

ESTUDIO DE MATERIALES PARA LA FORMACIÓN DE ALEACIONES DE ALTA ENTROPÍA UTILIZABLES EN EL ALMACENAMIENTO DE HIDRÓGENO

JHONN HARY ROYERO BARRAZA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Físico

Director
Dr. Jairo Plaza Castillo



UNIVERSIDAD DEL ATLÁNTICO
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE FÍSICA
PUERTO COLOMBIA
2023

Nota de aceptación:

El presente trabajo titulado *Estudio de Materiales para la Formación de Aleaciones de Alta Entropía Utilizables en el Almacenamiento de Hidrógeno*, presentado por el estudiante *Jhonn Hary Royero Barraza*, como requisito para optar el título de Físico fue aprobado y calificado por los evaluadores como:

Evaluador 1

Evaluador 2

Puerto Colombia, 16 de mayo de 2023

Este trabajo de grado se lo dedico a mis padres *José Rafael* y *Ana María*, sin sus esfuerzos e incansables luchas jamás se hubiera podido realizar.

Índice

1. Introducción	7
2. Aleaciones de alta entropía (HEAs)	10
2.1. Almacenamiento de hidrógeno	12
2.2. Parámetros en la formación de HEAs	18
2.2.1. Parámetros que se derivan de las reglas de Hume-Rothery . .	19
2.2.2. Parámetros que se deducen de la termodinámica	20
2.3. Energía potencial configuracional elástica de las <i>HEAs</i>	22
2.4. Exceso de entropía de mezcla	29
2.5. Modelo para la entalpía de Mezcla ΔH_{mez}^* y entalpía corregida ΔH_{corr}	31
3. Metodología	36
3.1. Aplicación en FORTRAN90	37
4. Análisis y discusión de resultados	39
4.1. Resultados que se deducen de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica.	39
4.2. Resultados que se deducen del exceso de entropía	43
4.3. Resultados que se deducen de la variación de la energía potencial elástica configuracional.	49
4.4. Resultados que se deducen del modelo para la entalpía de mezcla y corregida.	53
5. Conclusiones	59
6. Apéndice A	62
7. Apéndice B	63
8. Apéndice C	66

Resumen

En este trabajo de grado se realizó un estudio teórico computacional sobre las aleaciones de alta entropía (*HEAs* por su traducción del inglés *High Entropy Alloys*). Las *HEAs* son soluciones sólidas monocrystalinas. Se escogieron dos aleaciones en específico para su estudio, *AlCoCrFeNi* y *TiVZrNbHf*. El estudio se basó en los parámetros que se deducen de las reglas de Hume-Rothery, la termodinámica y la energía elástica configuracional (o de mezcla). Se estudió la entalpía de formación como contribución debida a la energía elástica configuracional, con el objetivo de poder conocer cuales son los elementos químicos y sus respectivas proporciones molares, de tal forma que se favorezca la formación de *HEAs* y el almacenamiento de hidrógeno. Para lograrlo se hizo un programa en FORTRAN90, esto permitió tener una amplia variedad de resultados que en general están de acuerdo con la literatura teórico-experimental. De manera general se encontró que la aproximación que existe al haber considerado que las *HEAs* son elásticamente isótropas es correcta, donde se asumió que existe un módulo de compresibilidad (o *Bulk Modulus* por su traducción del inglés) promedio equivalente para cada especie atómica. También se consideró la variación de la energía elástica configuracional respecto la concentración de la especie atómico de mayor radio atómico, esto mostró un buen acuerdo con el siguiente criterio que se deduce de las reglas de Hume-Rothery $\gamma \leq 1.175$, para separar las soluciones sólidas de las múltiples fases cristalinas, fases intermetálicas y vidrios metálicos. γ solo depende de los radios atómicos y las concentraciones molares.

Palabras clave: Aleaciones de alta entropía *HEAs*; almacenamiento de hidrógeno; reglas de Hume Rothery; entalpía de formación; energía elástica configuracional.

Abstract

In this degree work, a theoretical computational study on high entropy alloys (*HEAs*) was carried out. Two specific alloys were chosen for study, *AlCoCrFeNi* and *TiVZrNbHf*. The study was based on the parameters deduced from the Hume-Rothery rules, thermodynamics and the configurational (or mixing) elastic energy. The enthalpy of formation was studied as a contribution due to the configurational elastic energy, with the objective of being able to know which are the chemical elements and their respective molar proportions, in such a way that the

formation of HEAs and the storage of hydrogen are favoured. To achieve this, a FORTRAN90 program was developed, which allowed a wide variety of results that are generally in agreement with the theoretical-experimental literature. In general, it was found that the approximation that exists by considering that the HEAs are elastically isotropic is correct, where it was assumed that there is an equivalent average Bulk modulus for each atomic species. The variation of the configurational elastic energy with respect to the concentration of the atomic species with the largest atomic radius was also considered, this showed good agreement with the following criterion deduced from the Hume-Rothery rules $\gamma \leq 1.175$, to separate solid solutions from multiple crystalline phases, intermetallic phases and metallic glasses. γ only depends on the atomic radii and molar concentrations.

Key words: *High entropy alloys HEAs; hydrogen storage; Hume Rothery rules; enthalpy of formation; configurational elastic energy.*

1. Introducción

Nuestra sociedad tiene dos vías principales de crecimiento, por un lado se tiene la poblacional (la taza de natalidad debe ser siempre mayor que la taza de mortalidad) y por otro lado se tiene la tecnológica que es necesaria para el mejoramiento de la calidad de vida, conocer y estudiar los fenómenos de la naturaleza, poder dominarlos y tratar de responder preguntas fundamentales como por ejemplo ¿de dónde venimos? ¿la antimateria rompe la simetría *CPT* en las interacciones débiles? ¿se puede dar la vida en otro planeta tal y como la conocemos aquí en la Tierra?

Ambas vías implican un aumento de la demanda del suministro energético que a su vez implica mayor capacidad de almacenar energía, en este sentido las energías alternativas son importantes desde el punto de vista de autosostenibilidad de nuestro planeta, ofreciéndonos una fuente "*inagotable*" de energía. Esta autosostenibilidad involucra dos problemas fundamentales, la producción y almacenamiento de energía; teniendo en cuenta esto, el presente trabajo de grado a tomado la vía del almacenamiento de energía; específicamente se centra en el almacenamiento de hidrógeno por parte de las aleaciones de alta entropía *HEAs* (por su traducción del inglés *High Entropy Alloys*).

Se espera por parte de la sociedad que la transición energética (de combustibles fósiles a energías alternativas) en futuros desarrollos tecnológicos siga favoreciendo el uso del hidrógeno como combustible principal.

Desde aproximadamente el año 2014 se tiene que las teorías para explicar los mecanismos de formación y estabilización de las *HEAs*, se vienen desarrollando principalmente alrededor de las reglas de Hume-Rothery, la termodinámica [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] [Wang et al., 2015] y el exceso de entropía [Ding et al., 2018]. Para este trabajo de grado se siguió el mismo enfoque, añadiendo, el propuesto por Kamachali y Wang para la energía potencial elástica configuracional [Kamachali and Wang, 2022] debido a que el exceso de entropía y la energía potencial elástica pueden ser directamente relacionadas, si consideramos que las *HEAs* son elásticamente isotrópicas.

De entre todos los modelos que sirven para la predicción de formación de *HEAs*, se destaca el modelo teórico-experimental *CALPHAD* (por sus siglas en inglés *CA*lculation of *P*Hase *D*iagrams) para el cálculo de la energía libre de Gibbs, este modelo necesita de constantes experimentales y a la fecha es el método que más se aproxima a los datos experimentales. La ventaja del enfoque *CALPHAD* es que a medida que aumentamos el número de componentes de la *HEA*, se necesitan de

menos constantes experimentales hasta el punto en que ya no es necesario añadir nuevas constantes, tal como sucede con los sistemas quinarios o superiores, donde las constantes experimentales que se tenían del sistema cuaternario son suficientes. Por otro lado la desventaja del modelo *CALPHAD* radica en los cambios de estructura cristalina, donde la descripción de la energía libre de Gibbs no es la correcta, solo se puede predecir la energía libre de Gibbs con buena precisión mientras no exista un cambio de estructura (por ejemplo de *BCC* a *HCP*) de lo contrario es necesario un nuevo conjunto de constantes experimentales [Cacciamani et al., 2016].

Este trabajo fue enfocado en la búsqueda de *HEAs* con estructura cristalina *BCC* dado que las aleaciones en esta fase son las que tienen mayor capacidad de almacenar hidrógeno, por ejemplo la *HEA TiVZrNbHf* con capacidad de hasta 2.5 *H/M* (2.7 wt % H) [Hirscher et al., 2020]. Para entender la tensión de la red y la estabilización en las *HEAs*, tal como lo muestran Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] quienes reajustaron el modelo de Eshelby (originalmente para aleaciones binarias) buscando poder describir la energía potencial elástica de mezcla para aleaciones de múltiples componentes. Este trabajo adoptó el modelo reajustado por Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] para aleaciones multicomponentes, de esta manera se buscó superar la desventaja presentada por el método *CALPHAD* cuando existe un cambio de estructura cristalina en la *HEA*.

La tarea 32 de la *International Energy Agency* sobre el almacenamiento del hidrógeno, fue la mayor colaboración internacional en este campo programada para ser desarrollada en el periodo 2012-2019. En ella participaron más de 50 expertos procedentes de aproximadamente 17 países. La tarea fue dirigida hacia los materiales porosos, aleaciones intermetálicas e hidruros a base de magnesio como materiales de almacenamiento de energía, hidruros complejos y líquidos de almacenamiento electroquímico de energía, almacenamiento térmico y sistemas de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones fijas y móviles. Estas investigaciones colectivas no sólo han dado lugar a más de 600 publicaciones en revistas internacionales y a presentaciones en conferencias y simposios internacionales en este campo, sino que también han permitido descubrir nuevos materiales funcionales [Hirscher et al., 2020].

Mediante el desarrollo del presente trabajo se pretendió dar respuesta al siguiente interrogante:

¿Cuáles son los elementos químicos y sus correspondientes fracciones molares tal que favorezcan la formación de *HEAs* y la captura de hidrógeno?

Para la realización de este trabajo se tuvo como objetivo general:

- Determinar los elementos químicos y sus proporciones molares, mediante el uso de un software y el cálculo teórico de la entalpía de formación, tal que favorezcan la formación de *HEAs* y el almacenamiento del hidrógeno.

Teniendo en cuenta los siguientes objetivos específicos: 1. Seleccionar los parámetros físicos necesarios para la formación de *HEAs* y el almacenamiento de hidrógeno, 2. Calcular con la ayuda del modelo que describe la energía elástica de las *HEAs* estudiado por Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] la función de partición Z para una SS (Solución Solida) de múltiples componentes [Takeuchi and Inoue, 2001, He et al., 2016] que modele el comportamiento de las mismas y sirva para predecir las propiedades físicas y químicas de ellas, 3. Determinar con la ayuda de un software las *HEAs* y sus proporciones molares, teniendo en cuenta la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno impuesta en algunos parámetros debidamente seleccionados; por ejemplo $\delta \leq 0.06$, donde δ da la desviación estándar del radio atómico medio, siendo este uno de los límites impuestos tanto para formación de *HEAs* como para la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno [Sahlberg et al., 2016]. 4 Comparar los resultados obtenidos por el software, con la literatura teórico experimental.

Este trabajo consta de los siguientes capítulos: *Introducción, fundamentación teórica*, aquí se describen los parámetros termodinámicos que intervienen en la formación de *HEAs*, los que se derivan de la regla de Hume-Rothery, necesarios para la descripción mecánica de éstas, finalmente en este capítulo se plantea un modelo para la entalpía de mezcla haciendo uso de la energía potencial elástica configuracional y la corrección química dada por los coeficientes de Miedema. Seguidamente se pasa al capítulo sobre la *Metodología*, aquí se presenta el uso de la programación en FORTRAN90 donde se programaron los parámetros mencionados, aparte también se programó la variación de la energía potencial elástica configuracional respecto a la concentración molar de la especie atómica de mayor radio atómico. Se tomaron las siguientes propiedades físicas y químicas, radio atómico, electronegatividad de Pauling, temperatura de fundición, concentración de electrones de valencia, densidad numérica, masa atómica [Miracle and Senkov, 2017], módulo de compresibilidad [Makino and Miyake, 2000], módulo de cizalladura y el cociente de Poisson [Samsonov, 1968]. Se estudian en especial las aleaciones *AlCoCrFeNi* y *TiVZrNbHf*, arrojando como resultado los valores de los parámetros anteriormente indicados en función de las fracciones molares que componen cada *HEA*. En el capítulo de *Análisis y discusión de resultados*, se presentan los resultados obtenidos de la programación en FORTRAN90 y su comparación con la literatura. Por último se dan las *Conclusiones* del trabajo.

2. Aleaciones de alta entropía (HEAs)

Los primeros estudios sobre *HEAs* fueron hechos por Cantor y Yeh [Sahlberg et al., 2016], quienes definieron una *HEA* como la mezcla de cinco o más elementos en proporciones aproximadamente equimolares , de acuerdo con Cantor y Yeh cada componente de la *HEA* en particular, debe estar entre 5 % y 35 %, la entropía de mezcla (S_{mez}) debe ser mayor a $12.47 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ y la entalpía de formación de acuerdo con el modelo de Miedema, debe ser $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mez} \leq 5 \text{ kJ/mol}$ [Yang and Zhang, 2012, Liang and Schmid-Fetzer, 2017]. Entre los elementos que conforman las *HEAs* se encuentran metales de transición, metales refractarios y metales de tierras raras [Shang et al., 2021]. De acuerdo con nuestra definición de *HEAs*, estas deben ser mínimo binarias y estar en el estado de SSs (Soluciones Solidas) mono cristalinas (ej. FCC, BCC, HCP) [Liang and Schmid-Fetzer, 2017], El método tradicional de fabricación de estos materiales es el de arco fundición o aleado mecánico [Chen et al., 2021] (la idea es alcanzar la temperatura de fundición de la *HEA* para obtener una SS aleatoria/homogénea, ver figura 1b).

Otra característica de las *HEAs* es que, aunque suelen cristalizar en una estructura simple, a menudo *BCC* (por su traducción del inglés *Body-Centered Cubic*), *FCC* (por su traducción del inglés *Face-Centred Cubic*) o *HCP* (por su traducción del inglés *Hexagonal Close Packed*) [Shang et al., 2021], sucede que en el proceso de captura de hidrógeno la fase puede cambiar, como sucede para la *HEA* *TiVZrNbHf* con capacidad de almacenamiento de 2.7 *wt %* (lo que significa que por cada 100 kg de *HEA* se almacenan 2.7 kg de *H*) para esta *HEA* se encuentra que cuando se alcanza el valor máximo de almacenamiento de hidrógeno, la estructura cristalina pasa de ser *BCC* a *FCC* o *BCT* (por su traducción del inglés *Body-Centered Tetragonal*) [Sahlberg et al., 2016].

