T. fei Yang, Y. Zhang, Irradiation Behavior in High Entropy Alloys, *J. Iron Steel Res. Int.* 22 (2015) 879–884. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(15\)30084-4](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(15)30084-4).
- [134] B. Kombaiah, K. Jin, H. Bei, P.D. Edmondson, Y. Zhang, Phase stability of single phase Al<sub>0.12</sub>CrNiFeCo high entropy alloy upon irradiation, *Mater. Des.* 160 (2018) 1208–1216. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.11.006>.
- [135] L. Yang, H. Ge, J. Zhang, T. Xiong, Q. Jin, Y. Zhou, X. Shao, B. Zhang, Z. Zhu, S. Zheng, X. Ma, High He-ion irradiation resistance of CrMnFeCoNi

- high-entropy alloy revealed by comparison study with Ni and 304SS, *J. Mater. Sci. Technol.* 35 (2019) 300–305. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.050>.
- [136] Y. Zhang, M.A. Tunes, M.L. Crespillo, F. Zhang, W.L. Boldman, P.D. Rack, L. Jiang, C. Xu, G. Greaves, S.E. Donnelly, L. Wang, W.J. Weber, Thermal stability and irradiation response of nanocrystalline CoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Nanotechnology*. 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1605>.
- [137] D. Patel, M.D. Richardson, B. Jim, S. Akhmadaliev, R. Goodall, A.S. Gandy, Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy V<sub>2.5</sub>Cr<sub>1.2</sub>W<sub>1.2</sub>MoCo<sub>0.04</sub>, *J. Nucl. Mater.* 531 (2020) 152005. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152005>.



## **Capítulo 2. Motivación y Objetivos**



## Capítulo 2. Motivación y Objetivos

2.1 MOTIVACIÓN .....	108
2.2 OBJETIVOS.....	109



## 2.1 MOTIVACIÓN

Debido a la necesidad constante de nuevos materiales que pudieran cumplir con los requisitos que se han ido imponiendo, el ser humano ha ido desarrollando nuevas aleaciones a medida que sus conocimientos fundamentales aumentaban.

Desde hace cientos de años el hombre ha experimentado con la creación de aleaciones basadas en uno o dos elementos y las ha hecho evolucionar para mejorar las aleaciones simples ya existentes. Con la necesidad de impulsar la producción de aleaciones con propiedades mejoradas y la creación de nuevos materiales, se empieza a explorar en aleaciones que no están basadas en un solo elemento mayoritario, sino en cinco o más. De esa investigación nace la primera aleación denominada de alta entropía, en inglés conocida como *High Entropy Alloy* y de acrónimo HEA. Las HEA se basan para su diseño composicional en el concepto de entropía y constan de varios elementos que se encuentran aleatoriamente en la red cristalina y, además, muestran ya desde el inicio de esa investigación propiedades mejoradas en todos los ámbitos respecto a las aleaciones convencionales o conocidas hasta ese momento.

Se puede considerar el año 2004 como el inicio de publicaciones relacionadas con esta nueva familia de aleaciones y desde entonces esta área de nuevas aleaciones se ha ido ampliando poco a poco. Sin embargo, aún quedan muchas posibles combinaciones por estudiar, muchos métodos diferentes de síntesis mediante los cuales crear la aleación y, un hecho importante a destacar es que se están encontrando cada día nuevas aplicaciones para las aleaciones de alta entropía. Esto es debido a que cada aleación es tan singular que presenta unas propiedades y características únicas, que deben ser estudiadas de forma individual. Asimismo, el propio concepto de HEA se discute actualmente, debido a que depende de muchos parámetros termodinámicos y condiciones el conseguir una solución sólida única. La dificultad de obtener una única solución sólida en aleaciones de cinco elementos ha propiciado que muchos autores las consideren aleaciones HEA a pesar de

presentar varias fases, lo que ha dado lugar a la creación de nuevos subgrupos dentro de la categoría.

En los últimos años ha surgido el interés y la necesidad de obtener y comprender este tipo de aleaciones. A su vez, se ha generado un vacío en el estudio de la obtención de estas aleaciones por métodos de síntesis en estado sólido. Estos métodos, como la síntesis mecánica, presentan grandes retos: una óptima compactación y un proceso de sinterizado adecuado. Por otro lado, muestran grandes ventajas como por ejemplo la obtención de piezas con formas complejas. Ahora bien, para realizar de una manera efectiva este proceso es necesario conocer en profundidad las propiedades de la aleación y su microestructura.

La obtención de una aleación HEA mediante la síntesis mecánica, podría proporcionar soluciones adecuadas en la búsqueda de nuevos materiales en el campo de la aeronáutica, la electrónica, la catálisis química o la eliminación de residuos y contaminantes en aguas, que son algunos de los grandes retos en la Ciencia y la Ingeniería de Materiales.

## 2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral se basa en la obtención de tres aleaciones de alta entropía (*High Entropy Alloy, HEA*) con estructura de solución sólida única cuyos elementos principales sean el Fe y el Al, ya que estos elementos han sido dos de los fundamentales en las aleaciones convencionales. Con el fin de mejorar las propiedades obtenidas hasta el momento de esas aleaciones convencionales, el resto de los elementos se seleccionará con el criterio de cumplir las condiciones para la obtención de una HEA. Estas aleaciones tendrán los mismos elementos, pero variará su composición con el fin de estudiar su influencia sobre la formación y estabilización de la solución sólida prevista y las propiedades asociadas. De esta manera se pretende contribuir en la mejora de la definición de aleación de alta entropía. La optimización del método de síntesis también será un punto clave en esta tesis. Íntimamente ligada a la obtención de estas aleaciones y precisamente para

corroborar haber alcanzado el objetivo, será imprescindible caracterizarlas tanto desde el punto de vista de su microestructura como de su comportamiento.

Para poder alcanzar este objetivo principal se establecen unos objetivos secundarios que conformarán las diferentes etapas para la obtención de forma exitosa de estas aleaciones. Estos son:

- **Diseño de la aleación:** Selección de los elementos que formarán las aleaciones y sus proporciones. Este proceso es clave para la correcta obtención de la solución sólida. Una vez seleccionados los elementos se debe hacer un estudio previo para determinar el cumplimiento de todos los parámetros termodinámicos que definen una HEA y que predicen la formación de la solución sólida.
- **Proceso de obtención de la aleación:** Selección del método de síntesis y establecimiento de un protocolo de fases y condiciones para obtener las muestras de una forma lo más reproducible posible. Durante la selección se deben tener en cuenta varios factores de cara a una futura aplicación industrial, como, por ejemplo, cuál va a ser el método de síntesis más económico, su duración, las condiciones y parámetros de proceso y con qué método será más factible obtener una solución sólida.
- **Síntesis de las aleaciones:** Una vez definidos todos los criterios de síntesis, se debe realizar esta para confirmar si los pasos previos (selección de elementos y estudio de los parámetros termodinámicos) se han llevado a cabo con éxito.
- **Caracterización microestructural:** Se debe analizar, mediante varias técnicas, la microestructura de las aleaciones resultantes para verificar si se obtiene, o no, la solución sólida. A partir de este punto, se pueden acotar o modificar las condiciones para conseguir la solución sólida. Una vez sintetizada la primera aleación HEA, se definirán los criterios y condiciones para el posterior estudio y obtención del resto de las aleaciones HEA.
- **Comportamiento de las aleaciones:** se procederá a estudiar algunas propiedades que presentan las aleaciones. Si la síntesis se realiza

con éxito y se obtienen aleaciones HEA, se efectuará el estudio de diferentes propiedades con el objetivo de definir las de cara a una futura aplicación.



## **Capítulo 3. Procedimiento experimental: materiales y técnicas experimentales**





## Capítulo 3. Procedimiento experimental: materiales y técnicas experimentales

3.1	ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL ...	117
3.2	MATERIALES .....	118
3.2.1	Hierro.....	118
3.2.2	Polvos de Cu-Co-Fe .....	119
3.2.3	Polvos base Al y Ni.....	120
3.2.4	Aditivos orgánicos.....	121
3.3	SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN .....	122
3.3.1	Molienda y aleación mecánica (Mechanical Milling, Mechanical Alloying) .....	122
3.3.1.1	Material y condiciones de la molienda .....	122
3.3.1.2	Preparación de la molienda .....	125
3.3.1.3	Composición de las aleaciones de alta entropía .....	127
3.3.1.4	Moliendas realizadas .....	127
3.3.2	Compactación del polvo.....	128
3.3.3	Sinterización y tratamiento térmico de las muestras .....	132
3.4	CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPIA .....	133
3.4.1	Densidad del polvo .....	133
3.4.3	Caracterización estructural por microscopía electrónica de barrido (SEM).....	133
3.4.4	Caracterización de las propiedades magnéticas por SQUID.....	135
3.4.5	Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX) .....	136
3.4.6	Caracterización estructural por espectroscopia Mössbauer .....	136
3.4.7	Caracterización de área superficial específica BET y porosidad .....	136

3.4.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	137
3.4.9 Caracterización electroquímica .....	137
3.4.10 Ensayos de microdurezas.....	139
3.5 REFERENCIAS .....	141



### 3.1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para alcanzar los objetivos planteados en esta tesis, se ha realizado el proceso experimental general esquematizado en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.

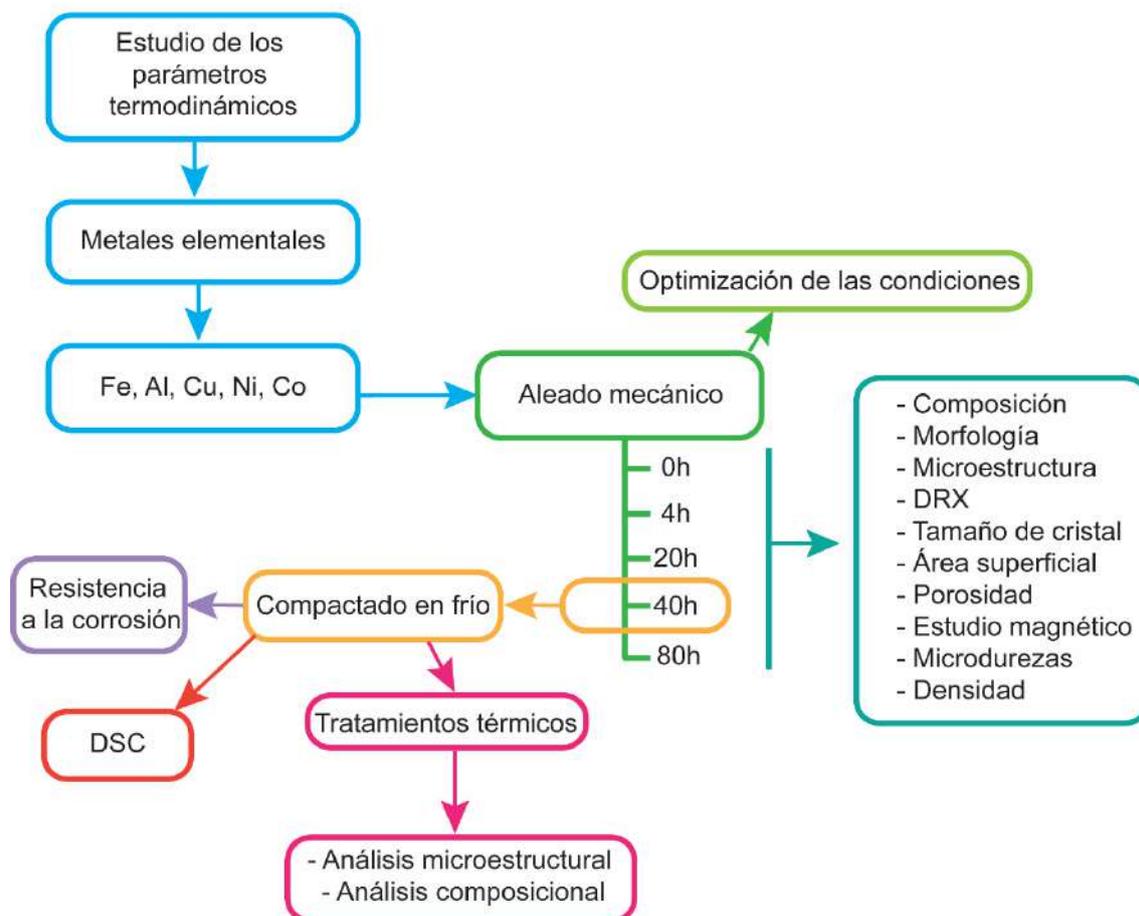


Figura 3.1 Esquema general del procedimiento experimental seguido.

## **3.2 MATERIALES**

A continuación, se detallan todos los metales, aleaciones y demás materiales utilizados en la realización de las HEA de esta tesis doctoral, clasificándolos en polvos de Fe, polvos de Cu-Co-Fe, polvos base Al y Ni y aditivos orgánicos.

Tal y como se ha planteado en los objetivos de esta tesis, el hierro y el aluminio serán los metales esenciales de la aleación. Acompañando a estos metales, se incorporan a la aleación Ni, Cu y Co. Así pues, se han realizado tres composiciones químicas, una para obtener la aleación monofásica de alta entropía deseada:  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$  y otras dos aleaciones también de alta entropía más próximas a la equimolaridad:  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$  y  $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$ . A continuación se detalla la procedencia y las características de todos ellos.

### **3.2.1 Hierro**

Las aleaciones de este trabajo se han realizado utilizando hierro en forma de polvo cuyas características principales se detallan en la Tabla 3.1. Algunas de ellas, se han determinado experimentalmente, ya que el fabricante no las proporciona, estas se marcan con un asterisco (\*). Los valores del parámetro de celda se obtuvieron a partir del procesamiento de los datos de DRX. También hay que considerar que el Fe tiene un radio atómico de 0,124 nm y una temperatura de fusión de 1538 °C [1].

Tabla 3.1 Características de los polvos de Fe utilizados en el estudio.

Proveedor	Granulometría	Pureza (%)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Celda unidad	Parámetro de celda, a <sub>o</sub> (Å)	
Fe	Alfa Aesar	1-2 mm: +2000 μm (0,6%) +500 μm (95,2%) -500 μm (4,2 %)	99,98	7,87	CC*	2,87*
Fe	Scharlau	<100 μm	Min. 99	7,87	CC*	2,86*

### 3.2.2 Polvos de Cu-Co-Fe

La fuente de Cu y Co de las aleaciones obtenidas es una mezcla de polvos metálicos de Cu, de Co y de Fe, con una relación másica proporcional de 50:25:25. Los elementos dentro de esta mezcla se encuentran de forma elemental. Se utiliza ampliamente como base metálica en cermets de aplicación industrial de corte. Asimismo, aleado mecánicamente muestra propiedades magnéticas para aplicaciones en el campo de la microelectrónica.

En la Tabla 3.2 se recogen las principales características de la mezcla utilizada. Adicionalmente, mencionar que el radio atómico del Co y el Cu son 0,125 nm y 0,127 nm y sus puntos de fusión 1490°C y 1084°C, respectivamente [1][2].

Tabla 3.2 Características de los polvos de Cu, Co y Fe utilizados en el estudio.

	Proveedor	Granulometría	Pureza (%)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Celda unidad	Parámetro de celda (a <sub>0</sub> ) (Å)
Co	Aguila Diawerk	1-2 µm	99,99	8,90	CCC*	3,54*
Cu	Aguila Diawerk	15-20 µm	99,99	8,96	CCC*	3,61*
Fe	Aguila Diawerk	4-6 µm	99,99	7,87	CC*	2,86*

### 3.2.3 Polvos base Al y Ni

Para estudiar cómo se integran el Al y el Ni en la aleación se han añadido en dos formatos diferentes: en forma elemental (polvos de Al y polvos de Ni) y como Al-Ni.

En las aleaciones HEA1 y HEA2 se introduce el polvo combinado de Al-Ni y en la HEA3 se introducen por separado polvo de Al y polvo de Ni.

En la Tabla 3.3 se recogen las principales características de la combinación Al-Ni y de los polvos elementales. Adicionalmente, mencionar que el radio atómico del Al y del Ni son 0,143 nm y 0,135 nm y sus puntos de fusión 660°C y 1455°C, respectivamente [1]. El Al-Ni no se encuentra de forma elemental, sino que se está compuesto por Al<sub>3</sub>Ni y Al<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>, como se detallará más adelante.

Tabla 3.3 Características de los polvos de Al-Ni, Al y Ni utilizados en el estudio.

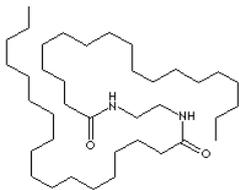
	Proveedor	Granulometría	Pureza (%)	Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> )	Celda unidad	Parámetro de celda, a <sub>0</sub> (Å)
Al-Ni	Alfa Aesar	7 μm (10%) 37 μm (50%) 78 μm (40%)	Min. 99,0	~5,805*	Ortorrómico Romboedro*	-
Al	Panreac	*	98	2,7	CCC*	4,05*
Ni	Scharlau	*	99,8	8,91	CCC*	3,52*

### 3.2.4 Aditivos orgánicos

En el transcurso de este estudio se ha utilizado de forma puntual el aditivo orgánico etilen bis-estearamida (EBS) como agente de control del proceso de aleación mecánica (PCA) cuya función es evitar la aglomeración del polvo durante la molienda y minimizar la adherencia a las paredes del recipiente de molienda.

En la Tabla 3.4, se recogen las principales características de este aditivo orgánico.

Tabla 3.4 Propiedades del etilen bis-estearamida utilizado en el estudio.

	Proveedor	Estructura molecular	Familia orgánica	Pureza	Tamaño de partícula	Tamaño de fusión (°C)
EBS	Münzing microtech		Cera sintética (bis-amida)	Ácido libre= < 5mg KOH/g	d <sub>10</sub> = 1,52 μm d <sub>50</sub> = 8,86 μm d <sub>90</sub> = 25,4 μm	143-150

### 3.3 SÍNTESIS DE LA ALEACIÓN

El proceso seleccionado para la obtención de las aleaciones de elevada entropía fue la aleación mecánica utilizando el molino de bolas planetario en condiciones de elevada energía para asegurar la formación de la solución sólida de los elementos que formaran las aleaciones de trabajo.

#### 3.3.1 Molienda y aleación mecánica (Mechanical Milling, Mechanical Alloying)

La síntesis mecánica mediante aleación mecánica consta de diferentes parámetros que se deben definir previamente a la síntesis. Este apartado recoge todas las condiciones y etapas establecidas para la obtención de las aleaciones HEA realizadas en este estudio.

##### 3.3.1.1 Material y condiciones de la molienda

En este estudio se ha utilizado el molino planetario Fritsch *Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line* (Figura 3.2). Este molino consta de un espacio para un solo recipiente, su velocidad máxima de rotación son 500 rpm.

Un ciclo de trabajo completo del equipo se ha establecido en 30 minutos de molienda y 30 minutos de reposo.



Figura 3.2 Molino planetario *Fritsch Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line* utilizado en la realización de las aleaciones HEA.

En este proyecto, se utilizará un único tipo de bolas de molienda. Sus características se especifican en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5 Características de las bolas utilizadas en el estudio.

Bolas	Proveedor	Material	Diámetro (mm)	Peso (g)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza (HV)
Metálicas	Fritsch	Acero martensítico.	12	4	7,7	~ 698

Los contenedores en los que se realizan las moliendas son contenedores de acero de alta resistencia con una capacidad aproximada de 250 mL.

En la tapa del contenedor se disponen de dos válvulas de acero cromado por el que se introduce el argón. El argón es introducido en el contenedor con la finalidad de crear la atmosfera inerte dentro del contenedor y así evitar la oxidación durante la molienda. El argón utilizado es de una pureza 5.6 suministrado por la compañía Linde.



Figura 3.3 Izquierda: Fotografía de uno de los contenedores utilizados en este estudio. Derecha: válvulas cromadas.

En base a los estudios previos realizados en el laboratorio y la bibliografía consultada [3][4][5][6][7] se establece una relación peso muestra-bolas (*Ball to Powder weight Ratio* en inglés o BPR) de 20:1; significando esto que a 20 gramos de bolas le corresponden 1 gramo de muestra. Esta relación es una de las variables que nos permiten asegurar las condiciones severas de molienda.

Asimismo, las velocidades de molienda seleccionadas han sido de 200 y 300 revoluciones por minuto (rpm) ( $\Omega$ ) de velocidad de rotación del disco y la velocidad de rotación del vial ( $\omega$ ) es de 364 y 546 rpm, respectivamente [8]. Se ha escogido estos parámetros debido a los resultados obtenidos en estudios previos realizados en el laboratorio [3][4][5] y la bibliografía consultada [7].

Se realizaron los ciclos necesarios en cada caso para cumplir con las horas de molienda planificadas. Cada ciclo consta de 30 minutos de molienda (tiempo efectivo) y 30 minutos de reposo (en el que se pausa la molienda). Estos tiempos en el ciclo se fijaron acorde con los resultados obtenidos en estudios previos en el laboratorio [5]. En este estudio se observaba que el contenedor experimentaba un aumento de temperatura en moliendas con tiempos efectivos superiores a 30 minutos. Este hecho puede provocar un calentamiento del polvo metálico y como consecuencia disolver fases obtenidas o crear fases nuevas.

El resumen de los parámetros de la molienda se muestra en la Tabla 3.6

Tabla 3.6 Resumen de las condiciones experimentales de molienda

Condiciones de molienda	
Atmosfera	Argón
Contenedor	Acero endurecido. Capacidad 250 mL.
Velocidad de rotación o rpm	200-300
Ciclo de molienda	30 minutos
Ciclo de pausa	30 minutos
Diámetro / material de las bolas de molienda	12 mm - Acero martensítico. 10 mm- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

#### 3.3.1.2. Preparación de la molienda

Etapas del procedimiento experimental para preparar el molino de bolas para llevar a cabo la síntesis mecánica:

- 1) Realizar la pesada del polvo metálico.
- 2) Introducir el polvo en el contenedor y seguidamente las bolas necesarias. Tapar el contenedor.
- 3) Colocar el contenedor dentro del molino y ajustar el cabezal del equipo.
- 4) Purgar el contenedor con Ar. Esta operación se realiza mínimo 10 veces.
- 5) Una vez terminada la molienda, el contenedor se retira del molino y se introduce en una cámara con atmosfera de argón. En nuestro caso una cámara de sobremesa (pirámide Captair)
- 6) Se recoge el polvo obtenido, tanto del recipiente como de las bolas, y se introduce en un vial. Se pesa y se calcula el peso del polvo por diferencia.

Estas operaciones se deben realizar lo más rápido posible para evitar, en la medida de lo posible, la exposición del polvo metálico al oxígeno del aire.

La pirámide utilizada en este trabajo es una *Captair pyramid Erlab 2200A multifuntion* llena con atmosfera de argón 5.6.

Entre moliendas de la misma composición, una vez retirado el polvo obtenido, el recipiente se golpea suavemente para que la mayor parte de polvo que ha quedado adherido en las paredes caiga. Este polvo se desecha. Asimismo, las bolas se separan y se limpian con una solución de acetona:etanol 50:50 y se secan con un papel. Seguidamente, las bolas limpias se introducen en el recipiente y se realiza una molienda *de limpieza* de 15 minutos. Transcurrido este tiempo se repiten los procesos descritos anteriormente, desechando el polvo obtenido. Con este proceso se evitan contaminaciones entre los diferentes tiempos de molienda. Adicionalmente, para minimizar las posibles contaminaciones, las moliendas se realizan a tiempos crecientes, es decir, de tiempos cortos a tiempos largos.

Al finalizar con la obtención de los polvos de cada composición, se ha realizado un rectificando del contenedor y una limpieza exhaustiva de bolas, para evitar contaminaciones de las futuras moliendas.

Para eliminar las partículas de polvo que hayan podido quedar adheridas fuertemente a las bolas, estas se sumergen una solución de ácido clorhídrico (HCl) y agua 1:1, en alguna ocasión, ha sido necesario calentar la solución hasta los 50°C durante 15 minutos. Pasado este tiempo, se decanta la solución y las bolas se limpian primero con agua desionizada, luego con la solución de etanol-acetona 1:1 y finalmente se secan con papel. En el caso de que después de todo el procedimiento, algunas partículas aun queden adheridas a la superficie de las bolas, se introducen en un contenedor limpio y se realiza una *molienda vacía* durante 15 minutos más. Se vuelven a limpiar con la solución de etanol-acetona 1:1 y se secan con el papel. Después de esta limpieza, las bolas no presentan restos de material en su superficie. Es importante controlar bien los tiempos y la temperatura, ya que, en el caso de las bolas de acero, son susceptibles a sufrir oxidación por parte del ácido.

### 3.3.1.3. Composición de las aleaciones de alta entropía

Se realizan 3 series composicionales de aleaciones de alta entropía, denominadas como:

- 1) HEA 1:  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$
- 2) HEA 2:  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$
- 3) HEA 3:  $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$

Las pesadas de los diferentes componentes se especifican en la Tabla 3.7 el error de pesada en todos ellos es de 0,0001 g.

Tabla 3.7 Pesadas de los diferentes componentes

Aleación	Fe (g)	Cu-Co-Fe (50:25:25) (g)	Al-Ni (g)	Al (g)	Ni (g)
HEA 1	3	1,5	1,5	-	-
HEA 2	2	4	2	-	-
HEA 3	2,25	5,25	-	1,5	3

### 3.3.1.4. Moliendas realizadas

Se fijan 6 tiempos para la molienda de las diferentes aleaciones. A continuación, se especifican los tiempos efectivos de molienda realizados y los ciclos que les corresponden.

- 0h
- 1h » 1 ciclo
- 4h » 8 ciclos
- 20h » 40 ciclos
- 40h » 80 ciclos
- 80h » 160 ciclos

En el caso de la aleación HEA1 se han realizado otros tiempos de molienda adicionales para determinar con más detalle la evolución de la microestructura. Estos tiempos son:

- 30 min » 1 ciclo
- 2h » 4 ciclos
- 6h » 12 ciclos
- 10h » 20 ciclos

### **3.3.2 Compactación del polvo**

Para la compactación de las distintas aleaciones realizadas en este estudio se utiliza la prensa manual hidráulica TJF Garnet (Figura 3.4).



Figura 3.4 Prensa hidráulica uniaxial TGF Garnet

La compactación con esta prensa se realiza mediante la aplicación de presión que se transmite a la masa de polvos que se encuentran en una cavidad ad-hoc. La compactación uniaxial es ampliamente utilizada en la producción de piezas, ya que permite realizar piezas a un relativo bajo coste. Sin embargo, este tipo de prensa presenta, como inconvenientes, la imposibilidad de llegar a la densidad teórica del sistema.

Esta prensa cuenta con un punzón móvil de 12 cm de diámetro que se introducirá en el molde previamente cargado del polvo procesado para su compactación. La carga del polvo en el molde se realizó manualmente. Se pesaron  $1,00 \pm 0,05$  g polvo para todas las muestras con el objetivo de asegurar que las dimensiones de cada una de las piezas fuesen parecidas.

El polvo se introdujo en un molde de acero de herramientas endurecido que consta de 4 piezas, todas ellas y sus medidas se muestran en la Figura 3.5.

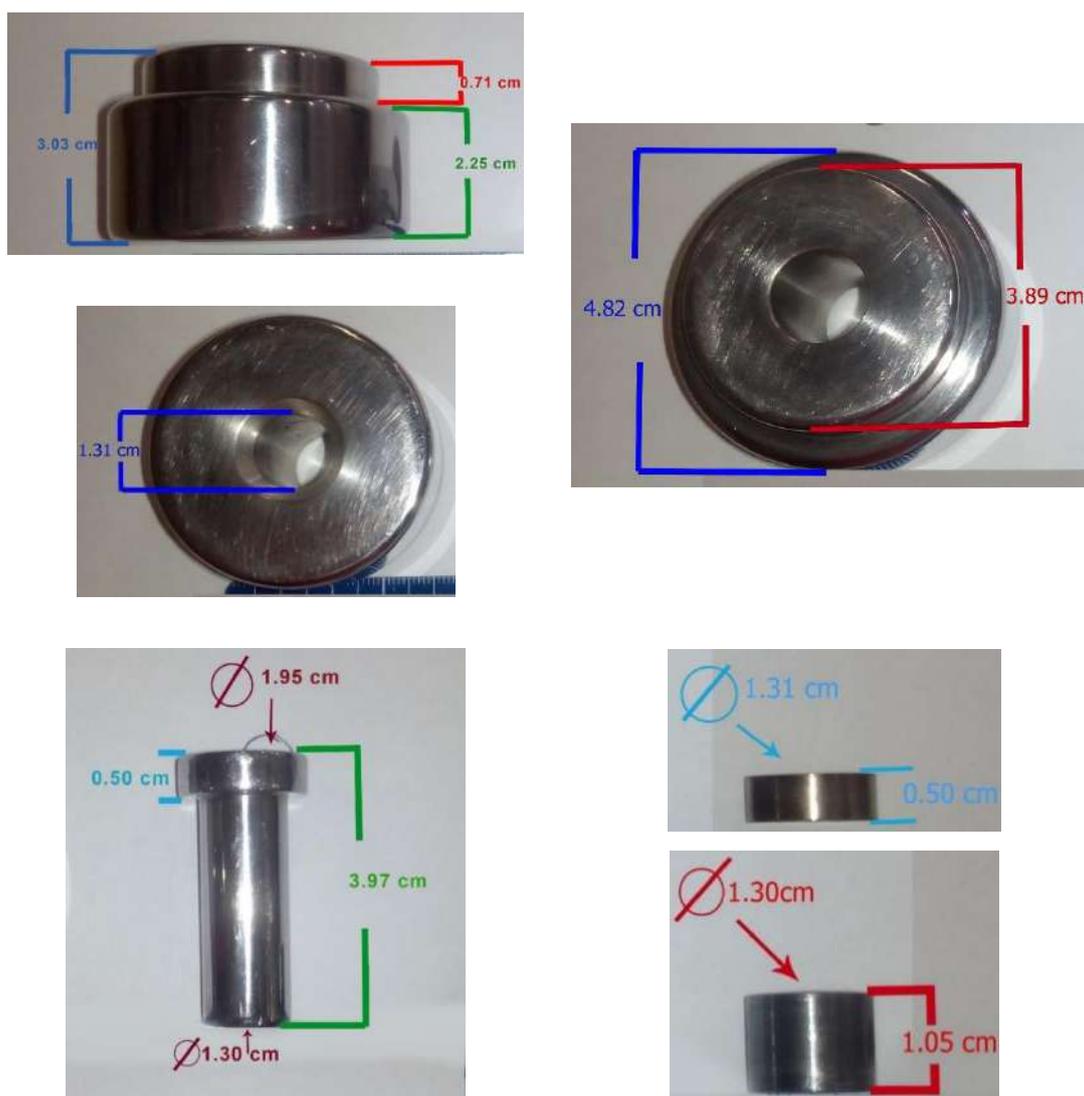


Figura 3.5 Molde utilizado para la realización de las piezas

El montaje del molde en la prensa se muestra en la Figura 3.5. Se optimizaron los parámetros de prensado concluyendo que los mejores, con los

medios disponibles, son: 150 bares de presión de compactación durante un tiempo de prensado de 30 minutos a temperatura ambiente. Sin embargo, en algunos tiempos de molienda altos ha sido necesario añadir un 1% de lubricante EBS para obtener la pieza. Adicionalmente, se utiliza un lubricante de disulfuro de molibdeno en formato polvo, que no entre en contacto con la muestra en polvo. Este lubricante, evita que las piezas metálicas del molde y el pistón se queden unidas entre ellas de forma permanente.



Figura 3.6 Montaje del molde en la prensa

De forma resumida, los pasos que se realizaron en el proceso de la compactación han sido:

1. Se pesa en la balanza analítica los  $1,00 \pm 0,05$  g de polvo deseado
2. Se untan las piezas del molde con lubricante:  $\text{MoS}_2$  en polvo
3. Se montan las piezas del molde
4. Se introduce el polvo pesado dentro del molde y se acomoda
5. Se coloca el pistón en la cavidad del molde
6. Se colocan las placas y el molde en la prensa y se aplica la presión necesaria
7. Transcurridos 15 minutos, se ajusta de nuevo la presión y se deja 15 minutos más.
8. Se retira la presión y se extrae la muestra con el máximo cuidado posible

Las condiciones experimentales finales para el proceso de pesada se recogen en la Tabla 3.8:

Tabla 3.8 Condiciones experimentales de la compactación de las aleaciones HEA

<b>Parámetro</b>	<b>Condiciones experimentales</b>
Presión aplicada	200 bares
Tiempo de compactación	30 minutos
Cantidad de polvo utilizado	1,00±0,05 gramo
Medida de la pieza en verde (diámetro x espesor)	13 x 1-2 mm
Lubricante	Disulfuro de molibdeno

Las pastillas producidas muestran un aspecto compacto y sin gritas, como la que se expone en la Figura 3.7.



Figura 3.7 Pastillas producidas mediante las condiciones de prensado de 200 bares durante 30 minutos

### 3.3.3 Sinterización y tratamiento térmico de las muestras

Para la realización de la sinterización de las muestras y el estudio de la estabilidad térmica de las mismas, se utiliza un horno Carbolite furnace (6/89/915 MTF 12/38B), Figura 3.8.



Figura 3.8 Horno *Carbolite* utilizado en el estudio.

Se han realizado diferentes tratamientos térmicos de las muestras a 600°C, 700°C y 900°C durante 1 hora. Previamente a la introducción de las muestras, el horno se purga con Ar durante 30 minutos mínimo para eliminar posibles fuentes de oxidación durante la sinterización. Durante el tratamiento, y al finalizar este, se mantiene la atmosfera de argón. Se introducen las muestras en crisoles cerámicos con un lecho de grafito, como medida de prevención de oxidación en caso de que entrase aire en el horno.

Las muestras se dejan enfriar dentro del horno durante un tiempo mínimo de 2 horas.

### **3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALTA ENTROPIA**

En este apartado se describe brevemente los equipos y las técnicas utilizadas para la caracterización microestructural y el estudio de las propiedades físico-químicas de las aleaciones HEA realizadas en este estudio.

#### **3.4.1 Densidad del polvo**

Para la determinación de la densidad de los polvos por picnometría de helio se ha pesado 1,5 gramos de cada muestra. La medición de este parámetro se ha realizado con el equipo: Picnómetro de helio Accupic 1330 (Centres Científics i Tecnològics de la UB, CCiT-UB). Esta técnica se basa en el principio de Arquímedes. En un recipiente de volumen estable, conocido como picnómetro, al que se le introduce helio de densidad conocida. Al introducir la muestra a analizar, esta desplaza una porción de volumen de helio. Una vez conocido el volumen de la muestra y la masa exacta de la muestra, se calcula su densidad.

#### **3.4.3 Caracterización estructural por microscopia electrónica de barrido (SEM)**

Para el estudio se utilizó el equipo proporcionado por los Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiT-UB). El equipo consta de un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FESEM): JEOL J-7100 con dos detectores: un detector EDS: INCA PentaFETx3 y un detector de electrones retrodispersados Oxford instruments.

Las micrografías se obtuvieron con las condiciones de potencial de aceleración a 20 kV, la distancia entre detector y muestra (Working Distance) de 10 mm y en alto vacío de  $\sim 9 \cdot 10^{-5}$  Pa .

El otro microscopio electrónico, utilizado puntualmente, es el Microscopio ESEM Quanta 200 FEI, XTE 325/D8395 proporcionado por los Centres Científics i Tecnològics de la UB (CCiT-UB).

Se realizaron micrografías tanto del polvo metálico como de las pastillas obtenidas en compactación y sinterización. Para poder analizar las muestras, estas se embutieron tanto en frío como en caliente.

Para la embutición en caliente se utilizó una embudidora Remet modelo IPA 30 y la resina fenólica PolyFast conductora en la parte de observación de la muestra y para alcanzar el tamaño se complementó con resina fenólica Buehler 22.

Las condiciones de embutición en caliente han sido de 160°C de temperatura y entre 3 y 4 bares de presión.

Para la embutición en frío se ha utilizado la resina de dos componentes:

- Resina SYNOLITE 0328-A-1 de naturaleza química ortoftálica junto con el catalizador de peróxido de metiletilcetona 1% - 2%. El tiempo de curación recomendable de esta resina se encuentra en 24 horas.

Cuando se ha utilizado la resina en frío, ha sido necesario recubrir las muestras de grafito para su observación con el microscopio electrónico, ya que la resina no es conductora.

Adicionalmente, para la observación de las muestras se debe conseguir un buen acabado superficial que permita obtener imágenes de calidad y permitir su correcta caracterización. Con este objetivo, las muestras se desbastan y pulen siguiendo el proceso de preparación metalográfica convencional mostrado en la Figura 3.9.



Figura 3.9 Proceso de preparación superficial de las muestras

Después de cada etapa del proceso las muestras se limpian con agua, agua destilada y alcohol, en este orden. Por último, se elimina la humedad y restos de alcohol con aire caliente forzado.

#### **3.4.4 Caracterización de las propiedades magnéticas por SQUID**

Para el estudio de las propiedades magnéticas de las aleaciones preparadas se utilizó el equipo proporcionado por los Centros Científicos i Tecnológicos de la UB. El equipo empleado para la medida de las propiedades magnéticas de SQUID es un MPMS XL from Quantum Design Enterprise.

Este equipo presenta como características una sensibilidad total de  $1 \times 10^{-8}$  emu y un error de medida de  $\pm 0,6\%$  en cada valor obtenido. Dispone de un imán superconductor de alta homogeneidad de  $\pm 5$  Teslas y control continuo de temperatura entre 1,8 y 400 K. Registra los momentos magnéticos ( $m$ ) en emu, la magnetización específica ( $\sigma$ ) en emu/g y el campo magnético ( $H$ ) en Oe.

Las muestras se preparan en pequeños cilindros como los mostrados en la Figura 3.10. Se pesa el polvo metálico en una balanza analítica de precisión 0,0001g. Es conveniente que el peso del polvo no supere los 0,0020g. El polvo se deposita lo más alineado posible formando una línea recta, idealmente la línea debe ser lo más recta y fina posible. Para evitar el contacto del polvo con el aire y su dispersión, se cubre con una resina de dos componentes con curación en frío.

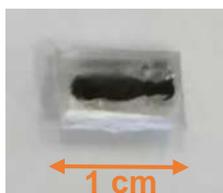


Figura 3.10 Muestra preparada para el análisis por SQUID

Se realiza una probeta como muestra de referencia para evaluar el efecto de la resina y no presenta ninguna contribución. La resina en frío utilizada ha sido la comentada anteriormente.

El ensayo se realiza a una temperatura de 5K y de 300K.

### 3.4.5 Caracterización estructural por difracción de rayos X (DRX)

Con el objetivo de estudiar la cristalinidad de las muestras se realiza un estudio de difracción de rayos X. Las medidas se registran con el equipo PANalytical X'Pert PRO MPD  $\theta/\theta$  Alpha1, para difracción de polvo y en geometría Bragg-Brentano  $\theta/2\theta$  de 240 mm de radio y radiación Cu  $K\alpha_1$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) (CCiT-UB).

El software utilizado en el tratamiento de datos ha sido el Malvern Panalytical's X'Pert HighScore Plus versión 3.0.5 (2012).

### 3.4.6 Caracterización estructural por espectroscopia Mössbauer

Se ha realizado espectroscopia Mössbauer a una serie de tres muestras de polvo (cada una de ellas duplicadas) de las tres aleaciones HEA de 40h. La decisión de este tiempo se comenta en el apartado 4.3.1.3 *Espectroscopia Mössbauer* del Capítulo 4 de Resultados. Los espectros Mössbauer se han obtenido por transmisión a temperatura y presión ambiente, utilizando un espectrómetro convencional con aceleración constante. La fuente radiactiva es el  $^{57}\text{Co}$  de 25 mCi en una matriz de Rh. Los espectros han sido registrados en un analizador multicanal de 800 canales usando un rayo de velocidades de  $\pm 11,4 \text{ mm/s}$ . Los espectros experimentales han sido ajustados con el programa NORMOS [9] usando una única distribución de campos magnéticos hiperfinos. El parámetro ajustado más relevante en este trabajo es el campo magnético hiperfino (BHF).

Todos los ajustes han sido realizados por el Profesor Pere Bruna Escuer del Departamento de Física en la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC).

### 3.4.7 Caracterización de área superficial específica BET y porosidad

Para la realización de la determinación del área superficial y la porosidad de las muestras se ha utilizado un porosímetro y determinación de superficie específica BET: Micromeritics modelo TriStar 3000. El gas de adsorción ha sido el  $\text{N}_2$  a una temperatura de 77,3 K y un intervalo de equilibrio de 10s. El software

de recolección de los datos y cálculos es el TriStar 3000 V6.04 A. La toma de datos y los cálculos se han realizado por los técnicos de los Centres Científics i Tecnològics de la UB.

#### **3.4.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La estabilidad térmica de las aleaciones HEA se ha estudiado utilizando un calorímetro diferencial de barrido: DSC-822e/400 (Mettler Toledo). La toma de datos se ha realizado por los Centres Científics i Tecnològics de la UB. La rampa de temperatura ha sido de 20,00°C/min con N<sub>2</sub> 50,0 ml/min. El rango de temperatura medido ha sido de 30,0 a 600,0°C. El software de recolección de datos utilizado se trata de STARe SW 16.10.

#### **3.4.9 Caracterización electroquímica**

Para la realización de la caracterización electroquímica de las aleaciones HEA1, como primer paso se procede a sumergirlas durante un mes en una solución de NaCl 3,5% en peso, para simular un medio marino. Este test se basa (de forma simplificada) en la norma ASTM G31-7 [10]. Cada muestra se introduce con una pequeña red plástica en recipientes individuales en esta solución y se dejan fuera de la luz solar. Después de un mes, se decanta la solución y las muestras se preparan para el análisis de microscopía electrónica de barrido en el microscopio FESEM-EDS. Las muestras se observan primero en FESEM-EDS sin ningún tratamiento. Luego se rasca el óxido superficial que se analizará por separado y las pastillas se enjuagan en una solución de HCl 10% para eliminar los óxidos superficiales remanentes, agua destilada y acetona. A posteriori de la limpieza, se colocan en la cámara de vacío para facilitar la evaporación del disolvente. Una vez secas, se desbastan, primero a 6 µm y, posteriormente, a 1µm para observar las capas más exteriores de la muestra por debajo del óxido y se vuelven a secar. La solución con restos de óxido previamente decantada se filtra y se separa la parte sólida de la líquida. El óxido obtenido se lava con etanol y se deja secar en la estufa durante un día. El sólido marronoso obtenido se diluye con 1 mL de 1,2 M de HCl con calor. Una vez disuelto se lleva a un volumen de 25 mL con agua. Debido a los

requerimientos de la técnica y se realiza una dilución de 1 a 1000, esta solución para el análisis por ICP. Las pastillas se han pesado antes y después de la inmersión.

El esquema del proceso se muestra en la Figura 3.11 :

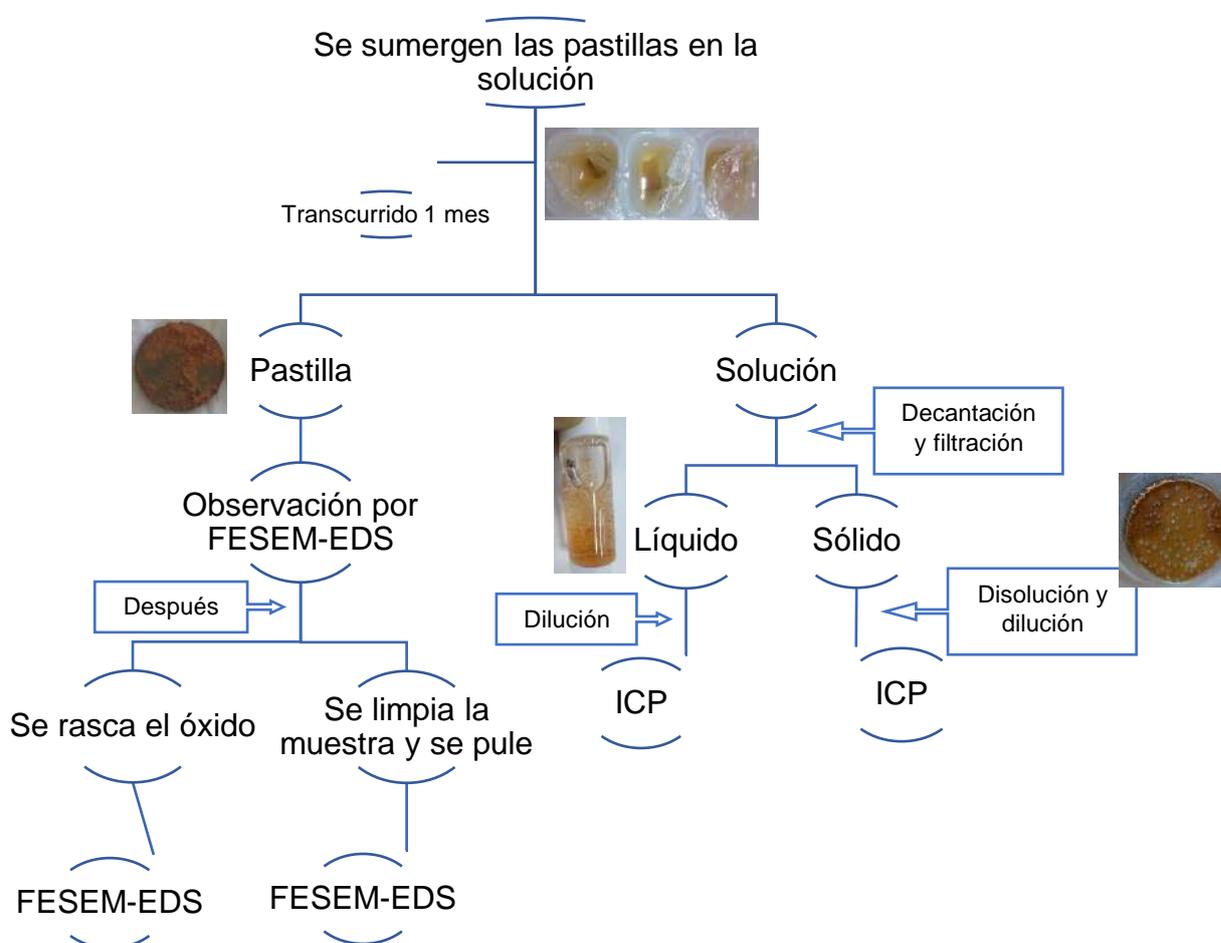


Figura 3.11 Esquema experimental del tratamiento de las muestras sometidas al ensayo de inmersión en NaCl 3,5%.

A continuación, se preparan nuevas probetas para realizar las pruebas de corrosión potenciodinámica. Este ensayo se realizó con un potenciómetro controlado por el software AUTOLAB. El sistema está formado por tres electrodos: un electrodo de calomelanos saturado (SCE, saturated calomel reference electrode en inglés) de Ag/AgCl 3M como electrodo de referencia, una lámina de Pt como contraelectrodo y la muestra como electrodo de trabajo con

un área expuesta de 1 cm de diámetro. Todas las muestras fueron previamente pulidas con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula. Se realizaron al menos dos pruebas de polarización para cada una de las tres aleaciones HEA, 6 probetas en total. Las probetas se introducen en una solución de NaCl 3,5% en peso, a temperatura ambiente y un pH=7. Las muestras se acondicionaron primero a un potencial estable durante 3 horas y luego se midió el potencial de circuito abierto (OCP, *open circuit potential* en inglés) durante 1 hora. Este potencial es el que adquiere el material de forma espontánea cuando es introducido en un electrolito. Asimismo, es variable en el tiempo, por este motivo es necesario un tiempo de estabilización. El rango de potencial fue monotorizado desde -0,3 a 0,3  $V_{\text{SCE}}$  a una velocidad de escaneo de 1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . Las condiciones del ensayo se basan en la norma ASTM G5-14 [11] que especifica el procedimiento de la realización de la polarización potenciodinámica. Finalmente, las muestras se caracterizaron mediante técnicas FE-SEM y XPS para revelar los óxidos formados y la morfología de la superficie.

Para la caracterización por espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (HR-XPS) se ha utilizado el equipo PHI ESCA-5500 con una fuente monocromática de rayos X ( $K\alpha(\text{Al}) = 1486,6 \text{ eV}$  and 350 W) con un ligero bombardeo de Ar y el análisis de deconvolución de las muestras se ha llevado a cabo con el software and Multipak (9.8). La toma de datos se ha realizado por los Centres Científics i Tecnològics de la UB.

#### **3.4.10 Ensayos de microdurezas**

Los ensayos de microdureza se han llevado a cabo sobre muestras embutidas de polvo, pastillas embutidas y pastillas sin embutir. Se ha comprobado con varias pruebas que no hay afectación entre realizar los ensayos con pastillas embutidas y no embutidas.

Se ha utilizado el ensayo de Vickers, para ello el equipo utilizado ha sido un microdurómetro Galileo ISOSCAN OD (Figura 3.12). Este equipo realiza una fuerza uniaxial de compresión que se transmite a través de un indentador de

diamante en forma de pirámide de base cuadrada con un ángulo base de  $136^\circ$ . Se aplica una carga de 0,098N kgf (equivalente a 10 gramos) durante 15 s.



Figura 3.12 Microdurómetro Galileo ISOSCAN OD del departamento de CMEM de la UB

Antes del ensayo la superficie de muestras se prepara con un desbaste de 800 y 1200 mesh seguido de un pulido de 6 a  $1\ \mu\text{m}$  hasta obtener un acabado espejo o especular. Se limpian primero con agua desionizada y posteriormente con alcohol, para eliminar cualquier rastro de la pasta de diamante o del lubricante. Finalmente, se secan con aire ligeramente caliente.

Durante el ensayo se han desestimado todas aquellas medidas que presentaban diagonales desiguales o grietas alrededor de la marca de indentación. Se realizan como mínimo diez mediciones de dureza en cada muestra dejando como mínimo una distancia entre ellas de 2,5 veces su diagonal. Se han seguido las pautas de la norma ASTM-E384 2017 [12].

### 3.5 REFERENCIAS

- [1] D. William, J. Callister, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, John Wiley & Sons, La Llagosta (Barcelona), 1995.
- [2] A. Leyensetter, G. Würtemberger, *Tecnología de los oficios metalúrgicos*, Editorial Reverté S.A, Barcelona, 1987.
- [3] N. Llorca-Isern, I. Laborde, X. Mirabet, P. Molera, A. Roca, Prealloyed Cu-Fe powder materials, *Mater. Sci. Forum.* 539–543 (2007) 2669–2674. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.2669>.
- [4] N. Khitouni, B. Hammami, N. Llorca-Isern, W. Ben Mbarek, J.-J. Suñol, M. Khitouni, *Microstructure and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe<sub>60-x</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>Si<sub>x</sub> Alloy Elaborated by High-Energy Mechanical Milling*, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15186483>.
- [5] C. Artieda-Guzman, N. Llorca-Isern, *Magnetic behaviour of nanocrystalline Cu-Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders obtained by mechanical alloying*, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.069>.
- [6] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [7] S. Thangaraju, T.E. Bouzy, A. Hazotte, *Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy*, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1002/adem.201700095>.
- [8] M. Abdellaoui, E. Gaffet, *The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment*, *Acta Metall. Mater.* 43 (1995) 1087–1098. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)92625-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)92625-7).
- [9] R. Brand, *NORMOS-98 Mössbauer Fitting Program Package*, (1998).
- [10] ASTM, *ASTM G31-72(2004): Standard Practice for Laboratory Immersion*

- Corrosion Testing of Metals., ASTM Spec. Tech. Publ. (1985) 534–544.  
<https://doi.org/10.1520/G0031-72R04>.
- [11] ASTM, ASTM G5-14(2015): Making Potentiodynamic Anodic Polarization, Astm. (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1520/G0005-14R21>.
- [12] ISO/ASTM International, Designation: E384-17 Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, Biol. Xenarthra. (2017) 281–293. <https://tienda.aenor.com/norma-astm-e384-17-097981>.

## **Capítulo 4. Resultados y discusión del análisis de las aleaciones HEA**

## Capítulo 4. Resultados y discusión del análisis de las aleaciones HEA

4.1 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE UNA NUEVA ALEACION DE ALTA ENTROPÍA CON ELEVADO CONTENIDO EN HIERRO.....	148
4.1.1 Selección de materiales.....	149
4.1.2 Selección de la técnica de síntesis .....	152
4.1.3 Parámetros y cálculos realizados .....	154
4.2 PROCESOS DE SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES .....	161
4.2.1 Síntesis a 200 rpm de velocidad rotacional del disco.....	161
4.2.2 Síntesis a 300 rpm de velocidad rotacional del disco.....	164
4.2.3 Compactación.....	167
4.3 ALEACIÓN HEA 1: $Fe_{51}Al_{23}Ni_{11}Cu_{10}Co_5$ .....	170
4.3.1 Caracterización microestructural.....	170
4.3.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM) .....	171
4.3.1.2 Caracterización estructural con difracción de rayos X.....	189
4.3.1.3 Espectroscopia Mössbauer.....	228
4.3.1.4 Área superficial específica BET y porosidad.....	230
4.3.2 Estabilidad térmica de la aleación.....	234
4.3.2.1 Tratamientos térmicos .....	235
4.3.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas .....	236
4.3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	245
4.3.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación.....	249
4.3.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID .....	249

4.3.3.2	Determinación de la densidad .....	261
4.3.3.3	Resistencia a la corrosión en inmersión en agua salina.....	265
4.3.3.4	Determinación de las curvas potenciodinámicas .....	270
4.3.3.5	Determinación de la microdureza .....	283
4.4	ALEACIÓN HEA 2: Fe <sub>34</sub> Al <sub>24</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>11</sub> Co <sub>11</sub> .....	288
4.4.1	Caracterización microestructural.....	290
4.4.1.1	Caracterización con microscopía electrónica (SEM) .....	290
4.4.1.2	Caracterización con difracción de rayos X (DRX) .....	300
4.4.1.3	Espectroscopia Mössbauer.....	311
4.4.1.4	Área superficial específica BET y porosidad.....	313
4.4.2	Estabilidad térmica de la aleación.....	315
4.4.2.1	Tratamientos térmicos .....	315
4.4.2.2	Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas .....	316
4.4.2.3	Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	322
4.4.3	Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación.....	325
4.4.3.1	Comportamiento magnético mediante SQUID .....	325
4.4.3.2	Determinación de la densidad .....	332
4.4.3.3	Determinación de las curvas potenciodinámicas .....	333
4.4.3.4	Determinación de la microdureza .....	341
4.5	ALEACIÓN HEA 3: Fe <sub>27</sub> Al <sub>24</sub> Ni <sub>22</sub> Cu <sub>18</sub> Co <sub>9</sub> .....	343
4.5.1	Caracterización microestructural.....	344
4.5.1.1	Caracterización con microscopía electrónica (SEM) .....	345
4.5.1.2	Caracterización estructural con difracción de rayos X (DRX)....	356
4.5.1.3	Espectroscopia Mössbauer.....	368

4.5.1.4 Área superficial específica BET y porosidad.....	370
4.5.2 Estabilidad térmica de la aleación.....	372
4.5.2.1 Tratamientos térmicos .....	372
4.5.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas .....	372
4.5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	378
4.5.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación.....	381
4.5.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID .....	381
4.5.3.2 Determinación de la densidad .....	388
4.5.3.4 Determinación de la microdureza .....	397
4.6 CONCLUSIONES .....	399
4.7 REFERENCIAS .....	403

La aleación que compone una pieza es clave para que esta tenga las propiedades requeridas en una aplicación concreta y para obtener la aleación óptima, el primer paso es realizar un buen diseño de esta, considerando detenidamente qué elementos formarán la aleación y las propiedades que le aportarán. De la misma manera, tal y como se ha comentado en el apartado de introducción, el método de síntesis juega un papel fundamental en la microestructura y en las propiedades finales de la pieza.

Asimismo, se necesita obtener una aleación homogénea y de una manera reproducible. Lograr una buena homogeneidad en la muestra es un punto esencial para evitar unas propiedades desiguales entre piezas y una anisotropía no deseada. Igualmente, para poder determinar la mejor aplicación, será necesario llevar a cabo una caracterización detallada y exhaustiva de la aleación que permitirá comprender y determinar el mecanismo que tiene lugar durante la síntesis de ésta.

En este capítulo de la tesis se ha realizado un estudio de diseño de las aleaciones a fin de obtener una aleación con las mejores propiedades y una estructura homogénea. Para esto se ha seleccionado la técnica de síntesis más adecuada para este tipo de mezclas; la aleación mecánica; se han elegido minuciosamente los elementos que la formarían y se ha evaluado matemáticamente si con las proporciones propuestas de estos elementos se obtendría una solución sólida. Se ha evaluado el parámetro de la velocidad de rotación en la primera aleación con la finalidad de optimizar el tiempo y la energía de las posteriores moliendas.

Una vez obtenidas las aleaciones, se ha caracterizado del polvo obtenido su microestructura con las técnicas de SEM-EDS y de DRX tanto antes de sinterizar como después. También se ha evaluado su estabilidad térmica a diferentes temperaturas y sus propiedades magnéticas con la técnica SQUID.

#### 4.1 ANÁLISIS Y SELECCIÓN DE UNA NUEVA ALEACION DE ALTA ENTROPÍA CON ELEVADO CONTENIDO EN HIERRO.

En este apartado del capítulo se argumenta la importancia de un buen diseño de la aleación, empezando por la elección en el método de síntesis, con la finalidad de obtener una aleación homogénea y estable. Así como una meticulosa elección de los elementos que formarán la aleación, ya que estos son clave en la microestructura que se obtendrá y en las propiedades de la futura pieza. Igualmente se efectuarán cálculos de diferentes parámetros con el propósito de predecir la formación de una solución sólida y así, considerar la aleación propuesta como adecuada para su síntesis. El proceso que se ha seguido para el planteamiento de la síntesis de la aleación se resume en la Figura 4.1:

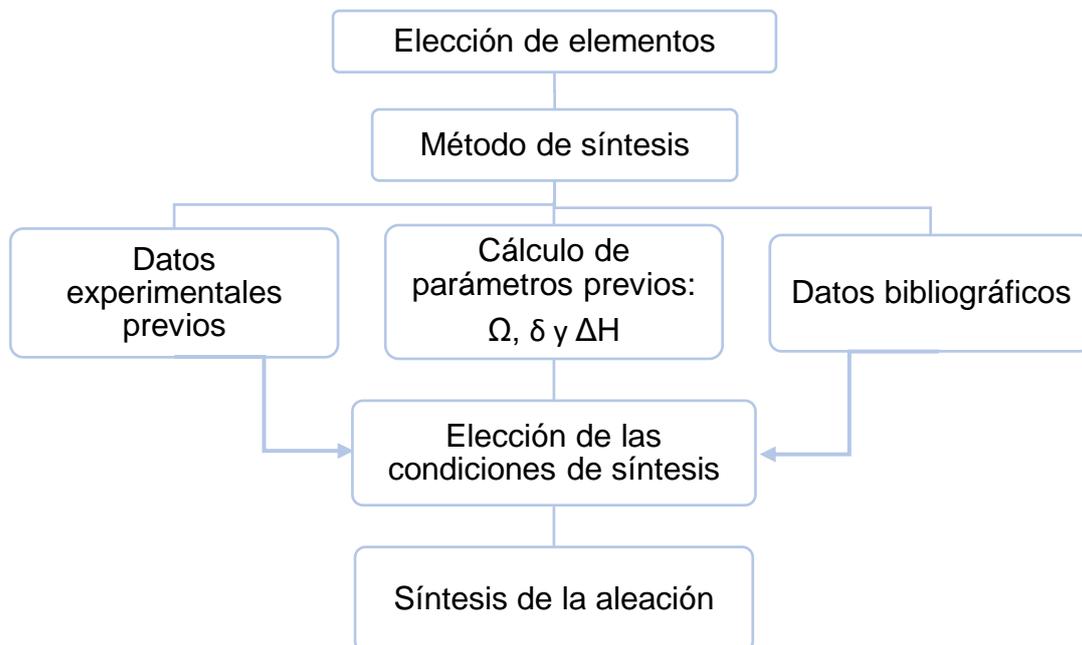


Figura 4.1 Esquema del proceso de selección y adecuación de la aleación HEA

### 4.1.1 Selección de materiales

Teniendo en cuenta toda la bibliografía consultada y las aleaciones estudiadas en el laboratorio hasta el momento [1], se decide realizar una aleación en la que el hierro sea elemento mayoritario. La mayoría de aleaciones de HEA realizadas hasta el momento, se basan en la aleación AlCoCrCuFeNi obtenida por Yeh [2] o en HEAs con tierras raras. En esta tesis se elimina la presencia de Cr en la aleación, ya que es un elemento altamente contaminante y de elevado coste.

Se ha considerado el hierro como elemento principal porque, actualmente, no hay muchas aleaciones de alta entropía realizadas con este elemento. Además, el hierro es un metal considerado como económico, muy abundante en la tierra y fácil de extraer. Además, se busca un elemento que, sin alejarse de la equimolaridad, tenga la capacidad de solubilizar muchos metales y el hierro encaja con la competencia que se desea. Por otra parte, presenta propiedades magnéticas, concretamente es un material ferromagnético a temperatura ambiente. Por eso, durante cientos de años se han estudiado y utilizado sus aleaciones.

Valorando las propiedades inherentes del hierro y las demandas del mercado de nuevos materiales [3][4], otros parámetros deseados para la aleación HE son:

- Bajo peso atómico
- Bajo coste económico
- Resistencia a la corrosión
- Propiedades magnéticas
- Estabilidad térmica

Para que la aleación cumpla con la definición más extendida de aleación de alta entropía o HEA, es necesario como mínimo que esté formada por cinco elementos.

Para rebajar el peso atómico se decide añadir aluminio como elemento secundario a la mezcla. El aluminio aporta ligereza, es un elemento no tóxico y económico, puesto que es el elemento metálico más abundante en la corteza terrestre. También posee una elevada conductividad térmica y eléctrica, cierta resistencia a la corrosión en algunos medios y bajo punto de fusión (658°C). Se compone de una estructura cristalina CCC; este tipo de estructuras suelen presentar buenas propiedades mecánicas [5].

Se añade a la aleación níquel para aumentar la resistencia a la corrosión. Las aleaciones de níquel son especialmente resistentes a medios básicos. Igualmente, este metal tiene una buena resistencia en altas temperaturas, una alta conductividad eléctrica y térmica y es magnetostrictivo [5]. El níquel también presenta una total solubilidad con el cobre, efecto muy beneficioso de cara a evitar la segregación de este último. El cobre utilizado en este trabajo presenta una estructura CCC y el Ni-Al de romboedro en la aleación HEA1 y 2 y de Ni CCC en la HEA 3. Hecho que favorece su solubilidad.

Asimismo, al añadir los intermetálicos  $Al_3Ni$  y  $Al_3Ni_2$ , se pretende mejorar la resistencia a la corrosión y proporcionar a la aleación una resistencia mecánica a temperatura ambiente y a alta temperatura. Las aleaciones de Ni- $Al_2O_3$  poseen excelentes propiedades de resistencia a la oxidación y el desgaste [6]. La evolución de este material en el proceso de molienda se comenta en apartados posteriores.

Otro elemento que se incorpora a la aleación HEA es el cobre, metal utilizado desde la antigüedad. Aunque difícil de mecanizar en estado puro debido a que es muy dúctil y blando, este metal ayuda a mejorar las propiedades de corrosión y mecánicas. Además, aporta plasticidad a la aleación y la mayoría de sus aleaciones no endurecen por tratamiento térmico (TT) [5]. También se ha comprobado que las aleaciones de Ni-Cu presentan buenas propiedades, protección contra la corrosión, corrosión bajo tensión (SCC) y actividad electrocatalítica para control de la evolución del hidrógeno [7].

Por último, el cobalto tiene propiedades parecidas al níquel, aporta propiedades magnéticas al material, es tenaz, resistente a la corrosión y tiene

buena estabilidad térmica, aunque presenta un elevado coste [8]. Es un material que se incorpora a las aleaciones para conferirles una mejor resistencia a la alta temperatura y al desgaste. Las aleaciones de Co-Ni-Cu tienen aplicabilidad en procesos de catálisis del hidrógeno [9][10]. El Co se incorpora con estructura cristalina CCC.

Por este motivo, estos cinco elementos, Fe, Al, Ni, Cu y Co son los seleccionados para formar la aleación de alta entropía. La mayoría de HEA obtenidas en la bibliografía presentan una estructura cristalina de cúbica centrada en las caras (CCC) o cúbica centrada en el cuerpo (CC) en función de los elementos utilizados y sus cantidades y el proceso de obtención de la aleación utilizado. En el siguiente apartado se estudiará la predicción de la formación de la fase sólida y la estructura cristalina resultante.

La aleación de FeAlNiCuCo puede presentar propiedades muy atractivas. Otras aleaciones en las que se pueden encontrar estos elementos, aunque en diferentes proporciones, son las superaleaciones en las que habitualmente están presentes Ni, Co y Fe; este tipo de aleaciones suelen presentar muy buenas propiedades mecánicas a alta temperatura y por este motivo son ampliamente utilizadas en el ámbito de la ingeniería. Sin embargo, conceptualmente son lo opuesto a las HEA ya que las primeras basan sus excelentes propiedades en la formación de diversas fases y precipitados que contribuyen a mejorarlas mientras que en las HEA una solución sólida debería ser su único constituyente microestructural.

#### 4.1.2 Selección de la técnica de síntesis

Como se ha presentado en el apartado de la introducción 1.4 SÍNTESIS Y PROCESADO hay cuatro rutas principales para la síntesis de una aleación HE: líquida, sólida, vapor y electroquímica.

Actualmente la mayoría de las síntesis de HEA se realizan por vía líquida. Pero cada vez son más los investigadores que optan por otras vías alternativas, como es la vía sólida. En los últimos años se han publicado cada vez más estudios sobre HEA sintetizadas por la vía sólida. Para observar la evolución, se ha elaborado una gráfica realizando un promedio entre el número de artículos encontrados con las palabras “mechanical alloying High entropy alloy” y “milling” en los portales ScinceDirect [11] y SciFinder [12]. En la Figura 4.2 se muestra dicha evolución desde 1999 del número de publicaciones de HEA sintetizadas por aleación mecánica y se observa claramente cómo el número de HEA producidas por MA ha aumentado significativamente.

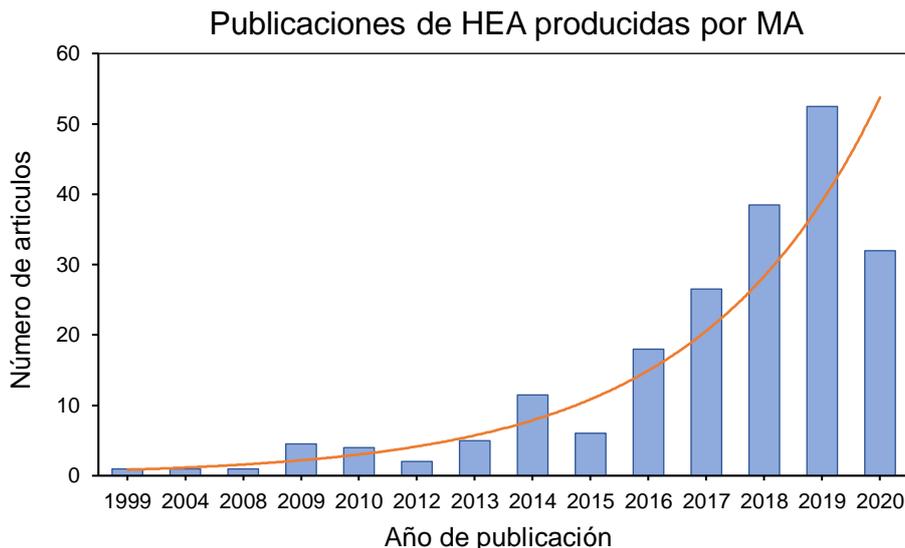


Figura 4.2 Evolución en los años del número de publicaciones de HEA sintetizadas por aleación mecánica. Gráfica elaborada con los datos obtenidos a junio 2020 de los portales ScinceDirect [6] y SciFinder [7].

Cada una de estas técnicas contienen unas ventajas y unas desventajas intrínsecas. Evaluándolas todas, se ha concluido que la mejor técnica es la aleación mecánica, ya que presenta los siguientes aspectos ventajosos [13]:

- Permite la obtención de materiales homogéneos muy variados a partir de materiales muy diversos.
- Favorece la aleación de elementos inmiscibles.
- Permite elaborar materiales avanzados. El material obtenido puede contener fases de no equilibrio.
- Es una técnica económica.
- No requiere temperatura.
- Es un proceso robusto y reproducible

Asimismo, es una técnica altamente compatible con los elementos seleccionados y puede facilitar su solubilidad total y, consecuentemente, la obtención de una solución sólida, objetivo de la investigación.

Igualmente, el polvo aleado mecánicamente ha sido ampliamente utilizado como materia prima para la fabricación industrial de piezas que muestran una microestructura única y unas excepcionales propiedades macroscópicas. Por ejemplo, se consolidan o se compacta polvo amorfo en aleaciones de elevada resistencia, los cuales tienen un gran potencial de aplicabilidad en la ingeniería [14].

Por todos estos motivos se consideró la aleación mecánica como una técnica idónea para sintetizar estas aleaciones de alta entropía.

### 4.1.3 Parámetros y cálculos realizados

Tal y como se ha considerado en anteriormente (Cap.1 Apartado 1.2.3), se pueden predecir las fases que se obtendrán en estas aleaciones y predecir si se obtendrá una solución sólida.

La primera aproximación para la predicción de la solubilidad entre dos elementos en una aleación binaria, son las reglas de Hume-Rothery (H-R) [5], y aunque son sencillas son ampliamente utilizadas.

Hume-Rothery postuló 4 reglas para la predicción de una solución sólida. A continuación, se discutirá si los elementos seleccionados cumplen estas normas y si con esta primera aproximación se predeciría obtener una buena solubilidad entre elementos y, por tanto, una solución sólida.

La primera regla de R-H dicta que la diferencia de radio atómico entre disolvente y soluto no debe sobrepasar el 15%. En el caso de la aleación base planteada, FeAlNiCuCo, no hay propiamente un soluto y un disolvente, ya que los elementos se encuentran en relación equimolar. La Tabla 4.1 recoge la diferencia en tanto por ciento que existe entre los radios que forman la aleación HEA.

Tabla 4.1 Diferencia entre radios atómicos de los diferentes elementos de la HEA

Diferencia entre radios (%)	Fe	Al	Cu	Co	Ni
Fe	-	1,9	0,3	0,1	1,1
Al	-	-	1,6	1,8	0,8
Cu	-	-	-	0,2	0,8
Co	-	-	-	-	1

Como se puede observar en los resultados obtenidos, ninguna combinación entre los diferentes elementos muestra una diferencia superior al 15%. Por esta razón, este parámetro indica que la combinación de estos elementos es favorable a la formación de una solución sólida.

La segunda regla de R-H postula que las valencias de los dos elementos deben ser similares para obtener una buena solubilidad entre ellos. De lo contrario, se formarán compuestos intermetálicos. En la Tabla 4.2 se muestran las diferentes valencias de los elementos, de más usual a menos.

Tabla 4.2 Número de valencia de los diferentes elementos presentes en la HEA

	Valencia [15]
<b>Fe</b>	2 y 3
<b>Al</b>	3
<b>Cu</b>	2 y 1
<b>Co</b>	2 y 3
<b>Ni</b>	2 y 3

Estos elementos no muestran valencias muy diferentes; los únicos que no poseen valencias en común son el Al y el Cu, fenómeno que limitará su solubilidad. Por consiguiente, esta regla también muestra indicios favorables a la formación de una solución sólida entre estos elementos. También hay que apuntar que los metales de mayor valencia son más solubles en metales de baja valencia pero no es tan favorable a la inversa [16].

Como tercera regla, tanto el disolvente como el soluto deben presentar electronegatividades similares. En la Tabla 4.3 se presentan las diferentes electronegatividades de los elementos que forman la aleación. En la Tabla 4.4 se muestra la diferencia de electronegatividades en tanto por ciento de la combinación de los distintos elementos.

Tabla 4.3 Electronegatividades, en escala de Pauling, de los diferentes elementos que forman la aleación HE.

	<b>Electronegatividad (Escala de Pauling) [15]</b>
<b>Fe</b>	1,80
<b>Al</b>	1,61
<b>Cu</b>	1,90
<b>Co</b>	1,80
<b>Ni</b>	1,90

Tabla 4.4 Diferencia absoluta de electronegatividades de los diferentes elementos que forman la HEA

<b>Diferencia entre electronegatividades</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>
<b>Fe</b>	-	0,19	0,10	0,00	0,10
<b>Al</b>	-	-	0,29	0,19	0,29
<b>Cu</b>	-	-	-	0,10	0,00
<b>Co</b>	-	-	-	-	0,10

En este caso, Al-Cu y el Al-Ni son los elementos que muestran mayor diferencia entre electronegatividades. Presentan una desigualdad del 0,29. El diagrama de equilibrio termodinámico de fases del Al-Cu nos muestra la baja solubilidad del Cu en Al (2,48 %at) [17][18]. En este tipo de aleaciones suele aparecer el precipitado  $\text{CuAl}_2$  a temperatura ambiente. Un caso similar, pero más complejo, sería el Al-Ni con gran variedad de intermetálicos en su diagrama de fases. La diferencia de electronegatividades entre estos elementos podría causar una precipitación de intermetálicos en la aleación HE FeAlNiCuCo. Además, el Cu y el Ni presentan una solubilidad excepcionalmente alta en estado sólido. Este hecho, podría favorecer la solubilidad de los otros metales de cara a formar una solución sólida homogénea.

La última regla de H-R dicta que la estructura entre los dos elementos debe ser la misma para que la solubilidad sea completa. En la Tabla 4.5 se indican las estructuras cristalinas de los elementos que forman la aleación, considerando de metal del que se parte (especificado en el apartado 3.2 MATERIALES del Cap. 3).

Tabla 4.5 Estructura cristalina de los diferentes componentes de la HEA

	<b>Estructura cristalina</b>
<b>Fe</b>	Cúbico (CC)
<b>Cu</b>	Cúbico (CCC)
<b>Co</b>	Cúbico (CCC)
<b>Al-Ni</b>	Ortorrómbico Romboedro (trigonal)
<b>Al</b>	Cúbico (CCC)
<b>Ni</b>	Cúbico (CCC)

Fe, Cu, Co, Al y Ni poseen estructuras cúbicas mientras que los intermetálicos que forman Al-Ni muestran estructuras cristalinas no cúbicas. Así pues, cabe esperar un comportamiento distinto cuando se utilice Al y Ni elementales de cuando se utilice Al-Ni. Aun así, en uno de los compuestos de los que está formado el Al-Ni, el  $Al_3Ni_2$  el Ni se encuentra enlazado como CC con ocho átomos de Al. Por esto, aunque el Al-Ni no presente una estructura propiamente cúbica, es posible que, a priori, no presente tanta dificultad en difundirse con los otros elementos. Debido a que no se cumplen todas las reglas H-R, teóricamente, la solubilidad que se obtendrá en esta aleación será limitada, debido a la incorporación de Al-Ni.

Junto a la información recopilada en estos párrafos y la complementada con la bibliografía referente a estudios de miscibilidad entre metales [13][19][20][21][22][23], se ha elaborado la Tabla 4.6 que contiene, de forma simplificada, esta información. Los signos + denotan una buena miscibilidad entre estos metales en una aleación 1:1 y los signos – inmiscibilidad.

Tabla 4.6 Resumen de miscibilidad de los elementos presentes en las aleaciones HEA. El signo + representa una buena miscibilidad, mientras que el signo - representa inmiscibilidad y el / miscibilidad parcial.

Elemento	Fe	Al	Cu	Ni
Fe	+	-	-	+
Al	-	+	/	-
Cu	-	-	+	+
Co	+	-	-	+

A su vez, este tipo de aleaciones se ven influenciadas por otros factores que pueden predecir la formación de la solución sólida, como los que se han mencionado en el capítulo de introducción. Estos factores son la entropía configuracional o de mezcla ( $\Delta S_{mez}$ ), la entalpía de mezcla ( $\Delta H_{mez}$ ), la diferencia de tamaño atómico ( $\delta$ ), el parámetro  $\Omega$ , temperatura de fusión media ( $T_{fm}$ ) y radio atómico medio ( $r_m$ ). Todos los parámetros se estudiarán a continuación para las tres aleaciones seleccionadas. En la Tabla 4.7 se recogen los parámetros calculados para cada aleación.

Tabla 4.7 Cálculo de los parámetros de las diferentes aleaciones

Aleación	$\Delta S_{mez}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{mez}$ (J/mol)	$\Delta H_{mez}$ (kJ/mol)	$T_{fm}$ (K)	$r_m$ (nm)	$\Omega$	$\delta$ (%)
HEA1 (Fe <sub>51</sub> Al <sub>23</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>5</sub> )	0,0108	10,8	-5,96	1551	0,129	2,82	6,75
HEA2 (Fe <sub>34</sub> Al <sub>24</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>11</sub> Co <sub>11</sub> )	0,0126	12,6	-8,03	1528	0,129	2,40	6,73
HEA3 (Fe <sub>27</sub> Al <sub>24</sub> Ni <sub>22</sub> Cu <sub>18</sub> Co <sub>9</sub> )	0,0130	13,0	-6,48	1513	0,131	3,04	6,69

El primer valor calculado es el de la entalpía de mezcla. Este se obtiene al aplicar la ecuación  $\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$  (ecuación 1.6 del Cap.1), considerando R como 8,31 J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>. Yeh et al. [24], como se ha explicado en el primer capítulo, predijo que para que haya una mayor probabilidad de obtener una solución sólida y, por lo tanto, una aleación de alta entropía, el valor de la entropía era recomendable que fuera igual o superior a 1,5R o 12,5 J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>.

Por consiguiente, lo más común, es que se consideren los HEA de 5 elementos equimolares, ya que estos poseen una  $\Delta S_{mez}$  de 1,61R; sin embargo, este valor no garantiza la obtención de una solución sólida. En el caso de la primera aleación seleccionada en el trabajo (HEA1) no cumple con este parámetro, ya que su entropía es de  $10,8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , inferior al valor establecido por Yeh, no obstante las aleaciones que contienen entre 1,5R y 1R son consideradas *medium-entropy alloys* y este factor, aunque importante, no es determinante en la obtención de la solución sólida [3]. Para el resto de las aleaciones, HEA2 y HEA3, su entropía  $12,6$  y  $13,0 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, cumplen con el requisito establecido por Yeh et al. [24] para ser aleaciones HEA con estructura única de solución sólida.

El siguiente indicador por considerar para la predicción de la formación de fases es la entalpía de mezcla. W.H. Wu et al. [25] en sus estudios concluía que para obtener una solución sólida en una HEA es necesario tener un valor de entalpía entre 0 y 20 kJ/mol. En estudios posteriores, el científico X. Yang et al. [26] propuso una variación de los parámetros para predecir la formación de soluciones sólidas cuando estas presentaban, mayoritariamente, elementos ligeros como el aluminio. Estos parámetros eran que la entalpía debía tener un valor entre 1 y 5 kJ/mol,  $\delta < 4,5\%$  y  $\Omega > 10$ . Comparando el valor absoluto de todas las aleaciones, si se consideran las condiciones de entalpía establecidos por W.H. Wu et al. [25], todas las aleaciones son candidatas a la formación de una solución sólida. Si se consideran los límites de X. Yang et al. [26], ninguna de las aleaciones sería candidata a formar una solución sólida. Sin embargo, en su artículo no especifica cuál debe ser la cantidad de elementos ligeros en la aleación para considerar estos parámetros, simplemente considera aleaciones donde estos elementos se encuentren como mayoritarios. Asimismo, para que se pueda cumplir que como mínimo hay 3 elementos ligeros o mayoritarios, se suelen incorporar los elementos Si y B y, actualmente, no hay mucha bibliografía con este tipo de aleaciones.

Es necesario conocer los valores de  $T_m$  como  $r_m$  para poder calcular  $\Omega$  y  $\delta$ . Y. Zhang [27] concluye que para que una aleación se considerara HE y presentara altas probabilidades de formación de fase sólida, la diferencia de

tamaño atómico ( $\delta$ ) debía ser inferior o igual a 6,6%. Observando este parámetro en la Tabla 4.7 se puede apreciar que todas las aleaciones seleccionadas tienen valores próximos al 6,6%.

Para el parámetro  $\Omega$  considerado por X. Yang y Y. Zhang [28], el criterio establecido es que  $\Omega$  debe ser superior a 1,1. Este principio también se cumple en las aleaciones seleccionadas.

También se considera el factor VEC de las diferentes aleaciones. Con los cálculos teóricos de VEC se obtiene para la HEA1 un valor de 7,42, para la HEA2 de 7,64 y para la HEA3 de 7,87. Según los valores experimentales obtenidos por Guo et al. [29], las tres aleaciones presentaran una estructura cristalina formada por dos fases, una CC y otra CCC. Ahora bien, cabe recordar que el estudio de Guo et al. se realiza mediante fundición.

En este apartado se han estudiado los principales parámetros que se considera que debe cumplir una aleación HE. Igualmente, estos factores ayudan a la predicción de la obtención de una fase sólida. Se han seleccionado tres aleaciones HEA que cumplían con, prácticamente, todos los parámetros o tienen valores muy cercanos, y, por lo tanto, todos estos valores apuntan a que estas aleaciones formarán una única solución sólida. Todas aquellas aleaciones cuyas proporciones planteadas no cumplían estas variables, o se alejaban significativamente, se han descartado y no se ha realizado experimentalmente.

## 4.2 PROCESOS DE SÍNTESIS Y SINTERIZACIÓN DE LAS ALEACIONES

La síntesis de HEA se ha realizado mediante gran variedad métodos desde sus inicios, como se ha comentado en apartados anteriores. De todos los métodos de obtención posible, se ha decidido realizar la síntesis por vía sólida. De las técnicas por vía sólida, la seleccionada para obtener las aleaciones teóricamente estudiadas ha sido la aleación mecánica (*Mechanical alloying, MA*, en inglés), ya que esta presenta grandes ventajas, como el bajo coste económico y la capacidad de obtener una alta homogeneización de la muestra. De la misma manera, esta técnica permite obtener soluciones que por vía líquida no son factibles.

No obstante, un inconveniente de este procedimiento es la obtención de la aleación en forma de polvo. Con la finalidad de obtener una pieza, se le debe aplicar presión y calor a las partículas de polvo para que estas se unan entre sí; este proceso es conocido como: sinterización.

### 4.2.1 Síntesis a 200 rpm de velocidad rotacional del disco

De entre los parámetros que rigen este proceso, el tiempo y la velocidad de proceso son de los determinantes en la obtención de la aleación. Cuanto más alta es la velocidad empleada en la síntesis, más energía se trasfiere a las partículas metálicas que se quieren alear. Sin embargo, existen limitaciones en las velocidades máximas de uso. Si la velocidad es excesiva, las bolas pueden quedar ligeramente incrustadas, adheridas (dependiendo de su ductilidad) o, por la fuerza rotacional desmesurada, empujadas continuamente contra la pared interior del recipiente. Esto limita su movilidad y regiones de choque, y, por consiguiente, su eficiencia durante la molienda. De la misma manera, una excesiva velocidad puede provocar un sobrecalentamiento del recipiente, y del material contenido en su interior, causando una disgregación de los elementos aleados. A su vez, una velocidad demasiado baja puede provocar que el movimiento y distribución de las bolas dentro del recipiente no sea uniforme y provoque muchos espacios vacíos, y por lo tanto, pocos choques efectivos

[13][30]. Una velocidad óptima proporciona una distribución de trayectorias de las bolas a lo largo de todo el cilindro más aleatoria, y, en consecuencia, choques más eficientes. Por esto es crucial elegir la velocidad de aleación óptima para el molino y el polvo que se quiere alear. Consultando la bibliografía actual de HEA similares [31][32][33][34], comparando con estudios previos en el laboratorio [1] y considerando las características de la aleación, se ha realizado una primera síntesis del HEA1 a velocidad de molienda de 200 rpm. Se ha decidido esta velocidad como punto de partida del estudio con la finalidad de evaluar si esta velocidad es suficiente para obtener resultados satisfactorios o, por el contrario, es necesaria una velocidad mayor.

Otro parámetro crítico en la aleación mecánica es la relación bolas:polvo. Para este estudio, consultando bibliografía y estudios anteriores [1], se ha decidido empezar por una relación de 20:1. En este primer ensayo se evaluará si esta relación es apropiada para obtener la aleación HEA1.

Se han efectuado 9 moliendas a diferentes tiempos, manteniendo constante la velocidad de rotación a 200 rpm. Estos tiempos de molienda han sido: 30 minutos, 1 hora (h), 2h, 4h, 6h, 10h, 20h, 40h y 80h.

El polvo obtenido se recoge en un vial y se pesa. A este vial se le introduce una atmósfera de argón y se almacena en el desecador de vacío para evitar su oxidación. El rendimiento medio de todos los tiempos de molienda de esta aleación a 200 rpm ha sido del: 45% ( $\sigma=28$ ). A continuación, en Figura 4.3 se muestra la evolución de los rendimientos en función del tiempo de molienda.

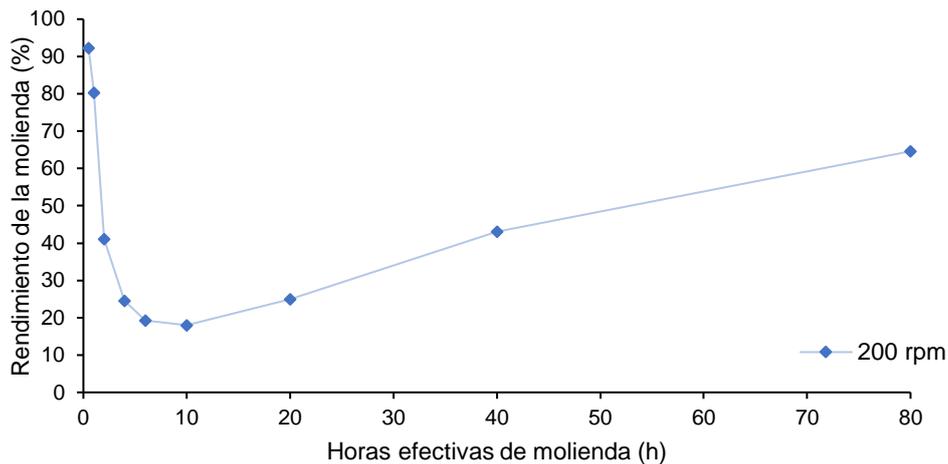


Figura 4.3 Rendimientos para la aleación HEA1 a 200rpm en función de las horas efectivas de molienda.

En la figura anterior se observa un claro descenso del rendimiento entre las muestras de 30 minutos a 6 horas. Esto puede ser debido a que tanto las paredes del recipiente como las bolas aún no se encuentran recubiertas de polvo, por lo que parte del polvo inicial se queda adherido en ellas. Recordando el mecanismo asociado al proceso de molienda, las partículas dúctiles se comprimen y deforman plásticamente dando lugar a partículas laminares [13] [35][36][37]. Esta morfología podría facilitar la adherencia a las paredes del recipiente. Asimismo, la aleación contiene elementos dúctiles como el Al, Cu, Fe y el Co que favorecen esta unión. En la gráfica también se observa como a partir de 10h el rendimiento cada vez es mayor. A tiempos más largos las partículas se endurecen y su capacidad de deformación sin fracturar, decrece. Las partículas más grandes, cuando se aprisionan entre dos bolas de acero, tienden a incorporar defectos y romperse [36]. Esta fractura facilita que las partículas no queden adheridas a las paredes y por consiguiente se obtiene mayor cantidad de polvo al final de la molienda.

Antes de cada molienda el recipiente y las bolas se limpian adecuadamente. Esta limpieza se realiza moliendo el recipiente vacío con las bolas durante 15 minutos, desechando el polvo obtenido en este proceso y limpiando las bolas con un papel empapado de acetona y alcohol. Ambos

procesos se realizan hasta asegurar que no hay restos del procesado anterior. El proceso se realiza para evitar contaminaciones en las futuras moliendas.

Por los resultados insatisfactorios obtenidos en esta aleación, que se comentarán en el apartado 4.3.1 Caracterización microestructural, se determina realizar las moliendas del resto de aleaciones a una velocidad de 300 rpm. Se decide aumentar la velocidad de molienda para que sea más energética y, así, lograr la solución sólida en un tiempo menor.

#### 4.2.2 Síntesis a 300 rpm de velocidad rotacional del disco

Para la primera aleación, HEA1, se han efectuado 9 moliendas a tiempos de: 30 minutos, 1 hora (h), 2h, 4h, 6h, 10h, 20h, 40h i 80h y se realiza el mismo procedimiento de recogida comentado en el apartado anterior.

Para poder evaluar el efecto de la adición a la muestra de Al-Ni y los posibles efectos de los intermetálicos  $Al_3Ni$  y  $Al_3Ni_2$  en la solución sólida final, se llevan a cabo dos muestras de prueba. Una de las muestras contiene el polvo de Al-Ni y la otra contiene la parte proporcional en peso de Al y Ni como polvos elementales. Se lleva a cabo una molienda de 40 h de las dos muestras y se realiza un análisis de DRX para evaluar las posibles diferencias. La Figura 4.4 consta de una superposición de los dos difractogramas obtenidos.

