



Aleaciones de alta entropía: materiales emergentes con un futuro prometedor

J. Zamora^{1,2}, Rafael. G. Suarez¹, M. A. Camacho-Peralta¹

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

Circuito Exterior S/N Circuito de la Investigación Científica, Cd. Universitaria, 04510, Ciudad de México, CDMX

² Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, IPICYT A.C.

Camino a la Presa de San José 2055, Lomas 4ta sección, C.P. 78216. San Luis, S.L.P.

zamenj@materiales.unam.mx

Resumen

El estudio y fabricación de nuevas aleaciones, como lo son las de alta entropía, ha captado el interés de la comunidad científica debido a sus atractivas e inusuales propiedades. Estas brindan la oportunidad de desarrollar materiales complejos aplicables en campos, tanto convencionales como emergentes. Sin embargo, se enfrenta un gran reto en la comprensión de las propiedades que puedan llegar a presentar este tipo de materiales, ya sea por la diversidad en los procesos de fabricación, los elementos que los conforman, la continua manufactura de nuevas aleaciones y la falta de estudio en los diversos sistemas que se han reportado actualmente. Esto se traduce como una motivación para futuras investigaciones.

Palabras clave

Aleaciones, microestructura, propiedades mecánicas, propiedades magnéticas.

Introducción

A través del tiempo, la metalurgia ha tenido como bases el diseño y desarrollo de aleaciones a partir de elementos base, cuyas propiedades mecánicas habían sido consideradas como prioritarias. Sin embargo, conforme mejoraron y se especializaron los procesos de manufactura se observó que las propiedades químicas, eléctricas, ópticas y magnéticas también eran de gran relevancia para aplicaciones no convencionales, es decir, donde se requería más que una buena resistencia mecánica. Además, se evidenció que dichas propiedades pueden modificarse al adicionar pequeñas cantidades de otros elementos aleantes, lo que permite que se tengan mejores rendimientos. Este conocimiento se ha preservado desde los inicios de la metalurgia, pero se limita básicamente al equilibrio de las fases presentes en una aleación, para sistemas binarios y ternarios, dando origen a la formulación de la regla de las fases de Gibbs. Dicha regla establece el

número de fases y grados de libertad que tendrá un sistema respecto al número de componentes que lo conforman. Con base en esta regla, se podría pensar que las aleaciones multicomponentes formadas por cinco o más elementos darían como resultado la formación de compuestos intermetálicos, con una estructura compleja cuyo análisis representaría todo un reto debido a la posibilidad de la presencia de un gran número de fases. Estas expectativas desalentaron el estudio de sistemas multicomponentes.

A principios del siglo XXI, Wei Yeh y Brian Cantor reportaron de forma independiente la factibilidad de la fabricación de aleaciones multicomponentes equiatómicas, acuñando por primera vez el nombre de aleaciones de alta entropía (HEAs, por sus siglas en inglés) [1-2]. Esto significó un parteaguas en términos del concepto de aleación, lo cual propició un auge para la comunidad científica respecto a la investigación a nivel mundial de estos nuevos materiales. Esto dio como resultado que, en los últimos años, las HEAs hayan captado tanto interés, puesto que se trata de una alternativa prometedora con relación a las aleaciones convencionales. Aunque las HEAs poseen valores de entropía de mezcla (ΔS_{mez}) más altos que los metales puros, la mejora de las propiedades en este tipo de aleaciones son consecuencia de ΔS_{mez} que permite la adición de elementos apropiados para aumentar y mejorar sus propiedades (físicas, químicas, mecánicas y magnéticas). Por lo tanto, se han diseñado composiciones cada vez más complejas con valores de ΔS_{mez} más altos. Aunque tales composiciones no garantizan una microestructura compleja o que el sistema presente una disminución en su respuesta mecánica o física. En cambio, una entropía de mezcla significativamente

mayor a partir de composiciones complejas puede simplificar la microestructura y propiciar propiedades atractivas en las aleaciones como lo son: una alta estabilidad térmica, dureza extremadamente alta, excelentes propiedades anticorrosivas, así como propiedades termofísicas especiales [3-5].

