



**Universidad Michoacana de  
San Nicolás de Hidalgo**



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA**

# **TESIS**

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DEL SiC EN LAS  
PROPIEDADES DE CORROSION EN LAS ALEACIONES  
DE ALTA ENTROPÍA (FeCoCrCuNi Y FeCoCrNiMn)”.**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA MECÁNICA**

**PRESENTA:**

**ING. CINTYA ARROYO ARROYO**

**ASESOR:**

**DR. LUIS BÉJAR GÓMEZ**

**CO-ASESOR:**

**DR. CLAUDIO AGUILAR RAMÍREZ**

Morelia, Michoacán, Noviembre del 2020.

## Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi familia por el apoyo moral que me brindaron para realizar este proyecto.

También agradezco a CONACYT por el apoyo económico que me dieron al concederme la beca para el estudio de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica, la cual cursé en la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por lo tanto, estoy más que agradecida con esta institución que me ha visto crecer académicamente desde mis estudios de preparatoria.

Al Dr. Luis Béjar Gómez le agradezco infinitamente por la confianza y oportunidad que me concedió para poder cursar la Maestría, además por aceptarme como su alumna y guiarme en el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Claudio Aguilar por su apoyo y colaboración en el desarrollo experimental de este proyecto, ya que me facilitó las instalaciones del laboratorio de RPM, en la Universidad Técnica Federico Santa María.

Al equipo del laboratorio RPM les agradezco por sus enseñanzas, vivencias que tuvimos mientras estuve allá, además del cariño y apoyo que me brindaron.

A mis compañeros de Posgrado (Maestría y Doctorado) les agradezco por su amistad y apoyo incondicional que me dieron durante estos dos años.

Igualmente, quiero agradecer a mis sinodales Dr. Erasmo Cadenas, Dr. Juan Felipe Soriano y a la Dra. Lada Domratcheva por sus consejos, aportaciones al revisar este trabajo y por escucharme al exponerlo.

Para terminar, agradezco a todos los que forman parte de Posgrado de Ingeniería Mecánica, porque me aportaron conocimientos, apoyo y ánimo para poder graduarme como M.C.

## INDICE

Agradecimientos .....	2
INDICE DE TABLAS .....	5
INDICE DE FIGURAS .....	6
Resumen.....	8
Abstract .....	9
Capítulo 1 .....	10
1.1 Introducción .....	10
1.2 Definición del problema .....	12
1.3 Hipótesis.....	12
1.4 OBJETIVOS .....	12
OBJETIVO GENERAL.....	12
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
Capítulo 2 DISCUSIÓN DE LA LITERATURA .....	13
2.1 Introducción de las aleaciones de alta entropía .....	13
Historia .....	14
Usos en ingeniería .....	15
2.2 Aleaciones de alta entropía por metalurgia de polvos. ....	17
Aleado Mecánico.....	17
FeCoCrCuNi .....	19
FeCoCrNiMn .....	22
2.3 Propiedades de las HEAs .....	28
Mecánicas.....	28
Tribológicas .....	31
Corrosión .....	34
2.4 Aspectos termodinámicos de la disociación de SiC. ....	39
Reacción “in situ” durante la sinterización. ....	39
Estudios realizados sobre disociación del SiC .....	39
CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	46
3.1 Materiales y reactivos .....	46
3.2 Equipos .....	48
3.3 Metodología .....	52

Objetivo específico 1. Estudiar el efecto del tiempo de molienda en la formación de la estructura FCC en las aleaciones de alta entropía (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn). .....	52
Objetivo específico 2. Analizar el efecto de la adición del SiC sobre las propiedades de corrosión (polarización potenciodinámica) de las aleaciones de alta entropía FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn. ....	53
CAPITULO 4° ANALISIS DE RESULTADOS .....	56
4.1 Resultados del objetivo específico 1. ....	56
Resultados de la Actividad 1. ....	56
Resultados de la actividad 2. ....	57
4.2 Resultados del objetivo específico 2. ....	59
Resultados para las HEAs sin SiC: .....	59
Resultados para las HEAs con SiC.....	66
CAPITULO 5 Conclusiones .....	76
Recomendaciones y sugerencias .....	77
Anexos.....	78
Bibliografía .....	80

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1 Análisis antibacterial de HEAs [17].	16
Tabla 2 Composición química de la HEA Fe <sub>x</sub> CoCrNiMn	29
Tabla 3 Parámetros de corrosión de AM CoCrFeMnNi y As-cast CoCrFeMnNi, obtenidos de [58].	35
Tabla 4 Características de los polvos puros	46
Tabla 5 Características del agente controlante.	46
Tabla 6 Características de accesorios de molienda.	46
Tabla 7 Composición química del argón utilizado.	47
Tabla 8 Composición química de aleaciones.	53
Tabla 9 Resultados de las pruebas de corrosión de las HEAs sin SiC.	65
Tabla 10 Resultados de las pruebas de corrosión de las HEAs con SiC.	75
Tabla 11 Datos para el cálculo de peso equivalente (EW).	78
Tabla 12 Datos para el cálculo de velocidad de corrosión.	78
Tabla 13 Densidad y porosidad de las probetas sinterizadas	79

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1 No. de publicaciones en revistas de HEAs sintetizadas por AM[13].	15
Figura 2 Imagen del mecanismo bola/polvo. Obtenida de [21].	17
Figura 3 Patrones de difracción de los polvos aleados, en función al tiempo de molienda. a) AlCoCrCuFe y b) NiCoCrCuFe[26].	19
Figura 4 Patrones de difracción reportados para confirmar la formación de fases[26].	20
Figura 5 Imágenes de MEB reportadas de las 2 aleaciones[26].	20
Figura 6 Patrones de difracción de la formación de fases por aleado mecánico a 15h de molienda reportado por los autores[27].	21
Figura 7 Patrones de difracción de la HEA. Obtenida de [32].	23
Figura 8 Imágenes de SEM de los polvos aleados[35]	25
Figura 9 Patrones de difracción de los polvos aleados a 20 y 60 min[35].	25
Figura 10 Grafica de dureza Vickers contra composición de Ni (at%), copiada de [53].	29
Figura 11 Gráficas de resultados de las pruebas mecánicas, obtenidas de [54]	30
Figura 12 Curvas de tensión de compresión vs deformación para la aleación Nb25Mo25Ta25W25 obtenida a (a) temperatura ambiente y (b) temperaturas elevadas, obtenida de [49].	31
Figura 13 (a) Tasa de erosión acumulada (b) período de incubación, (c) tasa media de erosión en profundidad y (d) los resultados de correlación para revestimientos de aleación de alta entropía y SS316L acero sometido a condiciones de erosión por impacto de líquidos. Imagen tomada de[55].	32
Figura 14 La variación de las tasas de desgaste de (a) el compuesto autolubricante CoCrFeNi HEA y CoCrFeNi-Ag-BaF2 / CaF2 y (b) las bolas de superaleación de Inconel-718 acopladas con temperaturas de prueba. Imagen tomada de [56].	33
Figura 15 Curvas de polarización potenciodinámica del acero Q235 y VHPS-ed CoCrFeNi(Cu) en una solución 3.5 % NaCl. Obtenida de [57].	35
Figura 16 a) Curvas de potencial vs tiempo, b) Curvas de polarización; de AM HEA y As-cast HEA. Obtenida de [58].	36
Figura 17 Curvas de polarización de las HEAs estudiadas. Obtenidas de [59].	37
Figura 18 Curvas de polarización de la HEA recién construida, recocida y del acero 304L[60].	38
Figura 19 Imágenes y perfil de concentración del compuesto 3SiCp / Fe sinterizado a 1423 K durante 1 h Imágenes (a) MO y (b) MEB de la zona de reacción (c) Perfil de concentración de EDS de Fe y Si de la zona de reacción (d) perlita, obtenidas de [68].	40
Figura 20 a) imagen de MEB del nódulo de grafito de la muestra Fe + 0.6C + 3SiC. b) análisis EDS (line scan) del nódulo de grafito. Obtenido de [8].	41
Figura 21 Patrones de difracción del compuesto Fe + 0.6C + 3SiC sinterizado a 650, 850, 950, 1050, 1100, 1150 y 1200 ° C durante 10 min. Obtenida de [70].	42
Figura 22 Imágenes de MEB con análisis puntual EDS de la aleación Fe+0.8%C+3SiC con diferentes tamaños de partícula del SiC. a) ~100 μm, b) ~ 50 μm y c) ~10 μm. Obtenida de [71].	45
Figura 23 Imagen del molino planetario	48
Figura 24 Imagen de la cámara de guantes.	48
Figura 25 Imagen del molino mezclador.	49
Figura 26 Imagen del horno tubular.	49
Figura 27 Imagen del microscopio óptico.	50
Figura 28 Imagen del MEB.	50

Figura 29 Imagen del difractómetro utilizado.....	51
Figura 30 Imagen de la celda electroquímica y el potencióstato.....	51
Figura 31 Patrones de difracción de los polvos puros utilizados. ....	56
Figura 32 Patrones de difracción de las alícuotas tomadas de la HEA 1 a los diferentes tiempos de molienda. ....	57
Figura 33 Patrones de difracción de las alícuotas tomadas de la HEA 2 a los diferentes tiempos de molienda. ....	58
Figura 34 Micrografías de las HEAs a 500x. (a) HEA 1 (b) HEA 2.....	59
Figura 35 Imágenes de MEB. (a) HEA 1 y (b) HEA 2 .....	60
Figura 36 Imagen de EDS de SEM (mapeo químico) para la HEA 1.....	61
Figura 37 Imagen de EDS de SEM (mapeo químico) para la HEA 2.....	61
Figura 38 Patrones de difracción de las HEAs después de la sinterización. (a) es para la HEA 1 y (b) para la HEA 2. ....	62
Figura 39 Curva de Tafel de la HEA 1 .....	64
Figura 40 Curva de Tafel de la HEA 2. ....	65
Figura 41 Micrografías de las HEAs SiC a 500x. (a) HEA 1 y (b) HEA 2. ....	66
Figura 42 Imagen de MEB de la HEA 1 SiC. (a) 1000x y (b) 5000x.....	67
Figura 43 EDS puntual de la HEA 1 con SiC, zona rica en Cu.....	68
Figura 44 EDS puntual de la HEA 1 con SiC, zona rica en Cr.....	69
Figura 45 EDS puntual de la HEA 2, zona rica en C y Si. ....	70
Figura 46 Line scan de la HEA 2 en la zona rica en C y Si. ....	71
Figura 47 Imagen de EDS (mapeo químico) de la HEA 1 con SiC. ....	72
Figura 48 Imagen de EDS (mapeo químico) de la HEA 2 con SiC .....	72
Figura 49 Patrones de difracción de las HEAs con SiC después de la sinterización. (a) es para la HEA 1 SiC y (b) para la HEA 2 SiC.....	73
Figura 50 Curva de Tafel de la HEA 1 con SiC.....	74
Figura 51 Curva de Tafel de la HEA 2 con SiC.....	75

## Resumen

Las aleaciones de alta entropía (HEA) FeCoCrNiCu y FeCoCrNiMn fueron sintetizadas por aleado mecánico. Los elementos puros que componen dichas aleaciones fueron aleados en un molino planetario (FRITSCH, modelo PULVERISETTE 5), a 300 rpm con una relación bola/polvo de 10:1 y una relación bola/bola de 1:1 (con diámetros de bola de 8 y 12 mm) durante 120 h efectivas. Posteriormente se tomaron alícuotas a las 2, 5, 15, 30, 60, 100 y 120 h de molienda efectiva, éstas fueron analizadas por difracción de rayos X (DRX), donde se observó que a las 100 h de molienda efectiva se encontró una sola fase cúbica centrada en las caras (FCC) en las 2 HEAs. Se mezclaron los polvos aleados a 100 h con el 3% SiC (HEA 1 SiC y HEA 2 SiC) buscando la disociación del SiC durante la sinterización en un horno tubular de alta temperatura (Nabertherm modelo RHTC 80-450/15) bajo una atmósfera de argón, a 1100° C durante 2 h. También se sinterizaron sólo los polvos aleados a 100 h de las 2 aleaciones (HEA 1 y HEA 2) a las mismas condiciones.

Las probetas sinterizadas (HEA 1, HEA 1 SiC, HEA 2 y HEA 2 SiC) fueron analizadas mediante Microscopio óptico (MO), Microscopio electrónico de barrido (MEB) y DRX. Donde se encontró que existen 2 fases en su microestructura; tanto en las HEA 1 y HEA 1 SiC como en las HEA 2 y HEA 2 SiC. Estas fases presentes corresponden a una estructura FCC y FCC + Cu para la HEA 1 y HEA 1 SiC, mientras que para la HEA 2 y HEA 2 SiC las dos fases presentes son FCC. Las imágenes del MEB muestran la presencia de partículas de SiC en la HEA 2 SiC, mientras que en la HEA 1 SiC no se encontraron partículas del SiC.

Las pruebas de corrosión (polarización potenciodinámica) realizadas en 3.5 % NaCl, nos muestran que aumenta la velocidad de corrosión con la adición de SiC para la HEA 1, para la HEA 2 disminuye la velocidad de corrosión con la adición de SiC.

Palabras Clave: Aleaciones de alta entropía, Aleado Mecánico, Sinterización, Velocidad de corrosión, Carburo de Silicio.



## Abstract

The high entropy alloys (HEA) FeCoCrNiCu and FeCoCrNiMn were synthesized by mechanical alloying. The pure elements that make up these alloys were alloyed in a planetary mill (FRITSCH, model PULVERISETTE 5), at 300 rpm with a ball / powder ratio of 10: 1 and a ball / ball ratio of 1: 1 (with ball diameters of 8 and 12 mm) for an effective 120 h. Afterwards, aliquots were taken at 2, 5, 15, 30, 60, 100 and 120 h of effective grinding, they were analyzed by X-ray diffraction (XRD), where it is found that at 100 h of effective grinding it was found single face-centered cubic phase (FCC) in the two HEAs. The alloyed powders were mixed at 100 h with 3% SiC (HEA 1 SiC and HEA 2 SiC) looking for dissociation of SiC during sintering in a high temperature tube furnace (Nabertherm model RHTC 80-450 / 15) under an atmosphere of argon, at 1100 ° C for 2 h. The powders alloyed at 100 h of the 2 alloys (HEA 1 and HEA 2) with out SiC were also sintered under the same conditions.

The sintered specimens (HEA 1, HEA 1 SiC, HEA 2 and HEA 2 SiC) were analyzed by Optical Microscope (MO), Scanning Electron Microscope (SEM) and XRD. Where it was found that there are 2 phases in its microstructure; both in HEA 1 and HEA 1 SiC and in HEA 2 and HEA 2 SiC. These present phases correspond to an FCC and FCC + Cu structure for HEA 1 and HEA 1 SiC, while for HEA 2 and HEA 2 SiC the two phases present are FCC. The SEM images show the presence of SiC particles in HEA 2 SiC, while in HEA 1 SiC no SiC particles were found.

The corrosion tests (potentiodynamic polarization) carried out in 3.5% NaCl, show us that the corrosion rate increases with the addition of SiC for HEA 1, for HEA 2 the corrosion rate decreases with the addition of SiC.

# Capítulo 1

## 1.1 Introducción

La creciente demanda de sistemas eficientes energéticamente ha aumentado considerablemente la severidad de los contactos tribológicos, aumentando así las fallas operativas en los diseños tradicionales. La alta fricción y la resistencia insuficiente al desgaste conducen a un desperdicio de energía significativo, lo que resulta en fallas prematuras en muchos casos. Por lo tanto, es esencial seleccionar un material con alta resistencia al desgaste y resistencia óptima a la fricción para un mejor rendimiento y una vida útil más larga [1]. Además, el estado de lubricación en muchos componentes es desconocido y generalmente opera en los regímenes de lubricación mixta y límite.

Las propiedades tribológicas de las piezas deslizantes determinan la eficiencia, la reactividad y la durabilidad de los equipos mecánicos que sirven en condiciones extremas, como alta temperatura, criogénica, vacío, alta velocidad y carga pesada. Sin embargo, es difícil usar compuestos convencionales, lubricantes con aceite o grasa son altamente deseables para aplicaciones tribológicas a altas temperaturas debido a sus notables propiedades.

En particular, la lubricación sólida y los lubricantes sólidos son una de las opciones más prometedoras para controlar la fricción y el desgaste en los sistemas modernos de eficiencia energética. Varios materiales inorgánicos (por ejemplo, metal de transición, grafito, nitruro de boro hexagonal, ácido bórico) pueden proporcionar una excelente lubricación. La mayoría de estos sólidos deben su lubricidad a una estructura cristalina laminar o estratificada. Algunos otros (por ejemplo, metales blandos, politetrafluoroetileno, poliamida, ciertos óxidos y fluoruros de tierras raras, diamantes como los carbonos (DLC)) también pueden proporcionar lubricación, aunque no tienen una estructura de cristal en capas [2].

Las aleaciones de alta entropía (HEA) han surgido recientemente como un nuevo tipo de aleaciones metálicas que mostraron un gran potencial para aplicaciones de ingeniería debido a su alta resistencia al desgaste y resistencia a las altas temperaturas, excelente inercia química y alta dureza [3]. Se definen como aleaciones de solución sólida que contienen más de cinco elementos principales en porcentaje atómico igual o casi igual (at%) [4].

Se han adoptado diversas técnicas para sintetizar HEA, como la fusión por arco al vacío, solidificación rápida, recubrimiento, y la aleación mecánica (AM). Aparte de AM, en todos los demás procesos, los autores informaron segregación y precipitaciones junto con estructuras cristalinas simples, que son comunes al manipular elementos con una amplia gama de puntos de fusión. AM es un proceso de molienda de bolas de alta energía que puede conducir a microestructuras estables con una mejor homogeneidad que otras

técnicas de procesamiento sin equilibrio. La extensión de la solubilidad sólida con buena homogeneidad y el procesamiento a temperatura ambiente son las principales ventajas de AM sobre la ruta de fundición, especialmente con sistemas multicomponentes con grandes diferencias en los puntos de fusión. Además, AM también puede producir una estructura nanocrystalina, que es útil para mejorar las propiedades mecánicas en estas aleaciones [5].

Explorar las HEA como una matriz para una generación de compuestos constituye un enfoque novedoso con implicaciones de ingeniería potencialmente grandes. Por ejemplo, Fan y colaboradores [6], produjeron un compuesto in situ basado en (FeCrNiCo) Al<sub>0.75</sub>Cu<sub>0.25</sub> con 10% en volumen de TiC usando la síntesis de alta temperatura auto propagable. La microestructura compuesta consistía en la matriz FCC + BCC con partículas de TiC que tenían un tamaño de hasta 7  $\mu\text{m}$  [7][5].

Según la literatura, las partículas de SiC insertadas en un HEA tradicional que contiene, por ejemplo, Co, Fe, Ni o Cr, deberían reaccionar para formar siliciuros y carburos a partir de 800 ° C, con una posible liberación adicional de Si o C que puede ingresar al HEA para formar soluciones sólidas sustitucionales o intersticiales. Sin embargo, la difusión lenta, que es típica de muchos HEA, asegura que algunos SiC pueden resistir la exposición a dichos metales a alta temperatura durante un período de tiempo limitado. Por lo tanto, el SiC puede considerarse como un posible candidato como refuerzo reactivo en HEA, ofreciendo múltiples mecanismos de fortalecimiento dictados por la formación de soluciones sólidas, de siliciuros y carburos y por la presencia residual de SiC sin reaccionar [7].

En los últimos años, Binder et al [8]. Desarrollaron otra forma de incorporar una fase de lubricación en un material compuesto. En estos materiales, la fase de lubricación (grafito) se genera in situ mediante la disociación de SiC en hierro durante la sinterización, lo que produce nódulos de grafito rodeados por un anillo de fase  $\alpha$ -Fe rica en silicio. Esta disociación de SiC y la formación de grafito proporciona un stock de lubricante sólido que forma una fina tribo-capa rica en grafito cuando el material se pone en contacto y se mueve de manera relativa con otra superficie, proporcionando así lubricación [9]. Esta nueva clase de acero autolubricante es producida por moldeo por inyección de metal y sinterización asistida por plasma (PADS), puede inducir coeficientes de fricción tan bajos como 0.04 y con resistencias a la tensión superiores a 1600 MPa dependiendo de los tratamientos térmicos y la composición química [10].

Con base en lo dicho, en este trabajo se sintetizan 2 aleaciones de alta entropía (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn) por metalurgia de polvos. Además, de la adición de SiC para buscar su disociación en la sinterización y formación de nódulos de grafito, para evaluar sus cambios en las propiedades mecánicas, y de corrosión.

## 1.2 Definición del problema

Hay pocos estudios sobre el efecto sobre la adición de SiC en aleaciones de alta entropía, FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn

## 1.3 Hipótesis

La adición de 3% de SiC a las aleaciones de alta entropía FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn, genera la formación de nódulos de grafito, sin perder sus propiedades de corrosión.

## 1.4 OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL:

Estudiar el efecto de la adición de SiC sobre las propiedades de corrosión de dos aleaciones de alta entropía (HEA) sintetizados por metalurgia de polvos (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn).

### OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

1. Estudiar el efecto del tiempo de molienda en la formación de la estructura FCC en las aleaciones de alta entropía (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn).
2. Analizar el efecto de la adición del SiC sobre las propiedades de corrosión (polarización potenciodinámica) de las aleaciones de alta entropía FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn.

## Capítulo 2 DISCUSIÓN DE LA LITERATURA

### 2.1 Introducción de las aleaciones de alta entropía

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) son una novedosa clase de material metálico con una estrategia de diseño diferente a la convencional, ya que la base de diseño típico es de uno o dos elementos principales; las HEAs están compuestas por 5 o más elementos principales [11][12][13].

Yeh definió a las HEAs como aleaciones de más de 5 componentes principales con concentraciones de 5 a 35% atómico; además de la definición de composición, algunos estudios sugieren que debería de existir la formación de una solución sólida con una sola fase.

Siguiendo la hipótesis de Boltzmann sobre la relación entre la complejidad de la entropía, la probabilidad de entropía configuracional,  $\Delta S_{conf}$ , durante la formación de una solución sólida a partir de  $n$  elementos con fracciones equimolares, puede calcularse a partir de la Ecuación 1 ; donde,  $R$  = la constante de gas ideal.

$$\Delta S_{conf} = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln(n)$$

*Ecuación 1*

Cuando  $n = 5$ ,  $\Delta S_{conf} = 1.6R$ , que se acerca al tamaño de la entropía de fusión de la mayoría de los compuestos intermetálicos. Como resultado, los compuestos intermetálicos están ausentes y la solución sólida única se construye con estructuras de un solo FCC, un solo BCC o FCC + BCC [12].

La formación de fases para las aleaciones multicomponentes se ha predicho calculando los parámetros  $\Omega$  y  $\delta$  para las aleaciones multicomponentes informadas. Aquí,  $\Omega$  se define como un parámetro de la entropía del tiempo de mezcla de la temperatura de fusión promedio de los elementos sobre la entalpía de la mezcla, es la desviación cuadrática media de los tamaños atómicos de los elementos. Muestra que la solución sólida estabilizada de alta entropía se encuentra en  $\Omega > 1.1$  y  $\delta < 6.6\%$  [14].

Aunque existen diferencias básicas en el concepto de composición de aleaciones entre HEA y aleaciones convencionales, los campos de investigación en HEA son similares a los de las aleaciones convencionales. Para la fabricación de HEA, también se aplican tres rutas principales: metalurgia de lingotes (IM), metalurgia de polvos (PM) y revestimiento y deposición. Para medir propiedades e investigar microestructuras de los HEA, métodos y las técnicas utilizadas para las aleaciones convencionales también son útiles para los HEA. Sin embargo, diferentes composiciones conducen a diferentes microestructuras y propiedades. Como resultado, las correlaciones entre la composición, el proceso, las

propiedades y la microestructura en los HEA proporcionan problemas de investigación ilimitados tanto para la curiosidad científica como para las ciencias aplicadas.

## Historia

Franz Karl Archard un científico metalúrgico del siglo XVIII, fue quien estudió aleaciones de multicomponentes equimásicos; con 5 o 7 elementos seleccionados de 8 elementos comunes incluyendo el hierro, cobre, zinc, etc. Los resultados mostraron que las propiedades eran diversas, pero no atractivas, es por esa razón que las aleaciones con multicomponentes principales en altas proporciones no fueron realizadas en cientos de años.

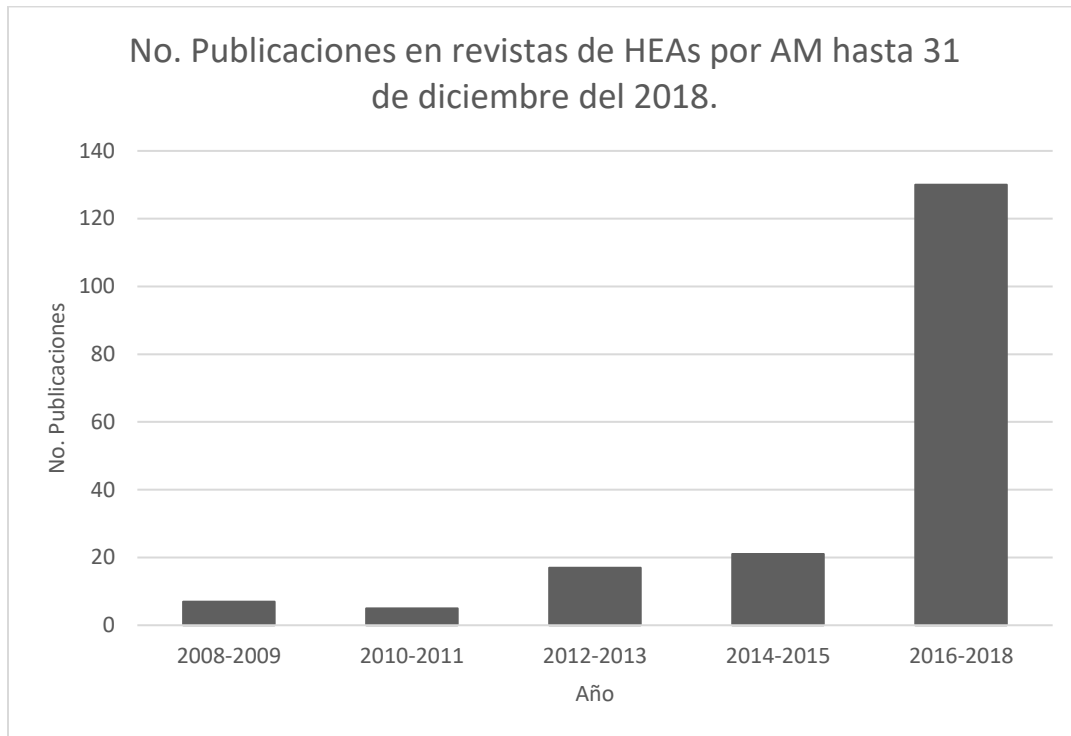
Dos publicaciones independientes en 2003 por S. Ranganathan en India, en el 2004 por Jian Wei Yeh en Taiwan y Brian Cantor en Reyno Unido, iniciaron la búsqueda de aleaciones raras en el mundo. Así fue como nació un nuevo término o concepto “Aleaciones de alta entropía (HEAs)” o “Aleaciones de elementos multiprincipales (MPEAs)”.

En 1981, Cantor inició la búsqueda en aleaciones de multicomponente equiatómico con su estudiante Arthur. Una de las aleaciones era con 20 componentes, encontraron que solo una composición de 20% atómico (CoCrFeMnNi) era de una sola fase FCC, lo que significó que esos 5 elementos se encontraban mezclados en una sola solución sólida. En el artículo publicado en el 2004, Cantor proporciona importantes conclusiones, la primera que en aleaciones con 20 y 16 componentes equiatómicos son multifase, cristalinos y frágiles. La otra conclusión importante es que el número total de fases siempre es significativamente menor que el número de equilibrio máximo permitido por la regla de fase de Gibbs e incluso menor que el número máximo permitido en condiciones de solidificación sin equilibrio.

En 1995, Yeh empezó a explorar el mundo de las MPEAs. Él creía que una alta entropía de mezcla podría mejorar la mezcla entre componentes y reducir el número de fases. En su investigación se prepararon 40 aleaciones con 59 componentes distintos mediante arc melting y se realizaron investigaciones sobre la microestructura, dureza y estado de corrosión. En ese estudio la típica estructura dendrítica fue observada y todas las aleaciones presentaron alta dureza en el rango de 590 a 890 Hv[15].