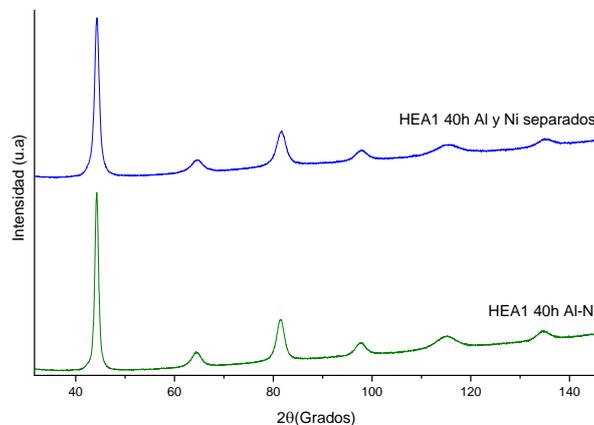


Figura 4.4 Difractogramas obtenidos de la aleación HEA1 40h con el polvo Al-Ni y con los polvos de los elementos

Las dos muestras realizadas no presentan diferencias cristalográficas notorias tras los 40h de molienda. Las dos aleaciones presentan la misma estructura cristalográfica y la única diferencia perceptible es que la aleación con el Al y el Ni por separado muestran picos ligeramente más anchos que la aleación con Al-Ni. Este resultado era esperado después de consultar la bibliografía donde se presentan estudios realizados con la técnica de MA sobre mezclas de intermetálicos  $Al_3Ni$  y  $Al_3Ni_2$  y determinan que a partir de 3h de molienda ya se obtiene una solución sólida Ni(Al) [38][39]. Por este motivo se concluye que es indiferente la utilización de la aleación Al-Ni o del Al y el Ni como polvos de elementos separados en los tiempos requeridos para el proceso de síntesis.

Antes y después de cada molienda se pesan los polvos utilizados y obtenidos para determinar los rendimientos de cada síntesis. El rendimiento medio de todos los tiempos de molienda de esta aleación HEA1 a 300 rpm ha sido del: 57% ( $\sigma=22$ ). Para realizar el promedio de los rendimientos, se ha obtenido a partir de 21 moliendas, ya que se han descartado 3.

Como resumen en la Figura 4.5 se muestra la evolución de los rendimientos en función del tiempo de molienda para la HEA1 a 300 rpm.

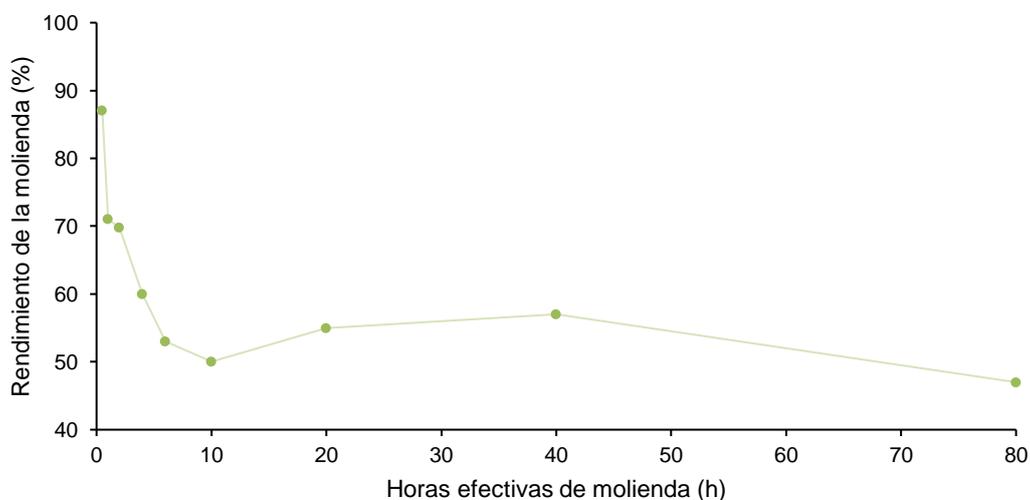


Figura 4.5 Rendimientos para la aleación HEA1 a 300rpm en función de las horas efectivas de molienda.

Comparando las dos gráficas obtenidas a partir de los rendimientos de las aleaciones a 200 rpm y 300 rpm, se pueden observar comportamientos similares a tiempos cortos de molienda, de 30 min a 10h, aunque, ligeramente diferenciados a tiempos largos, a partir de 10h. En la Figura 4.6 se pueden apreciar estas tendencias. A partir de 10h el rendimiento de la aleación a 200 rpm aumenta continuamente hasta alcanzar un rendimiento superior al 65%. Esta aleación procesada a 300rpm a partir de 10h y hasta las 40h de molienda mantiene el rendimiento alrededor del 55% y es a partir de este tiempo cuando decrece ligeramente hasta un rendimiento del 45% a las 80h de procesado.

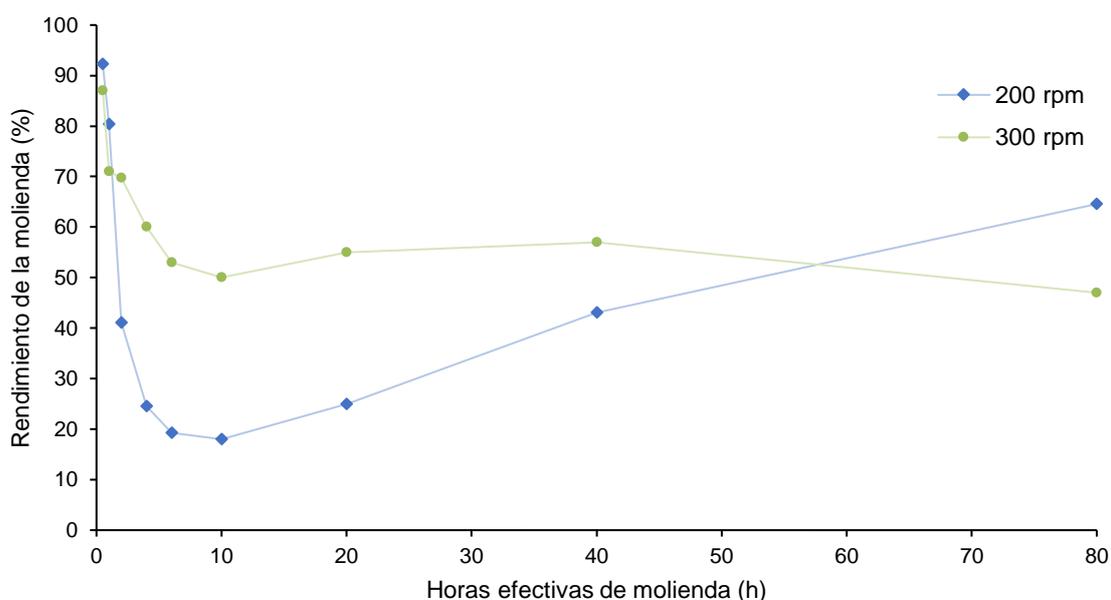


Figura 4.6 Comparativa de los rendimientos para la aleación HEA1 a 200 rpm y 300rpm en función de las horas efectivas de molienda.

A partir de un cierto tiempo de molienda, se alcanza un equilibrio entre la soldadura, que tiende a aumentar el tamaño las partículas, y la fractura, que tiene a disminuir el tamaño medio de las partículas. Las partículas más pequeñas son capaces de resistir la deformación sin fracturarse y tienden a soldarse en partículas más grandes, produciendo así un aumento de tamaño medio de las partículas. En este punto de molienda hay un tamaño muy disperso de partículas, ya que las que son de tamaño más pequeño tenderán a aglomerarse, pero las que son más grandes tenderán a reducir su tamaño [13]. Por esto, una hipótesis

es que cuando hay mucha energía, es decir a 300 rpm, las partículas tienden a soldarse con las bolas y las paredes del recipiente y no caigan con tanta facilidad cuando se recogen. En cambio, a 200 rpm que hay menos energía, estas tienden a aglomerarse más y, en consecuencia, a no adherirse tanto al recipiente y a las bolas y caen con mayor facilidad al recolectarlas. Finalmente, hay un punto a tiempos largos, donde la cantidad de material soldado a las paredes del recipiente y de las bolas se mantiene relativamente constante [37].

### **4.2.3 Compactación**

La compactación del polvo dentro de un molde, para obtener la forma deseada de la pieza, es una etapa fundamental en el proceso pulvimetalúrgico. Igualmente, otro objetivo de esta etapa es que las partículas entren en contacto y se produzca una difusión y una reducción de poros durante el proceso del sinterizado. En esta fase queda determinada la difusión entre partículas que darán lugar a la distribución de la densidad de la pieza; la sinterización posterior confiere a la pieza la resistencia mecánica necesaria pero no elimina totalmente los defectos introducidos durante la compactación.

Para generar las piezas en verde de las HEA se ha utilizado una prensa hidráulica en frío con compactación uniaxial. Este proceso es de los más económicos del mercado y permite reducir el precio de la producción.

El ciclo de compactación con este proceso consta de cuatro etapas:

- Rellenado del molde
- Acomodamiento del polvo
- Compactación del polvo
  - o Deformación elástica
  - o Deformación plástica
  - o Unión en frío de las partículas
- Extracción de la pieza en verde

Durante este proceso, se han realizado varias pruebas de compactación hasta alcanzar las condiciones óptimas para las HEA realizadas en el trabajo. Era necesario adecuar unas condiciones de prensado que fueran útiles tanto para las muestras de 20h de molienda, como para las de 80h.

Se inicia el proceso con una compactación a 100 bares durante 15 minutos, pero al extraer la pastilla se advierte un compactado ineficiente y gran cantidad de polvo. Seguidamente, se aumenta a 150 Bares durante 30 minutos. Los compactos obtenidos, al realizar la extracción, presentan grietas paralelas a la superficie o se parten por la mitad. Durante la etapa de compactación del polvo, al inicio de la aplicación de la presión, las partículas empiezan a juntarse y a reducir el espacio entre ellas. Cuando este espacio es mínimo, empieza la deformación elástica entre ellas. Si en este punto se disminuye la presión, las partículas vuelven a su forma original. Si se mantiene esta presión durante más tiempo, empiezan a deformarse plásticamente hasta el punto donde empiezan a unirse entre ellas. Si se extrae la pieza en verde antes de alcanzar la última etapa de compactación, se producirán defectos y se rajará. Por esto, las condiciones de 150 bares a 30 minutos son insuficientes para alcanzar la deformación plástica y la unificación de las partículas. Una retirada brusca del compacto en verde del molde también puede provocar la aparición de defectos y la rotura de la muestra, como consecuencia de la diferencia de presión entre la parte de la probeta que está dentro del molde y la parte que ha salido. Por esto, esta parte del proceso se debe realizar con extremo cuidado.

A continuación, se realiza una compactación a 200 bares durante 30 minutos. Sin embargo, durante la primera prensada se advierte que la presión disminuye al aumentar el tiempo de la compactación. Esto tiene sentido, ya que, al ir uniéndose las partículas, la probeta disminuye su volumen. Al extraer el compacto en verde este se parte por la mitad. Para intentar mantener la presión constante durante todo el proceso del compactado, a los 15 minutos de prensado se vuelve a aumentar la presión hasta los 200 bares y se deja 15 minutos más antes de la extracción. Finalmente, se obtiene un compacto en verde que no presenta ningún defecto visible.

Al intentar reutilizar el polvo de compactos en verde que se descartaban por fracturas o mala compactación, se observaba que estas no compactaban bien de nuevo y que presentaban zonas con grietas. Este polvo compactado previamente, al procurar de nuevo compactarlo con más polvo, no adaptaba su forma al molde y al nuevo polvo. Esto favorecía, que con la nueva presión aplicada, quedaran huecos y defectos en la estructura que derivaban en nuevas fracturas como consecuencia de un estado tensionado posterior a la compactación.

### 4.3 ALEACIÓN HEA 1: $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$

En el siguiente apartado se discutirán en profundidad todas las propiedades estudiadas de la primera aleación sintetizada: HEA1  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ . La aleación se ha estudiado tanto en su forma de polvo como en su estado compactado. Asimismo, todas las aleaciones obtenidas han seguido un proceso de estudio que se esquematiza en la Figura 4.7.

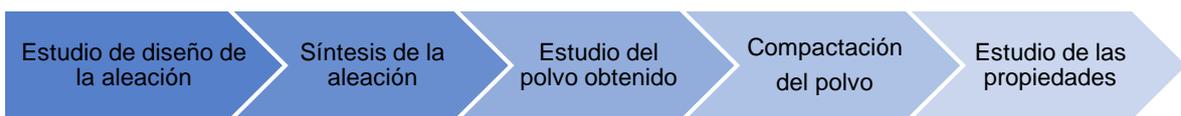


Figura 4.7 Esquema del proceso de obtención y estudio de las aleaciones HEA realizadas en este trabajo.

Previamente, se ha analizado y justificado el diseño escogido para las aleaciones de alta entropía. También se ha argumentado la elección de la técnica de síntesis, aun así, han quedado algunos parámetros para discutir. Todas estas variables y el resto de los análisis realizados a la aleación se discutirán ampliamente en los siguientes apartados.

#### 4.3.1 Caracterización microestructural

Es fundamental para una buena caracterización microestructural de las muestras entender sus propiedades y su evolución a las diferentes horas de molienda.

Se han seleccionado principalmente dos técnicas para la realización de esta tarea, el microscopio electrónico de barrido (SEM) y la difracción de rayos X (DRX). Estas dos técnicas permiten determinar si la aleación obtenida presenta solución sólida, hay precipitación de intermetálicos o fases con elemento predominante y son no-destructivas. Otras técnicas que se han utilizado han sido Espectroscopía Mössbauer, que aporta tanto información estructural como magnética, y área superficial específica BET y porosidad, que permite la

caracterización de la superficie de las muestras HEA, con el objetivo de plantear su aplicabilidad.

Durante todo este trabajo, en otros apartados, también se presentarán resultados adquiridos con estas técnicas, ya que son dos técnicas fundamentales que proporcionan información significativa de las muestras.

### 4.3.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM)

Todas las muestras se han caracterizado por microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de observar la evolución de la microestructura en función del tiempo de molienda. El polvo se ha embutido en resina conductora, desbastado y pulido para su observación en el microscopio. La mayoría de las imágenes que se presentan en este trabajo están obtenidas con un detector de electrones retrodispersados (BSE), el cual diferencia entre el peso atómico del promedio de las zonas analizadas, dotándolos de diferentes tonalidades.

La síntesis y la caracterización se empezó por la HEA1 a 200 rpm, la muestra con una menor velocidad de molienda. Las micrografías del polvo embutido de los metales previamente a la molienda (Figura 4.8) y a diferentes tiempos (Figura 4.9) se muestran a continuación.

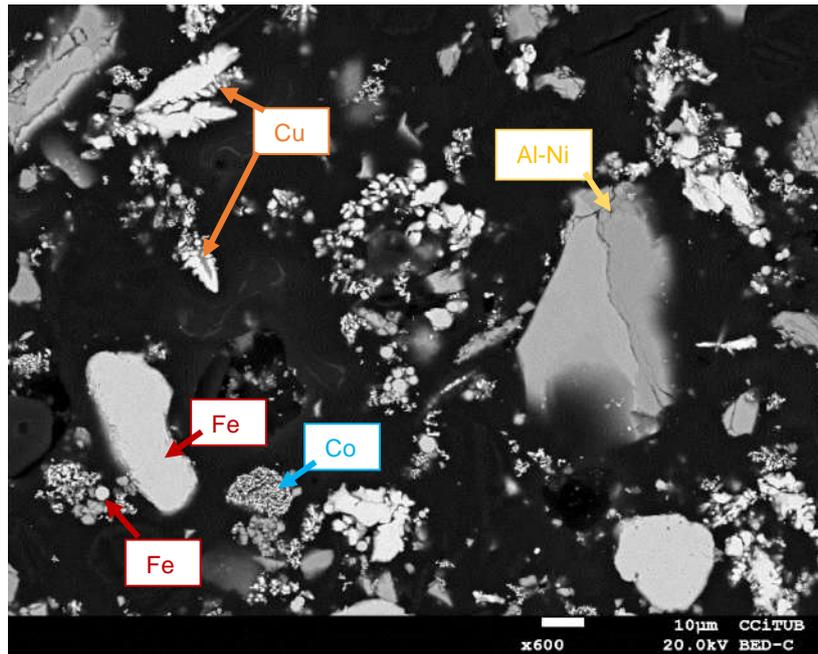
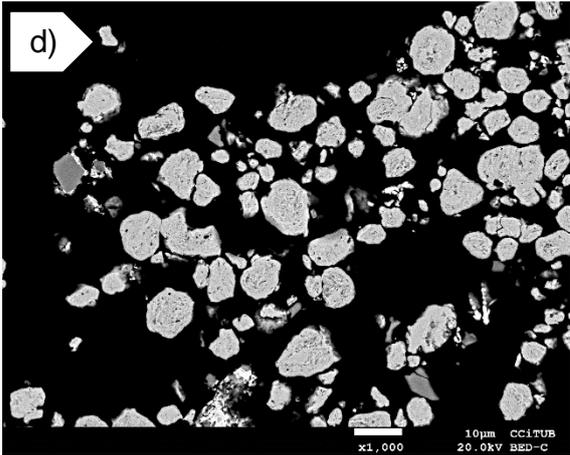
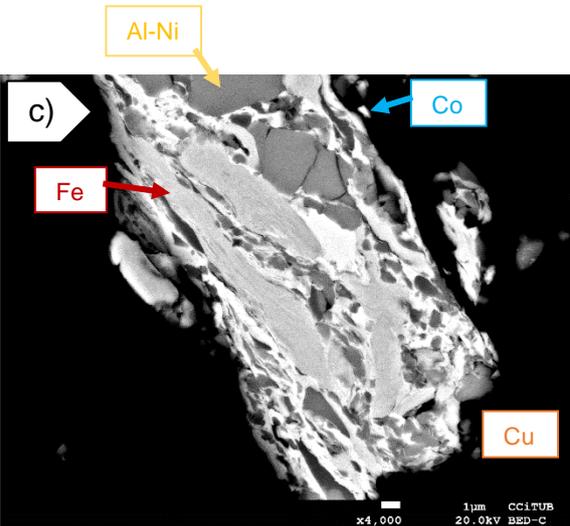
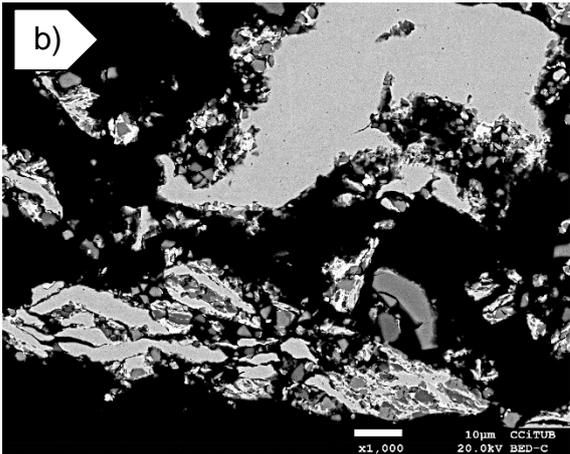
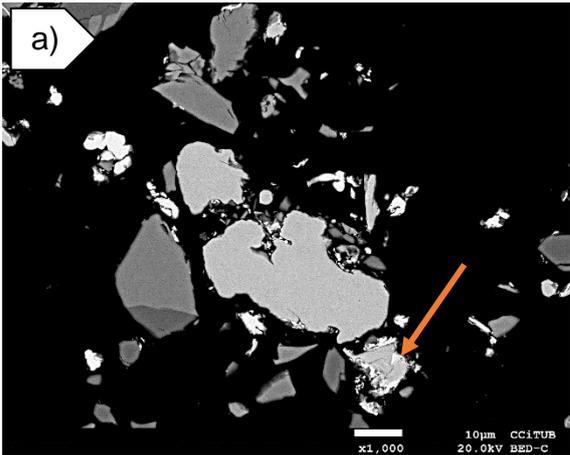


Figura 4.8 Micrografía SEM de la aleación a 0h. Metales presentes: Fe, Cu, Co y Al-Ni.

En las micrografías de SEM con electrones retrodispersados los elementos muestran una tonalidad en función de su peso atómico promedio. Los elementos con mayor peso atómico se muestran más claros, con tonos más cercanos al blanco, en contraposición a los elementos más ligeros que muestran tonalidades más próximas al negro. La Figura 4.8 presenta una micrografía SEM de la aleación a 0h. El Fe es el metal que presenta una morfología menos angular y una tonalidad gris claro en el microscopio. El Cu muestra su morfología típica dendrítica con una tonalidad gris más clara que la del Fe. El Co se aprecia con una morfología característica en pequeñas agrupaciones de esferas de un blanco brillante y, por último, el Al-Ni se percibe con una forma poligonal y angular con unas tonalidades gris muy oscuro. Asimismo, dentro del polvo de Al-Ni se puede diferenciar el  $Al_3Ni$ , con una tonalidad más oscura y el  $Al_3Ni_2$  con un tono gris ligeramente más claro.



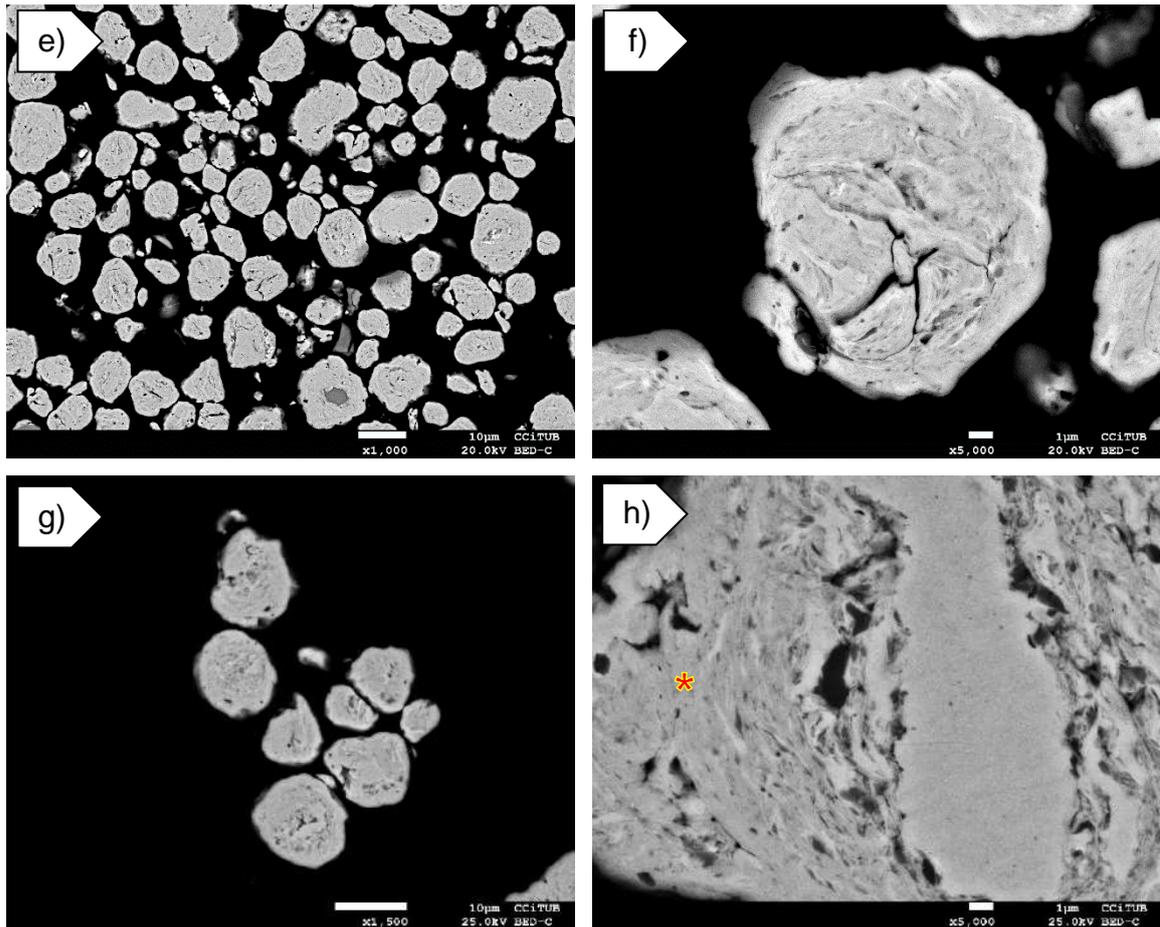


Figura 4.9 Micrografías obtenidas por SEM de las muestras de polvo embutido a diferentes horas de la aleación HEA1 sinterizadas a 200 rpm. Las micrografías corresponden: a la aleación con un tiempo de molienda de a) 30 min, b) 1h, c) detalle de b), d) 20h, e) 40h, f) detalle de e), f) 80h, h) detalle de f).

Comparando la micrografía de la Figura 4.9 a), tiempo de molienda de 30 minutos y la micrografía de la Figura 4.8, donde se han observado los metales sin procesar, la diferencia entre las dos no es muy notoria. A este tiempo aún se denotan grandes partículas de los metales iniciales sin sufrir ningún cambio y pequeñas partículas en una fase muy tempranas de aleación, como la partícula en la zona inferior derecha de la imagen, señalada con una flecha naranja.

En las micrografías b) y c), la muestra aleada 1h, se puede observar como la aleación comienza a formarse y los diferentes metales se rompen en partículas más pequeñas y se disuelven entre ellos.

A partir de la micrografía d), muestra a 20h de molienda, se empieza a intuir la formación de una fase con una tonalidad más uniforme. Esto se aprecia, especialmente en la micrografía h), por el hecho de que aparece una matriz más homogénea en algunas zonas, donde la tonalidad gris claro se mantiene uniforme. Se marca en la imagen con un asterisco. En esta misma micrografía se pueden observar las diferentes partículas que se han ido deformando y soldando entre ellas, ya que las diferentes fases presentan una forma alargada. Sin embargo, cabe destacar que después de 80h de molienda, la aleación continúa presentando grandes zonas que corresponden a partículas de metales elementales sin alear. Incluso a tiempos largos de molienda, se sigue observando la morfología de deformación-soldadura-fractura en la microestructura de la HEA1.

Desde la muestra a 30 minutos a la muestra de 80 horas efectivas, a la velocidad de rotación de 200 rpm, se denota una clara evolución de la aleación hacia una formación uniforme única para la que deberá comprobarse si resulta ser una solución sólida. Las partículas son cada vez más pequeñas, con una morfología más esférica y una microestructura más homogénea. No obstante, después de 80h efectivas de molienda, 160 horas de procesado, la aleación aún está lejos de completar la homogeneización, no se ha llegado a alcanzar la fase estacionaria. Debido a este fenómeno, se decide aumentar la velocidad de molienda de la aleación con la finalidad de reducir el tiempo de molienda.

Se realizan microanálisis EDS de la aleación HEA1 a 200rpm a tiempos progresivos, con la finalidad de observar la evolución de la distribución de los elementos dentro de las partículas de polvo. Los microanálisis en línea (linescan) de las partículas de 1, 40 y 80 h se presentan en las Figura 4.10, Figura 4.11 y Figura 4.12.

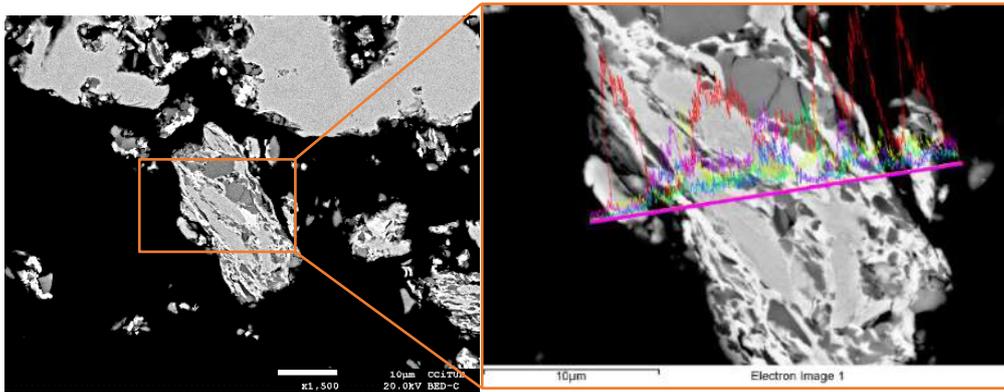


Figura 4.10 HEA1 a 200rpm durante 1h: Izquierda: micrografía de partículas de la aleación. Derecha: micrografía ampliada de una de ellas con un microanálisis EDS en línea. Los elementos están representados en esta línea con los colores: hierro en rojo, cobalto en amarillo, cobre en verde, níquel en azul marino y aluminio en lila.

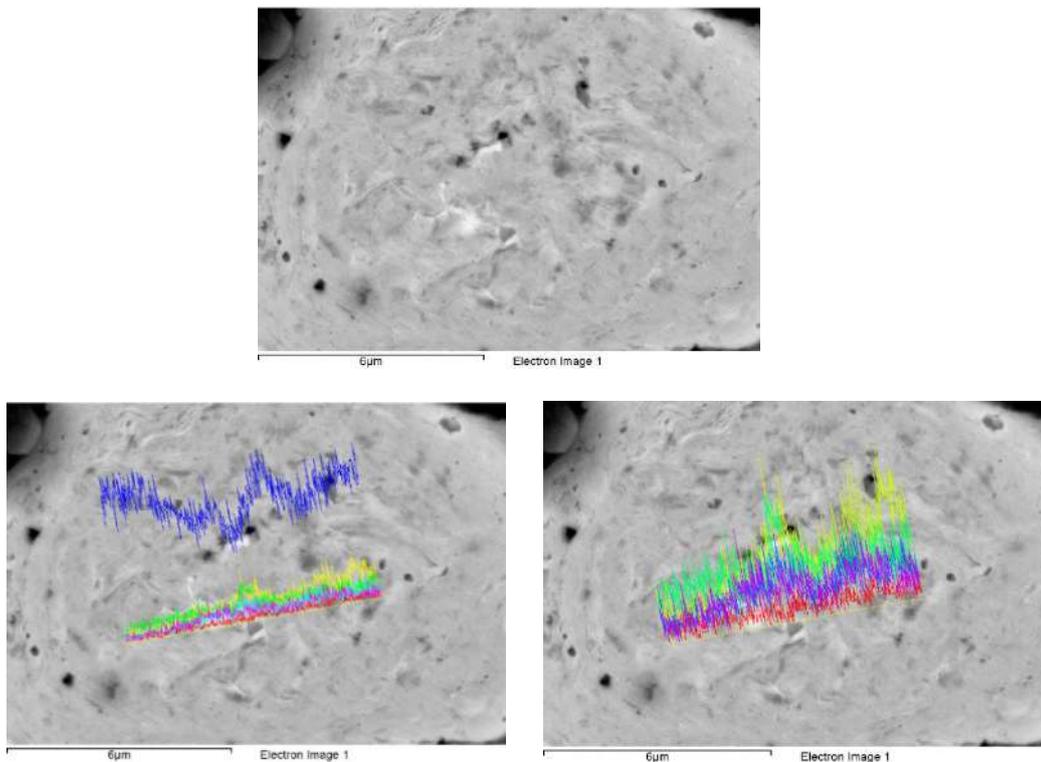


Figura 4.11 HEA1 a 200rpm durante 40h. Micrografía superior: partícula en la que se pueden apreciar las diferentes fases. Micrografía inferior izquierda: imagen con microanálisis EDS en línea con los elementos: representados: Fe (azul marino), Co (verde), Cu

(magenta), Ni (azul celeste), Al (amarillo) y O (rojo). Micrografía inferior derecha: mismo análisis EDS en línea donde se representan todos los elementos a excepción del Fe: Co (verde), Cu (magenta), Ni (azul marino), Al (amarillo) y O (rojo).

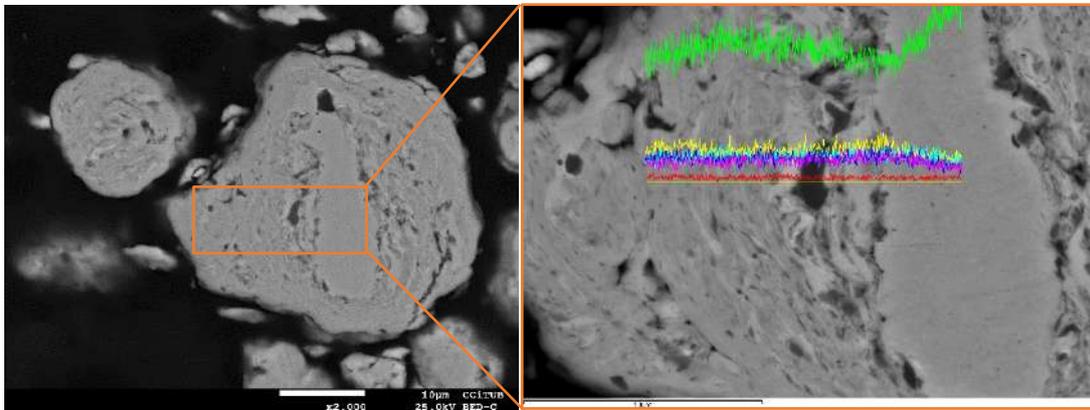


Figura 4.12 HEA1 a 200rpm durante 80h. HEA1 a 200rpm durante 80h. Izquierda: micrografía de partículas de la aleación. Derecha: micrografía ampliada de una de ellas con un microanálisis EDS en línea. Los elementos están representados: Fe (verde), Co (azul celeste), Cu (magenta), Ni (azul marino), Al (amarillo) y O (rojo).

Se han analizado los resultados obtenidos en los microanálisis EDS de las diferentes muestras de las Figura 4.10,

Figura 4.11 y Figura 4.12 y el microanálisis en línea de la HEA1 a tiempo de molienda 1h revela unas composiciones cualitativas de las diferentes fases muy similares a los productos iniciales, este hecho confirma que a esta velocidad y este tiempo es insuficiente para obtener una aleación homogénea. No se han detectado óxidos. La aleación HEA1 con un tiempo de molienda de 40h presenta una composición más homogénea comparando con la muestra de 1h. En el microanálisis de línea aparecen menos picos composicionales, aun así, en algunas zonas se pueden localizar picos  $K\alpha$  de hierro, cobalto o aluminio. Apenas se detecta la aparición de oxígeno en la muestra. Adicionalmente, se observa que hay zonas con gran presencia de Al y/o Cu, pero una gran disminución de hierro. La Figura 4.13 muestra dos partículas de HEA1 a 200rpm de molienda 40h donde se percibe este hecho.

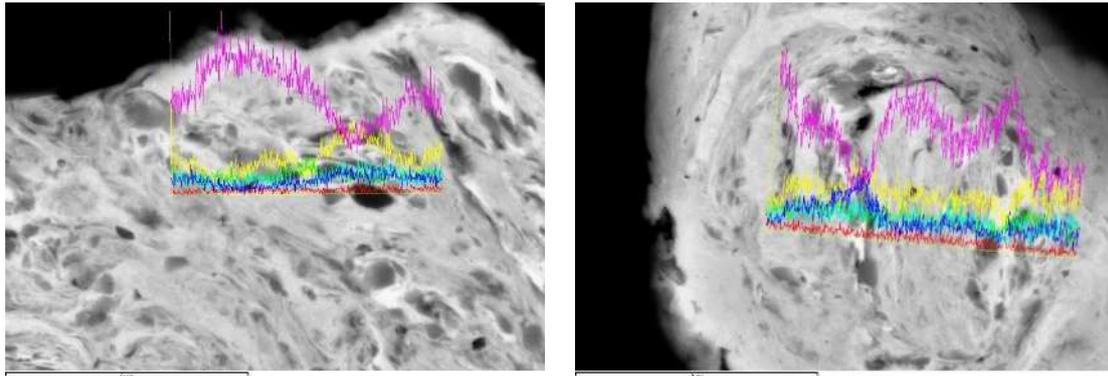
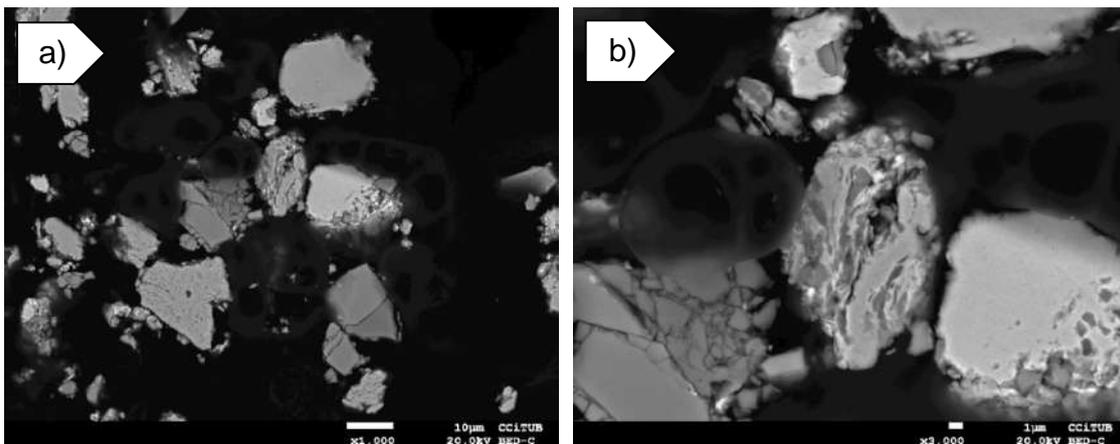
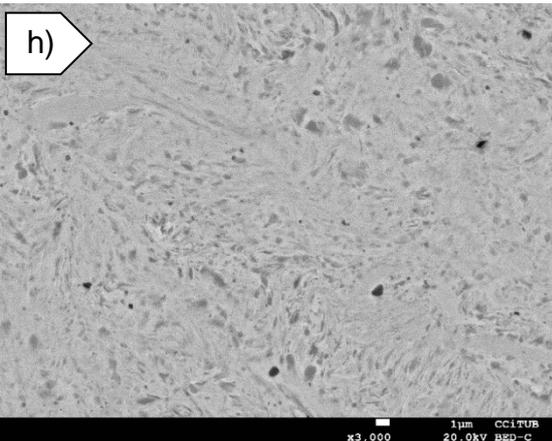
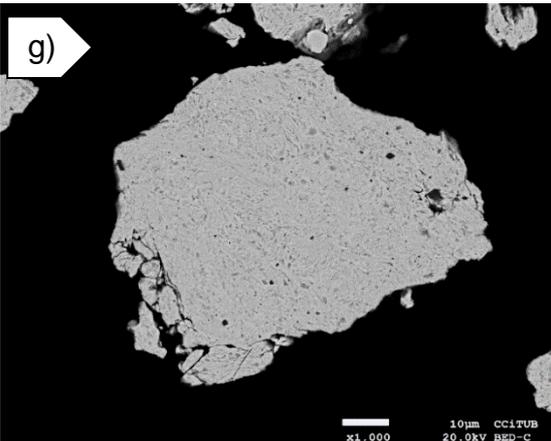
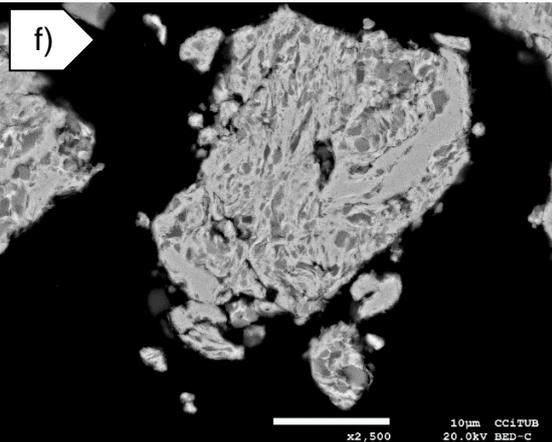
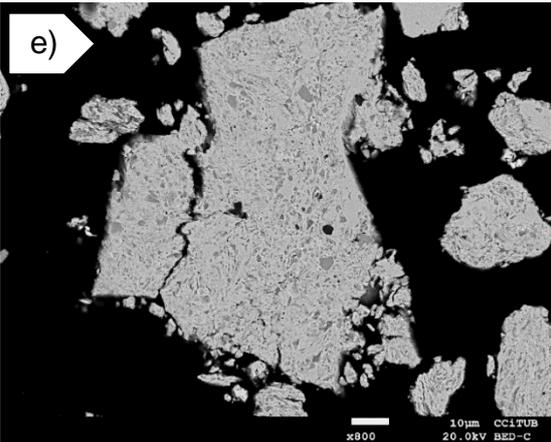
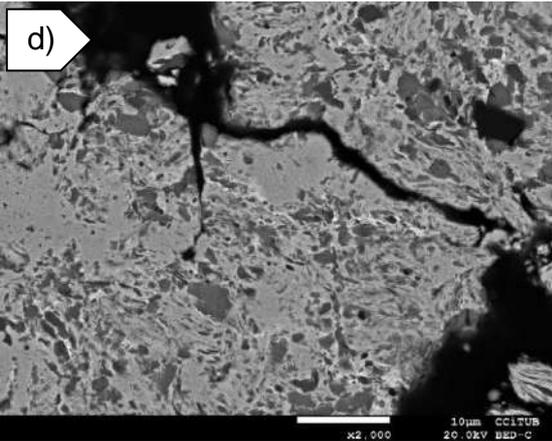
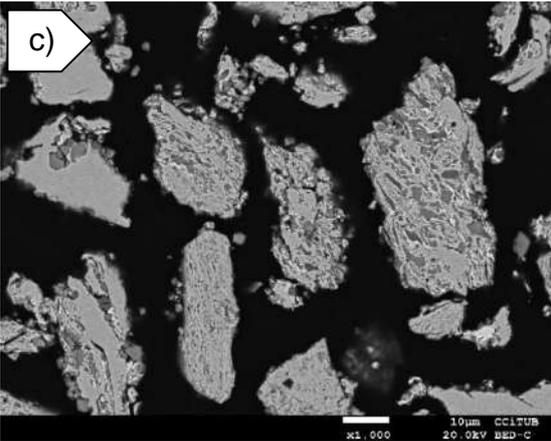
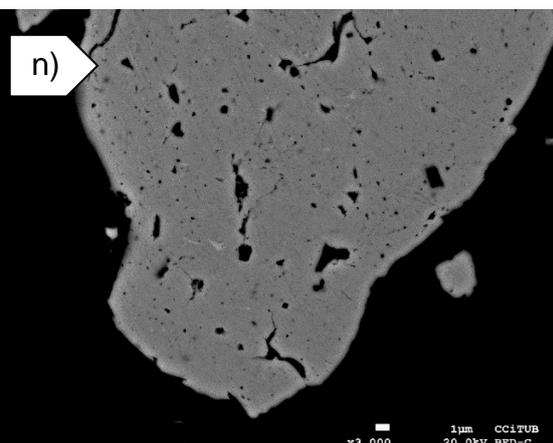
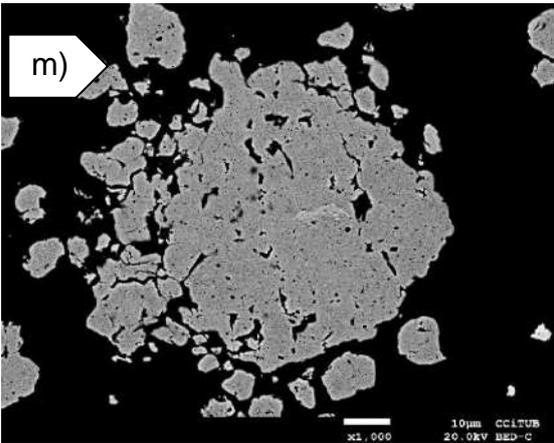
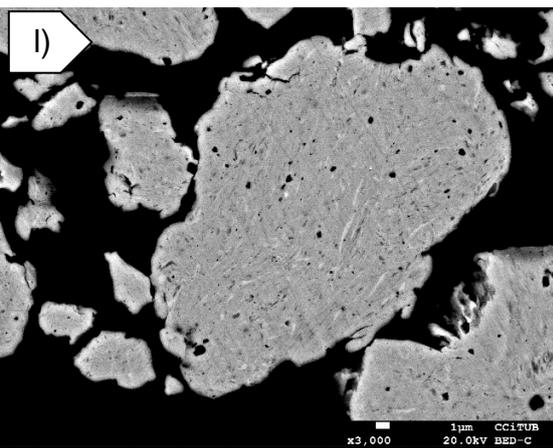
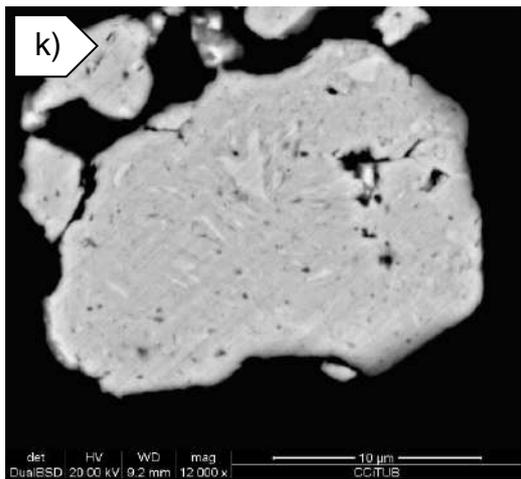
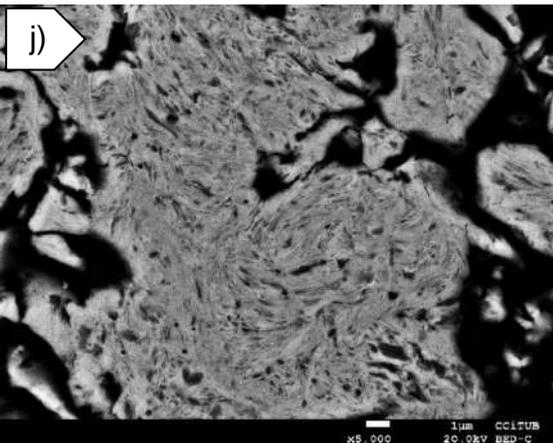
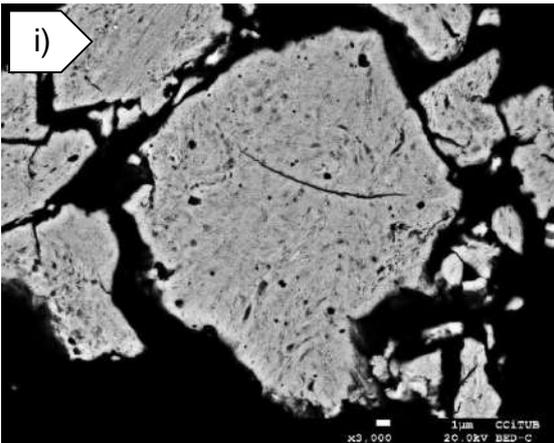


Figura 4.13 Micrografías de HEA1 a 200rpm, molienda de 40h. Micrografía izquierda: microanálisis EDS de línea donde se muestra un aumento de Al y el descenso de Fe en la fase oscura. Micrografía derecha: se muestra un aumento de Al y Cu y descenso de Fe en la fase más clara. Leyenda: Fe (magenta), Al (amarillo), Cu (azul marino) y O (rojo).

A causa de los resultados obtenidos en la aleación anterior, se procede a realizar la misma composición a mayor velocidad. Así pues, se sintetiza la misma aleación HEA1 a 300 rpm. Las micrografías del polvo embutido en resina a diferentes tiempos de molienda de esta aleación se presentan en la Figura 4.14.







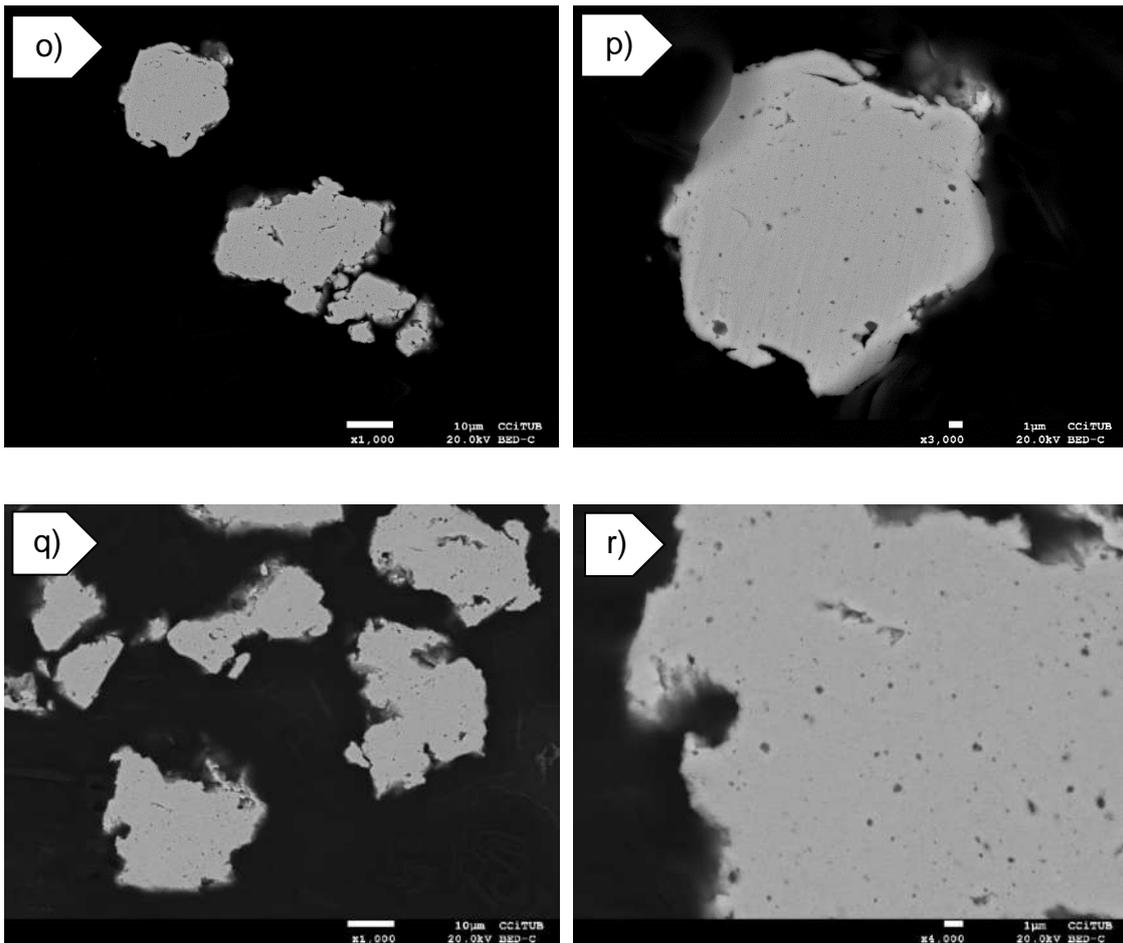


Figura 4.14 Micrografías de SEM-BSE las muestras de polvo embutido a diferentes horas de la aleación HEA1 sintetizadas a 300 rpm. Las micrografías corresponden: a) muestra con un tiempo de molienda de 30 min b) ampliación de una partícula a 30 min, c) 1h, d) ampliación de una partícula en la muestra de molienda 1h, e) 2h, f) ampliación de una partícula a 2h, g) 4h, h) ampliación de una partícula a 4h, i) 6h, j) ampliación de una partícula a 6h, k) 10h, l) 10h, m) 20h, n) ampliación de una partícula a 20h, o) 40h, p) ampliación de una partícula a 40h, q) 80h y r) ampliación de una partícula a 80h.

En la Figura 4.14 se observa una clara evolución en la microestructura de la aleación HE en función del tiempo de molienda. Similar al caso de la aleación HEA1 a 200 rpm, los primeros tiempos de molienda: 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h y 10h presentan estructuras más heterogéneas. De 30 minutos a 2h de molienda, se pueden diferenciar claramente la morfología del polvo inicial de Al-Ni como partículas más oscuras y anguladas y, adicionalmente, unas fases finas,

alargadas y blancas ricas en Fe y Cu. Por otra parte, la fase de un color gris intermedio presenta una composición más variable, dependiendo del punto donde se realice el microanálisis y el tiempo de molienda. Está compuesta principalmente por Fe, Ni y Al, en este orden decreciente de su composición. Debido a su composición más rica en diferentes elementos, se podría considerar a esta fase gris intermedio como la fase precursora de la futura solución sólida de la aleación HEA1. En la micrografía ampliada de la HEA1 4h (fig 4.14 h), aún se diferencian claramente las partículas anguladas iniciales de Al-Ni, pero comparando con la ampliación de la muestra a 6h, (fig. 4.14 j), se advierte que estas partículas ya no son visibles. En estos tiempos cortos, de 4h a 10h, se pueden observar estructuras casi laminares de diferentes tonalidades. Este tipo de estructuras se observan en materiales dúctiles que han sido procesados por MA [13]. En estas partículas, también se observan líneas de fractura-soldadura dentro de las propias partículas, como en la micrografía i) correspondiente a una muestra de tiempo de molienda 6h. La Figura 4.15 corresponde a una micrografía a grandes aumentos de la muestra a HEA1 6h de molienda. Se marcan algunas zonas donde se pueden apreciar estas estructuras laminares de las diferentes partículas soldadas.

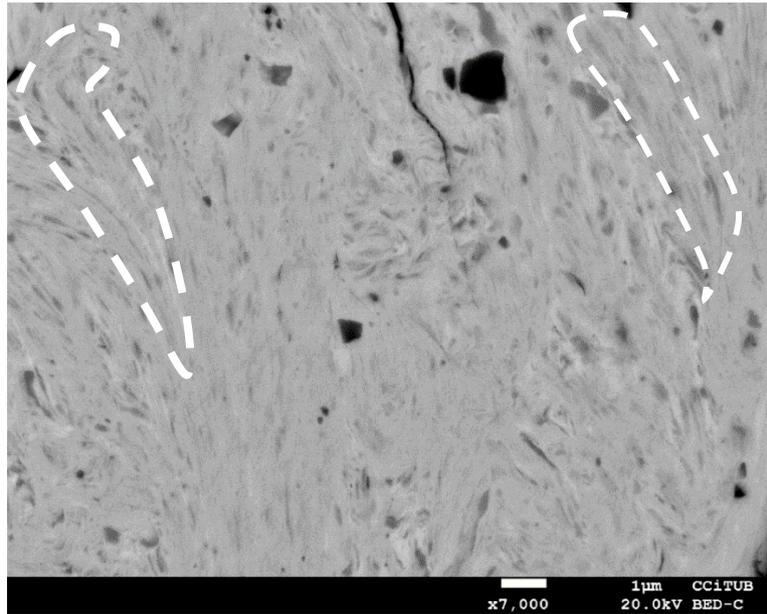


Figura 4.15 Micrografía en SEM de la muestra HEA1 a 6h de molienda donde se marcan las estructuras laminares de las de las diferentes partículas soldadas

En Figura 4.16 se presenta una micrografía de la muestra embutida de HEA1 300 rpm a 4h de molienda en SEM-BSE. Como se ha comentado anteriormente, una observación detenida de la muestra permite detectar diferentes tonalidades en la matriz, y, por tanto, distintas fases. A la derecha y a la izquierda de la imagen, se muestran los microanálisis EDS realizados a las fases.

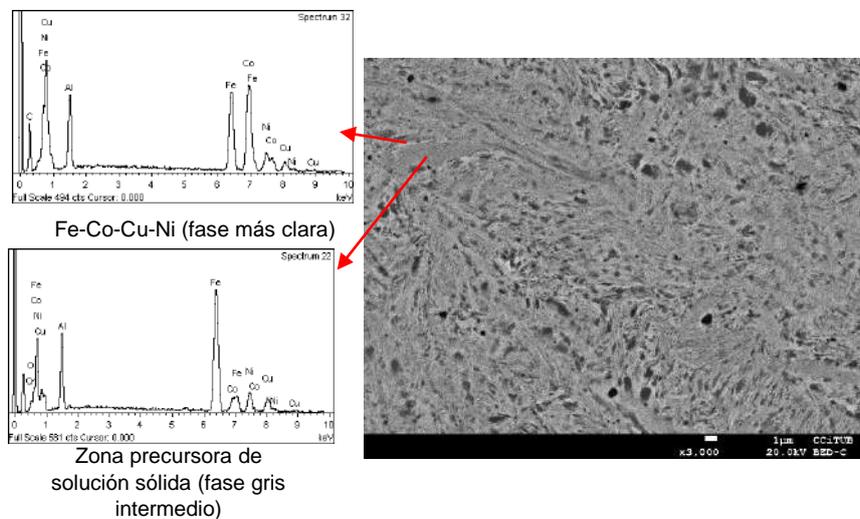


Figura 4.16 Imagen de SEM-BSE de la muestra HEA 4h a 300 rpm y los EDS de las diferentes fases.

Con respecto a las muestras con tiempo de molienda superior a las 20h, (Figura 4.14) las micrografías muestran una microestructura mucho más homogénea, sin líneas de rotura ni fases con estructuras laminares.

Los puntos de los que se observan en las micrografías son principalmente poros y cavidades inherentes al proceso de molienda, posibles oxidaciones puntuales durante la manipulación y preparación de las muestras después de la síntesis y, a tiempos largos, coalescencia de cavidades que se producen debido a la difusión en estado sólido. De la misma manera, se ha encontrado ocasionalmente contaminación de cromo debido al desgaste de las válvulas de purga del contenedor. Así, se concluye que a partir de 20h de molienda la aleación sólo consta de una solución sólida, una fase gris claro uniforme.

La composición química de los polvos determinada mediante microanálisis EDS de las diferentes fases, se resume en la Tabla 4.8. El microanálisis EDS proporciona resultados semicuantitativos. Aun así, aportan información muy útil para comprobar si las composiciones experimentales están cercanas a las relaciones estequiométricas planteadas. En un microanálisis EDS los elementos más ligeros, como el aluminio, producirán menor flujo de rayos X que los elementos más pesados o de transición [41]. Las fases se identifican en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase A: fase gris, Fase B: fase negra, Fase C: fase de tonalidad más blanca, Fase D: tonalidad gris claro, Fase E: Gris oscuro, Fase F: gris intermedio y  $SS_{\alpha}$  o solución sólida alfa. Cuando en la Tabla 4.8 se nombra la fase F o solución sólida alfa, se refiere a las fases comentadas anteriormente como precursoras de la solución sólida.

Tabla 4.8 Composición teórica de la aleación HEA1 a 300 rpm y resultados semicuantitativos y microanalíticos de EDS (%peso).

Tiempo de molienda (h)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
Composición Teórica (%peso)	Solución sólida (SS)	56	12	13	13	6
2	A	21	31	12	30	6,1
	B	27	35	3,4	7,7	-
	C	28	11	45	7,0	7,1
4	D	52	15	11	13	6,0
	E	29	40	5,1	26	-
	B	47	18	12	13	5,2
	C	22	4,3	66	4,8	2,9
6	D	53	13	13	12	6,2
	E	42	19	9,8	19	7,3
	B	43	20	9,9	8,4	5,3
	C	55	8,7	17	7,4	7,4
10	SS <sub>α</sub>	54	13	11	13	6,0
	F	44	11	10	11	5,8
	C	65	8,1	11	7,7	4,4
	B	26	30	5,0	34	3,0
20	SS <sub>α</sub>	54	14	12	13	6,2
	F	50	11	19	11	5,6
	B	45	18	10	11	5,5
40	SS	54	14	11	13	6,1
	B	28	31	5,1	5,8	3,0
80	SS	52	12	11	12	5,8
	B	51	14	11	11	5,5

La desviación promedio de los elementos de la solución sólida respecto a la aleación teorizada en la aleación de 20h es de un 6% peso y de un 7% para la aleación de 40h y de 80h de molienda. Esto permite demostrar que hay una buena homogeneización de la muestra, incluso a partir de las 20h. De igual forma, también corrobora que a mayor tiempo de molienda mayor homogeneización de la aleación, a pesar de que microscópicamente, todas ellas presenten solución sólida.

Se han representado los valores en % peso de los elementos en la fase que se considera la precursora de la solución sólida, o en la propia SS, en función

del tiempo de molienda en la Figura 4.17. La gráfica permite evaluar de una forma más visual la evolución de estos elementos al aumentar el tiempo de molienda.

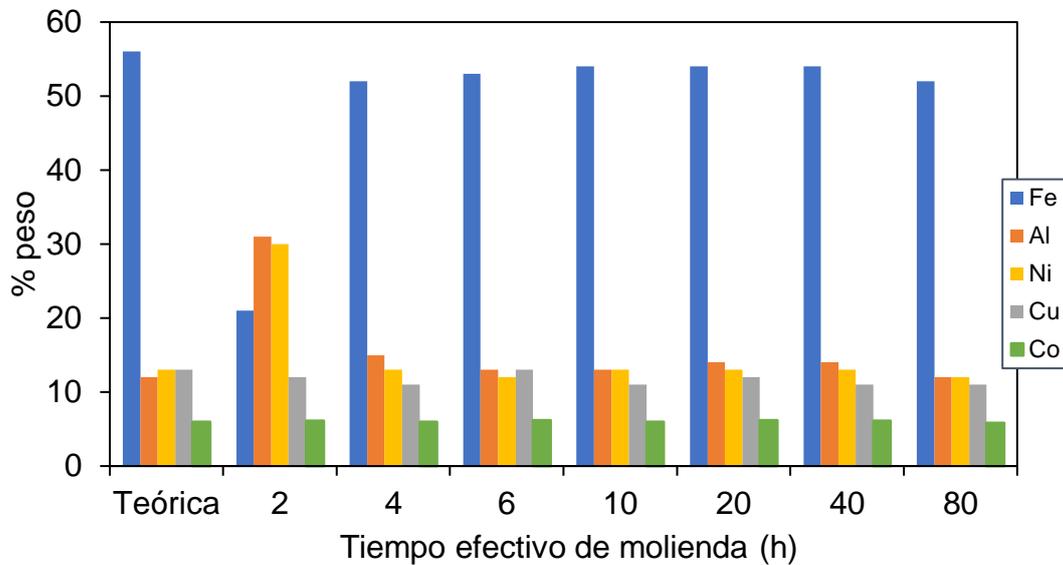


Figura 4.17 Representación gráfica de la evolución de los elementos de la solución sólida en función del tiempo de molienda, considerando la precursora de la solución sólida a tiempos cortos y la propia solución sólida estabilizada

Las principales variaciones de %peso de elementos se encuentran en tiempos cortos. Entre 2h y 4h hay una diferencia muy notable entre la composición de su fase gris. Al aumentar el tiempo de molienda de 2h a 4h, si bien la fase gris se enriquece considerablemente en hierro, también se empobrece en níquel y aluminio, alcanzando valores más próximos a los teóricos. En cuanto al Co, este se distribuye de una forma bastante homogénea en todas las fases grises claro o matriz de las muestras, independientemente el tiempo de molienda. La fase blanca, rica en cobre en los tiempos más cortos, acaba disolviéndose en la matriz a medida que aumenta el tiempo de molienda. A 20h se puede encontrar como fase “gris intermedio”, aunque el tanto por ciento en peso es muy similar a la matriz, con la única diferencia de un ligero aumento en la cantidad de cobre.

La aleación HEA también se ha caracterizado en su forma de polvo, para evaluar su morfología inicial. En la Figura 4.18 se puede observar una

micrografía de la mezcla de polvos utilizada en la obtención de la aleación HEA1 y HEA2.

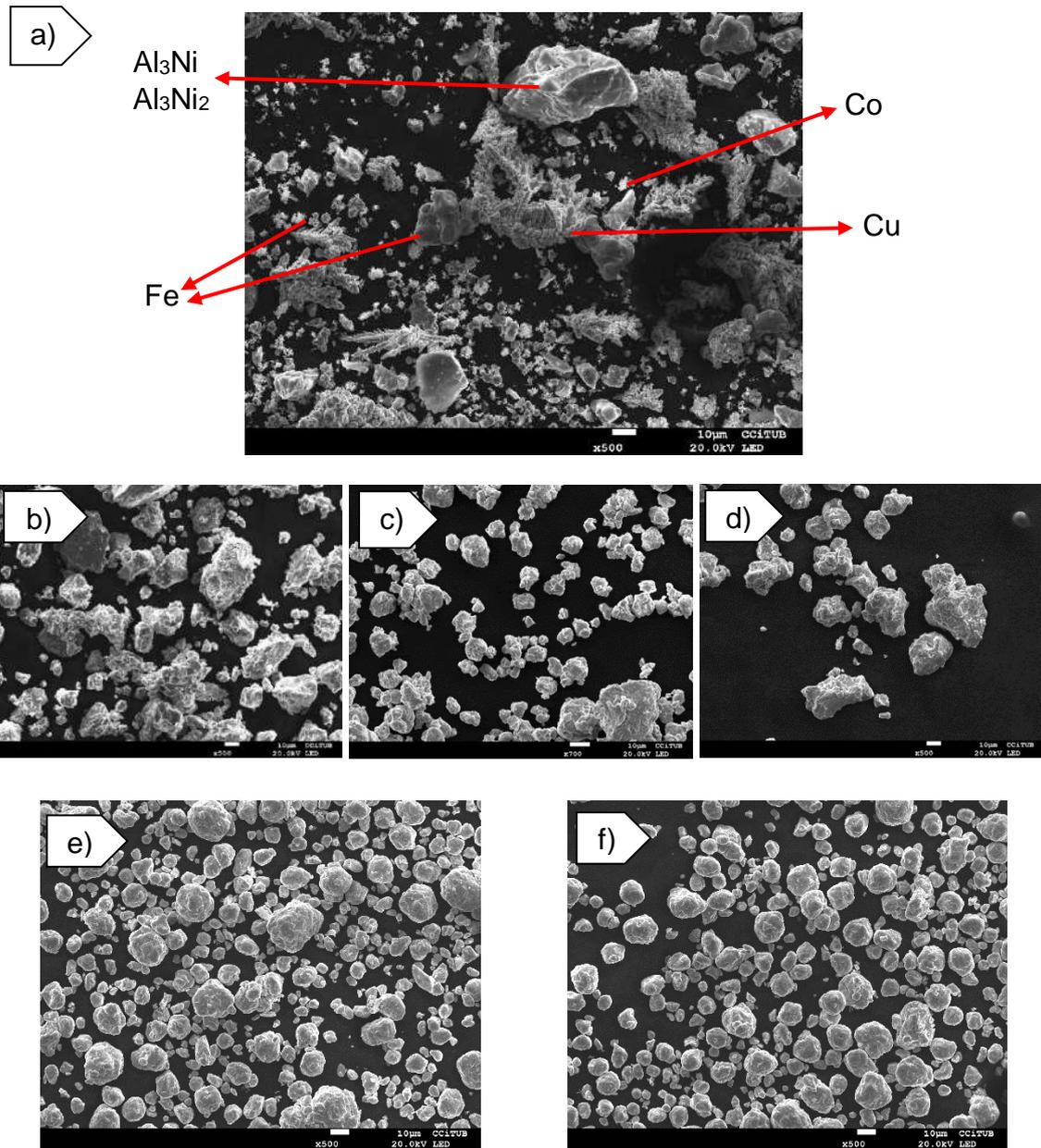


Figura 4.18 Morfología de los polvos: a) polvos iniciales; polvos aleados HEA1 a 300rpm: b) 6h c) 20h y d) 40h y polvos aleados a 200 rpm: e) 40h y f) 80h.

La morfología del polvo inicial ha variado mucho después de las horas de molienda. El cobre puro presenta una morfología dendrítica y el cobalto tiene una apariencia de pequeñas partículas esféricas formando un conglomerado elongado. El hierro posee una figura más globular y, contrariamente, el

$\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$  muestra una morfología mucho más angular y con acuidad. Las formas más esféricas de los polvos iniciales, como el caso del Fe, favorecen la soldadura en frío durante el proceso de la aleación mecánica y las propiedades plásticas del Al y el Cu facilita la compactación en frío del polvo. Polvos con formas más anguladas, como las partículas de el  $\text{Al}_3\text{Ni}/\text{Al}_3\text{Ni}_2$ , presentan mayor fragilidad y dureza, y son más fáciles de fracturar durante el proceso de molienda, pero dificultan el proceso de compactación, y por consecuencia, el de sinterización.

La síntesis mecánica modifica substancialmente la morfología de las partículas iniciales. La fracción volumétrica y las propiedades mecánicas y físicas intrínsecas de los polvos iniciales condicionarán la morfología final de las partículas aleadas. Estos procesos continuos de soldadura-fractura de las partículas, favorece el aleado y la difusión de los diferentes elementos.

La Figura 4.18 muestra micrografías representativas de las partículas aleadas donde se aprecia claramente el efecto de la molienda sobre las partículas de polvo iniciales. Todas las partículas alcanzan una morfología superficial (forma y rugosidad) muy homogénea; siendo las muestras aleadas a 300 rpm partículas rugosas y anguladas y las muestras aleadas a 200 rpm mucho más lisas y redondeadas. Entre la muestra aleada durante 6h y el resto de las muestras, sí se puede apreciar una disminución de partícula aparente. Sin embargo, entre las muestras con tiempos de molienda de 20h, 40h y 80h no se aprecia una disminución en el tamaño de partícula. Adicionalmente, hay una gran heterogeneidad entre tamaños dentro de la misma muestra. Esto puede ser debido al hecho de que para aleaciones dúctiles, el tamaño de partícula suele aumentar con el tiempo de molienda, ya que las partículas no pierden su capacidad de deformarse sin fracturarse, a pesar del aumento de tiempo [36]. La heterogeneidad de tamaños puede ser causado porque las partículas pequeñas tienen más dificultad en fracturarse y tienden a aglomerarse, formando partículas, en conjunto, de mayor tamaño. Si se realiza una media de los tamaños de 207 partículas para la aleación de 20h se obtiene de 8,82  $\mu\text{m}$  de diámetro, la partícula más grande cuantificada ha sido de 26,64  $\mu\text{m}$  y la más

pequeña de 1,47  $\mu\text{m}$ . Las partículas a 40h y 80h, a simple vista, también parecen presentar partículas de tamaños comprendidos entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ .

Aparentemente, las partículas de HEA1 40h a velocidad 200 rpm presentan una morfología más pequeña y esférica que sus homólogas aleadas a 300 rpm. Debido a la ausencia de un agente de control de proceso (PCA), las partículas tienden a aglomerarse y a mostrar mayor dispersión de tamaño, a medida que aumenta la velocidad de rotación.

Comparando la misma aleación a una velocidad de 200 rpm y a 300 rpm es evidente que la velocidad de molienda juega un papel fundamental en la homogeneización de la aleación. A 300 rpm no sólo se consigue obtener una solución sólida, sino que se logra en un tiempo de molienda efectiva de 20h; 40h y 80h si se quiere asegurar la completa homogeneización de la aleación.

### 4.3.1.2 Caracterización estructural con difracción de rayos X

A la hora de caracterizar un material, es muy importante conocer su estructura cristalina y las distancias interatómicas que presenta. Para ello hacemos uso de la técnica de rayos X. Esta técnica puede proporcionar mucha otra información sobre la estructura de nuestro material como: tamaño de cristal y defectos o tensiones [42]. La difracción de rayos X se considera una técnica indirecta, ya que no obtenemos las distancias interplanares de forma directa, sino que hacemos uso de la ley de Bragg para obtenerlas. A continuación, en la Figura 4.19, se muestran los difractogramas de la aleación HEA1 obtenida a 200 rpm en función del tiempo de molienda y una ampliación del pico principal.

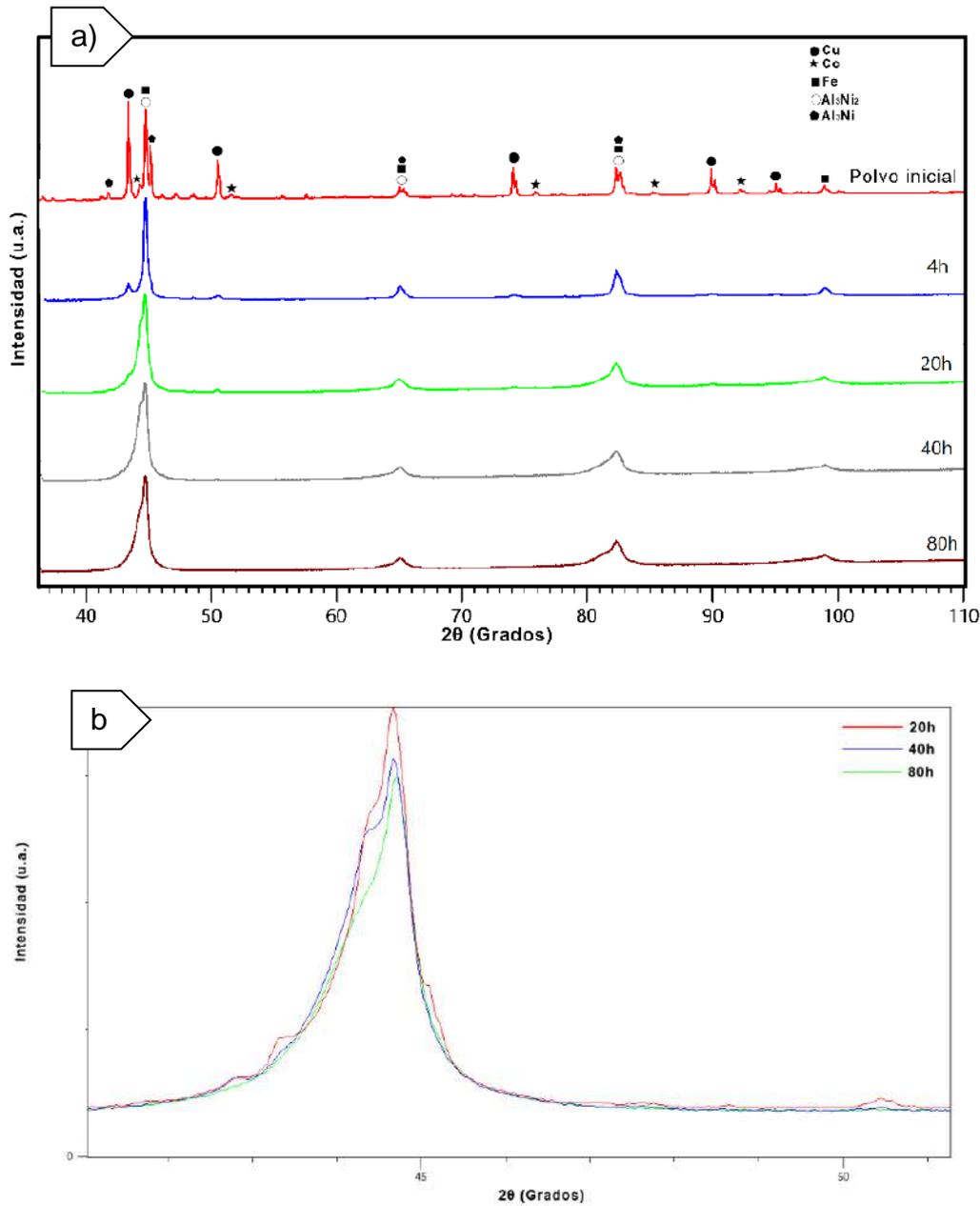


Figura 4.19 Difractogramas de DRX de la aleación  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$  obtenida por MA a 200rpm: a) Tiempos de molienda de 0h, 4h, 20h, 40h y 80h y b) ampliación del pico principal a  $45^\circ$ .

Para realizar una buena comparación entre difractogramas de la aleación HEA1, el primer paso es indexar de forma adecuada los diferentes picos de Bragg característicos de los elementos puros de partida. Se han detallado con anterioridad (Cap. 3 Apartado 3.2) todas las estructuras cristalinas de los polvos iniciales. Estas estructuras, se han calculado a partir de los difractogramas

individuales de los polvos metálicos iniciales. En la Figura 4.19 a) el primer difractograma corresponde a la mezcla de los polvos iniciales de la aleación. Este difractograma presenta los picos  $K\alpha$  con más intensidad de la aleación HEA1 a  $43,3^\circ$ ,  $44,7^\circ$  y  $45,1^\circ$  identificados como Cu, Fe/ $Al_3Ni_2$  y  $Al_3Ni$  respectivamente. En esta zona también se detectan picos secundarios a  $41,8^\circ$  correspondiente a  $Al_3Ni$  y a  $44,2^\circ$  relativo al metal Co. Se advierte que, al aumentar el tiempo de molienda, el número de picos disminuye y, consecuentemente, el número de fases. Por este motivo, se concluye que la muestra tiende a la homogeneización. Sin embargo, una observación detallada del pico principal a 20, 40 y 80h (Figura 4.19 b)) permite apreciar que no es un pico único, sino más bien la combinación de dos o más picos. A medida que aumenta el tiempo de molienda, este hecho se hace menos evidente, pero no acaba de desaparecer. Este análisis corrobora los resultados obtenidos con la microscopia electrónica; en la aleación HEA1 con velocidad de molienda 200rpm no se llega a obtener una solución sólida ni a tiempos de 80h efectivas. El producto mayoritario presenta una estructura CC con una  $a_0$  de  $2,88 \text{ \AA}$ . Finalmente, se realiza una deconvolución del pico de intensidad 100 de la aleación HEA1 200rpm a 40 y 80h para verificar de cuántos picos está compuesto (Figura 4.20).

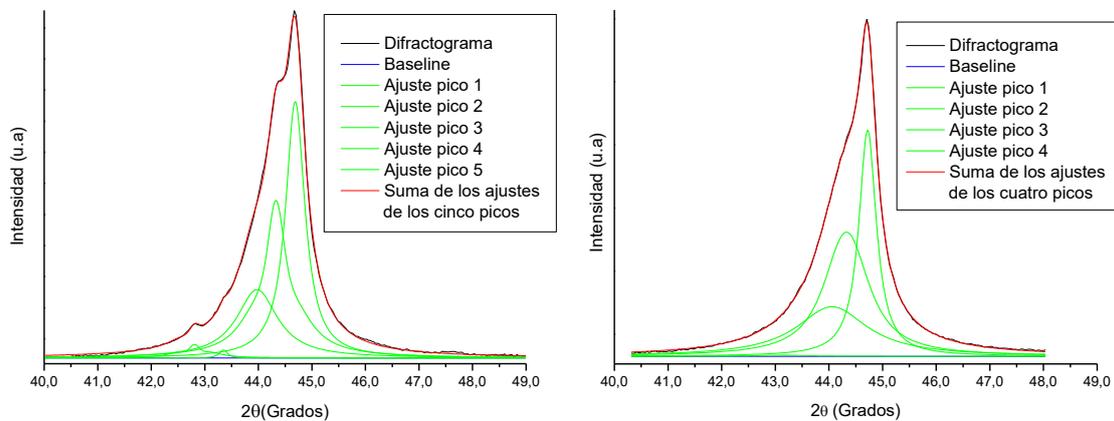


Figura 4.20 Deconvolución del pico principal de la aleación HEA1 200rpm a 40h (izquierda) y 80h (derecha).

De izquierda a derecha los picos obtenidos (en verde en la figura) durante la deconvolución de la muestra a 40h tienen el valor  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) y corresponden al metal o aleación: 42,81 a FeNi, 43,35 a  $\text{Al}_3\text{Ni}$  o  $\text{FeAl}_3$ , 43,98 a  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ , 44,33 a  $\text{Al}_{14}\text{Co}_3\text{Ni}_3$  y 44,69 a Fe. Las fichas de difracción que se han utilizado para contrastar con la muestra se han adquirido de la base de datos ICDD.

Con la finalidad de justificar las especies que se han formado en la muestra, se han recopilado datos del coeficiente de difusión y de la energía de activación de las diferentes parejas de elementos posibles en la aleación HEA. Se han considerado estos dos parámetros para evaluar la difusividad ya que, en el proceso de molienda realizado en este trabajo, se han programado paradas de 30 minutos para evitar el aumento de la temperatura, tanto de la temperatura local como global de la muestra. Por esto, se considera que la aleación se mantiene a temperatura ambiente durante todo el proceso de molienda. Los valores de estos parámetros se recopilan en la Tabla 4.9:

Tabla 4.9 Coeficientes de difusión ( $D_0$ ) y energía de activación ( $Q$ ) de las posibles parejas de elementos presentes en las aleaciones HEA1, HEA2 y HEA3.

Soluto	Disolvente	$D_0$ ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )	$Q$ ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Referencias
Ni	Fe	4,16	285	[43][44]
Al		$4,1 \times 10^{-9}$	58	[45][46]
Co		6,1	264	[47][48]
Cu		4,9	265	[49][50]
Ni	Al	$4,4 \pm 3,1$	117	[51][52]
Co		$1.1 \times 10^{-6}$	83	[45]
Cu		0,21	130	[53][54]
Fe		135	206	[55][16]
Ni	Cu	$2,7 \pm 0,35$	$236 \pm 1$	[56]
Al (2,8% at.)		0,46	201	[53]
Co		1,93	226	[56][57]
Fe		0,72	202	[56][58]
Al	Ni	1,42	276	[59][60][61]
Co		0,93	278	[56][59]
Cu		0,65	229	[59][62]
Fe		0,57	235	[44][59]
Ni	Co	1,25	$302 \pm 6$	[44]
Al (50,7% at.)		1,3	272,1	[53]
Cu		$\sim 1,0$	$\sim 275$	[63]
Fe		0,21	262	[44]

Para la elaboración de la Tabla 4.9 se ha realizado una media de los diferentes valores consultados en la bibliografía tanto de coeficientes de difusividad y de energías de activación. Todos los datos recopilados son de átomos en cantidad de trazas (soluto) que disuelven en el disolvente. Se ha fijado este criterio para obtener los datos en condiciones lo más homogéneas posibles; a excepción del Al en Cu y el Al en Co. En este caso, debido a la falta de bibliografía, se han incluido los datos de %at. de aluminio mínimas que se han encontrado. Cabe destacar que estos datos se toman como orientativos para la justificación de la aparición de las especies, porque en un proceso de MA donde hay tantos elementos es posible que la difusividad clásica o convencional no sirvan para explicar la no formación de compuestos terciarios o cuaternarios, ya que no hay una única e ideal matriz de hierro, porque hay difusiones secundarias

que no se detectan por DRX o porque al hacerlo a baja temperatura y rpm bajas no se generan las vacantes necesarias para esta difusión.

Comparando la tabla con las especies que se han encontrado en la deconvolución del pico de mayor intensidad, se pueden justificar los dos compuestos mayoritarios que aparecen. La presencia de Fe sin alear indica que la molienda no ha tenido suficiente energía para alear este compuesto inicial. Por otra parte, la formación del compuesto  $Al_{14}Co_3Ni_3$  es previsible. El Al-Ni ya se añade como polvo inicial, pero además son dos elementos muy miscibles entre ellos. En la tabla anterior se puede advertir cómo el coeficiente de difusividad del Ni en el Al es de los más altos y la energía de activación de los más bajos. De igual forma, la energía de activación del Co en el aluminio como impureza también es muy baja. La presencia de Co en este intermetálico dificultaría la entrada del Cu. El pico situado a 43,35 grados puede coincidir tanto con el compuesto  $FeAl_3$  como con el compuesto  $Al_3Ni$ . Cualquiera de los dos compuestos sería factible tenerlos en la aleación a 40h. El intermetálico  $Al_3Ni$  se encuentra presente en el polvo Al-Ni inicial y el Al tiene una buena solubilidad tanto en el Fe como el Ni, además de bajas energías de activación. Con los datos proporcionados por DRX no se podría descartar ninguna de las dos especies.

Al mismo tiempo, también se observan los intermetálicos  $FeNi$  y  $Al_7Cu_4Ni$ . La posible explicación de la formación de estos compuestos es gracias a las miscibilidades y energías de activación del Cu. El Cu presenta estructura CCC, el Fe CC y el Co CCC; tanto el Fe como el Co son inmiscibles con el Cu, por lo tanto, hay que forzarlo para que entre en la red de Fe y el Co, por esto se asociará inicialmente a otro elemento más afín. Mirando la tabla, se puede ver que las Q de los pares Cu-Fe, Fe-Cu, Cu-Co y Co-Cu no son de las mayores, pero hay un elemento presente que tiene una menor energía. Este elemento es el Al, que así mismo es el segundo más abundante en la mezcla. De la misma manera, el polvo inicial Al-Ni se modifica dejando entrar a otro CCC que es el Cu. El Cu y el Ni tienen tamaño de radio muy parecido y un coeficiente de difusión elevado, así pues es factible postular que ha habido una substitución de Ni por Cu. Finalmente, si se compara la proporción del intermetálico  $Al_7Cu_4Ni$  con la composición final de la aleación  $Fe_{51}Al_{23}Ni_{11}Cu_{11}Co_5$  se denota una carencia de

Ni. El Ni que ha sido substituido por el Cu se ha asociado al elemento mayoritario en la muestra, por el cual presenta gran miscibilidad formando el FeNi.

Si se aumenta el tiempo de molienda a 80h 200rpm se observa variación en los picos de deconvolución. En la muestra a 80h los picos que se obtienen por deconvolución  $2\theta$  ( $^{\circ}$ ) y corresponden al metal o aleación: 43,15 a FeNi, 44,09 a  $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ , 44,32 a  $\text{FeAl}_3$  /  $\text{Al}_3\text{Ni}$  y 44,72 a Fe. Se realiza adicionalmente la deconvolución del tercer pico (el segundo con más intensidad) para confirmar la aparición de estos elementos, para asegurar que el ensanchamiento considerable de la mitad izquierda del pico no camuflaba ningún otro compuesto. Se corrobora que en el tercer pico aparecen los mismos compuestos.

Finalmente, este estudio reafirma la heterogeneidad de la muestra, ya que el pico principal de DRX de la aleación estaría formado por otros picos minoritarios. En este tiempo de molienda, se sigue sin obtener solución sólida completa. Es posible que a este tiempo y revoluciones de molienda no se alcance la energía necesaria para que se produzcan vacantes suficientes para una buena difusión de estos metales.

Se realiza el mismo análisis de DRX con las muestras HEA1 a 300rpm. En la Figura 4.21 se muestran los difractogramas obtenidos para la aleación HEA1 a 300rpm y una ampliación del pico principal a 6h, 10h, 20h, 40h y 80h.

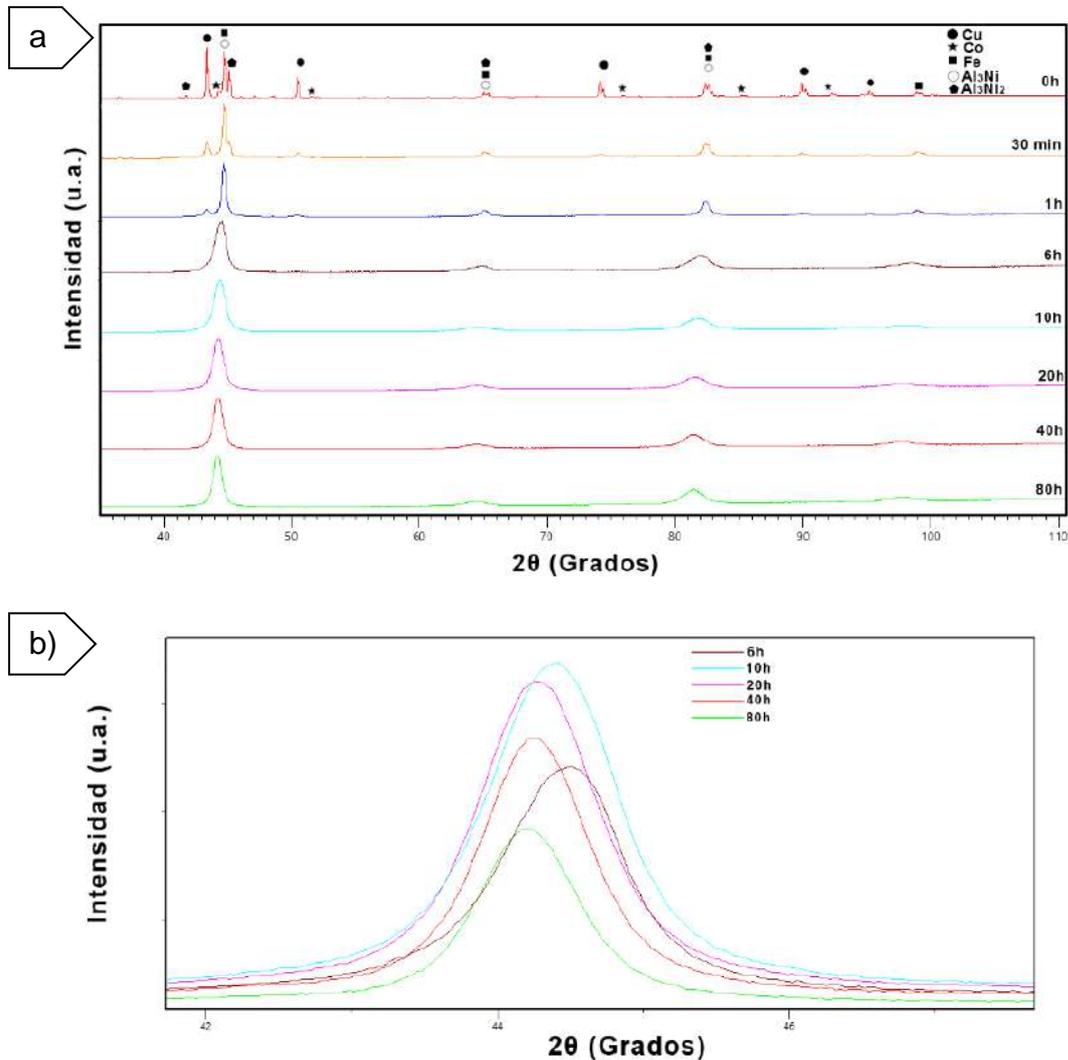


Figura 4.21 Difractogramas de DRX de la aleación  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$  obtenida por MA a 300rpm: a) Tiempos de molienda de 0h, 30 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 10h, 20h, 40h y 80h y b) ampliación del pico principal a  $44,3^\circ$  de las muestras a 6h, 10h, 20h, 40h y 80h.

Esta aleación presenta una clara evolución en función del tiempo de molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda se observa una disminución del número de picos a excepción de seis que son los más intensos. Cabe destacar que la medición de DRX se ha realizado hasta ángulos  $2\theta$  de  $140^\circ$  pero en la Figura 4.21 se han recortado los difractogramas para destacar los cuatro picos principales de la aleación. También se observa un ensanchamiento de los picos al incrementar el tiempo de molienda. Estos dos hechos se pueden

atribuir a una clara homogeneización de la muestra al aumentar el tiempo de molienda y a un aumento de la distorsión de red cristalina. Un ensanchamiento de pico también puede ser causado por una disminución del tamaño de cristal y un aumento en la densidad de dislocaciones [64].

