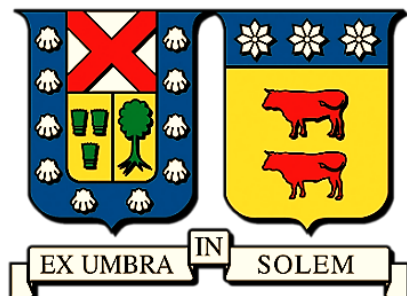


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES



**OBTENCIÓN DE NÓDULOS DE GRAFITO IN-SITU, EN UNA ALEACIÓN DE
ALTA ENTROPÍA, MEDIANTE LA DISOLUCIÓN DE CARBURO DE SILICIO,
PARA SINTETIZAR UN MATERIAL AUTOLUBRICANTE**

TESIS PRESENTADA POR
CAMILO FELIPE CÁCERES NOVOA

Documento de tesis presentado de acuerdo con los requerimientos y regulaciones necesarias para obtener el grado de Ingeniero Civil Metalúrgico y Magister en Ciencias de la Ingeniería Metalúrgica

Profesor Guía: Dr. Claudio Aguilar
Profesor Co-Guía: Dr. Nicolás Araya

2024

Resumen

En la presente tesis, las aleaciones de alta entropía $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ (Ni50), $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ (Ni25), $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu} + 5\%$ en peso de SiC (Ni50+SiC) y $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu} + 5\%$ en peso de SiC (Ni25+SiC) fueron sintetizadas mediante aleado mecánico y sinterización convencional. Luego de 200 y 230 h de molienda los polvos aleados presentaron una única solución sólida cubica centrada en las caras (fcc) con estructura cristalina isoestructural a la del Cu puro, para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. La evolución microestructural de las aleaciones se realizó mediante difracción de rayos X. El estudio de molienda reveló tres etapas durante el aleado mecánico de las aleaciones: inicialmente las partículas elementales fueron mezcladas y conminuidos; luego la estructura fcc de las partículas de Cu presentan gran deformación; por último, esta estructura desarrolló cristalización mecánica hasta su respectiva estabilización en una única estructura fcc. Las aleaciones fueron sinterizadas a 1000°C por 3 h, exhibiendo una microestructura heterogénea de tres fases, consistiendo en una enriquecida en Mn (tetragonal), otra enriquecida en Fe y Co (bcc), y Cu (fcc). Para la aleación Ni50 una segunda solución sólida fcc fue identificada. Análisis mediante calorimetría diferencial de barrido permitió determinar 4 eventos durante la sinterización de los polvos compactados: (i) volatilización de compuestos a baja temperatura, (ii) cristalización de fases, (iii) difusión en estado sólido y (iv) volatilización de compuestos a alta temperatura, este último relacionado a la sublimación del Mn.

No fue posible identificar en la microestructura de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC la presencia de grafito, aunque se presentaron estructuras formadas por la disolución de SiC que sugieren la presencia de precipitados de grafito coalescidos. Mediante espectroscopia micro-Raman fue posible identificar la presencia de grafito turbostrático y grafeno. Además, se identificaron peaks relacionados a las bandas de excitación del SiC, debido la disolución incompleta del cerámico. Se determinó que los productos de reacción entre las partículas de SiC y los polvos de aleación corresponden a siliciuros metálicos complejos, en

donde, la aleación Ni₂₅ promovió la formación de siliciuros con mayor contenido de Si.

Ensayos de deslizamiento en seco en una configuración de pin-on-disk revelaron una reducción del coeficiente de roce del sistema mayor a 21.5%, y disminución de 77% en la tasa de desgaste de las aleaciones con adición de SiC versus las aleaciones sin SiC. Es de destacar que la evolución del coeficiente de roce durante el ensayo tribológico fue estable para todas las aleaciones sintetizadas. El principal mecanismo de desgaste observado fue por deformación plástica, relacionado a un modo de desgaste adhesivo, en donde las superficies desgastadas de las aleaciones Ni₅₀ y Ni₂₅ presentaron extensos surcos con evidente deformación. Por el contrario, para las aleaciones con SiC se observó grietas en las superficies desgastadas, acorde a un mecanismo de desgaste por fractura. La ausencia del mecanismo de desgaste adhesivo en las aleaciones con SiC se debió a la presencia de grafito en su estructura, actuando como lubricante durante el ensayo tribológico.

Palabras clave: Aleación de Alta Entropía, Material Auto Lubricante, Disolución de Carburo de Silicio.

Abstract

In the present study, the high-entropy alloys $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ (Ni50), $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ (Ni25), $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu} + 5$ weight % of SiC (Ni50+SiC) and $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu} + 5$ weight % of SiC (Ni50+SiC) were synthesized by mechanical alloying and conventional sintering. After 200 and 230 h of milling the mechanical alloyed powders presented a single face-centered cubic (fcc) solid solution with a crystalline structure isostructural to Cu, for the Ni50 and Ni25 alloys, respectively. The microstructural evolution of the alloys was done by X-ray diffraction (XRD). The milling study revealed three stages during the mechanical alloying of the alloys: initially the elemental particles were mixed and comminuted; then the fcc structure of the Cu particles presented high deformation; finally, this structure develops mechanical crystallization until its respective stabilization in a single fcc structure. The alloys were sintered at 1000°C for 3 h, exhibiting a heterogeneous three-phase microstructure, consisting of enriched Mn (tetragonal), other enriched in Fe and Co (bcc), and Cu (fcc). For the Ni50 alloy a second fcc solid solution was identified. Analysis using differential scanning calorimetry allowed determining four events during the sintering of compacted powders: i) volatilization of compounds at low temperature, (ii) crystallization of phases, (iii) diffusion in solid state and (iv) volatilization of compounds at high temperature, the latter related to the Mn sublimation.

It was not possible to identify the presence of graphite in the microstructure of the Ni50+SiC and Ni25+SiC alloys, although structures formed by the decomposition of SiC suggest the presence of coalesced graphite precipitates. Using micro-Raman spectroscopy, it was possible to identify the presence of turbostratic graphite and graphene. In addition, peaks related to SiC excitation bands were identified, suggesting the incomplete dissolution of the ceramic. It was determined that the reaction products between the silicon carbide particles and the alloy powders correspond to complex metallic silicides, where the Ni25 alloy promoted the formation of silicides with a higher Si content.

Dry sliding tests in a pin-on-disk configuration revealed a reduction in the coefficient of friction of the system greater than 21.5%, and 77% decrease in the wear rate of the alloys with the addition of SiC. It is noteworthy that the evolution of the coefficient of friction during the tribological test was stable for all the alloys synthesized. The main wear mechanism observed was plastic deformation, related to an adhesive wear mode, where the worn surfaces of the Ni50 and Ni25 alloys presented extensive grooves with evident deformation. On the contrary, for alloys with addition of SiC, cracks were observed on the worn surfaces, consistent with a fracture wear mechanism. The absence of the adhesive wear mechanism was due to the presence of graphite in their structure, acting as a lubricant during the tribological test.

Key words: High-Entropy Alloys, Self-Lubricating Materials, Silicon Carbide Decomposition

Vocabulario

COF: Coeficiente de fricción (por sus siglas en inglés)

HEA: Aleación de alta entropía (por sus siglas en inglés)

HEAs: Aleaciones de alta entropía (por sus siglas en inglés)

bcc: Cubica centrada en el cuerpo (por sus siglas en inglés)

fcc: Cubica centrada en las caras (por sus siglas en inglés)

hcp: Empaquetamiento hexagonal compacta (por sus siglas en inglés)

δr : Desajuste de tamaño atómico

ΔH_{mix} : Entalpia de mezcla

ΔH_{IC} : Entalpia de formación de compuestos intermetálicos

ΔS_{mix} : Entropía de mezcla

ΔG_{mix} : Energía libre de Gibbs de mezcla

AM: Aleado mecánico

Ec.: Ecuación

DRX: Difracción de rayos X

MEB: Microscopia electrónica de barrido

EED: Espectroscopia de energía dispersiva

ES: Electrones secundarios

ERD: Electrones retro-dispersados

CDB: Calorimetría diferencial de barrido

ATG: Análisis termogravimétrico

Tabla de contenido

1. Introducción	13
1.1. Objetivos y motivación	17
1.1.1. Hipótesis	18
1.1.2. Objetivo general	18
1.1.3. Objetivos específicos	18
2. Revisión del bibliográfica	19
2.1. Nódulos de grafito como lubricante sólido	19
2.1.1. Fundamento de materiales lubricantes	19
2.1.2. Lubricación sólida y materiales auto lubricados	21
2.1.3. Obtención de grafito mediante la disociación de carburo de silicio..	27
2.2. Aleaciones de alta entropía	32
2.2.1. Fundamentos de las aleaciones de alta entropía	32
2.2.2. Diseño de aleaciones de alta entropía	34
2.3. Aleaciones de alta entropía autolubricantes	38
3. Procedimiento experimental	43
3.1. Materiales y equipos	43
3.2. Procedimiento de síntesis	45
3.3. Técnicas de caracterización	47
3.3.1. Difracción de rayos X	47
3.3.2. Microscopia electrónica de barrido	48
3.3.3. Calorimetría diferencial de barrido	48
3.3.4. Espectroscopia micro-Raman	48
3.3.5. Microdureza	49
3.3.6. Densidad	49
3.3.7. Lubricidad y desgaste	50
4. Resultados y discusiones	52

4.1. Caracterización de polvos comerciales.....	52
4.1.1. Polvos elementales.....	52
4.1.2. Polvos de carburo de silicio	55
4.2. Estudio de molienda	56
4.2.1. Evolución de fases.....	56
4.2.2. Caracterización de partículas aleadas	64
4.3. Aleaciones de alta entropía sin carburo de silicio	67
4.3.1. Microestructura sinterizada.....	67
4.3.2. Análisis térmico de las partículas aleadas.....	73
4.4. Aleaciones de alta entropía con carburo de silicio	78
4.4.1. Polvos de aleación mezclados con carburo de silicio.....	78
4.4.2. Microestructura sinterizada.....	79
4.4.3. Caracterización de aleaciones mediante espectroscopia micro-Raman	
86	
4.5. Caracterización mecánica y tribológica.....	89
4.5.1. Análisis del comportamiento tribológico	92
5. Conclusiones	96
6. Referencias.....	98
7. Anexos.....	125
7.1. Procedimiento experimental	125
7.1.1. Estudio de molienda	125
7.1.2. Mezclado y compactación.....	125
7.1.3. Sinterización	126
7.2. Cálculo de energía transferida en el proceso de molienda	127
7.3. Patrones DRX analizados mediante tratamiento de Rietveld	130
7.4. Datos de desgaste de los ensayos tribológicos	133

Listado de figuras

Figura 1. Desglose del uso de la energía en vehículos utilizados para el transporte de pasajeros [7].	14
Figura 2. Mecanismo de lubricación mediante sólidos laminares. Planos con baja resistencia al desgaste permite el movimiento relativo entre las láminas de la estructura cristalina.	20
Figura 3. Proceso de escurrimiento de grafito durante un ensayo de deslizamiento: (1) antes del ensayo; (2) deformación de cavidades conteniendo grafito; (3) atrapamiento de grafito en la superficie tribológica; (4) formación de un filme de lubricación resultado del escurrimiento; (5) flujo superficial de aleación de Al cubierta de grafito [46].	24
Figura 4. Micrografía MEB de la zona de reacción de la interfaz Fe-SiC recocidas a 1100°C por 3h [54].	29
Figura 5. Micrografía SEM de la partícula disociada de SiC en la aleación Fe _{0.6} C+3SiC. (a) parcialmente disociado y (b) completamente disociado [14]. ...	31
Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de las HEAs en estudio.	45
Figura 7. Configuración biaxial utilizada para el proceso de compactación.	46
Figura 8. Esquema de configuración de compactación biaxial.	47
Figura 9: Esquema de ensayo tribológico pin-on-disk.	51
Figura 10. Imágenes MEB de polvos elementales de (a) Fe (5000x), (b) Co (5000x), (c) Ni (5000x), (d) Cu (5000x) y Mn a (e) 1000x y (f) 10000x de magnificación. ...	53
Figura 11. Patrones DRX de los polvos elementales de Fe, Co, Ni, Mn y Cu.	55
Figura 12: Imagen MEB a 5000x de aumento de los polvos de SiC.	56
Figura 13: Patrón DRX de los polvos de SiC.	56
Figura 14: Patrones DRX en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni ₅₀ y (b) Ni ₂₅	57
Figura 15. Evolución en la cantidad de fase en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni ₅₀ y (b) Ni ₂₅	60
Figura 16: Evolución del tamaño de cristalita de las fases en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni ₅₀ y (b) Ni ₂₅	61

Figura 17: Evolución de la micro deformación de las fases en función del tiempo de molienda para las aleaciones a) Ni50 y b) Ni25.	62
Figura 18. Esquema de los procesos desarrollados por las aleaciones Ni50 y Ni25, durante el proceso de aleado mecánico.....	64
Figura 19. Imágenes MEB a 5000x de los polvos aleados mecánicamente de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.....	65
Figura 20. Distribución elemental EED a 2000x de los polvos molidos de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.....	67
Figura 21. Imágenes MEB a 2000x de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25 sinterizadas.	67
Figura 22. Imágenes MEB-EED a 10000x de las aleaciones (a)Ni50 y (b)Ni25 sinterizadas.....	68
Figura 23. Patrones DRX de las aleaciones Ni50 y Ni25 obtenidas mediante aleado mecánico y sinterizado.....	72
Figura 24. Termogramas CDB/ATG de la aleación Ni50 obtenidos mediante aleado mecánico.	73
Figura 25. Esquema del proceso desarrollado por la aleación Ni50, durante el proceso de sinterización, y la microestructura obtenida.	78
Figura 26. Imágenes MEB a 5000x de los polvos aleados mecánicamente de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25, mezclados con SiC.....	79
Figura 27. Imágenes MEB a 500x de las aleaciones (a) Ni50+SiC y (b) Ni25+SiC sinterizadas.....	81
Figura 28. Distribución elemental EED a 1000x de la aleación Ni25+SiC sinterizada.	82
Figura 29. Imágenes MEB-EED a 2000x de las aleaciones (a) Ni50+SiC y (b) Ni25+SiC sinterizadas.....	83
Figura 30. Patrones DRX de las aleaciones Ni50, Ni25, Ni50+SiC y Ni25+SiC obtenidas mediante aleado mecánico y sinterizado.	85
Figura 31. Espectroscopia micro-Raman de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC.	87

Figura 32. Evolución de los COFs del sistema respecto al tiempo del ensayo tribológico pin-on-disk, en función del material del pin.	91
Figura 33. Tasa de desgaste y COF de las aleaciones Ni50, Ni50+SiC, Ni25 y Ni25+SiC.....	92
Figura 34. Superficie desgastada de las aleaciones (a) Ni50, (b) Ni25, (c) Ni50+SiC y (d) Ni25+SiC.....	93
Figura 35. Imágenes MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones Ni50 a (a) 500X y (b) 1000X, y Ni50+SiC a (a) 500X y (b) 1000X de aumento.	95
Figura 36. Ciclo de sinterización.	127
Figura 37. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Fe.	131
Figura 38. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Co.	131
Figura 39. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Ni.	132
Figura 40. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Mn.	132
Figura 41. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Cu.	133

Listado de tablas

Tabla 1. Comparación de lubricantes líquidos y sólidos en aplicaciones tribológicas [30].	22
Tabla 2. Propiedades tribológicas de aleación de matriz metálica y partículas de lubricante sólido reportados.	25
Tabla 3. Propiedades tribológicas de materiales reportados de aleación de alta entropía auto lubricados.	39
Tabla 4. Características de los polvos comerciales utilizados.	43
Tabla 5. Composición en peso de discos comerciales utilizados en los ensayos tribológicos, caracterizados mediante espectroscopia de chispa.	44
Tabla 6. Composición atómica y en peso de las aleaciones Ni50 y Ni25.	45
Tabla 7. Características estructurales de los polvos elementales de Fe, Co, Ni, Mn y Cu, obtenidos por refinamiento de Rietveld.	55
Tabla 8. Composición elemental de los polvos molidos de las aleaciones Ni50 y Ni25.	66
Tabla 9. Composición elemental de las HEA Ni50 y Ni25 sinterizadas.	68
Tabla 10. Entalpía de mezcla binaria [182].	70
Tabla 11. Composición elemental de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC sinterizadas.	83
Tabla 12. Numero de onda e intensidad de las bandas G y D de los espectros Raman de la Figura 31.	88
Tabla 13. Densidad, porosidad y dureza de las aleaciones Ni50, Ni50+SiC, Ni25 y Ni25+SiC.	89
Tabla 14: Lista de los parámetros operacionales del estudio de molienda.	130
Tabla 15. Perdida de masa, volumen perdido y tasa de desgaste de los pines ensayados.	133

1. Introducción

Desgaste y fricción son dos fenómenos interrelacionados que afectan significativamente la eficiencia y el rendimiento en sistemas mecánicos con componentes móviles [1]. De hecho, estudios desarrollados por Holmberg y Erdemir (2017) revelan que alrededor del 23% del consumo mundial de energía, equivalente a 119 EJ por año, se origina en sistemas con contacto tribológico, con un 20% de pérdidas por fricción y un 3% por el reemplazo de piezas desgastadas [2]. En transporte, reportan que el consumo de energía relacionado a la fricción en automóviles de combustión interna y camiones o vehículos pesados corresponden a un 28% y 33% del total de la energía aportada por el combustible [3,4]; en la industria del papel, el 28% [5]; y al menos, el 40% de la energía empleada en la industria minera [6], se pierden por fricción. La Figura 1 resume la estimación del uso de la energía en vehículos eléctricos y de combustión interna, en donde las pérdidas por fricción se cuantifican en 57% y 33% del total, respectivamente. La diferencia, radica en la disminución de las pérdidas en energía térmica que presentan los vehículos que utilizan combustible fósil y en una mayor eficiencia del motor eléctrico. A pesar de que la razón de pérdidas por fricción es mayor en los vehículos eléctricos, estos consumen la mitad de la energía de un vehículo de combustión interna [7]. Hoy en día, sigue siendo un desafío la disminución en tales cifras, por lo tanto, la mejora continua e invención de nuevos materiales presenta una oportunidad para reducir las pérdidas en material y en energía para superar la fricción [1].

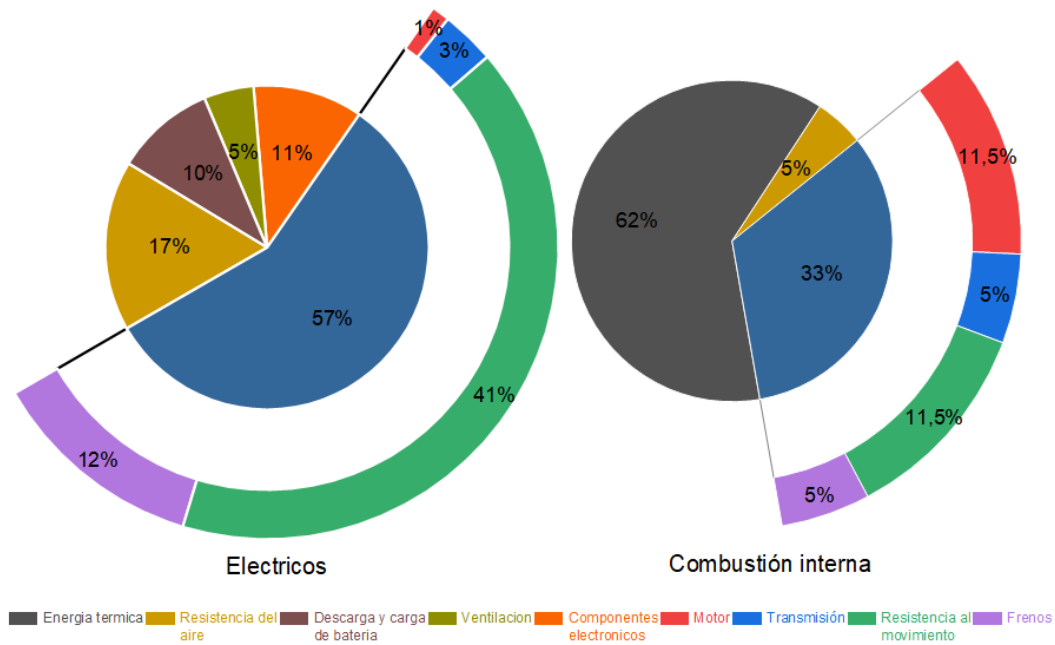


Figura 1. Desglose del uso de la energía en vehículos utilizados para el transporte de pasajeros [7].

Debido a las pérdidas económicas sufridas por la sociedad británica a mediados del siglo XX, se encargó a H. P. Jost realizar un reporte de las principales causas de ello, el cual determinó que esta es por la falla del funcionamiento de las máquinas, debido principalmente al contacto y movimiento relativo de las superficies de las partes móviles que las componen, reconociéndolo como un contacto tribológico, impulsando la ciencia de la tribología [8,9]. En 1966, H. P. Jost [9] declara que la ciencia de la tribología se ha centrado, a través de su tecnología, en comprender y controlar la fricción, el desgaste y la lubricación de las superficies en contacto tribológico. Desde el informe de H. P. Jost ha habido un importante avance en la comprensión de los mecanismos que subyacen a los fenómenos tribológicos y la creación de una amplia gama de otras innovaciones tecnológicas, como un mejor diseño, materiales avanzados, técnicas de interfaz y lubricantes, que pueden reducir significativamente la fricción y mejorar la protección contra el desgaste [1,8].

Los avances en la fabricación de materiales han permitido desarrollar nuevos procedimientos de síntesis y con ello nuevas tecnologías, dando solución a sistemas en donde las tecnologías tradicionales no pueden ser aplicadas. Por ejemplo, para

sistemas tribológicos en donde la lubricación fluida no puede actuar, como en temperaturas extremas, presiones cercanas al vacío, ambientes radiactivos, etc., es apropiado utilizar sistemas de lubricación sólida y materiales auto lubricantes [10]. Un material auto lubricante es aquel que tiene la capacidad de reducir la fricción y el desgaste de manera intrínseca, sin requerir lubricantes externos. Estudios recientes, han logrado sintetizar aceros auto lubricantes, formando nódulos de grafito mediante la disolución de SiC al mezclarlos con polvos de Fe [10–13]. El proceso de síntesis permitió la obtención de grafito in-situ, en el volumen del material, utilizando partículas de SiC como fuente de carbono. En estos materiales fue posible obtener una reducción del coeficiente de fricción (se utilizará su acrónimo en inglés, COF, para que sea consistente con cómo se presenta en la industria y en los artículos científicos) en seco, de 0.32 a 0.08, y tasa de desgaste, de 8.1 a $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, al agregar 3 % en peso de SiC a polvos de Fe+6%C [14]. Si bien los resultados obtenidos son bastante prometedores, las características de la matriz no favorecen la correcta formación del lubricante sólido, debido a la difusión del carbono y posterior formación de carburos de Fe, perdiendo eficiencia en la producción de grafito, además de la formación de hojuelas de grafito, al añadir polvo de grafito a la mezcla [13,15].

La técnica de formación de grafito in-situ mediante la disolución de SiC no ha sido explorada en otros materiales, aunque, hay antecedentes de las fases obtenidas en reacciones de estado sólido entre el SiC y diferentes metales de transición [16–18]. Componentes como el Cr, Ti, Mo y Nb han formado carburos al interactuar con el carbono del SiC, en contraste, el Fe, Ni, Co, Cu, Pd y Pt han formado distintas morfologías de grafito, insertos en una matriz de siliciuros metálicos. Entre estos, el Ni es el que ha presentado la mayor movilidad en la estructura del SiC y afinidad con el Si. De hecho, su interacción con el SiC ha formado morfologías libres de precipitados de grafito con una solubilidad limitada de carbono [17,18], sin embargo, los siliciuros formados son frágiles, y podrían perjudicar el rendimiento tribológico de la aleación [19].

En la última década, una nueva familia de aleaciones ha despertado el interés como alternativa para sintetizar diferentes materiales con propiedades prometedoras,

aplicados en distintos campos de la industria, denominadas como aleaciones de alta entropía (se utilizará su acrónimo en inglés, HEAs, para que este sea coherente con los estudios relacionado a esta familia de aleaciones). Estas son aleaciones con solución sólida formada por la combinación de múltiples elementos metálicos, al menos 4 o 5, exhibiendo una única estructura cristalina, tal como una cubica centrada en el cuerpo (bcc), cubica centrada en las caras (fcc) y empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) [20–22]. En estas subyacen al menos tres características que pueden beneficiar la síntesis de grafito mediante la disolución de SiC:

1. Estabilización de solución sólida por sobre una mezcla de compuestos intermetálicos.
2. Difusión ralentizada, limitando la cinética de las transformaciones en estado sólido.
3. Solubilidad limita de elementos intersticiales.
4. Efecto cocktail, relacionado a la combinación de los efectos individuales de los elementos que componen la aleación.[23,24]

El sistema de las HEAs abarca una enorme cantidad de diferentes materiales y, explorar los efectos de la composición en la formación de sus fases, microestructura y propiedades resulta en una gran inversión de tiempo y dinero [25]. Así, herramientas para diseñar HEAs se han vuelto fundamental para una exploración más eficiente de estas aleaciones. Al estimar diferentes parámetros empíricos obtenidos mediante la interacción grupal de elementos, se puede evaluar múltiples criterios construidos en base a las características de las HEAs ya reportadas. El primer intento de predecir las fases formadas en una HEAs fue propuesto por Yang et al. [26], y fue basada en el parámetro de desajuste de tamaño atómico (δr) y la entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) para identificar las regiones estables de solución sólida cristalina, compuestos intermetálicos y fase amorfa, basados en la información experimental disponible. El software HEAPS (High Entropy Alloys Predicting Software) [25] reúne distintos criterios publicados por la comunidad científica las cuales pueden ser evaluados sin un gran consumo de tiempo. Considerando los múltiples criterios en el software HEAPS, además del comportamiento individual de los elementos que componen una aleación con el SiC, principalmente relacionados

a la formación de grafito por sobre la de carburos, se plantea el sistema Fe-Co-Ni-Mn-Cu adecuado para formar un material auto lubricado mediante la disolución de SiC.

En la presente tesis, se explorará la técnica de formación de lubricante sólido in-situ, utilizando partículas de SiC para la formación de grafito en la matriz de las HEAs $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$, desarrollando un material auto lubricante. Las aleaciones del estudio no han sido reportadas, las cuales fueron sintetizadas mediante aleado mecánico (AM) [20,22]. Los componentes de las HEAs fueron seleccionados cuidando el comportamiento que estos pueden tener con el Si y C. El Fe, Co y Cu fueron escogidos como materiales base en las aleaciones. Pequeñas cantidades de Mn son añadidas, debido a que este elemento aumenta la solubilidad de carbono en las aleaciones tradicionales y en algunas HEAs [27]. Por último, la variación en contenido de Ni se ha escogido debido a dos factores, ha presentado afinidad con el Si para formar siliciuros de Ni, lo cual puede fragilizar la microestructura de las aleaciones, y en segundo lugar debido a que su presencia podría favorecer mecanismos de desgaste que impliquen deformación plástica severa, lo que podría cerrar las reservas de lubricante, e inhibir la acción del grafito durante ensayos de desgaste [28].

1.1. Objetivos y motivación

Este estudio investiga el proceso de disolución de partículas de carburo de silicio en polvos de aleación de alta entropía, con el objetivo de disolver el silicio en la matriz y formar grafito durante el proceso de consolidación mediante sinterización. Para ello, se empleó dos nuevas aleaciones de alta entropía del sistema Fe-Co-Ni-Mn-Cu con diferente contenido de Ni. A su vez, los polvos de aleación fueron producidos mediante aleado mecánico, y luego se utilizó la vía tradicional de compactación en frío y sinterización para consolidar los polvos de aleación. La principal motivación es sintetizar un nuevo material auto lubricante, formando grafito in-situ mediante la disolución de carburo de silicio en una matriz de aleación de alta entropía, cuyo rendimiento tribológico será evaluado en un ensayo de lubricación y desgaste pin-on-disk.

1.1.1. Hipótesis

La disolución de carburo de silicio en las aleaciones de alta entropía $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ provoca la difusión de silicio en la matriz metálica y la precipitación de grafito en la microestructura, lo que induce coeficiente de roce contra acero menor a 0.2 en un ensayo de lubricidad y desgaste.

1.1.2. Objetivo general

Analizar la influencia de la disolución de carburo de silicio, formación de grafito, y disolución de silicio en las aleaciones de alta entropía $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$, producidos por aleado mecánico, mezcladas con 5 % en peso de carburo de silicio en el coeficiente de roce en seco durante ensayos pin-on-disk contra acero.

1.1.3. Objetivos específicos

- Analizar el efecto del tiempo de molienda en la formación de una solución sólida de las aleaciones $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$.
- Evaluar la disolución de carburo de silicio mezclados con polvos mecánicamente aleados de las aleaciones $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$, para la formación de grafito y disolución de silicio en las aleaciones sinterizadas.
- Analizar el comportamiento tribológico de las aleaciones sintetizadas en un ensayo de lubricidad y desgaste.

2. Revisión del bibliográfica

2.1. Nódulos de grafito como lubricante sólido

2.1.1. Fundamento de materiales lubricantes

Los materiales lubricantes se caracterizan por disminuir la fricción y el desgaste entre superficies en movimiento, consecuencia de ello, mejorar el rendimiento del sistema, en cuanto a la disminución de la energía perdida por el roce y el aumento de la vida útil de las piezas involucradas [29,30]. La fenomenología de la lubricación radica en disminuir los esfuerzos de corte resultantes del contacto de dos superficies en movimiento relativo. Acorde a la Ec. 1, extraída de la teoría clásica de Bowden y Tabor [31], el COF, es la razón entre la fuerza de fricción, F , y la fuerza normal aplicada, L , en donde la fuerza de fricción es el producto entre el área real de contacto entre los metales, A_r , y el esfuerzo de corte del material lubricante τ . Una fuerte adhesión entre los materiales en contacto casi siempre causa un alto COF, porque la mayoría de los materiales resisten el corte paralelo a la superficie de contacto, así como resisten la compresión normal. Sin embargo, algunos materiales exhiben anisotropía en sus propiedades mecánicas, en donde los planos paralelos a la superficie del contacto deslizan con bajos esfuerzos de corte, resultando en una disminución del COF del sistema [29]. Estas características se relacionan con el mecanismo de lubricación de los sólidos laminares propuesto por Bragg en 1928 [32] para el grafito, el cual esta esquematizado en la Figura 2. Bowden y Tabor desarrollan el modelo de lubricación para sólidos no laminares como la plata, descrito como uno de metal dúctil en sustrato duro. El escenario ideal para lograr una baja fricción acorde a Bowden y Tabor, es tener un módulo elástico rígido y un sustrato duro para soportar la carga normal y mantener el área de contacto pequeña, mientras que el revestimiento blando de la superficie provee dispersión de esfuerzos de corte y reduce la resistencia de la unión metal-metal, hasta que el sustrato comienza a ceder y deformarse plásticamente [33].

$$COF = \frac{F}{L} = \frac{A_r \cdot \tau}{L} \quad \text{Ec. 1}$$

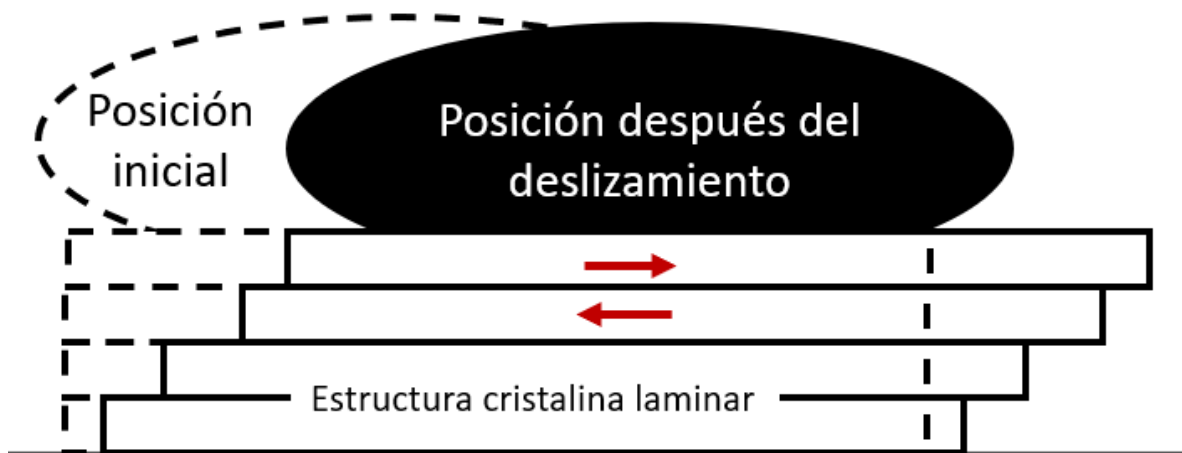


Figura 2. Mecanismo de lubricación mediante sólidos laminares. Planos con baja resistencia al desgaste permite el movimiento relativo entre las láminas de la estructura cristalina.

Las variables descritas son necesarias, pero no suficientes para una menor fricción y desgaste de los materiales. Estas propiedades no solo están relacionadas con las propiedades físicas y mecánicas de los materiales, más bien, estas son del sistema, las cuales involucran la interacción entre los pares de superficies en contacto y, entre ellos y el medioambiente. Muchos contactos tribológicos resultan en la transferencia de material desde la superficie al contracuerpo, conocida como reacción triboquímica, resultando en superficies cuyas propiedades químicas son significativamente diferente a la de los materiales iniciales. Esto puede influenciar la fricción y el desgaste en el sistema, especialmente durante la etapa inicial, cuando la superficie comienza a adherirse al contracuerpo. Además de la fricción adhesiva, otros mecanismos pueden estar involucrados en el contacto, tales como abrasión, por desprendimiento de superficie y/o partículas duras cortando una superficie blanda (debris), el cual puede resultar en la formación de surcos permanentes en la superficie del material [33,34]. Si las partículas están unidas a las superficies en contacto, el proceso es referido como de dos-cuerpos o abrasión fija [33]. También puede presentarse en el contacto, deformación y/o fractura de capas superficiales, tales como óxidos.

El rol del lubricante es facilitar el movimiento relativo de los cuerpos para minimizar la fricción y el desgaste entre las dos superficies en contacto. Un lubricante hecho con una menor resistencia al corte entre las dos superficies en contacto debería reducir la fricción entre las superficies [35]. Algunos de estos pueden separar completamente las superficies en movimiento, por lo que no se formarían uniones con las asperezas de las superficies, y en otros, dependiendo del espesor del lubricante, solo podrían reducir su contacto [29,36].

2.1.2. Lubricación sólida y materiales auto lubricados

Considerando algunas aplicaciones ambientales extremas, tales como control de superficies en el armado de naves espaciales, aceites y grasas tienden a migrar, volatizar y condensar. De hecho, para motores de aviones, estos lubricantes pueden evaporar, oxidar y descomponer a altas temperaturas y altitudes. Si bien, se siguen utilizando en la gran variedad de sistemas mecánicos, tienden a estar limitados en ciertas condiciones de base [30]. Por el contrario, los lubricantes sólidos y sus revestimientos han sido utilizados por largo tiempo en la industria para lograr una disminución en fricción y aumentar la resistencia al desgaste bajo condiciones tribológicas severas (tales como alto vacío y/o temperatura, alta velocidad y/o carga severa, etc.) [30,37]. Actualmente, hay gran variedad de tipos de lubricante sólido que pueden ser usados para controlar la fricción, el desgaste y la generación de debris en el deslizamiento de dos materiales [33]. Algunos ejemplos son el Mo_2S , Ag, PTFE, MoSe_2 , h-BN, y grafito en una matriz de Fe, Ni, Cu o bronce [38–43].

También existen algunas desventajas persistentes de los lubricantes sólidos, los que incluyen una conductividad térmica deficiente en la interfaz, coeficiente de fricción fluctuante en condiciones de trabajo variables y una vida útil finita [29,36]. En comparación a los lubricantes líquidos, son difíciles de reponer; también pueden oxidarse, cambiar su composición química estructural y degradarse. La Tabla 1 compara en distintas condiciones y aplicaciones el comportamiento de los lubricantes sólidos y líquidos [30], para los cuales cada uno tiene un escenario de utilidad, dependiendo del sistema tribológico.

Tabla 1. Comparación de lubricantes líquidos y sólidos en aplicaciones tribológicas [30].

Aplicación y/o condición	Lubricantes sólidos	Lubricantes líquidos
Vacío	Los dicalcogenuros de metales de transición lubrican bastante bien en alto vacío, y tienen una muy baja presión de vapor	La mayoría se evapora, pero algunos éteres y olefinas tienen buena durabilidad
Alta presión	Pueden endurecerse	Aumentan su viscosidad y pueden solidificar
Temperatura	Pueden funcionar a baja y alta temperatura.	Pueden solidificar y descomponerse u oxidarse a bajas y altas temperaturas, respectivamente. Su generación de calor en el contacto es variable
Desgaste	Proveen excelente rendimiento o durabilidad a bajas velocidades. En condiciones de alta fricción, la tasa de desgaste está determinada por el espesor de la película lubricante	Proporciona rendimiento y durabilidad marginales a velocidades lentas. Necesita aditivos para condición de lubricación límite.
Fricción	Extremadamente baja fricción Sólidos laminares: 0.002-0.5 Sólidos blandos: 0.2-0.35	Depende de la viscosidad, capa límite y temperatura

Depósitos	Pueden ser almacenados por largo tiempo (dicalcogenuros son sensibles a la humedad y oxígeno)	Pueden evaporarse, drenar o migrar durante su almacenamiento
Higiene	Mejoran la higiene industrial debido a que pequeñas o nula emisión de compuestos peligrosos, debido a que están en estado sólido, y no hay peligros de derrame que pueda contaminar	Pueden liberar componentes peligrosos, lubricantes líquidos podrían derramar y contaminar. Peligro de incendio con algunos aceites y grasas
Compatibilidad con superficies tribológicas	Compatible con superficies difíciles de lubricar (por ejemplo, Al, Ti, acero inoxidable y cerámicos)	No adecuado para su uso en superficies no ferrosas o cerámicas
Resistencia ambientes acuosos y químicos agresivos	Rendimiento relativo en ambientes acuosos, solventes químicos, combustibles, y algunos ácidos y bases	Pueden ser afectados o alterados por ácidos y otros ambientes acuosos

Varios materiales basados en la mezcla de una fase de lubricante sólido rodeada por una fase continua metálica están siendo investigados, lo que podría asegurar una lubricación constante [30,38,44]. Este tipo de material se ha denominado auto lubricante, cuya composición o estructura facilita bajos COF y desgaste mediante depósitos internos de lubricante, tales como grafito y MoS₂ [30,42,43,45,46]. Estudios han mostrado que estos depósitos de partículas pueden formar una capa delgada de lubricante sólido en la superficie de contacto del sistema, así como se representa en el esquema propuesto por Liu et al. [46] (Figura 3), para una aleación de Al con depósitos de grafito. Esta capa lubricante inicialmente no estaba presente,

y se formó como resultado de la superficie desgastada o la deformación de esta [46,47].