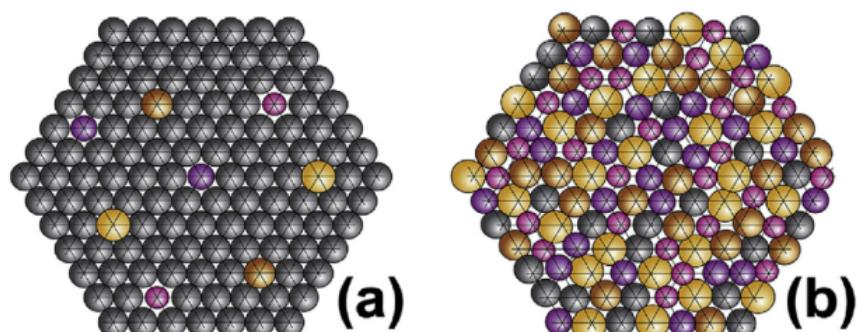


Figura 1. El efecto de la diferencia de tamaños atómicos en la posición atómica de las *HEAs* con 5 especies atómicas diferentes: (a) solución diluida, (b) solución concentrada sin especies de átomos

dominantes y posiciones atómicas desviadas de la posición media. La figura (b) es la que más se ajusta a la definición de HEAs. Tomado de Miracle y Senkov [Miracle and Senkov, 2017].

En el año 2016, Sahlberg propone que la gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno se debe a la tensión de la celda producto de la deformación de la red, que hace que sea favorable la absorción de hidrógeno en los sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos [Sahlberg et al., 2016, página 4]. De acuerdo con Kamachali y Wang, “... mientras que δ da la desviación estándar del radio atómico medio \bar{r} , los coeficientes de deformación de la red λ_{kh} se basan en los desajustes de tamaño atómico entre pares de especies con referencia a un disolvente elegido h .” [Kamachali and Wang, 2022, página 1].

Los coeficientes λ_{kh} son responsables de la tensión en la red, a partir de ellos es posible describir la energía potencial elástica de la *HEA*, esta energía potencial favorece la inestabilidad de la *HEA* (desmezclación) por ende se encuentra compitiendo con la energía entrópica configuracional o de mezcla ($-T\Delta S^{mez}$) y la entalpía química de mezcla (ΔH^{qui}) cuando ésta es negativa [Kamachali and Wang, 2022].

A pesar de esto el parámetro δ toma importancia frente a la energía potencial elástica configuracional si consideramos que la *HEA* es elásticamente isótropa (esto es, si se considera que la *HEA* tiene un coeficiente promedio de comprensibilidad equivalente para cada una de las componentes atómicas) si esto es así, la energía potencial elástica configuracional estaría dada como $e = q\delta^2$, donde q es una constante que depende de los módulos de cizalladuras y los coeficientes de Poisson de las especies atómicas que componen la *HEA*.

La distorsión de la red se calcula con referencia a la constante de red de la solución, normalmente descrita por,

$$\bar{a} = \sum_k^N c_k a_k = c_1 a_1 + c_2 a_2 + \dots + c_N a_N, \quad (1)$$

siendo N el número de especies atómicas diferentes, c_k y a_k la concentración molar y la constante de red de la k éSIMA especie atómica. Con base en esto los coeficientes de deformación de la red pueden ser escritos como,

$$\lambda_{kh} = \frac{1}{\bar{a}} \left(\frac{\partial \bar{a}}{\partial c_k} \right)_{c_l} = \frac{r_k - r_h}{\bar{r}} \approx \frac{a_k - a_h}{\bar{a}}, \quad \text{con } k \neq l \neq h, \quad (2)$$

donde $\sum_k^N c_k = 1$, $\bar{a} \approx \bar{r} = \sum_k^N c_k r_k$. Siendo r_k el radio atómico de la especie atómica k , y h el índice de la especie disolvente. En este caso, la elección del

elemento disolvente h es arbitraria y no influye en las consideraciones elásticas [Kamachali and Wang, 2022, página 2].

En el estudio del grado de distorsión de la red de las soluciones sólidas, el parámetro,

$$\delta \% = \sqrt{\sum_{k=1}^N c_k \left(1 - \frac{r_k}{\bar{r}}\right)^2} * 100 \%, \quad (3)$$

ha sido popularmente utilizado. El parámetro $\delta \%$ (también conocido como índice de polidispersidad [Wang et al., 2015]) se adopta a partir de los debates sobre la cristalización, donde el límite $\delta \% < 6.66 \%$, se sugiere como criterio para la formación de un cristal estable a partir de un estado líquido. En el caso de las *HEAs*, el parámetro $\delta \%$ ha tenido éxito a la hora de distinguir las soluciones sólidas de las aleaciones amorfas, pero es limitado a la hora de discernir las soluciones sólidas de las aleaciones que forman compuestos intermetálicos o vidrios metálicos, se sugiere que las soluciones sólidas y los intermetálicos coexisten en el rango $4 \% < \delta \% < 8 \%$ [Wang et al., 2015, figura 2] [Kamachali and Wang, 2022, figura 2].

2.1. Almacenamiento de hidrógeno

Tradicionalmente, existen tres métodos diferentes de almacenamiento de hidrógeno: 1. gas comprimido, 2. líquido (H_2 líquido criogénico o portadores de hidrógeno orgánico líquido), 3. almacenamiento en estado sólido como hidruros metálicos (véase la Figura 2) [Lys et al., 2020].

Hasta el día de hoy el almacenamiento gaseoso del hidrógeno es el método más utilizado debido a su relativa sencillez, sin embargo, su baja densidad energética volumétrica a temperatura ambiente y presión atmosférica (1kg de H_2 ocupa $11 m^3$) sigue siendo una importante limitación técnica para el uso generalizado del hidrógeno gaseoso. De hecho, se necesita un alto nivel de presurización para cumplir con el requisito de eficiencia volumétrica en los sistemas de almacenamiento de energía a escala industrial, lo que provoca un consumo de energía adicional y costes adicionales.

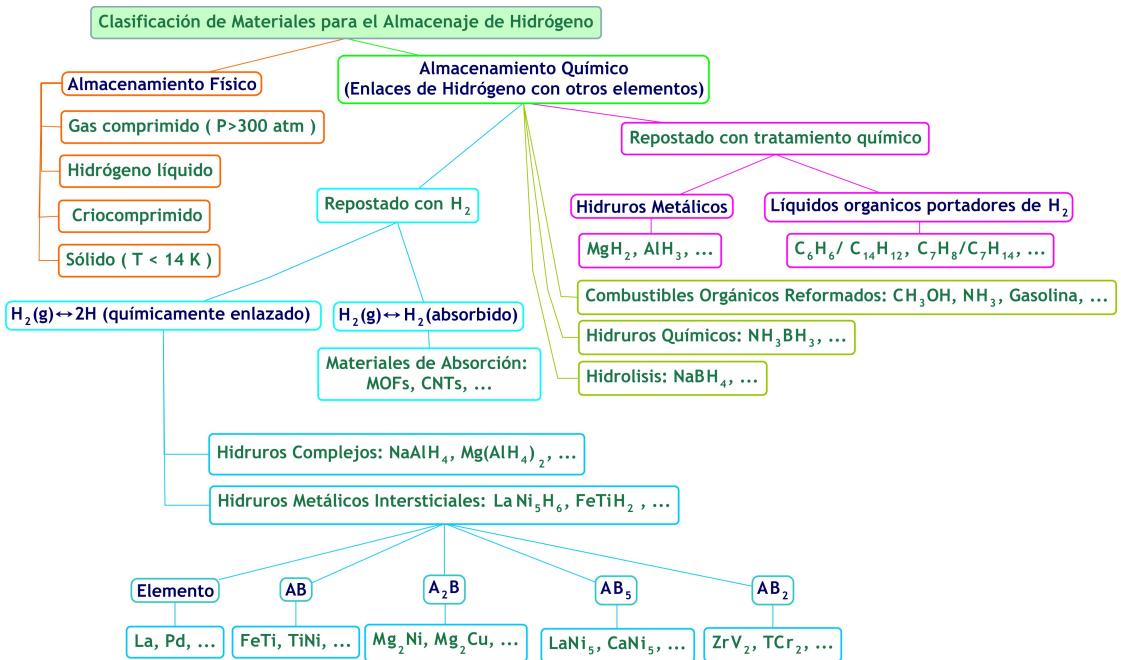


Figura 2. Diagrama de flujo de los materiales y las técnicas para el almacenamiento del hidrógeno. Adaptado de Andrii Lys [Lys et al., 2020].

El almacenamiento de hidrógeno en estado líquido mejora las características volumétricas (aproximadamente 40 kg de $\text{H}_2\text{ m}^{-3}$ de gas hidrógeno comprimido a 70.8 kg de $\text{H}_2\text{ m}^{-3}$), pero requiere condiciones criogénicas ($\sim 21.2\text{ K}$ a presión ambiente) para evitar la ebullición (la temperatura crítica del hidrógeno es de 33 K), o hasta 10^4 atm de presión para los sistemas de almacenamiento cerrados a temperatura ambiente. En cualquier caso, el almacenamiento de hidrógeno en estado líquido tiene que superar las barreras técnicas y económicas para las aplicaciones reales, ya que el proceso de licuefacción del hidrógeno (compresión y enfriamiento) consume alrededor del 30 % de la energía almacenada y 10^4 atm es un reto desde el punto de vista de la ingeniería.

El almacenamiento de hidrógeno en sólidos tiene la ventaja de evitar las mencionadas limitaciones del almacenamiento en estado gaseoso y líquido, y proporciona unas condiciones de almacenamiento seguras y eficaces. El almacenamiento de hidrógeno en estado sólido en hidruros metálicos (HM) parece ser la forma más segura de almacenar hidrógeno, ya que los HM pueden funcionar a temperaturas y presiones relativamente moderadas en comparación con otros estados de almacenamiento. Además, algunos HM pueden considerarse sistemas de almacenamiento térmico, ya que la absorción/desorción de hidrógeno es un proceso exotérmico/endotérmico, respectivamente, que puede desencadenarse fácilmente al operar en condiciones diferentes a las de equilibrio.

Las aleaciones a base de tierras raras también presentan propiedades de almacenamiento (ver figura 2), en el caso más sencillo, los hidruros intermetálicos son compuestos ternarios $A_xB_yH_z$, porque las variaciones en la naturaleza elemental y su cantidad permiten regular las propiedades de sorción y almacenamiento de estos hidruros. El elemento A puede ser una tierra rara o un metal de transición y tiende a formar un hidruro estable. El elemento B , en cambio, suele ser un metal de transición y no forma hidruros estables. Se ha comprobado que relaciones $B : A$ de 0.5, 1, 2, 5 forman hidruros con una relación hidrógeno-metal de hasta dos. En la tabla (1), se comparan la capacidad de almacenamiento de H y de la densidad de energía almacenada de algunos compuestos y aleaciones [Lys et al., 2020].

Material	Densidad	de H	Densidad	de energía
	wt %	$kg \cdot m^{-3}$	$MJ \cdot kg^{-1}$	$MJ \cdot dm^{-3}$
Gas H_2 , 700 bar	100	42	120.0	5
H_2 liquido (20 K)	100	71	120.0	8.5
$LaNi_5H_6$	1.4	90	1.7	10.8
$TiFeH_2$	1.9	105	2.3	12.6
MgH_2	7.6	110	9.2	13.3

Tabla 1. Capacidades de almacenamiento de hidrógeno y energía de algunos compuestos. Tomado de Lys [Lys et al., 2020].

Entre las diferentes clases de aleaciones (soluciones solidas, intermetálicos, vidrios metálicos entre otros), las aleaciones refractarias con red *BCC* y las sustituciones relacionadas con elementos ligeros pueden llegar a almacenar grandes cantidades de hidrógeno $\approx 2.5\text{ wt \%}$. Se propone la aleación *BCC TiVZrNbHf* como un material prometedor con un mejor rendimiento de almacenamiento de hidrógeno [Hirscher et al., 2020].

A parte de que las estructuras BCC tienen una gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno [Sahlberg et al., 2016] también es conocido que la tensión de la red producida por la variedad de radios atómicos diferentes (ecuación 2) favorece el almacenamiento de hidrógeno (formación de HM). Estos dos hechos sugieren que las *HEAs* son excelentes candidatos para el almacenamiento de hidrógeno. La formación de SSs es favorecida por la alta entropía que a su vez es favorecida por el desajuste de la red que produce la diferencia de tamaños atómicos. Por ejemplo para la aleación *ZrTiVCrFeNi* [Sahlberg et al., 2016] con una capacidad del 1.81 *wt %*, las propiedades de almacenamiento de hidrógeno se

observaron a 100 bar y 50 °C después de una activación de 500 °C de síntesis. Después de otros tratamientos térmicos la máxima capacidad de almacenamiento de hidrógeno disminuyó a 1.56 wt % bajo las mismas condiciones de hidrógeno. Por otro lado la aleación *TiZrNbMoV* de acuerdo con Sahlberg [Sahlberg et al., 2016] presentó una baja capacidad de almacenamiento de hidrógeno (85 bar y 50 °C) cerca de 0.59 wt % en las estructuras monocrystalinas de tipo BCC como comparación a las estructuras de múltiples estructuras cristalinas (2.3 wt %).

Para la aleación *TiVZrNbHf* según Sahlberg [Sahlberg et al., 2016] se encontró que este tipo de aleaciones cristalizan en estructuras de tipo BCC acorde con los resultados de este trabajo (*VEC* < 6.87), ellos predijeron un límite máximo del $\delta\% = 6.82\%$ (este límite también mide la máxima capacidad de hidrógeno), en nuestro trabajo de grado aparte de que se reproduce el mismo resultado, se predijo un límite máximo de $\delta\% = 8.726\%$, para la aleación *Ti_{0.05}V_{0.35}Zr_{0.35}Nb_{0.05}Hf_{0.20}*, es curioso que se necesite la misma proporción atómica de *V* y *Zr*, porque el *V* es el elemento químico de menor radio atómico (131.6 pm) y el *Zr* es el de mayor radio atómico (160.25 pm) [Miracle and Senkov, 2017]. La absorción del hidrógeno la hicieron de forma isotérmica a 299 °C, este dato fue grabado incrementando la presión paso a paso alrededor de 50 bar, la absorción de la cinética fue baja y el tiempo de equilibrio fue un conjunto de máximo por punto de la isoterma. Ellos encontraron con ayuda de técnicas de mediciones gravimétricas, que, la aleación *TiVZrNbHf* absorbía fácilmente el hidrógeno por encima de los 200 °C. Un tratamiento de 400 °C por 48 h llevó a una hidrogenación completa de la muestra, con un cambio de estructura *BCC* → *BCT*, para un almacenamiento de hidrógeno superior al *H/M* > 2.3 [Sahlberg et al., 2016].

Como aplicación a los sistemas de almacenamiento de hidrógeno en las figuras (3, 4 y 5) se presentaron la aplicación para un montacargas pequeño o carretilla elevadora, para el almacenamiento se usaron aleaciones a base de tierras raras del tipo *C14 – AB₂* [Hirscher et al., 2020],

Los HM que funcionan a temperatura ambiente o en torno a ella, proporcionan capacidades de almacenamiento de hidrógeno cercanas al 2 % en peso de H (2 wt %) H (es decir, el almacenamiento de 1 kg de H requiere aproximadamente 50 kg del material HM) pueden proporcionar el almacenamiento compacto de *H₂* necesario para los vehículos utilitarios pesados impulsados por pilas de combustible (PC) y las carretillas elevadoras o montacargas, en los que el sistema de almacenamiento de hidrógeno puede servir al mismo tiempo como lastre.