De allí en adelante, las investigaciones de las HEAs fueron en aumento.

La primera investigación de HEAs sintetizada por aleado mecánico fue hecha por Varalakshmi et al. quien produjo una aleación nanocristalina (AlCrCuFeTiZn) en el 2008. Desde entonces, el aleado mecánico ha sido progresivamente usado para producir HEAs nanocristalinas. La Figura 1 muestra el aumento de publicaciones en revistas sobre HEAs producidas por aleado mecánico [13].



*Figura 1 No. de publicaciones en revistas de HEAs sintetizadas por AM[13].*

## Usos en ingeniería

Gracias a los estudios realizados se ha concluido que las HEAs pueden ser sintetizadas, procesadas y analizadas como aleaciones convencionales.

Algunas de las características principales encontradas en las HEAs son:

- Tienen a formar una sola fase sólida como FCC o BCC con nanoestructuras o también con estructuras amorfas.
- Se encuentran en el rango de 100 a 1000 (Hv) de dureza.
- Tienen microestructuras con buena estabilidad térmica.
- Presentan un mecanismo de deformación “nano-twinning”.
- Tienen excelente resistencia al ablandamiento por recocido.
- Pueden tener endurecimiento por precipitación a altas temperaturas.
- Coeficiente de resistencia a la temperatura positivo y por lo tanto mantienen un alto nivel de resistencia a altas temperaturas.
- Excelente resistencia a la corrosión.
- Resistencia al desgaste.

Por todas estas propiedades especiales, las HEAs tienen alto potencial de aplicaciones; por ejemplo: herramientas, moldes, matrices, piezas mecánicas y piezas de hornos que necesitan gran resistencia térmica, materiales anticorrosivos de alta resistencia en plantas químicas, fundiciones de circuitos integrados e incluso aplicaciones marinas para tuberías y componentes de bombas que requieran una excelente resistencia a la corrosión; recubrimientos funcionales tales como el revestimiento rígido de cabezales y rollos de golf, recubrimiento duro y antiadherente para moldes y herramientas, barrera de difusión para interconexiones de Cu en circuitos integrados de ultra gran escala y películas magnéticas suaves para comunicaciones de ultra alta frecuencia [16].

Las HEAs son candidatos muy adecuados para el revestimiento duro debido a su alta dureza, resistencia al desgaste, resistencia al reblandecimiento a altas temperaturas, anticorrosión y combinaciones de las propiedades mencionadas anteriormente. Algunas HEAs ahora se fabrican en barras o polvos y luego se sueldan o se rocían térmicamente sobre la superficie de las herramientas y otros componentes[17].

Otras características funcionales de las HEAs que se han estudiado incluyen sus propiedades electromagnéticas y bioquímicas. La

Tabla 1 ilustra los resultados de 4 pruebas antimicrobianas de diferentes bacterias en las superficies de los recubrimientos de HEAs. Se considera que las unidades formadoras de colonias en los recubrimientos de HEAs se inhiben considerablemente, y las tasas antibacterianas para las 4 bacterias diferentes superan el 99,999%. Esto indica que tienen capacidades antibacterianas eficientes. Por lo tanto, los recubrimientos de HEAs tienen el potencial de aplicarse a varios electrodomésticos diarios como vajillas, utensilios de cocina, etc. Acompañados de alta dureza, resistencia al desgaste, antioxidación y anticorrosión.

*Tabla 1 Análisis antibacterial de HEAs [17].*

Nombre de la bacteria	Unidad formadora de colonias del grupo de comparación después de 24h	Unidad formadora de colonias del grupo ejemplo después de 24h	Actividad antimicrobial	Tasa antibacteriana (%)
S. aureus	$2.1 \times 10^6$	<10	5.32	>99.99
Escherichia coli	$1.1 \times 10^6$	<10	5.04	>99.99
Klebsiella pneumoniae	$1.6 \times 10^6$	<10	5.20	>99.99
Pseudomonas aeruginosa	$1.9 \times 10^6$	<10	6.28	>99.99



## 2.2 Aleaciones de alta entropía por metalurgia de polvos.

Hasta la fecha, los HEA se producen preferentemente a través de la metalurgia convencional, por ejemplo, fundición por arco o fusión por inducción[18][19]. Este tipo de producción resulta predominantemente en una microestructura dendrítica y para la homogeneización son necesarios tratamientos térmicos extensos. Además, el mecanizado necesario para la producción de piezas finales podría ser difícil debido a la alta dureza de las aleaciones. Por lo tanto, la metalurgia de polvos podría ser una alternativa.

Esta última ha adquirido gran relevancia en la síntesis de aleaciones de alta entropía, debido a que disminuye los defectos asociados a falta de homogeneidad, sirviendo además para el desarrollo de aleaciones de alta entropía nanocristalinas y amorfas.

Esta ruta agrupa todas las técnicas de estado sólido que involucran la fabricación de aleaciones y probetas a partir de polvos elementales o prealeados. Una de las características positivas de los productos obtenidos por metalurgia de polvos, es que el dimensionamiento y las terminaciones de los componentes suelen ser precisas, por lo que no se requieren procesamientos posteriores [20]. De modo general, la producción de piezas mediante metalurgia de polvos involucra tres etapas: aleado mecánico, compactación y sinterización.

### Aleado Mecánico

El proceso de aleado mecánico (AM) se describe mediante la repetida soldadura y fractura de partículas de polvo atrapadas entre los medios de molienda, cuya extensión depende de los atributos mecánicos de los componentes del polvo [21]. Este mecanismo se muestra en la Figura 2. Originalmente inventada para producir aleaciones reforzadas con dispersión de óxido (ODS), la técnica se ha aplicado con éxito para producir una variedad de materiales, como intermetálicos, compuestos ordenados, aleaciones de soluciones sólidas, estructuras amorfas, fases cuasicristalinas y nanocompuestos[13].

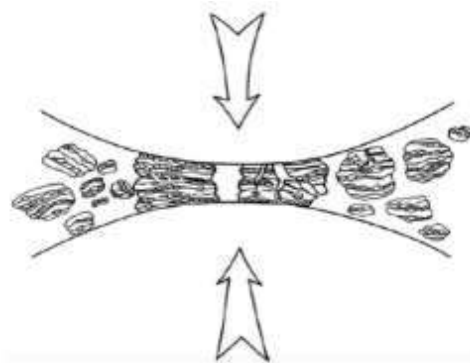


Figura 2 Imagen del mecanismo bola/polvo. Obtenida de [21].

Es a partir de estos esfuerzos que se genera deformación, fractura, aglomeración y soldadura en frío entre las partículas, que conlleva consigo la formación de soluciones sólidas y transformaciones de fases producto de la difusión inducida.

El éxito del aleado mecánico subyace en mantener cierto balance entre los mecanismos de fractura y soldadura en frío. Para esto, se utiliza comúnmente un agente de control de proceso (ACP), de naturaleza orgánica, de tal forma que reduce la unión entre partículas, partículas-bolas y partículas-paredes del contenedor[22].

Además del aumento de la entropía de configuración, AM brinda una mayor estabilidad a las fases de solución sólida en HEA.

El proceso real de AM comienza con la mezcla de los polvos en la proporción correcta y la carga de la mezcla de polvo en el molino junto con el medio de molienda (generalmente bolas de acero). Esta mezcla se muele para la longitud deseada de tiempo hasta que se alcanza un estado estable cuando la composición de cada partícula de polvo es la misma que la proporción de los elementos en la mezcla de polvo de partida. El polvo molido se consolida luego en forma de masa y se trata con calor para obtener la microestructura y las propiedades deseadas. Por lo tanto, los componentes importantes del proceso de AM son las materias primas, el molino y las variables del proceso[23].

La cinética de la transformación de fases y aleado que ocurre durante la molienda mecánica, es función de la energía transferida desde las bolas al polvo. De esta manera, cualquier decisión que aumente esta transferencia de energía reduciría el tiempo necesario para conseguir un mismo objetivo [24]. Sin embargo, los valores óptimos de estos parámetros dependen del conjunto y del material a moler. Por ejemplo, si se eleva el número y tamaño de las bolas de molienda, el camino libre medio de una bola disminuye, ejerciendo menos energía sobre los polvos. Sin embargo, al disminuirlo, la frecuencia de colisión bola-polvo, así como la energía de esta, se verían reducidos. Una forma de cuantificar esta interacción es a través de la razón bola-polvo (RBP), donde valores entre 5:1 y 10:1 son ampliamente usados y recomendados [25].

El material de los medios de molienda, así como de los viales, también desempeña un papel importante. Mientras más densas son las bolas, mayor es la intensidad de la molienda. Por otra parte, se prefiere que el material de estas y el polvo a moler tengan composiciones similares en lo posible.

Las principales investigaciones de las HEAs sintetizadas por aleado mecánico se discutirán a continuación.

## FeCoCrCuNi

S. Praveen y colaboradores en 2012 reportaron el comportamiento de aleación de 2 HEAs equiatómicas (AlCoCrCuFe y NiCoCrCuFe), estas aleaciones fueron sintetizadas por aleado mecánico y sinterizadas por SPS (spark plasma sintering).

Encontraron fases simples de FCC y BCC después del aleado mecánico, fases FCC ricas en Cu y fases sigma evolucionaron junto con las fases FCC y BCC después de la sinterización. La Figura 3 muestra los patrones de difracción de los polvos aleados con los que demostraron la formación de las fases FCC y BCC de las aleaciones, después del aleado mecánico, éstos están en función del tiempo de molienda.

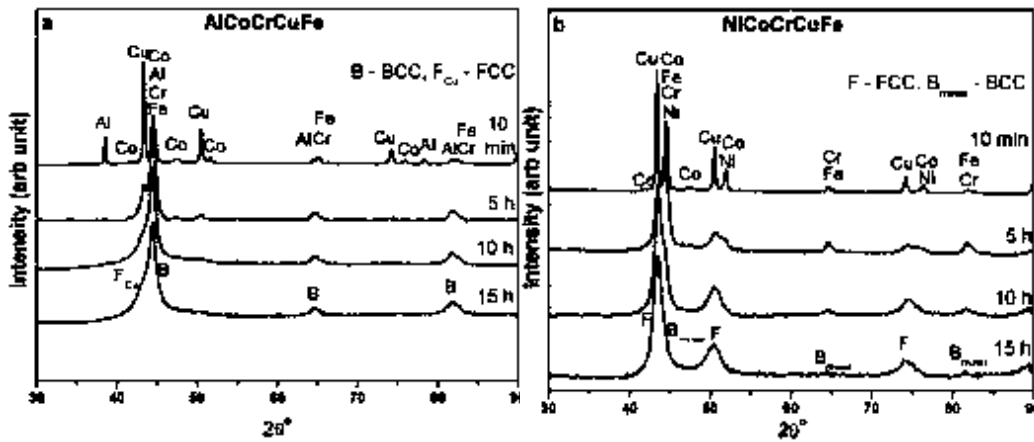


Figura 3 Patrones de difracción de los polvos aleados, en función al tiempo de molienda. a) AlCoCrCuFe y b) NiCoCrCuFe[26].

Para confirmar la formación de fases FCC ricas en Cu y la fase sigma, investigaron las aleaciones equiatómicas NiCoCuFe, NiCoCrFe y NiCoFe. La Figura 4 muestra los patrones de difracción reportados de dichas aleaciones.

El comportamiento de las aleaciones anteriores durante el aleado mecánico y después, se estudió empleando una caracterización detallada mediante difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). En la Figura 5, se puede observar el porcentaje atómico de las fases presentes en las imágenes de MEB.

La dureza observada fue de  $770 \pm 10$  HV para AlCoCrCuFe y  $400 \pm 10$  HV para NiCoCrCuFe[26].

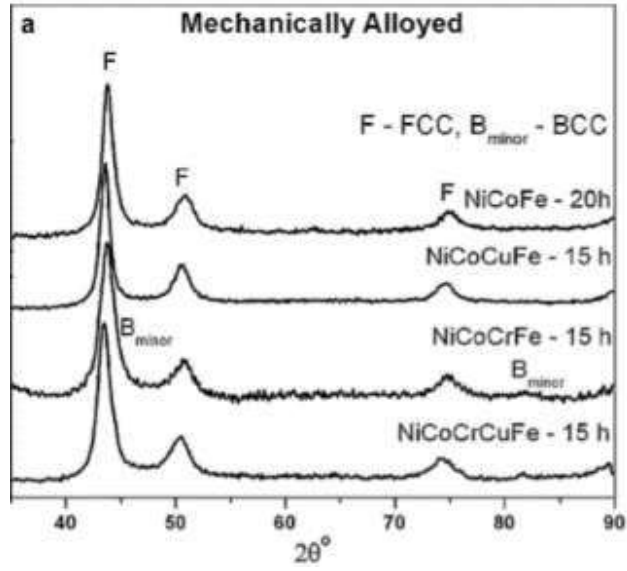


Figura 4 Patrones de difracción reportados para confirmar la formación de fases[26].

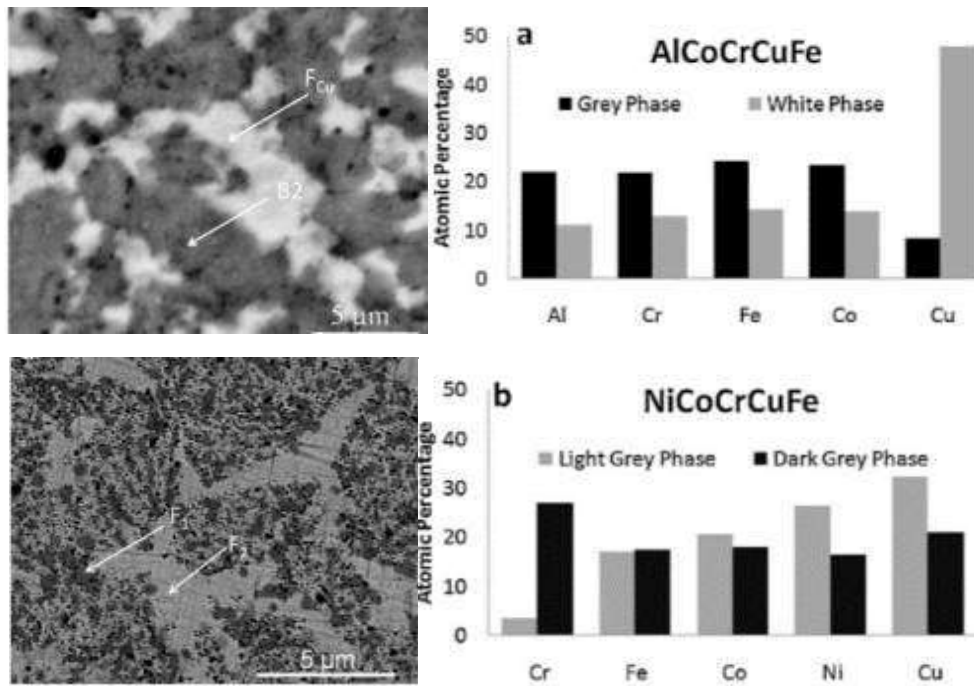


Figura 5 Imágenes de MEB reportadas de las 2 aleaciones[26].

Un año después S. Praveen publicó un artículo llamado “Evolución de fase y comportamiento de densificación de HEAs multicomponente nanocrystalinas durante la sinterización por plasma.” En este trabajo se estudió la evolución de la fase de las aleaciones CoCrCuFeNi, CoCuFeNi, CoCrCuNi y CoCrFeNi sintetizadas por aleado mecánico (AM) seguida de recocido.

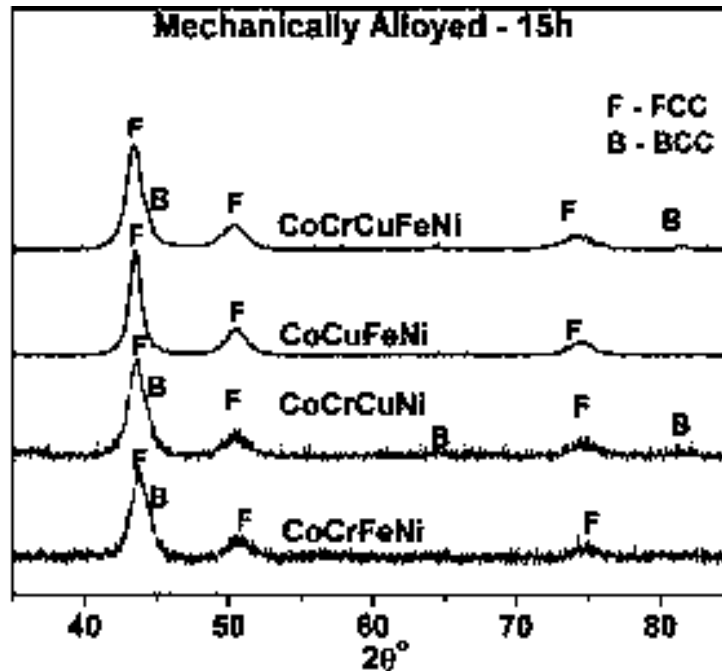


Figura 6 Patrones de difracción de la formación de fases por aleado mecánico a 15h de molienda reportado por los autores[27].

De los estudios de evolución de fase, se eligieron CoCrFeNi, CoFeMnNi, CoCuFeNi y CoFeNi para correlacionar la densificación junto con la evolución de fase durante la sinterización por plasma de chispa (SPS).

El AM dio como resultado una fase cúbica centrada (FCC) y una fase cúbica centrada en el cuerpo menor (BCC) en aleaciones que contienen Cr, y una sola fase FCC en todas las demás aleaciones. En la Figura 6 se muestran los patrones de difracción de las diferentes HEAs sintetizadas por aleado mecánico después de 15 h de molienda. Después de SPS, CoFeMnNi y CoFeNi permanecieron como una sola fase FCC. Sin embargo, CoCuFeNi se transformó en dos fases FCC, y CoCrFeNi tuvo una fase FCC mayor con una fase sigma menor.

De los estudios de densificación, fue evidente que CoCrFeNi mostró una densificación retrasada, aunque la densificación final máxima en comparación con otras aleaciones. Este comportamiento se atribuyó a una evolución de fase claramente diferente en CoCrFeNi

durante SPS en comparación con otras aleaciones. Se llevaron a cabo estudios detallados de evolución de fase en CoCrFeNi recociendo los polvos a diferentes temperaturas, seguido de difracción de rayos X convencional (DRX) y DRX in situ a alta temperatura de polvos aleados mecánicamente.

Los resultados obtenidos de los estudios de XRD de recocido e in situ a alta temperatura se correlacionaron con el comportamiento de densificación y aleación de la aleación CoCrFeNi[27].

En 2019 Zongshi Wang y colaboradores hicieron una investigación para utilizar polvos de la HEA CoCrFeNiCu sintetizados por aleado mecánico y atomizados por gas (AG), como aglutinantes para fabricar cerments de Ti (C, N)-HEA mediante sinterización al vacío y baja presión.

Encontraron que los aglutinantes CoCrFeNiCu de AM y AG tienen una enorme superioridad a la inhibición del crecimiento de grano del borde central y la formación de granos submicrónicos sin núcleo blanco, en comparación con los aglutinantes convencionales de Ni, debido a los efectos de difusión lenta. También exhiben mayor tenacidad a la fractura y dureza que los cermet convencionales con aglutinante de Ni, respectivamente. Las buenas co-mejoras de dureza y tenacidad son el resultado de las microestructuras finas con menos interfaces y aglutinantes CoCrFeNiCu con efectos de fortalecimiento de solución sólida maximizados.

Además, exhiben una resistencia a la ruptura transversal. A altas temperaturas, los efectos de alta entropía de los aglutinantes CoCrFeNiCu estabilizan la unión y la lubricación para mejorar la resistencia al desgaste. Las tasas de desgaste a alta temperatura y los coeficientes de fricción entre aceros del Ti (C, N) Ni cermet convencional son básicamente 1.4 ~ 2.4 veces mayores que los de los cermet nuevos de Ti (C, N) -HEA en las condiciones investigadas[28].

## FeCoCrNiMn

La aleación de alta entropía FeCoCrNiMn es conocida como la aleación de Cantor, por los resultados obtenidos en su investigación, donde ésta aleación formaba una sola fase sólida[29][30][31][15].

En 2015 se publicó una investigación de la aleación de Cantor, dicha aleación de alta entropía se sintetizó mediante aleado mecánico (AM) y sinterización por plasma (SPS). Durante la AM, se formó una solución sólida con microestructura refinada de 10 nm que consta de una fase FCC y una fase BCC. Después de la consolidación de SPS, solo se puede detectar una fase de FCC[32]. En la Figura 7 se observan los patrones de difracción

mostrados en la publicación donde se observa el cambio de las fases dependiendo el tiempo de molienda y después de la sinterización.

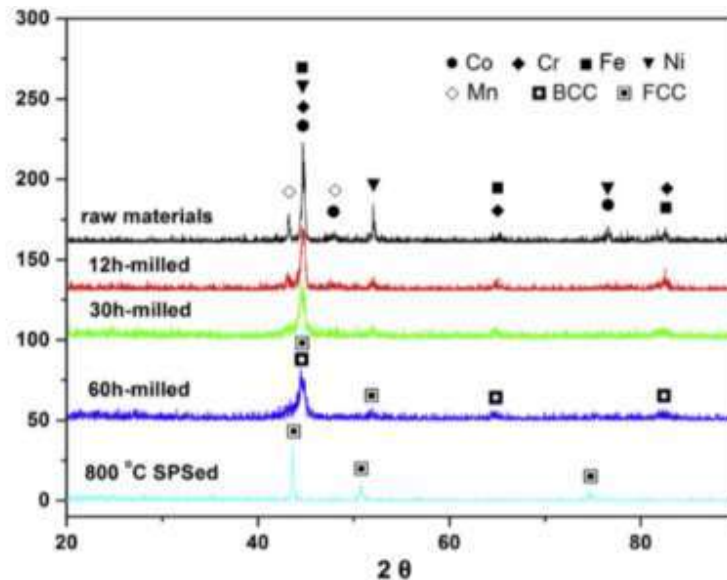


Figura 7 Patrones de difracción de la HEA. Obtenida de [32].

Las probetas sinterizadas presentan una alta resistencia a la compresión de 1987 MPa. Se observó una interesante transición magnética asociada con el engrosamiento de la estructura y la transformación de fase durante el proceso de SPS.

Para el 2017 se publicaron 3 investigaciones más, en una de ellas el polvo de CoCrFeMnNi HEA se produjo por atomización de gas en el laboratorio de la sucursal de Fraunhofer Umsicht, Sulzbach Rosenberg. Durante el proceso, los materiales se fundieron inductivamente y posteriormente se atomizaron con argón comprimido. El polvo resultante se dividió por tamizado en cinco fracciones: <32  $\mu\text{m}$ , 32-45  $\mu\text{m}$ , 45-63  $\mu\text{m}$ , 63-160  $\mu\text{m}$  y 160-355  $\mu\text{m}$ . Las tres fracciones más pequeñas se usaron posteriormente para la sinterización sin presión y la fracción de polvo con un tamaño de partículas de 63-160  $\mu\text{m}$  se usó para SPS[33].

Otra de las investigaciones fue publicada por Lukasz Rogal y colaboradores, en la cual nos dice que diseñaron nuevos nanocompuestos de CoCrFeMnNi como matriz y nanopartículas esféricas de SiC con un diámetro de 20-50 nm como fase de refuerzo, y se fabricaron mediante aleación mecánica seguida de sinterización isostática en caliente. Sus conclusiones fueron:

- Después de la reacción a 1000 ° C durante 15 minutos; la microestructura consistió en una matriz con una solución sólida FCC, con trazas de carburos M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> / M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>

(donde M = Cr, Fe, Co),  $\sigma$ -fase y SiC nano- partículas distribuidas a lo largo de los límites de grano de la matriz.

- El CoCrFeMnNi HEA sometido a compresión a temperatura ambiente exhibió un efecto de endurecimiento muy fuerte que resultó en una alta resistencia a la compresión de 2660 MPa y un límite elástico de 1180 MPa y una plasticidad de hasta 35.5%. La adición de 5% en peso de nanopartículas de SiC con un tamaño de 20-50 nm aumentó sustancialmente el límite elástico a 1480 MPa y 1940 MPa por mezclar a 100 rpm y 200 rpm. Para el mismo proceso de mezcla de 100 rpm y 200 rpm, el módulo de Young aumentó de 184 GPa a 229 GPa y 214 GPa, respectivamente.
- La aplicación de un proceso de aleación mecánica de alta energía para mezclar HEA base de CoCrFeMnNi con nanopartículas de SiC condujo a una reacción con la matriz después de la sinterización. Como resultado, se formaron fases duras que causaron fragilidad del material compuesto[34].

En la tercera investigación se molieron polvos de alta pureza con un tamaño de partícula de 300  $\mu\text{m}$ . La mezcla inicial de polvos en composición equiatómica se molió con bolas de alta energía durante 20 y 60 minutos en un molino planetario, utilizando bolas de circonio de 5 mm de diámetro en gas argón. La relación de masa de bola a polvo fue de 10: 1, y la velocidad de rotación fue de 1100 r / min. Posteriormente, los polvos molidos se consolidaron usando SPS a 900 o 1100 ° C durante 8 minutos bajo una presión uniaxial de 50 MPa en gas argón.

La Figura 8 son las imágenes de SEM de los polvos aleados a 20 min (imagen (a), (c) y (e)) y 60 min (imagen (b), (d) y (f)). Con ésta nos explican que el tamaño de partícula es menor a mayor tiempo de molienda. Mientras que en la Figura 9 podemos observar los patrones de difracción de los polvos aleados a los mismos tiempos de 20 y 60 min.



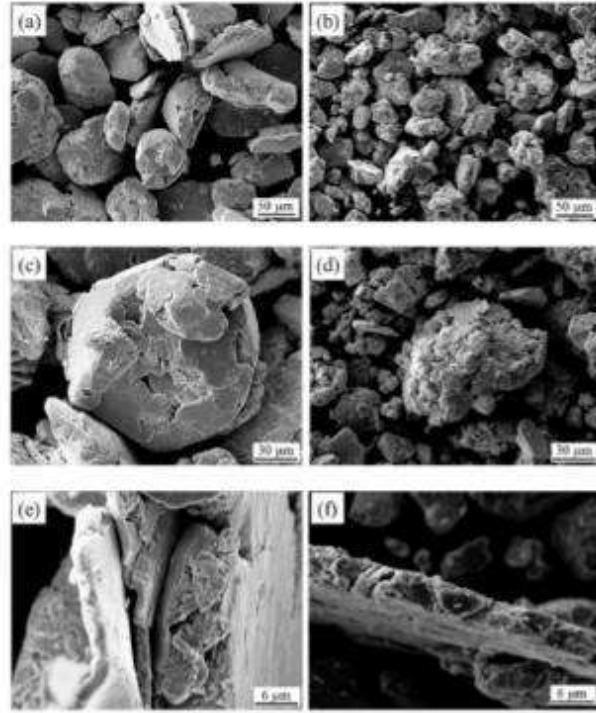


Figura 8 Imágenes de SEM de los polvos aleados[35]

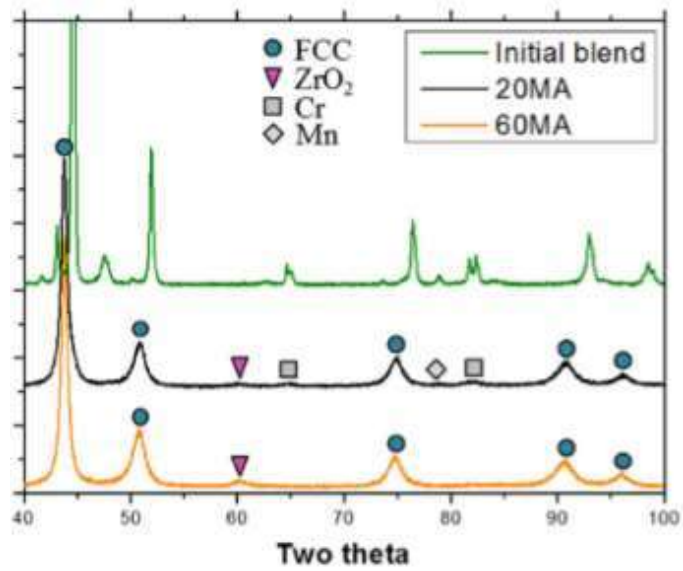


Figura 9 Patrones de difracción de los polvos aleados a 20 y 60 min[35].