Aparentemente según los datos obtenidos por DRX, a 6h ya se podría concluir la obtención de una solución sólida homogénea; pero comparando estos resultados con los obtenidos en SEM, el microscopio permite descartar esta afirmación. Esto es debido a que la resolución de la difracción de rayos X es menor que la del microscopio utilizado, por este motivo, es recomendable utilizar las dos técnicas en conjunto. Para poder confirmar en qué punto la solución obtenida se puede considerar una solución sólida homogénea, partiendo de los datos obtenidos en DRX, se observa con más detenimiento el pico principal de la aleación a  $44,3^\circ$  (Figura 4.21). Este pico para la aleación a 6h se encuentra desplazado a la derecha, a  $2\theta$   $44,5^\circ$ , y no es completamente simétrico. Este fenómeno se atenúa en la aleación de tiempo de molienda 10h, sin embargo, no es hasta la aleación a 20h cuando este pico es simétrico y, por lo tanto, denotaría una solución sólida homogénea. El desplazamiento a ángulos menores de las muestras con tiempos de molienda más largos puede ser causado por una deformación uniforme que aumente el espaciado entre planos, de acuerdo con la Ley de Bragg. Contrariamente, una disminución en el espaciado entre los planos causa un desplazamiento a ángulos mayores de los picos. Por este motivo, al generarse una deformación no uniforme, la suma de estos desplazamientos generará un pico de difracción ensanchado.

Los largos tiempos de molienda que se necesitan para la obtención de una solución sólida en sistemas con un elevado número de elementos, como es el caso, algunos autores lo atribuyen a la baja difusividad en estos sistemas [31].

Se ha efectuado la misma deconvolución del pico principal, tanto a 40h como 80h que en las muestras a 200 rpm.

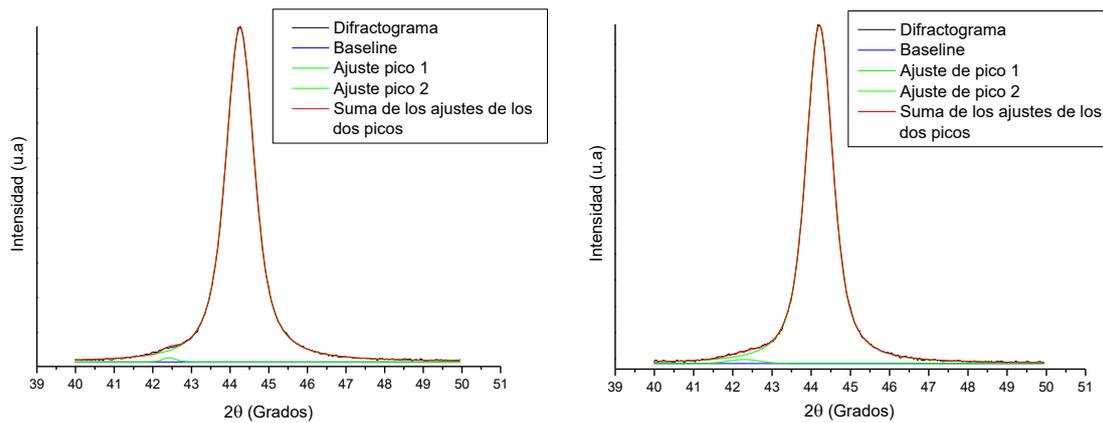


Figura 4.22 Deconvolución del pico principal de la aleación HEA1 300rpm a 40h (izquierda) y 80h (derecha).

De izquierda a derecha los dos picos obtenidos (en verde en la figura) durante la deconvolución de la muestra a 40h y 80h tienen el valor  $2\theta$  ( $^\circ$ ) y corresponden al metal o aleación, respectivamente: 42,42/42,29 a FeNi y 44,25/44,21 correspondiente a la solución sólida. Tanto a 40h como a 80h se ha logrado un buen ajuste del pico principal con solo dos picos de ajuste y de un pico de ajuste para el segundo pico de difracción. Se han realizado ajustes con más de dos picos, pero los nuevos picos no aportaban mejora al ajuste ya obtenido con dos. Incluso, al realizar la deconvolución del segundo pico del difractograma al añadir más de un pico en el ajuste, este empeoraba. Esto es un indicativo más de que se ha obtenido una solución sólida. Aun así, continua apareciendo la fase FeNi, esto puede ser debido a la gran miscibilidad de estos elementos y a la estabilidad del compuesto. La aparición de esta especie también denota que el hecho de añadir el compuesto inicial Al-Ni no dificulta que estos elementos se puedan alejar con otros presentes en la mezcla, como en este caso, el hierro.

Comparando los dos picos de intensidad 100 de los difractogramas de la disolución HEA1 a 200 rpm y 300 rpm se observa claramente la heterogeneidad de la muestra a 200 rpm:

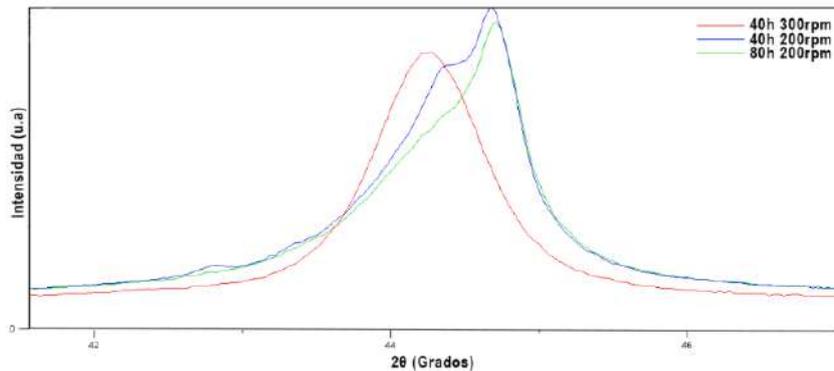


Figura 4.23 Comparativa de los difractogramas de la aleación HEA1 a 200 rpm y a 300 rpm.

Para entender mejor el mecanismo de formación de la aleación es importante conocer algunos aspectos de su estructura como el tipo de celda unidad y sus parámetros. Para calcular los parámetros de red de la aleación, el primer paso es conocer su estructura. Se ha realizado este proceso para la aleación HEA1 a 80h de molienda. Se partió de la hipótesis que la nueva aleación presentaría una estructura cúbica, ya que la mayoría de los elementos de partida presentan esta estructura. Llegados este punto hay diferentes opciones para determinar la estructura cristalina de un material. Para ello, a partir de la ley de Bragg (ecuación (4.1)) y la ecuación de la distancia interplanar para una celda cubica (ecuación (4.2)) se dedujo la ecuación (4.3). El coeficiente de la relación entre el seno del ángulo del segundo pico de difractograma al cuadrado con el primer pico, y su correspondiente ángulo, es equivalente a la relación de los correspondientes índices de Miller de estos planos (ecuación (4.4)).

$$n\lambda = 2\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (4.2)$$

$$\text{sen}^2\theta = \frac{\lambda^2}{4a_o} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (4.3)$$

$$\frac{\text{sen}^2\theta_2}{\text{sen}^2\theta_1} = \frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)} \quad (4.4)$$

Para cada estructura cristalina existen unos planos que presentan difracción y se pueden relacionar con los índices de Miller. En la Tabla 4.10 se exponen las estructuras CCC, CC, sus índices de Miller principales y el coeficiente de la ecuación (4.4).

Tabla 4.10 Relación entre los índices de Miller de las diferentes estructuras cristalinas y su coeficiente

CCC	$\frac{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}$	CC	$\frac{(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)}$
111	0,75	110	0,5
200	0,5	200	0,66
220	0,8	211	0,75
310		220	

En el caso de nuestra aleación, primero se indexan los seis picos presentes en el difractograma para obtener su valor en grados (Figura 4.24). Seguidamente, se calcula el coeficiente de la división entre senos de planos consecutivos. Todos estos valores se muestran en la Tabla 4.11.

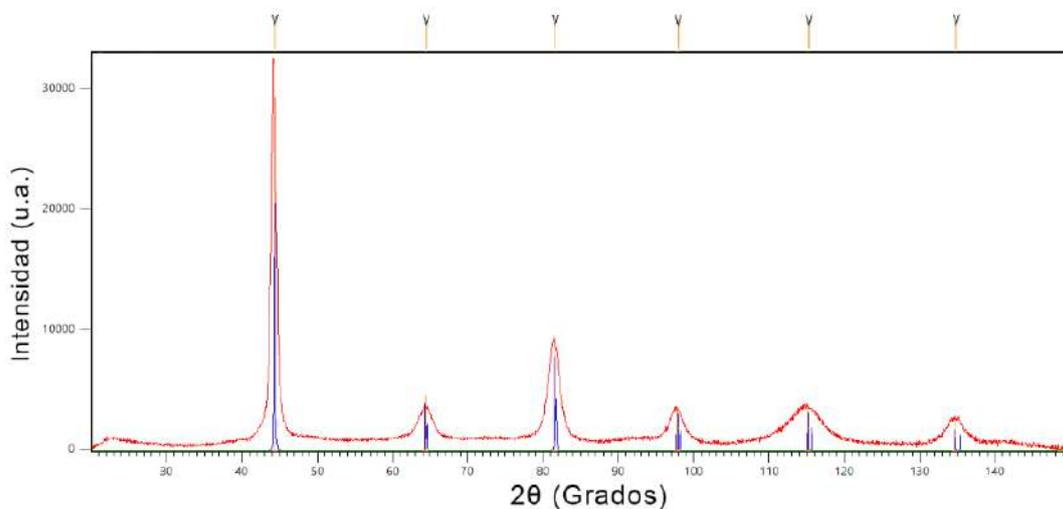


Figura 4.24 Obtención del valor en ángulos del difractograma de la aleación HEA1 80h

Tabla 4.11 Relación entre los ángulos de los picos principales y coeficiente de división de sus senos al cuadrado.

Pico	2θ (grados)	θ (grados)	sen <sup>2</sup> θ	$\frac{\text{sen}^2\theta_1}{\text{sen}^2\theta_2}$
1	44,193	22,097	0,142	-
2	64,399	32,199	0,284	0,498
3	81,522	40,761	0,426	0,666
4	97,618	48,809	0,566	0,753
5	115,084	57,542	0,712	0,795
6	134,604	67,302	0,851	0,837

Contrastando los resultados experimentales obtenidos en la Tabla 4.11 con los cálculos teóricos de la Tabla 4.10 se puede concluir que la aleación presenta una estructura CC, ya que los coeficientes de la división de los senos concuerdan con la relación de los índices de Miller propios de la estructura CC. En HEA, consultados en bibliografía [3], se denota que el aluminio en bajas concentraciones tiende a estabilizar la estructura cristalina CCC. Sin embargo, en altas concentraciones tiende a estabilizar una estructura CC; esto es probablemente, porque favorece la precipitación de compuestos binarios estables con muchos de los elementos comunes como sería el: Al-Ni, AlFe o el AlCo. Este fenómeno se puede observar en la aleación HEA1.

De igual modo, se puede deducir la estructura de una aleación calculando el parámetro de red  $a_0$  para cada plano de las dos posibles estructuras CC y CCC. Si este parámetro de celda coincide para todos los planos, significa que esa estructura es la de nuestra aleación; sin embargo, si el valor del parámetro  $a_0$  varía entre planos, no es la estructura del material. En el caso de la HEA1 este parámetro es prácticamente el mismo para la estructura CC con un valor medio de 2,892Å (Tabla 4.12 y Tabla 4.13). Si se examina este mismo valor en la tabla de la estructura cristalina CCC se constata que este parámetro no es constante al aumentar el índice de Miller. Por este motivo, este método concuerda con el resultado obtenido anteriormente y confirma la estructura CC de la muestra. En la Figura 4.24 se puede observar el difractograma de la aleación HEA1 80h con el índice de Miller correspondiente a cada pico. En la tabla también se puede ver

una disminución de la distancia interplanar (d) al aumentar el ángulo  $2\theta$ , propia de estas estructuras cristalinas.

Tabla 4.12 Planos que presenta la aleación HEA1 40h con estructura CC, sus distancias interplanares y el parámetro de celda  $a_0$ .

Pico	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	Índice de Miller	d (Å)	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$a_0$ (Å)
1	44,193	22,097	(110)	2,048	1,414	2,896
2	64,399	32,199	(200)	1,446	2	2,891
3	81,522	40,761	(211)	1,180	2,450	2,890
4	97,618	48,809	(220)	1,024	2,828	2,895
5	115,084	57,542	(310)	0,913	3,162	2,887
6	134,604	67,302	(222)	0,835	3,464	2,892

Tabla 4.13 Planos que presenta la aleación HEA1 40h con estructura CCC, sus distancias interplanares y el parámetro de celda  $a_0$ .

Pico	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	Índice de Miller	d (Å)	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$a_0$ (Å)
1	44,193	22,097	(111)	2,048	1,73205081	3,542
2	64,399	32,199	(200)	1,446	2	2,879
3	81,522	40,761	(220)	1,180	2,82842712	3,344

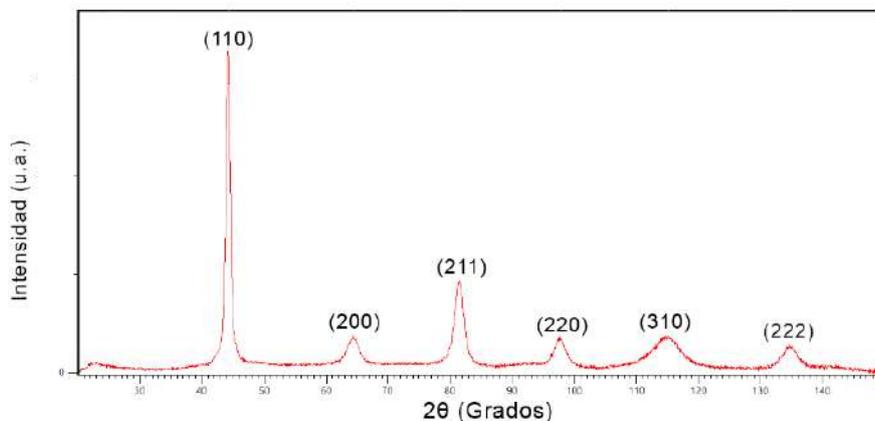


Figura 4.25 Difractograma indexado de la aleación HEA1 a 80h con estructura cristalina CC.

Volviendo a la Figura 4.21 se advierte que a partir de 30 minutos de molienda los picos correspondientes al Cu disminuyen considerablemente. Así mismo, los picos propios del  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  y Co desaparecen. A medida que aumenta el tiempo de molienda, el pico principal de la solución sólida del HEA1 ( $44,19^\circ$  a 80h) se sitúa a ángulos más cercanos al principal del polvo de hierro inicial ( $44,73^\circ$ ) aunque ligeramente desplazado hacia ángulos más bajos. Este fenómeno se puede observar en la Figura 4.26. En esta figura se presenta una ampliación de superposición de todos los tiempos de aleación HEA1 del pico principal obtenido en DRX, donde también se denota este ligero desplazamiento hacia la izquierda del resto de picos a ángulos más altos de la aleación, significando una expansión de la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ). Este hecho también puede ser causado por la creación de defectos al aumentar el tiempo de molienda.

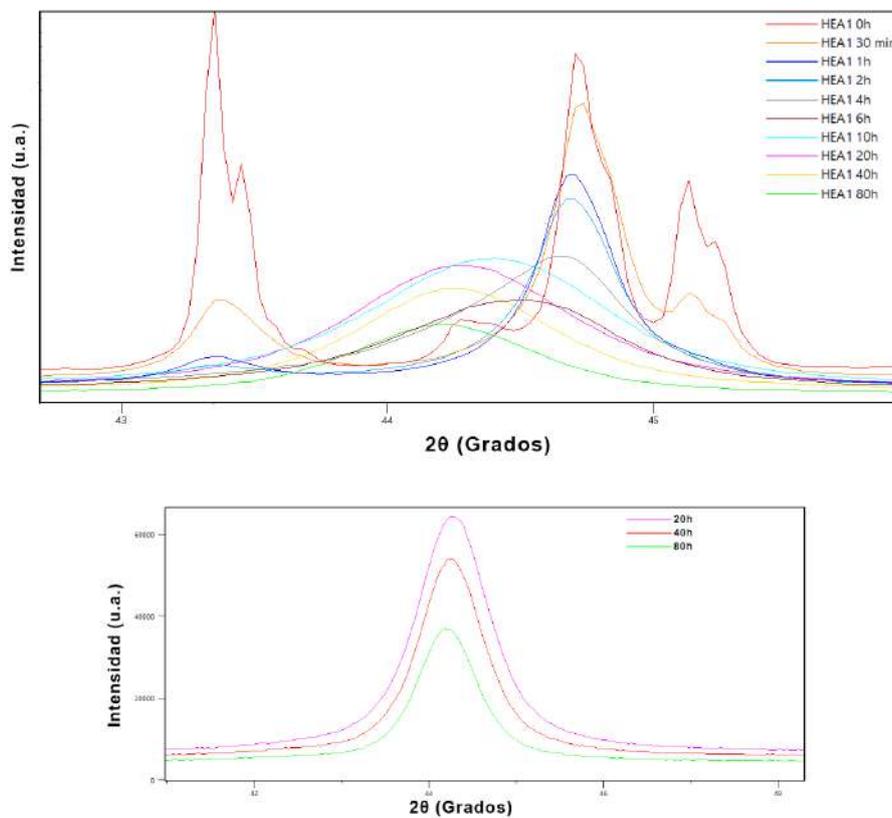


Figura 4.26 Superior: Ampliación de la superposición del pico principal por DRX de la aleación HEA1 e inferior: detalle de tiempo de molienda 20, 40 y 80h

Para poder constatar la evolución de la distancia interplanar y el parámetro de red, se ha representado cómo varía en función del tiempo de molienda:

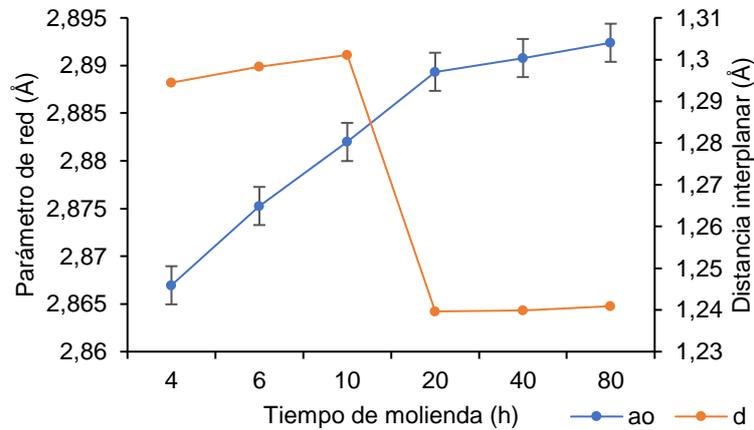


Figura 4.27 Evolución del parámetro de red ( $a_0$ ) y la distancia interplanar ( $d$ ) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA1.

La representación de estos dos parámetros permite percibir dónde se produce el cambio más notable en la estructura de la aleación, entre 10 y 20h de molienda. En el caso del parámetro de red hay un aumento continuo en esta distancia. Como se ha comentado anteriormente, la introducción de átomos con radio más grande en la red del hierro y la aparición de defectos provoca un aumento en esta distancia. A la vez que  $a_0$  aumenta, la distancia entre planos disminuye. La distancia interplanar aumenta en las primeras horas, pero una vez que se obtiene la solución sólida a 20h disminuye drásticamente. Este fenómeno puede ser debido a que los defectos causados a partir de este tiempo causen una estructura energéticamente menos tensionada. Además, la energía cinética hace que los átomos cojan posiciones más estables o favorables.

En estudios previos realizados en la mezcla de polvo CuFeCo se reporta que a partir de las 3h de molienda el Co difunde en el Cu. Este fenómeno se confirma en DRX y con el microanálisis EDS de las muestras. Seguidamente, entre 3 y 8h de molienda, el Fe también entra en la red del Cu obteniendo una solución sólida [1]. Estos hechos demuestran una de las grandes ventajas de la síntesis de aleaciones por MA. Aleaciones binarias como el Co-Cu y el Fe-Cu son sistemas inmiscibles bajo condiciones de equilibrio termodinámico debido a

su entalpía de mezcla positiva, pero bajo las condiciones de síntesis mecánica es posible alcanzar una solución sólida. También se determina que la solución sólida final presenta una estructura CCC como la inicial del cobre y el Co. El hierro con estructura cristalina inicial de CC pasa a CCC al entrar en la red del Cu.

En el caso de la difusión en la aleación HEA1, los elementos presentan comportamiento diferente. La ampliación del pico principal de los difractogramas obtenidos a los diferentes tiempos de molienda (Figura 4.26), podrían indicar la entrada de los átomos de Al-Ni, Co y Cu en la estructura cristalina del Fe. La hipótesis principal que se contempla es que inicialmente los átomos de Co difundan en el Cu, como sucedía en la aleación CuFeCo [1]. El hecho de que el Co disuelva inicialmente en el Cu facilita la entrada del Cu en la red del Fe, ya que el Co y el Fe son miscibles en condiciones de aleación mecánica como han estudiado otros autores [65][66][67]. La solubilización del Al y el Ni en la red del hierro no presentaría dificultad, ya que tanto el Al como el Ni presentan una entalpía de mezcla negativa con el hierro y son altamente miscibles [66][68]. Autores como Hadeef et al. para la aleación  $Fe_{50}Al_{40}Ni_{10}$  alcanzan la solución sólida Fe(Al,Ni) después de 12h de molienda [69][70]. Además, los elementos con estructura cristalina CC disuelven con más dificultad en las estructuras cristalinas CCC. Es importante considerar el hecho de que las estructuras cristalinas de los polvos iniciales del Cu y del Co son CCC, el  $Al_3Ni_2$  HCP y el  $Al_3Ni$  ortorrómbico. Las especies  $Al_3Ni_2$  y  $Al_3Ni$  han sido detectadas en el polvo inicial Al-Ni al realizar un estudio previo de todos los polvos que se utilizan como material de partida para asegurar su pureza y sus estructuras. Asimismo, la alta entropía de la aleación, la alta energía del proceso y la abundancia de átomos de Fe, facilitan que los elementos menos afines, como el Cu, entren en la red del hierro. Comparando el pico principal de la muestra con los picos principales de los materiales de partida Al-Ni, Fe y CuFeCo (Figura 4.28), se refleja esta entrada de los elementos Cu, Co, Al y Ni en la red del Fe. A 4h de molienda, el pico principal de la aleación HEA1 presenta un ángulo de difracción muy similar a el elemento Fe de los polvos de partida.

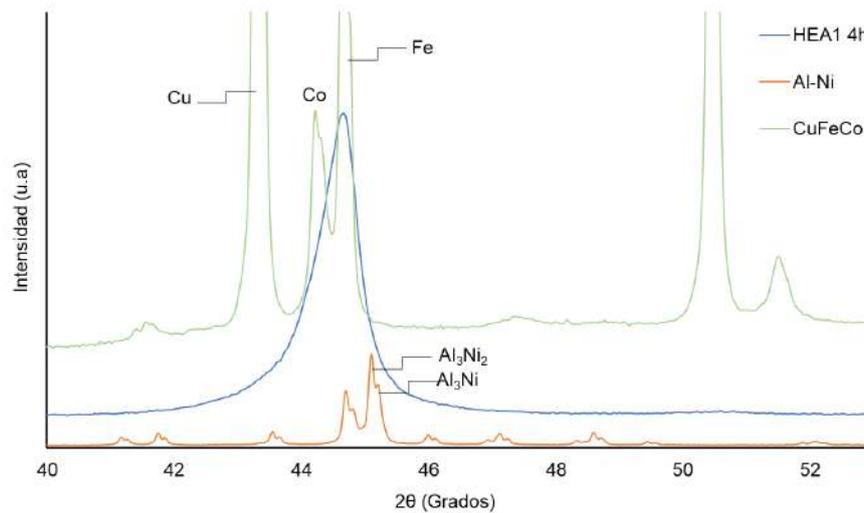


Figura 4.28 Ampliación del pico principal obtenido por DRX de la aleación HEA1 y los materiales de partida Al-Ni, Fe y CuFeCo

Otro dato que respalda esta teoría es la estructura final de la HEA1. La solución sólida con estructura CC presenta un parámetro de red medio  $a_0 = 2,892\text{Å}$ , mientras que el polvo de hierro sin procesar muestra un parámetro  $a_0 = 2,860\text{ Å}$ , el polvo de cobalto sin procesar  $a_0 = 3,54\text{ Å}$ , el Ni  $a_0 = 3,11\text{ Å}$  y el de Cu  $a_0 = 3,61\text{ Å}$ . La semejanza entre el parámetro de red del hierro y de la solución sólida obtenida y los difractogramas obtenidos, confirmarían que la red cristalina del hierro es la que hace de receptor del resto de metales. En particular, el ligero aumento en el parámetro de red entre la solución sólida final y el del hierro inicial indica una deformación debida a la incorporación de átomos mayores en posiciones sustitucionales, como el aluminio y el cobre, lo que genera una tensión de la red cristalina del Fe. La inter-difusividad de elementos en largas horas de molienda es un hecho. Asimismo, al aumentar el tiempo de molienda, los picos de difracción principales de la aleación HEA1 se desplazan a ángulos más bajos, hecho que denota una expansión de la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ).

Sobre la obtención de la solución sólida durante el proceso de molienda se han sugerido tres mecanismos. El primero propuesto es que durante la molienda, los granos se afinan y se constituyen de cristales nanométricos, y entonces se produce una gran cantidad de entalpía debido a la elevada cantidad de defectos y el amplia cantidad de límites de grano [71][72]. Por esto, la formación de la solución sólida puede estar favorecida por la energía de los

límites de grano y la distorsión de red. Adicionalmente, la tensión de la superficie de los granos nanométricos puede provocar una distorsión en la red que mejore la solubilidad [73]. Gente et al. [74] sugiere que la fuerza impulsora para la obtención de una solución sólida es la entalpía configuracional de la interfase y la alta entalpía configuracional de la distribución aleatoria de los elementos dentro de la solución. Por último, se presenta como alternativa que sea la fuerza capilar producida por la presión en las puntas (de aproximadamente 1 nm) de pequeños fragmentos que provoque que los elementos en estas puntas se disuelvan en otras partículas [75].

Por otra parte, en estudios realizados por Chen et al. [76] se concluye que las ratios de aleación de elementos con concentraciones similares son inversamente proporcionales a su punto de fusión, cuanto más alta es el punto de fusión, más bajo será su ratio de aleación. Coincidiendo con Porter et al. [77]: cuanto más bajo es el punto de fusión de un elemento, más alto es su difusividad en estado sólido. Para los elementos con puntos de fusión similar como el níquel (1728K) y el cobalto (1768K) las ratios de aleación son proporcionales a la fragilidad del elemento puro [78]. Por consiguiente, los elementos en la aleación HEA1 ( $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ ) presentarían una secuencia de aleación de los elementos entre ellos:  $\text{Al} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$ . Aunque esta secuencia no justificaría que este fuera el orden real de dilución de los elementos en la HEA1, simplemente la facilidad que tendrían para difundir.

Para discernir entre si la solución sólida que se obtiene es una solución sólida sustitucional o intersticial se plantea una hipótesis. En el caso que fuera una solución intersticial los átomos de gran tamaño como el Co, Cu y en Ni se tendrían que introducir en los huecos de la estructura cristalina del hierro. Para el caso de los átomos grandes la energía que se necesita para poder introducirse en el hueco intersticial es muy alta, lo más probable es que estos átomos entren directamente a un hueco ya disponible en la red cristalina del Fe producido por una vacante. Por esto, se considera que es más probable la hipótesis de que estos átomos entren directamente de forma sustitucional y no de forma intersticial. El elemento que plantea más dudas es el aluminio, ya que no tiene un radio ni excesivamente pequeño ni excesivamente grande. Por este motivo,

el mecanismo de introducción del átomo de aluminio en la red del hierro sí que podría ser un mecanismo compuesto. Podría empezar de forma intersticial y seguidamente con la energía suficiente podría pasar a sustitucional. Un estudio exhaustivo de las muestras de diferentes tiempos por TEM podría facilitar la comprensión de este mecanismo.

Otro parámetro muy determinante en las nuevas aleaciones sintetizadas es su tamaño de cristal. Por este motivo, se ha realizado un estudio de la determinación del tamaño de cristal coherente a partir del difractograma de la aleación HEA1. Primero se calcula con una aproximación utilizando la ecuación de Scherrer y posteriormente un estudio más exhaustivo con el modelo Williamson-Hall. Sin embargo, tanto como con la ecuación de Scherrer como el modelo Williamson-Hall los tamaños de cristal obtenidos para partículas en la escala micrométrica no son condiciones ideales, y por esto, en este estudio, se sopesa como aproximaciones de tamaño de cristal.

El primer paso para calcular el tamaño de cristal a partir de DRX, es considerar que los factores que pueden causar el ensanchamiento de los picos en el difractograma. Estos factores son:

- Las microdeformaciones de red
- Defectos en el material como: vacantes, dislocaciones o fallas de apilamiento
- Tamaño de los dominios de cristal
- Distribución de los dominios del cristal

De aquí, la primera aproximación que se puede aplicar es la consideración que el ensanchamiento de los picos de difracción está íntegramente producido por el tamaño de grano de los cristales de difracción coherentes, como se muestra en la ecuación de Scherrer (4.5):

$$\beta_{cristal} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (4.5)$$

Donde  $\beta_{cristal}$ , también conocido en inglés como FWHM (Full width at half maximum), es la amplitud máxima del pico a la mitad de la máxima intensidad

del pico, expresada en ángulos. Concretamente es la amplitud angular considerada como  $2\theta$ .  $\theta$  es el ángulo de Bragg del pico,  $\lambda$  es la amplitud de onda del metal utilizado (generalmente la del cobre) y  $L$  es la “media” del tamaño de cristal medido en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra. Finalmente,  $k$  es una constante que varía su valor en función de la forma de los cristales y la línea de perfil de la curva que se utilice; se suele considerar un perfil de la curva gaussiano y cristales cúbicos uniformes, con lo que esta constante adquiere el valor de 0,94 [42]. Sin embargo, esta no es la única consideración que se puede utilizar para este ajuste de  $k$ . En este estudio se ha realizado un ajuste de los picos de tipo Voigt. Este ajuste consta de una contribución gaussiana y una lorentziana. A partir del software OriginPro 8 se ha hecho un ajuste tipo Voigt de todos los picos de las muestras, calculando así cada contribución y su FWHM. Este perfil es una distribución de probabilidad definida como la convolución de la distribución de Cauchy con la distribución Gaussiana. El software te proporciona la contribución de Cauchy y de Gauss dentro del pico. A partir de las contribuciones se puede calcular el valor FWHM con la ecuación [79]:

$$FWHM = 0,5346 \cdot wL + \sqrt{0,2166 \cdot wL^2 + wG^2} \quad (4.6)$$

En la Figura 4.29 se expone un ejemplo de los ajustes, sobre los picos de DRX, que se han realizado con el software Origin en los diferentes polvos y que permite el cálculo del FWHM.

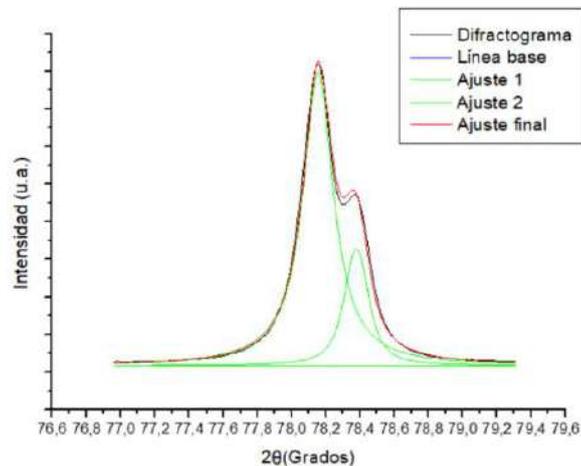


Figura 4.29 Ajuste del cuarto pico de DRX del material de partida aluminio

Una vez obtenido el FWHM se debe considerar, para poder aplicar la ecuación de Scherrer, el ensanchamiento de pico producido por el instrumento. La contribución de este efecto se puede obtener con un patrón adecuado. Generalmente, esta contribución se puede corregir utilizando dos métodos: Cauchy o Gauss. Si se sustraer el ensanchamiento instrumental a la amplitud del pico de difracción de un material, se está aplicando el método Cauchy:

$$\beta_r = \beta_{experimental} - \beta_{instrumental} \quad (4.7)$$

Y si se restan los cuadrados estamos aplicando el método Gauss:

$$\beta_r^2 = \beta_{experimental}^2 - \beta_{instrumental}^2 \quad (4.8)$$

De igual forma, como se ha comentado anteriormente, el ensanchamiento de picos puede ser causado por múltiples factores y defectos. Concretamente, el ensanchamiento de pico causado por la deformación de red se puede representar por varias ecuaciones según el autor:

$$\beta_{deformación} = \eta \tan \theta \quad (4.9)$$

Donde  $\eta$  es la microdeformación del material, considerando  $\eta = -2 \frac{\Delta d}{d}$ , donde  $d$  es la distancia interplanar y  $\Delta d$  el diferencial de la distancia interplanar para Cullity [80][81]. Así mismo, Stokes y Wilson consideran esta contribución como [82]:

$$\beta_{\epsilon} = 4 \epsilon_s \tan \theta \quad (4.10)$$

Donde  $\epsilon_s$  es la microdeformación del material.

Previamente a la aplicación convencional de la ecuación de Scherrer se ha llevado a cabo un cálculo del tamaño de cristal realizando ajustes lineales presentados por Suryanarayana en su libro [42]. Estudiando las ecuaciones (4.5) y (4.7) se deduce que al aumentar  $\theta$  también aumenta el ensanchamiento de pico. Este ensanchamiento viene dado por el aumento de  $\beta_{cristal}$  y  $\beta_{deformación}$  y es más diferenciado en picos de ángulos bajos, como se muestra en la Figura 4.30 [42][83]:

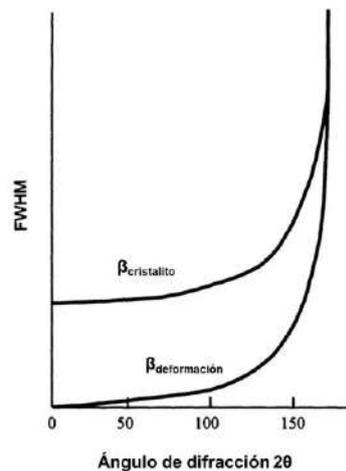


Figura 4.30 Dependencia del ensanchamiento de pico (FWHM) causada por el ensanchamiento del cristal y de la deformación de red. Ambas aumentan al aumentar el ángulo de difracción, sin embargo, la diferenciación es mayor a ángulos más pequeños. Imagen adaptada de [42].

Si se considera el ancho de pico como una suma de las dos contribuciones principales: la del tamaño de cristal (4.5) y la deformación de red (4.9); se obtienen las ecuaciones (4.11), (4.12) y (4.13):

$$\beta_r = \beta_{\text{cristalito}} + \beta_{\text{deformación}} \quad (4.11)$$

$$\beta_r = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} + \eta \tan \theta \quad (4.12)$$

$$\beta_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \eta \sin \theta \quad (4.13)$$

Estas contribuciones se recogen gráficamente en la Figura 4.31. Si las otras contribuciones al ancho son distintas de cero, entonces el tamaño del cristal puede ser mayor que el predicho por la fórmula de Scherrer, con el ancho de pico "extra" proveniente de los otros factores, ya que el parámetro del ancho de pico se encuentra en el denominador de la ecuación.

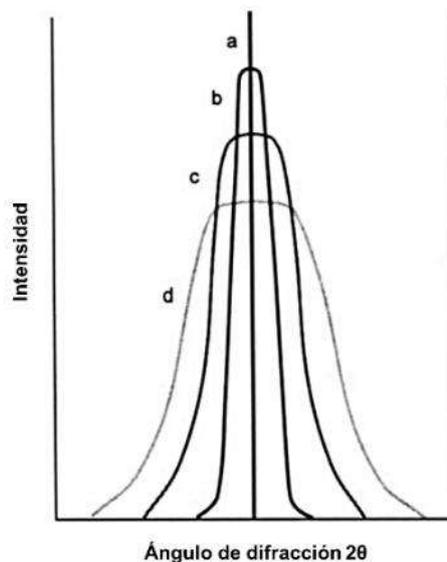


Figura 4.31 Ensanchamientos de picos de difracción de rayos X: a) pico ideal, b) ensanchamiento causado por los efectos instrumentales, c) sumatorio de los efectos instrumentales y el tamaño de cristal, d) combinación de los efectos instrumentales, el tamaño de cristal y el defecto de red. No está graficado a escala. Figura adaptada de la publicación [42].

Si se representa gráficamente la ecuación (4.13) con  $\eta \sin \theta$  en el eje las abscisas y  $\beta_r \cos \theta$  en el eje de las ordenadas se obtiene una recta, dónde  $\eta$  es la pendiente y  $\frac{k\lambda}{L}$  es el origen a las ordenadas. En la Figura 4.32 se muestra la representación gráfica de esta recta.

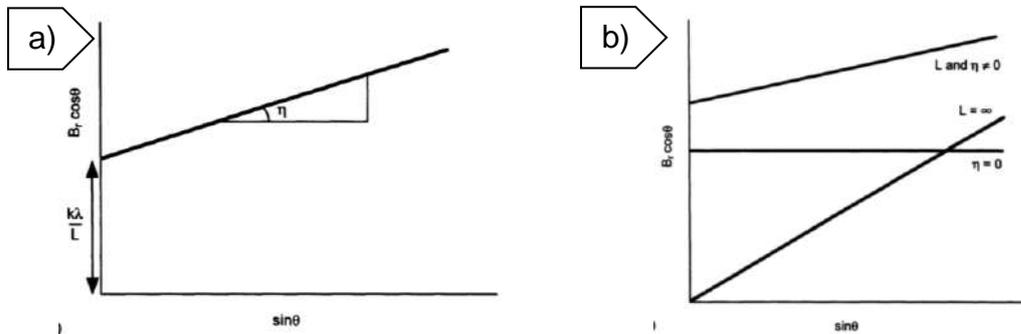


Figura 4.32 a) representación gráfica de  $\beta_r \cos \theta$  vs  $\sin \theta$  b) posibles gráficas a obtener cuando se estudia un material en DRX. Para cristales muy grandes  $L=\infty$ , cuando la deformación es cero ( $\eta = 0$ ) se obtiene una línea horizontal y por último se obtiene una recta con pendiente creciente y que no pasa por el origen a las coordenadas cuando el ensanchamiento de pico consta de deformación y un tamaño de cristal [42].

Se aplica la ecuación a los picos obtenido por DRX de la HEA1 (4.13) y se realiza la Tabla 4.14 con los datos obtenidos en DRX de la aleación HEA1 con 80h de molienda:

Tabla 4.14 Cálculos obtenidos de la aleación HEA1 80h a partir de los resultados obtenidos en DRX.

Pico No.	Pos. $2\theta(^{\circ})$	$\theta (^{\circ})$	FWHM $2\theta(^{\circ})$	$\beta_r$ (rad)	$\cos \theta$	$\sin \theta$	$\beta_r \cos \theta$
1	44,21	22,10	0,792	0,0132	0,927	0,376	0,675
2	64,37	32,19	2,08	0,0378	0,846	0,533	1,759
3	81,46	40,73	1,56	0,0294	0,758	0,653	1,181
4	97,67	48,84	1,95	0,0353	0,658	0,753	1,282
5	114,9	57,47	4,98	0,101	0,538	0,843	2,677
6	134,6	67,31	3,55	0,0734	0,386	0,923	1,370

Para obtener  $\beta_r$  se le resta el error instrumental utilizando el método Cauchy (4.7).

A partir de estos valores se realiza una representación gráfica (Figura 4.33) de  $\beta_r \cos \theta$  vs  $\sin \theta$ :

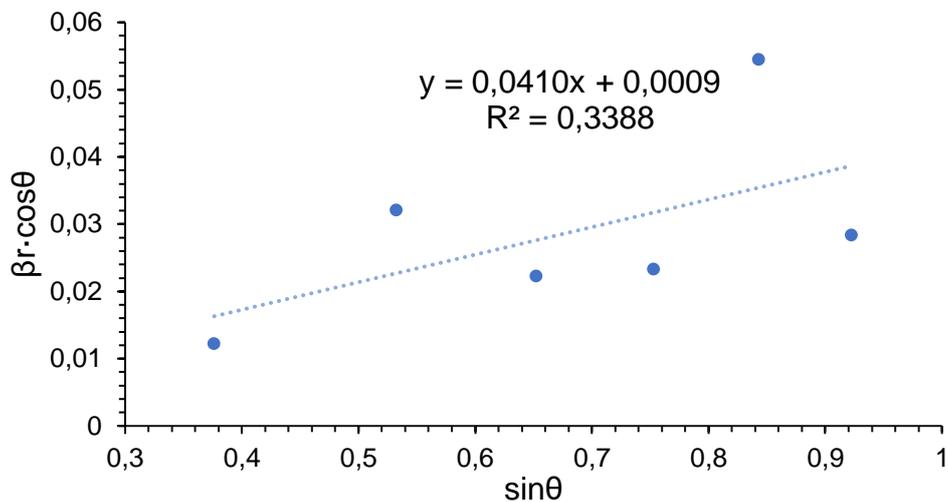


Figura 4.33 Representación gráfica de  $\beta_r \cos \theta$  vs  $\sin \theta$  para la aleación HEA1 80h de molienda.

Se realiza la regresión lineal de los puntos obtenidos y con ello se obtiene una deformación  $\eta = 41 \cdot 10^{-3}$  y un tamaño de cristal  $L = 171$  nm. Como se ha mencionado anteriormente, estos valores deben considerarse como valores orientativos, no valores exactos. Se efectúa otra representación gráfica eliminando el cuarto y el último pico, ya que se desvía de la tendencia para así alcanzar un ajuste más preciso ( $R^2 = 0,78$ ). Los resultados obtenidos para la deformación y el tamaño de cristal son:  $81 \cdot 10^{-3}$  y 8,5 nm, respectivamente. Los dos valores obtenidos son significativamente diferentes y no es posible decantarse por cual se aproxima más al real. Sin embargo, comparando estos valores con los de estudios previos realizados con polvos sintetizados por MA y los tamaños de cristal del material de partida (que se presentan más adelante) es más probable que el valor de 8,5 nm se aproxime más al real que el de 171 nm.

Considerando los valores obtenidos, se aplica la ecuación de Scherrer y así, se podrán comparar resultados entre los dos métodos.

Para poder aplicar la ecuación de Scherrer a la muestra HEA1 a diferentes tiempos, primero es necesario restar a la FWHM obtenida el error instrumental que contribuye al ensanchamiento de pico, como se ha hecho anteriormente. En este caso se ha restado este error instrumental de los dos métodos posibles, Cauchy (4.7) y Gauss (4.8) para contrastar la diferencia entre los resultados obtenidos.

Seguidamente, se calculan los tamaños de cristal de los materiales de partida y de la aleación HEA1 mediante la ecuación de Scherrer (4.5). Se calcula el tamaño de cristal para cada pico del difractograma y se hace una media de los tres primeros valores provenientes de los tres picos principales. En estos picos la deformación y otros factores, comentados anteriormente, afectan menos al ensanchamiento. También se hace una media de los valores obtenidos de los picos del difractograma. En la Figura 4.34 se muestran los pasos seguidos en el cálculo.

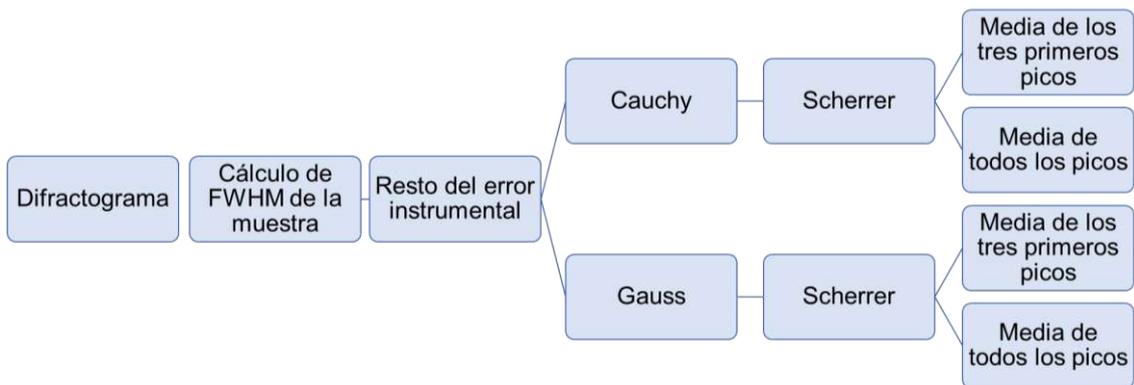


Figura 4.34 Organigrama de los cálculos realizados en la obtención del tamaño de cristal

En la Tabla 4.15 se muestran los tamaños de cristal del polvo de partida inicial en nanómetros junto con su desviación estándar. Se presentan adicionalmente el Al y el Ni que se utilizarán en la aleación HEA3.

Tabla 4.15 Valores del tamaño de cristal para los diferentes polvos iniciales, según el método de corrección del error. Todos expresados en nm y con su desviación estándar.

Material		Lorentz		Gauss	
		$\bar{x}_3$ picos	$\bar{x}$ todos los picos	$\bar{x}_3$ picos	$\bar{x}$ todos los picos
CuFeCo	Cu	281±115	221±121	118±31	105±28
	Fe	195±27	188±26	98±6	97±5
	Co	83±47	81±35	52±24	58±25
Fe	-	37±10	37±8	29±7	30±5
Al	-	58±7	64±16	42±4	46±6
Ni	-	90±24	86±18	58±12	56±9

Se puede ver claramente una cierta semejanza en los tamaños de cristal obtenidos restando el efecto instrumental con el método de Cauchy y el método Gauss, pero también diferencias. Con solo mirar los datos, es difícil extraer conclusiones sólidas sobre si los tamaños son equivalentes. Por este motivo se realiza una prueba estadística. Las pruebas estadísticas ofrecen una forma objetiva, común y estadísticamente válida de tomar decisiones sobre valores de datos. Se ha realizado una prueba t de dos muestras, tomando como hipótesis nula que las medidas son iguales y como hipótesis alternativa que los valores son diferentes. Asumimos un riesgo del 5%, es decir, establecemos un nivel de significación  $\alpha$  en 0,05. Al realizar esta prueba sobre los valores, se obtiene que todos los valores calculados mediante el método Cauchy y el Gauss son significativamente iguales, excepto los obtenidos para el Fe de FeCuCo y el Al.

Se calculan del mismo modo los tamaños de cristal para la muestra HEA1 a diferentes tiempos y se presentan en la Tabla 4.16:

Tabla 4.16 Valores del tamaño de cristal coherente para los diferentes tiempos de molienda de la HEA1, según el método de corrección del error. Todos expresados en nm y con su desviación estándar.

HEA1 / Tiempo (h)	Lorentz		Gauss	
	$\bar{X}_3$ picos	$\bar{X}$ todos los picos	$\bar{X}_3$ picos	$\bar{X}$ todos los picos
4	9±3	8±3	9±2	7±2
6	7±2	6±2	7±2	5±2
10	6±3	5±2	6±2	5±2
20	6±3	5±2	6±3	5±2
40	7±4	6±3	7±3	6±3
80	8±4	6±3	7±3	6±3

Se realiza de nuevo la prueba estadística t y se concluye que todos los valores son significativamente equivalentes. El elevado valor de las desviaciones estándar de los tamaños de cristal, de ambas tablas, manifiesta la dispersión de los valores obtenidos dentro de una misma muestra. Esto puede ser debido a que el método de cálculo de Scherrer no considera muchos de los factores que favorecen el ensanchamiento de pico, produciendo valores muy dispersos en función del pico que se considere (dentro de la misma muestra) para el cálculo del tamaño de cristal. Como ejemplo se adjunta la Tabla 4.17 del tamaño de cristal obtenido para los diferentes picos del Fe de FeCuCo:

Tabla 4.17 Tamaño de cristal obtenido para los diferentes picos del difractograma del material de partida Fe del polvo FeCuCo

Posición del pico 2θ (°)	Tamaño de cristal Lorentz (nm)	Tamaño de cristal Gauss (nm)
44,6	197	98
65,0	167	90
82,3	221	102
98,9	167	94

También se constata que las desviaciones estándar obtenidas de los tamaños de cristal en las que se aplica el método Gauss son menores respecto a las que se aplica Lorentz.

A su vez, se ha realizado el cálculo de la microdeformación ( $\epsilon$ ) y de la densidad de dislocaciones ( $\delta$ ), tanto en el material de partida como en la aleación HEA1 a diferentes horas. En el caso de la microdeformación se utiliza la fórmula presentada anteriormente de Strokes y Wilson (4.10) [82] y para la densidad de dislocaciones:

$$\delta = 1/L^2 \quad (4.14)$$

La Tabla 4.18 resume los valores obtenidos.

Tabla 4.18 Valores de microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de los materiales de partida y de la aleación HEA1 a diferentes tiempos con su desviación estándar.

		Material de partida		HEA1 / Tiempo (h)		
		$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )		$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )
<b>CuFeCo</b>	<b>Cu</b>	0,4±0,2	0,10±0,04	<b>4</b>	15±18	23±11
	<b>Fe</b>	0,4±0,2	0,107±0,011	<b>6</b>	21±26	45±25
	<b>Co</b>	0,7±0,3	0,6±0,7	<b>10</b>	21±22	54±28
<b>Fe</b>	-	1,3±0,7	1,2±0,5	<b>20</b>	19±18	53±34
<b>Al</b>	-	0,7±0,4	0,5±0,1	<b>40</b>	18±17	52±43
<b>Ni</b>	-	0,7±0,4	0,3±0,1	<b>80</b>	18±19	49±46

Los valores de tamaño de cristal coherente obtenidos por el método de Scherrer tienen una magnitud más parecida a los obtenidos utilizando el método presentado por Suryanarayana comparándolos con la bibliografía [1]. Por esta razón, no se considera apropiado el método propuesto por Suryanarayana para calcular los valores de tamaño de cristal en las muestras sintetizadas en este proyecto de HEA.

Retornando a la Tabla 4.18 se aprecia un claro aumento en la microdeformación y en la densidad de dislocaciones de la aleación HEA1 respecto a los polvos de partida utilizados. También entre la muestra de 4h y las de mayor tiempo el mismo crecimiento. Cabe destacar que las desviaciones estándares de todos los valores son muy elevadas, ya que los valores obtenidos eran muy dispersos. Por este motivo, estos cálculos se consideran como estimaciones de los valores y puramente orientativos.

En la Figura 4.35 se representa la evolución del tamaño de cristal coherente en función del tiempo de molienda para la aleación HEA1 y la microdeformación.

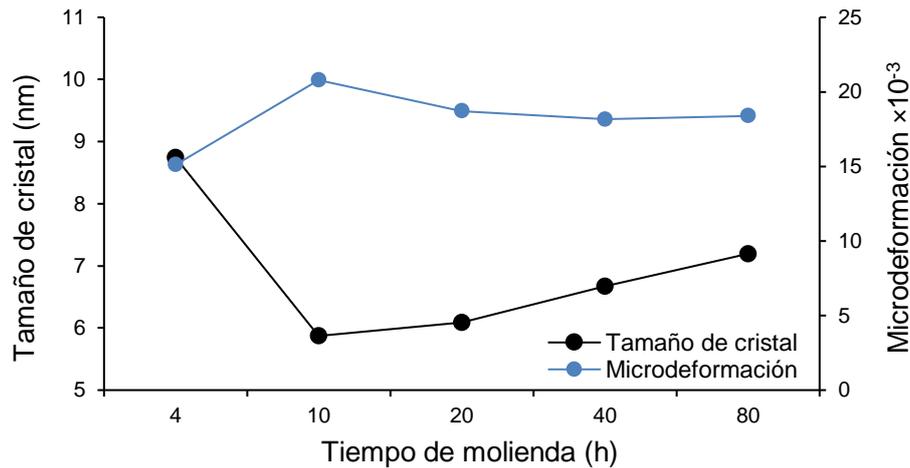


Figura 4.35 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA1

Al analizar el tamaño de cristal en la gráfica, se advierte una disminución abrupta de 4 a 10h, seguido de un ligero aumento de los valores. La disminución abrupta de la primera fase es un proceso coherente dentro de la técnica utilizada, aunque la ligera disminución del tamaño de cristal de 10 a 80h no es consistente. Respecto a la microdeformación sufre un aumento de 4 a 10h seguido de una ligera disminución en el resto de las horas. Este fenómeno tampoco sería plenamente consistente con la técnica de síntesis utilizada, ya que la deformación debería aumentar con el tiempo de molienda, debido a que se introducen más defectos y tensiones en el material, aunque estos defectos favorecerían la difusión y la formación de la solución sólida.

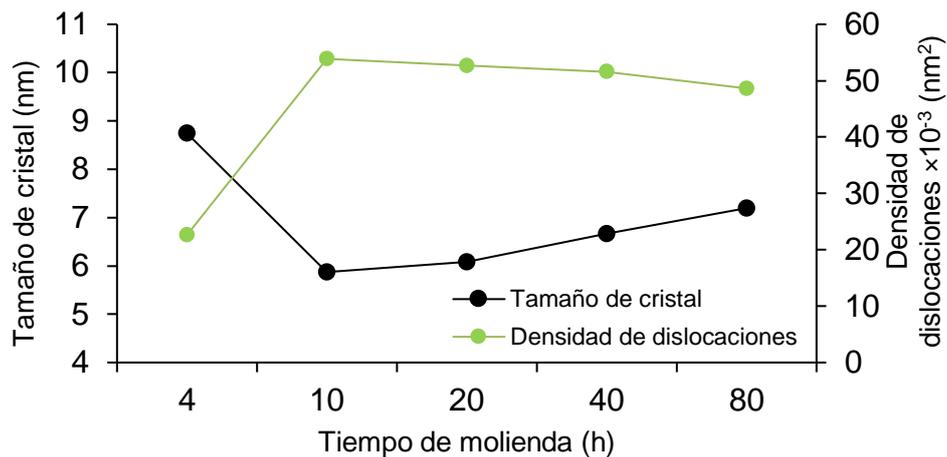


Figura 4.36 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA1. Parámetros calculados por el método Scherrer.

Con el propósito de realizar un estudio más ajustado del tamaño de cristal de la muestra, se aplica el método Williamson-Hall. Este método considera el ensanchamiento de los picos en función del ángulo de difracción. Este ensanchamiento se considera como un efecto combinado del ensanchamiento inducido por el tamaño y el ensanchamiento inducido por la deformación. La ecuación del método Williamson-Hall (W-H de ahora en adelante) se ha presentado ya (4.13), sin embargo, se suele presentar de otra forma [84]:

$$\beta^* = \frac{1}{L} + 2\varepsilon_s d^* \quad (4.15)$$

Donde,

$$\beta^* = \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} \quad (4.16)$$

$$d^* = 2 \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (4.17)$$

El parámetro  $\beta$  se asume ser el aumento del ensanchamiento de pico causado por la deformación y el tamaño de cristal. En el trabajo realizado por Weibel et al. [82] se hace una ampliación de la ecuación de W-H en función de cómo se le resta el error instrumental y con ajustes matemáticos, presentando las cuatro ecuaciones:

Tabla 4.19 Ecuaciones presentadas por Weibel et al. [82] para el cálculo del tamaño de cristal y la deformación.

Ecuación hipótesis de tamaño de cristal y efectos de deformación	Ecuación
Cauchy-Cauchy	$\beta_C^* = \frac{1}{L} + \varepsilon_s 2d^*$
Cauchy-Gauss	$\beta_C^* = \frac{1}{L} + 4\varepsilon_s^2 d^{*2} / \beta_G^*$
Gauss-Gauss	$\beta_G^{*2} = \frac{1}{L^2} + 4\varepsilon_s^2 d^{*2}$
Gauss-Cauchy	$\beta_G^{*2} = \frac{1}{L^2} + \varepsilon_s 2d^* \beta_C^*$

Todas estas ecuaciones pueden considerarse regresiones lineales y representarse para obtener las incógnitas tamaño de cristal (L) y microdeformación ( $\varepsilon_s$ ). Se realiza la representación gráfica y el cálculo para los polvos de partida y las moliendas de la aleación HEA1 tanto con el método W-H cómo con el ampliado por Weibel. A continuación, se presentan las representaciones graficas obtenidas para la muestra HEA1 4h como modelo del resto de muestras:

Williamson-Hall

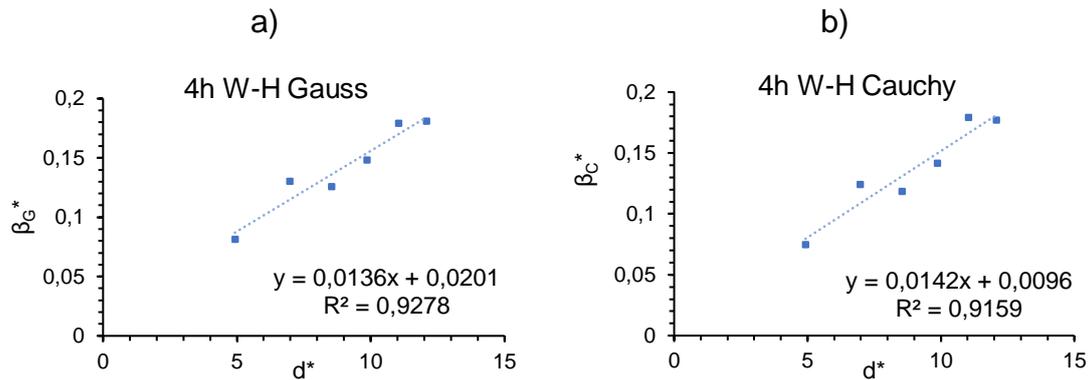


Figura 4.37 Deconvolución de tamaño de cristal y de deformación por el método W-H: a) restando el error por el modelo de Gauss y b) por el modelo de Cauchy

Weibel

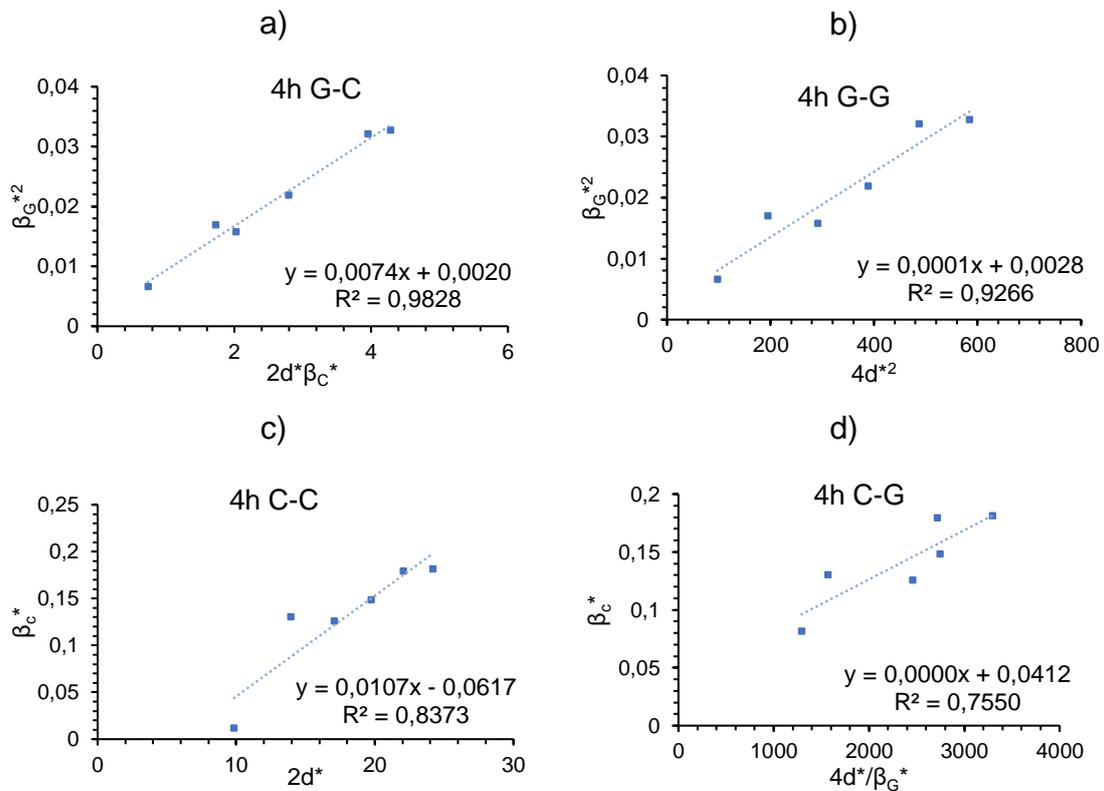


Figura 4.38 Deconvolución de tamaño de cristal y de deformación por el método ampliado por Weibel: a) Utilizando la ecuación Gauss-Cauchy (G-C), b) Gauss-Gauss (G-G), c) Cauchy-Cauchy (C-C) y d) Cauchy-Gauss (C-G)

Si se observan detenidamente las regresiones lineales, y concretamente, el coeficiente de determinación lineal  $R^2$  de los diferentes modelos, podemos advertir que el que presenta un mejor ajuste es el modelo presentado por Weibel de G-C. Por este motivo, se decide calcular tanto el tamaño de partícula como la microdeformación aplicando este modelo. Para la aleación de HEA1 la muestra que ha presentado un mayor  $R^2$  ha sido la de 6h con un valor de 0,992 y la peor regresión ha sido para la muestra de 10h con un valor de 0,82. En el caso del polvo de partida, se ha aplicado el mismo modelo, ya que seguía un comportamiento homólogo a la muestra HEA1. El elemento que ha presentado mayor coeficiente es el aluminio con  $R^2= 0,997$  y el peor el Ni con un  $R^2= 0,47$ . También se ha percibido en las muestras de la aleación HEA1 que a medida que aumenta el tiempo de molienda la regresión lineal comienza a ser menos clara, es decir, el coeficiente  $R^2$  disminuye. Esto podría ser debido a la gran deformación que sufren las muestras y a una texturización que aumenta con el tiempo de molienda, ya que el proceso de molienda es un proceso de deformación plástica severa. En la estructura CC el deslizamiento se ocasiona predominantemente en las familias de planos  $\{110\}$ ,  $\{211\}$  y  $\{321\}$  y en la dirección  $\langle 111 \rangle$  [85]. Es por esto por lo que al aumentar el tiempo los puntos son cada vez más dispersos. Si se eliminan algunos puntos en la regresión se obtienen mejores coeficientes, sin embargo, no se han eliminado ya que los coeficientes obtenidos no son valores muy aberrantes. Estos son algunos motivos por los que los resultados obtenidos mediante el cálculo de tamaño de cristal aplicando DRX, se deben considerar como valores relativamente aproximados.

Seguidamente se presentan los tamaños de cristal coherente, la microdeformación y la densidad de dislocaciones para el material de partida y los diferentes tiempos de la aleación HEA1 obtenidos con el método G-C.

Tabla 4.20 Tamaños de cristal del material de partida utilizado y de los diferentes tiempos de molienda para la muestra HEA1 calculados por el método W-H.

Material de partida		HEA1		
Material / Elemento		L (nm)	Horas molienda (h)	L (nm)
CuFeCo	Cu	194±86	4	23±5
	Fe	99±56	6	20±7
	Co	86±39	10	18±8
Fe	-	316±72	20	11±8
Al	-	2,8±0,1	40	8,8±7
Ni	-	140±82	80	8,2±7

Tabla 4.21 Valores de microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de los materiales de partida y de la aleación HEA1 a diferentes horas de molienda

		Material de partida		HEA1 / Tiempo (h)		
		$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )		$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )
CuFeCo	Cu	0,001±0,0004	0,03±0,01	4	0,007±0,00050	2,0±0,7
	Fe	0,001±0,0001	0,1±0,05	6	0,011±0,00060	2,4±1,0
	Co	0,002±0,0003	0,1±0,07	10	0,013±0,0020	3,0±1,2
Fe	-	0,002±0,0003	0,01±0,06	20	0,015±0,0030	8,4±5,1
Al	-	0,009±0,0001	120±51	40	0,017±0,0030	13±6,7
Ni	-	0,001±0,0005	0,05±0,02	80	0,016±0,0030	15±6,9

Comparando los parámetros de los materiales de partida con la aleación HEA1 hay comportamientos claros y coherentes. Respecto al tamaño de cristal coherente hay una disminución para la HEA1 a todas horas respecto al de los materiales de partida, a excepción del Al, pero se recuerda que no se utiliza ni Al ni Ni elementales en esta aleación, sino que se utiliza Al-Ni, que no se ha calculado el tamaño debido a la dificultad del difractograma. Por otra parte,

cotejando la microdeformación y la densidad de dislocaciones de la HEA1 se observa un aumento en ambos parámetros respecto el material de partida. Esto es consecuente con el procesamiento que sufre la aleación; es conocido que el proceso de molienda provoca defectos en las muestras.

Estos tamaños de cristal coherente son similares con los obtenidos por otros autores. Varalakshmi et al. [86] en condiciones similares de obtención de la aleación HEA1 han producido el HEA CuNiCoZnAlTi con un tamaño de cristal de 9 nm a 20h de molienda. Murali obtiene resultados similares para la aleación HEA AlCoCrCuFeZn<sub>x</sub>. A 20h de molienda, obtiene tamaños de cristal entre 7 y 11 nm [87].

Con la finalidad de poder interpretar de una forma más visual los parámetros calculados para la aleación HEA1, se han representado estos en dos gráficas:

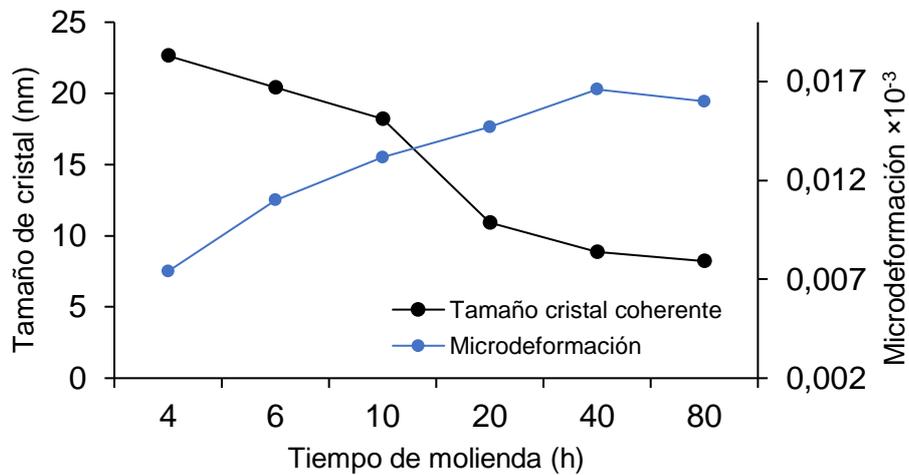


Figura 4.39 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA1 calculado por W-H-Weibel

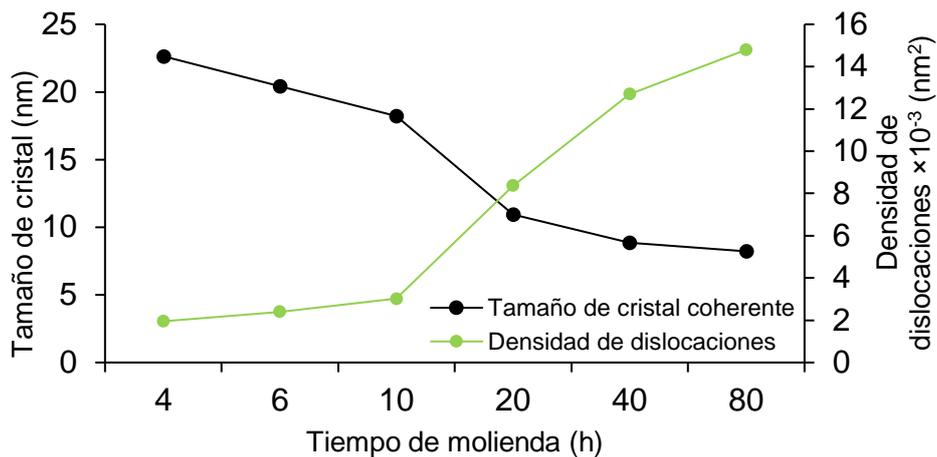


Figura 4.40 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA1 calculado por W-H-Weibel

La Figura 4.39 representa la evolución de la microdeformación junto al tamaño de cristal y el tiempo de molienda. Se advierte una clara tendencia inversa en los dos parámetros; al aumentar el tiempo de molienda el tamaño de cristal disminuye y la microdeformación aumenta. El material se comporta de la forma esperada. En el tamaño de cristal la tendencia a disminuir es constante, pero en los tiempos donde se produce una reducción más abrupta es entre 10 y 20h; a partir de 40 – 80h se intuye una estabilización de este tamaño de cristal. Al mismo tiempo, la microdeformación sigue una tendencia al alza mucho más regular hasta 40 – 80h donde se produce el mismo comportamiento de estabilización. La misma tendencia al aumentar el tiempo de molienda en las microdeformaciones se ha observado, previamente, en la distancia interplanar. Hecho que no es sorprendente, ya que ambos parámetros están relacionados entre sí.

En el caso de la densidad de dislocaciones la conducta es similar, aunque hay un crecimiento exponencial a partir de las 10h de molienda. Con el proceso de molienda se están creando dislocaciones y un movimiento de estas. Las dislocaciones se acumulan en las paredes de los granos más grandes creando nuevos subgranos que pasan a ser nuevos cristales coherentes. Este es el motivo de que haya una disminución del tamaño de cristal. Para producir una

disminución del tamaño de cristal se necesita una gran generación de defectos, ya que, si no, el material simplemente se deforma y más en un sistema con altas cantidades de aluminio. Por otro lado, la tendencia que se observa a partir de 80h es a alcanzar un tamaño de cristal crítico, pero para poder confirmarlo sería necesario realizar moliendas a tiempos más largos.

Un estudio del polvo en TEM proporcionaría un tamaño de cristal más exacto y posiblemente mayor que el estimado a partir de DRX.

#### 4.3.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Como análisis complementario se realiza un análisis de espectroscopia Mössbauer para confirmar la obtención de una solución sólida. La espectrometría Mössbauer permite estudiar el entorno de un átomo. Los átomos que se estudian deben tener un núcleo atómico que presente un espín no nulo, como es el caso del isótopo de hierro  $^{57}\text{Fe}$ . La técnica se basa en la emisión y la absorción resonante de rayos gamma por los núcleos atómicos.

El espectro obtenido se compone de un conjunto de multipletes cuya posición y forma está relacionado tanto con la geometría y con los átomos más cercanos al elemento, como con el número de oxidación. Por esto, esta técnica es utilizada para determinar las fases que se obtienen en muestras sometidas a una corrosión, medir magnetismo o estudiar los entornos del átomo para determinaciones estructurales.

Para la realización del ensayo han sido seleccionadas dos muestras, nombradas A y B, de HEA1 con 40h de molienda. Se escoge este tiempo de molienda, debido a que con los otros análisis realizados se ha comprobado la obtención de la solución sólida.

Los dos espectros obtenidos para la HEA1 40h se muestran en la Figura 4.41 junto con el ajuste realizado usando una única distribución de campo magnético hiperfino entre 0 y 39T.

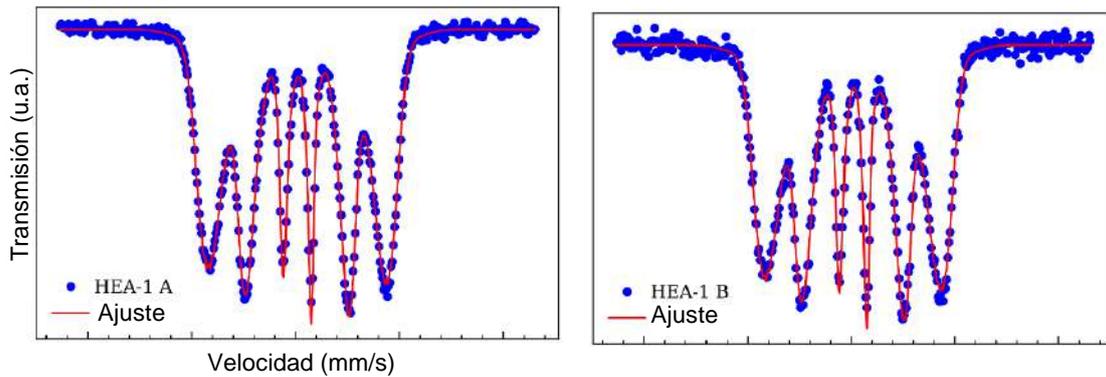


Figura 4.41 Espectros Mössbauer experimentales de la aleación HEA1 (puntos azules) junto con el ajuste global (línea roja)

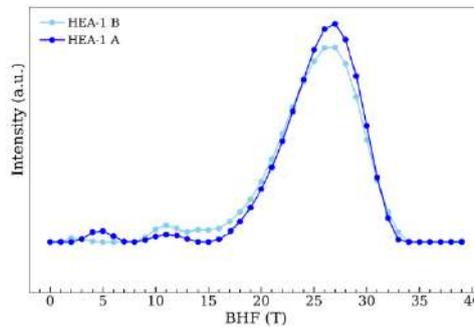


Figura 4.42 Distribución de campos magnéticos hiperfinos para la HEA1: muestra A y B

El espectro obtenido es típico de los materiales ferromagnéticos, mostrando los seis picos de absorción característicos de este tipo de materiales. La forma de los espectros, con picos de absorción muy anchos, es característico de muestras desordenadas. Este desorden, en general, se puede asociar tanto a un desorden estructural como a un desorden químico. En el caso de aleaciones HEA que presentan una estructura cristalina, el desorden observado en el espectro es de carácter químico, es decir, los diferentes átomos de Al, Cu, Ni y Co se distribuyen de forma aleatoria alrededor de los átomos de Fe en la estructura cristalina. La figura también permite comprobar que las dos muestras de HEA1 presentan un espectro similar y, por tanto, no se aprecian diferencias entre las muestras A y B. De los espectros se deduce que la estructura de la aleación HEA1 es CC, confirmando los resultados obtenidos por DRX.

Por último, no hay indicación alguna de la presencia de agrupaciones concretas de átomos o de la existencia de fases cristalinas intermetálicas.

#### 4.3.1.4 Área superficial específica BET y porosidad

La teoría BET, desarrollada por Brunauer-Emmett-Teller, tiene como finalidad exponer la adsorción física de las moléculas de líquido-gas, normalmente N<sub>2</sub> líquido y gas, en una superficie sólida. La teoría ha permitido desarrollar una técnica de análisis que permite medir el área superficial específica de un material. A su vez, el área específica de un material es una propiedad de los sólidos y es la relación entre el área superficial total y el área en la sección transversal, el volumen en bruto o la masa del sólido. Este dato es muy útil para determinar las propiedades y el tipo de material que se está tratando. En función de la magnitud que se encuentre en el material, este puede ser enfocado a una aplicación de catálisis heterogénea, adsorción o reacciones en superficies.

Para poder determinar el área superficial con los datos obtenidos del ensayo de BET, Brunauer, Emmett y Teller adaptaron la ecuación de Langmuir para la adsorción en capas múltiples y se obtuvo un ajuste lineal:

$$\frac{P}{v(p_o - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)P}{c v_m p_o} \quad (4.18)$$

También se considera la ecuación equivalente como ajuste BET:

$$\frac{\frac{P}{p_o}}{v \left(1 - \frac{P}{p_o}\right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c - 1)}{c v_m} \left(\frac{P}{p_o}\right) \quad (4.19)$$

Dónde  $p_o$  es la presión de vapor o saturación,  $c$  es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido y  $v$  volumen adsorbido. A partir de

la representación gráfica, con la pendiente obtenida, se puede determinar  $v_m$ , que es el valor del volumen de la monocapa. Una vez se determina el valor  $v_m$  se puede calcular el número de moléculas adsorbidas y con el área cubierta por una molécula adsorbida el área superficial total:

$$Sg = \left[ \frac{v_m N_o}{V} \right] \alpha \quad (4.20)$$

Donde  $\alpha$  es el área proyectada por molécula, característica de cada gas,  $N_o$  el número de Avogadro y  $V$  es el volumen de un gas ideal en condiciones estándar. Por lo tanto, en el caso del  $N_2$  se obtendría:  $Sg = 4,35 \cdot 10^4 \cdot v_m$

A continuación, simplemente es necesario dividir  $Sg$  entre la masa de la muestra, obteniendo el área superficial específica.

Al mismo tiempo, el análisis BET permite obtener la porosidad de la muestra. Estos poros son clasificados por la IUPAC según su diámetro, considerando que es un cilindro. En la Tabla 4.22 se muestra la clasificación:

Tabla 4.22 Clasificación de los tamaños de poros según la norma IUPAC [88]

Tipos de poros	d (nm)
Macro-	>50
Meso-	2-50
Micro-	<2
Supermicro-	0,7-2
Ultramicro-	<0,7
Submicro-	<0,4

Materiales con microporos son utilizados como filtros, adsorbentes, en procesos de catálisis o baterías.

A continuación, se muestra la Figura 4.43 de cantidad adsorbida contra presión relativa de la HEA1 en polvo:

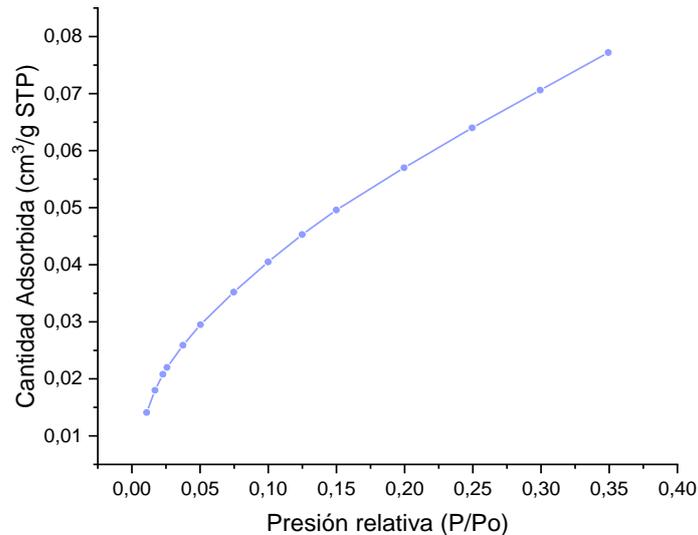


Figura 4.43 Gráfica lineal de isoterma de la HEA1

La isoterma de una muestra es muy indicativa del tipo de poros que tiene. Usualmente hay seis tipos de isotermas definidas por la IUPAC según su forma [89]. Por el tipo de silueta que presenta la isoterma, podría tratarse de una isoterma de tipo II o IV. Estas formas indican la ausencia de poros, macroporos o mesoporos de ancho pequeño. Aunque para definir de una forma correcta la isoterma es necesario hacer el análisis hasta presiones relativa de 1, la primera parte de 0 a 0,4 es la más decisiva. En la mayoría de los materiales, de 0 a 0,35 P/Po es cuando se forma la monocapa de átomos de N<sub>2</sub> y este volumen es el que interesa conocer para calcular el área superficial específica [89]. Para poder calcularla se representa gráficamente el ajuste lineal

$$\frac{\frac{P}{p_o}}{v \left(1 - \frac{P}{p_o}\right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{c v_m} \left(\frac{P}{p_o}\right) \text{ vs } P/P_o \text{ y se calcula la pendiente y la ordenada al}$$

origen:

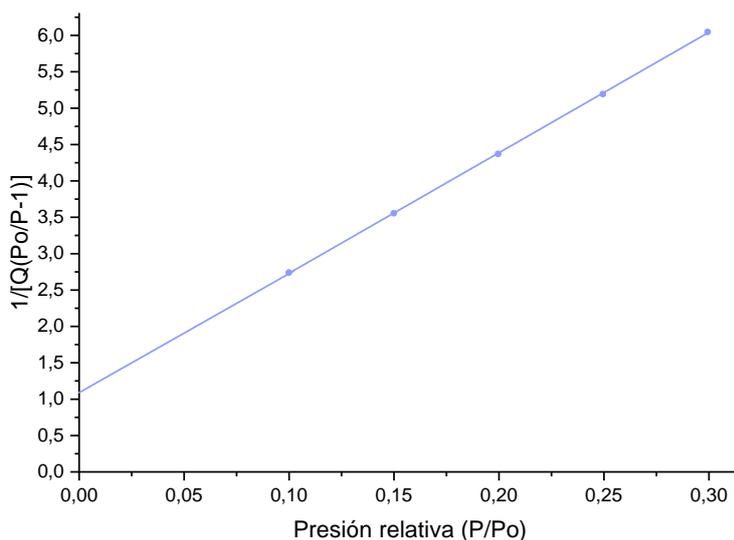


Figura 4.44 Representación gráfica del ajuste del área superficial específica BET.

Finalmente, el área superficial específica que se obtiene es de  $0,2468 \pm 0,0013 \text{ m}^2/\text{g}$ , el volumen del poro de  $1,19 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  y el tamaño del poro de  $19,4 \text{ \AA}$  de diámetro. Comparando estos valores con los consultados en bibliografía para el carbón activo [90], son menores todos ellos, es decir que la HEA1 no tendría las mismas características adsorbentes que este. Comparando con la sílica y la alúmina [91] también presenta menor área BET pero el diámetro del poro sería inferior en el caso de la HEA1. La poca cantidad de área superficial específica concordaría con el tipo de isoterma que se ha obtenido, debido a la poca cantidad de poros. Sin embargo, comparando el área específica de nuestra HEA1 con una la HEA obtenido por MA  $\text{Al}_2\text{CuCrFe}$   $0,217 \text{ m}^2/\text{g}$ , las áreas obtenidas no son muy diferentes, aunque, en el caso de la aleación  $\text{Al}_2\text{CuCrFe}$  los poros obtenidos tienen un diámetro de  $52,951 \text{ nm}$ . También cabe mencionar que la aleación  $\text{Al}_2\text{CuCrFe}$  ha sido previamente tratada con NaOH y para favorecer la aparición de los poros [92]. No hay mucha bibliografía disponible sobre HEA donde se le haya realizado un estudio de área BET y porosimetría.

Se podría concluir, que la HEA1 no presenta gran cantidad de poros, ya que su área superficial específica es pequeña y que sus poros son de poco volumen y de diámetro pequeño, una media de  $1,9 \text{ nm}$  de diámetro, por lo tanto, según la IUPAC, supermicroporos. Aun así, al presentar supermicroporos, no se podría descartar como candidata a la aplicación de adsorbente o filtro.

### **4.3.2 Estabilidad térmica de la aleación**

La estabilidad térmica es una característica muy crucial cuando se quiere caracterizar una aleación. La estabilidad que presente este material lo limitará o favorecerá para ciertas aplicaciones. Así mismo, una buena estabilidad térmica asegura una estabilidad de las propiedades del material con el aumento de la temperatura y, por tanto, un mayor rango de aplicabilidad.

Esto es especialmente importante en aleaciones sintetizadas por molienda, ya que en muchos de los métodos de compactación actuales se precisa aplicar, no solo presión, sino también calor, para asegurar una menor porosidad en la pieza final. Si esta compactación no se realiza con calor, lo más probable es que la pieza en verde, aún muy frágil, necesite un proceso de sinterización, donde la pieza es sometida a elevadas temperaturas para disminuir su porosidad y aumentar su dureza, durabilidad y propiedades mecánicas.

Por todos estos motivos se ha decidido realizar un estudio térmico de la aleación HEA1, concretamente de una pieza compactada en frío (o en verde) y así evaluar su estabilidad y su microestructura posterior. Una sinterización podría ser entendida como un tratamiento térmico, ya que consta de aplicar calor a una muestra en polvo normalmente a temperaturas entre 750 y 1300°C, siempre por debajo de la temperatura de fusión de los metales de la aleación [93]. Estrictamente, el único parámetro que podría diferenciar el tratamiento térmico con la sinterización, en este estudio, es que normalmente una sinterización consta de tiempos largos y en este trabajo el tratamiento térmico que se realiza es de una hora. Se ha decidido establecer un tiempo corto para reducir futuras fuentes de encarecimiento del producto final y como punto de partida para determinar si es necesario aumentar, finalmente, este tiempo de tratamiento.

#### 4.3.2.1 Tratamientos térmicos

La aleación mecánica proporciona polvo metálico, el cual se debe compactar y sinterizar para formar una pieza útil. En este estudio se ha realizado el proceso de compactación con la prensa hidráulica y el proceso de sinterización se ha llevado a cabo en el horno.

Las temperaturas seleccionadas para los tratamientos térmicos realizados a la aleación HEA1 se han establecido después de que en el grupo de investigación se realizaran estudios previos sobre el polvo de partida Cu-Fe-Co [94]. Esta aleación es estable composicionalmente hasta los 600°C, ya que a partir de esta temperatura el material, previamente molido, evoluciona hacia un estado más estable produciéndose una disgregación del cobre de la matriz Cu-Fe-Co hacia los límites de grano.

Por este motivo, se han querido realizar para esta aleación tres temperaturas diferentes de tratamientos térmicos (TT): 600°C, 700°C y 900°C durante una hora efectiva en el horno. Después de que el horno haya sido purgado con argón, durante un mínimo de 30 minutos para eliminar el oxígeno, las pastillas obtenidas en la compactación en la prensa hidráulica se introducen en el horno frío y se calienta hasta la temperatura deseada. Una vez el horno ha alcanzado la temperatura final, es cuando se empieza a calcular la hora. Una vez transcurrida la hora, se desconecta el horno y la pastilla se deja enfriar, aproximadamente entre 2h y 2h 30 min. dentro del horno desconectado. Después la pastilla se saca rápidamente y se introduce en un recipiente con carbón activo y, a su vez, dentro de una cámara de vacío para evitar su oxidación.

### 4.3.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas

Para las piezas obtenidas por PM (pulvimetalurgia) es de vital importancia conservar su homogeneidad durante todos los procesos de obtención hasta la obtención de la pieza definitiva. Una variación en esta homogeneidad de la muestra provocaría una modificación en las propiedades finales de la pieza. Por este motivo es imprescindible un estudio en profundidad de la microestructura y la morfología una vez realizado el tratamiento térmico a las muestras. Las muestras se estudian mediante SEM-EDS y DRX.

Las pastillas se cortan con una cortadora de diamante y se embuten en resina caliente o en resina en frío, ambas conductoras, para su posterior observación en el SEM, tanto longitudinalmente como transversalmente. Las micrografías obtenidas para las diferentes probetas se presentan en la siguiente Figura 4.45:

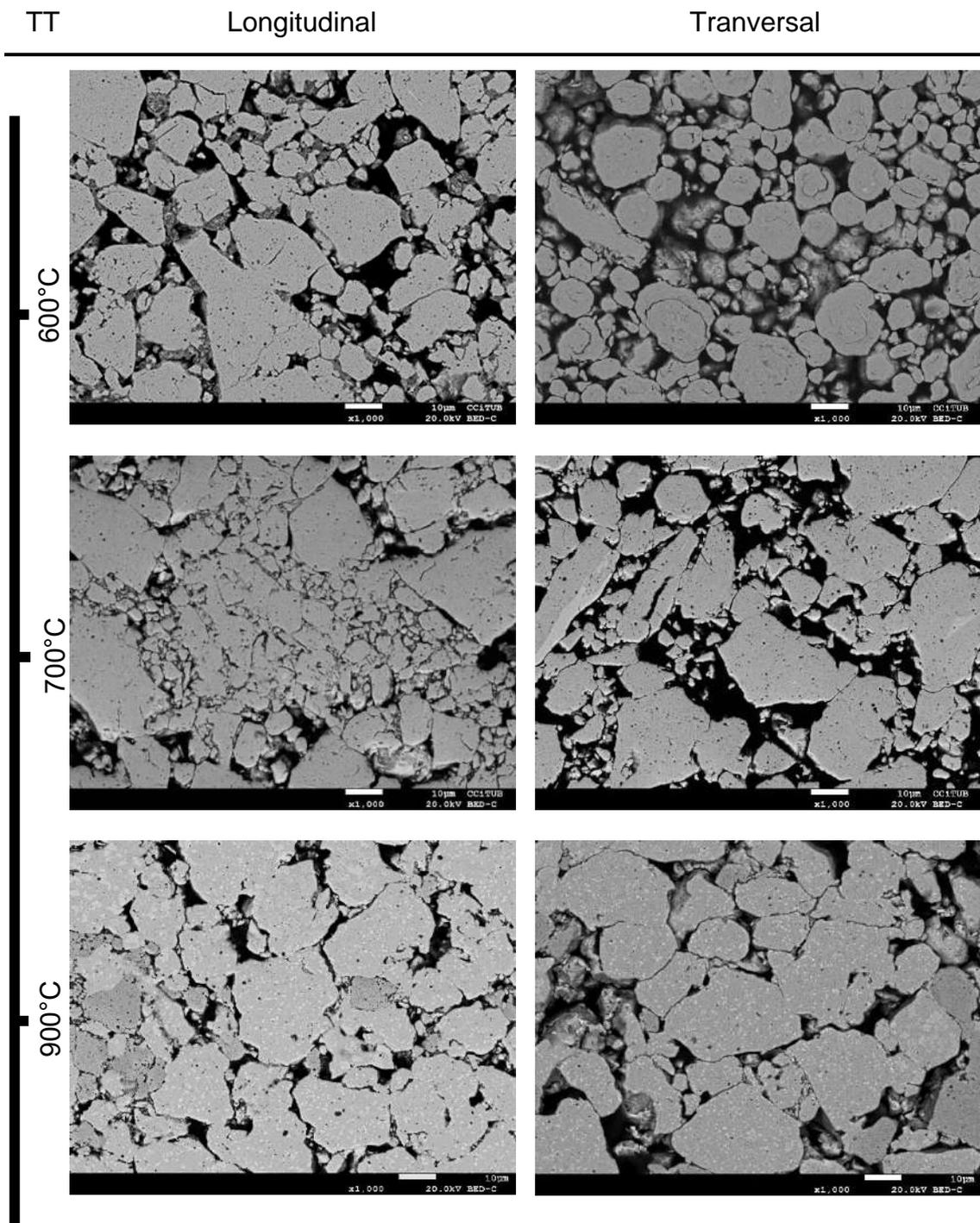


Figura 4.45 Evolución de la microestructura de la aleación HEA1 al aumentar la temperatura del TT. Micrografías de arriba hacia abajo: TT a 600°C, a 700°C y 900°C. Izquierda: sección longitudinal, derecha: sección transversal.