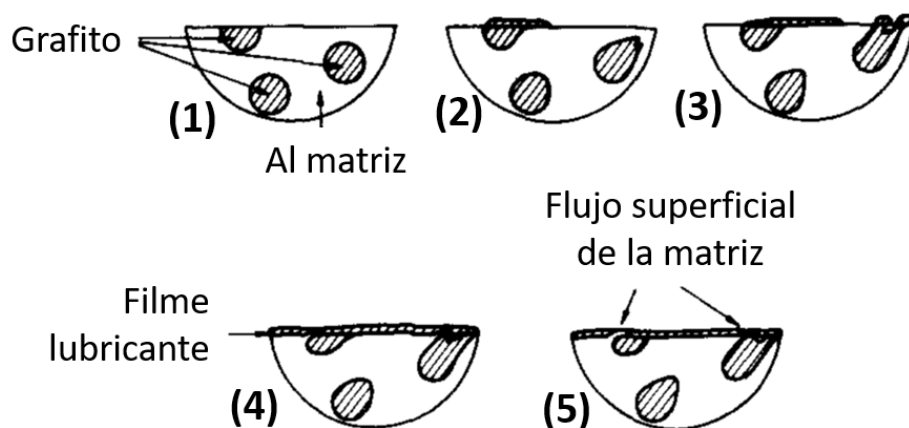


Figura 3. Proceso de escurrimiento de grafito durante un ensayo de deslizamiento: (1) antes del ensayo; (2) deformación de cavidades conteniendo grafito; (3) atrapamiento de grafito en la superficie tribológica; (4) formación de un filme de lubricación resultado del escurrimiento; (5) flujo superficial de aleación de Al cubierta de grafito [46].

Según Binder et al. [43] hay dos formas para dispersar partículas de lubricante sólido en el volumen de una matriz metálica para obtener aleaciones auto lubricados sinterizados:

1. Unir los polvos de lubricante sólidos con polvos de la aleación metálica de la matriz, con un proceso simple de mezcla.
2. Generar la fase de lubricante sólido in-situ mediante la disociación de un precursor proveniente de los polvos mezclados.

La primera forma es la que más desarrollo ha tenido, por ejemplo, en 1992 Rohatgi et al. [47] reunió una serie de aleaciones con matriz metálica y partículas de grafito hasta esa fecha. En la Tabla 2 se han reunido algunos de los materiales de matriz metálica y lubricante sólido reportados en las últimas décadas con sus propiedades tribológicas. En todos se observa una disminución en el COF al añadir las partículas lubricantes, aunque en el trabajo reportado por Kato et al. [48] utilizando MoS_2 como lubricante sólido, presentó un comportamiento cuadrático convexa, puesto que un

menor COF fue obtenido al añadir 10% en volumen de MoS₂, de 0.38 y 0.40, para la partícula con y sin revestimiento de Cu, respectivamente, en donde a mayor contenido de MoS₂ se formó la fase frágil CuMo₂S₃, aumentando el COF, y en gran medida la tasa de desgaste del material.

Tabla 2. Propiedades tribológicas de aleación de matriz metálica y partículas de lubricante sólido reportados.

Condición de ensayo	Contracuerpo	Matriz	Lubricante sólido	COF	Desgaste	Ref
Deslizamiento three-pin-on-disk 50N, 1m/s, 5min 50-60% HR 15-25°C	Disco, acero AISI 52100	Al-4Cu	0 % v.	0.38	13.0	[46]
			5 % v.	0.21	13.0	
			10 % v.	0.22	10.5 g	
			Grafito 15 % v.	0.12	9.5 x10 ⁻⁴	
			25 % v.	0.10	8.7	
			50 % v.	0.09	7.0	
Deslizamiento pin-on-plate 125N, 0.3m/s, 1h 55-70% HR 15-25°C	Plato, acero normalizado Fe-0.45C	Cu-10Sn	0 % v.	0.70	20.0	[48]
			5 % v.	0.45	5.0	
			Grafito 10 % v.	0.38	3.5	
			20 % v.	0.34	3.5	
			40 % v.	0.13	9.8	
			Grafito 5 % v.	0.59	5.0	
			revestido con 10 % v.	0.50	1.1	
			Cu 20 % v.	0.34	1.8 $\frac{\text{mm}^3}{\text{min}}$	
			40 % v.	0.13	1.1 x10 ⁻³	
			MoS ₂ 5 % v.	0.45	130	
			10 % v.	0.38	200	
			20 % v.	0.40	300	
			40 % v.	0.55	1000	
			MoS ₂ revestido 5 % v.	0.51	20	
			con Cu 10 % v.	0.40	30	
			20 % v.	0.41	300	
			40 % v.	0.64	600	
Deslizamiento pin-on-disk 100N, 0.11m/s, 20min	Disco, acero ASTM A295	Cu	0 % v.	0.36	-	[49]
			Grafito 30 % v.	0.15	16.0 $\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	
			50 % v.	0.15	5.7 x10 ⁻⁴	
			30 % v.	0.13	12.0	

60% HR 21°C			Grafito revestido con 50 % v. Cu				6.4 0.18	[40]
Deslizamiento pin-on-disk 70N, 0.07m/s, 30min	Pin, acero inoxidable AISI 321	Bronce	0 % p.		0.28	11.1		
			Grafito	3.5 % p.	0.23	6.8		
			Grafito	8.4 % p.	0.22	4.0		
			revestido con Ni	11.7 % p. 15.0 % p.	0.2 0.19	3.0 11.1		
Deslizamiento pin-on-disk 50N, 0.066m/s, 30min 40% HR 25°C , con agua de mar 8.2pH, 0.1M NaOH/HCl	Pin, acero inoxidable AISI 322	Bronce	0% p.		0.31	10.1		
			Ag	6 % p.	0.25	4.0		
				7 % p.	0.23	4.0		
				7.5 % p.	0.21	4.0		
Reciprocante ball-on-disk 7N, 2Hz, 1h atmosfera de N ₂ y Aire	Bola, acero AISI 52100	Fe	Grafito (0.8µm)		0.08	0.1		
			Grafito (72µm)		0.19	1.4		
			Grafito (0.8µm)	9 % p.	0.14	3.3		
			Grafito (72µm)		0.15	3.1		
Deslizamiento pin-on-disk 10N, 0.2m/s, 80min 30 - 800°C	Pin, cerámico Si ₃ N ₄	NiAl	0 % p.		0.34	4.3		
					0.71	14.9		
			PbO	0.26	4.3			
				0.48	10.2			
			Ti ₃ SiC ₂ -MoS ₂	5 % p.	0.34	4.3		
				0.31	4.8			
			Ti ₃ SiC ₂ -WS ₂	0.26	3.2			
				0.24	4			
Reciprocante ball-on-disk +7N cada 10min, 2Hz 50% HR 22°C	Bola, acero AISI 52100	Fe-0.6C	0 % p.		0.38	-		
			1 % p.		0.18	-		
			Grafito (disociación de SiC)	2 % p.	0.13	-		
				3 % p.	0.12	-		
				4 % p.	0.09	-		
				5 % p.	0.09	-		

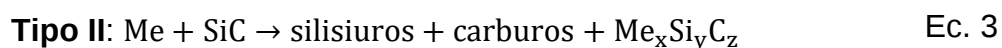
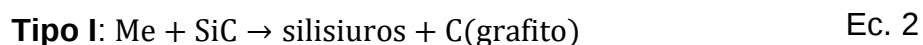
Actualmente hay una gran variedad de materiales autolubricantes, y desde el 2011 que se observa un aumento en artículos de investigación relacionados a este campo

[51], aunque prepondera el primer método de síntesis descrito por Binder et al. [43]. En cuanto al segundo método, el grupo de investigación liderado por C. Binder y A. Klein han reportado la formación de grafito a partir de la disociación de un precursor de este en la etapa de sinterizado, al añadir SiC con una mezcla de polvos de Fe-0.6C, formando una matriz ferrito-perlítica con nódulos de grafito, obteniendo un acero auto lubricado [12,13]. En la Tabla 2 se presenta la reducción en COF desde 0.38 a 0.09 al aplicar 4 % en peso de SiC sinterizados a 1150°C, aunque el comportamiento fue similar para las aleaciones sinterizadas a 1100 y 1200°C. Es de destacar la mejora en durabilidad de la tribocapa formada en las aleaciones con SiC, cuyo valor fue incrementado cinco veces con 2 % en peso de SiC en relación con la aleación sin SiC, cuando fue sinterizado a 1100°C. Si bien se registró un aumento en la durabilidad a mayor temperatura de sinterización, la presencia de SiC sin disociar en los núcleos de los nódulos de grafito pudo haber mejorado el rendimiento de la tribocapa formada durante el ensayo de durabilidad. Por último, mencionar que la ventaja de este proceso permite obtener buena resistencia mecánica en comparación a los procesos que implica mezclar inicialmente el grafito con los polvos de la matriz, debido a que este puede cubrir los polvos metálicos y causar excesiva discontinuidad en la matriz y debilitar el material auto lubricante [52].

2.1.3. Obtención de grafito mediante la disociación de carburo de silicio

El SiC presenta bajo peso específico y coeficiente de dilatación térmica, lo que lo hace un material muy atractivo para aplicaciones en ingeniería. Sin embargo, la escasa tenacidad tanto al impacto como a la fractura y la baja resistencia al choque térmico se presentan como las dos principales desventajas de este material [53]. Este ha sido ampliamente utilizado para confeccionar compuestos cerámico-metal, contrario a los materiales con refuerzo en forma de partículas, fibras o inclusiones. En estos compuestos, el metal debe tener una buena mojabilidad con el cerámico y, en lo posible, una baja reactividad, con el objetivo de evitar que el SiC sea degradado por efecto de las reacciones químicas entre el cerámico y el metal. En este contexto, la reacción del SiC con diferentes metales de transición ha sido estudiado ampliamente, las cuales pueden formar varios compuestos intermetálicos y/o

soluciones sólidas. Park et al. [17] propone dos tipos de productos de reacción en la interfase entre el SiC y un metal. Los productos **Tipo I** (Ec. 2) corresponden a una secuencia de siliciuros con carbono libre dispuestos como precipitados de grafito, así como con el Ni, Pd y Pt, o grafito fibroso, tal como con el Fe y Co [16,18,54–56]. Por el contrario, los productos de reacción **Tipo II** (Ec. 3) comprenden carbono como carburos libres y/o en fases ternarias, algunos ejemplos son el Mo, Cr, Ti y Nb [16,17].



Debido a que la solubilidad y coeficientes de difusión de los metales en la fase de SiC es muy pequeña, los productos de reacción pueden ser descritos como una disolución del SiC en los metales, formando varias fases en la zona de reacción y difusión entre el cerámico y el metal [16]. En el caso de metales como el Fe y Ni, estos difunden a través de las fases producidas por la reacción, con una posible contra difusión de Si. En el caso del Fe, se produce una matriz bcc enriquecida en Si, manteniendo este elemento en solución sólida. Además, se ha reportado la presencia de siliciuro de Fe (Fe_3Si), luego de un recocido de 3 h a 1100°C [54]. El carbono extra precipita en forma de grafito homogéneamente distribuido en la matriz. Tang et al. [54] identificó al menos tres morfologías en relación con los precipitados de carbono que se observaron en la zona de reacción (Figura 4). Cerca de la interfaz con SiC, la zona M-CPZ se presentó con precipitados de carbono nodulares con fase Fe_3Si , luego la zona R-CPZ presentó estos precipitados más masivos y homogéneamente distribuidos. La última zona, C-PFZ, se presentó libre de precipitados de carbono, compuesta solo de una solución sólida bcc-Fe enriquecida en Si.

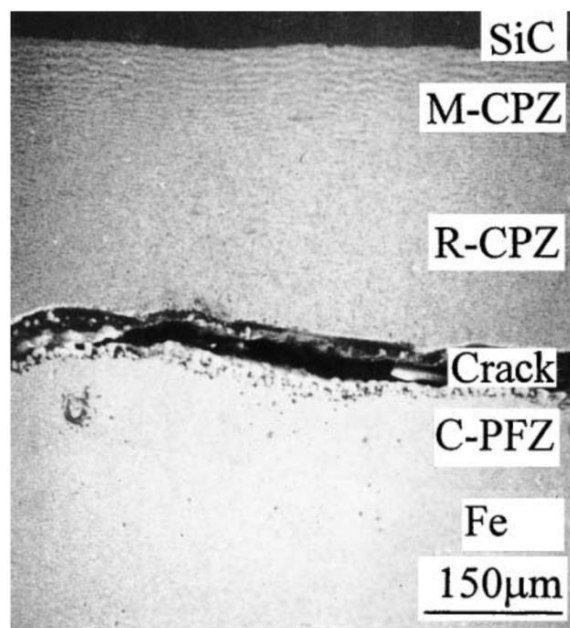


Figura 4. Micrografía MEB de la zona de reacción de la interfaz Fe-SiC recocidas a 1100°C por 3h [54].

En el caso de las aleaciones de Ni, estos han disuelto mayor cantidad de SiC, debido a la movilidad del Ni en la interfaz, lo cual también provocó la formación de una morfología periódica, formando mayor densidad de pequeños precipitados de grafito, los cuales pueden difundir a lo largo de la interfase silicio-carbono, como resultado, la concentración local de carbono en la interfaz con el SiC disminuye a un nivel en el que solo se forma silicio sobresaturado, sin precipitación de carbono [16,17]. Lim et al. [56] propuso un modelo de reacción en interface Co-SiC, las cuales se asemejan a las planteadas para la interfaz Ni-SiC, en donde el metal difunde hacia el SiC, estabilizando $\text{Co}_2\text{Si}+\text{C}$ y transformando la fase de Co hcp a una cubica simple sobre 900°C, estructura cristalina menos compacta que la hcp. Sobre 1050°C la solución sólida de Co se enriqueció en Si para formar la fase Co_2Si , la cual luego estabilizó en la fase CoSi libre de precipitados de carbono. Misma transformación de los siliciuros ocurrió en la zona de precipitados de carbono. Por último, sobre 1450°C el grafito se presentó de forma masiva, teniendo una interface estable con CoSi libre de precipitados de carbono, presentando una secuencia de Grafito/CoSi/SiC. Utilizando técnicas de infiltración para descomponer el SiC, se ha reportado que el Cu tiene una baja mojabilidad con el SiC, la cual puede mejorar

con la incorporación de un elemento aleante, por ejemplo, Fe o Si [53]. A diferencia de los otros metales, el Cu promueve la formación de precipitados de grafito laminares, además, de retrasar la disolución del SiC cuando se le añade Si a la matriz. En específico, la adición de Si en la aleación de Cu disminuyó la actividad del carbono, lo que inhibe la presencia de grafito y en consiguiente la disolución del SiC es inhibida [53]. De hecho, se presentó una solución sólida fcc CuSi, libre de grafito, pero con precipitados de Cu_5Si y SiC sin reaccionar.

La reacción del SiC cambia sustancialmente cuando es ingresado como partículas en una matriz metálica, con el objetivo de reforzar el material. Así lo han reportado C. Binder y A. Klein para la formación de aceros auto lubricantes mediante la disociación de SiC en polvos de Fe [11,13,52]. La disociación de los polvos de SiC provee de átomos de Si y C, y ambos solubilizan en la fase fcc del Fe (austenita); sin embargo, como el contenido de Si incrementó, la matriz alrededor de la partícula de SiC comenzó a transformarse en la estructura bcc del Fe (ferrita), en donde la solubilidad de C es muy baja (0.02 % en peso de C). Así, el carbono fue retenido, y nódulos de grafito se formaron en el interior de las partículas de SiC [52]. La Figura 5.(a) presenta la disociación parcial de una partícula de SiC, en la cual se observa la formación del anillo ferrítico y la precipitación de grafito en la interfaz. Para una partícula de SiC completamente disociada, se presenta un nódulo de grafito rodeado de fase ferrítica enriquecida en Si, en donde la matriz es una fase binaria de Fe_3C y ferrita, conocida como perlita (Figura 5.(b)) [14].

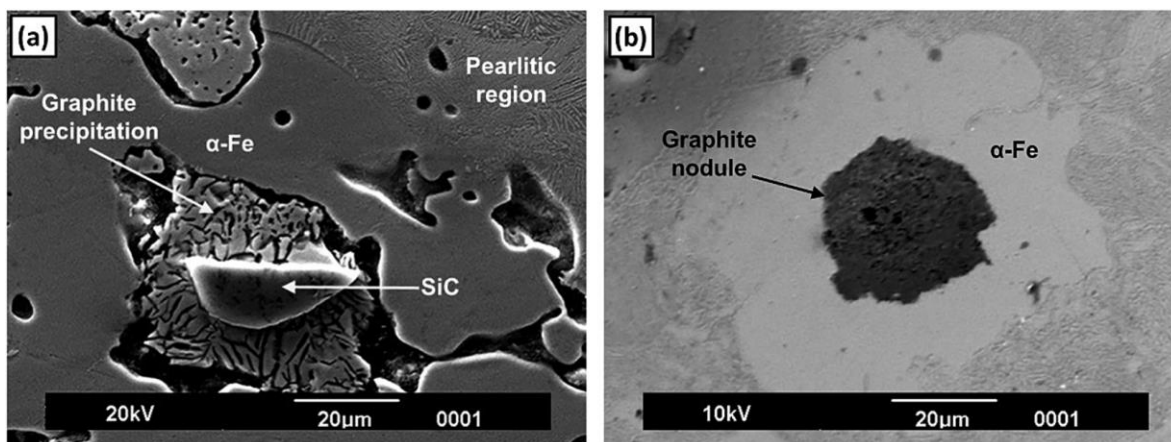


Figura 5. Micrografía SEM de la partícula dissociada de SiC en la aleación Fe0.6C+3SiC. (a) parcialmente dissociado y (b) completamente dissociado [14].

Araya et al. [11] estableció parámetros para obtener una correcta disociación de SiC en los polvos de Fe obtenidos vía metalurgia de polvos, mezcla de polvos, compactación en frío y sinterizado. Un punto de inflexión es el tamaño de partícula de SiC utilizado para el proceso, en donde partículas menores a 10 μm completan la disolución del cerámico. La cantidad de SiC ingresada en la mezcla de los polvos tiene influencia en la formación de grafito y perlita, debido a la difusión de carbono en la matriz. La presencia de nódulos de grafito producto de la disociación de SiC aumentó al utilizar sobre 3 % en peso de SiC, y cuando se añadió grafito en la mezcla. Esto ocurre debido a que la saturación de carbono en la matriz es más rápida al añadir carbono en esta, lo que disminuye la disolución del carbono proveniente de las partículas de SiC. Por último, se determinó que menor temperatura de sinterización disminuye la presencia de perlita en la matriz, lo que está directamente relacionado a la velocidad de disolución de SiC, en donde no es la suficiente para saturar la matriz con carbono. Por el contrario, a 1250°C se observó una estructura homogénea de matriz perlítica.

Considerando solo las características de la interfaz de reacción entre el SiC y los polvos metálicos, para descomponer el SiC con la intención de formar grafito, es ideal formar una fase de baja solubilidad de carbono, para evitar la disolución de este elemento en la matriz, ya sea en solución sólida o formando carburos. Con la finalidad de obtener un material para aplicaciones tribológicas, con propiedades autolubricantes, este trabajo de tesis busca explorar nuevos materiales que permitan un correcto desempeño en la disolución de SiC y formación de grafito in-situ. Para ello, se diseñará una aleación considerando los productos de reacción generadas por la reacción de las partículas de SiC con el metal, sintetizadas mediante metalurgia de polvos. Algunas consideraciones están relacionadas al potencial del material para descomponer el SiC, formar una solución sólida con baja solubilidad de carbono, que inhiba la difusión de carbono en la matriz, y limitar la

formación de siliciuros, los cuales pueden perjudicar el comportamiento tribológico del composite.

2.2. Aleaciones de alta entropía

2.2.1. Fundamentos de las aleaciones de alta entropía

Yeh el 2004 invento el termino de aleaciones de alta entropía (HEA) [57], y la definió como una que debe contener al menos 5 elementos con una concentración en el rango de 5-35 % atómico. La regla establece que, en ese rango composicional, la entropía configuracional de la aleación es máxima, y suficientemente alta, para sobrepasar la entalpia de formación de fases intermetálicas [23,58,59]. Para una aleación con n componentes, la entropía de mezcla es calculada según se indica en la Ec. 4, ΔS_{mix} , en donde R (8.31 J/K·mol) es la constante de los gases y x_i es la fracción molar de i - *esimo* elemento en la aleación. Este principio se corresponde con la ecuación de energía libre, Ec. 5, en donde ΔG_{mix} y ΔH_{mix} son la energía libre de Gibbs y entalpia de mezcla, respectivamente, y T es la temperatura absoluta del sistema. Considerando el equilibrio termodinámico, las fases presentes en la aleación dependen si la ΔG_{mix} es más o menos negativa que la energía libre de formación de todo posible compuesto intermetálico [60,61]. El planteamiento es contra intuitivo respecto al conocimiento que se tiene de las aleaciones binarias, las cuales presentan soluciones sólidas diluidas, en donde un elemento es el principal o en mayor proporción. En un diagrama de fases binario típico, las soluciones sólidas están en los bordes de este, cercano a la composición del elemento puro, y presentan una variedad de compuestos intermetálicos a medida que aumenta la cantidad de elementos aleantes o la composición de la aleación esta más en el centro. Este problema puede ser potenciado en las aleaciones con múltiples elementos aleantes, y así incrementar la formación potencial de fases frágiles.

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad \text{Ec. 4}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad \text{Ec. 5}$$

La estabilización entrópica de una solución sólida en los HEAs es la característica principal en esta familia de aleaciones. Aunque un conjunto acotado de HEAs ha demostrado estabilizar una única solución sólida en amplios rangos de temperatura, incluyendo la temperatura de fusión de la aleación. Entre ellas se pueden mencionar la aleación refractaria VNbMoTaW con una solución sólida bcc [62,63], y tal vez en los sistemas $TiV_xZrNbMo_y$ [64] y $Al_xCrFeCoNi$ [65–67] con bajos valores de x e y , presentando una estructura bcc y fcc, respectivamente. La realidad, es que gran parte de las aleaciones investigadas hasta el momento presentan disolución en más de una solución sólida y/o fases, según el método de procesamiento de la aleación. Por ejemplo, una de las primeras HEAs desarrolladas, la aleación de Cantor [68] CrMnFeCoNi, es un buen ejemplo. A pesar de que diferentes estudios han confirmado la presencia de una única solución sólida fcc estable [69–73], Pickering et al. [74] reportó la obtención de dos precipitados ricos en Cr, cuando la aleación se expone a 700°C por 1000h. Es por ello, que distintos investigadores han sugerido nombres alternativos, que puedan describir la naturaleza de estas aleaciones, así como aleaciones multi-componente, aleaciones con composición compleja, aleación con múltiples elementos principales, entre otros [24,59], aunque, juzgando por la popularidad del nombre en la literatura, y teniendo en cuenta que la ΔG_{mix} no es el factor responsable de la estructura y propiedades de estas aleaciones, es probable que el nombre de aleaciones de alta entropía (HEA) perdure en el tiempo [59].

Los elementos constituyentes de una HEA tienen la peculiaridad de aportar sus características individuales al sistema, en donde, las propiedades del material ya no recaen en las interacciones que tiene el elemento mayoritario con los otros componentes, si no, en la suma de todas las interacciones entre ellos. Esta característica se relaciona al efecto Coctel multi metálico, propuesta por Ranganathan para sistemas convencionales [75]. En una HEA, el efecto tiene un mayor impacto. Esta propiedad resulta ser bastante abstracta y ha sido difícil determinar con precisión que significa. Miracle y Senkov [24] lo relacionan a los efectos impredecibles debido a la sinergia de los componentes del material, las cuales pueden incluir propiedades físicas, funcionales y/o mecánicas. Por ejemplo,

Cao et al. [76] explora el efecto Coctel en la estabilidad de fases ante estímulos mecánicos y térmicos con la intención de mejorar las propiedades mecánicas de la aleación, ya sea por transformaciones atómicas, estimuladas mecánicamente y/o transformaciones de fases, especialmente de precipitación coherente.

Independientemente de la estructura cristalina de la HEA, esta se encuentra severamente deformada, comparado a las aleaciones diluidas [24]. Esta propiedad es bastante interesante en las HEAs, la cual involucra distintas características que se han presentado en estas aleaciones, tales como excelente resistencia mecánica, cinética lenta para transformaciones difusionales, baja solubilidad de elementos sustitucionales, resistencia al ablandamiento a alta temperatura y difusión lenta de elementos en la matriz de alta entropía [20,23,24].

2.2.2. Diseño de aleaciones de alta entropía

Dependiendo de la naturaleza química de los elementos constituyentes, HEAs pueden ser clasificados en al menos 5 subfamilias: (i) HEAs conteniendo metales de transición 3d (3d TM HEAs) tales como Fe, Co, Ni, Mn, Ti, Cr y Cu; (ii) HEAs refractarias (RHEAs) constituida por elementos del grupo IVB, VB y VIB; (iii) HEAs de baja densidad, constituida por elementos ligeros tales como Al, Be, Li, Mg, Ti, Sc; (iv) HEAs que constituyen al menos 4 elementos del grupo de los lantánidos; y (v) otros HEAs que exhiben la formación de múltiples soluciones sólidas (con estructuras cristalinas fcc, hcp y bcc), fases ordenadas (tales como B2 y L21) y diferentes intermetálicos (tales como σ , μ , fases Laves C14, C15, y C46, entre otros) [25,77]. Hoy en día existen distintas herramientas para poder explorar de forma eficiente estas aleaciones, estableciendo de ante mano la aplicación tentativa de esta, en pos de obtener soluciones sólidas específicas, presencia de intermetálicos y/o múltiples fases. Tales herramientas permiten a los investigadores identificar y diseñar HEAs basado en modelos termodinámicos [78,79], principios de mecánica cuántica [80,81], parámetros semi-empíricos [25], y técnicas de estadística [77,82], los cuales consideran la información ya reportada de las HEAs desde el 2004. Entre estos el uso de parámetros semi-empíricos han tomado gran interés debido a la accesibilidad de los datos requeridos y la facilidad de evaluar estos parámetros con el fin de diseñar una aleación. Con esta consigna, el software High-Entropy Alloys

Predicting Software (HEAPS) desarrollado por Martins et al. [25], permite explorar nuevas aleaciones al evaluar múltiples criterios con el fin de predecir las fases estables según las propiedades físicas y parámetros semi-empíricos de los constituyentes de la aleación. La combinación de las distintas herramientas permite una estrategia de diseño mucho más robusta, tal como lo plantea Torralba et al. [83] para HEAs formados por componentes provenientes del reciclaje de desechos electrónico (E-waste) y Agbedor et al. [84] al explorar el sistema Mo-Nb-Ta-Cu-Ti para obtener distintas combinaciones de soluciones sólidas y precipitados, al combinar el software HEAPS con diagramas de fases obtenidos mediante termodinámica computacional CALPHAD (CALculation PHase Diagram).

Para el presente estudio, se plantea el sistema Fe-Co-Ni-Mn-Cu como candidato para un adecuado desempeño en la disolución de las partículas de SiC, cuyos constituyentes han presentado productos de reacción **Tipo I**, ideales para la formación de grafito. Entre estos, el Ni es el que presenta la mayor afinidad con el Si, además de que es propenso a formar distintos grados de siliciuros metálicos [16,18,85]. Tales siliciuros pueden ser frágiles e iniciar microgrietas durante ensayos de deslizamiento, afectando directamente en el comportamiento al desgaste de las aleaciones [86,87]. Por la cual se ha escogido la composición de Ni como variable a estudiar en las HEAs a proponer.

El Fe y Co son escogidos como elementos estructurales en la aleación, y han demostrado una buena sinergia con los distintos elementos de transición, destacando su versatilidad en diferentes sistemas, estabilizando estructuras fcc y bcc, inherentemente actuando como solventes, así como el Co en la aleación FeCoNiCuCr, formando una solución sólida con un parámetro de red isoestructural al del Co [61]. Por el contrario, el Cu parece tener una fuerte tendencia a segregar durante el proceso de consolidación de un HEA que lo contenga. Así se ha reportado para las aleaciones FeCoNiCrCu [88,89], AlCoCrFeNiTi_{0.5}Cu_x ($x = 0, 0.25, 0.5$ mol) [90], Al_xCoCrCuFeNi ($x = 0 - 3$ razón molar) [91] y (CoCrCuFeNi)_{100-x}Mo_x ($x = 0, 4, 8, 12, 16$ % en peso) [92]. Para la aleación Ni_xCoCuFeCr_(2-x) ($x = 1, 1.2, 1.5, 1.8$ mol) estudiada por Wang et al. [93], se reportó que el aumento en la cantidad de Ni (o aumento en la razón Ni/Cr) la segregación disminuye sustancialmente. Tal

segregación de Cu ha demostrado ser útil para incrementar ligeramente la resistencia del material en las aleaciones FeCoNiCrCu_x ($x = 0, 0.2, 0.4, 0.8, 1.0$ mol) [94] debido a la reducción en tamaño de grano de las dos estructuras fcc formadas.

El Mn en el sistema puede resultar en un aumento en solubilidad de C en la solución sólida formada en las aleaciones, tal como reportó Stepanov et al. [27] para la aleación CoCrFeNiMnC_x ($x = 0, 0.1, 0.175, 0.25$ mol) diseñado para la obtención de nano carburos dispersos en la matriz. La dependencia de la solubilidad de carbón en la aleación equiatómica CoCrFeNiMn se relacionó a la propiedad inherente del Mn en incrementar la solubilidad del carbono en aleaciones binarias. Adicionalmente, se ha reportado la tendencia del Mn de sublimar en los procesos de sinterizado de distintas HEAs, tales como en las HEAs FeCoNiMnCr, FeCoNiMnV [95] y FeNiMnCrAl [96]. Los trabajos desarrollados por Xu et al. [97,98] en relación con el acero Fe-28Mn-3Si, reportaron una mejora en la disminución de la pérdida en masa debido a la volatilización del Mn y Si en la etapa de sinterización, cuando estos son molidos por 5 h. La pérdida en masa de las aleaciones es de 18.6 %, y se redujo a 9.5 % cuando los polvos fueron molidos (sinterizados por 3 h a 1200°C) [97]. Mas aun, se ha reportado que las perdidas en masa fueron disminuidas desde 15.3 a 8.3 % en peso con un aumento en tiempo de molienda de 10 a 20 h, para la aleación Fe-35Mn-10Al-1C [99]. Tales resultados llevan a concluir que los problemas de sublimación de Mn podrían ser minimizados mediante aleado mecánico [98,99].

HEAs pueden ser sintetizados a través de varias técnicas de procesamiento, incluyendo fundición [100], aleado mecánico (AM) [20,22], manufactura aditiva [101,102], entre otros [103–106]. La mayoría de los trabajos relacionados a las HEAs han sido desarrollados en base a métodos de solidificación, mediante la fusión de los componentes de la aleación. Acorde a Vaidya et al. [22], hasta el 2019 hay solo 180 publicaciones de HEAs producidos por AM, donde, acorde a la base de datos de Scopus, en donde 2255 artículos relacionados a HEAs han sido publicados. Dentro de las aleaciones reportadas del sistema Fe-Co-Ni-Mn-Cu, no hay HEAs producidas mediante AM. La aleación equiatómica FeCoNiMnCu exhibió dos distintas microestructuras fcc en estado fundido. Ambas con la misma estructura

cristalina [107]. En años previos, Sonkusare et al. [108] realizó una extensa evaluación respecto al equilibrio y la estabilidad de esta aleación. Misma aleación, pero en estado poroso, fue sintetizada a través del método solvotérmico de un solo paso, utilizando Zn metálico como plantilla de sacrificio [109]. Posterior a la reducción térmica, una solución sólida fcc fue obtenida. En la aleación $\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.75}\text{NiMnCu}_2$ se observan las fases fcc y bcc enriquecidas en Cu-Ni-Mn y Co-Fe, respectivamente [110]. Para la aleación FeCoNiMnCu_4 , el incremento en contenido de Cu en el sistema estabilizó una segunda fase fcc rica en Cu en estado fundido [111].

El AM es un método de no-equilibrio utilizado para expandir los niveles de solubilidad mediante la transferencia de energía desde bolas de molienda a los polvos de aleación, así permite el control de la microestructura durante el proceso de molienda [22,104,112]. Su versatilidad permite la producción de un amplio rango de materiales, incluyendo materiales nano cristalino (<100 nm) [21,22,104,113]. El refinamiento estructural en AM depende de la velocidad con la que ingresa energía al sistema, lo que influye en las propiedades del material sintetizado [114]. Como señaló Suryanarayana [115], el proceso de aleado inicia en AM en el momento en que los polvos elementales son aleatoriamente unidos, formando partículas equiaxiales, donde la distancia difusional es reducida e incrementa la densidad de defectos en la red cristalina, lo que facilita la formación de soluciones sólidas, compuestos intermetálicos, o hasta fases amorfas a nivel atómico, dispersas dentro de las partículas mecánicamente aleadas [22].

Los fenómenos producidos durante el AM de las HEAs se relacionan bastante con los vidrios metálicos debido principalmente a su similitud composicional y a un mayor conocimiento de estos durante la molienda. Por ejemplo, durante el AM de la aleación equiatómica AlFeCuZnTi [116], fenómenos de cristalización mecánica fueron desarrollados, lo cual solo ha sido observado en la síntesis de vidrios metálicos [116–120]. Los investigadores han determinado que la formación de una fase amorfa, así como la ocurrencia de eventos de cristalización mecánica en HEA, es sensible a ligeras diferencias en la composición química. Por el contrario, para la aleación no-equiatómica $\text{AlFeCuZn}_{1.88}\text{Ti}$ no forma una fase amorfa y, por lo tanto, la

solución sólida formada mediante AM es formada directamente desde la aleación de los polvos cristalinos. Suryaranarayana [121] indica que al menos dos tipos de cristalización mecánica: (i) ex situ, en donde el proceso ocurre después que el material es sintetizado y, (ii) in-situ, el cual ocurre a través de la aplicación continua de deformación. Por lo tanto, el proceso de molienda garantiza el control sobre la microestructura deseada, proporcionando una visión completa de su evolución durante el AM. Esta evolución puede variar desde un estado completamente cristalino hasta una microestructura amorfa o de transición. Por lo cual, en casi todos los casos, el material producido es nano cristalino [121]. Sin embargo, la evolución microestructural al aplicar temperatura también implica cambios en las fases producidas en AM, las cuales se pueden controlar para obtener las mejores características de la aleación, y así diseñar un método de procesamiento que pueda resaltar las propiedades de la aleación, y que sean adecuados. para diferentes aplicaciones.

2.3. Aleaciones de alta entropía autolubricantes

Acorde a la base de datos de Scopus, para el año 2024 se han publicado al menos 24 artículos relacionados a HEAs con características auto lubricantes, ensayados preferentemente en un amplio rango de temperatura y en seco. Entre ellos, se han identificado 10 artículos que incluyen la fase lubricativa en el volumen del material, ya sea agregando partículas de reforzamiento, tales como grafito, Ag, BaF₂, CaF₂, MoS₂, entre otros, y/o obteniendo una solución sólida que aporta la lubricación al sistema [94,122–130]. En la Tabla 3 esta resumida las propiedades tribológicas del ensayo realizado por los investigadores, en donde se incluyen algunos materiales que se han ensayado como revestimiento en diferentes sustratos [131–133] y en aleaciones a los cuales se les ha aplicado tratamientos termoquímicos de boronización [134,135]. La HEA mayormente utilizada es la CoCrFeNi obtenida mediante atomización en los reportes de Zhang et al. [122–124] mezclando y sinterizando por plasma con otros lubricantes sólidos, tales como Ag, BaF₂/CaF₂ y, grafito y MoS₂ revestido con Ni. Entre todas las aleaciones desarrolladas por el grupo de investigación de Zhang, la mezcla con 10 % en peso de Ag y BaF₂/CaF₂

son los que han presentado el menor COF en un amplio rango de temperatura (considerar que en los trabajos se utilizan dos materiales de bola distinto), la cual se condice con una baja tasa de desgaste [122]. Xu et al. [125] mezcló la misma aleación equiatómica con polvos de Cr_2O_3 ($\text{CoCrFeNi-15Ni/Mo}_2\text{S-12.5Ag-5Cr}_2\text{O}_3$) obteniendo la menor tasa de desgaste de las aleaciones estudiadas. Como ya se había mencionado antes, Verma et al. [94] sintetizó un material auto lubricante al agregar Cu a la aleación CoCrFeNi , el cual segrega en una segunda fase que actúa como depósito de lubricante sólido, el cual presentó un buen rendimiento a condiciones de desgaste a alta temperatura. Similar fue el comportamiento en las HEAs $\text{CoCrCu}_{1-x}\text{FeNi}_x$ ($x = 0.1, 0.3$ y 0.5 mol) exploradas por Moghaddam et al. [132], utilizadas como revestimiento en acero Q235, presentando una segunda fase enriquecida en Cu, la cual formó una capa de óxidos en la superficie desgasta, que mejora la lubricidad del revestimiento. Es de destacar, que la fase enriquecida en Cu estuvo presente cuando es añadido Ni al sistema de alta entropía.

Tabla 3. Propiedades tribológicas de materiales reportados de aleación de alta entropía auto lubricados.

