

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Facultad de Física

Departamento de Física de la Materia Condensada



Trabajo de Fin de Grado

Caracterización magnética y estructural de  
aleaciones de alta entropía ricas en hierro  
producidas por aleado mecánico

Tutor: Javier S. Blázquez Gámez

**Lucía Santiago Andrades**

Doble Grado en Física y Matemáticas

2022/2023



# Caracterización magnética y estructural de aleaciones de alta entropía ricas en hierro producidas por aleado mecánico

Tutor: Javier S. Blázquez Gámez

**Lucía Santiago Andrades**

## Resumen

Las aleaciones de alta entropía (HEAs) se han convertido en una de las líneas de investigación punteras de la última década gracias su enorme campo composicional.

Técnicas de producción de estructuras metaestables, como el aleado mecánico por molienda o el enfriamiento ultrarrápido, pueden dar lugar a soluciones sólidas supersaturadas que permiten extender la formación de HEAs frente a técnicas de producción de aleaciones más convencionales. Esta idea es la que se pretende explorar en este trabajo, sintetizando a partir de una mezcla de elementos puros las aleaciones:  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ . Para ambas aleaciones, cuyas composiciones y microestructuras se han estudiado en diferentes tiempos de molienda mediante XRF y XRD, se han conseguido formar HEAs, ambas con una fase fcc de comportamiento, a priori, paramagnético a temperatura ambiente (caracterizado mediante espectroscopía Mössbauer y VSM). Se ha estudiado, además, la estabilidad térmica de las HEAs mediante tratamiento en DSC, siendo la HEA de la aleación con Mn térmicamente estable hasta los 640 K, mientras que en el caso de la aleación con Cr se tiene una transición mucho más suave que pudiera ser indicativa de la existencia de una fase bcc.

Un problema que ha aparecido durante la molienda, realizada en molino planetario de bolas, ha sido la adhesión de ambas muestras a las bolas y paredes de los viales debido a la ductilidad de los elementos usados. Esto ha permitido estudiar el uso del B como abrasivo para desprender las muestras y ver su efecto en la estructura de estas, añadiendo al estudio las aleaciones de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}\text{B}_{1,3}$ , que también se han caracterizado composicional, microestructural, térmica y magnéticamente. Además, con la adición de B a la composición, se ha podido concluir que la entropía configuracional no es la única contribución relevante en la formación de HEAs pues, pese al aumento de la entropía configuracional de la composición, aparecen varias fases y, por tanto, se destruye la HEA obtenida.

# Magnetic and structural characterization of Fe-containing high entropy alloys produced by mechanical alloying.

Tutor: Javier S. Blázquez Gámez

**Lucía Santiago Andrades**

## **Abstract**

High entropy alloys (HEAs) have become a prominent area of research in the past decade due to their extensive compositional range.

Techniques like mechanical alloying through milling or ultrafast cooling enable the production of metastable structures and they can result in supersaturated solid solutions that extend the formation of HEAs beyond more conventional alloy production techniques. In this work, we aim to explore this idea by synthesizing two alloys:  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  and  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , from a mixture of pure elements. For both alloys, we have studied their compositions and microstructures at different milling times using XRF and XRD analysis. As a result, we have successfully formed HEAs characterized by an fcc phase. These HEAs demonstrate, a priori, paramagnetic behavior at room temperature, as determined by Mössbauer and VSM spectroscopy. The thermal stability of the HEAs was also studied via DSC treatment. The Mn HEA displayed thermal stability up to 640 K, whereas the Cr HEA exhibited a much smoother transition, which could be indicative of the presence of a bcc phase.

During the milling process, conducted in a planetary ball mill, a challenge arose due to the adhesion of both samples to the balls and vials walls, which can be attributed to the ductility of the elements used. This has provided an opportunity to study the use of B as an abrasive to detach the samples and observe its effect on their structure. As part of the study, we have also characterized the alloys:  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  and  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}\text{B}_{1,3}$ , examining their composition, microstructure, thermal behaviour and magnetic properties. Furthermore, the addition of B to the composition has allowed us to conclude that the configurational entropy is not the only significant factor in HEAs formation. Despite the increase in configurational entropy resulting from the B addition, the presence of multiple phases indicates the destruction of the obtained HEAs.

# Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis padres y a mi hermana, por darme esa confianza que ni yo misma tenía, gracias por no soltarme nunca de la mano y hacerme ser quien soy.

A mi tutor, Javier S. Blázquez Gámez, por todo el tiempo dedicado y darme la oportunidad de realizar este proyecto. También a Antonio Vidal Crespo y Jhon J. Ipus Bados por ayudarme en el desarrollo de las distintas técnicas. Gracias a todos por su paciencia, disponibilidad y dedicación.

A todos mis compañeros de clase, juntos nos hemos apoyado y gracias a eso hemos podido seguir adelante.

A esa persona que siempre confió en mí y apostó por mí incluso en los peores momentos, espero que estés donde estés sigas estando orgulloso de tu nieta, gracias abuelo.

Por último, me gustaría también agradecer a esa persona que me ha soportado a diario, viéndome reír y llorar, a mi compañero no sólo de piso sino también de vida.

De verdad, a todos, muchas gracias de corazón.

# Índice

<b>1. Introducción y objetivos</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivos . . . . .	3
1.2. Predicción de la formación de HEAs . . . . .	3
<b>2. Técnicas experimentales empleadas</b>	<b>7</b>
2.1. Aleado mecánico (MA, de “ <i>mechanical alloying</i> ”) . . . . .	7
2.2. Fluorescencia de rayos X (XRF, de “ <i>X-ray fluorescence</i> ”) . . . . .	11
2.3. Difracción de rayos X (XRD, de “ <i>X-ray diffraction</i> ”) . . . . .	11
2.4. Espectroscopía Mössbauer (MS, de “ <i>Mössbauer spectroscopy</i> ”) . . . . .	15
2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC, de “ <i>differential scanning calorimetry</i> ”) . . . . .	20
2.6. Magnetometría de muestra vibrante (VSM, de “ <i>vibrating sample magnetometer</i> ”) . . . . .	21
<b>3. Desarrollo experimental</b>	<b>22</b>
3.1. Síntesis de las aleaciones mediante aleado mecánico . . . . .	23
3.2. Fluorescencia de rayos X . . . . .	24
3.3. Difracción de rayos X . . . . .	24
3.4. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	25
3.5. Calorimetría diferencial de barrido . . . . .	25

3.6. Magnetometría de muestra vibrante . . . . .	26
<b>4. Resultados y análisis</b>	<b>26</b>
4.1. Caracterización y evolución composicional de las muestras . . . . .	26
4.2. Caracterización microestructural y estabilidad térmica . . . . .	30
4.2.1. Composiciones sin boro . . . . .	30
4.2.2. Composiciones con boro . . . . .	34
4.3. Caracterización magnética . . . . .	36
4.3.1. Espectroscopía Mössbauer . . . . .	36
4.3.2. Ciclos de histéresis y relación con Mössbauer . . . . .	41
<b>5. Conclusiones</b>	<b>44</b>

# 1. Introducción y objetivos

En el año 2004, Cantor [1] y Yeh [2], de forma paralela, marcaron el comienzo de una nueva era en el desarrollo de materiales: las aleaciones de alta entropía (HEAs). Hasta ese momento, el desarrollo de un nuevo material se basaba en la selección de un componente mayoritario o aleación conocida con la propiedad principal deseada y la adición de otros elementos para dotar a dicho material de otras propiedades secundarias [3]. Por el contrario, las HEAs son aleaciones con múltiples componentes, ninguno de ellos mayoritario, basándose en la idea de que su alta entropía configuracional estabiliza la formación de una solución sólida frente a intermetálicos o sistemas multifásicos.

La forma convencional de desarrollar aleaciones ha hecho que se conocieran mucho mejor las propiedades y características de los materiales basados en uno o dos componentes, es decir, aleaciones que se encuentran cercanas a los bordes y esquinas de los diagramas de fase, mientras que las de aleaciones en el centro de los mismos eran mucho menos conocidas (Figura 1). Simplemente extendiendo los límites de los métodos convencionales (añadiendo más componentes en mayores cantidades o sustituyendo elementos individuales por elementos multicomponentes equiatómicos similares) se han conseguido nuevos materiales con propiedades muy interesantes.

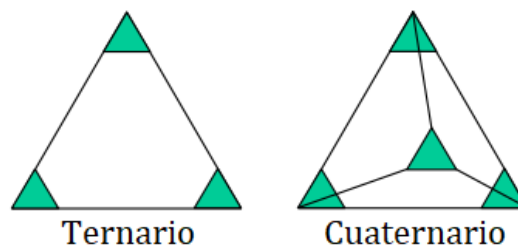


Figura 1: Diagramas de fase ternarios y cuaternarios donde las regiones verdes indican las zonas bien conocidas mientras en blanco se muestran las menos conocidas [3].

Estas propiedades de las HEAs las han llevado a convertirse, posiblemente, en la línea de investigación en metalurgia con mayor crecimiento de la última década [4], observándose el comportamiento exponencial de la Figura 2 en el número de publicaciones al año sobre HEAs.

Debido a este gran impacto, un gran número de definiciones e interpretaciones de las HEAs han ido surgiendo. A continuación, se introducirán las dos definiciones más básicas y que se basan en dos propiedades diferentes: composición y entropía [5].



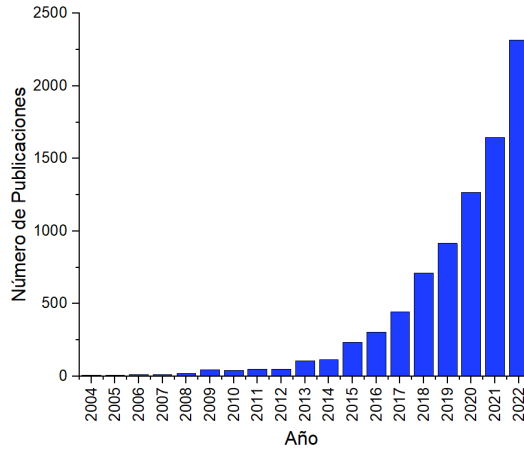


Figura 2: Número de publicaciones sobre HEAs al año obtenido de Scopus usando las *keywords*: “high”, “entropy”, “alloys” y limitando la búsqueda a “Materials Science”.

Por un lado, se pueden definir como aquellas aleaciones compuestas por cinco o más elementos principales, cada uno con concentraciones de entre el 35 y el 5 % at. El problema de esta definición, basada en la composición, es que no impone ningún mínimo a la entropía configuracional ni requiere una única fase. Por otro lado, surge otra definición de la mera denominación de “alta entropía” en la que se establece que su entropía configuracional debe ser mayor que  $1,61R$ , donde  $R$  es la constante universal de los gases. La entropía configuracional se puede estimar mediante la fórmula de Boltzmann, suponiendo que cada átomo ocupe posiciones aleatorias dentro de la red. Sin embargo, dicha entropía puede cambiar con la temperatura, por todo ello, se presupone que la aleación se puede representar por un único estado (como solución líquida o como solución sólida a alta temperatura) donde los diferentes átomos ocupan posiciones aleatorias en la red, caracterizando a la aleación por la máxima entropía posible.

Aunque hay muchas más interpretaciones, en este trabajo se seguirá el punto de vista de la HEA como una solución sólida con una sola fase siendo así el principal objetivo de este trabajo la obtención mediante aleado mecánico (MA) de polvos de HEAs de una sola fase con las composiciones que se expondrán a lo largo de esta sección.

Las técnicas de producción de materiales que mejor permiten controlar su microestructura y, por tanto, sus propiedades se basan en el procesado de los mismos bajo condiciones de no equilibrio [6]. El aleado mecánico es una de estas técnicas de no equilibrio para la producción de materiales nanocristalinos que consiste en la molienda de polvos de elementos puros. Con esta técnica, se pueden producir compuestos cuasicristalinos, intermetálicos,

amorfos, etc. Además, también permite extender la solubilidad incluso para sistemas inmiscibles, lo que puede deberse a una mayor velocidad de difusión causada por el tamaño nanométrico de los cristales que componen las partículas de polvo [7].

## 1.1. Objetivos

Como ya se ha explicado, se pretende sintetizar dos HEAs con dos composiciones distintas y, a su vez, probar el potencial del aleado mecánico para la síntesis de HEAs en composiciones que, mediante técnicas más convencionales, no se consiguen como una única fase.

Se considera interesante el caso del  $\text{CoFeNiCrAl}_x$  [8]. Se observa que para valores de  $x$  entre 0 y 0,375 se obtiene una sola fase fcc, mientras que para valores entre 1,25 y 2, se obtiene una bcc, aunque también se puede obtener una mezcla de bcc y B2. Sin embargo, para valores de  $x$  intermedios, aparece una mezcla de fases bcc y fcc, todo ello realizado mediante horno de arco eléctrico. Por este motivo, una de las aleaciones sintetizadas ha sido  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ . Por otro lado, también se sintetizó  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$  a fin de estudiar una composición similar en la que se sustituye el Cr por Mn.

Para altos tiempos de molienda apareció un problema asociado a la ductilidad de los elementos utilizados: ambas muestras se adhirieron totalmente a las bolas y paredes de los viales por lo que, a partir de ese momento, resultaba imposible obtener más muestra. Para solventar esto, se decidió añadir boro a las mezclas con el fin de utilizar su poder abrasivo para desprenderlas [9]. Por ello, otro de los objetivos ha sido el estudio y la descripción del efecto del boro en la estructura y propiedades de las muestras con una composición estimada de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}\text{B}_{1,3}$ .

## 1.2. Predicción de la formación de HEAs

Para poder predecir la formación de una solución sólida en una HEA, se suele utilizar la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ); sin embargo, este es un problema difícil de abordar, por lo que se asume que  $\Delta G \propto \Delta G_{mix}$ , donde  $\Delta G_{mix}$  es la energía libre de mezcla de la fase

líquida [10]. Esta  $\Delta G_{mix}$  puede expresarse como:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

donde  $T$  es la temperatura,  $\Delta H_{mix}$  la entalpía de mezcla y  $\Delta S_{mix}$  la entropía configuracional.

Para la estimación de la entalpía de mezcla en una HEA de  $n$  elementos se puede utilizar la siguiente expresión [10]:

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n c_i c_j \Delta H_{ij}^{mix} \quad (2)$$

donde  $c_i$  es la fracción molar del componente  $i$ -ésimo ( $\sum_{i=1}^n c_i = 1$ ) y  $\Delta H_{ij}^{mix}$  es la entalpía de mezcla entre los elementos  $i$ -ésimo y  $j$ -ésimo.

Por otro lado, como por definición se supone que se está en las condiciones para aplicar la fórmula de Boltzmann, se tiene que:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \log c_i \quad (3)$$

con  $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ .

Si la solución sólida presenta la mínima  $\Delta G_{mix}$  de entre todas las posibles fases, será la más favorable durante la solidificación. Sin embargo, es imposible calcular  $\Delta G_{mix}$  para todas y cada una de las posibles fases, por ello, es necesario definir parámetros que permitan estimar si se formará una HEA o no.

En primer lugar, si  $\Delta H_{mix} < 0$ , se favorecerá que se formen intermetálicos (puesto que existe más fuerza de unión entre los elementos de la aleación) y si  $\Delta H_{mix} > 0$ , habrá menos miscibilidad y, por tanto, se segregarán los distintos elementos. Esto indica que, independientemente del signo de  $\Delta H_{mix}$ , su valor absoluto dificultará la formación de la fase sólida, por lo que será más favorable que  $\Delta H_{mix} \sim 0$ .

Por otro lado, en este caso  $\Delta S_{mix}$  es siempre positivo y hace que aumente la probabilidad de formar una solución sólida. Además, su efecto se hace mayor conforme aumenta la temperatura, por tanto, el término  $T\Delta S_{mix}$  será el que favorezca la formación de una

HEA. Este término será comparable con  $\Delta H_{mix}$  a altas temperaturas y, asumiendo que la formación de la HEA ocurre, en general, cercana a la temperatura de fusión de la aleación ( $T_f$ ), será esta temperatura la que se introduzca en el término  $T\Delta S_{mix}$ , que para una aleación de  $n$  componentes se puede estimar como:

$$T_f = \sum_{i=1}^n c_i (T_f)_i \quad (4)$$

con  $(T_f)_i$  la temperatura de fusión del componente  $i$ -ésimo de la aleación.

De esta forma, se tienen dos términos: uno que favorece la formación de la HEA y otro que la dificulta, lo que motiva la definición del parámetro  $\Omega$  como [10]:

$$\Omega = \frac{T_f \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (5)$$

Según el razonamiento anterior,  $\Omega = 1$  será el valor crítico para formación de la HEA, de forma que si  $\Omega > 1$  será más probable la formación de la solución sólida y, si  $\Omega \leq 1$  se favorecerá la formación de intermetálicos o segregados.

Aunque en la definición de HEA se ha supuesto que los átomos ocupan posiciones aleatorias en el cristal, para el desarrollo del parámetro  $\Omega$  esto no ha sido tenido en cuenta. Si hay una diferencia significativa en el tamaño de los átomos de los diferentes componentes, se originarían tensiones debido a distorsiones en la red, haciendo que la solución sólida sea menos estable. Por este motivo, se define el parámetro  $\delta$ , con el que se propone cuantificar la diferencia de tamaño atómico en los elementos de la aleación como sigue:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (6)$$

donde  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  es el radio atómico medio y  $r_i$  es el radio atómico.

A mayor  $\Omega$  y a menor  $\delta$ , mayor probabilidad de formar una HEA. A continuación, se van a estimar estos parámetros para cada una de las composiciones elegidas:  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$  y, tras añadir B,  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}\text{B}_{1,3}$ , con el fin de determinar qué se espera obtener.