Así pues, la limitada capacidad gravimétrica de almacenamiento de hidrógeno de los hidruros metálicos, que a menudo se considera una gran desventaja para su

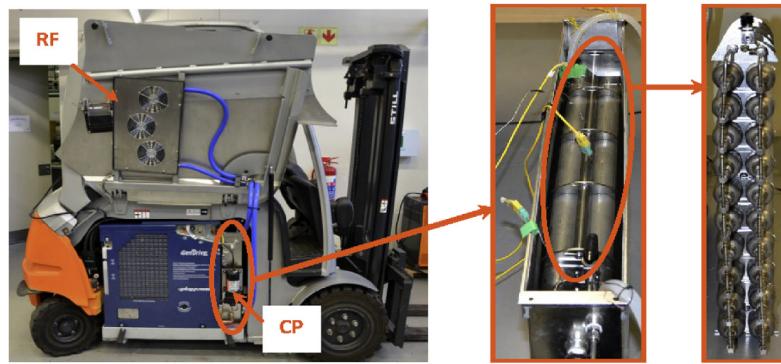


Figura 3. Izquierda: Montacargas o carretilla elevadora eléctrica equipada con módulo de potencia de pila de combustible y depósito de extensión de almacenamiento de hidrógeno de hidruro metálico (rodeado por un círculo). Centro: el depósito de HM. Derecha: montaje de los contenedores de HM.

Tomado de Hirscher [Hirscher et al., 2020].

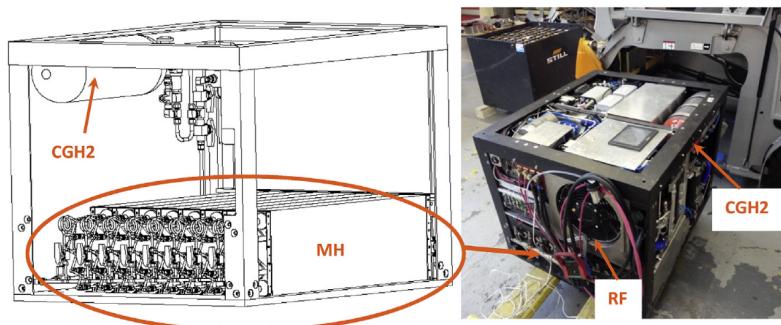


Figura 4. Depósito de HM (o MH por sus traducción del inglés Metal Hydride) con cilindro amortiguador CGH2 de 9 L integrado en el módulo de potencia HySA Systems para un montacargas eléctrico. Tomado de Hirscher [Hirscher et al., 2020].

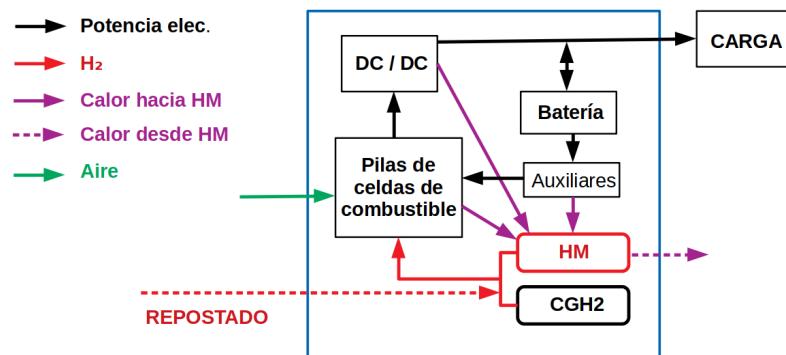


Figura 5. Vehículo de manipulación de materiales con pila de combustible y almacenamiento de hidrógeno a bordo: un concepto de HySA Systems. Tomado de Hirscher [Hirscher et al., 2020].

uso en el almacenamiento de hidrógeno vehicular, se convierte en una ventaja en una aplicación de este tipo.

En las figuras (3, 4 y 5) se muestra la integración con éxito del almacenamiento de hidrógeno de HM de los módulos de alimentación de PC para carretillas elevadoras eléctricas. HySA Systems, de la Universidad de Western Cape, Sudáfrica, ha demostrado su eficacia. El concepto del sistema (figura 5) se basa en una solución híbrida distribuida de almacenamiento de hidrógeno en la que un tanque de almacenamiento de hidrógeno de hidruro metálico (HM) está conectado a un tanque de hidrógeno de gas comprimido (CGH₂ por su traducción del inglés Compressed Gas Hydrogen) utilizado como amortiguador para las oscilaciones de presión del H₂ durante el funcionamiento de la PC, así como para proporcionar una fuerza motriz de presión suficiente para la absorción de H₂ en el HM durante los breves períodos de repostaje del sistema. El depósito de HM está acoplado térmicamente con la PC y los componentes del balance de planta, generan calor para equilibrar la desorción endotérmica del HM. En el modo de repostaje, el calor liberado durante la absorción exotérmica de H₂ en el MH se disipa en el medio ambiente.

En la figura (3) se muestra el primer prototipo del sistema de almacenamiento de hidrógeno HM de HySA Systems integrado con un módulo de alimentación PC comercial, instalado en una carretilla elevadora eléctrica estándar de 3 toneladas. El depósito de extensión de almacenamiento de hidrógeno HM se construye como un conjunto de 20 contenedores de HM sumergidos en un depósito de agua. El colector de gas del depósito está conectado al lado de alta presión del cilindro de amortiguamiento (cilindro compuesto de 74 L, CGH₂). La gestión del calor del depósito de HM se realiza mediante una mezcla de agua y glicol en circulación accionada por una bomba de circulación (CP *Circulation Pump*) y un conjunto de radiador-ventilador (RF *Radiator Fan*) e intercambiador de calor aire-líquido. El depósito de HM fue optimizado de tal manera que proporcionara una fácil activación y una rápida carga/descarga de H₂. El sistema tiene la misma capacidad de almacenamiento de hidrógeno (1.7 kg) que el depósito CGH₂ cargado a una presión de 350 bar, pero a una presión de carga de H₂ inferior (185 bar).

En la figura (4) se muestra un módulo de potencia de PC de 15 kW desarrollado recientemente por *HySA Systems*, que utiliza un segundo prototipo del depósito de almacenamiento de hidrógeno. Dado que todo el balance de planta se hizo a medida, permitiendo flexibilidad en la integración del depósito de HM en el sistema de PC. Los tanques de HM se caracterizaron por una capacidad de almacenamiento de hidrógeno de unos 170 NL/g, una inclinación en las isotermas de presión-composición (presión de equilibrio del H₂ a RT entre 5 y 10 bar) y un

valor absoluto bajo de entalpía de hidrogenación ($\Delta H = -18.5 \text{ kJ/mol } H_2$, $\Delta S = -78.1 \text{ J/(mol } H_2 \text{ K)}$), lo que minimiza la liberación de calor durante el repostaje y relaja el requisito de suministro de calor durante la liberación de H_2 a la pila de PC.

El sistema tiene 40 contenedores de HM (capacidad total de almacenamiento de H_2 de unos 1.7 kg). Otras características del prototipo inicial son (i) integración directa del sistema de calefacción/refrigeración del depósito de HM con la pila de FC; (ii) contrapeso mediante el encapsulado de los contenedores de HM en plomo fundido y solidificado para alcanzar el peso total requerido, y (iii) un menor tamaño del amortiguador de gas (9 L, CGH2 en la figura 4) en comparación con el primer prototipo (74 L). Las pruebas de carga pesada realizadas recientemente con la carretilla elevadora suministraron hasta 170 NL/min de H_2 a la pila de PC (potencia media de unos 14 kW), a 6-12 bar y calentando a temperaturas de hasta 55 °C. El tiempo de repostaje del depósito de HM a temperaturas ambiente -15 °C y 20 °C fue de entre 15 y 20 min.

La principal ventaja de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno que utilizan MH reside en una menor presión de almacenamiento del hidrógeno en comparación con la opción de almacenamiento CGH2. Según una estimación reciente, la sustitución de un tanque de almacenamiento CGH2 por uno HM a bordo de un vehículo PC permite reducir aproximadamente un 38 % los costes de repostaje debido a una reducción significativa de los costes de compresión del hidrógeno [Hirscher et al., 2020].

2.2. Parámetros en la formación de HEAs

Las reglas empíricas propuestas en la literatura [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] para predecir la estabilidad de la estructura cristalina de las SSs multicomponentes se dividen esencialmente en dos grupos: el primer grupo se basa en las reglas de Hume-Rothery, tales como los parámetros de diferencia de tamaño atómico (δ, γ), electronegatividad ($\Delta\chi$) y concentración de electrones de valencia *VEC* (por su traducción del inglés *Valence Electron Concentration*); el segundo grupo utiliza parámetros que se derivan de las propiedades termodinámicas, como, entalpía configuracional o de mezcla (ΔH_{mez}), entropía configuracional (ΔS_{mez}), ideal (ΔS_{id}), y corregida o correlacionada (ΔS_{corr}) [Ding et al., 2018]. Por último se tomó la condición propuesta por Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] para las HEAs consideradas elásticamente isótropas, donde se consideró la variación de la energía potencial elástica configuracional (Δe) respecto a la variación de la *i* éSIMA

concentración atómica (Δc_i), esto es, $\frac{\Delta e}{\Delta c_i} \Big|_j < 0.16$, aquí la barra denota la sustitución $i \rightarrow j$ entre pares de especies atómicas diferentes, explicada más adelante en el capítulo sobre la *metodología* (capítulo 3).

2.2.1. Parámetros que se derivan de las reglas de Hume-Rothery

Las reglas de Hume-Rothery, establecidas en 1938 por el químico-metalúrgico, William Hume-Rothery, representan un conjunto de condiciones que nacen de la observación, estas condiciones deben ser cumplidas por las SSs sustitucionales metálicas binarias para que tenga lugar la miscibilidad total entre los distintos componentes. Dichas reglas establecen que:

- La diferencia entre los diámetros atómicos debe ser 15 %.
- La estructura cristalina del solvente y el soluto deben ser iguales o similares.
- Valencia (capacidad de ceder electrones a la nube electrónica) con la que actúan ambas especies debe ser igual o similar.
- La electronegatividad (capacidad del átomo para atraer electrones) debe ser similar entre ambas especies.

Con base en las reglas de Hume-Rothery se ha propuesto un conjunto de nuevos parámetros aplicables a las *HEAs* [Liang and Schmid-Fetzer, 2017],

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (\chi_i - \bar{\chi})}, \quad (4)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\gamma = \frac{1 - \sqrt{\frac{(r_{min} + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_{min} + \bar{r})^2}}}{1 - \sqrt{\frac{(r_{max} + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_{max} + \bar{r})^2}}}, \quad (6)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^N c_i VEC_i, \quad (7)$$

donde, $\Delta\chi$ es la diferencia de electronegatividad en el sentido de Pauling, $\bar{\chi} = \sum_{i=1}^N c_i \chi_i$, χ_i es la electronegatividad de la i ésmo componente de la *HEA*, δ mide el desajuste atómico (ver ecuación 3), γ está relacionada a la solubilidad de la

HEA y es importante porque sirve para diferenciar SSs de vidrios metálicos y aleaciones intermetálicas [Wang et al., 2015], *VEC* es la concentración de electrones de valencia, VEC_i es el *VEC* de la i éSIMA especie atómica, \bar{r} es el radio promedio y se define como, $\bar{r} = \sum_{i=1}^N c_i r_i$, aquí r_i es el i éSIMO radio atómico, c_i es la i éSIMA concentración molar atómica, r_{min} es el radio atómico del átomo mas pequeño, r_{max} es el radio atómico del átomo más grande. Se propone que la gran capacidad de almacenamiento de hidrógeno se debe a la deformación de la red de la aleación, que hace que sea favorable la captura del hidrógeno tanto en sitios intersticiales tetraédricos como octaedríticos [Sahlberg et al., 2016]. Un valor alto de $\delta\%$ conduce a una gran distorsión de la red y hace que la formación de *HEA* sea menos favorable y por ende se pierda la capacidad de almacenamiento de hidrógeno. Se propone que las *HEAs* se forman cuando $\delta\% \leq 6.6\%$, pero para el *TiVZrNbHf* (estructura *BCC*) este valor es $\delta\% = 6.8\%$ [Sahlberg et al., 2016]. Debido a que las estructuras cristalinas *BCC* son las que mayor capacidad de almacenamiento de hidrógeno poseen [Hirscher et al., 2020, página 12], para este trabajo se tomó como condición para la formación de este tipo de estructuras, $VEC < 6.87$ [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

2.2.2. Parámetros que se deducen de la termodinámica

Los parámetros que se deducen de la termodinámica son, la entropía de mezcla S_{mez} , la entalpía de mezcla H_{mez} , la energía libre de Gibbs de la mezcla G_{mez} y la temperatura de fundición T_f de la *HEA*, y se definen así [Liang and Schmid-Fetzer, 2017],

$$\Delta S_{mez} = -k_B \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i), \quad (8)$$

$$\Delta H_{mez} = 4 \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N \Delta H_{ij} c_i c_j, \quad (9)$$

$$T_f = \sum_{i=1}^N c_i T_{fi}, \quad (10)$$

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T_f \Delta S_{mez}. \quad (11)$$

Aquí k_B es la constante de Boltzmann, ΔH_{ij} es un factor binario que se deduce del modelo de Miedema [Takeuchi and Inoue, 2005], este mide la diferencia entre entalpías de mezcla entre cada par de átomos, T_{fi} es la temperatura de fundición de la i éSIMA especie atómica que conforma la *HEA*.

Para una *HEA* quinaria se tiene que la entropía máxima configuracional ($N_A \Delta S_{mez}$, N_A : número de Avogadro) es $1.61R$ y la mínima es $1.36R$, algunos autores consideran que los sistemas cuaternarios presentan una entropía ideal (S_{id}) igual a $1.39R$, por otro lado es común encontrar que la definición más adecuada para las *HEAs* en cuanto a la entropía, son aquellas que poseen $S_{id} \geq 1.5R$ [Miracle and Senkov, 2017], de acuerdo con Ding como el número de componentes N incrementa de 3 a 6, así aumenta la entropía ideal S_{id} de $1.1R$ a $1.79R$ [Ding et al., 2018].

Para este trabajo se tomó la siguiente combinación de los parámetros ya mencionados,

$$\Omega = \frac{T_f \Delta S_{mez}}{|\Delta H_{mez}|}, \quad (12)$$

$$\Phi = \frac{\Delta S_{mez} - \Delta S_H}{|\Delta S_E|}, \quad (13)$$

$$\Delta S_H = \frac{|\Delta H_{mez}|}{T_f}, \quad (14)$$

$$\Lambda = \frac{\Delta S_{mez}}{\delta^2}, \quad (15)$$

siendo ΔS_E , el exceso de entropía, definida más adelante en el capítulo (2.4). En resumen, de la literatura se tomaron para este trabajo las siguientes condiciones impuestas a los parámetros ya mencionados (ver tabla 2), necesarios para la formación de *HEAs*,

Parámetro	Unidad	Rango de valores	Estructura	Fuente
$\delta \%$		$\leq 6.6 \%$		*
γ		≤ 1.175		**
$\Delta\chi$		$0.1 \leq \Delta\chi \leq 0.15$		***
VEC	e/mol	≥ 8	FCC	***
VEC	e/mol	< 6.87	BCC	***
VEC	e/mol	$6.87 \leq VEC < 8$	FCC + BCC	***
ΔH_{mez}	kJ/mol	$-15 \leq \Delta H_{mez} \leq 5$		***
ΔH_{mez}	kJ/mol	$-11.6 \leq \Delta H_{mez} \leq 3.2$		***
Ω		> 1.1		***
Φ		> 20		***
Λ		> 0.95		***

Tabla 2. Condiciones impuestas a los parámetros que se deducen de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica. (*) [Sahlberg et al., 2016], (**) [Wang et al., 2015], (***) [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

El parámetro Φ presenta un valor crítico para $\Phi_c \approx 20$, de acuerdo con esto, las *HEAs* se existen para $\Phi > \Phi_c$, a su vez presenta múltiples estructuras cristalinas cuando $\Phi < \Phi_c$, de igual forma las *HEAs* existen cuando $\Lambda > 0.95$, componentes intermetálicos son encontrados para $\Lambda < 0.24$. Debido a que ni la entropía de mezcla (ecuación 8) ni la entalpía de formación (ecuación 9) son buenos parámetros para describir la estabilidad de la estructura cristalina de las *HEAs*, se propuso el parámetro combinado Ω para predecir la formación de SSs [Yang and Zhang, 2012].