Condición de ensayo	Técnica de síntesis	Material	COF	Tasa de desgaste	Ref.
Rotacional ball-on-disk bola, inconel-718 5N, 0.28m/s, 30min en seco, Tamb- 800°C	Polvos atomizados, mezcla y sinterizado por plasma	CoCrFeNi	Tamb: 0.42	40	[122]
			200°C: 0.44	25	
			400°C: 0.45	22	
			600°C: 0.38	22	
			800°C: 0.24	12	
			$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$		
			x10 ⁻⁵		
		CoCrFeNi-10Ag-10BaF ₂ /CaF ₂	Tamb: 0.25	4	
			200°C: 0.25	6	
Rotacional ball-on-disk bola, Si ₃ N ₄ 5N, 0.28m/s, 30min	Polvos atomizados, mezcla y sinterizado por plasma	CoCrFeNi	400°C: 0.27	9	[123]
			600°C: 0.20	7	
			800°C: 0.20	6	
			Tamb: 0.56	23	
			200°C: 0.49	19	
			400°C: 0.48	8	
			$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$		
		x10 ⁻⁵			
			600°C: 0.37	7	
800°C: 0.29	1				

en seco, Tamb- 800°C			CoCrFeNi-5Ni/grafito-	Tamb: 0.39	6			
			8Ni/MoS ₂	200°C: 0.30	5			
				400°C: 0.29	7			
				600°C: 0.24	7			
				800°C: 0.26	3			
			CoCrFeNiS _{0.5}	Tamb: 0.41	5			
				200°C: 0.41	6			
				400°C: 0.39	5			
				600°C: 0.31	2			
				800°C: 0.24	2			
			CoCrFeNi-15Ni/Mo ₂ S	Tamb: 0.82	3.2			
				200°C: 0.72	13.9			
				400°C: 0.62	8.8			
				600°C: 0.64	3.1			
				800°C: 0.45	2.1			
Rotacional ball-on-disk bola, Al ₂ O ₃ 8N, 0.15m/s, 30min en seco, Tamb- 800°C	Polvos atomizados, mezcla y sinterizado por plasma		CoCrFeNi-15Ni/Mo ₂ S-12.5Ag	Tamb: 0.55	2.0	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$ x10 ⁻⁵	[125]	
				200°C: 0.61	8.7			
				400°C: 0.52	8.5			
				600°C: 0.42	1.3			
				800°C: 0.44	1.0			
			CoCrFeNi-15Ni/Mo ₂ S-	Tamb: 0.70	1.3			
			12.5Ag-5Cr ₂ O ₃	200°C: 0.61	6.8			
				400°C: 0.70	5.0			
				600°C: 0.49	2.2			
				800°C: 0.51	0.3			
			Fe _{0.89} CoCr _{0.85} Ni _{0.85} Ta _{0.11} -	Tamb: 0.39	12.9			
			3BaF ₂ /CaF ₂	600°C: 0.36	6.6			
				800°C: 0.34	4.2			
			Fe _{0.89} CoCr _{0.85} Ni _{0.85} Ta _{0.11} -	Tamb: 0.46	12.3			
			6BaF ₂ /CaF ₂	600°C: 0.36	6.9			
				800°C: 0.29	4.9			
Rotacional ball-on-disk bola, SiN ₄ 20N, 0.28m/s, 30min en seco, Tamb- 800°C	Polvos atomizados, mezcla y sinterizado por plasma		Fe _{0.89} CoCr _{0.85} Ni _{0.85} Ta _{0.11} -	Tamb: 0.38	16.0	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$ x10 ⁻⁵	[126]	
			9BaF ₂ /CaF ₂	600°C: 0.23	5.9			
				800°C: 0.25	3.75			
			Fe _{0.89} CoCr _{0.85} Ni _{0.85} Ta _{0.11} -	Tamb: 0.39	13.5			
			15BaF ₂ /CaF ₂	600°C: 0.23	6.2			
				800°C: 0.24	4.95			

		Fe _{0.89} CoCr _{0.85} Ni _{0.85} Ta _{0.11} -	Tamb: 0.35	14.9		
		20BaF ₂ /CaF ₂	600°C: 0.24	6.2		
			800°C: 0.23	5.8		
Rotacional pin-on-disk 100N, 95rpm, 1000s en seco, Tamb- 600°C	Polvos fundidos	CoCrFeNi	Tamb:	2.3	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$ $\times 10^{-5}$	[94]
			600°C:	2.5		
		CoCrFeNiCu _{0.2}	Tamb:	2.4		
			600°C:	1.5		
		CoCrFeNiCu _{0.4}	Tamb:	1.8		
			600°C:	1.6		
		CoCrFeNiCu _{0.6}	Tamb:	2.1		
			600°C:	1.4		
		CoCrFeNiCu _{0.8}	Tamb:	1.9		
			600°C:	1.5		
		CoCrFeNiCu	Tamb:	1.7		
			600°C:	1.3		
Reciprocante ball-on-plate bola, acero GCr15 20N en seco, Tamb	Polvos atomizados, mezcla y sinterizado por plasma	FeCoCrNiAl	1Hz: 0.77	15.1	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$ $\times 10^{-5}$	[127]
			3Hz: 0.64	8.0		
			6Hz: 0.55	5.1		
			12Hz: 0.48	2.6		
		FeCoCrNiAl-10GNP (grafito)	1Hz: 0.20	1.8		
			3Hz: 0.15	1.3		
			6Hz: 0.16	1.0		
			12Hz: 0.18	7.5		
ball-on-plate bola, acero GCr15 5N, 5mm/s, 1500s	Aleado mecánico, sinterizado por plasma	FeCo _{0.18} Mn _{0.6} Cr _{0.22}	0.297	411	μm^3 $\times 10^{-4}$	[128]
		FeCo _{0.18} Mn _{0.6} Cr _{0.22} -0.2GNP (grafito)	0.113	0		
		FeCo _{0.18} Mn _{0.6} Cr _{0.22} -0.4GNP (grafito)	0.112	0		
		FeCo _{0.18} Mn _{0.6} Cr _{0.25} -0.8GNP (grafito)	0.11	0		
Dinamómetro de freno pad-on-disk disco, acero 0.3C 980N, 20-40m/s húmedo 60%, Tamb	Aleado mecánico, mezcla, compactación y sinterizado	FeNiCrCuMo reforzado con grafito (900°C)	20m/s: 0.33	3.5	g	[129]
			40m/s: 0.35	12.0		
		FeNiCrCuMo reforzado con grafito (1000°C)	20m/s: 0.35	1.9		
			40m/s: 0.38	5.8		

Reciprocante		Al _{0.8} CrFeNi _{2.2}	Tamb: 0.56	78.3		
ball-on-disk			600°C: 0.44	55.6		
bola, Si ₃ N ₄	Aleado mecánico y		900°C: 0.33	77.8	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[130]
20N, 1Hz, 15min	sinterizado por	Al _{0.8} CrFeNi _{2.2} -10Ag	Tamb: 0.29	73.3	x10 ⁻⁵	
en seco, Tamb-	plasma		600°C: 0.31	38.3		
900°C			900°C: 0.25	155		
Ball-on-plate	Mezcla y	FeMnCoCr	0.33	3.70		
bola, acero GCr15	revestimiento por	FeMnCoCr-5TiC	0.27	3.10	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[131]
13N, 392.5mm/s,	láser en sustrato	FeMnCoCr-10TiC-10CaF ₂	0.16	2.15	x10 ⁻¹⁵	
25min	de CuZrCr					
Mobile roller-		CoCrCuFe	Tamb: 0.74	23		
stationary			400°C: 0.62	25		
rodillo. móvil acero	Mezcla y	CoCrCu _{0.9} FeNi _{0.1}	Tamb: 0.68	21	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[132]
T15	deposición por		400°C: 0.61	23	x10 ⁻⁵	
300rpm	láser en acero	CoCrCu _{0.7} FeNi _{0.3}	Tamb: 0.63	16		
en seco, Tamb-	Q235		400°C: 0.44	5		
400°C		CoCrCu _{0.5} FeNi _{0.5}	Tamb: 0.70	20		
			400°C: 0.53	14		
Rotacional		NbMoTaW	0.49	18		
ball-on-block	Revestimiento	NbMoTaW-Ag(2.5mm)	0.31	10	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[133]
bola, Si ₃ N ₄	multicapa en	NbMoTaW-Ag(5mm)	0.24	21	x10 ⁻⁵	
0.5N, 20rpm, 20min	sustrato de Si con	NbMoTaW-Ag(10mm)	0.16	38		
en seco, Tamb	Ag	NbMoTaW-Ag(20mm)	0.08	54		
Reciprocante		AlCoCrFeNi _{2.1}	seco: 0.70	510		
ball-on-disk			con agua: 0.40	22		
bola, acero AISI	Polvos fundidos y	AlCoCrFeNi _{2.1} -5B ₄ C-5KBF ₄ -	seco: 0.51	225	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[134]
52100	tratamiento de	90SiC	con agua: 0.30	18	x10 ⁻⁵	
10N, 3Hz, 30min	boronización a					
en seco, con agua	900°C					
Tamb-800°C						
Reciprocante		CoCrFeNiMn	en seco: 0.65	3.15		
ball-on-disk			con agua: 0.47	1.05		
bola, Si ₃ N ₄	Polvos fundidos y		NaCl: 0.68	0.90	$\frac{\text{mm}^3}{\text{Nm}}$	[135]
10N, 9Hz, 30min	tratamiento de		H ₂ SO ₄ : 0.42	0.15	x10 ⁻⁵	
en seco, con agua,	boronización a	CoCrFeNiMn-90B ₄ C-10NaBF ₄	en seco: 0.46	1.25		
3.5%p. NaCl, 0.05M	900°C		con agua: 0.37	0.25		
H ₂ SO ₄ , Tamb			NaCl: 0.30	2.32		
			H ₂ SO ₄ : 0.21	0.18		

3. Procedimiento experimental

3.1. Materiales y equipos

Los polvos utilizados para el estudio de molienda y para la obtención de las HEAs $\text{FeCoNi}_{0.50}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ (las cuales serán indicadas como Ni50 y Ni25, respectivamente), y mezclados con 5 % en peso de SiC (las cuales serán indicadas como Ni50+SiC y Ni25+SiC, respectivamente), se describen en la Tabla 4.

Tabla 4. Características de los polvos comerciales utilizados.

Polvos	Marca	Pureza [%]	Tamaño de partícula [μm]
Fe	Aldrich	>99.5	<2
Co	Aldrich	>99.8	<2
Ni	Merk	>99.5	<10
Mn	NOAH	>99.9	<45
Cu	Aldrich	>99.0	<75
$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2^*$	LobaChemie	>97%	-
SiC	Alfa Aesar	>99%	<45

* Ácido esteárico.

Para el proceso de molienda de los polvos de aleación de alta entropía, se utilizaron bolas de 6 y 10 mm de diámetro y contenedores de 100 ml, ambos de acero inoxidable grado 304 y proveedor Across International. El equipo de molienda corresponde a uno de media-baja energía, Across International, modelo PQN04, de tipo planetario, con capacidad de cuatro viales. La adición de polvos a los contenedores y la extracción de muestras se realizó bajo atmósfera de argón ultrapuro (99.999 % en volumen de Ar con <2 ppm de O_2 , Linde Group), en una cámara de guantes PLUS-LAB NN-850.

Los polvos aleados fueron mezclados con 5 % en peso de carburo de silicio en un mezclador Turbula Mixers WAB, modelo T2F, en contenedores de vidrio. Los polvos fueron compactados en una máquina de ensayos universales Zwick Roell, SZ030, utilizando matriz de acero endurecido de 8 mm de diametro, Across International. Se utilizó estearato de zinc como lubricante sólido en el proceso de compactación. La sinterización de los polvos compactados se desarrolló en un horno tubular Nabertherm RHTC 80-230 / 15, con flujo de gas argón con 5 % vol. de gas hidrogeno (H₂).

Los ensayos tribológicos fueron desarrollados utilizando un tribómetro pin-on-disk para ensayos de desgaste adhesivo, relacionado a la norma ASTM G99 [136], de Wear and Friction Tech, India, de movimiento angular de una única dirección de giro, equipado con una celda de carga con capacidad de 20 kg de Instrol Devices Bangalore, modelo JD-4000. El tribómetro tiene implementado un software de recopilación de datos utilizando los sistemas de medición de National Instruments.

Los discos utilizados para el ensayo tribológico corresponden a acero AISI4340 endurecido (50 HRC), cuya composición química en peso se indica en la Tabla 5. La rugosidad de los discos es de Ra = 0.181 µm, producto del proceso de rectificado.

Tabla 5. Composición en peso de discos comerciales utilizados en los ensayos tribológicos, caracterizados mediante espectroscopia de chispa.

Fe [%]	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	Cr [%]	Mo [%]	Ni [%]	V [%]	W [%]
85.29	1.96	0.02	0.57	0.02	11.11	0.29	0.52	0.11	0.11
85.33	2.02	0.03	0.51	0.02	11.02	0.29	0.56	0.11	0.11
85.27	1.95	0.05	0.49	0.01	11.12	0.29	0.59	0.11	0.12
85.21	1.94	0.05	0.49	0.01	11.21	0.29	0.58	0.11	0.12
85.26	1.97	0.04	0.51	0.01	11.12	0.29	0.56	0.11	0.12

Todos los equipos mencionados en esta sección se encuentran disponibles en las dependencias del Departamento de Ingeniería Metalurgia y Materiales (DIMM) de la Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

3.2. Procedimiento de síntesis

El diagrama de flujo del procedimiento de síntesis está representado en el esquema de la Figura 6. El procedimiento de síntesis para la obtención de las HEAs Ni50, Ni25, Ni50+SiC y Ni25+SiC es detallado en la sección Anexos.

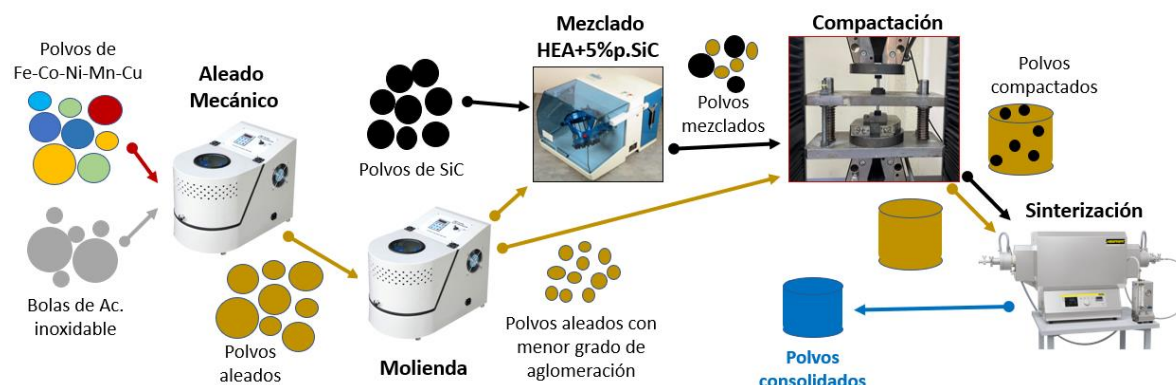


Figura 6. Esquema del proceso de síntesis de las HEAs en estudio.

Los polvos elementales fueron mezclados según la proporción en peso correspondiente para la aleación Ni50 y Ni25, según se indica en la Tabla 6. El estudio de molienda se realizó utilizando una relación bolas/polvos de 10 +/- 1, utilizando una mezcla de 100 bolas de 6 mm de diámetro y 16 bolas de 10 mm de diámetro. La molienda se llevó a cabo a una velocidad de giro de 350 rpm, programado con un ciclo on/off de 30/30 min, con inversión del sentido de giro, con el objetivo de evitar sobrecalentar los recipientes y su contenido. Como agente controlante del proceso, se utilizó ácido esteárico al 2% en peso respecto a los polvos. Una vez alcanzado el tiempo necesario de molienda y extraídos los polvos de los viales, estos fueron reingresados a los contenedores con las bolas utilizadas en el proceso de aleado mecánico, para realizar una molienda de 1 h a 250 rpm, con el objetivo de desaglomerar los polvos.

Tabla 6. Composición atómica y en peso de las aleaciones Ni50 y Ni25.

Elemento	Ni50		Ni25	
	% atómico	% en peso	% atómico	% en peso
Fe	26.7	25.2	28.6	27.0

Co	26.7	26.6	28.6	28.5
Ni	13.3	13.3	7.1	7.2
Mn	6.6	6.2	7.1	6.6
Cu	26.7	28.7	28.6	30.7

Luego de mezclar los polvos de HEA con 5 % en peso de SiC durante 30 min a 76 rpm, los polvos fueron compactados a 450 MPa por 5 min, utilizando estearato de zinc como lubricante en las paredes de la matriz y punzones. La compactación se realizó en una matriz flotante en una prensa uniaxial (como muestra la Figura 7 y esquematizada en la Figura 8) [137]. Luego, los polvos compactados fueron sinterizados con atmosfera de argón con 5 % en volumen de gas hidrogeno, a 1000°C durante 3 horas.

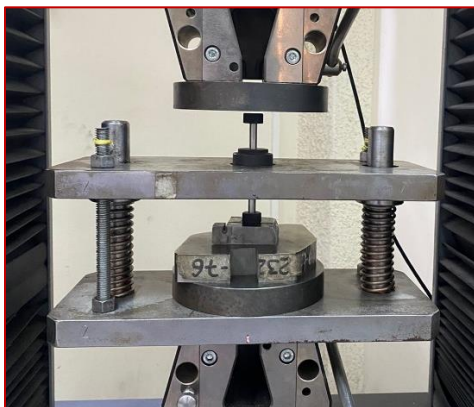


Figura 7. Configuración biaxial utilizada para el proceso de compactación.

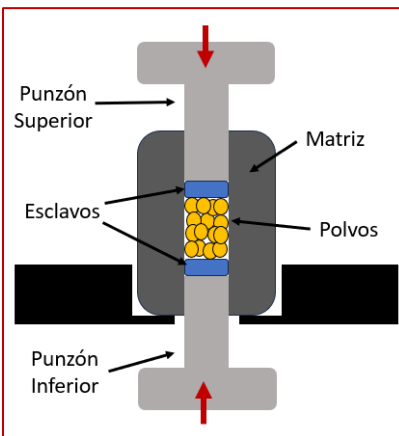


Figura 8. Esquema de configuración de compactación biaxial.

3.3. Técnicas de caracterización

3.3.1. Difracción de rayos X

El equipo de difracción de rayos X (DRX) utilizado corresponde al difractómetro STOE STADI MP (STOE & Cie GmbH) equipado con un detector DECTRIS MYTHEN 1K (DECTRIS AG), usando radiación $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda = 0.15406$ nm, monocromador curvo de Germanio (111) tipo Johann, 40 kV, 30 mA). Equipo en las dependencias del Departamento de ingeniería Metalurgia y Materiales (DIMM) de la Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

Los patrones de difracción fueron refinados mediante tratamiento de Rietveld con el software Materials Analysis Using Diffraction (MAUD) [138,139], usando una muestra estándar de hexaboruro de lantano, LaB_6 ($a = 0.41565915$ nm) para la determinación del ensanchamiento instrumental [140]. La construcción de los perfiles fue desarrollada considerando una función pseudo-Voight, modelo isotrópico size-strain, modelo lineal Delf para el engrosamiento [141,142]. Para los patrones de los polvos elementales, se utilizó textura arbitraria sin considerar defectos planares, por el contrario, para los polvos de aleación se consideró el modelo de textura exponencial armónica, considerando defectos planares [143]. Para determinar la calidad del refinamiento, se utilizó el índice de discrepancia Rwp (weighted-profile index) y el grado de incerteza y/o incertidumbre estándar GofF (goodness-of-fit). El criterio de buena calidad de refinamiento utilizado fue cuando los valores de Rwp y GofF son inferiores a 5% y 2, respectivamente [144].

Para la identificación de la estructura cristalina en los patrones DRX, se utilizó la base de datos ICDD (International Centre for Diffraction Data) y COD (Crystallography Open Database). Los archivos CIF (Crystallographic Information File) para el proceso de refinamiento fueron adquiridos desde el repositorio de libre acceso disponible en COD (<http://www.crystallography.net/cod/index.php>) [145].

3.3.2. Microscopia electrónica de barrido

Se utilizaron dos equipos de microscopia electrónica de barrido (MEB) con espectroscopia de energía dispersiva (EED), usando detectores de electrones secundarios (ES) y electrones retro-dispersados (ERD) para el análisis en los diferentes estados de las muestras presentes en este trabajo. Las imágenes tomadas a los polvos elementales, aleados y mezclados con carburo de silicio fueron realizadas con un MEB JEOL JSM-6400, en las dependencias del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la Universidad Michoacana San Nicolás de Hidalgo, Morelia, México.

La microestructura de las aleaciones sinterizadas y sus superficies desgastadas, posterior al ensayo tribológico, fueron observadas mediante el equipo JEOL JSM-6010 PLUS/LA, en las dependencias del Departamento de ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

3.3.3. Calorimetría diferencial de barrido

Para estudiar los fenómenos que se desarrollaron durante la aplicación de temperatura a los polvos aleados, se realizó medición de cambio de peso y flujo calorífico en un equipo de calorimetría diferencial de barrido (CDB), equipado con análisis termogravimétrico (ATG) de TA Instruments DSC Q20 en atmosfera inerte de argón. El análisis fue realizado con una velocidad de calentamiento e enfriamiento de 5°C/min hasta 1200°C, con un flujo constante de 50 ml/min de argón ultrapuro. El equipo utilizado se encuentra en las dependencias del Departamento de Ingeniería en Metalurgia de la Universidad de Atacama, Copiapó, Chile.

3.3.4. Espectroscopia micro-Raman

Para analizar la presencia de grafito en las HEAs con carburo de silicio, se utilizó un equipo de espectroscopia micro-Raman perteneciente al Departamento de Física de la Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile. El espectrómetro consiste de un microscopio Leica DMLM, equipado con objetivos de 5x, 20x y 50x, laser de espectroscopia Raman Renishaw ImWa Reflex – Nd:YAG ($\lambda = 532$ nm, potencia de laser 50%), usando un detector CCD, en donde la señal fue medida en un rango de espectro de longitud de onda de 100-3200 cm^{-1} con una

resolución de 0.3 cm⁻¹. La calibración del equipo fue desarrollada con una muestra de silicio. Los datos fueron registrados con el software Renishaw WiRe™. Las mediciones fueron realizadas en superficies fracturas de las aleaciones sintetizadas.

3.3.5. Microdureza

La microdureza de las aleaciones sinterizadas fue medida utilizando un indentador Vickers con la aplicación de una carga de 0.2 kg durante 10 s, acorde a la norma ASTM E384 [146]. Cinco indentaciones en duplicado fueron realizadas por condición. El equipo utilizado es un micro durómetro Zwich Roell ZHVμ, el cual se encuentra en las dependencias del Departamento de ingeniería Metalurgia y Materiales (DIMM) de la Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile.

3.3.6. Densidad

Se utilizó dos métodos para la medición de densidad. Para las aleaciones compactadas, el cálculo fue mediante la medición directa de su geometría. El procedimiento corresponde a medir 5 veces, la altura (h), diámetro (d) y masa (m), luego, determinar el promedio de cada parámetro y calcular la densidad geométrica (ρ_g) a partir de la Ec. 6.

$$\rho_g \left[\frac{g}{ml} \right] = \frac{m [g] \cdot 1000}{h [mm] \cdot \pi \cdot \left(\frac{d [mm]}{2} \right)^2} \quad \text{Ec. 6}$$

Para las aleaciones sinterizadas, el cálculo de densidad se realizó en base al método de Arquímedes, según lo establecido en la norma ASTM B962-13 [147]. El procedimiento establece que se debe sumergir la probeta en agua destilada, y depositar en el baño termostatzado por 5 h a 95°C. Tras cumplir este periodo, se deja reposar por 24 h más. A continuación, se registra la masa de la probeta sumergida en agua, a través de a lo menos tres replicados. El valor promedio de estas mediciones corresponde a la masa sumergida (U). A continuación, se registra la masa saturada (S), correspondiente a la probeta secada con un paño húmedo. Finalmente, se registra la masa seca (D), donde se debe eliminar todo residuo de

humedad. El cálculo de densidad volumétrica (ρ_v) de los consolidados se calcula a partir de la Ec. 7.

$$\rho_v \left[\frac{g}{ml} \right] = \frac{D [g] \cdot 1000 \left[\frac{g}{ml} \right]}{S [g] - U [g]} \quad \text{Ec. 7}$$

3.3.7. Lubricidad y desgaste

Los ensayos tribológicos se desarrollaron con una configuración pin-on-disk, como se muestra en el esquema de la Figura 9, con un único sentido rotacional. La superficie de contacto de los pines corresponde al manto curvo de estas, tangencial al movimiento circular del disco. Los ensayos se realizaron en triplicado para cada condición sintetizada. Los parámetros del ensayo son indicados a continuación:

- Contra cuerpo: disco de acero AISI4340 endurecido de 50 mm de diámetro
- Carga: 17 N
- Tiempo: 90 min
- Diámetro de pista: 40 mm
- Velocidad de giro: 120 rpm = 0.25 m/s
- Distancia recorrida: 1357 m
- Atmosfera: aire a presión, humedad y temperatura ambiente

El coeficiente de roce se calculó según muestra la Ec. 8, el cual consiste en el cociente entre la fuerza tangencial (F_T), el cual es registrado durante el ensayo, y la fuerza normal al disco ($F_N = 17 \text{ [N]}$). Acorde a la norma ASTM G99 [136], relacionado al método estándar para determinar el desgaste en ensayos pin-on-disk, se utilizó la Ec. 9 para determinar el volumen perdido por el pin, además, se estimó la tasa de desgaste según la Ec. 10. Finalmente, las superficies desgastadas de los pines fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (MEB), para identificar el mecanismo de desgaste, y mediante espectroscopia micro-Raman para caracterizar la tribocapa.

$$CoF[-] = \frac{F_T}{F_N} \quad \text{Ec. 8}$$

$$V_{perdido}[mm^3] = \frac{\text{perdida de masa [g]}}{\text{densidad } \left[\frac{g}{cm^3}\right]} \cdot 1000 \quad \text{Ec. 9}$$

$$\text{Tasa de desgaste } \left[\frac{mm^3}{N \cdot m}\right] = \frac{V_{perdido}[mm^3]}{F_N [N] \cdot D_{recorrida} [m]} \quad \text{Ec. 10}$$

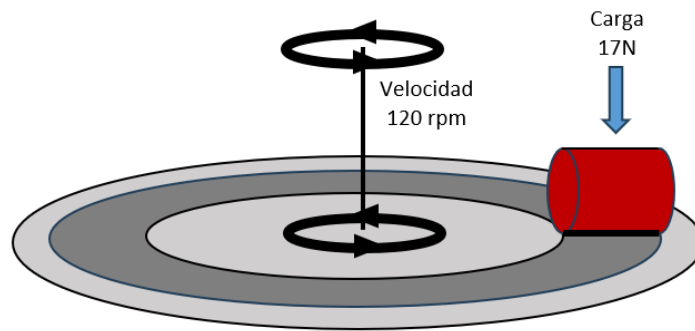


Figura 9: Esquema de ensayo tribológico pin-on-disk.

4. Resultados y discusiones

4.1. Caracterización de polvos comerciales

4.1.1. Polvos elementales

En la Figura 10 se presentan imágenes MEB de los polvos elementales utilizados en la síntesis de las HEAs Ni50 y Ni25. Debido al tamaño heterogéneo de las partículas, magnificación de 5000x fue utilizada para los polvos de Fe, Co, Ni y Cu, y magnificación de 1000x y 10000x para los polvos de Mn. Las partículas de Fe, Figura 10.(a), presentaron una morfología esférica y homogénea, con un tamaño de partícula menor a 5 μm , pero altamente aglomerados. Los polvos de Co, Figura 10.(b), mostraron una morfología de racimo con un tamaño de partícula menor a 2 μm . Partículas ramificadas tipo cubo se presentaron en los polvos de Ni, Figura 10.(c), con un tamaño promedio de partícula de 6 μm . Los polvos de Cu, Figura 10.(d), con un tamaño de partícula inferior a 18 μm , exhibieron dos morfologías características, tipo racimo y redondeada, con presencia de poros. Finalmente, los polvos de Mn presentaron una forma angular e irregular, Figura 10.(e), con un tamaño de partícula heterogéneo, las que están distribuidas en un rango de 10-35 μm . A mayor aumento, Figura 10.(f), los polvos presentaron partículas aciculares en su superficie, los que se atribuye su formación debido a la condensación de vapor de Mn, debido a la sublimación de este [148]. Considerando el tamaño de los polvos, la aleación Ni50 tiene un tamaño de partícula promedio menor que la aleación Ni25, con 9.9 y 10.2 μm , respectivamente.

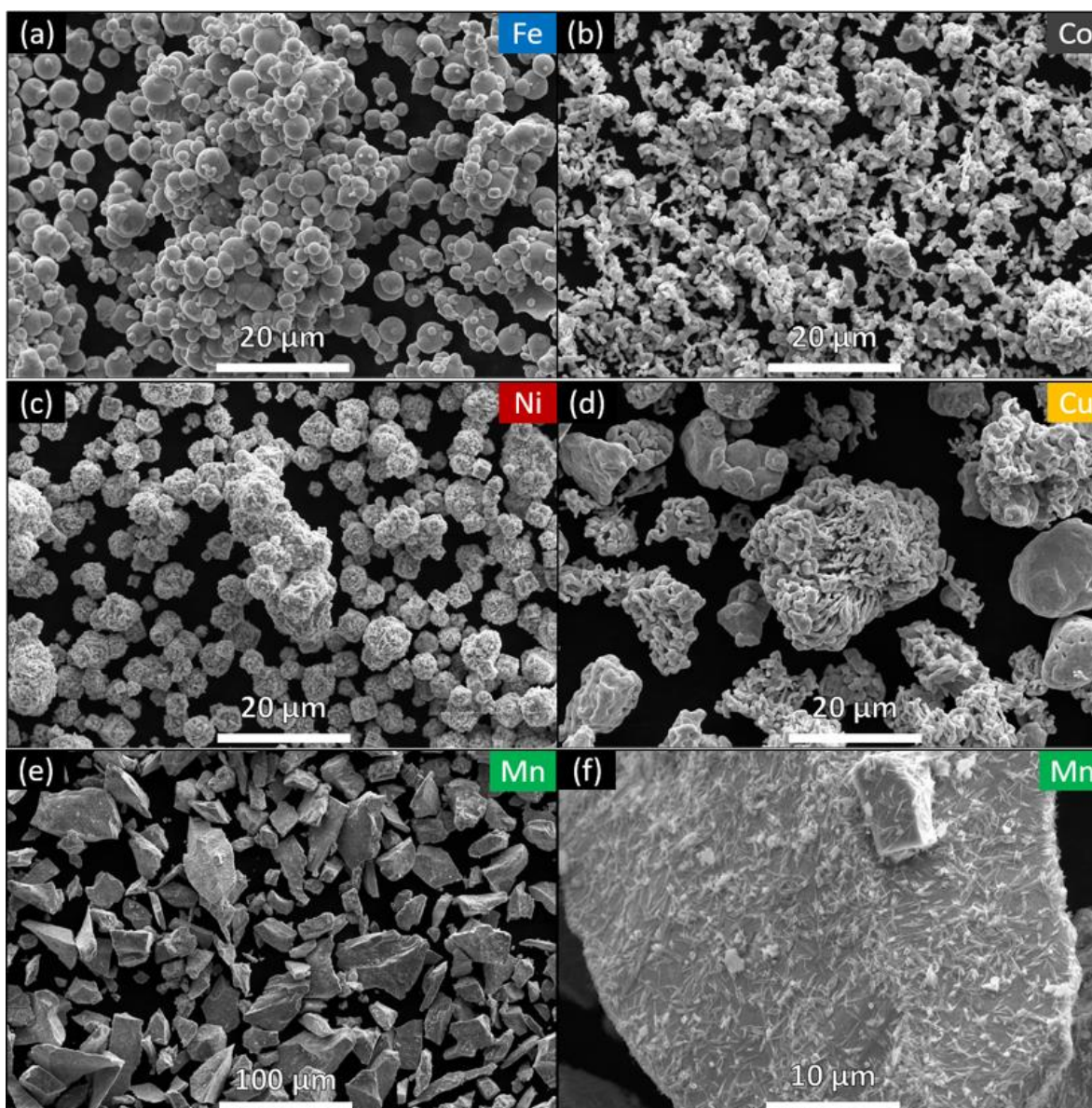


Figura 10. Imágenes MEB de polvos elementales de (a) Fe (5000x), (b) Co (5000x), (c) Ni (5000x), (d) Cu (5000x) y Mn a (e) 1000x y (f) 10000x de magnificación.

En la Figura 11 se presentan los patrones DRX de los polvos elementales utilizados en la síntesis de las HEAs Ni50 y Ni25. Los polvos de Fe y Mn presentaron una estructura cristalina cubica centrada en el cuerpo (bcc), correspondiendo al grupo espacial $Im\bar{3}m$ y $I\bar{4}3m$, respectivamente (COD ID 1100108/PDF-060696 y 9008589/PDF-200180). Los polvos de Cu y Ni mostraron una estructura cristalina centrada en las caras (fcc), ambas del grupo espacial $Fm\bar{3}m$, (COD ID 9013014/PDF-021225 and 2100646/PDF-040850). El patrón de los polvos de Co

corresponde a una estructura cristalina hexagonal compacta (hcp), perteneciendo al grupo espacial $P6_3/mmc$ (COD ID 9010967/PDF-011278), con un notorio ensanchamiento en sus peaks, contrario a la apariencia de los peaks de los polvos elementales. Esto es consecuencia de un menor tamaño en cristalita/grano (usualmente menor a $1\ \mu\text{m}$ o $1000\ \text{nm}$) y/o a un aumento en micro deformaciones [149]. Consecuentemente, acorde a los resultados obtenidos mediante tratamiento Rietveld (resumidos en la Tabla 7) los polvos de Co tienen un tamaño de cristalita de $30.9\ \text{nm}$, menor a los otros polvos utilizados (con un rango de 150 y $330\ \text{nm}$). Los patrones refinados se presentan en la sección Anexos. Por último, el patrón DRX de Co se observa con mayor ruido que los otros polvos elementales, lo que podría deberse a efectos de fluorescencia del tubo de Cu utilizado en el equipo DRX para generar los rayos X y/o a al tamaño de partícula de este [150,151]. Este efecto se observa en los patrones de Co como una señal adicional que se superpone al patrón de difracción obtenido.

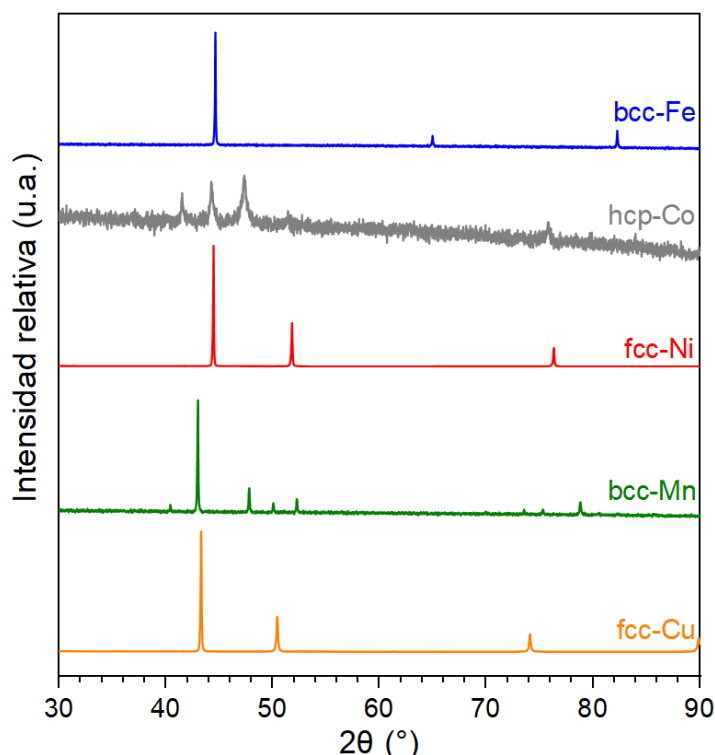


Figura 11. Patrones DRX de los polvos elementales de Fe, Co, Ni, Mn y Cu.

Tabla 7. Características estructurales de los polvos elementales de Fe, Co, Ni, Mn y Cu, obtenidos por refinamiento de Rietveld.

Elemental	Rwp (%)	GofF (%)	Estructura cristalina (grupo espacial)	Parámetro de red (nm)	Micro deformación ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$)	Tamaño de cristalita (nm)
Fe	2.56	1.12	bcc ($Im\bar{3}m$)	0.2868	$1.77 \cdot 10^{-4}$	233.7
Co	2.75	1.47	hcp ($P6_3/mmc$)	a = 0.2508 c = 0.4086	$8.16 \cdot 10^{-4}$	30.9
Ni	3.73	1.36	fcc ($Fm\bar{3}m$)	0.3526	$4.20 \cdot 10^{-4}$	333.2
Mn	3.45	1.88	bcc ($I\bar{4}3m$)	0.8917	$4.56 \cdot 10^{-4}$	213.2
Cu	1.10	1.67	fcc ($Fm\bar{3}m$)	0.3616	$4.90 \cdot 10^{-4}$	156.3

4.1.2. Polvos de carburo de silicio

En la Figura 12 se observa que las partículas de SiC presentaron una forma facetada y con bordes afilados. La superficie de las partículas exhibió evidencia de fractura frágil, además, de observarse astillas o pequeños fragmentos pegados a la superficie. Los polvos presentaron una distribución de tamaño de 30 a 10 μm . En su patrón DRX, Figura 13, se identificaron al menos tres estructuras cristalinas, dos de ellas están relacionadas a una hexagonal característica del SiC, pero de distinto grupo espacial, $P6_3$ y $P6_3mc$ (COD ID 1011053/PDF-751541 y 2310932/PDF-731664), relacionado a distinta complejidad en su simetría. La otra estructura cristalina se reconoce como un trigonal del grupo espacial $P3_121$ (COD 1011097/PDF-791914), característico del óxido de silicio SiO_2 .

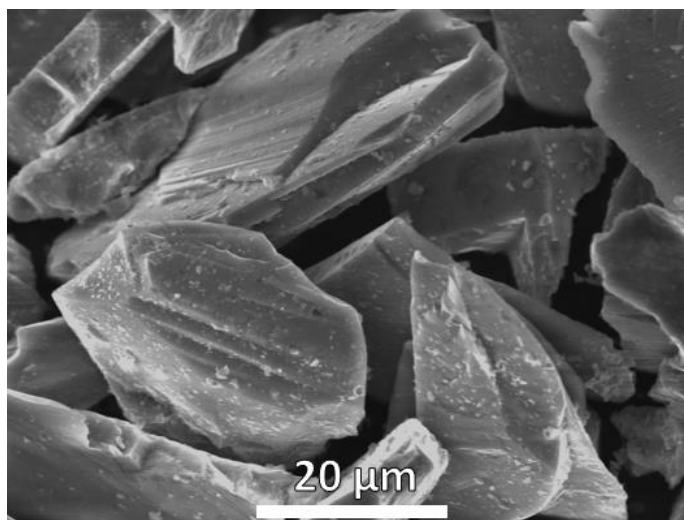


Figura 12: Imagen MEB a 5000x de aumento de los polvos de SiC.