Para el cálculo de  $\Delta H_{ij}^{mix}$  se ha empleado la calculadora de Miedema [11] y los valores

obtenidos para cada pareja y que se utilizan para el cálculo de  $\Delta H_{mix}$  se han recogido en la Tabla 1. Hay que tener en cuenta que en el caso del B, que es un no metal, es necesario extraer una energía extra para transformar el elemento a metálico, esto lo tiene en cuenta la propia calculadora. Para los demás cálculos, los valores de  $r_i$  se obtienen de [12] y los de  $(T_f)_i$ , de [13]. Los valores obtenidos se recogen en la Tabla 2.

Tabla 1: Valores de  $\Delta H_{ij}^{mix}$  para las distintas parejas de elementos obtenidas mediante la calculadora de Miedema [11].

$\Delta H_{ij}^{mix}$ (kJ/mol)	Mn	Co	Fe	Ni	Cr	Al	B
Mn	-	-5,132	0,290	-8,121	-	-29,189	-40,640
Co	-5,132	-	-0,561	-0,218	-4,444	-29,069	-32,872
Fe	0,290	-0,561	-	-1,542	-1,448	-21,563	-35,223
Ni	-8,121	-0,218	-1,542	-	-6,645	-32,546	-32,221
Cr	-	-4,444	-1,448	-6,645	-	-20,325	-39,939
Al	-29,189	-29,069	-21,563	-32,546	-20,325	-	-0,115
B	-40,640	-32,872	-35,223	-32,221	-39,939	-0,115	-

Tabla 2: Valores de los distintos parámetros de caracterización de las HEAs para las distintas composiciones.

	$\Delta H_{mix}$ (kJ/mol)	$\Delta S_{mix}$ (J/molK)	$T_f$ (K)	$\bar{r}$ (Å)	$\Omega$	$\delta$ %
CoFeNiCrAl <sub>0,75</sub>	-16,40	13,34	1723	1,28	1,40	5,28
CoFeNiMnAl <sub>0,75</sub>	-17,65	13,34	1584	1,25	1,20	7,51
CoFeNiCrAl <sub>0,75</sub> B <sub>1,55</sub>	-31,22	14,69	1877	1,17	0,88	9,23
CoFeNiMnAl <sub>0,75</sub> B <sub>1,3</sub>	-30,88	14,80	1748	1,16	0,84	9,67

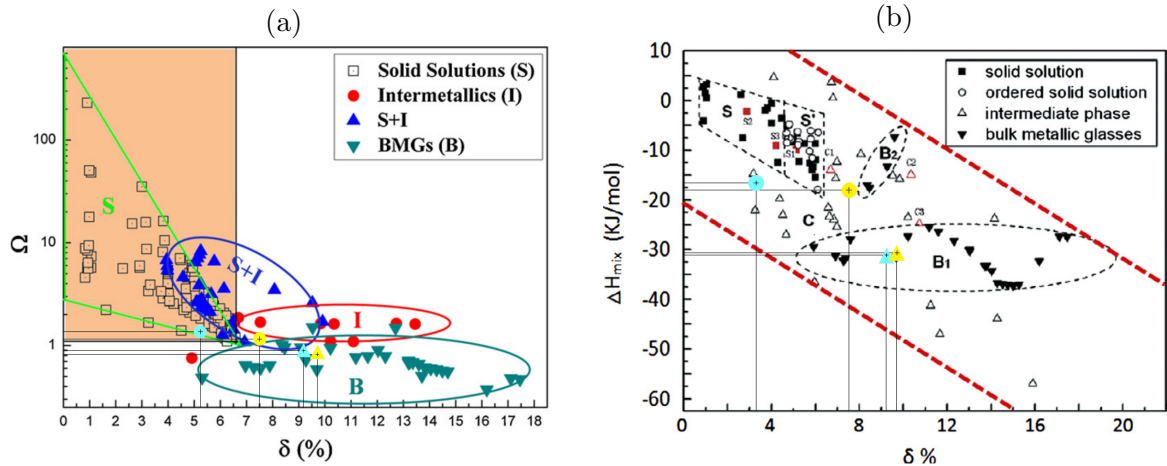


Figura 3: Posición de las composiciones sintetizadas en diferentes mapas de formación de fases según los distintos parámetros de caracterización de HEAs. En amarillo se representan las composiciones con Cr y en celeste, las que tienen Mn. En círculos aparecen las composiciones sin B y en triángulos, tras la adición de B. En (a) según  $\Omega$  y  $\delta$ , modificado de [10] y en (b) según  $\Delta H_{mix}$  y  $\delta$ , modificado de [14].

Una vez se han obtenido estos resultados, es interesante posicionar las composiciones a estudiar en los esquemas de formación de fase de la Figura 3, en el que aparecen representadas diferentes composiciones que se han sintetizado y las fases obtenidas en función de los parámetros de caracterización vistos.

Se observa cómo las composiciones escogidas se encuentran cercanas al límite de la región de formación de soluciones sólidas, quedando fuera de ella. Esto es razonable dado que los diagramas están realizados para aleaciones sintetizadas por fundición, como la  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  de [8] para la que no se consigue formar una estructura monofásica. Sin embargo, como se verá, por MA se consigue satisfactoriamente una sola fase fcc en ambos casos cuya caracterización estructural, térmica y magnética se desarrolla a continuación. Por otro lado, las composiciones con B se encuentran en ambos casos en la zona de amorfos masivos (BMGs), lo que ratifica que la entropía configuracional no es el único parámetro a tener en cuenta, pues estas muestras tienen una entropía configuracional mayor que las anteriores.

## 2. Técnicas experimentales empleadas

En esta sección se describen tanto el fundamento teórico de las distintas técnicas, como su aplicación para la determinación de la composición, microestructura y propiedades magnéticas y térmicas de las muestras.

### 2.1. Aleado mecánico (MA, de “*mechanical alloying*”)

El aleado mecánico es una técnica que surge hacia 1970 de la mano de J. S. Benjamín con el fin de intentar combinar el endurecimiento por dispersión de óxidos con el endurecimiento por precipitación de la fase  $\gamma'$  en una superaleación de níquel con óxido de itrio [15], para su aplicación en turbinas de gas, que requerían alta resistencia a la termofluencia y a la corrosión.

Como ya se ha explicado en la introducción, es una técnica de no equilibrio por la que se producen compuestos nanocristalinos a partir de la molienda conjunta de polvos elementales puros. Para alcanzar la fase metaestable, es necesario suministrar energía,

lo cual se consigue mediante moliendas en diferentes regímenes de trabajo (compresión, cizallamiento...). Si bien hay muchos tipos de molinos, en este caso se utilizará un molino planetario de bolas cuya representación esquemática aparece en la Figura 4(a).

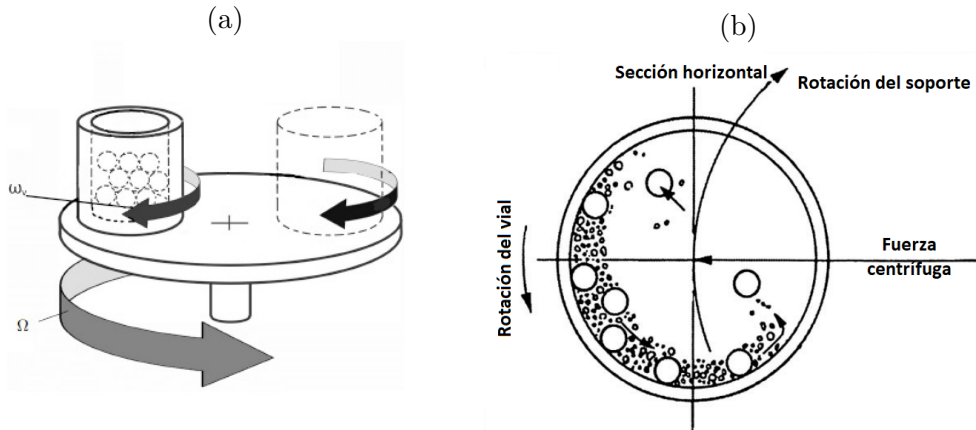


Figura 4: (a) Esquema del molino planetario con dos viales [16]. (b) Movimiento de las bolas en los viales del molino planetario [6].

La operación del molino planetario se basa, generalmente, en dos viales rotando con una velocidad angular  $w$  junto con el disco que los soporta, que lo hace con una velocidad angular  $\Omega$ , en sentido opuesto. En dichos viales se introducen polvos de alta pureza y bolas de acero cromado endurecido. Debido al movimiento de los viales y el soporte aparecen fuerzas centrífugas que actúan en direcciones opuestas, lo que provoca el movimiento de las bolas que aparece representado en la Figura 4(b). De esta forma, tiene lugar un proceso de transferencia de energía a los polvos debido a las colisiones tanto con las bolas como con las paredes de los viales, produciéndose la soldadura en frío de los polvos, así como la fractura de los mismos. Todo esto da lugar a la homogeneización de las muestras.

Durante el aleado mecánico se diferencian fases más o menos discretas. En la molienda de materiales dúctiles se produce, en primer lugar, un alargamiento y endurecimiento de los polvos debido al choque con las bolas. A continuación, se comienzan a soldar en frío y se forman estructuras laminares, lo que suele ir seguido de un engrosamiento de las partículas. Si existen componentes frágiles, van quedando atrapados entre las láminas y se van dispersando conforme se produce la molienda. Si se continúa moliendo, el material se hace cada vez más frágil debido al endurecimiento por deformación. Por último, idealmente, se establece un equilibrio entre la soldadura en frío y la fractura de los polvos, quedando el tamaño de las partículas aproximadamente constante [17].

Existen fenómenos que están estrechamente ligados con el proceso de molienda mecánica [18]:

- Procesos de difusión asociados al incremento de la temperatura debido a la molienda. Durante el proceso, se producen dos efectos distintos en lo que concierne a la temperatura: pulsos locales debido a los choques con las bolas e incremento de la temperatura media del vial. En el caso del molino utilizado, el incremento medio de temperatura no es significativo [19], mientras que el aumento local es difícil de estimar.
- La contaminación debida al pequeño tamaño de las partículas de polvo: se tiene una gran superficie que, además, se está formando constantemente durante la molienda, lo que puede originar la incorporación de elementos de los medios de molienda (generalmente Fe o Cr) o de la propia atmósfera en la que se realiza la molienda.
- La amorfización en algunas composiciones asociada a que, durante la molienda, se alcanzan tamaños de grano críticos a los que se sigue suministrando energía de forma que el material sólo puede acomodar esta energía de deformación amorfizándose.
- La posible aglomeración de las partículas de polvo debido al uso de materiales dúctiles sin otros elementos que actúen como agentes de control del proceso. El hecho de utilizar materiales dúctiles, sin componentes frágiles, puede provocar que no se produzca el equilibrio comentado, favoreciéndose la soldadura en frío, pudiendo la muestra quedar completamente adherida a bolas y paredes.

Todos estos fenómenos, así como el resultado final, se ven afectados por los diferentes parámetros de molienda: la proporción de masa bolas-polvo, el tiempo de molienda, la velocidad de molienda... [7]. A continuación, se explica la influencia de los parámetros más sencillos de controlar [6]:

- Velocidad de molienda: algunos estudios [6] explican que existe una velocidad crítica a partir de la cual la molienda se hace menos eficiente ya que las bolas pueden permanecer demasiado tiempo en la pared del vial disminuyendo el número de impactos; sin embargo, estudios teóricos simples [20] obtienen un tiempo equivalente de molienda fijando la razón de frecuencias, de forma que se convierte en un proceso



escalable. Para una misma muestra se obtienen resultados muy diferentes según el valor de este parámetro manteniendo un tiempo de molienda fijo.

- Tiempo de molienda: es un parámetro muy importante y que depende de los demás, normalmente se suele moler hasta llegar a la fase de equilibrio deseada y no más para evitar la contaminación de las muestras en la medida de lo posible.
- Proporción de masas bolas-polvo: cuanto mayor sea esta proporción, es decir, a mayor masa de bolas respecto a masa de polvo, más energía se transferirá a la muestra, lo cual disminuye el tiempo de molienda pero también puede provocar un aumento de temperatura no deseado (que incluso puede provocar la cristalización de fases amorfas).
- Atmósfera: para evitar la oxidación y la contaminación de las muestras debido al pequeño tamaño del polvo, que lo hace muy reactivo, se suele moler en atmósfera de gas inerte.
- Agentes de control del proceso (PCAs): reducen el efecto de la soldadura en frío al adsorberse en la superficie de los polvos. Se utilizan para evitar la aglomeración de los polvos, siendo especialmente útiles en el caso de molienda de materiales dúctiles. Pueden ser tanto sólidos, líquidos como gaseosos. Sin embargo, pueden afectar al resultado final de la molienda y contaminar las muestras.

En este trabajo, se observan tanto la contaminación de las muestras con Cr y Fe procedentes de las bolas y paredes, como la aglomeración de las muestras, tanto entre ellas observando cómo el polvo es cada vez más voluminoso, como, después, la aglutinación en las paredes y las bolas. A pesar de estos inconvenientes, el MA tiene muchas ventajas como, por ejemplo, la ampliación de los límites de solubilidad de los sólidos o el refinamiento del tamaño de grano [6].

## 2.2. Fluorescencia de rayos X (XRF, de “*X-ray fluorescence*”)

La fluorescencia de rayos X permite estudiar la composición de un material. El fenómeno de fluorescencia se basa en que, cuando se excita un electrón que se encuentra en un determinado orbital de un átomo, dicho átomo pasa a un estado excitado de energía y al desexcitarse, se emite un fotón de rayos X característicos con energía igual a la diferencia energética entre los estados excitado y final [21]. La notación de los rayos X característicos es la siguiente (Figura 5):

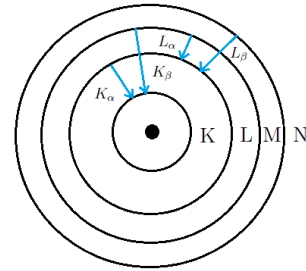


Figura 5: Nomenclatura de los rayos X característicos.

- K, L, M o N para denotar la capa donde se encontraba la vacante electrónica.
- Los subíndices  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$  para denotar la capa desde donde tiene lugar la transición electrónica.

La radiación emitida es característica de la composición del material y, por tanto, se pueden determinar sus constituyentes con una buena resolución espacial.

La fluorescencia del material se puede conseguir irradiándolo con otro tipo de partículas, en este caso se utilizarán rayos X procedentes de un tubo de rayos X con un anticátodo de Rh. El tubo de rayos X consta de un filamento que al ser calentado emite electrones por efecto termoiónico que son acelerados hacia el ánodo, bombardeándolo, de forma que se emiten rayos X tanto característicos del ánodo como Bremsstrahlung.

A partir del uso de esta técnica, se ha estudiado la evolución composicional de las muestras en función del tiempo de molienda permitiendo identificar posible contaminación.

## 2.3. Difracción de rayos X (XRD, de “*X-ray diffraction*”)

En 1912, M. Von Laue y, más tarde, en 1913, W.H. y W.L. Bragg observaron que, al hacer incidir rayos X sobre materiales cristalinos, para ciertas longitudes de onda y ciertas direcciones de incidencia, aparecían picos de radiación muy definidos, conocidos como picos de Bragg.

La formulación de Von Laue supone que el cristal está compuesto de átomos situados según la red de Bravais. Cada uno de los átomos dispersa la radiación incidente en todas las direcciones y si estos rayos X incidentes tienen una longitud de onda similar a la distancia interatómica, los picos se observarán en las direcciones y longitudes de ondas para las que los rayos dispersados interfieren constructivamente.

Por otro lado, W.L. Bragg propone tomar el cristal como un conjunto de planos de iones paralelos, separados una distancia  $d$  (Figura 6(a)). Las condiciones para obtener estos picos de intensidad son: que los rayos X se reflejen sólo en un plano cualquiera y que estos rayos reflejados interfieran constructivamente. Para que dicha interferencia constructiva se produzca es necesario que la diferencia de camino óptico entre los rayos sea igual a un número entero de la longitud de onda, esto es lo que se conoce como condición o ley de Bragg [22]:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad n \in \mathbb{Z} \quad (7)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  la distancia interplanar y  $\theta$  la mitad del ángulo de dispersión.

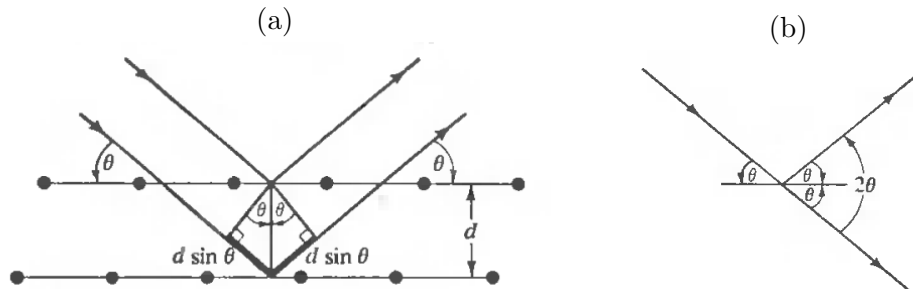


Figura 6: (a) Reflexión de Bragg de una familia de planos separados una distancia  $d$ , se muestran rayos incidente y reflejado para dos planos vecinos, así como el camino óptico [22]. (b) Ángulos que participan en la ley de Bragg,  $\theta$  es la mitad del ángulo total con el que el haz incidente es desviado [22].

Se puede demostrar que ambas formulaciones son equivalentes, si bien la de Bragg se basa en unos planos ficticios, la formulación matemática es más simple [22, 23].

Este fenómeno de difracción de rayos X permite obtener información de la estructura de un material: parámetro de red, tamaño de grano, etc. La técnica, por tanto, consiste en la interferencia constructiva de los haces dispersados por efecto Thomson de un haz de rayos X monocromático incidente en el sólido. La intensidad difractada es la que se detecta, procesa y contabiliza en función del ángulo de dispersión [24] (en concreto, en

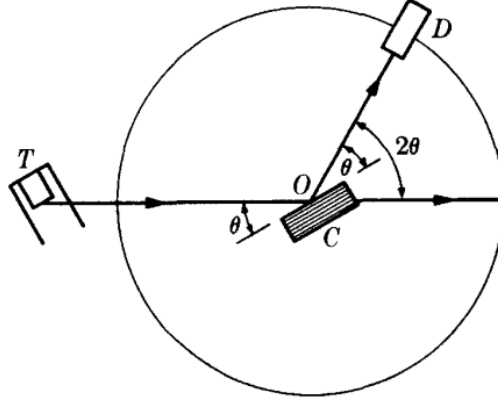


Figura 7: Espectrómetro de rayos X. T es el tubo de rayos X, C el cristal, O el eje de rotación y D el detector [23].

función de  $2\theta$  (Figura 6(b))), esta detección se realiza con un espectrómetro de rayos X (Figura 7).