Actualmente, continúa la discusión sobre la influencia de la composición de la aleación, la estructura cristalina, la fracción de fase y los parámetros de procesamiento en las propiedades de estas aleaciones. Motivo por el cual se emplean métodos convencionales (fundición por horno de arco eléctrico, horno de inducción, aleado mecánico y solidificación rápida) junto a técnicas avanzadas de alto rendimiento (manufactura aditiva y codeposición) que comenzaron a ganar popularidad en la fabricación de HEAs, estas permitieron mejorar el desempeño de las aleaciones mediante el aumento de su solubilidad y una microestructura más fina (incluso generando fases amorfas). Tan solo hasta el 2021 se habían reportado más de 300 HEAs con únicamente 30 elementos, y con más de 6 000 trabajos de investigación publicados sobre este tipo de materiales [6-7].

¿Cuándo una aleación es de alta entropía?

Las soluciones sólidas metálicas tienen diferentes clasificaciones, pero en el caso particular de la HEAs puede ser un poco confuso. La alta entropía hace referencia a la entropía de mezcla y cuando su valor es $\Delta S_{mez} > 1.51R$ se considera de alta entropía, donde R es la constante de los gases. Esto se conoce como la definición base de entropía. Sin embargo, a partir de esta definición es posible diferenciar a las aleaciones de media y baja entropía (MEA y LEA, por sus

siglas en inglés, respectivamente). Para las aleaciones MEA y LEA, se consideran los siguientes intervalos de entropía de mezcla respectivamente [8]:

La entropía de mezcla de las HEAs se puede estimar por medio de la siguiente ecuación [8]:

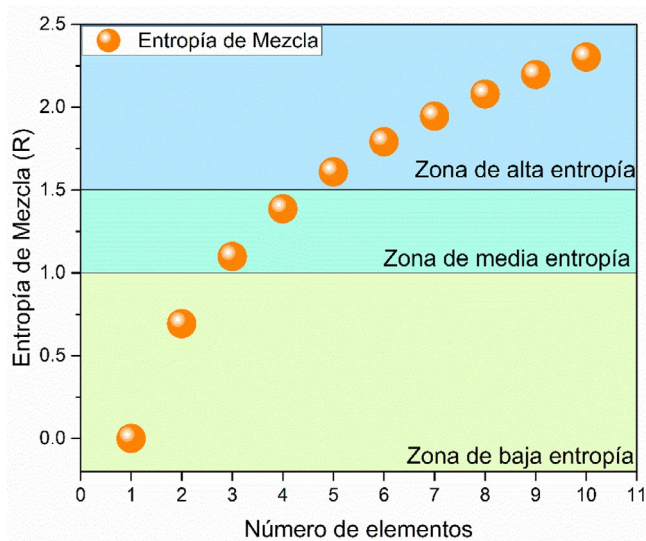


Figura 1. Entropía de mezcla en función del número de elementos constituyentes de la aleación

ción [8]:

Donde R es la constante de los gases y c_i la fracción molar del elemento

$$\Delta S_{mez} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

Entre las HEAs más estudiadas se encuentra la aleación $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ cuya entalpia de mezcla es aproximadamente:

Considerando que es una relación equimolar es decir

$$c_{Cr} = c_{Mn} = c_{Fe} = c_{Co} = c_{Ni}$$

Una conclusión si ó n

$$\Delta S_{mez} = -R [5 c_{Cr} \ln c_{Cr}] \approx 1.61R$$

obvia es que, para obtener valores de alta entropía de mezcla, las aleaciones deben contener por lo menos cinco elementos

principales cuya composición sea de entre: $5 \% \text{ at.} \leq C_i \leq 35 \% \text{ at.}$

También pueden contener elementos minoritarios con valores de: $0 \% \text{ at.} \geq C_j \leq 5 \% \text{ at.}$ Lo antes mencionado se conoce como la definición de base composición; la cual no se basa en la entropía, sino en la variedad de elementos metálicos que contiene la aleación y en su porcentaje atómico.

En caso de que las aleaciones multicomponentes no tengan la misma relación molar también pueden entrar en la categoría de alta entropía. Ninguna de las definiciones anteriores condiciona al hecho de tener la misma cantidad porcentual.

¿Qué beneficios presentan las HEAs?