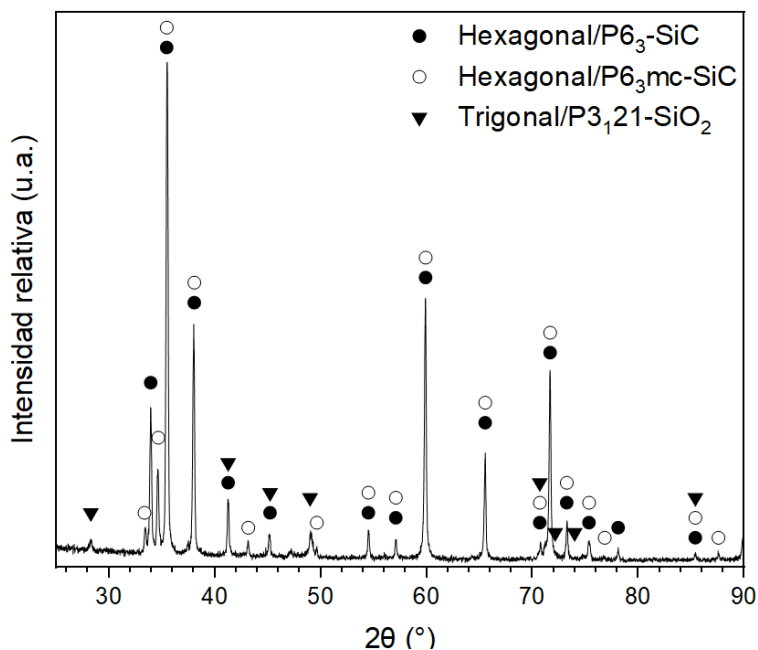


Figura 13: Patrón DRX de los polvos de SiC.

4.2. Estudio de molienda

4.2.1. Evolución de fases

En la Figura 14 se presentan los patrones DRX de los polvos de las aleaciones Ni50 y Ni25, obtenidos a diferentes tiempos de molienda. Ambas series de patrones son similares y presentan la misma evolución en sus peaks. La principal diferencia entre ellos corresponde a los tiempos de moliendo en los cuales se identifican cambios

en los patrones. Para ello, se estableció tres etapas durante el proceso de aleado mecánico: etapa inicial (S1), intermedia (S2) y final (S3). Para cada aleación, la etapa S3 termina con la presencia de peaks isoestructurales a los del Cu, aludiendo a la formación de una solución sólida de la alta entropía, indicado como fcc-HEA.

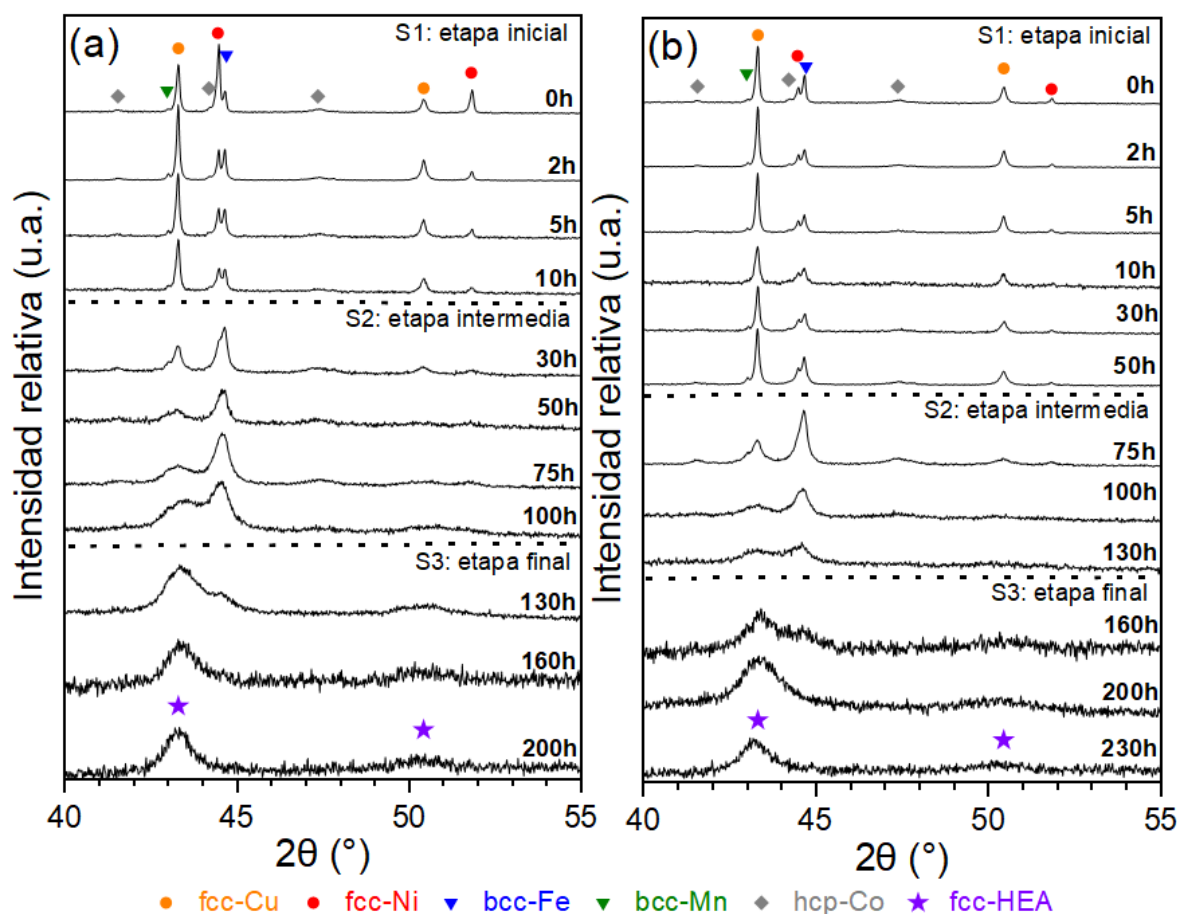


Figura 14: Patrones DRX en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

A 0 h de molienda, se identifican peaks estrechos y bien definidos de cada elemento constituyente. Durante la etapa S1, los polvos metálicos fueron progresivamente deformados y fracturados, debido al impacto de las bolas con las partículas, afectando la microestructura inicial de los polvos, generando defectos tales como dislocaciones, refinamiento de tamaño de cristalita, etc [152]. Este efecto se observa en el ensanchamiento gradual de los peaks con el aumento en tiempo de molienda, como se aprecia en la Figura 14, consecuencia de una disminución del tamaño de

cristalita/grano (usualmente menor a $1\mu\text{m}$) y/o aumento en la deformación del cristal [153]. Otro cambio que destacar es el incremento en intensidad de los peaks de bcc-Fe y fcc-Ni, con respecto a el de fcc-Cu, así como se observa desde el patrón obtenido a 10 h y 30 h. Mismo comportamiento es observado en el caso de la aleación Ni25 (Figura 14.b) pero a mayores tiempos de molienda, puesto que la disminución en la intensidad del peaks del Cu comenzó desde 75 h de molienda. Se observa en los patrones de la aleación Ni50, que a 30 h los peaks de bcc-Mn (330) (42.98°) y fcc-Cu (111) (43.31°) se superponen, al igual que los peaks del fcc-Ni (111) (44.45°), hcp-Co (002) (44.2°), y bcc-Fe (110) (44.70°), causado por el incremento en la amplitud de sus respectivos peaks y debido a variaciones en su parámetro de red.

Al término de la etapa S2, los peaks correspondientes a fcc-Cu son los únicos que presentan gran ensanchamiento, y se superponen con los peaks del resto de las fases presentes. Este comportamiento sugiere que esta fase fcc fue progresivamente deformada, en donde el incremento en la densidad de diferentes defectos cristalinos, así como una considerable adición de elementos sustitucionales condujeron a la estabilidad de una microestructura amorfa [153–155]. Este fenómeno alude a la formación de una solución sólida fcc parcial, correspondiente a la etapa intermedia del proceso de molienda, como es indicado por Suryanarayana [115], el cual está relacionado a una morfología tipo sándwich de los polvos durante la molienda, descrito por Benjamin and Violin [114], como un punto de inflexión que beneficia la difusión y disolución de los elementos [156]. En esta etapa, los peaks de fcc-Ni, bcc-Mn y hcp-Co disminuyeron hasta que ellos no son observados en los patrones DRX a 130 h y 160 h de molienda para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. Finalmente, en la Figura 14 se observa que el proceso de molienda terminó con la presencia de dos peaks ensanchados, correspondiente a las familias de planos (111) (43.85°) y (200) (50.42°) de una fase fcc, con un parámetro de red de 0.3615 nm y 0.3614 nm para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente.

La Figura 15 muestra la evolución en cantidad de fases (en % en peso) durante el estudio de molienda, obtenido mediante refinamiento Rietveld, con valores de Rwp

y GofF inferiores a 5% y 2, respectivamente. En el eje superior de la Figura 15 muestra la energía que es transferida a los polvos durante el proceso de AM. El procedimiento de cálculo está indicado en la sección Anexos. Como puede ser apreciado, en la etapa S1, solo se obtuvo una pequeña reducción en la fracción de la fase hcp-Co en ambas aleaciones, acompañado por un leve incremento de las fases fcc-Ni y fcc-Cu, en la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. Subsecuentemente, el comienzo de la etapa S2 se caracteriza por el incremento en contenido de fase fcc-Cu, mientras las fases bcc-Mn, fcc-Ni, y hcp-Co disminuyen hasta llegar a cero. En cambio, la fase bcc-Fe oscila ligeramente alrededor de la misma fracción en peso que la presentada en la etapa S1. Por lo tanto, es posible establecer que el Ni, Mn, y Co difundieron hacia la red cristalina de la fase fcc-Cu, conformando una solución sólida en donde el Cu actúa como solvente. Acorde a la literatura, la difusión elemental es beneficiada debido la formación de partículas apiladas con diferentes substratos, formado por las partículas elementales iniciales, las cuales son aplanadas durante el inicio del proceso de molienda, indicado como una estructura tipo sándwich [115,157,158]. Es deducido que la formación de esta estructura fue lograda después de la etapa S1. Al término de la etapa S2, la fracción de fcc-Cu alcanzó aproximadamente 75% en peso, y la fase bcc-Fe 25%. Por último, la etapa S3 desarrolló un incremento de la fase fcc-Cu en detrimento de la fase bcc-Fe, el cual no se observa a 200 y 230 h de molienda para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. Entonces, los constituyentes de la fase bcc-Fe difundieron hacia la red cristalina fcc-Cu, conformando una microestructura con una única solución sólida en los polvos aleados, indicado como fcc-HEA.

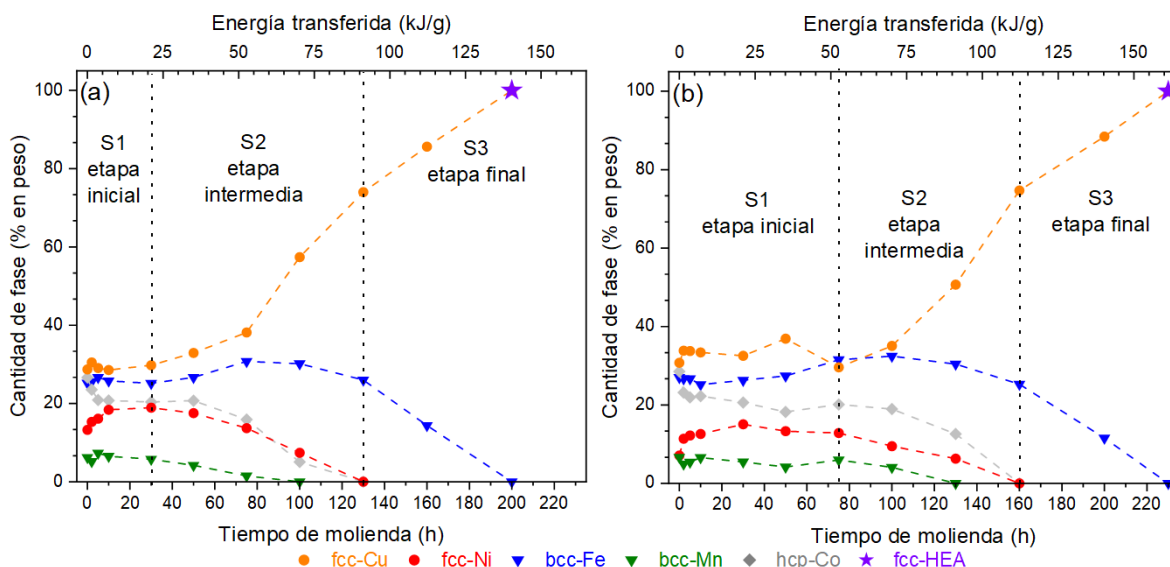


Figura 15. Evolución en la cantidad de fase en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

Los estudios desarrollados por Xie et. al. [159] y Ji et. al. [160] respecto a la aleación FeCoNiMnCr han presentado similar evolución de los patrones de difracción durante el proceso de molienda, respecto a los presentados en la Figura 14. Ambos estudios señalaron que la formación de solución sólida inicia cuando el ensanchamiento de los reflejos es severa, atribuido a tres factores: refinamiento de tamaño del cristal, alta deformación de red y disminución en cristalinidad. La Figura 16 muestra la evolución del tamaño de cristalita de los polvos aleados en estudio en función del tiempo de molienda. Se observa que hay un considerable refinamiento en el tamaño de cristalita durante las primeras horas de molienda. Exceptuando por la fase bcc-Mn en la aleación Ni50 (Figura 16.a), el tamaño de cristalita de las fases fue inferior a 100 nm cuando la etapa S2 comenzó, condición que facilitó la formación de una homogénea solución sólida al término del proceso. Después de ello, el refinamiento del cristal continuó desarrollándose, pero a una menor velocidad, alcanzando valores por debajo de 30 y 50 nm al comienzo de la etapa S3, para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. Al término del proceso de molienda, el tamaño de cristalita de la fase fcc-HEA de la aleación Ni50 y Ni25 fue de 12.1 y 15.6 nm, respectivamente, indicando la naturaleza nano cristalina de la aleación resultante. Estos valores son consistentes con los obtenidos por Ji et. al. [160], donde a 42 h

de molienda las fases presentes en la aleación FeCoNiMnCr presentaron un tamaño de cristalita menor a 14 nm.

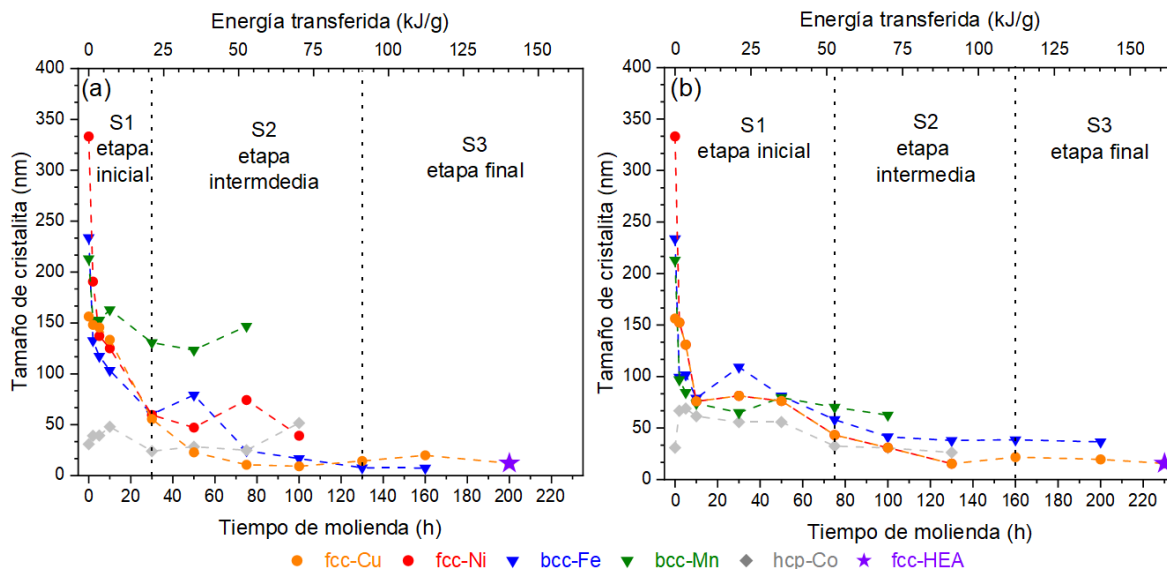


Figura 16: Evolución del tamaño de cristalita de las fases en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

De la misma forma, la Figura 17 ilustra la evolución de las micro deformaciones en las fases de las aleaciones estudiadas en función del tiempo de molienda. En el caso de la aleación Ni50, la micro deformación de la fase fcc-Cu gradualmente incrementó durante la etapa S1 y S2 por sobre los valores de 0.012 a 130 h de molienda. Por el contrario, la aleación Ni25, los valores de micro deformación de la fase fcc-Cu incrementaron al término de la etapa S1, el cual presenta un incremento máximo de 0.013 a 130 h de molienda. El elevado valor de micro deformación de la fase fcc-Cu son atribuidas al incremento de defectos tales como dislocaciones o fallas de apilamiento, además de las tensiones internas que la difusión de Co, Ni, Mn y Fe ha impuesto en la red cristalina del Cu.

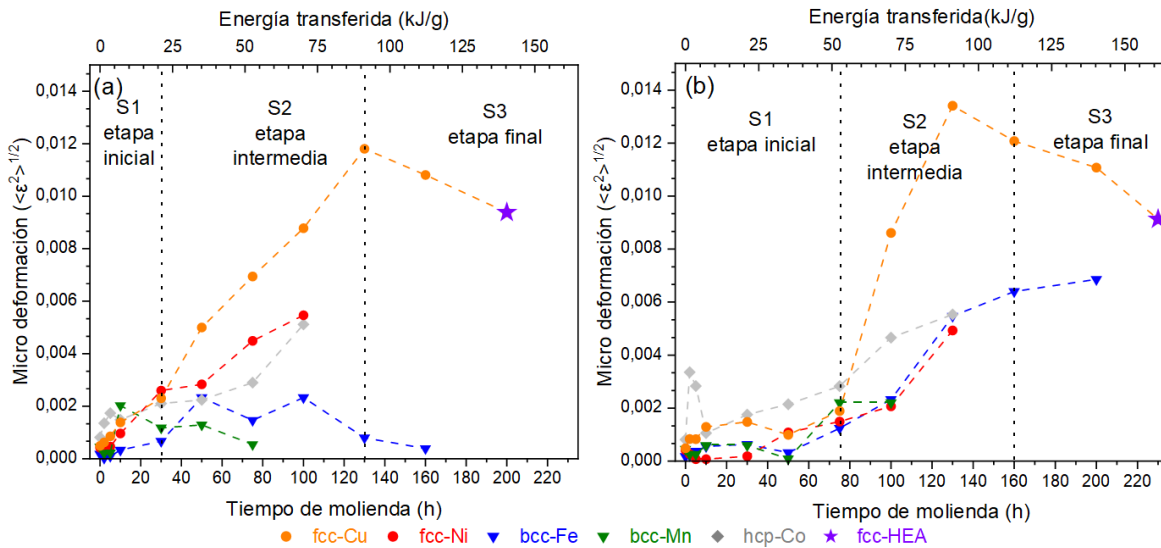


Figura 17: Evolución de la micro deformación de las fases en función del tiempo de molienda para las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

Es de destacar que después de alcanzar los valores máximos de micro deformación en ambas aleaciones estos disminuyen con el aumento en tiempo de molienda. La ocurrencia de este fenómeno durante el proceso de aleado mecánico ha sido referenciada como un proceso de cristalización mecánica in-situ, el cual ha sido reportado en vidrios metálicos [121]. Acorde a Suryanarayana [121], un incremento en la cristalinidad de las fases es promovido por la aplicación de deformación, así como se observa en las dos aleaciones en estudio. Una posible explicación de este fenómeno está relacionado a los impactos locales de las bolas sobre las partículas de los polvos, los que disminuyen el potencial termodinámico de nucleación de fases (relacionada a la composición química de la aleación), causando una disminución en la temperatura de cristalización de la aleación [117,161]. Alternativamente, se puede haber formado una fase cristalina estabilizada por impurezas, donde las impurezas intersticiales y sustitucionales como O, N, Cr y Fe del medio de molienda, pueden dar lugar a la formación de fases de impurezas estables, y podrían confundirse con productos de cristalización [121]. Por otro lado, la disminución en la cantidad de fase bcc-Fe en el mismo tiempo de molienda en que ocurrió el proceso de cristalización mecánica de la fase fcc-Cu, sugiere que el mecanismo de cristalización descrito pudo haber sido inducido por la entrada de los elementos de

la fase bcc-Fe a la fase fcc-Cu [119,162]. Entonces, el proceso de cristalización puede estar relacionado al cambio en composición de la fase fcc-Cu, más que a procesos mecánicos.

Entonces, considerando el proceso de cristalización de las aleaciones Ni50 y Ni25, el esquema de la Figura 18 es propuesto como la secuencia de fenómenos y transformaciones que ocurren en las HEAs durante el proceso de AM. La aleación Ni50 presentó una mayor cinética de molienda, por lo tanto, menor energía fue requerida para formar una única solución sólida, en comparación a la aleación Ni25. La mayor diferencia en energía transferida ocurrió en la etapa S1, principalmente asociado con la mezcla y disminución en tamaño de cristalita de los polvos elementales. La energía de transferencia para la aleación Ni50 y Ni25 fue 21.9 y 54.7 kJ/g, respectivamente, este último presenta una mayor proporción de polvos de gran tamaño, el cual puede justificar el mayor consumo de energía. Por otro lado, la aleación Ni25 contiene una mayor cantidad de polvos de Cu, el cual es reconocido por ser un polvo maleable y/o dúctil, el cual requiere de mayor tiempo de molienda para reducir su tamaño de cristalita [163]. Acorde a los estudios de Chen y Supriato [164], una baja cantidad de elementos dúctiles (Al y Cu) en el sistema AlCuNiFeCr reduce los efectos de soldadura en frío y previene la formación de partículas aglomeradas durante el proceso de molienda, lo que empeora la eficiencia del proceso. Sin embargo, la aleación Ni50 (con menor cantidad de Cu) fue el que presentó una mayor cinética de molienda, debido a una mayor eficiencia en la etapa inicial, en donde se propone que esta aleación presentó un mayor balance entre los mecanismos de fractura y soldadura en frío de los polvos, en comparación con la aleación Ni25 con mayor contenido de Cu. La energía transferida en las aleaciones hasta la etapa S2 fue 94.8 y 116.7 kJ/g, para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente, y está relacionada al proceso de deformación de la estructura cristalina de la fase fcc-Cu, cuya cinética fue más grande en la aleación Ni25, debido a un incremento sistemático en sus micro deformaciones y contenido en peso en la aleación, este último, consecuencia de la aparente difusión de los elementos Ni, Co y Mn en la estructura de los polvos de Cu. Por el contrario, la energía transferida en ambas aleaciones fue aproximadamente 145.9 y 167.7 kJ/g, hasta obtener una

única solución sólida, indicada en la Figura 18, para la aleación Ni50 y Ni25, respectivamente. Por lo tanto, la estabilidad de la fase fcc-Cu por sobre la bcc-Fe al término de la molienda, está relacionado en alcanzar una superior distorsión de la red (logrado al término de la etapa S2), correspondiendo a una transformación difusional, pero inducido mecánicamente.

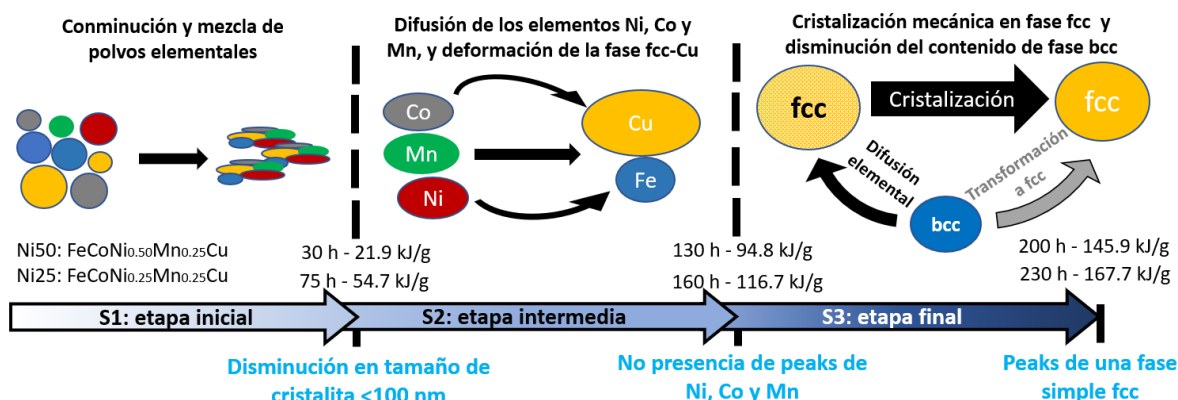


Figura 18. Esquema de los procesos desarrollados por las aleaciones Ni50 y Ni25, durante el proceso de aleado mecánico.

4.2.2. Caracterización de partículas aleadas

La Figura 19 se observan las partículas de los polvos de las aleaciones Ni50 y Ni25 obtenidas a 200 y 230 horas de molienda, respectivamente. Se aprecia que en ambos polvos presentan partículas con una morfología irregular con bordes redondeados, con un tamaño de partícula heterogéneo, en un rango de 0.5 a 5 μm . Las partículas grandes presentan una superficie desgastada con aparente deformación plástica, hechas por la unión mecánica con las partículas pequeñas, formando diferentes capas en su estructura. En algunas partículas, una estructura apilada y ligeramente facetada es observada, características de procesos de soldadura fría con partículas más pequeñas. Esto último parece ser producto de la fractura de las partículas de mayor tamaño, presentando una forma elíptica y/o esférica. Similar morfología de polvos es reportada por Ji et al. [165] para la aleación CoCrFeNiAl obtenida después de 60 h de moliendas, la cual presentan partículas aglomeradas con nano granos bcc, observada en imágenes obtenidas en microscopía electrónica de transmisión (MET). Acorde a la descripción hecha por Benjamin y Volin [114], y esquematizada por Aikin y Courtney [157], los polvos están

en la etapa de transición desde la formación de partículas equiaxiales con una morfología laminar orientada, a la unión de partículas con orientación aleatoria.

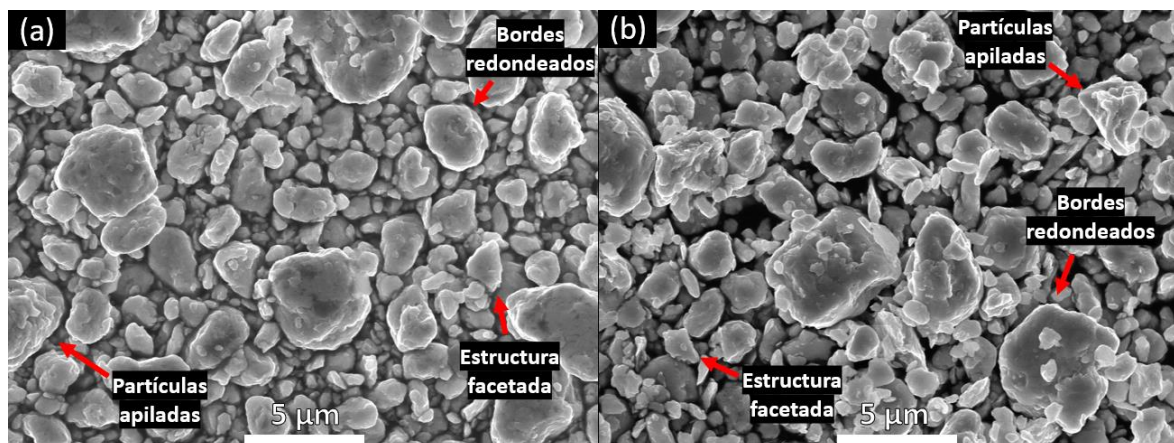


Figura 19. Imágenes MEB a 5000x de los polvos de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

La Figura 20 presenta los análisis EED de los polvos de las aleaciones de alta entropía Ni50 y Ni25 después del proceso de aleado mecánico. Es observado que la composición de las partículas es homogénea en términos de los elementos de Fe, Co, Ni y Cu. El Mn está segregado en algunas partículas homogéneamente distribuidas. Este comportamiento no se ha observado en otros artículos, en donde la forma redondeada de estas partículas sugiere que estos no son partículas remanentes de los polvos iniciales de Mn, ya que estos son frágiles y deberían presentar una forma facetada [99]. Una posible explicación es por la difusión preferencial del Mn hacia la superficie de las partículas pequeñas, así como un revestimiento. La Tabla 8 presenta la composición elemental en peso de los análisis EDD de la aleación Ni50 (Figura 20.(a)) y Ni25 (Figura 20.(b)). Se aprecia que los polvos presentan un incremento en su contenido de Fe con respecto a la mezcla inicial de polvos elementales, lo que sugiere contaminación desde el medio de molienda (acero inoxidable) [166,167]. A la misma vez, en ambas aleaciones se observa una reducción en el contenido de Cu, atribuido a su preferencial soldadura en frío con las paredes internas del contenedor y las bolas de molienda. Cabe mencionar que el contenido de Mn es el que presenta menor variación considerando ambas aleaciones.

Tabla 8. Composición elemental de los polvos molidos de las aleaciones Ni50 y Ni25.

Elemento	Ni50		Ni25	
	Nominal	Figura 20.(a)	Nominal	Figura 20.(b)
	% en peso	% en peso	% en peso	% en peso
Fe	25.2	37.2	27.0	35.9
Co	26.6	23.2	28.5	28.3
Ni	13.3	8.7	7.2	6.8
Mn	6.2	6.5	6.6	5.5
Cu	28.7	24.4	30.7	23.5

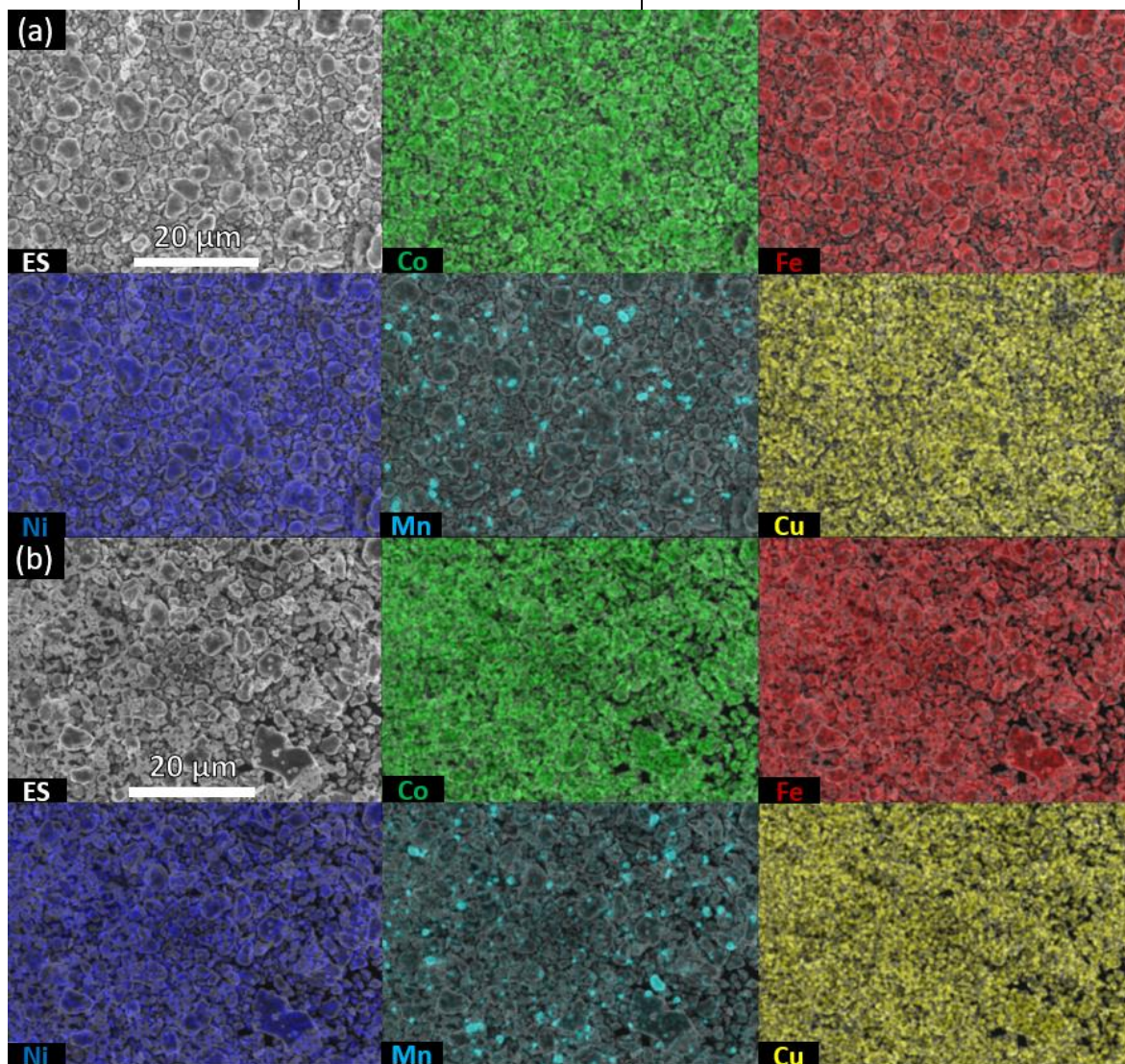


Figura 20. Distribución elemental EED a 2000x de los polvos de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25.

4.3. Aleaciones de alta entropía sin carburo de silicio

4.3.1. Microestructura sinterizada

La Figura 21 muestra las imágenes MEB de las aleaciones sinterizadas Ni50 y Ni25. Se observa una microestructura heterogénea, en la cual se diferencian al menos tres fases, las que serán referencias como fase oscura, gris y clara. La fase gris es la más abundante, correspondiendo a la matriz de las aleaciones Ni50 y Ni25. Por el contrario, la fase oscura y clara están dispersas en esta, siendo más masivas y de mayor tamaño en la aleación Ni25 (Figura 21.(b)). En ambas aleaciones los poros (indicado con azul en la Figura 21) están preferencialmente distribuidos al interior de la fase oscura, característica que es más acentuada en la aleación Ni25. Por último, se observan fases oscuras con fase clara y/o gris en el centro de estas (indicado con rojo) en la Figura 21, similar a una morfología núcleo-anillo (core-rim). Esta morfología es característica en la mezcla de partículas con diferente composición, las que están en una etapa intermedia de disolución y homogenización posterior a los procesos de sinterización, así como en las microestructuras presentadas en los cermet de Ti(C,N) [168,169].

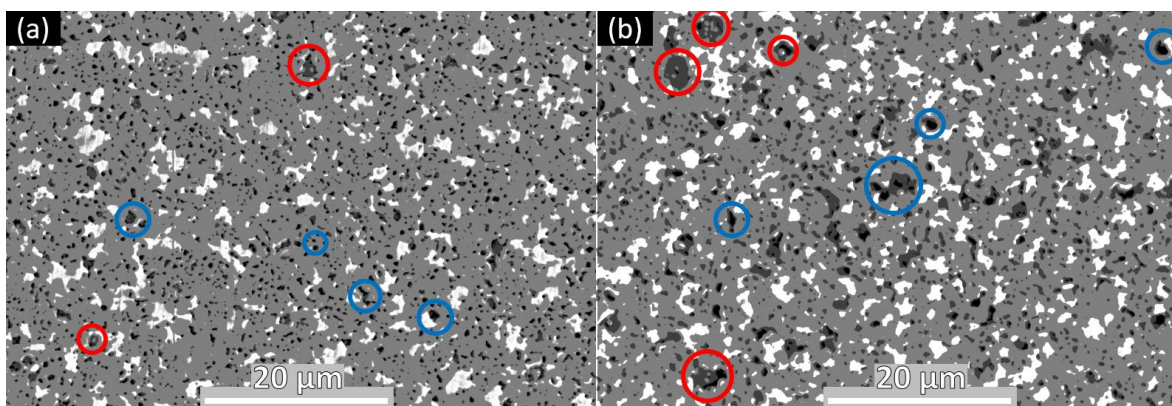


Figura 21. Imágenes MEB a 2000x de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25 sinterizadas.

La Figura 22 muestra imágenes MEB-EED de la microestructura de las aleaciones a 10000x, indicando las regiones a las cuales se realizó análisis EED puntual, mientras la Tabla 9 resumen la composición y la fase a la cual representan estos

análisis. En el caso de la aleación Ni50, la fase clara es altamente enriquecida en Cu, la cual presenta sobre 85 % en peso de este elemento. Por el contrario, la fase gris presenta la composición en peso más cercana a la de los polvos aleados (descritos en la Tabla 8) pero ligeramente con menor contenido de Cu. La fase oscura, por otro lado, destaca como una fase enriquecida en Mn, así como un superior contenido de O, lo que sugiere que esta fase corresponde a un óxido de Mn. En el caso de la aleación Ni25, se observa similar distribución elemental, con la diferencia que el enriquecimiento y depresión en Cu en la fase clara y gris, respectivamente, no es tan alta como en la aleación Ni50. De hecho, el contenido de Cu en la fase clara en la aleación Ni25 es alrededor de 65 % en peso. Cabe mencionar, que el elemento Cr es detectado en las tres fases ya mencionadas, a pesar de no ser agregado en los polvos elementales iniciales. Este elemento posiblemente fue incorporado a las aleaciones debido a contaminación por parte del medio de molienda, como se ha reportado en otros casos de estudio [170,171].

