

Avance y Perspectiva

Revista de divulgación del CINVESTAV

Aleaciones de alta entropía... ¡tan simples y complejas a la vez!

Karina Galache · Monday, July 31st, 2023

Categorías: [Ciencias Exactas](#), [Zona Abierta](#)

La combinación de diferentes elementos, donde la mayoría son metales, se conoce como aleaciones metálicas; típicamente contienen solo uno o dos componentes principales – por ejemplo, bronce (Cu+Sn) y latón (Cu+Zn) – con el fin de evitar la presencia de numerosas fases diferentes, ya que microestructuras complejas normalmente se asocian con materiales difíciles de procesar. Sin embargo, en 2004, el concepto de aleaciones de alta entropía (HEA, por las siglas en inglés “High-Entropy Alloy”) fue propuesto por Yeh (Yeh *et al.*, 2004) y Cantor (Cantor *et al.*, 2004) para aleaciones multicomponentes con composiciones aproximadamente equiatómicas (esto es, en iguales proporciones atómicas de los elementos presentes). Así, una aleación HEA con Ti, V, Cr y Mo contiene aproximadamente 25% atómico de cada uno de estos elementos. Al contrario de lo que usualmente se pensaba, estas aleaciones tienden a formar un número reducido de fases, en particular del tipo de soluciones sólidas (SS) con estructuras cristalinas sencillas (cúbicas o hexagonales).

En las SS multicomponentes, las posiciones de los átomos de cada elemento son aleatorias, lo que es equivalente a un alto grado de desorden. El concepto termodinámico de entropía frecuentemente se visualiza como una medida del grado de desorden de un sistema; además, la segunda ley de la Termodinámica establece que la entropía de un sistema siempre va en aumento. Por otra parte, la estabilidad de un material puede evaluarse en términos del cambio en la Energía Libre de Gibbs (ΔG) a temperatura y presión dadas, la cual se expresa como (1):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(1)

donde ΔH es la entalpía, T la temperatura absoluta y ΔS la entropía. En términos simplificados, a presión constante, ΔH es el calor de formación que puede ser negativo (exotérmico – la formación desprende calor) o positivo (endotérmico – la formación requiere calor). La estabilidad de una fase se incrementa conforme se hace más negativa, por lo que el término $T\Delta S$ de la ecuación contribuye en mayor medida a la estabilidad termodinámica de una fase conforme incrementa su valor (siempre positivo). Esta es la razón de ser de las HEA con SS de estructuras cristalinas sencillas.

Por otra parte, la denominación *alta entropía* indica que la magnitud de ΔS en el sistema, es mayor

que la presentada en aleaciones convencionales. Dada una SS ideal, la entropía de mezcla (ΔS_{mix}) puede calcularse a partir de la ecuación de Boltzmann (2):



(2)

donde k es la constante de Boltzmann (1.380649×10^{-23} J/K) y w es el número posible de configuraciones de las partículas del sistema.

Por lo tanto, ΔS_{mix} (por mol) para la formación de una SS de N elementos con fracciones atómicas X_i es:



(3)

donde R es la constante de los gases ideales, (8.314 J/K mol).

De acuerdo con la ecuación (3), ΔS_{mix} para una aleación es máxima cuando los elementos están en composiciones equiatómicas; además, su valor aumenta con el número de elementos (N) en el sistema. Así,



(4)

Valores de ΔS_{mix} calculados con la ecuación (4) se muestran en la Tabla 1. Como se señala en esta tabla, el valor de ΔS_{mix} aumenta rápidamente cuando $N < 9$; mientras que valores de N mayores a 9 no suponen un cambio significativo en el cálculo de ΔS_{mix} .



Tabla 1. Entropías de mezcla en términos de R para aleaciones equiatómicas con 1 y hasta 13 elementos, calculadas de acuerdo con la ecuación (4).

A modo de comparación, una aleación comercial de acero inoxidable 304 cuya composición en porcentaje atómico es 69% Fe, 19% Cr, 9% Ni, 1% C y 2% Mn (Tabla 2), en el caso de ser una SS de todos los elementos (que no lo es), tendría valor de ΔS_{mix} ideal de $0.91R$, es decir, un 56.5% del valor calculado en la Tabla 1 para cinco elementos. Con base en lo anterior, la definición de la composición de las HEA puede explicarse – hasta cierto punto – a partir del cálculo de la entropía de mezcla.