2.3. Energía potencial configuracional elástica de las *HEAs*

Para entender que es la energía potencial elástica configuracional (o simplemente energía potencial elástica, cuyas unidades son de presión y no propiamente son de energía) tenemos que tomar como punto de partida una SS binaria y la idea se generaliza para múltiples componentes. Sí consideramos una sustancia de una sola especie atómica (visualizada como una gelatina transparente [Eshelby, 1956] para efectos prácticos) sin tener en cuenta los defectos propios de la sustancia, entonces podemos dividir el espacio en pequeños cubos (figura 6b, izquierda), en dos dimensiones el espacio sería una cuadricula (coordenadas rectangulares) como se muestra en la figura 6a (izquierda). Sí se introduce una especie atómica diferente (se introduce un defecto) el espacio sería perturbado o tensionado (figura 6a, derecha, coordenadas curvilíneas) y cada cubo sería deformado (figura 6b, derecha) debido a que la nueva especie atómica, posee un radio atómico diferente y la entalpía de formación respecto a cada uno de las componentes atómicas es diferente, haciendo que la red o el medio se tensione o desajuste, así cada punto del espacio (desajustado) podría asociarse a un campo llamado campo elástico.

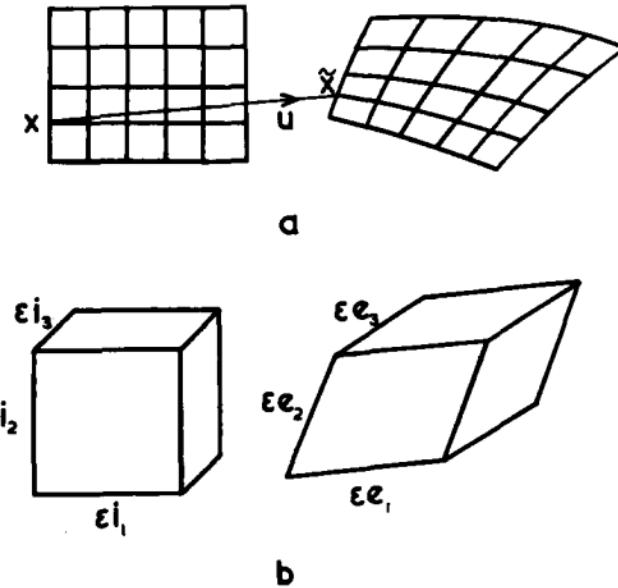


Figura 6. Deformación finita: a. Del espacio visto en dos dimensiones, b. De un cubo tridimensional del cual se compone el espacio. El vector \mathbf{u} junta un punto x_i de la red sin deformar (izquierda) hasta un punto \tilde{x}_i de la red deformada (derecha), siendo $\tilde{x}_1 = x_1$, $\tilde{x}_2 = x_2$, $\tilde{x}_3 = x_3$, evidentemente el desplazamiento finito sufrido por la partícula de material originalmente en x_i . Tomado de Eshelby [Eshelby, 1956].

Eshelby mostró [Kamachali and Wang, 2022] que la energía potencial elástica configuracional de una SS binaria, con i – soluto y h – solvente es,

$$e = \frac{\gamma_h(\gamma_h - 1)}{\gamma_i(\gamma_i - 1)} q_{ih} \lambda_{ih}^2 c_i - q_{ih} \lambda_{ih}^2 c_i^2, \quad (16)$$

donde $q_{ih} = \frac{9K_i(\gamma_h - 1)}{2\gamma_h}$, $\gamma_{i/h} = \frac{3K_{i/h} + 4\mu_h}{3K_{i/h}}$, K_i y μ_i son los módulos de compresibilidad y cizalladura de la sustancia i , respectivamente.

La ecuación (16) está basada en el modelo de esfera en el agujero considerando una SS en el límite de elasticidad lineal en el nivel continuo. De esta manera Eshelby consideró la sustitución volumétrica hecha por un átomo i dentro un agujero generado por la remoción de un átomo h [Kamachali and Wang, 2022].

De la ecuación (16) se tiene que el primer término es la (auto) energía debida a la propia sustitución y el segundo término surge de la interacción elástica entre los átomos de soluto i . Además se tiene que, $q_{ih} \lambda_{ih}^2 = \frac{K_i \Delta V_i \Delta V_i^I}{2V_h^2}$, en el cual V_h es el volumen atómico del solvente h .

Definimos el cambio volumen total [Kamachali and Wang, 2022, página 9], debida a la inclusión de un átomo de soluto i [Eshelby, 1956, página 115]

$\Delta V_i = \Delta V_i^\infty + \Delta V_i^I$, donde ΔV_i^∞ es el cambio de volumen cuando la matriz es infinita (ver figura 7) y ΔV_i^I es la corrección debida a las superficies libres de otros átomos de soluto insertados y sirve para que se cumplan las condiciones de frontera.

Las siguientes igualdades son válidas,

$$\Delta V_i = 3V_h\lambda_{ih}, \quad (17)$$

$$\Delta V_i^\infty = \Delta V_h = \frac{3V_h\lambda_{ih}}{\gamma_h}, \quad (18)$$

$$\Delta V_i^I = 3V_h\lambda_{ih} \frac{\gamma_h - 1}{\gamma_h}. \quad (19)$$

Para encontrar la energía potencial elástica de las *HEAs* el modelo de esfera en el agujero se debe generalizar para tener en cuenta la interacción entre solutos diferentes, para lograrlo Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] consideraron la sustitución binaria $i \rightarrow j$ mostrada en la figura (7).

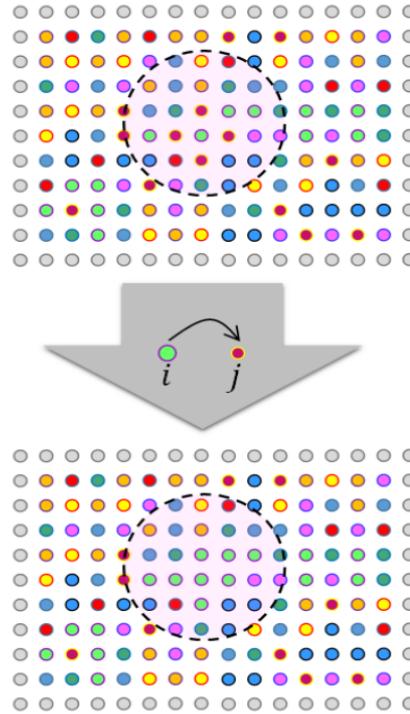


Figura 7. El escenario de una sustitución binaria $i \rightarrow j$ dentro de un pequeño volumen de descomposición (representado por el círculo punteado), dentro de una matriz infinita. Tomado de Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022].

Para determinar la energía entre los defectos (átomos de la misma especie) primero se determina la interacción de un defecto con el campo elástico generado

por otro. En el nivel continuo esto debe ser igual al trabajo hecho por la presión p debida a los átomos de soluto ya existentes sobre los recién añadidos. A medida que se da la formación de la mezcla, la energía de interacción crece progresivamente asumiendo que la distribución de los solutos es homogénea y al azar.

Para un átomo de soluto añadido, en la vecindad de este, la presión es igual a,

$$p_{1i} = -\frac{K_i \Delta V_h^I}{N_0 V_h} = -\frac{2}{3} \frac{q_{ih} \lambda_{ih}}{3N_0}. \quad (20)$$

Sí sumamos todas las interacciones de energía adicionales $i - i$ debido a la adición de n_i átomos de soluto, encontramos la energía total de interacción entre todos los pares de soluto i ,

$$e_{ii}^{int} = \frac{1}{N_0 V_h} \sum_{k=1}^{n_i} P_k \Delta V_i = \frac{1}{N_0 V_h} \sum_{k=1}^{n_i} k p_{1i} \Delta V_i = \frac{p_{1i} \Delta V_i}{N_0 V_h} \frac{n_i^2}{2}, \quad (21)$$

donde se uso $\sum_{k=1}^n k = \frac{n(n+1)}{2} \approx n^2$. Reemplazando las ecuaciones (17) y (20) en (21), se tiene que,

$$e_{ii}^{int} = -q_{ih} \lambda_{ih} c_i^2, \quad (22)$$

siendo este el segundo miembro de la ecuación (16).

Sí adherimos un átomo de soluto j , entonces la interacción entre los n átomos i existentes y el átomo nuevo j , incrementa la energía del sistema de la siguiente forma,

$$p_{ni} \Delta V_j = -2c_i q_{ih} V_h \lambda_{ih} \lambda_{jh}, \quad (23)$$

y la presión del sistema incrementa como,

$$p_{ni} + p_{1j} = n_i p_{1i} + p_{1j} = -\frac{2q_{ih} \lambda_{ih} n_i}{3N_0} - \frac{2q_{jh} \lambda_{jh}}{3N_0}, \quad (24)$$

donde se usó la ecuación (20), p_{ni} es la presión debida a la interacción $i - i$ entre todos los pares de átomos de soluto i , y p_{1j} , da la presión introducida por el nuevo átomo j .

Se puede construir de manera análoga a la ecuación (22) en el caso que la sustitución sea $j \rightarrow i$, los términos de interacción $j - j$.

Para los términos de interacción $i - j$ se tiene que,

$$e_{ij}^{int} = \frac{p_{ni}n_j\Delta V_j}{N_0V_h} = -2q_{ih}\lambda_{ih}\lambda_{jh}c_i c_j. \quad (25)$$

Si intercambiamos la sustitución $i \rightarrow j$ por una $j \rightarrow i$, entonces $e_{ij}^{int} = e_{ji}^{int}$, esto se puede expresar estadísticamente como $e_{ij}^{int} = -2\sqrt{q_{ih}q_{jh}}\lambda_{ih}\lambda_{jh}c_i c_j$.

Generalizando este proceso se obtiene la energía potencial elástica de formación de una solución sólida de N componentes que obedece la sustitución $i \rightarrow j$ entre todos los pares de combinaciones posibles,

$$e = \sum_{\alpha \neq h}^N q_{\alpha h} \lambda_{\alpha h}^2 \frac{\gamma_h(\gamma_h - 1)}{\gamma_\alpha(\gamma_\alpha - 1)} c_\alpha - \sum_{\alpha \neq h}^N q_{\alpha h} \lambda_{\alpha h}^2 c_\alpha^2 - 2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \sqrt{q_{\alpha h}q_{\beta h}} \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta. \quad (26)$$

Para $\alpha, \beta - solutos$ y $h - solvente$; donde $\alpha = i, j, \dots, N; \beta = i, j, \dots, N$. Por ejemplo para la *HEA TiVZrNbHf*, se tiene que $N = 5$. El solvente h puede ser cualquiera de sus componentes, esto deja invariable la energía elástica de formación e [Kamachali and Wang, 2022, página 1] medida en unidades de presión (*GPa*); esto es así debido a que los átomos en este capítulo son considerados como esferas de billar o canicas sólidas de diferentes tamaños, haciendo que el concepto de solvente siga siendo el que formalmente se encuentra en la literatura.

En la ecuación (26) el primer término es debido a la autoenergía de los átomos de soluto añadidos, (ver primer término de la ecuación 16), el segundo término (ver segundo término de la ecuación 16, ver ecuación 22) es la energía de interacción entre pares de átomos (α, α) , el tercer término es la energía de interacción entre pares de átomos distintos (α, β) . La ecuación (26) incluye efectos anisotrópicos, pero estos pueden ser omitidos si consideramos que las *HEAs* son elásticamente isotrópicas, asumiendo que estas poseen un coeficiente de compresibilidad equivalente para todas las sustancias, $K_\alpha \equiv K_h$, con lo cual $\gamma_\alpha = \gamma_h$.

De acuerdo con Kamachali se tiene que [Kamachali and Wang, 2022],

$$q_{\alpha h} \lambda_{\alpha h}^2 = \frac{K_\alpha \Delta V_\alpha \Delta V_\alpha^I}{2V_h^2} = \frac{9}{2} K_\alpha \lambda_{\alpha h}^2 \frac{\gamma_h - 1}{\gamma_h}, \quad (27)$$

aquí se usó las ecuaciones (18) y (19) (con la notación adecuada). De la ecuación (27) se deduce la siguiente igualdad,

$$q_{\alpha h} = \frac{9K_\alpha(\gamma_h - 1)}{2\gamma_h}, \quad (28)$$

análogamente,

$$q_{\beta h} = \frac{9K_\beta(\gamma_h - 1)}{2\gamma_h}, \quad (29)$$

reemplazando las ecuaciones (27), (28) y (29) en la ecuación (26) y simplificando se obtiene,

$$e = \frac{9(\gamma_h - 1)}{\gamma_h} \left[\sum_{\alpha \neq h}^N \frac{K_\alpha \lambda_{\alpha h}^2}{2} \left(\frac{\gamma_h(\gamma_h - 1)}{\gamma_\alpha(\gamma_\alpha - 1)} c_\alpha - c_\alpha^2 \right) - \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \sqrt{K_\alpha K_\beta} \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta \right], \quad (30)$$

donde,

$$\gamma_{\alpha/h} = \frac{3K_{\alpha/h} + 4\mu_h}{3K_{\alpha/h}}, \quad (31)$$

de aquí se deduce la siguiente relación,

$$\frac{\gamma_h}{\gamma_\alpha} = \frac{K_\alpha}{K_h} \left(\frac{3K_h + 4\mu_h}{3K_\alpha + 4\mu_h} \right), \quad (32)$$

de la ecuación (31) es evidente que,

$$\gamma_{\alpha/h} - 1 = \frac{4\mu_h}{3K_{\alpha/h}}, \quad (33)$$

de lo cual se obtuvo,

$$\frac{\gamma_h - 1}{\gamma_\alpha - 1} = \frac{K_\alpha}{K_h}. \quad (34)$$

Sí asumimos la existencia de constantes elásticas isotrópicas, $\gamma_\alpha = \gamma_h$ y $K_\alpha = K_h$, las ecuaciones (32) y (34) se reducen a la unidad,

$$\frac{\gamma_h}{\gamma_\alpha} = 1, \quad (35)$$

$$\frac{\gamma_h - 1}{\gamma_\alpha - 1} = 1. \quad (36)$$

Sustituyendo las ecuaciones (33), (35) y (36), en la ecuación (30), se llegó a lo siguiente,

$$e = \frac{12\mu_h}{\gamma_h} \sum_{\alpha \neq h}^N \frac{\lambda_{\alpha h}^2}{2} (c_\alpha - c_\alpha^2) - \frac{12\mu_h}{\gamma_h} \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta. \quad (37)$$