A partir de la posición angular de estos picos es posible obtener el parámetro reticular de la red. Para el caso de redes cúbicas, se tiene que la distancia interplanar viene dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (8)$$

con  $(h \ k \ l)$  los índices de Miller correspondientes y  $a$  el parámetro reticular.

De esta forma, la ley de Bragg se reescribe como:

$$(\sin \theta)^2 = \left( \frac{\lambda}{2a} \right)^2 (h^2 + k^2 + l^2) \quad (9)$$

Indexando los máximos, es posible obtener el parámetro reticular realizando un análisis de regresión lineal al logaritmo de la ec. (9), de forma que llamando  $m$  a la pendiente obtenida se tiene que:

$$a = \frac{\lambda}{2} e^{-\frac{m}{2}} \quad (10)$$

Idealmente, el pico de Bragg tiene una forma tipo delta en el ángulo para el cual se cumple la condición de Bragg. En la práctica, los picos tendrán una cierta anchura, observándose picos con forma aproximadamente pseudo-Voight. La ley de Bragg supone que el sólido es infinito y que la radiación empleada es perfectamente monocromática; sin embargo, esto no es así, además, en general los materiales son policristalinos, de forma

que su estructura interna se compone de áreas cristalinas individuales, que se denominan granos, produciéndose una relajación de la condición de Bragg y apareciendo, por tanto, el ensanchamiento en los picos. En este caso, además, se van a tratar cristales nanométricos, por lo que el ensanchamiento será más notable.

Por otro lado, los átomos pueden encontrarse desplazados de su posición ideal en la red cristalina, lo que da lugar a microtensiones que provocan también un ensanchamiento en los picos de difracción. Hay que tener en cuenta que la forma en la que estos fenómenos afectan a los picos no es la misma, por ello, a partir del estudio del ancho de los picos, es posible obtener el tamaño de grano (mínimo) y las microtensiones (máximas) que pueden dar lugar a dicho ensanchamiento.

P. Scherrer demostró que cuando el tamaño de las partículas de cristal es pequeño (de unos 100 nm), el haz se difracta de forma que la anchura a mitad de altura ( $\beta$ ) sigue la fórmula [25]:

$$\beta = \frac{K\lambda}{t \cos(\theta)} \quad (11)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\theta$  el ángulo para el que se da el máximo,  $t$  el tamaño de grano que daría lugar a esa anchura y  $K$  es una constante para la que Scherrer estimó un valor  $K = 2(\ln 2/\pi)^{1/2} \approx 0,9$  y que depende de la forma del grano, que no se conoce en general, por lo que se asume este valor.

Es posible obtener una estimación de esta fórmula razonando de forma sencilla. En primer lugar, si se denotan  $\theta_1$  y  $\theta_2$  ( $\theta_2 > \theta_1$ ) los ángulos que definen la base del pico y  $\theta_B$  el centroide,  $\beta$  se puede estimar como la mitad de dicha base:  $\beta = \frac{1}{2}(2\theta_2 - 2\theta_1) = \theta_2 - \theta_1$ . Por otro lado, se puede aplicar la ley de Bragg (ec. (7)) a ambos ángulos usando el tamaño de grano como el número de planos mínimo para conseguir anular la intensidad ( $t = md$ ,  $m \in \mathbb{Z}$ ):

$$2t \sin(\theta_2) = (mn + 1)\lambda, \quad 2t \sin(\theta_1) = (mn - 1)\lambda$$

para lo que se ha considerado una diferencia de una longitud de onda con  $mn$ , que sería el desfase del último plano respecto al primero para el ángulo  $\theta_B$ . Con esto se tiene que:

$$t(\sin(\theta_2) - \sin(\theta_1)) = \lambda \quad \Rightarrow \quad 2t \cos\left(\frac{\theta_2 + \theta_1}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right) = \lambda$$

Suponiendo ahora que  $\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta_B$  (tamaño de grano pequeño):

$$\theta_2 + \theta_1 \approx 2\theta_B, \quad \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right) \approx \frac{\theta_2 - \theta_1}{2}$$

con lo que:

$$t = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta_B)}$$

Por otro lado, para la determinación de las microtensiones ( $\epsilon$ ), basta ver que el interesado planar varía desde  $d(1 - \epsilon)$  hasta  $d(1 + \epsilon)$ , con lo que la incertidumbre asociada es  $\Delta d = 2d\epsilon$ , propagando esta incertidumbre [26]:

$$\Delta\theta = \left(\frac{\partial d}{\partial \theta}\right)^{-1} \Delta d$$

Desarrollando y teniendo en cuenta que  $\beta$  se puede modelar como  $2\Delta\theta$ , se tiene que:

$$\epsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg}(\theta)} \quad (12)$$

donde se utiliza la misma notación que en la ecuación anterior.

## 2.4. Espectroscopía Mössbauer (MS, de “*Mössbauer spectroscopy*”)

En 1957, R.L. Mössbauer descubre el fenómeno de emisión y absorción nuclear resonante sin retroceso de la radiación  $\gamma$  de un núcleo atómico radiante, conocido a partir de entonces como el efecto Mössbauer. Si bien varios de los isótopos en la naturaleza presentan este efecto, uno de los núcleos más empleados es el  $^{57}\text{Fe}$  debido al gran número de materiales que contienen hierro, a la abundancia de este isótopo (entorno al 2,1 % [27]) y a la facilidad para obtenerlo a partir de una fuente radiactiva.

En la emisión y absorción por resonancia nuclear los dos obstáculos principales son: el desplazamiento de energía debido al retroceso y el desplazamiento Doppler térmico entre emisor y muestra [28].

Si se tiene un núcleo excitado con energía  $E^*$  que decae a un estado de energía  $E$ , la

energía que adquiere el fotón  $\gamma$  es  $E_\gamma = E^* - E - E_R$ , donde  $E_R$  es la energía de retroceso del emisor consecuencia de la conservación del momento lineal y que viene dada por:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (13)$$

Esto se produce de forma análoga en el proceso de absorción, por lo que la energía de emisión y de absorción son diferentes. Con respecto al ancho de la línea existe, por un lado, una contribución debida a la incertidumbre entre la energía y el tiempo de vida del estado excitado, de forma que a mayor tiempo de vida, menor ancho. Por otro lado, se tiene el ensanchamiento debido a la contribución del efecto Doppler térmico ( $E_D$ ), la cual es unas  $10^6$  veces mayor que la anterior. Hay que tener en cuenta que unas líneas demasiado estrechas pueden dificultar demasiado el solapamiento, así como unas líneas demasiado anchas pueden dar lugar a que la superposición no resulte apreciable en el espectro. Para que se produzca la absorción resonante, en principio sería necesario que  $E_R < E_D$  (Figura 8), esto es una interpretación válida para átomos libres. Sin embargo, cuando el núcleo está ligado a una red la masa utilizada en la ecuación (13) pasa a ser la de la red en lugar de la del núcleo, disminuyendo  $E_R$ .

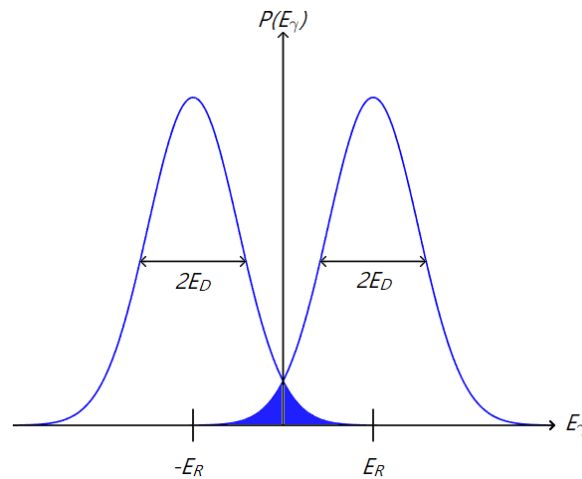


Figura 8: Diagrama de energía de radiación  $\gamma$  emitida (izquierda) y absorbida (derecha), se toma como referencia la energía del fotón  $\gamma$  sin retroceso. La región de solapamiento se corresponde con la resonancia.

El núcleo, aunque esté ligado a la red, puede vibrar y, en consecuencia, puede transmitir la energía de retroceso a la red como un todo o a los fonones. Si la energía de retroceso del núcleo es menor que las energías de excitación de los fonones, la red se desplazará como un todo y no aprecia retroceso (proceso cero fonón). La probabilidad de que se produzca

el proceso sin retroceso viene dada por:

$$f = \exp \frac{-\langle x^2 \rangle E_\gamma^2}{(\hbar c)^2} \quad (14)$$

donde, de nuevo,  $E_\gamma$  es la energía de la radiación y  $\langle x^2 \rangle$  es amplitud cuadrática media de la vibración del núcleo.

De esta forma, la dependencia de las ecuaciones (13) y (14) con la energía de la radiación va a limitar los isótopos para los que es significativo este proceso debido a que a mayor  $E_\gamma$  la probabilidad de este tipo de interacción disminuye exponencialmente.

El núcleo excitado, que en este trabajo se trata de  $^{57}\text{Fe}$ , proviene de una fuente radiactiva de  $^{57}\text{Co}$  que se encuentra en una matriz rígida de Rh.

En la Figura 9 se muestra el esquema de decaimiento de la fuente de  $^{57}\text{Co}$ . El decaimiento de este núcleo radiactivo proporciona más motivos, a parte de los ya comentados en la introducción de esta técnica, para la utilización del  $^{57}\text{Fe}$  como núcleo Mössbauer. La transición marcada en azul del estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$  ( $I = 3/2$ ) al estado fundamental ( $I=1/2$ ) emite un fotón de 14,4 keV y tiene una semivida de 100 ns, valores que hacen posible que, por un lado, la probabilidad de no retroceso sea apreciable y que, por otro, las líneas no sean demasiado anchas ni demasiado estrechas.

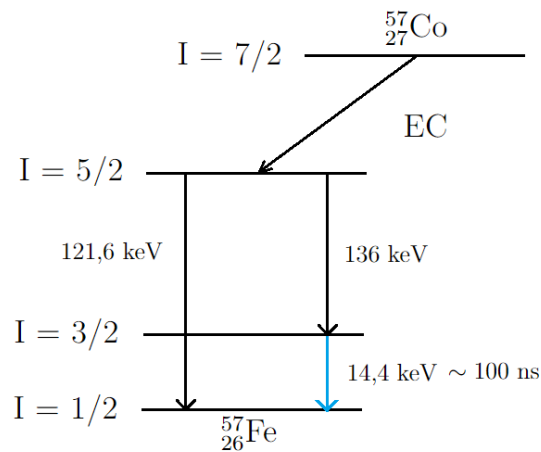


Figura 9: Esquema de decaimiento del  $^{57}\text{Co}$ . En azul se muestra el fotón utilizado en la espectroscopía Mössbauer.

El método se basa en colocar la fuente en un transductor que la hace vibrar, modificando la energía de la radiación por efecto Doppler ( $E'_\gamma = E_\gamma(1 + v/c)$ ) y dotando tanto a ella como a la muestra de una velocidad relativa ( $v \sim 10 \text{ mm/s}$ ). De esta forma, el espectro



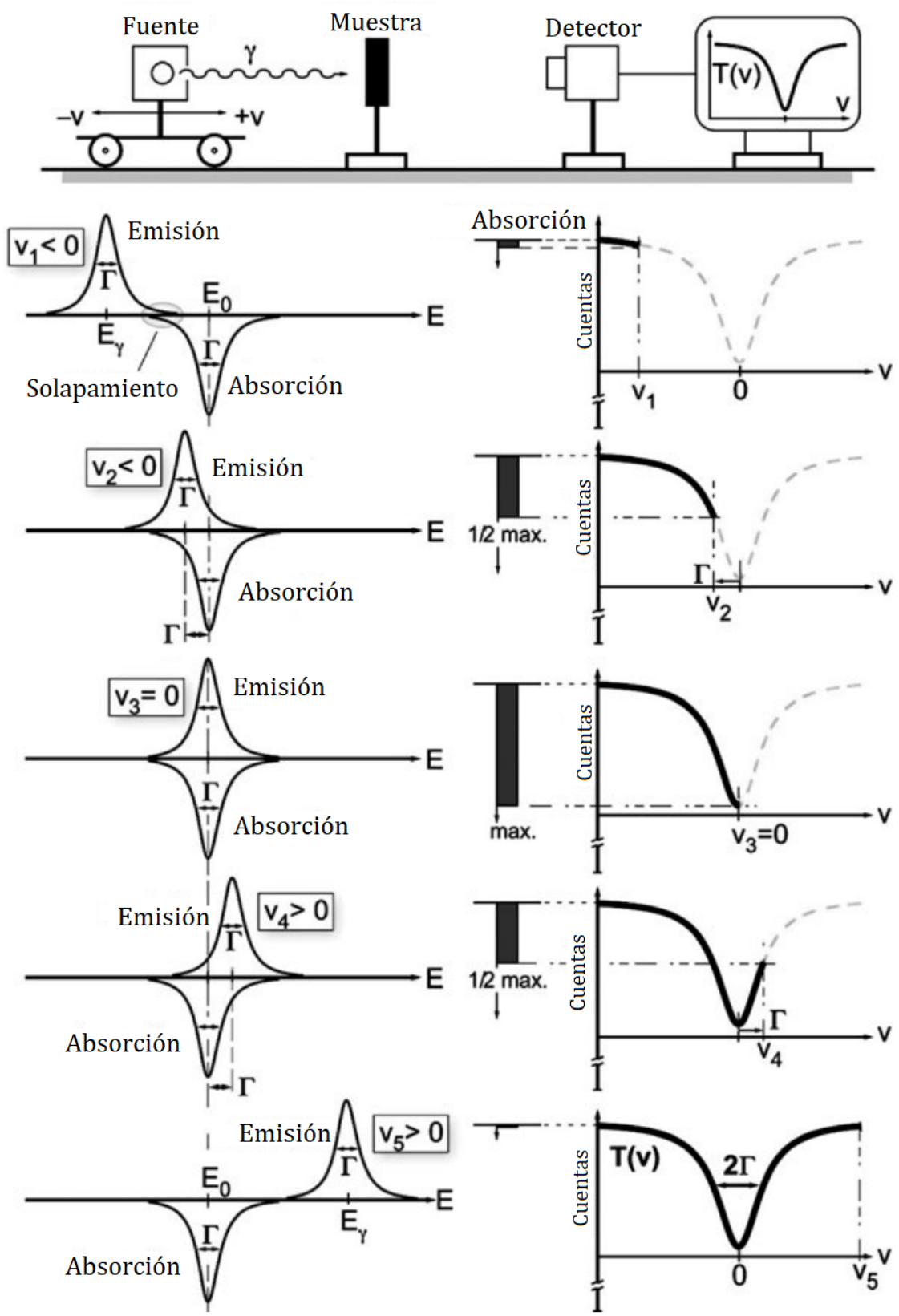


Figura 10: Esquema del experimento Mössbauer, modificado de [29].

Mössbauer muestra la intensidad transmitida frente a la velocidad relativa de las fuentes. En la Figura 10 se muestra un esquema del funcionamiento: cuando la velocidad relativa es tal que comienza a haber un solapamiento en las líneas se comienza a registrar un mínimo en el espectro que alcanza su valor extremo cuando la diferencia entre las energías del fotón y de la transición concreta del isótopo se hace nula.

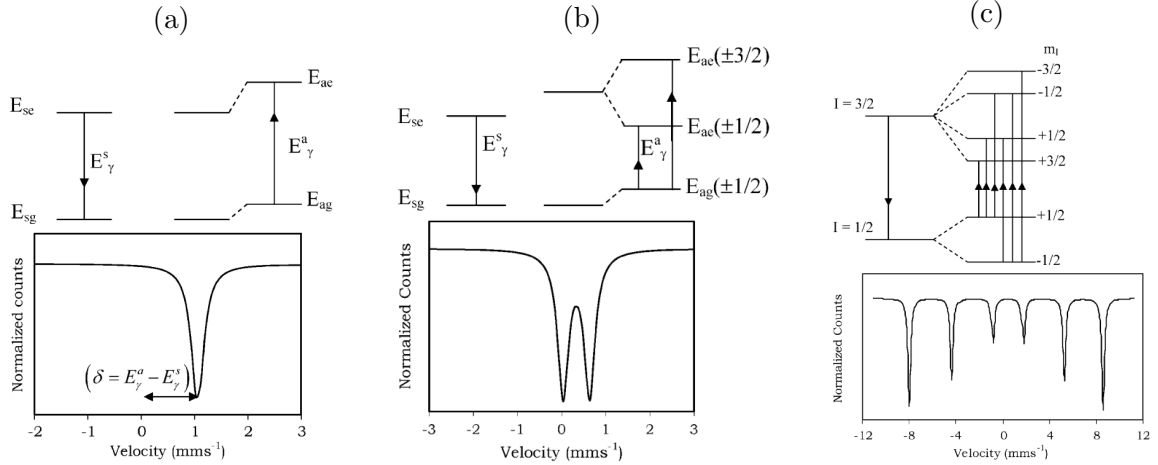


Figura 11: Interacciones hiperfinas (arriba) y su efecto en el espectro Mössbauer (abajo). (a) Desplazamiento isomérico, (b) Desplazamiento isomérico y cuadrupolar, (c) Campos magnéticos internos [28].