- La fase sólida de la solución de FCC se formó en 20 AM, pero se observaron Cr y Mn sin disolver. Estos Cr y Mn sin procesar se eliminaron principalmente en 60 AM. La fracción de volumen de ZrO<sub>2</sub>, un contaminante de las bolas, se incrementó a medida que aumentó el tiempo de AM como se muestran en la Figura 9.
- Después del proceso SPS, la estructura FCC permaneció como matriz y los carburos Cr se transformaron cerca de la superficie debido a la contaminación por carbono. Una menor cantidad de carburos de Cr demostró una mayor estabilidad de fase de las muestras de 60 AM SPS que la de las muestras de 20 AM SPS.
- El tiempo de AM, la temperatura de SPS y la contaminación afectaron fuertemente las microestructuras finales y las propiedades mecánicas. Los tamaños de grano promedio fueron menores de 4 μm en este estudio, y se obtuvo la microestructura UFG a 60 min AM y 900 °C SPS. Por otro lado, para alcanzar la ductilidad a la tracción se requirieron una temperatura más alta de SPS y niveles más bajos de contaminación. Se sintetizaron microestructuras bimodales debido a ZrO<sub>2</sub> distribuido irregularmente en las muestras de 60 AM SPS[35].

Filip Průša y colaboradores prepararon una aleación equiatómica de CoCrFeNiMn de alta entropía por fusión por inducción y una combinación progresiva de aleación mecánica seguida de compactación mediante sinterización por plasma realizada a temperaturas de 800 °C y 1000 °C. El trabajo demostró la influencia positiva de la AM a corto plazo en el refinamiento microestructural y las propiedades mecánicas resultantes de las aleaciones de CoCrFeNiMn.

La combinación de AM y compactación a través de SPS resultó en una microestructura bimodal compuesta de granos poliédricos y equiaxiales formados por recristalización parcial durante la compactación de SPS. Los tamaños de los granos poliédricos fueron de 150 nm y 250 nm para las aleaciones compactadas a 800 °C y 1000 °C, respectivamente, mientras que los granos equiaxiales enriquecidos en Mn fueron más pequeños, con diámetros inferiores a 100 nm.

Entre eso, ambas aleaciones AM también mostraron la presencia de granos poliédricos enriquecidos en Cr. En comparación, la aleación de fundición contenía grandes estructuras de tipo dendrítico con dimensiones longitudinales de varios cientos de μm. Por lo tanto, las propiedades mecánicas de las aleaciones AM fueron significativamente mejores que las propiedades mecánicas de la aleación de fundición, casi seis veces.

El YS (límite elástico) más alto de 1534 MPa se logró mediante la muestra AM compactada a 800 °C, que tenía una ductilidad relativamente baja causada por una cohesión insuficiente entre las partículas de polvo. La aleación AM compactada a 1000 °C tuvo un YS más bajo de 1340 MPa pero aumentó la ductilidad, alcanzando una deformación plástica total de al menos 10%.

El aumento de la ductilidad fue causado por el aumento de la temperatura de compactación de 800 ° C a 1000 ° C, lo que resultó en una microestructura ligeramente más gruesa y una mayor recuperación parcial de las tensiones impuestas durante la AM. Más importante aún, a las temperaturas elevadas de 400 ° C y 600 ° C, ambas aleaciones tenían una ductilidad más alta, alcanzando varias decenas de % sin ninguna fractura visible de la muestra. Ambas aleaciones también mostraron una buena estabilidad térmica, demostrada por cambios casi insignificantes en la dureza durante el recocido a largo plazo, incluso a una temperatura relativamente alta de 600 ° C [36].

Para el año 2019 se publicaron más artículos donde se sintetizó la HEA de Cantor por aleado mecánico, una de esas publicaciones fue hecha por los rusos A.S. Rogachev y colaboradores.

En la cual, la aleación de alta entropía CoCrFeNiMn se produjo mediante molienda de bolas alta energía (90 min) y sinterización por plasma (10 min a 1073 K).

Como resultados obtuvieron la coexistencia de dos fases FCC con parámetros de red 0.360 nm y 0.356 nm, se demostró a través de HRTEM, XRD y otros métodos. La fase FCC de la matriz con un parámetro más grande se transforma en la fase más compacta durante el recocido a 1273k. Algunos elementos, principalmente Cr y Mn, forman precipitados. Se han detectado y estudiado hasta tres tipos de precipitados, con un tamaño característico de 10-30 nm a 200-300 nm. Las propiedades eléctricas y térmicas del material, medidas a temperatura ambiente y elevada, muestran que la conductividad térmica de la red juega un papel importante, junto con la conductividad térmica de electrones libres [37].

Se sintetizaron muestras de CoCrFeMnNi HEA nanocristalino bifásico utilizando molienda de bolas y SPS a 1273 K, en la investigación de A. Abhijit y colaboradores; publicada también en el 2019.

Investigaciones estructurales y microestructurales desarrolladas, revelaron la presencia de dos soluciones sólidas complejas (FCC, BCC) con características similares. El tamaño de grano promedio fue de aproximadamente 80 nm con una distribución de tamaño de grano más amplia. También se observaron luxaciones y gemelos en las investigaciones realizadas por TEM. La nanoindentación a varias velocidades de carga a temperatura ambiente dio como resultado una sensibilidad de velocidad de deformación negativa sin observación del flujo de plástico dentado, que es común en las aleaciones diluidas tradicionales.

La interacción dislocación-atmósfera del átomo de soluto se descartó en el presente sistema de aleación durante la deformación ya que el concepto de soluto y disolvente no era aplicable en aleaciones concentradas complejas. Se propuso un mecanismo de deformación alternativo que implica dislocaciones y diferentes interfaces[38].

Existen otras publicaciones en ese mismo año[39][40], donde siguen investigando la aleación de Cantor sintetizada mediante aleado mecánico. Para el año en curso (2020) ya también publicaron y seguirá en aumento dichas investigaciones.

## 2.3 Propiedades de las HEAs

Los sistemas de las aleaciones usados en ingeniería dependen en gran manera de la composición química como de la microestructura, la composición química del material podría establecer las propiedades elásticas y atómicas que dictan el comportamiento mecánico de la aleación. A su vez, la composición también define las fases presentes y el contenido de los microconstituyentes en un material, los cuales están estrechamente relacionados con las propiedades del material.

Los defectos introducidos a nivel atómico en los materiales tales como las vacancias, dislocaciones y bordes de grano junto con defectos macroscópicos típicos del procesamiento (poros, segregación química, grietas y esfuerzos residuales) juegan un papel importante en las propiedades finales de la aleación[4].

Como ya se ha comentado anteriormente, las aleaciones de alta entropía han presentado excelentes propiedades, ya sean mecánicas[41][42][43], tribológicas[44][45][46], de corrosión[47], refractarias[48][49], etc. A continuación, se resumirán algunas investigaciones donde se demuestra lo dicho.

### Mecánicas

En la actualidad se requieren materiales con excepcionales propiedades mecánicas debido a las exigentes condiciones de servicio a nivel ingeniería. De acuerdo a sus características microestructurales, se han reportado en la literatura aleaciones multicomponente con alta dureza y resistencia a la compresión a temperatura ambiente y elevadas temperaturas[41], [50],[51][52].

Se estudió el efecto del contenido de Ni sobre la microestructura y las propiedades mecánicas de la aleación de alta entropía CrMnFeCoNi (HEA). El contenido de Ni varió de 0 a 20 at% en la composición (CrCoFeMn) 100-xNi<sub>x</sub>, donde x = 0, 2.5, 5, 10, 15 y 20 at%. Las aleaciones se sintetizaron mediante fusión por arco al vacío y se estudiaron la microestructura y la dureza de las aleaciones fundidas.

Las aleaciones con bajo contenido de Ni (x= 2.5%) consisten en una microestructura de dos fases de regiones dendríticas e interdendríticas con estructura cristalina fcc (matriz) y tetragonal (sigma), respectivamente. Cuando el contenido de Ni es del 5%, se observa una estructura de dos fases con fcc (matriz) y bcc (fase secundaria), con la adición de inclusiones ricas en Mn que están presentes en toda la matriz. Las aleaciones con mayor contenido de Ni (x= 10, at%) exhiben una sola fase de estructura fcc.

La dureza de los HEA disminuye de 320 a 120 Hv con el aumento del contenido de Ni, y la alta dureza de estas aleaciones con bajo contenido de Ni se debe a la mezcla de las fases fcc y tetragonal dura ( $\sigma$ )[53]. En la Figura 10 se muestra la gráfica presentada en el artículo, con la cual explican que al ir aumentando en contenido de Ni va disminuyendo la dureza.

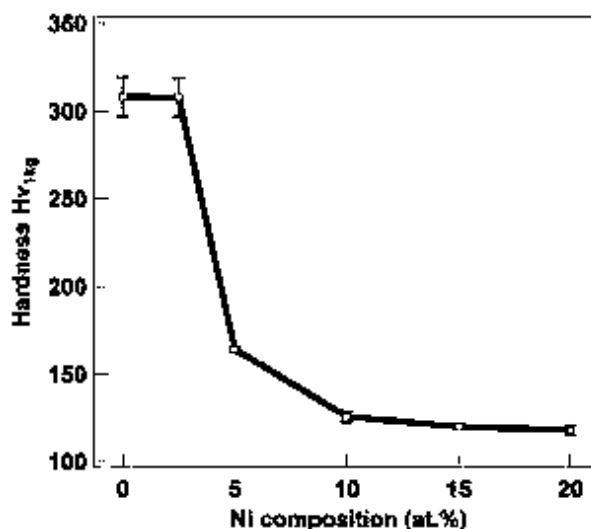


Figura 10 Gráfica de dureza Vickers contra composición de Ni (at%), copiada de [53].

Se investigó la microestructura y las propiedades de tracción de las aleaciones de alta entropía (HEA) Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn. En la

Tabla 2 se muestra los nombres de la aleación al variarle la composición del Fe.

Tabla 2 Composición química de la HEA Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn

Nombre	Composición
F20	Fe <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Cr <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> Mn <sub>20</sub>
F40	Fe <sub>40</sub> Co <sub>15</sub> Cr <sub>15</sub> Ni <sub>15</sub> Mn <sub>15</sub>
F60	Fe <sub>60</sub> Co <sub>10</sub> Cr <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Mn <sub>10</sub>
F62	Fe <sub>62</sub> Co <sub>9.5</sub> Cr <sub>9.5</sub> Ni <sub>9.5</sub> Mn <sub>9.5</sub>
F67	Fe <sub>67</sub> Co <sub>8.25</sub> Cr <sub>8.25</sub> Ni <sub>8.25</sub> Mn <sub>8.25</sub>

Se encontró que el Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn HEA tiene una sola estructura cúbica centrada en la cara (FCC) en una amplia gama de contenido de Fe. El aumento adicional del contenido de Fe dotó a las aleaciones de Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn con una estructura de fase dual cúbica centrada en

el cuerpo (BCC). El límite elástico de los HEA Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn disminuyó ligeramente con el aumento del contenido de Fe.

Se logró una excelente combinación de resistencia y ductilidad en el Fe<sub>x</sub>CoCrNiMn HEA con mayor contenido de Fe, lo que se puede atribuir a la excelente capacidad de coordinación de deformación de la estructura de fase dual FCC / BCC. En la Figura 11 se muestran los resultados obtenidos de las pruebas mecánicas realizadas.

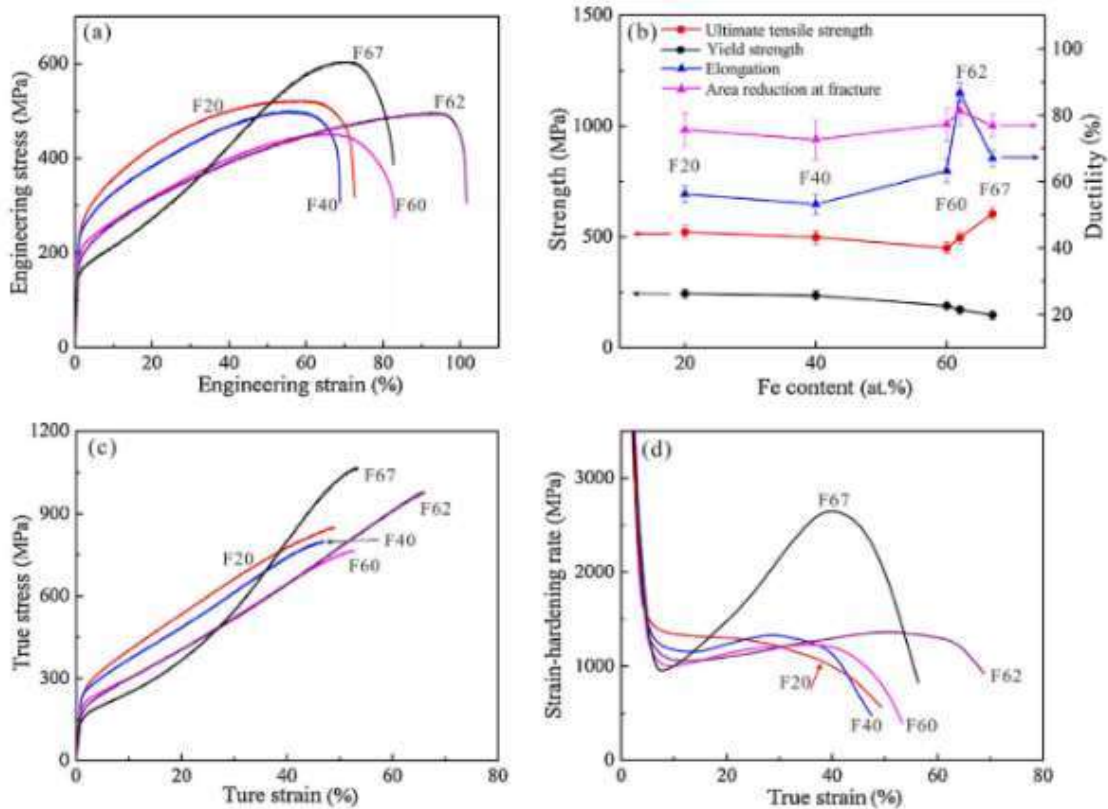


Figura 11 Gráficas de resultados de las pruebas mecánicas, obtenidas de [54].

Dos aleaciones refractarias de alta entropía con composiciones cercanas a Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> y V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub>, se produjeron mediante fusión por arco al vacío. A pesar de contener muchos constituyentes, ambas aleaciones tenían una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) monofásica que permaneció no solo estable después de la exposición a 1400 ° C, sino también desordenada, como lo confirma la ausencia de reflexiones de superredes en los datos de difracción de neutrones.

Las propiedades de flujo compresivo y el desarrollo de microestructura de estas aleaciones se determinaron desde la temperatura ambiente hasta 1600 ° C. La plasticidad compresiva

limitada y la fractura de cuasi escisión a temperatura ambiente sugieren que la transición dúctil a frágil para estas aleaciones ocurre por encima de la temperatura ambiente.

A 600 ° C y superiores, ambas aleaciones mostraron una extensa tensión de compresión de plástico.

El límite elástico de ambas aleaciones disminuyó en un 30-40% entre la temperatura ambiente y 600 ° C, pero fue relativamente insensible a temperaturas superiores a 600 ° C, comparándose favorablemente con las superaleaciones convencionales.

Las curvas de tensión de ingeniería compresiva vs a tensión de ingeniería para la aleación Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub>, presentadas en la investigación, se ilustra en la Figura 12. Durante la prueba a temperatura ambiente (RT, 23 ° C), el rendimiento de la aleación a  $\sigma_{0.2} = 1058$  MPa [49].

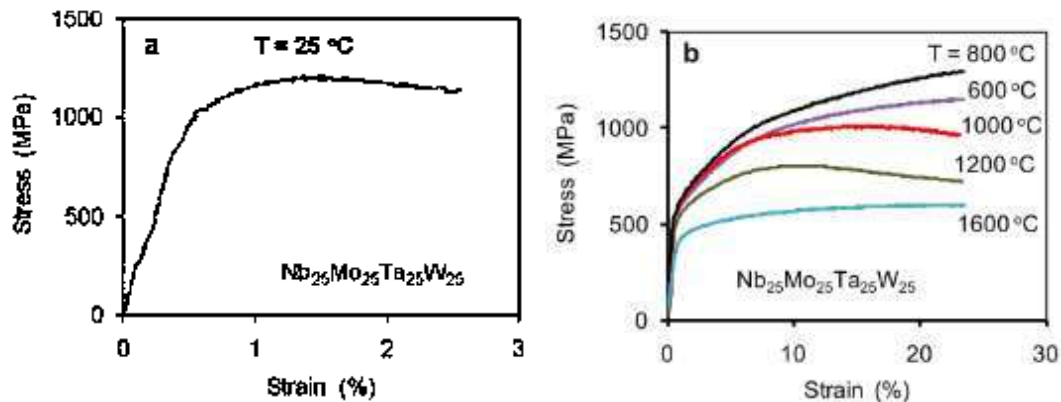


Figura 12 Curvas de tensión de compresión vs deformación para la aleación Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> obtenida a (a) temperatura ambiente y (b) temperaturas elevadas, obtenida de [49].

### Tribológicas

Al igual que con las propiedades mecánicas, se exponen algunas investigaciones donde se analizaron las propiedades tribológicas de HEAs.

En el trabajo realizado por Zgalat-Lozynsky y colaboradores, se investigó el comportamiento tribológico de los revestimientos de aleaciones de alta entropía (HEA) en diferentes entornos degradantes, por ejemplo, erosión-corrosión en suspensión, erosión por impacto líquido, corrosión electroquímica y desgaste por deslizamiento.

Los revestimientos de HEA se desarrollaron variando la fracción Al (Al<sub>x</sub>CoCrFeNi) (x = 0.1 a 3) usando procesamiento de microondas. Los revestimientos estaban compuestos de

estructura celular con fases intermetálicas segregadas en la región intercelular. La variación en el contenido de Al mostró una influencia significativa en la microestructura y las propiedades mecánicas. La dureza de los revestimientos aumentó con un aumento en la fracción de Al con un valor máximo de 624 HV observado para el revestimiento que contiene 3M Al.

En consecuencia, la resistencia a la fractura mostró una tendencia opuesta. Todos los revestimientos mostraron una mejor resistencia al desgaste que el SS316L con una composición equimolar que supera a otras contrapartes. El revestimiento de HEA equimolar mostró una resistencia al desgaste de 3 a 23 veces mayor en comparación con el acero SS316L dependiendo de las condiciones de prueba.

La resistencia al desgaste de la composición equimolar se atribuyó a su alta dureza y capacidad de endurecimiento por deformación. Las morfologías superficiales de los revestimientos probados indicaron la presencia de modos de daño mixto, dúctil y frágil. Las superficies probadas mostraron numerosos hoyos y grietas con fase secundaria delaminada.

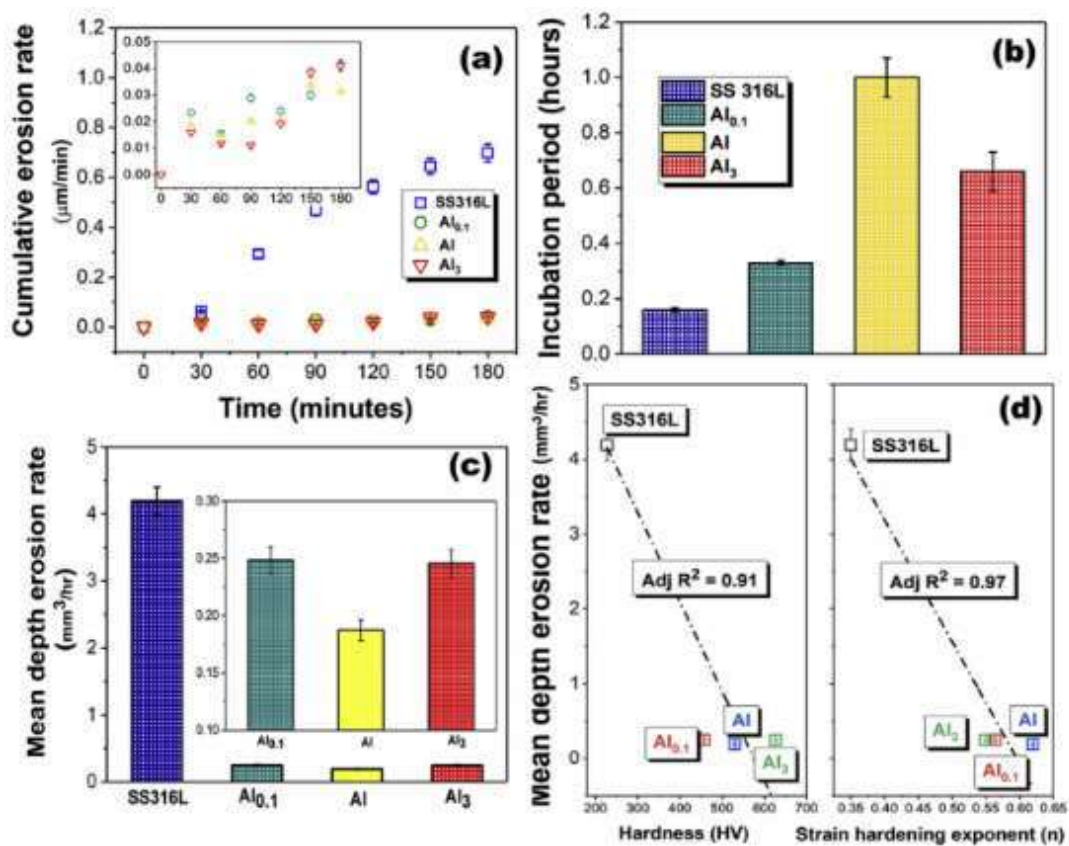


Figura 13 (a) Tasa de erosión acumulada (b) período de incubación, (c) tasa media de erosión en profundidad y (d) los resultados de correlación para revestimientos de aleación



de alta entropía y SS316L acero sometido a condiciones de erosión por impacto de líquidos. Imagen tomada de [55].

La presencia de arboledas y signos de delaminación también se observaron en caso de desgaste por deslizamiento. Los resultados muestran que los HEA equimolares sintetizados por microondas pueden contrarrestar efectivamente diferentes formas tribológicas [55]. En la Figura 13 se muestran resultados de las pruebas tribológicas realizadas en este estudio.

En la investigación de Zang y colaboradores, se preparó un nuevo compuesto autolubricante de aleación de alta entropía (HEA) como matriz, mediante sinterización por plasma de chispa. En este compuesto, se seleccionó el CoCrFeNi HEA como matriz, se utilizaron Ag y BaF<sub>2</sub> / CaF<sub>2</sub> eutéctico como lubricantes sólidos. La dureza, el límite elástico, la resistencia a la compresión y la tenacidad a la fractura del material compuesto fueron 151 HV, 468 MPa, 787 MPa y 18,3 MPa m<sup>0,5</sup>, respectivamente. Las buenas propiedades mecánicas del material compuesto se derivaron principalmente de la matriz CoCrFeNi HEA.

Los coeficientes de fricción y las tasas de desgaste del material compuesto desde la temperatura ambiente (RT) a 800°C fueron inferiores a 0,26 y 10<sup>-5</sup> mm<sup>3</sup>/N\*m, respectivamente. En la Figura 14 se observan las gráficas de la variación de las tasas de desgaste del compuesto autolubricante y las bolas de super aleación de Inconel-718.

Las propiedades tribológicas del compuesto fueron superiores a las del CoCrFeNi HEA y los materiales autolubricantes convencionales a alta temperatura. Ag jugó un papel clave en la reducción de los coeficientes de fricción del material compuesto a temperaturas de RT a aproximadamente 400°C.

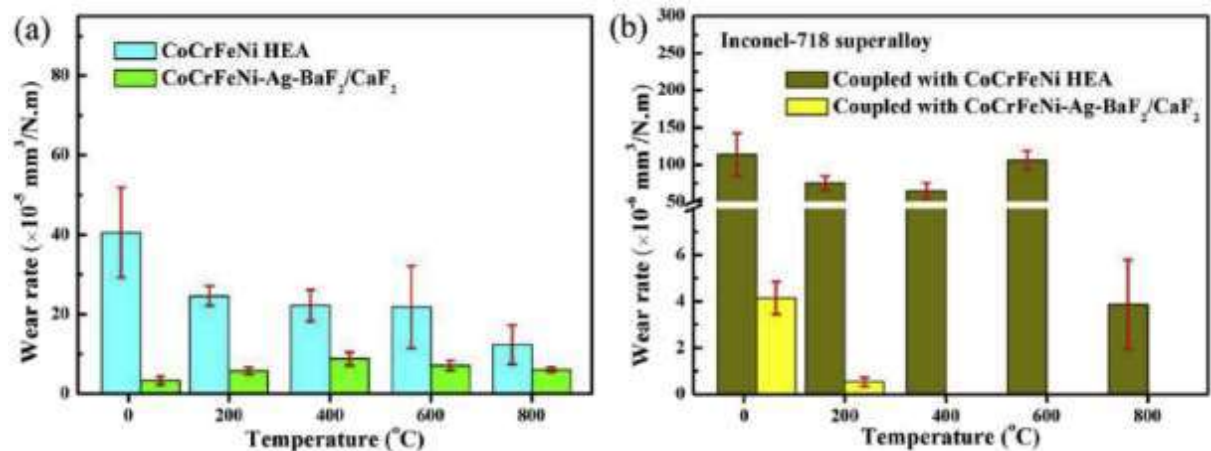


Figura 14 La variación de las tasas de desgaste de (a) el compuesto autolubricante CoCrFeNi HEA y CoCrFeNi-Ag-BaF<sub>2</sub> / CaF<sub>2</sub> y (b) las bolas de superaleación de Inconel-718 acopladas con temperaturas de prueba. Imagen tomada de [56].

La buena lubricidad del material compuesto de 400 a 800°C se atribuyó principalmente al efecto lubricante combinado de Ag, BaF<sub>2</sub>/CaF<sub>2</sub> eutéctico y varios óxidos metálicos que se formaron en la superficie del material compuesto a altas temperaturas. La gran capacidad de endurecimiento por trabajo de la matriz HEA fue crucial para mejorar la resistencia al desgaste del material compuesto a temperaturas de RT a 800°C. Debido a la combinación de la matriz CoCrFeNi HEA y los lubricantes sólidos, el compuesto autolubricante de la matriz HEA posee simultáneamente buenas propiedades mecánicas y excelentes propiedades tribológicas en un amplio rango de temperaturas[56].

## Corrosión

Algunas investigaciones donde se exponen las propiedades de corrosión de HEAs son descritas a continuación.

Por ejemplo, se estudiaron en detalle las microestructuras y la microdureza, la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión y las propiedades magnéticas de los revestimientos de aleación de alta entropía CoCrFeNi y CoCrFeNiCu (HEAC) preparados mediante la aleación mecánica y la técnica de sinterización por presión en vacío al vacío (VHPS) en sustrato Q235. Los resultados muestran que los productos de molienda finales son la fase de solución sólida cúbica centrada en la cara (FCC) para los polvos de HEA molidos.

El VHPS-ed CoCrFeNi HEAC consta de una sola fase FCC, que presenta una distribución uniforme de los elementos principales. Sin embargo, se encuentran fases dúplex de FCC para el revestimiento de CoCrFeNiCu con segregación severamente componente del elemento Cu. Ambos HEAC tienen una buena unión metalúrgica con el sustrato.

En comparación con el sustrato Q235, indica la mayor dureza, resistencia superior al desgaste y a la corrosión en la solución de NaCl al 3,5% para los dos recubrimientos con VHPS. Como se observa en la Figura 15. Además, la microdureza de CoCrFeNi HEAC alcanza los 450 HV, que es aproximadamente un 12,5% mayor que con la adición de Cu; e incluso muestra una resistencia al desgaste más excelente en las mismas condiciones. Además, las tasas de corrosión promedio en la medición de polarización potenciodinámica se reducen considerablemente para ambos HEAC, lo que indica una buena resistencia a la corrosión [57].