Un análisis visual de la microestructura de la muestra longitudinal o transversal no denota diferencias microestructurales significativas entre ellas. En todas las parejas se observan la misma microestructura: la misma composición y las mismas fases. Sin embargo, se constata que al aumentar la temperatura la porosidad de la muestra es menor. Aun así, las partículas no están totalmente unidas entre ellas ni a 900°C. A mayor temperatura de sinterización, menor es el tiempo requerido para conseguir un mayor grado de unión entre las partículas de polvo en el compacto. La sinterización consta principalmente de la fuerza motora de la reducción de la energía de superficie. Bajo la influencia de calor, la multitud de superficies de la probeta en verde, la superficie entre partículas se reduce formando puentes entre ellas con la reducción de energía de superficie que este fenómeno comporta [95][96][97].

Para conocer un poco mejor los procesos que suceden durante el TT, primero hay que conocer el estado en el que se encuentra la muestra después de la síntesis mecánica y antes del TT. El fenómeno físico en el que se basa la aleación mecánica es la difusión. Durante el proceso de molienda se produce una deformación plástica severa de las partículas de polvo, generándose así un gran número de defectos. Adicionalmente, a causa de las fracturas que se producen en las partículas se producen muchas microfisuras, y esto provoca la formación de superficies libres que conducen a un aumento de la energía interna. La cual permite la movilidad de los átomos de superficie, produciendo las transformaciones estructurales. Mayoritariamente en la síntesis mecánica existen dos mecanismos por difusión: la difusión por vacantes o por límite de partícula [81]. Los dos mecanismos se rigen por las leyes de Fick, donde D es el coeficiente de difusión y determina la velocidad de difusión según la ecuación de tipo Arrhenius:

$$D = D_0 e^{-E/kT} \quad (4. 21)$$

De esta ecuación se puede deducir que la temperatura (T), favorece la difusión. Por otro lado, la velocidad de la difusión se verá afectada por la energía de activación (E). Procesos con energías de activación bajas presentarán una

difusión alta, mientras que procesos con E elevadas implicarán una difusión lenta.

El principal mecanismo involucrado en la sinterización es la difusión, gracias a este transporte de masa se crean cuellos entre las partículas y nuevos límites de grano. En la Figura 4.46 se presenta esquemáticamente el proceso de formación de los límites de grano durante la sinterización. La última etapa del proceso se observa claramente en la muestra de TT 900°C donde muchas de las partículas han formado límites de granos entre ellas, disminuyendo así la porosidad.

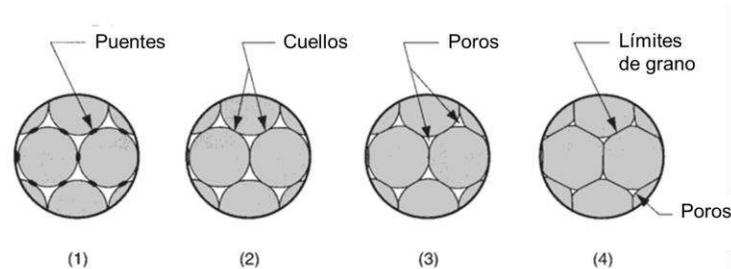


Figura 4.46 Proceso de sinterización a nivel microscópico: (1) la unión de las partículas empieza en las zonas de contacto, (2) los puntos de contacto evolucionan a cuellos, (3) los poros entre partículas reducen su tamaño (4) los puentes son aumentan de tamaño y se forman los límites de grano [95] .

La alta porosidad que presenta la aleación HEA1 después del proceso de sinterización, puede ser debida a una compactación de la muestra insuficiente. Industrialmente, los polvos metálicos se suelen compactar a unas presiones de 700 Bar para compuestos de aluminio a 7000 Bar para hierros y polvos de acero[95][98][99][100][101]. El gran número de defectos (poros) encontrados en las probetas sinterizadas, parece indicar que el material no tendrá una gran resistencia mecánica. Las secciones longitudinales son las que presentan menor porosidad por el simple hecho de que el pulido es más superficial en estas secciones, comparadas con las transversales que son una sección más interior en la pieza.

Después de una hora de tratamiento térmico todas las muestras presentan el precipitado negro de forma esférica que ya se observaba con

anterioridad al TT. Este precipitado presenta una composición de Al-O según el EDS obtenido, como se muestra en la Figura 4.47. Aparentemente, el precipitado no ha sufrido cambios en el proceso del TT y se mantiene igual que en la muestra previa sin TT.

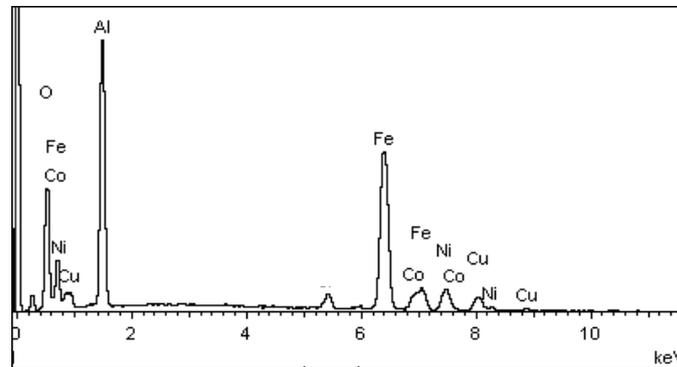


Figura 4.47 EDS de una partícula negra encontrada en todas las muestras de la aleación HEA1

Al mismo tiempo, la probeta con TT a 600°C presenta en los límites entre partículas un precipitado que está constituido por alto contenido en oxígeno y los elementos presentes en la aleación. En la Figura 4.48 se presenta una ampliación de una micrografía y el EDS del óxido.

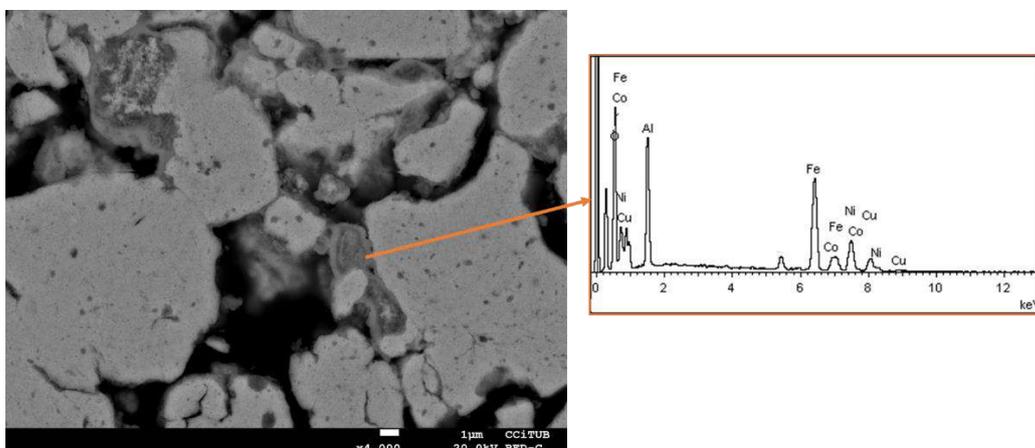


Figura 4.48 Micrografía y EDS de los óxidos formados en la aleación HEA1 con un TT a 600°C.

Estos óxidos crecen entre las partículas, conectándolas, pero no dentro de ellas. Los óxidos pueden ser ocasionados debido al aire que queda retenido en las porosidades durante la etapa del compactado. Aunque en mucha menos cantidad, los óxidos también se pueden encontrar en la muestra HEA1 con TT a 700°C, como se advierte en el análisis de línea de la Figura 4.49:

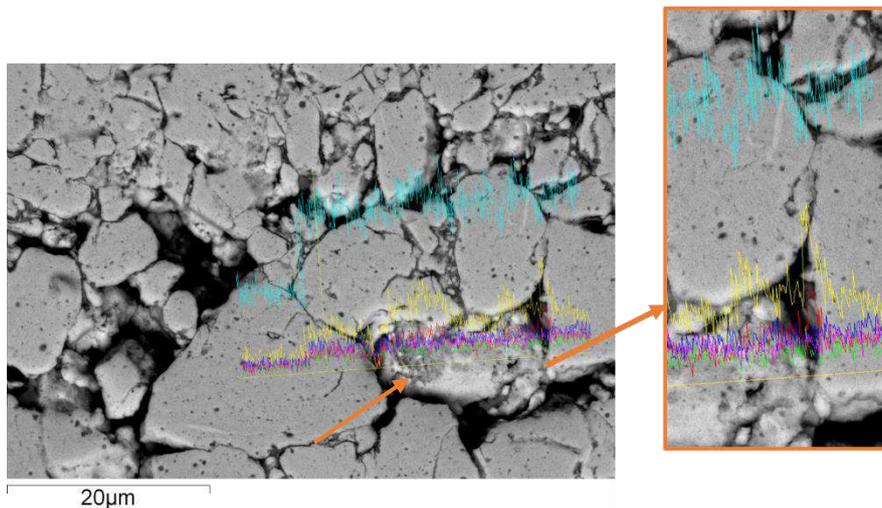


Figura 4.49 Microanálisis en línea de la muestra HEA1 700°C TT. Colores de las líneas: Azul celeste: Fe, amarillo: Al y rojo: O

En el microanálisis en línea se observa que todos los elementos se encuentran relativamente estables a excepción del aluminio, el hierro y el oxígeno. Las mayores oscilaciones de elementos se encuentran en una zona irregular de la morfología de la muestra. La primera zona, marcada con la flecha naranja de la izquierda, muestra un aumento de aluminio y un aumento (ligero) de oxígeno. La segunda zona entre dos partículas, la flecha naranja de la derecha presenta un claro aumento de aluminio y de oxígeno y siendo su máximo cuando el microanálisis de línea se sitúa sobre una de las partículas negras que se pueden encontrar a lo largo de la muestra. Hecho que descarta que estas zonas negras en las partículas sean porosidades. Con las proporciones obtenidas en los resultados de EDS, por el comportamiento que presentan los elementos presentes en la aleación respecto a la oxidación, y observando el diagrama de fases del Al-Fe, la tonalidad oscura del óxido en SEM-BSE, se concluye que los óxidos son óxidos de aluminio o alúmina. El hierro que aparece en el microanálisis EDS es posible que sea debido al propio de la matriz.

En cuanto a la evaluación visual de la estabilidad composicional de las muestras por SEM, se puede concluir que la HEA1 es capaz de superar la temperatura de trabajo de la aleación molturada CuFeCo. La aleación HEA1 presenta una composición estable a los 700°C de TT, no se ha denotado ninguna disgregación de ninguno de los elementos presentes. La composición por EDS de la solución sólida antes del TT y después de los dos TT se recoge en la Tabla 4.23. Las fases se identifican en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase B: fase negra y SS solución sólida:

Tabla 4.23 Composiciones en %peso de las muestras HEA1 sin TT y con los diferentes TT.

Tiempo de molienda (h)	TT (°C)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
40h	-	SS	54	14	11	13	6,1
		B	28	31	5,1	5,8	3,0
	600	SS	49	11	9,4	10	4,8
		B	29	32	5,1	5,9	3,0
	700	SS	55	10	10	11	5,3
		B	52	12	11	11	4,9

En cambio, la probeta con un TT a 900°C no mantiene la estabilidad microestructural, hay una obvia disgregación de los diferentes elementos presentes en la solución sólida formando una estructura de grano fina. En las micrografías se observa claramente tres fases diferenciadas: una fase blanca, una fase gris claro y una fase gris más oscura.

Dentro de este análisis, una micrografía tomada a más aumentos de la zona transversal de la probeta muestra con más claridad la diferenciación entre fases y composiciones, Figura 4.50 (izquierda).

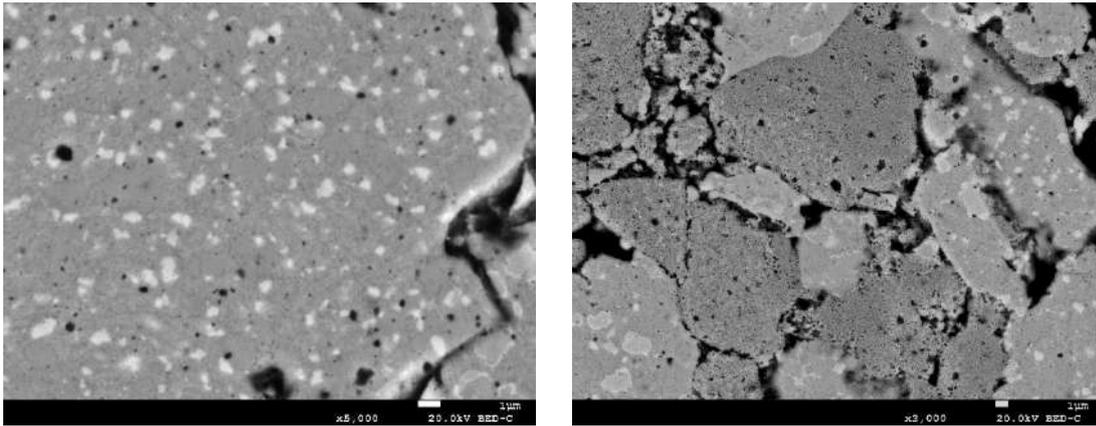


Figura 4.50 Izquierda: micrografía a altos aumentos de la muestra HEA1 con TT a 900°C donde se denotan las diferentes fases con distintas tonalidades.

Derecha: micrografía en la que se puede observar un precipitado de cobre (fase blanca) entre diferentes partículas.

La fase blanca, identificada como mayoritariamente cobre, se forma en los límites de grano de las diferentes fases y entre diferentes partículas. Estas zonas son más ricas en defectos, como vacantes, que favorecen la difusión y, de ahí, la formación de las nuevas fases y, a su vez, acumulan energía. Dado que estabilizar una aleación Cu-Fe es complicado, debido a la poca miscibilidad del propio sistema, es lógico que el elemento que se disgregue con mayor facilidad sea el cobre [102]. El Cu y el Fe sólo son solubles en una zona de composición reducida del diagrama de equilibrio, donde el hierro es 0,1% at en Cu o 1,8% de Cu en Fe y la composición de Fe y Cu en la aleación HEA1 es mucho mayor. Con este hecho, se demuestra que esta aleación no es termodinámicamente estable, y al proporcionar temperatura al sistema, este evoluciona a una estructura más estable. Así mismo, hay estudios sobre la aleación Fe-Al-Cu que concluyen que la adición de Al al sistema Fe-Cu favorece la difusividad del cobre hacia los límites de grano [48]. El aluminio, a pesar de tener el punto de fusión más bajo, 660°C, no presenta disgregación de la matriz de la aleación.

Para confirmar la estabilidad del cobre en la aleación a tratamiento térmico 700°C, obvia por microscopia electrónica, se realiza un análisis de DRX. El difractograma obtenido se muestra en la Figura 4.51 junto con el difractograma de los polvos sin molturar y la aleación inicial a 40h de molienda.

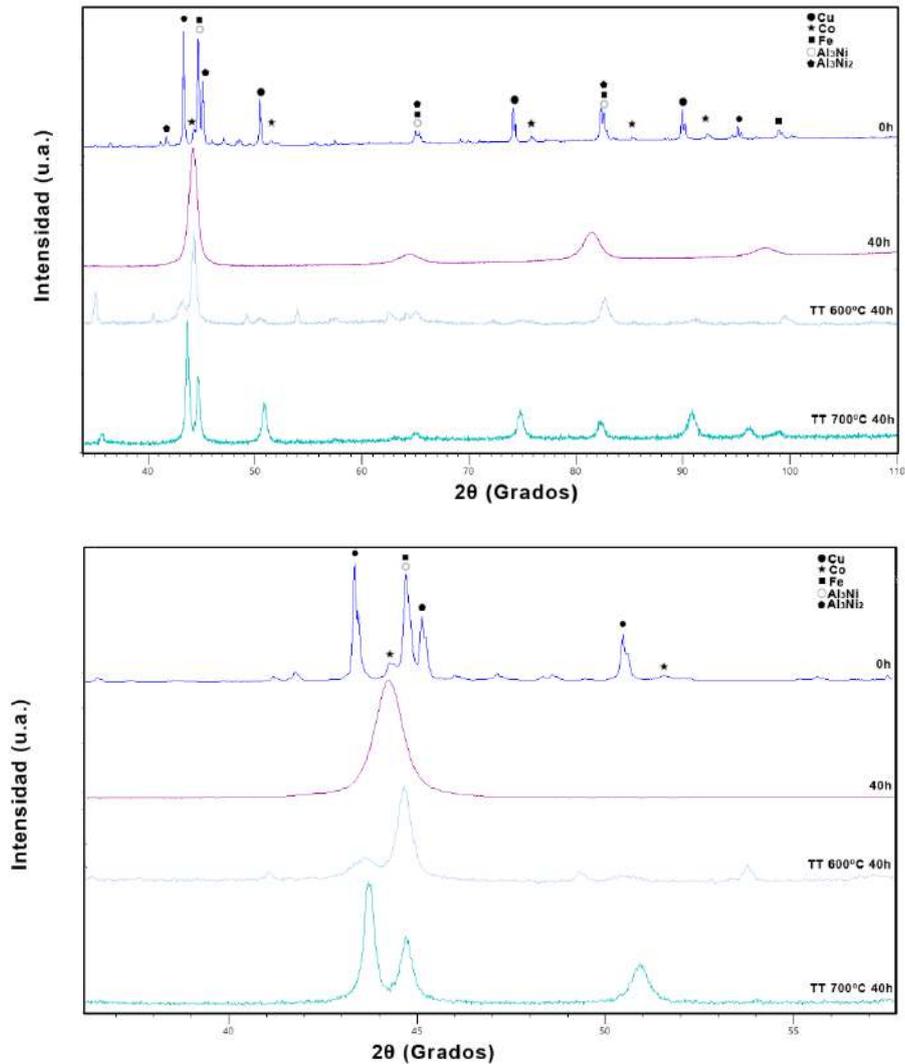


Figura 4.51 Difractogramas de la aleación HEA1. De arriba hacia abajo: polvos sin allear, con 40h de molienda: sin TT, con TT a 600°C y con TT a 700°C

Comparando el difractograma de la aleación HEA1 a 600°C de TT con el de la misma aleación sin el TT se puede advertir claramente la aparición de dos picos a 44°. Estos dos picos se diferencian aún más en el difractograma de la muestra con TT a 700°C. Estas señales corresponden al cobre y al hierro en los polvos sin procesar. Se concluye así que, aunque visualmente por el microscopio electrónico no se perciba en la aleación una disgregación del cobre, la DRX muestra este fenómeno. Por este motivo, se considera que la HEA1 no es estable a temperaturas superiores a 600°C.

4.3.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido, abreviado DSC, es un análisis muy útil para obtener resultados cuantitativos y cualitativos sobre los cambios físicos y químicos de un material al aumentar o disminuir la temperatura, como los procesos endotérmicos y exotérmicos que se producen en la muestra estudiada. Esta técnica permite determinar las temperaturas a las cuales se produce un cambio de fase, un cambio en la energía conformacional de la estructura del material, así como la fusión o evaporación de algún compuesto.

Para confirmar el punto hasta el cual la muestra mantiene la estabilidad térmica y los cambios que sufre su microestructura con la temperatura, se realiza a la muestra HEA1 una calorimetría diferencial de barrido.

La muestra HEA1 a 40h de molienda, en forma de pastilla, se ha sometido a tres ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento entre 30 y 600°C. Los ciclos obtenidos se presentan todos juntos en la Figura 4.52, ya que tiene sentido observarlos tanto de forma individual, como en conjunto.

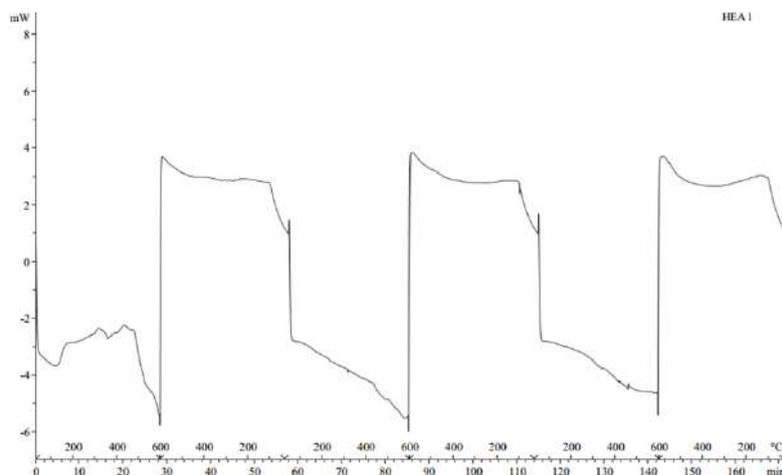


Figura 4.52 Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la muestra HEA1. 3 ciclos de 30 a 600°C de calentamiento, seguidos de enfriamiento.

En el caso de la técnica DSC en el eje de las abscisas se representa el tiempo y la temperatura y en el de las ordenadas el flujo calorífico. Cuando este flujo es positivo, quiere decir que hay un desprendimiento de calor por parte de la muestra, y cuando el flujo es negativo significa que la muestra absorbe calor.

Es decir, siempre que haya un pico positivo es un proceso exotérmico y siempre que se obtenga un pico negativo hay un proceso endotérmico. En el caso de la HEA1 se pueden comprobar tres comportamientos totalmente diferentes durante los tres partes del ciclo de calentamiento. El primer tiempo de calentamiento tiene un perfil mucho más irregular y abrupto comparado con los dos tiempos posteriores de calentamiento. Cabe destacar que la técnica DSC es una técnica muy sensible y es capaz de detectar los mínimos cambios producidos en la muestra. Por esto hay que plantearse como estarían, energéticamente hablando los átomos inicialmente de la muestra, ya que la conformación cristalina tiene un proceso fundamental en el almacenaje de energía. La síntesis mediante MA favorece la solubilidad de metales que termodinámicamente no son fácilmente miscibles y largos periodos de tiempo de molienda a altas velocidades confiere a las muestras un alto contenido en defectos y tensiones. Por esto, partimos de una aleación cinéticamente estable pero no termodinámicamente, es una estructura altamente tensionada. En consecuencia, en el primer ciclo de calentamiento los átomos asumen una conformación de menor energía y se minimizan las energías de enlace, produciendo una línea base poco definida. Para interpretar de una forma más cuidadosa el primer ciclo de calentamiento, se amplía la zona en la gráfica (Figura 4.53):

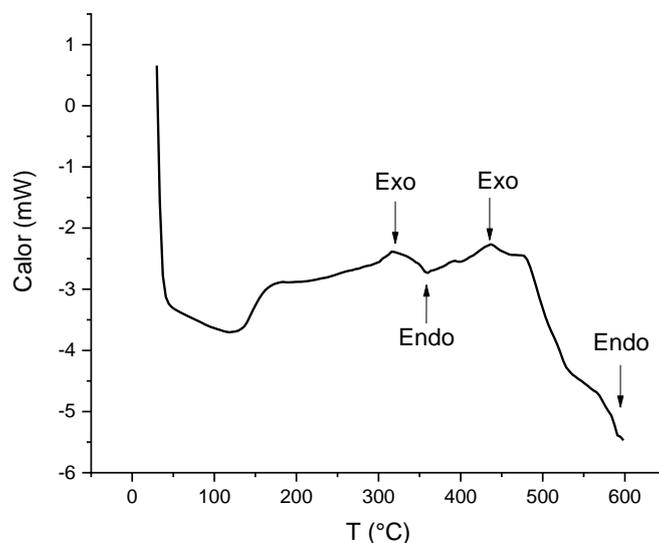


Figura 4.53 Ampliación del primer ciclo de DSC de la muestra HEA1 40h, (zona de aumento de temperatura)

Durante el calentamiento de la HEA1 hay una primera absorción brusca de calor de 0 a 100°C. En primera etapa, la muestra puede estar homogeneizando el calor en toda la muestra, ya que, al ser porosa, su transferencia no es tan efectiva. Este cambio tan abrupto en el cambio de la línea base, endotérmico, también puede ser causado por un error en la realización del análisis. En cambio endotérmico tan brusco implica que la bandeja de referencia es demasiado ligera como para compensar el peso de la muestra [103]. Seguidamente, hay una pequeña pendiente positiva, es decir, desprendimiento de calor, de 150 a 300°C, con un máximo a 300°C. Los máximos representan un proceso exotérmico; estos procesos pueden ser desde una reacción química a una liberación de energía conformacional. Para la aleación HEA1 es más coherente que los dos máximos que se detectan sean de liberación de energía conformacional; los átomos se organizan en una conformación de energía más baja y se libera el exceso de energía. A más temperatura, los átomos tienen más energía termodinámica para difundir y alcanzar posiciones con energías más bajas. En el caso contrario están los valles. Estos mínimos representan procesos endotérmicos. Algunos de los procesos endotérmicos que se pueden detectar en DSC como mínimos son los cambios de fase, dos fases o materiales que cristalizan a diferentes tiempos o una transición de estructura cristalina a amorfa. Este mínimo es posible que sea causado por el inicio de la formación de alguna fase, como de igual manera, la caída brusca de 500 a 600°C puede ser causada por el inicio de la disgregación del cobre de la matriz.

Una vez se ha realizado el primer ciclo, los perfiles durante el calentamiento de la HEA1 son completamente diferentes:

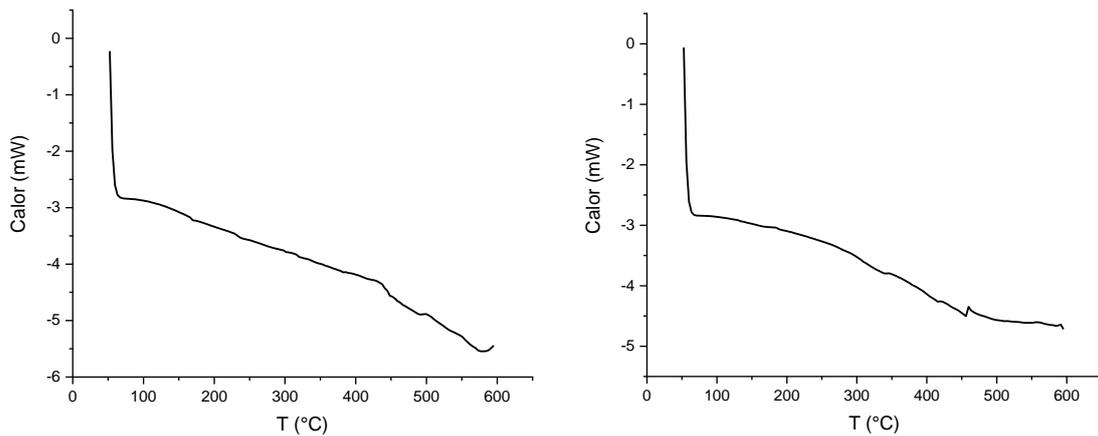


Figura 4.54 Parte de calentamiento en los dos ciclos posteriores de la HEA1 40h. De izquierda a derecha: segundo ciclo y tercer ciclo.

En los ciclos presentados en la Figura 4.54 se puede apreciar claramente, comparando con la zona de calentamiento del primer ciclo, que ya no aparecen los picos tan marcados exotérmicos y endotérmicos. En el segundo ciclo aún se puede apreciar un pequeño valle próximo a los 600°C, producido por la disociación del cobre de la solución sólida. En este punto los átomos ya han adquirido una conformación energética más baja y ya no hay formación de fases nuevas. Es probable que si esta muestra se observara por SEM-EDS se detectara la formación de nuevas fases y la disgregación del cobre, un caso similar al ya observado en la HEA1 40h sometida a un TT a 600°C durante 1h.

### 4.3.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación

Uno de los aspectos clave en el desarrollo de un nuevo material es una óptima caracterización. Por ello es tan fundamental conocer tanto la microestructura del material como sus propiedades físicas.

En PM el desconocimiento de estas propiedades puede traducirse en una imposibilidad de ejecutar correctamente el diseño previsto o en el fallo de la pieza durante su aplicación. Por esto, en este apartado se van a estudiar algunas propiedades físicas tales como las propiedades magnéticas, la densidad y el comportamiento en medios salinos.

#### 4.3.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID

En la actualidad, las aplicaciones del magnetismo son muy variadas y el estudio de nuevos materiales magnéticos ha adquirido un rol central en nuestra tecnología como un medio eficiente de almacén de datos.

Los polvos metálicos de partida Cu-Fe-Co presenta propiedades magnéticas significativas después de un proceso de molienda. La relación de su magnetismo con el tiempo de molienda ha sido estudiado previamente en el grupo [1][94]. Esta aleación es de naturaleza ferromagnética debido a la presencia de grandes agrupaciones (clústeres) de Co-Fe [104]. Estos clústeres son debido a que la  $\Delta H_{mezcla}$  Fe-Co es negativa, los dos elementos se mezclan, pero la  $\Delta H_{mezcla}$  del sistema Cu-Fe y del Cu-Co son positivas, impidiendo que estos elementos se mezclen entre sí [105]. Asimismo, no se han realizado muchos estudios de magnetismo con aleaciones HEA, aunque los HEA a base de FeCoNi son candidatos ideales para materiales como imanes blandos.

Las aleaciones ferromagnéticas cuando se someten a un campo magnético externo  $H$  adquieren un momento magnético  $m$ , que también se orienta en la dirección del campo. Otro parámetro para definir es  $M$ , magnetización, como el momento magnético por unidad del volumen del sólido:

$$M = m/V \quad (4.22)$$

En la mayor parte de los materiales  $M$  es proporcional al campo magnético  $H$ , por una constante de proporcionalidad conocida como susceptibilidad magnética,  $\chi$  según la ecuación:

$$M = \chi H \quad (4.23)$$

Aun así, existen materiales ferromagnéticos que no cumplen esta relación, ya que  $\chi$  no es siempre constante. Un ejemplo de estos materiales se representa en la Figura 4.55 como ciclo de histéresis:

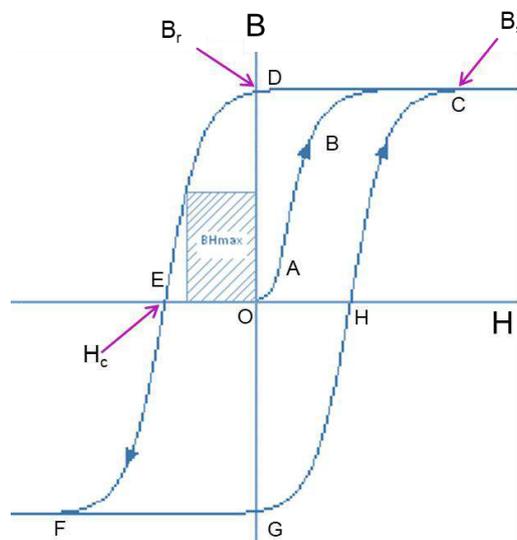


Figura 4.55 Ciclo de histéresis de un material ferromagnético

Se representa la componente  $B$  en la dirección del campo aplicado en función de la magnitud de este campo. Del punto inicial  $O$  al  $C$  corresponde a la curva de magnetización inicial. En el punto  $C$  se llega a la magnetización de saturación  $M_s$ , donde la muestra está magnéticamente saturada. En este punto la magnetización ya no es reversible, es decir que al disminuir el campo aplicado  $H$ ,  $M$  no seguirá el camino  $CBA$ , sino que seguirá el  $CD$ . En el punto  $D$  se obtiene para el material el parámetro remanencia ( $B_r$ ).

A continuación, se incrementa el campo en sentido negativo (desmagnetización) hasta el punto E. En este punto el  $M$  es igual a 0 y el valor absoluto del campo aplicado se denomina campo coercitivo ( $H_c$ ). Si representamos el campo magnético total ( $B$ ) versus  $H$ , el área que ocupa el mayor rectángulo bajo la curva de desmagnetización del ciclo es el producto de energía máximo ( $BH_{max}$ ). Cuanto más alto es este valor, se necesitarán energías desmagnetizantes más fuertes para reducir la magnetización a cero, por esto es un parámetro importante en imanes permanentes (ferromagnéticos duros) [106][107].

Como se ha comentado anteriormente (Cap. 3), las muestras se preparan en una línea recta de polvo lo más fina posible. Esta morfología se adopta para evitar el efecto de la anisotropía de forma [107]. Asimismo, se ha evaluado la posible contribución magnética de las resinas que se utilizan para contener el polvo metálico. Se ha comprobado que su efecto es despreciable.

Se ha realizado el estudio de los parámetros magnéticos  $H_c$ ,  $B_s$  y  $B_r$  en función del tiempo de molienda. Al analizar todas las muestras se ha obtenido un ciclo de histéresis, por este motivo se puede concluir que todas las muestras presentan un comportamiento ferromagnético blando ( $H_c \leq 100$  Oe). Para evaluar la variabilidad de las propiedades magnéticas con la temperatura, las medidas se han tomado a: 5K y 300K. Se ha escogido la temperatura de 300K ya que es temperatura ambiente y muy probablemente la temperatura de aplicación. Así mismo era necesario considerar una temperatura alejada, por este motivo se consideró el estudio a 5K. La diferencia de la toma de medidas a 5K es que a esta temperatura la aleación no presenta distorsión causada por la agitación térmica, de manera que la muestra presenta su comportamiento magnético real.

En la Figura 4.56 se presenta el ciclo de histéresis de las muestras de la aleación HEA1 a diferentes tiempos de molienda y a 300K de temperatura. Los valores de  $B_s$ ,  $B_r$ , la  $H_c$  y la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) se muestran en la Tabla 4.24. El error instrumental en el equipo SQUID es de 0,6% en cada valor medido.

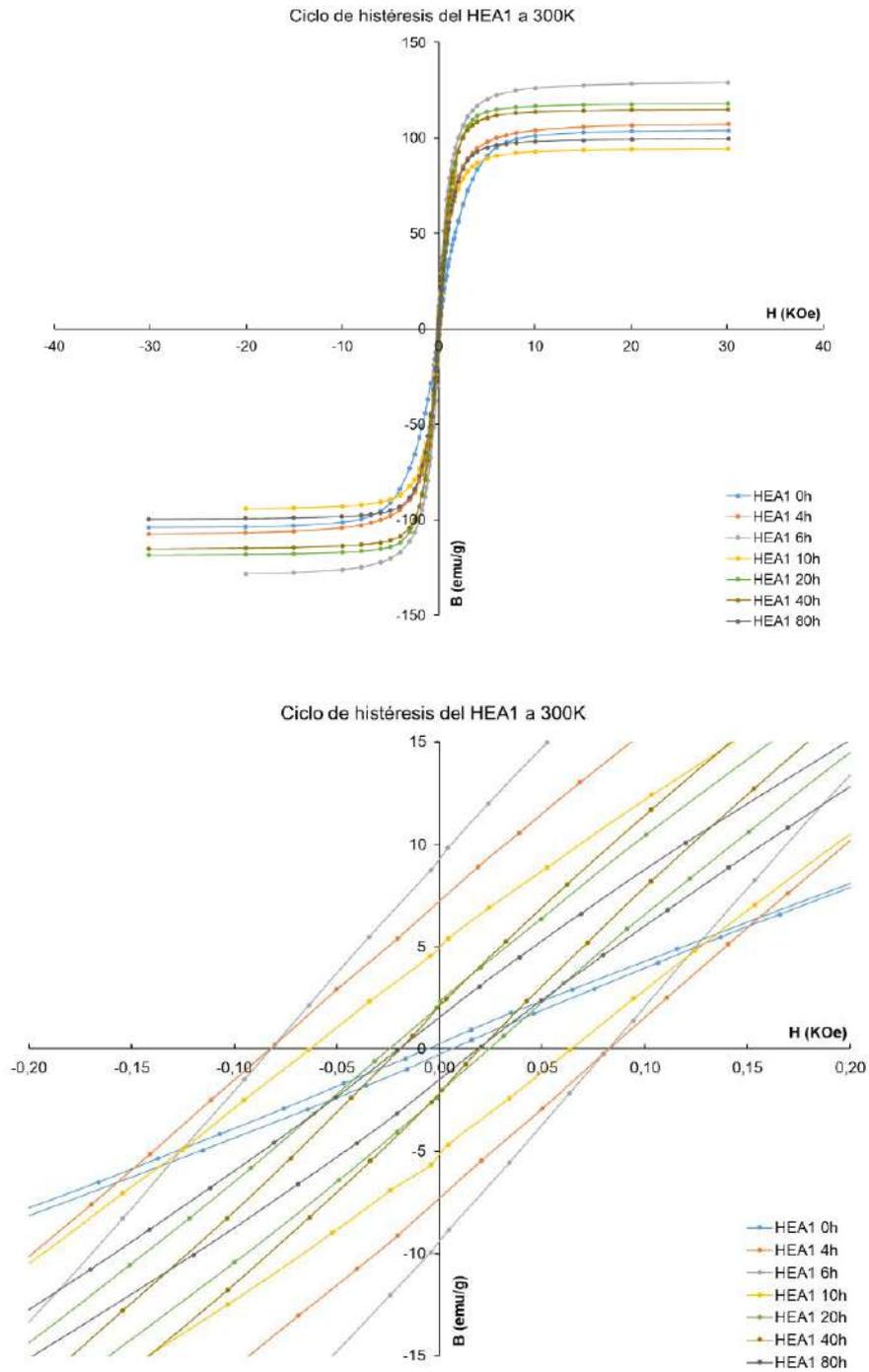


Figura 4.56 Ciclo de histéresis de la aleación HEA1 a diferentes tiempos de molienda a 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.24 Tiempo de molienda de la aleación HEA1, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 300K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	104	0,269	0,0026	6,32	503,0
4	107	7,09	0,066	82,6	6575
10	94,3	4,94	0,052	63,2	5027
20	118	2,11	0,018	24,3	1975
40	115	1,96	0,017	19,7	1568
80	100	1,52	0,015	19,7	1571

Para poder comparar de una forma más visual los datos de magnetismo en función de la duración del proceso de aleación mecánica, se han representado gráficamente en la Figura 4.57:

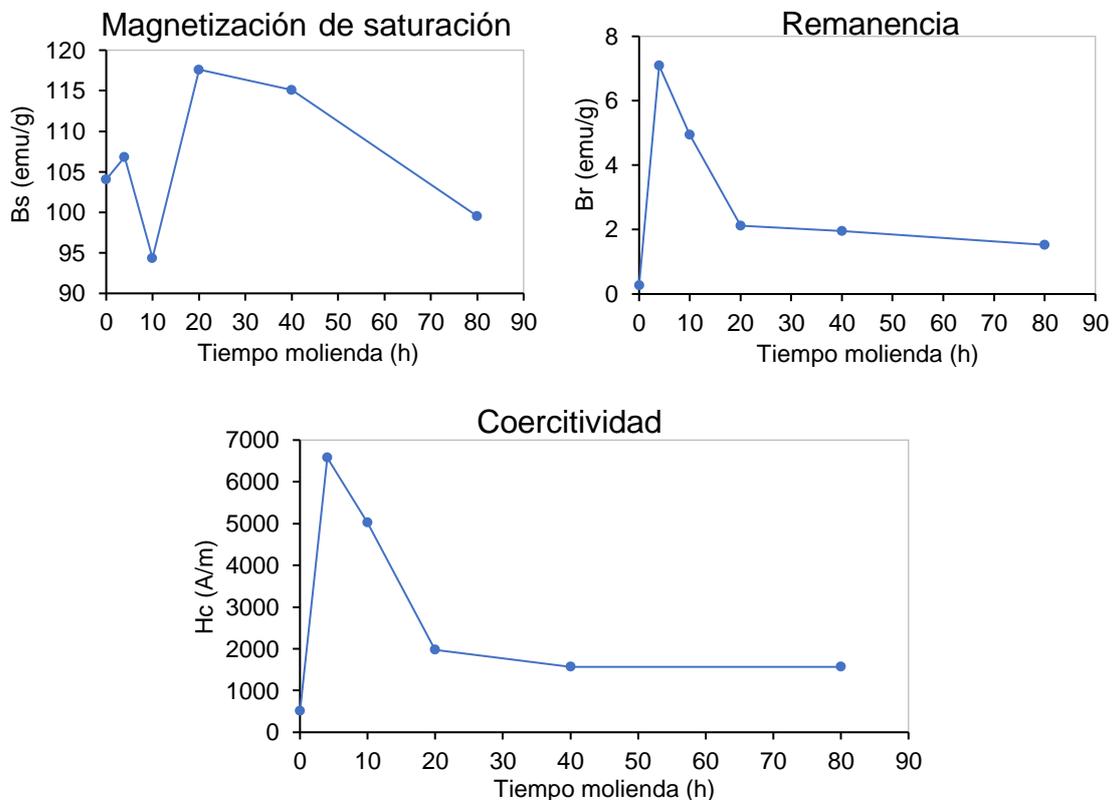


Figura 4.57 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) para la HEA1 a 300K

Con la representación del ciclo de histéresis de la muestra HEA1 se constata que se trata de un material ferromagnético con ciclos de histéresis estrechos. Este dato obtenido concuerda con lo observado previamente en la espectroscopia Mössbauer. No se alcanza la saturación en la magnetización hasta los 30 kOe. Asimismo, los altos valores de  $B_s$  (99,50 – 117,6 emu/g) y los bajos valores de coercitividad (1568 – 1975 A/m) indican que es un material ferromagnético blando.

Examinando detenidamente los datos de la tabla y la gráfica anterior de la magnetización de saturación se contempla que la muestra que presenta un comportamiento más alejado al resto es la no procesada (0h), es decir, la que contiene los materiales de partida, simplemente, mezclados. Es la que posee una  $H_c$  y una  $B_r$  más baja, presentando un ciclo de histéresis mucho más delgado e inclinado. Posteriormente, hay un aumento de estos valores de 0 a 4 h de molienda seguido de una bajada brusca de 4 a 10h. Concretamente, el valor a 10h es más bajo incluso que el de la muestra a 0h. A continuación, hay una subida de 10 a 20h y al aumentar el tiempo de molienda hasta 80h hay un descenso progresivo de la magnetización. En el caso de la remanencia y la coercitividad las dos magnitudes presentan una tendencia similar, ya que hay una dependencia matemática entre los dos parámetros. Hay un aumento de a 0 a 4h, consecutivamente una bajada abrupta de 4 a 20h y una posterior estabilización. A ningún tiempo de molienda se obtiene un valor más bajo que el inicial. En todos los casos se ve un cambio significativo en las propiedades magnéticas a partir de 20h que es cuando se considera formada la solución sólida.

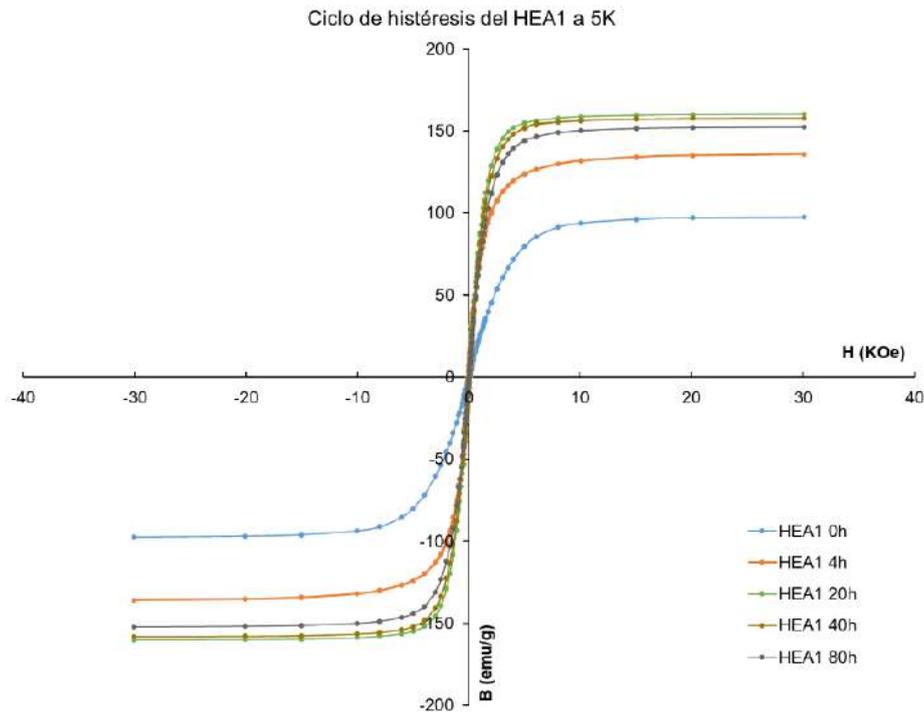
En general, las propiedades magnéticas están influidas por el tamaño de cristal, la estructura cristalina, la composición y los defectos presentes. Concretamente, la magnitud  $B_s$  se ve principalmente condicionada por la composición química y la escala atómica, como la constitución de las fases [108]. El comportamiento que sigue la HEA1 respecto la  $B_s$  puede ser justificado conforme las estructuras CC muestran una saturación más alta que las CCC [73]. A partir de 20h de molienda ya tenemos una solución sólida más formada, es decir, que la estructura predominante en la aleación será CC. Antes de ese

tiempo, tenemos una aleación que aún puede contener algún elemento inicial sin acabar de integrarse en la solución sólida CC. Cabe recordar, como se discutió anteriormente, que el Cu es de los últimos elementos en entrar en la disolución sólida. Este elemento al ser diamagnético también favorece la disminución de la magnetización al disolver los átomos ferromagnéticos como el Fe, Co y Ni.

Por otra parte, tanto la remanencia como la coercitividad presentan perfiles similares. La coercitividad ( $H_c$ ) refleja el grado de libertad para el movimiento de los límites de los dominios magnéticos. Puede estar influido por la microestructura, el tamaño de cristal y defectos, como dislocaciones [73]. El aumento abrupto de 0 a 4 h puede ser justificado con la disminución considerable del tamaño de cristal de la HEA1, pasando de un promedio de 140 nm a 23 nm, la heterogeneidad de la muestra, la introducción de deformación severa y las tensiones iniciales propias de las primeras etapas de las moliendas, además hay un inicio hacia una homogeneización. El proceso de síntesis mecánicas provoca defectos que pueden dificultar estos movimientos de los límites de dominios y disminuir la coercitividad. De ahí, que de 4 hasta 20 h haya un descenso de la coercitividad, ya que el tamaño de cristal disminuye, de 23 a 11 nm, la microdeformación aumenta y se producen cambios microestructurales en la aleación. A partir de 20h la muestra ya es más homogénea microestructuralmente y tanto el tamaño de cristal como las microdeformaciones se mantienen en valores poco variables, lo que provoca una estabilización en el valor de coercitividad y remanencia. Los cambios en las propiedades magnéticas estudiadas denotan que al aumentar el tiempo de molienda, el material evoluciona hacia una aleación magnéticamente más blanda. Este mismo hecho se ha estudiado en la mezcla de partida Cu-Fe-Co [1]. Herzwer et al. [109] observa este mismo fenómeno en las aleaciones  $Fe_{74.5-x}Cu_xNb_3Si_{13.5}B_9$  ( $x=0-1$  at%.) y explica este fenómeno con una ampliación del modelo de la anisotropía aleatoria. Los cambios abruptos que sufre la coercitividad en granos muy pequeños son debidos a la suavización en la media de la interacción de intercambio de fluctuaciones locales en la anisotropía para el proceso neto de magnetización o dicho de otra manera la contribución efectiva de la anisotropía de los granos nanométricos se ve reducida por los intercambios de las

interacciones entre granos. Semejante en el caso de las aleaciones amorfas, en que este mecanismo es la base de las nuevas aleaciones nanocrystalinas a base de Fe, para la optimización de aleaciones magnéticamente blandas. Khitouni et al. [110] Un aumento inicial de la magnetización y la coercitividad con una posterior disminución y estabilización ha sido también observado por Du [111] en aleaciones de Fe-Ni-B y Fe-Ni-Mo sintetizadas por MA. Asimismo, la aleación  $Fe_{50}Al_{30}Cu_{20}$  sintetizada por Krifa [35] mediante MA también presenta un comportamiento de la  $H_c$  semejante al aumentar el tiempo de molienda.

Seguidamente, se realizan mediciones en SQUID de las mismas muestras a 5K para comprobar la excitación térmica. A continuación, se exponen los datos obtenidos:



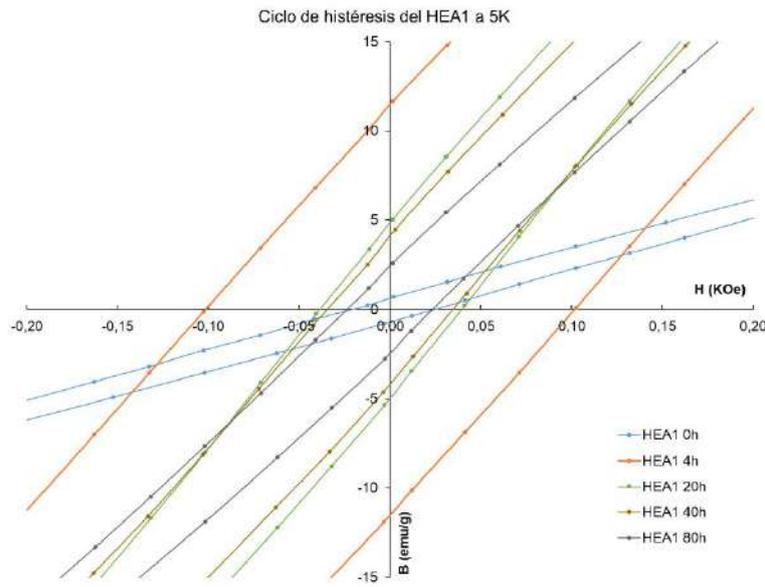


Figura 4.58 Ciclo de histéresis de la aleación HEA1 a diferentes tiempos de molienda a 5K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.25 Tiempo de molienda de la aleación HEA1, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 5K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	97,5	0,626	0,00642	22,0	1748
4	136	11,3	0,0833	101	8036
20	160	4,70	0,0293	38,0	3021
40	158	3,94	0,0249	34,0	2704
80	152	2,32	0,0152	23,7	1888

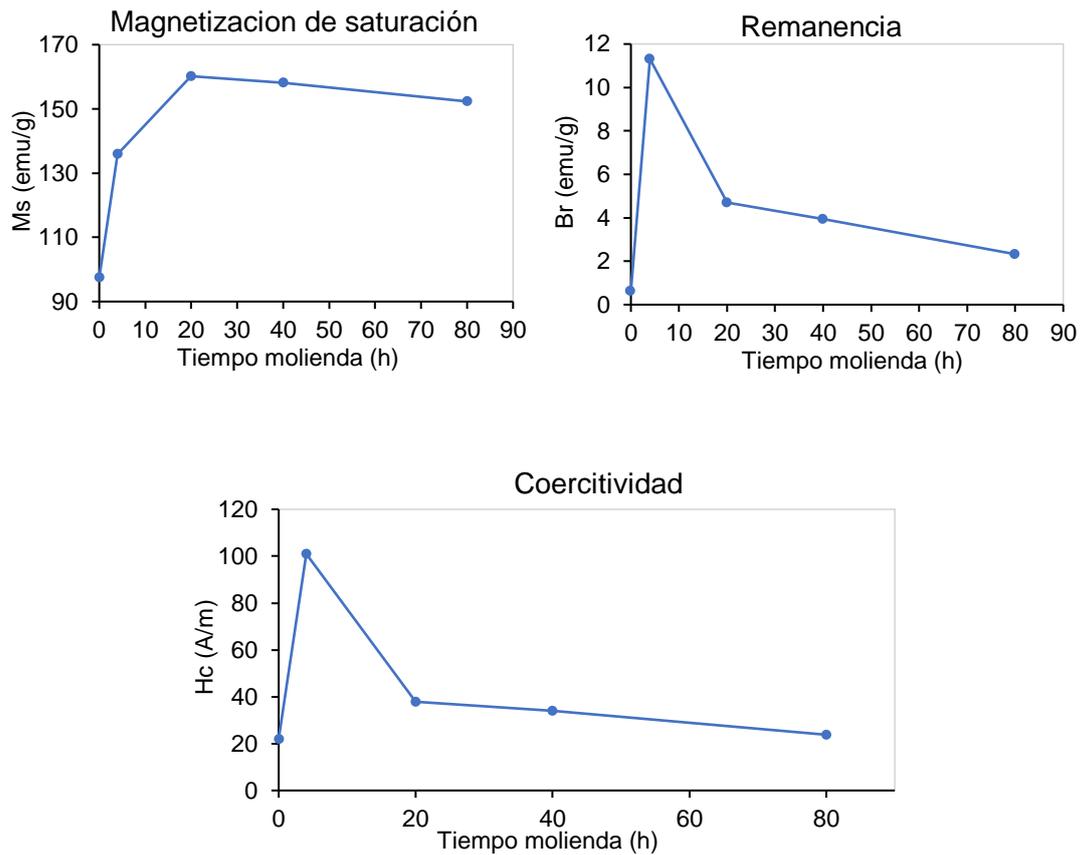


Figura 4.59 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) para la HEA1 a 5K

Una comparativa visual entre las gráficas obtenidas a 5 y 300K denota que, a ambas temperaturas, los perfiles obtenidos son similares. Por otro lado, los resultados demuestran el ya conocido efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas. Los datos obtenidos de la HEA1 a 5 y 300K indican que al disminuir la temperatura se produce un aumento de todos los parámetros magnéticos estudiados. Esto es debido a que no hay un efecto de la excitación térmica. Al reducir la temperatura se produce una disminución de la vibración térmica de los átomos y, en consecuencia, los momentos magnéticos no tienen tanta libertad para rotar y posicionarse aleatoriamente.

Una comparativa entre los dos ciclos de histéresis de las muestras HEA1 40h a 5 y 300 K refuerza de manera visual el efecto comentado anteriormente:

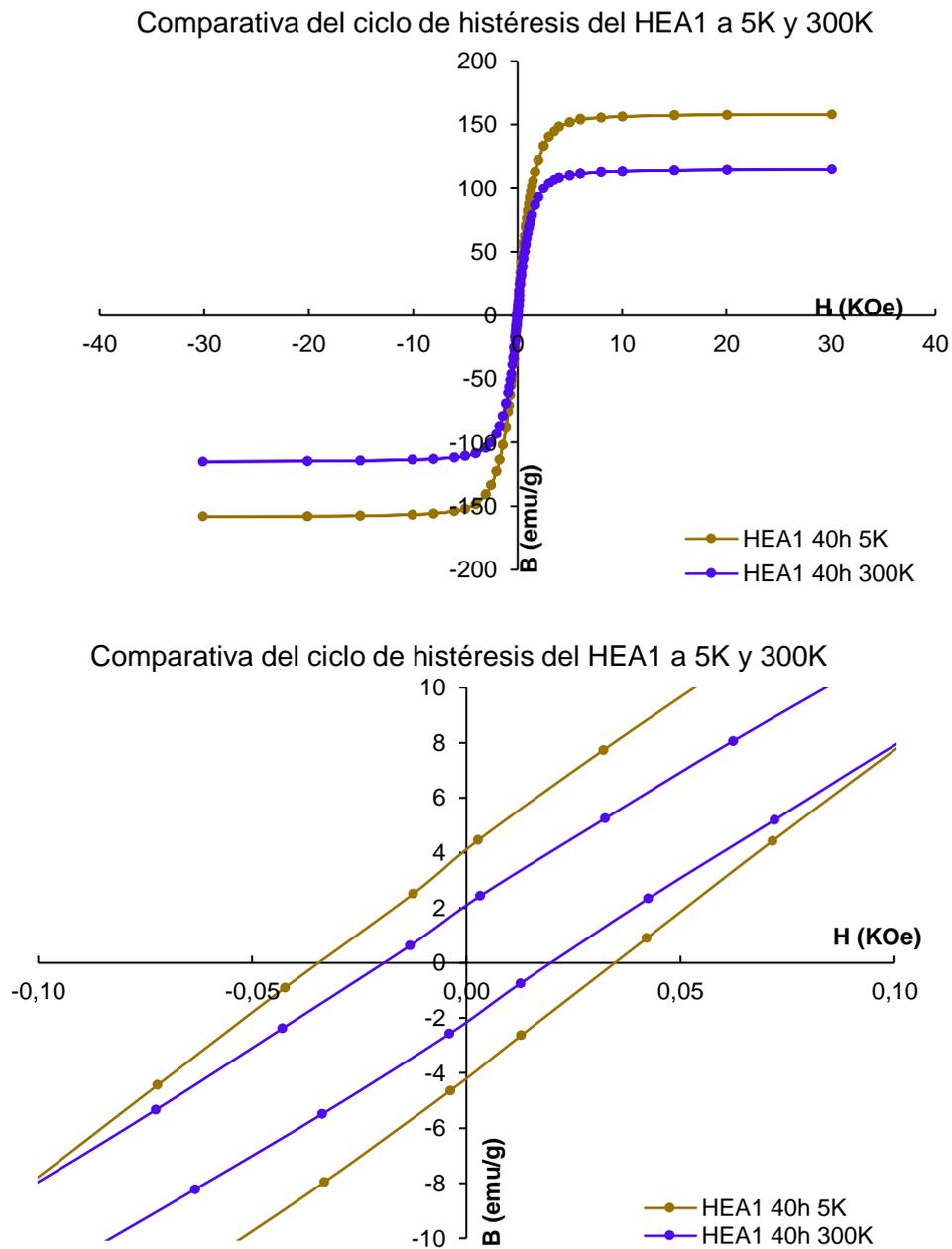


Figura 4.60 Ciclo de histéresis de la aleación HEA1 a 40h a 5K y 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Este fenómeno se demuestra numéricamente, dado que, la  $B_s$  ha aumentado de promedio, al bajar la temperatura a 5K, un 16%,  $B_r$  un 31% y  $H_c$  un 24%.

## Capítulo 4. Discusión y resultados del análisis de las aleaciones HEA

Se comparan las propiedades magnéticas de la aleación HEA1 con otras aleaciones estudiadas en la bibliografía:

Tabla 4.26 Comparación de las características magnéticas de diferentes aleaciones, en este trabajo y en la bibliografía. Si no se indica lo contrario, todas las medidas están realizadas a 300K. Abreviaturas: Aleación mecánica (MA), fusión por arco en vacío (FAV) y cámara de levitación electromagnética (ELM, del inglés)

Aleación	Método de síntesis	Fase	B <sub>s</sub> (emu/g)	H <sub>c</sub> (A/m)	Referencia
HEA1 (Fe <sub>51</sub> Al <sub>23</sub> Ni <sub>11</sub> Cu <sub>10</sub> Co <sub>5</sub> )	MA (40h)	CC	115	1568	Este estudio
Cu <sub>50</sub> Fe <sub>25</sub> Co <sub>25</sub>	MA (16h)	CCC	~103	~1100	[1]
Fe <sub>50</sub> Al <sub>30</sub> Cu <sub>20</sub>	MA (6h)	CC	192	~15277	[35]
NiCoAlFe	MA (30h)	CC + CCC	89,50	1732	[112]
FeCoNiMnAl	FAV	CC	132,2	266	[113]
FeCoNi	FAV	CCC	155,7	189	[113]
FeCoNi	MA	CC	57,83± 2,8	23695± 1178	[114]
AlCoCrFeNi	MA (30h)	CC	47,7	9653	[115]
CoCrFeCuNi	MA (25h)	CC + CCC	53,41	13209	[116]
FeCoNiCrCuAl 320K	ELM	CC + CCC	36	3501	[117]

En la tabla se recogen las propiedades magnéticas de las aleaciones más parecidas que se han encontrado en bibliografía. Las aleaciones se han obtenido por diferentes métodos de síntesis. Comparando las propiedades, es altamente visible, que la aleación HEA1 es la que tiene una de las coercitividads más altas de todas las aleaciones. Asimismo, la magnetización de saturación tiene valores

ligeramente superiores a los consultados en la bibliografía. Por todo esto, se podría considerar que la aleación HEA1 presenta buenas propiedades de material magnéticamente blando.

#### 4.3.3.2 Determinación de la densidad

La densidad de un material es una propiedad clave para seleccionarlo en una determinada aplicación. Comúnmente un material con baja densidad y alta resistencia es un material industrialmente muy atractivo. Por esto, conocer la densidad de una aleación es crucial para caracterizarla de manera adecuada y de mayor importancia aún en el caso de la pulvimetalurgia (PM). Adicionalmente, conocer la densidad permite el cálculo de otras muchas propiedades como la porosidad. En la Tabla 4.27 se presentan las densidades de las muestras aleadas de la HEA1 a 300 rpm a diferentes tiempos de molienda con la desviación estándar correspondiente.

Tabla 4.27 Densidades de la HEA1 a diferentes tiempos de molienda con su desviación estándar asociada.

<b>Densidad HEA1</b>		
Tiempo efectivo de molienda (h)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar (g/cm <sup>3</sup> )
0	6,6452	0,0275
0,5	6,5007	0,0333
1	6,4800	0,0703
2	6,5959	0,0191
6	6,7817	0,0198
20	6,7679	0,016
40	6,6958	0,0244
80	6,7422	0,0219

Los resultados se representan en una gráfica densidad vs tiempo de molienda (Figura 4.61):

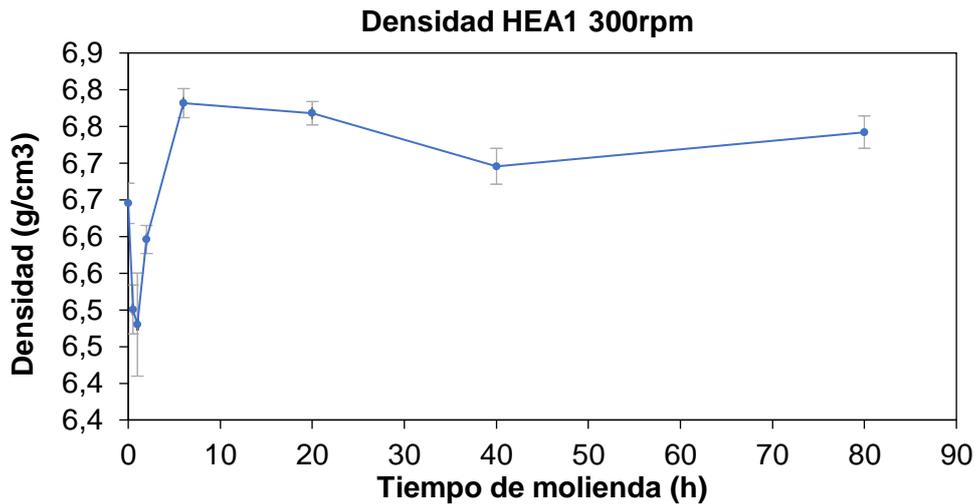


Figura 4.61 Densidad de la aleación HEA1 en función del tiempo de molienda

La densidad de una muestra viene determinada por el peso de la muestra dividida entre su volumen. En el caso de las partículas de polvo, el volumen es un factor determinante en el valor de la densidad. Anteriormente (Cap. 1), se explican detenidamente los procesos que sufren las partículas durante la molienda. En sus primeras etapas las partículas de polvo experimentan un aumento de tamaño ya que las partículas se sueldan juntas [13]. Este fenómeno es visible en la densidad de las muestras de polvo sin alear hasta 1h, donde los valores de la densidad tienen tendencia a disminuir, ya que el volumen de las partículas es grande.

En la siguiente etapa, las partículas se endurecen y se fracturan con más facilidad, reduciendo así su tamaño. Al disminuir de tamaño las partículas, la densidad aumenta, como sucede en las etapas de molienda de 1h a 6h.

Si la molienda es suficientemente larga energética, se alcanza el estado estacionario. En este punto, aparecen partículas más grandes, debido a que las partículas más pequeñas pueden resistir la deformación sin fracturarse, tendiendo el global de la muestra a un tamaño de partícula intermedio [36]. Este suceso se manifiesta en las muestras de 6h a 80h, donde inicialmente se constata una ligera disminución de la densidad, de 6h a 40h, seguida de un ligero aumento. Se podría concluir que de 6h a 80h no hay grandes variaciones en los tamaños de partícula y, por lo tanto, tampoco en los de la densidad.

Adicionalmente, se ha analizado el diámetro de partícula de las muestras de 6h y 20h de molienda. Los diámetros representados gráficamente forman una campana de Gauss, donde los tamaños más comunes aparecen en el centro de la campana y los menos frecuentes, en los extremos. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.28:

Tabla 4.28 Diámetro mediano y medio de las partículas de la aleación HEA1 a 6h y 20h, su desviación estándar y su coeficiente de variación (%CV).

Tiempo de molienda (h)	$d_{10}$ ( $\mu\text{m}$ )	Mediana o $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{90}$ ( $\mu\text{m}$ )	Media ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar ( $\mu\text{m}$ )	%CV
6	11,51	32,90	71,36	39,12	29,18	74,6
20	9,333	23,72	66,70	32,61	28,98	88,9

Comparando los valores de las densidades a 6h y 20h y sus tamaños de partícula, aparentemente, los valores parecen incoherentes, debido a que el diámetro medio de las partículas de 6h de molienda son más grandes que las de 20h. Consecuentemente, la densidad de la muestra de 6h debería ser más pequeña que la de 20h, pero los resultados obtenidos por picnometría en la Tabla 4.28 Diámetro mediano y medio de las partículas de la aleación HEA1 a 6h y 20h, su desviación estándar y su coeficiente de variación (%CV). no lo corroboran. A pesar de que, aparentemente, los resultados parecen incompatibles entre ellos hay que tener en cuenta la desviación estándar de estos resultados. Aunque la media del diámetro de las partículas de molienda 6h es superior a las de 20h sus dispersiones en diámetros es muy grande, ya que así lo refleja la desviación estándar. De la misma manera, en las densidades de estas dos muestras los valores no están tan diferenciados. Por lo tanto, no se puede concluir que no sea válida la hipótesis de que a medida que aumenta el tiempo de molienda las partículas disminuyen de tamaño, y por lo tanto, aumenta su densidad.

Asimismo, hasta este punto no se ha considerado la morfología de las partículas de cada una de las muestras. En la Figura 4.62 se muestran imágenes

tomadas en el microscopio óptico de las dos muestras estudiadas. En estas micrografías se puede observar cómo la morfología de las partículas de las muestras con molienda a 6h es más angular que las partículas a 20h, las cuales tienen una forma más redondeada.

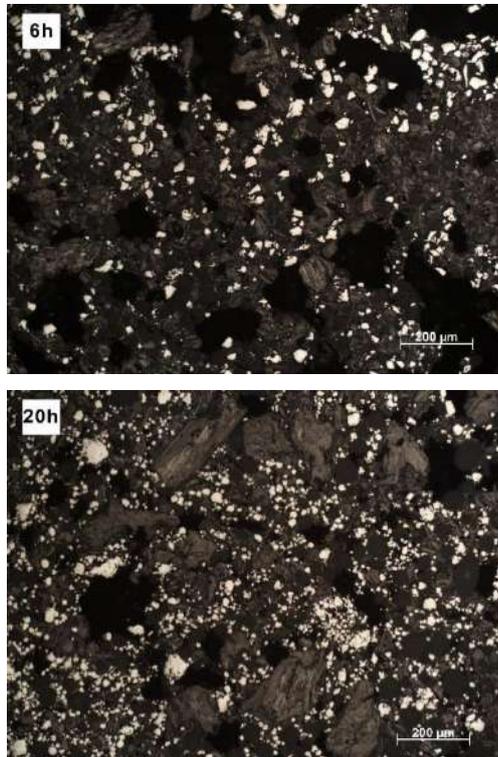


Figura 4.62 Micrografía de las muestras HEA1 a tiempos de molienda, de arriba abajo: 6h y 20h.

Es habitual en las muestras obtenidas por aleación mecánica que las partículas a tiempos más cortos presenten tamaños generalmente más grandes y angulados, mientras que a medida que se aumenta el tiempo de molienda la morfología sea más redondeada y las partículas más pequeñas. A su vez, las partículas a tiempos más largos presentan más defectos que pueden disminuir su densidad. También hay que considerar que las partículas a mayores tiempos tienden a aglomerarse. Al aglomerarse forman partículas de mayor volumen, pero menor peso, ya que contienen más aire y, por lo tanto, son de menor densidad. Este fenómeno podría explicar la disminución de densidad entre la muestra a 6h y 20h.

#### 4.3.3.3 Resistencia a la corrosión en inmersión en agua salina

El comportamiento que presentan los materiales cuando estos interactúan con otros materiales o sustancias, son las propiedades químicas. Esta interacción puede llegar a transformar el material en otro diferente, causando el deterioro o la pérdida de sus propiedades iniciales. La estructura química del material es la que confiere las propiedades químicas.

Una de las propiedades químicas más importante para los metales es la resistencia a la corrosión que poseen. La corrosión es la interacción que presenta un material con el medio en el que se encuentra. La corrosión es un fenómeno que se observa en los metales expuestos a nuestra atmósfera rica en oxígeno, y es mucho más notoria en las zonas costeras, donde los cloruros favorecen su aparición. Por esto, es muy importante su estudio en nuevas aleaciones para intentar obtener nuevos materiales que sean resistentes a este proceso.

Los cloruros presentes en el agua de mar son unos de los iones más corrosivos para los metales presentes en la naturaleza. Actualmente hay pocas aleaciones que resistan este tipo de corrosión, un ejemplo son los aceros super dúplex [118]. Es interesante de estudiar el comportamiento en un ambiente altamente corrosivo, como es el agua de mar, de la aleación HEA1 debido a su contenido de metales resistentes frente a la corrosión de como son el Al, Co y Ni.

Para la realización de este estudio se simula el agua del mar realizando una disolución de NaCl comercial al 3,5%. Se introducen las pastillas de la aleación HEA1 a 0h, 20h y 40h en 20cm<sup>3</sup> de disolución salina y se aíslan de la luz durante un mes. Transcurrido este tiempo se separan las pastillas de la disolución. Se advierte que en el líquido ha aparecido un precipitado marrón rojizo y las pastillas presentan una tonalidad similar en su superficie, como se puede observar en la Figura 4.63. Su oxidación parece generalizada con picadas, sobre todo, en las zonas más exteriores.



Figura 4.63 Muestra HEA1 40h después de un mes de inmersión en solución salina al 3,5%.

Visualmente, el color del óxido es el típico del óxido de hierro (III) o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . En las partes derecha e izquierda de la muestra también se ven otras tonalidades verdes y amarillentas. Estos óxidos podrían concordar con un óxido de níquel. Para intentar confirmar la hipótesis, se analiza el líquido decantado por ICP, aunque, la concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  es tan grande que enmascara los resultados. Por otra parte, el sólido que se encontraba en suspensión se filtra y se disuelve en un vial independiente para su análisis por ICP. En este caso, se detecta la presencia de Fe y Cu sobre el resto de los metales, pero no se puede evaluar cuantitativamente por lo mismo que sucede con el líquido, la alta presencia de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$  dificulta el análisis cuantitativo. En las tres muestras se obtienen los mismos resultados.

Para estudiar en profundidad cómo ha afectado a la microestructura de la muestra este proceso de corrosión se han analizado mediante FESEM-EDS. Se realiza un primer análisis de la superficie de la muestra, tal y como sale de la solución, aunque previamente secadas en la cámara de vacío:

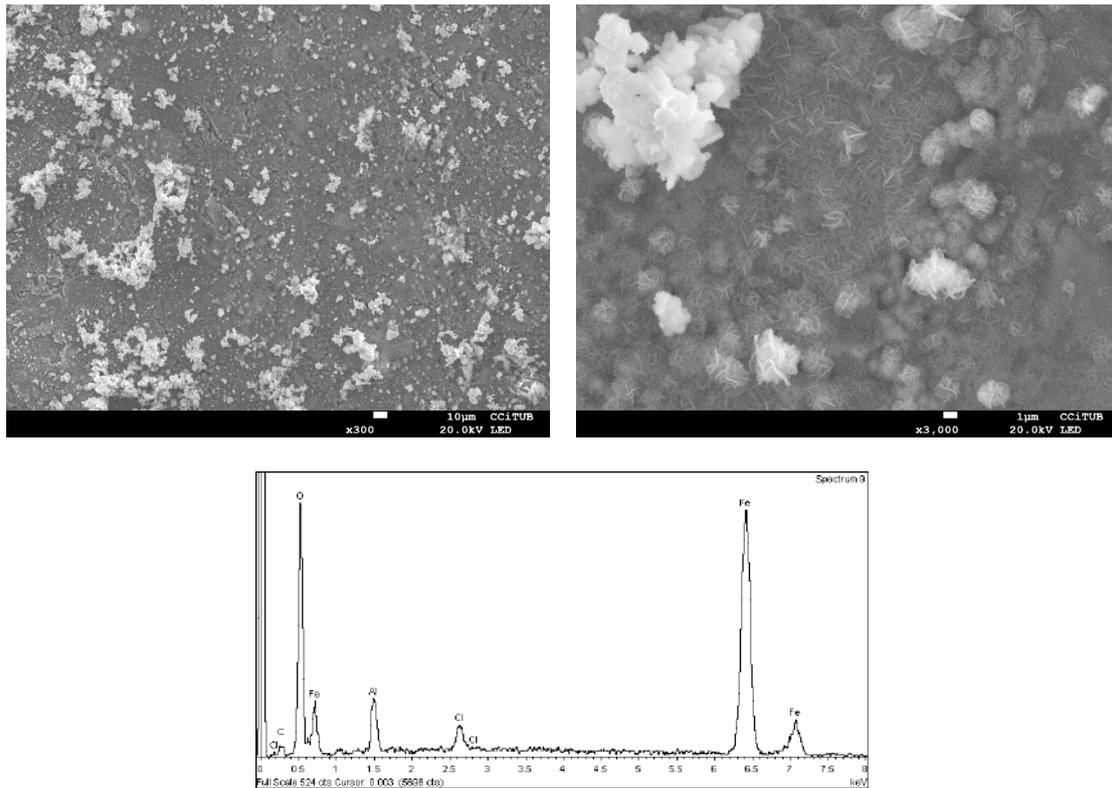


Figura 4.64 Micrográficas por FESEM-EDS de la muestra HEA1 a 0h. Parte superior de izquierda a derecha: de menos a más aumentos. Parte inferior: EDS general de la muestra

El EDS general de la muestra HEA1 0h contiene gran cantidad de oxígeno, hierro, aluminio y cloruros. La muestra HEA1 0h presenta en su capa varias morfologías. La primera que se observa es una configuración en forma de pétalos que a su vez se agrupan como en forma de flor, y, por otro lado, unas formas mucho más redondeadas constituidas por pequeños gránulos y que crecen en forma de pilares. Las estructuras en forma de flor son típicas de la hematita [119], aunque en algunas condiciones el óxido de níquel (II) también pueden presentar [120]. Para analizar con más detalle estos óxidos y que la humedad no cause interferencias, se rasca de la superficie de las tres muestras el óxido y se deja secando en la cámara de vacío una semana para su posterior observación:

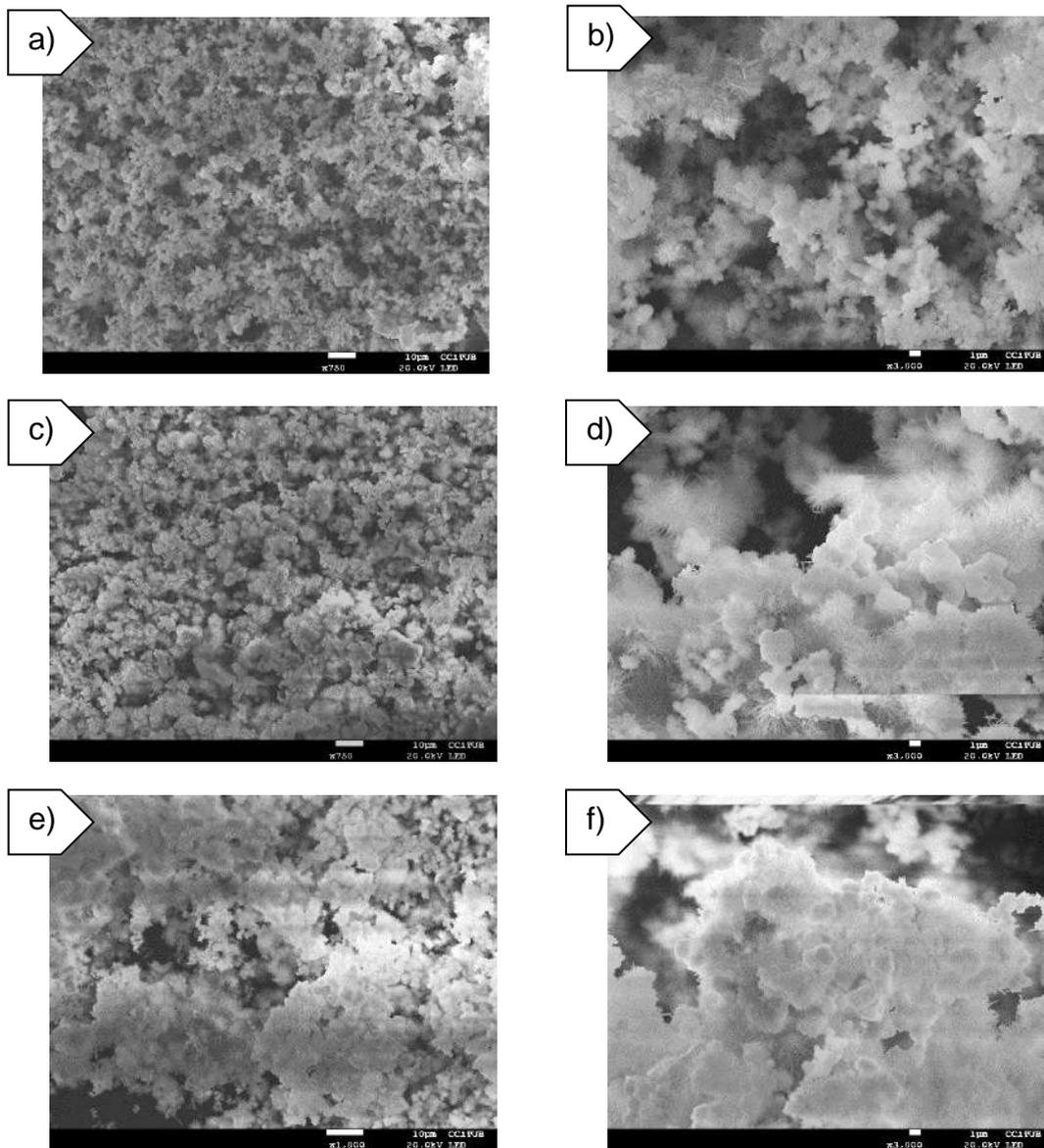


Figura 4.65 Micrografías del polvo raspado de las pastillas de las aleaciones HEA1 sumergidas en una solución 3,5% NaCl. De derecha a izquierda, la misma muestra a más aumentos. Muestras HEA1 a tiempo: a) y b) 0h; c) y d) 20h; e) y f) 40h

Hay dificultades al realizar las tomas de imágenes ya que el polvo analizado no es buen conductor y distorsiona el haz de electrones. Esto también es lógico ya que estamos observando, principalmente, óxidos que no están recubiertos ni por C ni Au. Si se realiza un EDS de todo el polvo general se obtienen los mismos resultados para las tres muestras: el óxido es

principalmente de hierro con trazas de Al y Ni. Sin embargo, si se analizan zonas concretas de los óxidos, se obtienen pequeñas diferencias entre ellos:

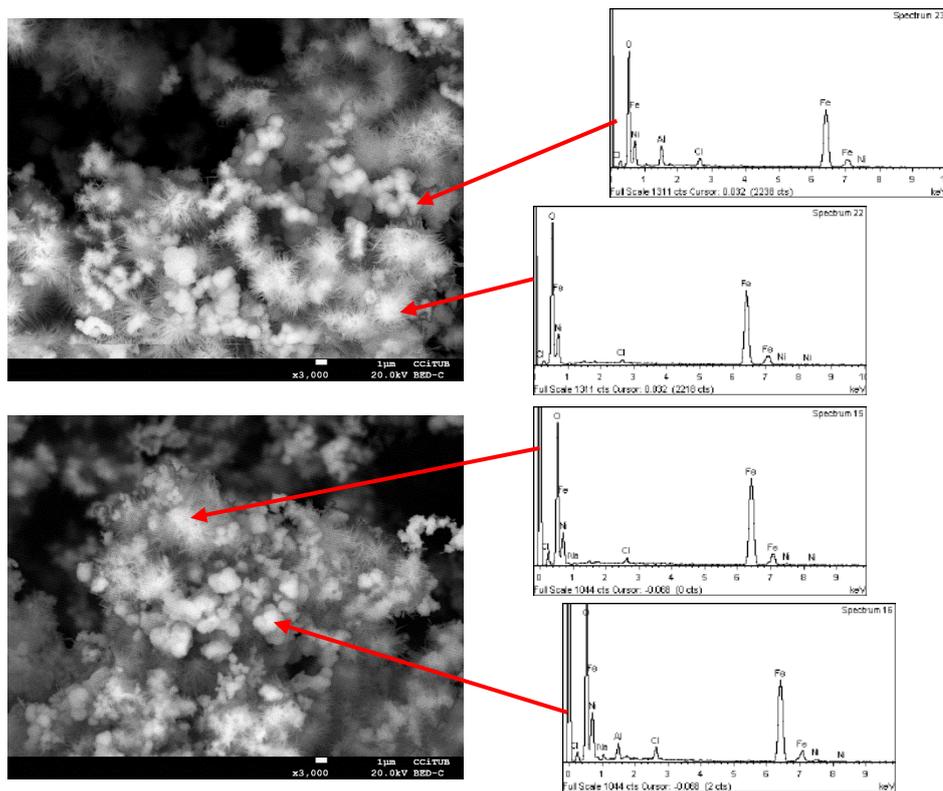


Figura 4.66 Micrografías de las muestras HEA1 20h (superior) y 40h (inferior) tomadas con electrones retrodispersados y sus EDS a la derecha.

En el polvo recogido se ven dos morfologías totalmente diferentes. Una tiene la forma de pequeños “erizos” con varillas puntiagudas que se originan en un punto común. Esta estructura está formada por óxidos ricos en hierro. Así mismo, las estructuras más esféricas también contienen un alto porcentaje en hierro y oxígeno, pero el aluminio también está presente en su estructura. Esto es lógico, considerando que el hierro es el elemento mayoritario y el que se ve más afectado por la oxidación con cloruros. Paralelamente, el aluminio es el segundo elemento más abundante y uno de los que se oxida más fácilmente formando una capa pasivadora de alúmina.

Respecto al peso de las pastillas HEA1 a 0, 20 y 40h de molienda, después de la inmersión en NaCl durante un mes, estas han ganado en peso 1,2%, un 4,2% y un 2,2% respectivamente. Aunque, aparentemente, deberían haber perdido peso porque parte del material se ha disuelto en la solución, la

ganancia de peso en forma de óxido es superior a la parte disuelta. No se puede calcular la ratio de corrosión de las muestras ya que ha habido una ganancia de peso, no una pérdida.

### 4.3.3.4 Determinación de las curvas potenciodinámicas

Para poder monitorizar el ensayo de corrosión de una forma más precisa, se realiza una polarización potenciodinámica de la aleación HEA1. Este ensayo permite obtener el diagrama de Evans para la aleación y aplicando la extrapolación de Tafel se calcula la velocidad de corrosión del material.

La muestra de HEA1 compactada, se sumerge en la solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente y se realiza el ensayo potenciodinámico con un barrido de -0,3 a 0,3 VSCE una velocidad de 1 mV/s. La Figura 4.67 muestra la curva de polarización potenciodinámica o diagrama de Evans de la muestra HEA1. Seguidamente se presenta la Tabla 4.29 con los valores obtenidos de velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

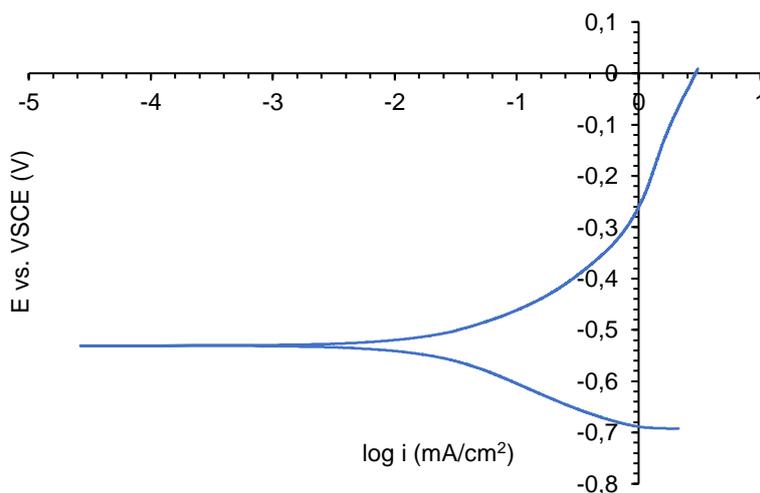


Figura 4.67 Curva de polarización potenciodinámica de la muestra HEA1 en la solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente y con un barrido de -0,3 a 0,3 VSCE una velocidad de 1 mV/s.

Tabla 4.29 Valores de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y valores obtenidos de intensidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) y densidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) a partir de la extrapolación de la ecuación de Tafel para la aleación HEA1.

Aleación	$E_{\text{corr}}$ (V) vs. SCE	$I_{\text{corr}}$ (A)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
HEA1	$-0,531 \pm 4,00 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-5} \pm 4,00 \cdot 10^{-7}$	$1,46 \cdot 10^{-5} \pm 4,00 \cdot 10^{-7}$

En la Figura 4.67 se distinguen las tres zonas principales de un diagrama de Evans. La región, o rama, inferior es la catódica, donde hay una disminución de la densidad de corriente causada por la reducción del agua y el oxígeno. En el punto más a la izquierda se encuentra la zona de transición catódica-anódica, de donde se cuantifica el potencial de corrosión. En este punto también hay un cambio de sentido de la densidad de corriente y empieza la zona anódica. En el diagrama de la muestra HEA1 no se observa la típica forma de las curvas de pasivado o es muy poco pronunciada, donde la densidad de corriente aumenta hasta un punto que se mantiene constante, a pesar de que el potencial aumente. Se observa una ligera curva, pero es muy poco marcada, con lo que el material rompería rápidamente. Aunque Yang et al. [121] asegura que la adición de los elementos Ni y Al en la aleación potencia la inhibición de la disolución de la aleación debido a una capa de pasivación, en el caso de la HEA1 esta mejora no se aprecia. Tampoco se observan picaduras, posiblemente por la naturaleza porosa de la muestra.

Después de realizar el ajuste de Tafel, con ayuda del software, a las curvas anódicas y catódicas, se determina una densidad de corriente ( $i_{\text{corr}}$ ) que se sitúa en  $1,46 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> y la intensidad de corrosión en  $1,15 \cdot 10^{-5}$  A. Por otra parte, el potencial de corrosión tiene un valor de -0,531V.

A continuación, se recogen algunos valores de potencial de corrosión, intensidad de corrosión y densidad de corrosión de aleaciones de alta entropía y aleaciones más comunes obtenidas en la bibliografía en solución NaCl 3,5% NaCl en peso en la Tabla 4.30.