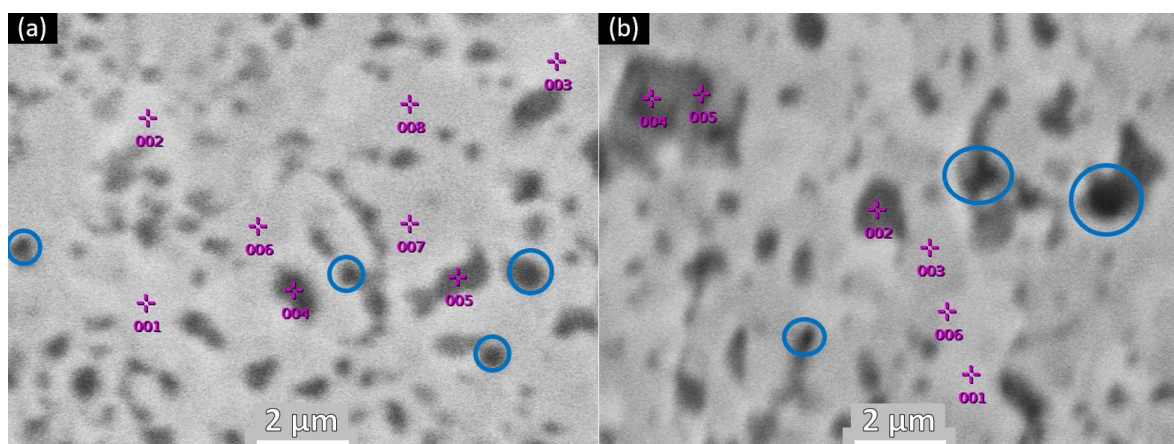


Figura 22. Imágenes MEB-EED a 10000x de las aleaciones (a)Ni50 y (b)Ni25 sinterizadas.

Tabla 9. Composición elemental de las aleaciones Ni50 y Ni25 sinterizadas.

Aleación	Ni50 Figura 22(a) (% en peso)								Ni25 Figura 22.(b) (% en peso)							
Punto	Fase	Fe	Co	Ni	Mn	Cu	O	Cr	Fase	Fe	Co	Ni	Mn	Cu	O	Cr
Nominal	-	25.2	26.6	13.2	6.2	28.7			-	27.0	28.5	7.1	6.6	30.7		
1	Clara	8.5	5.8		2.0	83.6			Clara	14.4	10.3	5.5	2.9	65.4		1.5
2	Clara	4.8	3.7		2.1	89.3			Oscura	18.6	14.7	5.0	35.7	8.2	15.9	2.0
3	Clara	6.1	4.5		2.4	87.0			Gris	38.5	28.1	9.8	2.8	19.2		1.8
4	Oscura	10.9	9.2	5.1	41.4	16.5	14.6	2.4	Oscura	11.9	10.0	3.0	50.0	3.7	21.3	

5	Oscura	35.5	25.4		25.4		9.7	4.1	Oscura	16.0	13.4	3.7	57.1	6.3		3.6
6	Gris	39.0	28.5	16.2	3.5	11.3		1.7	Clara	13.5	9.8	5.8	3.3	66.0		1.7
7	Gris	40.0	29.1	16.5	3.0	10.3		1.2								
8	Gris	41.3	29.5	17.0		12.2										

Respecto a la formación de óxidos de Mn, es bien conocido que el Mn tiene una gran afinidad con el O para formar óxidos desde los 400°C a 1200°C, además de sublimar a temperaturas más bajas que de la temperatura de fusión de la aleación [52,148,172,173]. Diferentes autores han reportado que el Mn se presenta como un óxido en poros llenos de contaminantes [174,175]. Además, suelen formar óxidos y carburos en la última región en solidificar (last-to-freeze), en la zona inter dendrítica y en los límites de grano [27,175]. Considerando la forma redondeada de las fases oscuras, en conjunto con la presencia de porosidad en ellas, es que es posible relacionarla a una fase rica en Mn que contiene los contaminantes de la aleación obtenidos por aleado mecánico, particularmente O, y que solidifica en los poros remanentes del proceso de compactación. Por el contrario, un problema serio del aleado mecánico es la potencial contaminación de los polvos con elementos intersticiales (tales como O, H, N o C), conduciendo a la formación no deseada de fases como óxidos, hidruros, nitruros o carburos en el estado sinterizado de la aleación [52,176–179]. Juárez et al. [177] reporta que el C y O presentes en la aleación es principalmente añadida por el PCA usado, específicamente, ellos detectaron al menos 2.9 % en peso de O, cuando usan ácido esteárico como PCA en el proceso de aleado mecánico de la aleación $\text{Fe}_{70}(\text{Ni}_7\text{Zr}_3)_{15}\text{B}_{15}$. La potencial contaminación de los polvos de Mn iniciales no puede ser descartada completamente, sin embargo, esto no fue observado en las imágenes MEB (Figura 10) o patrones DRX (Figura 11).

El elevado contenido de Cu en la fase clara en ambas aleaciones es producto de evidente segregación durante el proceso de sinterización. Want et al. [61] and Zhou et al. [90] mencionan que el Cu segrega preferencialmente en las áreas inter dendríticas de las aleaciones CoCrCuFeNi y $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}\text{Cu}_x$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ mol), respectivamente, debido a su alta electronegatividad, haciendo al Cu menos estable al interior de la dendrita. Por otro lado, Wang et al. [180] indica que los pares

elementales que tienen una baja entalpía de mezcla (ΔH_{mix}) tienden a segregar. Una ΔH_{mix} negativa para el Ni y Mn indica una tendencia a atraerse o mezclarse, por el contrario, Fe y Co no tienden a mezclarse con Cu, debido a su ΔH_{mix} positiva (ver Tabla 10) [181]. Verma et al. [94] reporta que la adición de Cu en la aleación CoCrFeNi promueve la formación de una fase con un parámetro de red isoestructural al del Cu puro (0.3606 nm), comportamiento atribuido a la ΔH_{mix} positiva del Cu con los otros elementos de la aleación. Otros casos de segregación de Cu se presentan en la aleación CoCrCuFeNi [89] y $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ ($x = 0, 3$ molar) [91], ambos producidos por arco eléctrico, y FeCoNiCrCu mecánicamente mezclado y usado como revestimiento [88]. Para la aleación $\text{Ni}_x\text{CoCuFeCr}_{(2-x)}$ ($x = 1, 1.2, 1.5, 1.8$ mol) estudiada por Wang et al. [93], una fase fcc con un patrón de difracción similar al Cu aparece cuando los polvos aleados son recocidos a 550°C por 1 h. Chen et al. [92] reporta que las aleaciones $(\text{CoCrCuFeNi})_{100-x}\text{Mo}_x$ ($x = 0, 4, 8, 12, 16$ % en peso) presentan una única solución sólida fcc según análisis DRX, pero análisis microestructurales revelan fases ricas en Cu en los bordes de grano, y al interior del grano cuando Mo es añadido. Un factor común en las aleaciones de alta entropía presentadas es que el Cu tiene una (ΔH_{mix}) positiva con los otros elementos constituyentes, excepto con el Al y Ti (ver Tabla 10). Por lo tanto, debe considerarse este fenómeno al momento de incluir Cu en futuras aleaciones.

Tabla 10. Entalpía de mezcla binaria [182].

ΔH_{mix} (kJ/mol)								
Elemento	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
Al	-30	-10	-19	-11	-19	-22	-1	-5
	Ti	-1	-8	-17	-28	-35	-9	-4
		Cr	2	-1	-4	-7	12	0
			Mn	0	-5	-8	4	5
				Fe	-1	-2	13	-2
					Co	0	6	-5
						Ni	4	-7
							Cu	19

La Figura 23 muestra los patrones DRX de las aleaciones Ni50 y Ni25 sinterizadas. En ambas, dos conjuntos de peaks son observados en rango 2θ de 30° a 40° , indexados como dos óxidos de Mn, Mn_3O_4 de estructura tetragonal (grupo espacial: $I4_1/amd$, COD ID 1011262/PDF-011127) y MnO_2 de estructura ortorrómbico (grupo espacial: $Pbnm$, COD ID 1514227/PDF-731539). Estos óxidos podrían ser clasificados como óxidos complejos y corresponden a las fases oscuras reportadas en la Figura 21 y Figura 22. En la aleación Ni50, dos soluciones sólidas fcc pueden ser indexadas, una con similar parámetro de red del Cu puro ($a = 0.3607$ nm, COD ID 9013014/PDF-021225) y FeNi_3 ($a = 0.3556$ nm, COD ID 1524833/PDF-031109). En cambio, la aleación Ni25 no presenta esta última fase (fcc- FeNi_3), también los picos de la fase fcc-Cu son menos intensos como en el patrón de la aleación Ni50. Por último, ambas aleaciones presentan peaks asociados con una fase bcc ($a = 0.2845$, COD ID 9004229/PDF-441433), correspondiendo a los peak de bcc-CoFe.

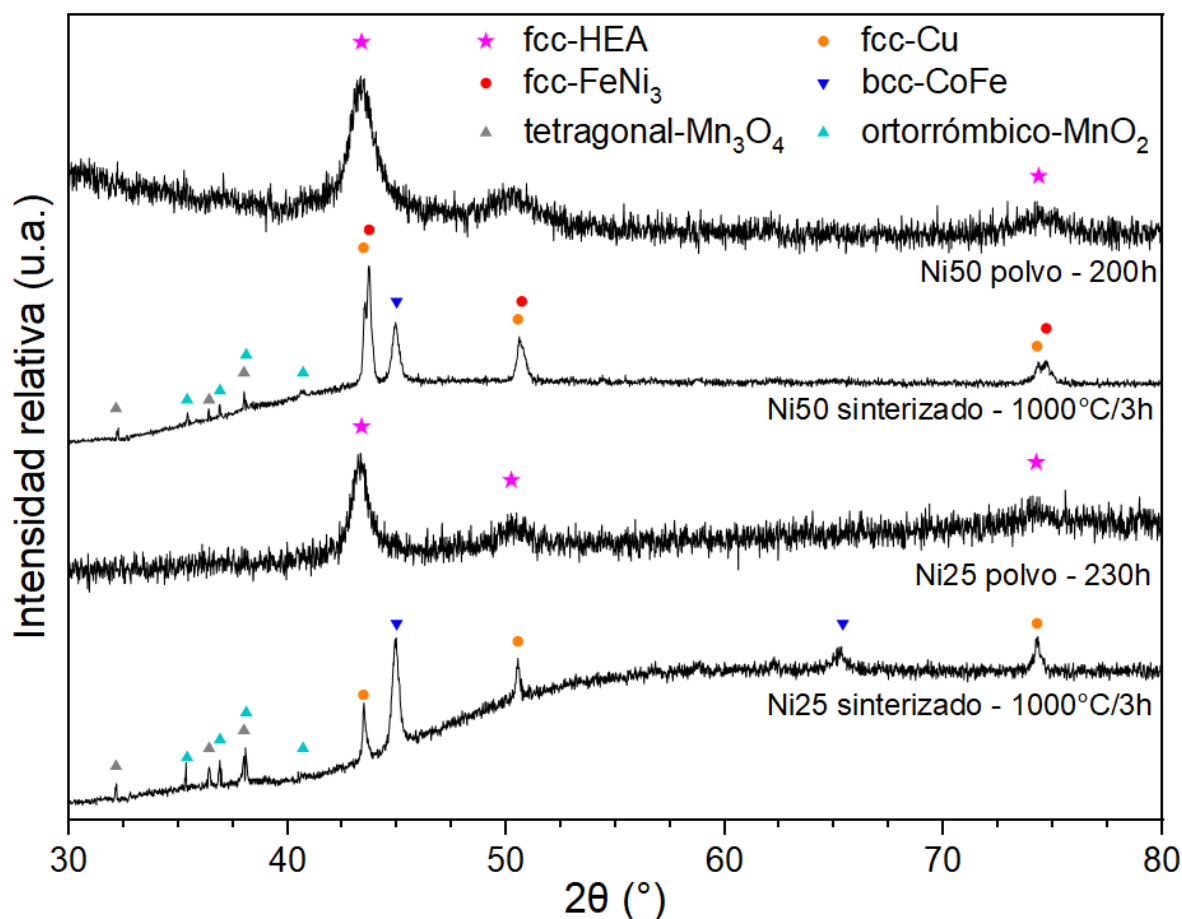


Figura 23. Patrones DRX de las aleaciones Ni50 y Ni25 obtenidas mediante AM y sinterizado.

La aleación equiatómica FeCoNiMnCu [107], exhibe en su microestructura fundida una fase dual fcc, con parámetros de red similares. Una fase predomina su contenido de Fe y Co, mientras que la otra consiste principalmente de Cu y Mn. En estudios previos hechos por Sonkusare et al. [108], presentan un amplio estudio en cuanto a la fase de equilibrio y estabilidad de esta aleación equiatómica. Fue observado que la fase fcc metaestable ($a = 0.361$ nm) se transforma a bcc ($a = 0.280$ nm) a 650°C y en otra fase fcc ($a = 0.362$ nm) a 850°C , dirigiendo a la coexistencia de dos fases fcc y una bcc. Al realizar análisis mediante tomografía con sonda atómica, indican la presencia de clusters de Cu de 2 nm de tamaño en la fase metaestable fcc. En el estudio de Agarwal et al. [183], la presencia de nano-clusters ricos en Cu incrementa la resistencia de la aleación FeCoNiMnCu con respecto a la aleación FeCoNiMn. La parcial disolución de estos nano-clusters luego de un recocido conduce a un mayor fortalecimiento de la solución sólida. Las predicciones del método CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) indica la tendencia hacia la separación de fases que involucran Fe/Co y Cu para separarse de la solución sólida equiatómica para formar la fase bcc y la segunda fase fcc, respectivamente [108,183].

Basado en los resultados previos, es posible establecer que la fase clara puede corresponder a la fase fcc-Cu indexada en los patrones DRX de las aleaciones sinterizadas, basado en el alto contenido de Cu de esta fase y el similar parámetro de red con el del Cu puro. Por otro lado, dado que la fase bcc-CoFe está presente en ambas aleaciones, es probable que esta corresponda a la fase gris. Por último, debido a la ausencia de la fase fcc- $\text{Fe}_{0.64}\text{Ni}_{0.36}$ en el patrón de la aleación Ni25, es posible concluir que una mayor cantidad de Ni en la aleación Ni50 promueve la formación de una segunda fase fcc, similar al del Cu puro, pero con un parámetro de red más bajo.

4.3.2. Análisis térmico de las partículas aleadas.

La Figura 24 muestra el comportamiento de los polvos molidos de la aleación de alta entropía Ni50 cuando son calentadas desde 50 a 1200°C con un constante flujo de Ar (línea continua flujo de calor, línea segmentada variación % en peso). En la imagen se indican 6 eventos los cuales se relacionan a reacciones, fenómenos y/o procesos que requieren o liberan calor, debido a una variación positiva o negativa en entalpía, representando reacciones endotérmicos o exotérmicos, respectivamente [184]. Es importante indicar que solo los eventos 5 y 6 son observados durante el enfriamiento y segundo calentamiento, indicando que el resto de los eventos corresponden a reacciones irreversibles.

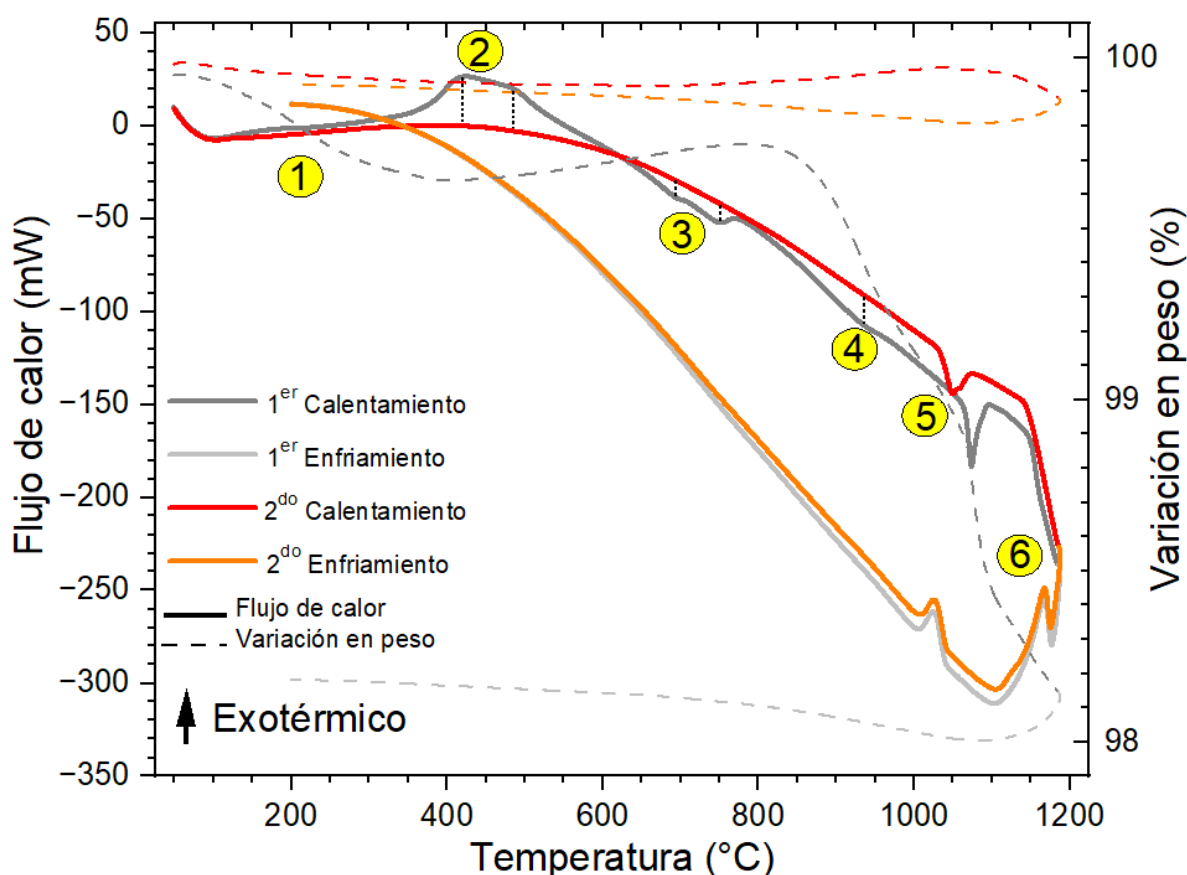


Figura 24. Termogramas CDB/ATG de los polvos de la aleación Ni50.

En el 1^{er} evento, se observa una reducción de peso por debajo de 99.64 %, posiblemente atribuido a la presencia de humedad en los polvos (línea segmentada en Figura 24) [185,186]. Este está relacionado con un peak endotérmico ligeramente

observable en la curva del 1^{er} calentamiento a 105°C. Sin embargo, este peak podría también estar relacionado a la degradación de PCA. Wang et al. [93] reporta un peak endotérmico cercano a 75°C, asociado con la absorción de energía para la evaporación de PCA residual, utilizado durante el proceso de molienda. Por el contrario, Juárez et al. [177] no reporta peaks relacionados a la volatilización de diferentes PCA utilizados en su estudio. Ambos estudios presentan un amplio peak exotérmico en el rango de 100-300°C para Juárez et al. [177] y 100-400°C para Wang et al. [93], relacionado a la liberación de esfuerzos residuales en los polvos aleados mecánicamente. Este fenómeno es particularmente notorio con el uso de ácido esteárico como PCA [177]. De hecho, un pequeño peak exotérmico a 180°C es observado en la curva del 1^{er} calentamiento, aunque no es tan amplio como lo observado en los estudios de Wang y Juárez. Probablemente, en el 1^{er} evento estos procesos están ocurriendo simultáneamente, volatilización de algún compuesto, y el comienzo de liberación de energía, debido al estado deformado de los polvos.

El 2^{do} evento está asociado con dos fenómenos exotérmicos solapados, ocurriendo entre 350 y 590°C. Ambos peaks, ubicados a 420 y 485°C pueden estar atribuidos a cristalización activada térmicamente, como consecuencia de la elevada deformación almacenada en los polvos durante el proceso de aleado mecánico [116,119,187,188]. Acorde a los resultados obtenidos por Geng et al. [119] en la aleación Fe₃₂Ni₅₂Zr₃B₁₃, el proceso de cristalización podría haberse desarrollado para formar dos diferentes fases fcc, Zr₃Ni₂₀B₆ a 420°C y FeNi a 470°C, donde este último peak desaparece en los termogramas después de 1 h de molienda. Portnoi et al. [188] reporta dos peaks exotérmicos en la aleación CrFeCoNiAlTi a 400 y 550°C, el primero atribuido a la cristalización de una fase amorfa en un intermetálico con estructura CsCl, y el segundo peak, a la disolución de esta fase en la solución sólida de alta entropía bcc. Para el sistema de alta entropía Fe-Co-Ni-Cr-Cu estudiado por Wang et al. [93], la segregación de una fase fcc ocurre desde 550°C, cantidad que incrementa en los polvos recocidos a 800, 900 y 1000°C. Entonces, el 2^{do} evento puede estar relacionado a dos diferentes procesos de cristalización. El primero correspondería a la transformación de la fase deformada remanente proveniente desde el proceso de aleado mecánico, y el segundo peak a la

segregación y formación de nuevas soluciones sólidas, en este caso atribuido a las fases fcc y bcc identificadas en las aleaciones sinterizadas de la sección previa.

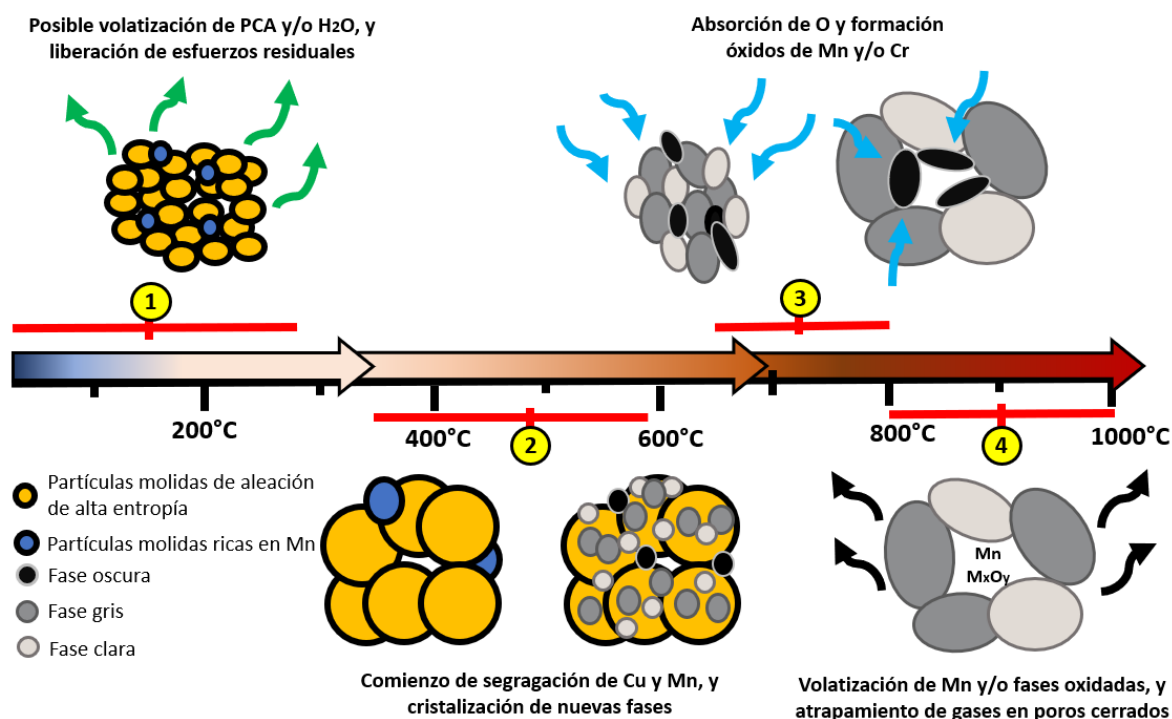
El 3^{er} y 4^{to} evento son percibidos en los termogramas como peaks endotérmicos ubicados a 720 y 930°C, y están relacionados con procesos de ganancia y pérdida de peso, respectivamente. Santhiyamoorthi et al. [170] reporta un comportamiento similar en sus análisis CDB/ATG de la aleación CoCrFeNi preparada mediante aleado mecánico. Acorde a los autores, una gradual pérdida en peso es observado entre 400 y 1000°C, seguido por una pérdida en peso hasta el punto de fusión de la aleación. Esta tendencia fue relacionada con la absorción de O y formación de Cr₂O₃, y posteriormente a la volatilización de este compuesto [171]. En las aleaciones en estudio, a pesar de que el Cr no fue añadido como parte de la aleación, este pudo haber sido incorporado durante el aleado mecánico como contaminante proveniente del medio de molienda. Por lo tanto, el 3^{er} y 4^{to} evento están relacionados con fenómenos de oxidación y volatilización. Aún más, estos fenómenos no son observados en el 2^{do} calentamiento, indicando que no hay más Cr disponible para ser oxidado.

Es posible que el contenido de Mn de la aleación en estudio también esté involucrado en las reacciones del 3^{er} y 4^{to} evento. Análisis exhaustivos se han desarrollado respecto al comportamiento del contenido de Mn en aceros, ya que sobre 600°C la sublimación de Mn toma lugar, cuya cinética incrementa con el aumento en temperatura [172,173,189]. De hecho, ha sido reportado que la mayor pérdida en peso durante la etapa de sinterización de las aleaciones Fe-28Mn-3Si [97,98] y Fe-25Mn-10Al-1C [99,190,191] se deben a la sublimación del Mn, comenzando desde 640°C y siendo severa a 1200°C. Como resultado de esto, y la presencia de óxidos de Mn en la microestructura de la aleación Ni50 en la Figura 21.(a) y Figura 22.(a) es que la disminución en masa en la aleación después de 813°C es atribuido a la sublimación del Mn, ocurriendo una variación severa en peso a 1075°C. Es posible notar que el 4^{to} evento se extiende desde 818 a 1150°C, rango en el que presenta una clara diferencia con la 2^{da} curva de calentamiento.

Como fue mencionado antes, los peaks endotérmicos del 5^{to} (a 1075°C durante el 1^{er} calentamiento y a 1048°C para el 2^{do}) y 6^{to} (comenzando a 1140°C) evento son los únicos observados en los dos calentamientos. Ambos son reacciones reversibles, ya que durante el enfriamiento dos peaks exotérmicos son observados (a 1023°C y 1166°C), por lo tanto, estos dos eventos pueden corresponder a transformaciones de fases o fusión y solidificación de las fases en los polvos [192–195]. Estas dos reacciones sobre 1000°C han sido reportadas en otras aleaciones de alta entropía conteniendo Cu, donde el 5^{to} evento podría corresponder al proceso de fusión del Cu [93,95,108,196]. En cuanto al 6^{to} evento, es importante mencionar que este no termina completamente a 1200°C (temperatura límite del análisis) y acorde a la literatura, este puede estar atribuido a la temperatura de fusión de la aleación [192]. En el caso de la aleación Al_{0.5}CrFeCoNiCu [95], los peaks del 5^{to} y 6^{to} evento fueron observados a 1150 y 1350°C, acompañado por la formación de una fase interdendrítica rica en Cu luego de un tratamiento térmico a 1000°C por 1 h [196]. De la Obra et al. [95] identifico un fenómeno exotérmico a 1111.7°C durante el enfriamiento para la aleación CrFeCoNiCu, el cual fue atribuido a la segregación y solidificación de Cu. Por último, la diferencia entre el 5^{to} evento en la Figura 24 entre el 1^{er} y 2^{do} calentamiento está relacionado al cambio de composición de las fases que están segregando. Por ejemplo, para la aleación CoCrCuFeNi [61], la adición de Ti desplaza la temperatura de fusión a valores más bajos, relacionado a la solubilidad parcial del Ti en la aleación base. De la misma forma, Stryzhyboroda et al. [194] reporta la disminución en el punto de fusión debido a la disminución de la cantidad de Al en la aleación AlCoCrFeNi.

Las fases identificadas en los patrones DRX de los polvos sinterizados de la aleación Ni50 (Figura 23) pueden estar atribuidos a eventos específicos ocurriendo durante el proceso de sinterización, como este ilustrado en el esquema propuesto de la Figura 25. Inicialmente, dos procesos a baja temperatura ocurren, correspondiendo a la volatilización de ácido esteárico y deshidratación de las partículas molidas, seguido por la liberación de esfuerzos residuales. A continuación, dos procesos exotérmicos se manifiestan entre 350 y 590°C, potencialmente asociados con la cristalización de nuevas fases y a la segregación

del Cu y Mn en ellas. Este último, puede estar ocurriendo en las partículas enriquecidas en Mn detectadas en las imágenes MEB de los polvos aleados mecánicamente (Figura 22.(a)) o al interior de los poros cerrados de las aleaciones compactadas. La presencia de la fase bcc es consecuencia de estos procesos y promueven su transformación desde la estructura fcc obtenida mediante el proceso de aleado mecánico. Este puede estar relacionado con el proceso reversible observado en la etapa final (S3) del proceso de molienda, en donde la estructura bcc-Fe se transforma en una estructura fcc isoestructural a la del Cu (fcc-HEA en Figura 15). Posteriormente, dos reacciones endotérmicas se presentan a 690 y 750°C atribuidos a la formación de óxidos Mn y/o Cr, los cuales subsecuentemente podrían volatizar. En el análisis composicional de la microestructura de la aleación Ni50 (Tabla 9) permite la identificación de estas fases oxidadas alrededor de los poros, indicando que esta fase es la última en solidificar y, debido a su contracción volumétrica, contribuye a la formación de poros. Finalmente, después del proceso de sinterización, una microestructura heterogénea es obtenida, consistiendo en tres fases, indicadas como fase oscura, gris y clara en la Figura 25, enriquecidas en Mn, Fe y Co, y Cu, respectivamente.



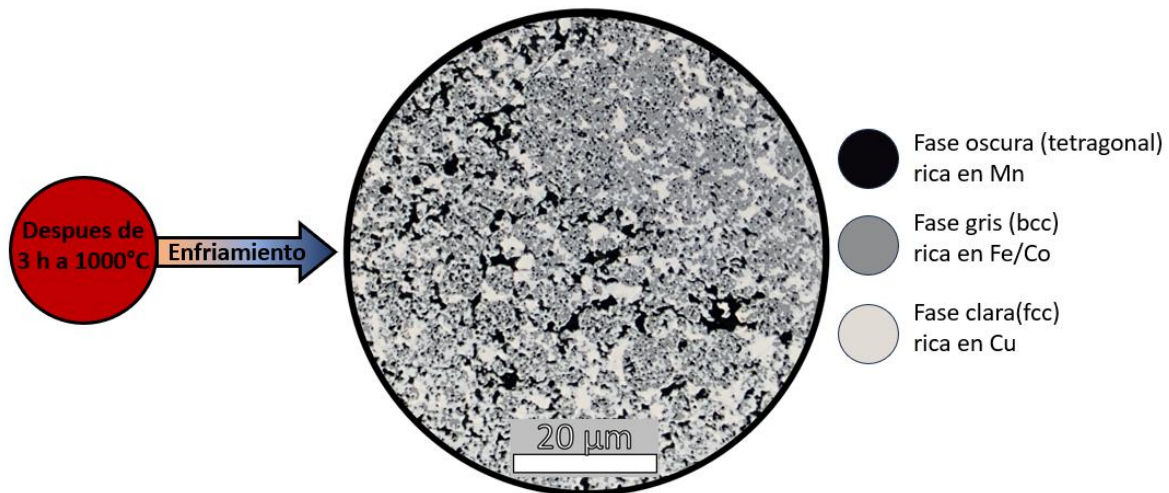


Figura 25. Esquema del proceso desarrollado por la aleación Ni50 durante el proceso de sinterización, y la microestructura obtenida.

4.4. Aleaciones de alta entropía con carburo de silicio

4.4.1. Polvos de aleación mezclados con carburo de silicio

Los polvos de las aleaciones de alta entropía Ni50 y Ni25 obtenidos a 200 y 230 h de aleado mecánico, respectivamente, fueron mezclados con 5 % en peso de SiC, las cuales serán referenciadas como Ni50+SiC y Ni25+SiC, respectivamente. La Figura 26 muestra los polvos aleados mezclados con SiC, cuyas partículas se diferencian a las de los polvos aleados debido a su forma facetada y con bordes afilados. Estas presentan un tamaño menor a 5 μm , resultando en reducción de tamaño de partícula respecto a los polvos sin mezclar, los cuales están en el rango de 30 a 10 μm . Se observa que las partículas de SiC están preferentemente rodeadas de las partículas de menor tamaño de los polvos aleados mecánicamente, lo que sugiera una correcta mezcla entre los polvos.

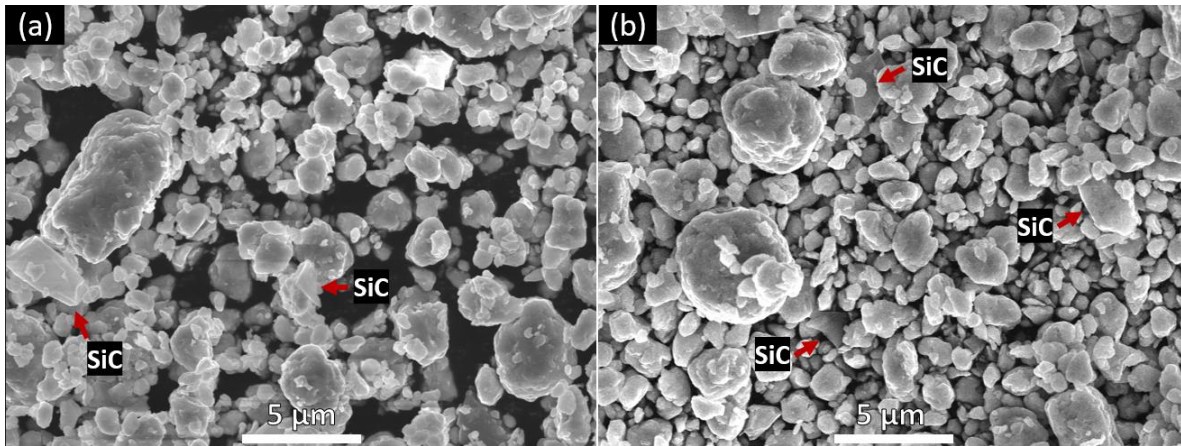


Figura 26. Imágenes MEB a 5000x de los polvos de las aleaciones (a) Ni50 y (b) Ni25, mezclados con SiC

4.4.2. Microestructura sinterizada

La Figura 27 muestra las micrografías MEB de las aleaciones sinterizadas Ni50+SiC y Ni25+SiC a 500x, en donde se observa una microestructura heterogénea con morfologías propias de la disolución de las partículas de SiC inmersas en la matriz, las cuales serán referenciadas como ZR (zona de reacción). La presencia de esta morfología es signo de la disolución efectiva del cerámico, pero, debido a la discontinuidad de esta fase, además de la presencia de una interfase con la matriz, no es posible asumir que los procesos difusivos hayan terminado. De hecho, en estas se identifican al menos tres morfologías, las cuales no están presentes en todas las ZR, aunque son propias de una reacción que produce carbono libre y siliciuros [16,17,54,55]. En primer lugar, se identifica una fase oscura masiva la cual será indicada como zona de carbono coalescido (ZCC), en la cual se concentra el carbono proveniente del SiC. Luego, se tiene una fase fibrosa, la cual se referenciará como zona con precipitados de carbono (ZPC), la cual se relaciona a una fase intermedia, en donde los productos de reacción del SiC con los elementos de la matriz metálica producen siliciuros con precipitados de carbono [16,17,197]. En tercer lugar, se presenta una fase continua libre de precipitados, indicada como ZLP. Si bien, esta distribución de fases se presenta en ambas aleaciones, se observa en la Figura 27.(a) para la aleación Ni50+SiC mayor cantidad de ZCC independiente del tamaño de la ZR a la cual se relaciona, en donde las partículas

de mayor tamaño presentan la ZPC en el centro de estas. Por el contrario, la aleación Ni25+SiC presenta esta morfología en mayor proporción. Acorde a la literatura, un mayor contenido de Ni en la aleación Ni50+SiC permitiría la disminución de la ZPC en la ZR, formando estructuras periódicas de siliciuros, promoviendo la difusión de Si hacia la matriz metálica, obteniendo una microestructura de siliciuros en el borde y carbono libre en el interior de la ZR [16,17,197].

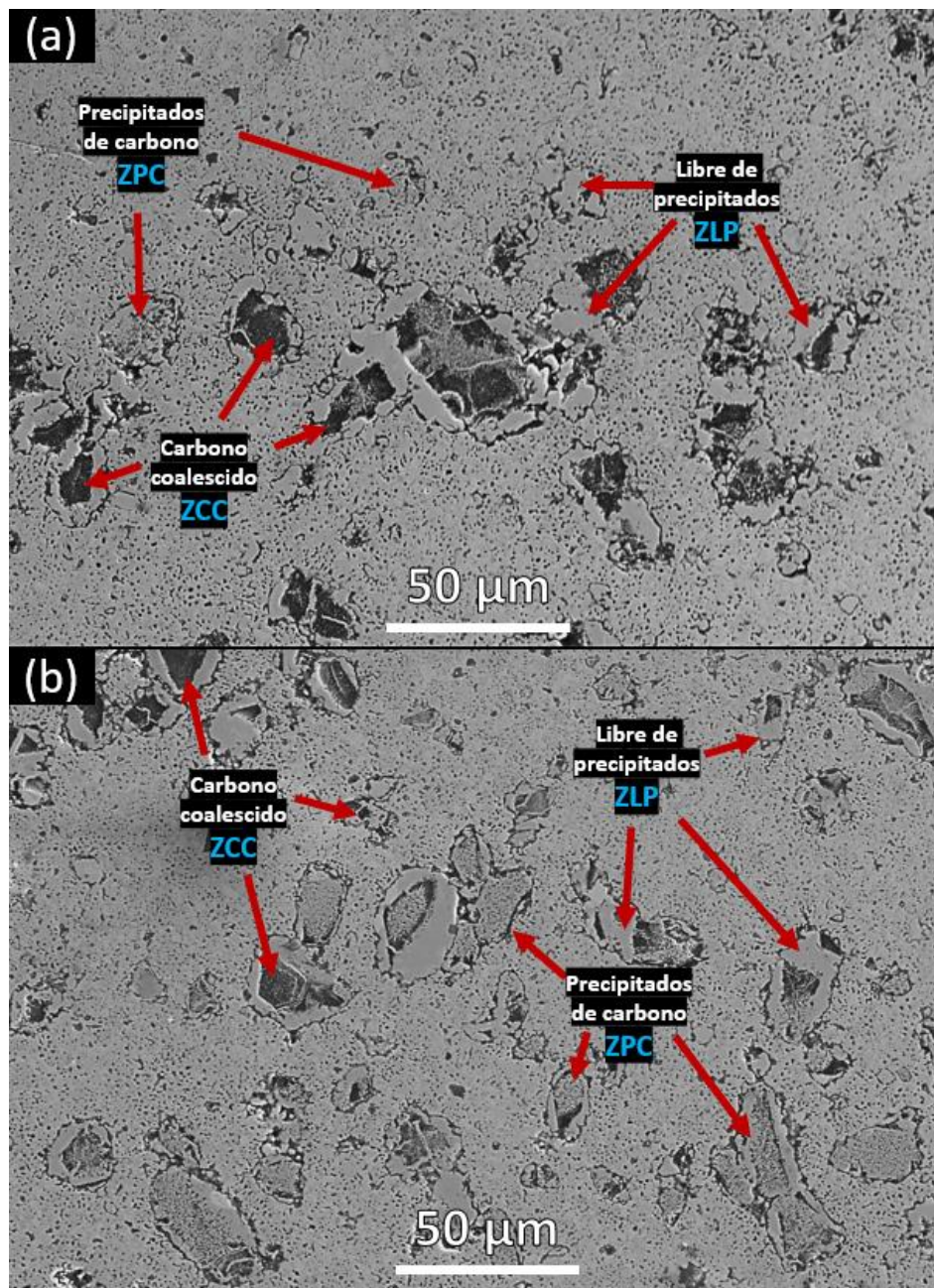


Figura 27. Imágenes MEB a 500x de las aleaciones (a) Ni50+SiC y (b) Ni25+SiC sinterizadas.