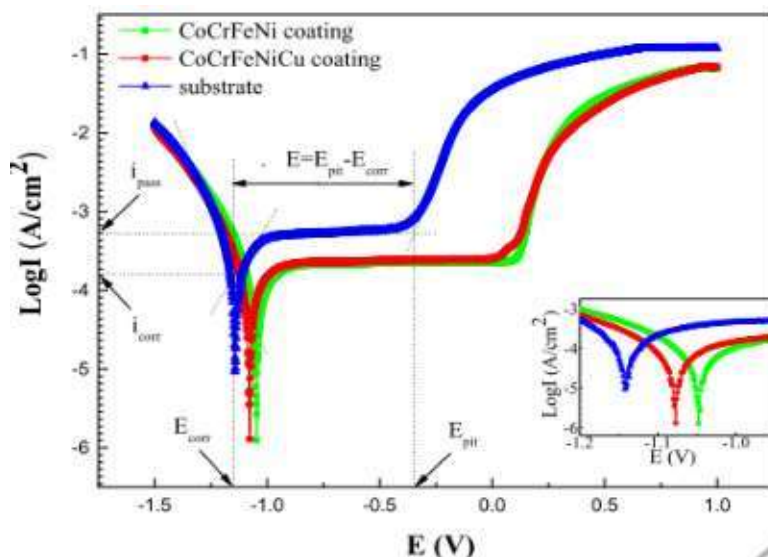


Figura 15 Curvas de polarización potenciodinámica del acero Q235 y VHPs-ed CoCrFeNi(Cu) en una solución 3.5 % NaCl. Obtenida de [57].

La investigación de Jie Ren y colaboradores nos dice que las aleaciones de CoCrFeMnNi de alta entropía (HEA) fabricadas aditivamente (AM) mediante fusión de lecho de polvo con láser, se estudió su resistencia a la corrosión en una solución de NaCl al 3,5% en peso mediante pruebas de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

Los HEA de AM CoCrFeMnNi casi completamente densos exhiben una microestructura de no equilibrio única que consta de límites de grano tortuosos, estructuras celulares subgranulares, dendritas columnares, asociadas con algunos defectos de procesamiento como los microporos.

Tabla 3 Parámetros de corrosión de AM CoCrFeMnNi y As-cast CoCrFeMnNi, obtenidos de [58].

Parámetros de corrosión	AM CoCrFeMnNi	As-cast CoCrFeMnNi
$E_{corr}$ (mV)	-189	-179
$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	0.09	0.11
Velocidad de corrosión ( $\mu\text{m}/\text{yr}$ )	0.7304	0.909
Resistencia a las picaduras ( $\Delta E$ )	386	216
$R_p$ (k ohm/ $\text{cm}^2$ )	278	186

En comparación con la contraparte recién fundida, los AM CoCrFeMnNi HEA mostraron mayor resistencia a las picaduras ( $\Delta E$ ) y mayor resistencia a la polarización ( $R_p$ ), en la Tabla 3 muestran los parámetros de corrosión obtenidos. La superior resistencia a la corrosión de los AM CoCrFeMnNi HEA puede atribuirse a la distribución elemental homogénea y la menor densidad de los microporos.

Se realizó un estudio sistemático de la porosidad de AM CoCrFeMnNi HEAs bajo una amplia gama de parámetros de procesamiento láser y se construyó un mapa de procesamiento para identificar el procesamiento láser óptimo para CoCrFeMnNi HEAs [58].

En la Figura 16 se muestran las curvas obtenidas en dicha investigación, en base a estas curvas se obtuvieron los parámetros de corrosión reportados en la Tabla 3.

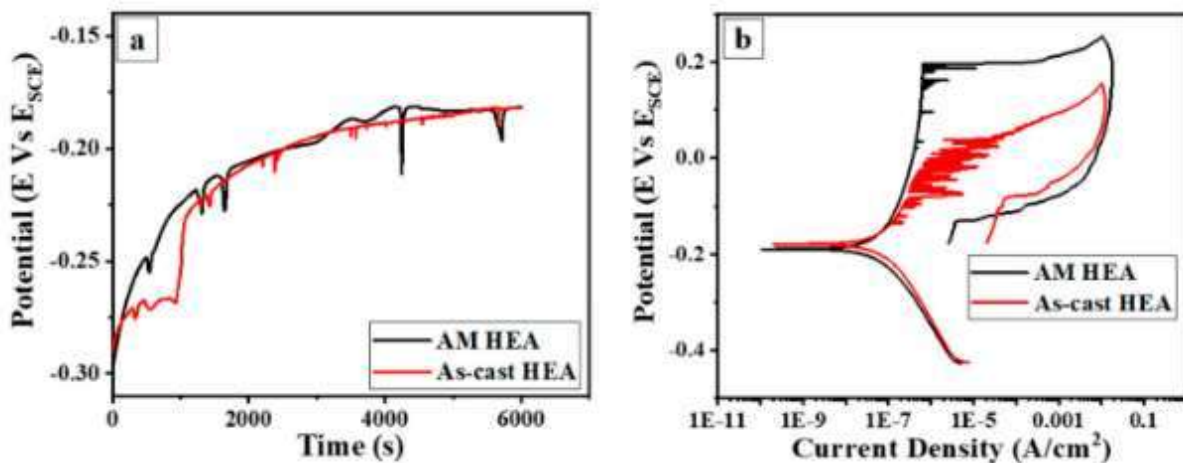


Figura 16 a) Curvas de potencial vs tiempo, b) Curvas de polarización; de AM HEA y As-cast HEA. Obtenida de [58].

Por otra parte, Y. Qiu y colaboradores publicaron un artículo llamado “Microstructural evolution, electrochemical and corrosion properties of  $Al_xCoCrFeNiTi_y$  high entropy alloys.” El cual nos dice que las características de corrosión del sistema de aleación se estudiaron en diferentes composiciones, con tal sistema de aleación que exhibe una alta resistencia a la corrosión general, superior al acero inoxidable 304L en 0.6 M NaCl.

La polarización potenciodinámica cíclica sugirió que los HEA estudiados sufrieron corrosión por picaduras después de la ruptura. A partir de las pruebas de exposición, se vio que las picaduras muy finas, aunque no extensas por naturaleza, eran la forma principal de corrosión de  $Al_xCoCrFeNiTi_y$  después de una inmersión prolongada.

Se observó poca evidencia de corrosión microgalvánica o disolución selectiva de una fase particular, a pesar de la microestructura heterogénea y la segregación elemental

significativa en las aleaciones estudiadas. En la Figura 17 se muestran las curvas de polarización obtenidas en este trabajo.

La composición de las películas superficiales formadas sobre las aleaciones  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNiTi}_y$  se elaboró mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, que proporcionó nuevos conocimientos sobre las películas superficiales de dichas aleaciones[59].

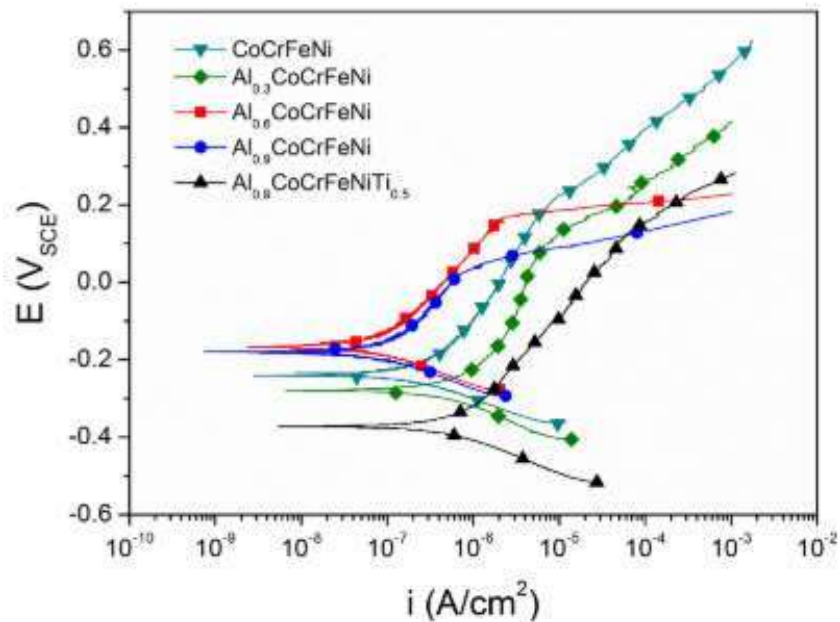


Figura 17 Curvas de polarización de las HEAs estudiadas. Obtenidas de [59].

“Mechanical and Corrosion Properties of Additively Manufactured CoCrFeMnNi High Entropy Alloy.” Es el título del artículo publicado por Michael A. Melia y colaboradores, en este estudio se investigaron las propiedades mecánicas y de corrosión de la aleación de CoCrFeMnNi equiatómica recocida y recién construida, producida por fabricación aditiva (AM) por deposición de energía dirigida (DED) basada en láser.

Las altas velocidades de enfriamiento de la DED produjeron una microestructura celular monofásica con células del orden de 4  $\mu\text{m}$  de diámetro y regiones intercelulares que estaban enriquecidas en Mn y Ni. El recocido creó una microestructura recristalizada químicamente homogénea con una alta densidad de gemelos de recocido.

El potencial de ruptura (inicio de corrosión por picaduras) fue similar para las condiciones de construcción y recocido a 0.40 VAg / AgCl cuando se sumergió en 0.6 M NaCl. La morfología / propagación del pozo para la condición de construcción exhibió una corrosión preferencial de las regiones intercelulares de Ni / Mn que conducen a un fondo y una

cubierta tortuosos de la picadura, mientras que las picaduras en condiciones de recocido se asemejan a picaduras de encaje similares al acero 304 L. En la Figura 18 se muestran las curvas de polarización de la HEA recién construida (as-built HEA), de la recocida (annealed) y del acero 304L.

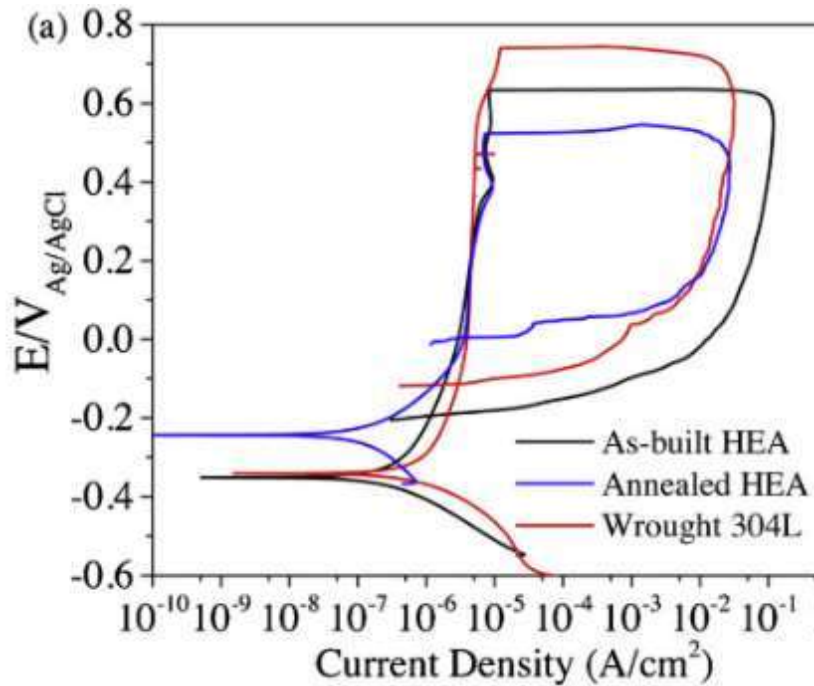


Figura 18 Curvas de polarización de la HEA recién construida, recocida y del acero 304L[60].

Se propone una película de óxido pasiva empobrecida en cationes Cr con incorporación sustancial de cationes Mn como el mecanismo principal para la susceptibilidad a la corrosión local de la aleación CoCrFeMnNi[60].

## 2.4 Aspectos termodinámicos de la disociación de SiC.

Reacción "in situ" durante la sinterización.

Se pueden utilizar muchas técnicas en la formulación de la sustancia química y composición de fases de materiales sinterizados, siendo la mezcla de polvos el método más tradicional. Usando este método, se pueden mezclar polvos con distintas fases o composiciones de modo que la composición de la fase final deseada del material se obtenga mediante reacciones "in situ" durante la sinterización de las partes en crudo.

La microestructura final obtenida en el material sinterizado y sus propiedades dependen en gran medida del conjunto particular de fases de los polvos mezclados entre sí. Es decir, la materia prima en polvo preparada mezclando un conjunto de fases o compuestos seleccionados que reaccionan juntos durante el proceso de sinterización es responsable de formar el material final deseado.

Las reacciones entre las partículas de las diferentes materias primas presentes en la materia prima se producen en la dirección hacia el equilibrio termodinámico. A menudo, este proceso implica tanto la formación de nuevas fases o compuestos como la eliminación de otros. En consecuencia, la evolución de la microestructura pasa por varios estados transitorios, cada uno con un conjunto particular de propiedades que podrían ser útiles para cualquier aplicación específica. Por tanto, la sinterización podría interrumpirse en el momento adecuado para congelar la microestructura transitoria y / o la composición de fases deseada para el material sinterizado hecho a medida. El conocimiento de los diagramas de fase, las fuerzas impulsoras termodinámicas y el equilibrio termodinámico final es esencial para predecir las reacciones que pueden ocurrir durante la sinterización. Este conocimiento es la base para la selección de los componentes de polvo correctos para la formulación de la materia prima en polvo.

Es necesaria una atención especial para evitar reacciones no deseadas entre la atmósfera de sinterización y las fases presentes en el compacto. Cuando existe cualquier gradiente de potencial químico no deseado entre estas fases y la atmósfera de sinterización, se producen reacciones indeseables con un efecto normalmente negativo sobre la calidad del material sinterizado[61].

Estudios realizados sobre disociación del SiC

Es ampliamente conocido que el SiC tiene un alto potencial para aplicaciones estructurales avanzadas, así como para la producción de materiales compuestos y dispositivos electrónicos. En la mayoría de los usos anteriores, las partes o fibras de SiC (partículas, bigotes, etc.) están en contacto directo con partes metálicas o matrices. Las propiedades y

el rendimiento de dichos sistemas de cerámica / metal están controlados o fuertemente influenciados por la microestructura y las propiedades de las interfaces SiC / metal [62],[63].

Se han publicado algunos estudios sobre la reacción en estado sólido entre SiC y varios metales de transición, como Ni, Co y Ti[64][65]. La reacción en estado sólido entre SiC y Fe se estudió desde las décadas de 1960 y 1970[66][67]. Las cargas de SiC reaccionaron en un ambiente reductor con Fe a una temperatura baja de 973 K. La formación de los siliciuros de Fe y los precipitados de carbono tuvo efectos nocivos sobre la compatibilidad química y térmica del sistema SiC / Fe o las propiedades del compuesto de matriz de Fe[68][69].

La reacción de interfaz entre las partículas de SiC (SiCp) y Fe se estudió durante la sinterización de los compuestos de matriz de Fe reforzados con SiCp a 1423 K durante 1 h. En el material compuesto que tiene 3% en peso de SiCp (3SiCp / Fe), se generaron los productos de reacción de interfaz de Fe<sub>3</sub> Si, los precipitados de carbono y Fe<sub>3</sub> C o perlita. Fe<sub>3</sub> Si construye la matriz brillante de la zona de reacción en la situación original del SiCp. Los precipitados de carbono se incrustan aleatoriamente en la zona de reacción. Fe<sub>3</sub> C o perlita existe en los límites de grano de la matriz de Fe como se muestra en la Figura 19.

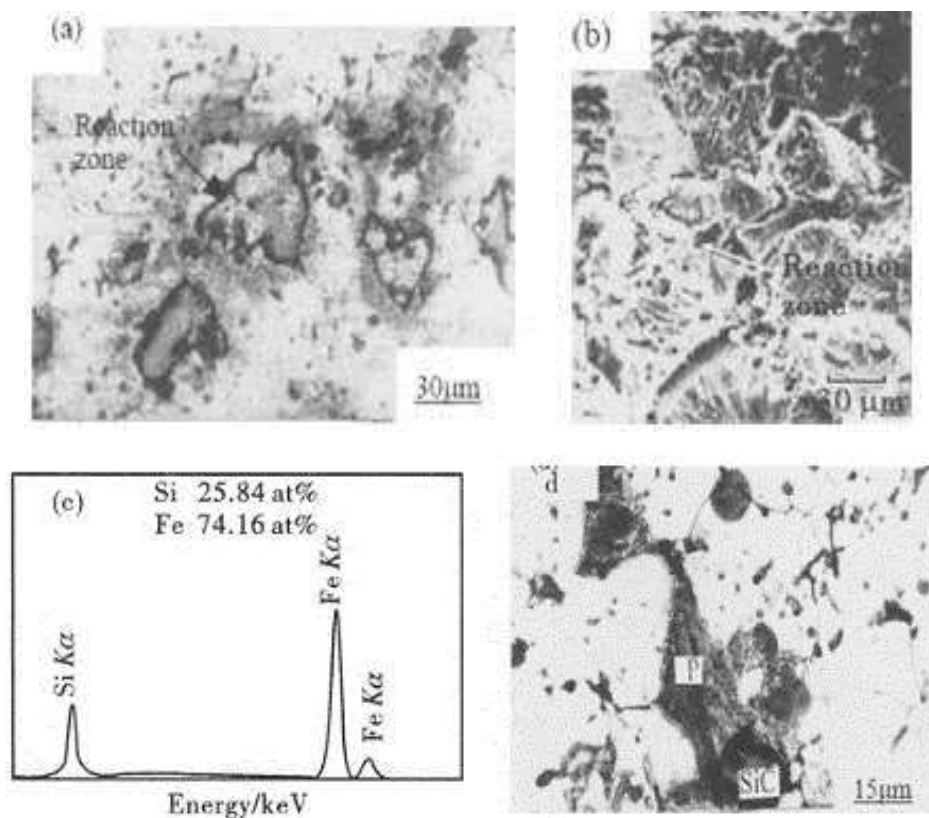


Figura 19 Imágenes y perfil de concentración del compuesto 3SiCp / Fe sinterizado a 1423 K durante 1 h Imágenes (a) MO y (b) MEB de la zona de reacción (c) Perfil de concentración de EDS de Fe y Si de la zona de reacción (d) perlita, obtenidas de [68].



A medida que aumenta la concentración de SiCp en el compuesto SiCp / Fe, aumenta la intensidad de la reacción de interfaz entre SiCp y Fe. Después de que el compuesto 10SiCp / Fe (que tiene un 10% en peso de SiCp) sinterizado a 1423 K durante 1 h, todo el SiCp se descompone y se reemplaza por la zona de reacción compuesta de Fe<sub>3</sub> Si y el carbono precipita. No se generó Fe<sub>3</sub> C o perlita durante la reacción.

También se investigaron los efectos de las técnicas de oxidación de SiCp, recubrimiento de SiCp por interacción con el polvo de Cr, y aleación de la matriz de Fe agregando el elemento Cr sobre la estabilidad interna del sistema compuesto SiCp / Fe, respectivamente. La membrana de óxido y la capa de revestimiento de SiCp pueden inhibir la reacción de integración entre SiCp y Fe aislando SiCp de la matriz de Fe durante la sinterización.

La reacción de interfase no ocurre en el compuesto 3 SiCp / Fe-10 Cr sino en el compuesto 3 SiCp / Fe-5 Cr. En los compuestos de aleación SiCp / Fe-Cr, la reacción de interfaz entre SiCp y las aleaciones Fe-Cr es más débil que entre SiCp y Fe. El elemento Cr se comporta como un diluyente, provoca una reducción en la reacción de la interfase, que es proporcional a la cantidad de elemento agregado[68].

C. Binder y colaboradores publicaron un artículo llamado “Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites”, en el cual ellos explican el efecto de la temperatura de sinterización y el contenido de SiC sobre la microestructura, propiedades mecánicas y de fricción. Se analizaron tres temperaturas diferentes (1100, 1150, 1200 ° C) y seis contenidos de SiC diferentes (0–5%). El contenido de SiC tuvo un papel primordial en la microestructura, en el comportamiento mecánico y de fricción. La temperatura de sinterización casi no tuvo ningún efecto sobre el coeficiente de fricción. Sin embargo, la temperatura de sinterización influyó mucho en la resistencia al rayado. Los espectros Raman obtenidos en la región central de la cicatriz de desgaste indican la presencia de grafito bidimensional[8].

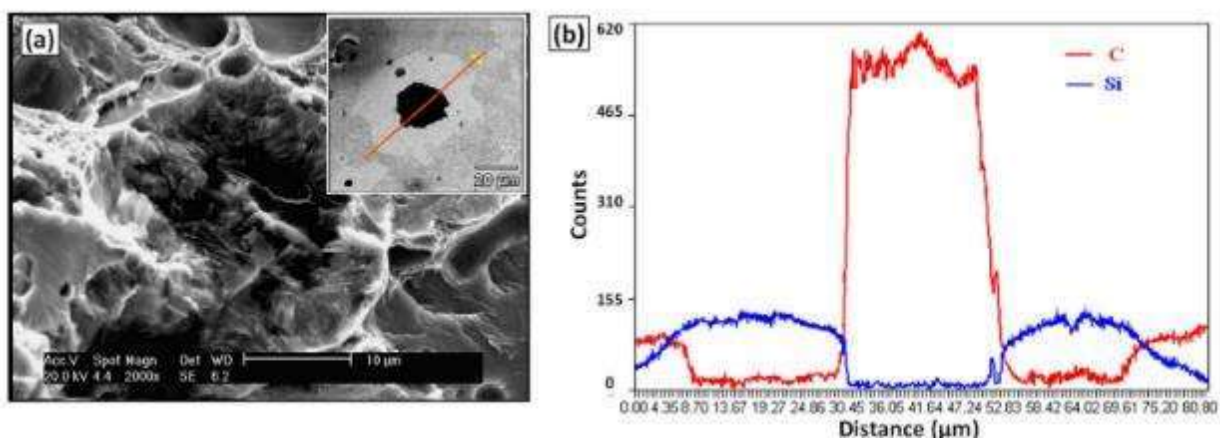


Figura 20 a) imagen de MEB del nódulo de grafito de la muestra Fe + 0.6C + 3SiC. b) análisis EDS (line scan) del nódulo de grafito. Obtenido de [8].

En la Figura 20 se observa que en la muestra Fe + 0.6C + 3SiC sinterizada a 1150°C se logró la disociación del SiC, obteniendo nódulos de grafito.

También C. Binder publicó un artículo donde habló de la obtención de compuestos autolubricantes a base de hierro en los que se utilizaron partículas de SiC como precursores para generar nódulos de grafito dispersos en la matriz del compuesto.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el progreso de la disociación de SiC en una matriz a base de hierro (Fe + 0,6C) con respecto a la temperatura, sinterabilidad, contenido de SiC, microestructura y estructura de los nódulos de grafito. La evolución de la disociación de las partículas de SiC durante la sinterización se investigó mediante difracción de rayos X, los patrones de difracción obtenidos se muestran en la Figura 21, mientras que la estructura y morfología de los nódulos de grafito se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido con pistola de emisión de campo, micro -Espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (MET)[70].

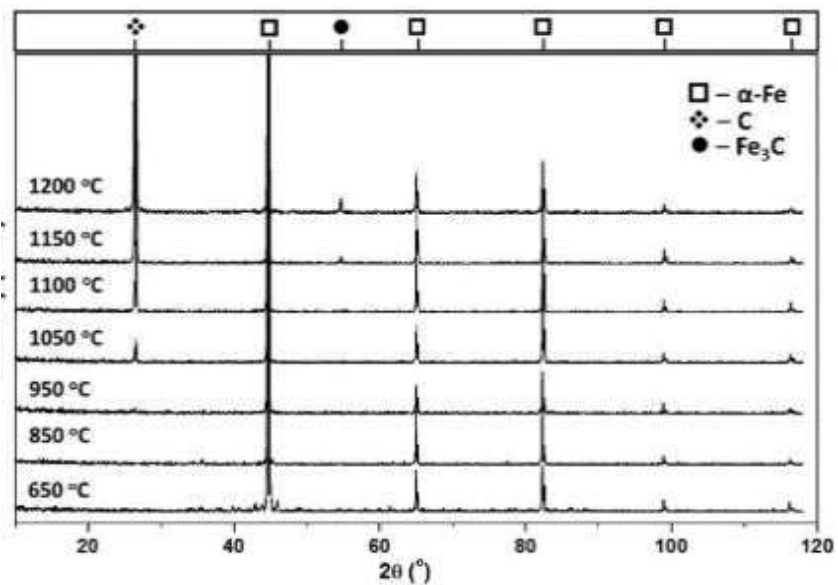


Figura 21 Patrones de difracción del compuesto Fe + 0.6C + 3SiC sinterizado a 650, 850, 950, 1050, 1100, 1150 y 1200 ° C durante 10 min. Obtenida de [70].

Durante el proceso de sinterización de los aceros autolubricantes, la disociación del Carburo de Silicio (SiC) en la matriz de hierro forma nódulos de grafito que aportan las propiedades lubricantes de estos materiales. Trabajos anteriores han explorado la naturaleza de los nódulos de grafito y la influencia del contenido de SiC en la microestructura y propiedades tribológicas de estos materiales, sin embargo, la termodinámica y cinética de la disociación de SiC no se han explorado completamente todavía.

El estudio de Araya y colaboradores nos habla de la influencia del tamaño de las partículas, la temperatura de sinterización y el contenido de carbono en la disociación del SiC. Además, analizan la influencia termodinámica del tamaño de partícula en los equilibrios del sistema Fe-SiC. Los resultados indican que el tamaño de partícula de SiC en lugar de la relación de tamaño de Fe / SiC gobierna el proceso de disociación, la temperatura de sinterización causa coalescencia y redondeo de poros, así como de nódulos de grafito. Además, la actividad excesiva del carbono en el sistema provoca la precipitación de escamas de grafito, que no son deseadas para aplicaciones tecnológicas[71].

El efecto termodinámico del tamaño de partícula de SiC sobre la energía libre de Gibbs se discutió en el estudio de Araya. Los sistemas pueden describirse como compuestos por dos fases condensadas, una solución sólida de Fe (Si, C) y una partícula de carburo de silicio, SiC. La energía libre de Gibbs aumenta cuando se aumenta la superficie. La contribución del área de superficie a la energía libre de Gibbs se puede considerar de dos maneras; i) formulación basada en la curvatura de la superficie o ii) formulación basada en el área específica de la partícula[72][73].

El cambio de energía libre de Gibbs puede expresarse mediante la Ecuación 2, donde  $\gamma_i$  es la energía superficial por unidad de área del componente i,  $V_{mi}$  es el volumen molar de la especie i,  $\iint dA$  es el área superficial y  $\iiint dV$  es el volumen. Las expresiones de área (A) y volumen (V) dependen de la forma de la partícula.

$$G^{SC} = \left( \frac{\iint dA}{\iiint dV} \right) \gamma_i(T, x, r) V_{m_i}$$

*Ecuación 2*

Esta ecuación se puede simplificar asumiendo partículas con forma esférica ( $A = \frac{1}{4} \pi d^2$  y  $V = \frac{1}{6} \pi d^3$ ).

$$G^{SC} = \left( \frac{6}{d} \right) \gamma_i(T, x, r) V_{m_i}$$

*Ecuación 3*

El parámetro  $\gamma_i$  varía en función de la temperatura (T), composición (x) y curvatura del grano o partícula (r). Una expresión típica utilizada para la dependencia de la curvatura de la energía superficial para la interfaz sólido / sólido está dada por la Ecuación 4 [74], donde  $\gamma^\infty$  es la energía de la interfaz sólido / sólido a granel que depende de la temperatura y la composición,  $\delta_0$  es el ancho de la interfaz sólido / sólido y se denomina parámetro de Tolman (en el orden de las dimensiones atómicas) [75], y d es el diámetro de la partícula. La forma de determinar los valores de  $\gamma(T, x, r)$  en función de  $d_0 / d$  se puede obtener de los trabajos de Jiang y Lu [74], Wang y colaboradores [76] y Pelegrina [77].

$$\gamma(T, x, r) = \gamma_{\infty} \left( 1 - \frac{d_0}{4d} \right)$$

*Ecuación 4*

La condición termodinámica para la disociación del carburo de silicio esta dado por la Ecuación 5, donde,  $\Delta G_m$  es la energía libre de Gibbs de mezcla de la solución sólida y  $\Delta G^{\circ}$  es la energía libre de formación de Gibbs estándar para el compuesto. Esta ecuación se puede modificar considerando el término de contribución superficial de la Ecuación 3, entonces la expresión final es la Ecuación 6.

$$|\Delta G^m| < |\Delta G^{\circ}|$$

*Ecuación 5*

$$|G^m| < |G^{\circ} + G^{SC}|$$

*Ecuación 6*

Los términos de la Ecuación 6 se puede estimar para determinar en qué tamaño ocurre la disociación de SiC. El valor de  $\Delta G_m$  se determinó utilizando el modelo de Miedema [78] considerando un sistema Fe-Si-C[79]. La energía libre de Gibbs estándar de formación de SiC se puede determinar como una función de temperatura (T) [80].