De acuerdo con Eshelby [Eshelby, 1956, Página 108, ecuación 8.7],

$$\gamma_h = \frac{3K_h + 4\mu_h}{3K_h} = 3 \frac{1 - \nu_h}{1 + \nu_h}, \quad (38)$$

donde ν_h es el cociente de Poisson de un átomo de solvente h , por lo tanto,

$$\frac{12\mu_h}{\gamma_h} = 4\mu_h \left(\frac{1 + \nu_h}{1 - \nu_h} \right), \quad (39)$$

sustituyendo la ecuación (39) en la ecuación (37) se obtiene lo siguiente,

$$e = q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta, \quad (40)$$

donde, $q = 2\mu_h \left(\frac{1+\nu_h}{1-\nu_h} \right)$, es una constante que nació de la condición de isotropía ($\gamma_\alpha = \gamma_h$, $K_\alpha = K_h$). La elección del solvente h es arbitraria, los coeficientes $\lambda_{\alpha h}$ son antisemíticos $\lambda_{\alpha h} = -\lambda_{h\alpha}$, y cumplen $\lambda_{\alpha h} = \lambda_{\alpha k} + \lambda_{k h}$, además debido a la composición equimolar de las HEAs no se distingue entre solvente (ver figura 1b), así que es conveniente reemplazar μ_h por $\bar{\mu}$ y ν_h por $\bar{\nu}$, donde $\bar{\mu} = \sum_{k=1}^N c_k \mu_k$ y $\bar{\nu} = \sum_{k=1}^N c_k \nu_k$, donde μ_k y ν_k son los coeficientes de cizalladura y el cociente de Poisson de la k éSIMA sustancia respectivamente, con lo cual se asumió en este trabajo que, $q = 2\bar{\mu} \left(\frac{1+\bar{\nu}}{1-\bar{\nu}} \right)$. De acuerdo con Eshelby estas derivaciones están en el límite de elasticidad lineal asumiendo una SS aleatorizada [Kamachali and Wang, 2022], ver figura 1b. Es posible simplificar la ecuación (40) sustituyendo la definición del parámetro δ (ver la ecuación 5) en ella (ver apéndice A), esto es,

$$e = q\delta^2. \quad (41)$$

Para este trabajo se usó la energía elástica configuracional e (GPa) dada por la ecuación (41) como si fuese una constante que actuará sobre la energía de cada átomo, esta constante está directamente relacionada a la energía por partícula explicada más adelante en el capítulo (4.4), comparar con las ecuaciones (26 y 30) para el cual $\gamma_\alpha \neq \gamma_h$ y $K_\alpha \neq K_h$.

2.4. Exceso de entropía de mezcla

En el proceso de fabricación de *HEAs* cuando esta se encuentra a la temperatura de fundición, antes de que solidifique como SS, en este estado la entropía de mezcla viene descrita por,

$$S_{mez} = -k_B \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i) \quad (42)$$

y esta tiende a la entropía de formación ideal $S_{id} = k_B \sum_{i=1}^N c_i \ln(N)$, donde N es el número de especies atómicas diferentes. Esto es así debido a que el agitamiento térmico es tan fuerte que prácticamente las interacciones interatómicas no tienen relevancia, una vez la *HEA* empieza a solidificarse, el agitamiento térmico ya no es tan fuerte (disminuye su frecuencia) y las interacciones interatómicas juegan un papel importante, en este punto la entropía de la *HEA* la llamamos entropía corregida o correlacionada S_{corr} , definida de acuerdo con Ding [Ding et al., 2018] como,

$$S_{corr} = S_{id} + S_E, \quad (43)$$

donde $S_E (\leq 0)$ denota el exceso de entropía de mezcla, y tiene el efecto de disminuir S_{id} cuando la *HEA* se encuentra por debajo de la temperatura de fundición y la variedad de interacciones interatómicas cobra importancia frente a la entropía configuracional (ecuación 41). S_E se define de acuerdo con He [Ding et al., 2018], como muestra la siguiente relación,

$$S_E = k_B \left[1 + \frac{x}{2} - \ln(x) + \ln(1 - e^{-x}) - \frac{x}{2} \cdot \frac{1 + e^{-x}}{1 - e^{-x}} \right], \quad (44)$$

donde el parámetro adimensional $x = \frac{\Delta\epsilon}{k_B T}$ se define para la fluctuación de la energía normalizada $\Delta\epsilon$, y se describe de acuerdo con Ding [Ding et al., 2018], como,

$$x = x_e + x_c, \quad (45)$$

siendo x_e la contribución a S_E debido a la diferencia de tamaños atómicos, y x_c es la contribución a S_E debido a los diferentes enlaces químicos que se pueden dar y están limitados por la entalpía de formación entre pares de especies atómicas diferentes tomados a partir del modelo de Miedema [Takeuchi and Inoue, 2005]. De acuerdo con Ding [Ding et al., 2018] x_e es equivalente a la siguiente ecuación,

$$x_e = 4.12\delta \sqrt{\frac{\bar{K}\bar{V}}{k_B T}}, \quad (46)$$

siendo \bar{K} y \bar{V} , el módulo de compresibilidad promedio y el volumen atómico promedio, respectivamente, k_B es la constante de Boltzmann. Reemplazando la definición dada en la ecuación (41) $e = q\delta^2$, se tiene que,

$$x_e = 4.12 \sqrt{\frac{e\bar{K}\bar{V}}{qk_B T}}. \quad (47)$$

De manera análoga a la ecuación (38) se representó el módulo de compresibilidad promedio \bar{K} , por medio de la siguiente relación,

$$\frac{3\bar{K} + 4\bar{\mu}}{3\bar{K}} = 3 \frac{1 - \bar{\nu}}{1 + \bar{\nu}}, \quad (48)$$

donde $\bar{\nu}$ es el cociente de Poisson promedio, sí,

$$q = 2\bar{\mu} \left(\frac{1 + \bar{\nu}}{1 - \bar{\nu}} \right), \quad (49)$$

podemos relacionar directamente \bar{K}/q , quedando,

$$\bar{s} = \frac{\bar{K}}{q} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3 - \frac{1}{\frac{1-\bar{\nu}}{1+\bar{\nu}}}}, \quad (50)$$

con lo cual reescribimos la ecuación (47),

$$x_e = 4.12 \sqrt{\frac{e\bar{s}\bar{V}}{k_B T}}, \quad (51)$$

el volumen atómico promedio se definió como, $\bar{V} = \sum_{k=1}^N c_k V_k$, con V_k el volumen atómico de la especie atómica k . De esta manera se escribió la contribución a la entropía corregida S_{corr} (ecuación 43) debida a la energía elástica configuracional e . De acuerdo con Ding [Ding et al., 2018] x_c es equivalente a la siguiente ecuación,

$$x_c = 2 \sqrt{\frac{\sqrt{\sum_i \sum_{j,i \neq j} c_i c_j (H_{ij} - \bar{H})^2}}{k_B T}}, \quad (52)$$

la temperatura es tal que $T < T_f$, H_{ij} es la entalpía de formación entre la especie atómica i y j , calculado a partir del modelo de Miedema [Takeuchi and

Inoue, 2005, Ding et al., 2018, He et al., 2016], \bar{H} es el promedio de H_{ij} . De acuerdo con He [He et al., 2016] las HEAs están definidas en el rango $0.85 < S_{corr}/S_{id} < 1$, para múltiples estructura cristalinas están en el rango $0.7 < S_{corr}/S_{id} < 0.85$, y aleaciones amorfas en el rango $0.4 < S_{corr}/S_{id} < 0.6$.

2.5. Modelo para la entalpía de Mezcla ΔH_{mez}^* y entalpía corregida ΔH_{corr}

Dado que el parámetro Ω (ecuación 12) se usó porque ni la entalpía de mezcla ni la entropía de mezcla son buenos describiendo la estabilidad de la HEA [Yang and Zhang, 2012], se propuso en este trabajo dar una definición alterna a la entalpía de formación; para lograrlo se usaron dos definiciones diferentes de la función de partición Z , la primera se tomó de Takeuchi e Inoue [Takeuchi and Inoue, 2001, ecuación 14], y se define así,

$$Z = e^{\frac{\Delta G}{RT}}, \quad (53)$$

sustituyendo ΔG por ΔG_{mez} (ecuación 11) y T por T_f (ecuación 10), simplificando un poco se encontró el siguiente modelo para la entalpía de formación,

$$\Delta H_{mez}^* = RT_f \ln(Z) - k_B T_f \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i). \quad (54)$$

La ecuación (54) es similar en estructura a la ecuación de Bragg-Williams para la energía libre de Gibbs [Morral and Chen, 2017]. De forma análoga a la ecuación (54) puede ser hallada la entalpía corregida ΔH_{corr} ,

$$\Delta H_{corr} = k_B T \ln(Z) - k_B T \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i), \quad (55)$$

para $T \leq T_f$ una vez que la HEA ya se ha fabricado.

La segunda definición de Z de acuerdo con la mecánica estadística, puede ser expresada con ayuda de la función de partición canónica [He et al., 2016] aplicada a sistemas cuánticos o discretos, definida como,

$$Z = Z_{N^*} = \sum_i^{\Omega^*} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (56)$$

Ω^* es el número de microestados disponibles, E_i es la energía del microestado de un sistema de $N^* = nN_A$ partículas, donde n es el número de moles; este microestado

queda identificado mediante una configuración que especifica la ocupación de cada partícula de los estados de un cuerpo, como,

$$i = \{k_1, k_2, \dots, k_{N^*}\}, \quad (57)$$

$$E_i = \epsilon_{k1} + \epsilon_{k2} + \dots + \epsilon_{kN^*}, \quad (58)$$

donde, ϵ_{k1} es la energía del primer átomo (tomado al azar) en el estado k , ϵ_{k2} es la energía del segundo átomo (tomado al azar) en el estado k , de esta manera se continua hasta llegar a la contribución del último átomo (ϵ_{kN^*}) al estado k , así con la ayuda de las ecuaciones (57) y (58) reescribimos Z ,

$$Z = \sum_{k_1, k_2, \dots, k_{N^*}}^{\Omega^*} e^{-\frac{\epsilon_{k1} + \epsilon_{k2} + \dots + \epsilon_{kN^*}}{k_B T}}. \quad (59)$$

Sí las partículas son distinguibles, la ecuación (59) se transforma en,

$$Z = \left(\sum_{k_1}^{\Omega^*} e^{-\frac{\epsilon_{k1}}{k_B T}} \right) \left(\sum_{k_2}^{\Omega^*} e^{-\frac{\epsilon_{k2}}{k_B T}} \right) \dots \left(\sum_{k_{N^*}}^{\Omega^*} e^{-\frac{\epsilon_{kN^*}}{k_B T}} \right). \quad (60)$$

A continuación consideremos los posibles microestados asociados al sistema. De acuerdo con el concepto de *HEA*, esta es una SS mono cristalina donde las diferentes especies atómicas, en su mayoría metales de transición, se encuentran entre el 5 % y el 35 %. Sí consideramos dos aportes principales a la energía del microestado E_i , los cuales se deducen *primero* de la exigencia, de que las componentes atómicas se encuentren ubicadas en el espacio lo más aleatoriamente posible y *segundo* del concepto de energía potencial elástica configuracional (esta energía es equivalente a tener todos los átomos separados y luego juntarlos en posiciones aleatorias, ejerciendo una fuerza externa sobre cada uno de ellos, equivalente al trabajo necesario para ubicarlos en dichas posiciones) [Kamachali and Wang, 2022]. Ambas exigencias sugieren que los microestados asequibles a los átomos, son aquellos que maximicen la energía (recuerde que las *HEAs* se fabrican alcanzando su punto de fundición).

Justificado por ambas exigencias, en la figura (8) se elaboró un sencillo modelo para los microestados de energía, suponiendo que, cada átomo solo puede estar en presencia de $N - 1$ átomos, ya sean diferentes o no, esto se representa como circunferencias (de áreas exageradas), cada una de estas circunferencias, en las cuales los átomos solo son distinguibles por sus tamaños y no por sus posiciones, se repite

abarcando todo el contenido macroscópico, los círculos grises indican que la matriz se extiende al infinito. A continuación supongamos que existen muchos microestados posibles (del orden del número de átomos) de entre los cuales destacan dos microestados, uno en el que todos los átomos se encuentran a mínima energía (figura 8b) debido a que todos los átomos son iguales en cada circunferencia mostrada en la figura, indicando que no hay energía suficiente para la máxima aleatoriedad y la red no se ha desajustado localmente, y otro para el que todos los átomos están a su máxima energía (figura 8a) producto de la máxima aleatoriedad posible (todos los átomos son diferentes en cada circunferencia mostrada en la figura) y el máximo desajuste de la red que contribuye a la energía elástica configuracional.

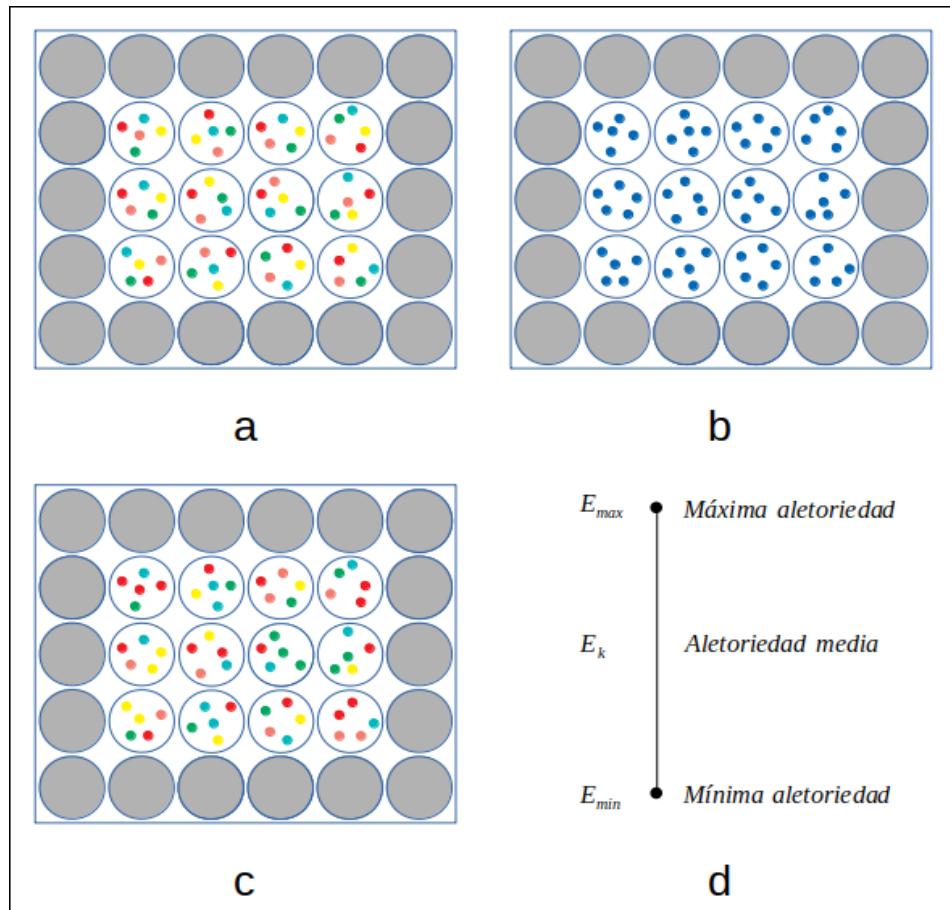


Figura 8. Microestados asequibles al sistema, para una HEA de cinco ($N = 5$) componentes atómicas (puntos de colores). **a.** Microestado con energía máxima E_{max} , **b.** Microestado con mínima energía E_{min} . **c.** La energía de los microestados se ubica en el rango, $E_{min} < E_k < E_{max}$, debido a que ese microestado no se encuentra en la máxima (o mínima) aleatoriedad, **d.** Comparación energética del microestado de máxima energía E_{max} (figura a), mínima energía E_{min} (figura b) y el de energía intermedia (figura c).