En la microestructura de ambas aleaciones, se presentan estructuras ZR con evidente aglomeración (presentes en el centro de las micrografías de la Figura 27) lo cual evidencia mala dispersión de las partículas de SiC en los polvos de aleación de alta entropía durante el proceso de compactación.

La Figura 28 presenta mapeo composicional de la microestructura de la aleación Ni50+SiC, en donde se observa que entre los elementos que componen los polvos de las aleaciones Ni50, el Fe, Co y Ni están homogéneamente distribuidos en la microestructura. Por el contrario, el Mn y Cu están segregados, presentando similar comportamiento que el descrito en la sección 4.3.1 para las aleaciones sin SiC. Se infiere que la fase clara esta enriquecida en Cu. En cuanto al Mn, este se presenta en la interfase de la ZR, además de estar en algunas de las fases oscuras dispersas en la matriz, las cuales se han indicado como óxidos de Mn. De forma particular, el Mn se presenta en la interfase de la partícula de SiO₂ con la matriz, como se observa en la Figura 28. Modelos termodinámicos sugieren que el comportamiento del Mn podría formar una capa circundante para reducir la energía de interface entre las partículas con Si y la matriz de aleación de alta entropía [198,199]. También, se ha detectado en acero 316L con un 0.8 % en peso de Si, producidos mediante metalurgia de polvos, la presencia de óxidos complejos de (Mn,Si) en la matriz, similar en morfología a los obtenidos en las microestructuras de las aleaciones del presente estudio [178]. De hecho, en algunas fases oscuras de la matriz en la Figura 28 se detecta Si. El Si que se encuentra en la ZPC y ZLP, evidencia la formación de una solución sólida y/o intermetálico con el Fe, Co y preferentemente con el Ni. En menor medida, el Mn se presenta en algunos sectores en específicos en la ZR, indicados en la Figura 28, en la cual se detecta Ni, por lo cual se puede asumir que corresponde a un siliciuro de (Mn,Ni). Por último, no se detecta C en las fases dispersas en la matriz, por lo que no se pueden asociar estas a grafito. Por el contrario, el C está concentrado en la ZCC de la ZR, y en menor medida en la ZPC.

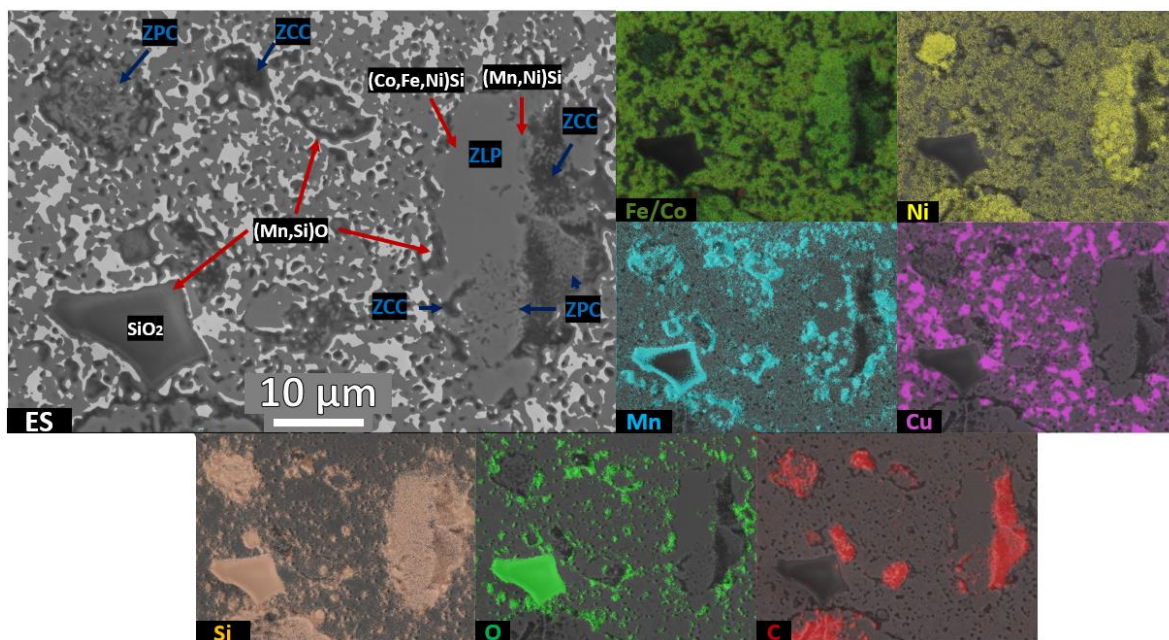


Figura 28. Distribución elemental EED a 1000x de la aleación Ni25+SiC sinterizada.

La Figura 29 muestra imágenes MEB de la microestructura de las aleaciones a 2000x, enfocado en las estructuras de SiC en disolución (ZR), indicando las regiones a las cuales se realizó análisis EED puntual, mientras en la Tabla 11 se encuentran los valores de composición de estos. En la microestructura de la aleación Ni50+SiC Figura 29.(a) la partícula en disolución presenta diferentes zonas en las cuales se concentró y difundió el C. Se observa que las partículas de SiC se transforman en al menos tres estructuras de transición que evidencian el proceso difusional que desarrollan el Si y C. Esto es más evidente en la microestructura de la aleación Ni25+SiC, Figura 29.(b), en donde la partícula de SiC en disolución presenta un menor tamaño que la observada en la imagen de la aleación Ni50+SiC. En esta, se observa una estructura alargada, con una ramificación central rodeada por la estructura identificada como ZCC y esta a su vez rodeada por la ZLP, en la cual se infiere, es el borde de la partícula de SiC antes de su disolución. La ramificación central en la ZR de la Figura 29.(b) se condice a la estructura ZPC, aunque es más evidente la presencia de precipitados y/o fases de menor tamaño en la Figura 29.(a), la cual también presenta estas ramificaciones orientadas hacia el centro de la estructura. Los análisis puntuales se realizaron intencionalmente en las tres estructuras de la ZR descritos anteriormente, en donde le punto 1

corresponde a la ZPC, la que presenta Fe, Co, Ni, Mn y Si, y un contenido apreciable de C de 30-36 % en peso, evidenciando la disolución de algunos elementos de los polvos de alta entropía en la partícula de SiC, formando una estructura enriquecida en Si. Por otro lado, el punto 2 corresponde a la ZCC y son las que mayor contenido de C presentan, sobre un 63 % en peso, en donde también se detecta Fe y Co. Según literatura, la forma y presencia de esta estructura en la ZR evidencia el inicio y/o formación de grafito, el cual pudo haberse desprendido debido al proceso de preparación metalográfica [17,18,40,54]. Es de destacar, que la estructura que limita la ZCC, asociada al punto 3, y la matriz, presenta menor contenido C y más Si, lo que evidencia la preferencia de C de difundir hacia el interior de la partícula de SiC en disolución. El punto 4 se corresponde a la fase clara enriquecida en Cu, identificada en las aleaciones sin SiC.

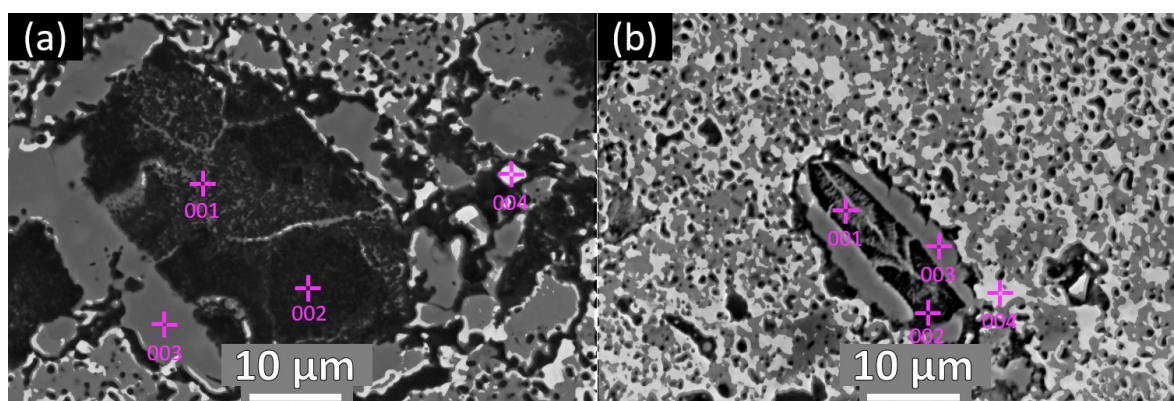


Figura 29. Imágenes MEB-EED a 2000x de las aleaciones (a) Ni50+SiC y (b) Ni25+SiC sinterizadas.

Tabla 11. Composición elemental de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC sinterizadas.

Aleación		Ni50+SiC Figura 29.(a) (% en peso)							Ni25+SiC Figura 29.(b) (% en peso)						
Punto	Fase	Fe	Co	Ni	Mn	Cu	Si	C	Fe	Co	Ni	Mn	Cu	Si	C
1	ZPC	22.6	20.7	11.1	2.6		7.1	35.9	25.1	18.8	7.5	4.5		9.3	34.7
2	ZCC	10.1	8.9	8.0			6.1	66.9	15.3	10.7		3.4		7.4	63.2
3	ZLP	29.6	27.1	18.3	4.9		10.2	9.9	45.7	31.1		4.0		12.5	6.7
4	Clara	3.7	3.0		2.2	91.1			6.3	4.8		3.1	85.8		

Acorde a la composición elemental de los puntos analizados en la Figura 29 e indicados en la Tabla 11 se podría inferir que las fases metálicas en la ZLP tienen una solubilidad limitada respecto al C. Al considerar que las fases ricas en C en la ZPC y ZCC contienen todo este elemento, se podría establecer la estructura química de las fases metálicas presentes en estas estructuras de la ZR. Para la ZPC (punto 1) y ZLP (punto 3) se asume una estructura simplificada del tipo M_4Si y M_3Si , para la primera, su composición química corresponde a $(Fe_{0.41}Co_{0.35}Ni_{0.19}Mn_{0.05})_4Si$ y $(Fe_{0.42}Co_{0.31}Ni_{0.17}Mn_{0.10})_3Si$, y para la segunda $(Fe_{0.38}Co_{0.33}Ni_{0.22}Mn_{0.06})_4Si$ y $(Fe_{0.58}Co_{0.37}Mn_{0.05})_3Si$, en la aleación Ni50+SiC y Ni25+SiC, respectivamente. Por el contrario, para la ZMC (punto 2) la estructura es del tipo M_2Si para ambas aleaciones, con una composición química de $(Fe_{0.39}Co_{0.32}Ni_{0.29})_2Si$ y $(Fe_{0.53}Co_{0.35}Mn_{0.12})_2Si$, para la aleación Ni50+SiC y Ni25+SiC. Debido a la composición en Si, sobre 10% en mol, estas estructuras corresponden a siliciuros metálicos [197]. Los patrones DRX de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC en la Figura 30 dan cuenta de pequeños peaks a bajos ángulos, los cuales corresponden a dos estructuras cristalinas que han presentado distintos siliciuros metálicos. Estas están indicadas como cúbica-S1 y fcc-S2, relacionada al grupo espacial $P2_13$ (cúbica con simetría tetraédrica) y $Fm\bar{3}m$ (cubica centrada en las caras), de las cuales se han identificado al menos dos parámetros de red distintos para cada una. Para la fase cúbica-S1 los peaks hacen alusión a parámetros de red de 0.6292 y 0.4473 nm, correspondiente a un siliciuro metálico $(Mn_{4.62}Ni_{1.42})Si$ (COD ID 9011198) y $(Co_{0.3}Fe_{0.7})Si$ (COD ID 2300621), respectivamente. Para la fcc-S2 las referencias son los siliciuros metálicos $(Fe_{2.97}Mn_{0.024}Ni_{0.027})Si$ (COD ID 9015337) y $(Mn_{0.86}Ni_{2.29})Si$ (COD ID 4031670) con un parámetro de red de 0.5670 y 1.1154 nm, respectivamente. Estas estructuras cristalinas de siliciuros se han identificado en distintos estudios, tales como CoSi (grupo espacial $P2_13$ y $a = 0.4446$ nm) y $CoSi_2$ (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y $a = 0.5365$ nm) [56] Fe_3Si (grupo espacial $Fm\bar{3}m$ y $a = 0.564$ nm) [54].

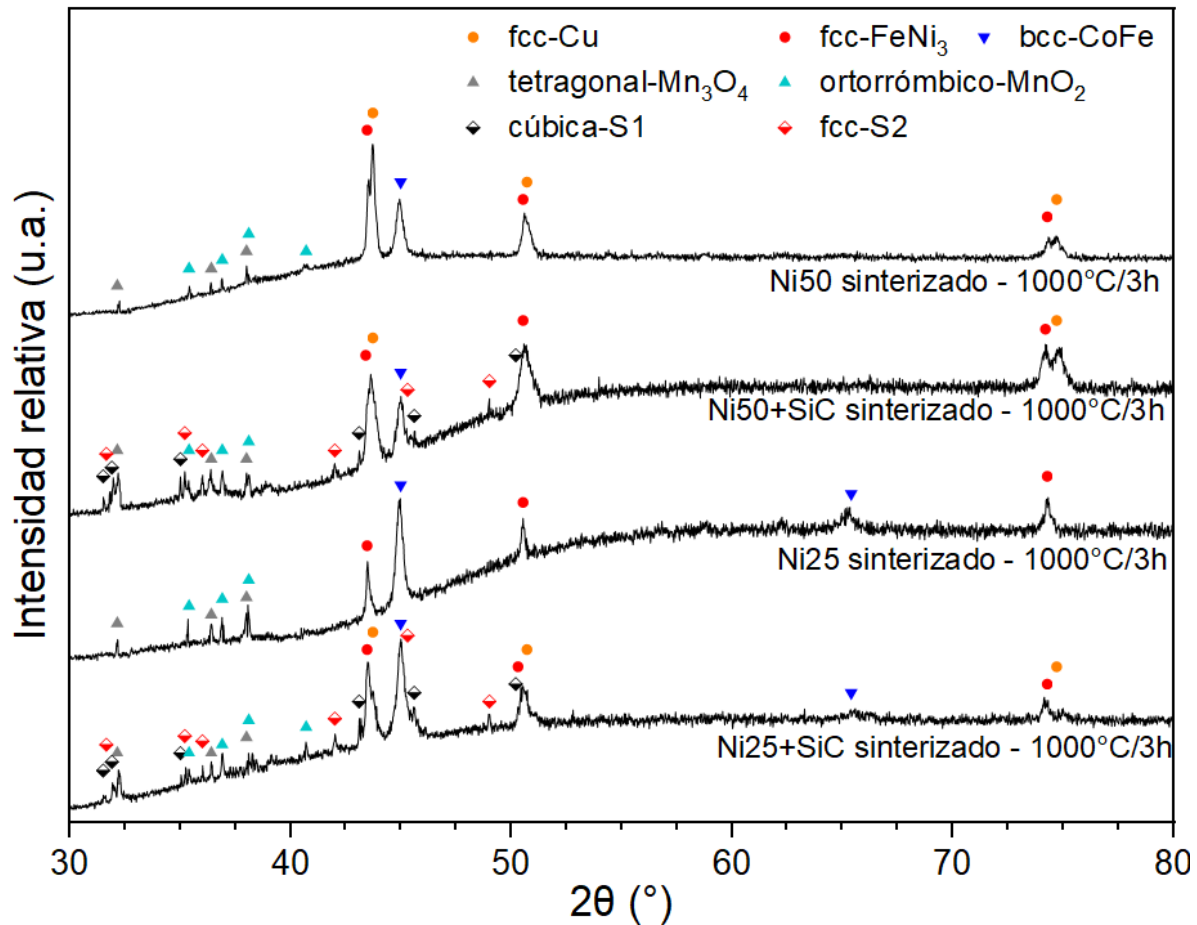


Figura 30. Patrones DRX de las aleaciones Ni50, Ni25, Ni50+SiC y Ni25+SiC obtenidas mediante AM y sinterizado.

Se observa en los patrones DRX en la Figura 30 que la diferencia entre las aleaciones sin y con SiC se relacionan directamente a la presencia de los siliciuros complejos ya mencionados. Cabe mencionar que peaks relacionados a partículas de SiC, grafito y/o carburos no son claramente identificados y pueden estar solapados con los peaks ya indexados, entonces no es posible confirmar la presencia de estos en la microestructura de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC. En contraparte, se ha desarrollado un análisis extenso a los productos de reacción de la disolución de SiC en una matriz de aleación de alta entropía. Una mayor cantidad de Ni en la aleación Ni50 promueve la formación de siliciuros con menor cantidad de Si (M_4Si), además de aumentar la proporción de estructura ZCC, indicando un mayor grado de disolución de las partículas de SiC. El Ni presenta una

gran afinidad con el Si, en relación con los otros elementos, el cual promueve la disolución de la partícula de SiC [19]. Las estructuras identificadas permiten inferir que la reacción de las partículas de SiC es del Tipo I, formando siliciuros y fases enriquecidas en carbono, relacionadas principalmente a grafito, como precipitados o morfologías masivas.

4.4.3. Caracterización de aleaciones mediante espectroscopia micro-Raman

Desde 1970 que se ha estado utilizando la técnica de caracterización mediante espectroscopia Raman para identificar y caracterizar grafito mono y policristalino al incitar diferentes bandas electrónicas en material grafítico [200]. Para un monocristal con un gran tamaño, una único peak es observado a 1575 cm^{-1} denominado banda G, indicado en los espectros Raman de Figura 31 de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC. Esta banda está relacionada a la distancia interatómica entre los átomos de C en el plano basal de la estructura hexagonal propia del grafito (grupo espacial $P6_3/mmc$), por lo tanto, está estrechamente vinculada a la cristalinidad de estos (cristalinidad bidimensional). Además, se presenta la peak relacionado a la banda 2D a 1700 cm^{-1} siempre observado en las muestras con grafito [201,202]. La banda 2D se puede presentar con un peak o múltiples peaks en el rango de $2500\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, dependiendo de la energía del láser, la cual está relacionada al orden de apilamiento y/o número de planos que presenta el grafito [202,203]. En la Figura 31 se presenta como un único peak a 2700 cm^{-1} propio de un grafito turbostrático. Debido a ello es posible confirmar la presencia de grafito en las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC, el cual fue obtenido mediante la disolución de SiC en polvos de aleación de alta entropía. Otras peaks relacionados a la presencia de grafito son indicados en la Figura 31, las cuales permiten caracterizar el grafito formado.

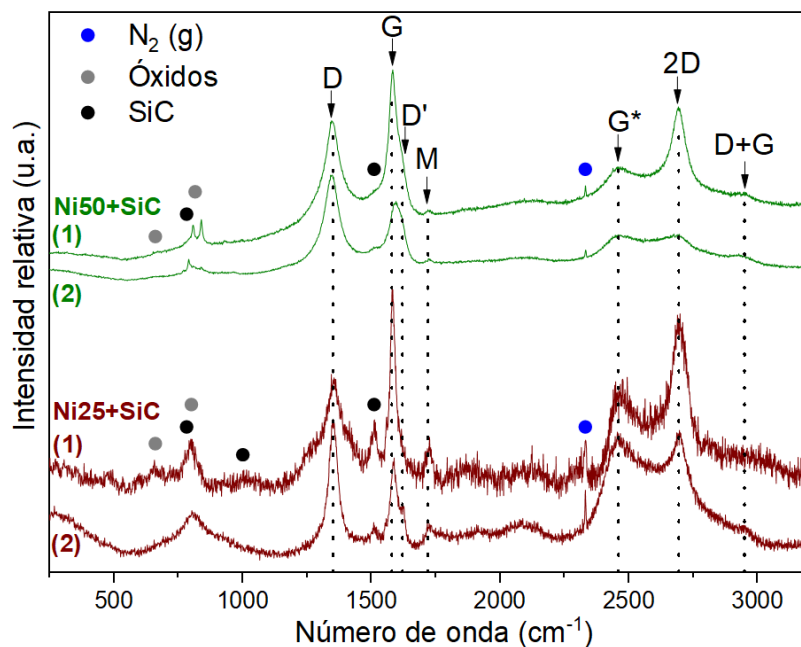


Figura 31. Espectroscopia micro-Raman de las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC.

La presencia de la banda D (1355 cm^{-1}), D' (1620 cm^{-1}), G* (2450 cm^{-1}) y D+G (2950 cm^{-1}) en los espectros Raman, estos dos últimos relacionadas a los modos de vibración de segundo orden, indican la presencia de defectos y desorden en la estructura cristalina del grafito, confirmado por la forma de la banda 2D (2695 cm^{-1}), el cual no corresponde con un grafito perfectamente cristalino [10,204–206]. Las bandas D son consecuencia de la discontinuidad y interrupción de la simetría debido a la presencia de defectos en el plano basal del grafito, tales como dopantes, vacancias y bordes [204]. Es notable que la banda D' puede o no estar presente en los espectros de la Figura 31, cuya discrepancia es indicativo de la inducción de mayor cantidad de defectos cristalinos en el grafito[207]. El peak G* se ha presentado en espectros Raman de grafito obtenido mediante la disolución de SiC en una matriz de Fe [14] y síntesis no catalítica en SiC [208], aunque no se ha realizado un análisis más detallado respecto a este.

Para cada aleación se presentan dos espectros Raman con una destacada diferencia en la intensidad de los peaks G y D. El desplazamiento a más altas frecuencias de la banda G y el incremento en la razón de intensidad del peak D e intensidad del peak G (I_D/I_G) significan la exfoliación y subsecuente reducción de

tamaño de cristalita del grafito [66]. Ferrari y Robertson [209] encontraron que estos fenómenos también pueden estar relacionados a la fracción de hibridación sp^3 (estructura tetragonal) del átomo de C, respecto a la hibridación sp^2 (estructura hexagonal). El cambio del estado de hibridación de sp^2 a sp^3 en el átomo de C se desarrolla introduciendo defectos en la estructura cristalina del material, proceso de transición entre un grafito ordenado, a una estructura amorfa del C, llamado como trayectoria de amorfización. Los volares de intensidad y número de onda están indicados en la Tabla 12, los cuales revelan un aumento en el número de onda de la banda G y razón ID/IG respecto al espectro (1) y (2) para cada aleación, la cual nos indica la presencia de grafito nano cristalino (<100 nm) [209]. Notar, que la banda 2D presenta menor intensidad para los espectros (2) de cada aleación, lo que se relaciona con la característica de grafito nano cristalino en este espectro, además de mayor presencia de grafeno [201].

Tabla 12. Número de onda e intensidad de las bandas G y D de los espectros Raman de la Figura 31.

Aleación	Número de onda (cm^{-1})		Intensidad (-)		Razón ID/IG
	Peak G	Peak D	Peak G	Peak D	
(1)Ni50+SiC	1582	1344	20376	15813	0.78
(2)Ni50+SiC	1595	1346	9317	11662	1.25
(1)Ni25+SiC	1580	1345	19778	11868	0.60
(2)Ni25+SiC	1588	1367	12724	16147	1.27

El espectro indicado a 1720 cm^{-1} corresponde a un distintivo peak doble conocido como banda M [205,210]. La activación de esta banda se ha identificado en el grafeno (estructura bidimensional relacionado al plano basal del grafito), esta estrictamente relacionada al apilamiento AB del grafeno (grafeno de bicapa) [211,212]. De hecho, Cong et al. [212] declara su utilidad para identificar distintos tipos de grafeno, en donde la ausencia del peak M hace alusión a una única capa de grafeno y/o grafeno de bicapa inconmensurables (no presentan un apilamiento regular, en donde las capas de grafeno estar rotadas con un ángulo arbitrario). Es

de destacar que la aleación con menor contenido de Ni (Ni25+SiC) presenta mayor intensidad en el peak de la banda M, lo que nos inclina a concluir una mayor presencia de precipitados de grafeno de bicapa (estructuralmente el grafito consiste en múltiples capas de grafeno apiladas unas sobre otras).

La presencia de peaks relacionados a las bandas electrónicas del SiC (circulo negro en la Figura 31), a 782, 1000 y 1510 cm^{-1} , este último relacionado a su propia banda G [208,213–215], nos permite deducir la presencia de SiC en las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC. En este último se presentan con mayor intensidad, por lo que se puede concluir que en la aleación con menor cantidad de Ni la disolución de SiC es menos efectiva. Los peaks situados a bajo número de onda, 650-800 cm^{-1} (circulo gris), se atribuyen a distintos tipos de óxidos [216–218]. Por último, el peak identificado a 2330 cm^{-1} (circulo azul), se debe a la presencia de N_2 gas, debido al aire alrededor de la muestra durante el ensayo [202,206].

4.5. Caracterización mecánica y tribológica

En la Tabla 13 se presenta la densidad geométrica (ρ_g Ec. 6) y porosidad (P_g) de las aleaciones compactadas y sinterizadas. La diferencia en ellas se debe principalmente al proceso de contracción volumétrica y/o densificación desarrollada durante el proceso de sinterizado de las aleaciones, de 18-20 %. Considerando la densidad volumétrica (ρ_v Ec. 7) de las aleaciones sinterizadas, se presenta una diferencia respecto a la ρ_g de estas mismas, lo cual sugiere la presencia de porosidad cerrada en las aleaciones consolidadas, la cual puede afectar en las propiedades mecánicas y el comportamiento tribológico de las aleaciones. Las aleaciones con SiC presentan un aumento de 12.9% en la dureza de las aleaciones, la cual puede estar relacionada a la formación de siliciuros metálicos debido a la disolución de las partículas de SiC.

Tabla 13. Densidad, porosidad y dureza de las aleaciones Ni50, Ni50+SiC, Ni25 y Ni25+SiC.

Estado de polvos		Compactado		Sinterizado				
Aleación	ρ_{Teo} [g/cm ³]	ρ_g [g/cm ³]	P_g [%]	ρ_g [g/cm ³]	P_g [%]	ρ_v [g/cm ³]	P_v [%]	Dureza [HV _{0.2}]

Ni50	8.54	5.89	31.0	7.08	17.1	7.74	9.4	177 +/- 18.9
Ni50+SiC	8.11	5.65	30.3	7.10	12.5	7.38	9.0	202 +/- 35.7
Ni25	8.52	5.84	31.5	6.89	19.1	7.71	9.5	177 +/- 16.3
Ni25+SiC	8.09	5.51	31.9	6.94	14.2	7.22	10.8	200 +/- 24.4

La Figura 32 indica la evolución de los COFs respecto al tiempo del ensayo tribológico. En estos se observa una clara disminución del COF promedio respecto a las HEAs con SiC, probablemente por la lubricación del grafito disperso en la microestructura, induciendo un menor COF [42,46]. Particularmente, las aleaciones Ni50 y Ni25 presentan una similar evolución del COF durante el ensayo tribológico, los cuales no parecen presentar grandes fluctuaciones, alcanzando rápidamente la estabilidad en el deslizamiento de las superficies en contacto durante el ensayo, al igual que las aleaciones Ni50+SiC y Ni25+SiC [122]. Lo anterior se relaciona a un contacto estable durante el ensayo. Por el contrario, para el pin de acero AISI 4340 (material del disco utilizado en el ensayo), se presenta una evolución rugosa, esperable para la formación de tribocapas inestables, que son removidas constantemente durante el ensayo tribológico. Los altos valores de COF de las aleaciones ensayadas, son comparables a los obtenidos por Kato et al. [48] para un contacto del pin similar al realizado en la presente tesis. Las aleaciones estudiadas por H. Kato, presentaron una disminución del COF de 0.70 a 0.45 y 0.13 al añadir 5 y 45 % en volumen de grafito a la aleación Cu-10Sn, indicados previamente en la Tabla 2.

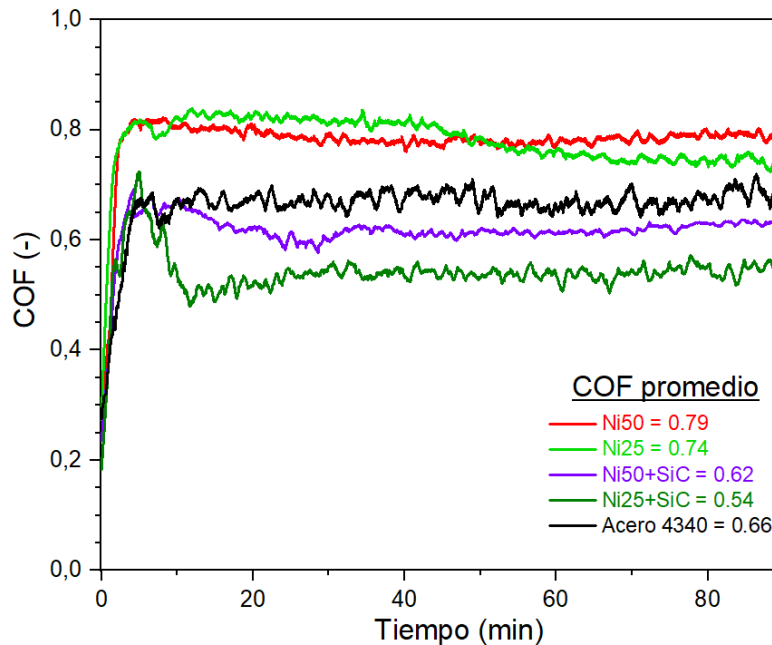


Figura 32. Evolución de los COFs del sistema respecto al tiempo del ensayo tribológico pin-on-disk, en función del material del pin.

En la Tabla 15 (Anexos) están señalados los valores de pérdida de masa de los pines ensayados tribológicamente, en los cuales, mediante la Ec. 9 y Ec. 10, se obtuvo su respectiva pérdida volumétrica y tasa de desgaste. De acuerdo a estos valores, las aleaciones con SiC presentan una disminución del 77% en la tasa de desgaste, lo que condice con los valores obtenidos de COF. Tal parece, no hay grandes diferencias entre las aleaciones Ni50 y Ni25 respecto a la resistencia a la fricción y a las pérdidas por desgaste (Figura 33), aunque la adición de SiC y posterior disolución mediante procesos de sinterización, permite una mejora en su comportamiento tribológico, aunque, la aleación Ni25+SiC, es la que tiene un mejor desempeño.

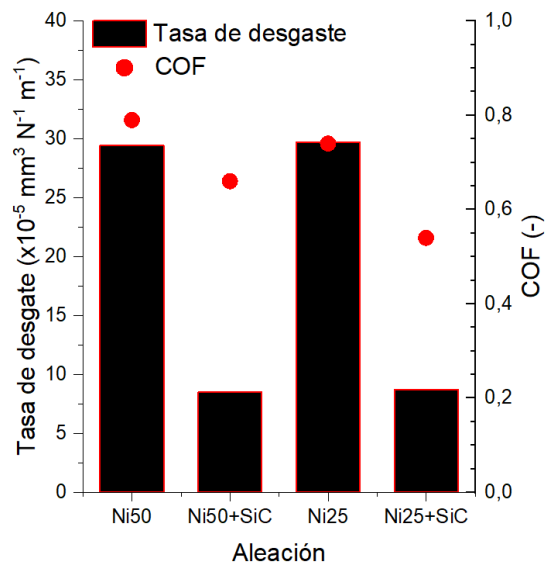


Figura 33. Tasa de desgaste y COF de las aleaciones Ni50, Ni50+SiC, Ni25 y Ni25+SiC.

4.5.1. Análisis del comportamiento tribológico

La Figura 34 muestra fotografías de las superficies desgastadas de los pines ensayados. Claramente, el daño en la superficie de las aleaciones con SiC fue mucho menor, en donde no se observa continuidad de los surcos provocados por el disco durante el contacto. Las superficies desgastadas de las aleaciones Ni50 y Ni25 presentaron morfologías de arado y evidente deformación plástica [40]. En estas se observó zonas con presencia de un filme escurriendo en la superficie desgastada. Sus características sugieren que durante el deslizamiento se formó una tribocapa con características lubricativas. Tal comportamiento se ha observado en otras aleaciones auto lubricante en donde la fase enriquecida en Cu de la microestructura de la aleación forma una tribocapa de óxido de Cu con propiedades lubricativas [129,132]. Verma et al. [94] relaciona la formación de esta capa debido a la delaminación en la superficie, el cual es característica de desgaste adhesivo. Las zonas oscurecidas en las imágenes de las aleaciones con SiC pueden también estar relacionadas a este filme, principalmente en la aleación Ni25+SiC (Figura 34.(d)), las cuales se observan dispersas en la zona desgastada con menor deformación que las aleaciones sin SiC. Prabhu et al. [129] exploró las características de oxidación de superficie como un proceso térmico inducido por

fricción, identificando distintos óxidos formados con los componentes de la HEA FeNiCrCuMo, en donde los óxidos de Cu y Fe son los que tienen propiedades lubricativas. Los estudios realizados por Zhang et al. [122–124] utilizando la aleación FeCoNiCr con distintos lubricantes sólidos reportan la formación de estas capas de óxidos complejos, las cuales mejoran las propiedades anti-desgaste de las HEAs, teniendo un efecto central en reducir el COF.

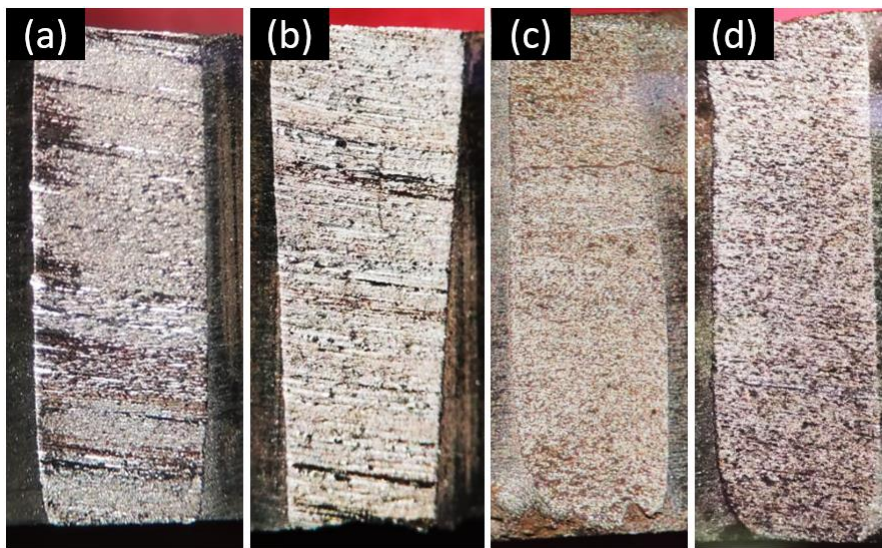


Figura 34. Superficie desgastada de las aleaciones (a) Ni50, (b) Ni25, (c) Ni50+SiC y (d) Ni25+SiC sinterizadas.

En la Figura 35 se presentan imágenes MEB a distintos aumentos de las superficies desgastadas de las aleaciones Ni25 y Ni25+SiC, en donde se observa que la morfología de estas es ampliamente diferente. El proceso de desgaste dominante fue el de flujo plástico, debido a las condiciones del ensayo, sin embargo, se observaron indicios de fractura dúctil. Los modos de desgaste pueden estar relacionados al adhesivo y fractura, formando amplios surcos en la superficie desgastada [34,39,122]. El desgaste adhesivo es dominante para las aleaciones sin SiC, así como lo plantea G. W. Stachowiak [34]. En estos se observaron un alto grado de deformación plástica, en donde inicialmente pequeñas grietas son iniciadas en la superficie desgastada debido a los ciclos de esfuerzo y deformación plástica durante el ensayo de deslizamiento, lo que conduce al desprendimiento de la capa deformada [39,129]. Acorde al análisis de Prabhu et al. [129] esta morfología

se presenta en mecanismos de desgaste adhesivo en donde las capas de óxidos formadas durante el ensayo crecen hasta un espesor crítico, llegado a este punto, las capas son expulsadas debido al crecimiento de grietas de la tribocapa como debri, dejando al descubierto metal fresco e iniciando nuevamente el ciclo de desgaste.

Las aleaciones con SiC no presentaron altos indicios de deformación debido a una mejora en la lubricación del contacto. Sin embargo, se observaron distintas grietas en las superficies desgastadas, por lo que el principal mecanismo de desgaste fractura por inicio de grietas, la cual pudo estar iniciado por los siliciuros presentes en la aleación. Las superficies desgastadas se pueden relacionar a las reportada por Shi et al. [50] para la aleación NiAl ensayada en configuración pin-on-disk a 800°C. Tal estructura se relaciona a desgaste por fractura debido al inicio y posterior propagación de grietas debido a los esfuerzos hessianos desarrollados en la capa subsuperficial [34]. No se observa claramente la exfoliación de grafito en la superficie, así como se ha observado en otros materiales auto lubricados [46,127].