Las propiedades de las HEAs se deben a la combinación de cuatro efectos fundamentales: a) alta entropía: aumenta la solubilidad de los elementos constituyentes, reduce la formación de fases y simplifica su microestructura; b) fuerte distorsión de la red: se debe a la diferencia de los radios atómicos de los elementos, el movimiento de las dislocaciones se dificulta y se hace más lento, lo que aumenta su resistencia mecánica; c) lenta difusión: aumenta su estabilidad térmica y temperatura de recristalización al ralentizar el crecimiento de los granos se mejora la resistencia a la cedencia a altas temperaturas, y d) efecto coctel: las propiedades de las HEAs se asocia a las propiedades de los elementos que las componen, al igual que la interacción entre estos mismos; resulta en una elevada dureza, elevada resistencia a la cedencia bajo compresión tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas, alta resistencia a la fractura y buena ductilidad.

La resistencia a la corrosión de estas aleaciones se debe en muchos casos a su composición química, donde algunos elementos como el aluminio y el titanio forman óxidos superficiales, confiriéndoles una buena resistencia a la corrosión.

Además, se ha observado que las HEAs con una estructura cristalina FCC presentan valores menores de esfuerzo de cedencia bajo compresión y una mayor plasticidad, mientras que las aleaciones tipo BCC muestra valores de esfuerzo de cedencia y resistencia a la fractura superiores, pero valores de plasticidad inferiores.

¿Qué microestructura presentan las HEAs?

En las HEAs la alta entropía de mezcla juega un papel crucial al aumentar la solubilidad entre los elementos constituyentes y de esta forma reduce el número de fases presentes, que en algunos casos permite la formación de una sola fase o un número pequeño de estas con un intervalo alto de solubilidad, lo que simplifica su microestructura. Aunado a esto, otros efectos como la fuerte distorsión de la red, la lenta difusión y el efecto coctel generados por la combinación multicomponente de la aleación dan como resultado una estructura simple con una serie de propiedades atractivas. Este es uno de los motivos por el que las principales propiedades se correlacionan con la respuesta mecánica y microestructural para el desarrollo de nuevos materiales estructurales. La estructura cristalina típica de estas aleaciones pueden ser FCC, BCC, HCP o FCC+BCC (FCC, BCC y HCP, por sus siglas en inglés). A medida que se estudiaban cada vez más los sistemas multicomponentes equiatómicos, se comenzaron a considerar aleaciones no equiatómicas y con menores restricciones.

Lo que dio origen a las aleaciones de composición compleja (CCAs, por sus siglas en inglés) [9], este tipo de aleación únicamente tiene tres elementos base, a diferencia de HEAs antes descritas. La principal diferencia entre ambas aleaciones radica en el hecho que las CCAs se investigan en la sección central de los diagramas de fase multicomponente, y como consecuencia provoca un número ilimitado de potenciales aleaciones y aplicaciones. Asimismo, existe el interés de fabricar aleaciones a partir de metales de transición 3D aleados con elementos refractarios [10]. Lo que implicaría que su estructura cristalina sea compleja y única, de igual manera que las propiedades de estas aleaciones las vuelvan atractivas para una amplia gama de aplicaciones industriales.

Cabe mencionar que las HEAs también pueden presentar una estructura amorfa y se conocen como aleaciones de alta entropía amorfas o como bultos metálicos de alta entropía (BM-HEAs, por sus siglas en inglés) que se definen como aquellas aleaciones compuestas por cuatro o más elementos equimolares enfriados súbitamente desde un estado líquido o gaseoso. Y al no tener límites de grano, las aleaciones amorfas presentan una mayor resistencia al desgaste, la fatiga y la corrosión en comparación con las aleaciones cristalinas con ordenamiento de largo alcance. Algunos ejemplos que corresponden a los BM-HEAs son: $Ti_{20}Zr_{20}Cu_{20}Ni_{20}Be_{20}$, $Ca_{20}Mg_{20}Zn_{20}Sr_{20}Yb_{20}$, $Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}(B, Si)_{25}$ o $FeCrSiNb$ [11-12].

¿Cómo se clasifican las HEAs?

Las aleaciones de alta entropía se pueden clasificar de diferentes maneras (a consideración del grado de interés para el clasificador), ya que propiamente no hay una clasificación estandarizada. A continuación,

se mencionan algunas de las clasificaciones posibles:

- De acuerdo con la composición: combinaciones de elementos de transición, elementos refractarios o elementos no metálicos.
- De acuerdo con la estructura cristalina: aleaciones cristalinas simples o las aleaciones de fase múltiple (FCC, BCC, HCP o FCC+BCC).
- De acuerdo con las propiedades: mecánicas, electrónicas, químicas, magnéticas, térmicas, eléctricas, etc.
- De acuerdo con la aplicación: aeronáutica, ingeniería estructural, fabricación de herramientas, energía y electrónica.