Este espectro proporciona información sobre las interacciones de los núcleos con los campos magnéticos y electrónicos de su entorno: las interacciones hiperfinas [28] (Figura 11). Se enumeran, a continuación, las interacciones hiperfinas y su efecto en el espectro.

1. Desplazamiento isomérico (IS,  $\delta$ ) debido a la interacción electrostática del núcleo con la carga electrónica a su alrededor. El hecho de que la densidad de electrones en el núcleo Mössbauer no sea la misma en el emisor y la muestra, hace que la diferencia de energía entre los niveles excitados y fundamental ( $E_\gamma$ ) también sea diferente. Es la velocidad Doppler de la fuente la que da energía suficiente al fotón  $\gamma$  emitido para que sea absorbido por la muestra. Esto da lugar a un desplazamiento general en el espectro Mössbauer tal y como se observa en la Figura 11(a).
2. Desdoblamiento cuadrupolar (Q) debido a la falta de simetría de la distribución de carga nuclear, provocando una interacción entre dicha distribución y el campo eléctrico del núcleo. La falta de simetría esférica ocurre para núcleos con un momento angular  $I > 1/2$ . El estado excitado del  $^{57}\text{Fe}$ , con  $I = 3/2$ , presenta un doblete en su espectro, como se observa en la Figura 11(b).

3. Desdoblamiento magnético Zeeman debido a la existencia de un campo hiperfino (HF) en el núcleo (externo o intrínseco al material como en sistemas magnéticamente ordenados). En el caso del núcleo de  $^{57}\text{Fe}$ , el estado fundamental tiene espín  $1/2$  y el primer estado excitado,  $3/2$ , lo que da lugar a seis líneas de absorción en el espectro (Figura 11(c)).

## 2.5. Calorimetría diferencial de barrido (DSC, de “*differential scanning calorimetry*”)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que permite medir los efectos térmicos asociados a transiciones de fase o reacciones químicas como función de la temperatura [30]. Para ello, se mide la diferencia en el flujo de calor entre la muestra y una referencia a medida que se incrementa la temperatura de ambas de forma constante.

Teniendo en cuenta que se trabaja a presión constante, se cumple que:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_P = \frac{dH}{dt}, \quad \Delta \frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{muestra} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{referencia} \quad (15)$$

La diferencia de flujo de calor,  $\Delta dH/dt$ , puede ser tanto positiva como negativa, indicando si tiene lugar un proceso endotérmico o exotérmico. Si la muestra sufre un proceso endotérmico (por ejemplo, la fusión), absorbe calor, por tanto el flujo de calor hacia la muestra es mayor que hacia la referencia, siendo  $\Delta dH/dt > 0$ . Por otro lado, si el proceso es exotérmico, como la cristalización o la solidificación, ocurre lo contrario, de forma que  $\Delta dH/dt < 0$ .

En un bloque circular se colocan los crisoles que contienen a la muestra y a la referencia, en este caso, el crisol vacío. Bajo cada crisol hay una resistencia calefactora y un sensor de temperatura, de forma que se aplican corrientes a las resistencias para incrementar la temperatura de manera constante. Será la diferencia de potencia necesaria para mantener los dos recipientes a la misma temperatura la que se relacione con la diferencia de flujo, para ello es necesario calibrar previamente el dispositivo. Se muestra un esquema del funcionamiento del calorímetro en la Figura 12.

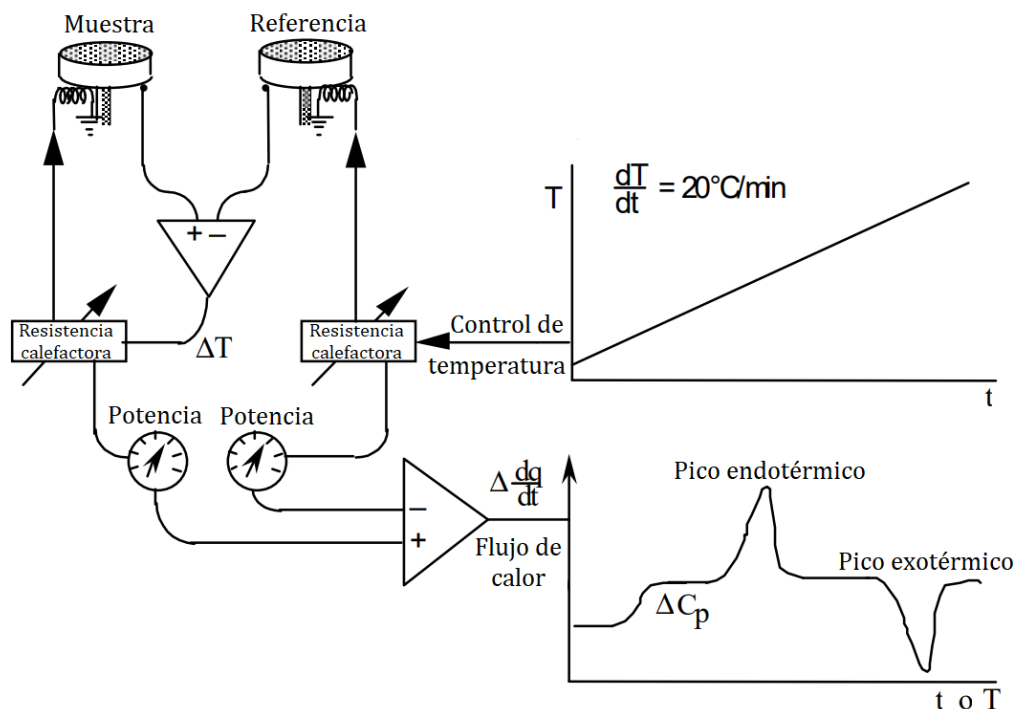


Figura 12: Esquema del funcionamiento del calorímetro así como de las curvas registradas, modificado de [30].

La integral de los picos obtenidos proporciona la entalpía de transformación correspondiente al proceso:

$$\int \left( \frac{dH}{dt} \right)_{pico} = \Delta H_{proceso} \quad (16)$$

## 2.6. Magnetometría de muestra vibrante (VSM, de “*vibrating sample magnetometer*”)

La magnetometría de muestra vibrante es una técnica que permite medir el momento magnético de un material. Para ello, se coloca la muestra en una varilla que vibra perpendicularmente a un campo aplicado, la muestra vibrante se puede modelar como un dipolo magnético con momento dipolar  $M$  que vibra con un movimiento armónico de amplitud  $a$  y de frecuencia angular  $\omega$ , de forma que, si se colocan bobinas en el eje perpendicular al de la vibración, el voltaje inducido en ellas ( $\epsilon$ ) vendrá dado por la ley de Faraday, por lo que se tiene que:

$$\epsilon \propto M a \omega \quad (17)$$

Este voltaje es amplificado, lo que permite que con esta técnica se puedan medir mo-

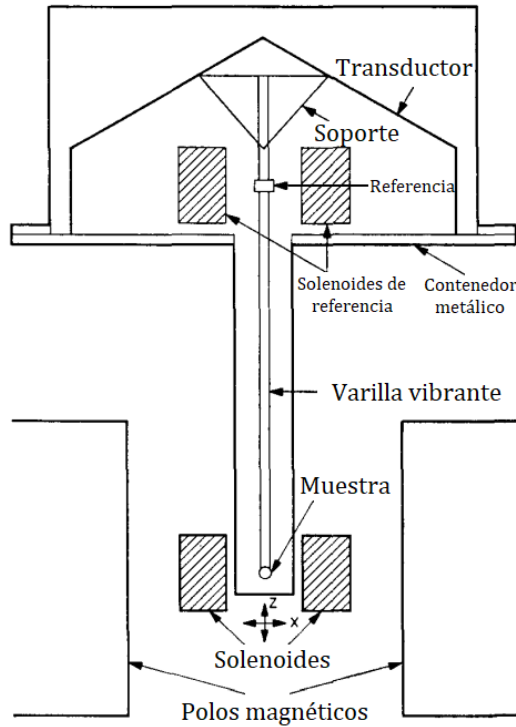


Figura 13: Esquema del magnetómetro de muestra vibrante, modificado de [31].

mentos magnéticos muy pequeños. Por otra parte, en el extremo superior de la varilla, se encuentra una muestra de referencia (normalmente un imán calibrado) que se mueve solidaria a la muestra e induce a su vez un voltaje en otras bobinas de referencia. De esta forma, la amplitud y la fase de los voltajes resultantes están relacionadas directamente por lo que comparándolas se consigue una medida del momento magnético de la muestra que es insensible a cambios de amplitud o frecuencia de la vibración así como a cambios de la ganancia del amplificador. En la Figura 13 se encuentra un esquema simplificado del montaje que se acaba de explicar.

El campo magnético uniforme es aplicado mediante un electroimán conectado a una fuente de corriente para así poder variar el valor del campo, que se mide mediante una sonda de efecto Hall.

### 3. Desarrollo experimental

En esta sección, se explica el procedimiento seguido en el laboratorio para la preparación de muestras y la aplicación de cada una de las técnicas utilizadas.

### 3.1. Síntesis de las aleaciones mediante aleado mecánico

En primer lugar, se preparan dos muestras de 5 g cada una para las composiciones elegidas:  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ . Para ello, se utilizan polvos cristalinos de alta pureza  $> 99,5\%$ . La preparación, introducción en los viales y extracción de muestras se realiza en una cámara de guantes Saffron Omega con atmósfera de argón. Esto es necesario ya que las partículas de polvo tienen una gran superficie específica y la probabilidad de que se oxiden es muy alta. Los valores pesados e introducidos en los viales se recogen en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3: Valores pesados e introducidos en los viales para la composición  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ .

Elemento	% at.	% peso	Masa polvo ( $\pm 0,0001$ g)
Co	20,81	23,83	1,1988
Fe	20,82	22,60	1,1368
Ni	20,82	23,75	1,1945
Cr	20,82	21,05	1,0585
Al	16,73	8,77	0,4114

Tabla 4: Valores pesados e introducidos en los viales para la composición  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ .

Elemento	% at.	% peso	Masa polvo ( $\pm 0,0001$ g)
Co	21,05	23,70	1,1853
Fe	21,05	22,46	1,1233
Ni	21,05	23,60	1,1807
Mn	21,05	22,10	1,1052
Al	15,80	8,14	0,4071

Estas muestras se introducen en viales de acero endurecido de  $80\text{ cm}^3$  junto con las bolas de 10 mm de diámetro, con una proporción de masas bolas-polvo 12:1, a continuación los viales se introducen en un molino planetario modelo Pulverisette Vario 4, donde se someten a moliendas de: 1 h, 5 h, 10 h, 20 h, 30 h, 50 h y 100 h en ciclos de 30 minutos con pausas de 15 minutos entre repeticiones y utilizando  $\omega = 250$  rpm y  $\Omega = -500$  rpm.

Tras cada molienda de 1 h a 20 h se extraen aproximadamente 0,1 g de cada composición, mientras que para la de 30 h se extraen 0,5 g, que se introducen en viales Eppendorf para su posterior análisis. Para las 50 h de molienda se consigue extraer muestra del vial correspondiente al  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  ( $\sim 0,5$  g) resultando imposible la extracción de muestra de  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , pues esta se encuentra totalmente adherida a las bolas y paredes. Se realiza una nueva molienda hasta las 100 h con el objetivo de fragilizar la

muestra, desprendiéndola; sin embargo, esto no ocurre, quedando también adherida la muestra correspondiente a la composición de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ . Por ello, se opta por añadir boro puro ( $\sim 0,25$  g) como agente sólido de control del proceso para que actúe como abrasivo para desprender la muestra. Se realizan dos moliendas extra de 20 h y 50 h (resultando en un total de 120 h y 170 h) para estudiar el efecto del boro tanto en la fragilización de la muestra para su desprendimiento de los medios de molienda, como en la composición y microestructura de las muestras.

### 3.2. Fluorescencia de rayos X

Para realizar la técnica de XRF se ha empleado un equipo de microfluorescencia EAGLE III con un anticátodo de Rh y detector en energías dispersivas de rayos X. Las muestras se tratan con esta técnica justo antes de XRD por lo que se encontraban preparadas tal y como se explicará en la subsección correspondiente a dicha técnica.

Para asegurar que se obtienen los rayos característicos de todos los elementos de las muestras se fija una tensión de 40kV. Además, para cada muestra se seleccionan tres puntos distintos para comprobar si se ha conseguido la homogeneización y, además, reducir el error en los resultados.

### 3.3. Difracción de rayos X

Esta técnica se ha realizado con un difractómetro de polvo modelo D8 Advance A25 de Bruker, con geometría Bragg-Brentano ( $\theta - 2\theta$ ), con un tubo de rayos X con un ánodo de cobre del que se emplea la emisión  $K_\alpha$  con longitud de onda  $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$  y un detector lineal.

Para esta técnica las muestras se preparan de dos formas distintas, según si se tratan de las muestras extraídas del molino o de las muestras prensadas para el tratamiento en DSC. Para las primeras, se coloca cinta adhesiva de doble cara sobre un pequeño vidrio circular y sobre este, se esparce la muestra y se distribuye de forma homogénea. Estos vidrios se introducen en portamuestras circulares que poseen una cavidad central a medida en la que se introduce una anilla metálica que asegura que la muestra se encuentre a una altura fija, la altura eucéntrica, formando una superficie plana. Esto es necesario para

que se cumplan las condiciones de focalización. Sin embargo, para las muestras en las que el polvo es muy volumétrico, no se consigue una superficie plana, lo que produce unos diagramas de difracción con mucho ruido como se observará en los obtenidos para las muestras molidas 20 h y 30 h.

Por otro lado, para las muestras prensadas se utiliza otro tipo de portamuestras con una hendidura circular en la que se coloca una columna de plastilina y, sobre ella, la muestra prensada que se alinea de forma que, de nuevo, quede plana y a la altura eucéntrica. En este caso, se obtienen mejores resultados puesto que no existe el problema anterior: los discos prensados tienen una superficie plana.

La identificación de las fases más complejas (las que se encuentran en las muestras de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}\text{B}_{1,3}$ ) se realiza con ayuda del software DIF-FRAC.EVA.

### **3.4. Espectroscopía Mössbauer**

Para la realización de esta técnica se emplea un espectrómetro Mössbauer MB 500 Wissel. Las muestras se colocan sobre cinta adhesiva y, al igual que para XRD, se distribuyen de forma lo más homogénea posible para conseguir que la superficie sea máxima. Antes de la toma de medidas, es necesario medir un patrón de hierro para obtener una referencia para el corrimiento isomérico y determinar la velocidad máxima. Dependiendo de la muestra, la adquisición de los datos puede llevar de días a semanas.

Para ajustar los espectros se utiliza el programa NORMOS [32] utilizando contribuciones de sitios discretos, SITE, y también distribuciones, DIST. La elección de un ajuste u otro se realiza según la complejidad de cada espectro.

### **3.5. Calorimetría diferencial de barrido**

En este caso, se utiliza un equipo DSC de Perkin-Elmer. Las muestras son previamente compactadas en una prensa uniaxial, Atlas Manual Hydraulic Press 15T, aplicando una presión de 2 toneladas durante 5 minutos aproximadamente. Con esto se obtienen pequeños cilindros compactados de 5 mm de diámetro. Dichos cilindros se introducen en



crisoles de grafito y se utiliza como referencia un crisol vacío. Es importante pesar las muestras para tener una medida precisa de la masa de las mismas, la cual será necesaria para la medida de las entalpías.

Como ya se ha explicado, antes de la toma de medidas, es necesario calibrar el instrumento, para ello se utilizan las transformaciones de fase del Pb y del  $K_2CrO_4$ . Se establece una velocidad de calentamiento de  $dT/dt = 20^\circ C/min$ .

### **3.6. Magnetometría de muestra vibrante**

Para este estudio se emplea un magnetómetro de muestra vibrante Lake Shore 7407. Este permite aplicar un campo magnético de hasta 1,5 T. Las medidas se realizan a temperatura ambiente.

Se utilizan muestras muy pequeñas que se pegan con una resina al extremo de una varilla de cuarzo que será la que vibre solidaria al imán calibrado. De nuevo, las muestras deben ser pesadas previamente para poder determinar la imanación específica de las mismas. Es importante fijar la varilla de forma que la muestra se encuentre justo en el centro del sistema de solenoides, para ello, se aplica un campo constante de 0,5 T y se desplaza la varilla con la ayuda de un tornillo, cuando esta está bien alineada se registra un máximo de momento magnético.

## **4. Resultados y análisis**

### **4.1. Caracterización y evolución composicional de las muestras**

En primer lugar, se presentan las Figuras 14 y 15 donde se observa el aspecto de las muestras obtenido con el microscopio del dispositivo de XRF para las composiciones  $CoFeNiCrAl_{0,75}$  y  $CoFeNiMnAl_{0,75}$ , respectivamente. A partir de estas imágenes queda claro que las muestras, efectivamente, se van aglomerando conforme avanza el tiempo de molienda puesto que en todas se utiliza la misma escala. Esta aglomeración es la culpable de que cada vez resulte más difícil la extracción de las mismas. Se observa, por otro lado, cómo tras la adición de B (Figuras 14(f) y 15(f)) es posible extraer gran cantidad de polvo

mucho más fino.