De acuerdo con la figura (8), las HEAs estarían bien definidas por la figura (a),

la cual representa los microestados de máxima energía, esto indica que en el proceso de fabricación, estas tienden a un solo microestado ($\Omega^* = 1$, ver ecuación 55), el microestado de máxima energía E_{max} cuando existe la presencia de cinco átomos diferentes, ver figura (8), de esto se deduce de acuerdo con la ecuación (60) que,

$$Z = \left(\sum_{k_1}^1 e^{-\frac{\epsilon_{k1}}{k_B T}} \right) \left(\sum_{k_2}^1 e^{-\frac{\epsilon_{k2}}{k_B T}} \right) \dots \left(\sum_{kN^*}^1 e^{-\frac{\epsilon_{kN^*}}{k_B T}} \right), \quad (61)$$

como los microestados se encuentran en la máxima energía E_{max} , como se dijo, estos microestados solo serán de energía máxima, si para cada microestado el numero N de átomos es diferente (ver figura 8), es decir,

$$\epsilon_{k1} \neq \epsilon_{k2} \neq \dots \neq \epsilon_{kN}, \quad (62)$$

estos microestados se repiten por toda la *HEA* (ver figura 8a), así que es equivalente a multiplicar el número total de átomos iguales por la función de partición de ese átomo en específico, se deduce de la ecuación (56) que,

$$Z = \left(c_1 N^* \sum_{k_1}^1 e^{-\frac{\epsilon_{k1}}{k_B T}} \right) \left(c_2 N^* \sum_{k_2}^1 e^{-\frac{\epsilon_{k2}}{k_B T}} \right) \dots \left(c_N N^* \sum_{kN}^1 e^{-\frac{\epsilon_{kN}}{k_B T}} \right), \quad (63)$$

$$Z = \left(c_1 N^* e^{-\frac{\epsilon_{max1}}{k_B T}} \right) \left(c_2 N^* e^{-\frac{\epsilon_{max2}}{k_B T}} \right) \dots \left(c_N N^* e^{-\frac{\epsilon_{maxN}}{k_B T}} \right), \quad (64)$$

$$Z = N^{*N} c_1 c_2 \dots c_N e^{-\frac{E_{max}}{k_B T}}, \quad (65)$$

donde $E_{max} = \epsilon_{max1} + \epsilon_{max2} + \dots + \epsilon_{maxN}$, siendo N el número de componentes de la *HEA* y N^* el número total de átomos, c_j es la concentración molar de la especie atómica j , y cumplen la condición de normalización,

$$\sum_j^N c_j = \sum_k^N \frac{n_k N_A}{N^*} = \sum_k^N \frac{n_k}{n} = 1.$$

Como se discutió arriba, las *HEAs* se fabrican buscando que cada átomo se encuentre lo más distribuido al azar, esto se logra en parte alcanzando la temperatura de fundición T_f (ecuación 10) de cada especie atómica, está energía ($-T_f \Delta S_{mez}$) junto con la entalpía (\bar{H}) cuando esta es negativa, entran en competición con la energía potencial elástica configuracional e (ecuación 41) [Kamachali and Wang, 2022].

Motivado por las ecuaciones (51) y (52), se asumió en este trabajo que, la energía que experimenta cada átomo cuando la *HEA* se ha fabricado, se define como,

$$\epsilon_i = \epsilon_{maxi} = \begin{cases} s_i V_i e, \text{ sí } \bar{H} \geq 0 \\ s_i V_i e + \sqrt{\sum_{j=1, j \neq i}^N (H_{ij} - \bar{H})^2}, \text{ sí } \bar{H} < 0, \end{cases} \quad (66)$$

donde $s_i = \frac{K_i}{q} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3 - \frac{1 - \nu_i}{1 + \nu_i}}$, V_i es volumen atómico de la especie atómica i . Siendo $s_i V_i e$ la contribución a la energía del microestado E_i debido a la energía potencial elástica configuracional e , tomada como una constante en esta parte del trabajo, el término con raíz es la contribución a ϵ_i gracias a la entalpía de formación que se da en presencia de las diferentes interacciones interatómicas y es $\epsilon_i = s_i V_i e$, sí las interacciones interatómicas en promedio son endotérmicas ($\bar{H} \geq 0$), o es $\epsilon_i < s_i V_i e$, sí las interacciones interatómicas en promedio son exotérmicas ($\bar{H} < 0$) [Kamachali and Wang, 2022].

Reemplazando la ecuación (65) en la definición dada por la ecuación (54), se redefine ΔH_{mez}^* ,

$$\Delta H_{mez}^* = k_B T_f \ln(N^{*N} c_1 \dots c_N) - E_{max} - k_B T_f \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i), \quad (67)$$

si tenemos en cuenta que, $\sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i) = \ln(c_1^{c_1} \dots c_N^{c_N})$, entonces se tiene que,

$$\Delta H_{mez}^* = k_B T_f \ln(N^{*N} c_1^{1-c_1} \dots c_N^{1-c_N}) - E_{max} \quad (68)$$

donde E_{max} es el microestado de máxima energía ($E_{max} = \epsilon_{max1} + \dots + \epsilon_{maxN}$), se ha usado ΔH_{mez}^* para diferenciarla de ΔH_{mez} (ecuación 9). Análogamente se halló la entalpía corregida (ΔH_{corr}), para una temperatura $T < T_f$ después de que la HEA haya sido fabricada,

$$\Delta H_{corr} = k_B T \ln(N^{*N} c_1^{1-c_1} \dots c_N^{1-c_N}) - E_{max}. \quad (69)$$

Las ecuaciones (68) y (69) fueron los aportes hechos por este trabajo a la entalpía de formación de las HEAs.

3. Metodología

Teniendo presente que para cumplir el objetivo principal de este trabajo se adoptaron las condiciones impuestas a los parámetros que se derivan de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica (tabla 2), se consideró aparte de estos parámetros, la ecuación (40), de la cual se pueden hacer algunas estimaciones sobre la estabilidad de las SSs [Kamachali and Wang, 2022] (consideradas elásticamente isótropas) si se tiene en cuenta que la variación en la concentración Δc_i produce una variación en el potencial e de la siguiente manera (ver apéndice B),

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j &= q(\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) + 2q(c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i)) \\ &\quad - q(\lambda_{ih} - \lambda_{jh})^2 \Delta c_i, \end{aligned} \quad (70)$$

donde la barra con el subíndice j denota la sustitución $i \rightarrow j$, análogamente a partir de la ecuación (40), podemos conocer como es la variación del potencial respecto a la variación de la concentración Δc_j , con la sustitución binaria $j \rightarrow i$, resultando,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i &= -q(\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) - 2q(c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i)) \\ &\quad - q(\lambda_{ih} - \lambda_{jh})^2 \Delta c_j. \end{aligned} \quad (71)$$

Sí comparamos las ecuaciones (70) y (71) se encuentra el siguiente resultado,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i = -\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j. \quad (72)$$

Otro resultado interesante aparece sí en las ecuaciones (70) y (71) hacemos $\lambda_{ih} = \lambda_{jh}$, entonces,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j = 0, \quad (73)$$

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i = 0, \quad (74)$$

la variación de la energía potencial elástica desaparece respecto a cualquiera de las variaciones de las concentraciones (i o j), debido a que la condición $\lambda_{ih} = \lambda_{jh}$, nos indica que la red no se desajusta ante variaciones en la concentraciones $\Delta c_j = -\Delta c_i$,

en cuyo caso $r_i = r_j$, ver ecuación (2), se estaría reemplazando un átomo por otro de la misma especie (o del mismo tamaño).

Sí se hace $\lambda_{ih} = \lambda_{max}$, $\lambda_{jh} = \lambda_{min}$, de tal forma que se cumpla que $\lambda_{max} > \lambda_{min}$ y además, si $\lambda^* = \sqrt{\lambda_{max}^2 - \lambda_{min}^2} \propto \lambda_{max} - \lambda_{min}$, es evidente en la ecuación (70) que,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i \rightarrow \lambda^*. \quad (75)$$

Según Kamachali y Wang [Kamachali, 2022] se ha encontrado experimentalmente que, una condición necesaria para la formación de SSs, es que $\lambda^* < 0.16$, condición que se adoptó en este trabajo.

3.1. Aplicación en FORTRAN90

Se tabularon con la ayuda de FORTRAN90 un total de 71 elementos químicos (apéndice C), de estos se tomaron las siguientes propiedades físicas y químicas, radio atómico , electronegatividad de Pauling, temperatura de fundición, concentración de electrones de valencia, densidad numérica, masa atómica [Miracle and Senkov, 2017], módulo de compresibilidad [Makino and Miyake, 2000], módulo de cizalladura y el cociente de Poisson [Samsonov, 1968]. El algoritmo usado fue el siguiente,

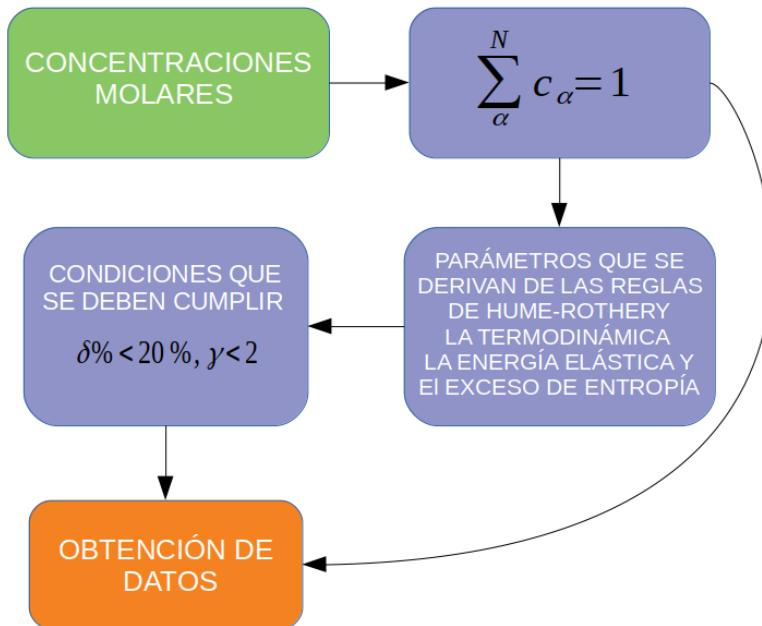


Figura 9. Algoritmo generalizado de la aplicación en FORTRAN90 (apéndice C). Las condiciones que se deben cumplir (cuarta etapa) fueron tomadas al azar, por encima de las condiciones impuesta a los parámetros $\delta\%$ y λ (tabla 2), se supuso que por debajo de estos límites los

parámetros dados en la tabla (2) estarían bien definidos, los resultados mostraron que la asunción es correcta.

El algoritmo mostrado en la figura (9) consta de cinco pasos o etapas, en la *primera* etapa (parte superior izquierda) el programa realizó un barrido por las diferentes concentraciones molares de las diferentes especies atómicas, en la *segunda* etapa se buscaron que las sumas de las concentraciones molares sea la unidad (normalización), en la *tercera* etapa se calcularon los valores de los parámetros que se deducen de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica (tabla 2), también se calcularon el exceso de entropía (S_E) y la entropía corregida o correlacionada (S_{corr}) (ecuación 43) buscando que se cumpliera la condición $0.85 < S_{corr}/S_{id} < 1$, al igual que se calcularon los valores dados por la ecuaciones (70 y 75) para el átomo de menor radio atómico (representado por el factor λ_{jh}) y de mayor radio atómico (representado por el factor λ_{ih}), en la *cuarta* etapa estos parámetros se restringen a los límites $\delta \% < 20\%$ y $\lambda < 2$, se supuso que con estos límites los valores de la tabla (2) estarían bien definidos, para finalmente pasar a la *quinta* y última etapa que es la obtención de datos. Aquí, se emparejaron las concentraciones molares escogidas en la segunda etapa con los parámetros calculados en la tercera etapa que a su vez fueron restringidos en la cuarta etapa. De esta manera se escribieron los datos en archivos independientes para posteriores lecturas y visualizaciones de las gráficas.

4. Análisis y discusión de resultados

De entre todas las familias de aleaciones posibles (o *HEAS*), se escogieron dos familias en especial, la familia *AlCoCrFeNi* estudiada por Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] y la familia *TiZrHfNbV* estudiada por Sahlberg [Sahlberg et al., 2016] siendo esta última, una de las aleaciones más prometedoras en cuanto a futuras aplicaciones para el almacenamiento de hidrógeno. Estos resultados son similares a los resultados experimentales obtenidos por Wang para los parámetros δ y γ [Wang et al., 2015, figura 2], y a los resultados hallados por Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] para la aleación $Al_xCoCrFeNi$ con ayuda del método de CALPHAD para los parámetros δ , γ , Λ , VEC , $\Delta\chi$, ΔS_{mez} , ΔH_{mez} y Ω . Se obtuvieron un total de 238030 aleaciones con sus respectivas proporciones molares tanto como para el *AlCoCrFeNi* como para el *TiVZrNbHf*.

4.1. Resultados que se deducen de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica.

A continuación en las figuras (10 y 12) se presentan los resultados que se obtuvieron para la aleación *AlCoCrFeNi*, para esta aleación se graficaron los parámetros $\delta\%$, γ , Λ , $\Delta\chi$. En la figura (11) se graficó el *VEC* (ecuación 7).