Tabla 2. Entropías de mezcla en términos de R para dos aleaciones comerciales, calculadas de acuerdo con la ecuación (4).

La estructura de una SS ideal de cinco componentes se ilustra en la Figura 1a. En ella se representa una distribución al azar de los diferentes elementos de la aleación, cuya estructura se diferencia claramente de la Fig. 1b, correspondiente a un compuesto intermetálico (IM) de estequiometría TiCr_2 . En este último se observa que los átomos de Ti y Cr ocupan posiciones particulares en la estructura cristalina. En términos de la entropía de mezcla, la estructura de la SS tiene mayor valor de ΔS_{mix} (mayor desorden) que el valor para el compuesto TiCr_2 (mayor orden). Y como se muestra en la Tabla 1, ΔS_{mix} para una SS aumenta con el número de componentes N , con lo que la contribución entrópica se hace más importante al aumentar N .



Figura 1. Estructuras cristalinas de a) SS de cinco componentes y b) TiCr_2

El trabajo inicial de HEA se dio a conocer en 2004 (Yeh *et al.*, 2004), cuando se introdujeron los términos “aleaciones de alta entropía” (HEA) y “aleaciones de elementos principales múltiples” (MPEA). Desde entonces, el interés en el estudio de HEA ha aumentado significativamente. La Figura 2 exhibe el crecimiento del número de publicaciones anuales en revistas indexadas en una búsqueda en Scopus de los términos “high entropy alloy” o “multi-principal element alloy” localizados en el título, las palabras clave, o el resumen. El interés no proviene directamente de las estructuras cristalinas que se forman, sino de las diversas propiedades que se han observado en estos materiales.



Figura 2. Análisis de tendencia en las publicaciones de HEA y MPEA entre 2004 y 2023 (hasta marzo). Fuente: Scopus.

Hasta la fecha, la mayoría de los sistemas estudiados son aquellos basados en metales de transición 3d (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni), los cuales suelen formar fases cúbicas centradas en las caras. También es frecuente agregar a este tipo de HEA elementos como Al, Ti y Mg, con lo que se tornan en aleaciones más ligeras. Otro tipo de HEA de considerable interés han sido las llamadas HEA de metales refractarios (Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, W), en especial por ser elementos de alta temperatura de fusión. En este tipo de aleaciones, la estructura de las SS frecuentemente es cúbica centrada en el cuerpo.

Debido a su carácter multicomponente y amplio rango de composiciones, es evidente la enorme cantidad de combinaciones posibles en HEA, las cuales no es viable abordar únicamente a través de prueba y error. Por ello, se han usado herramientas computacionales como CALPHAD (cálculos de diagramas de fase), cálculos ab initio, y “machine learning”, entre otras, con el propósito de predecir algunas de sus características y propiedades principales (p. ej., fases estables, resistencia mecánica, o propiedades catalíticas) y disminuir significativamente el número de diferentes composiciones de HEA potencialmente útiles.

Como se mencionó, las HEA se han investigado principalmente por el interés en sus propiedades mecánicas y estructurales. Sin embargo, crece notoriamente la atracción por desarrollar materiales de alta entropía en áreas como magnetismo, almacenamiento de hidrógeno, resistencia a la corrosión, termoelectricidad, superconductividad, catálisis e implantes biomédicos. Algunas

aplicaciones potenciales se enumeran a continuación:

- Imanes blandos para transformadores, generadores y motores.
- Materiales catalíticos para diferentes reacciones como la descomposición del agua, la reducción electroquímica de CO₂, la oxidación de hidrazina, la descomposición de colorantes, entre otras.
- Recubrimientos para prolongar la vida útil y mejorar la resistencia a la corrosión, oxidación y/o al desgaste de partes móviles como rodillos de excavadoras y bulldozers, cucharones excavadores, herramientas de corte, etcétera.
- Aleaciones para estructuras de reactores nucleares de cuarta generación con alta tenacidad a temperaturas ≥ 850 °C, resistencia a la oxidación y al daño por radiación.
- Materiales para troqueles y moldes de trabajo en caliente que soporten temperaturas de hasta 1200 °C.
- Activadores y catalizadores de dispositivos de detección con alta selectividad y la sensibilidad hacia analitos de detección (H₂, trietilodamina, etcétera).
- Materiales para generadores de energía termoeléctrica.
- Almacenamiento de hidrógeno en estado sólido en forma de hidruros metálicos.
- Aleaciones para compresores, cámaras de combustión, boquillas de escape y diseño de álabes para turbinas de gas dentro del motor, como parte de sistemas de propulsión para misiones de exploración espacial.