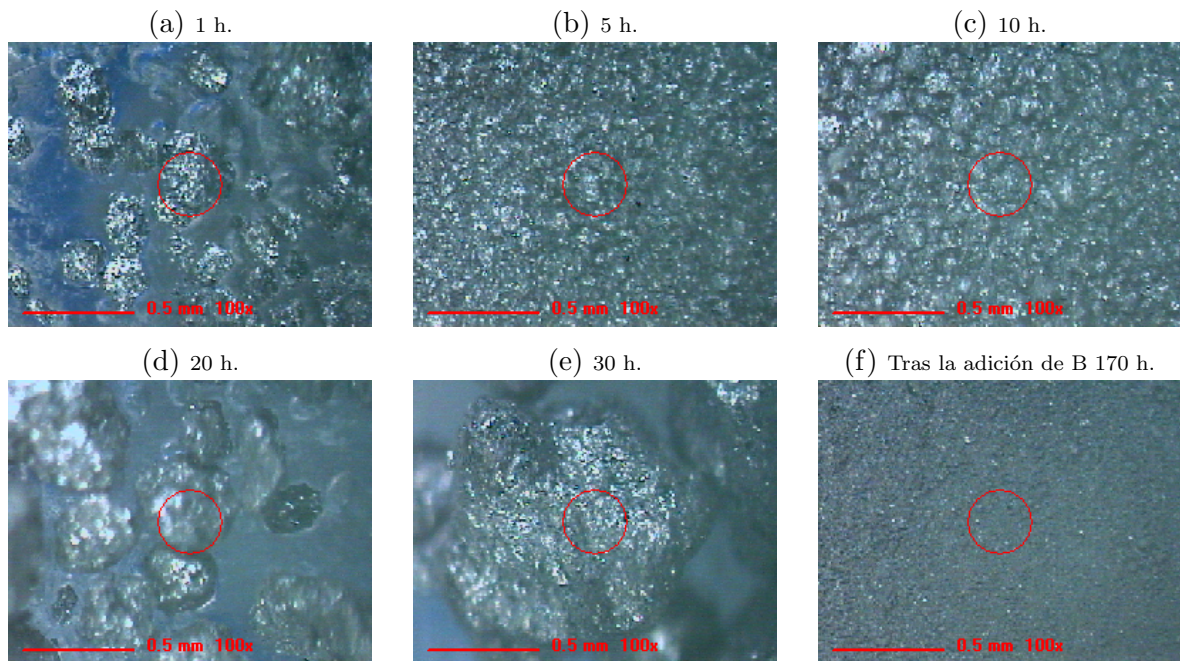


Figura 14: Imágenes de las muestras de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  para los diferentes tiempos de molienda obtenidas con el equipo de XRF.

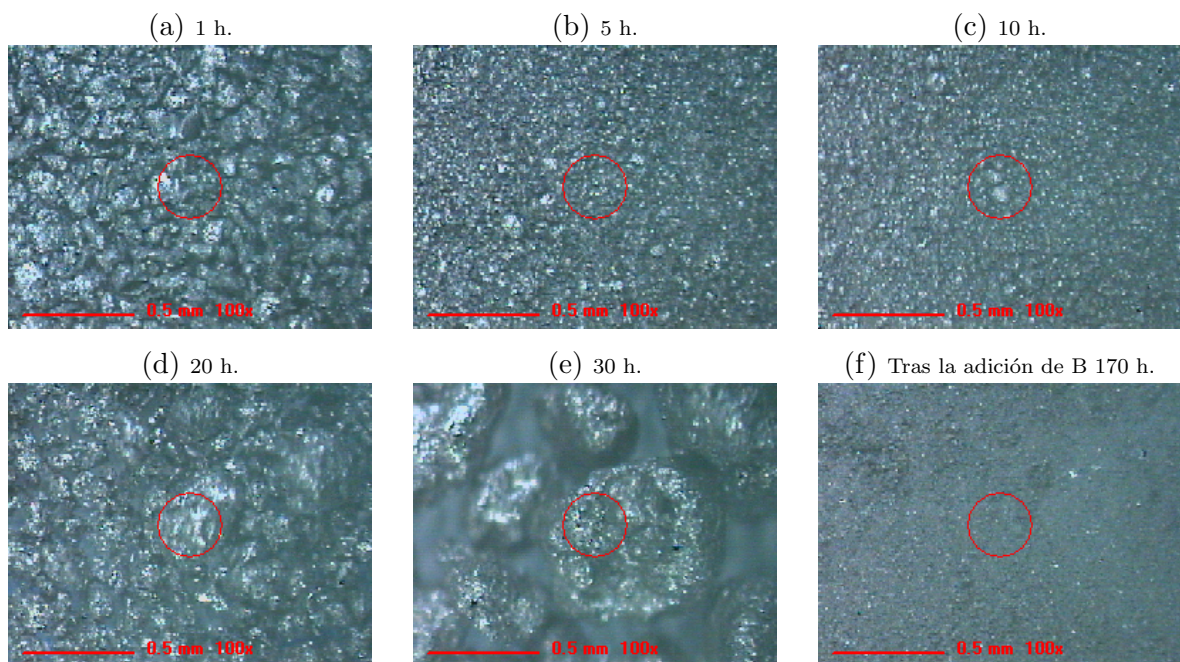


Figura 15: Imágenes de las muestras de  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$  para los diferentes tiempos de molienda obtenidas con el equipo de XRF.

En las Figuras 16 y 17 se presentan los espectros de fluorescencia tras 20 h de molienda y tras la adición de B tras 170 h para ambas composiciones. El B, al ser un elemento muy ligero, no es capaz de ser detectado por el dispositivo, de hecho el Al se encuentra en el

límite de detección y es por ello que se obtendrán valores de concentración con mucho error para este elemento. La no detección de elementos ligeros por esta técnica se debe a dos motivos: el poco poder de penetración de los rayos X que emiten y al predominio de electrones Auger frente a la emisión de rayos X característicos [33].

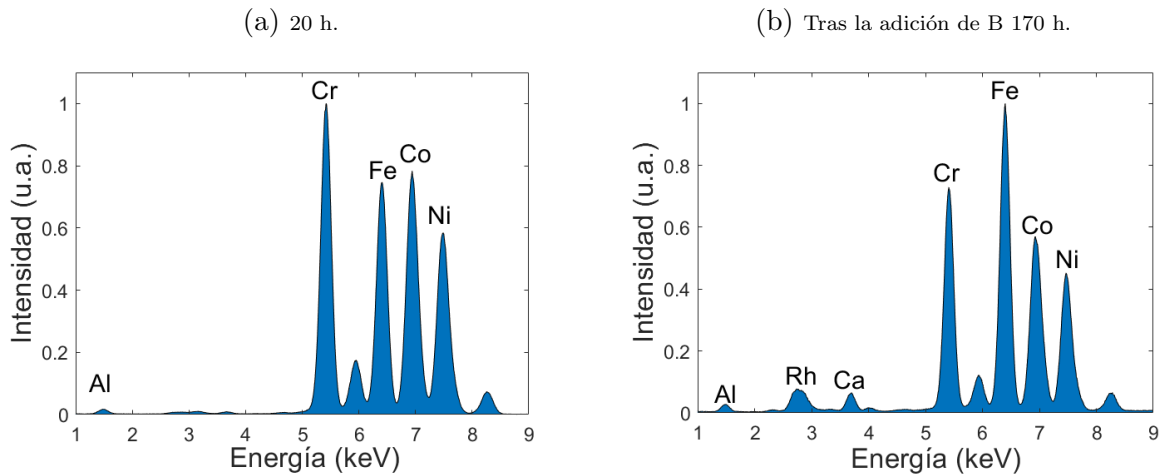


Figura 16: Espectros XRF para muestras de CoFeNiCrAl<sub>0.75</sub>.

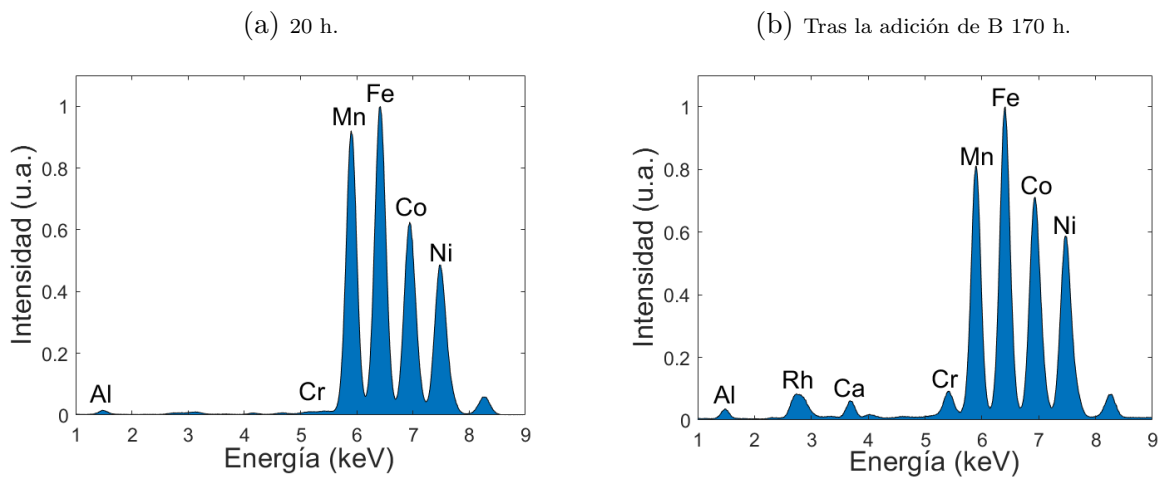


Figura 17: Espectros XRF para muestras de CoFeNiMnAl<sub>0.75</sub>.

El hecho de tener una matriz ligera, “transparente” para el detector, es el responsable de que en los espectros correspondientes a las muestras con B se aprecien picos de Rh y Ca. El Rh procede del anticátodo del dispositivo y sus rayos X característicos llegan al detector por dispersiones elásticas Rayleigh. Por otro lado, se realizó también un estudio de los vidrios sobre los que se colocaba la cinta adhesiva y se observó que uno de sus componentes mayoritarios era el Ca, por lo que es lógico que aparezca este elemento en el espectro ya que los rayos X consiguen atravesar completamente la muestra y excitar los átomos del vidrio.

Por último, el estudio composicional de las muestras se recoge en la Figura 18. Como era de esperar, para 1 h de molienda las muestras son heterogéneas ya que se obtienen concentraciones muy diferentes dependiendo del punto analizado, por ello, no se representa este tiempo de molienda en la figura pues no tendría ninguna interpretación el valor medio de las concentraciones en los tres puntos estudiados para este caso. Como ya se ha explicado, el B no es detectable y el Al presenta barras de error muy grandes al encontrarse en el límite de detección.

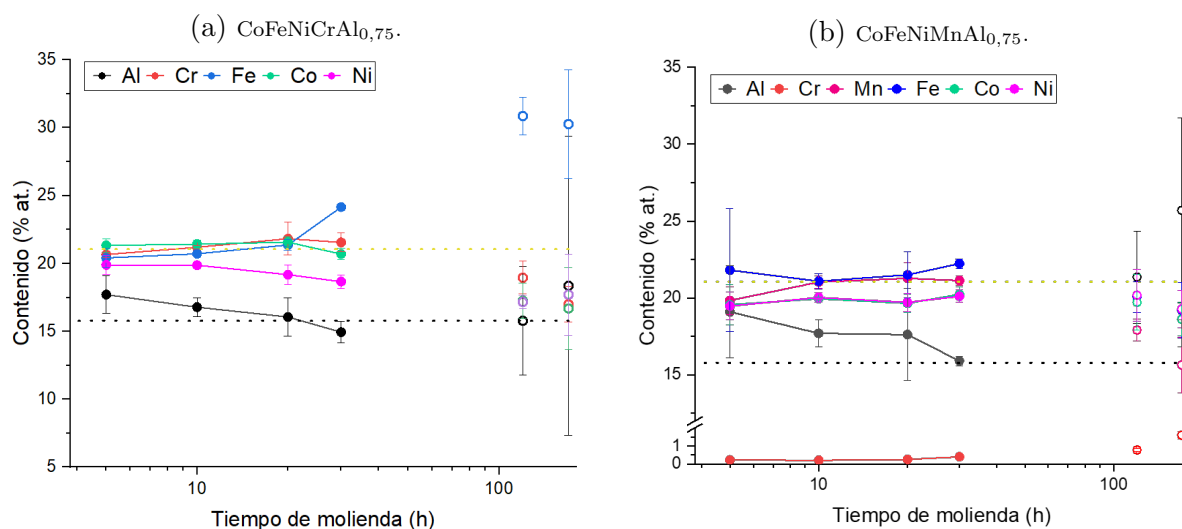


Figura 18: Evolución de la composición de ambas muestras para los diferentes tiempos de molienda. Los puntos sólidos denotan las composiciones originales y los huecos, tras la adición de B. En línea punteada aparecen los valores esperados del Al (negro) y de los demás elementos (amarillo) de las composiciones sin B.

Se observa contaminación de Fe en la muestra de CoFeNiCrAl<sub>0.75</sub>, en la que no se llega a apreciar contaminación de Cr, se registra un máximo de  $30,9 \pm 1,4\%$  at. de Fe en esta muestra para tiempos de molienda elevados. Por otro lado, para la composición CoFeNiMnAl<sub>0.75</sub>, no es apreciable contaminación de Fe pero sí de Cr, siendo notable a partir de las 120 h de molienda ( $< 1,59 \pm 0,19\%$  at.), también se aprecia un enriquecimiento en Al aunque puede ser debido al alto error en los valores para este elemento.

## 4.2. Caracterización microestructural y estabilidad térmica

### 4.2.1. Composiciones sin boro

Se realiza ahora el estudio microestructural de cada una de las muestras para los diferentes tiempos de molienda. En la Figura 19 se muestran los diagramas de XRD en función del tiempo de molienda para ambas muestras.

Inicialmente, se identifican dos fases: fcc y bcc, además para la composición con Mn también se aprecia la fase correspondiente al Mn. A medida que aumenta el tiempo de molienda las fases van evolucionando: el parámetro reticular de la fcc va aumentando, como se observa en el desplazamiento hacia a la izquierda del ángulo del primer pico; mientras que la bcc se mantiene con un parámetro reticular aproximadamente constante, hasta que desaparece a las 20 h de molienda. Por tanto, al quedar la fase fcc como única fase existente a partir de las 20 h de molienda, se puede concluir que, en ambos casos, se ha logrado formar una HEA satisfactoriamente cuyo parámetro reticular es de, aproximadamente,  $3,613 \pm 0,009 \text{ \AA}$  y  $3,63 \pm 0,03 \text{ \AA}$  para  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , respectivamente, donde se ha tomado el valor medio de los parámetros reticulares puesto que para los últimos tiempos se observa un cambio abrupto en el mismo que puede ser debido a la calidad de los diagramas. Este comportamiento se puede observar en la Figura 20. En el caso de la composición con Mn, se observa cómo la fase fcc evoluciona junto a a la correspondiente al Mn hasta integrarse ambas en un único pico.

Por otro lado, se han caracterizado el tamaño de grano y las microtensiones de la fase fcc a partir de las 10 h de molienda. Los resultados se recogen en la Tabla 5.

La caracterización se ha realizado mediante el ancho del primer máximo, el (111), asignando todo el ancho a un único factor. Por ello, los resultados se han de entender como el tamaño mínimo del cristal que daría lugar al ancho medido e, igualmente, las máximas microtensiones que provocarían ese ancho.

Tabla 5: Evolución de los valores de tamaño de grano y microtensiones para la fase fcc obtenida en función del tiempo de molienda a partir de las 10 h.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de grano (nm)			Microtensiones (%)		
	10	20	30	10	20	30
$\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$	$68 \pm 7$	$49 \pm 5$	$18 \pm 3$	$1,36 \pm 0,17$	$1,9 \pm 0,3$	$5,2 \pm 2,1$
$\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$	$89 \pm 5$	$98 \pm 5$	$103 \pm 24$	$1,02 \pm 0,09$	$0,97 \pm 0,07$	$0,9 \pm 0,5$

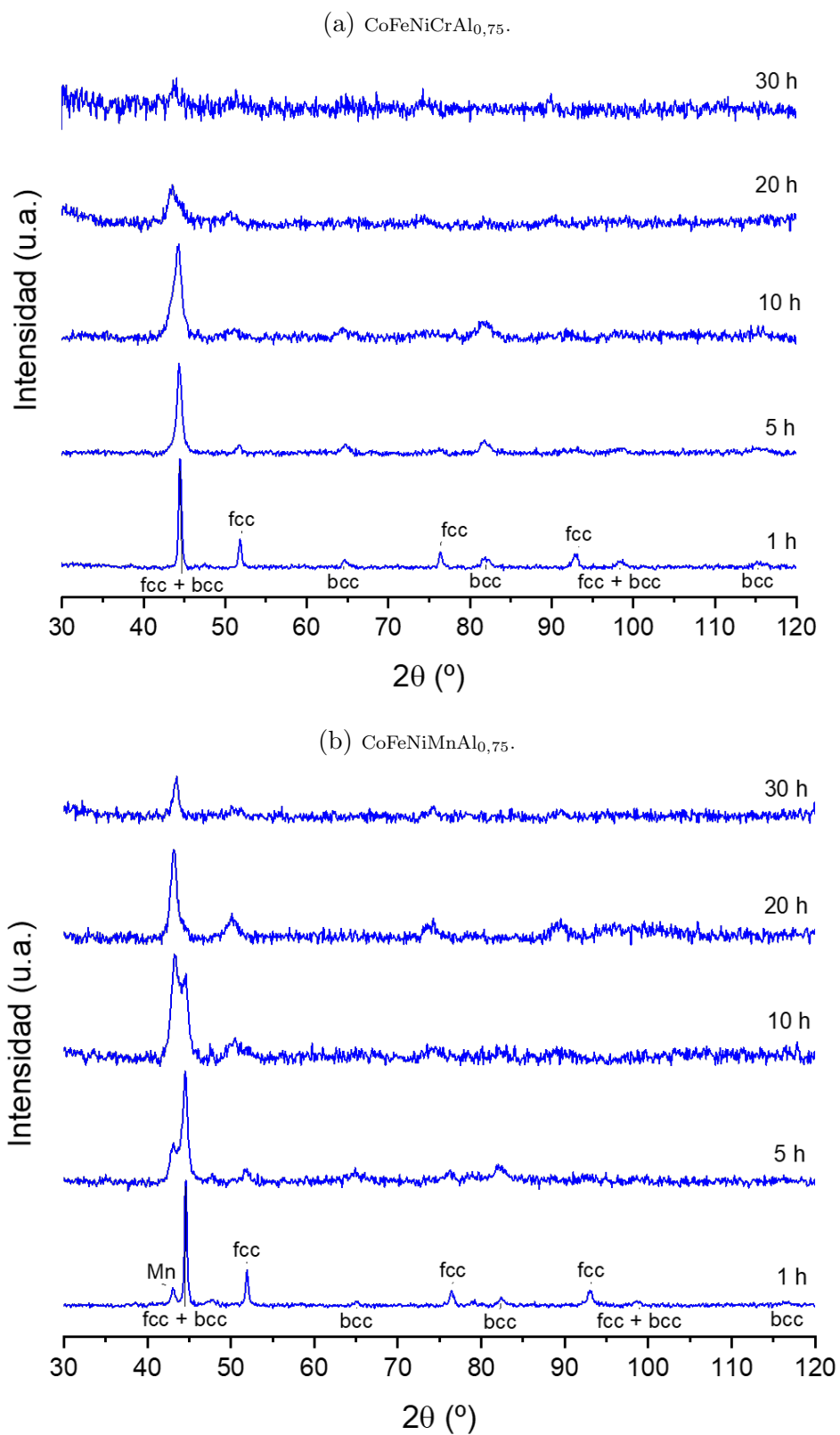


Figura 19: Diagramas de XRD para diferentes tiempos de molienda. Se muestran los picos de las fases bcc y fcc, así como el pico correspondiente al Mn.