A partir de experimentos y del análisis termodinámico, Araya y colaboradores concluyeron que la combinación que permitió una mejor disolución del SiC fue Fe 30  $\mu\text{m}$  / SiC 10  $\mu\text{m}$ .

La Figura 22 muestra las imágenes que comprueban la mejor disolución del SiC con tamaño de partícula de  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Estos polvos se utilizaron para evaluar la influencia del contenido de C y SiC y la temperatura de sinterización sobre la disolución del SiC y la formación de nódulos de grafito.

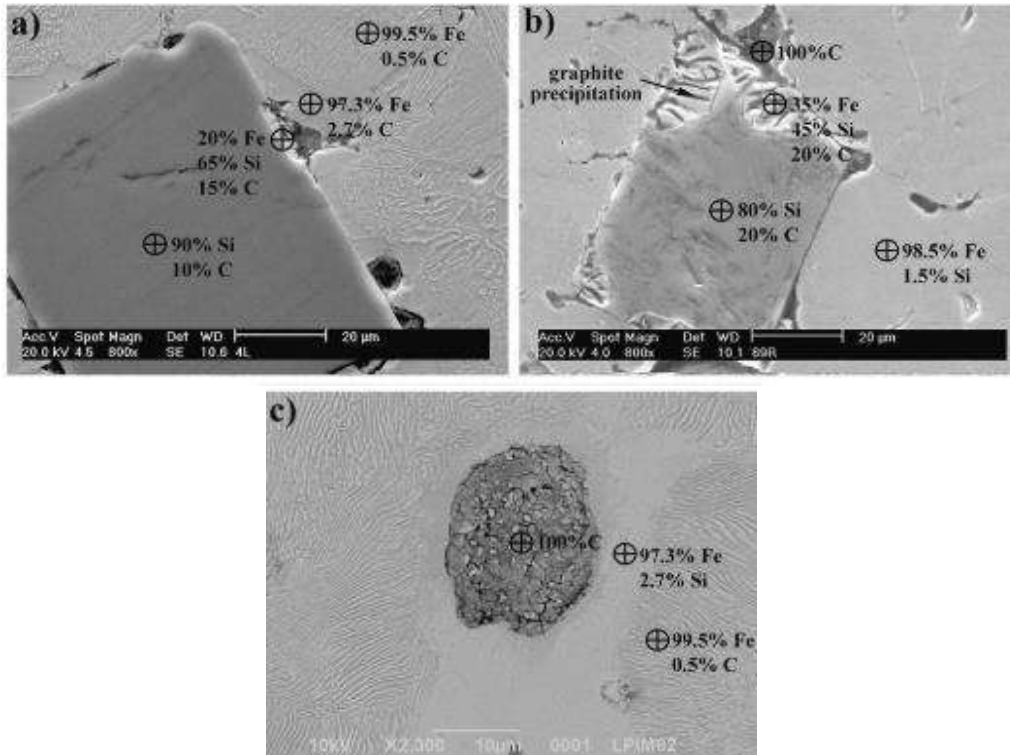


Figura 22 Imágenes de MEB con análisis puntual EDS de la aleación  $\text{Fe}+0.8\%C+3\text{SiC}$  con diferentes tamaños de partícula del SiC. a)  $\sim 100\ \mu\text{m}$ , b)  $\sim 50\ \mu\text{m}$  y c)  $\sim 10\ \mu\text{m}$ . Obtenida de [71].

## CAPÍTULO 3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Materiales y reactivos

#### a) Polvos

Para la molienda de las HEAs (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn) se ocuparon polvos de alta pureza de cada elemento que conforman las aleaciones. En la Tabla 4 se muestran las características de los polvos.

Tabla 4 Características de los polvos puros

ELEMENT	Fe	Co	Cr	Cu	Ni	Mn	SiC
BRAND	ALDRICH	ALDRICH	ALDRICH	ALDRICH	MERCK	NOAH	-
PURITY %	99.5	99.8	99	99	99.5	99.9	-
SIZE $\mu\text{m}$	5-9	<2	<44	<75	<10	<44	<10

#### b) Agente controlante

Se utilizó 2% de ácido esteárico respecto a la masa de la mezcla de polvos como agente controlante del proceso, con el fin de evitar que los polvos molidos se soldarán en las paredes de los tarros. En la Tabla 5 se muestran las características del agente controlante.

Tabla 5 Características del agente controlante

Componente	Pureza	Marca
Ácido esteárico	97%	G.A. Insumos y Equipos de Laboratorio

#### c) Accesorios de molienda

Los accesorios de molienda utilizados fueron tarros y bolas de acero endurecido cuyas características se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 Características de accesorios de molienda

Accesorio	Características
Bolas	12mm y 8 mm de diámetro; relación de bola 1:1
Tarros	Capacidad 250 ml, marca FRETSCHE

d) Aglomerante

Como ligante, se utilizó una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 10% en peso en agua. Para su preparación, se mezclaron las cantidades requeridas de ambos reactivos, y se dispuso en un matraz Erlenmeyer con un agitador magnético y una temperatura de 80 °C durante 2 h, para alcanzar la homogeneidad y viscosidad necesaria.

e) Argón

El argón se utilizó para mantener la molienda con una atmósfera de argón y así evitar la oxidación, de igual manera a la hora de sinterizar. La Tabla 7 muestra la composición química del argón utilizado.

Tabla 7 Composición química del argón utilizado

Elemento	Composición
O <sub>2</sub>	< 3 ppm
N <sub>2</sub>	< 5 ppm
CH <sub>4</sub>	< 0.2 ppm
H <sub>2</sub> O	< 3 ppm
CO <sub>2</sub>	< 0.3 ppm

f) Lubricante sólido

Se utilizó estearato de zinc como lubricante sólido en la compactación de la probeta en verde. Corresponde a una sal de zinc de ácidos grasos con una granulometría del 99,5% bajo 325 µm.

### 3.2 Equipos

Para la síntesis de las probetas.

a) Molino:

El molino planetario utilizado para el aleado mecánico fue un molino marca FRITSCH, modelo PULVERISETTE 5. Con capacidad de 2 tarros de 250 ml por molienda, como el que se muestra en la Figura 23.



*Figura 23 Imagen del molino planetario*

b) Cámara de guantes:

La cámara de guantes utilizada para llenar los tarros con los polvos puros y tomar alícuotas de la molienda, para así mantener una atmosfera controlada de argón. Fue el que se muestra en la Figura 24, modelo Nitrogen Dry Box 850-NB, fabricado por la empresa Plus Labs, Inc. Tiene una capacidad de 489 l, con una pre-cámara de transferencia de 18.7 l.



*Figura 24 Imagen de la cámara de guantes.*



c) Molino mezclador:

Para mezclar los polvos aleados con el SiC se utilizó el molino mezclador marca RETSCH MM400 como el que se muestra en la Figura 25. Con capacidad de 2 tarros de 25 ml.



*Figura 25 Imagen del molino mezclador.*

d) Prensa hidráulica

Para la obtención de las probetas en verde se utilizó una prensa hidráulica marca Zwick/Roell modelo Z030 Universal Mechanical Tester. Con matrices de 8mm, con punzones capaces de soportar hasta 6 TON.

e) Horno tubular

Para el proceso de sinterización de las probetas se utilizó el Horno tubular de alta temperatura Nabertherm modelo RHTC 80-450/15, con calentamiento de barras de SiC y atmósfera de gas inerte. Como el que se muestra en la Figura 26.



*Figura 26 Imagen del horno tubular.*

Para la caracterización de las probetas.

f) Microscopio óptico

El microscopio óptico utilizado fue un Olympus modelo GX41F, como el que se muestra en la Figura 27.



*Figura 27 Imagen del microscopio óptico.*

g) MEB

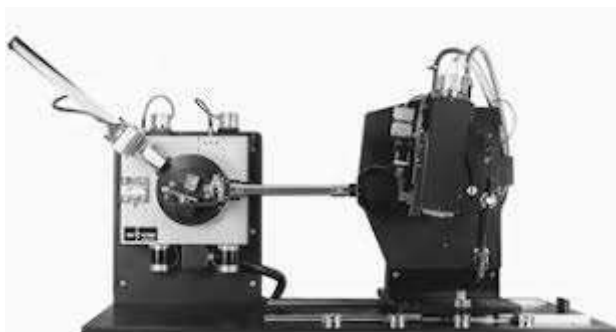
El equipo utilizado fue QUANTA FEG 250 FESEM, mostrado en la Figura 28, las probetas sinterizadas fueron analizadas por las técnicas de EDS puntual, EDS mapeo químico, con la finalidad de analizar la disociación del SiC y la morfología de la aleación.



*Figura 28 Imagen del MEB.*

h) DRX

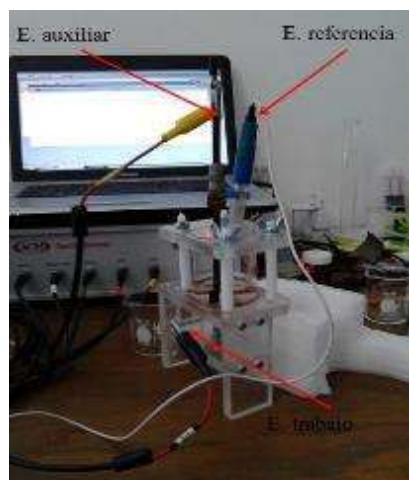
El difractómetro STOE STADI MP multipropósito, como el que se muestra en la Figura 29, fue utilizado para caracterizar los polvos puros utilizados en el aleado mecánico, también se utilizó este equipo para analizar las horas de aleado mecánico necesarias para la formación de la fase requerida. Este difractómetro pertenece a la Universidad Técnica Federico Santa María.



*Figura 29 Imagen del difractómetro utilizado.*

#### i) Potenciostato

Para las pruebas de corrosión se utilizó un potenciostato controlado por una computadora, que es un instrumento electrónico que permite imponer a una muestra metálica colocada en un medio líquido y conductor, un potencial constante o variable, positivo o negativo, con respecto a un electrodo de referencia. Como el que se muestra en la Figura 30.



*Figura 30 Imagen de la celda electroquímica y el potenciostato.*

El electrodo de referencia consta de:

- Electrodo de trabajo:

Las reacciones electroquímicas suceden en este electrodo, se trata del material en estudio. Que en este caso sería el acero HSLA.

- Electrodo de referencia:

Este electrodo se utiliza para la medición del potencial del electrodo de trabajo. Este tiene un potencial electroquímico constante. El electrodo de referencia no forma parte del circuito de

electrólisis y, por el mismo no circula corriente alguna. Su presencia se debe exclusivamente a que sirve de referencia para poner a prueba en todo momento el potencial de la probeta metálica que se está ensayando. Se utilizó un electrodo de calomel saturado (SCE).

- Electrodo auxiliar:

Este es un material conductor que completa el circuito y en general se trata de un material inerte como el grafito.

Para cerrar el circuito de electrólisis se utiliza un tercer electrodo, por lo general de un material inatacable por el medio en que se realiza el ensayo.

### 3.3 Metodología

La metodología del proyecto de investigación para cada objetivo específico fue la siguiente:

Objetivo específico 1. Estudiar el efecto del tiempo de molienda en la formación de la estructura FCC en las aleaciones de alta entropía (FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn).

Para esta fase del proyecto, se utilizaron polvos de alta pureza de Fe, Co, Cr, Ni, Cu y Mn; los cuales se caracterizaron por DRX. Las aleaciones se fabricaron por aleado mecánico en un molino planetario durante 120 h efectivas, se fueron tomando alícuotas a 2, 5, 15, 30, 60, 100 y 120 h; con el fin de encontrar el tiempo al cual se formó la estructura deseada (FCC).

#### Actividad 1.- Caracterización de polvos puros

Los polvos puros de Fe, Co, Cr, Ni, Cu y Mn se caracterizaron mediante difracción de rayos X en la Universidad Técnica Federico Santa María, en un difractómetro marca STOE STADI MP multipropósito.

#### Actividad 2.- Estudio de molienda

El estudio de molienda se llevó a cabo en un molino planetario marca FRITSCH, modelo PULVERISETTE 5. Se usaron tarros de acero endurecido de 250 ml y bolas de acero endurecido de 8 y 12 mm. La relación bola/polvo fue de 10:1 en peso y la relación bola/bola fue de 1:1 en peso. Se programó el equipo a 300rpm con inversión de giro para que moliera 30 min y descansara otros 30 min. Se agregó el 2% en peso de ácido esteárico como agente controlante del proceso. La molienda se realizó bajo una atmósfera controlada de argón.

Descripción del proceso:

- Se pesaron las bolas de acero endurecido de 8 y 12 mm con una relación en peso de 1:1 hasta conseguir 210 g. También se pesaron 22 g de polvo puro de Fe. Se utilizaron 2 tarros, uno llamado A y otro B; a cada tarro se le agregó la misma cantidad de bolas y polvo.
- Se llevaron los tarros con las bolas y el polvo a la cámara de guantes para sellarlos con cinta adhesiva bajo la atmosfera de argón.
- Se pesaron los tarros sellados para asegurar que no exista una diferencia mayor a 3 g entre ellos.
- Se molieron por 2 h con el fin de hacer recubrimiento en tarros y bolas.
- Se pesan los polvos puros que forman las 2 aleaciones. La Tabla 5 muestra las cantidades pesadas en gramos de cada elemento que conforman las aleaciones.
- Una vez pesados los polvos se llevaron a la cámara de guantes junto con los tarros, para retirar el recubrimiento sobrante y vaciar los polvos de la HEA 1 en el tarro llamado A, los polvos de la HEA 2 en el tarro llamado B. Además, se agregó 0.44 g de ácido esteárico (el 2% en peso respecto al peso de los polvos) a cada tarro.
- Se empezó la molienda, a las 2h de molienda efectiva se tomó la primera alícuota de 0.5g, se guardó en un tubo eppendorf y se selló dentro de la cámara de guantes. Las siguientes alícuotas se tomaron a las 5, 15, 30, 60, 100 y 120 h de molienda efectiva. Todas las alícuotas fueron tomadas dentro de la cámara de guantes.
- Las alícuotas tomadas se llevaron a DRX.

Tabla 8 Composición química de aleaciones.

HEA 1				HEA 2			
Elemento	% at	% wt	g	Elemento	% at	% wt	g
Fe	20	19.32	4.2504	Fe	20	19.92	4.3824
Co	20	20.31	4.4682	Co	20	20.93	4.6046
Cr	20	17.99	3.9578	Cr	20	18.54	4.0788
Cu	20	21.99	4.8378	Ni	20	21.02	4.6244
Ni	20	20.39	4.4858	Mn	20	19.59	4.3098
		Total	22			Total	22

Objetivo específico 2. Analizar el efecto de la adición del SiC sobre las propiedades de corrosión (polarización potenciodinámica) de las aleaciones de alta entropía FeCoCrCuNi y FeCoCrNiMn.

Ya que se hayan obtenido las aleaciones con la estructura FCC, éstas se sinterizaron para formar las probetas. Durante la sinterización se les añadió el 3% SiC en peso a ciertas

probetas, para analizar el efecto que tiene sobre las propiedades de corrosión (en una solución 3.5 % NaCl) de las aleaciones.

### Actividad 3.- Compactación

Tras la molienda, los polvos deben ser llevados a un estado compacto para su utilización. Para esto, la compactación, a través de mecanismos de atrapamiento mecánico y deformación plástica, mediante la aplicación de presión (entre 150 y 900 MPa usualmente [81]), genera probetas en verde que mantiene los polvos en una estructura manejable. Sin embargo, no se obtiene una alta densificación, debido a los espacios entre partículas que no fueron adecuadamente llenados por material, y la falta de contacto entre las mismas.

La descripción del proceso de compactación se muestra en los siguientes puntos.

- Se pesaron 2 g del polvo de las HEA 1 y 0.06 g de SiC (correspondiente al 3% en peso del polvo de la aleación) en tubos eppendorf.
- Se vaciaron en los tarros de acero endurecido de 25 ml.
- Los tarros se montaron en el molino mezclador marca RETSCH MM400, se mezclaron a 180 rpm durante 1h.
- La mezcla se depositó en una matriz de 8mm, se agregó una gota de aglomerante (PVA al 10%) a la matriz antes y después de depositar la mezcla.
- La matriz se colocó centrada en la prensa hidráulica marca Zwick/Roell modelo Z030 Universal Mechanical Tester.
- El ciclo de prensado fue: se ejerció una carga de 200 MPa durante 1 min, después se aumentó la carga a 400 MPa durante otro minuto, se aumentó a 600 MPa y se mantuvo durante 2 min, se volvió a aumentar hasta 800 MPa durante 2 min; para finalizar se elevó hasta 1000 MPa y se mantuvo durante 5 min.
- Se obtuvo una probeta de 8mm de diámetro y 6mm de alto aproximadamente.
- Todo el proceso se repitió para las probetas de HEA 2.
- Las probetas sin SiC, se pesaron también 2 g de polvo de las HEAs.
- Se depositó a la matriz con la misma cantidad de aglomerante y se repitió el ciclo de prensado.

### Actividad 4.- Sinterización

La sinterización en estado sólido es un tratamiento térmico aplicado a polvos, a una temperatura menor a la temperatura de fusión de las estructuras presentes [82]. La fuerza

motriz que gobierna el proceso es la de disminuir las interfases sólido-vapor concentradas principalmente en los espacios intersticiales entre partículas. Producto de las elevadas temperaturas, la difusión se ve activada, permitiendo la formación de cuellos entre partículas, así como cambios de la forma que estas poseen, generando más puntos de unión y alcanzando mayores valores de densificación [83]. Diferentes técnicas de sinterización han sido aplicadas en aleaciones de alta entropía [84][85][86].

El proceso de sinterización se llevó a cabo en un horno tubular de alta temperatura Nabertherm modelo RHTC 80-450/15, bajo una atmosfera de argón. El horno calienta a un flujo de 5°/min y enfría a 2°/min. El flujo de argón fue de 75 l/h El paso a paso fue:

- Se adaptó una base refractaria donde se acomodaron las probetas en verde.
- Las probetas se rodearon con láminas de Tántalo, con el fin de evitar la oxidación durante el proceso.
- Se insertó dentro del horno la base refractaria con las probetas y se echó a andar el equipo.
- El ciclo de sinterización fue: se elevó la temperatura a 200° C y se mantuvo por 1.5 h con el fin de eliminar el aglomerante, después se aumentó hasta 1100° durante 2h para que se llevara a cabo la sinterización de las probetas. Por último, el equipo inició con el enfriamiento.

#### Actividad 5.- Caracterización microestructural

Con el fin de conocer la microestructura de las HEAs después de la sinterización se analizaron mediante MO, MEB y DRX, previo al análisis se prepararon las probetas haciendo desbaste y pulido.

#### Actividad 6.- Análisis de corrosión (Polarización potenciodinámica).

La técnica de polarización se emplea para determinar las características activas/pasivas de un sistema, obtener el potencial de corrosión que indica tendencia termodinámica a producir el fenómeno de corrosión y, mediante la técnica de extrapolación de Tafel es posible obtener la corriente de corrosión, que es proporcional a la velocidad de corrosión.

Las pruebas se hicieron con un barrido de -1000 mV hasta 1500 mV y la velocidad de escaneo de 1.0 mV/s.

## CAPITULO 4° ANALISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Resultados del objetivo específico 1.

En esta parte se muestran resultados de la caracterización de los polvos puros utilizados en la molienda que son los resultados de la actividad 1; y los resultados de DRX de las alícuotas tomadas durante el proceso del estudio de molienda, que conforman la actividad 2.

Resultados de la Actividad 1.

Se analizaron por difracción de rayos X los polvos puros utilizados para la molienda y podemos observar que se trata de polvos puros de acuerdo a los patrones de difracción que se muestran en la Figura 31.

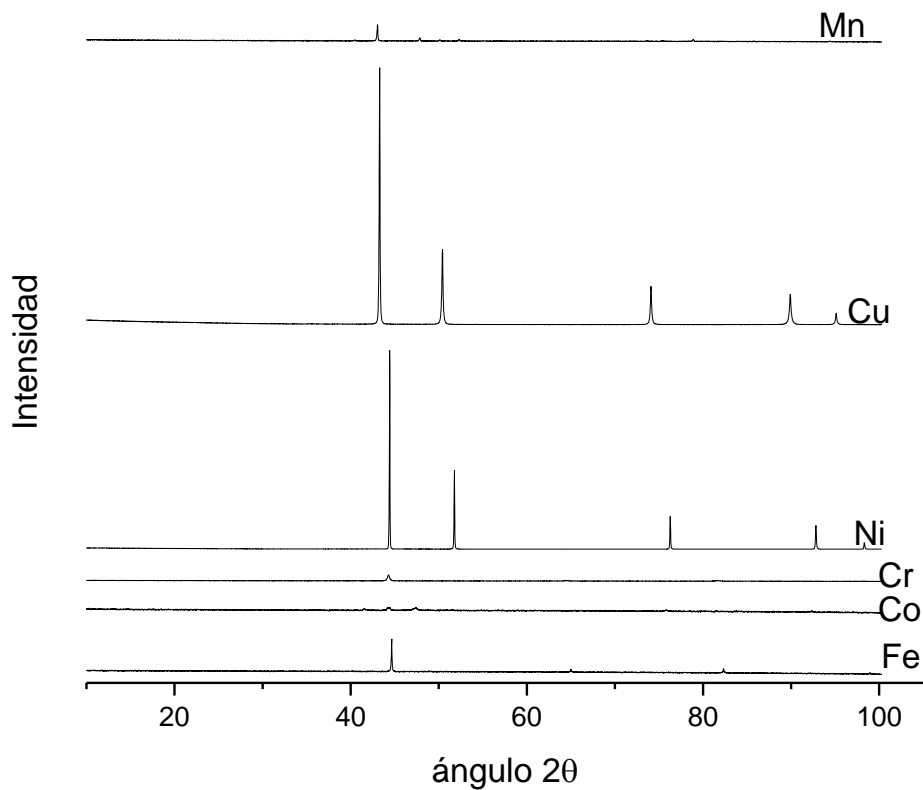


Figura 31 Patrones de difracción de los polvos puros utilizados.



Resultados de la actividad 2.

Los patrones de DRX de las alícuotas tomadas a diferentes tiempos de molienda para la HEA 1 se muestran en la Figura 32. En ésta se puede apreciar que la formación de una sola fase FCC al tiempo de 100 h; ya que en tiempos inferiores se tienen dos fases presentes, que son FCC y BCC.

Los patrones de difracción de DRX para las alícuotas de la HEA 2 se pueden observar en la Figura 33. La formación de la fase FCC se da al tiempo de 100 h de molienda al igual que para la HEA 1; así mismo, también se observaron dos fases presentes (BCC y FCC) en tiempos inferiores.

Por lo tanto, el tiempo de molienda al que se sinterizaron las HEAs 1 y 2 fue de 100 h efectivas.

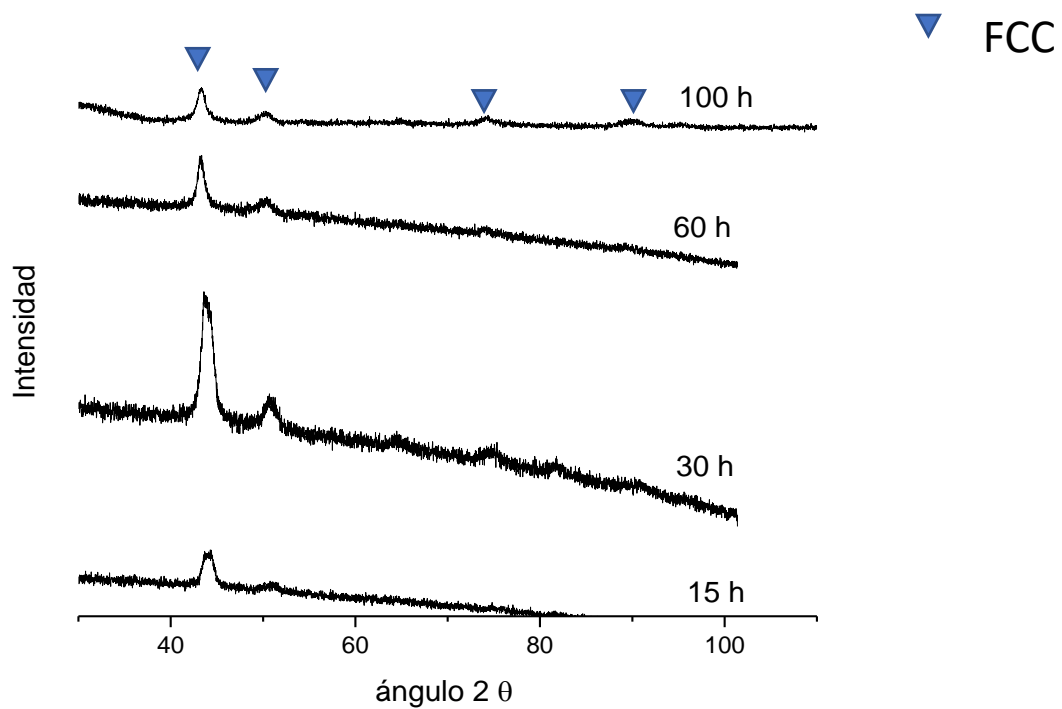


Figura 32 Patrones de difracción de las alícuotas tomadas de la HEA 1 a los diferentes tiempos de molienda.

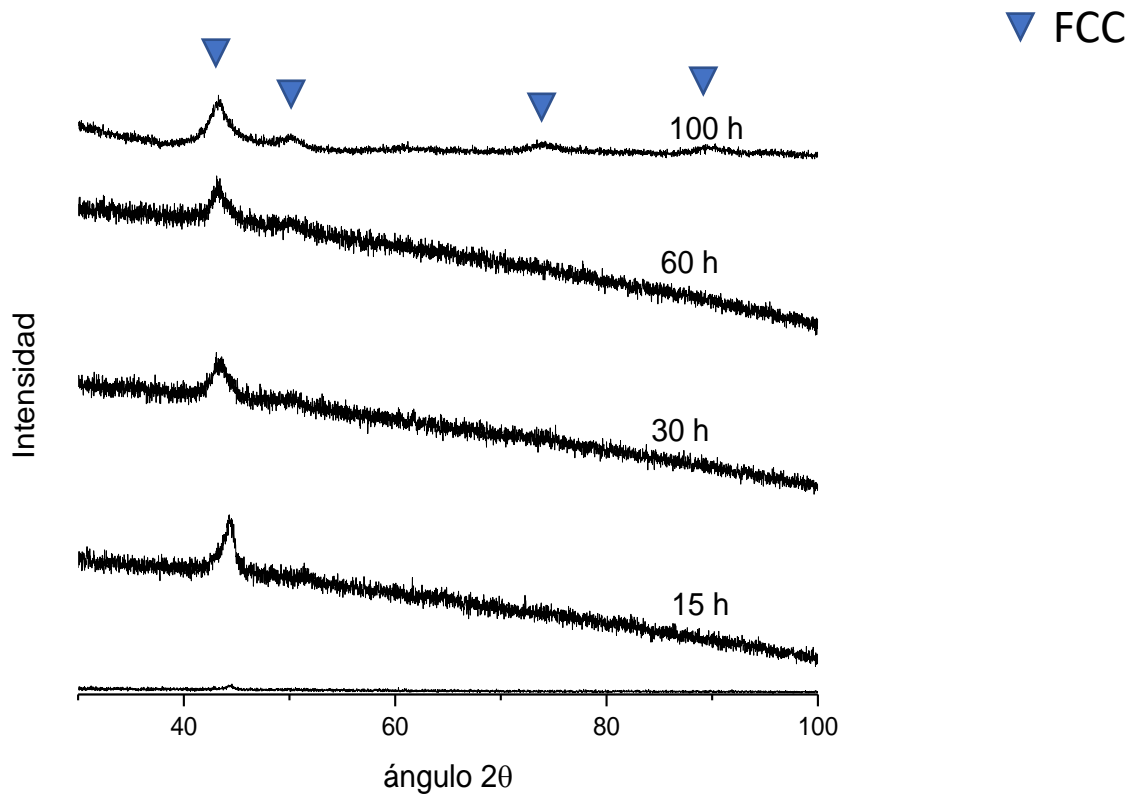


Figura 33 Patrones de difracción de las alícuotas tomadas de la HEA 2 a los diferentes tiempos de molienda.