Este tipo de clasificación no es definitiva, debido al desarrollo constante de aleaciones con nuevas composiciones que pueden determinar nuevos aspectos para su clasificación.

¿Qué hay sobre las propiedades de las HEA?

De acuerdo con lo reportado en algunas revisiones de años pasados [13-14] los ámbitos principales en los cuales se enfocaron los artículos con la palabra "*High-entropy*" hasta el 2021, fueron:

1. Microestructura (1 111 artículos).
2. Propiedades Mecánicas (1 000 artículos).
3. Corrosión (256 artículo).
4. Propiedades magnéticas (146 artículo).
5. Transición de fase (69 artículos).
6. Revisiones (63 artículos).
7. Termodinámica (57 artículos).
8. Efecto magnetocalórico (25 artículos).
9. Catálisis (20 artículos).
10. Termoelectricidad (18 artículos).
11. Memoria de forma (17 artículos).
12. Almacenamiento de hidrógeno (12 artículos).
13. Superconductividad (5 artículos).

Es evidente la disparidad de artículos entre propiedades mecánicas y microestructura con respecto a otras propiedades, como lo son las magnéticas. Por ejemplo, entre las propiedades mecánicas más importantes reportadas se encuentran: alta dureza, alta resistencia a la compresión, buena resistencia a la corrosión, oxidación y al desgaste, así como conservar estas propiedades a altas temperaturas. Estas propiedades las hacen potencialmente útiles para un gran número de aplicaciones industriales, como en herramientas, moldes, dados, piezas para hornos, ductos marinos y componentes de bombas que requieren buena tenacidad, estabilidad térmica, resistencia a la fatiga y resistencia al desgaste, oxidación y corrosión. En la tabla 1 se pueden observar valores de las propiedades mecánicas más importantes de algunas HEAs.

Por otro lado, la fabricación de HEAs que presentan un comportamiento magnético son una alternativa prometedora a los materiales metálicos magnéticos convencionales, dado que suelen presentar propiedades mecánicas deficientes. Esta clase de HEAs presentan un típico comportamiento de materiales ferromagnéticos suaves, es decir, poseen valores de magnetización de saturación intermedias y altas, así como campos coercitivos estrechos. Es más, algunas de estas aleaciones presentan comportamiento ferromagnético únicamente a bajas temperaturas y no a temperatura ambiente, lo cual depende de los elementos involucrados en la aleación, teniendo como valor agregado una buena respuesta mecánica en la mayoría de los casos. De entre las propiedades magnéticas, algunas como la coercitividad y la permeabilidad magnética son sensibles a la estructura cristalina, mientras que la magnetización de saturación y

Aleación	Fabricación y procesamiento	Fases	Propiedades mecánicas						Saturación Magnética Ms <u>emu/g</u>	Ref.
			Módulo de Young E (MPa)	Esfuerzo de cedencia σ_y (MPa)	Resistencia a la fractura o esfuerzo máximo σ_{MAX} (Mpa)	Deformación elástica %	Deformación plástica %	Dureza HV		
AlCoCrFeNi	HAE/ colada por inyección	BCC	127	1500	2830	1	26.9		15	
AlCoCrFeNiTi _{0.5}	HAE/ colada por inyección	BCC	177.7	2260	3140	1.1	23.3		15	
AlCoCrFeNiTi _{1.0}	HAE/ colada por inyección	BCC	90.1	1860	2580	1.7	8.8		15	
AlCoCrFeNiTi _{1.5}	HAE/ colada por inyección	BCC + Laves	159.8	2220	2720	1.3	5.3		15	
CuCoCrFeNi	HAE/ colada por succión	FCC	55.6	230	888	0.56	50.2	1.505 (2T)	16	
CuCoCrFeNiTi _{0.5}	HAE/ colada por succión	FCC	98.6	700	1650	0.8	21.6	0.333 (2T)	16	
CuCoCrFeNiTi _{0.8}	HAE/ colada por succión	FCC + Laves	128.3	1042	1848	0.86	2.11	1.368 (2T)	16	
CuCoCrFeNiTi _{1.0}	HAE/ colada por succión	FCC + Laves	76.5	1272	1272	1.6	0	1.511 (2T)	16	
CuCoCrFeNiAl _{1.0}	HAE/Splat-quenched	FCC + BCC	163	950				400	1	
CuCoCrFeNiAl _{2.0}	HAE/Splat-quenched	FCC+BCC		1600					1	

Tabla 1. Propiedades mecánicas más sobresalientes de algunos sistemas de HEAs

la temperatura de Curie dependen de la composición elemental y las fases resultantes. De igual forma, la respuesta mecánica depende de los elementos constituyentes. A continuación, se presentan datos sobre el desempeño magnético y mecánico de algunas HEAs, ver tabla 2.