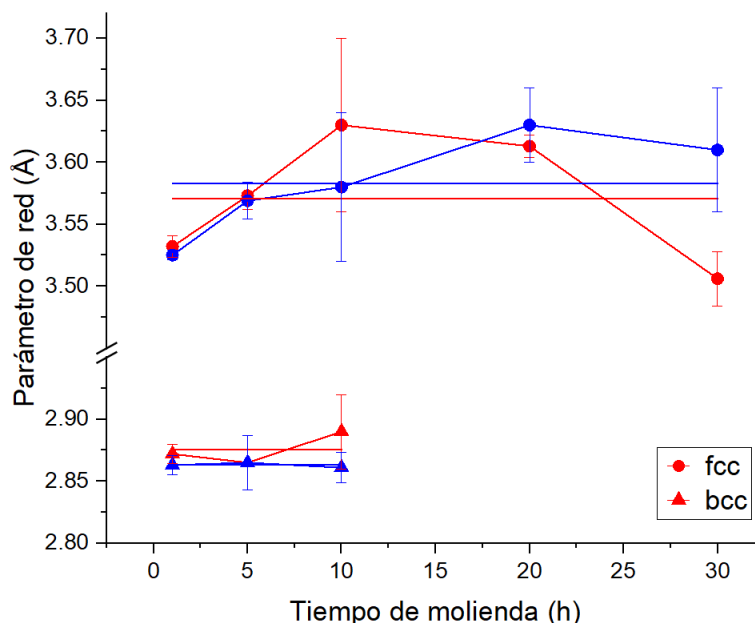


Figura 20: Evolución del parámetro reticular de las fases fcc y bcc determinados por XRD para diferentes tiempos de molienda y su valor medio para ambas muestras (CoFeNiCrAl<sub>0,75</sub> en rojo y CoFeNiMnAl<sub>0,75</sub> en azul).

Se observa cómo el comportamiento es diferente para ambas muestras. Mientras que en el caso del CoFeNiCrAl<sub>0,75</sub> el tamaño de grano decrece y las microtensiones aumentan con el tiempo de molienda; para el CoFeNiMnAl<sub>0,75</sub>, un valor de tamaño de grano relativamente grande  $\sim 100$  nm y microtensiones moderadas  $\sim 1\%$ , se mantienen aproximadamente constantes durante el proceso de molienda.

Por otro lado, la presencia de la fase de Mn en la última de las composiciones hace necesario deconvolucionar este y el pico (111) de la fase fcc para obtener unos resultados más fidedignos.

En la Figura 21 se muestran los flujos de calor obtenidos para ambas composiciones tras 30 h de molienda. Notar que en el caso del CoFeNiCrAl<sub>0,75</sub> se ha sumado 1 W/g para visualizar mejor ambos flujos y facilitar la comparación. Se observa una transformación exotérmica muy entálpica con un pico muy esbelto para la composición con Mn en torno a los 640 K con una entalpía de  $\Delta H = 162$  J/g, la fase inicial era estable hasta esta temperatura.

Por otra parte, para la composición con Cr se tiene también una transformación exotérmica, mucho más gradual, que se extiende aproximadamente desde los 580 K hasta 920 K y caracterizada por  $\Delta H = 54$  J/g.

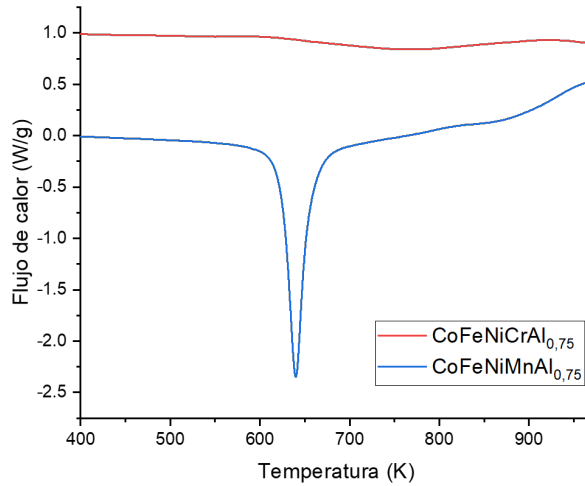


Figura 21: Flujo de calor para ambas composiciones tras 30 h de molienda.

Para una mejor discusión del porqué de estos picos tan diferenciados se vuelve a realizar un análisis de XRD de las muestras tras el tratamiento térmico, obteniéndose los diagramas de la Figura 22.

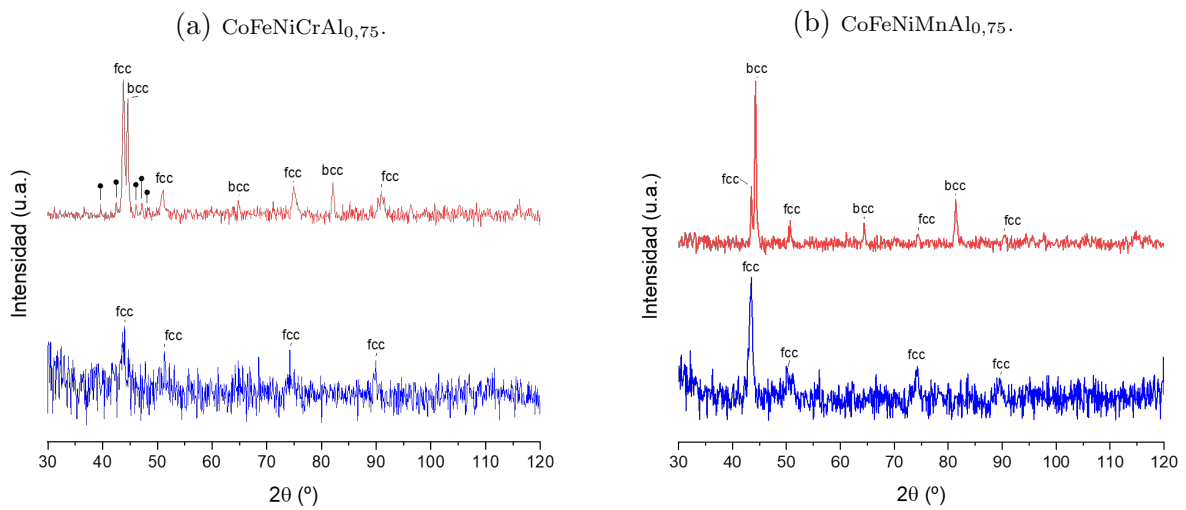


Figura 22: Diagramas de XRD para ambas muestras antes y después del tratamiento térmico para 30 h de molienda. En rojo se muestran los diagramas obtenidos para las muestras tratadas y en azul, los originales. Se muestran los picos de las fases bcc y fcc y con puntos, los de una fase  $\sigma$  que aparece en el caso del  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ .

Se observa que aparece una nueva fase bcc de parámetro reticular  $2,874 \pm 0,005 \text{ \AA}$  y  $2,8880 \pm 0,0017 \text{ \AA}$  para las composiciones  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$  y  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , respectivamente. En el caso de la composición con Cr aparece, además, una fase  $\sigma$  la cual también aparece en la bibliografía cuando la composición es sintetizada mediante horno de arco eléctrico y posteriormente tratada térmicamente [8]. La principal diferencia entre ambas composiciones es la proporción de bcc que aparece tras el tratamiento, siendo en el ca-



so de la  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$  de un 85 %, mientras que en la de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ , de un 49 % (respecto a la bcc sin tener en cuenta la fase  $\sigma$ , por lo que realmente sería menor). Este cálculo se ha realizado integrando las intensidades del primer pico y normalizándolas a la total, la cual se ha obtenido mediante el software CaRIne, simulando las composiciones utilizadas.

En primer lugar, el hecho de que la transformación exotérmica de la composición con Cr sea tan gradual puede ser indicativo de la existencia previa de fase bcc que ha evolucionado gracias al aporte energético. La calidad del diagrama de XRD obtenido antes del tratamiento térmico no permite descartar esta hipótesis pues hay una alta cantidad de ruido en el que podrían estar los picos correspondientes a esa posible fase bcc. Por otro lado, en el caso de la composición con Mn, ha podido tener lugar una nucleación debido a que la fase fcc era, efectivamente, la única fase formada y metaestable.

En las siguientes subsecciones se estudiará cómo cambia el comportamiento magnético de la muestra, así como la relación de este comportamiento con la aparición de la nueva fase bcc.

#### 4.2.2. Composiciones con boro

Una vez se ha demostrado la efectividad del B para desprender las muestras, se estudia cómo afecta a la microestructura de las mismas (Figura 23).

Tras la adición de B, se observa un cambio radical en la microestructura de las muestras: desaparece por completo la fase fcc conseguida y aparecen una fase bcc y una fase de boruro tipo FeB.

Como se añadieron aproximadamente 0,023 moles de B a cada muestra, se puede asumir que la estequiometría del boruro es 1:1, de forma que los diferentes metales (M) sustituyen al hierro, quedando una fase MB. Por otro lado, quedan unos 0,05 y 0,06 moles de metal en la composición con Cr y con Mn, respectivamente, lo que es consistente con la formación de la fase bcc.

También es de notar que, en ambos casos, antes de tratar la muestra, aparece un halo amorfo entre los  $35^\circ$  y  $50^\circ$  sobre el que se superponen los picos y que desaparece tras el tratamiento térmico. En la Figura 24 se muestran todos los flujos de calor obtenidos para

su comparación, se han sumado cantidades arbitrarias para una mejor visualización.

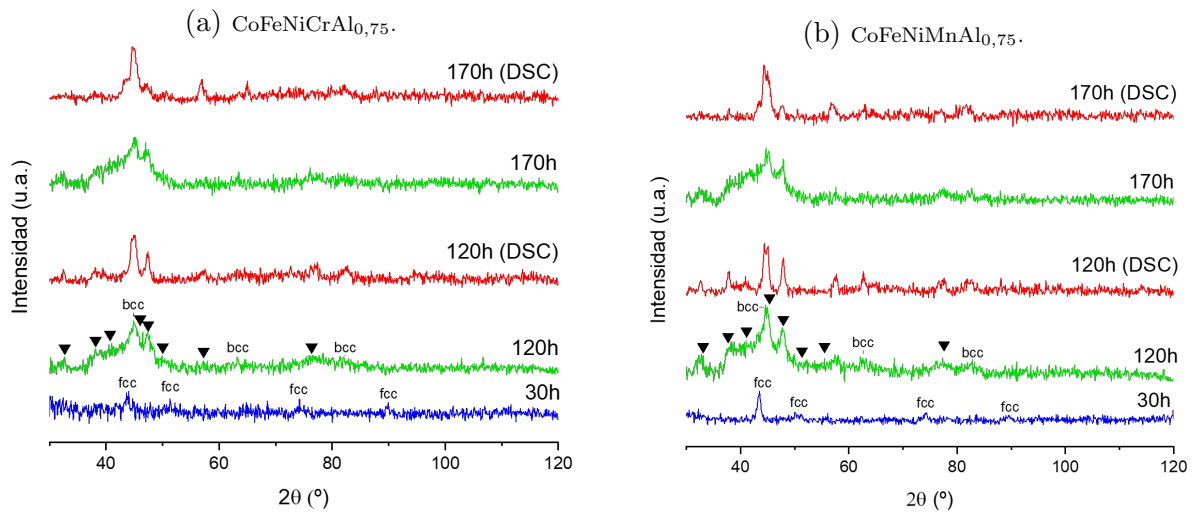


Figura 23: Diagramas de XRD para ambas muestras tras la adición de B, antes y después del tratamiento térmico. En rojo se muestran los diagramas obtenidos para las muestras tratadas y en verde, los originales. Se muestran los picos de las fases bcc y fcc y con triángulos, los de una fase tipo FeB. En azul se indican los diagramas de las muestras sin B tras 30 h de molienda.

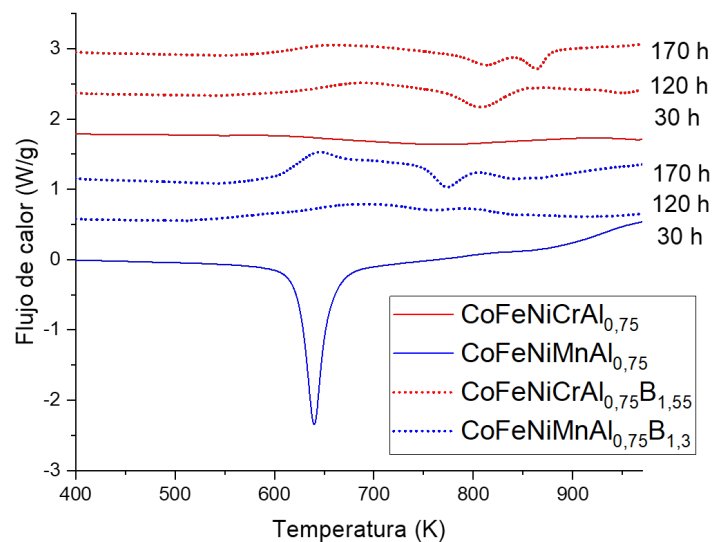


Figura 24: Flujos de calor para ambas composiciones. En azul, se muestran las composiciones con Mn y en rojo, las de Cr. En línea sólida se presentan las composiciones sin B y en línea punteada, tras la adición de B.

El primer pico endotérmico que se observa en todos los casos de las muestras con B podría asociarse a una transición vítrea puesto que se parte de un compuesto amorfo [34], si bien otra posibilidad sería una pseudofusión que lleve al sistema a una fase más estable [35], sin embargo, esto no se puede confirmar pues hubiera sido necesario estudiar la estructura de la muestra después de este proceso y antes de las cristalizaciones que lo

sucedan. Tras este proceso endotérmico ocurre una cristalización que se caracteriza por el pico exotérmico, el cual es más o menos ancho. Para los casos de 170 h de molienda se observa también una recristalización. Todos los procesos que se observan son irreversibles, lo que puede indicar que desaparece totalmente el amorfo tras el calentamiento puesto que, además, en el segundo calentamiento no se aprecia ningún proceso. Esto es coherente con lo que aparece en los diagramas XRD correspondientes, puesto que ya en ellos no se observa el halo amorfo, aunque siguen apareciendo picos asociados al FeB.

### 4.3. Caracterización magnética

#### 4.3.1. Espectroscopía Mössbauer

En las Figuras 25 y 26 se muestran los espectros Mössbauer obtenidos para cada muestra en función del tiempo de molienda, para algunas muestras se ha realizado el ajuste utilizando sitios discretos para el hierro y para otras se ha hecho necesario el uso de distribuciones, que aparecen junto al correspondiente espectro. Los parámetros obtenidos se recogen en las Tablas 6 y 7, en los casos en los que se han utilizado distribuciones, los valores del desplazamiento isomérico (IS) y del campo hiperfino (HF) proporcionados son los valores medios, además, la anchura (W) aparece sin error pues es un parámetro fijo en este caso.

Para 1 h de molienda se obtiene, en ambas muestras, una componente puramente ferromagnética característica de la fase bcc del Fe con  $HF \sim 33$  T e  $IS \sim 0$  mm/s. Esto indica que, para este periodo de tiempo tan corto, los átomos Fe no se han incorporado significativamente en otras fases, permaneciendo en la bcc del hierro. Sin embargo, a medida que avanza el tiempo de molienda, comienza a aparecer una componente paramagnética, lo que indica que los átomos de Fe se van incorporando a la nueva fase fcc que va apareciendo, cuyo comportamiento a temperatura ambiente es paramagnético.

Para 10 h de molienda se hace necesario, en ambos casos, realizar un análisis con distribuciones, obteniéndose un comportamiento similar en ambas muestras. Se observa cómo se va produciendo la transición hasta obtener una contribución puramente paramagnética.