Tabla 4.30 Parámetros de corrosión de diferentes aleaciones sumergidas en 3,5% NaCl en peso: Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ), intensidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) y densidad de corriente ( $i_{corr}$ )

Aleación	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Referencia
HEA1 40h	-0,531V	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$1,46 \cdot 10^{-5}$	Este estudio
Acero inoxidable 304 L	-0,34, -0,22	$2 \cdot 10^{-5}$	$6,00 \cdot 10^{-8}$ – $6,01 \cdot 10^{-7}$	[121][122]
Acero alto en carbono	$-0,577 \pm 8$	-	$2,82 \cdot 10^{-4 \pm}$ $1,2 \cdot 10^{-5}$	[123]
Fe <sub>3</sub> Cr <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> CuNi <sub>4</sub> Si <sub>5</sub>	-0,19	$4 \cdot 10^{-6}$	-	[121]
Al <sub>0,5</sub> CoCrFeNi	-0,57, -0,225	-	$1,70 \cdot 10^{-8}$ , $2,52 \cdot 10^{-7}$	[122]
Al <sub>0,5</sub> CoCrFeNi (TT 950°C)	-0,54	-	$2,22 \cdot 10^{-6}$	[122]
FeCoNiCr	-0,26	-	$3,15 \cdot 10^{-8}$	[124]
FeCoNiCrCu	-0,25	-	$1,32 \cdot 10^{-6}$	[124]
Al <sub>65</sub> Cu <sub>20</sub> Fe <sub>15</sub>	-0,773	-	$3,71 \cdot 10^{-5}$	[125]
Cu-Al-10Ni	-0,554	-	$1,02 \cdot 10^{-4}$	[126]
	-0,322		$2,2 \cdot 10^{-5}$	[127]

La muestra presenta un potencial de corrosión semejante a las muestras de HEA presentes en la tabla, pero una densidad de corriente mayor. Cuanto mayor es el potencial de corrosión y menor es la densidad de corriente, mejor es la resistencia a la corrosión de la muestra. En el caso de la aleación HEA1 ninguno de estos parámetros, comparados con otros encontrados en la bibliografía, denotan que la muestra tenga propiedades extraordinarias versus el proceso de corrosión. Como hipótesis se plantea: La aleación HEA1 presenta un alto de contenido de defectos y gran cantidad de límites de grano, esto puede favorecer a que haya más puntos críticos donde se pueda producir la oxidación. De la misma manera, estos defectos pueden favorecer la difusividad de los elementos presentes en la matriz y su disolución, si la capa pasivadora que se forma en la superficie de la HEA1 no es suficientemente aislante. Considerando

el proceso que sufren los aceros en el estudio realizado por Fauzi et al. [128], se plantea un posible escenario para la aleación HEA1 sumergida en la solución salina:

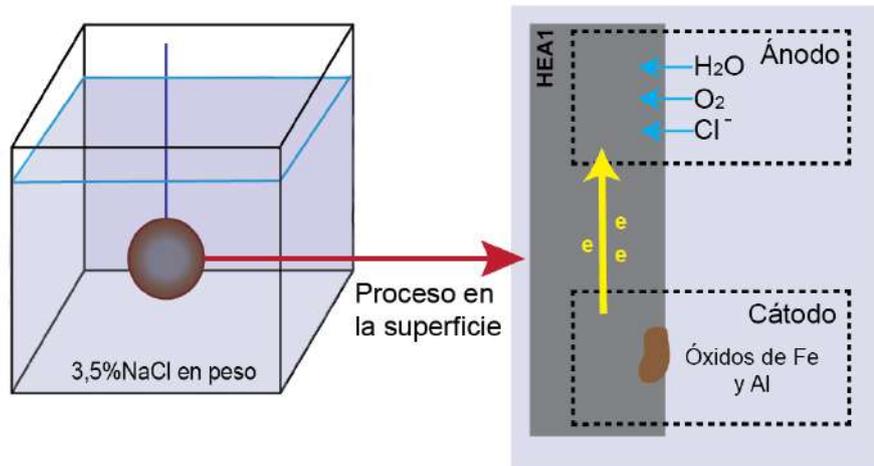


Figura 4.68 Proceso de oxidación en la superficie de la aleación HEA1 sumergida en una solución de 3,5% en peso de NaCl

Se calcula la ratio de corrosión para las muestras HEA1 40h utilizadas en los ensayos potenciodinámicos y se obtiene de  $0,14 \pm 0,05$  mm/año. Para los aceros bajos en carbono la ratio es de 0,0215 a 0,0938 mm/año [128], para el Cu-Al -10Ni es de 0,000118 mm/año [127], el de la aleación Al-Mg-Cu [129], 0,0114 mm/año en el caso de la HEA FeCoNiCrCu [124] y la HEA AlFeNiCuCr 0,064796 mm/año [130]. Comparando la ratio obtenida para la aleación HEA1 con la de la bibliografía se concluye que la HEA1 no presenta una ratio de corrosión óptima. Esto puede ser debido, a que esta aleación tiene una gran área de superficie, al ser simplemente una pastilla compactada, y, por lo tanto, mucha área de contacto con la solución salina. Este hecho favorece el proceso de oxidación.

Con el objetivo de estudiar en más profundidad la muestra después del proceso de corrosión, se realiza un análisis HR-XPS (*High resolution X-ray Photoelectron*, en inglés o Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X de alta resolución) y uno con FESEM-EDS. La microscopia permite observar la capa de óxido formada en la aleación y analizar semicuantitativamente su composición.

La Figura 4.69 muestra la superficie de la aleación HEA1. A mayores aumentos se aprecia que su superficie está cubierta de dos tipos de morfologías, una con estructura más vertical y la otra con bastones de forma dendrítica.

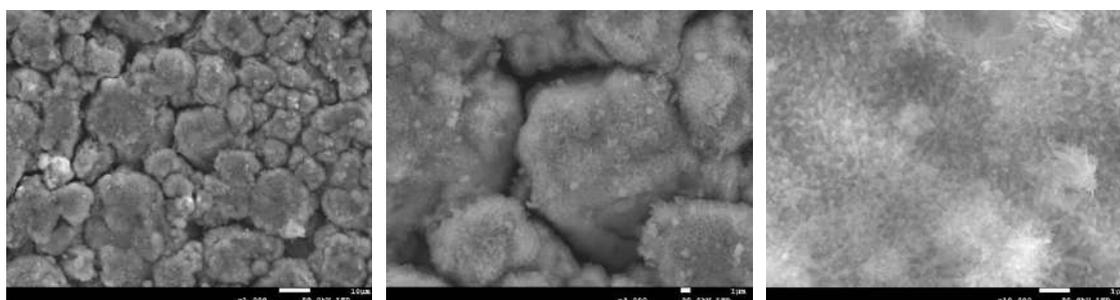


Figura 4.69 Micrografías de la superficie de la aleación HEA1 después de la prueba potenciodinámica. De izquierda a derecha, de menos a más aumentos.

La forma redondeada y en conjuntos de los óxidos observados en SEM de la aleación HEA1 recuerdan mucho a los ya observados por otros autores del óxido de hierro (III) [131][132][133].

El análisis semicuantitativo obtenido por EDS de la superficie de la aleación se recoge en la Tabla 4.31.

Tabla 4.31 Análisis semicuantitativo en % peso de la superficie de aleación HEA1 40h después de la prueba potenciodinámica

	O	Al	Fe	Co	Ni	Cu
% peso	36	5,3	42	4,3	6,4	5,7

El óxido superficial estará formado principalmente por óxidos o hidróxidos de hierro con pequeñas proporciones de óxidos del resto de elementos. Es esperable que el hierro se corroa con facilidad, ya que hay mucha cantidad de este elemento y es altamente susceptible a la oxidación por el efecto de los cloruros.

Como en el ensayo de la muestra HEA1 sumergida en NaCl 3,5% un mes, el análisis presenta una gran cantidad de hierro y de oxígeno.

Con el objetivo de determinar la estructura de los óxidos superficiales, las muestras son analizadas por HR-XPS y sus espectros tratados con el software Multipak para obtener las bandas de que está formado cada pico. En la Figura 4.70 se muestra la deconvolución del oxígeno y el cobalto como ejemplo para la aleación HEA1:

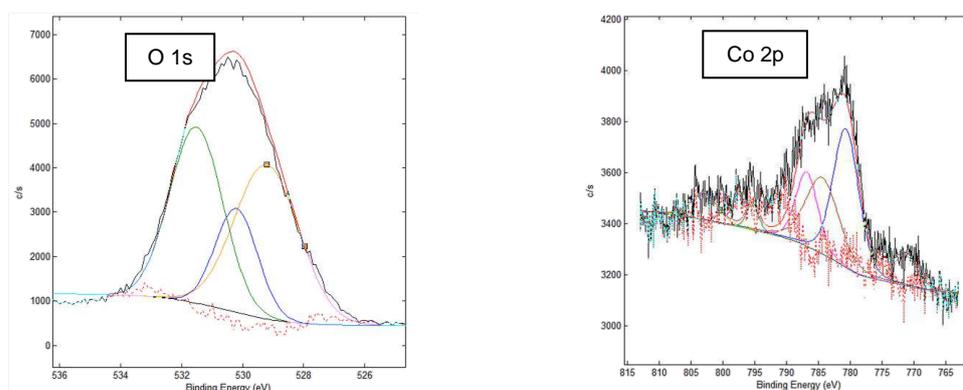


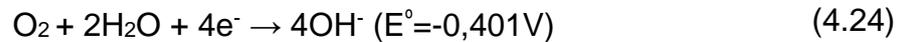
Figura 4.70 Deconvolución del pico principal del espectro de XPS para el oxígeno (izquierda) y el cobalto (derecha)

Comparando la posición de las bandas de energía obtenidas para la HEA1 con la bibliografía se recogen en la Tabla 4.32 los compuestos con los que concuerdan:

Tabla 4.32 Energías de las bandas obtenidas en XPS para la HEA1 y el compuesto al que corresponde con su referencia.

Elemento	Energía de la banda (eV)	Compuesto / Nombre	Referencia
Fe	711,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[134][125]
	724,3	Fe <sup>0</sup> /FeOOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[135][136]
	717,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[135]
Al	67,8	-	-
	73,6	AlO(OH) boehmita	[137]
	75,9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	[138]
	71,8	Al <sup>0</sup> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[139][140]
O	531,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alpha corundum/ Fe(OH) <sub>2</sub> /FeOOH	[137][141][142]
	529,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO/Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[143][141]
	530,2	Cu <sub>2</sub> O / Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / FeOOH	[144][145][143][146]
Co	803,9	Co(OH) <sub>2</sub>	[147]
	784,4	CoO	[148]
	802,9	CoO / Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[148]
	786,8	CoO	[148]
	778,8	Co <sup>0</sup>	[134]
Ni	855,2	NiO	[134]
	860,7	Ni(OH) <sub>2</sub>	[149]
	863,1	Ni(OH) <sub>2</sub> /Ni <sub>2</sub> O	[150][150]
	873,7	Ni(OH) <sub>2</sub>	[151]
	879,7	NiOOH/Ni(OH) <sub>2</sub>	[151][152]
Cu	937,7	CuO	[134]
	932,6	Cu <sup>0</sup> /Cu <sub>2</sub> O / CuCl	[153][146][154][155]
	941,3	CuO	[156]
	943,6	CuO	[156]
	953,4	CuO	[157][125]

En la tabla se ordenan los compuestos por orden de intensidad de las bandas encontradas, de más intensa a menos. La reducción del O<sub>2</sub> existente en la disolución formaría los hidróxidos presentes en el medio:



En primer lugar, la banda más intensa del hierro se corresponde con el óxido de hierro (III). El color de este hierro ya se había observado en las pastillas sumergidas en solución salina durante 1 mes. De la misma forma, al comparar el espectro de XPS obtenido de forma experimental con el encontrado en la bibliografía para el óxido de hierro [134], se observan muchas similitudes (Figura 4.71):

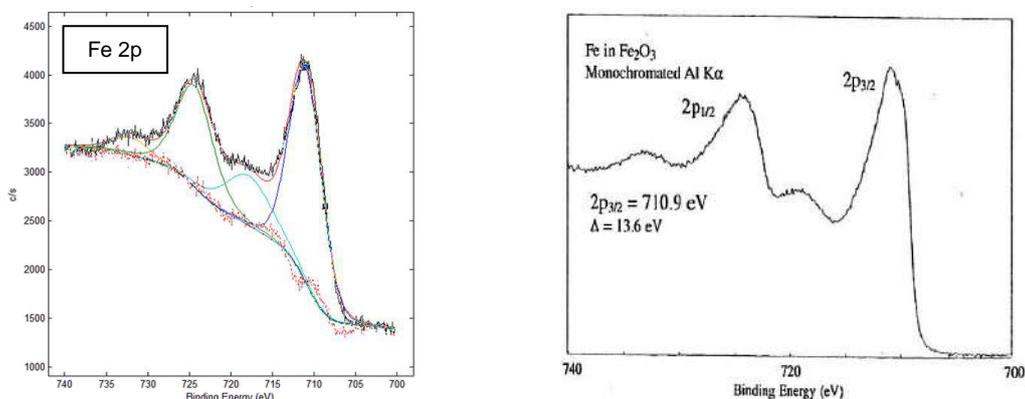


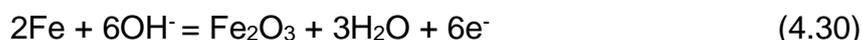
Figura 4.71 Espectro de XPS del hierro: izquierda: HEA1 después del ensayo potenciodinámico, derecha: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> consultado en bibliografía [134]

Comparando las energías de las bandas con la bibliografía y visualmente el espectro de XPS, se puede concluir que el óxido que ha formado mayoritario el Fe ha sido el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La banda 724,3 eV podría corresponder tanto a hierro en estado elemental como a oxohidroxo de hierro. Aunque no se puede descartar rotundamente el Fe elemental, el oxohidroxo tendría más sentido, ya que no deja de ser un óxido hidratado. Es posible que el óxido de hierro se encuentre en la superficie de la muestra en varios estados de hidratación, ya que todos están en el estado de Fe +3. De la misma manera, Afhari et al. [158] justifica la aparición del oxohidroxo con el mecanismo:



Esta capa de oxohidroxo de Fe crece en los defectos de la superficie cristalina, creando una capa relativamente protectora.

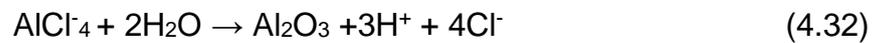
También Hancock et al. [159] propone dos posibles reacciones cuando el hierro se introduce en una solución acuosa y se le aplica un potencial:



Hancock et al. [159] postula que la reacción (4.29) ocurre a un potencial más bajo que (4.30) y que el hierro prevalece como catión libre. Pero, en el momento que el hierro contiene una capa superficial con defectos, la corriente de corrosión se concentra en estos puntos y la densidad de corriente puede ser lo suficientemente alta para que se produzca la reacción (4.30). Además, cuando la solución es alcalina, el catión libre de Fe se asociará con el ión hidróxido formando el compuesto insoluble  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y a su vez, este hidróxido en contacto con aire, puede formar óxidos de hierro.

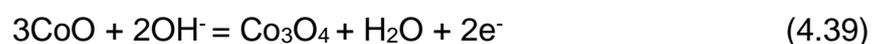
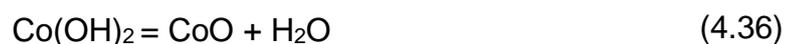
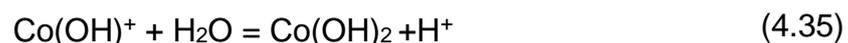
En el caso del aluminio, todos sus estados de oxidación observados son Al 3+. La banda más intensa correspondería a un compuesto que no se ha podido identificar a 67,8 eV. Posiblemente, se trate de algún óxido compuesto no identificado previamente en la bibliografía. El segundo más intenso, corresponde a la bohemita, un oxohidroxo de aluminio, seguida de la banda a 75,9 eV que corresponde a la alúmina y al hidróxido de aluminio. No obstante, la banda menos intensa, 71,8, corresponda con el Al elemental y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , aunque

es mucho más lógico con los resultados obtenidos y por el proceso de oxidación que ha sufrido la muestra, que esa banda corresponda a la  $Al_2O_3$  y no al  $Al^0$ . El aluminio presentaría el proceso de oxidación [127]:



Al mismo tiempo, las bandas encontradas para el O concuerdan con los compuestos asignados para el Fe y el Al. Como banda más intensa, 531,5, se indexa con  $Al_2O_3$  alfa, aunque también concuerda con la energía de banda del  $Fe(OH)_2$  y el  $FeOOH$ . Seguidamente, se identifica en la banda 529,2 el óxido de hierro (III). La última banda correspondería al óxido de cobre (I) y a diferentes estados de oxidación e hidratación del hierro.

El espectro del Co presenta mucho ruido de fondo, esto dificulta la deconvolución y la obtención de las bandas correspondientes. Las bandas obtenidas corresponden al  $Co(OH)_2$ , al  $CoO$ , al  $Co_3O_4$  y al  $Co^0$ . Sin embargo, considerando la naturaleza del Co, este elemento será de los últimos en sufrir oxidación. Badawy et al. propone el mecanismo de formación de la capa pasivadora del Co, que consta de  $CoO$ ,  $Co(OH)_2$  y  $Co_3O_4$  en soluciones con pH neutro [160]:



Estas tres especies se observan en el análisis XPS para la aleación HEA1.

En relación al espectro del Ni, este presenta también bastante sonido, pero consultando biografía [134] se constata un parecido muy razonable al óxido de níquel (II):

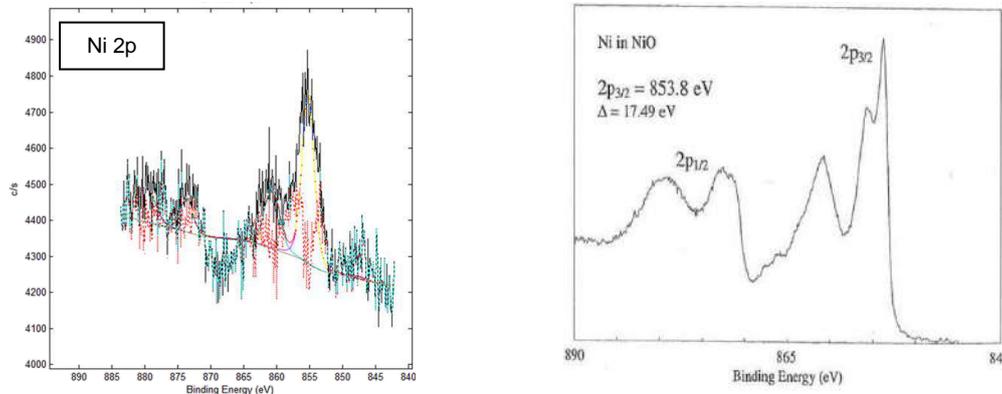
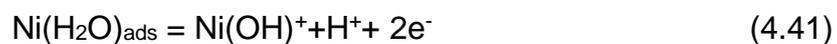
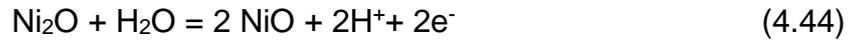
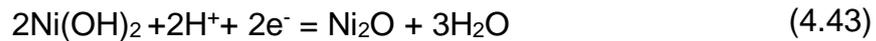


Figura 4.72 Espectro de XPS del níquel: izquierda: HEA1 después del ensayo potenciodinámico, derecha: NiO consultado en bibliografía [102]

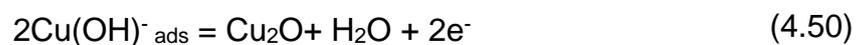
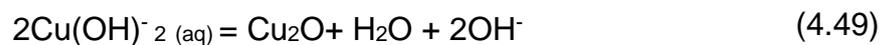
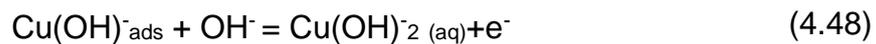
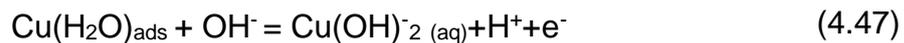
La banda más intensa para este elemento también concuerda con este óxido, y el resto de las bandas corresponderían a diferentes estados de hidratación del óxido. Los iones de cloruro corroen el níquel por picadura y en ausencia de oxígeno, el níquel forma una capa pasivadora estable de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [7]. Estudios realizados en aleaciones de Cu-Al-Ni determinan que la cantidad de Ni presente en la aleación es un factor crucial ante el proceso de oxidación. En estas aleaciones se forma una capa de pasivación de alúmina y óxido de cobre (I). El Ni ocupa todas las vacantes de cationes de la capa protectora del  $\text{Cu}_2\text{O}$  disminuyendo su conductividad iónica y electrónica [126]. Así mismo, el Ni también puede formar la capa pasivadora de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  siguiendo el mecanismo [7]:



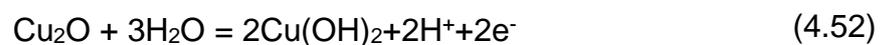
Como mecanismo de obtención de los óxidos de níquel se propone:



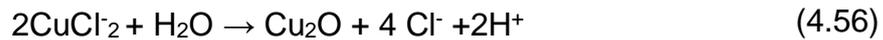
Finalmente, todas las bandas del Cu convienen con la obtención del óxido de Cu (II) a excepción de la banda 932,6 que correspondería con el óxido de Cu (I) o a cloruro de cobre (I). Badawy et al. justifica la aparición de estas especies en las aleaciones Cu-Al-Ni como la formación y disolución de la capa pasivadora de Cu<sub>2</sub>O. Este proceso sigue la cadena de reacciones [126]:



Y finalmente la conversión hacia un óxido más estable de Cu<sup>2+</sup> y su forma hidratada:



Otro proceso alternativo para la corrosión del Cu y totalmente válido para la HEA1 es el propuesto por Nady et al.[127] :



Estas especies son las que se detectan en el análisis XPS realizado, por lo que es una hipótesis muy plausible que el Cu presente en la aleación HEA1 siga los mismos procesos de oxidación.

Se puede concluir que la capa superficial de la HEA1 después del ensayo está compuesta principalmente, por óxido de hierro (III), alúmina y una pequeña parte de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Eso sí, bajo condiciones estándares, la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es casi once veces más estable que el  $\text{Cu}_2\text{O}$  relativo a sus metales en el estado de oxidación cero. Asimismo, la combinación de Cu y Al en una aleación, ante un proceso de oxidación, la primera capa protectora que se forma es la del óxido de cobre (I). Este óxido favorece la posterior aparición de una capa de alúmina que pasiva la superficie y no es permeable a los cationes de cobre, evitando así la posterior disolución de este metal y protegiendo la aleación [126]. Este dato no es sorprendente, ya que dentro de la composición de la HEA1 los metales que tienen más tendencia a oxidarse son el hierro y el aluminio, y de ahí, que se obtengan sus óxidos en superficie. Aunque la alúmina actúe como capa protectora de la HEA1, no es suficientemente eficaz para evitar que el resto de los elementos se oxiden. Un estudio realizado sobre un revestimiento de Fe-Al sobre un acero, mostraba que la capa formada por  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  durante el ensayo con agua de mar es porosa y no protege el acero que se encuentra por debajo [161]. La alta difusividad de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  provoca que la capa creada sea altamente porosa y deja espacio a que se ataque el material de la capa inferior. En el caso de la aleación HEA1, todo parece indicar que es esta capa la que también se forma. Los otros óxidos obtenidos, en menos cantidad,

son los que se observan con más abundancia en estos elementos en contacto con un ambiente corrosivo de agua de mar y son en tan pequeña cantidad que no favorecen a la protección de la aleación.

#### 4.3.3.5 Determinación de la microdureza

Desde el punto de vista físico, la dureza es la resistencia que oponen los cuerpos a la deformación. La dureza es una de las propiedades más determinantes para la aplicabilidad de un material y la microdureza es una técnica especialmente útil para caracterizar mecánicamente materiales de tamaño pequeño o zonas muy concretas del material. La síntesis de una aleación por MA puede proporcionar dureza al material si el tiempo de molienda es elevado debido al alto grado de deformación y el refinamiento de grano que padece el material.

La dureza de un metal se mide como la resistencia a la penetración superficial por un cuerpo más duro. En este estudio se ha cuantificado la dureza a partir de la medida de las diagonales de la imprenta por ensayo Vickers.

A partir de las diagonales medidas, se ha calculado la profundidad de las imprentas. En la Figura 4.73 se representan los parámetros y los esquemas que se han utilizado para calcular la profundidad.

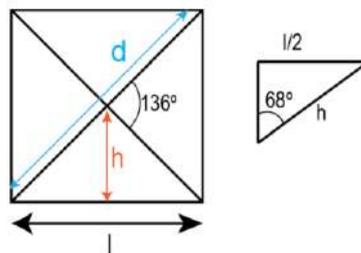


Figura 4.73 Representación gráfica de una imprenta Vickers y sus parámetros.

En la figura  $d$  es la diagonal del cuadrado en micrómetros ( $\mu\text{m}$ ),  $l$  es la longitud del costado del cuadrado en micrómetros y  $h$  es la altura del triángulo o la profundidad de la marca en micrómetros. Aplicando trigonometría sabemos que:

$$d^2 = l^2 + l^2 \quad (4.57)$$

$$l^2 = d^2 / 2 \quad (4.58)$$

$$\text{sen } 68^\circ = \frac{l^2 / 2}{h} \quad (4.59)$$

$$h = \frac{l}{2 \cdot \text{sen } 68^\circ} \quad (4.60)$$

A partir de la diagonal calculamos la distancia del lado l (4.58) y después mediante la ecuación (4.60) se determina la profundidad h. Midiendo el tamaño de partícula, y suponiendo que tienen forma esférica, se ha comprobado que la profundidad por debajo de las marcas era al menos 1,5 veces la diagonal de la indentación, como define la norma ISO 6507 [162].

En la Tabla 4.33 se presenta la media de los análisis de microdureza en Vickers (HV) y la dispersión de estas. Se cita con la nomenclatura contemplada en la norma UNE-EN ISO 6507-1:2018 [162]. Como dicta la norma, medidas tomadas a fuerzas inferiores a 25 gf o indentaciones de diagonales inferiores a 20 µm deben ser consideradas cualitativas. Este sería el caso de la HEA1.

Tabla 4.33 Microdurezas (HV) de la aleación HEA1 en polvo a diferentes tiempos de molienda.

Horas de molienda	Dureza (HV)	Nomenclatura ISO 6507
0	186±130	186HV10/15
1	374±88	374HV10/15
4	411±77	411HV10/15
20	446±69	446HV10/15
40	472±56	472HV10/15
80	475±42	475HV10/15

Se han representado los datos gráficamente para que se puedan interpretar de una forma más visual.

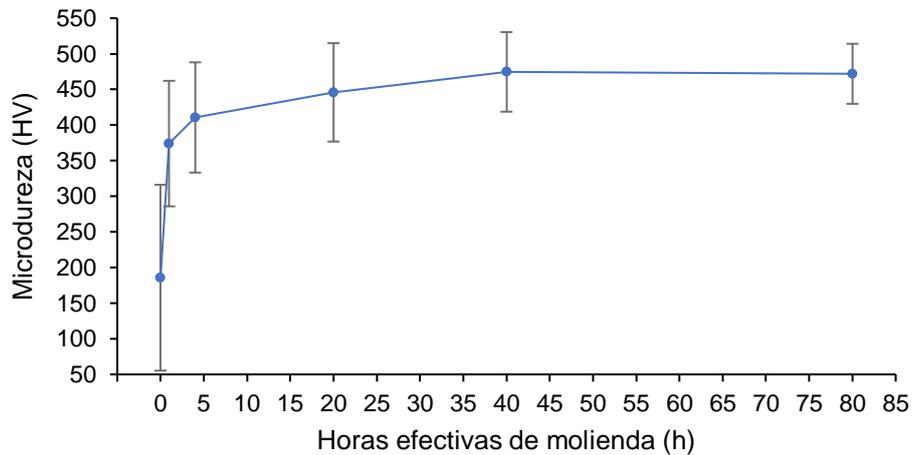


Figura 4.74 Microdureza (HV) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA1

Varios autores constatan que al aumentar el tiempo de molienda en aleaciones sintetizadas por MA se aumenta su dureza. Este es debido a un aumento de la energía por tensión. Sin embargo, hay un punto en el cual, aunque se aumente el tiempo de molienda, la dureza de la aleación no incrementa. Se debe a que las partículas contienen ya de forma homogénea todos los elementos y la estructura alcanza un nivel de saturación de energía por tensión, y por lo tanto, de dureza [13][36][37]. Este comportamiento se percibe en la aleación HEA1. Al examinar la gráfica se advierte una clara tendencia al alza de la dureza al incrementar el tiempo de molienda, sobre todo de 1 a 40h. A partir de 40h la dureza tiende a estabilizarse cerca del valor 475 HV.

Otro hecho que representa claramente la gráfica y la tabla es que la distribución estándar disminuye al aumentar el tipo de molienda. La hipótesis para este fenómeno es que a tiempos cortos la aleación HEA1 tiene una microestructura muy heterogénea, ya que no se ha alcanzado aún la solución sólida. Por lo tanto, al realizar la microdureza, el valor de esta dependerá mucho de la fase o del elemento en el que se realice y por lo tanto la dispersión de valores será mayor. En cambio, a partir de 20h la aleación HEA1, ya ha alcanzado la solución sólida y los valores de dureza que se obtienen tienen una dispersión menor.

## Capítulo 4. Discusión y resultados del análisis de las aleaciones HEA

Para poder evaluar el valor de la dureza de esta aleación, se han consultado algunas durezas de aleaciones HEA estudiadas en la bibliografía. Estos valores se recogen en la Tabla 4.34, al igual que el método de síntesis de la aleación.

Tabla 4.34 Valores de las durezas de diferentes aleaciones HEA recogidas en la bibliografía, así como su método de síntesis.

Aleación	Síntesis	Dureza	Referencia
CoCrFeNiMnAl	MA: 60h, 15:1, 200rpm + SPS 800°C, 50 MPa, 10 min	662 HV	[163]
AlCrCuFeZn	MA: 40h, 15:1, 250 rpm	661 ( $\pm$ 21) HV	[164]
AlCoCrFe	MA: 15h, 10:1, 300 rpm + compactado a 900°C	1050 $\pm$ 20 HV1	[165]
FeCoCrNiAl	MA: 35h, 10:1, 250 rpm + SPS 1000°C, 5 min, 60MPa	550 HV	[166]
CoCrFeNiMo	MA: 40h, 8:1, 300 rpm + SPS 1000°C, 50MPa, 1h	638HV	[167]
NiCoAlFeCu	MA: 10h, 5:1, 300 rpm	583HV50/10	[168]
FeCoNiCuAl	Arco de fusión	536,2HV200/20	[169]
Acero bajo en carbono (< 0.3% C)	Sin TT	135,1HV200/30	[128]
Acero medio en carbono (~ 0.4% C)	Sin TT	226,4 HV200/30	[128]
Acero alto al carbono (> 0.8% C)	- Sin TT	780 $\pm$ 10 - 381,1HV200/30	[123] [128]
CuAl <sub>10</sub> Ni <sub>5</sub> Fe <sub>4</sub>	-	210HV10	[53]

La HEA1 muestra, en general, una dureza ligeramente inferior a las aleaciones consultadas en la bibliografía. Esto puede ser debido a que la mayoría de las HEA1 sintetizadas en la bibliografía presentan un posterior tratamiento de sinterización o de aplicación de calor es decir que las partículas estarán más unidas y presentarán mayor dureza. Aun así, el valor de la HEA1 no se desvía mucho de los valores encontrados en la bibliografía y es superior al de algunas aleaciones como el acero medio y bajo al carbono y la aleación  $\text{CuAl}_{10}\text{Ni}_5\text{Fe}_4$ .

#### 4.4 ALEACIÓN HEA 2: $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$

En este apartado se discutirán en profundidad todas las propiedades estudiadas de la segunda aleación sinterizada: HEA2:  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$ .

Se decide realizar una aleación que presente unos valores más próximos a la equimolaridad para comprobar si tiene propiedades significativamente diferentes a las estudiadas en la HEA1:  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ . Se disminuye la cantidad de hierro y se aumenta la de cobalto y cobre. Con anterioridad, se han estudiado los parámetros  $R$ ,  $\delta$  y  $\Omega$  para predecir la formación de la solución sólida en la HEA2. La síntesis de esta aleación se ha realizado siguiendo la misma metodología que se ha utilizado para la HEA1. Todas estas variables y el resto de las propiedades analizadas a la aleación se discutirán ampliamente en los siguientes apartados.

En la síntesis de la HEA2 se ha reducido el número de horas diferentes de molienda. En esta, se han realizado moliendas a 1, 4, 20, 40 y 80h. Se ha considerado que estas horas son las más significativas para la aleación y donde se observan los mayores cambios. Se ha calculado el rendimiento medio de las moliendas realizadas, obteniendo un valor del 47% ( $\sigma=37$ ). A continuación, en la Figura 4.75 recoge la evolución de los rendimientos en función del tiempo de molienda.

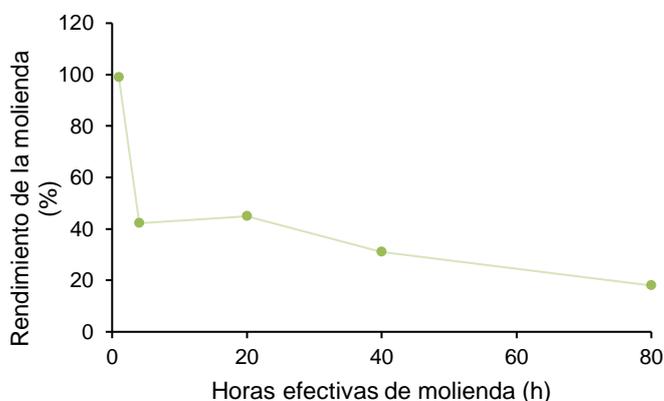


Figura 4.75 Rendimientos para la acción HEA2 a 300 rpm en función de las horas efectivas de molienda.

Si se compara esta gráfica con la obtenida para los rendimientos de la HEA1 a 300 rpm, el perfil que se observa para las dos gráficas es muy similar. En ambas gráficas se ve un descenso de los rendimientos a tiempos bajos seguido de un pequeño aumento a 20h y un posterior descenso a horas más altas. Debido a que los dos perfiles son muy similares, es muy probable que las dos aleaciones sufran los mismos procesos durante la molienda. Es decir, a tiempos bajos de molienda el polvo se adherirá a las paredes y a las bolas, recubriéndolas. De 4 a 20h aumenta la dureza de las partículas y su fracturación. Esto facilita que las partículas no queden adheridas a las bolas y las paredes, y caigan con más facilidad. Por último, de 20 a 80h las partículas, nuevamente, tienden a soldarse con las bolas y las paredes y no caen con tanta facilidad cuando se recogen.

#### **4.4.1 Caracterización microestructural**

Para entender las propiedades de esta aleación también se procede a una minuciosa caracterización microestructural.

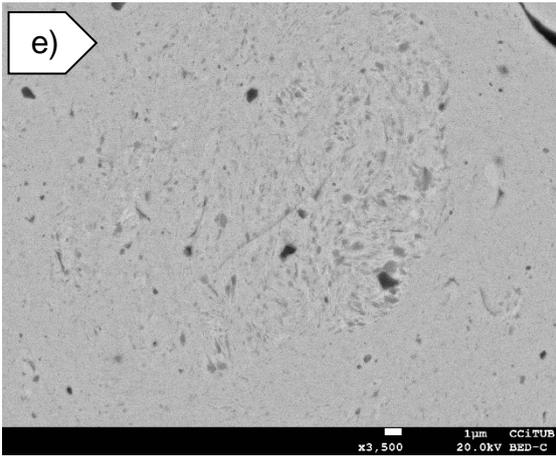
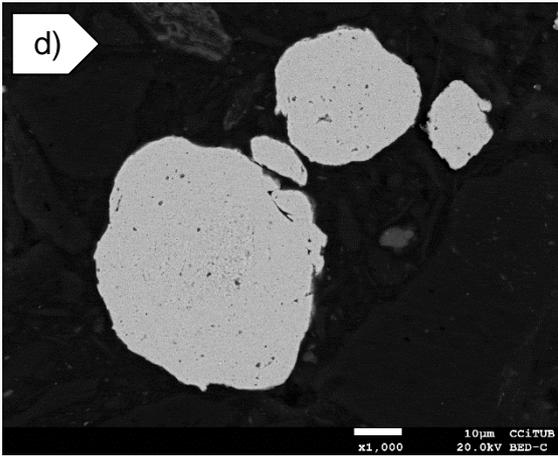
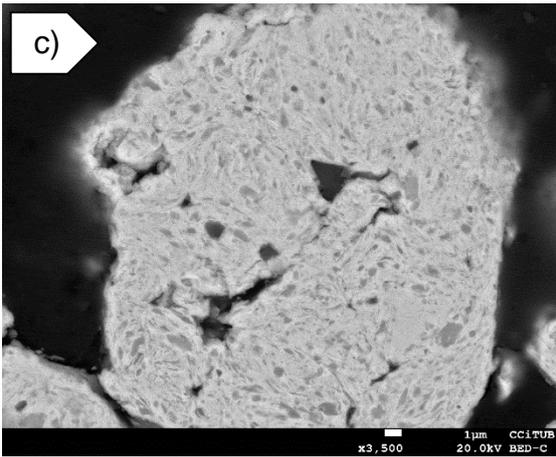
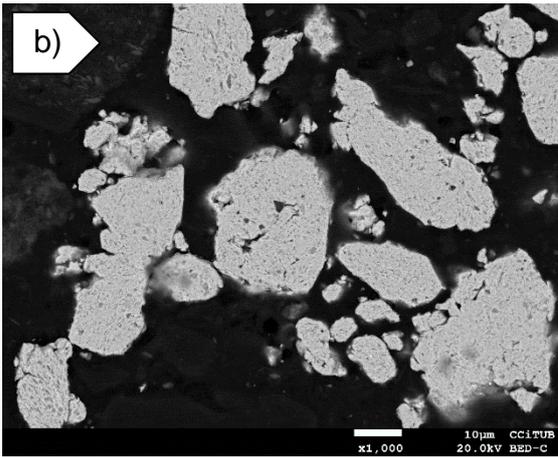
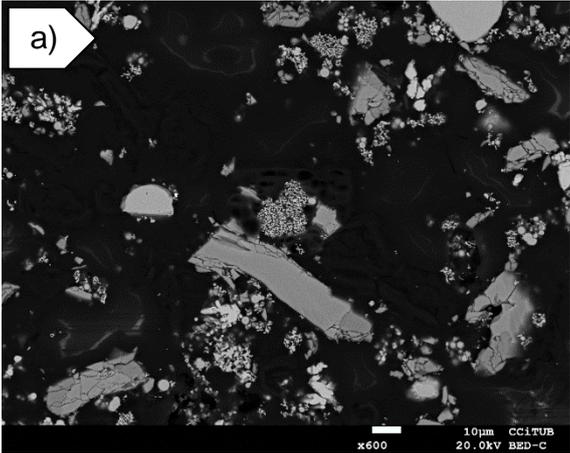
Como técnicas principales se han utilizado, de nuevo la microscopia de barrido (SEM-EDS) y la difracción de rayos (DRX). Otras técnicas como la microscopia Mössbauer, el área superficial BET y porosidad también se han realizado para aportar nuevos datos sobre la microestructura de la HEA2 y para complementar los resultados de SEM-EDS y DRX.

En este subapartado se presentarán y se interpretarán todos los datos recopilados con las diferentes técnicas sobre la HEA2.

##### **4.4.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM)**

Con la finalidad de analizar la evolución de la microestructura en función del tiempo de molienda, en este caso, la HEA2 también se ha caracterizado por microscopia electrónica de barrido. Se han seguido las mismas consideraciones que para la HEA1.

Debido a los resultados obtenidos a diferentes tiempos de molienda para la HEA1, 200 rpm y 300rpm, la aleación HEA2 se ha sintetizado directamente a 300rpm. Se ha decidido realizar solo los tiempos de molienda de 4, 20, 40 y 80 horas, ya que son los tiempos a los que se han podido observar mayores cambios en las propiedades de la aleación. Se decide esta velocidad, para obtener de una forma más eficiente la solución sólida. A continuación, se muestran las micrografías del polvo embutido de la aleación HEA2 a diferentes tiempos de molienda:



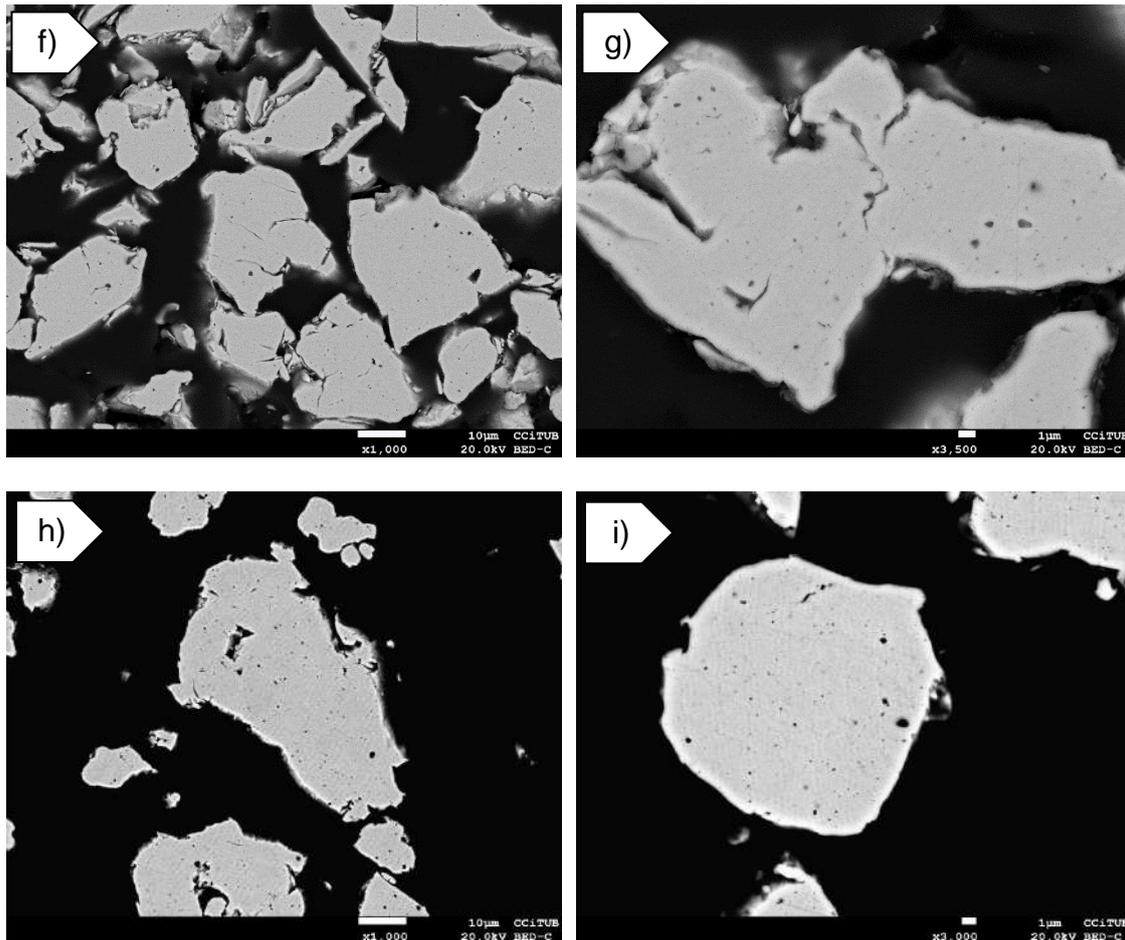


Figura 4.76 Micrografías de SEM-BSE las muestras de polvo embutido a diferentes horas de la aleación HEA1 sinterizadas a 300 rpm. Las micrografías corresponden: a) aleación a 0h de molienda b) 4h c) ampliación de una partícula a 4h d) 20h, e) ampliación de una partícula a 20h, f) 40h, g) ampliación de una partícula a 40h, h) 80h y i) ampliación de una partícula a 80h

Para la aleación HEA2 se percibe un claro cambio en la microestructura con el aumento del tiempo de molienda. A 4h de molienda aún se pueden diferenciar algunas fases provenientes de los metales de partida, aunque han variado ligeramente sus composiciones: las fases más oscuras y anguladas corresponderían con un alto contenido de Al y Ni, aunque también se detecta la presencia de oxígeno, las más blancas y alargadas que corresponderían al Co/Cu, las fases de un color gris claro de mayor tamaño contienen un alto contenido en Fe, pero también Al, y, finalmente, las fases gris oscuro son ricas

en aluminio, níquel y hierro. Al aumentar el tiempo de molienda a 20h, se empieza a distinguir una estructura con fases más pequeñas y que tiende a la homogeneidad en algunas zonas, pero aún con grandes superficies heterogéneas. Esta fase más homogénea está compuesta de los diferentes elementos en concentraciones variables, dependiendo de donde se realice el análisis. Se podría considerar que esta fase gris claro sería la fase precursora de la futura solución sólida. Curiosamente, esto no pasaba en la aleación HEA1, ya que, a este tiempo de molienda, la aleación ya presentaba una microestructura uniforme. Es posible que al aumentar la cantidad de Cu en la aleación HEA2, elemento que presenta dificultad en difundir en el resto de los metales presentes, sea necesaria más energía, es decir más tiempo de molienda, para obtener la solución sólida. A partir de 40h se advierte que la microestructura es más homogénea, incluso a mayores aumentos. Lo mismo sucede en la HEA2 a 80h de molienda. En la aleación HEA2, y sólo partiendo de las micrografías de SEM-BSE, se podría concluir que en esta se obtiene la solución sólida a partir de las 40h de molienda.

En Figura 4.77 se presenta una micrografía de la muestra embutida de HEA2 300 rpm a 20h de molienda en SEM-BSE. Las diferentes tonalidades de la muestra representan diferentes composiciones, y por esto, diferentes fases. A la derecha y a la izquierda de la micrografía se muestran los EDS realizados a las fases.

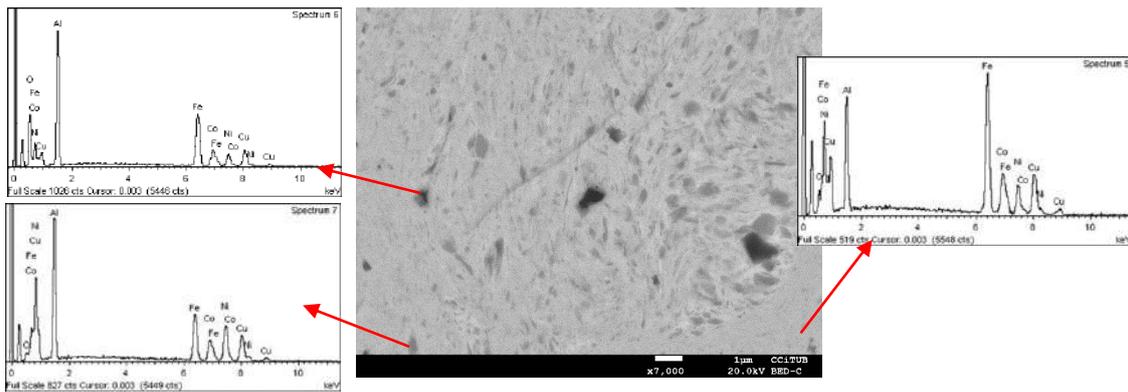


Figura 4.77 Micrografía de SEM-BSE de la muestra HEA2 20h a 300rpm y los EDS de las diferentes fases.

Como se aprecia en la Figura 4.77 las fases identificadas en la muestra HEA2 a 20h ya no presentan las composiciones de los polvos iniciales. Cabe señalar que ya se detecta oxígeno en la fase más oscura, aunque también se detecta en el resto de las fases. En todas las fases analizadas se manifiestan los diferentes elementos introducidos en la aleación, hecho que soporta la hipótesis de que a 20h se está empezando a formar la solución sólida.

La composición química de las diferentes fases presentes en los polvos determinada por microanálisis EDS se resume en la Tabla 4.35. Las fases se identifican en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase B: fase negra, Fase C: fase de tonalidad más blanca, Fase D: tonalidad gris claro, Fase E: Gris oscuro, Fase F: gris intermedio y  $SS_{\alpha}$  o solución sólida alfa. Cuando en la tabla se nombra la fase F o solución sólida alfa, se refiere a las fases comentadas anteriormente como precursoras de la solución sólida.

Tabla 4.35 Composición teórica de la aleación HEA2 a 300 rpm y resultados microanalíticos de EDS (%peso).

Tiempo de molienda (h)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
Composición Teórica (%peso)	Solución sólida (SS)	37	13	25	13	13
4	D	40	12	24	12	10
	E	24	29	13	27	7
	B	7	47	3	2	3
	C	22	20	48	11	11
20	SS <sub>α</sub>	36	14	22	12	12
	F	18	26	21	22	10
	B	25	25	14	8,0	8,5
40	SS	38	14	24	12	12
	B	18	32	11	6,1	6,2
80	SS	37	13	24	12	12
	B	19	35	10	5,1	5,2

En la Tabla 4.35 se nombra solución sólida alfa o fase tonalidad gris claro, (F) a la fase que se considera precursora de la solución sólida obtenida a tiempos más largos. La desviación promedio de los elementos en la solución sólida respecto a la aleación teorizada es de un 9% en peso para la muestra de 20h de molienda, 5% para la de 40h y 4% para la de 80h. Los datos numéricos confirman que, a 20h de molienda, aún no se ha alcanzado la solución sólida, ya que al aumentar el tiempo de molienda el tanto por ciento dispersado disminuye considerablemente. Sin embargo, la desviación promedio entre 40 y 80 horas de molienda no es significativamente diferente. Cabe destacar que a 40 y 80 h la solución sólida obtenida tiene prácticamente la misma composición que la solución sólida teórica. Estos datos confirman, de nuevo, que al aumentar el tiempo de molienda se alcanza una mayor homogeneización de la aleación.

Se han representado los valores en %peso de los elementos en la fase que considera la precursora de la solución sólida, o la propia SS, en función del tiempo de molienda en la Figura 4.78.

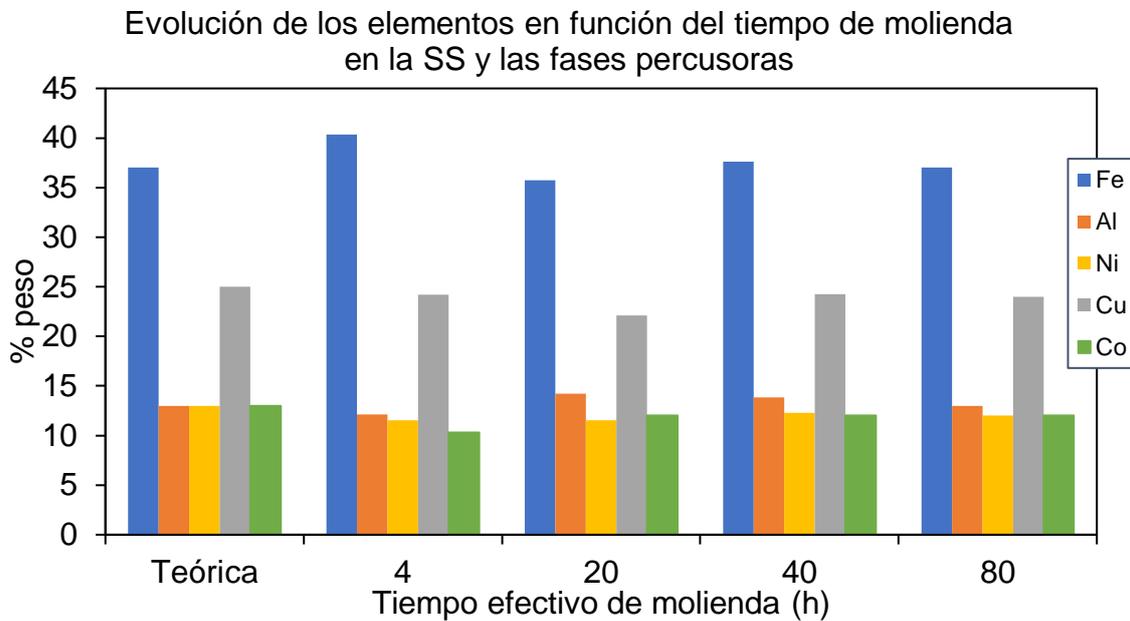
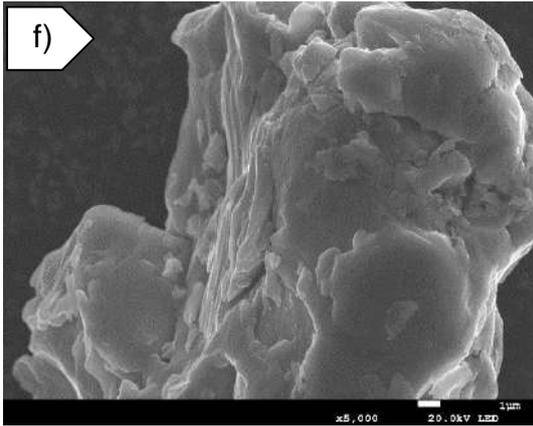
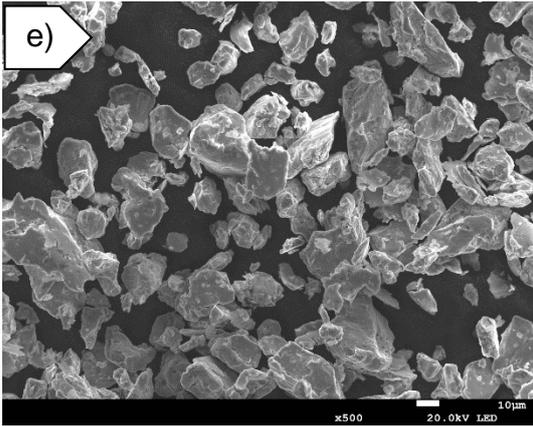
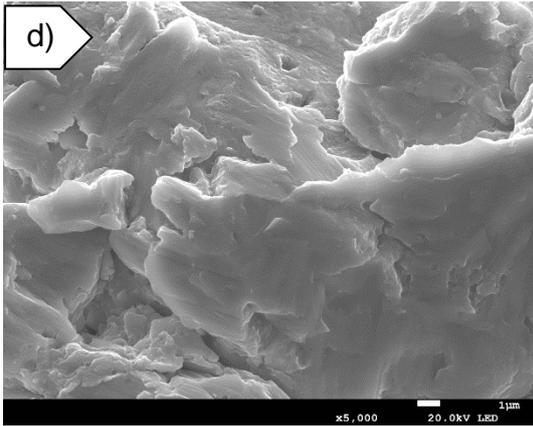
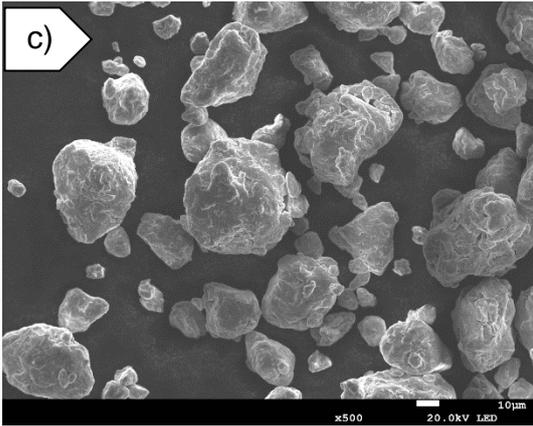
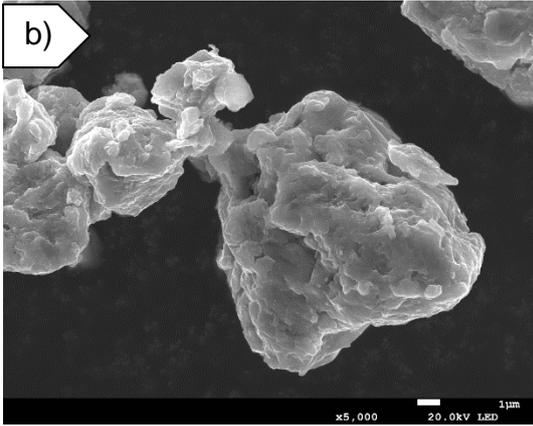
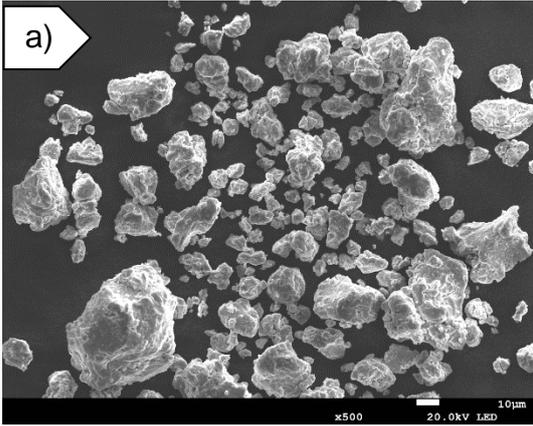


Figura 4.78. Representación gráfica de la evolución de los elementos de la solución sólida en función del tiempo de molienda en la aleación HEA2

Comparando los %peso de las muestras a distintos tiempos con la composición teórica, se percibe que la muestra que presenta más diferencia con la composición teórica es la de 4 horas de molienda. A este tiempo, la fase precursora de la solución sólida es más rica en Fe y más pobre en Cu y Co. Al aumentar el tiempo de molienda de 4 a 20 h la composición ya se muestra más próxima a la teórica. Al seguir aumentando el tiempo de molienda se advierte que la solución sólida obtenida es cada vez más parecida a la teórica. Comparando la muestra de 40 y 80 horas con la composición teórica, hay una pequeña disminución en la cantidad de níquel y cobalto presente en la solución sólida. Sin embargo, la diferencia es tan pequeña que se puede considerar dentro del error de cuantificación del propio EDS.

Las micrografías en FE-SEM tomadas para el polvo de la HEA2 se recogen en la Figura 4.79.



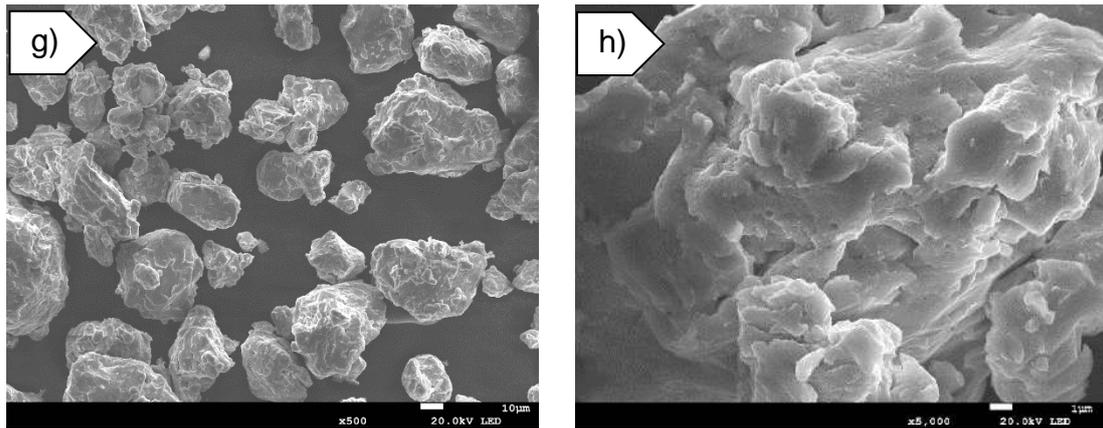


Figura 4.79 Morfología de los polvos aleados de la HEA2 a 300rpm a) y b) 4h, c) y d) 20h, e) y f) 40h y g) y h) 80h.

En el caso de la HEA2 se ve un cambio de la morfología de las partículas con el tiempo de molienda y no sigue, del todo, el mismo comportamiento que la HEA1. En este caso, también hay un gran efecto del proceso de molienda sobre las partículas de polvo iniciales e, incluso en tiempos bajos 4h, ya se percibe una morfología totalmente distinta a la inicial. Para la muestra de 4 horas de molienda las partículas presentan una morfología más redondeada y un tamaño de partícula más heterogéneo. La ampliación permite ver que las partículas muestran rugosidades redondeadas superficialmente. Las partículas a 20h de molienda aún tienen morfología redondeada pero los tamaños de partícula parecen más uniformes, aunque más grandes que a 4h. Si se observa detenidamente la ampliación, se puede constatar que al aumentar el tiempo de molienda se han ido superponiendo diferentes capas en la misma partícula.

Esto como en el caso de la HEA1: para aleaciones dúctiles, el tamaño de partículas suele aumentar con el tiempo de molienda, ya que estas no pierden su capacidad de deformarse sin fracturarse con el aumento del tiempo [36]. Hay que tener en cuenta además que estas partículas tienden a aglomerarse, creando nuevas partículas de mayor tamaño, como se puede ver en la Figura 4.80.

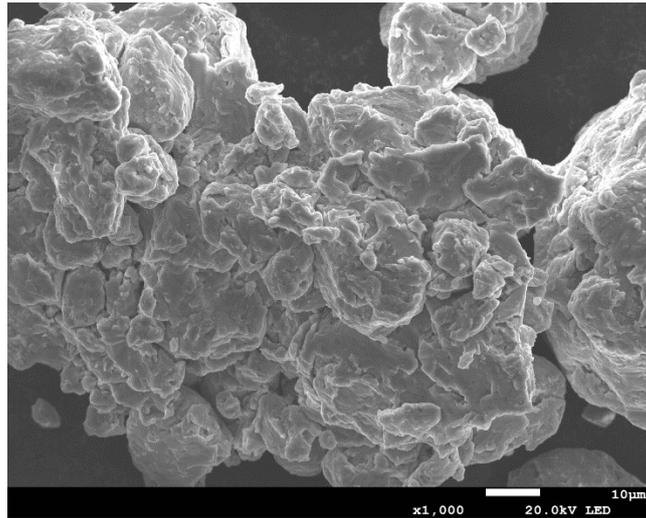


Figura 4.80 Detalle de la aleación HEA2 20 h de molienda en la que se puede apreciar la aglomeración de varias partículas

A partir de 40h de molienda se empieza a observar una morfología mucho más angular y esquinada. El tamaño de partícula aparentemente parece más uniforme. En la micrografía ampliada, también se pueden percibir las diferentes capas de las que está formada una partícula. La nueva configuración puede ser debida a que con este tiempo de molienda ya empieza a prevalecer la fractura en versus la soldadura, y, por tanto, las partículas tienden a romperse. Cabe recordar que con el aumento de tiempo de molienda aumenta la dureza, por lo que este fenómeno de rotura no es sorprendente. Por último, a 80 horas las partículas tienen una morfología aún angular pero un poco más redondeada. Es posible que se deba a que se les han ido rompiendo las partes más esquinadas. La micrografía a más aumentos de la HEA2 a 80h permite ver una superficie un poco más lobulada, pero se pueden ver aún las aristas de las capas que las forman.

También se realiza un microanálisis EDS sobre la partícula para confirmar que no ha habido pérdida de elementos durante la preparación metalográfica. En la Tabla 4.36 se muestra los resultados obtenidos para la al microanálisis EDS de la superficie de la partícula HEA2 40h de molienda.

Tabla 4.36 Microanálisis EDS de la composición superficial en %peso de la muestra HEA2 40h de molienda.

<b>Composición (%peso)</b>	<b>Fe</b>	<b>Al</b>	<b>Cu</b>	<b>Ni</b>	<b>Co</b>
Superficie	37	14	24	13	12

Con los resultados obtenidos se concluye que la muestra no sufre ninguna pérdida de elementos durante la preparación metalográfica y que, tanto superficialmente como en la zona interior, presentan la misma composición.

Se miden los diámetros de 200 partículas de la muestra HEA2 40h para determinar, de manera aproximada, su diámetro promedio. El resultado es un tamaño promedio de 11,3  $\mu\text{m}$ , una desviación estándar de 5,4 y un coeficiente de variación del 48%.

#### 4.4.1.2 Caracterización con difracción de rayos X (DRX)

Se ha estudiado la estructura de la aleación HEA2 con la técnica de difracción de rayos X. A partir de los difractogramas obtenidos se han calculado las distancias interplanares, el parámetro de celda y la estructura cristalina de la aleación, como previamente se ha hecho con la HEA1.

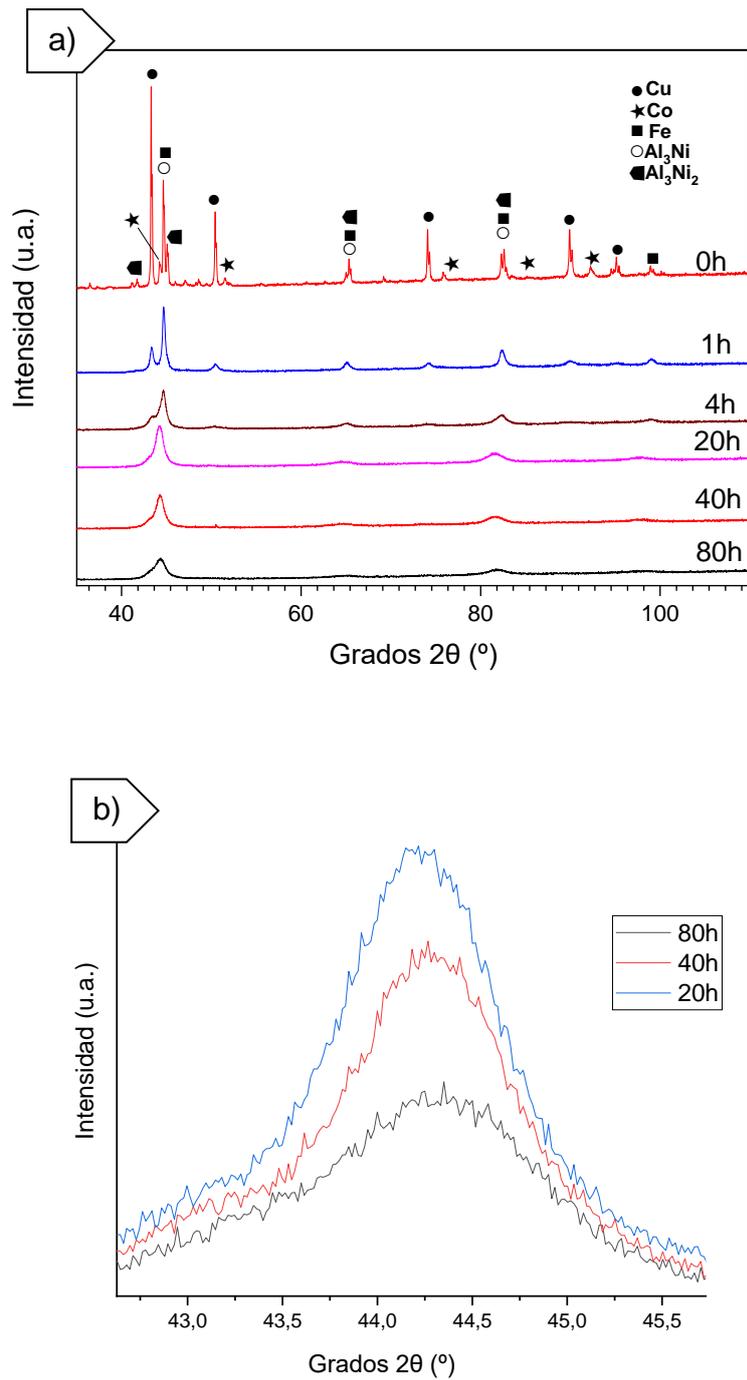


Figura 4.81 Difractogramas de DRX de la aleación  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$  obtenida por MA a 300 rpm a) tiempos de molienda de 0, 4, 20, 40 y 80 horas y b) ampliación del pico principal a  $44,2^\circ$

La evolución de los difractogramas en la HEA2 es similar a la de la HEA1, por esto se considera, en principio, que el mecanismo de formación de la aleación es el mismo que para la HEA1. Se estima que los elementos siguen los mismos procesos de difusión para formar esta aleación. Esta aleación también presenta una evolución en función del tiempo de molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda se advierte una disminución del número de picos, a excepción de 6 que son los más intensos. También se observa un ensanchamiento de los picos al aumentar el tiempo de molienda. Esto indica que hay una clara tendencia a la homogeneización de la muestra al aumentar el tiempo de molienda y un aumento en la tensión y en la deformación de la red cristalina. Aunque el difractograma a 20h de molienda de la HEA2 no tenga picos fuera de los principales, la muestra no presenta una solución sólida, como se ha podido comprobar en FE-SEM. Es posible que las fases que aparezcan en este tiempo de aleado sean en tan poca cantidad que la difracción de rayos X no pueda detectarlas. Analizando el difractograma de la aleación a 40 horas de molienda y comparándolo con las micrografías realizadas por FE-SEM, se puede concluir que a partir de este tiempo ya se obtiene solución sólida para la HEA2. La aleación a 80 horas de molienda muestra un perfil similar a la de 40h, aunque los picos son de menor intensidad. Esto posiblemente se produce por la disminución del tamaño de cristal coherente. Para estudiar mejor la homogeneidad de la muestra se amplía el pico principal.

Se calculan los parámetros de red de la aleación HEA2 y su estructura para comprender mejor el mecanismo de formación de la solución sólida. El cálculo se ha seguido el mismo procedimiento que para el de la HEA1. La HEA2 también presenta una estructura CC. En la Figura 4.82 se expone el difractograma de la aleación HEA2 con sus índices de Miller.

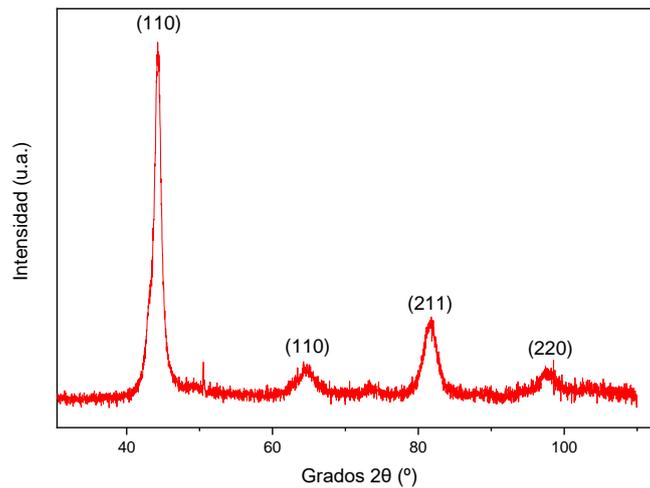


Figura 4.82 Difractograma indexado de la aleación HEA2 80h

El hierro y el aluminio se continúan encontrando en altas concentraciones dentro de la aleación, estabilizando así la estructura CC. Para poder determinar la red del elemento al que entran el resto, se calculan los parámetros de red de la HEA2.

Tabla 4.37 Planos que presenta la aleación HEA2 40h con estructura CC, sus distancias interplanares y el parámetro de celda  $a_0$ .

Pico	$2\theta$ (grados)	$\theta$ (grados)	Índice de Miller	$d$ (Å)	$\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	$a_0$ (Å)
1	44,221	22,111	(110)	2,046	1,414	2,894
2	64,665	32,332	(200)	1,440	2	2,880
3	81,534	40,767	(211)	1,180	2,450	2,890
4	97,829	48,915	(220)	1,022	2,828	2,890

Los valores obtenidos en esta tabla son muy similares a los valores obtenidos para la aleación HEA1 que se muestran en la Tabla 4.12. Por tanto, las estructuras cristalinas de ambas aleaciones son muy similares.

Se han representado cómo varían en función del tiempo de molienda la distancia interplanar y el parámetro de red de la HEA2 para evaluar su evolución:

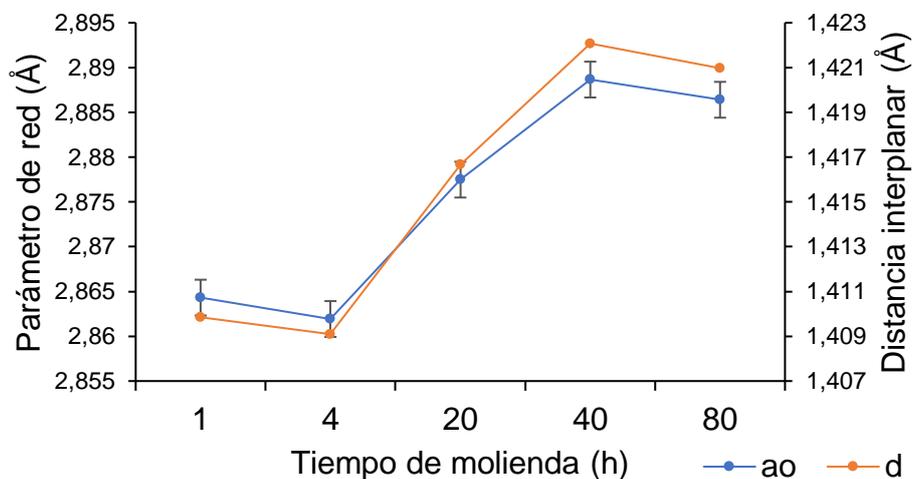


Figura 4.83 Evolución del parámetro de red ( $a_0$ ) y la distancia interplanar ( $d$ ) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA2

La representación de estos parámetros permite determinar visualmente la evolución de las distancias de la estructura cristalina de la HEA2. Generalmente, se muestra la misma tendencia para los dos parámetros, cuando uno aumenta el otro también y viceversa. Es lógico este comportamiento, ya que, al aumentar el parámetro de red, es decir el lado de la celda, es razonable que la distancia entre sus planos también lo haga. De 1 a 4h hay un descenso de las variables, posiblemente debido a que aún no han entrado todos los átomos en la red del Fe y estos valores son aún de las fases no solubilizadas. A partir de 4h y hasta 40h la tendencia es al alza. La introducción de átomos de radio superior a la red del Fe y la aparición de defectos provoca un aumento de estos dos factores. De

40 a 80h la variación no es muy notable como para considerarse un factor muy determinante.

Para respaldar la hipótesis de que los elementos se difunden de la misma manera en la HEA1 que en la HEA2, se compara el pico principal de la mezcla a 0h y de la HEA2 a 4h, Figura 4.84.

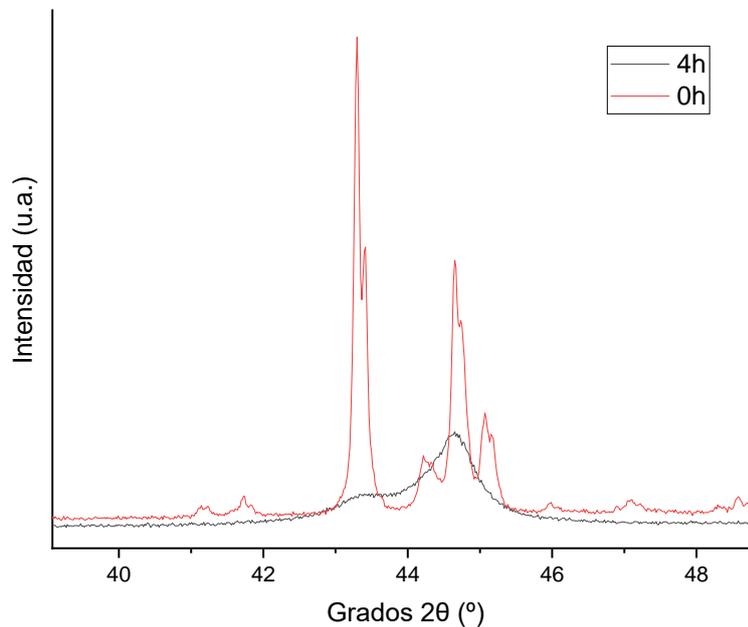


Figura 4.84 Ampliación del pico principal obtenido por difracción de rayos X de la aleación HEA2 a 4h y los materiales de partida Al-Ni, Fe y CuFeCo.

Como en el caso de la HEA1 la ampliación del pico principal de los difractogramas podría indicar la entrada de los diferentes elementos en la red cristalina del Fe. A 4h de molienda, el pico principal de la aleación HEA2 presenta un ángulo de difracción muy similar al Fe de los polvos de partida. El parámetro de red también da información crucial sobre la estructura de la aleación. En el caso de la HEA2 a 40h es de  $a_0 = 2,889 \text{ \AA}$ . Para el polvo de Fe sin procesar este valor es de  $2,860 \text{ \AA}$ . El del Cu y el Co se encuentran sobre los  $3,5 \text{ \AA}$ . Estos datos, confirman la hipótesis de que la HEA2 sigue el mismo mecanismo de formación que la HEA1: la red cristalina del hierro es la que hace de receptor del resto de metales. El ligero aumento en el parámetro de red, indica la deformación debida a la entrada de átomos de mayor radio.

Para el cálculo del tamaño de cristal se siguen los mismos cálculos que para la aleación HEA1.

Se calcula el FWHM para todos los picos de la aleación HEA2 desde 4 a 80h y se les resta el error instrumental tanto con el método Cauchy (4.7) como Gauss (4.8). A continuación, se aplica la ecuación de Scherrer, como primera aproximación para el cálculo del tamaño de cristal, la microdeformación y la densidad de dislocaciones. Se sigue el mismo procedimiento que para la aleación HEA1.

En la Tabla 4.38 se muestran los valores de tamaño de cristal coherente obtenidos del cálculo de la ecuación de Scherrer. Se divide en función del método utilizado para la resta del error instrumental y de los picos que se han utilizado para hacer el cálculo: la media de los tres primeros picos de cada muestra, y la media de todos los picos presentes en el difractograma; junto con su desviación estándar.

Tabla 4.38 Valores del tamaño de cristal coherente para los diferentes tiempos de molienda de la HEA2. Todos expresados en nm y con su desviación estándar.

HEA2 / Tiempo (h)	Lorentz		Gauss	
	$\bar{x}_3$ picos	$\bar{x}$ todos los picos	$\bar{x}_3$ picos	$\bar{x}$ todos los picos
4	9±4	9±3	9±3	9±3
20	6±3	5±3	6±3	5±2
40	4±2	4±2	4±2	4±2
80	4±1	4±1	4±1	4±1

Examinando detenidamente los datos se puede concluir que en el caso de la aleación HEA2 el método utilizado para restar el error instrumental es prácticamente indiferente. Los valores de tamaño de cristal coherente obtenidos son prácticamente los mismos para los dos métodos. Como en el caso de la HEA1, las desviaciones estándar presentan un elevado valor en ambos casos. Esto manifiesta la dispersión de los valores obtenidos dentro de una misma

muestra. La causa puede que el método de cálculo y Scherrer no considera muchos factores que favorecen el ensanchamiento de pico, como se ha comentado anteriormente. A su vez, se ha realizado el cálculo de la microdeformación y de la densidad de dislocación para los diferentes tiempos de molienda. En la Tabla 4.39 se recogen estos valores.

Tabla 4.39 Valores de microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de la aleación HEA2 a diferentes tiempos con su desviación estándar.

HEA2 / Tiempo (h)		
	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )
<b>4</b>	5±3	15±7
<b>20</b>	7±4	35±15
<b>40</b>	9±6	56±36
<b>80</b>	9±5	63±18

Comparando los valores de tamaño de cristal coherente de la aleación HEA2 con los obtenidos para el material de partida (Tabla 4.18) se puede advertir una clara disminución del tamaño de cristal coherente. A su vez, si se contrastan los resultados para las microdeformaciones y la densidad de dislocaciones de los materiales (Tabla 4.18) de partida con los calculados para la HEA2 se muestra un claro aumento en los dos parámetros. Todos estos datos son coherentes con el método de síntesis de MA. Asimismo, para la propia elección HEA2, al aumentar el tiempo de molienda, el tamaño de cristal coherente disminuye y el valor de las microdeformaciones y la densidad de dislocaciones se incrementa.

Se presenta en forma de figura la evolución del tamaño de cristal coherente junto con la microdeformación para la aleación HEA2 en función del tiempo de molienda, y también se representa la relación entre el tamaño de cristal coherente y la densidad de dislocaciones en función del tiempo.

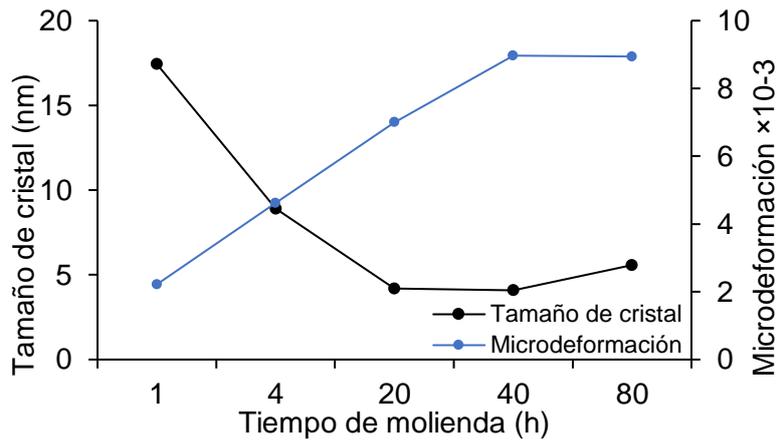


Figura 4.85 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA2

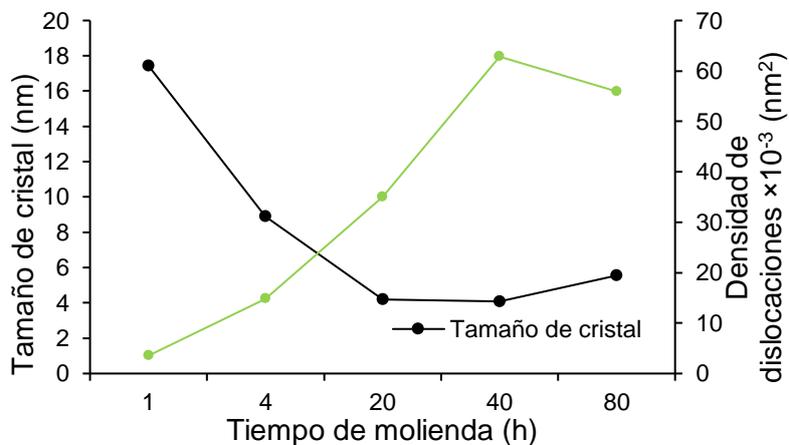


Figura 4.86 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA2

Respecto a la representación gráfica, el tamaño de cristal coherente sigue una tendencia a la baja de 4 a 20h. A partir de este tiempo, hay una cierta estabilización, este dato es consecuente con el método de síntesis de MA, ya que llega un punto en que, a pesar de aumentar el tiempo de molienda, no se disminuye el tamaño de cristal coherente. Al mismo tiempo, la microdeformación y la densidad de dislocaciones aumenta con el tiempo de molienda estabilizándose ambas entre 40 y 80 horas. Al incrementar el tiempo de molienda se introducen en la aleación más defectos, entre los cuales se encuentran las dislocaciones y las microdeformaciones.

Seguidamente, se calcula el tamaño de cristal mediante el método Williamson-Hall. De nuevo, con la ecuación de Gauss-Cauchy (G-C) es con la que se obtienen mejores coeficientes de ajuste  $R^2$ . Por este motivo, se utiliza este modelo para el cálculo del tamaño de cristal coherente, microdeformación y densidad de dislocaciones. La muestra con mejor  $R^2$  ha sido la de 40h con un valor de 0,9756 y la peor la de 80h con un 0,4155. Para la aleación HEA2 no se ha detectado ninguna tendencia en los coeficientes, ni ningún punto en la recta que tuviera que ser considerado como aberrante. Aun así, estos valores calculados de cristal coherente, microdeformación y densidad de dislocaciones se deben considerar como aproximados.

En la Tabla 4.40 se indican los tamaños de cristal coherente, la microdeformación y la densidad de dislocaciones para los diferentes tiempos de la aleación HEA2 obtenidos con el método G-C.

Tabla 4.40 Valores de tamaño de cristal coherente (L), microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de la aleación HEA2 a diferentes horas de molienda

<b>HEA2</b>			
<b>Horas molienda (h)</b>	<b>L (nm)</b>	<b><math>\epsilon \times 10^{-3}</math></b>	<b><math>\delta \times 10^{-3}</math> (nm<sup>2</sup>)</b>
<b>1</b>	46±20	0,0037±0,0018	0,48±0,03
<b>4</b>	27±12	0,0071±0,004	1,4±0,5
<b>20</b>	15±5	0,017±0,005	4,3±1,0
<b>40</b>	5±2	0,019±0,007	42±12
<b>80</b>	5±2	0,020±0,012	40±15

Comparando los parámetros de los materiales de partida con la aleación HEA2, hay tendencias claras teniendo en cuenta la técnica de procesamiento que se ha utilizado. El tamaño de cristal coherente ha disminuido y la microdeformación y la densidad de dislocaciones han aumentado. Respecto a los dos métodos de cálculo utilizados, estos presentan valores de tamaño de cristal coherente semejantes en cuanto 40 y 80 horas de molienda. Sin embargo,

los resultados a bajas horas de molienda, es decir de 1 a 20, son mayores para el método W-H que para Scherrer. En referencia a los resultados de microdeformaciones y la densidad de dislocaciones, los valores obtenidos en W-H son bastante inferiores a los obtenidos por el método de Scherrer. No obstante, en ambos métodos los valores siguen una tendencia al incrementarse el tiempo de molienda. El tamaño de cristal coherente disminuye y las micro deformaciones y la densidad de dislocaciones aumenta. Comparando la HEA1 a 40h con la HEA2 a 80h, el tamaño de cristal coherente es menor en la HEA2, aunque tampoco es muy grande la diferencia.

Para los resultados obtenidos con el método W-H también se presenta en forma de figura la evolución del tamaño de cristal coherente junto con la microdeformación para la aleación HEA2 en función del tiempo de molienda, y también se representa la relación entre el tamaño de cristal coherente y la densidad de dislocaciones en función del tiempo.

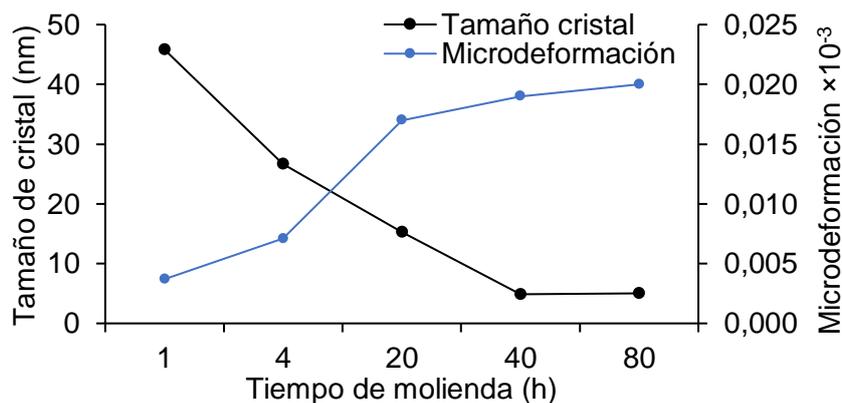


Figura 4.87 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA2 calculado por W-H-Weibel

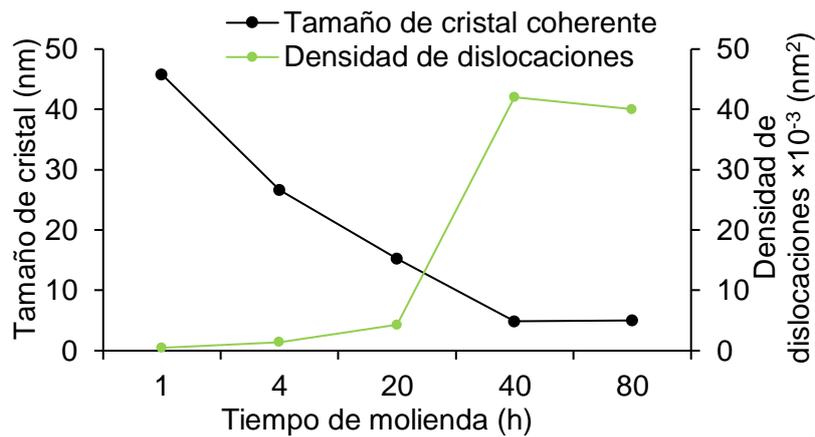


Figura 4.88 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA2 calculado por W-H-Weibel

La tendencia que se denota tanto en la microdeformación como en la densidad de dislocaciones es que estas dos crecen al aumentar el tiempo de molienda, contrariamente al tamaño de cristal coherente que decrece. A partir de 40 - 80 horas de molienda, se intuye una estabilización de estos tres parámetros. Igual que para las microdeformaciones, se ha observado previamente, que, al aumentar el tiempo de molienda, la distancia interplanar también aumenta. Este hecho no es sorprendente, ya que en ambos parámetros están relacionados entre sí. Estos comportamientos ya se habían manifestado en la HEA1. Consecuentemente, se asume que los defectos y la disminución del tamaño de cristal sigue los mismos mecanismos para la HEA2 que para la HEA1.

#### 4.4.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Para la HEA2 también se realiza espectroscopia Mössbauer para poder estudiar el entorno de los átomos de hierro y confirmar si se ha obtenido la solución sólida. Al igual que con la HEA1, para la HEA2 han sido seleccionadas dos muestras nombradas A Y B de la aleación a 40 horas de molienda, ya que a este tiempo con las otras técnicas se ha comprobado la obtención de la solución sólida.

Los dos espectros obtenidos por la para la HEA2 40h se muestran en la Figura 4.89 y Figura 4.90 junto con el ajuste realizado usando una única distribución de campo magnético hiperfino entre 0 y 39T.

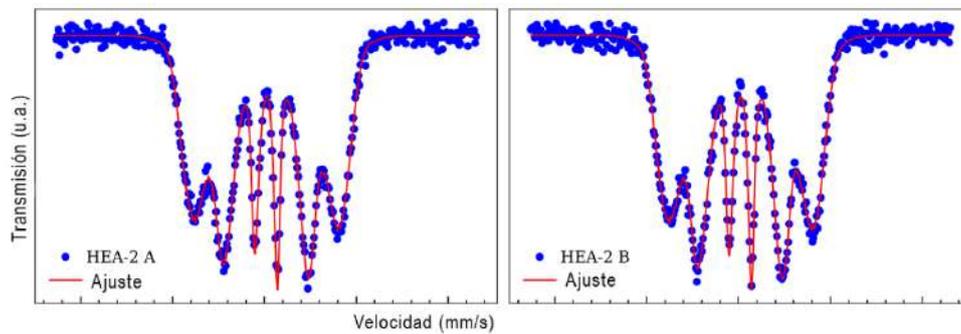


Figura 4.89 Espectros Mössbauer experimentales de la aleación HEA2 (puntos azules) junto con el ajuste global (línea roja)

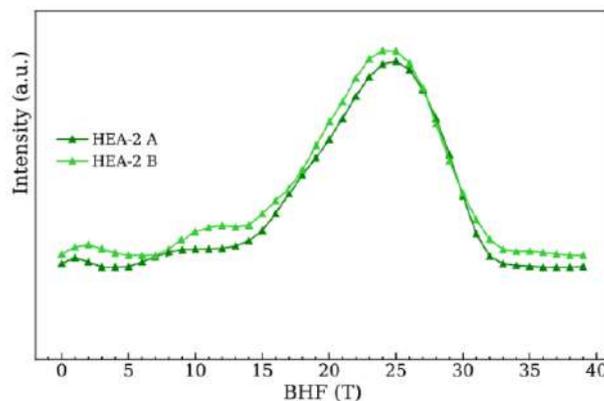


Figura 4.90 Distribución de campos magnéticos hiperfinos para la HEA2: muestra A y B

Al igual que con la HEA1, la muestra presenta los picos característicos de un material ferromagnético y de ser una muestra con desorden estructural y/o químico. En el caso de la HEA2 es un desorden químico, los diferentes átomos de Al, Cu, Ni y Co se distribuyen de forma aleatoria alrededor de los átomos de Fe en la estructura cristalina. De los espectros se deduce que la estructura de la aleación HEA2 es CC, confirmando los resultados obtenidos por DRX. No se han encontrado diferencias significativas entre las muestras A Y B, por lo que se puede concluir que el método MA es un método de producción reproducible para la obtención de muestras.