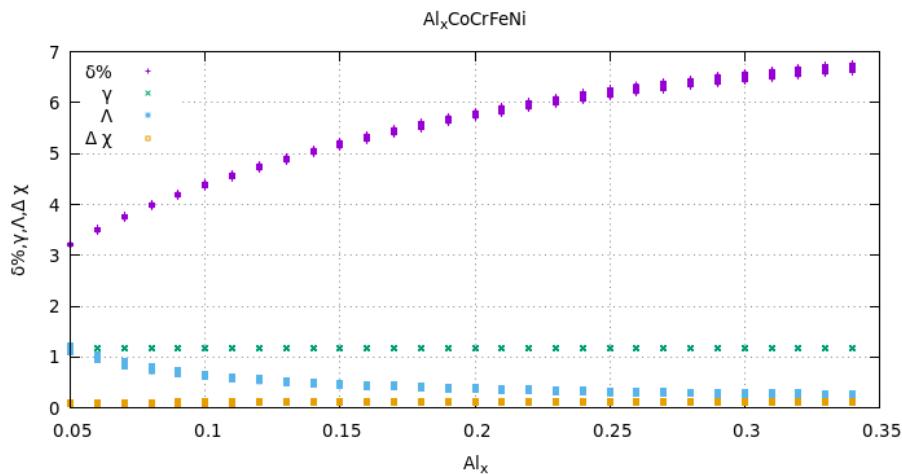


Figura 10. Resultado de la programación en FORTRAN90. Para la aleación *AlCoCrFeNi* se graficaron los parámetros $\delta\%$ (ecuación 3), γ (ecuación 6), Λ (ecuación 15) y $\Delta\chi$ (ecuación 4). Estos resultados son positivos de acuerdo con Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

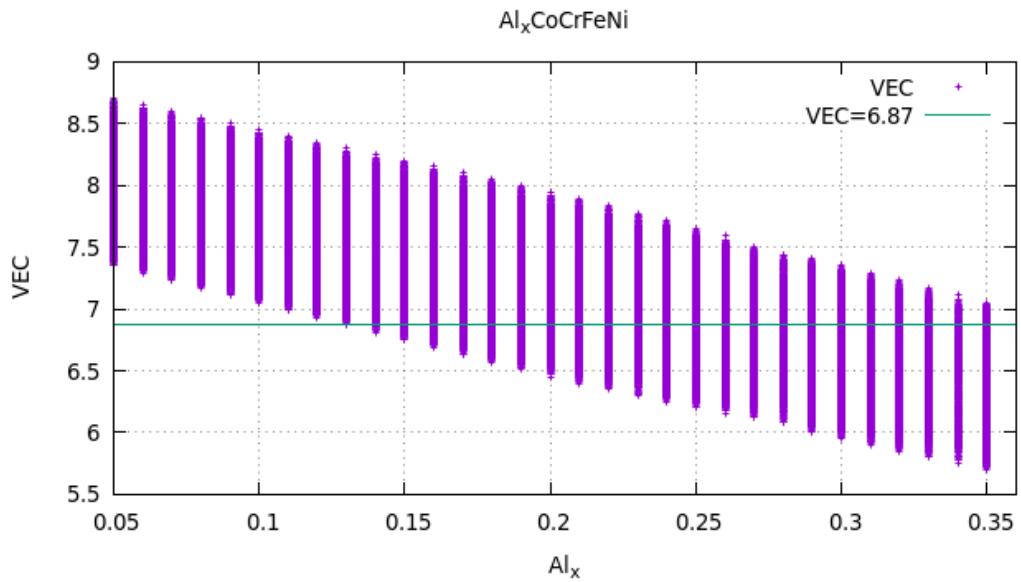


Figura 11. Resultado de la programación en FORTRAN90. Para la aleación $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ se graficó la concentración de electrones de valencia VEC (ecuación 7) y el límite $\text{VEC} = 6.87$ para la formación de estructuras de tipo BCC, lo que mostró una alta tendencia a formar estructuras de este tipo alrededor de las concentraciones $\text{Al}_{0.14}$ - $\text{Al}_{0.35}$. Liang y Schmid proponen que por debajo del límite $\text{VEC} < 6.92$ se forman estructuras de dos fases BCC + B2. Este resultado es positivo de acuerdo con Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

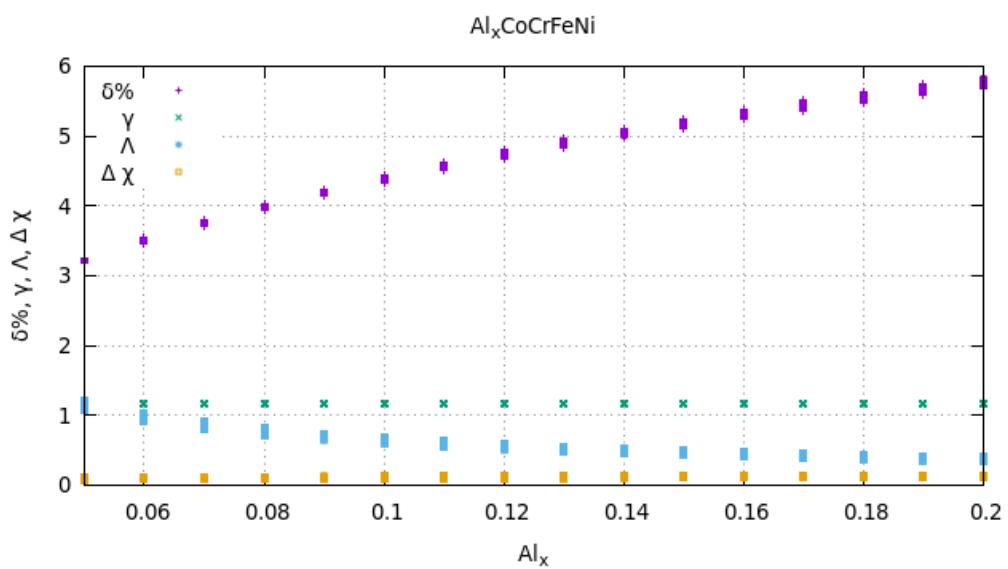


Figura 12. Resultado de la programación en FORTRAN90. Se muestran los parámetros de la figura (10), para, $\text{Al}_x = 0.05, \dots, 0.2$.

De acuerdo con los resultados de Liang y Schmid, mostrados en la figura (13) [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] los resultados que se obtuvieron en este trabajo, mostrados en las figuras (10, 11 y 12) están en buen acuerdo.

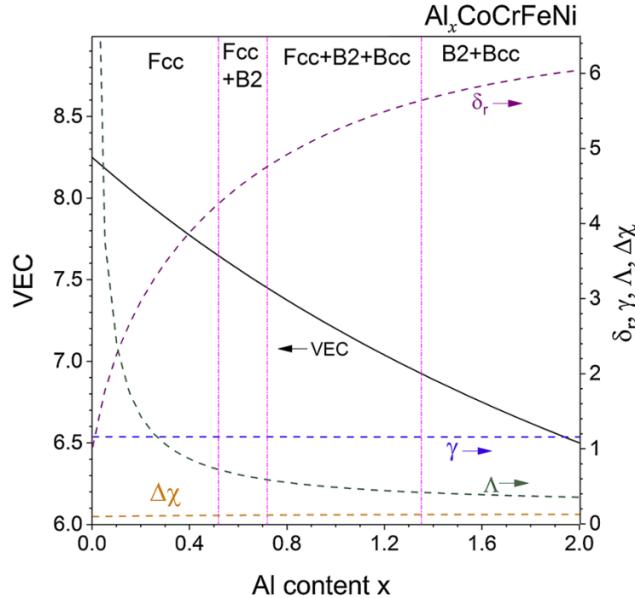


Figura 13. Resultados obtenidos por Liang y Schmid, aquí se muestran las ecuaciones (4,5,6,7 y 15) para la aleación $AlCoCrFeNi$, tomado de [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

Al comparar las figuras (10, 11, 12 y 13) notamos que existe un buen acuerdo entre los parámetros programados en FORTRAN90 $\delta\%$, γ , Λ y $\Delta\chi$, y los resultados propuestos por Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017]. A continuación observemos los resultados obtenidos con los parámetros Φ , Ω , ΔS_{mez} (figura 14) y ΔH_{mez} (figura 16).

Comparando los valores de la entalpía de formación propuesta en la ecuación (9) (figuras 14, 15 y 16) la entropía configuracional dada en la ecuación (8) (figuras 14 y 15) el parámetro Ω dado en la ecuación (12) (figuras 14 y 15) evaluado con ayuda de la ecuación (9), se observó un buen acuerdo entre los valores propuesto por Liang y Schmid (lineas azules punteadas y continuas en la figura 15) y los encontrados en este trabajo (figuras 14 y 16), pero aún no se acercan a los valores obtenidos por el método *CALPHAD* hallados por este mismo grupo (lineas oscuras punteadas y continuas en la figura 15) quien es a la fecha la mejor aproximación a las medidas experimentales.

A continuación se compararon los resultados experimentales propuesto por Wang [Wang et al., 2015] mostrados en la figura (17) y los encontrados con la ayuda de la programación (figura 18) para las aleaciones $Al_xCoCrFeNi$ y $TiVZrNbHf$,

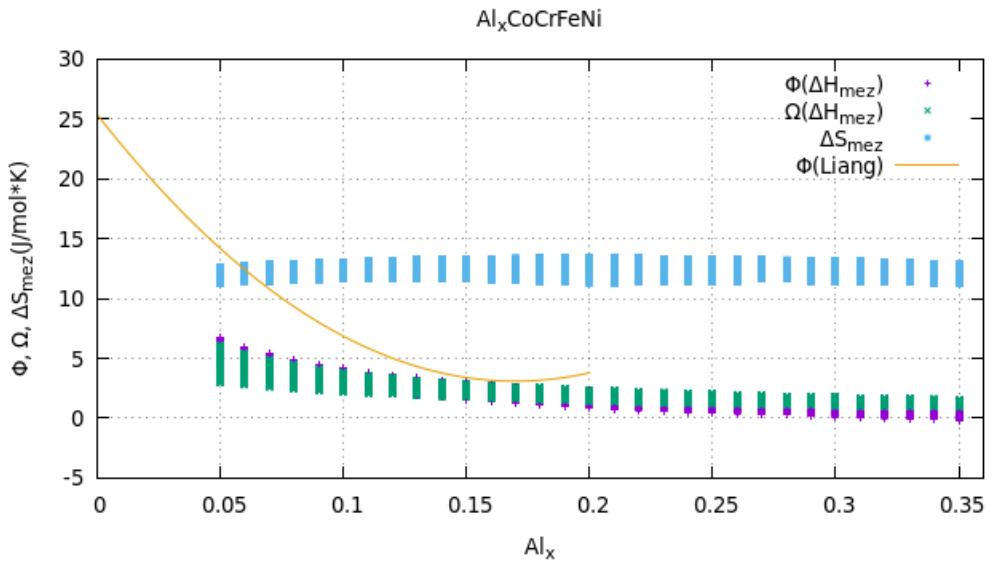


Figura 14. Para la aleación $AlCoCrFeNi$, se muestran los resultados obtenidos en FORTRAN90, aquí se muestran el parámetro Φ (ecuación 13), el parámetro Ω (ecuación 12), y la entropía configuracional ΔS_{mez} (ecuación 8), la linea continua de color naranja (Φ) fue tomada punto a punto de la figura 15, mediante el uso de una hoja de cálculo se encontró el siguiente ajuste polinomial, $\Phi(Liang) = 773.058Al_x^2 - 262.515Al_x + 25.377$, con coeficiente de determinación $R^2 = 0.958$.

De acuerdo con Wang [Wang et al., 2015] las SSs están mejor definidas por el parámetro γ que por el parámetro δ , esto se puede ver en la figura (17) cuyos resultados experimentales, mostraron que para un valor de δ entre 0.04 y 0.06, las SSs, los intermetálicos y lo vidrios metálicos pueden estar presente y no habría distinción entre alguna de estas fases, en cambio para un punto de γ , dichas fases estarían mejor definidas y muy poco se mezclan, pudiendo en el límite $\gamma = 1.175$ separar las SSs de las otras fases.

En el caso de los resultados hallados con ayuda de la programación en FORTRAN90 y el algoritmo de la figura (6), mostrados en la figura (18) se encontró una muy buena concordancia entre los valores de los parámetros γ y δ para la aleación $AlCoCrFeNi$ y los hallados por Wang mostrados en la figura (17). De acuerdo con nuestros resultados (figura 18) la aleación $TiVZrNbHf$ no mostró la formación de SSs, encontrándose por encima del límite $\gamma = 1.175$. Esto se puede entender si comparamos el radio atómico de mayor tamaño con los demás átomos que conforman cada aleación. Para la aleación $AlCoCrFeNi$ el átomo de mayor radio atómico es el Al con 143.17 pm ; si comparamos este radio atómico con los demás que conforman la aleación, se encontró que, las diferencias entre radios

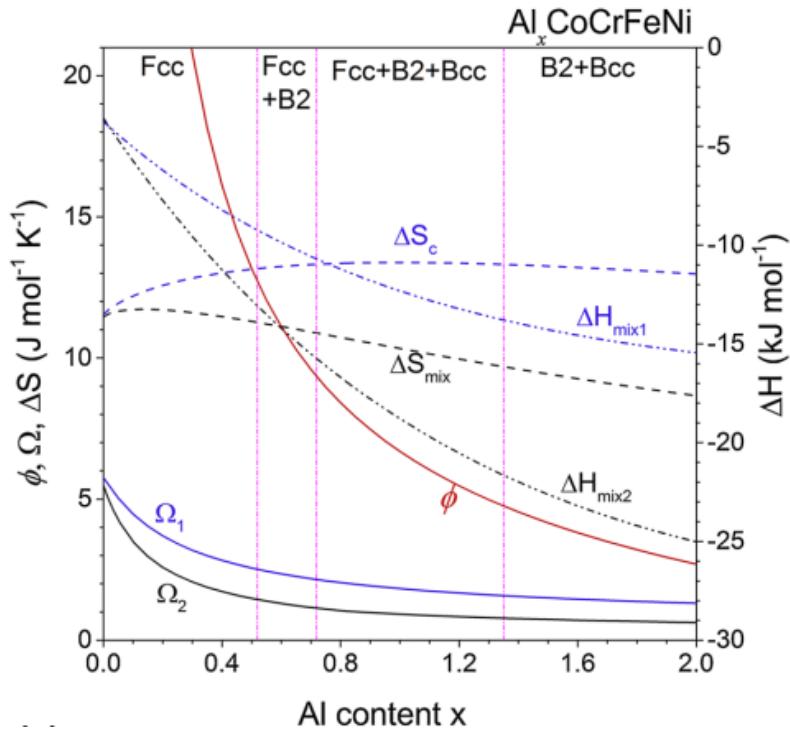


Figura 15. Resultados obtenidos por Liang y Schmid para la aleación $AlCoCrFeNi$, aquí se muestran en líneas azules, la entropía de mezcla ($\Delta S_c = \Delta S_{mez}$, ecuación 8), la entalpía de mezcla ($\Delta H_{mix1} = \Delta H_{mez}$, ecuación 9) el parámetro Ω ($\Omega_1 = \Omega$, ecuación 12) y el parámetro Φ (línea roja, ecuación 13), las líneas negras hacen referencia a los mismos parámetros hallados por el método de CALPHAD, tomado de [Liang and Schmid-Fetzer, 2017].

atómicos no superan el 15 %, tal como se predicen las reglas de Hume-Rothery para las SSs binarias. Aquí la condición binaria es tomada de la comparación del radio atómico del Al con los átomos restantes. Por otro lado la aleación $TiVZrNbHf$ al tener al Zr como el elemento de mayor radio atómico (160.25 pm), al compararlo con el radio atómico del V (131.6 pm) la diferencia es de 17.88 % aproximadamente, violando la condición impuesta por Hume-Rothery para la diferencia máxima entre radios atómicos (15 %) entre pares de especies. Esta es la causa por el cual las SSs están mejor definidas para la aleación $AlCoCrFeNi$ que para la aleación $TiVZrNbHf$ (ver figura 18).