Todo esto concuerda con lo obtenido mediante XRD donde se observa cómo la fase bcc va desapareciendo en favor de la nueva fase fcc que conforma la HEA, y que se hace la

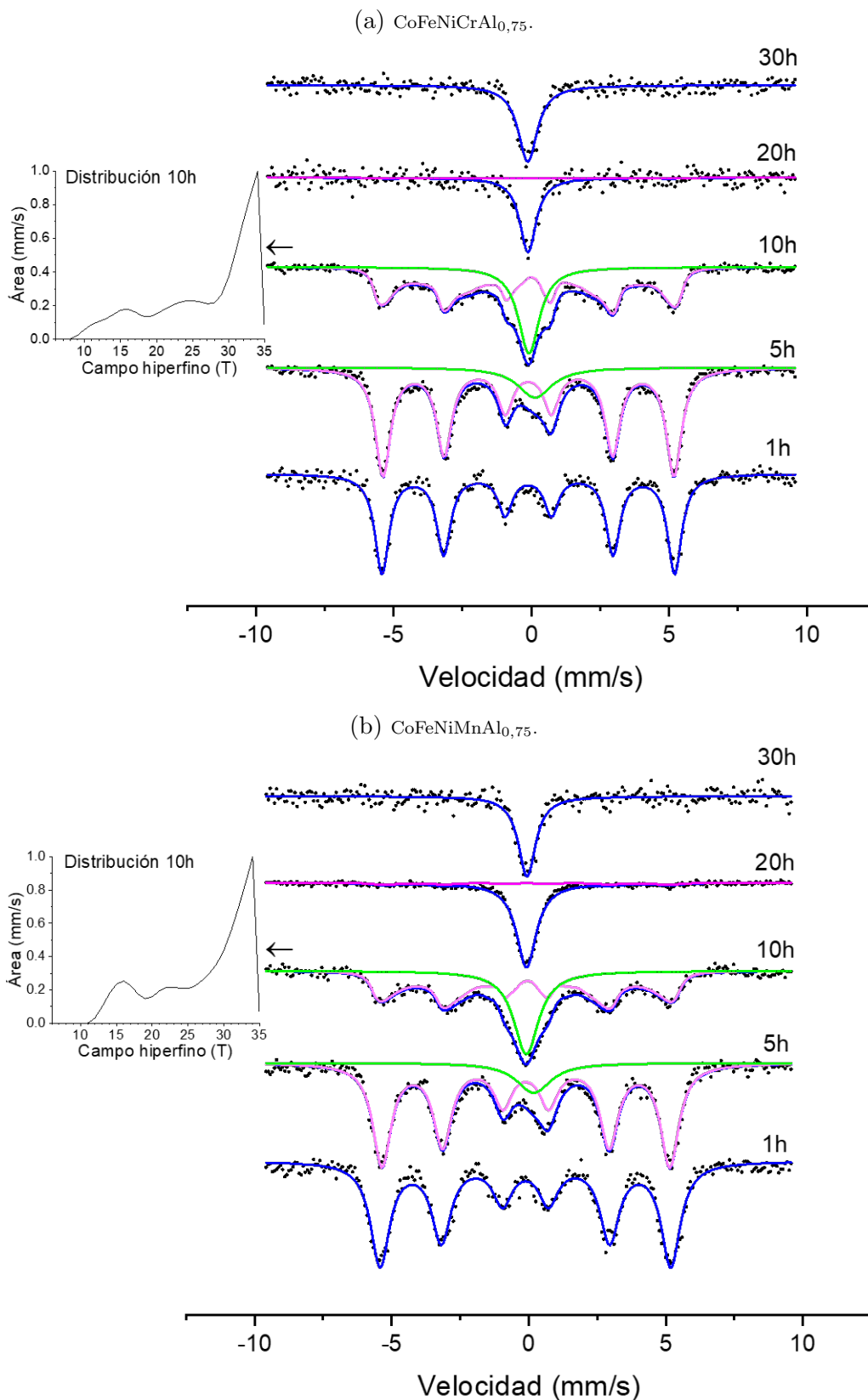
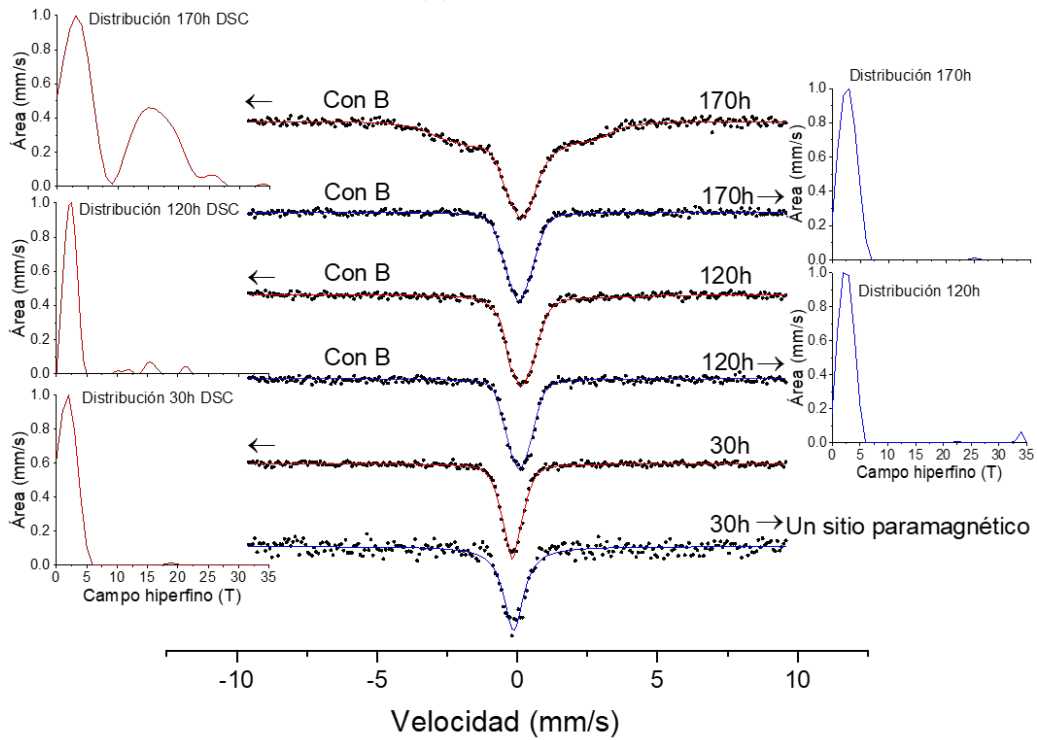


Figura 25: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente en función del tiempo de molienda para ambas muestras antes de la adición de B. Se muestran el ajuste (azul), la componente ferromagnética (magenta), la componente paramagnética (verde) y los datos experimentales (puntos negros). A la izquierda aparecen las distribuciones en los casos en los que ha sido necesario.

(a)  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ .



(b)  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ .

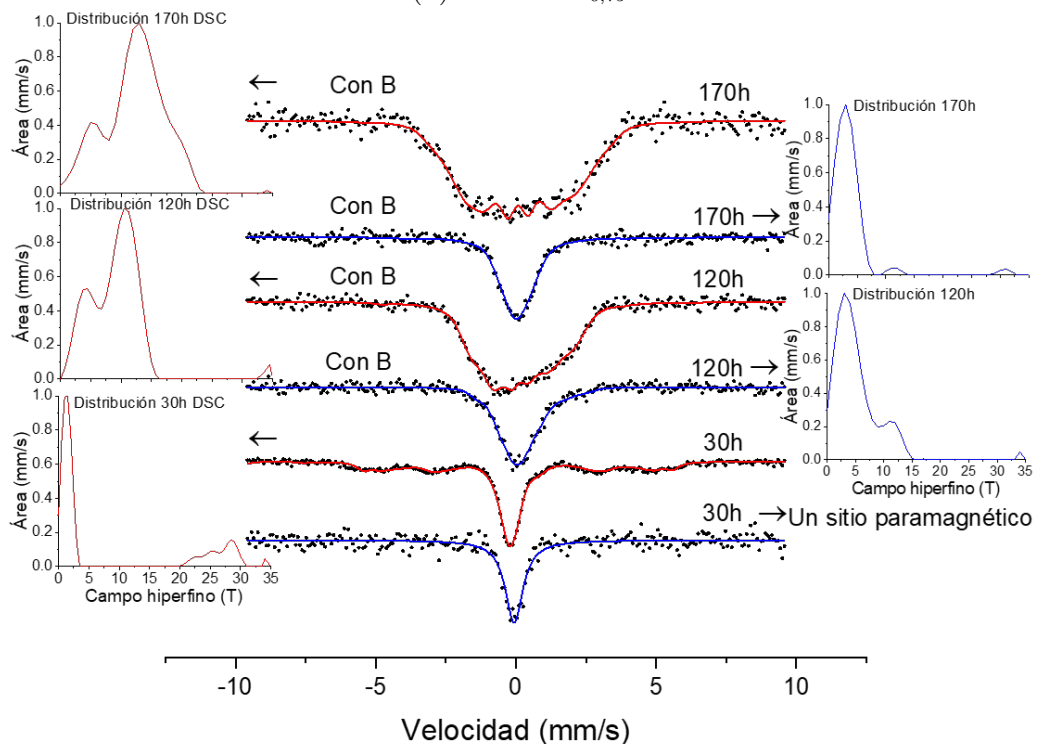


Figura 26: Espectros Mössbauer a temperatura ambiente en función del tiempo de molien-da para ambas muestras. Se muestran la composiciones tratadas con DSC (rojo) y antes del tratamiento (azul), los puntos experimentales aparecen en negro. En ambos aparecen las distribuciones en los casos en los que ha sido necesario.

Tabla 6: Parámetros hiperfinos obtenidos con ajuste Mössbauer para el  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ .

Contribución Ferromagnética (FM)				
Tiempo molienda	$IS$ (mm/s)	$HF$ (T)	$W$ (mm/s)	$A_{FM}$ %
1 h	$-0,003 \pm 0,008$	$32,91 \pm 0,05$	$0,617 \pm 0,022$	100
5 h	$0,002 \pm 0,005$	$32,72 \pm 0,03$	$0,661 \pm 0,011$	$87 \pm 3$
20 h	$0,04 \pm 0,06$	$32 \pm 3$	$1,2 \pm 2,4$	$8 \pm 24$
Contribución Paramagnética (PM)				
	$IS$ (mm/s)	—	$W$ (mm/s)	$A_{PM}$ %
5 h	$0,24 \pm 0,04$	—	$1,51 \pm 0,11$	$12,7 \pm 1,0$
20 h	$-0,02 \pm 0,06$	—	$0,71 \pm 0,09$	$(9 \pm 7) \times 10$
30 h	$-0,026 \pm 0,012$	—	$0,84 \pm 0,03$	100
Análisis con distribuciones				
	$IS$ (mm/s)	$HT$ (T)	$W$ (mm/s)	$Q$ (mm/s)
120 h (+ B)	$0,2 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,8$	0,3	$-0,071 \pm 0,007$
170 h (+ B)	$0,17 \pm 0,20$	$2,9 \pm 1,7$	0,3	$-0,09 \pm 0,04$
<i>Tras DSC</i>				
30 h	$-0,071 \pm 0,004$	$2,1 \pm 1,6$	0,35	—
120 h (+ B)	$0,4 \pm 1,6$	$3,5 \pm 0,6$	0,45	$-0,150 \pm 0,011$
170 h (+ B)	$0,22 \pm 0,12$	$9,0 \pm 0,8$	0,55	$0,06 \pm 0,04$

 Tabla 7: Parámetros hiperfinos obtenidos con ajuste Mössbauer para el  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ .

Contribución Ferromagnética (FM)				
Tiempo molienda	$IS$ (mm/s)	$HF$ (T)	$W$ (mm/s)	$A_{FM}$ %
1 h	$-0,013 \pm 0,004$	$32,858 \pm 0,017$	$0,841 \pm 0,008$	100
5 h	$0,002 \pm 0,007$	$32,54 \pm 0,04$	$0,801 \pm 0,016$	$88 \pm 4$
20 h	$0,02 \pm 0,17$	$32,1 \pm 1,1$	$1,1 \pm 0,5$	$13 \pm 6$
Contribución Paramagnética (PM)				
	$IS$ (mm/s)	—	$W$ (mm/s)	$A_{PM}$ %
5 h	$0,29 \pm 0,05$	—	$1,52 \pm 0,15$	$11,3 \pm 1,1$
20 h	$0,022 \pm 0,008$	—	$0,871 \pm 0,020$	$87 \pm 7$
30 h	$0,043 \pm 0,014$	—	$0,76 \pm 0,04$	100
Análisis con distribuciones				
	$IS$ (mm/s)	$HF$ (T)	$W$ (mm/s)	$Q$ (mm/s)
120 h (+ B)	$0,3 \pm 0,7$	$5,1 \pm 1,6$	0,35	$-0,19 \pm 0,05$
170 h (+ B)	$0,2 \pm 0,5$	$3,8 \pm 0,6$	0,55	$-0,12 \pm 0,03$
<i>Tras DSC</i>				
30 h	$0,0 \pm 0,3$	$8,3 \pm 0,3$	0,5	—
120 h (+ B)	$0,3 \pm 0,3$	$9,1 \pm 0,9$	0,6	$-0,07 \pm 0,04$
170 h (+ B)	$0,224 \pm 0,007$	$12,2 \pm 0,8$	0,55	$0,08 \pm 0,05$

única fase existente a partir de las 20 h de molienda. Con MS también se observa que para 20 h de molienda la única componente existente es la paramagnética pues si bien se obtienen parámetros ferromagnéticos, gráficamente se puede ver que la contribución puede considerarse despreciable o una contribución de fase bcc no perceptible mediante XRD,

ambas hipótesis son consistentes ya que aunque la técnica Mössbauer es extremadamente precisa, las muestras no eran idóneas para ninguna de las técnicas debido al aglutinamiento por molienda ya comentado. Por tanto, se puede confirmar el comportamiento a temperatura ambiente paramagnético de la nueva fase fcc y el ferromagnético de la fase bcc extinta.

Para las composiciones originales, el desdoblamiento cuadrupolar se considera nulo puesto que se tiene simetría cúbica en ambas componentes, la ferromagnética (bcc) y la paramagnética (fcc). Sin embargo, cuando se añade el B, se incorpora Q al ajuste para confirmar la fase boruro que se propone en XRD y se realiza un análisis mediante distribuciones, al igual que para estudiar el espectro obtenido para 30 h de molienda tras el tratamiento en DSC, pues en estos casos son más complejos.

Para las muestras de 30 h tratadas en DSC (Figura 26: 30 h en rojo) se obtiene una contribución en campo hiperfino alto para la muestra con Mn que no aparece en la correspondiente con Cr, en la que se observan pequeñas contribuciones casi despreciables. Esta contribución se puede deber a la mayor proporción de fase bcc en la muestra de Mn, asumiendo que esta fase es la que aporta el comportamiento ferromagnético a la muestra y que el hierro se incorpora a ella.

En el caso de las muestras con B se puede estudiar cómo la molienda hace evolucionar las distribuciones de campos hiperfinos en cada caso. Para las muestras no tratadas (Figura 26: 120 h y 170 h en azul), se puede apreciar cómo en el caso de la aleación con Mn disminuye la contribución a la distribución de campos altos tras 170 h de molienda, casi desapareciendo el pico comprendido entre 10 y 15 T observado en la muestra molida 120 h y, por tanto, desapareciendo, a priori, gran parte de la componente ferromagnética, mientras que en la composición con Cr no se observa evolución notable. Tras el tratamiento (Figura 26: 120 h y 170 h en rojo), en ambas aleaciones aumenta la contribución a campo alto para 170 h de molienda, favoreciendo un comportamiento ferromagnético.

Este estudio es local de los átomos de hierro, para comprender el comportamiento general de la muestra es necesario recurrir a otras técnicas.

### 4.3.2. Ciclos de histéresis y relación con Mössbauer

Para una mejor comprensión de los espectros Mössbauer se realizan ciclos de histéresis a temperatura ambiente por VSM que se recogen en la Figura 27.

Debido a que no hay suficientes puntos para determinar claramente el campo coercitivo, sólo se proporciona la imanación específica a 1,5 T que es el valor máximo de campo registrado y, por tanto, de imanación y que aparece recogido en la Tabla 8.

Tabla 8: Imanación específica a 1,5 T obtenida de los ciclos de histéresis para las distintas muestras.

Muestra	Imanación específica a 1,5 T ( $A \cdot m^2/kg$ )	
	CoFeNiCrAl <sub>0,75</sub>	CoFeNiMnAl <sub>0,75</sub>
30 h	$9,43 \pm 0,09$	$8,86 \pm 0,10$
30 h (DSC)	$8,3 \pm 0,7$	$98,58 \pm 0,24$
120 h + B	$1,9 \pm 0,4$	$25,1 \pm 0,3$
120 h + B (DSC)	$9,82 \pm 0,21$	$41,7 \pm 0,3$
170 h + B	$1,3 \pm 0,9$	$19 \pm 3$
170 h + B (DSC)	$30,8 \pm 0,4$	$52,0 \pm 0,9$

Se observa cómo para todas las muestras aumenta la imanación máxima alcanzada tras el tratamiento en DSC, exceptuando el caso de la aleación con Cr para 30 h de molienda, para la que ocurre lo contrario. Ambas muestras sin tratar térmicamente para 30 h de molienda tienen una componente ferromagnética y una pendiente que puede deberse a una componente paramagnética o una fuerte anisotropía [36].

En ambas aleaciones sin tratar, para las 170 h de molienda se observa un ciclo asimétrico, desplazado, que pudiera estar asociado a un comportamiento antiferromagnético que induzca este retraso [37], a esto se debe el mayor error en la imanación de saturación, que se ha determinado realizando la media de la imanación específica a 1,5 y - 1,5 T.