Por último, se puede afirmar que no hay ninguna indicación de la presencia de agrupaciones concretas de átomos o de la existencia de fases cristalinas intermetálicas.

#### 4.4.1.4 Área superficial específica BET y porosidad

Se realiza un estudio de área superficial BET y porosidad de la muestra HEA2. A continuación, se muestra la Figura 4.91 de cantidad adsorbida contra la presión relativa de la HEA2 en polvo:

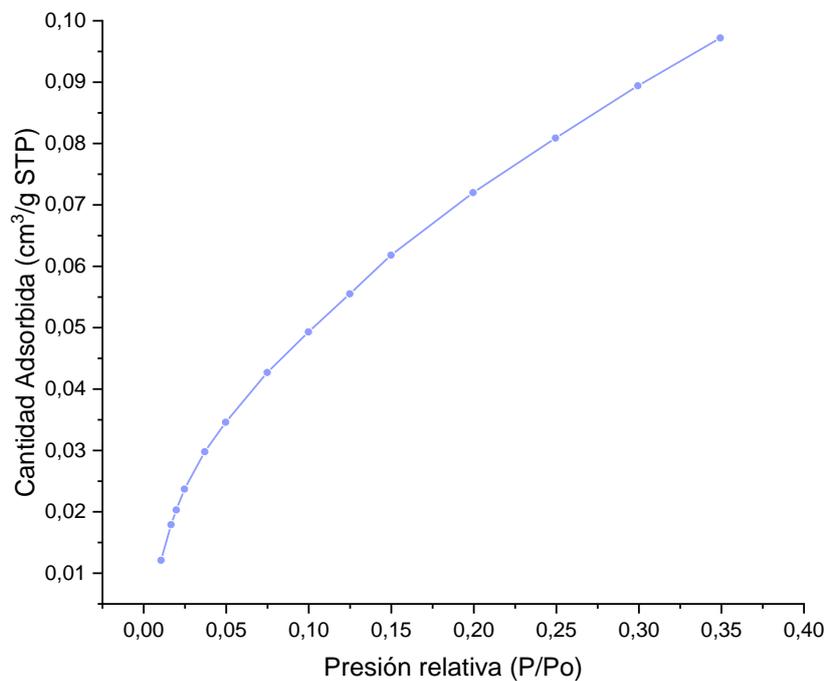


Figura 4.91 Gráfica lineal de isoterma de la HEA2

Por el tipo de silueta que presenta la isoterma, podría tratarse de una isoterma de tipo II o IV. Estas formas indican la ausencia de poros, macroporos o mesoporos de ancho pequeño. Para poder calcular el área BET se representa

linealmente  $\frac{\frac{P}{p_o}}{v \left(1 - \frac{P}{p_o}\right)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{c v_m} \left(\frac{P}{p_o}\right)$  vs  $P/P_o$  y se calcula la pendiente y la ordenada al origen:

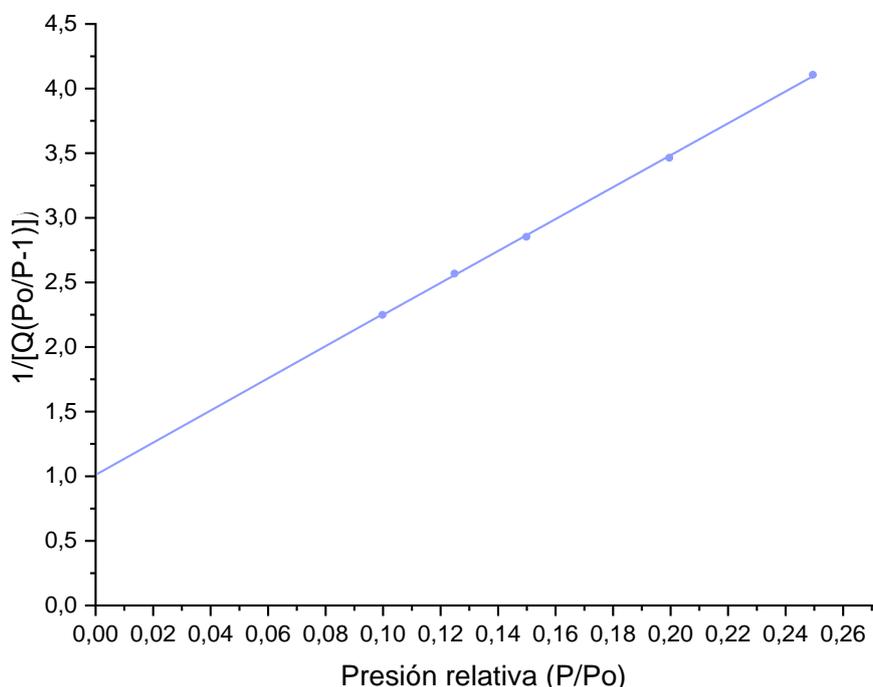


Figura 4.92 Representación gráfica del ajuste del área superficial específica BET.

Finalmente, el área superficial específica que se obtiene es de  $0,2644 \pm 0,0030 \text{ m}^2/\text{g}$ , el volumen del poro de  $1,50 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$  y el tamaño del poro de  $30.017 \text{ \AA}$  de diámetro. Los valores obtenidos de área superficial específica y de volumen de poro para la HEA1 y la HEA2 son similares. Sí que hay un aumento significativo en el aumento del diámetro del poro. Lo que hace de la HEA2 una buena candidata a ser testada como catalizador, para adsorción o reacciones en superficies.

Se puede concluir que la HEA2 no presenta gran cantidad de poros, ya que su área superficial específica es pequeña y que sus poros son de poco volumen. El diámetro de sus poros,  $3,0 \text{ nm}$ , indica que son mesoporos.

#### **4.4.2 Estabilidad térmica de la aleación**

Es muy importante estudiar la estabilidad que presentará la HEA2 en relación con la temperatura para poder determinar sus aplicaciones. Por este motivo se decide realizar un estudio térmico de la aleación HEA2, concretamente de una pieza compactada (o en verde) para así evaluar su estabilidad y su microestructura posterior. Este proceso podría considerarse como una sinterización de la muestra. En este caso, también se ha decidido establecer un tiempo corto para reducir futuras fuentes de encarecimiento del producto final y como punto de partida para determinar si es necesario aumentar, finalmente, este tiempo de tratamiento.

##### 4.4.2.1 Tratamientos térmicos

Las temperaturas seleccionadas para los tratamientos térmicos realizados en la relación HEA2 se han establecido después de los resultados obtenidos para la HEA1. Para la HEA2 se ha ampliado el rango de temperatura respecto a la HEA1. Las temperaturas a las que se han realizado los TT son: 600, 800, 900 y 1000°C. Se parte de 600°C, ya que en la aleación HEA1 se detecta el inicio de la segregación del Cu a esta temperatura. Se ha querido llegar hasta 1000°C para evaluar cuál sería la distribución del Cu en la microestructura a temperaturas tan elevadas y si hay diferencias significativas con otras temperaturas más bajas.

4.4.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas

Después de la realización de los diferentes TT se lleva a cabo un estudio mediante SEM-EDS y DRX. Las pastillas se miden con un pie de rey y se pesan antes del TT y después de este. Seguidamente, se cortan con una cortadora de diamante y se embuten en resina caliente o resina en frío, ambas conductoras, para su posterior observación en el SEM. Como para la aleación HEA1 no se han observado diferencias para la sección transversal y longitudinal, las muestras HEA2 con TT sólo se observarán de manera longitudinal. Las micrografías obtenidas para las diferentes probetas se presentan en la siguiente Figura 4.93.

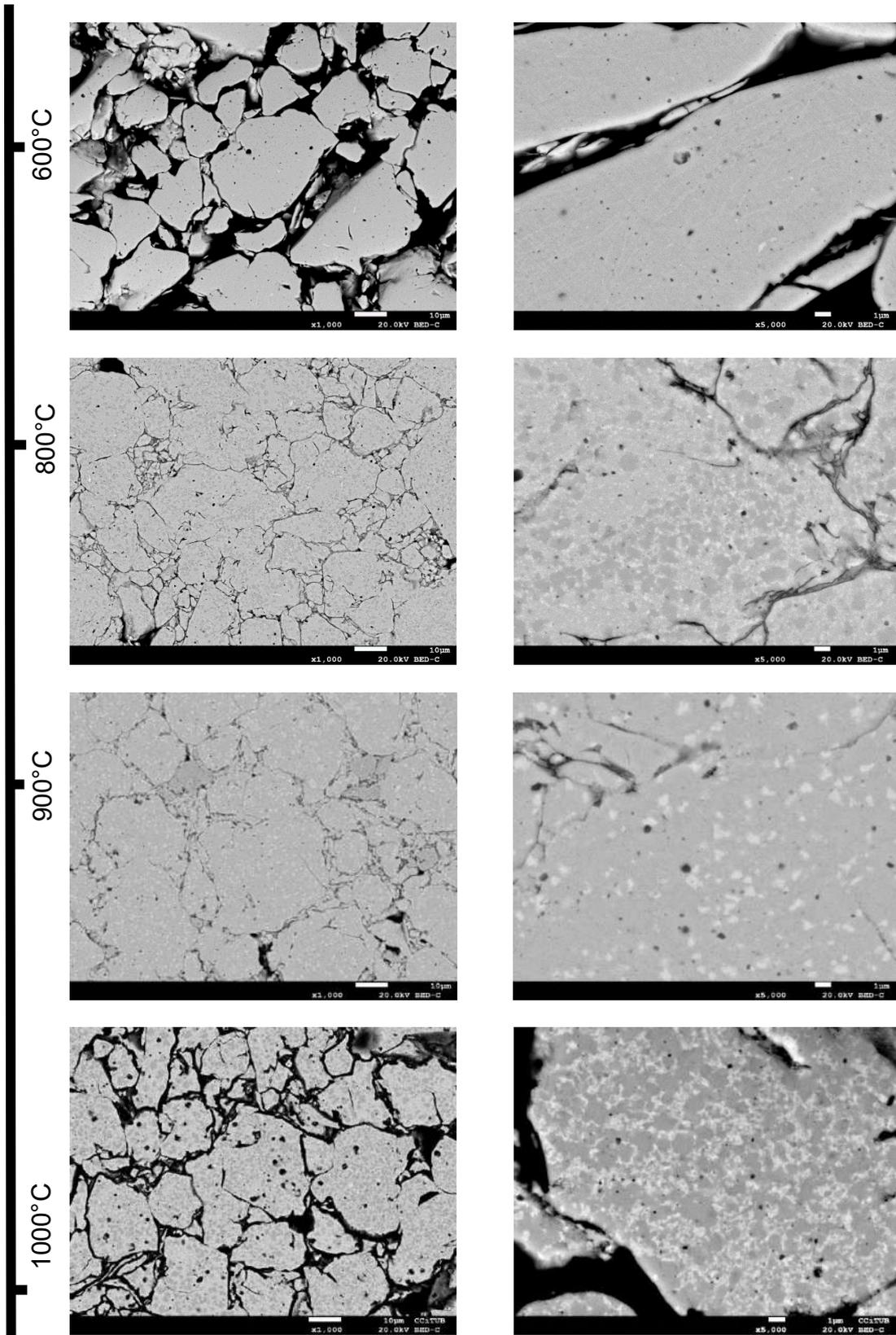


Figura 4.93 Evolución de la microestructura de la aleación HEA2 al aumentar la temperatura del TT. Micrografías de arriba hacia abajo: TT a 600°C, a 800°C, 900°C y 1000°C.

Un análisis visual general permite advertir que, al aumentar la temperatura, la porosidad de la muestra es menor, a excepción de la muestra a 1000°C. Esto es posible que sea causado previamente por una compactación insuficiente o por un desbaste más profundo de la probeta. Es decir, que se está analizando una zona más profunda dentro de la pastilla. Se ha comprobado que durante la compactación de las muestras de polvo HEA, la capa más superficial de la probeta es la que presenta las partículas más unidas entre ellas. Esto se debe a que la compactación uniaxial de las muestras provoca un gradiente de densidad, donde las zonas más próximas al punzón presentan mayor densidad [170]. Aun así, las partículas no están totalmente unidas entre ellas ni a 900°C. Posiblemente, una técnica idónea de compactación para las muestras HEA obtenidas por MA sea la prensa de doble acción con temperatura.

Aparentemente la muestra con TT a 600°C presenta una microestructura aparentemente informe. Sin embargo, a mayores aumentos y al incrementar el contraste se manifiesta la precipitación del cobre en lo que podrían ser los límites de grano, Figura 4.94.

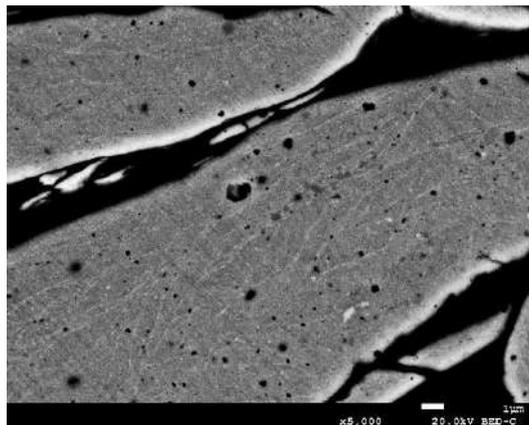


Figura 4.94 Micrografía de la muestra de HEA 2 a 40 h de molienda con tratamiento térmico de 600 °C durante 1h.

De nuevo, después del tratamiento térmico todas las muestras presentan el precipitado negro de forma esférica que ya se observaba con anterioridad al TT. La composición del precipitado es, como en la HEA1, de Al-O aunque también podrían ser cavidades.

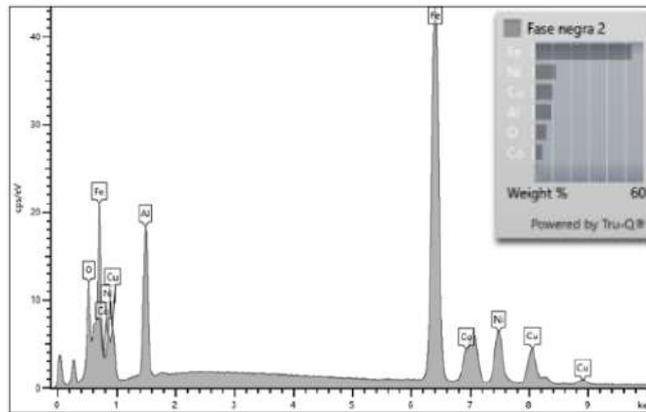


Figura 4.95 EDS de una partícula negra encontrada en todas las muestras de la aleación HEA1. EDS, concretamente, de la muestra de TT 700°C.

También se realiza un microanálisis en línea y de zona de la muestra a 1000°C para localizar la posición de los elementos en las diferentes fases de una forma más visual. Estos datos se recogen en las Figura 4.96 y Figura 4.97.

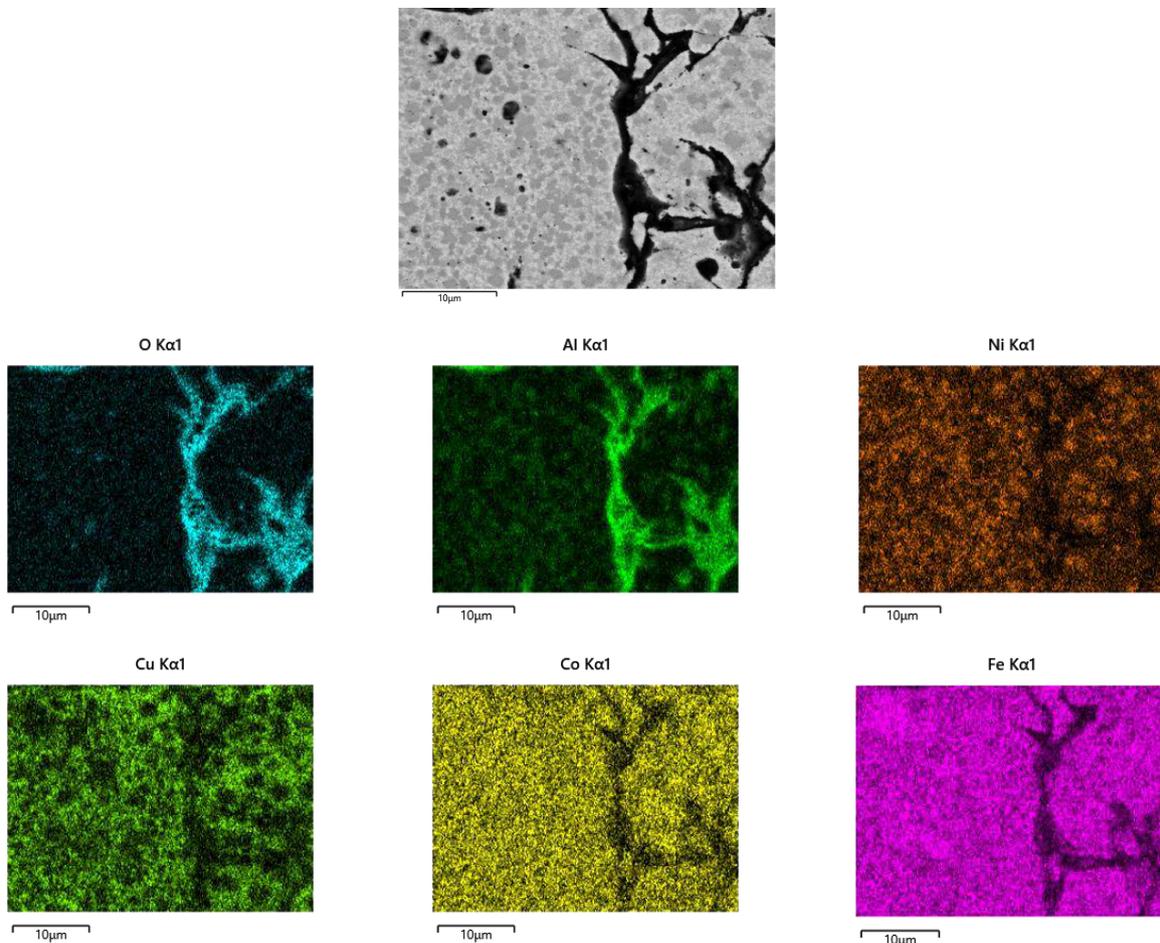


Figura 4.96 Microanálisis de zona de la muestra HEA2 1000°C de TT.

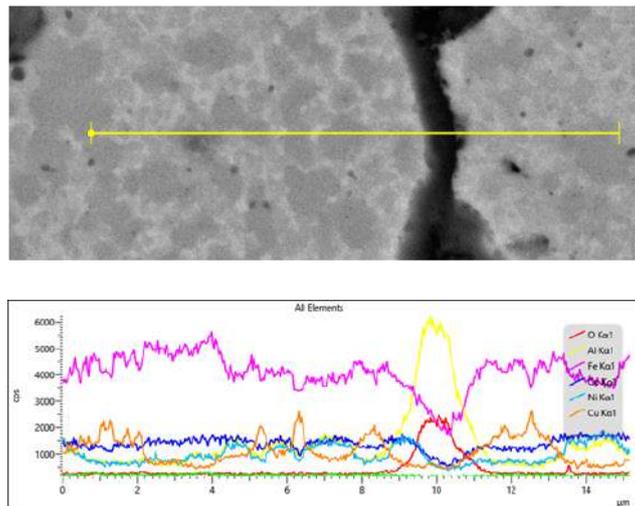


Figura 4.97 Microanálisis en línea de la muestra HEA2 1000°C TT. Colores de las líneas: Rojo: oxígeno, amarillo: Al, lila: Fe, azul oscuro: Co, azul celeste: Ni y naranja: Cu

Tanto en el microanálisis de zona como en el de línea se observa que hay una gran distribución heterogénea de los elementos. Las mayores oscilaciones de elementos se encuentran en el aluminio, el cobre y el níquel. El aluminio parece encontrarse en las partículas negras junto con el oxígeno, como se puede ver en los dos microanálisis. El aluminio, junto con el oxígeno, también se sitúa en las zonas entre partículas. Cabe recordar que el aluminio es el elemento que se oxida con más facilidad de los metales presentes en la aleación. Al mismo tiempo, el aluminio también presenta una temperatura de fusión de 660°C. Todo esto, hace que sea lógico encontrar el aluminio entre las partículas, ya que, posiblemente, ha disgregado de la solución sólida. Por otro lado, también se puede ver que el cobre se halla disgregado en fases blancas sin oxígeno aparente y el níquel se encuentra en las fases gris intermedio, es decir, las que no contienen cobre. Este fenómeno se puede percibir en el microanálisis de línea dado que, cuando aparece un pico de cobre, la línea del níquel disminuye. El cobalto y el hierro son los elementos que presentan una distribución más aleatoria, aunque parece que hay una menor cantidad de estos elementos en las zonas donde está situada la fase blanca rica en cobre.

Respecto a la evaluación visual de la estabilidad composicional de las muestras por SEM, se puede concluir que la HEA2 no es capaz de superar la

temperatura de trabajo de la aleación de partida CuFeCo. La disgregación del cobre se ha observado ya desde la muestra de TT a 600°C, aunque en poca cantidad. En las muestras posteriores, a temperaturas más elevadas, ya se percibe la disgregación del cobre en forma de fase blanca y la segregación del resto de elementos en otras fases. Así mismo, se produce la aparición del óxido de aluminio o alúmina en forma de fases negras. La morfología de las nuevas fases es redondeada para las tonalidades más grises y más angulada en el caso de la fase rica en Cu. Esto es porque esta fase de Cu se forma en los límites de grano de las diferentes fases, como sucedía en la HEA1. La composición por microanálisis EDS de la matriz antes de los TT y de las fases presentes después de los TT se presentan en la Tabla 4.41. Las fases se identifican en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase A: fase tonalidad gris, Fase B: fase negra, Fase C: fase de tonalidad más blanca y Fase E: Gris oscuro.

Tabla 4.41 Composiciones en %peso de las muestras HEA2 sin TT y con los diferentes TT.

Tiempo de molienda (h)	TT (°C)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
40h	-	SS	38	14	24	12	12
		B	18	32	11	6,1	6,2
	600	A	38	11	25	13	13
		B	34	15	24	11	11
		C	32	9,2	35	11	11
	800	A	34	9,8	34	9,9	10
		E	41	13	13	17	16
		B	31	20	15	11	11
		C	27	9,9	43	8,7	8,8
	1000	E	33	11	11	20	16
		B	33	12	13	10	10
		C	24	4,1	55	6,1	6,9

Con los resultados numéricos de la tabla se aprecian varias tendencias en los elementos a medida que aumenta el tiempo de molienda. Los elementos de la SS se disgregan formando diferentes fases. La alúmina inicial, al aumentar la temperatura, se enriquece en hierro. A su vez, la fase blanca se va enriqueciendo en Cu al incrementarse la temperatura. A más temperatura, más energía térmica

que permite la difusividad de los elementos, y, por tanto, la disgregación del Cu en estado metaestable en la solución sólida de la aleación HEA2 40h. La antigua solución sólida se empobrece, principalmente en cobre, aluminio y hierro y se enriquece en níquel y cobalto. Los elementos que son menos miscibles en el hierro son los primeros que se disgregan, como el Cu. En cambio, los elementos más miscibles, como el Ni y el Co permanecen en la red en mayor cantidad, incluso con el aumento de temperatura. La cantidad de oxidación en todas las fases es bastante similar a todas las temperaturas de TT.

#### 4.4.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para confirmar si a menor temperatura ya existe la precipitación del Cu, se realiza una calorimetría de barrido.

La muestra HEA2 a 40 horas de molienda, en forma de pastilla, se ha sometido a 3 ciclos consecutivos de calentamiento-enfriamiento entre 30 y 600 °C. Los ciclos obtenidos se presentan todos juntos en la Figura 4.98, ya que tiene sentido observarlos tanto de forma individual como en conjunto.

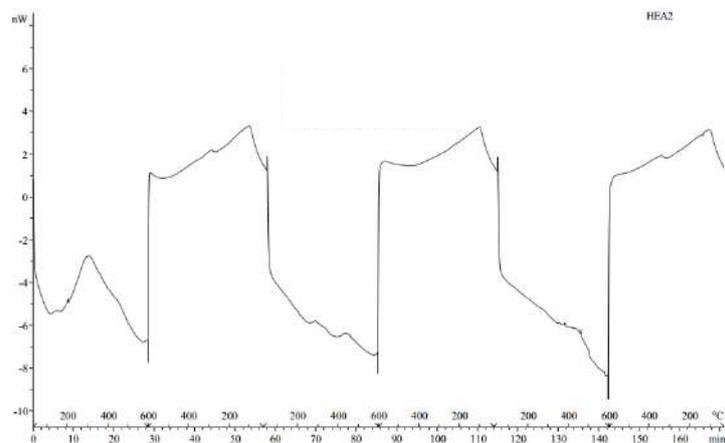


Figura 4.98 Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la muestra HEA2. 3 ciclos de 30 a 600°C de calentamiento, seguidos de enfriamiento.

Como sucedía en la HEA1, se pueden comprobar tres comportamientos totalmente diferentes durante las tres partes del ciclo de calentamiento. El primer tiempo de calentamiento tiene un perfil mucho más irregular y abrupto comparado con los dos tiempos posteriores de calentamiento. En el caso de la

HEA2 también se observa un máximo reiterativo en las tres fases de enfriamiento. Debido a que la aleación HEA2 también se sintetiza por MA, consta con muchos defectos y tensiones. Es una aleación cinéticamente estable pero no termodinámicamente. En consecuencia, presenta una línea base poco definida como en el caso de la HEA1.

A continuación, se interpretará de una forma más preciso el primer ciclo de calentamiento y enfriamiento:

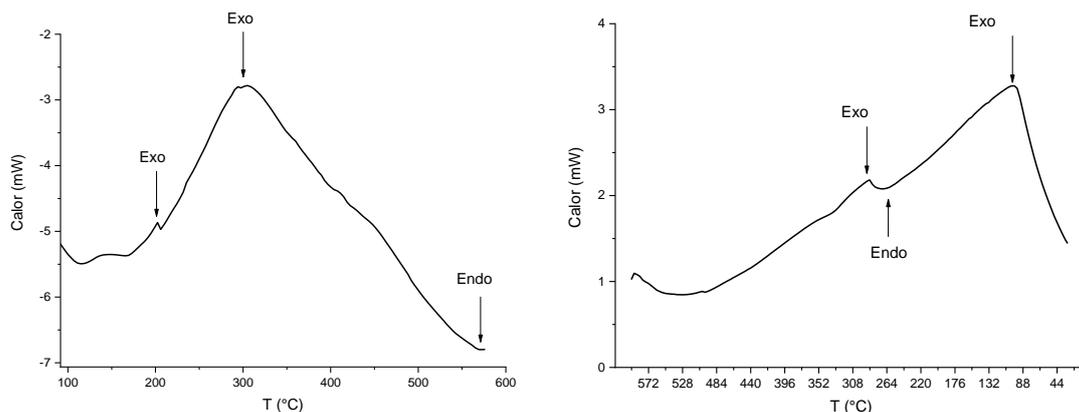


Figura 4.99 Ampliación del primer ciclo de DSC de la muestra HEA1 40h. Izquierda: zona de aumento de temperatura, derecha: zona de enfriamiento

En la HEA2 hay un primer desprendimiento de calor pequeño, posiblemente debido a la liberación de una mínima cantidad energía conformacional a 220 °C. Los átomos se organizan en una conformación de energía más baja y se libera el exceso de energía. El segundo máximo a 300°C es el mayor. Este máximo tan grande podría indicar que la estructura de la HEA2 está muy tensionada y acumula mucha energía en su interior. Al aumentar la temperatura, los átomos adquieren posiciones menos energéticas y más estables termodinámicamente. De ahí que se elimine la energía sobrante. Seguidamente se ve a 572 °C un pico endotérmico que correspondería a la precipitación del cobre en la en la aleación, hecho que explica por qué ya 600°C de tratamiento térmico se observa en los límites de grano la precipitación de este elemento. Al aumentar la cantidad de cobre en la aleación, ha provocado la formación de una estructura cristalina mucho más tensionada y que este

elemento acabe disgregando a menor temperatura de la solución sólida. En el proceso de enfriamiento también se observan un pico pequeño, un pequeño valle y un máximo. Una hipótesis es que se libere parte del calor que se queda retenido dentro de la muestra. Si la compactación no ha sido idónea, la probeta puede ser bastante porosa. Un dato que podría respaldar esta hipótesis es que el resto de los ciclos de enfriamiento presentan un perfil muy similar.

Una vez se ha realizado el primer ciclo los perfiles durante el calentamiento de la HEA2, son completamente diferentes:

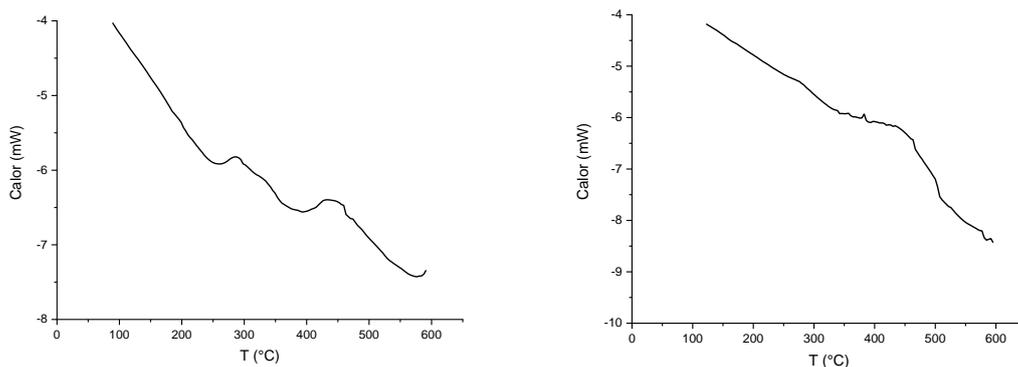


Figura 4.100 Parte de calentamiento en los dos ciclos posteriores. De izquierda a derecha: segundo ciclo y tercer ciclo.

En los ciclos presentados en la Figura 4.100 se puede apreciar claramente, comparando con la zona de calentamiento del primer ciclo, que ya no aparece un pico positivo con tanta intensidad. En su lugar, aparecen pequeños máximos y mínimos. Los mínimos y máximos aparecen a 288 y 441°C y a 260 y 391°C, respectivamente. Esto, puede corresponder a la redistribución de los átomos y la precipitación de fases, teniendo en cuenta que la muestra lleva más de 60 minutos de ciclo calentamiento enfriamiento. Este tiempo superaría los 60 minutos que se han realizado de tratamiento térmico, así que es posible que nuevas fases precipiten. En el segundo ciclo aún se puede apreciar un pequeño valle próximo a los 570 °C producido por la disociación del cobre de la solución sólida. En el tercer ciclo, simplemente, se observan unos pequeños picos más o menos en las mismas temperaturas, pero mucho menores.

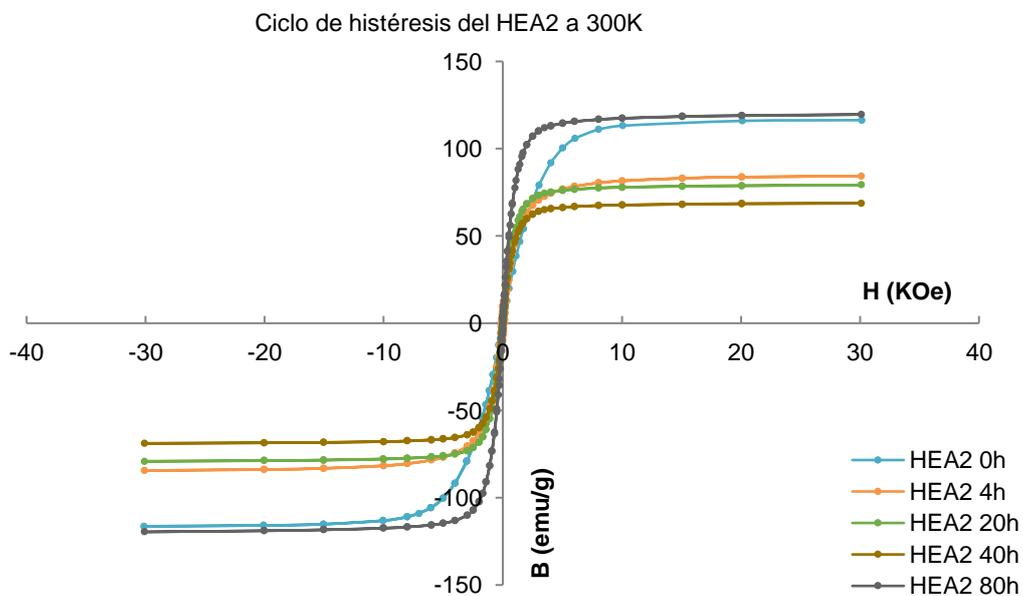
### 4.4.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación

El siguiente apartado se presentan las propiedades físicas estudiadas para la HEA2.

#### 4.4.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID

Se ha realizado un estudio de las propiedades magnéticas de la aleación HEA2 equivalente al que se ha realizado con la aleación HEA1. Se ha utilizado la misma metodología y los mismos criterios para la evaluación de los resultados.

En la Figura 4.101 se muestra el ciclo de histéresis de la de las muestras de la aleación HEA2 a diferentes tiempos de molienda y a 300K de temperatura. Los valores de  $B_s$ ,  $B_r$ , la  $H_c$  y la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) se muestran en la Tabla 4.42. El error instrumental en el equipo SQUID es de 0,6% en cada valor medido.



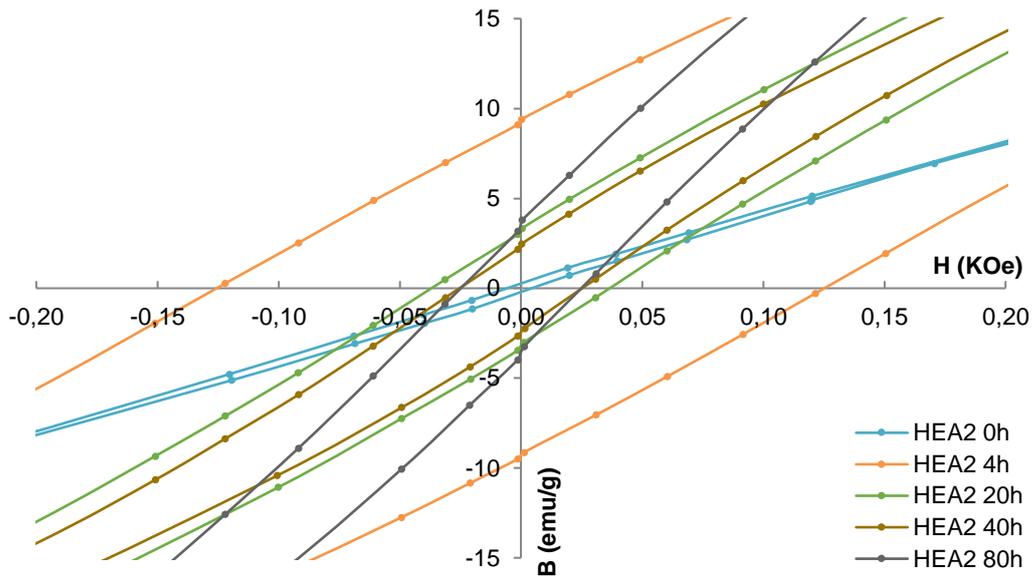


Figura 4.101 Ciclo de histéresis de la aleación HEA2 a diferentes tiempos de molienda a 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.42 Tiempo de molienda de la aleación HEA2, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 300K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	116	0,24	0,0020	5,68	452
4	84,3	11	0,1319	164	13023
20	79,2	3,2	0,0410	37	2973
40	68,7	2,3	0,0333	25	2005
80	120	3,6	0,0301	26	2069

Para poder comparar de una forma más visual los datos de magnetismo en función de la duración del proceso de aleación mecánica se han representado gráficamente en la Figura 4.102:

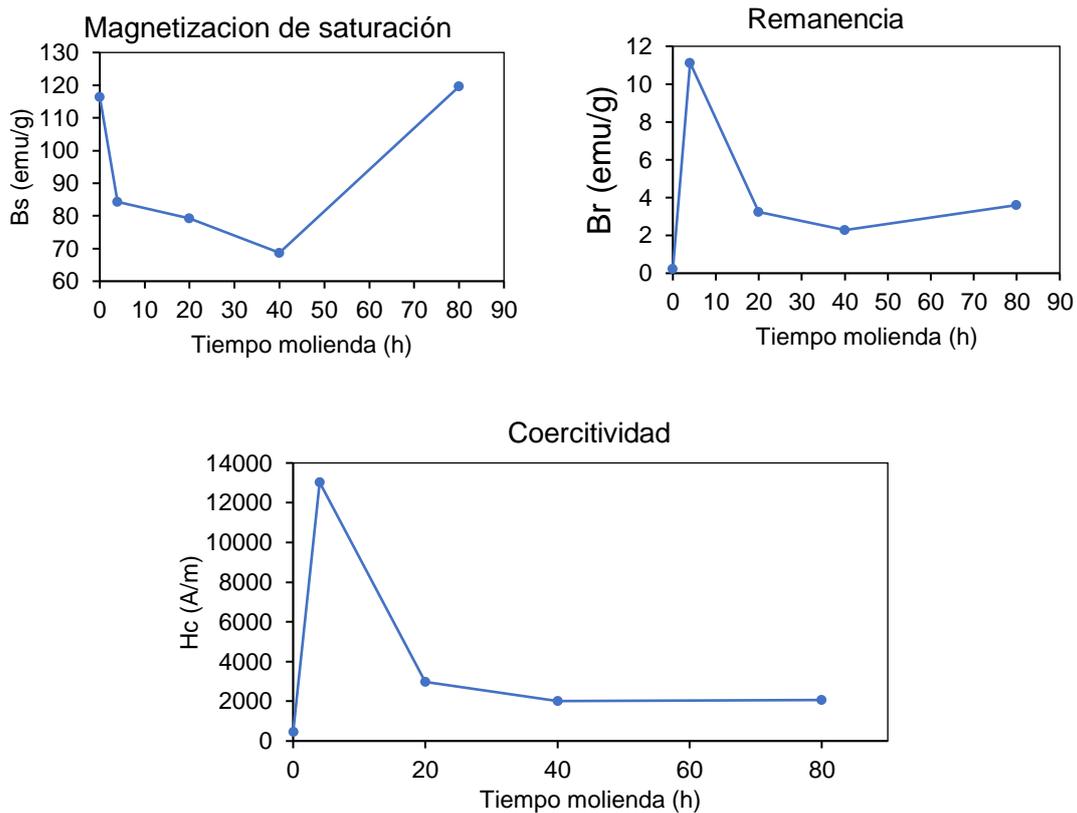


Figura 4.102 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) a 300 K

Como en el caso anterior, la aleación HEA2 es un material ferromagnético por la forma estrecha de su ciclo de histéresis. Este dato concuerda con los resultados obtenidos por Mössbauer. De nuevo, no alcanza la saturación en la magnetización hasta los 30kOe. Comparando los valores de saturación de la HEA2 con los de la HEA1, en el caso de la HEA1 se observan valores más grandes ya que la proporción de elementos ferromagnéticos es mayor.

La magnetización de saturación presenta una bajada de 0 a 20h de molienda, seguida de una estabilización de 20 a 40h con un posterior ascenso de 40 a 80h, prácticamente a valores iniciales. En el caso de la remanencia y la coercitividad las dos magnitudes siguen una tendencia similar, ya que hay una dependencia matemática entre ellas. Sin embargo, también se percibe un perfil similar al obtenido para la HEA1. Hay un aumento de 0 a 4h, seguido de una

bajada abrupta de 4 a 20h y una posterior estabilización de 20 a 80h. En el caso de la remanencia hay un ligero aumento de 40 a 80h.

La magnetización de saturación es independiente de la estructura, pero varía mucho con la composición química. La hipótesis para el aumento de 40 a 80h es que la aleación a 80h se encuentre en un estado más homogéneo donde la composición química sea más uniforme en toda la muestra y los dominios magnéticos sumen sus contribuciones. Esto quiere decir que a 40h la distancia de interacción ferromagnética aprecia diferentes entornos composicionales y las posibles contribuciones a la magnetización de saturación se anulan entre ellas, reduciendo su valor total final.

Para la remanencia y la coercitividad se dan en esta aleación los mismos efectos que en la HEA1. La microestructura, los defectos y el tamaño de cristal son factores clave para entender las variaciones en el caso de la coercitividad. El aumento de 0 a 4 h se justifica por la disminución del tamaño de cristal y la introducción de defectos en la red cristalina. Así mismo, la microestructura que se encuentra en los polvos sin alear, respecto a la de la muestra a 4h, es totalmente diferente. A medida que aumenta el tiempo de molienda, se aumenta la cantidad de defectos y estos disminuyen la coercitividad. También se consigue una homogeneización de la microestructura. A partir de 40h, las variaciones en los tamaños de cristal y la introducción de defectos en la estructura no sufre de tantas variaciones, y por eso, la remanencia se mantiene más estable. En líneas generales, las aleaciones no sufren cambios muy significativos en sus propiedades magnéticas a partir de las 20h, inclusive. A pesar de que a 20h aún no se haya obtenido la SS completa. La única variable que presenta un valor muy diferenciado al resto es la magnetización de saturación de la aleación HEA2 80h.

A continuación, se presentan las mediciones en SQUID de las mismas muestras a 5K, para verificar la excitación térmica.

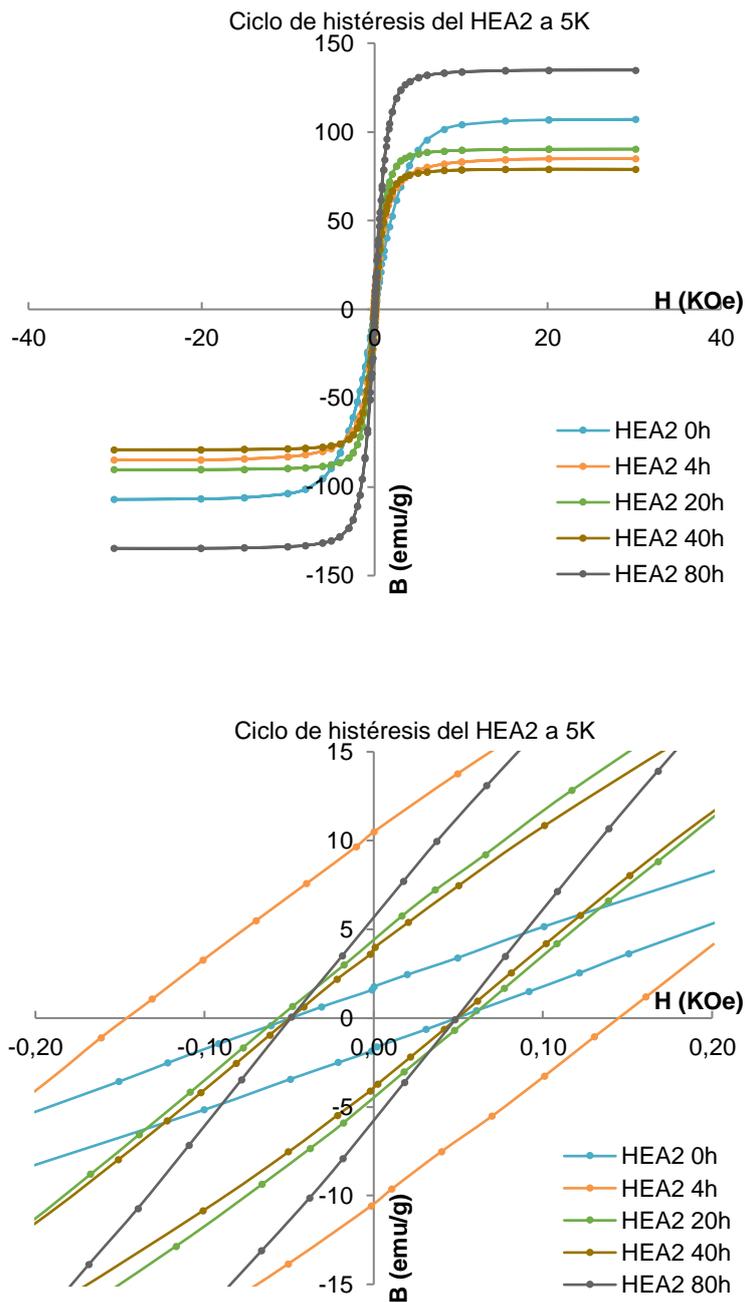


Figura 4.103 Ciclo de histéresis de la aleación HEA2 a diferentes tiempos de molienda a 5K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.43 Tiempo de molienda de la aleación HEA2, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 5K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	107	3,0	0,0283	76	6058
4	85	10	0,121	145	11544
20	90	4,3	0,0478	56	4440
40	79	3,8	0,0478	49	3896
80	135	5,6	0,0414	48	38322

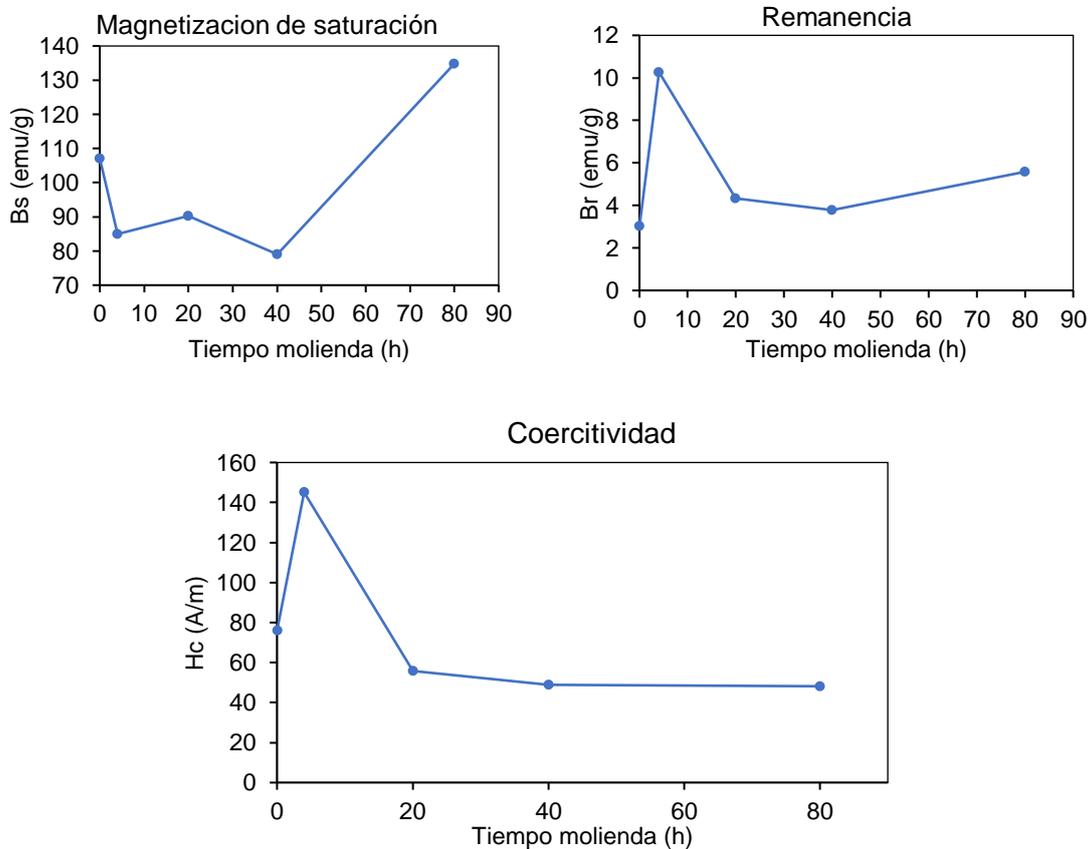


Figura 4.104 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) a 5K

Al disminuir la temperatura, es decir la excitación térmica de la muestra, los parámetros magnéticos de la HEA2 han aumentado, a excepción de la magnetización de saturación a 0h de molienda que ha disminuido y a 4h que se ha mantenido en un valor similar. Todos los parámetros muestran el mismo perfil de subidas y bajadas a 5 y a 300K.

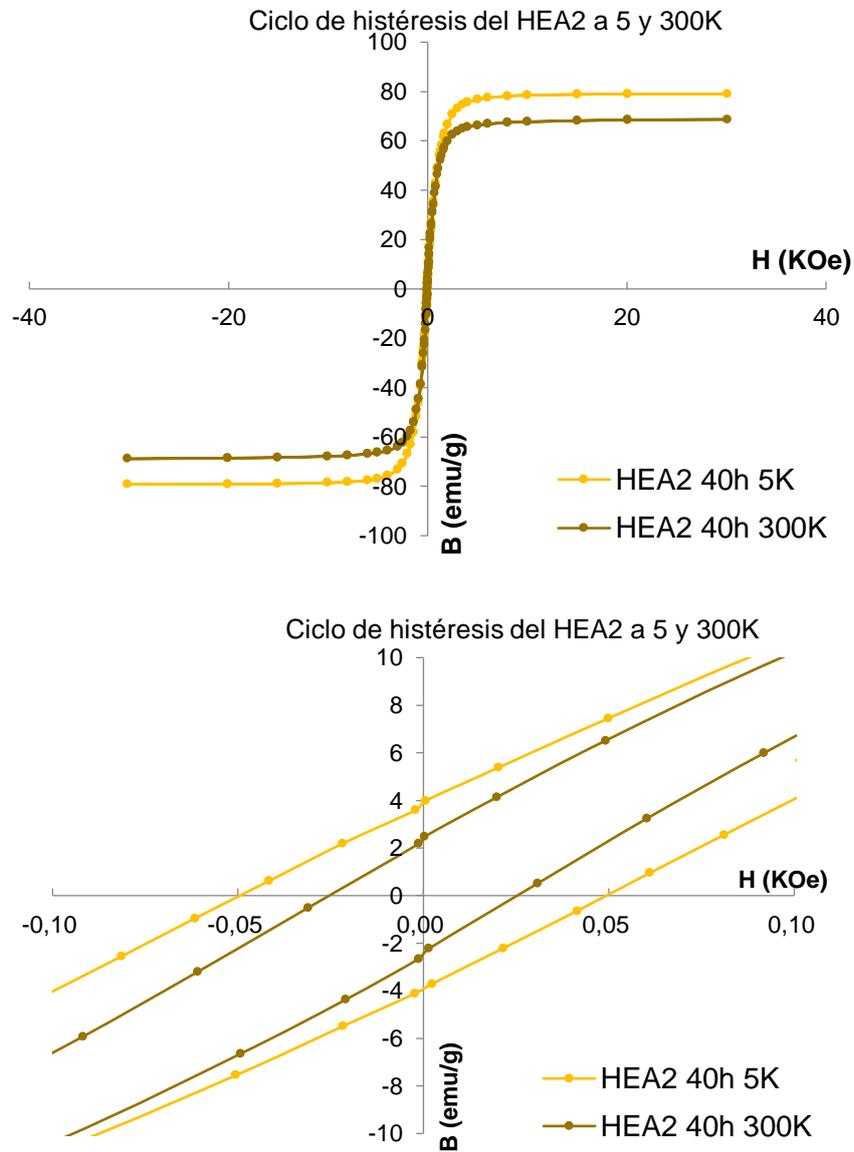


Figura 4.105 Ciclo de histéresis de la aleación HEA2 a 40h a 5K y 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

En la Figura 4.105 de la HEA2 40h a 5 y 300K se puede percibir este fenómeno claramente. De promedio  $B_s$  ha aumentado, al bajar la temperatura a 5K, un 3%,  $B_r$  un 14% y  $H_c$  un 18%. En el caso de la HEA2, no hay un cambio de tanta magnitud al cambiar de 300 a 5K, como en el caso de la HEA1.

Comparando los valores de los parámetros magnéticos obtenidos para la HEA2 con la bibliografía (Tabla 4.26), la HEA2 el valor de la coercitividad es del orden de las aleaciones presentadas en la tabla. Contrariamente, la saturación es de las más pequeñas. Al aumentar la cantidad de Cu en la aleación, este diluye la aportación del Fe, Co y Ni en la magnetización. Por esto, se podría considerar la aleación HEA2 como material magnético blando, pero no sería de las aleaciones óptimas para una aplicación enfocada al magnetismo.

#### 4.4.3.2 Determinación de la densidad

Se realiza el estudio de la densidad para la aleación HEA2 con la misma metodología que para la HEA1. Los resultados obtenidos para la densidad de la aleación HEA2 se presentan en la Tabla 4.44 a diferentes tiempos de molienda con la desviación estándar correspondiente.

Tabla 4.44 Densidades de la HEA2 a diferentes tiempos de molienda con su desviación estándar asociada.

<b>Densidad HEA2</b>		
Tiempo efectivo de molienda (h)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar (g/cm <sup>3</sup> )
0	6,7012	0,0675
4	6,5937	0,0717
20	6,6877	0,0596
40	6,8561	0,0852
80	6,8112	0,0792

Los resultados se representan una gráfica con la finalidad de tener una comprensión más visual de la evolución de la densidad respecto al tiempo de molienda, Figura 4.106:

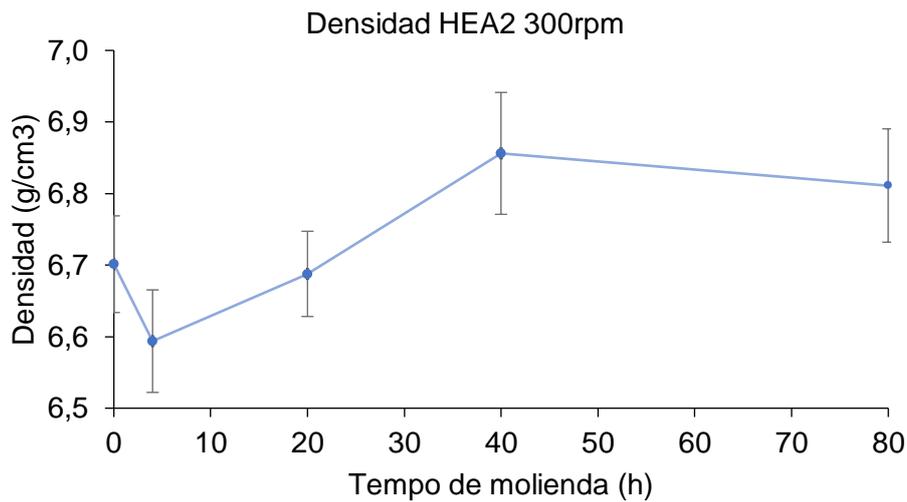


Figura 4.106 Densidad de la aleación HEA2 en función del tiempo de molienda

Como en el caso de la HEA1, en los primeros tiempos de molienda, de 0 a 4h, hay una disminución de los valores de la densidad ya que el volumen de las partículas es grande. En esta primera etapa las partículas tienen tendencia a soldarse entre ellas formando partículas más grandes. En la siguiente etapa las partículas endurecen y se fracturan con más facilidad, reduciendo así su tamaño. Al disminuir el tamaño de las partículas, la densidad aumenta, como pasa de 10 a 40h. De 40 a 80h se alcanza el estado estacionario ya que la molienda es suficientemente energética. Hay una pequeña disminución de la densidad que podría ser causado por la aglomeración de pequeñas partículas.

#### 4.4.3.3 Determinación de las curvas potenciodinámicas

Para poder estudiar de una forma más precisa el proceso de oxidación de la HEA2 se decide realizar directamente el ensayo potenciodinámico. El procedimiento del ensayo es el mismo que el de la aleación HEA1. En la Figura 4.107 se muestra la curva de polarización o diagrama de Evans de la aleación

HEA2. A continuación, en la Tabla 4.45 se recogen los valores obtenidos para la velocidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ).

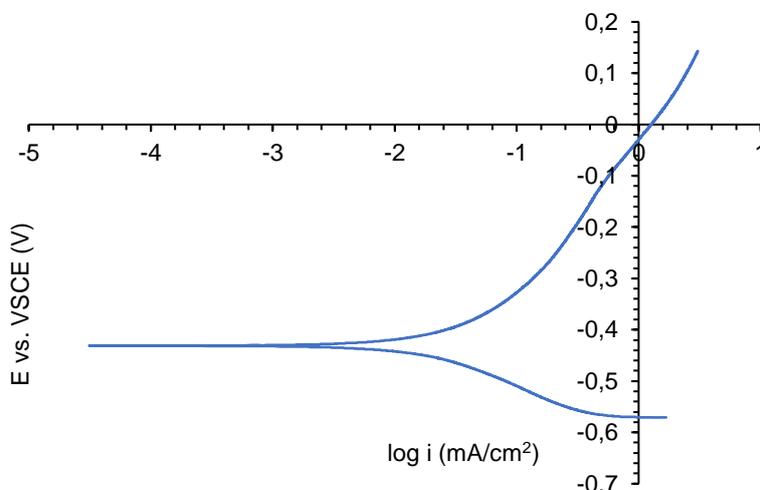


Figura 4.107 Curva de polarización potenciodinámica de la muestra HEA2 en la solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente y con un barrido de -0,3 a 0,3 VSCE una velocidad de 1 mV/s.

Tabla 4.45 Valores de potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) y valores obtenidos de intensidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) y densidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) a partir de la extrapolación de la ecuación de Tafel para la aleación HEA2.

Aleación	$E_{\text{corr}}$ (V) vs. SCE	$I_{\text{corr}}$ (A)	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
HEA2	$-0,431 \pm 3,20 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-5} \pm 2,80 \cdot 10^{-7}$	$1,34 \cdot 10^{-5} \pm 1,98 \cdot 10^{-7}$

El diagrama de Evans obtenido para la HEA2 tiene el mismo perfil que el observado en la HEA1. La HEA2, tampoco presenta en la rama anódica una zona de pasivada marcada; por lo cual, la muestra romperá rápidamente. Tampoco se observan los picos representativos de las picaduras.

Se calcula la densidad de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) y la intensidad de corrosión ( $I_{\text{corr}}$ ) con el ajuste de Taffel, los valores obtenidos son  $1,34 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> y  $1,05 \cdot 10^{-5}$  A, respectivamente. A su vez, el potencial de corrosión alcanza un valor de -0,431 V. Comparando estos valores con los recogidos de la bibliografía de la Tabla 4.30 y los resultados obtenidos en la HEA1, esta HEA muestra peores

propiedades de corrosión que en el caso de la mayoría de las aleaciones. Tiene un potencial de corrosión bastante bajo, aunque no el más bajo de la tabla, y su densidad de corriente es bastante elevada. En la HEA2 se observa más microdeformaciones, mayor densidad de dislocaciones y poros de diámetro más grandes que la HEA1. Todos estos factores, pueden favorecer puntos de ataque de los cloruros, y facilitar la oxidación. En este caso, la HEA2 tampoco presenta grandes propiedades contra la corrosión.

Asimismo, la ratio de corrosión de la HEA2 40h es de 0,091 mm/año. Comparándolo con los datos obtenidos en la bibliografía, se acerca más a los de otros HEA y es mejor que el de la HEA1, a pesar de que tenga un potencial de corrosión y una densidad de corriente peores. Es posible que como en el cálculo de la ratio de corrosión se utilizan muchos factores teóricos, como las valencias de los elementos o sus fracciones molares en la aleación, teóricamente la HEA2 es mejor ante la corrosión que la HEA1. Sin embargo, este cálculo no tiene en cuenta otros factores como: los defectos presentes en la muestra, el método de síntesis de esta o la porosidad presente.

Se realiza un análisis HR-XPS para determinar si los productos de la oxidación en la superficie de la HEA2 son los mismos que en la HEA1 y poder comprender de una manera más exacta este proceso. Adicionalmente, se observan las muestras por FESEM-EDS para examinar la morfología de los óxidos en superficie.

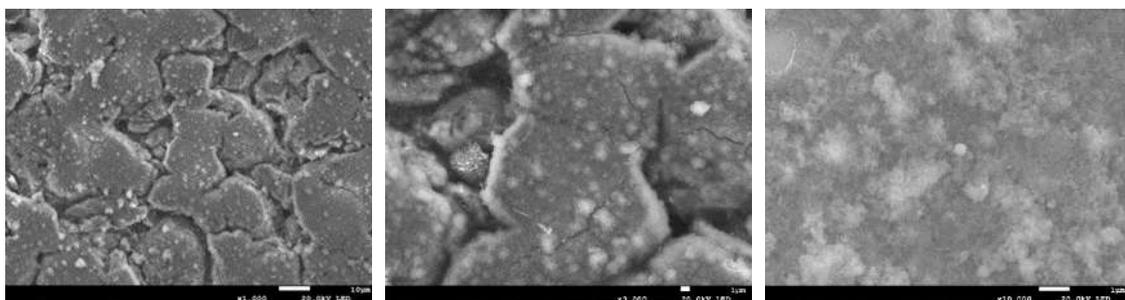


Figura 4.108 Micrografías de la superficie de la aleación HEA2 después de la prueba potenciodinámica. De izquierda a derecha, de menos a más aumentos.

En el caso de la HEA2 la superficie también aparece con una capa homogénea de productos de oxidación. La nanoestructura observada para los óxidos tiene una morfología en capas y de estructuras de flor, que recuerdan mucho a las encontradas en la HEA1 que corresponderían al óxido de hierro (III) o al óxido de níquel (II).

El análisis semicuantitativo obtenido por EDS de la superficie de la aleación se recoge en la Tabla 4.46.

Tabla 4.46 Análisis semicuantitativo en % peso de la superficie de aleación HEA2 40h después de la prueba potenciodinámica

	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>	<b>Ni</b>	<b>Cu</b>
% peso	24	8,6	33	8,8	8,5	17

El microanálisis EDS muestra una gran cantidad de hierro y cobre en la superficie. Como en el caso de la HEA1, el óxido superficial está formado por óxido de hierro principalmente. El hierro es un metal que se ve muy afectado por la corrosión por cloruros y además es el elemento que se encuentra en mayor proporción, así que es lógico que aparezca su óxido. Por otro lado, también se detecta una alta cantidad de cobre en la zona superficial. Como sucedía en la HEA1, es factible que el cobre se oxide formando una capa pasivadora que frene la oxidación y que, por este motivo, se detecte tanta cantidad en superficie. La cantidad de oxígeno en esta muestra es inferior que en la HEA1. Esto puede ser debido a la disminución de hierro en la aleación.

Con el objetivo de determinar la estructura de los óxidos superficiales, las muestras son analizadas por HR-XPS y sus espectros tratados con el software Multipak para obtener las bandas de que está formado cada pico. En Figura 4.109 se muestra la deconvolución del oxígeno y el hierro como muestra para la aleación HEA2:

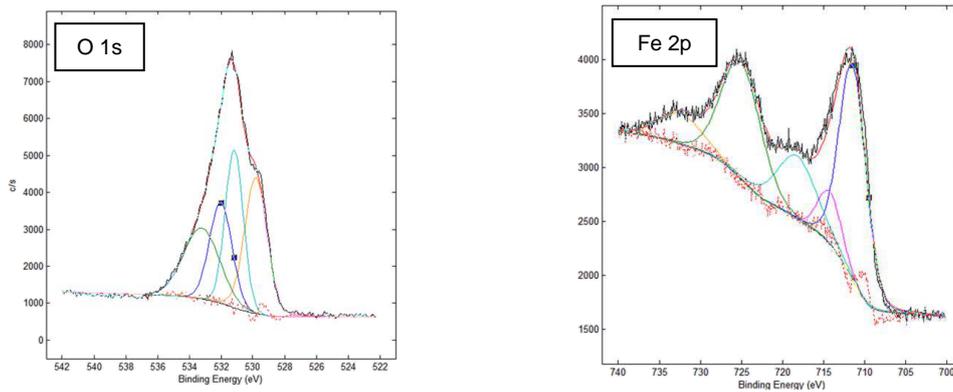


Figura 4.109 Deconvolución del pico principal del espectro de XPS para el oxígeno (izquierda) y el hierro (derecha)

Comparando la posición de las bandas de energía con la bibliografía se recogen en la Tabla 4.47 los compuestos con los que concuerdan son los siguientes:

Tabla 4.47 Energías de las bandas obtenidas en XPS y el compuesto al que corresponde con su referencia.

Elemento	Energía de la banda (eV)	Compuesto / Nombre	Referencia
Fe	711,4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[134][125]
	725,0	Fe <sup>0</sup> /FeOOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[135][136]
	732,4	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[171]
	718,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[135]
	714,2	Satélite de Fe(OH) <sub>3</sub>	[172]
Al	73,9	AlO(OH) boehmita	[137]
	68,1	-	-
	75,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	[138]
	71,8	Al <sup>0</sup> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[139][140]
O	532,0	OH en Fe(OH) <sub>3</sub> / Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH / OH <sup>-</sup> / Ni(OH) <sub>2</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	[172][173][146][137]
	533,2	H <sub>2</sub> O / Al(OH) <sub>3</sub>	[174][134]
	529,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /FeO/C <sub>03</sub> O <sub>4</sub>	[143][141]

	531,5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alpha corundum/ Fe(OH) <sub>2</sub> /FeOOH	[137][141][142]
Co	802,9	CoO / Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[148]
	806,5	satélite de Co 2p <sub>1/2</sub>	[175]
	782,0	Co(OH) <sub>2</sub>	[144][134]
	787,4	CoO	[148]
Ni	855,8	NiO	[134]
	857,9	NiCl <sub>2</sub>	[176]
	860,7	Ni(OH) <sub>2</sub>	[149]
	853,3	NiOH	[176]
	880,9	NiOOH/Ni(OH) <sub>2</sub>	[151][152]
Cu	932,6	Cu <sup>0</sup> / Cu <sub>2</sub> O / CuCl	[153][146][154][155]
	953,4	CuO	[157][125]
	936,8	CuO	[134]
	944,6	Satélite Cu <sup>2+</sup>	[177]
	941,3	CuO	[156]
	943,6	CuO	[156]

En la tabla se ordenan los compuestos por orden de intensidad de las bandas encontradas, de más intensa a menos.

Los óxidos obtenidos en la aleación HEA2 son los mismos que para la HEA1. La banda más intensa del hierro vuelve a corresponder con el óxido de hierro (III), que concordaría con las micrografías obtenidas en FESEM. Si se observa la Figura 4.109 se puede comprobar que tiene la misma forma citada, anteriormente, del óxido de hierro (III). Este óxido es el mayoritario en la superficie. En el espectro del HEA2 aparece una nueva banda a 714,2 eV que corresponde con el hidróxido de hierro (III). En la superficie se encuentra el Fe<sup>3+</sup> formando sus óxidos y sus hidróxidos. El mecanismo de formación de estos sería el mismo que el comentado para la HEA1.

Para el aluminio, su estado de oxidación es Al 3+ y de nuevo vuelve a aparecer una banda no identificada en 68,1 eV como segunda banda más intensa. La banda más intensa vuelve a coincidir con la bohemita, seguida de la

banda que concuerda con la alúmina y el hidróxido de aluminio. El proceso de oxidación para el aluminio sería el mismo que se presentó anteriormente en la HEA1.

La banda del oxígeno es ligeramente diferente en el caso de la HEA2. La banda más intensa que se detecta corresponde a varias señales de hidróxidos y no a la alúmina como en el caso de la HEA1. Los hidróxidos que son plausibles con esta señal son los de hierro (III), el de níquel (II) y el de aluminio (III). Es plausible que los tres compuestos se encuentren en la superficie de la muestra, ya que se han detectado los óxidos en este grado de oxidación para todos los metales. Las bandas de menor intensidad pertenecen a diferentes estados de oxidación e hidratación del hierro, al H<sub>2</sub>O residual del ensayo y a la alúmina.

Nuevamente el Co presenta mucho ruido de fondo en su espectro. Las bandas obtenidas encajan con las de Co(OH)<sub>2</sub>, CoO y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, como en el caso de la HEA1. Aunque en esta no se detecte Co en forma elemental.

El níquel vuelve a mostrar un espectro muy similar al del óxido de níquel (II). De nuevo la banda principal es la de este óxido. La segunda banda más intensa es la del NiCl<sub>2</sub>. Cuando la muestra se deja secar, es posible que parte del Ni<sup>2+</sup> disuelto se enlace con el Cl<sup>-</sup> disponible en solución formando el cloruro de níquel (II). En bandas menos intensas aparecen los hidróxidos de níquel (I) y (II) y el oxohidroxo de níquel. En consecuencia, el Ni forma una capa pasivadora de Ni(OH)<sub>2</sub> también en la HEA2, ayudando al retrasar la oxidación.

En el caso del cobre, la banda con más c/s es la del óxido de cobre (I) o al cloruro de cobre (I). Como se ha comentado en la HEA1, el níquel junto con el Cu<sub>2</sub>O forma una capa pasivadora en las aleaciones que las protegen de la corrosión [126]. En consecuencia, es lógico que esta capa se forme en la superficie de la aleación, detectando así una gran cantidad de Cu en los microanálisis EDS. El resto de las bandas corresponden al óxido de cobre (II). De la misma manera, Pareek et al. [178] observa que la oxidación del cobre metal a cobre (I) en presencia de cloruros, forma el CuCl que es una especie insoluble pero poco estable en solución. El mecanismo de reacción es el siguiente:



El complejo sigue reaccionando con el cloruro presente en la solución, formando un complejo soluble:



El mecanismo libera cationes  $\text{Cu}^{2+}$  que, al reaccionar con el oxígeno presente en la disolución, originaría el óxido de cobre.

Se puede concluir que la capa superficial de la HEA2 después del ensayo, está compuesta principalmente, por óxido de hierro (II) y óxido de cobre (I). A pesar de que el óxido de cobre actúa como capa pasivadora, no es suficiente eficiente para evitar el avance de la corrosión.

Se ha realizado un análisis de difracción de rayos X sobre la muestra después del ensayo potenciodinámico para certificar la naturaleza de los óxidos. El óxido formado debe ser tan poca cantidad, que no se detecta diferencia entre este difractograma y el de la muestra HEA 40h antes del ensayo potenciodinámico.

**4.4.3.4 Determinación de la microdureza**

Se realiza el ensayo de microdureza con el mismo procedimiento que para la aleación HEA1.

A continuación, se expone la media de los análisis de microdureza en Vickers (HV) y la dispersión de estas.

Tabla 4.48 Microdurezas (HV) de la aleación HEA2 en polvo a diferentes tiempos de molienda.

<b>Horas de molienda</b>	<b>Dureza (HV)</b>	<b>Nomenclatura ISO 6507</b>
0	198±142	198HV10/15
4	393±53	393HV10/15
20	448±47	448HV10/15
40	454±40	454HV10/15
80	460±25	460HV10/15

Adicionalmente, se han representado los datos gráficamente.

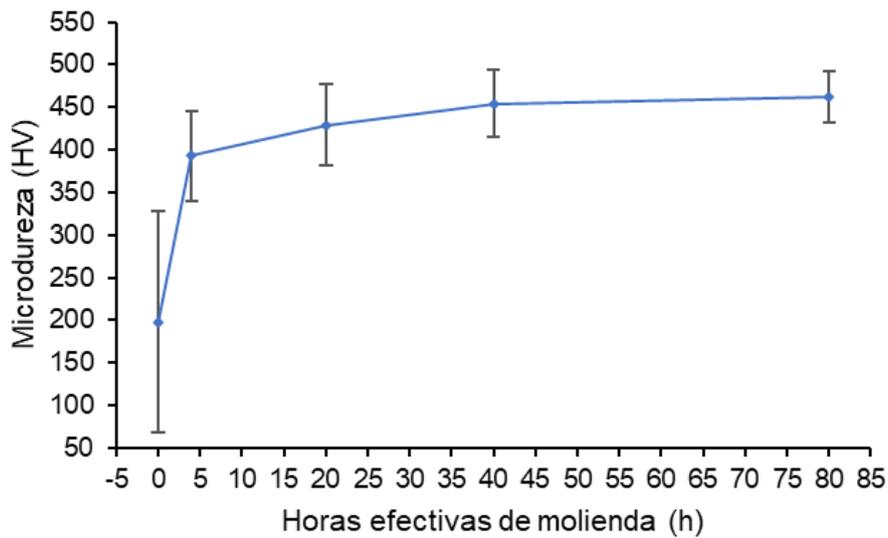


Figura 4.110 Microdureza (HV) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA2

El perfil que se advierte en la HEA2 es similar al que se ha observado en la HEA1. a medida que aumenta el tiempo de molienda aumenta la dureza de la aleación. la subida más pronunciada se produce entre 0 y 20 h de molienda. Así mismo, a partir de 40 horas se intuye la estabilización del valor de la microdureza. Entre 40 y 80 horas de molienda no se han distinguido muchos cambios en la microestructura, ni en el tamaño de cristal coherente, ni en los defectos estudiados, por lo tanto, es lógico que entre estos tiempos la microdureza no varíe significativamente. En el caso de la HEA2, de nuevo la distribución estándar disminuye al aumentar el tipo de molienda.

En cuanto al valor de la dureza respecto la HEA1, son valores similares, considerando las desviaciones estándar. comparándola con los datos de la bibliografía, no es una aleación dura. Aun así, no es un valor extremadamente bajo.

#### 4.5 ALEACIÓN HEA 3: $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$

Se decide realizar una última síntesis de una aleación donde las proporciones entre de los elementos sean más equimolares entre ellas. Se lleva a cabo esta síntesis con la finalidad de comprobar si una aleación HEA más próxima a proporciones equiatómicas de los elementos, presenta mejores propiedades que las aleadas anteriormente y a su vez, poder corroborar si se obtiene una solución sólida más rápidamente, si la microestructura es más homogénea a menor tiempo y si es más estable versus la temperatura que las sintetizadas anteriormente.

Se realizan los mismos procedimientos de síntesis para la nueva aleación y las técnicas y los análisis se ejecutan de la misma forma y siguiendo la misma metodología. La única diferencia en procedimiento que hay en la aleación HEA3, es que el aluminio y el níquel se ponen de forma de polvo elemental separado, es decir no se introduce como Al-Ni. Se ha decidido partir de los polvos por separado para poder cumplir la proporción de elementos dentro de la aleación HEA3. Previamente, se ha estudiado en la HEA1, que el hecho de incluir los polvos iniciales como Al-Ni o como polvos de elementos separados no influye en la microestructura final que se obtiene, ni en la solución sólida.

La nueva aleación que se sintetiza es la HEA3, con una composición de  $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{24}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$  en atómico. Se deciden estas proporciones de elementos, ya que son todas mucho más próximas a la equimolaridad, y a su vez, cumplen con los parámetros definidos por Yeh. et al. [24]. Estos parámetros son de  $\Omega=3,04$ ,  $\delta=6,69\%$  y  $\Delta H_{\text{mez}}=-6,48$  kJ/mol.

En la síntesis de la HEA3 se han realizado moliendas a 1, 4, 20, 40 y 80h. Se ha considerado que estas horas son las más significativas para la aleación y donde se observan los mayores cambios. Se ha calculado el rendimiento medio de las moliendas realizadas, obteniendo un valor del 70% ( $\sigma=19$ ). A continuación, en la Figura 4.11 se muestra la evolución de los rendimientos en función del tiempo de molienda.

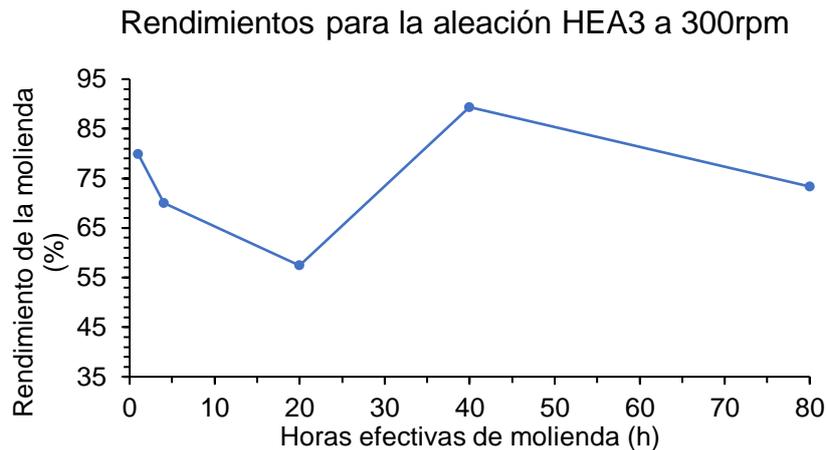


Figura 4.111 Rendimientos para la aleación HEA3 a 300rpm en función de las horas efectivas de molienda.

Examinando detenidamente la gráfica obtenida para los rendimientos se constata que estos no siguen ninguna tendencia en general. De cero a 20 horas hay un descenso, posteriormente, un ascenso de 20 a 40h y, de nuevo, una disminución de 40 a 80 horas de molienda. Una posible explicación es que de 1 a 20 horas las partículas aún se encuentran en una fase más dúctil y tiendan engancharse más a las paredes del recipiente y a las bolas. Al aumentar el tiempo de molienda, se entra en una zona donde se fragilizan las partículas y predomina el proceso de la rotura de las partículas y se desprenden con más facilidad. En las tres aleaciones se ha observado un descenso del rendimiento de 40 a 80h de molienda.

El primer paso para entender bien la evolución con el tiempo de molienda y el mecanismo de formación de esta aleación es realizar una buena caracterización microestructural.

#### 4.5.1 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural es fundamental para entender los procesos que sigue la muestra a medida que aumenta el tiempo de molienda. De la misma manera, puede ayudar a entender los mecanismos de difusión que hay en la muestra durante el proceso de la de la formación de la solución sólida.

Para la caracterización de esta elección se han utilizado las mismas técnicas que para las aleaciones anteriores.

### 4.5.1.1 Caracterización con microscopía electrónica (SEM)

La evolución de la microestructura en función del tiempo de molienda se puede analizar gracias a la caracterización por microscopía electrónica de barrido. El polvo se ha embutido en resina conductora, desbastado y, posteriormente, pulido para su observación en el microscopio. Como en el caso de las aleaciones anteriores, la mayoría de las micrografías están obtenidas con un detector de electrones retrodispersados (BSE), para poder diferenciar las diferentes muestras presentes en la HEA3.

A continuación, se presentan las micrografías obtenidas para la aleación HEA3 a diferentes tiempos de molienda:

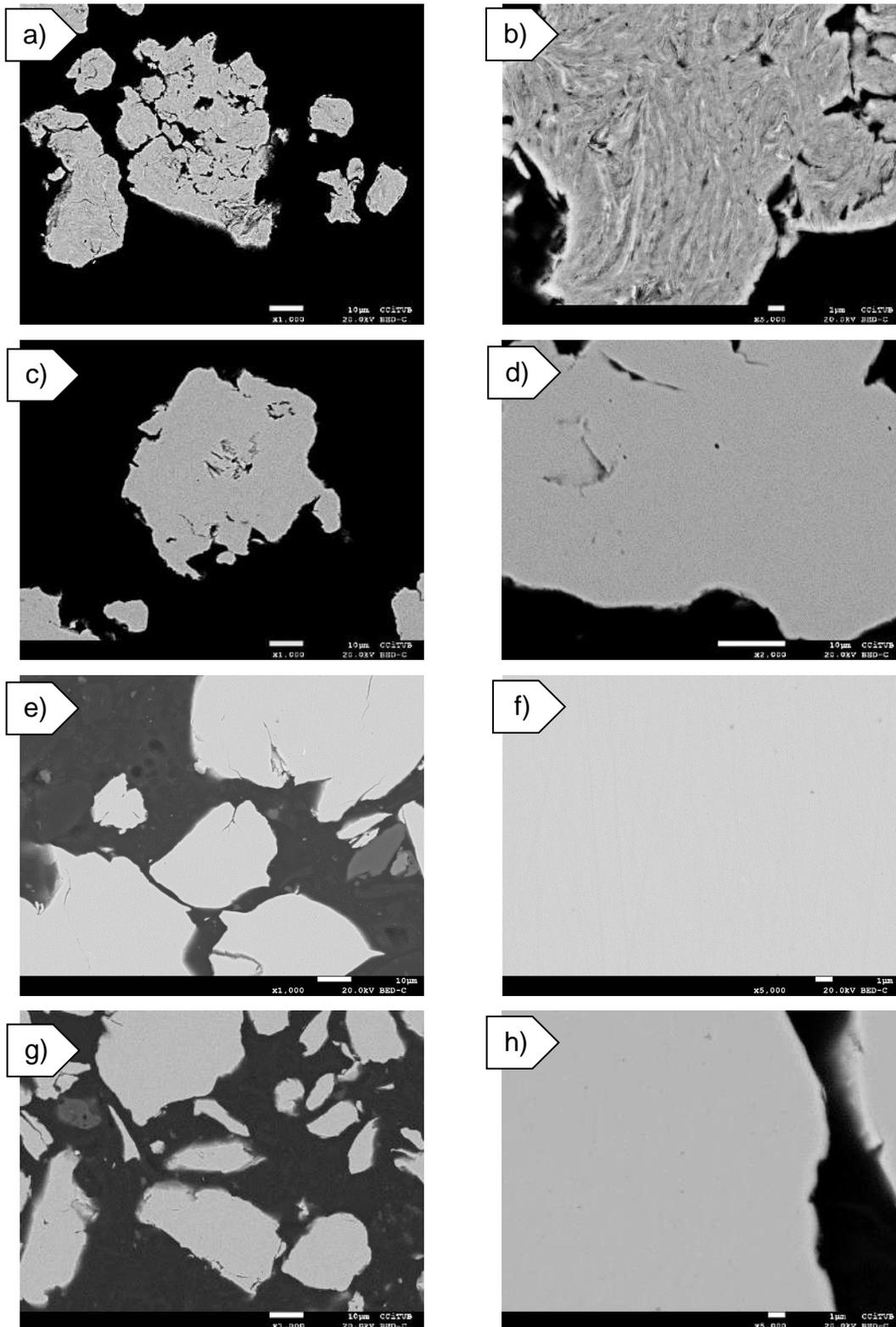


Figura 4.112 Micrografías obtenidas por SEM de las muestras de polvo embutido a diferentes horas de la aleación HEA3 sinterizadas a 300 rpm. Las micrografías corresponden: a la aleación con un tiempo de molienda de a) y b) 4h, c) y d) 20h, e) y f) 40h, g) y h) 80h.

La aleación HEA3 presenta una evolución clara en la microestructura al aumentar el tiempo de molienda. A rasgos generales, al aumentar el tiempo de molienda se observa una homogenización de la microestructura. Esto ya pasaba con el resto de las aleaciones estudiadas. Al inicio de la molienda, a cuatro horas, se pueden observar las láminas de las diferentes fases formadas al unirse varias partículas y soldarse. También se puede ver que esta partícula de aleación a 4h está en proceso inicial de molienda, porque se perciben muchos huecos, en la micrografía de color negro, dentro de la partícula estudiada. Sin embargo, la muestra a 4h de molienda no tiene ningún parecido visualmente con los polvos iniciales. Se presenta una micrografía a grandes aumentos, donde se aprecian todos los procesos comentados anteriormente:

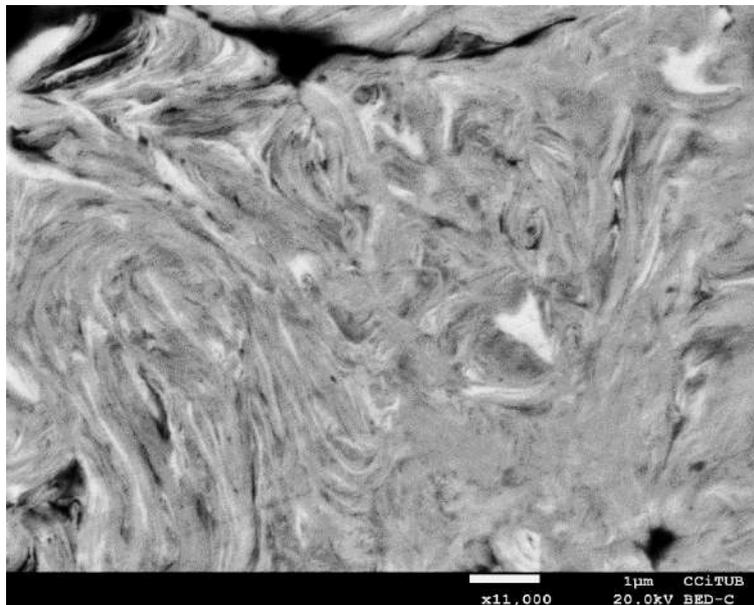


Figura 4.113 Micrografía a x11.000 aumentos de la HEA3 4h 300rpm.

A partir de la micrografía c), muestra a 20 horas de molienda, se denota la formación de la solución sólida. No se observa ninguna fase, aparte de alguna pequeña zona negra, que podría interpretarse como aire atrapado dentro de las partículas, es decir, huecos que se han formado cuando se han soldado varias partículas u óxido de aluminio, como aparecían en la HEA1 y HEA2. Se realiza un microanálisis de la zona para confirmar la homogeneidad de la probeta:

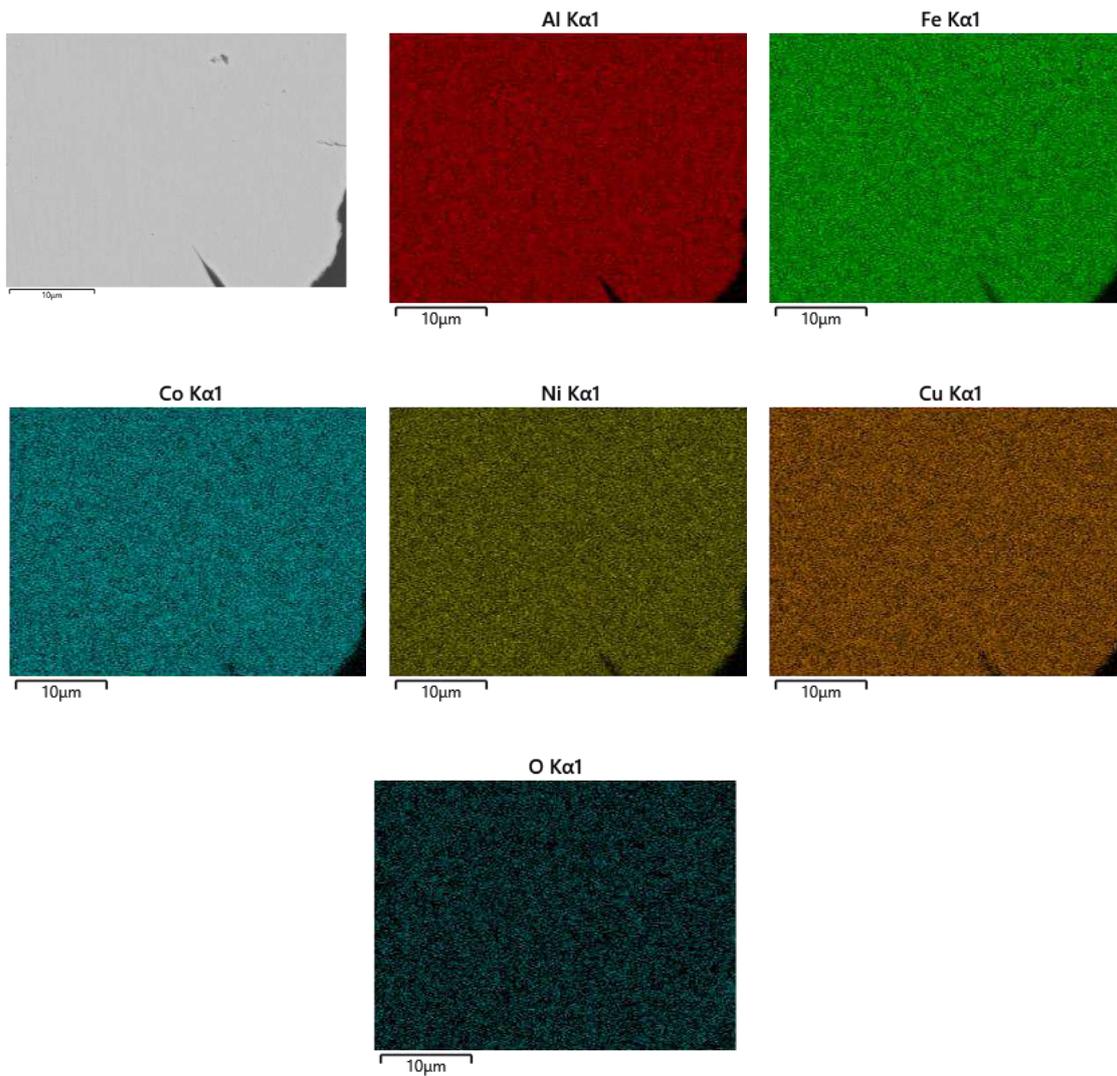


Figura 4.114 Microanálisis EDS de una zona de la muestra HEA3 20h. Se identifican los metales presentes en diferentes colores y el oxígeno.

El microanálisis EDS confirma la distribución aleatoria de los diferentes átomos de metales presentes en la aleación. El oxígeno tampoco se encuentra concentrado en zonas, sino que se advierte de forma homogénea en la muestra. Es posible que la aleación presente una pequeña capa de óxido superficial. Por lo tanto, de momento con el análisis por FESEM-EDS, se puede concluir que, a 20 horas de molienda, ya se ha obtenido la solución sólida.