Una de las aplicaciones potenciales donde más han llamado la atención las HEAs es en la refrigeración magnética de estado sólido, el cual se basa en el efecto magnetocalórico (MCE, por sus siglas en inglés). En el caso particular del MCE, a pesar la poca información disponible en el 2021, se ha generado un interés particular en años recientes. Para finales de febrero del año 2023 el buscador Science direct mostraba 147 coincidencias con las palabras “High entropy” & “Magnetocaloric”.

Para quien no esté familiarizado con el MCE, se trata de una propiedad intrínseca de los materiales magnéticos, en la cual, hay un cambio de temperatura del material al verse inmerso en un campo magnético externo debido a variaciones de entropía en el material. Uno se puede preguntar, ¿cuál es el interés de este fenómeno? La respuesta está en su aplicación. En 2012, Brown y colaboradores [21] presentaron un reporte al departamento de energía de EU referente a las diferentes tecnologías alternativas que pueden ser usadas para refrigeración, tanto de alimentos como de espacios de vivienda. Dentro de las diferentes posibilidades destacan dos, el efecto termoacústico y el magnetocalórico. Estos dos fueron calificados como las mejores opciones para remplazar el ciclo de refrigeración basado por compresión de vapor, debido sus altas eficiencias y estado de desarrollo.

Aleación	Fabricación y procesamiento	Fases	Propiedades magnéticas			Propiedades mecánicas			Ref.	
			Saturación Magnética Ms emu/g	Coercitividad Hc (Oe)	Temperatura de Curie Tc °C	Módulo de Young E (MPa)	Esfuerzo de cedencia σ_y (MPa)	Resistencia a la fractura o esfuerzo máximo σ_{MAX} (MPa)		Microdureza HV
AlCoCrFeNi	Aleado mecánico 30 h	BCC	47.77	121.23					17	
AlCoCrFeNi	Aleado mecánico 30 h/Sinterizado a 900 C por 2 h	NiAl(B2) + Ni ₃ Al(L1 ₂) + Fe/Co-Cr (σ)	70.05	51.4	640		Estimado ~2700		919±18	17
AlCoCrFeNi	HAE/ colada por succión	BCC	65	52			1373	3531	520±11	18
AlCoCrFeNiNb _{0.1}	HAE/ colada por succión	BCC	50	~ 55			1641	3285	569±11	18
AlCoCrFeNiNb _{0.25}	HAE/ colada por succión	BCC + (Laves (HCP) + BCC)	45	~ 95			1959	3008	668±12	18
AlCoCrFeNiNb _{0.5}	HAE/ colada por succión	BCC + (Laves (HCP) + BCC)	~ 20	~ 85			2474	3170	747±10	18
NiCoCrFe	Aleado mecánico/spark plasma sintering	FCC + BCC	83	9		181.5			622±7	19
NiCoCrFeZr _{0.4}	Aleado mecánico/spark plasma sintering	FCC	70	21		189.6			845±10	19
FeCoNiAl _{0.2} Si _{0.2}	HAE/colada por succión/Bridgman Solidification	FCC	120	3.97						20

Tabla 2. Propiedades magnéticas y mecánicas de algunos sistemas de HEAs

Una de las brechas tecnológicas actuales la encontramos en el material que emplea este fenómeno y, por esta razón, la incursión en nuevos materiales que presenten MCE ha sido tan atractivo. Actualmente, diferentes aleaciones metálicas han sido estudiadas para su posible uso, no obstante, uno de los aspectos más importantes ha sido la temperatura en donde la fenomenología es máxima, es decir, la temperatura en la cual se encuentra la máxima variación de temperatura. Este cambio de temperatura ocurre en las temperaturas de transición entre estados de ordenamiento magnético. En el caso de aplicarse a nuestra vida cotidiana, esta debe rondar la temperatura ambiente. Las familias de materiales con MCE han reportado los siguientes intervalos donde se encuentra la temperatura de transición, véase tabla 3.