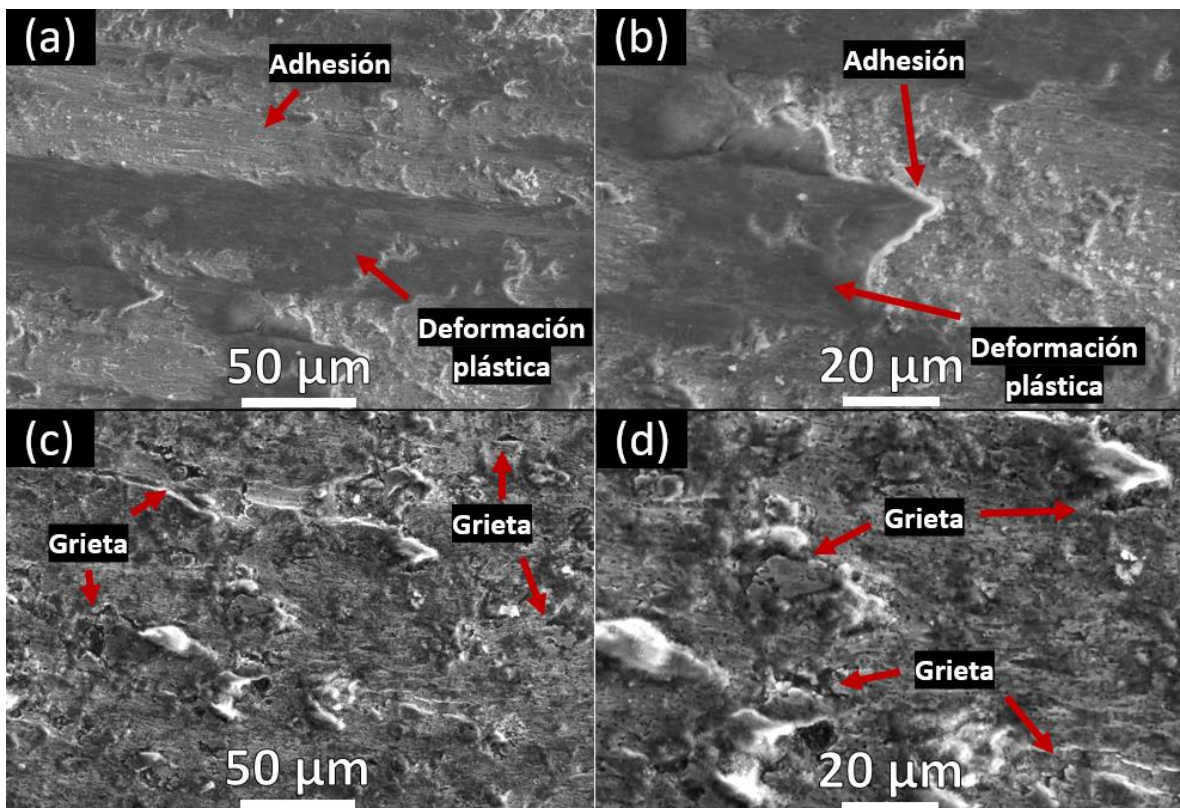


Figura 35. Imágenes MEB de las superficies desgastadas de las aleaciones Ni50 a (a) 500X y (b) 1000X, y Ni50+SiC a (c) 500X y (d) 1000X de aumento.

5. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en este estudio, las siguientes conclusiones principales son indicadas:

- a. Durante el proceso de aleado mecánico de las aleaciones de alta entropía $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ se desarrollaron fenómenos de cristalización mecánica de una fase isoestructural a la del Cu cristalino, la cual parece actuar como solvente de los otros componentes en las aleaciones.
- b. Se obtuvo una mayor cinética de molienda para la aleación $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$, la cual formó una única solución sólida fcc a 200 h de aleado mecánico. Por el contrario, la aleación $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ obtuvo similar estructura a 230 h de aleado mecánico. Tal diferencia se relaciona a los mecanismos iniciales del aleado mecánico, asociado con la mezcla y disminución del tamaño de cristalita de los polvos elementales.
- c. Durante la consolidación de los polvos de aleación mediante la aplicación de temperatura, se desarrollaron distintas reacciones en estado sólido que promovieron una microestructura heterogénea con tres fases, identificadas mediante análisis MEB-EED y DRX: (i) solución sólida fcc enriquecida en Cu, (ii) solución sólida bcc enriquecida en Fe, Co y Ni, (iii) fases de óxidos de Mn, los cuales preferentemente se depositaron en los poros de la aleación. Se plantea que las soluciones sólidas cristalizaron posterior a un proceso de alivio de tensiones a 400°C. Por el contrario, el Mn pudo haber segregado preferentemente a los poros cerrados de los polvos compactados, sublimando y reaccionando con el O_2 disuelto en los polvos y/o presente en la atmosfera de los poros.
- d. No fue posible identificar grafito en la microestructura de las aleaciones de alta entropía mezcladas con 5 % en peso de carburo de silicio, aunque las estructuras obtenidas debido a la disolución de las partículas cerámicas sugieren la presencia de precipitados de grafito coalesciendo en el interior de esta.

- e. Los productos de reacción entre las partículas de carburo de silicio y los polvos de aleación fueron distintos siliciuros metálicos, en donde, la aleación $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ promovió la formación de siliciuros con mayor cantidad de Si, respecto a la aleación $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$.
- f. Mediante espectroscopia micro-Raman fue posible confirmar la presencia de grafito cristalino y grafeno (plano basal del grafito), pues se ha identificado los peaks G y 2D, relacionado a las bandas electrónicas características de un material grafitico. La presencia de un único peak en la banda 2D es posible relacionarla a grafito turbostrático. Además, se identificaron peaks relacionados a las bandas de excitación del carburo de silicio, lo que sugiere la disolución incompleta del cerámico.
- g. Una substancial mejora es lograda en el desempeño tribológico de las aleaciones con SiC, en donde se obtiene una reducción de coeficiente de fricción de 21.5 y 27.0 % para la aleación $\text{FeCoNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$ y $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{Cu}$, además de disminuir en 77 % en su tasa de desgaste. Tal mejora se atribuye a la formación de grafito debido a la disolución de carburo de silicio en los polvos de aleación de alta entropía. Es de destacar que la evolución del COF durante el ensayo tribológico es estable para todas las aleaciones sintetizadas.
- h. Las superficies desgatadas mostraron evidencias de mecanismos de desgaste adhesivo y de fractura para las aleaciones sin y con SiC, respectivamente. Este cambio fue consecuencia del efecto lubricante del grafito en la estructura de las aleaciones con SiC. En estas se observaron distintas grietas en su superficie de desgaste, que podrían haber iniciado la fractura y desprendimiento de la tribocapa formada. Las aleaciones sin SiC presentaron alto grado de deformación plástica y surcos, consecuencia de un sistema sin componentes lubricantes.

6. Referencias

- [1] D. Kumar, Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review, *Prog Mater Sci* 136 (2023) 1–122. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101106>.
- [2] K. Holmberg, A. Erdemir, Influence of tribology on global energy consumption, costs and emissions, *Friction* 5 (2017) 263–284. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0183-5>.
- [3] K. Holmberg, P. Andersson, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in passenger cars, *Tribol Int* 47 (2012) 221–234. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2011.11.022>.
- [4] K. Holmberg, P. Andersson, N.O. Nylund, K. Mäkelä, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction in trucks and buses, *Tribol Int* 78 (2014) 94–114. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.05.004>.
- [5] K. Holmberg, R. Siilasto, T. Laitinen, P. Andersson, A. Jäsberg, Global energy consumption due to friction in paper machines, *Tribol Int* 62 (2013) 58–77. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.02.003>.
- [6] K. Holmberg, P. Kivikytö-Reponen, P. Härkisaari, K. Valtonen, A. Erdemir, Global energy consumption due to friction and wear in the mining industry, *Tribol Int* 115 (2017) 116–139. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.05.010>.
- [7] K. Holmberg, A. Erdemir, The impact of tribology on energy use and CO₂ emission globally and in combustion engine and electric cars, *Tribol Int* 135 (2019) 389–396. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.03.024>.
- [8] J.F. Kayode, S.A. Afolalu, M.E. Emetere, S.I. Monye, S.L. Lawal, Application and impact of tribology in energy-an overview, *E3S Web of Conferences* 391 (2023) 1–18. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339101081>.
- [9] H.P. Jost, *Lubrication (Tribology): A Report on the Present Position and Industry's Needs*, (1996).

- [10] N.I. Araya, C. Binder, A.N. Klein, G. Hammes, J.D.B. De Mello, C. Aguilar, Effect of heat treatments and SiC content in the mechanical properties and microstructure of self-lubricating steels, *Materials Research* 21 (2018) 1–10. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0664>.
- [11] N. Araya, G.O. Neves, A.I. Ramos Filho, C. Aguilar, J.D. Biasoli de Mello, C. Binder, A.N. Klein, G. Hammes, Study of silicon carbide dissociation into Fe and Fe C matrixes produced by die pressing and sintering, *Mater Chem Phys* 253 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123442>.
- [12] J.D.B. de Mello, C. Binder, A.N. Klein, R. Binder, Effect of Sintering Temperature on the Tribological Behavior of Plasma Assisted Debinded and Sintered MIM Self Lubricating Steels, in: *ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis*, Volume 1, ASMEDC, 2010: pp. 373–380. <https://doi.org/10.1115/ESDA2010-24245>.
- [13] C. Binder, T. Bendo, R. V. Pereira, G. Hammes, J.D.B. de Mello, 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 Metallurgy* 59 (2016) 384–393. <https://doi.org/10.1080/00325899.2016.1250036>.
- [14] C. Binder, T. Bendo, G. Hammes, G.O. Neves, R. Binder, J.D.B. de Mello, A.N. Klein, Structure and properties of in situ-generated two-dimensional turbostratic graphite nodules, *Carbon N Y* 124 (2017) 685–692. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.036>.
- [15] N. Araya, G.O. Neves, A.I. Ramos Filho, C. Aguilar, J.D. Biasoli de Mello, C. Binder, A.N. Klein, G. Hammes, Study of silicon carbide dissociation into Fe and Fe C matrixes produced by die pressing and sintering, *Mater Chem Phys* 253 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123442>.
- [16] M. Backhaus-Ricoult, Solid state reactions between silicon carbide and various transition metals, *Berichte Der Bunsengesellschaft/Physical Chemistry Chemical Physics* 93 (1989) 1277–1281. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19890931127>.

- [17] J.S. Park, K. Landry, J.H. Perepezko, Kinetic control of silicon carbide/metal reactions, *Materials Science and Engineering: A* 259 (1999) 279–286. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)00899-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00899-5).
- [18] T.C. Chou, A. Joshi, J. Wadsworth, Solid state reactions of SiC with Co, Ni, and Pt, *J Mater Res* 6 (1991) 796–809. <https://doi.org/10.1557/JMR.1991.0796>.
- [19] T.C. Chou, A. Joshi, Selectivity of Silicon Carbide/Stainless Steel Solid-State Reactions and Discontinuous Decomposition of Silicon Carbide, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 1364–1372. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04113.x>.
- [20] S. Rajendrachari, An Overview of High-Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying Followed by the Characterization of Their Microstructure and Various Properties, *Alloys* 1 (2022) 116–134. <https://doi.org/10.3390/alloys1020008>.
- [21] C.C. Koch, Nanocrystalline high-entropy alloys, *J Mater Res* 32 (2017) 3435–3444. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.341>.
- [22] M. Vaidya, G.M. Muralikrishna, B.S. Murty, High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J Mater Res* 34 (2019) 664–686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>.
- [23] B. Cantor, Multicomponent high-entropy Cantor alloys, *Prog Mater Sci* 120 (2021) 100754. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>.
- [24] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater* 122 (2017) 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [25] P. Martin, C.E. Madrid-Cortes, C. Cáceres, N. Araya, C. Aguilar, J.M. Cabrera, HEAPS: A user-friendly tool for the design and exploration of high-entropy alloys based on semi-empirical parameters, *Comput Phys Commun* 278 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2022.108398>.

- [26] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Mater Chem Phys* 132 (2012) 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [27] N.D. Stepanov, N.Y. Yurchenko, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys, *J Alloys Compd* 687 (2016) 59–71. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.103>.
- [28] N. Araya, L.E. Vieira, J.D.B. de Mello, G.O. Neves, C. Binder, A.N. Klein, C. Aguilar, Effect of Ni addition and cryogenic hardening on the mechanical and tribological properties of self-lubricating steels produced by MIM, *Powder Metallurgy* (2020) 163–173. <https://doi.org/10.1080/00325899.2020.1780036>.
- [29] G. Stachowiak, A.W. Batchelor, *Engineering tribology*, Butterworth-heinemann, 2013.
- [30] E. Omrani, P.K. Rohatgi, P.L. Menezes, *Self-Lubricating Materials, Tribology and Applications of Self-Lubricating Materials* (2018) 1–22. <https://doi.org/10.1201/9781315154077-1>.
- [31] F. Bowden, D. Tabor, *The friction and lubrication of solids*, Clarendon Press, Oxford, 1986.
- [32] W.H. Bragg, *An introduction to crystal analysis*, Bell and sons, Limited, 1928.
- [33] T.W. Scharf, S. V. Prasad, Solid lubricants: A review, *J Mater Sci* 48 (2013) 511–531. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7038-2>.
- [34] G.W. Stachowiak, *Wear: Materials, Mechanisms and Practice*, John Wiley & Sons, West Sussex, n.d.
- [35] R.M. Atlas, R. Bartha, Degradation and mineralization of petroleum in sea water: Limitation by nitrogen and phosphorous, *Biotechnol Bioeng* 14 (1972) 309–318. <https://doi.org/10.1002/bit.260140304>.

- [36] K.C. Ludema, O.O. Ajayi, Friction, Wear, Lubrication, CRC Press, Second edition. | Boca Raton: Taylor & Francis, CRC Press,[2019], 2018. <https://doi.org/10.1201/9780429444715>.
- [37] A. Erdemir, Review of engineered tribological interfaces for improved boundary lubrication, Tribol Int 38 (2005) 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2004.08.008>.
- [38] K.P. Furlan, C. Binder, A.N. Klein, J.D.B. de Mello, Thermal Stability of the MoS₂ Phase in Injection Moulded 17-4 PH Stainless Steel, Journal of Materials Research and Technology 1 (2012) 134–140. [https://doi.org/10.1016/S2238-7854\(12\)70024-8](https://doi.org/10.1016/S2238-7854(12)70024-8).
- [39] G. Cui, Q. Bi, J. Yang, W. Liu, The bronze-silver self-lubricating composite under sea water condition, Tribol Int 60 (2013) 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.11.006>.
- [40] G. Cui, Q. Bi, S. Zhu, J. Yang, W. Liu, Tribological properties of bronze-graphite composites under sea water condition, Tribol Int 53 (2012) 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.04.023>.
- [41] D. Xiang, Z. Yao, J. Wen, Experimental investigation on dry frictional behavior of the two self-lubricating composites under heavy loading conditions, Mater Lett 59 (2005) 2352–2356. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.02.078>.
- [42] K.P. Furlan, P. da Costa Gonçalves, D.R. Consoni, M.V.G. Dias, G.A. de Lima, J.D.B. de Mello, A.N. Klein, Metallurgical Aspects of Self-lubricating Composites Containing Graphite and MoS₂, J Mater Eng Perform 26 (2017) 1135–1145. <https://doi.org/10.1007/s11665-017-2563-4>.
- [43] C. Binder, G. Hammes, R. Schroeder, A.N. Klein, J.D.B. De Mello, R. Binder, W.R. Junior, “Fine tuned” steels point the way to a focused future, Metal Powder Report 65 (2010) 29–31. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(10\)70108-9](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(10)70108-9).

- [44] R. Schroeder, A.N. Klein, C. Binder, J.D.B. De Mello, Internal lubricant as an alternative to coating steels, *Metal Powder Report* 65 (2010) 24–31. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(11\)70043-1](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(11)70043-1).
- [45] R. Schroeder, A.N. Klein, C. Binder, J.D.B. De Mello, Internal lubricant as an alternative to coating steels, *Metal Powder Report* 65 (2010) 24–31. [https://doi.org/10.1016/S0026-0657\(11\)70043-1](https://doi.org/10.1016/S0026-0657(11)70043-1).
- [46] Y.B. Liu, S.C. Lim, S. Ray, P.K. Rohatgi, Friction and wear of aluminium-graphite composites: the smearing process of graphite during sliding, *Wear* 159 (1992) 201–205. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(92\)90303-P](https://doi.org/10.1016/0043-1648(92)90303-P).
- [47] P.K. Rohatgi, S. Ray, Y. Liu, Tribological properties of metal matrix-graphite particle composites, *International Materials Reviews* 37 (1992) 129–152. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.129>.
- [48] H. Kato, M. Takama, Y. Iwai, K. Washida, Y. Sasaki, Wear and mechanical properties of sintered copper-tin composites containing graphite or molybdenum disulfide, *Wear* 255 (2003) 573–578. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(03\)00072-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(03)00072-3).
- [49] J. Kováčik, Š. Emmer, J. Bielek, L. Keleši, Effect of composition on friction coefficient of Cu-graphite composites, *Wear* 265 (2008) 417–421. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2007.11.012>.
- [50] X. Shi, W. Zhai, M. Wang, Z. Xu, J. Yao, S. Song, Y. Wang, Tribological behaviors of NiAl based self-lubricating composites containing different solid lubricants at elevated temperatures, *Wear* 310 (2014) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.12.002>.
- [51] M. John, P.L. Menezes, Self-lubricating materials for extreme condition applications, *Materials* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14195588>.
- [52] A.N. Klein, K.P. Furlan, R.M. Schroeder, G. Hammes, C. Binder, J.B. Rodrigues Neto, S.H. Probst, J.D.B. de Mello, Thermodynamic aspects during the processing of sintered materials, *Powder Technol* 271 (2015) 193–203. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.11.022>.

- [53] J. Cornejo, S. Ordoñez, I. Iturriza, Evolución microestructural de composites SiC/aleaciones CuSi obtenidos a través de infiltración reactiva, *Revista de Metalurgia* (Madrid) 46 (2010) 240–248. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.0942>.
- [54] W.M. Tang, Z.X. Zheng, H.F. Ding, Z.H. Jin, A study of the solid state reaction between silicon carbide and iron, *Mater Chem Phys* 74 (2002) 258–264. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00480-1](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00480-1).
- [55] W.M. Tang, Z.X. Zheng, H.F. Ding, Z.H. Jin, Control of the interface reaction between silicon carbide and iron, *Mater Chem Phys* 80 (2003) 360–365. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00521-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00521-7).
- [56] C.S. Lim, J.S. Ha, J.H. Ryu, K.H. Auh, I.T. Bae, M. Ishimaru, Y. Hirotsu, Interface formation and phase distribution induced by Co/SiC solid state reactions, *Mater Trans* 43 (2002) 1225–1229. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.1225>.
- [57] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv Eng Mater* 6 (2004) 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [58] E.J. Pickering, N.G. Jones, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, *International Materials Reviews* 61 (2016) 183–202. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1180020>.
- [59] E.P. George, D. Raabe, R.O. Ritchie, High-entropy alloys, *Nat Rev Mater* 4 (2019) 515–534. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>.
- [60] M.C. Gao, J. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang, High-Entropy Alloys, n.d.
- [61] X.F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, G.L. Chen, Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys, *Intermetallics* (Barking) 15 (2007) 357–362. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>.

- [62] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics* (Barking) 18 (2010) 1758–1765. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- [63] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* (Barking) 19 (2011) 698–706. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>.
- [64] Y.D. Wu, Y.H. Cai, X.H. Chen, T. Wang, J.J. Si, L. Wang, Y.D. Wang, X.D. Hui, Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys, *Mater Des* 83 (2015) 651–660. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.072>.
- [65] W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang, Y.-C. Tsai, C.-H. Lai, J.-W. Yeh, Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys, *Intermetallics* (Barking) 26 (2012) 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2012.03.005>.
- [66] W.-R. Wang, W.-L. Wang, J.-W. Yeh, Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures, *J Alloys Compd* 589 (2014) 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.084>.
- [67] D. Li, Y. Zhang, The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures, *Intermetallics* (Barking) 70 (2016) 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>.
- [68] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering A* 375–377 (2004) 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
- [69] J.Y. He, C. Zhu, D.Q. Zhou, W.H. Liu, T.G. Nieh, Z.P. Lu, Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures, *Intermetallics* (Barking) 55 (2014) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.06.015>.

- [70] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Mater* 61 (2013) 2628–2638. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>.
- [71] M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perrière, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroy, Y. Champion, Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy, *Acta Mater* 88 (2015) 355–365. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068>.
- [72] C.C. Tasan, Y. Deng, K.G. Pradeep, M.J. Yao, H. Springer, D. Raabe, Composition Dependence of Phase Stability, Deformation Mechanisms, and Mechanical Properties of the CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy System, *JOM* 66 (2014) 1993–2001. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1133-6>.
- [73] G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika, O.N. Senkov, Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system, *J Alloys Compd* 591 (2014) 11–21. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.210>.
- [74] E.J. Pickering, R. Muñoz-Moreno, H.J. Stone, N.G. Jones, Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi, *Scr Mater* 113 (2016) 106–109. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.025>.
- [75] S. Ranganathan, Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails, *Curr Sci* 85 (2003) 1404–1406.
- [76] B.X. Cao, C. Wang, T. Yang, C.T. Liu, Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures, *Scr Mater* 187 (2020) 250–255. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.008>.
- [77] S. Singh, N.K. Katiyar, S. Goel, S.N. Joshi, Phase prediction and experimental realisation of a new high entropy alloy using machine learning, *Sci Rep* 13 (2023) 1–17. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31461-7>.

- [78] D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy* 16 (2014) 494–525. <https://doi.org/10.3390/e16010494>.
- [79] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward, Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications, *CALPHAD* 50 (2015) 32–48. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.04.009>.
- [80] R. Feng, P.K. Liaw, M.C. Gao, M. Widom, First-principles prediction of high-entropy-alloy stability, *NPJ Comput Mater* 3 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0049-4>.
- [81] Y. Ikeda, B. Grabowski, F. Körmann, Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys, *Mater Charact* 147 (2019) 464–511. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.06.019>.
- [82] R. Machaka, Machine learning-based prediction of phases in high-entropy alloys, *Comput Mater Sci* 188 (2021) 110244. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110244>.
- [83] J.M. Torralba, D. Iriarte, D. Tóurret, A. Meza, Using multicomponent recycled electronic waste alloys to produce high entropy alloys, *Intermetallics (Barking)* 164 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.108128>.
- [84] S.O. Agbedor, H. Wu, Y. Ren, J. Liu, L. Liang, Q. Wang, I. Baker, Preparation, characterization, and phase evolution of nanocrystalline Cu/Ti doped MoNbTa-based multi-principal element alloys, *Mater Charact* 206 (2023) 113385. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.113385>.
- [85] E. Colombini, M. Lassinantti Gualtieri, R. Rosa, F. Tarterini, M. Zadra, A. Casagrande, P. Veronesi, SPS-assisted Synthesis of SiCp reinforced high entropy alloys: reactivity of SiC and effects of pre-mechanical alloying and post-annealing treatment, *Powder Metallurgy* 61 (2018) 64–72. <https://doi.org/10.1080/00325899.2017.1393162>.

- [86] Y.L. Gui, H.M. Wang, Microstructure and dry sliding wear resistance of Moss-toughened Mo₂Ni₃Si metal silicide alloys, *Int J Refract Metals Hard Mater* 25 (2007) 433–439. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.11.001>.
- [87] L.N. Jian, H.M. Wang, Microstructure and wear behaviours of laser-clad Cr₁₃Ni₅Si₂-based metal-silicide coatings on a titanium alloy, *Surf Coat Technol* 192 (2005) 305–310. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.025>.
- [88] H. Zhang, Y. Pan, Y.Z. He, Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Mater Des* 32 (2011) 1910–1915. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2010.12.001>.
- [89] G. Wang, Y. Yang, R. He, C. Tan, M. Huttula, W. Cao, A novel high entropy CoFeCrNiCu alloy filler to braze SiC ceramics, *J Eur Ceram Soc* 40 (2020) 3391–3398. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.044>.
- [90] Y.J. Zhou, Y. Zhang, F.J. Wang, Y.L. Wang, G.L. Chen, Effect of Cu addition on the microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid-solution alloy, *J Alloys Compd* 466 (2008) 201–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.110>.
- [91] C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and Materials Transactions A* 36 (2005) 881–893. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0283-0>.
- [92] R. Chen, G. Qin, H. Zheng, L. Wang, Y. Su, Y.L. Chiu, H. Ding, J. Guo, H. Fu, Composition design of high entropy alloys using the valence electron concentration to balance strength and ductility, *Acta Mater* 144 (2018) 129–137. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.10.058>.
- [93] P. Wang, H. Cai, X. Cheng, Effect of Ni/Cr ratio on phase, microstructure and mechanical properties of Ni_xCoCuFeCr_{2-x} (x = 1.0, 1.2, 1.5, 1.8 mol) high entropy alloys, *J Alloys Compd* 662 (2016) 20–31. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.205>.

- [94] A. Verma, P. Tarate, A.C. Abhyankar, M.R. Mohape, D.S. Gowtam, V.P. Deshmukh, T. Shanmugasundaram, High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu, *Scr Mater* 161 (2019) 28–31. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.007>.
- [95] A.G. de la Odra, M.J. Sayagués, E. Chicardi, F.J. Gotor, Development of Ti(C,N)-based cermets with (Co,Fe,Ni)-based high entropy alloys as binder phase, *J Alloys Compd* 814 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152218>.
- [96] E. Ananiadis, K. Lentzaris, E. Georgatis, C. Mathiou, A. Poulia, A.E. Karantzalis, AlNiCrFeMn Equiatomic High Entropy Alloy: A Further Insight in Its Microstructural Evolution, Mechanical and Surface Degradation Response, *Metals and Materials International* 26 (2020) 793–811. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00401-4>.
- [97] Z. Xu, M.A. Hodgson, P. Cao, Weight loss behavior of a vacuum sintered powder metallurgical Fe-Mn-Si alloy, *J Mater Res* 32 (2017) 644–655. <https://doi.org/10.1557/jmr.2016.506>.
- [98] Z. Xu, M.A. Hodgson, P. Cao, Effects of Mechanical Milling and Sintering Temperature on the Densification, Microstructure and Tensile Properties of the Fe–Mn–Si Powder Compacts, *J Mater Sci Technol* 32 (2016) 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2016.08.024>.
- [99] L. Xie, Z. Xu, Y. Qi, J. Liang, P. He, Q. Shen, C. Wang, Effect of ball milling time on the microstructure and compressive properties of the Fe-Mn-Al porous steel, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 30 (2023) 917–929. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2568-3>.
- [100] N. Derimow, R. Abbaschian, Liquid phase separation in high-entropy alloys-a review, *Entropy* 20 (2018). <https://doi.org/10.3390/e20110890>.
- [101] S. Chen, Y. Tong, P.K. Liaw, Additive manufacturing of high-entropy alloys: A review, *Entropy* 20 (2018). <https://doi.org/10.3390/e20120937>.

- [102] M. Dada, P. Popoola, N. Mathe, S. Pityana, S. Adeosun, O. Aramide, T. Lengopeng, Process optimization of high entropy alloys by laser additive manufacturing, *Engineering Reports* 2 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1002/eng2.12252>.
- [103] V. Dolique, A.L. Thomann, P. Brault, High-entropy alloys deposited by magnetron sputtering, *IEEE Transactions on Plasma Science* 39 (2011) 2478–2479. <https://doi.org/10.1109/TPS.2011.2157942>.
- [104] O.T. Onawale, P.V. Cobbinah, R.A. Nzeukou, W.R. Matizamhuka, Synthesis Route, Microstructural Evolution, and Mechanical Property Relationship of High-Entropy Alloys (HEAs): A Review, *Materials* 14 (2021) 3065. <https://doi.org/10.3390/ma14113065>.
- [105] C. Han, Q. Fang, Y. Shi, S.B. Tor, C.K. Chua, K. Zhou, Recent Advances on High-Entropy Alloys for 3D Printing, *Advanced Materials* 32 (2020) 1–41. <https://doi.org/10.1002/adma.201903855>.
- [106] Y. Zhang, Q. Xing, High Entropy Alloys: Manufacturing Routes, *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys* (2021) 327–338. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12123-X>.
- [107] N. Bibhanshu, N. Prasad, N. Nayan, G.S. Avadhani, R.K. Ray, S. Suwas, Mechanical response of as-cast equiatomic high entropy alloy CuFeCoNiMn, *Intermetallics (Barking)* 143 (2022) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107461>.
- [108] R. Sonkusare, P. Divya Janani, N.P. Gurao, S. Sarkar, S. Sen, K.G. Pradeep, K. Biswas, Phase equilibria in equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy, *Mater Chem Phys* 210 (2018) 269–278. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.051>.
- [109] C. Zhao, W. Cai, N. Sun, S. Chen, W. Jing, C. Zhao, Facile preparation of porous high-entropy alloy FeCoNiCuMn and its OER performance, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 184 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2023.111668>.

- [110] Z. Rao, B. Dutta, F. Körmann, W. Lu, X. Zhou, C. Liu, A.K. da Silva, U. Wiedwald, M. Spasova, M. Farle, D. Ponge, B. Gault, J. Neugebauer, D. Raabe, Z. Li, Beyond Solid Solution High-Entropy Alloys: Tailoring Magnetic Properties via Spinodal Decomposition, *Adv Funct Mater* 31 (2021). <https://doi.org/10.1002/adfm.202007668>.
- [111] Z. Xu, Z. Li, Y. Tong, W. Zhang, Z. Wu, Microstructural and mechanical behavior of a CoCrFeNiCu₄ non-equiatomic high entropy alloy, *J Mater Sci Technol* 60 (2021) 35–43. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.078>.
- [112] J.M. Torralba, P. Alvaredo, A. García-Junceda, High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review, *Powder Metallurgy* 62 (2019) 84–114. <https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1584454>.
- [113] M.J.R. Haché, C. Cheng, Y. Zou, Nanostructured high-entropy materials, *J Mater Res* 35 (2020) 1051–1075. <https://doi.org/10.1557/jmr.2020.33>.
- [114] J.S. Benjamin, T.E. Volin, The mechanism of mechanical alloying, *Metallurgical Transactions* 5 (1974) 1929–1934. <https://doi.org/10.1007/BF02644161>.
- [115] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog Mater Sci* 46 (2001) 1–184.
- [116] S. Daryoush, H. Mirzadeh, A. Ataie, Amorphization, mechano-crystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys, *Mater Lett* 307 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098>.
- [117] B. Yao, S.E. Liu, L. Liu, L. Si, W.H. Su, Y. Li, Mechanism of mechanical crystallization of amorphous Fe-Mo-Si-B alloy, *J Appl Phys* 90 (2001) 1650–1654. <https://doi.org/10.1063/1.1385354>.
- [118] S. Sharma, C. Suryanarayana, Mechanical crystallization of Fe-based amorphous alloys, *J Appl Phys* 102 (2007) 0–7. <https://doi.org/10.1063/1.2800840>.
- [119] Y. Geng, T. Ablekim, P. Mukherjee, M. Weber, K. Lynn, J.E. Shield, High-energy mechanical milling-induced crystallization, *404* (2014) 140–144.

- [120] P. Martin, C. Salvo, E. Pio, G. Neves, H.A. Colorado, R. Henríquez, R. V. Mangalaraja, C. Aguilar, A Study on the Phase Formation and Magnetic Properties of FeNiCoCuM (M = Mo, Nb) High-Entropy Alloys Processed Through Powder Metallurgy, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 52 (2021) 1044–1058. <https://doi.org/10.1007/s11661-021-06137-4>.
- [121] C. Suryanarayana, In situ mechanical crystallization of amorphous alloys, *J Alloys Compd* 961 (2023) 171032. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171032>.
- [122] A. Zhang, J. Han, B. Su, J. Meng, A novel CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite, *J Alloys Compd* 725 (2017) 700–710. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.197>.
- [123] A. Zhang, J. Han, B. Su, P. Li, J. Meng, Microstructure, mechanical properties and tribological performance of CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite, *Mater Des* 114 (2017) 253–263. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.072>.
- [124] A. Zhang, J. Han, B. Su, J. Meng, A promising new high temperature self-lubricating material: CoCrFeNiS_{0.5} high entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A* 731 (2018) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.030>.
- [125] C. Xu, D. Liu, C. Zhang, S. Meng, B. Wang, Effects of Ni/MoS₂, Ag and Cr₂O₃ on the Microstructure and Mechanical Performance of a CoCrFeNi High-Entropy Alloy over a Wide Temperature Range, *Coatings* 13 (2023). <https://doi.org/10.3390/coatings13101760>.
- [126] W. cheng XIAO, K. LI, L. liu HAN, Y. LIU, Self-lubricating behavior of Fe₂₂Co₂₆Cr₂₀Ni₂₂Ta₁₀ high-entropy alloy matrix composites, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* 31 (2021) 744–752. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65535-8](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65535-8).
- [127] L. Wang, Y. Geng, A.K. Tieu, G. Hai, H. Tan, J. Chen, J. Cheng, J. Yang, In-situ formed graphene providing lubricity for the FeCoCrNiAl based composite

- containing graphite nanoplate, *Compos B Eng* 221 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109032>.
- [128] X. Liu, S. Zhou, Y. Xu, Microstructure and tribological performance of Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloy based self-lubricating composites, *Mater Lett* 233 (2018) 142–145. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.08.100>.
- [129] T.R. Prabhu, M. Arivarasu, Y. Chodancarr, N. Arivazhagan, G. Sumanth, R.K. Mishra, Tribological Behaviour of Graphite-Reinforced FeNiCrCuMo High-Entropy Alloy Self-Lubricating Composites for Aircraft Braking Energy Applications, *Tribol Lett* 67 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1193-4>.
- [130] T.D. Vo, A.K. Tieu, D. Wexler, L. Su, C. Nguyen, G. Deng, Fabrication and characterization of a low-cost Co-free Al_{0.8}CrFeNi_{2.2} eutectic high entropy alloy based solid self-lubricating composite: Microstructure, mechanical and wear properties, *J Alloys Compd* 928 (2022) 167087. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167087>.
- [131] J. Jiang, R. Li, T. Yuan, P. Niu, C. Chen, K. Zhou, Microstructural evolution and wear performance of the high-entropy FeMnCoCr alloy/TiC/CaF₂ self-lubricating composite coatings on copper prepared by laser cladding for continuous casting mold, *J Mater Res* 34 (2019) 1714–1725. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.57>.
- [132] A. Ostovari Moghaddam, M.N. Samodurova, K. Pashkeev, M. Doubenskaia, A. Sova, E.A. Trofimov, A novel intermediate temperature self-lubricating CoCrCu_{1-x}FeNi_x high entropy alloy fabricated by direct laser cladding, *Tribol Int* 156 (2021) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2021.106857>.
- [133] D. Luo, Q. Zhou, W. Ye, Y. Ren, C. Greiner, Y. He, H. Wang, Design and Characterization of Self-Lubricating Refractory High Entropy Alloy-Based Multilayered Films, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 55712–55725. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c16949>.

- [134] Y. Zhang, H. Wu, Y. Chen, J. Dong, S. Yin, K. Hua, H. Wang, Characterization of the microstructure and self-lubrication properties of a AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy with powder-pack boronizing, *Mater Charact* 191 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112118>.
- [135] Y. Jia, H. Wu, S. Yin, F. Zheng, M. Shi, C. Ni, Y. Zhang, P. Li, K. Hua, H. Wang, Investigation on the self-lubricating properties of boronized CoCrFeNiMn high entropy alloy in corrosive environments, *Surf Coat Technol* (2024) 131030. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131030>.
- [136] A. International, ASTM G99— 95a: Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus, *ASTM International* 1 (2017) 1–5.
- [137] S. Saucedo, S. Lascano, L. Béjar, G.O. Neves, E. Chicardi, C. Salvo, C. Aguilar, Study of the effect of the floating die compaction on mechanical properties of titanium foams, *Metals (Basel)* 10 (2020) 1–17. <https://doi.org/10.3390/met10121621>.
- [138] L. Lutterotti, P. Scardi, Simultaneous structure and size-strain refinement by the rietveld method, *J Appl Crystallogr* 23 (1990) 246–252. <https://doi.org/10.1107/S0021889890002382>.
- [139] L. Lutterotti, S. Matthies, H.-R. Wenk, MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction, *Newsletter of the CPD* 21 (1999) 14–15.
- [140] P. Scardi, L. Lutterotti, P. Maistrelli, Experimental determination of the instrumental broadening in the Bragg–Brentano geometry, *Powder Diffr* 9 (1994) 180–186. <https://doi.org/10.1017/S0885715600019187>.
- [141] R. Delhez, T.H. De Keijser, J.I. Langford, D. Louer, E.J. Mittemeijer, E.J. Sonneveld, Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method., 1993.
- [142] Th.H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer, A.B.P. Vogels, Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening, *J Appl Crystallogr* 15 (1982) 308–314. <https://doi.org/10.1107/s0021889882012035>.

- [143] B.E. Warren, B. E. Warren - X-ray diffraction, (1990).
- [144] B.H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? , Powder Diffr 21 (2006) 67–70. <https://doi.org/10.1154/1.2179804>.
- [145] S. Gražulis, A. Daškevič, A. Merkys, D. Chateigner, L. Lutterotti, M. Quirós, N.R. Serebryanaya, P. Moeck, R.T. Downs, A. Le Bail, Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration, Nucleic Acids Res 40 (2012) D420–D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>.
- [146] A. Ceramics, W.S. Precision, A.B. Hardness, V. Hardness, S. Hardness, K. Hardness, S. Hardness, Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials 1, (2012) 1–43. <https://doi.org/10.1520/E0384-11.2>.
- [147] ASTM International, Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle, Astm B962-13 i (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1520/B0962-17.2>.
- [148] A. Šalak, M. Selecká, Manganese in Powder Metallurgy Steels, Cambridge International Science Publishing Ltd., Cambridge, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-907343-75-9>.
- [149] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- [150] D.I. Enache, B. Rebours, M. Roy-Auberger, R. Revel, In situ XRD study of the influence of thermal treatment on the characteristics and the catalytic properties of cobalt-based Fischer-Tropsch catalysts, J Catal 205 (2002) 346–353. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3462>.
- [151] L. Kumar, P. Kumar, A. Narayan, M. Kar, Rietveld analysis of XRD patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite, Int Nano Lett 3 (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-8>.
- [152] O.D. Neikov, Mechanical Alloying, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-422-0.00003-3>.