A partir de 20 horas de molienda hasta 80 horas de molienda no se observan muchas diferencias visualmente entre las muestras. La única pequeña diferencia, es que, al aumentar el tiempo de molienda, aparentemente, aparecen más pequeñas fases oscuras o huecos en las aleaciones. Para determinar si las pequeñas fases negras que se observan son huecos u óxido se realiza un microanálisis EDS en línea sobre uno de estos puntos. Se recoge en la Figura 4.115:

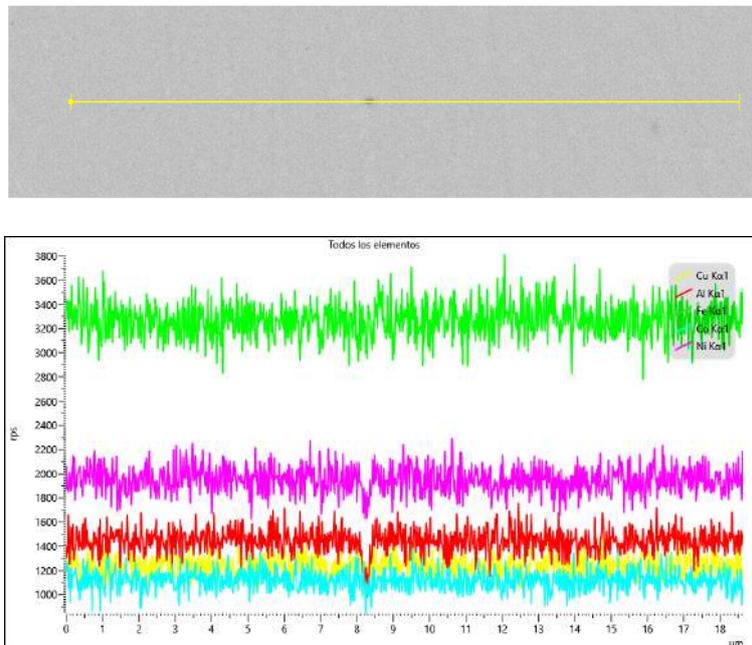


Figura 4.115 Microanálisis EDS en línea sobre una zona oscura de la HEA3 40h de molienda.

El microanálisis EDS en línea no detecta oxígeno significativo en la zona más oscura. De la misma manera, los elementos metálicos disminuyen su cantidad en esta área, como se puede ver en el EDS. Por todo esto, se concluye que estas regiones son pequeñas bolsas de aire que han quedado dentro de la partícula durante la molienda, que han aparecido al desbastar y pulir la muestra.

Adicionalmente, se realizan microanálisis EDS de la aleación HEA3 a 300 rpm a los diferentes tiempos, con la finalidad de examinar la evolución de la distribución de los elementos dentro de la solución sólida. Las fases se identifican

en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase B: fase negra, Fase C: fase de tonalidad más blanca, Fase D: tonalidad gris claro y Fase E: Gris oscuro.

Tabla 4.49 Composición teórica de la aleación HEA3 a 300 rpm y resultados microanalíticos de EDS (%peso).

Tiempo de molienda (h)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
Composición Teórica (%peso)	Solución sólida (SS)	29	13	22	25	11
4h	D	33	10	24	17	16
	E	26	11	24	23	16
	B	29	6,9	24	24	15
	C	14	5,6	12	60,5	7,9
20h	SS	29	12	21	25	11
40h	SS	30	12	21	27	10
80h	SS	28	13	20	28	10

Al mismo tiempo se realiza un análisis EDS en línea de la aleación HEA3 4h para confirmar visualmente la distribución de los elementos.

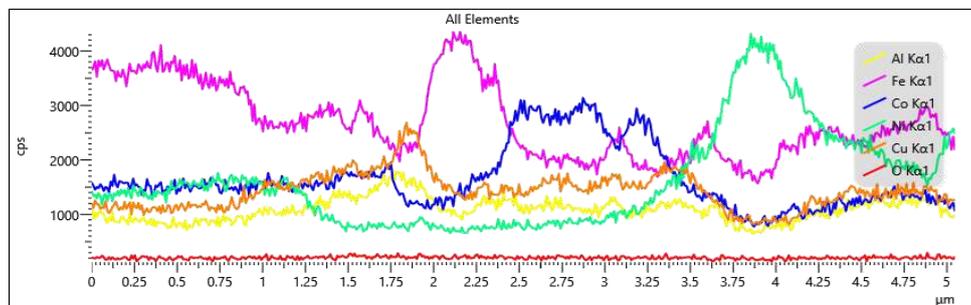
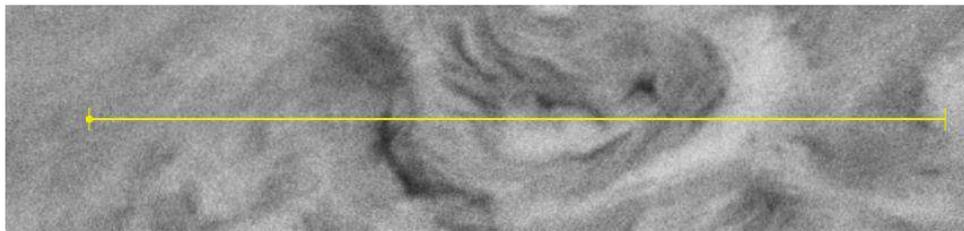


Figura 4.116 Microanálisis EDS en línea sobre la HEA3 4h de molienda.

Examinando los datos obtenidos numéricamente con el microanálisis EDS realizado en línea de la muestra de 4h, la aleación manifiesta diferentes fases con composiciones muy dispersas. La fase más blanca es muy rica en níquel y pobre en aluminio. Es muy factible que esta fase provenga de níquel elemental que se está empezando a difundir conjunto con otros elementos. Por lo que se refiere a la fase gris claro, es más rica en hierro que el resto de las fases. Por esto, seguramente esta fase provenga del hierro elemental que se está aleando con el resto de los metales. Por otro lado, la fase gris oscuro y la posible fase negra presentan composiciones muy similares entre ellas. Que la composición de la fase negra sea tan similar a la de la fase gris oscuro, denota que posiblemente esta fase negra no sea una fase, sino, un hueco en la partícula y que por esto se obtienen resultados muy similares a la fase gris oscuro. Finalmente, la fase gris oscuro presenta una composición muy próxima a la composición teórica de la aleación HEA3. esta fase gris oscura podría ser la precursora de la SS.

Analizando los valores obtenidos en tanto por ciento peso de los diferentes elementos en las muestras de 20, 40 y 80 horas se advierten grandes diferencias entre ellas. Asimismo, su composición es muy similar a la solución sólida teórica de la HEA3. Sí que es verdad, que a 80h de molienda el tanto por ciento de níquel aumenta un poco y el del cobalto disminuye, pero tampoco es una cantidad muy significativa. Por todo esto se podría concluir que a partir de 20h ya se obtiene una solución sólida de la HEA3, aunque esta afirmación se tendrá que comprobar con otras técnicas.

A continuación, se presenta la evolución de los elementos en función del tiempo de molienda en la solución sólida y en las fases precursoras.

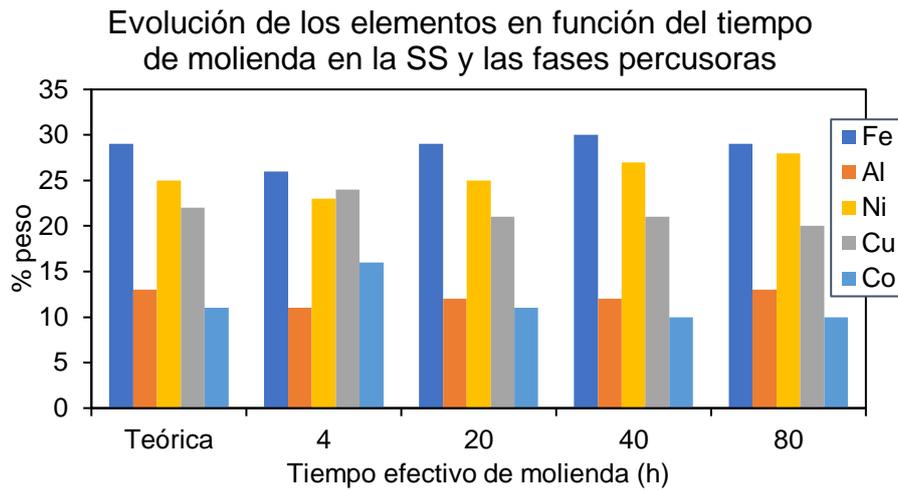


Figura 4.117 Representación gráfica de la evolución de los elementos de la solución sólida en función del tiempo de molienda.

No se observan variaciones muy abruptas en la composición de la fase precursora a 4h y de 20 a 80h.

También se ha caracterizado la aleación HEA3 en forma de polvo, para valorar su morfología inicial. En la Figura 4.118 se pueden apreciar las micrografías recogidas a diferentes tiempos de molienda tomadas a través de electrones secundarios.

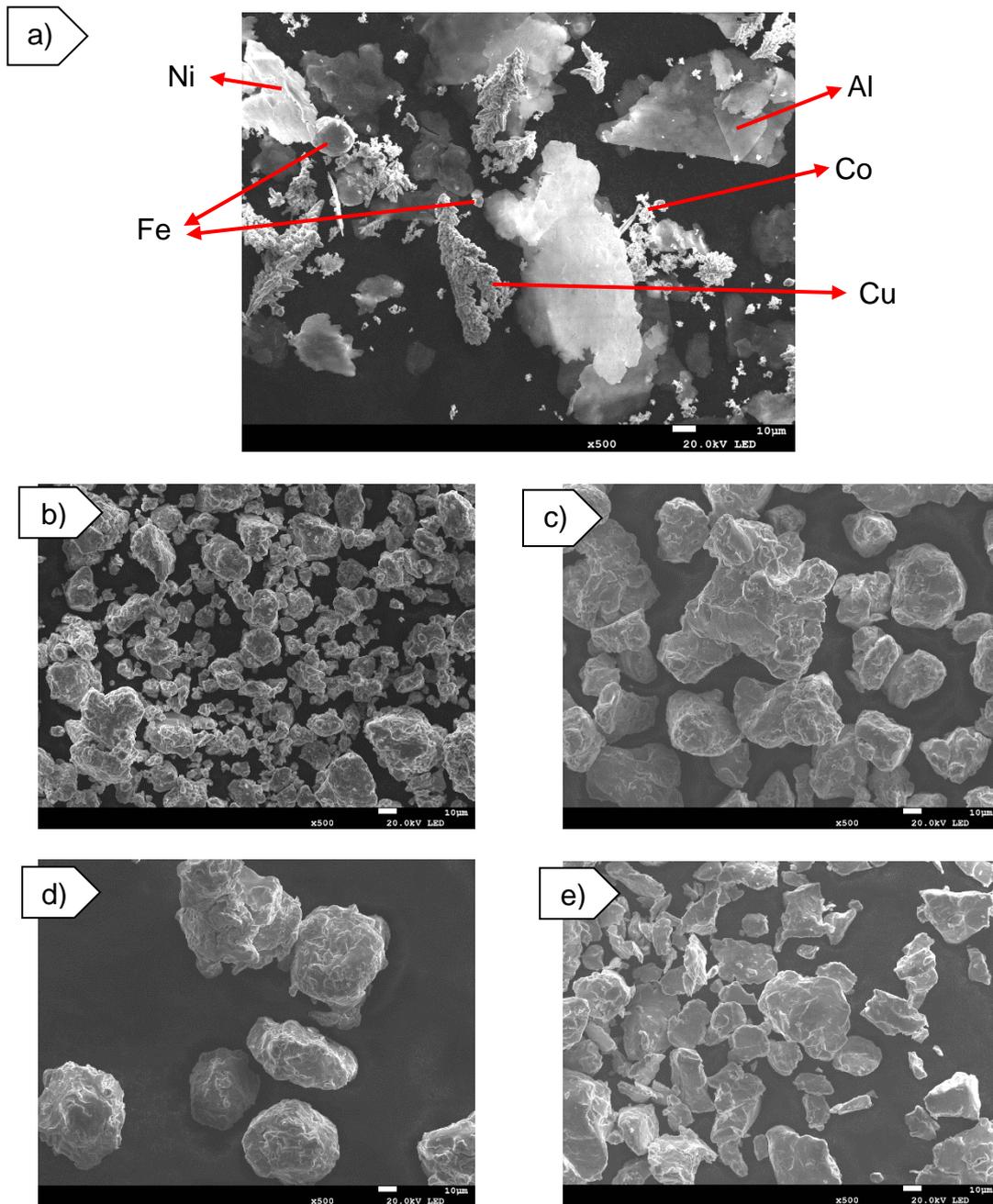


Figura 4.118 Morfología de los polvos: a) polvos iniciales; polvos aleados HEA3 a 300rpm: b) 4h, c) 20h y d) 40h e) 80h.

La morfología de la mezcla del polvo inicial para la HEA3 es un poco diferente al de las aleaciones anteriores. Esto se debe a que el aluminio y el níquel en este caso se añaden de forma individual y separada. La morfología del resto de elementos es igual que en las aleaciones anteriores. El aluminio muestra una morfología en partículas planas y de forma cuadrada. Aunque, del mismo

elemento, también se detectan partículas más redondeadas. Por otro lado, el níquel presenta unas partículas con una forma similar, pero más alargadas y con terminaciones más redondeadas, en forma de escama.

Después de cuatro horas de molienda la morfología del polvo inicial ha variado considerablemente. Las partículas a cuatro horas son de gran tamaño y tienen mucha aglomeración. A continuación, se incluye una micrografía a mayores aumentos en la que se puede comprobar la aglomeración que hay de las partículas.

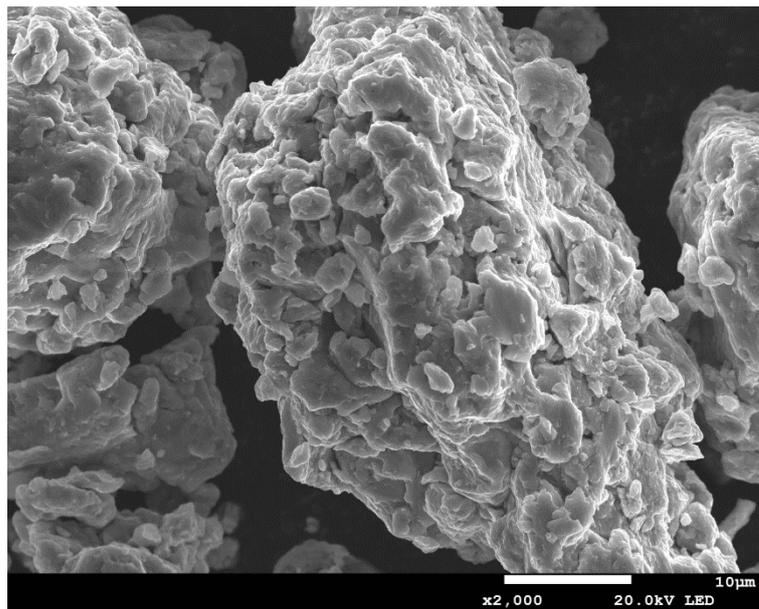


Figura 4.119 Micrografía a x2000 aumentos de una partícula de la aleación HEA3 a 4h donde se aprecia la aglomeración que hay entre ellas.

Las partículas más pequeñas presentan una forma más redondeada y alargada, en cambio, las de mayor tamaño tienen una morfología más angulada y en capas. Al aumentar el tiempo de molienda a 20 horas, las partículas muestran una estructura más cuadrada, aunque con bordes redondeados. No se advierte tanta aglomeración entre ellas, y a pesar de que hay algunas de gran tamaño, también se observan muchas de tamaño pequeño. Al incrementar los aumentos se advierte una superficie heterogénea donde se pueden intuir las

capas apiladas de las que están formadas estas partículas. En la Figura 4.120 se muestran estas micrografías.

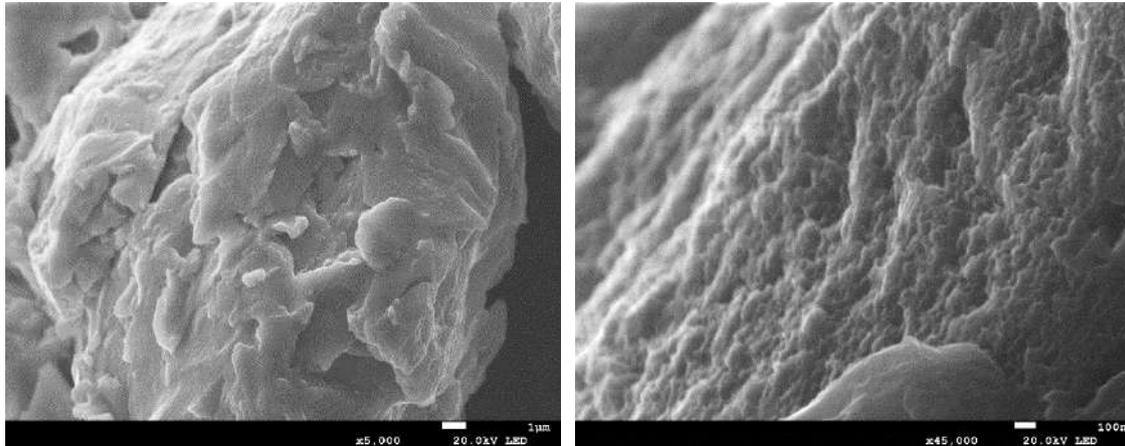


Figura 4.120 Micrografías FESEM a altos aumentos de partículas de la HEA3 20h de molienda.

Al seguir aumentando el tiempo de molienda hasta 40 horas, las partículas que se observan tienen un tamaño mucho más uniforme. Hay variedad en la forma de las partículas. Las de mayor tamaño son ovaladas, en cambio, las de menor tamaño son más redondeadas. En todas ellas, como sucedía a 20 horas, se puede apreciar la formación en capas, debido a la unión de varias partículas durante la síntesis por MA. La forma redondeada se debe al mecanismo que predomina en esta etapa: el de la soldadura y no el de la fractura. Por último, a 80 horas las partículas presentan una morfología mucho más alargada y puntiaguda, así como más planas. Esta morfología es causada por la fractura de las partículas más redondeadas a tiempos más cortos.

El diámetro medio de partícula, realizado entre 200 partículas, es de 49,1  $\mu\text{m}$ , su mediana es de 48,2  $\mu\text{m}$ , la desviación estándar de 16,3  $\mu\text{m}$  y un coeficiente de variación de 33,2%.

4.5.1.2 Caracterización estructural con difracción de rayos X (DRX)

A continuación, se caracterizan las muestras mediante la técnica de difracción de rayos X que permite estudiar en profundidad la red cristalina de la aleación y determinar los valores de la celda unidad, así como la distancia inter planar y el parámetro de celda. Además, esta técnica permite determinar cómo de tensionada se encuentra esta celda cristalina.

En la Figura 4.121 se muestran los difractogramas de la aleación HEA3 obtenida 300 rpm en función del tiempo de molienda y una ampliación del pico principal.

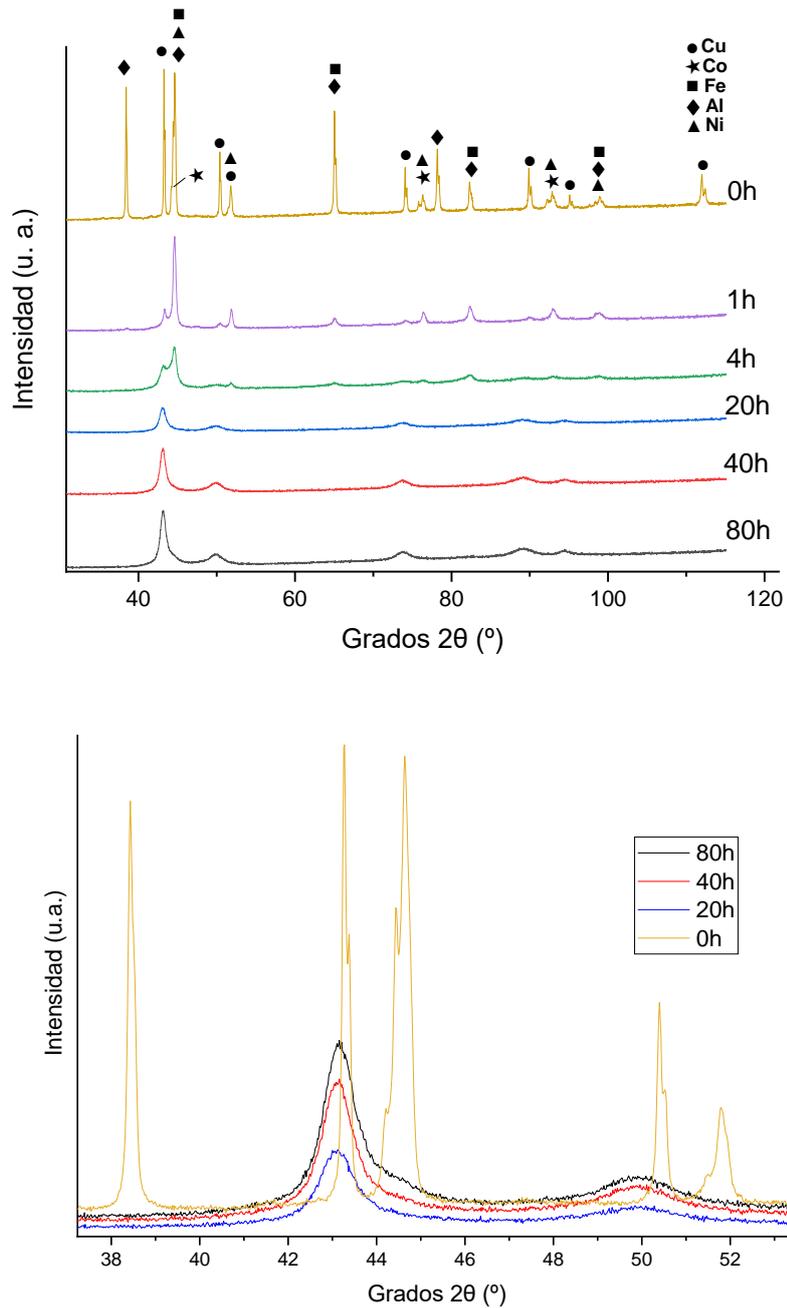


Figura 4.121 Difractogramas de DRX de la aleación HEA3 obtenida por MA a 300rpm: Superior: Tiempos de molienda de 0h, 4h, 20h, 40h y 80h y inferior: ampliación del pico principal a 45°.

Esta aleación presenta una clara evolución en función del tiempo de molienda. A medida que aumenta el tiempo de molienda se observa una disminución del número de picos, a excepción de cinco que son los más intensos. En el caso de la HEA3 a medida que se aumenta el tiempo de molienda el pico

principal se hace más ancho. A partir de 20h no aumenta de manera tan significativa su anchura. Este fenómeno se observa bien en la ampliación de la Figura 4.121. Este fenómeno, de nuevo, es debido al refinamiento del tamaño de cristal de la aleación y la introducción de defectos en la red cristalina.

Contrastando estos datos obtenidos por difracción de rayos X y las micrografías observadas en FESEM, ambas técnicas concuerdan en que a partir de 20 horas se obtiene una solución sólida.

Si se compara este difractograma con los obtenidos para las aleaciones HEA1 y HEA2, ya se puede concluir que no presentarán la misma celda cristalina. Se examina detenidamente la ampliación del pico principal de la Figura 4.121 y se advierte cómo el pico principal de la aleación HEA3 a tiempos largos de molienda tiene un valor de  $43,2^\circ$ . De la misma manera, no se observa un desplazamiento considerable del pico principal, de las aleaciones a tiempos de 20, 40, 80h, hacia ángulos más bajos a medida que aumenta el tiempo de molienda. Por lo tanto, visualmente, no hay una deformación severa que aumente la distancia entre planos de la celda a medida que aumenta el tiempo de molienda. Esto indica que la red no contiene átomos tan grandes y que no sufre una deformación de gran magnitud al ser desplazados.

Para aclarar cuál es la red del metal que incorpora el resto de los metales se determina su estructura cristalina y se calculan sus parámetros de red. Se sigue la misma metodología utilizada para la HEA1 y la HEA2.

Primero se determinan los ángulos de los picos principales y seguidamente se calcula la relación existente entre los senos de los ángulos. Los valores concuerdan con los obtenidos en una estructura CCC (Tabla 4.10). A continuación, se muestran en la Tabla 4.50 los ángulos de los picos para la HEA3 a 40h de molienda y los valores resultantes de la división de senos.

Tabla 4.50 Relación entre los ángulos de los picos principales y coeficiente de división de sus senos al cuadrado.

Pico	2θ (grados)	sen <sup>2</sup> θ	$\frac{\text{sen}^2\theta_2}{\text{sen}^2\theta_1}$
1	43,10	0,1349	0,757
2	49,92	0,1780	0,494
3	73,77	0,3602	0,731
4	89,17	0,4928	0,915
5	94,42	0,5385	0,758
6	43,10	0,1349	0,494

De igual modo, se calcula el parámetro de red  $a_0$  de las dos posibles estructuras CC y CCC. El resultado concuerda con el obtenido con anterioridad. La HEA3 presenta una estructura CCC. En la Figura 4.122 se expone el difractograma de la aleación HEA3 40h con el índice de Miller correspondiente a cada pico.

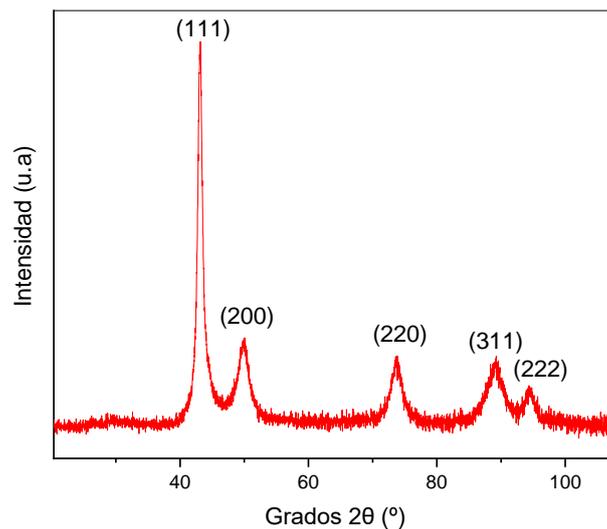


Figura 4.122 Difractograma indexado de la aleación HEA3 a 40h con estructura cristalina CCC.

Seguidamente, se presenta una Tabla 4.51 con el parámetro de red, la primera distancia interplanar y los radios atómicos de la aleación HEA3 y todos los elementos de partida que han sido utilizados como material de partida.

Tabla 4.51 Parámetro de red, primera distancia interplanar y radio atómico de la aleación HEA3 y elementos de partida.

<b>Aleación / Elemento</b>	<b><math>a_0</math> (Å)</b>	<b><math>d</math> (Å)</b>	<b>Radio atómico (nm)</b>
HEA3 40h	3,638	2,0956	-
Cu	3,618	2,0889	0,125
Co	3,546	2,0468	0,125
Fe (CuFeCo)	2,867	2,0283	-
Fe	2,866	2,0257	0,124
Al	4,052	2,3416	0,143
Ni	3,521	2,0322	0,135

Comparando el parámetro de red de la aleación HEA3 a 40 horas con el de los metales previos a la molienda, los dos que presentan un valor más parecido son el cobre y el níquel.

Para poder contrastar la evolución de la distancia interplanar y el parámetro de red, se ha representado cómo varía en función del tiempo de molienda, Figura 4.123:

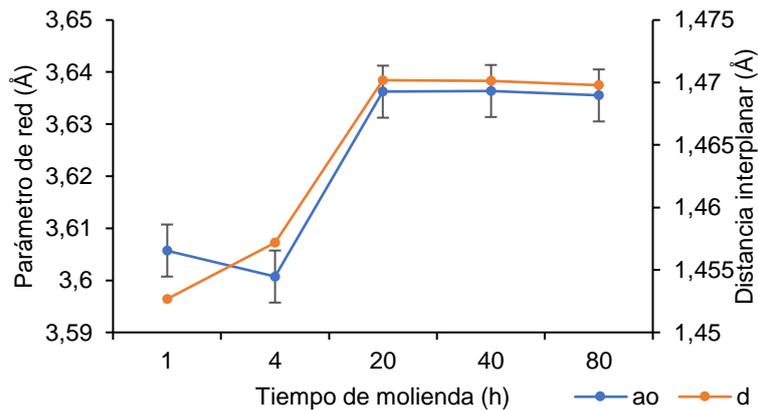


Figura 4.123 Evolución del parámetro de red ( $a_0$ ) y la distancia interplanar ( $d$ ) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA3.

La representación gráfica de estos parámetros permite percibir de una forma más visual dónde se producen los mayores cambios en la celda cristalina de la HEA3. Examinando la gráfica detenidamente se advierte que el cambio más notable en la estructura de la aleación se da a las 20 h de molienda. Estos datos coinciden con los observados en DRX y FESEM. De 20 a 80 horas de molienda no hay cambios significativos, ni en la distancia interplanar, ni en el parámetro de red. Este dato confirma que a partir de 20 horas ya se obtiene la solución sólida, y, que, a pesar del tiempo de molienda extra, la estructura cristalina no sufre cambios significativos en sus parámetros. Igualmente, tanto el parámetro de red, como la distancia interplanar, aumentan al incrementar el tiempo de molienda. Esto se puede deber a que la red cristalina de la aleación tiende a incorporar átomos de radios mayores con el aumento del tiempo de molienda, y los átomos incrementan estas distancias interplanares. Sin embargo, también hay que considerar que en las aleaciones HEA sintetizadas, el material presenta una distribución aleatoria de sus átomos. Además, hay que tener en cuenta que el parámetro de red es un valor promedio y depende mucho de la zona observada, es decir, se puede estar obteniendo un valor más preponderante en esta zona, pero quizás no lo sea en otra. De la misma manera, a su vez se están creando defectos tanto puntuales como lineales; la mayoría de ellos serán lineales, como las dislocaciones, que pueden influir en toda la

respuesta cristalográfica. Todos estos factores, y la diferente proporción de elementos de las HEA, son los que explican que cada aleación presente un perfil o evolución diferente de los parámetros de la red cristalina al aumentar el tiempo de molienda.

Aun así, los nuevos datos aportan información muy valiosa sobre la red cristalina de la HEA3: permiten descartar la red cristalina del hierro CC como la receptora del resto de elementos, como pasaba en la HEA1 y la HEA2. Los parámetros de red obtenidos para la aleación HEA3 40h son similares a los del cobre o al del níquel.

Los cambios más significativos de la aleación se notan entre 1 y 20h de molienda. El pico principal muestra una evolución peculiar con el aumento del tiempo:

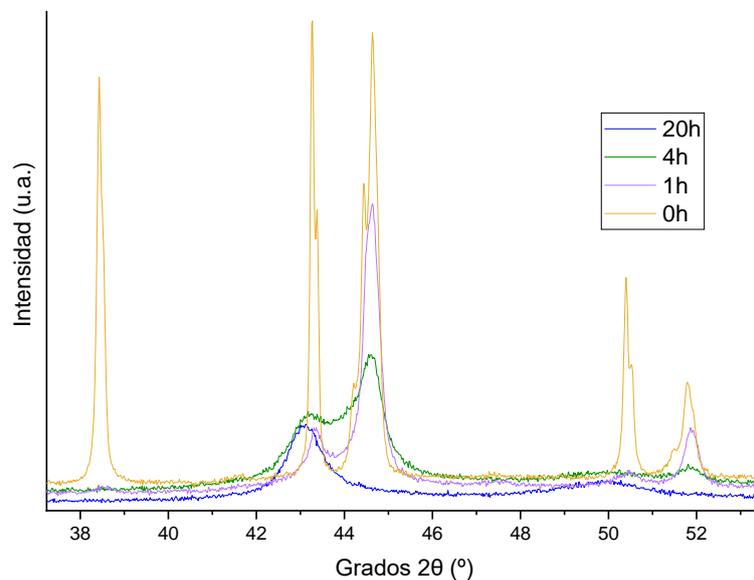


Figura 4.124 Ampliación del pico principal a 45° difractograma de la HEA3 a 0, 1, 4 y 20h de molienda

El primer pico en desaparecer a 1h es el del aluminio, por lo que es el primer elemento que entra en la red cristalina de otro elemento. En el mismo tiempo de molienda, también se constata una disminución considerable de la intensidad de los picos correspondientes al cobre. Por este motivo, se deduce,

que a tiempos cortos el cobre también empieza a entrar a la red cristalina de otro metal. De la misma forma, el pico del cobalto disminuye drásticamente su intensidad de 0 a 1h de molienda. A  $51,8^\circ$  se manifiesta que el pico del Ni no ha disminuido tanto su intensidad como el resto de elementos.

Los datos anteriores, junto con la estructura cristalina obtenida CCC y el valor del parámetro de red de la aleación HEA3, parecen indicar que a tiempos cortos todos los metales presentes en la aleación entran en la red cristalina del níquel. Todos los elementos presentes en esta aleación tienen una buena solubilidad, en el caso de aleaciones binarias, con el níquel utilizando la técnica de síntesis de MA [179][180][181]. Hadeef et al. sintetiza mediante MA la aleación  $Fe_{20}Al_{40}Ni_{10}$  obteniendo una solución sólida a las 4h con estructura CCC donde el hierro y el aluminio se integran en la red cristalina del níquel [180]. El pico principal de esta solución sólida se sitúa alrededor de los  $43,5^\circ$  y el parámetro de red tiene un valor de 0,3612 nm después de 12h de molienda. Estos datos son similares a los obtenidos para la HEA3. A su vez, Mondal et al. [182] realiza la síntesis de la aleación 35Cu-25Ni-20Co-20Fe (%peso) mediante MA y obtiene unos resultados similares a la HEA3 a 30h de molienda, sin embargo, a este tiempo no se obtiene una solución sólida completa. Contrariamente, las aleaciones donde el cobre es la red cristalina que incorpora el resto de elementos, ofrecen dificultades en solubilizar algunos elementos como el Fe y el Co, si se encuentran en cantidades elevadas [179][181][182].

De 4 a 20h también hay un cambio muy notable y es que a 4h aún se detectan dos picos diferenciados a  $43,2^\circ$  y  $44,6^\circ$ ; por el contrario, a 20h se manifiesta solamente un único pico. A 4h el pico del Ni se mantiene, aunque se desplaza hacia ángulos más bajos, es decir que le entran átomos de mayor tamaño en su red. Y, a su vez, el pico que correspondería con el Cu aumenta su intensidad respecto al de 1h y se crea una zona de unión entre los picos de  $43,2^\circ$  y el de  $44,6^\circ$ . Este hecho indicaría un proceso de intercambio y adaptación en la red cristalina de la aleación. A continuación, a 20h esta zona intermedia desaparece y el pico principal que se obtiene se desplaza hacia ángulos aún más bajos. Este fenómeno puede indicar varios cambios en la red cristalina de la aleación. Esto es posible debido a que la red está texturizando de manera que

pueda incorporar todos los elementos. A su vez, la estructura cristalina final presenta parámetros de red similares a los del cobre. Este es el átomo más grande y dicta las relaciones cristalográficas. Otra posibilidad sería que adoptara las relaciones cristalográficas del hierro, ya que también es de los átomos más grandes y de radio similar al cobre, pero la estructura CCC y el valor del parámetro de red, parece indicar que se asemeja más a la del cobre. El desplazamiento hacia ángulos más bajos pero similares al del Cu sin alear, es debido a que la entrada de átomos de Fe. Los átomos de Fe tienen un tamaño de radio atómico similar al del Cu y en la red cristalina de la aleación compensa la entrada de elementos con radios más pequeños que provocarían un desplazamiento hacia ángulos mayores. A medida que aumentamos el tiempo de molienda a 20, 40 y 80h aparece un solo pico indicativo de la SS y desaparece la predominancia del Ni. Esto también indica que hay una predominancia del efecto de aleación al efecto de deformación plástica severa, ya que ningún otro pico compite con intensidad con el pico 100 del cobre sin alear. En este caso, como en el resto de las aleaciones HEA estudiadas, la SS que se obtiene es una solución sólida sustitucional. Se debe a que todos los átomos presentan radios atómicos grandes y similares entre ellos. El único elemento de los presentados en la HEA3 que podría presentar un mecanismo compuesto sería el aluminio, porque es el átomo de menor tamaño y el método de síntesis de MA es un método muy energético y de mucha deformación.

En los resultados obtenidos con los microanálisis EDS de la muestra HEA3 4h también se detecta una fase blanca más rica en Ni y otras fases donde los elementos se encuentran en proporciones similares a las de la SS de la HEA3 teórica calculada. Los datos concuerdan con los resultados obtenidos en DRX.

Se aplica la misma metodología para el cálculo del tamaño de cristal coherente por Scherrer para la HEA3 que se ha utilizado con la HEA1. Los valores de cristal coherente obtenidos por los diferentes métodos de resto del error se recogen en la Tabla 4.52.

Tabla 4.52 Valores del tamaño de cristal para los diferentes tiempos de molienda de la HEA3, según el método de corrección del error. Todos expresados en nm y con su desviación estándar.

HEA3 / Tiempo (h)	Lorentz		Gauss	
	$\bar{X}_3$ picos	$\bar{X}$ todos los picos	$\bar{X}_3$ picos	$\bar{X}$ todos los picos
20	6±3	6±3	6±3	6±3
40	7±3	6±3	6±3	6±3
80	6±3	6±3	6±3	6±3

No es necesario realizar ninguna prueba estadística porque los valores que se obtienen son muy parecidos entre ellos. De nuevo la aleación HEA 3 presenta una desviación estándar en los valores de los tamaños de cristal elevada. esto manifiesta la dispersión de los valores obtenidos dentro de una misma muestra. Se puede deber a lo comentado en las otras dos aleaciones de que el cálculo por Scherrer no contempla ensanchamiento de pico por otros factores como son los defectos.

Para la aleación HEA3 también se han calculado los valores de microdeformación y densidades de dislocaciones en función del tiempo de molienda. Los valores se recogen en la Tabla 4.53.

Tabla 4.53 Valores de microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de los materiales de partida y de la aleación HEA3 a diferentes tiempos con su desviación estándar.

HEA3 / Tiempo (h)		
	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )
20	8,2±7,1	33±22
40	7,5±5	47±35
80	7,0±5	42±29

En este caso, también se advierten desviaciones estándar de valor elevado. Las cifras obtenidas tienen un sentido lógico si se contemplan con sus errores. A partir de 20h, se podría concluir que la aleación no sufre cambios significativos ni en su tamaño de cristal coherente, ni en la densidad de dislocaciones. A continuación, se representan su evolución respecto el tiempo de molienda y el tamaño de cristal coherente.

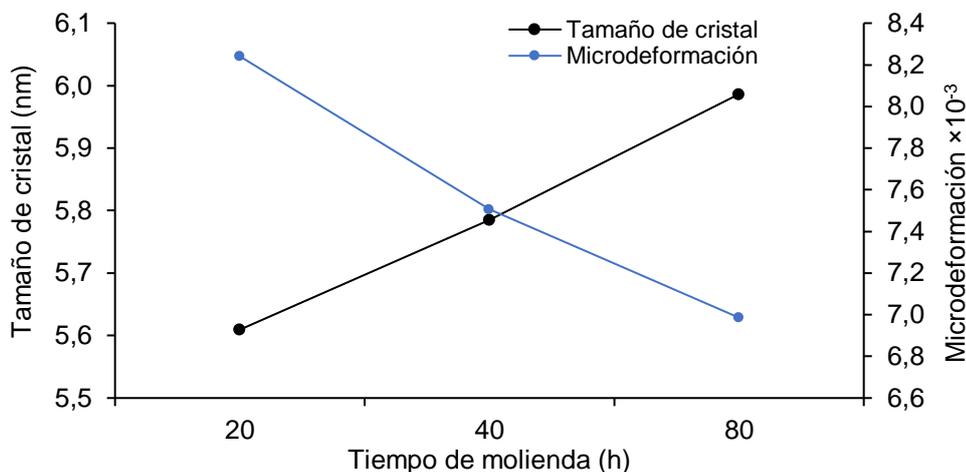


Figura 4.125 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA3. Parámetros calculados por el método Scherrer

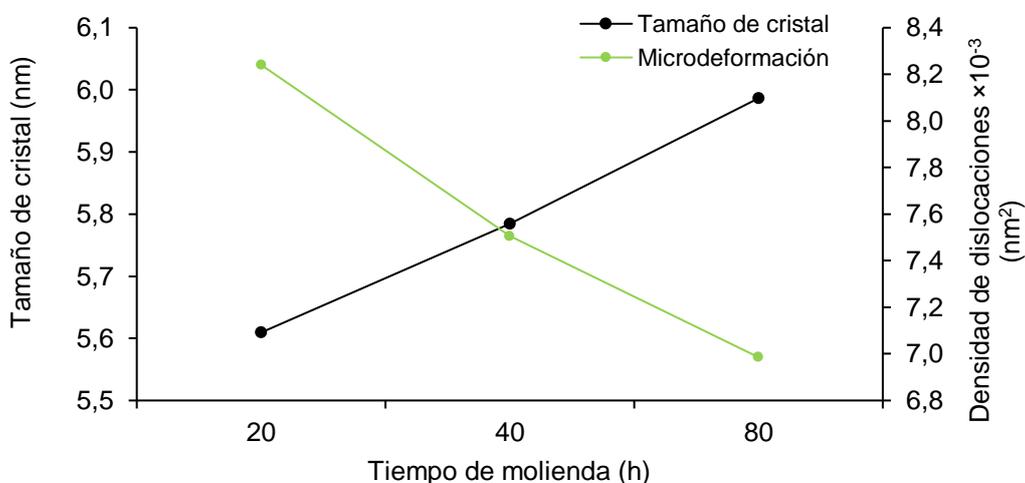


Figura 4.126 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA3. Parámetros calculados por el método Scherrer.

De la misma manera, se realiza el cálculo de cristal coherente, microdeformación y densidad de dislocaciones mediante el método de Williamson-Hall ampliado por Weibel. Los resultados calculados se muestran en la Tabla 4.54.

Tabla 4.54 Valores de tamaño de cristal coherente (L), microdeformación ( $\epsilon$ ) y densidad de dislocaciones ( $\delta$ ) de la aleación HEA2 a diferentes horas de molienda, calculado por el método W-H.

HEA3			
Horas molienda (h)	L (nm)	$\epsilon \times 10^{-3}$	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>2</sup> )
20	12±5	0,012±0,009	7,6±1,1
40	16±7	0,012±0,005	4,1±0,9
80	14±6	0,012±0,007	5,4±1,2

Se han representado estos en dos gráficas los parámetros calculados para la aleación HEA3:

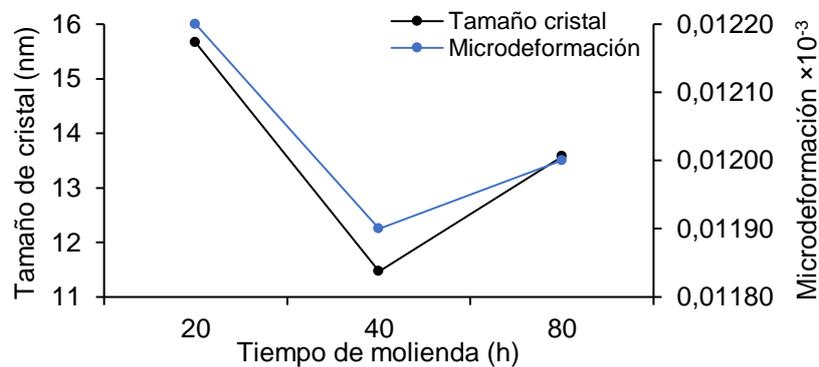


Figura 4.127 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la microdeformación y el tiempo de molienda para la aleación HEA3 calculado por W-H-Weibel

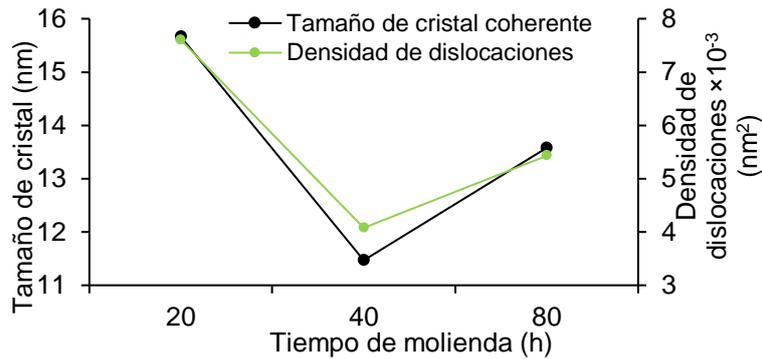


Figura 4.128 Correlación entre el tamaño de cristal coherente, la densidad de dislocaciones y el tiempo de molienda para la aleación HEA3 calculado por W-H-Weibel

Examinando detenidamente los datos y sus errores, se puede considerar que todos los resultados son equivalentes entre ellos. Por lo tanto, a partir de 20h de molienda, se percibe una estabilización de los valores de tamaño de cristal coherente alrededor de los 14 nm, de microdeformación de  $0,012 \cdot 10^{-3}$  y de densidad de dislocaciones de  $6 \text{ nm}^{-2}$ .

#### 4.5.1.3 Espectroscopia Mössbauer

Se realiza espectroscopia Mössbauer en la aleación HEA3 40h para determinar los entornos del hierro en la SS. Se han preparado dos muestras de moliendas diferentes de HEA3 40h para su análisis. En la Figura 4.129 se presenta el espectro Mössbauer para esta aleación:

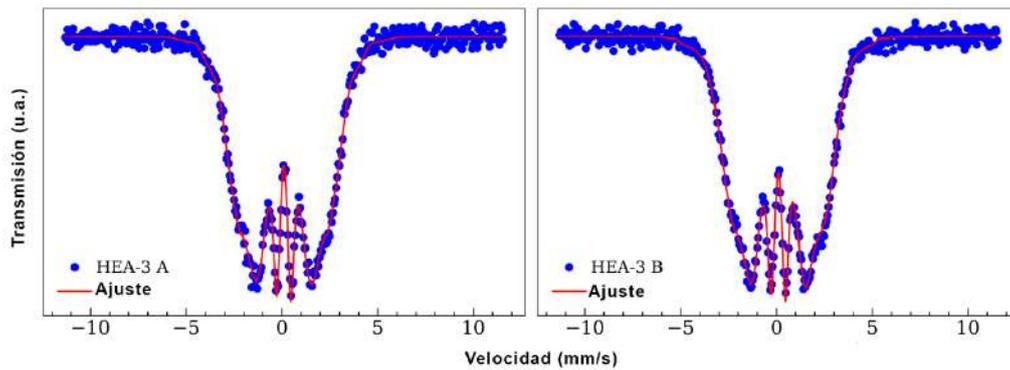


Figura 4.129 Espectros Mössbauer experimentales de la aleación HEA3 (puntos azules) junto con el ajuste global (línea roja)

Para la HEA3 los seis picos característicos del hierro no son tan evidentes, indicando un valor más pequeño del campo magnético hiperfino promedio. Esta aleación presenta una distribución de forma similar a las aleaciones anteriores, pero centrada en valores más pequeños del campo magnético hiperfino, entre 5 y 20 T y con un valor medio de 14,2T (Figura 4.130).

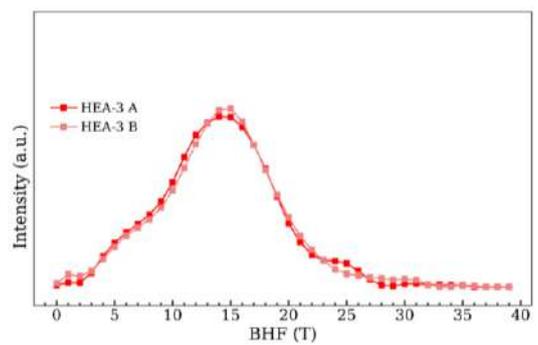


Figura 4.130 Distribución de campos magnéticos hiperfinos para la HEA3: muestra A y B

Esto confirma que, en esta muestra, los entornos alrededor de los átomos de hierro presentan valores de campo magnético hiperfino más pequeños que en el resto de las aleaciones estudiadas.

A su vez, las dos muestras A y B para esta elección son prácticamente idénticas. Tampoco se detectan indicios de la presencia de agrupaciones concretas de átomos o de la existencia de fases cristalinas intermetálicas.

La aleación HEA3 también presenta una estructura cristalina desordenada, donde los diferentes átomos de Al, Cu, Ni y Co se distribuyen de forma aleatoria alrededor de los átomos de Fe en la estructura cristalina. También se determina que esta estructura cristalina tiene una celda cubica centrada en las caras, confirmando los resultados de DRX.

#### 4.5.1.4 Área superficial específica BET y porosidad

Se realiza el estudio del área superficial específica BET y porosidad de la muestra HEA3 con la misma metodología en las aleaciones anteriores, para estudiar su aplicabilidad.

Seguidamente, se muestra en la Figura 4.131 la cantidad adsorbida frente a la presión relativa de la HEA3 en polvo:

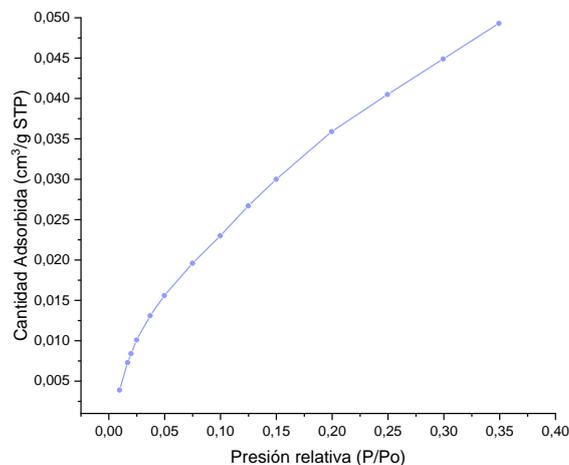


Figura 4.131 Gráfica lineal de isoterma de la HEA3

El tipo de isoterma es similar al obtenido para la HEA1 y HEA2. Por lo tanto, se asemeja al tipo II o IV, poros pequeños o inexistentes. Seguidamente

se calcula del área específica de BET representando el ajuste lineal  $\frac{\frac{P}{p_o}}{v \left(1 - \frac{P}{p_o}\right)} =$

$$\frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{c v_m} \left(\frac{P}{p_o}\right), \text{ Figura 4.132:}$$

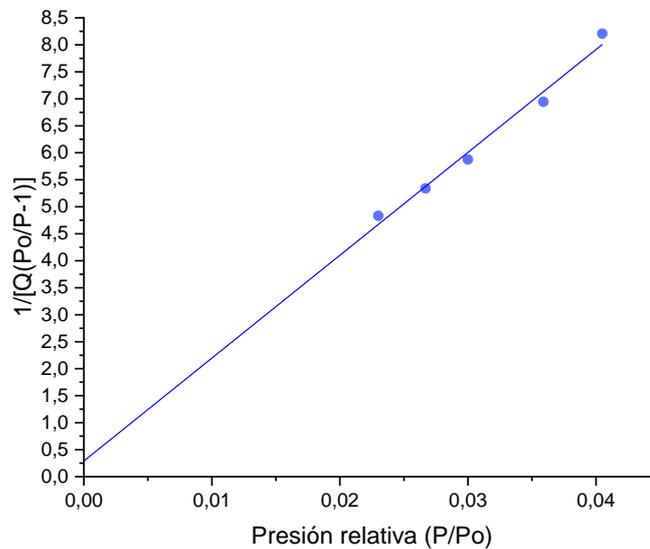


Figura 4.132 Representación gráfica del ajuste del área superficial específica BET para la aleación HEA3

Se obtienen unos valores para la HEA3 de área específica de BET de  $0,1741 \pm 0,0039 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volumen de poro de  $7,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{g}$  y un diámetro de poro medio de  $17,5238 \text{ \AA}$ . Estas cifras son bajas comparándolas con otros materiales como la sílica y el carbón activo. De nuevo, la poca cantidad de área superficial específica concordaría con el tipo de isoterma que se ha obtenido, a causa de la poca cantidad de poros. A su vez, la HEA3 presenta poros de poco volumen y diámetro, una media de  $1,75 \text{ nm}$  de diámetro. Por todo esto, según la IUPAC los poros de la HEA3 se consideran supermicroporos. Aun así, al presentar supermicroporos, no se podría descartar como candidata a la aplicación de adsorbente o filtro.

#### **4.5.2 Estabilidad térmica de la aleación**

La variación en la proporción de los metales y la nueva estructura de celda unidad, CCC, de la HEA3, ofrece incógnitas de cómo evolucionará la disgregación del cobre con la temperatura en esta nueva aleación. Por esto, se han realizado los tratamientos térmicos a cuatro temperaturas 700, 800, 900 y 1000 °C y sobre las horas de molienda de 40 y 80 durante 1 hora. La metodología para realizar los TT ha sido la misma que para las aleaciones HEA1 y HEA2.

##### 4.5.2.1 Tratamientos térmicos

Con estos TT se pretende observar la evolución de la microestructura de las muestras HEA3 a 40 y 80h de molienda y determinar visualmente si se produce una disminución de la porosidad en la pastilla. Todo esto se realiza con el objetivo de determinar una temperatura apropiada de sinterizado para la aleación HEA3.

##### 4.5.2.2 Caracterización y evaluación del comportamiento a diferentes temperaturas

Las pastillas se preparan para su observación en el FESEM después de los TT. Las micrografías de la Figura 4.133 son las obtenidas para la aleación HEA3 a 40h de molienda y en la Figura 4.134 para la aleación HEA3 80h de molienda:

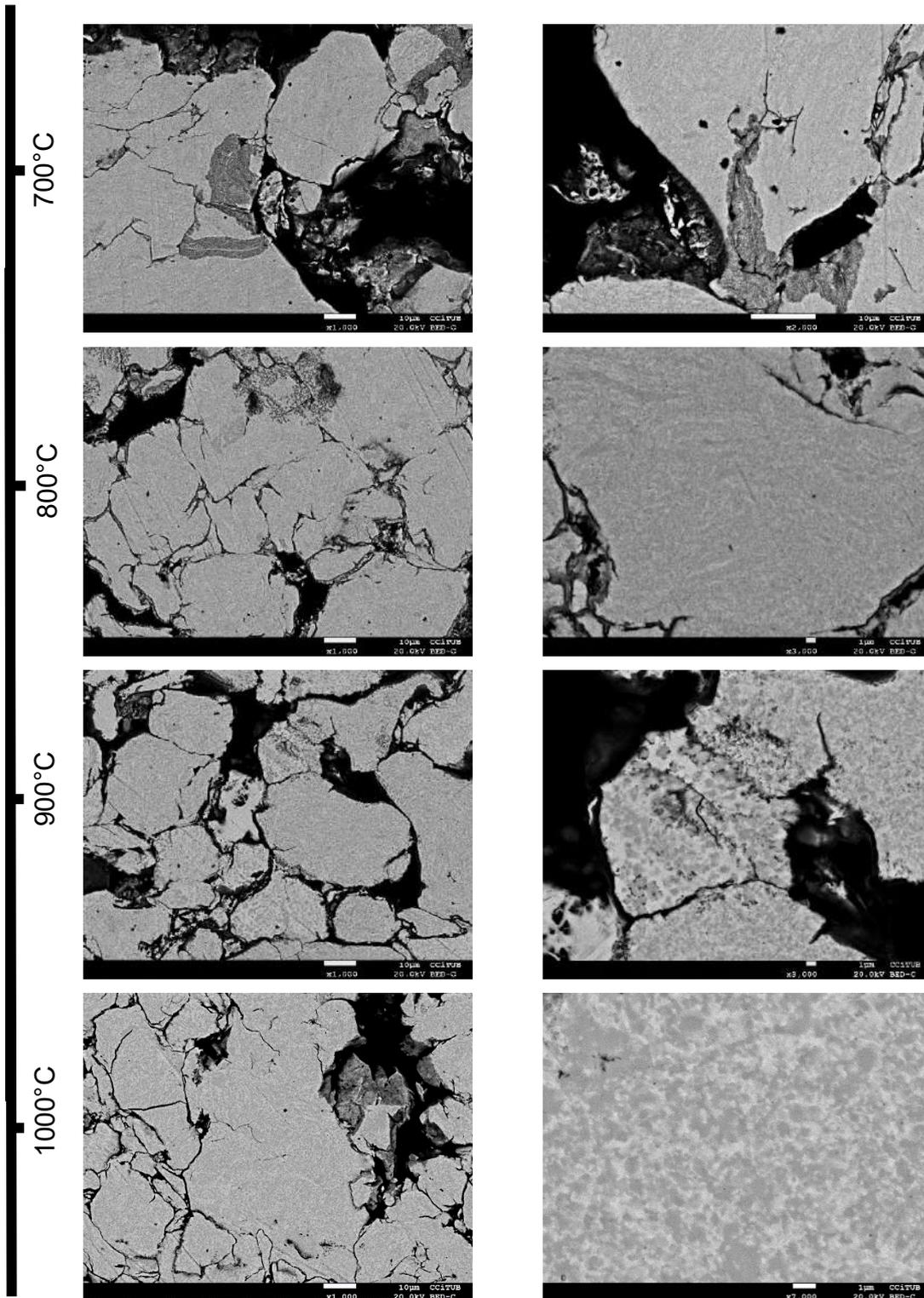


Figura 4.133 Evolución de la microestructura de la aleación HEA3 40h al aumentar la temperatura del TT. Micrográficas de arriba hacia abajo: TT a 700°C, a 800°C, 900°C y 1000°C.

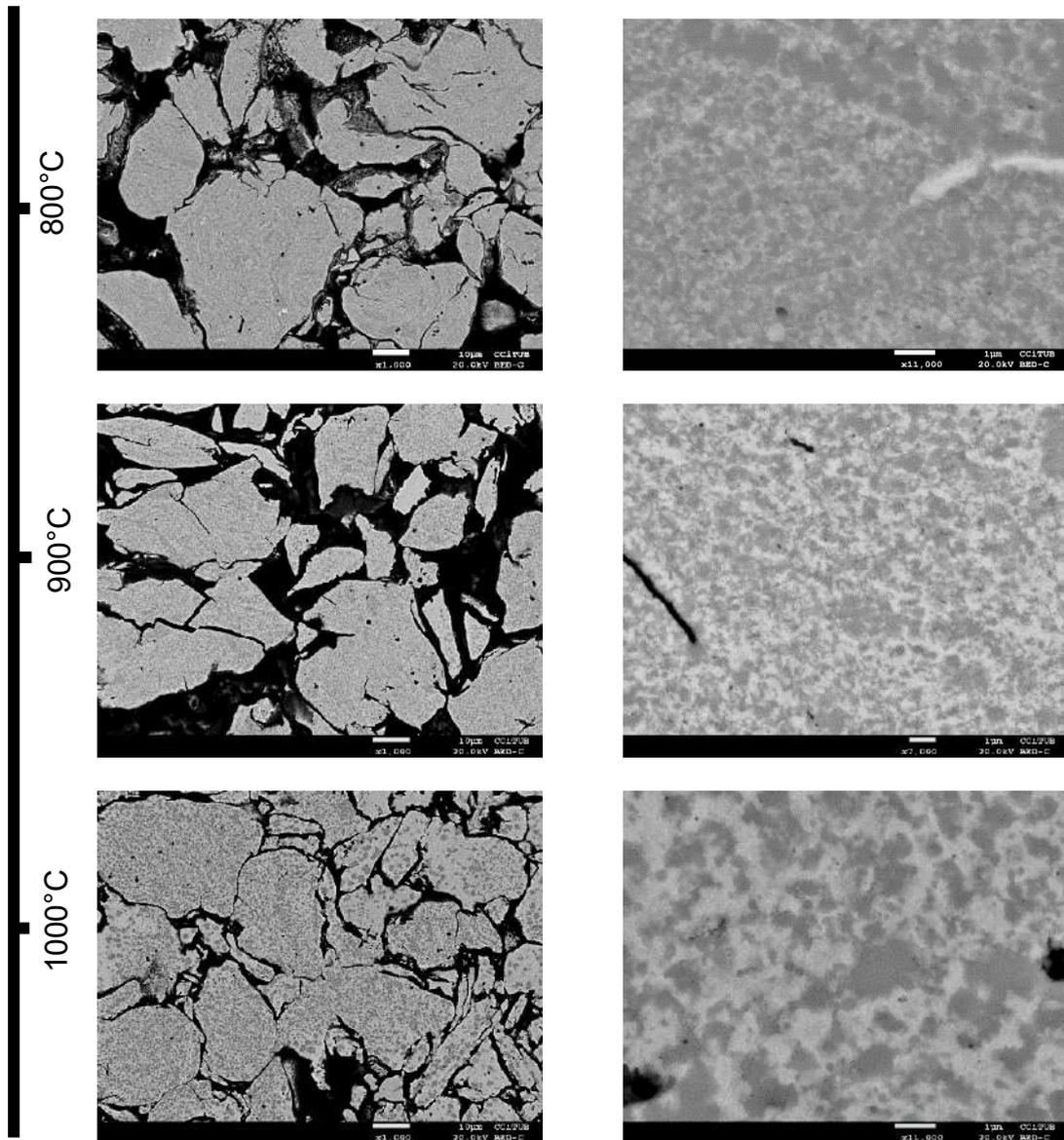


Figura 4.134 Evolución de la microestructura de la aleación HEA3 80h al aumentar la temperatura del TT. Micrografías de arriba hacia abajo: TT a 700°C, a 800°C, 900°C y 1000°C.

Un análisis visual revela que la evolución de la microestructura a ambos tiempos, 40 y 80h, es similar. En la aleación HEA3 40h con TT a 700°C se empieza a detectar la aparición de fases redondeadas y alargadas. Se manifiestan tres tonalidades diferentes en la aleación: blanca, gris y negra. Este

hecho denota, que para la aleación HEA3 a 700°C también hay una precipitación de fases y una disgregación de elementos de la solución sólida. Al aumentar la temperatura del TT las fases se diferencian entre ellas cada vez más, aumentando de tamaño. Tampoco se observa una disminución notable de la porosidad al aumentar la temperatura del TT.

A partir de 800°C ya se manifiesta notablemente la aparición de dos fases diferenciadas en la HEA3. Una fase más blanca y otra más gris. Para confirmar que, nuevamente, es el cobre el elemento que se disgrega de la aleación, se realizan microanálisis EDS de las diferentes fases. Las fases se identifican en función de las tonalidades vistas en SEM: Fase A: fase gris y Fase C: fase de tonalidad más blanca.

Tabla 4.55 Composiciones en %peso. de las muestras HEA3 40h sin TT y con los diferentes TT.

Tiempo de molienda (h)	TT (°C)	Fase	Fe	Al	Cu	Ni	Co
40	-	SS	29	13	22	25	11
	700	A	59	22	26	47	19
		C	20	31	43	61	10
	800	A	58	21	21	42	18
		C	26	28	43	56	11
	900	A	51	20	30	50	19
		C	48	10	52	37	15
	1000	A	46	27	22	61	18
C		57	11	54	29	16	

En la Tabla 4.55 se denomina fase gris a la que se considera que permanece después de que ciertos elementos se disgreguen de la SS. Examinando los datos obtenidos para los microanálisis de la HEA3 40h se puede apreciar que ya a 700°C la composición de las fases está muy alejada de la composición teórica de la HEA3 sin ningún TT. En la fase gris, la cantidad de hierro disminuye a medida que aumenta la temperatura del TT. A su vez, la cantidad de aluminio y níquel aumentan y la de aluminio y la de cobre y cobalto permanecen relativamente estables. Curiosamente, al aumentar la temperatura del TT la fase blanca se va enriqueciendo en hierro y cobre y empobreciéndose

en aluminio y níquel. Es posible que en la aleación haya más de dos fases con degradaciones de concentración diferentes. El cobalto es el único elemento que se reparte de forma similar en las dos aleaciones. Asimismo, se detecta que en el límite de partículas aparecen grandes cantidades de oxígeno y aluminio. En la Figura 4.135 se aprecia este fenómeno con un microanálisis en línea de la zona entre partículas:

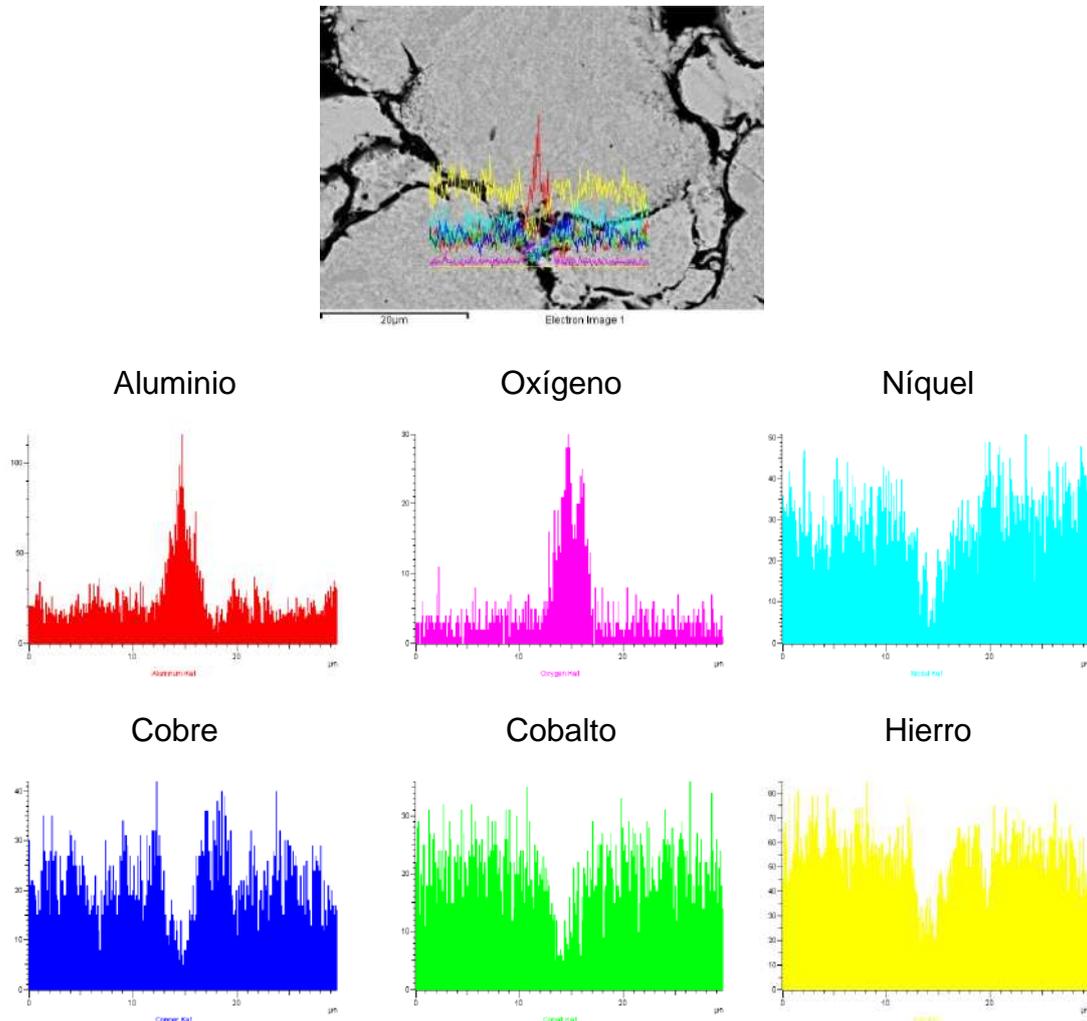


Figura 4.135 Microanálisis en línea del límite entre dos partículas en la HEA3 40h con TT a 900°C durante 1h.

En el microanálisis en línea presentado se percibe claramente que en la zona entre partículas los elementos más abundantes son el aluminio y el oxígeno. El aire que queda atrapado en los poros entre las partículas provoca

que al realizar el TT se oxide el elemento más susceptible de la aleación, que es el aluminio.

Los difractogramas de DRX resultantes de las muestras con TT se recogen en la Figura 4.136.

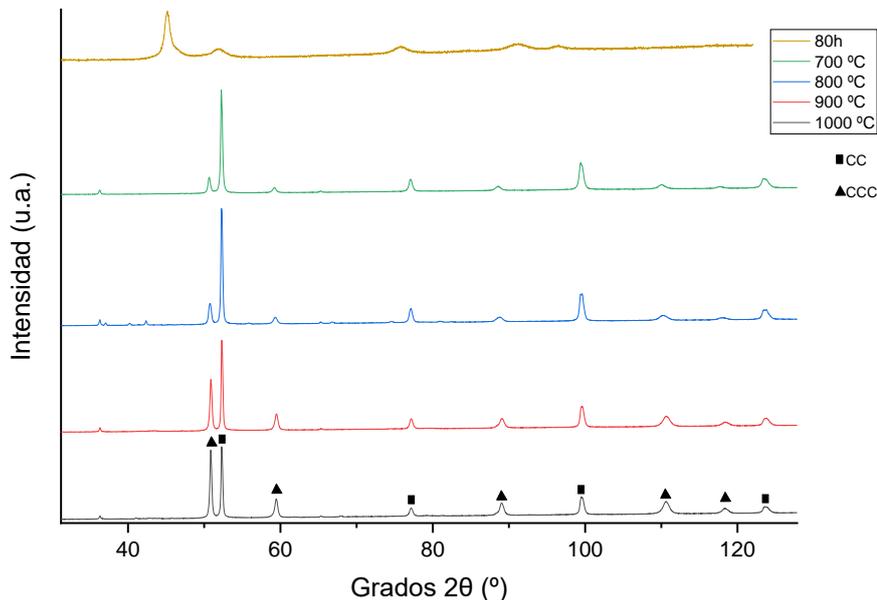


Figura 4.136 Difractograma de la aleación HEA3 80h a diferentes temperaturas de TT. De arriba a abajo: sin TT, 700, 800, 900 y 1000 °C durante 1h y bajo atmósfera de argón.

La DRX reafirma los resultados de microscopía electrónica. En la Figura 4.136 se percibe, ya a partir de 700°C, la aparición de picos totalmente diferenciados a los de la HEA3 80h de molienda sin TT. La estructura cristalina de la HEA3 es totalmente distinta, es decir, la solución sólida no se ha mantenido al aumentar la temperatura. Los picos principales en la aleación a 700°C corresponden con una estructura cristalina CC y los minoritarios con una CCC. La fase CC presenta una  $a_0$  de  $2,4729 \pm 0,0037$  Å y la CCC de  $3,1192 \pm 0,0024$  Å. Ninguno de los dos valores concuerda con el obtenido para la aleación HEA 80h antes de los TT. Al aumentar la temperatura del TT a 800°C estos picos se mantienen relativamente estables, pero se hacen cada vez más definidos. Si se

continúa aumentando hasta 900°C la cantidad de fase CCC se incrementa y disminuye la de CC. A 1000°C la intensidad relativa de estas dos fases es prácticamente equivalente. Los picos de estructura CC concuerdan con los del compuesto AlNi (ICDD-PDF N°00-044-1267), aunque también concuerda con el hierro inicial. A su vez, los picos de la estructura cristalina CCC coinciden con el cobre inicial. Sin embargo, la base de datos de patrones de referencia es limitada y es posible que la información de los compuestos que se han formado no esté aún introducida. Lo que, sí que se puede deducir, es que la fase que se identifica más blanca en FESEM, rica en Cu, tiene una estructura cristalina CCC y la fase gris con alto contenido en Ni la presenta CC y que al aumentar la temperatura de TT se favorece la precipitación de la fase CCC.

Finalmente, se concluye que, para la HEA3, como en el caso de las anteriores HEA, sería necesario aplicar presión y calor, máximo 500°C, al realizar la sinterización. El conjunto de presión y calor reduciría la porosidad en las piezas, mejorando sus propiedades mecánicas posteriores.

### 4.5.2.3 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Para estudiar en mayor profundidad la estabilidad de la muestra a diferentes temperaturas y la precipitación de las diferentes fases, se realiza un estudio de calorimetría diferencial de barrido. La metodología utilizada para esta aleación es la misma que para las otras dos. Los tres ciclos de calentamiento-enfriamiento realizados a la HEA3 40h se presentan, de forma general, en la Figura 4.137:

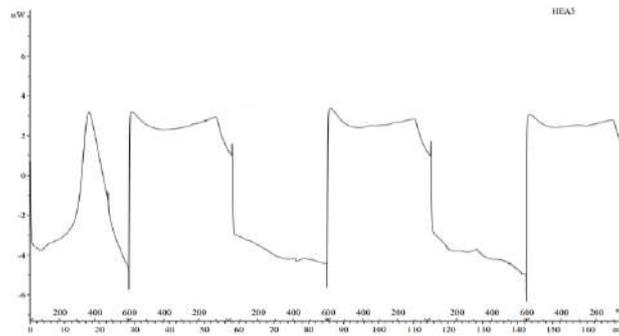


Figura 4.137 Curvas de calorimetría diferencial de barrido de la muestra HEA3. 3 ciclos de 30 a 600°C de calentamiento, seguidos de enfriamiento.

Como en el caso de las otras HEA, se advierten tres comportamientos diferentes en los ciclos de calentamiento. El primer ciclo de calentamiento es el que presenta el perfil más abrupto comparando con los posteriores ciclos, ya que es en este primer ciclo de calentamiento donde se liberan la mayoría de las tensiones de la red cristalina. En la Figura 4.138 se muestra una ampliación de este primer ciclo:

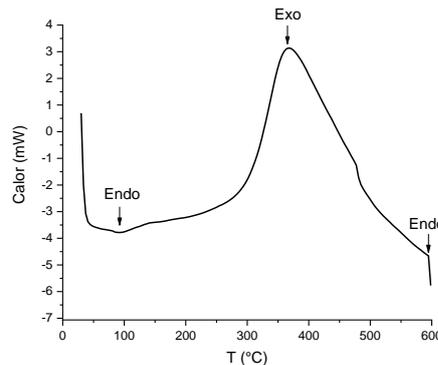


Figura 4.138 Ampliación del primer ciclo de DSC de la muestra HEA3 40h, (zona de aumento de temperatura)

A simple vista se percibe que a 367°C aparece un prominente pico exotérmico, posiblemente debido a la relajación de la tensionada red cristalina y a una liberación de energía conformacional. Para acabar de determinar si en realidad es solamente esto lo que sucede, se debería realizar en un futuro un TT a esta temperatura para confirmar que no hay ningún otro proceso involucrado a esta temperatura. Mondal et al. [182] concluye que para la aleación 35Cu-25Ni-20Co-20Fe los picos detectados entre 200 y 350°C indican la relajación de la red

cristalina y de los defectos creados, sin embargo, la intensidad de este pico para el autor es menor. Hofinger et al. a su vez [183] detecta la aparición de cúmulos de Cu en acero a partir de 360°C y un enriquecimiento de Al, Ni y Mn de estos cúmulos a partir de 580°C. A su vez, Kim et al. detecta la precipitación del intermetálico  $\text{CuAl}_2$  y  $\text{Cu}_9\text{Al}_4$  en aleaciones de Al-50vol.%Cu a partir de los 360°C [184]. A 92°C se denota un pico endotérmico, que podría indicar la precipitación de alguna nueva fase, sin embargo, en la bibliografía consultada no se ha encontrado ningún intermetálico que precipite a tan baja temperatura con los metales que forman la aleación. Alrededor de 600°C se vuelve a detectar el inicio de un pico endotérmico, posiblemente causado por el comienzo de la disgregación del cobre de la matriz y el principio de la formación de las fases observadas en FESEM.

Una vez se ha realizado el primer ciclo, los perfiles durante el calentamiento de la HEA3 son completamente diferentes:

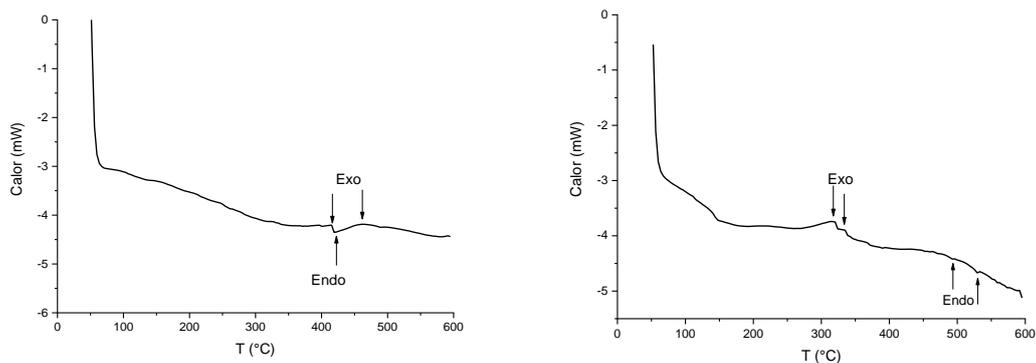


Figura 4.139 Parte de calentamiento en los dos ciclos posteriores de la HEA3 40h. De izquierda a derecha: segundo ciclo y tercer ciclo.

En los dos posteriores ciclos de calentamiento de la HEA3 no aparecen picos exotérmicos o endotérmicos tan marcados como en el primer ciclo. Esto es debido a que durante el primer ciclo de calentamiento ya se han liberado las mayores tensiones presentes en la red cristalina de la aleación. El segundo ciclo presenta dos pequeños picos exotérmicos a 414 y 459°C y uno endotérmico a 421°C. Eckert. et al. [185] detecta la presencia de un pico a 435°C para la

aleación  $\text{Al}_{35}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ , justificándolo con la coexistencia de diferentes fases en la aleación. La coexistencia de diferentes fases en la muestra de HEA3 después del primer ciclo de calor es altamente probable después de los resultados obtenidos en FESEM después del TT a  $700^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, el tercer ciclo presenta dos picos exotérmicos a  $318$  y  $334^{\circ}\text{C}$  y múltiples pequeños picos endotérmicos a partir de  $494^{\circ}\text{C}$ . Los picos exotérmicos pueden corresponder a la disolución de fases existentes y los endotérmicos a la recristalización de estos picos en fases más estables termodinámicamente. Un estudio en FESEM-EDS de la muestra HEA3 después del estudio DSC podría facilitar la identificación de las nuevas fases formadas.

### 4.5.3 Comportamiento físico-químico y mecánico de la aleación

Las propiedades de las aleaciones son el resultado directo de sus características estructurales y químicas. Estas permiten conocer la respuesta de la aleación frente a un agente externo. Un buen conocimiento sobre las propiedades de una aleación nos permite obtener una aplicabilidad óptima y la posibilidad de mejorar el diseño en estudios futuros.

Este apartado tiene como objetivo estudiar las propiedades físico-químico y mecánico de la aleación HEA3, como se ha realizado con anterioridad para la HEA1 y 2.

#### 4.5.3.1 Comportamiento magnético mediante SQUID

Para la realización del estudio del magnetismo mediante SQUID para la aleación HEA3, se ha seguido la misma metodología de trabajo que para la aleación HEA1 y 2. Se han estudiado los parámetros  $H_c$ ,  $B_s$  y  $B_r$  en función del tiempo de molienda. Se ha realizado el estudio tanto a  $300$  como a  $5\text{K}$  de temperatura. En la Figura 4.140 se presenta el ciclo de histéresis de la aleación HEA3 a diferentes tiempos de molienda y a  $300\text{K}$  de temperatura. Los valores de  $B_s$ ,  $B_r$ , la  $H_c$  y la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) se muestran en

la Tabla 4.56. El error instrumental en el equipo SQUID es de 0,6% en cada valor medio.

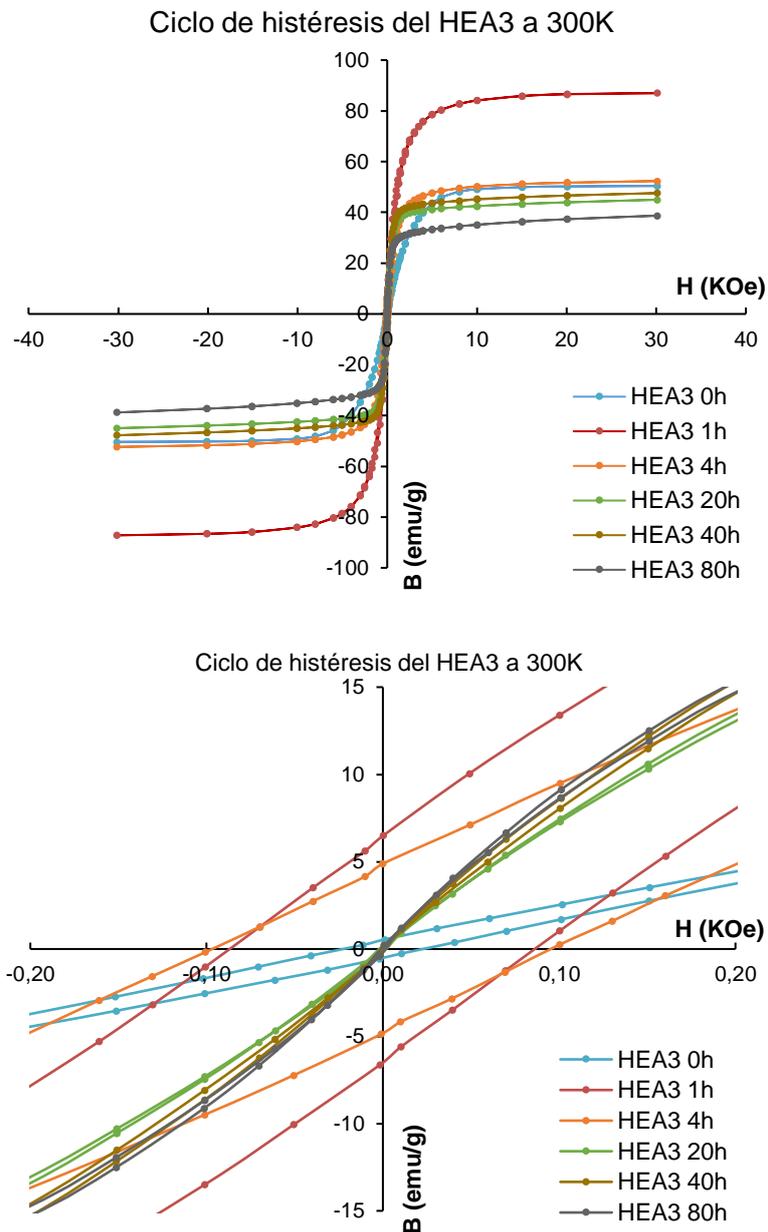


Figura 4.140 Ciclo de histéresis de la aleación HEA3 a diferentes tiempos de molienda a 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.56 Tiempo de molienda de la aleación HEA3, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 300K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	50,1	9,12	0,187	22,2	1757
1	87,2	6,33	0,0735	88,7	6965
4	52,5	4,74	0,0906	98,1	7805
20	45,9	0,102	0,00221	1,24	98,77
40	48,7	0,0384	0,00081	0,41	32,67
80	39,1	0,0365	0,00098	0,35	27,98

Finalmente, para poder comparar de una forma más visual los datos de magnetismo en función de la duración del proceso de aleación mecánica, se han representado gráficamente en la Figura 4.141:

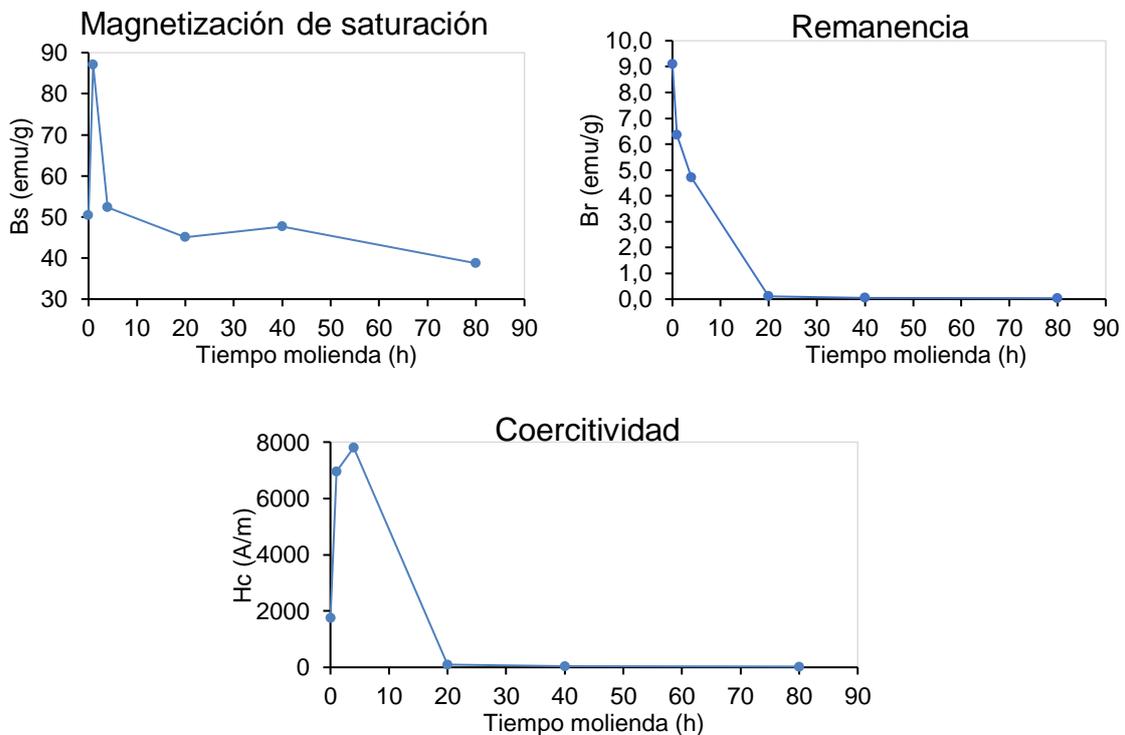


Figura 4.141 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) para la HEA3 a 300K

La HEA3, como en el caso de las otras dos HEA estudiadas, muestra un ciclo de histéresis típico de los materiales ferromagnéticos. Sin embargo, comparando con las aleaciones HEA1 y HEA2, esta aleación presenta un ciclo mucho más estrecho, es decir, que es un material magnéticamente más blando. Así mismo, como se comentó en el apartado del estudio magnético para la HEA1, las estructuras CC muestran una saturación más alta que las CCC [73]. Si se examinan los valores obtenidos de la coercitividad se advierte que son valores muy bajos, es decir, que al dejar de aplicar el campo magnético sus dipolos magnéticos se van a desorientar nuevamente. Tanto en los valores presentados en las tablas, como en todas las gráficas, se denota que a partir de 20h de molienda la aleación presenta un comportamiento magnético totalmente diferenciado a los tiempos más cortos de molienda. Las tres magnitudes estudiadas, magnetización de saturación, remanencia y coercitividad, bajan considerablemente. Esto se debe a que a partir de 20h ya se obtiene una SS donde todos los elementos están integrados y se ha formado la red cristalina CCC de la aleación. El aumento en proporción de elementos solubilizantes magnéticos, como el Cu y el Al, y la disminución de Fe y Co, provocan que la respuesta magnética de esta aleación sea mucho menor a las otras dos aleaciones. Asimismo, en tiempos altos de molienda el Cu se incorpora totalmente a la red cristalina diluyéndola.

Al realizar las mediciones en SQUID de las mismas muestras a 5K se observan valores similares:

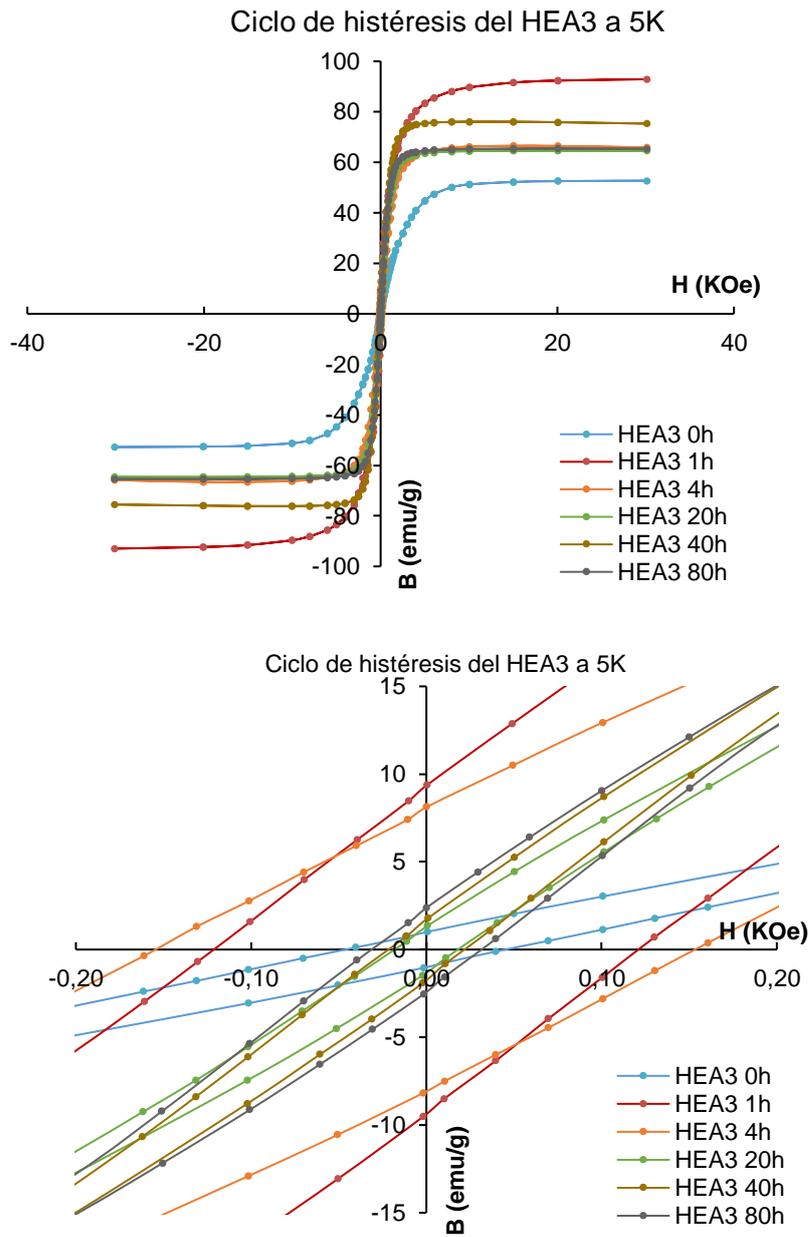


Figura 4.142 Ciclo de histéresis de la aleación HEA3 a diferentes tiempos de molienda a 5K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Tabla 4.57 Tiempo de molienda de la aleación HEA3, magnetización de saturación ( $B_s$ ), parámetro remanencia ( $B_r$ ), la ratio de la remanencia de saturación ( $B_r/B_s$ ) y campo coercitivo ( $H_c$ ) en Oe y A/m a 5K.