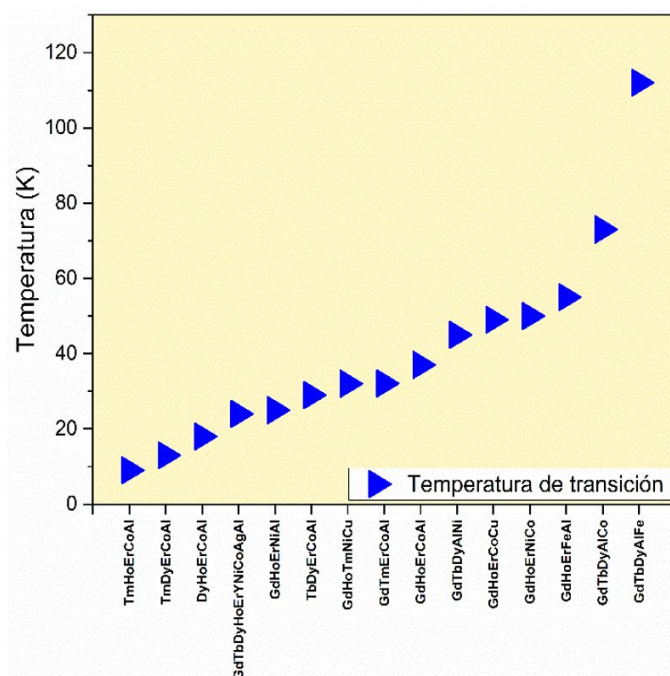
Actualmente, los reportes han mostrado que las aleaciones de alta entropía tienen transiciones en un intervalo extremadamente amplio, dependiendo de su composición, un aspecto muy diferente de las categorías de materiales con MCE antes citados. Aquellas que están compuestas principalmente por tierras raras presentan un intervalo de entre 10 y 120 K (véase Fig. 2a); mientras que las aleaciones que poseen diversos metales elevan su intervalo y rondan los 150 - 900 K, ver Fig. 2b.

Aunado a las ventajas que suelen presentar en propiedades mecánicas y de corrosión, que no poseen otros materiales magneto-calóricos convencionales, son el motivo por el cual siguen siendo materiales aptos para su posible aplicación.

<i>Familia de Materiales</i>	Intervalo aproximado donde se encuentra la T_{Transición} [K]
<i>Fases de Laves</i>	10-140
<i>Aleaciones Gd₅(Si,Ge)₄</i>	50-350
<i>Manganitas de Lantano</i>	150-350
<i>Aleaciones de Heusler</i>	200-350
<i>Aleaciones Mn(Fe,Co,Ni)(Si,Ge)</i>	150-380
<i>Aleaciones MnAs</i>	260-340
<i>Aleaciones MnFe(P, As)</i>	250-320

Tabla 3. Algunas familias de materiales con efecto magnetocalórico con su respectivo intervalo de temperatura donde se presenta la temperatura de transición entre estados magnéticos

a)



b)

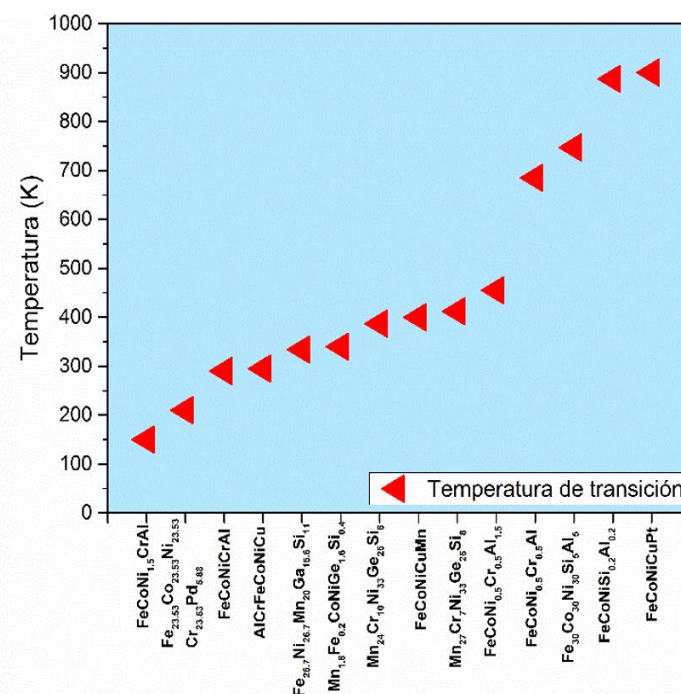


Figura 2. Propiedades magnetocalóricas de diversas HEAs. 2a. Temperatura de transición entre estados de ordenamiento magnético para aleaciones basadas en tierras raras 2b. Temperatura de transición entre estados de ordenamiento magnético para aleaciones basadas en elementos metálicos diversos [13,14,23-24]

Por lo tanto...