## 4.2 Resultados del objetivo específico 2.

En esta sección se muestran los resultados obtenidos en la actividad 5 y actividad 6. Que representan la caracterización microestructural de las probetas sinterizadas y los resultados de las pruebas de corrosión (polarización potenciodinámica) realizadas.

Se mostrarán primero los resultados obtenidos para las HEAs sin SiC y divididos de acuerdo con la técnica realizada. Después los resultados obtenidos para las HEAs con SiC, igualmente divididos por técnica realizada.

Resultados para las HEAs sin SiC:

### MICROSCOPIA ÓPTICA

Las imágenes del MO de las HEAs se muestran en la Figura 34. En dichas micrografías se pueden observar la presencia de 2 fases, una fase clara (Fc) y una fase oscura (Fo); también se puede observar la presencia de porosidad. Estas micrografías fueron tomadas con un aumento de 500x, la imagen a) representa la HEA 1 y la imagen b) la HEA 2. Para ambas aleaciones se encontró la presencia de las dos fases y la porosidad.

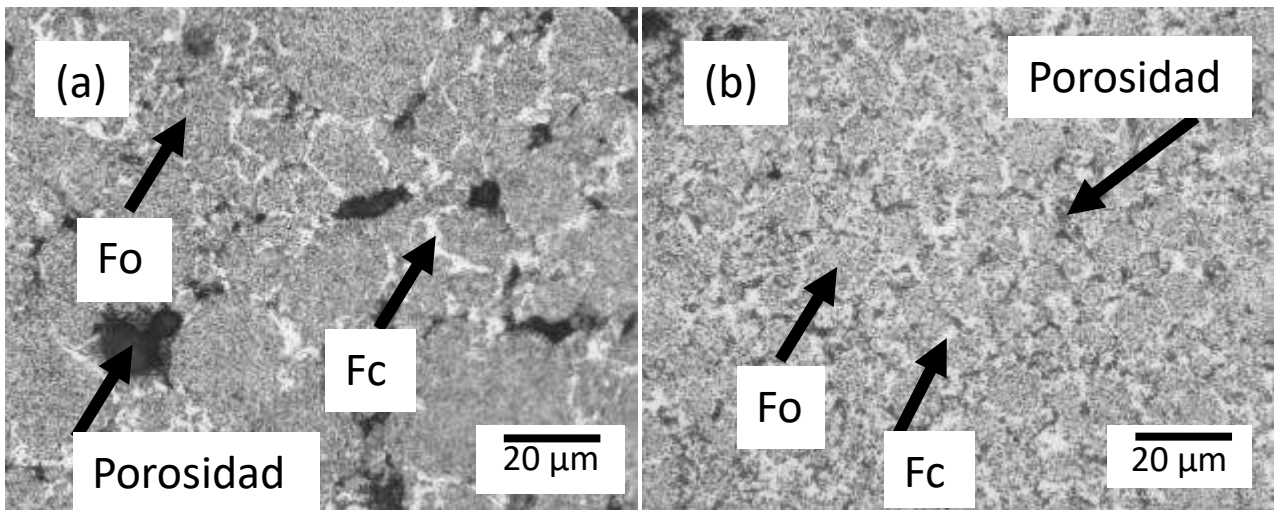
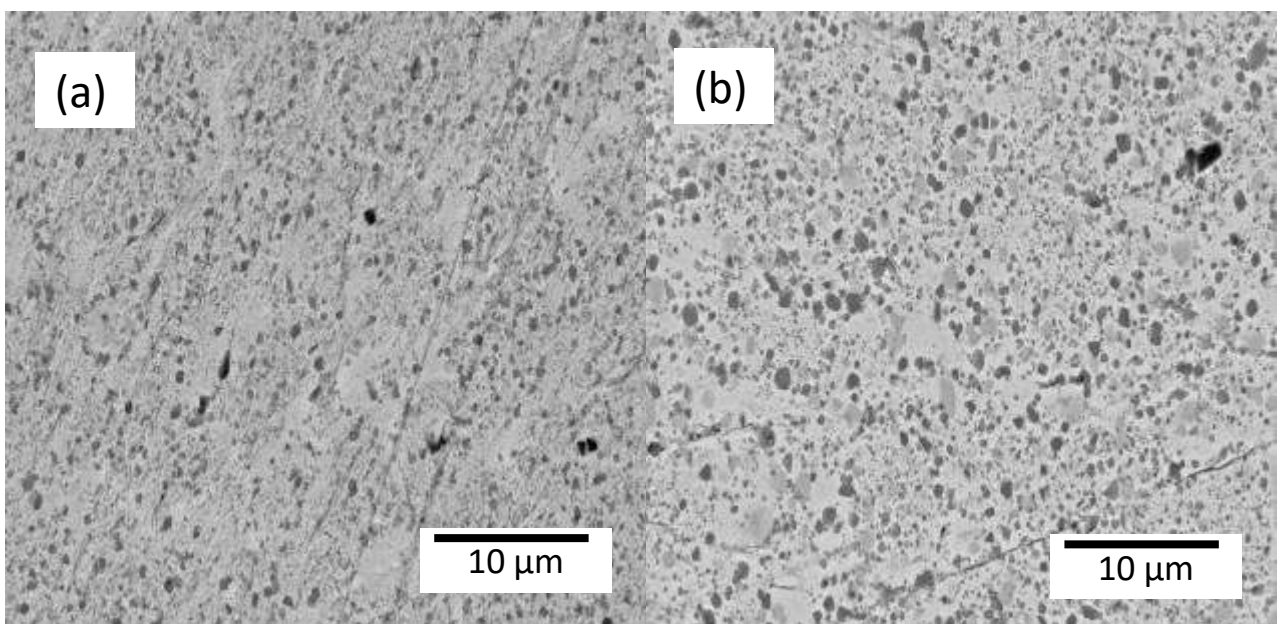


Figura 34 Micrografías de las HEAs a 500x. (a) HEA 1 (b) HEA 2.

## MICROSCOPÍA ELECTRONICA DE BARRIDO

Las imágenes de MEB son parte de la caracterización microestructural de las probetas. En la Figura 35(a) se muestra la HEA 1 y en la Figura 35(b) se muestra la HEA 2. Estas imágenes fueron tomadas por electrones retro dispersados a 10000x.

En las cuales podemos observar similitudes en la morfología de las dos HEAs, al igual que en las imágenes del MO observamos las dos fases presentes; la fase oscura observada en la Figura 34, se aprecia que son zonas que conforman las dos fases presentes (Fo y Fc).



*Figura 35 Imágenes de MEB. (a) HEA 1 y (b) HEA 2*

Otra de las técnicas de análisis del MEB es el EDS mapeo químico y se realizó para observar la distribución de los elementos constituyentes en la aleación. Las imágenes de EDS (mapeo químico) para la HEA 1 se muestran en la Figura 36, donde se observa que los elementos en la aleación se encuentran distribuidos de forma uniforme a excepción del Cu que precipita en ciertas áreas.

Las imágenes de EDS mapeo químico de la HEA 2 se observa en la Figura 37, ésta también se aprecia un comportamiento de distribución uniforme de los elementos en la aleación. En esta HEA el cromo presenta ciertas precipitaciones que se deben a una posible oxidación de la aleación.

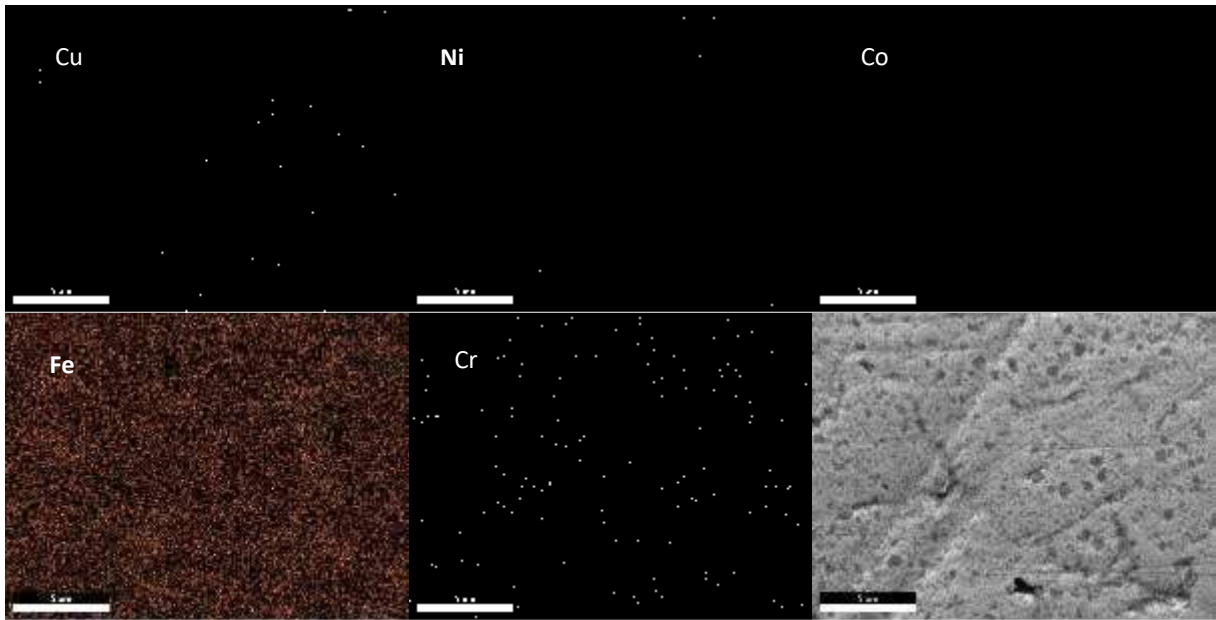


Figura 36 Imagen de EDS de SEM (mapeo químico) para la HEA 1

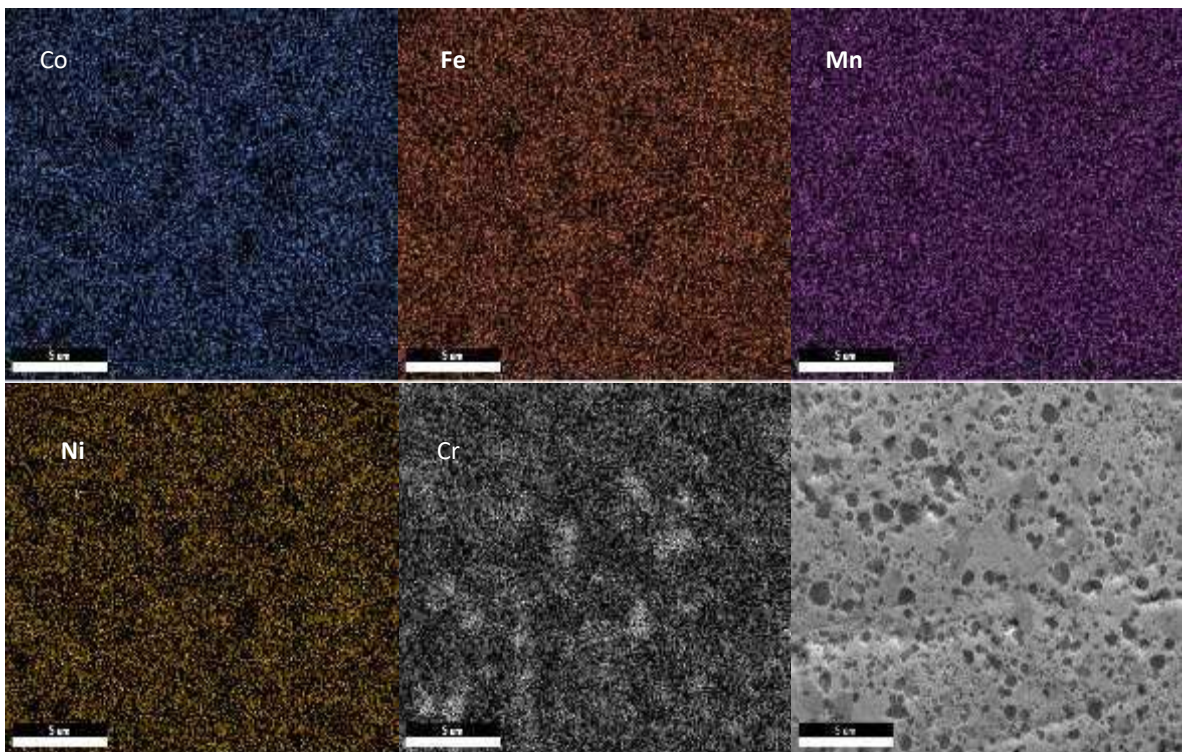


Figura 37 Imagen de EDS de SEM (mapeo químico) para la HEA 2.

## Difracción de rayos X.

Los resultados de difracción de rayos x mostrados en la Figura 38 son de las probetas ya sinterizadas. En la (a) es el patrón de difracción de la HEA 1, el cual nos muestra la presencia de 3 fases; las cuales son una FCC, otra FCC con presencia de Cu y la tercera una fase  $\sigma$ . La imagen (b) es el patrón de difracción de la HEA 2, en éste solo se observa una sola fase FCC.

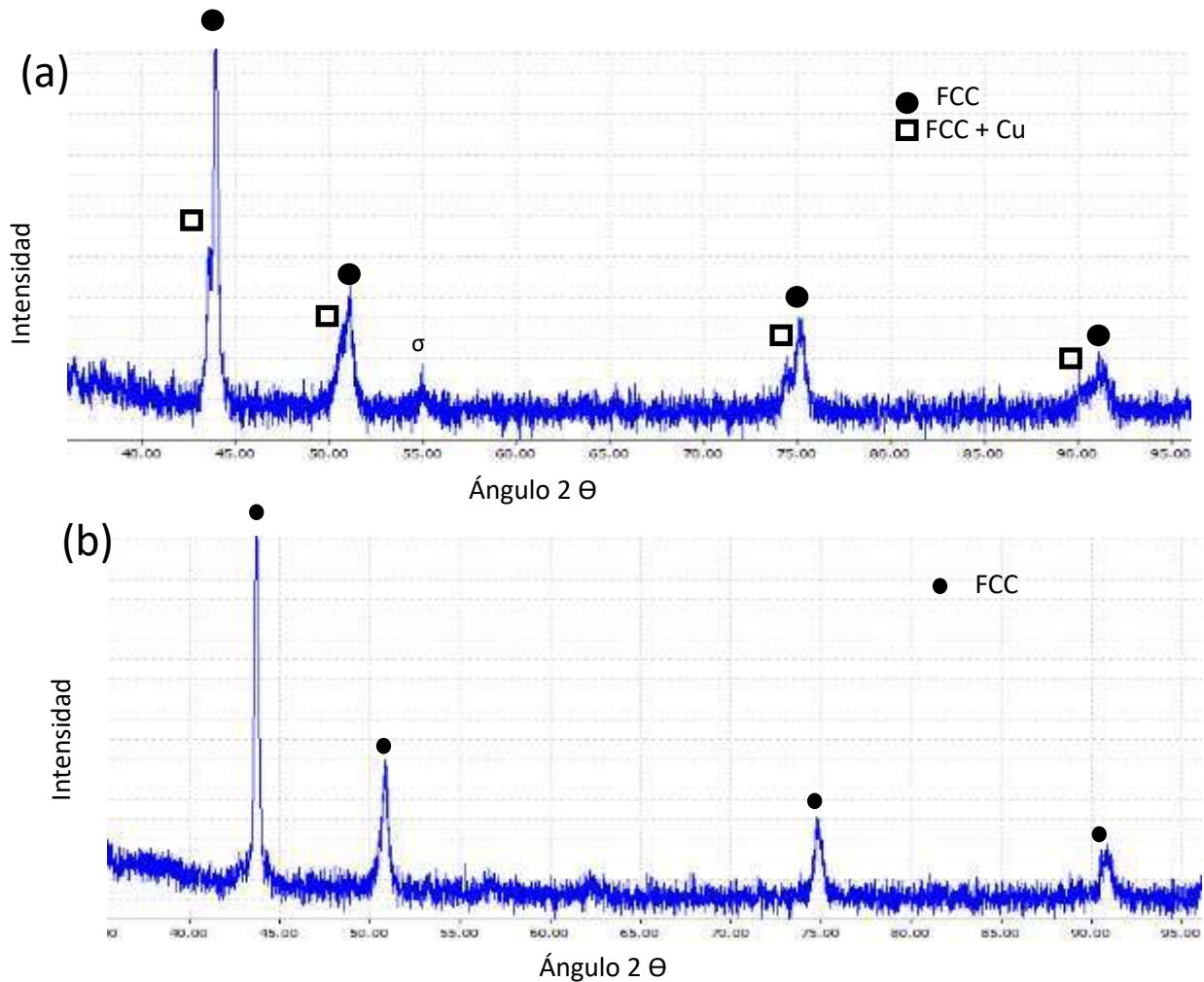


Figura 38 Patrones de difracción de las HEAs después de la sinterización. (a) es para la HEA 1 y (b) para la HEA 2.

## Corrosión

Las pruebas de corrosión realizadas (polarización potenciodinámica) nos arrojaron datos de potencial vs densidad de corriente, los cuales al graficarse nos dan las curvas de Tafel, la Figura 39 es la curva de Tafel de la HEA 1. En ésta podemos observar que se da una polarización por concentración en la zona catódica, y en la zona anódica nos muestra pasividad entre -150 a 0 mV; después de ese potencial se observa disolución del material.

La Figura 40 es la curva de Tafel de la HEA 2, en ésta se observa una polarización mixta (concentración y activación) en la zona catódica, mientras que en la zona anódica observamos una disolución general de la muestra.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de corrosión de las HEAs sin adición del SiC, como son la  $E_{corr}$ ,  $I_{corr}$  y la  $V_{corr}$  (velocidad de corrosión). Los resultados de  $I_{corr}$  fueron obtenidos por la técnica de la extrapolación de Tafel y la  $V_{corr}$  por la ley de Faraday con la Ecuación 7 y Ecuación 8 [87], descrita a continuación.

$$CR = K_1 * \frac{I_{corr}}{\rho} * EW$$

*Ecuación 7*

Donde:

$K_1 = 3.27 \times 10^{-3}$ , mm g/ $\mu$ A cm yr

EW= Equivalente químico de la aleación.

$\rho$ = Densidad de la aleación, g/cm<sup>3</sup>

CR= velocidad de corrosión, en términos de penetración, mm/yr

$I_{corr} = \mu$ A/cm<sup>2</sup>

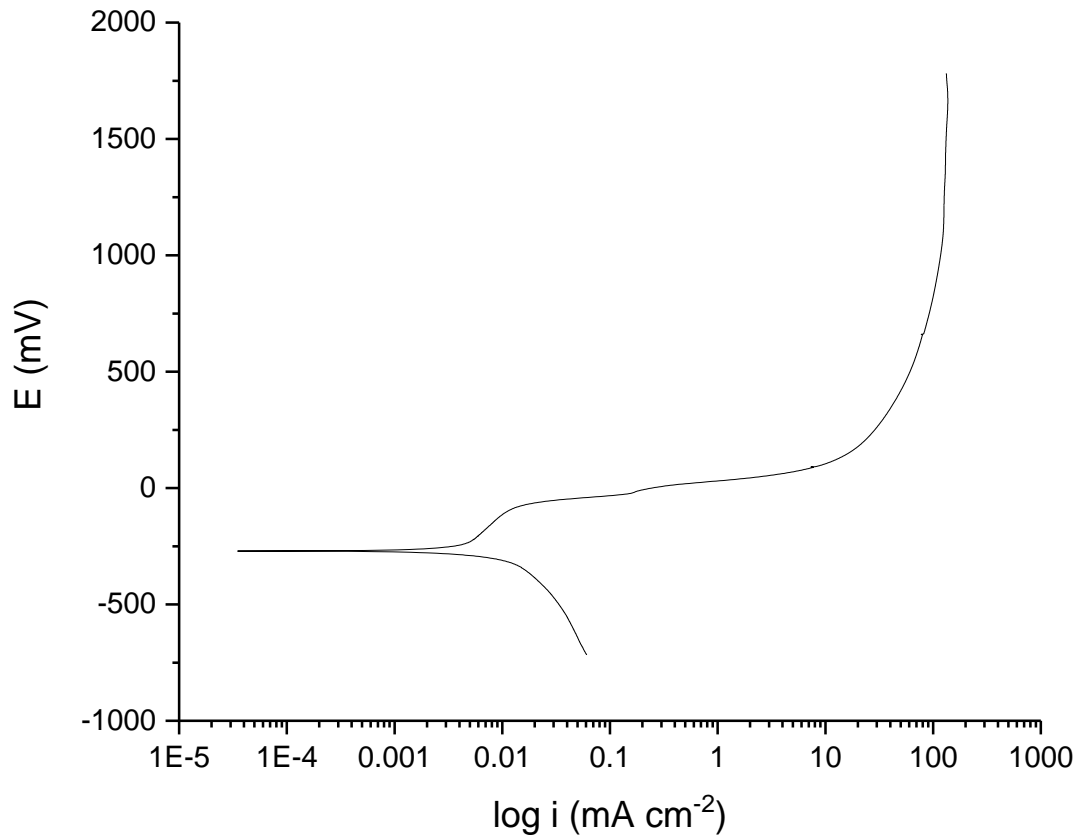
$$MR = K_2 * I_{corr} * EW$$

*Ecuación 8*

Donde:

MR= velocidad de corrosión, en términos de pérdida de masa, g/m<sup>2</sup>d.

$K_2 = 8.954 \times 10^{-3}$ , g\*cm<sup>2</sup>/ $\mu$ A m<sup>2</sup> d



*Figura 39 Curva de Tafel de la HEA 1*



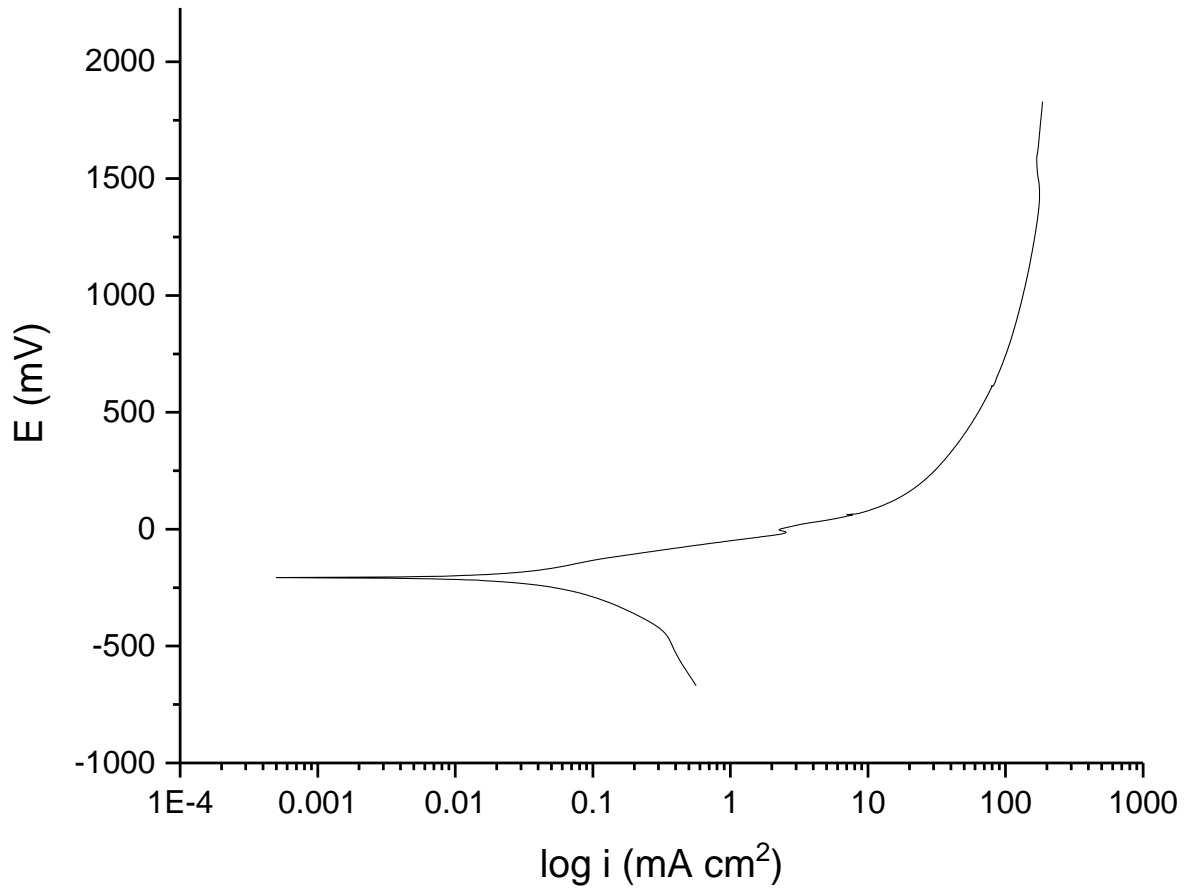


Figura 40 Curva de Tafel de la HEA 2.

Tabla 9 Resultados de las pruebas de corrosión de las HEAs sin SiC.

Aleación	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/yr)
HEA 1	-280	4.2	0.064567512
HEA 2	-211	22	0.340029102

## Resultados para las HEAs con SiC

### Microscopía óptica

La Figura 41 nos muestra las micrografías de las HEAs con SiC, en la imagen a) se aprecia la HEA 1 SiC y la imagen b) la HEA 2 SiC. Éstas nos enseñan que mantienen la misma microestructura que las HEAs sin SiC, es decir, existen las 2 fases (Fo y Fc) y también son probetas con porosidad.

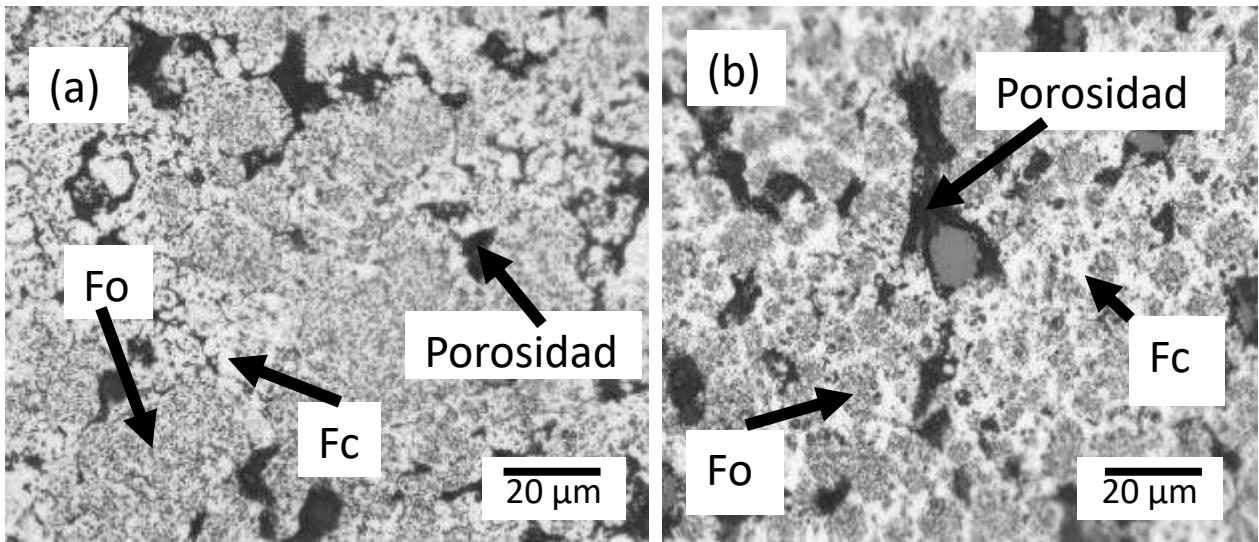


Figura 41 Micrografías de las HEAs SiC a 500x. (a) HEA 1 y (b) HEA 2.

## Microscopía electrónica de barrido

En MEB se tomaron imágenes de la microestructura, a parte se hicieron EDS puntuales, mapeo químico y para la HEA 2 SiC un line scan.

Las imágenes de la Figura 42 son de la HEA 1 SiC, fueron tomadas por el detector de electrones retro dispersados a 1000 y 5000 x, en ellas se pueden observar las dos fases presentes.

A esas dos fases se les realizó EDS puntual, los cuales se pueden apreciar en la Figura 43 y la Figura 44. Los resultados nos dicen que la zona clara (Fc), correspondiente a la Figura 43, tiene mayor cantidad de Cu a comparación de los otros elementos presentes en la aleación. En la fase oscura (Fo), correspondiente a la Figura 44, el elemento que se encuentra en mayor proporción es el Cr, además de que en esta zona se observa la presencia del Carbono, pero no del Silicio.