- [153] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, Springer US, Boston, MA, 2009. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>.
- [154] A. Ali, Y.W. Chiang, R.M. Santos, X-Ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions, *Minerals* 12 (2022). <https://doi.org/10.3390/min12020205>.
- [155] B.S. Murty, M. Mohan Rao, S. Ranganathan, Milling maps and amorphization during mechanical alloying, *Acta Metallurgica Et Materialia* 43 (1995) 2443–2450. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(94\)00402-1](https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)00402-1).
- [156] B.S. Murty, S. Ranganathan, Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling, *International Materials Reviews* 43 (1998) 101–141. <https://doi.org/10.1179/imr.1998.43.3.101>.
- [157] B.J.M. Aikin, T.H. Courtney, The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying, *Metallurgical Transactions A* 24 (1993) 647–657. <https://doi.org/10.1007/BF02656633>.
- [158] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials*, Research 2019 (2019). <https://doi.org/10.34133/2019/4219812>.
- [159] Y. Xie, H. Cheng, Q. Tang, W. Chen, W. Chen, P. Dai, Effects of N addition on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering, *Intermetallics (Barking)* 93 (2018) 228–234. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.09.013>.
- [160] W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu, Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Intermetallics (Barking)* 56 (2015) 24–27. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.08.008>.

- [161] B. Yao, L. Liu, S.E. Liu, B.Z. Ding, W.H. Su, Y. Li, Effect of local pressure on the crystallization product of amorphous alloys induced by mechanical milling, *J Non Cryst Solids* 277 (2000) 91–97. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(00\)00319-7](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(00)00319-7).
- [162] R.B. Schwarz, R.R. Petrich, C.K. Saw, The synthesis of amorphous Ni–Ti alloy powders by mechanical alloying, *J Non Cryst Solids* 76 (1985) 281–302. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(85\)90005-5](https://doi.org/10.1016/0022-3093(85)90005-5).
- [163] M. Vaidya, A. Prasad, A. Parakh, B.S. Murty, Influence of sequence of elemental addition on phase evolution in nanocrystalline AlCoCrFeNi: Novel approach to alloy synthesis using mechanical alloying, *Mater Des* 126 (2017) 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.027>.
- [164] C.L. Chen, Suprianto, Microstructure and mechanical properties of AlCuNiFeCr high entropy alloy coatings by mechanical alloying, *Surf Coat Technol* 386 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125443>.
- [165] W. Ji, Z. Fu, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy, *J Alloys Compd* 589 (2014) 61–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>.
- [166] X.T. Luo, C.J. Li, G.J. Yang, Correlations between milling conditions and iron contamination, microstructure and hardness of mechanically alloyed cubic BN particle reinforced NiCrAl matrix composite powders, *J Alloys Compd* 548 (2013) 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.095>.
- [167] B.B. Fernandes, G. Rodrigues, G.C. Coelho, A.S. Ramos, On iron contamination in mechanically alloyed Cr-Si powders, *Materials Science and Engineering: A* 405 (2005) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.003>.
- [168] G. Zhu, Y. Liu, J. Ye, Early high-temperature oxidation behavior of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloy binder,

Int J Refract Metals Hard Mater 44 (2014) 35–41.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.01.005>.

- [169] G. Zhu, Y. Liu, J. Ye, Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder, *Mater Lett* 113 (2013) 80–82. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.087>.
- [170] P. Sathiyamoorthi, J. Basu, S. Kashyap, K.G. Pradeep, R.S. Kottada, Thermal stability and grain boundary strengthening in ultrafine-grained CoCrFeNi high entropy alloy composite, *Mater Des* 134 (2017) 426–433. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.053>.
- [171] C.S. Tedmon, The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys, *J Electrochem Soc* 113 (1966) 766. <https://doi.org/10.1149/1.2424115>.
- [172] A. Šalák, M. Selecká, R. Bureš, Manganese in ferrous powder metallurgy, *Powder Metallurgy Progress* 1 (2001) 41–58. http://www.imr.saske.sk/pmp/issue/1-2001/pmp_vol01_no1_p041-058.pdf.
- [173] M. Selecká, A. Šalák, Manganese Gas-Phase Alloying of Sintered Steels Analysed By Dilatometry : Effect of Carbon , Base Powders and Manganese Carrier, 8 (2008) 7–23.
- [174] E. Hryha, E. Dudrova, L. Nyborg, Critical aspects of alloying of sintered steels with manganese, *Metall Mater Trans A Phys Metall Mater Sci* 41 (2010) 2880–2897. <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0357-5>.
- [175] M. Mohd Rashidi, M.H. Idris, Effect of inoculation on microstructure, mechanical and corrosion properties of high manganese ductile Ni-resist alloy, *Mater Des* 51 (2013) 861–869. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.064>.
- [176] Y. Muramatsu, S. Wanikawa, M. Ohtaguchi, H. Okada, F. Abe, Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength, *Mater Trans* 46 (2005) 681–686. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.681>.

- [177] R. Juárez, J.J. Suñol, R. Berlanga, J. Bonastre, L. Escoda, The effects of process control agents on mechanical alloying behavior of a Fe-Zr based alloy, *J Alloys Compd* 434–435 (2007) 472–476. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.108>.
- [178] I. Moravcik, A. Kubicek, L. Moravcikova-Gouvea, O. Adam, V. Kana, V. Pouchly, A. Zadera, I. Dlouhy, The origins of high-entropy alloy contamination induced by mechanical alloying and sintering, *Metals (Basel)* 10 (2020) 1–15. <https://doi.org/10.3390/met10091186>.
- [179] B.B. Fernandes, G. Rodrigues, G.C. Coelho, A.S. Ramos, On iron contamination in mechanically alloyed Cr-Si powders, *Materials Science and Engineering: A* 405 (2005) 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.06.003>.
- [180] Y.P. Wang, B.S. Li, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu, Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A* 491 (2008) 154–158. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.01.064>.
- [181] L. Li, R.D. Kamachali, Z. Li, Z. Zhang, Grain boundary energy effect on grain boundary segregation in an equiatomic high-entropy alloy, *Phys Rev Mater* 4 (2020) 27–31. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.053603>.
- [182] A. Takeuchi, A. Inoue, Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, *Mater Trans* 46 (2005) 2817–2829.
- [183] R. Agarwal, R. Sonkusare, S.R. Jha, N.P. Gurao, K. Biswas, N. Nayan, Understanding the deformation behavior of CoCuFeMnNi high entropy alloy by investigating mechanical properties of binary ternary and quaternary alloy subsets, *Mater Des* 157 (2018) 539–550. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.046>.

- [184] M.R. Kessler, Advanced topics in characterization of composites, Trafford publishing, 2004.
- [185] N. Hfidhi, O. Kammoun, T. Bataille, H. Naïli, Structure Evolution and Thermal Decomposition of Supramolecular and Lamellar Hybrid Sulfates Templated by 4-Aminopyridinium, *J Inorg Organomet Polym Mater* 31 (2021) 4165–4176. <https://doi.org/10.1007/s10904-021-02089-9>.
- [186] I.E. Åkerblom, D.O. Ojwang, J. Grins, G. Svensson, A thermogravimetric study of thermal dehydration of copper hexacyanoferrate by means of model-free kinetic analysis, *J Therm Anal Calorim* 129 (2017) 721–731. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6280-x>.
- [187] Z. Zhang, Y. Zhou, E.J. Lavernia, Amorphization and crystallization in Al-Ni-La during mechanical milling, *J Alloys Compd* 466 (2008) 189–200. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.107>.
- [188] V.K. Portnoi, A. V. Leonov, S.E. Filippova, A.N. Streletskii, A.I. Logacheva, Mechanochemical synthesis and heating-induced transformations of a high-entropy Cr-Fe-Co-Ni-Al-Ti alloy, *Inorganic Materials* 50 (2014) 1202–1211. <https://doi.org/10.1134/S0020168514120188>.
- [189] T.C. Ehlert, A mass spectrometric study of the sublimation of manganese, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 31 (1969) 2705–2710. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(69\)80184-3](https://doi.org/10.1016/0022-1902(69)80184-3).
- [190] Z. Xu, J. Du, C. Zhuang, S. Huang, C. Wang, Q. shen, Evolution of aluminum particle-involved phase transformation and pore structure in an elemental Fe–Mn–Al–C powder compact during vacuum sintering, *Vacuum* 175 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109289>.
- [191] C. Zhuang, Z. Xu, S. Huang, Y. Xia, C. Wang, Q. Shen, In situ synthesis of a porous high-Mn and high-Al steel by a novel two-step pore-forming technique in vacuum sintering, *J Mater Sci Technol* 39 (2020) 82–88. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12613-022-2568-3>.

- [192] W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.W. Moon, J.H. Perepezko, DTA and heat-flux DSC measurements of alloy melting and freezing, 2007. <https://doi.org/10.1016/B978-008044629-5/50005-7>.
- [193] J.I. Lee, K. Tsuchiya, W. Tasaki, H.S. Oh, T. Sawaguchi, H. Murakami, T. Hiroto, Y. Matsushita, E.S. Park, A strategy of designing high-entropy alloys with high-temperature shape memory effect, *Sci Rep* 9 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49529-8>.
- [194] O. Stryzhyboroda, V.T. Witusiewicz, S. Gein, D. Röhrens, U. Hecht, Phase Equilibria in the Al–Co–Cr–Fe–Ni High Entropy Alloy System: Thermodynamic Description and Experimental Study, *Front Mater* 7 (2020). <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00270>.
- [195] V.A. Drebuschak, Thermophysical theory of DSC melting peak, *J Therm Anal Calorim* 109 (2012) 545–553. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2216-7>.
- [196] N.G. Jones, A. Frezza, H.J. Stone, Phase equilibria of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A* 615 (2014) 214–221. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.07.059>.
- [197] Y. Pan, J.L. Baptista, Chemical instability of SiC in presence of transition metals.pdf, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 2017–2026.
- [198] S. Shu, P.B. Wells, N. Almirall, G.R. Odette, D.D. Morgan, *Acta Materialia* Thermodynamics and kinetics of core-shell versus appendage co-precipitation morphologies : An example in the Fe-Cu-Mn-Ni-Si system, 157 (2018) 298–306.
- [199] B. Hu, H. Xu, S. Liu, Y. Du, C. He, C. Sha, D. Zhao, Y. Peng, Experimental investigation and thermodynamic modeling of the Mn-Ni-Si system, *CALPHAD* 35 (2011) 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.05.001>.
- [200] TUINSTRAL F, KOENIG JL, Raman Spectrum of Graphite, *Journal of Chemical Physics* 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.

- [201] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid State Commun* 143 (2007) 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- [202] M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, L.G. Cançado, A. Jorio, R. Saito, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 1276–1291. <https://doi.org/10.1039/b613962k>.
- [203] A. Jorio, Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology, *ISRN Nanotechnology 2012* (2012) 1–16. <https://doi.org/10.5402/2012/234216>.
- [204] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Disorder Effects in the Raman Spectra of sp² Carbons, *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems* (2011) 299–325. <https://doi.org/10.1002/9783527632695.ch13>.
- [205] P.H. Tan, S. Dimovski, Y. Gogotsi, Raman scattering of non-planar graphite: Arched edges, polyhedral crystals, whiskers and cones, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 362 (2004) 2289–2310. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1442>.
- [206] C.D. Zappiello, D.M. Nanicuacia, W.N.L. Dos Santos, D.L.F. Da Silva, L.H. Dall'antônia, F.M. De Oliveira, D.N. Clausen, C.R.T. Tarley, Solid Phase Extraction to On-Line Preconcentrate Trace Cadmium Using Chemically Modified Nano-Carbon Black with 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane, *J Braz Chem Soc* 27 (2016) 1715–1726. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20160052>.
- [207] G. Greenidge, J. Erlebacher, Porous graphite fabricated by liquid metal dealloying of silicon carbide, *Carbon N Y* 165 (2020) 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.04.028>.
- [208] Z.G. Cambaz, G. Yushin, S. Osswald, V. Mochalin, Y. Gogotsi, Noncatalytic synthesis of carbon nanotubes, graphene and graphite on SiC, *Carbon N Y* 46 (2008) 841–849. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.013>.

- [209] A. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [210] V.W. Brar, G.G. Samsonidze, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A.K. Swan, M.S. Ünlü, B.B. Goldberg, A.G. Souza Filho, A. Jorio, Second-order harmonic and combination modes in graphite, single-wall carbon nanotube bundles, and isolated single-wall carbon nanotubes, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 66 (2002) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155418>.
- [211] R. Rao, R. Podila, R. Tsuchikawa, J. Katoch, D. Tishler, A.M. Rao, M. Ishigami, Effects of layer stacking on the combination raman modes in graphene, *ACS Nano* 5 (2011) 1594–1599. <https://doi.org/10.1021/nn1031017>.
- [212] C. Cong, T. Yu, R. Saito, G.F. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Second-order overtone and combination raman modes of graphene layers in the range of 1690-2150 cm⁻¹, *ACS Nano* 5 (2011) 1600–1605. <https://doi.org/10.1021/nn200010m>.
- [213] Z.H. Ni, W. Chen, X.F. Fan, J.L. Kuo, T. Yu, A.T.S. Wee, Z.X. Shen, Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 77 (2008) 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115416>.
- [214] M. Bechelany, A. Brioude, D. Cornu, G. Ferro, P. Miele, A Raman spectroscopy study of individual SiC nanowires, *Adv Funct Mater* 17 (2007) 939–943. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600816>.
- [215] M. Hundhausen, R. Püsche, J. Röhr, L. Ley, Characterization of defects in silicon carbide by Raman spectroscopy, *Phys Status Solidi B Basic Res* 245 (2008) 1356–1368. <https://doi.org/10.1002/pssb.200844052>.
- [216] M. V. Barbosa, G. Hammes, C. Binder, A.N. Klein, J.D.B. De Mello, Physicochemical characterisation of tribolayers by micro-Raman and GDOES

analyses, Tribol Int 81 (2015) 223–230.
<https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.09.008>.

- [217] J.D.B. De Mello, C. Binder, G. Hammes, R. Binder, A.N. Klein, Tribological behaviour of sintered iron based self-lubricating composites, Friction 5 (2017) 285–307. <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0186-2>.
- [218] M. Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, Geophys J Int 177 (2009) 941–948. <https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04122.x>.
- [219] N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Mechanical alloying of the Fe-Zr system. Correlation between input energy and end products, Il Nuovo Cimento D 13 (1991) 459–476. <https://doi.org/10.1007/BF02452130>.
- [220] A. Hodaie, A. Ataie, E. Mostafavi, Intermediate milling energy optimization to enhance the characteristics of barium hexaferrite magnetic nanoparticles, J Alloys Compd 640 (2015) 162–168. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.230>.
- [221] M. Abdellaoui, E. Gaffet, The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: Mathematical treatment, Acta Metallurgica Et Materialia 43 (1995) 1087–1098. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(95\)92625-7](https://doi.org/10.1016/0956-7151(95)92625-7).

7. Anexos

7.1. Procedimiento experimental

7.1.1. Estudio de molienda

Los pasos desarrollados, se describen a continuación.

1. Se masan 100 bolas de 6 mm, y 16 bolas de 10 mm.
2. Se ingresan los polvos elementales, ácido esteárico, contenedores y bolas a la cámara de guantes con atmosfera de argón.
3. Se añaden los polvos a los contenedores, según la proporción en peso correspondiente, según se indica en la Tabla 6, para las aleaciones Ni50 y Ni25.
4. Se añade 2 % en peso de ácido esteárico, según corresponda para cada aleación.
5. Los contenedores son cerrados con parafilm y cinta adhesiva, y luego extraídos de la cámara de guantes.
6. Se pesan los recipientes y se añaden pesos según corresponda, para que estos tengan mismo peso al momento de ingresar al molino.
7. Se programa el molino con las condiciones indicadas anteriormente, en donde el tiempo para la primera extracción de muestras corresponde a 2 horas de molienda efectiva.
8. Se ingresan los viales a la cámara de guantes, donde se retiran los sellos y se extraen 0.25 gramos de muestra en tubos Eppendorf.
9. Se repiten los pasos 5, 6, 7 y 8, para obtener muestras a las 5, 10, 15, 30, 50, 75, 100, 130, 160, 200 y 230 horas de molienda efectiva.

7.1.2. Mezclado y compactación

Los pasos desarrollados, se describen a continuación:

1. Los polvos aleados son molidos por 1 hora a 250 rpm con los mismos contenedores y bolas utilizados en el estudio de molienda. Proceso realizado en ambiente de argón.

2. Se realiza la mezcla de polvos aleados con 5 % en peso de SiC en recipientes de vidrio de 50 ml, a 76 rpm por 30 minutos.
3. Se pesan 1.8 gramos de polvos mezclados y no mezclados en tubos Eppendorf.
4. Se realiza limpieza con etanol de los componentes de compactación que están en contacto con los polvos a compactar, punzones, esclavos y cavidad de la matriz de 8 mm, para luego lubricar sus superficies con estearato de zinc.
5. Se dispone los polvos y el equipo de compactación según está indicado en la Figura 8, en donde la secuencia de armado corresponde a, punzón inferior, matriz, esclavo inferior, polvos, esclavo superior y por último el punzón superior. Los polvos son añadidos utilizando un embudo de vidrio.
6. La secuencia de compactación corresponde a una precarga de 10 MPa, luego a 200 MPa por 1 minuto, por último, se ejerce una presión de 450 MPa por 5 minutos. El proceso de carga se desarrolla a una velocidad de 0.5 mm/min.
7. Las aleaciones compactadas son extraídas por la parte superior de la matriz, utilizando el punzón inferior

7.1.3. Sinterización

Los pasos desarrollados, se describen a continuación:

1. Se depositaron las aleaciones compactadas en el interior del horno, en un recipiente de alúmina, tipo bote.
2. Se cierra la cámara del horno, y luego se activa el sistema de enfriamiento el cual solo actúa en las tapas del crisol tubular del horno.
3. Se realizan 5 purgas en la cámara tubular del horno, con argón mezclado con 5 % en volumen de gas hidrogeno.
4. Se abre la salida de gases del horno tubular, y se ajusta el flujo de gas a 30 ml/min, con una presión de 1.01 bar.
5. Se inicia el ciclo de sinterizado, programado según se muestra en la Figura 36.

6. Una vez terminado el proceso de sinterización, se apaga el sistema de enfriamiento del horno y se cierra el ingreso de gas a la cámara tubular.
7. Se abre la tapa del horno y se extraen las muestras.

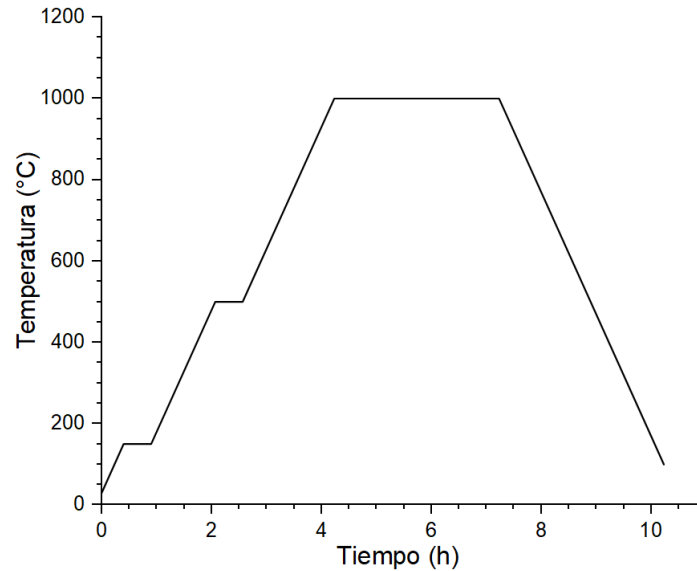


Figura 36. Ciclo de sinterización.

7.2. Cálculo de energía transferida en el proceso de molienda

La energía transferida (E_t) a los polvos puede ser determinado utilizando el método propuesto por Burgio et al. [219], Ec. 11, donde f es la frecuencia de impacto de las bolas [219,220], ΔE_b^* es la energía liberada por todas las bolas, N_b es el número de bolas, t es el tiempo de molienda, y w_p la masa de polvos en el vial.

$$E_t = \frac{f \Delta E_b^* N_b t}{w_p} \quad \text{Ec. 11}$$

La frecuencia de impacto de las bolas (f) puede ser determinado a partir de la velocidad angular, Ec. 12 [220], donde Ω es la velocidad angular del plato, ω es la velocidad angular del vial y k es la constante de proporcionalidad y es aproximadamente a 1. La razón de velocidad angular (VR) de la molienda, específico para cada molino, está dado por la Ec. 13.

$$f = k \left(\frac{\Omega - \omega}{2\pi} \right) \quad \text{Ec. 12}$$

$$VR = \frac{\Omega}{\omega} \quad \text{Ec. 13}$$

La energía liberada por todas las bolas ΔE_b^* puede ser calcula por la Ec. 14, donde φ_b es el factor de correlación para diferentes grados de llenado de vial [155,219], y ΔE_b es la energía de impacto liberada por cada bola individual.

$$\Delta E_b^* = \varphi_b \Delta E_b \quad \text{Ec. 14}$$

El ΔE_b puede ser calculado por la Ec. 15 [219], donde E_b es la energía que posee la bola cuando es lanzada y E_s es la energía residual de la bola después de una sucesión corta de golpes. El E_b se calcula mediante la Ec. 16 donde m_b es la masa de una bola y V_b es la velocidad residual de una bola al separarse de las murallas del vial [155,219]. La E_s es obtenida usando la Ec. 17, donde V_s es la velocidad de la bola después del golpe [219,221]. En las Ec. 18 y Ec. 19, R_p es el radio del plato, R_v el radio del vial y r_b es el radio de la bola.

$$\Delta E_b = E_b - E_s \quad \text{Ec. 15}$$

$$E_b = \frac{1}{2} m_b V_b^2 \quad \text{Ec. 16}$$

$$E_s = \frac{1}{2} m_b V_s^2 \quad \text{Ec. 17}$$

$$V_b = \left((\Omega R_p)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 \left(1 - 2 \frac{\omega}{\Omega} \right) \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 18}$$

$$V_s = \left((\Omega R_p)^2 + \omega^2 (R_v - r_b)^2 + 2\Omega\omega R_p (R_v - r_b) \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 19}$$

El φ_b puede ser obtenido desde medidas experimentales, pero hay una forma sencilla de calcularlo mediante la Ec. 20, donde n_v es la fracción de empaquetamiento del vial en un arreglo cubico simple de bolas y es dado por la Ec. 21 [219] y $N_{b,v}$ es el número total de bolas que el vial puede acomodar en un arreglo cubico simple. Este parámetro es obtenido mediante la Ec. 22, donde D_v es el diámetro interno del vial, H_v es la altura del vial y d_b es el diámetro de bola.

$$\varphi_b = 1 - n_v^\varepsilon \quad \text{Ec. 20}$$

$$n_v = \frac{N_b}{N_{b,v}} \quad \text{Ec. 21}$$

$$N_{b,v} = \frac{\pi D_v^2 H_v}{4 d_b^3} \quad \text{Ec. 22}$$

Para encontrar el parámetro ε en la Ec. 20, Burgio et al. [219] introdujo el parámetro n_s de la Ec. 23, donde $n_{b,s}$ es el número de bolas necesarias para cubrir, en un arreglo cubico simple, un tercio de la superficie interna del vial y puede ser calculado mediante la Ec. 24. Las condiciones de borde para el parámetro ϕ_b son: (i) $\phi_b = 1$ cuando $n_v = 1$, el vial está completamente vacío, (ii) $\phi_b = 0$ cuando $n_v = 1$, el vial está completamente lleno y (iii) ϕ_b es cercano a 1 (por ejemplo 0.95) para $n_v = 1$, donde se asume que la tercera parte de la superficie interna del vial está llena (la obstaculización reciproca de la bola es despreciable). Finalmente, el parámetro ε puede ser calculado usando la (iii) condición de borde, utilizando la Ec. 25.

$$n_s = \frac{N_b}{N_{b,s}} \quad \text{Ec. 23}$$

$$N_{b,s} = \frac{\pi(D_v - d_b)H_v}{3d_b^2} \quad \text{Ec. 24}$$

$$0.95 = 1 - \left(\frac{N_{b,s}}{N_{b,v}} \right)^\varepsilon \quad \text{Ec. 25}$$

La energía total transferida E_t obtenida en la Ec. 11 es función del tamaño de bola, por lo tanto, se debe estimar un valor promedio de energía cuando se utilizan diferentes tamaños de bolas en el proceso de aleado mecánico. La energía promedio transferida, E_P , es calculada según la Ec. 26, en donde i corresponde al conjunto de las bolas con diferente tamaño, $N_{b,i}$ es el número de bolas correspondiente al tamaño de bolas i , N_t es el número de bolas total y $E_{t,i}$ es la energía total transferida correspondiente al tamaño de bolas i .

$$E_P = \sum_i \frac{N_{b,i}}{N_t} E_{t,i} \quad \text{Ec. 26}$$

Los parámetros y condiciones de molienda están indicados en la Tabla 14.

Tabla 14: Lista de los parámetros operacionales del estudio de molienda.

Marca	Across international
Modelo	PQ-N04.220
Diámetro efectivo del plato (mm)	170
Diámetro interno del vial (mm)	52
Altura del vial (mm)	48
Razón de velocidad angular	-1
Velocidad angular del plato (rpm)	350
Cantidad de polvos (g)	15.7
Número de bolas de 6mm	100
Número de bolas de 10mm	16

7.3. Patrones DRX analizados mediante tratamiento de Rietveld

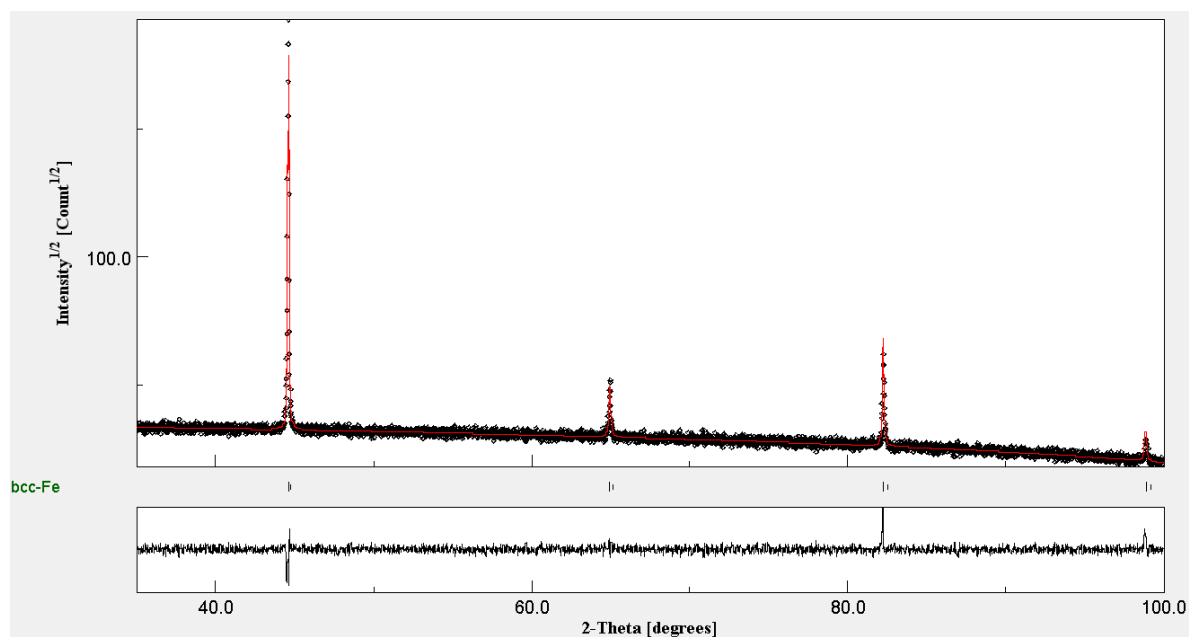


Figura 37. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Fe.

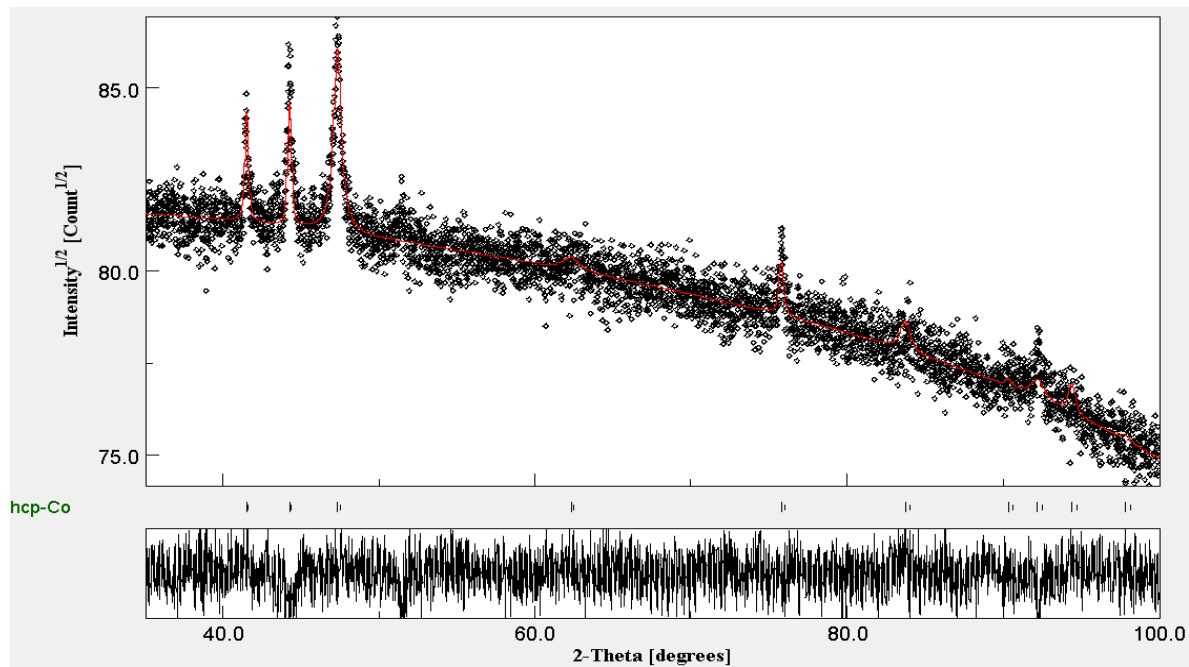


Figura 38. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Co.

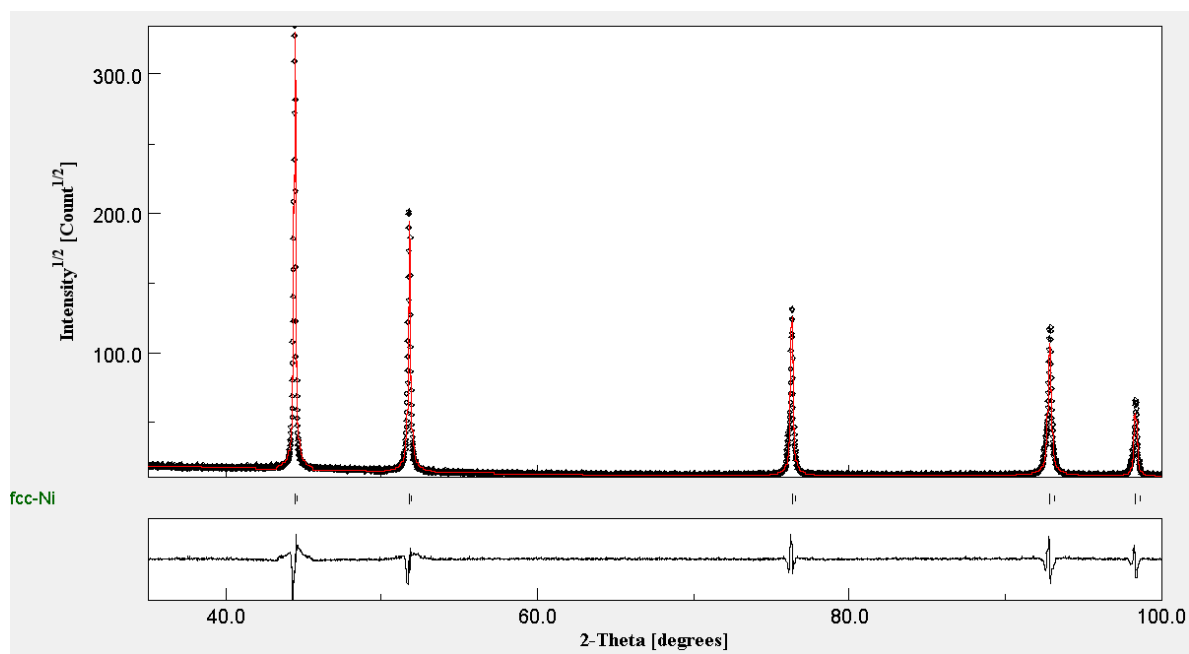


Figura 39. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Ni.

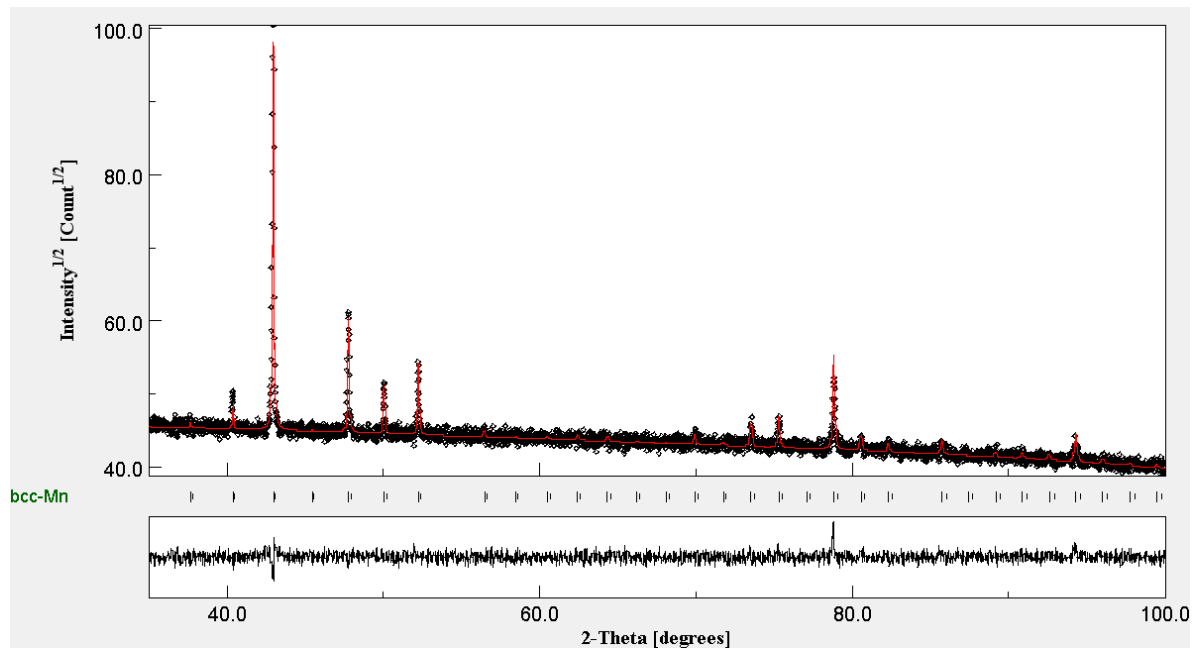


Figura 40. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Mn.

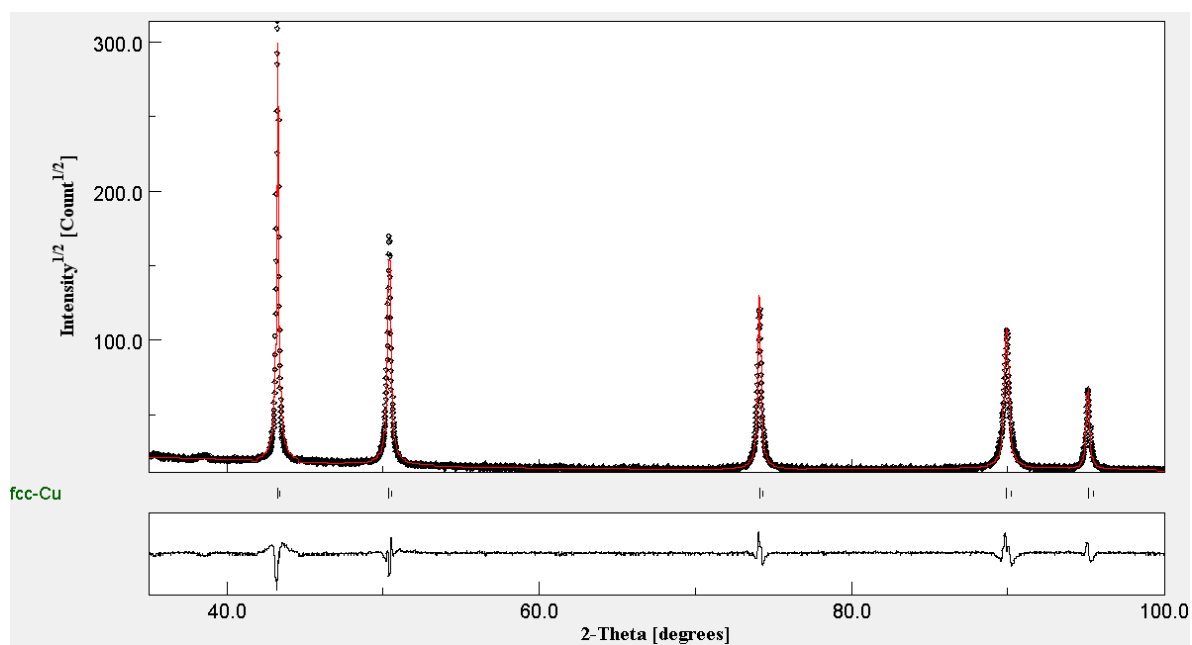


Figura 41. Tratamiento de Rietveld de los patrones de DRX de los polvos de Cu.

7.4. Datos de desgaste de los ensayos tribológicos

Tabla 15. Pérdida de masa, volumen perdido y tasa de desgaste de los pines ensayados.

Aleación	Pérdida de masa [g]	Volumen perdido [mm³]	Tasa de desgaste x10⁻⁵ [mm³/Nm]
Ni50	0.0526 +/- 0.0104	6.79 +/- 1.34	29.44 +/- 5.81
Ni50+SiC	0.0145 +/- 0.0026	1.96 +/- 0.35	8.5 +/- 1.5
Ni25	0.0529 +/- 0.0126	6.86 +/- 1.64	29.74 +/- 7.09
Ni25+SiC	0.0145 +/- 0.0071	2.01 +/- 0.98	8.73 +/- 4.24