Incluso, en años recientes el concepto fundamental de las HEA se ha extendido a “*materiales de alta entropía*” (HEM), tales como óxidos, carburos y cerámicos. Algunos ejemplos de tales HEM se incluyen en la Tabla 3.



Tabla 3. Publicaciones recientes de HEA y HEM con posibles aplicaciones mecánicas y funcionales.

Paralelamente, se han comenzado a fabricar con éxito nanopartículas de aleaciones de alta entropía, por lo que la exploración de nuevas clases de HEA, auxiliada por herramientas computacionales para diseñar materiales con estructura y propiedades deseadas, continuará desarrollándose en los próximos años, de manera que existen numerosas oportunidades para futuras aplicaciones de las HEA.

Referencias

Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., y Vincent, A. J. B. (2004). Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375–377, 213–218.

Cheng, B., Li, Y., Li, X., Ke, H., Wang, L., Cao, T., Wan, D., Wang, B., y Xue, Y. (2022). Solid-State Hydrogen Storage Properties of Ti–V–Nb–Cr High-Entropy Alloys and the Associated Effects of Transitional Metals (M=?Mn, Fe, Ni). *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*.

Fu, Z., MacDonald, B. E., Dupuy, A. D., Wang, X., Monson, T. C., Delaney, R. E., Pearce, C. J., Hu, K., Jiang, Z., Zhou, Y., Schoenung, J. M., Chen, W., y Lavernia, E. J. (2019). Exceptional

combination of soft magnetic and mechanical properties in a heterostructured high-entropy composite. *Applied Materials Today*, 15, 590–598.

Jiang, H., Li, L., Ni, Z., Qiao, D., Zhang, Q., y Sui, H. (2022). Effect of Nb on microstructure and properties of AlCoCrFeNi_{2.1} high entropy alloy. *Materials Chemistry and Physics*, 290, 126631.

Karati, A., Nagini, M., Ghosh, S., Shabadi, R., Pradeep, K. G., Mallik, R. C., Murty, B. S., y Varadaraju, U. V. (2019). Ti₂NiCoSnSb – a new half-Heusler type high-entropy alloy showing simultaneous increase in Seebeck coefficient and electrical conductivity for thermoelectric applications. *Scientific Reports*, 9(1), 5331.

Xia, M., Lu, N., Chen, Y., Shen, B., y Liang, X. (2022). Microstructures and mechanical properties of (Nb_{0.25}Mo_{0.25}Ta_{0.25}W_{0.25})C and (Nb_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}W_{0.2}Hf_{0.2})C high-entropy carbide ceramics produced by arc melting. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 107, 105859.

Yeh, J.-W., Chen, S.-K., Lin, S.-J., Gan, J.-Y., Chin, T.-S., Shun, T.-T., Tsau, C.-H., y Chang, S.-Y. (2004). Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5), 299–303.

Zhang, D., Shi, Y., Zhao, H., Qi, W., Chen, X., Zhan, T., Li, S., Yang, B., Sun, M., Lai, J., Huang, B., y Wang, L. (2021). The facile oil-phase synthesis of a multi-site synergistic high-entropy alloy to promote the alkaline hydrogen evolution reaction. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(2), 889–893.

Zhang, H., Yang, Q., Meng, B., Lin, W., Ping, X., Chen, Y., y Xia, H. (2023). Microstructure and dielectric properties of perovskite-structured high-entropy ceramics of Pb(Zr₀Ti_{0.25}Sn_{0.25}Hf_{0.25})O₃. *Ceramics International*. In press.

Foto de wirestock

This entry was posted on Monday, July 31st, 2023 at 11:26 pm and is filed under [Ciencias Exactas](#), [Zona Abierta](#)

You can follow any responses to this entry through the [Comments \(RSS\)](#) feed. Both comments and pings are currently closed.