Las muestras de 120 h y 170 h con Cr antes de tratar se pueden considerar prácticamente paramagnéticas. Para las demás, excepto en los casos ya comentados, el comportamiento es mucho más propio de un ferromagnético simple, aproximándose la imanación a la saturación. Con respecto al campo coercitivo, si bien no se puede determinar con precisión su valor pues sería una extrapolación que podría inducir a error, sí que se puede observar que las muestras con Mn son, tras el tratamiento en DSC, más duras que las muestras con Cr; por otro lado, antes del tratamiento, el comportamiento de ambas composiciones



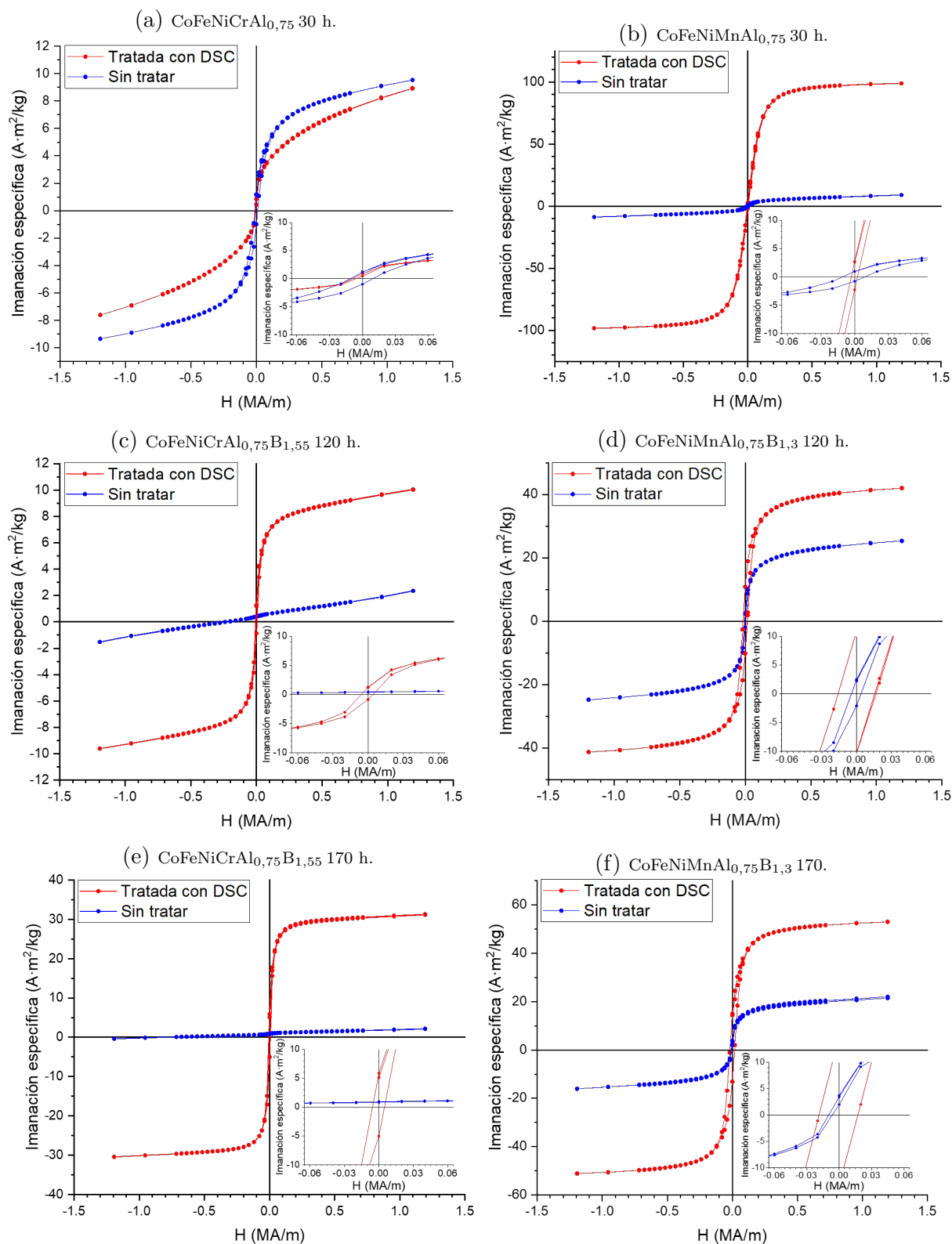


Figura 27: Ciclos de histéresis obtenido mediante VSM para las distintas composiciones y tiempos de molienda.

es similar, siendo las muestras ferromagnéticamente blandas.

Es posible relacionar lo obtenido con los resultados de la espectroscopía Mössbauer. Si se asume una dependencia lineal entre el campo hiperfino y la imanación de saturación [38], efectivamente se observa como la imanación para 120 h sin tratar es superior a la de 170 h en ambos casos, así como ocurría con los campos hiperfinos, al disminuir contribuciones de campos más altos. Por otro lado, tras el tratamiento en DSC, ocurre lo contrario, aumentando la imanación conforme aumenta el tiempo de molienda (excepto la composición con Cr tras 30 h de molienda), lo cual también es coherente con la variación de campos hiperfinos. Para corroborar dicha dependencia, que parece cumplirse, se realiza la regresión lineal de la Figura 28, a partir de la que se obtiene un coeficiente de correlación de 0,892, por lo que existe una dependencia lineal entre estas magnitudes.

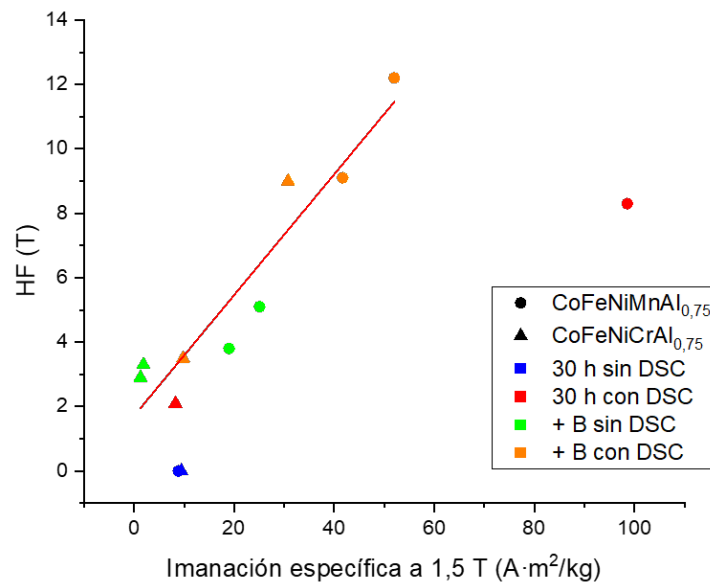


Figura 28: Dependencia del campo hiperfino encontrado a través del Mössbauer y la imanación específica máxima dada por los ciclos de histéresis.

Para realizar la regresión no se han considerado ni ambos puntos de 30 h antes del tratamiento térmico, ni el correspondiente a 30 h tras dicho tratamiento para  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , pues este último es claramente un punto fuera de la tendencia y los dos primeros también se separan, aunque en menor medida, del comportamiento lineal.

El hecho de que estos puntos no sigan la tendencia marcada por los demás puede ser indicativo de que el Fe no está participando en la fase que da lugar a la imanación. En el caso de ambas muestras de 30 h sin tratar, el ajuste con un sitio paramagnético es correcto, pero en los ciclos se encuentra una cierta componente ferromagnética que puede

ser debida a impurezas; en el caso de la composición con Mn tras 30 h tratada, el valor de la imanación es sumamente alto con respecto al campo hiperfino encontrado.

El aumento de la imanación para las muestras tratadas en DSC se puede asociar al favorecimiento de la fase bcc, que ya se asumía ferromagnética. En el caso de la bcc de la aleación con Mn para 30 h tras tratamiento en DSC, es posible que el Fe no participe, explicando así la discrepancia entre MS y ciclo de histéresis. Es de notar, además, que en el caso de la composición con Cr para 30 h de molienda la aparición de la fase bcc no favorece el carácter ferromagnético, de hecho, esta muestra tiene un comportamiento contrario a la de Mn correspondiente pero también a todas las demás: al tratarla en DSC no aumenta la imanación, más bien disminuye. Este comportamiento puede deberse a que Fe y Cr se acoplan de forma antiferromagnética, por lo que aunque se tenga una distribución de campo hiperfino diferente de cero (coherente con un comportamiento antiferromagnético), la imanación no aumenta con respecto a la de la muestra anterior al tratamiento.

## 5. Conclusiones

En este trabajo se han sintetizado aleaciones metálicas por aleado mecánico para comprobar la efectividad de esta técnica para la obtención de aleaciones de alta entropía frente a técnicas convencionales, se concluye que es posible la obtención de aleaciones de alta entropía por esta técnica de no equilibrio. La caracterización térmica, estructural y magnética realizada permite concluir que se consigue una fase fcc metaestable, térmicamente estable hasta los 640 K y paramagnética a temperatura ambiente en el caso del  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$ , en el que podrían existir impurezas ya que en VSM se encuentra una pequeña componente ferromagnética, y algo más difusa para el  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}$ , también paramagnética a temperatura ambiente e igualmente con impurezas ferromagnéticas. Estas impurezas podrían ser de fase bcc, siendo mayores en el caso de la composición con Cr, explicando el comportamiento exhibido en el DSC, con una transición muy gradual, y en el VSM. Hay que notar que el diagrama de XRD obtenido para la aleación con Cr tiene una relación señal/ruido muy alta y no permite distinguir esa posible fase bcc, por ello, hubiera sido más adecuado pensar estas muestras antes de realizar el estudio para poder haber llegado a resultados más concluyentes.

Se ha testado también el carácter del B como abrasivo, consiguiendo el objetivo de desprender las muestras pero modificando la estructura microcristalina de las mismas. Esto puede deberse a la gran cantidad de B añadida a la mezcla, por lo que podrían estudiarse en el futuro otras cantidades o la modificación de parámetros de molienda que minimicen esta contaminación.

El hecho de que la adición de B a la mezcla (hecho que aumenta su entropía configuracional) propicie la aparición más fases, permite concluir que realmente la entropía configuracional no es la única contribución relevante en la formación de HEAs.

Se han empleado diferentes técnicas de síntesis y de caracterización: MA, XRF, XRD, MS, DSC y VSM. Se ha visto tanto el potencial como las desventajas de estas técnicas, por ejemplo, el MA ha permitido obtener satisfactoriamente aleaciones de alta entropía pero conlleva la contaminación de las muestras; la espectrometría Mössbauer sólo nos permite estudiar qué ocurre con el hierro, con lo que no podemos determinar el comportamiento general de la muestra, etc.

Con el tratamiento en el equipo de DSC, se ha estudiado la estabilidad térmica de las aleaciones obtenidas y se ha comprobado cómo finalmente la fase obtenida decae a la que se considera estable y se obtiene mediante horno de arco eléctrico: la mezcla de fases bcc y fcc. Para las composiciones con B se ha obtenido un amorfo más un intermetálico tipo FeB y una fase bcc y, tras el tratamiento en DSC, se ha observado cómo se produce la cristalización del amorfo, conservándose los picos de FeB y la fase bcc, la desaparición del amorfo se comprueba con la desaparición del halo amorfo correspondiente en el XRD.

Por último, se ha estudiado el carácter magnético de las diferentes fases a temperatura ambiente. La mayoría de muestras exhiben un comportamiento ferromagnético, mostrando un comportamiento paramagnético las correspondientes a 120 h y 170 h de molienda de  $\text{CoFeNiCrAl}_{0,75}\text{B}_{1,55}$  antes de tratamiento térmico. Se ha encontrado una relación lineal entre el campo hiperfino obtenido a partir de la MS y la imanación máxima alcanzada en los ciclos de histéresis para la mayor parte de las muestras, lo cual puede indicar que el Fe estaba incorporado en las fases que contribuyen a dicha imanación. Sin embargo, en el caso del  $\text{CoFeNiMnAl}_{0,75}$  molido 30 h tras el tratamiento térmico, se tiene un valor de imanación muy alejado del esperado que, además de ser bastante elevado, puede ser indicativo de la no incorporación del Fe en la fase correspondiente, esto mismo ocurre con

ambas muestras para 30 h antes del tratamiento en DSC pero de forma menos significativa.

## Referencias

- [1] B. Cantor et al. “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”. En: *Materials Science and Engineering: A* 375-377 (2004), págs. 213-218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [2] J.-W. Yeh et al. “Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes”. En: *Advanced Engineering Materials* 6 (2004), págs. 299-303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
- [3] B. Cantor. “Multicomponent and High Entropy Alloys”. En: *Entropy* 16 (2014), págs. 4749-4768. DOI: 10.3390/e16094749.
- [4] S. Wei, F. He y C.C. Tasan. “Metastability in high-entropy alloys: A review”. En: *Journal of Materials Research* 33 (2018), págs. 2924-2937. DOI: 10.1557/jmr.2018.306.
- [5] D. Miracle y O. Senkov. “A critical review of high entropy alloys and related concepts”. En: *Acta Materialia* 122 (2016). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [6] C. Suryanarayana. “Mechanical alloying and milling”. En: *Progress in Materials Science* 46.1 (2001), págs. 1-184. DOI: 10.1016/S0079-6425(99)00010-9.
- [7] M. Vaidya, G.M. Muralikrishna y B.S. Murty. “High-entropy alloys by mechanical alloying: A review”. En: *Journal of Materials Research* 34 (2019), págs. 664-686. DOI: 10.1557/jmr.2019.37.
- [8] H.-P. Chou et al. “Microstructure, thermophysical and electrical properties in  $Al_xCoCrFeNi$  ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys”. En: *Materials Science and Engineering: B* 163 (2009), págs. 184-189. DOI: 10.1016/j.mseb.2009.05.024.
- [9] J.J. Ipus et al. “Relationship between mechanical amorphization and boron integration during processing of FeNbB alloys”. En: *Intermetallics* 49 (2014), págs. 98-105. DOI: 10.1016/j.intermet.2014.01.018.

- [10] X. Yang e Y. Zhang. “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys”. En: *Materials Chemistry and Physics* 132.2 (2012), págs. 233-238. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [11] A. Dębski, R. Dębski y W. Gasior. “New features of Entall database: Comparison of experimental and model formation enthalpies”. En: *Archives of Metallurgy and Materials* 59 (2015), págs. 1337-1343. DOI: 10.2478/amm-2014-0228.
- [12] J.S. Blázquez, N. García-Pinto y C.F. Conde. “A simple phenomenological model to describe stability of homogeneous solid solutions in high entropy alloys from metallic bonding potential”. En: *Materialia* 28 (2023), págs. 101744. DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101744.
- [13] *WebElements*. University of Sheffield. 1993-2023. URL: <https://www.webelements.com/>.
- [14] Y. Zhang et al. “Microstructures and properties of high-entropy alloys”. En: *Progress in Materials Science* 61 (2014), págs. 1-93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [15] J.S. Benjamin. “Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying”. En: *Metallurgical Transactions* 1.10 (1970), págs. 2943-2951. DOI: 10.1007/BF03037835.
- [16] G. Kakuk, Á. Csanády e I. Oldal. “Contributions to the modelling of the milling process in a planetary ball mill”. En: *Reviews on advanced materials science* 22 (2009).
- [17] A.R. Jones. “Mechanical Alloying”. En: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Ed. por K.H. Jürgen Buschow et al. Oxford: Elsevier, 2001, págs. 1-5. ISBN: 978-0-08-043152-9. DOI: 10.1016/B0-08-043152-6/00912-8.
- [18] P. Baláz et al. “Hallmarks of mechanochemistry: from nanoparticles to technology”. En: *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013), págs. 7571-7637. DOI: 10.1039/C3CS35468G.
- [19] J.S. Blázquez et al. “Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: a review”. En: *Journal of Materials Science* 52 (2017), págs. 11834-11850. DOI: 10.1007/s10853-017-1089-3.
- [20] J.J. Ipus et al. “An equivalent time approach for scaling the mechanical alloying processes”. En: *Intermetallics* 16.3 (2008), págs. 470-478. DOI: 10.1016/j.intermet.2007.12.011.

- [21] V.V. Lider. “X-ray fluorescence imaging”. En: *Physics-Uspokhi* 61 (2018), pág. 980. DOI: 10.3367/UFNe.2017.07.038174.
- [22] N.W. Ashcroft y N.D. Mermin. *Solid State Physics*. Holt-Saunders, 1976, págs. 95-100.
- [23] B. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Reading, MA: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978, págs. 81-90.
- [24] A.A. Bunaciu, E.G. Udriștioiu y H. Y Aboul-Enein. “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications”. En: *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 45 (2015). PMID: 25831472, págs. 289-299. DOI: 10.1080/10408347.2014.949616.
- [25] A.L. Patterson. “The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination”. En: *Phys. Rev.* 56 (1939), págs. 978-982. DOI: 10.1103/PhysRev.56.978.
- [26] A.J.C. Wilson. *X-Ray Optics*. London: Methuen., 1949, págs. 1-5.
- [27] R.J. Hemley et al. “2.13 - Measuring High-Pressure Electronic and Magnetic Properties”. En: *Treatise on Geophysics (Second Edition)* (2015). Ed. por Gerald Schubert, págs. 313-349. DOI: 10.1016/B978-0-444-53802-4.00038-5.
- [28] D. Bandyopadhyay. “Study of materials using Mössbauer spectroscopy”. En: *International Materials Reviews* 51 (2006), págs. 171-208. DOI: 10.1179/174328006X79490.
- [29] P. Gütllich, E. Bill y A.X. Trautwein. “Basic Physical Concepts”. En: *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry: Fundamentals and Applications*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2011, págs. 7-24. ISBN: 978-3-540-88428-6. DOI: 10.1007/978-3-540-88428-6\_2.
- [30] “Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in Polymers”. En: *Colby College* (2015).
- [31] S. Foner. “Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer”. En: *Review of Scientific Instruments* 30 (1959), págs. 548-557.
- [32] R.A. Brand y U. Klein. *NORMOS-90 Users Manual*. 2002.
- [33] G.F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. Wiley, 2010. ISBN: 978-0-470-13148-0.
- [34] A.K. Gangopadhyay y K.F. Kelton. “Prediction of elemental glass-transition temperatures of metals from thermophysical properties of liquids”. En: *Journal of Non-Crystalline Solids: X* 2 (2019), pág. 100016. DOI: 10.1016/j.nocx.2019.100016.

- [35] J.S. Blázquez et al. “Supersaturated solid solution obtained by mechanical alloying of 75 % Fe, 20 % Ge and 5 % Nb mixture at different milling intensities”. En: *Journal of Alloys and Compounds* 469.1 (2009), págs. 169-178. DOI: 10.1016/j.jallcom.2008.01.144.
- [36] B. Cullity y C. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [37] I.K. Schuller et al. “Role of the antiferromagnetic bulk spins in exchange bias”. En: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 416 (2016), págs. 2-9. DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.04.065.
- [38] S.M. Dubiel. “Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment”. En: *Journal of Alloys and Compounds* 488.1 (2009), págs. 18-22. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.08.101.