Tiempo de molienda (h)	$B_s$ (emu/g)	$B_r$ (emu/g)	$B_r/B_s$ ratio	$H_c$ (Oe)	$H_c$ (A/m)
0	53	0,93	0,018	45	3616
1	93	9,1	0,098	122	9742
4	67	7,8	0,12	155	12330
20	65	1,2	0,018	18	1438
40	76	1,6	0,021	21	1693
80	65	2,3	0,035	31	2464

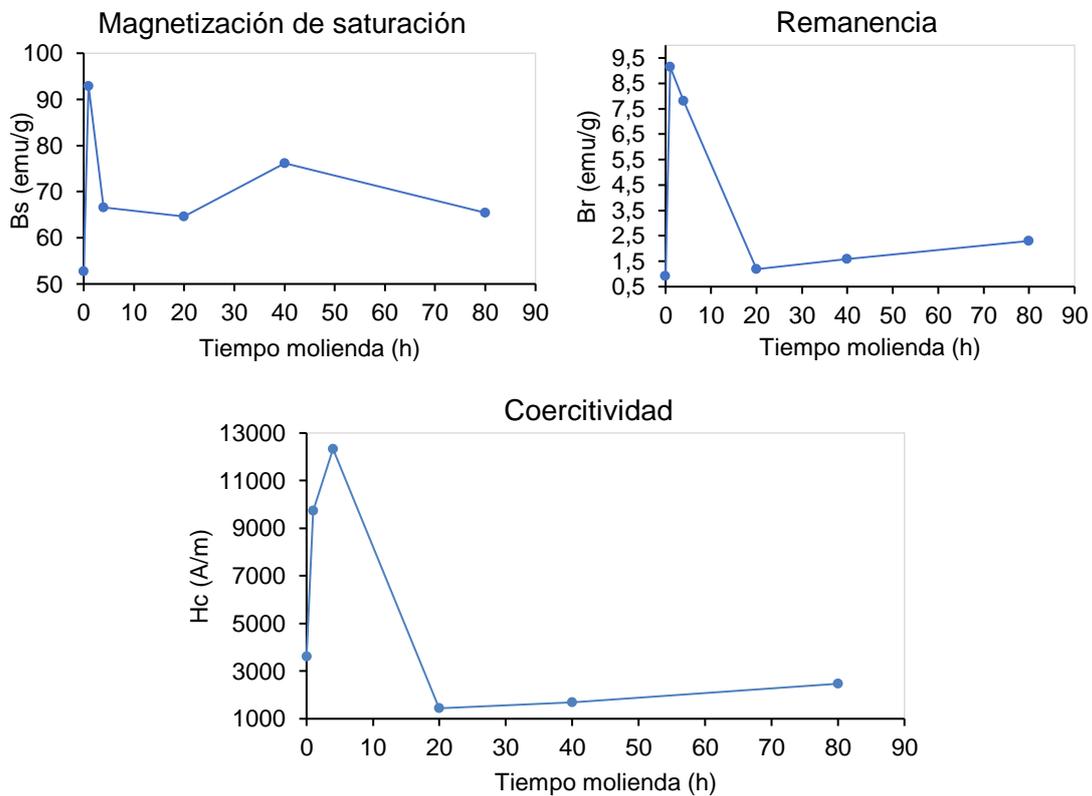


Figura 4.143 Representación gráfica de la variación con el tiempo de molienda de la magnetización de saturación (arriba izquierda), remanencia (arriba derecha) y coercitividad (abajo) para la HEA3 a 5K

En el caso de la HEA3 se observa visiblemente el efecto de la temperatura en las propiedades magnéticas. Los datos obtenidos de la HEA3 a 5 y 300K siguen tendencias similares, sin embargo, se produce un aumento del valor absoluto de los parámetros magnéticos estudiados. Aun así, los valores obtenidos son bajos, es decir, el material continúa siendo un ferromagnético blando.

Se realiza una comparativa entre los dos ciclos de histéresis de las muestras HEA3 40h a 5 y 300K para reflejar los efectos de la temperatura de una forma más visual.

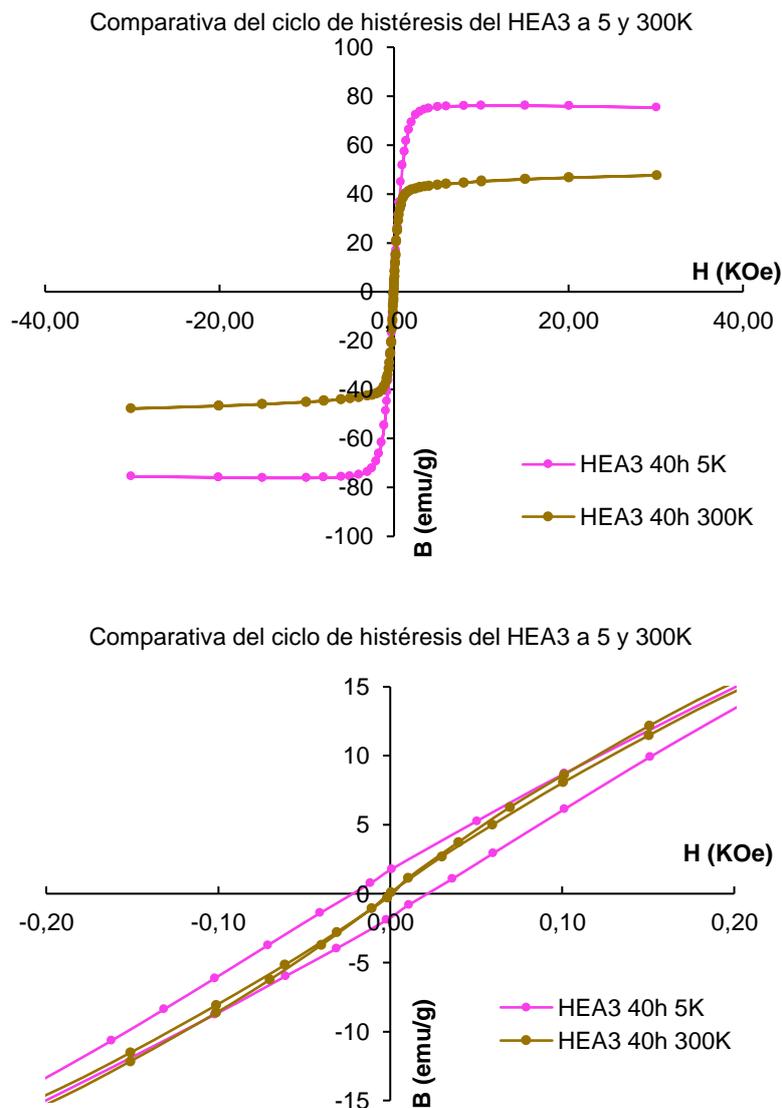


Figura 4.144 Ciclo de histéresis de la aleación HEA3 a 40h a 5K y 300K de temperatura (arriba) y detalle del centro de los ciclos de histéresis (abajo)

Las gráficas permiten observar este aumento en los parámetros magnéticos al bajar la temperatura. De promedio  $B_s$  ha aumentado, al bajar la temperatura de 300 a 5K, un 13%,  $B_r$  un 6% y  $H_c$  un 30%.

Si se comparan los valores obtenidos para los parámetros magnéticos de esta aleación con los recogidos en la bibliografía de la Tabla 4.26, la HEA3 a 40h es la que presenta valores de coercitividad más bajos y una magnetización de saturación similar a los valores más pequeños de la tabla. Estos datos confirman que esta aleación es ferromagnético muy blando. Este tipo de materiales ferromagnéticos blandos son muy utilizados como núcleo de transformadores y motores, ya que un bucle estrecho de histéresis implica una pequeña cantidad de energía disipada al invertir repetidamente la magnetización.

#### 4.5.3.2 Determinación de la densidad

La densidad de una aleación es un parámetro clave para determinar su aplicabilidad. Para la determinación de la densidad, se ha seguido con la misma metodología que para el resto de las aleaciones. Los valores obtenidos para la densidad de la aleación HEA3 a diferentes tiempos de molienda se presentan en la Tabla 4.58:

Tabla 4.58 Densidades de la HEA3 a diferentes tiempos de molienda con su desviación estándar asociada.

Densidad HEA3		
Tiempo efectivo de molienda (h)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Desviación estándar (g/cm <sup>3</sup> )
0	5,6849	0,1085
1	6,8120	0,0469
4	6,8783	0,0438
20	7,0734	0,0469
40	7,1057	0,0513
80	7,0877	0,0491

Se representan gráficamente los valores de la densidad con la finalidad de observar la evolución:

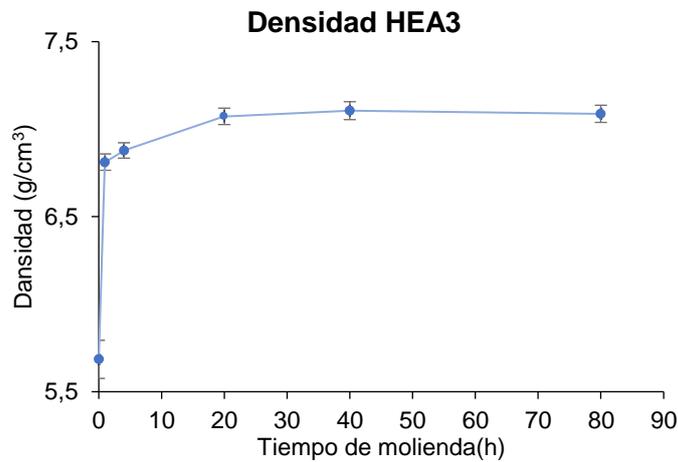


Figura 4.145 Densidad de la aleación HEA3 en función del tiempo de molienda

En la densidad de la aleación HEA 3 se advierte un perfil creciente para la densidad. Hay un aumento brusco de la densidad de 0 a 4h de molienda, de 4 a 20h el aumento es menos significativo, y, finalmente de 20 a 80h hay una estabilización del valor. En las primeras etapas, no hay una homogeneización de la aleación y la relación entre el volumen de las partículas y su peso es mucho inferior que, a tiempos más largos, ya que las partículas son de mayor tamaño.

Al ampliar el tiempo de molienda, los elementos más pesados como el Cu se van integrando en la aleación, incrementando su peso total, y a su vez, las partículas reducen su tamaño debido al proceso de fractura. Estos dos fenómenos combinados provocan el aumento de la densidad en la aleación.

Finalmente, la densidad alcanza un estado estacionario. En este punto ya se han integrado todos los elementos en la SS y el tamaño de partícula se mantiene relativamente estable, logrando el estado estacionario.

### 4.5.3.3 Determinación de las curvas potenciodinámicas

Para poder estudiar el proceso de oxidación de la HEA3 se decide realizar el ensayo potenciodinámico con el mismo procedimiento y condiciones que para el resto de las aleaciones. La disminución de la cantidad de hierro y el aumento de níquel en la aleación HEA3, promete presentar mejores resultados en este ensayo. En la Figura 4.146 se muestra la curva de polarización o diagrama de Evans de la aleación HEA3. A continuación, en la Tabla 4.59 se recogen los valores obtenidos para la velocidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) y el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ).

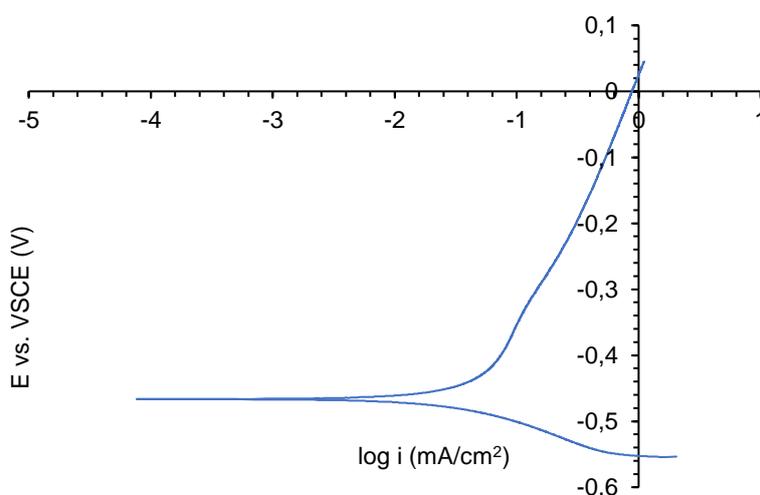


Figura 4.146 Curva de polarización potenciodinámica de la muestra HEA3 40h en la solución de NaCl al 3,5 % en peso a temperatura ambiente y con un barrido de -0,3 a 0,3 VSCE una velocidad de 1 mV/s.

Tabla 4.59 Valores de potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y valores obtenidos de intensidad de corrosión ( $I_{corr}$ ) y densidad de corrosión ( $i_{corr}$ ) a partir de la extrapolación de la ecuación de Tafel para la aleación HEA3 40h.

Aleación	$E_{corr}$ (V) vs. SCE	$I_{corr}$ (A)	$i_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )
HEA3	$-0,466 \pm 5,00 \cdot 10^{-2}$	$0,862 \cdot 10^{-5} \pm 2,50 \cdot 10^{-7}$	$1,10 \cdot 10^{-5} \pm 6,20 \cdot 10^{-7}$

En la Figura 4.146 se denotan la forma típica del diagrama de Evans, con las tres zonas características: la región, o rama, inferior es la catódica, el punto

más a la izquierda, se encuentra la zona de transición catódica-anódica, y la rama superior, la zona anódica. En el diagrama de la muestra HEA3 no se observa ni la típica forma de las curvas de pasivado o es muy poco pronunciada ni picaduras, posiblemente por la naturaleza porosa de la muestra.

Después de realizar el ajuste de Taffel, con ayuda del software, a las curvas anódicas y catódicas, se determina una densidad de corriente ( $i_{corr}$ ) que se sitúa en  $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  y la intensidad de corrosión en  $0,862 \cdot 10^{-5} \text{ A}$ . Por otra parte, el potencial de corrosión tiene un valor de  $-0,466 \text{ V}$ .

Comparando estos resultados con los datos obtenidos en las aleaciones HEA1 y HEA2 se confirma que la HEA3 presenta mejores propiedades contra la corrosión, ya que el potencial de corrosión presenta un valor mayor y la densidad de corriente, menor. Si se compara con los datos encontrados en la bibliografía recogidos en la Tabla 4.59, el potencial de corrosión es del orden de otras HEA e incluso al del acero, aunque la densidad de corriente sí es superior a la mayoría de los valores. Los defectos introducidos durante la síntesis pueden favorecer la rapidez de la oxidación a lo largo de la muestra.

Se calcula la ratio de corrosión para las muestras HEA3 40h utilizadas en los ensayos potenciodinámicos y se obtiene de  $0,046 \pm 0,08 \text{ mm/año}$ . Para los aceros bajos en carbono la ratio es de  $0,0215$  a  $0,0938 \text{ mm/año}$  [128], para el Cu–Al –10Ni es de  $0,000118 \text{ mm/año}$  [127], el de la aleación Al-Mg-Cu [129],  $0,0114 \text{ mm/año}$  en el caso de la HEA FeCoNiCrCu [124] y la HEA AlFeNiCuCr  $0,064796 \text{ mm/año}$  [130]. Comparando la ratio obtenida para la aleación HEA3 con la de la bibliografía se concluye que la HEA3 presenta una ratio de corrosión del orden del resto de aleaciones consultados, aunque no el mejor. Sí que es el mejor comparándolo con la HEA1 y la HEA2. Esto puede ser debido, a que esta aleación tiene mayor cantidad de níquel y aluminio en proporción a las anteriores. Estos dos elementos mejoran significativamente la resistencia a la corrosión formando una capa pasivadora que evita el avance de esta. A su vez, la reducción del hierro, elemento que se ve fuertemente afectado por la corrosión por  $\text{Cl}^-$ , favorece una mejora en las propiedades contra la corrosión.

Para estudiar la capa superficial en más profundidad y determinar el rol de los diferentes elementos en la capa exterior, se realiza un análisis HR-XPS y un estudio en FESEM-EDS como en el caso de las muestras HEA1 y HEA2. En la Figura 4.147 se muestran las micrografías obtenidas para la superficie de la aleación HEA3 después del ensayo potenciodinámico.

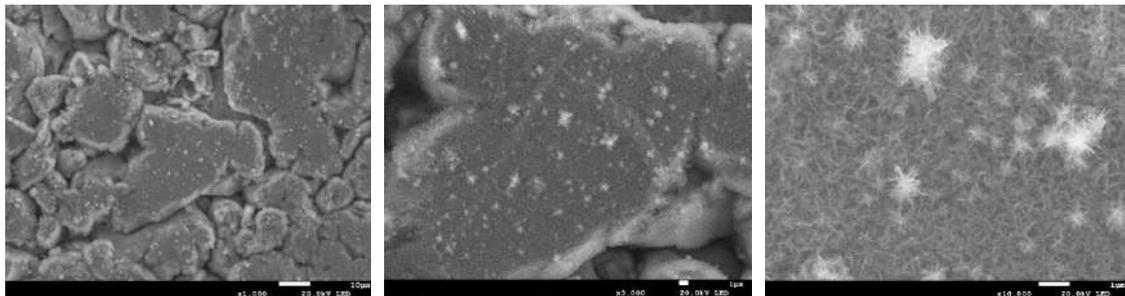


Figura 4.147 Micrografías de la superficie de la aleación HEA3 después de la prueba potenciodinámica. De izquierda a derecha, de menos a más aumentos.

En la superficie de la HEA3 no se observan los óxidos redondeados, propios del hierro, que se observaban en el resto de las aleaciones. En el caso de la HEA3 la morfología que se distingue es alargada formando una red, que ocasionalmente crece en forma de pilar con estructura de estrella. Esta morfología se asemeja más a los óxidos de aluminio y níquel [186][120][187] y los observados en óxidos compuestos de Ni-Co [188]. Sin embargo, el óxido de hierro, en algunas condiciones, también presenta este tipo de morfología [189][190][191].

El análisis semicuantitativo obtenido por EDS de la superficie de la aleación se recoge en la Tabla 4.60.

Tabla 4.60 Análisis semicuantitativo en % peso de la superficie de aleación HEA3 40h después de la prueba potenciodinámica

	O	Al	Fe	Co	Ni	Cu
% peso	27	5,4	27	8,2	20	13

En la superficie de la aleación se denota una gran cantidad de hierro, níquel y cobre. El hierro es el metal que se encuentra en más abundancia en la aleación y el que es más susceptible a la oxidación por cloruros. Por otro lado, la cantidad de níquel presente en la superficie es mucho mayor que para el resto de las aleaciones. La cantidad de aluminio es similar a la encontrada en la superficie de la HEA1. Estos datos ya concuerdan con las morfologías de los óxidos apreciados en las micrografías.

A partir de los resultados obtenidos por HR-XPS se pretende corroborar los resultados obtenidos anteriormente. Como muestra de la deconvolución de los espectros de XPS para la HEA3 se muestran en la Figura 4.148 los realizados para el O y el Ni:

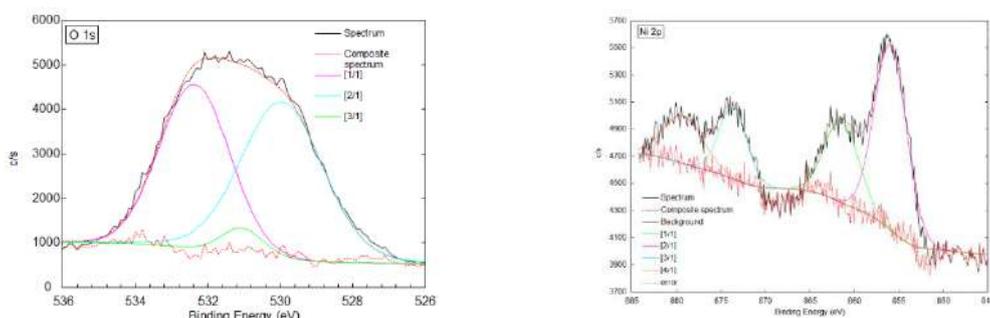


Figura 4.148 Deconvolución del pico principal del espectro de XPS para el oxígeno (izquierda) y el níquel (derecha)

## Capítulo 4. Discusión y resultados del análisis de las aleaciones HEA

Se compara la posición de las bandas de energía obtenidas para la HEA3 y se recogen en la Tabla 4.61 los compuestos con los que concuerdan:

Tabla 4.61 Energías de las bandas obtenidas en XPS para la aleación HEA3 y el compuesto al que corresponde con su referencia.

Elemento	Energía de la banda (eV)	Compuesto / Nombre	Referencia
Fe	711,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[134][125]
	725,5	Fe <sup>o</sup> /FeOOH/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[135][136]
	733,2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[171]
	717,8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[135]
Al	68,7	-	-
	74,4	AlO(OH) boehmita	[137]
	71,8	Al <sup>o</sup> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[139][140]
	77,7	AlF <sub>3</sub>	[192]
O	532,4	OH en Fe(OH) <sub>3</sub> / Fe(OH) <sub>3</sub> , FeOOH / OH / Ni(OH) <sub>2</sub> / Al(OH) <sub>3</sub>	[172][173][146][137]
	530,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> alpha corundum/ Fe(OH) <sub>2</sub> /FeOOH	[137][141][142]
	531,1	H <sub>2</sub> O / Al(OH) <sub>3</sub>	[174][134]
Co	802,4	CoO / Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[148]
	796,8	CoO/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[193][194]
	781,6	Co(OH) <sub>2</sub>	[144][134]
	787,6	CoO	[193]
	776,3	Co/ Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[134][194]
Ni	856,1	NiO	[134]
	861,6	Ni(OH) <sub>2</sub>	[146]
	873,8	Ni(OH) <sub>2</sub>	[151]
Cu	932,2	Cu <sup>o</sup> /Cu <sub>2</sub> O / CuCl	[146][154][155][153]
	935,2	CuF <sub>2</sub> /CuO	[134]
	939,2	CuO	[156]
	942,9	CuO	[156]
	952,4	CuO	[156]
	956,4	CuO	[195]

En la tabla se ordenan los compuestos según la intensidad de las bandas encontradas, de más intensa a menos.

De nuevo, la banda más intensa del hierro se coincide con el óxido de hierro (III). Es espectro de XPS para el hierro en la superficie de la HEA3, una

vez más, muestra el mismo perfil que el espectro XPS para el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> encontrado en la bibliografía [134]. En conclusión, en el caso de la HEA3, el óxido mayoritario formado para el hierro es el óxido de hierro (III) y su oxohidroxo. Se han detectado bandas que también pueden corresponder con hierro elemental y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pero es más probable que esa banda también corresponda al Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El mecanismo de formación sería el mismo que el presentado anteriormente para la HEA1 y HEA2.

Para el aluminio se distingue, como en el caso de las dos aleaciones anteriores, la banda principal a 68,7 eV. El resto de los compuestos contienen un estado de oxidación del aluminio de Al<sup>3+</sup>. La segunda banda más intensa es la perteneciente a la bohemita, el oxohidroxo de aluminio y la tercera al aluminio elemental o a la alúmina. En las condiciones del ensayo potenciodinámico, es más probable que el aluminio se encuentre en forma de alúmina que en forma de aluminio elemental. La última banda es la del fluoruro de aluminio, es posible que este compuesto se forme debido a alguna impureza de fluoruro en la NaCl del ensayo o en que esté presente en el agua con la que se prepara la solución. Para la formación de la alúmina, se considera el mismo mecanismo que el comentado en las otras aleaciones. Para la formación de la bohemita, simplemente es una hidratación de la alúmina formada, aunque esta reacción podría ir en ambos sentidos:



Para el O 1s se encuentran bandas que pertenecen a compuestos ya indexados o compuestos muy similares. La banda más intensa a 532,4 eV podría corresponder con los OH del hidróxido de hierro (III), con su oxohidroxo, con el hidroxilo o los hidróxidos de níquel (II) y aluminio. Cualquiera de estas especies es posible encontrarlas en la superficie, ya que sus bandas también se han hallado en los elementos correspondientes. La segunda banda más intensa podría corresponder tanto con la alúmina como con el oxohidroxo y el hidróxido de hierro (II). Por último, la banda menos intensa a 531,1 eV puede surgir a causa del oxígeno presente en la molécula de agua o al del hidróxido de aluminio. Cabe

destacar, que las bandas más intensas son las que se relacionan con compuestos de aluminio, hierro o níquel. Planteando que la capa más superficial de la aleación después del ensayo esté formada por óxidos de estos tres compuestos.

Nuevamente, el espectro del cobalto presenta mucho ruido de fondo, dificultando la deconvolución. Las bandas obtenidas son de óxidos e hidróxidos de cobalto en estados de oxidación de 0, 2+ y 4+.

Comparando el espectro del níquel con los obtenidos en las aleaciones anteriores, este también presenta un patrón muy parecido al que se obtiene para el óxido de níquel (II) y la banda principal concuerda con este óxido. A su vez, el resto de las bandas son de estados de hidratación del óxido.

Por último, la primera banda del cobre puede corresponder con tres compuestos. Con el cobre en estado elemental, el óxido de cobre (I) o el cloruro de cobre (I). Tanto el  $\text{Cu}_2\text{O}$  como el  $\text{CuCl}$  son especies bastante probables de encontrar en la superficie. El óxido es el formado por el proceso sufrido por la muestra; el cloruro debido al ambiente salino en el que se ha sumergido. El resto de las bandas corresponden al óxido de cobre (II).

Con los resultados obtenidos se puede concluir que la capa exterior formada en la aleación HEA3 no presenta ningún óxido diferenciado de las otras dos aleaciones. En las tres hay una banda para el aluminio entre 67 y 68 eV que podría corresponder a algún óxido compuesto no identificado. Nuevamente la capa exterior estaría comprendida por una mezcla de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{CuO}$  como elementos mayoritarios. La presencia del óxido de hierro evita que esta capa sea efectiva contra el avance de la corrosión.

Sin embargo, como consecuencia del aumento de níquel en la aleación, este se encuentra más abundantemente en la superficie en forma de óxido,

fortaleciendo la unión con la alúmina y favoreciendo la capa pasivadora que se pueda estar formando localmente.

#### 4.5.3.4 Determinación de la microdureza

Para la aleación HEA3 se realiza el ensayo de microdureza siguiendo el mismo procedimiento que para las otras aleaciones.

En la Tabla 4.62 se recogen los resultados obtenidos para los ensayos de microdureza en la HEA3.

Tabla 4.62 Microdurezas (HV) de la aleación HEA3 en polvo a diferentes tiempos de molienda.

<b>Horas de molienda</b>	<b>Dureza (HV)</b>	<b>Nomenclatura ISO 6507</b>
0	188±132	188HV10/15
1	292±105	292 HV10/15
4	328±115	328HV10/15
20	351±62	351HV10/15
40	360±55	360HV10/15
80	370±27	370HV10/15

Los datos obtenidos se representan gráficamente:

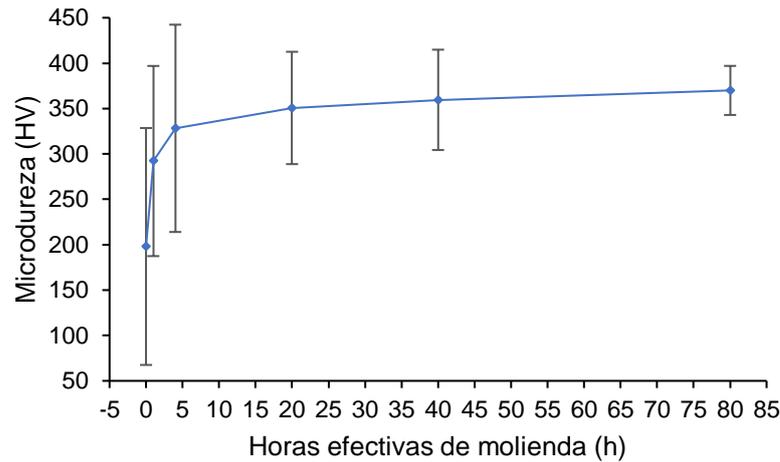


Figura 4.149 Microdureza (HV) en función del tiempo de molienda para la aleación HEA3

El perfil de la gráfica obtenida para la HEA3 es similar al ya observado en el resto de las aleaciones. Al aumentar el tiempo de molienda también lo hace la dureza. A tiempos bajos, de 0 a 4h, es donde se percibe el aumento más abrupto. En el caso de la HEA3, como ya se ha notado anteriormente en el resto de los ensayos, a partir de 20h de molienda se empieza a estabilizar el valor de la dureza. A partir de 20h de molienda, puesto se puede considerar que todos los valores son el mismo o muy similares, ya que la desviación estándar propia de los datos recogidos cubriría el margen donde se encontrarían los tres. De nuevo, en esta aleación la distribución estándar disminuye al aumentar el tipo de molienda, a excepción de la muestra de 1h, pero a esta hora la microestructura aún es muy heterogénea y la microdureza dependerá mucho de la zona donde se realice el análisis.

La HEA3 presenta una dureza inferior al de la HEA1 y la HEA2. Esto es debido a la disminución de hierro y el aumento de níquel. Comparándola con los datos de la bibliografía, es una aleación relativamente blanda.

## **4.6 CONCLUSIONES**

En este apartado se recogen todas las conclusiones extraídas del apartado de resultados.

### **I. Relativas al diseño y cálculos previos**

El estudio previo y el diseño de la aleación es un paso imprescindible para la producción de la HEA deseada. El cálculo de los parámetros termodinámicos ha permitido ajustar las proporciones de los diferentes elementos, al predecir las condiciones de la formación de la solución sólida. Algunas predicciones no han sido acertadas, como la de la obtención de una estructura cristalina formada por fases CC y CCC, ya que finalmente se ha logrado una solución sólida en las tres aleaciones.

### **II. Relativas al método de síntesis**

La ruta en estado sólido de aleación mecánica ha permitido sintetizar tres aleaciones HEA con microestructura de solución sólida, aunque sus proporciones no sean equiatómicas. De todas las rutas estudiadas en la introducción, la aleación mecánica ha demostrado ser eficaz para la síntesis de aleaciones HEA con elementos inmiscibles. Se han optimizado las condiciones de la síntesis para la obtención de la solución sólida en las aleaciones estudiadas. Se detecta que a 200 rpm la velocidad es insuficientemente energética para obtener la SS, ya que los tiempos se alargan significativamente. Se concluye que la velocidad adecuada es la de 300 rpm, la ratio bolas polvo de 20:1, una atmósfera inerte de argón y un tiempo de molienda mínimo de 40h para la HEA1 y HEA2 y de 20h para la HEA3. Los rendimientos de las síntesis son inferiores al 50% tanto para la HEA1 como la HEA2. Los rendimientos para la HEA3 son mejores, superando el 85%.

### III. Relativa a la caracterización microestructural

Los resultados proporcionados por la microscopía electrónica de barrido y la difracción de rayos X han sido determinantes para establecer las condiciones óptimas de proceso, como es poder acotar y concluir los tiempos de síntesis mecánica que han conducido a la formación de la solución sólida en las tres aleaciones.

La microestructura de las tres aleaciones muestra una evolución similar con el tiempo de procesado. Mediante la técnica de SEM se denota este fenómeno. También que, al aumentar el tiempo, la morfología de las partículas tiende a la esferoidización y a la homogeneización a medida que transcurre la síntesis.

Las estructuras cristalinas de la HEA1 y HEA2 son de CC y la de la HEA3 de CCC. El tipo de estructura cristalina depende del elemento que es huésped del resto de metales en cada aleación. La técnica de DRX aporta estos datos estructurales de las aleaciones y permite calcular los parámetros de red, las distancias interplanares, el tamaño de cristal coherente, microdeformación y la densidad de dislocaciones. Los tamaños de cristal coherente para las tres aleaciones han sido de escala nanométrica, de 5 nm para la HEA1, 8,8 nm para la HEA2 y 16 nm para la HEA3. De la misma manera, las aleaciones HEA1 y HEA2 presentan parámetros de red bastante similares:  $a_0$  de 2,889 y 2,891 Å y  $d$  de 1,422 y 1,240 nm, respectivamente, ya que su red cristalina es semejante. Los parámetros de red para la HEA3 son los más diferentes,  $a_0$  3,638 Å y  $d$  de 2,096 nm. En conclusión, la HEA3 tienen una red cristalina donde los átomos huésped son más grandes. La microdeformación que contienen las tres aleaciones es de valor similar.

También permite deducir que en caso de la HEA1 y HEA2 el elemento que es huésped del resto es el hierro (con estructura cristalina CC), en cambio, para la formación de la HEA3 hay un mecanismo complejo, en que el níquel (CCC) es átomo huésped, aunque acaba adoptando parámetros de red similares a los del cobre (también CCC). Mössbauer verifica que los átomos de hierro

tienen entornos donde los diferentes elementos se encuentran distribuidos de una forma aleatoria.

#### IV. Relativa a la estabilidad térmica y comportamiento físico-químico

Las tres aleaciones presentan estabilidad térmica hasta los 600°C. Al aumentar la temperatura por encima de 600°C, el primer elemento en disgregarse de la aleación es el cobre en el caso de la HEA1 y HEA2. Para la HEA3, la disgregación de este elemento no es tan evidente, sino que empieza la formación de dos fases, una rica en cobre (estructura cristalina CCC) y la otra rica en aluminio y níquel (CC). A su vez, la estructura cristalina de la aleación se modifica por completo. Al realizar el tratamiento térmico no se ha constatado una precipitación más lenta del cobre en las HEA respecto a la aleación inicial de Cu-Co-Fe, como sería de esperar en las aleaciones de alta entropía por el efecto de difusión lenta.

Con las aleaciones HEA1 y HEA2 aumenta la cantidad de óxidos de aluminio en la microestructura al realizar el TT, sin embargo, en la HEA3 no se detecta. Este hecho demuestra que el aluminio está mejor integrado en la tercera aleación y que sufre menos oxidación.

La distorsión y tensión de la red cristalina se manifiesta en el primer ciclo de calentamiento de la técnica DSC. La distorsión y tensión de la red es propia en los materiales sintetizados por aleación mecánica y por la propia morfología de las aleaciones de alta entropía.

Tanto la HEA1, HEA2 como la HEA3 tienen un área superficial específica pequeña. La aleación con los poros más grandes es la HEA2 con un diámetro de 3 nm. Tanto en la HEA1 como en la HEA3 se observan supermicroporos, sin embargo, no se pueden descartar como catalizadores o materiales purificadores de aguas.

Las tres aleaciones son materiales ferromagnéticos blandos tanto a 5 como a 300K. De nuevo, la HEA1 y la HEA2 ofrecen una respuesta similar ante SQUID y Mössbauer, y es la aleación HEA3 la que muestra un perfil más

diferenciado. La aleación con una mayor magnetización de saturación es la HEA1 con 115 emu/g y la que la tiene menor es la HEA3 con 48 emu/g. La menor remanencia y coercitividad es de la HEA3 con 0,038 emu/g y 0,41 Oe, respectivamente y la mayor remanencia y coercitividad es de la HEA2 con 2,3 emu/g y 25 Oe. Todas las aleaciones presentan propiedades aún más blandas a 5K debido a la reducción del efecto térmico. Finalmente, la HEA3 es la aleación más indicada para una aplicación como núcleo de transformadores y motores.

La densidad en las tres aleaciones es de un valor situado entre 6,8 y 7,1 g/cm<sup>3</sup>. En el estudio de la densidad se observa una primera etapa de descenso, relacionada con el tamaño de las partículas en las primeras horas de molienda, y una segunda etapa de crecimiento y estabilización a medida que se forma la SS y el tamaño de las partículas se consolida.

La resistencia a la corrosión es similar en las tres aleaciones, produciendo potenciales de corrosión con valores entre -0,531 y -0,466 V. La densidad de corriente también es similar y del orden de 10<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup>. Los anteriores resultados entran dentro de la media de las aleaciones existentes. La abundancia de hierro en la aleación favorece la aparición de una capa exterior de óxido de hierro que dificulta la capacidad pasivadora de otros óxidos presentes como el de aluminio o níquel.

Las tres HEA muestran buena dureza, aunque no son significativamente superiores al resto de aleaciones consultadas en la bibliografía. Era de esperar que el efecto de distorsión de red tuviera un efecto significativo en estas aleaciones, pero es menor de lo esperado.

En general, la aleación HEA3 es la que aparentemente presenta mejores propiedades físico-químicas. Esta aleación se podría considerar para futuros estudios de aplicabilidad.

#### 4.7 REFERENCIAS

- [1] C. Artieda-Guzman, N. Llorca-Isern, Magnetic behaviour of nanocrystalline Cu-Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite powders obtained by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 580 (2013) 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.069>.
- [2] C.C. Tung, J.W. Yeh, T. tsung Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Mater. Lett.* 61 (2007) 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>.
- [3] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, High-Entropy Alloys, 2nd Editio, Matthew Deans, Amsterdam, Netherlands, 2019. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>.
- [4] B.S. Murty, S. Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *Int. Mater. Rev.* 43 (2012) 101–141. <https://doi.org/10.1179/095066098790105654>.
- [5] D. William, J. Callister, Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, John Wiley & Sons, Barcelona, 1995.
- [6] D. Simunovich, M. Schlesinger, D.D. Snyder, Electrochemically Layered Copper-Nickel Nanocomposites with Enhanced Hardness, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L10–L11. <https://doi.org/10.1149/1.2054717>.
- [7] P. Herrasti, C. Ponce De León, F.C. Walsh, The corrosion behaviour of nanograined metals and alloys, *Rev. Metal.* 48 (2012) 377–394. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1243>.
- [8] A. Leyensetter, G. Würtemberger, Tecnología de los oficios metalúrgicos, Editorial Reverté S.A, Barcelona, 1987. <https://books.google.com/books?id=YeLfJ0K-4bAC&pgis=1>.
- [9] C. Wang, W. Li, X. Lu, S. Xie, F. Xiao, P. Liu, Y. Tong, Facile synthesis of porous 3D CoNiCu nano-network structure and their activity towards

- hydrogen evolution reaction, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18688–18693. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.09.149>.
- [10] P.N. Bartlett, P.N. Birkin, M.A. Ghanem, P. de Groot, M. Sawicki, The Electrochemical Deposition of Nanostructured Cobalt Films from Lyotropic Liquid Crystalline Media, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C119. <https://doi.org/10.1149/1.1342178>.
- [11] ScienceDirect, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/>.
- [12] SciFinder - Reference Answer Set, (n.d.). <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>.
- [13] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2001) 1–184. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [14] P.P. Choi, Y.S. Kwon, J.S. Kim, T. Al-Kassab, Transmission electron microscopy and atom probe specimen preparation from mechanically alloyed powder using the focused ion-beam lift-out technique, *J. Electron Microsc.* (Tokyo). 56 (2007) 43–49. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfm003>.
- [15] I. d'Estudis C.S.C. de Química, Taula periòdica dels elements, 2008.
- [16] S. Mantl, W. Petry, K. Schroeder, G. Vogl, Diffusion of iron in aluminum studied by Mössbauer spectroscopy, *Phys. Rev. B*. 27 (1983) 5313–5331. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.5313>.
- [17] A.S. Cooper, Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 578–582. <https://doi.org/10.1107/s0365110x62001474>.
- [18] M.E. Straumanis, L.S. Yu, Lattice parameters, densities, expansion coefficients and perfection of structure of Cu and of Cu–In  $\alpha$  phase, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 25 (1969) 676–682. <https://doi.org/10.1107/S0567739469001549>.
- [19] R.F. Zhang, X.F. Kong, H.T. Wang, S.H. Zhang, D. Legut, S.H. Sheng, S. Srinivasan, K. Rajan, T.C. Germann, An informatics guided classification of miscible and immiscible binary alloy systems, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–12.

- <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09704-1>.
- [20] A.J. McAlister, The Al-Co (Aluminum-Cobalt) system, *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 10 (1989) 646–650. <https://doi.org/10.1007/BF02877635>.
- [21] A. Lekatou, A.K. Sfikas, C. Petsa, A.E. Karantzalis, Al-Co alloys prepared by vacuum Arc melting: Correlating microstructure evolution and aqueous corrosion behavior with Co content, *Metals (Basel)*. 6 (2016). <https://doi.org/10.3390/met6030046>.
- [22] S.M. Allen, J.W. Cahn, Mechanisms of phase transformations within the miscibility gap of Fe-rich Fe-Al alloys, *Acta Metall.* 24 (1976) 425–437. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(76\)90063-8](https://doi.org/10.1016/0001-6160(76)90063-8).
- [23] M. Angiolini, G. Mazzone, A. Montone, M. Vittori-Antisari, Mechanical alloying in immiscible systems, *Mater. Sci. Forum*. 235–238 (1997) 175–180. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.235-238.175>.
- [24] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299-303+274. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [25] W.H. Wu, C.C. Yang, J.W. Yeh, Industrial development of high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Des Mater.* 31 (2006) 737–747. <https://doi.org/10.3166/acsm.31.737-747>.
- [26] X. Yang, S.Y. Chen, J.D. Cotton, Y. Zhang, Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium, *JOM*. 66 (2014) 2009–2020. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1059-z>.
- [27] Y. Zhang, X. Yang, P.K. Liaw, Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM*. 64 (2012) 830–838. <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5>.
- [28] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater. Chem. Phys.* 132 (2012) 233–238.

- <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [29] S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.* 109 (2011). <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [30] C. Shuai, C. He, S. Peng, F. Qi, G. Wang, A. Min, W. Yang, W. Wang, Mechanical Alloying of Immiscible Metallic Systems: Process, Microstructure, and Mechanism, *Adv. Eng. Mater.* 23 (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1002/adem.202001098>.
- [31] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 460 (2008) 253–257. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.104>.
- [32] B. Bhoi, V. Srinivas, V. Singh, Evolution of microstructure and magnetic properties of nanocrystalline Fe<sub>70-x</sub>Cu<sub>x</sub>Co<sub>30</sub> alloy prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) 423–428. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.155>.
- [33] S. Thangaraju, T.E. Bouzy, A. Hazotte, Phase Stability of a Mechanically Alloyed CoCrCuFeNi High Entropy Alloy, *Adv. Eng. Mater.* 19 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1002/adem.201700095>.
- [34] Ł. Rogal, D. Kalita, L. Litynska-Dobrzynska, CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Intermetallics.* 86 (2017) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.03.019>.
- [35] M. Krifa, M. Mhadhbi, L. Escoda, J. Saurina, J.J. Suñol, N. Llorca-Isern, C. Artieda-Guzmán, M. Khitouni, Phase transformations during mechanical alloying of Fe-30% Al-20% Cu, *Powder Technol.* 246 (2013) 117–124. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.05.015>.
- [36] J.S. Benjamin, Mechanical Alloying, *Sci. Am.* 234 (1976) 40–49. <http://dx.doi.org/10.1038/scientificamerican0576-40>.
- [37] J.S. Benjamin, T.E. Volin, Mechanism of Mechanical Alloying., *Met. Trans.*

- 5 (1974) 1929–1934. <https://doi.org/10.1007/BF02644161>.
- [38] M. Krasnowski, A. Antolak, T. Kulik, Mechanical alloying of nickel aluminides and Ni and phase transformation during heating of milling product, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 10 (2005) 417–421.
- [39] A. Antolak, M. Krasnowski, T. Kulik, Nanocrystalline Ni<sub>3</sub>Al alloy obtained by mechanical alloying and subsequent heating, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 384–392.
- [40] M.N. Avettand-Fènoël, R. Taillard, J. Dhers, J. Foct, Effect of ball milling parameters on the microstructure of W-Y powders and sintered samples, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 21 (2003) 205–213. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(03\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(03)00034-9).
- [41] J.C.H. Spence, P.W. Haekes, *Springer Handbook of Microscopy*, 1st ed., Springer, Cham, Cham, Switzerland, 2019. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-030-00069-1>.
- [42] C. Suryanarayana, M.G. Norton, *X-Ray Diffraction A Practical Approach*, 1ra ed., Springer US, New York, 1998. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-0148-4>.
- [43] K. Hirano, M. Cohen, B.L. Averbach, Diffusion of nickel into iron, *Acta Metall.* 9 (1961) 440–445. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(61\)90138-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(61)90138-9).
- [44] J.R. MacEwan, J.U. MacEwan, L. Yaffe, DIFFUSION OF Ni 63 IN IRON, COBALT, NICKEL, AND TWO IRON–NICKEL ALLOYS, *Can. J. Chem.* 37 (1959) 1629–1636. <https://doi.org/10.1139/v59-237>.
- [45] K. ichi Hirano, R.P. Agarwala, M. Cohen, Diffusion of iron, nickel and cobalt in aluminum, *Acta Metall.* 10 (1962) 857–863. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(62\)90100-1](https://doi.org/10.1016/0001-6160(62)90100-1).
- [46] J. Hirvonen, J. Räisänen, Diffusion of aluminum in ion-implanted alpha iron, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 3314–3316. <https://doi.org/10.1063/1.330990>.
- [47] R.J. Borg, D.Y.F. Lai, O.H. Krikorian, The diffusion of cobalt and iron in pure delta iron, *Acta Metall.* 11 (1963) 867–871.

- [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(63\)90056-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(63)90056-7).
- [48] D.B. Butrymowicz, J.R. Manning, M.E. Read, Diffusion in copper and copper alloys part IV. Diffusion in systems involving elements of group VIII, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 5 (1976) 103–200. <https://doi.org/10.1063/1.555528>.
- [49] G. Salje, M. Feller-Kniepmeier, The diffusion and solubility of copper in iron, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 1833–1839. <https://doi.org/10.1063/1.323934>.
- [50] N.O. Kothari, J. Waring, Sintering kinetics in iron-copper alloys with and without a liquid phase, *Powder Metall.* 7 (1964) 13–33. <https://doi.org/10.1179/pom.1964.7.13.002>.
- [51] G.M. Hood, The diffusion of iron in aluminium, *Philos. Mag.* 21 (1970) 305–328. <https://doi.org/10.1080/14786437008238419>.
- [52] A. Tonejc, Annealing and diffusion kinetics of transition metals Cr, Mn, Fe and Ni in aluminium, *Philos. Mag.* 27 (1973) 753–755. <https://doi.org/10.1080/14786437308219245>.
- [53] E.A. Brandes, G.B. Brook, *Smithells Metals Reference Book*, 7<sup>th</sup> ed., 1998. <https://www.elsevier.com/books/smithells-metals-reference-book/brandes/978-0-08-051730-8>.
- [54] S. Badrinarayanan, H.B. Mathur, Impurity diffusion of antimony and silver in aluminium, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* 19 (1968) 353–360. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(68\)90179-8](https://doi.org/10.1016/0020-708X(68)90179-8).
- [55] W.B. Alexander, L.M. Slifkin, Diffusion of solutes in aluminum and dilute aluminum alloys, *Phys. Rev. B.* 1 (1970) 3274–3282. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.3274>.
- [56] C.A. Macklitt, Diffusion of iron, cobalt, and nickel in single crystals of pure copper, *Phys. Rev.* 109 (1958) 1964–1970. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1964>.
- [57] D. Lazarus, Diffusion in Metals, *Solid State Phys. - Adv. Res. Appl.* 10 (1960) 71–126. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60701-8](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60701-8).

- [58] D.S. Prokoshkina, A.O. Rodin, V.A. Esin, Bulk diffusion of iron in copper, *Phys. Met. Metallogr.* 113 (2012) 583–587. <https://doi.org/10.1134/S0031918X12030106>.
- [59] Dominique François, A. Pineau, A. Zaoui, Appendix A: Diffusion Coefficients, in: *Mech. Behav. Mater.*, Springer Dordrecht, 2013: p. 666. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4930-6>.
- [60] H.W. Allison, H. Samelson, Diffusion of aluminum, magnesium, silicon, and zirconium in nickel, *J. Appl. Phys.* 30 (1959) 1419–1424. <https://doi.org/10.1063/1.1735346>.
- [61] Y. Hanlumuang, Atomistic Simulation of Structural Evolution at Long Time Scales: Diffusion of Aluminum in Nickel at a Low Concentration Limit, *J. Sci. Technol.* (2017).
- [62] M.S. Anand, S.P. Murarka, R.P. Agarwala, Diffusion of copper in nickel and aluminum, *J. Appl. Phys.* 36 (1965) 3860–3862. <https://doi.org/10.1063/1.1713963>.
- [63] M. Arita, M. Nakamura, K.S. Goto, Y. Ichinose, ACTIVITY AND DIFFUSIVITY MEASUREMENTS OF COPPER IN alpha COBALT BY EQUILIBRATION BETWEEN SOLID Co AND LIQUID Ag., *Trans. Japan Inst. Met.* 25 (1984) 703–709. <https://doi.org/10.2320/matertrans1960.25.703>.
- [64] J.W. Yeh, S.Y. Chang, Y. Der Hong, S.K. Chen, S.J. Lin, Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.003>.
- [65] Y. Do Kim, J.Y. Chung, J. Kim, H. Jeon, Formation of nanocrystalline Fe-Co powders produced by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 291 (2000) 17–21. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00982-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00982-5).
- [66] P. Loginov, D. Sidorenko, M. Bychkova, M. Petrzlik, E. Levashov, Mechanical alloying as an effective way to achieve superior properties of Fe-Co-Ni binder alloy, *Metals (Basel)*. 7 (2017).

- <https://doi.org/10.3390/met7120570>.
- [67] N. Llorca-Isern, I. Laborde, X. Mirabet, P. Molera, A. Roca, Prealloyed Cu-Fe powder materials, *Mater. Sci. Forum.* 539–543 (2007) 2669–2674. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.539-543.2669>.
- [68] V. V. Tcherdyntsev, S.D. Kaloshkin, A.I. Salimon, E.A. Leonova, I.A. Tomilin, J. Eckert, F. Schurack, V.D. Rogozin, S.P. Pisarev, Y.P. Trykov, Al-Cu-Fe quasicrystalline phase formation by mechanical alloying, *Mater. Manuf. Process.* 17 (2002) 825–841. <https://doi.org/10.1081/AMP-120016060>.
- [69] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J.M. Grenèche, Structural and microstructural study of nanostructured Fe 50Al40Ni10 powders produced by mechanical alloying, *Mater. Charact.* 62 (2011) 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2011.05.005>.
- [70] F. Hadeif, Solid-state reactions during mechanical alloying of ternary Fe-Al-X (X=Ni, Mn, Cu, Ti, Cr, B, Si) systems: A review, *J. Magn. Mater.* 419 (2016) 105–118. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.06.021>.
- [71] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, W.M. Wang, S.W. Lee, K. Niihara, Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 495 (2010) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.010>.
- [72] G. Veltl, B. Scholz, H.D. Kunze, Amorphization of CuTa alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A.* 134 (1991) 1410–1413. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(91\)91002-A](https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)91002-A).
- [73] J. Saurina, J.J. Suñol, M. Khitouni, High-Entropy FeCoNiB 0.5 Si 0.5 Alloy Synthesized by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering, (n.d.) 1–20.
- [74] C. Gente, M. Oehring, R. Bormann, Formation of thermodynamically unstable solid solutions in the Cu-Co system by mechanical alloying, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 13244–13252. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.13244>.

- [75] A.R. Yavari, P.J. Desré, T. Benameur, Mechanically driven alloying of immiscible elements, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 2235–2238. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2235>.
- [76] Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.A. Hsieh, J.W. Yeh, S.K. Chen, Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system, *J. Alloys Compd.* 481 (2009) 768–775. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.03.087>.
- [77] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, Phase transformations in metals and alloys, third edition, 3ra ed., Taylor & Francis Group, LLC, Berlin, Alemania, 2009.
- [78] Z. Fu, W. Chen, Z. Chen, H. Wen, E.J. Lavernia, Influence of Ti addition and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a medium-entropy Al<sub>0.6</sub>CoNiFe alloy, *Mater. Sci. Eng. A.* 619 (2014) 137–145. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.077>.
- [79] Voigt, Orig. Corp. (n.d.). <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Voigt-FitFunc>.
- [80] S.R. Cullity Deceased, B.D.; Stock, Elements of X-ray Diffraction, 2nda ed., Addison-Wesley Publishing Company, Canada, 1978. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/29/12/034>.
- [81] L. Lu, M.O. Lai, S. Zhang, Diffusion in mechanical alloying, *J. Mater. Process. Technol.* 67 (1997) 100–104. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(96\)02826-9](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(96)02826-9).
- [82] A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulc'h, P. Knauth, The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2378–2385. <https://doi.org/10.1021/cm0403762>.
- [83] S.N. Danilchenko, O.G. Kukharenko, C. Moseke, I.Y. Protsenko, L.F. Sukhodub, B. Sulkio-Cleff, Determination of the bone mineral crystallite size and lattice strain from diffraction line broadening, *Cryst. Res. Technol.* 37 (2002) 1234–1240. <https://doi.org/10.1002/1521->

- 4079(200211)37:11<1234::AID-CRAT1234>3.0.CO;2-X.
- [84] G.K. Williamson, W.H. Hall, X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta Metall.* 1 (1953) 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6).
- [85] L.A.I. Kestens, H. Pircgazi, Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 32 (2016) 1303–1315. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1231746>.
- [86] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, B.S. Murty, Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying, *Mater. Sci. Eng. A*. 527 (2010) 1027–1030. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2009.09.019>.
- [87] M. Murali, S.P.K. Babu, B.J. Krishna, A. Vallimanalan, Synthesis and characterization of AlCoCrCuFeZnx high-entropy alloy by mechanical alloying, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 26 (2016) 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.06.008>.
- [88] B.D. Zdravkov, J.J. Čermák, M. Šefara, J. Janků, Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective, *Cent. Eur. J. Chem.* 5 (2007) 385–395. <https://doi.org/10.2478/s11532-007-0017-9>.
- [89] F. Ambroz, T.J. Macdonald, V. Martis, I.P. Parkin, Evaluation of the BET theory for the characterization of meso and microporous MOFs, *Small Methods*. 2 (2018) 1–17. <https://doi.org/10.1002/smt.201800173>.
- [90] E.M. Mistar, T. Alfatah, M.D. Supardan, Synthesis and characterization of activated carbon from *Bambusa vulgaris striata* using two-step KOH activation, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 6278–6286. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.03.041>.
- [91] D. Dollimore, J. Pearce, Nitrogen adsorption isotherms on porous powders of alumina and silica coated with manganese oxides, *Powder Technol.* 25 (1980) 71–78. [https://doi.org/10.1016/0032-5910\(80\)87011-2](https://doi.org/10.1016/0032-5910(80)87011-2).
- [92] H. Son, S. Nam, H. Choi, Development of porous high-entropy alloys by

- mechanical alloying and chemical de-alloying, *Powder Metall.* 64 (2021) 211–218. <https://doi.org/10.1080/00325899.2021.1901399>.
- [93] AMES - Sintered Metallic Components, *Proceso de sinterizado | Proceso de fabricación básico del sinterizado*, (n.d.). <https://www.ames-sintering.com/es/proceso-de-sinterizado/>.
- [94] I. Laborde Ferrer, *Obtenció i caracterització d'un aliatge metàl·lic nanoestructurat*, Universitat de Barcelona, 2007.
- [95] M.P. Groover, *FUNDAMENTALS OF MODERN MANUFACTURING*, 4ta ed., JOHN WILEY & SONS, INC, United States of America, 2010.
- [96] R.M. German, *Powder Metallurgy Science.*, 2nda ed., Metal Powder Industries Federation, Princeton, 1994.
- [97] B.L. Waldron, M. B., and Daniell, *Sintering (Monographs in powder science and technology)*, Heyden, London, 1978.
- [98] J.M. Torralba Castelló, M. Campos Gómez, *Producción de componentes sinterizados*, (2014) 164. [https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/handbooks---all-documents/handbook-2\\_production-of-sintered-components\\_spanish\\_september\\_2014\\_0788hoges-interactive.pdf](https://www.hoganas.com/globalassets/download-media/sharepoint/handbooks---all-documents/handbook-2_production-of-sintered-components_spanish_september_2014_0788hoges-interactive.pdf).
- [99] L.F. Francis, *Powder Processes*, 2016. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-385132-1.00005-7>.
- [100] J.M. Montes, F.G. Cuevas, J. Cintas, Y. Torres, *Powder compaction law for cold die pressing*, *Granul. Matter.* 12 (2010) 617–627. <https://doi.org/10.1007/s10035-010-0203-x>.
- [101] Grigoriev, Dmitriev, Korobova, Fedorov, *A Cold-Pressing Method Combining Axial and Shear Flow of Powder Compaction to Produce High-Density Iron Parts*, *Technologies.* 7 (2019) 70. <https://doi.org/10.3390/technologies7040070>.
- [102] S.J. Rothman, N.L. Peterson, C.M. Walter, L.J. Nowicki, *The diffusion of*

- copper in iron, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 5041–5044. <https://doi.org/10.1063/1.1655922>.
- [103] AZo Materials, Unexpected Transitions in DSC Results, (2015). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=12101>.
- [104] S.C. Yu, Y.Y. Song, L.F. Kiss, I. Vincze, Study on the magnetic behavior of nanogranular Cu<sub>80</sub>Fe<sub>10</sub>Co<sub>10</sub> solid solution, *J. Magn. Magn. Mater.* 203 (1999) 316–318. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00214-0](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00214-0).
- [105] Y.G. Yoo, S.C. Yu, W.T. Kim, W.T. Kim, Magnetic properties of nanocrystalline Cu-Fe-Co alloys processed by mechanical alloying, *IEEE Trans. Magn.* 31 (1995) 3769–3771. <https://doi.org/10.1109/20.489766>.
- [106] M. Cruells, N. Llorca, P. Molera, A. Roca, J. Viñals, *Ciència dels materials*, 2nd ed., Barcelo, 2011.
- [107] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*, 2nda., SPRINGER-SCffINCE+BUSINESS MEDIA, B.V, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3868-4>.
- [108] Q. Zhang, H. Xu, X.H. Tan, X.L. Hou, S.W. Wu, G.S. Tan, L.Y. Yu, The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of FeCoNi(CuAl)<sub>x</sub> (x = 0–1.2) high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.* 693 (2017) 1061–1067. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.271>.
- [109] G. Herzer, Grain Size Dependence of Coercivity and Permeability in Nanocrystalline Ferromagnets, *IEEE Trans. Magn.* 26 (1990) 1397–1402. <https://doi.org/10.1109/20.104389>.
- [110] N. Khitouni, B. Hammami, N. Llorca-Isern, W. Ben Mbarek, J.-J. Suñol, M. Khitouni, Microstructure and Magnetic Properties of Nanocrystalline Fe<sub>60-x</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>15</sub>Si<sub>x</sub> Alloy Elaborated by High-Energy Mechanical Milling, *Materials (Basel)*. 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15186483>.
- [111] S.W. Du, R. V. Ramanujan, Mechanical alloying of Fe-Ni based nanostructured magnetic materials, *J. Magn. Magn. Mater.* 292 (2005) 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.143>.

- [112] C.D. Gómez-Esparza, F.J. Baldenebro-López, C.R. Santillán-Rodríguez, I. Estrada-Guel, J.A. Matutes-Aquino, J.M. Herrera-Ramírez, R. Martínez-Sánchez, Microstructural and magnetic behavior of an equiatomic NiCoAlFe alloy prepared by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.* 615 (2015) S317–S323. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.233>.
- [113] P. Li, A. Wang, C.T. Liu, Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi(MnAl)<sub>x</sub> high entropy alloys, *Intermetallics*. 87 (2017) 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.007>.
- [114] H. Raanaei, H. Eskandari, V. Mohammad-Hosseini, Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co-Ni alloy processed by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 398 (2016) 190–195. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.09.031>.
- [115] V. Shivam, Y. Shadangi, J. Basu, N.K. Mukhopadhyay, Evolution of phases, hardness and magnetic properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy processed by mechanical alloying, Elsevier B.V., 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154826>.
- [116] P.F. Yu, L.J. Zhang, H. Cheng, H. Zhang, M.Z. Ma, Y.C. Li, G. Li, P.K. Liaw, R.P. Liu, The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering, *Intermetallics*. 70 (2016) 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.005>.
- [117] S. Singh, N. Wanderka, K. Kiefer, K. Siemensmeyer, J. Banhart, Effect of decomposition of the Cr-Fe-Co rich phase of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy on magnetic properties, *Ultramicroscopy*. 111 (2011) 619–622. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.12.001>.
- [118] R.A. Perren, T.A. Suter, P.J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Böhni, M.O. Speidel, Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: Investigations by means of a new microelectrochemical method. I. Precipitation-free states, *Corros. Sci.* 43 (2001) 707–726. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00087-1).

- [119] L.P. Zhu, N.C. Bing, L.L. Wang, H.Y. Jin, G.H. Liao, L.J. Wang, Self-assembled 3D porous flowerlike  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical nanostructures: Synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis, *Dalt. Trans.* 41 (2012) 2959–2965. <https://doi.org/10.1039/c2dt11822j>.
- [120] M. Bonomo, Synthesis and characterization of NiO nanostructures: a review, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>.
- [121] X. Yang, Y. Zhou, R. Zhu, S. Xi, C. He, H. Wu, Y. Gao, A Novel, Amorphous, Non-equiatomic FeCrAlCuNiSi High-Entropy Alloy with Exceptional Corrosion Resistance and Mechanical Properties, *Acta Metall. Sin. (English Lett.)* 33 (2020) 1057–1063. <https://doi.org/10.1007/s40195-019-00977-1>.
- [122] C.M. Lin, H.L. Tsai, Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi alloy, *Intermetallics*. 19 (2011) 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.008>.
- [123] W. Handoko, F. Pahlevani, Y. Yao, K. Privat, V. Sahajwalla, From Waste to Multi-Hybrid Layering of High Carbon Steel to Improve Corrosion Resistance: An In-Depth Analysis Using EPMA and AFM Techniques, *Surfaces*. 2 (2019) 485–496. <https://doi.org/10.3390/surfaces2030036>.
- [124] Y.J. Hsu, W.C. Chiang, J.K. Wu, Corrosion behavior of FeCoNiCrCu<sub>x</sub> high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.01.001>.
- [125] R. Babilas, A. Bajorek, M. Spilka, A. Radoń, W. Łoński, Structure and corrosion resistance of Al–Cu–Fe alloys, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 30 (2020) 393–401. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.06.002>.
- [126] W.A. Badawy, M.M. El-Rabiee, N.H. Helal, H. Nady, Effect of nickel content on the electrochemical behavior of Cu–Al–Ni alloys in chloride free neutral solutions, *Electrochim. Acta.* 56 (2010) 913–918. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.080>.
- [127] H. Nady, N.H. Helal, M.M. El-Rabiee, W.A. Badawy, The role of Ni content

- on the stability of Cu-Al-Ni ternary alloy in neutral chloride solutions, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 945–950. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.03.096>.
- [128] M.A. Mohd Fauzi, S.N. Saud, E. Hamzah, M.F. Mamat, L.J. Ming, In Vitro Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Behaviour of Low, Medium and High Carbon Steel Under Different Heat Treatments, *J. Bio-Tribo-Corrosion*. 5 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0230-z>.
- [129] J. Ščepanović, D. Radonjić, D. Vuksanović, Investigation of AlMgCu alloy corrosion in 0.5M NaCl: Polarization and EIS studies, *Int. J. Electrochem. Sci.* 13 (2018) 8623–8632. <https://doi.org/10.20964/2018.09.45>.
- [130] X. Wang, Y. Zhang, Microstructures and corrosion resistance properties of as-cast and homogenized AlFeNiCuCr high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.* 254 (2020) 123440. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123440>.
- [131] R. Karmakar, A.K. Das, S. Pramanik, P.K. Kuri, A.K. Meikap, Tunable dielectric properties and magneto-dielectric coupling of hematite based trap free flexible semiconductor, *J. Alloys Compd.* 881 (2021) 160516. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160516>.
- [132] K. Ramachandran, M. Geerthana, P. Maadeswaran, M. Navaneethan, S. Harish, R. Ramesh,  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AmTiO<sub>2</sub> heterojunction-based photoanode with improved interfacial charge transport properties for enhanced photoelectrochemical water splitting, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 33 (2022) 8318–8326. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06050-x>.
- [133] A. Godymchuk, I. Papina, E. Karepina, D. Kuznetsov, I. Lapin, V. Svetlichnyi, Agglomeration of iron oxide nanoparticles: pH effect is stronger than amino acid acidity, *J. Nanoparticle Res.* 21 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4634-y>.
- [134] D. Briggs, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), *Handb. Adhes. Second Ed.* (2005) 621–622. <https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22>.

- [135] O. Johnson, D.J. Joyner, D.M. Hercules, A study of the iron borides. 2. Electronic structure, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 542–547. <https://doi.org/10.1021/j100442a020>.
- [136] B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood, X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Monometallic Iron and Bimetallic Iron-Cobalt Particles on Alumina, *Chem. Mater.* 2 (1990) 186–191. <https://doi.org/10.1021/cm00008a021>.
- [137] S. Thomas, P.M.A. Sherwood, Valence Band Spectra of Aluminum Oxides, Hydroxides, and Oxyhydroxides Interpreted by  $X\alpha$  Calculations, *Anal. Chem.* 64 (1992) 2488–2495. <https://doi.org/10.1021/ac00045a006>.
- [138] A. Nylund, I. Olefjord, Surface analysis of oxidized aluminium. 1. Hydration of  $Al_2O_3$  and decomposition of  $Al(OH)_3$  in a vacuum as studied by ESCA, *Surf. Interface Anal.* 21 (1994) 283–289. <https://doi.org/10.1002/sia.740210504>.
- [139] G.E. McGuire, G.K. Schweitzer, T.A. Carlson, Study of Core Electron Binding Energies in Some Group IIIa, Vb, and VIb Compounds, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 2450–2453. <https://doi.org/10.1021/ic50128a045>.
- [140] N.H. Turner, A.M. Single, Determination of peak positions and areas from wide-scan XPS spectra, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 215–222. <https://doi.org/10.1002/sia.740150305>.
- [141] C.A.F. Vaz, D. Prabhakaran, E.I. Altman, V.E. Henrich, Experimental study of the interfacial cobalt oxide in  $Co_3O_4/\alpha-Al_2O_3(0001)$  epitaxial films, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 80 (2009) 1–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.155457>.
- [142] A.P. Grosvenor, B.A. Kobe, N.S. McIntyre, Studies of the oxidation of iron by water vapour using X-ray photoelectron spectroscopy and QUASES<sup>TM</sup>, *Surf. Sci.* 572 (2004) 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.08.035>.
- [143] D. Brion, Etude par spectroscopie de photoelectrons de la degradation superficielle de  $FeS_2$ ,  $CuFeS_2$ ,  $ZnS$  et  $PbS$  a l'air et dans l'eau, *Appl. Surf. Sci.* 5 (1980) 133–152. [https://doi.org/10.1016/0378-5963\(80\)90148-8](https://doi.org/10.1016/0378-5963(80)90148-8).

- [144] D. Briggs, J. Wiley, Practical Surface Analysis By Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy., Pr. Surf Anal by Auger X-Ray Photoelectron Spectrosc. 1 (1983) 1–8. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(84\)80044-4](https://doi.org/10.1016/0368-2048(84)80044-4).
- [145] N. Moncoffre, G. Hollinger, H. Jaffrezic, G. Marest, J. Tousset, Temperature influence during nitrogen implantation into steel, Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B. 7–8 (1985) 177–183. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(85\)90551-8](https://doi.org/10.1016/0168-583X(85)90551-8).
- [146] T.L. Barr, An ESCA study of the termination of the passivation of elemental metals, J. Phys. Chem. 82 (1978) 1801–1810. <https://doi.org/10.1021/j100505a006>.
- [147] B.J. Tan, K.J. Klabunde, P.M.A. Sherwood, XPS Studies of Solvated Metal Atom Dispersed Catalysts. Evidence for Layered Cobalt—Manganese Particles on Alumina and Silica, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991) 855–861. <https://doi.org/10.1021/ja00003a019>.
- [148] S.C. Petitto, M.A. Langell, Surface composition and structure of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(110) and the effect of impurity segregation, J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 22 (2004) 1690–1696. <https://doi.org/10.1116/1.1763899>.
- [149] K. Lian, S.J. Thorpe, D.W. Kirk, Electrochemical and surface characterization of electrocatalytically active amorphous NiCo alloys, Electrochim. Acta. 37 (1992) 2029–2041. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(92\)87119-K](https://doi.org/10.1016/0013-4686(92)87119-K).
- [150] P. Selvam, B. Viswanathan, V. Srinivasan, XPS studies of the surface properties of CaNi<sub>5</sub>, J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. 49 (1989) 203–211. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(89\)85009-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(89)85009-1).
- [151] A.N. Mansour, C.A. Melendres, Characterization of Slightly Hydrated Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS, Surf. Sci. Spectra. 3 (1994) 247–254. <https://doi.org/10.1116/1.1247753>.
- [152] A.N. Mansour, Characterization of β-Ni(OH)<sub>2</sub> by XPS, Surf. Sci. Spectra. 3 (1994) 239–246. <https://doi.org/10.1116/1.1247752>.

- [153] K.L. Chavez, D.W. Hess, A Novel Method of Etching Copper Oxide Using Acetic Acid, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) G640. <https://doi.org/10.1149/1.1409400>.
- [154] N.S. Mcintyre, M.G. Cook, X-Ray Photoelectron Studies on Some Oxides and Hydroxides of Cobalt, Nickel, and Copper, *Anal. Chem.* 47 (1975) 2208–2213. <https://doi.org/10.1021/ac60363a034>.
- [155] T. Robert, G. Offergeld, Spectres de photoélectrons X de composés solides de cuivre Relation entre la présence de raies satellites et l'état d'oxydation du cuivre, *Phys. Status Solidi.* 14 (1972) 277–282. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210140134>.
- [156] F. Parmigiani, G. Pacchioni, F. Illas, P.S. Bagus, Studies of the CuO bond in cupric oxide by X-ray photoelectron spectroscopy and ab initio electronic structure models, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 59 (1992) 255–269. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(92\)87005-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(92)87005-7).
- [157] S. Maroie, R. Caudano, J. Verbist, The oxidation of the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of brass studied by XPS and nuclear reaction spectroscopy, *Surf. Sci.* 100 (1980) 1–13. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(80\)90439-2](https://doi.org/10.1016/0039-6028(80)90439-2).
- [158] V. Afshari, C. Dehghanian, Effects of grain size on the electrochemical corrosion behaviour of electrodeposited nanocrystalline Fe coatings in alkaline solution, *Corros. Sci.* 51 (2009) 1844–1849. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.05.015>.
- [159] P. Hancock, J.E.O. Mayne, The inhibition of the corrosion of iron in neutral and alkaline solutions. I, *J. Appl. Chem.* 9 (2007) 345–352. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010090701>.
- [160] W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, J.R. Al-Ajmi, Electrochemical behaviour of cobalt in aqueous solutions of different pH, *J. Appl. Electrochem.* 30 (2000) 693–704. <https://doi.org/10.1023/A:1003893122201>.
- [161] C. Jiang, M. Feng, M. Chen, K. Chen, S. Geng, F. Wang, Corrosion behaviour of iron and nickel aluminide coatings under the synergistic effect of NaCl and water vapour, *Corros. Sci.* 187 (2021) 109484.

- <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109484>.
- [162] ISO, UNE-EN ISO 6507-1:2018. Metallic materials - Vickers hardness test - Part 1: Test method (ISO 6507-1:2018), 2018 (2018).
- [163] C. Wang, W. Ji, Z. Fu, Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1334–1338. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2014.03.014>.
- [164] K.R. Cardoso, B. da S. Izaias, L. de S. Vieira, A.M. Bepe, Mechanical alloying and spark plasma sintering of AlCrCuFeZn high entropy alloy, *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 36 (2020) 1861–1869. <https://doi.org/10.1080/02670836.2020.1839195>.
- [165] S. Praveen, A. Anupam, R. Tilak, R.S. Kottada, Phase evolution and thermal stability of AlCoCrFe high entropy alloy with carbon as unsolicited addition from milling media, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 57–61. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.040>.
- [166] E. Colombini, R. Rosa, L. Trombi, M. Zadra, A. Casagrande, P. Veronesi, High entropy alloys obtained by field assisted powder metallurgy route: SPS and microwave heating, *Mater. Chem. Phys.* 210 (2018) 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.065>.
- [167] I. Csáki, S.N. Karlsdottir, S. Serghiuță, G. Popescu, M. Buzatu, L.E. Geambazu, C.A. Manea, CoCrFeNiMo high entropy alloy produced by solid state processing, *Key Eng. Mater.* 750 KEM (2017) 15–19. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.750.15>.
- [168] C.D. Gómez-Esparza, F. Baldenebro-López, L. González-Rodelas, J. Baldenebro-López, R. Martínez-Sánchez, Series of nanocrystalline NiCoAlFe(Cr, Cu, Mo, Ti) high-entropy alloys produced by mechanical alloying, *Mater. Res.* 19 (2016) 39–46. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0668>.
- [169] Y.X. Zhuang, W.J. Liu, Z.Y. Chen, H.D. Xue, J.C. He, Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 556 (2012) 395–399.

- <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.07.003>.
- [170] R. Oberacker, Powder Compaction by Dry Pressing, *Ceram. Sci. Technol.* 3–4 (2013) 1–37. <https://doi.org/10.1002/9783527631940.ch32>.
- [171] C. Ciotonea, R. Averlant, G. Rochard, A.S. Mamede, J.M. Giraudon, H. Alamdari, J.F. Lamonier, S. Royer, A Simple and Green Procedure to Prepare Efficient Manganese Oxide Nanopowder for the Low Temperature Removal of Formaldehyde, *ChemCatChem.* 9 (2017) 2366–2376. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700199>.
- [172] P. de Donato, C. Mustin, R. Benoit, R. Erre, Spatial distribution of iron and sulphur species on the surface of pyrite, *Appl. Surf. Sci.* 68 (1993) 81–93. [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(93\)90217-Y](https://doi.org/10.1016/0169-4332(93)90217-Y).
- [173] A.S. Lim, A. Atrens, ESCA studies of nitrogen-containing stainless steels, *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* 51 (1990) 411–418. <https://doi.org/10.1007/BF00348382>.
- [174] A.M. Beccaria, G. Poggi, G. Castello, Influence of passive film composition and sea water pressure on resistance to localised corrosion of some stainless steels in sea water, *Br. Corros. J.* 30 (1995) 283–287. <https://doi.org/10.1179/bcj.1995.30.4.283>.
- [175] Z. Bazhan, F.E. Ghodsi, J. Mazloom, The surface wettability and improved electrochemical performance of nanostructured  $\text{Co}_x\text{Fe}_3 - \text{xO}_4$  thin film, *Surf. Coatings Technol.* 309 (2017) 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.024>.
- [176] M.C. Biesinger, L.W.M. Lau, A.R. Gerson, R.S.C. Smart, The role of the Auger parameter in XPS studies of nickel metal, halides and oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 2434–2442. <https://doi.org/10.1039/c2cp22419d>.
- [177] A. Waskowska, L. Gerward, J.S. Olsen, A. Wakowska, L. Gerward, Related content  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ : properties and the high-pressure induced Jahn-Teller phase transition, *J. Phys. Condens. Matter.* 13 (2001) 2549--2562.

- [178] S. Pareek, D. Jain, D. Behera, S. Sharma, R. Shrivastava, A review on inhibitors alleviating copper corrosion in hostile simulated sea-water (3.5 wt.% nacl solution), *Mater. Today Proc.* 43 (2021) 3303–3308. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.966>.
- [179] B.N. Mondal, A. Basumallick, P.P. Chattopadhyay, Magnetic properties of binary Cu50-(Ni, Fe and Co)50 alloys prepared by ball milling and isothermal annealing, *Mater. Chem. Phys.* 110 (2008) 490–493. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.03.005>.
- [180] F. Hadeif, A. Otmani, A. Djekoun, J.M. Grenèche, Investigation of mechanosynthesized Fe50Ni40Al 10 powders, *J. Magn. Magn. Mater.* 343 (2013) 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.074>.
- [181] B.N. Mondal, A. Basumallick, P.P. Chattopadhyay, Effect of isothermal treatments on the magnetic behavior of nanocrystalline Cu-Ni-Fe alloy prepared by mechanical alloying, *J. Magn. Magn. Mater.* 309 (2007) 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.07.011>.
- [182] B.N. Mondal, A. Basumallick, D.N. Nath, P.P. Chattopadhyay, Phase evolution and magnetic behaviour of Cu-Ni-Co-Fe quaternary alloys synthesized by ball milling, *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 358–362. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.03.036>.
- [183] M. Hofinger, C. Turk, M. Ognianov, H. Leitner, R. Schnitzer, Precipitation reactions in a Cu-Ni-Al medium carbon alloyed dual hardening steel, *Mater. Charact.* 160 (2020) 110126. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110126>.
- [184] D. Kim, K. Kim, H. Kwon, Interdiffusion and intermetallic compounds at al/cu interfaces in al-50vol.%cu composite prepared by solid-state sintering, *Materials* (Basel). 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14154307>.
- [185] J. Eckert, L. Schultz, K. Urban, Formation of quasicrystalline and amorphous phases in mechanically alloyed Al-based and TiNi-based alloys, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 1497–1506.

- [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(91\)90235-S](https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90235-S).
- [186] N.S. Saadi, L.B. Hassan, T. Karabacak, Metal oxide nanostructures by a simple hot water treatment, *Sci. Rep.* 7 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07783-8>.
- [187] Z.H. Ibupoto, K. Khun, V. Beni, M. Willander, Non-Enzymatic Glucose Sensor Based on the Novel Flower Like Morphology of Nickel Oxide, *Soft Nanosci. Lett.* 03 (2013) 46–50. <https://doi.org/10.4236/snls.2013.34a013>.
- [188] Y. Li, Z. Zhou, H. Xu, X. Liao, G. Cheng, M. Sun, L. Yu, Controllable synthesis of  $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ -rGO with enhanced oxygen reduction/evolution activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 18424–18431. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02196-x>.
- [189] F.B. Li, J.J. Chen, C.S. Liu, J. Dong, T.X. Liu, Effect of iron oxides and carboxylic acids on photochemical degradation of bisphenol A, *Biol. Fertil. Soils.* 42 (2006) 409–417. <https://doi.org/10.1007/s00374-006-0084-7>.
- [190] F.N. Sayed, V. Polshettiwar, Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–14. <https://doi.org/10.1038/srep09733>.
- [191] M.N. Spilde, D.E. Northup, P.J. Boston, R.T. Schelble, K.E. Dano, L.J. Crossey, C.N. Dahm, Geomicrobiology of cave ferromanganese deposits: A field and laboratory investigation, *Geomicrobiol. J.* 22 (2005) 99–116. <https://doi.org/10.1080/01490450590945889>.
- [192] P.M.A. Sherwood, Introduction to Studies of Phosphorus-Oxygen Compounds by XPS, *Surf. Sci. Spectra.* 9 (2002) 62–66. <https://doi.org/10.1116/11.20030101>.
- [193] G. Fierro, R. Dragone, G. Moretti, P. Porta, XPS investigation on  $\text{Co-Cu}$  mixed oxide catalysts, *Surf. Interface Anal.* 19 (1992) 565–571. <https://doi.org/10.1002/sia.7401901105>.
- [194] C. Alex, S.C. Sarma, S.C. Peter, N.S. John, Competing Effect of  $\text{Co}_3^+$ -Reducibility and Oxygen-Deficient Defects Toward High Oxygen

- Evolution Activity in Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Systems in Alkaline Medium, ACS Appl. Energy Mater. 3 (2020) 5439–5447. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00297>.
- [195] R.P. Vasquez, CuO by XPS, Surf. Sci. Spectra. 5 (1998) 262–266. <https://doi.org/10.1116/1.1247882>.



## **Capítulo 5. Conclusiones**



En el marco de las aleaciones de alta entropía en el que se fundamenta esta tesis doctoral, el diseño, síntesis y la adecuada caracterización de las aleaciones son las principales estrategias de progreso en el tema de las HEAs. Estas aleaciones se definen por las premisas de que deben presentar cinco o más elementos en proporción equimolar y una microestructura de solución sólida. De la misma manera, han de cumplir con los parámetros termodinámicos de una entropía de mezcla  $\Delta S_{mez}$  igual a  $1,5R$  o superior, una diferencia de tamaño atómico  $\delta$  inferior o igual a  $6,6$  y un parámetro  $\Omega$  superior a  $1,1$ .

La contribución principal de la tesis ha sido ampliar los datos disponibles sobre la obtención de HEA y crear tres nuevas aleaciones a partir de los elementos Fe, Al, Ni, Cu y Co y que debían cumplir o asemejarse mucho a los parámetros termodinámicos de  $\Delta S_{mez}$  igual a  $1,5R$  o superior, una  $\delta$  inferior o igual a  $6,6$  y una  $\Omega$  superior a  $1,1$ . Las proporciones de los elementos no serían equimolares, para verificar si es una norma imprescindible en la obtención de las HEAs FeAlNiCuCo en proporciones no equimolares mediante aleación mecánica. Los resultados logrados han permitido demostrar que esta definición de HEA no es concluyente y, por lo tanto, se evidencia la necesidad de la comunidad científica de actualizarla. Además, se ha realizado un estudio de condiciones de síntesis por aleación mecánica para la optimización y logro de una microestructura en solución sólida. Por último, se han analizado y justificado tanto la evolución de la microestructura en las diferentes aleaciones, como sus propiedades en varias áreas.

A partir de los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis y su correspondiente discusión se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- **Ha sido posible sintetizar tres aleaciones de alta entropía, HEA, no-equimolares nanoestructuradas cuya microestructura presenta una única solución sólida.** Con el estudio del diseño específico de las aleaciones, se logra encontrar proporciones de los elementos deseados que cumplen la mayoría de los criterios termodinámicos mencionados o tienen valores muy próximos:  $\text{Fe}_{51}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{11}\text{Cu}_{10}\text{Co}_5$ ,  $\text{Fe}_{34}\text{Al}_{24}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{11}\text{Co}_{11}$  y  $\text{Fe}_{27}\text{Al}_{23}\text{Ni}_{22}\text{Cu}_{18}\text{Co}_9$ .
- **La síntesis mediante aleación mecánica de alta energía ha sido la adecuada para la obtención de las aleaciones diseñadas.** La síntesis de las tres aleaciones diseñadas se realiza mediante aleación mecánica, tras la optimización de los parámetros de molienda. Se concluye que la velocidad adecuada para las tres aleaciones es de 300 rpm, ratio bolas:polvo de 20:1 y tiempo mínimo para la HEA1 y HEA2 es de 40 horas y para la HEA3 de 20 horas. La elección de esta técnica ha sido la adecuada, ya que se ha conseguido de forma satisfactoria en los tres casos, la solución sólida buscada. Se ha alcanzado este objetivo, incluso aunque los elementos no muestren cantidades equimolares y algunos pares sean inmiscibles entre ellos.
- **Las aleaciones presentan estabilidad térmica hasta los 600°C.** El proceso de aleado mecánico introduce tensión y defectos en la red cristalina. Estos factores han favorecido a la inestabilidad de las aleaciones a temperaturas superiores de 600°C, debido a la disgregación del cobre y a la formación de fases secundarias energéticamente más favorables, limitando su temperatura de sinterizado.

- **La solución sólida alcanzada en cada una de las tres aleaciones presenta una distribución aleatoria de los átomos en la red cristalina.** Ambos parámetros se han confirmado por técnicas de caracterización como FESEM-EDS, difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer. Estas técnicas se consideran indispensables para la caracterización de estas aleaciones, ya que han aportado valiosa información estructural adicional de las aleaciones.
- **Las HEAs sintetizadas adoptan la estructura cristalina del metal que hace de huésped de los otros metales en el proceso de su formación.** Con DRX y FESEM-EDS se ha demostrado que las HEAs están nanoestructuradas y poseen estructuras cristalinas de CC para la HEA1 y 2 y CCC para la HEA3. También han facilitado entender el mecanismo de difusión de los diferentes elementos en función del tiempo. Concluyendo que para la HEA1 y 2 el hierro es elemento que acoge al resto de elementos en su red. En el caso de la HEA3 el mecanismo es compuesto, se inicia con el níquel como elemento huésped y al aumentar el tiempo de molienda, la estructura cristalina adopta parámetros de red similares a los del cobre inicial.
- **Las tres aleaciones muestran propiedades magnéticas de material ferromagnético blando.** Hay una clara relación entre el magnetismo y la formación de la fase sólida, puesto que, en este punto, los parámetros magnéticos tienden a estabilizarse. Los resultados numéricos encontrados sitúan a las tres aleaciones HEA como ideales para núcleo de transformadores y motores. De todas ellas, la HEA3 es la que presenta los mejores resultados para esta aplicación.

- **A partir del método de síntesis, las partículas de HEA adquieren porosidad adecuada para aplicaciones específicas.** El área superficial específica encontrada en el estudio mediante área superficial BET no es muy grande para las tres aleaciones. El estudio mediante porosimetría concluye que los poros en las tres aleaciones no son de gran tamaño. A pesar de ello, son candidatas perfectas para el estudio como nuevos catalizadores o materiales para la eliminación de contaminantes en disoluciones acuosas.

En su conjunto, este estudio demuestra la posibilidad de diseñar y sintetizar una aleación HEA en la que sus elementos no se encuentran en proporciones equimolares, manteniendo el objetivo de la obtención de una solución sólida. Por lo tanto, en la definición de las aleaciones de alta entropía, se puede recomendar introducir los metales en proporciones equimolares pero ello no condiciona la formación de una única solución sólida ya que como se ha demostrado ninguna de las tres composiciones estudiadas cumplía con exactitud esta relación y en las tres se ha formado una única solución sólida. Igualmente, se han caracterizado y estudiado los mecanismos de las nuevas aleaciones, aportando así nuevos datos e información que brindan la oportunidad de revelar con más facilidad la aplicación de las nuevas aleaciones obtenidas.

## Capítulo 6. Acciones futuras



Al finalizar el plazo disponible para la realización del trabajo y una vez obtenidas todas las conclusiones, se abren nuevas líneas de investigación sobre las aleaciones sintetizadas. Algunas de ellas no se han podido realizar debido a la dificultad y el tiempo de estudio que presentan. A continuación, se plantearán algunos puntos como posibles investigaciones futuras:

- Estudiar en profundidad los tamaños de cristal de las diferentes aleaciones mediante microscopía electrónica de transmisión. Estos nuevos datos permitirían analizar más a fondo los mecanismos de formación de la aleación y permitiría identificar con más claridad los óxidos formados en las aleaciones HEA1 y HEA2.
- Determinar la influencia de los óxidos obtenidos en las aleaciones HEA1 y HEA2. La precipitación controlada de los óxidos de aluminio a lo largo de toda la microestructura podría conferir propiedades particulares a las aleaciones.
- Optimizar la compactación y la sinterización de las aleaciones HEA producidas. Combinar el proceso de compactación y sinterización en la misma etapa con el objetivo de minimizar los poros en toda la pieza. A su vez, se podrían contemplar otras vías de procesamiento, como un laminado posterior a la compactación para la creación de piezas más resistentes. Una vez se confirma la disminución de la porosidad en las piezas finales, realizar un estudio de sus propiedades mecánicas para determinar qué proceso es el que confiere mejores propiedades.
- Plantear la posibilidad de introducir un nuevo elemento a la aleación que estabilice el cobre y le dificulte su disgregación de la solución sólida a temperaturas superiores a 600°C. Con esta adición, se mejoraría la estabilidad térmica de la aleación y se facilitaría su sinterización en piezas de mayor tamaño.
- Investigar la aplicabilidad de las aleaciones sintetizadas en este trabajo como elemento catalítico o material para la eliminación de

contaminantes en agua. La naturaleza magnética de las aleaciones facilitaría su eliminación de las aguas una vez el contaminante ha sido adsorbido. Las propiedades magnéticas de las tres aleaciones también las hacen ideales como núcleo de transformadores y motores. La exploración de esta área también resultaría muy atractiva.

- Publicar todos los resultados recopilados en tres artículos, actualmente en elaboración. El primero basado en el hecho de que no es necesario que las proporciones de las HEA sean equiatómicas para la obtención de la solución sólida. El segundo, centrándose en el mecanismo de formación de la solución sólida durante la molienda y en las propiedades físico-químicas de las aleaciones. El último, profundizaría en las propiedades de resistencia a la corrosión, en el área específica y en las aplicaciones que pueden derivar de estas dos propiedades.

- Finalmente, para ampliar el conocimiento y para seguir con el debate de la definición establecida de aleaciones de alta entropía sería interesante plantear el diseño de una aleación de cinco o más elementos, que podrían ser los mismos que los estudiados, pero que esta vez las proporciones no cumplieran con los parámetros termodinámicos establecidos. Realizar la síntesis mediante varias rutas y comprobar si, aun así, se obtiene la solución sólida.

## **Contribuciones a congresos**



**Congreso:** EuroPM 2018: Congress & Exhibition

**Fecha y lugar:** Octubre 2018, Bilbao (Spain)

**Título:** Study of the phase transformation and mechanical properties of high entropy alloys based on Fe by mechanical alloying.

**Autores:** Isabel Lopez-Jimenez; Nuria Llorca-Isern; Alisiya Biserova-Tahchieva; Juan Jose Suñol-Martinez; Antoni Roca.

**Participación:** Poster

### Abstract

High entropy alloy (HEA) has been obtained by high energy mechanical alloying (MA) from elemental metal powder mixture - Fe, Al, Ni, Cu, Co. Different milling rotation speeds (200 and 300 rpm) and various milling time were applied. X-Ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy and Energy Dispersive X-Ray spectrometry (SEM-EDS) were carried out to study the phase evolution of the microstructure. Magnetic behavior was also determined through magnetization technique entailing their ferromagnetic behavior related to the microstructural changes. Samples were annealed at different temperatures in order to analyze the phase stability of the system. The results let us propose the configuration for the system to be applied.



14 - 18 October 2018  
Bilbao, Spain