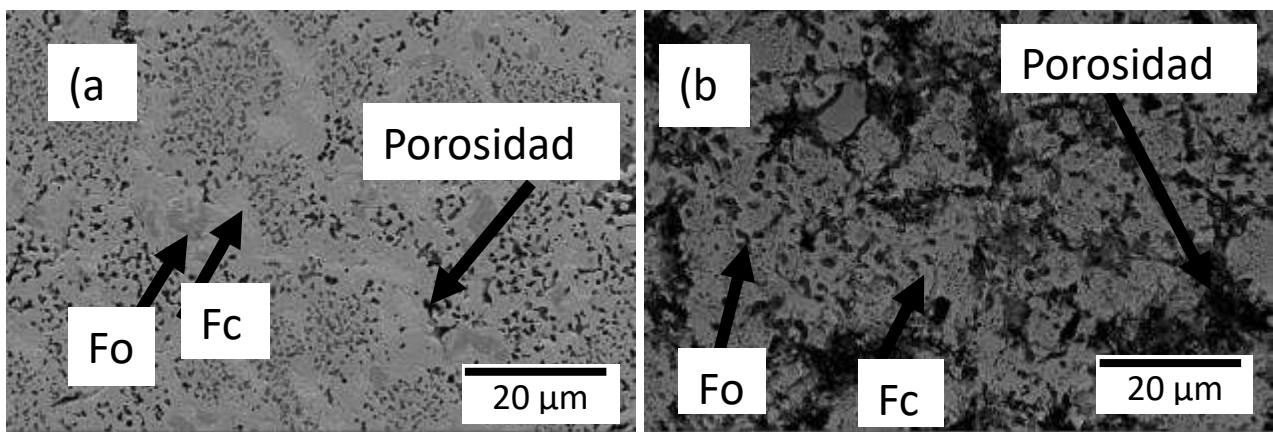
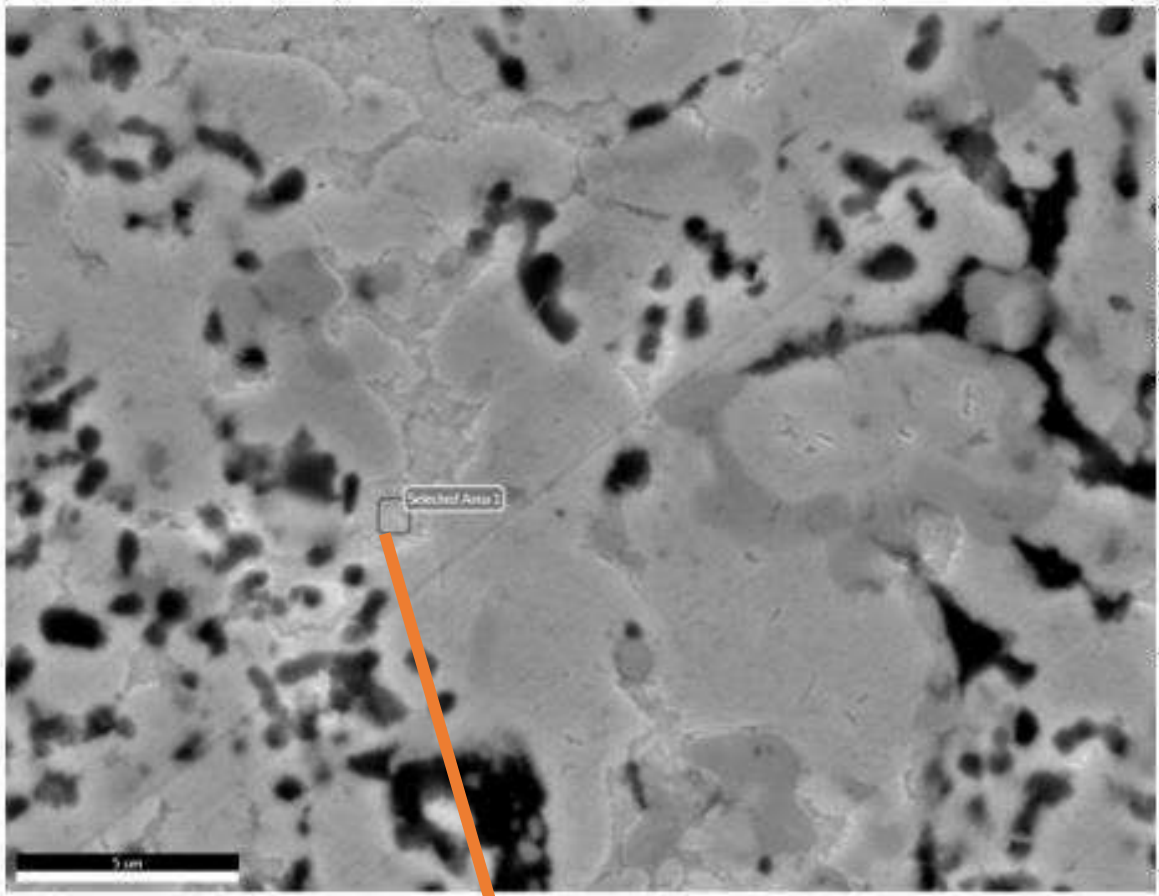
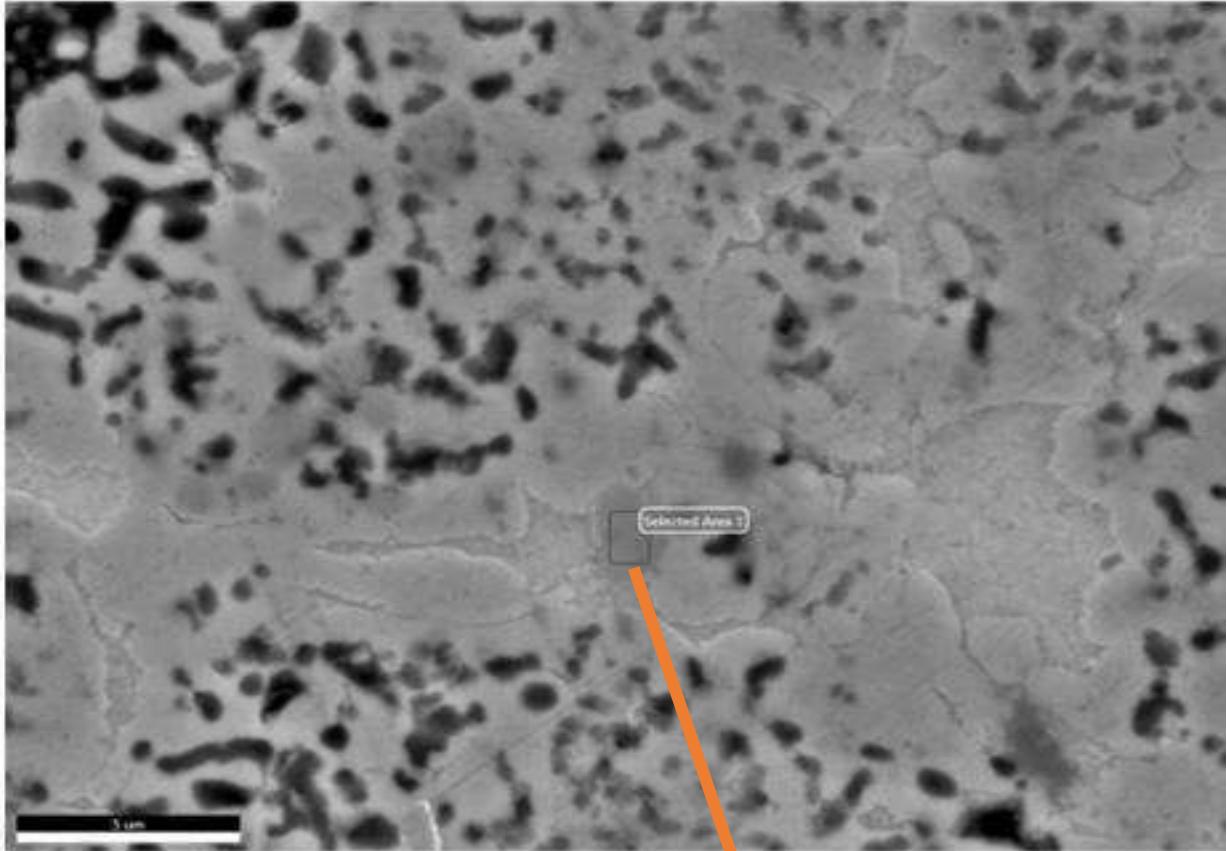


Figura 42 Imagen de MEB de la HEA 1 SiC. (a) 1000x y (b) 5000x.



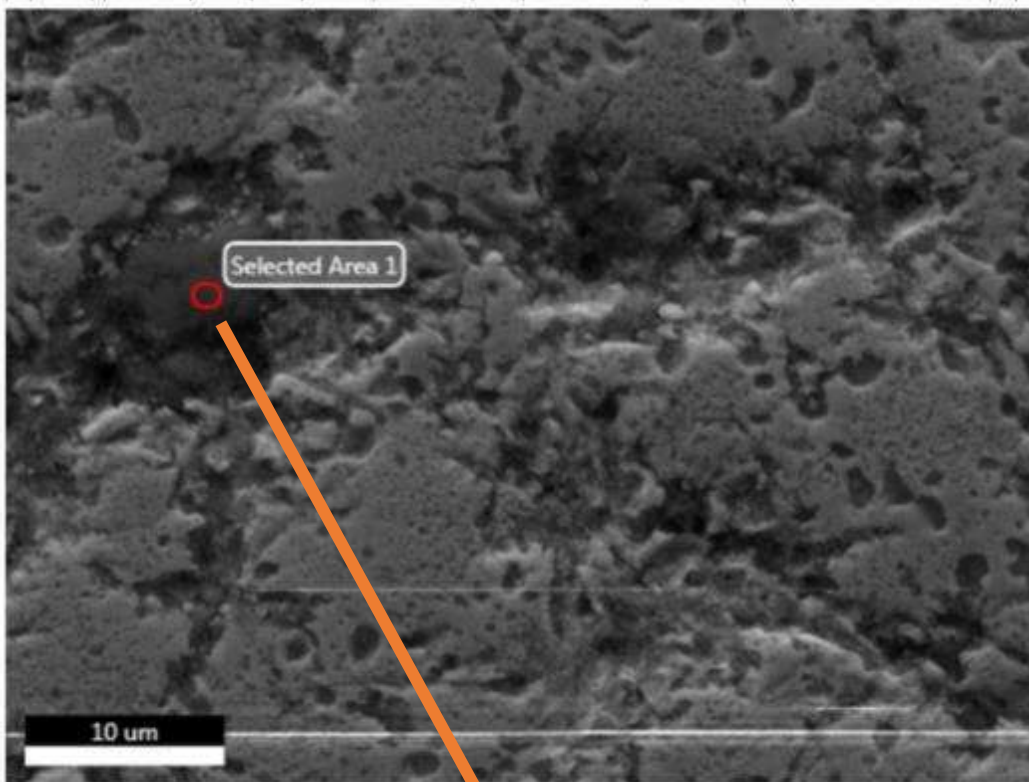
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
CrK	2.98	3.57	134.28
FeK	4.6	5.12	164.52
CoK	4.5	4.75	139.59
NiK	6.07	6.43	161.04
CuK	81.85	80.13	1593.65

Figura 43 EDS puntual de la HEA 1 con SiC, zona rica en Cu.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
C K	9	31.14	93.34
CrK	54.77	43.79	2147.63
FeK	9.53	7.09	257.33
CoK	5.93	4.19	139.26
NiK	3.81	2.7	80.38
CuK	16.96	11.1	288.28

Figura 44 EDS puntual de la HEA 1 con SiC, zona rica en Cr.



Element	Weight %	Atomic %	Net Int.
C K	32.1	51.5	66.91
O K	3.7	4.46	24.33
Si K	64.19	44.04	3670.39

*Figura 45 EDS puntual de la HEA 2, zona rica en C y Si.*

La Figura 45 es el EDS puntual correspondiente a la HEA 2, podemos observar que en esta área los elementos presentes son el Silicio y el Carbono. Por lo tanto, podemos concluir que existen partículas de SiC en esta aleación. La Figura 46, es la imagen correspondiente al line scan realizado a la misma área donde se realizó el EDS puntual, para conocer si se lleva a cabo la disociación del SiC.

Lo que se puede observar es que en las fronteras de la partícula existe en mayor proporción el Silicio y el Cromo, mientras que en el centro Silicio en mayor proporción.

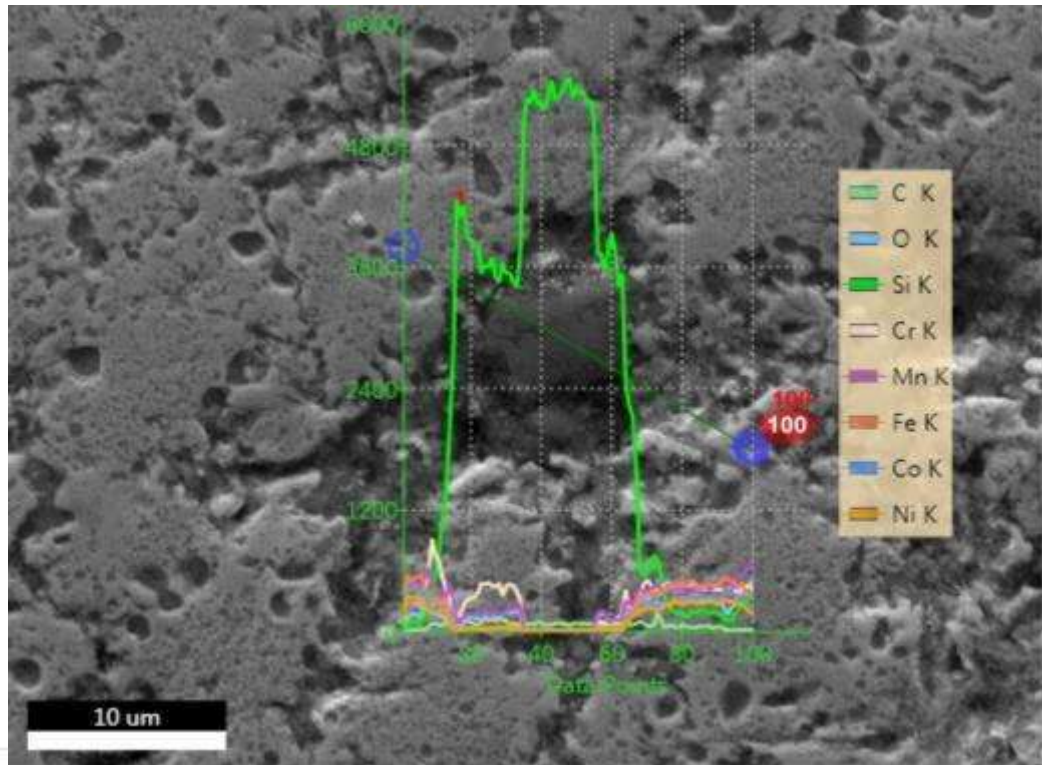


Figura 46 Line scan de la HEA 2 en la zona rica en C y Si.

La técnica de EDS por mapeo químico realizada a la HEA 1 SiC se observa en la Figura 47, el comportamiento de los elementos presentes es uniforme, el Cobre presenta precipitación. Mientras que el silicio y el Carbono también están distribuidos en toda la superficie.

La Figura 48 corresponde a la HEA 2 SiC, en ésta encontramos un comportamiento uniforme de los elementos base, el Silicio presenta precipitaciones en ciertas áreas al igual que el Carbono.

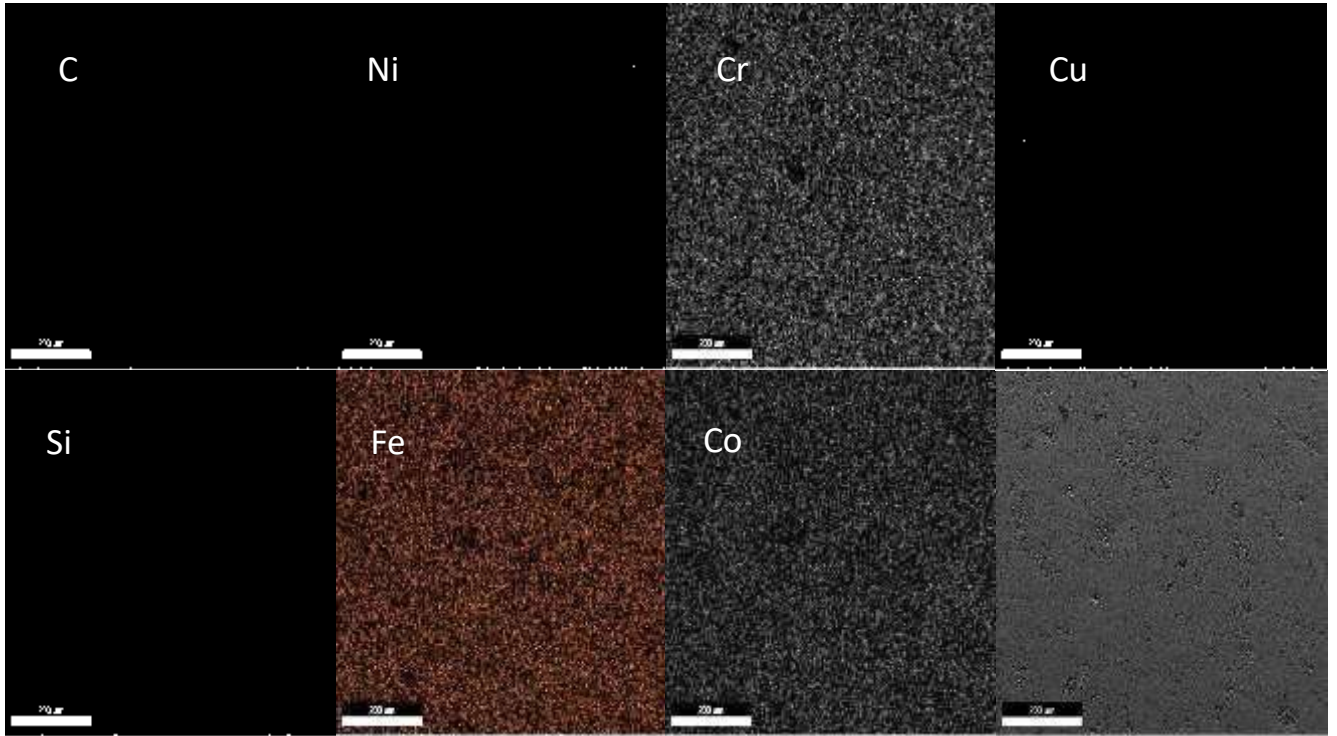


Figura 47 Imagen de EDS (mapeo químico) de la HEA 1 con SiC.

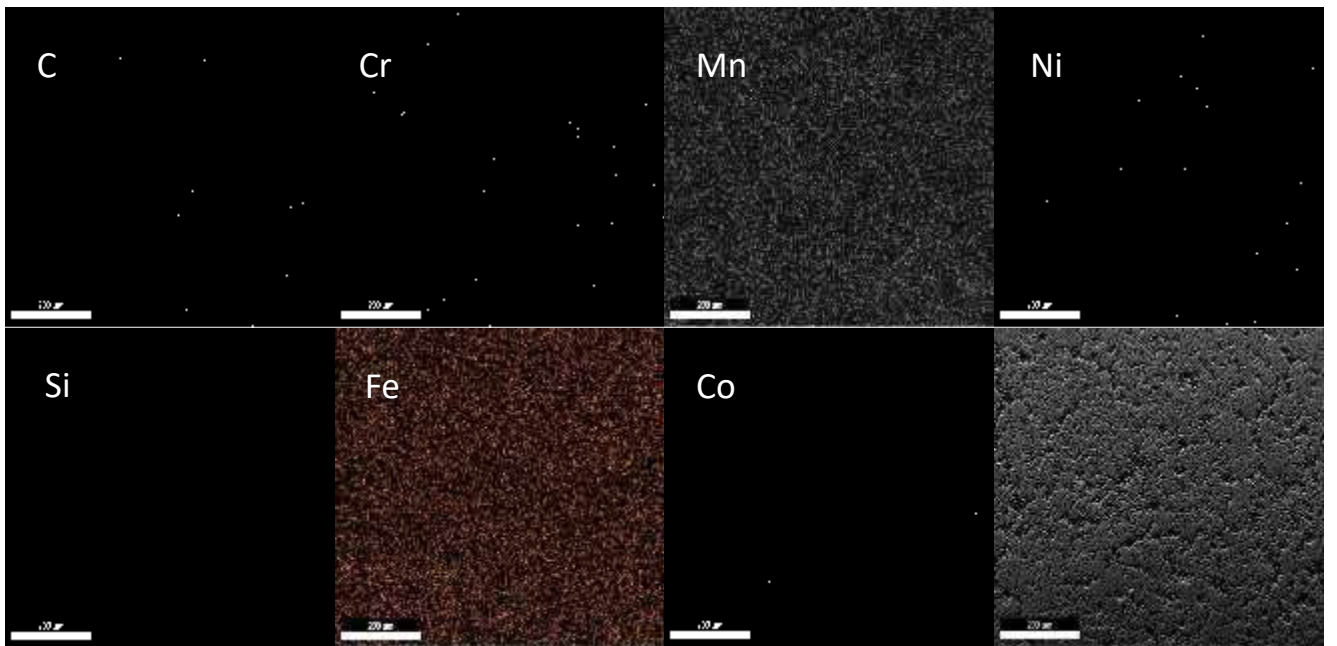


Figura 48 Imagen de EDS (mapeo químico) de la HEA 2 con SiC



## Difracción de Rayos X.

Los resultados de difracción de rayos X obtenidos de las HEAs con SiC, se muestran en la Figura 49, estos patrones de difracción son muy similares a los de las HEAs sin SiC, el (a) representa la HEA 1 SiC, en él se observan las dos fases FCC presentes, una de ellas con precipitaciones de cobre. Y el (b) representa la HEA 2 SiC, en el cual se observa una sola fase FCC.

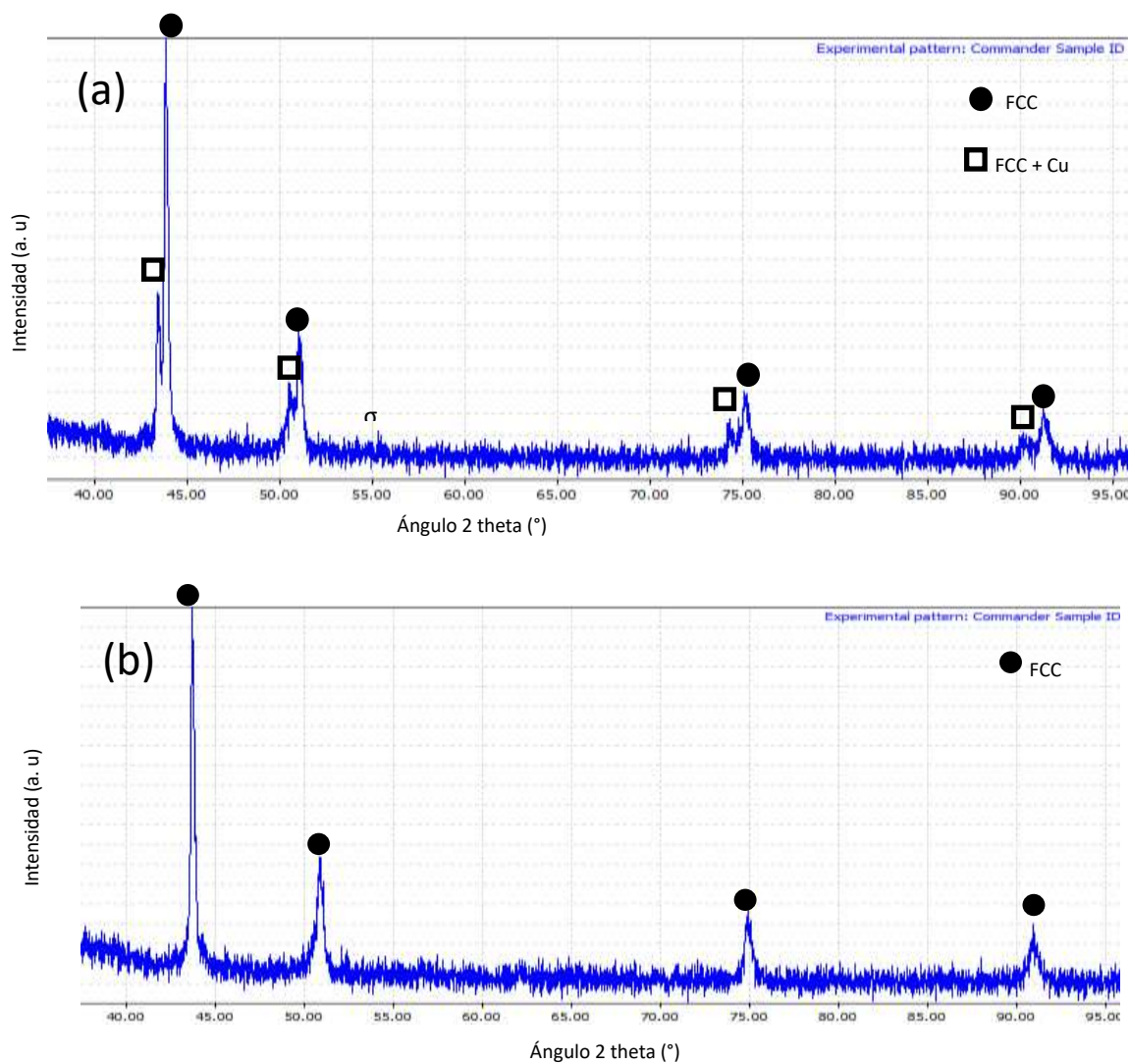
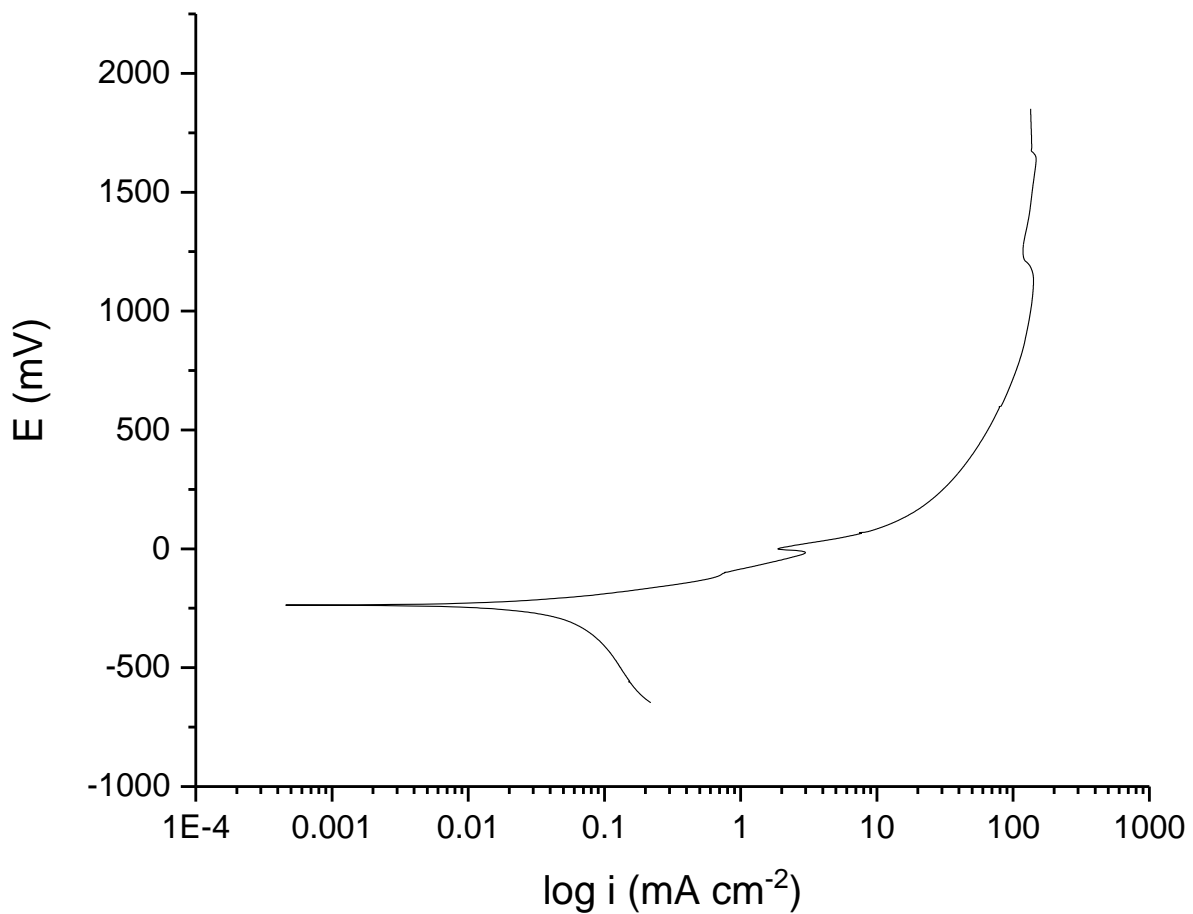


Figura 49 Patrones de difracción de las HEAs con SiC después de la sinterización. (a) es para la HEA 1 SiC y (b) para la HEA 2 SiC.