Como cualquier otro material a estudiar, puede decirse que las aleaciones de alta entropía tienen una serie de ventajas y desventajas respecto a las aleaciones convencionales, las cuales se detallan a continuación:

Ventajas:

- I. Propiedades únicas y mejoradas: Poseen propiedades mecánicas mejoradas en comparación con las aleaciones convencionales, tales como mayor resistencia, dureza, ductilidad y resistencia a la corrosión. De igual manera, presentan mejoras en las propiedades físicas, térmicas y magnéticas.
- II. Combinaciones ilimitadas: Como resultado de la amplia gama de elementos en la tabla periódica, es posible idear amplias series de combinaciones de HEAs, lo que permite ajustar las propiedades a las necesidades específicas de las posibles aplicaciones.
- III. Estructura cristalina compleja: Se ha demostrado que este tipo de sistemas (HEAs) poseen estructuras altamente complejas, como consecuencia del alto número de elementos involucrados. Esto permite fabricarlas con propiedades únicas.
- IV. Elementos menos tóxicos: Ciertas aleaciones de alta entropía no contienen elementos tóxicos o de difícil extracción, lo que reduce su impacto ambiental.

Desventajas:

- I. Costo: Los procesos de fabricación de este tipo de aleaciones pueden ser complejos, lo que se puede traducir en mayores costos que el de las aleaciones convencionales.
- II. Dificultad en la fabricación: Al tener procesos más complejos, puede dificultarse la producción de este tipo de aleaciones a nivel industrial.
- III. Falta de estudio en sus propiedades: Aunque se han descubierto y determinado

varias de las propiedades únicas en estas aleaciones, aún falta un mayor estudio de los comportamientos físicos, químicos y mecánicos que llegan a presentar.

IV. Menor disponibilidad: Dado que las HEAs son una línea de investigación relativamente nueva, hoy en día no existe una demanda comercial.

Recapitulando...

El desarrollo de nuevas aleaciones, como lo son las de alta entropía que presentan propiedades únicas y mejoradas, es indicativo del continuo progreso tecnológico. Estas se presentan como una variedad de materiales emergentes que la sociedad demanda. Si bien es cierto que aún existen varios aspectos que se desconocen sobre este tipo de aleaciones, se ha demostrado que poseen propiedades mejoradas en comparación con las aleaciones convencionales, y se proyectan en una amplia gama de aplicaciones potenciales. Dicho esto, las aleaciones de alta entropía representan el futuro en el avance de la metalurgia como una consecuencia natural en la continua búsqueda de sistemas cada vez más complejos y con mayor versatilidad. No obstante, se debe continuar investigando este tipo de materiales para comprender mejor sus propiedades y así definir de manera efectiva y eficiente los campos de aplicación.

Referencias

- [1]. J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin et al., "Nanostructured High-Entropy Alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes". *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004): 299-303. doi:10.1002/adem.200300567
- [2]. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys". *Materials Science and Engineering A* 375-377 (2004) 213-218. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107461>
- [3]. Hsuan-Ping Chou, Yee-Shyi Chang, Swe-Kai Chen, Jien-Wei Yeh. "Microstructure, thermophysical and electrical properties in $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy

- alloys". *Materials Science and Engineering B* 163 (2009) 184–189. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.05.024>
- [4]. Yih-Farn Kao, Swe-Kai Chen, Ting-Jie Chen, Po-Chou Chu, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin. "Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys". *J. Alloy. Compd.* 509 (2011) 1607–1614. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.210>
- [5]. F. Kormann, D. Ma, D. D. Belyea, M. S. Lucas, C. W. Miller, B. Grabowski, and M. H. F. Sluiter. "Treasure maps" for magnetic high-entropy-alloys from theory and experiment. *App. Phys. Lett.* 107 (2015) 142404. <https://doi.org/10.1063/1.4932571>
- [6]. Richa Chaudhary et al. "Accelerated and conventional development of magnetic high entropy alloys". *Materials Today*. 49 (2021) 231–252. DOI:10.1016/j.mattod.2021.03.018
- [7]. Qinqin Wei, Guoqiang Luo, Jian Zhang, Pingan Chen, Qiang Shen, Lianmeng Zhang. *J. Materials Science and engineering. A* (2019), 139632.
- [8]. Zhang, Y., Koch, C. C., Ma, S. G., Zhang, H., & Pan, Y. "High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications". Edit. Springer (2016). https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_5
- [9]. Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, E. P. George. "Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures". *Acta Mater.* 81 (2014) 428–441. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.026>
- [10]. D. B. Miracle, D.B. "High entropy alloys as a bold step forward in alloy development". *Nat. Comm.* 10 (2019) 1805. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09700-1>
- [11]. R. Wei, H. Sun, Ch. Chen, et al., "Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of Fe_{26.7}Co_{28.5}Ni_{28.5}Si_{4.6}B_{8.7}P₃ high entropy alloy", *J. Magn. Mater.*, 435 (2017): 184–186. doi:10.1016/j.jmmm.2017.04.017
- [12]. W. Muftah, J. Allport, V. Vishnyakov, "Corrosion Performance and mechanical properties of FeCrSiNb amorphous equiatomic HEA thin film", *Surf. Coat. Technol.*, 422 (2021): 127486. doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127486.
- [13]. J.Y. Law & V. Franco, "Pushing the limits of magnetocaloric high-entropy alloys", *APL Mater.*, 9 (2021): 080702. doi:10.1063/5.0058388
- [14]. J.Y. Law & V. Franco, "Review on magnetocaloric high-entropy alloys: Design and analysis methods", *J. Mater. Res.*, 38 (2022): 37–51. doi:10.1557/s43578-022-00712-0
- [15]. Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, et al., "Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007): 181904. doi:10.1063/1.2734517
- [16]. X.F. Wang, Y. Zhang, G.L. Qiao, et al., "Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys", *Intermetallics*. 15 (2007): 357–362. doi:10.1016/j.intermet.2006.08.005
- [17]. V. Shivam, Y. Shadangi, J. Basu, et al., "Evolution of phases, hardness and magnetic properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy processed by mechanical alloying", *J. Alloy. Compd.*, 832 (2020): 154826. doi:10.1016/j.jallcom.2020.154826
- [18]. S.G. Ma, & Y. Zhang, "Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy", *Mater. Sci. Eng. A*, 532 (2012): 480–486. doi:10.1016/j.msea.2011.10.110
- [19]. P. Moazzen, M.R. Toroghinejad, T. Zargar, et al., "Investigation of hardness, wear and magnetic properties of NiCoCrFeZr_x HEA prepared through mechanical alloying and spark plasma sintered", *J. Alloy. Compd.*, 892, (2021): 161924. doi:10.1016/j.jallcom.2021.161924
- [20]. T. Zuo, X. Yang, P.K. Liaw, et al., "Influence of Bridgman solidification on microstructures and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNiAlSi high-entropy alloy", *Intermetallics*, 67 (2015): 171–176. doi:10/1016/j.intermet.2015.08.014
- [21]. D. R. Brown, T. B. Stout, J. A. Dirks, et al., "The prospects of alternatives to vapor compression technology for space cooling and food refrigeration applications", *Energy Eng.*, 109 (2012), 7–20. doi:10.1080/01998595.2012.10554226
- [22]. Y. Guo, T. Zhang, Z. Zhang, B. Chen, W. Guo, et al. "Large reversible magnetocaloric effect in high-entropy MnFeCoNiGeSi system with low-hysteresis magnetos-structural transformation." *APL Materials* (2022), 10(9). <https://doi.org/10.1063/5.0108367>
- [23]. S. Vorobiov, O. Pylypenko, Y. Bereznyak, et al. "Magnetic properties, magnetostrictive, and magnetocaloric effects of AlCrFeCoNiCu thin-film high-entropy alloys prepared by the co-evaporation technique". *App. Phys. A* (2021), 127, 179. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-04145-6>
- [24]. A. Perrin, M. Sorescu, M.-T. Burton et al. "The Role of Compositional Tuning of the Distributed Exchange on Magnetocaloric Properties of High-Entropy Alloys. *JOM* 69, 2125–2129 (2017). <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2523-3>