## Corrosión

La curva de Tafel de la HEA 1 SiC se observa en la Figura 50, ésta nos muestra que existe una polarización por concentración en la zona catódica, mientras que en la zona anódica se observa una disolución general de la muestra. La curva correspondiente a la HEA 2 SiC se muestra en la Figura 51, el comportamiento en la zona catódica nos dice que existe una polarización por concentración y la zona anódica nos muestra que existe una pasivación desde el potencial -100 hasta el potencial 0 aproximadamente.

La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos de la extrapolación de Tafel y del cálculo de la velocidad de corrosión de las HEAs con SiC. en éstos se aprecia el aumento de la velocidad de corrosión en la HEA 1 SiC comparado con la HEA 1, y una disminución en la HEA 2 SiC comparado con la HEA 2.



*Figura 50 Curva de Tafel de la HEA 1 con SiC.*

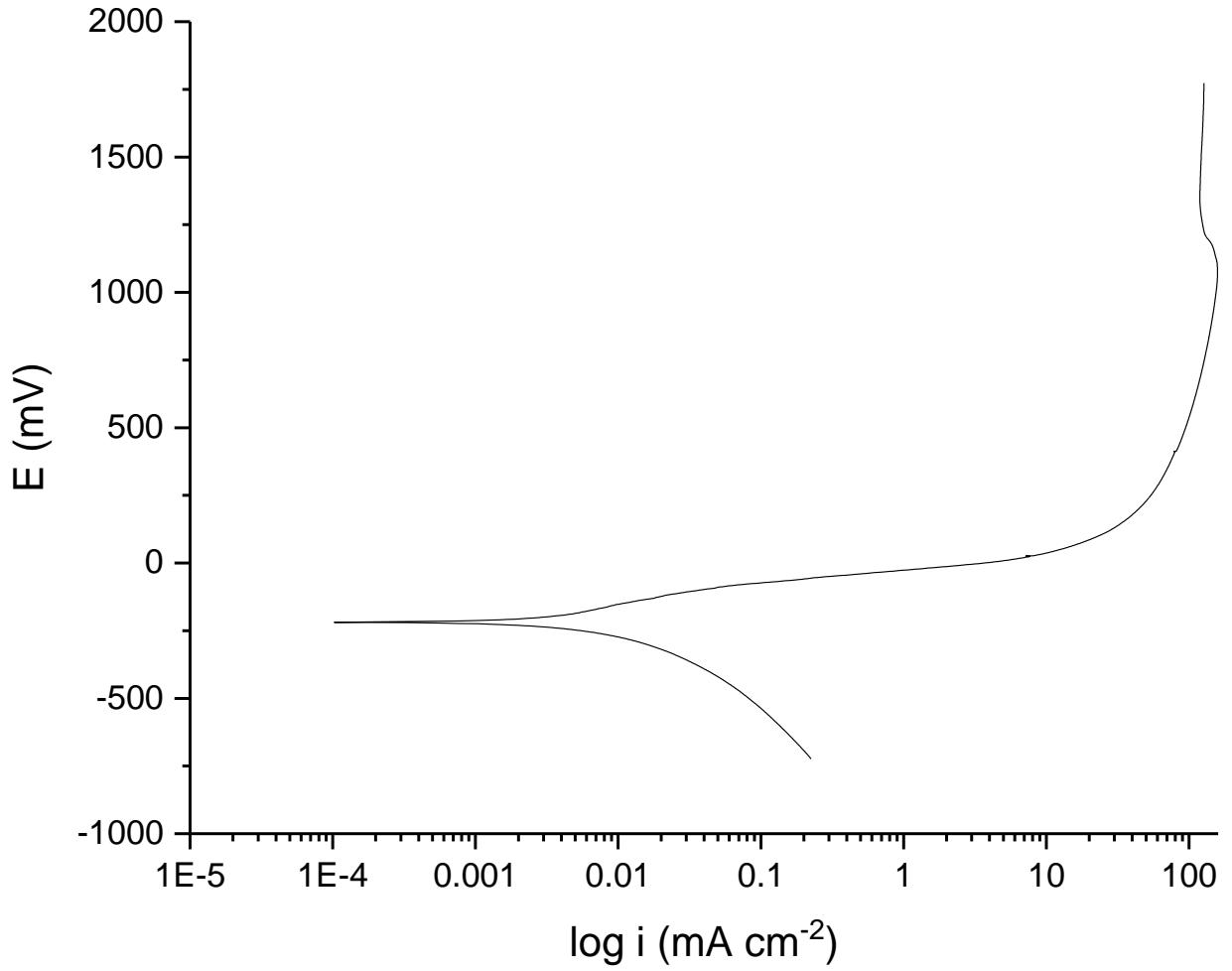


Figura 51 Curva de Tafel de la HEA 2 con SiC.

Tabla 10 Resultados de las pruebas de corrosión de las HEAs con SiC.

Aleación	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$I_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{\text{corr}}$ (mm/yr)
HEA 1 SiC	-237	13	0.206397188
HEA 2 SiC	-218	2.75	0.043448163

## CAPITULO 5 Conclusiones

De acuerdo con la Figura 32 y la Figura 33 podemos concluir que a 100 h de molienda efectiva se encuentra la formación de una sola fase FCC, tanto para la HEA 1 como para la HEA 2; Ya que a horas inferiores se encuentran 2 fases que son FCC y BCC. Con esto se cumple el objetivo específico 1 de la investigación que es encontrar el tiempo al cual se forme una sola fase FCC.

Después de la sinterización de los polvos aleados a 100 h efectivas se forman 2 fases en la HEA 1, las cuales son fase FCC y FCC + Cu, la formación de las precipitaciones se atribuyen a la fuerte interacción repulsiva del Cu con los otros elementos, ya que el Cu tiene la mayor entalpía positiva de mezcla con Fe, Cr, Co y Ni[32]; mientras que para la HEA 2 sigue existiendo una sola fase FCC. Estas fases se conservan en las HEAs con SiC, por lo tanto, se concluye que no afecta el SiC la microestructura de la aleación.

Los resultados del MEB nos muestran que la disociación del SiC solo se lleva a cabo en la HEA 1, ya que en la HEA 2 se encontraron partículas del SiC, esto se comprueba con la Figura 45 y Figura 46.

De acuerdo con los resultados de las pruebas de corrosión se puede concluir que la hipótesis solo se cumple para la HEA 2, ya que al adicionarle el 3% de SiC, ésta no perdió sus propiedades de corrosión, sino todo lo contrario, las mejoró. La HEA 1 aumentó la velocidad de corrosión con la adición del SiC.

## Recomendaciones y sugerencias

### Recomendaciones para el proceso de la síntesis de HEAs por Aleado Mecánico

Para la síntesis de las Aleaciones de Alta Entropía por aleado mecánico, se debe de cuidar la atmosfera a la cual se llevará a cabo, en este caso se utilizó una atmosfera de argón para evitar la oxidación de los elementos presentes en la aleación. Una manera de cuidar que no se expongan los elementos a la atmosfera de aire, es revisando el equipo a utilizar como lo es la cámara de guantes, que ésta no tenga fugas (principalmente en los guantes). Sellar muy bien los tarros que contienen los polvos de los elementos que forman la aleación.

Para el momento de la compactación de las probetas, tenemos que ser muy cuidadosos de acomodar muy bien las partes de la matriz, ya que si no se acomodan bien los soldados (bases de la matriz) al ejercer la presión con la prensa, éstos se voltean dañando la matriz. También se tiene que cuidar el ciclo de compactación, ya que no todos los polvos tienen la misma morfología. Si es muy complicado lograr la compactación, es necesario ayudarnos de un aglomerante.

Para el proceso de sinterización, para evitar la oxidación de las probetas, éstas se rodearon con laminillas de Tántalo, además de que se tiene que revisar que el equipo no tenga fugas. Es indispensable que conozcas bien las propiedades de tu aleación para así diseñar tu ciclo de sinterización, además de que debes tomar en cuenta el aglomerante que le adicionaste al momento de la compactación.

### Recomendaciones Generales para Futuros trabajos

- Aumentar el tiempo o temperatura de sinterizado, para lograr la disociación del SiC en la HEA 2, así como la formación de nódulos de grafito.
- Hacer estudios de las propiedades mecánicas y tribológicas de las HEAs con la adición del SiC.
- Variar el contenido de SiC en las HEAs y estudiar su comportamiento.

## Anexos

Tabla 11 Datos para el cálculo de peso equivalente (EW).

ELEMENTO	% MASA (fi)	VALENCIA (ni)	PM	Q ((fi*ni) /PM)
Fe	19.32	3	55.84	1.037965616
Co	20.31	3	58.93	1.033938571
Cr	17.99	3	51.99	1.038084247
Ni	20.39	2	58.69	0.694837281
Cu	21.99	2	63.54	0.692162417
			Q	4.496988132
			EW	22.2371056
			DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	8.364
ELEMENTO	% MASA (fi)	VALENCIA (ni)	PM	Q ((fi*ni)/PM)
Fe	19.92	3	55.84	1.070200573
Co	20.23	3	58.93	1.029865943
Cr	18.54	3	51.99	1.069821119
Ni	21.02	2	58.69	0.716306015
Mn	19.59	2	54.94	0.713141609
			Q	4.599335259
			EW	21.74227239
			DENSIDAD (g/cm <sup>3</sup> )	8.058

Tabla 12 Datos para el cálculo de velocidad de corrosión.

Aleación	EW	Densidad (g/ cm <sup>3</sup> )	icorr (μA /cm <sup>2</sup> )	K1 (mm g/μA cm yr)	K2 (gcm <sup>2</sup> /μA m <sup>2</sup> d)	CR (mm/yr)	MR (g/m <sup>2</sup> d)
HEA 1	22.237	4.7	3.14	0.00327	0.008954	0.048271	0.625208
HEA 2	21.742	4.6	8.8	0.00327	0.008954	0.136011	1.713180
HEA 1 SiC	22.237	4.58	9.3	0.00327	0.008954	0.147653	1.851732
HEA 2 SiC	21.742	4.5	2.75	0.00327	0.008954	0.043448	0.535369

Tabla 13 Densidad y porosidad de las probetas sinterizadas

Densidad (g/cm <sup>3</sup> )				Porosidad aparente %			
HEA 1		HEA 2		HEA 1		HEA 2	
	SiC		SiC		SiC		SiC
5.02	4.31	4.76	4.49	33.02	39.77	34.83	36.82
5.38	4.58	4.73	4.5	28.56	36.24	35.19	35.6
4.73	4.37	4.6	4.39	37.25	38.59	36.6	36.92

## Bibliografía

- [1] T. R. Prabhu, M. Arivarasu, Y. Chodancar, N. Arivazhagan, G. Sumanth, and R. K. Mishra, "Tribological Behaviour of Graphite-Reinforced FeNiCrCuMo High-Entropy Alloy Self-Lubricating Composites for Aircraft Braking Energy Applications," *Tribol. Lett.*, vol. 67, no. 3, pp. 1–15, 2019.
- [2] J. D. B. De Mello, C. Binder, R. Binder, and A. N. Klein, "Effect of precursor content and sintering temperature on the scuffing resistance of sintered self lubricating steel," *Wear*, vol. 271, no. 9–10, pp. 1862–1867, 2011.
- [3] W. H. Liu, Y. Wu, J. Y. He, Y. Zhang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, "The Phase Competition and Stability of High-Entropy Alloys," *Jom*, vol. 66, no. 10, pp. 1973–1983, 2014.
- [4] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, no. September 2013, pp. 1–93, 2014.
- [5] Ł. Rogal, D. Kalita, A. Tarasek, P. Bobrowski, and F. Czerwinski, "Effect of SiC nanoparticles on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high entropy alloy," *J. Alloys Compd.*, vol. 708, pp. 344–352, 2017.
- [6] Q. C. Fan, B. S. Li, and Y. Zhang, "The microstructure and properties of (FeCrNiCo)AlxCu<sub>y</sub> high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 598, pp. 244–250, 2014.
- [7] E. Colombini *et al.*, "SPS-assisted Synthesis of SiCp reinforced high entropy alloys: reactivity of SiC and effects of pre-mechanical alloying and post-annealing treatment," *Powder Metall.*, vol. 61, no. 1, pp. 64–72, 2018.
- [8] C. Binder, T. Bendo, R. V. Pereira, G. Hammes, J. D. B. de Mello, and A. N. Klein, "Influence of the SiC content and sintering temperature on the microstructure, mechanical properties and friction behaviour of sintered self-lubricating composites," *Powder Metall.*, vol. 59, no. 5, pp. 384–393, 2016.
- [9] N. I. Araya, C. Binder, A. N. Klein, G. Hammes, J. D. B. De Mello, and C. Aguilar, "Effect of heat treatments and SiC content in the mechanical properties and microstructure of self-lubricating steels," *Mater. Res.*, vol. 21, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [10] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, "Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying," *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 41, no. 10, pp. 2703–2709, 2010.
- [11] M. H. Tsai, "Physical properties of high entropy alloys," *Entropy*, vol. 15, no. 12, pp. 5338–5345, 2013.
- [12] C. Li, J. C. Li, M. Zhao, and Q. Jiang, "Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys," *J. Alloys Compd.*, vol. 475, no. 1–2, pp. 752–757, 2009.



- [13] M. Vaidya, G. M. Muralikrishna, and B. S. Murty, "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review," *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 5, pp. 664–686, 2019.
- [14] X. Yang and Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, 2012.
- [15] J. W. Yeh, *Overview of high-entropy alloys*. 2016.
- [16] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, "High-entropy alloys - A new era of exploitation," *Mater. Sci. Forum*, vol. 560, pp. 1–9, 2007.
- [17] W. H. Wu, C. C. Yang, and J. W. Yeh, "Industrial development of high-entropy alloys," *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 737–747, 2006.
- [18] Y. Xueqian, L. Guizhong, B. Yufeng, D. Xintao, and G. Jingjie, "Influence of gradual replacement of aluminum for copper in FeCrCoNiCu alloys," *Materwiss. Werksttech.*, vol. 49, no. 11, pp. 1373–1380, 2018.
- [19] O. N. Senkov, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. Woodward, "Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 565, pp. 51–62, 2013.
- [20] L. M. Bianchi, "Powder Metallurgy Processing of Astroloy.," pp. 508–514, 1975.
- [21] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Mech. Alloy. Milling*, no. January 2007, pp. 1–472, 2004.
- [22] A. R. Othman, A. Sardarinejad, and A. K. Masrom, "Effect of milling parameters on mechanical alloying of aluminum powders," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 76, no. 5–8, pp. 1319–1332, 2014.
- [23] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1–2, pp. 1–184, 2001.
- [24] P. Martin, "SINTESIS DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPIA FeNiCoCu(Mo,Nb) MEDIANTE PULVIMETALURGIA Y SU APLICACION COMO MATERIAL MAGNETICO SUAVE," 2019.
- [25] B. S. Murty and S. Ranganathan, "Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling," *Int. Mater. Rev.*, vol. 43, no. 3, pp. 101–141, 1998.
- [26] S. Praveen, B. S. Murty, and R. S. Kottada, "Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 534, pp. 83–89, 2012.
- [27] S. Praveen, B. S. Murty, and R. S. Kottada, "Phase evolution and densification behavior of nanocrystalline multicomponent high entropy alloys during spark plasma sintering," *Jom*, vol. 65, no. 12, pp. 1797–1804, 2013.
- [28] Z. Wang, J. Xiong, Z. Guo, T. Yang, J. Liu, and B. Chai, "The microstructure and properties of novel Ti(C,N)-based cermets with multi-component CoCrFeNiCu high-

- entropy alloy binders," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 766, no. August, p. 138345, 2019.
- [29] A. V. Podolskiy *et al.*, "Anomalous Evolution of Strength and Microstructure of High-Entropy Alloy CoCrFeNiMn after High-Pressure Torsion at 300 and 77 K," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 22, no. 1, 2020.
- [30] M. Mizuno, K. Sugita, and H. Araki, "Defect energetics for diffusion in CrMnFeCoNi high-entropy alloy from first-principles calculations," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 170, no. May, p. 109163, 2019.
- [31] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004.
- [32] W. Ji *et al.*, "Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering," *Intermetallics*, vol. 56, pp. 24–27, 2015.
- [33] N. Eißmann, B. Klöden, T. Weißgärber, and B. Kieback, "High-entropy alloy CoCrFeMnNi produced by powder metallurgy," *Powder Metall.*, vol. 60, no. 3, pp. 184–197, 2017.
- [34] Z. Szklarz, J. Lekki, P. Bobrowski, M. B. Szklarz, and Ł. Rogal, "The effect of SiC nanoparticles addition on the electrochemical response of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high entropy alloy," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 215, pp. 385–392, 2018.
- [35] S. H. Joo *et al.*, "Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 698, pp. 591–604, 2017.
- [36] F. Průša, A. Šenková, V. Kučera, J. Čapek, and D. Vojtěch, "Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 734, pp. 341–352, 2018.
- [37] A. S. Rogachev *et al.*, "Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 805, pp. 1237–1245, 2019.
- [38] A. Abhijit, J. Varghese, P. Chalavadi, P. Sai Karthik, K. Bhanu Sankara Rao, and K. V. Rajulapati, "Negative Strain Rate Sensitivity in Two-Phase Nanocrystalline CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy with Broader Grain Size Distribution Studied by Nanoindentation," *Trans. Indian Inst. Met.*, vol. 72, no. 10, pp. 2861–2867, 2019.
- [39] Z. Chlup, S. Fintová, H. Hadraba, I. Kuběna, M. Vilémová, and J. Matějčíček, "Fatigue behaviour and crack initiation in cocrfenimn high-entropy alloy processed by powder metallurgy," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 10, pp. 12–14, 2019.
- [40] Y. K. Kim, J. Choe, and K. A. Lee, "Selective laser melted equiatomic CoCrFeMnNi

- high-entropy alloy: Microstructure, anisotropic mechanical response, and multiple strengthening mechanism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 805, pp. 680–691, 2019.
- [41] P. F. Yu *et al.*, “The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering,” *Intermetallics*, vol. 70, pp. 82–87, 2016.
- [42] T. Lu *et al.*, “The influence of nanocrystalline CoNiFeAl<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>Cr<sub>0.5</sub> high-entropy alloy particles addition on microstructure and mechanical properties of SiCp/7075Al composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 726, no. April, pp. 126–136, 2018.
- [43] A. Y. Churyumov, A. V. Pozdniakov, A. I. Bazlov, H. Mao, V. I. Polkin, and D. V. Louzguine-Luzgin, “Effect of Nb Addition on Microstructure and Thermal and Mechanical Properties of Fe-Co-Ni-Cu-Cr Multiprincipal-Element (High-Entropy) Alloys in As-Cast and Heat-Treated State,” *Jom*, vol. 71, no. 10, pp. 3481–3489, 2019.
- [44] X. Liu, S. Zhou, and Y. Xu, “Microstructure and tribological performance of Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> high-entropy alloy based self-lubricating composites,” *Mater. Lett.*, vol. 233, pp. 142–145, 2018.
- [45] J. Jiang, R. Li, T. Yuan, P. Niu, C. Chen, and K. Zhou, “Microstructural evolution and wear performance of the high-entropy FeMnCoCr alloy/TiC/CaF<sub>2</sub> self-lubricating composite coatings on copper prepared by laser cladding for continuous casting mold,” *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 10, pp. 1714–1725, 2019.
- [46] Y. Cai, Y. Chen, Z. Luo, F. Gao, and L. Li, “Manufacturing of FeCoCrNiC<sub>x</sub> medium-entropy alloy coating using laser cladding technology,” *Mater. Des.*, vol. 133, pp. 91–108, 2017.
- [47] D. Wang, X. Lu, Y. Deng, D. Wan, Z. Li, and A. Barnoush, “Effect of hydrogen-induced surface steps on the nanomechanical behavior of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy revealed by in-situ electrochemical nanoindentation,” *Intermetallics*, vol. 114, no. June, 2019.
- [48] O. N. Senkov, S. V. Senkova, and C. Woodward, “Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 68, pp. 214–228, 2014.
- [49] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, and 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*, vol. 19, no. 5, pp. 698–706, 2011.
- [50] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle, and C. F. Woodward, “Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy,” *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 9, pp. 4062–4074, 2012.
- [51] S. Aghababaii, F. Shobeiri, and S. M. Hosseinipanah, “Hydatidiform mole: A statistical survey in west of Iran,” *J. Postgrad. Med. Inst.*, vol. 30, no. 1, pp. 80–83,

2016.

- [52] Z. Wu, H. Bei, F. Otto, G. M. Pharr, and E. P. George, "Recovery, recrystallization, grain growth and phase stability of a family of FCC-structured multi-component equiatomic solid solution alloys," *Intermetallics*, vol. 46, pp. 131–140, 2014.
- [53] S. Koppoju, S. P. Konduri, P. Chalavadi, S. R. Bonta, and R. Mantripragada, "Effect of Ni on Microstructure and Mechanical Properties of CrMnFeCoNi High Entropy Alloy," *Trans. Indian Inst. Met.*, 2019.
- [54] T. Zhang *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of Fe CoCrNiMn high-entropy alloys," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 10, pp. 2331–2335, 2019.
- [55] R. B. Nair, H. S. Arora, A. V. Boyana, P. Saiteja, and H. S. Grewal, "Tribological behavior of microwave synthesized high entropy alloy claddings," *Wear*, vol. 436–437, no. August, p. 203028, 2019.
- [56] A. Zhang, J. Han, B. Su, and J. Meng, "A novel CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite," *J. Alloys Compd.*, vol. 725, pp. 700–710, 2017.
- [57] C. Shang, E. Axinte, W. Ge, Z. Zhang, and Y. Wang, "High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering," *Surfaces and Interfaces*, vol. 9, pp. 36–43, 2017.
- [58] J. Ren, C. Mahajan, L. Liu, D. Follette, W. Chen, and S. Mukherjee, "Corrosion behavior of selectively laser melted CoCrFeMnNi high entropy alloy," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 10, 2019.
- [59] Y. Qiu, S. Thomas, D. Fabijanec, A. J. Barlow, H. L. Fraser, and N. Birbilis, "Microstructural evolution, electrochemical and corrosion properties of Al x CoCrFeNiTi y high entropy alloys," *Mater. Des.*, vol. 170, p. 107698, 2019.
- [60] M. A. Melia *et al.*, "Mechanical and Corrosion Properties of Additively Manufactured CoCrFeMnNi High Entropy Alloy," *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. June, p. 100833, 2019.
- [61] A. N. Klein *et al.*, "Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials," *Powder Technol.*, vol. 271, pp. 193–203, 2015.
- [62] "Q U E CON OPCION A T I T O L O D E MAESTRO E N C U m C Í A B C O N ESFKOAI.JGOAD E N I N G E N I E E S."
- [63] T. Okamoto, "Interfacial Structure of Metal-Ceramic Joints," *Isij Int.*, vol. 30, no. 12, pp. 1033–1040, 1990.
- [64] R. C. J. Schiepers, F. J. J. Van Loo, and G. De With, "Reactions between a-Silicon carbide ceramic and nickel and iron," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 71, no. 6, pp. C284–C287, 1988.

- [65] M. Backhaus-Ricoult, "Solid state reactions between silicon carbide and (Fe, Ni, Cr)-alloys: reaction paths, kinetics and morphology," *Acta Metall. Mater.*, vol. 40, no. SUPPL., 1992.
- [66] T. Fujimura and S. I. Tanaka, "In-situ high temperature X-ray diffraction study of Ni/SiC interface reactions," *J. Mater. Sci.*, vol. 34, no. 2, pp. 235–239, 1999.
- [67] M. R. Jackson, R. L. Mehan, A. M. Davis, and E. L. Hall, "SOLID STATE SiC/Ni ALLOY REACTION.," *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 14 A, no. 2, pp. 355–364, 1983.
- [68] W. Tang, Z. Zheng, Y. Wu, and Z. Jin, "Interface stability of the SiC particles / Fe matrix composite system," *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*, vol. 21, no. 3, pp. 49–53, 2006.
- [69] W. M. Tang, Z. X. Zheng, H. F. Ding, and Z. H. Jin, "A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 74, no. 3, pp. 258–264, 2002.
- [70] C. Binder *et al.*, "Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules," *Carbon N. Y.*, vol. 124, pp. 685–692, 2017.
- [71] N. Araya *et al.*, "Study of silicon carbide dissociation into Fe and Fe C matrixes produced by die pressing and sintering," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 253, no. November 2019, 2020.
- [72] G. Kaptay, "Nano-Calphad: Extension of the Calphad method to systems with nano-phases and complexions," *J. Mater. Sci.*, vol. 47, no. 24, pp. 8320–8335, 2012.
- [73] G. Kaptay, "The gibbs equation versus the kelvin and the gibbs-thomson equations to describe nucleation and equilibrium of nano-materials," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 2625–2633, 2012.
- [74] Q. Jiang and H. M. Lu, "Size dependent interface energy and its applications," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 10, pp. 427–464, 2008.
- [75] V. M. Fokin and E. D. Zanotto, "Crystal nucleation in silicate glasses: The temperature and size dependence of crystal/liquid surface energy," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 265, no. 1, pp. 105–112, 2000.
- [76] J. Wang, D. Wolf, and S. R. Phillpot, "Computer simulation of the structure and thermo-elastic properties of a model nanocrystalline material," *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, vol. 73, no. 3, pp. 517–555, 1996.
- [77] J. L. Pelegrina, F. C. Gennari, A. M. Condó, and A. Fernández Guillermet, "Predictive Gibbs-energy approach to crystalline/amorphous relative stability of nanoparticles: Size-effect calculations and experimental test," *J. Alloys Compd.*, vol. 689, pp. 161–168, 2016.
- [78] A. R. Miedema, "On the heat of formation of solid alloys. II," *J. Less-Common Met.*,

vol. 46, no. 1, pp. 67–83, 1976.

- [79] G. O. Neves, E. Pio, P. Martin, C. Aguilar, C. Binder, and A. N. Klein, “Semi-empirical computational thermodynamic calculations used to predict carbide dissociation in Fe matrix,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 240, no. September 2019, p. 122313, 2020.
- [80] A. Isostasy, “The Primary Mechanisms of Basin Subsidence,” vol. 3, pp. 3–6, 1982.
- [81] J. Jacquiot, “Deuterium – tritium operation in magnetic confinement experiments : results and underlying physics J Jacquiot and the JET team,” vol. 13, pp. 12–46, 1999.
- [82] W. A. Kaysser and W. Weise, “Powder Metallurgy and Sintered Materials,” *Ullmann’s Encycl. Ind. Chem.*, 2000.
- [83] H. E. Exner and E. Arzt, “Sintering Processes,” *Sinter. Key Pap.*, pp. 157–184, 1990.
- [84] R. B. Mane and B. B. Panigrahi, “Sintering mechanisms of mechanically alloyed CoCrFeNi high-entropy alloy powders,” *J. Mater. Res.*, vol. 33, no. 19, pp. 3321–3329, 2018.
- [85] E. Prieto *et al.*, “Processing of a new high entropy alloy: AlCrFeMoNiTi,” *Powder Metall.*, vol. 61, no. 3, pp. 258–265, 2018.
- [86] J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, and D. M. Fabijanic, “Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured AlxCoCrFeNi high entropy alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 733, no. May, pp. 59–70, 2018.
- [87] ASTM-Standards, “Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements,” *Astm G 102-89*, vol. 89, no. Reapproved, pp. 1–7, 1999.