4.2. Resultados que se deducen del exceso de entropía

A pesar de que existe una buena similitud entre los resultados obtenidos con FORTRAN90 y los propuestos por Liang y Schmid para el $Al_xCoCrFeNi$ [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] excepto para el parámetro Φ (ver figura 14 y 15) se encontró que el exceso de entropía (ecuación 44) por ende las condiciones impuestas

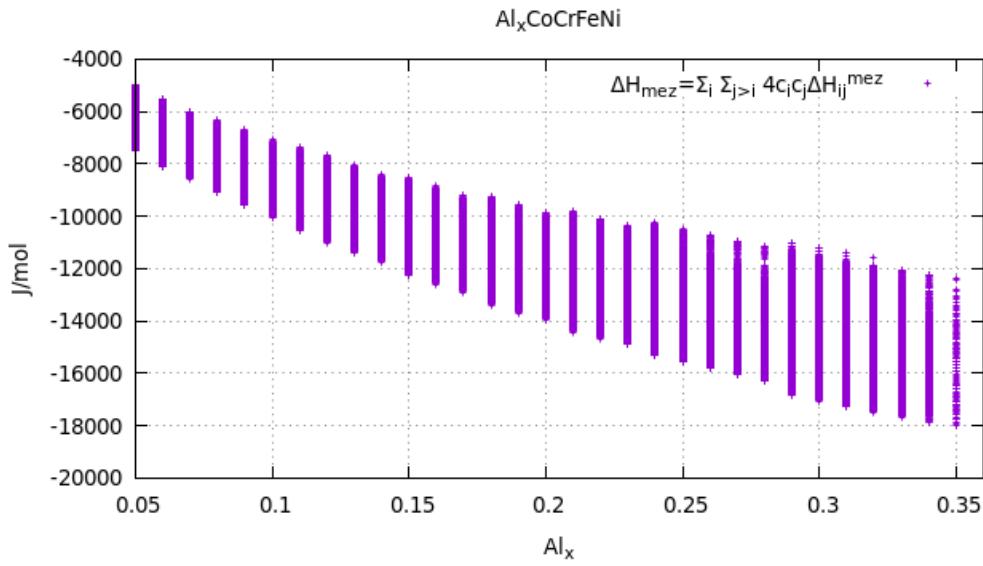


Figura 16. Para la aleación $Al_xCoCrFeNi$ se muestra la entalpía de formación ΔH_{mez} (ecuación 9) programada en FORTRAN90, comparar con la propuesta en la figura 15.

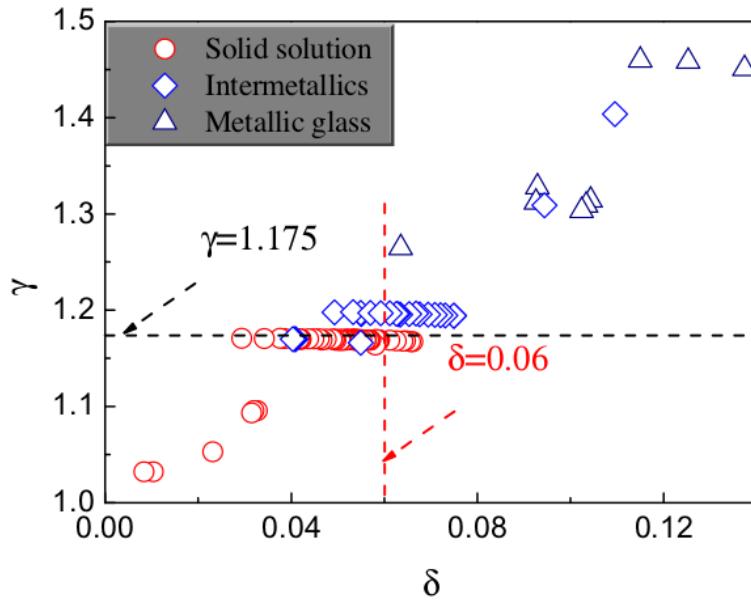


Figura 17. Comparación de los parámetros γ y δ . Se muestran un total de 95 aleaciones. El límite $\gamma = 1.175$ distingue claramente las SSs de las fases intermetálicas y de los vidrios metálicos. Este límite arrojó un total de 59 SSs. Resultados experimentales tomados de Wang [Wang et al., 2015].

sobre la relación S_{corr}/S_{id} , son cumplidas [He et al., 2016, Ding et al., 2018] los resultados de la programación se muestran en la figura (19) para el $Al_xCoCrFeNi$ y en la figura (20) para el $TiVZr_xNbHf$. Hay que aclarar que la definición del exceso

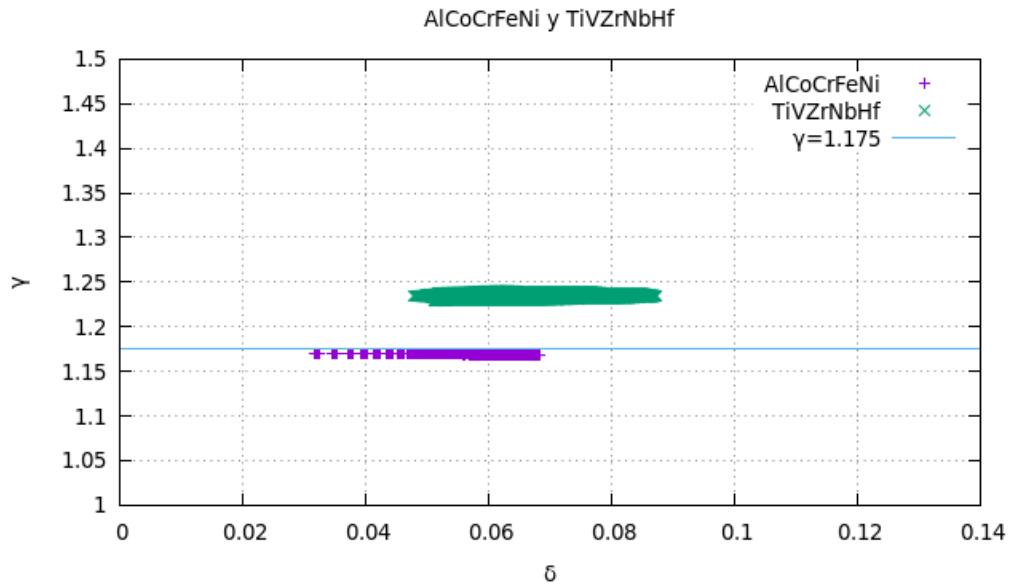


Figura 18. Para las aleaciones *AlCoCrFeNi* y *TiVZrNbHf*, se muestran los parámetros γ y δ . El límite $\gamma = 1.175$ mostró que la aleación *AlCoCrFeNi* es candidata para formar HEAs.

de entropía S_E que originalmente propuso Ye [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] junto con el parámetro Φ , no se usó en este trabajo, en cambio se usó la definición (ecuación 44) propuesta por He [Ding et al., 2018, He et al., 2016], siendo el motivo por el cual no se encontró en este trabajo un buen ajuste del parámetro Φ , esto se hizo así porque en un principio la programación del exceso de entropía S_E definido por Ye [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] no dio los resultados esperados, arrojando valores nulos, por lo tanto se buscó una definición alternativa del S_E . Por su definición, se decidió escoger la definición ofrecida por He [Ding et al., 2018, He et al., 2016] quien a nuestro juicio ofrece una definición correcta de S_E , gracias a que relaciona directamente la contribución química (Miedema) en las *HEAs* cuando estas se han solidificado y están por debajo de su temperatura de fundición.

Entonces para determinar el estado en que se encuentra la aleación puede referenciarse a los límites que ofrece el *VEC* para la estructura cristalina, y a la razón S_{corr}/S_{id} (ecuación 43), de acuerdo con He las *HEAs* están definidas en el rango $0.85 < S_{corr}/S_{id} < 1$, para múltiples estructura cristalinas esta razón se encuentran en el rango $0.7 < S_{corr}/S_{id} < 0.85$, y aleaciones amorfas en el rango $0.4 < S_{corr}/S_{id} < 0.6$ [He et al., 2016] mostrando para el $Al_xCoCrFeNi$ (figura 19) al parecer que, existe la posibilidad de que se formen *HEAs* por debajo de la concentración $Al_{0.09}$ (comparar con la figura 11 y la tabla 2, donde la propuesta es diferente y se acepta un mayor número de estructuras *BCC*). Por otra parte en la

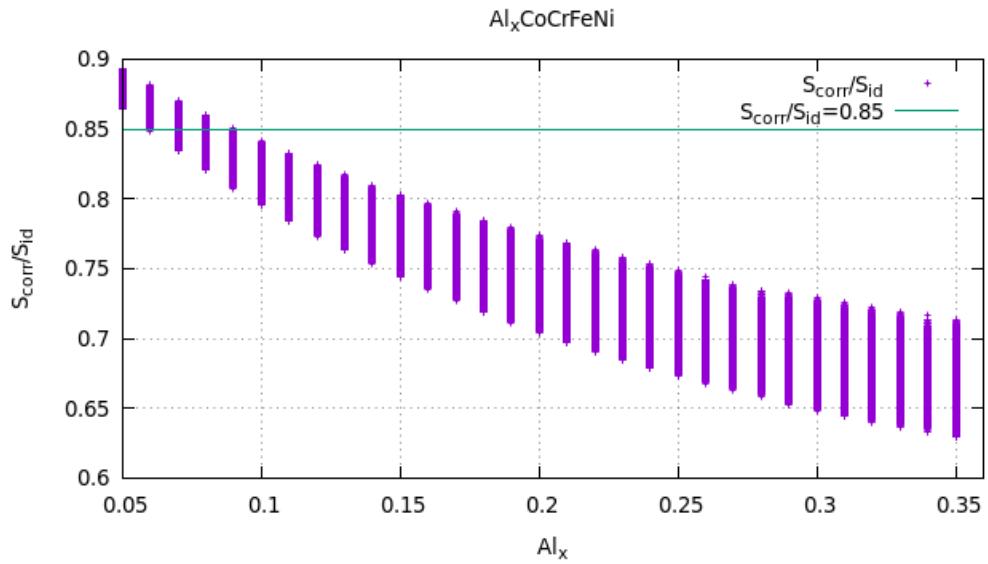


Figura 19. Para la aleación $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ se muestra la relación S_{corr}/S_{id} y el límite $S_{corr}/S_{id} = 0.85$ (ver ecuación 43) programados en FORTRAN90 con ayuda del algoritmo de la figura (9). De acuerdo con el límite impuesto existen pocas HEAs, por debajo de $\text{Al}_{0.09}$. El exceso de entropía se evaluó en la temperatura de fundición.

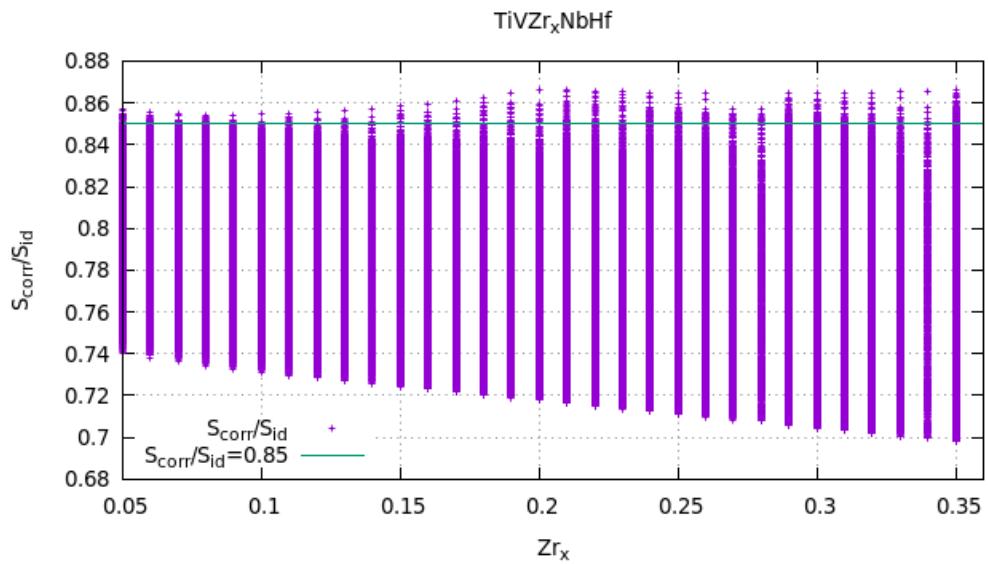


Figura 20. Para la aleación $\text{TiVZr}_x\text{NbHf}$ se muestra la relación S_{corr}/S_{id} y el límite $S_{corr}/S_{id} = 0.85$, programados en FORTRAN90. De acuerdo con el límite impuesto la posibilidad de encontrar HEAs para la variación del Zr_x son amplias. El exceso de entropía se evaluó en la temperatura de fundición.

aleación $TiVZr_xNbHf$ (figura 22) para la relación S_{corr}/S_{id} se encontró una amplitud de $HEAs$ acorde con los resultados del VEC mostrados en la figura (22) y la tabla (2). El exceso de entropía S_E fue evaluado en la temperatura de fundición, esto mostró que a dicha temperatura las interacciones interatómicas no son tan bajas y no deben ser ignoradas (ver figuras 19 y 20).

De acuerdo con el VEC se mostró que en su mayoría las $HEAs$ que se deducen de la aleación $AlCoCrFeNi$ son de estructura cristalina combinada ($FCC + BCC$) para el rango $6.87 \leq VEC < 8$ (ver tabla 2 y figura 11) aunque también es posible de acuerdo con la figura (11) encontrar estructuras separadas BCC y FCC .

Observemos como son los parámetros $\delta\%$, γ , Λ , Φ , S_{mez} y ΔH_{mez} , en la aleación $TiVZr_xNbHf$,

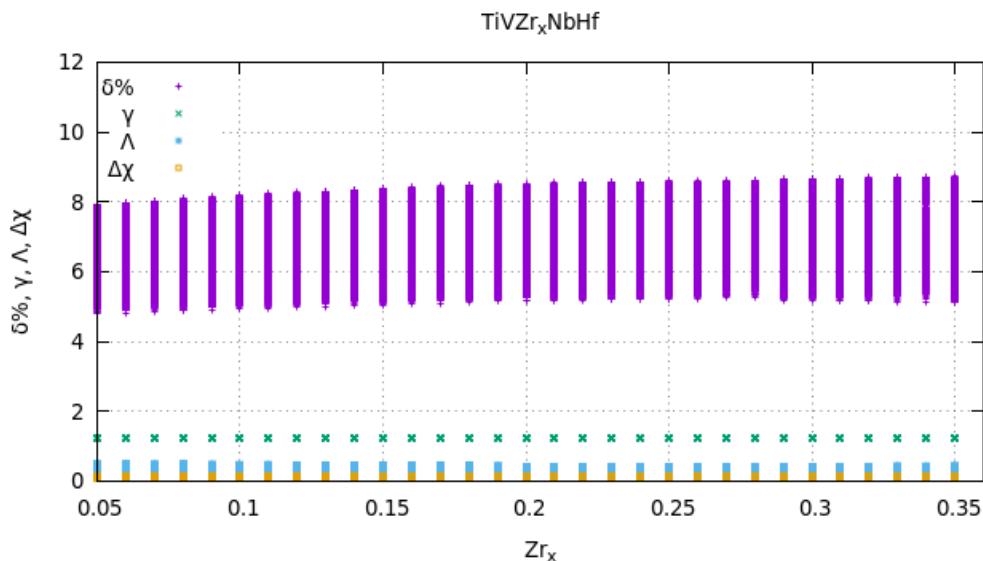


Figura 21. Parámetros $\delta\%$, γ , Λ , $\Delta\chi$, programados en *FORTRAN90*, para la aleación $TiVZr_xNbHf$. Se encontraron para esta aleación valores altos para el parámetro $\delta\%$, siendo este parámetro máximo ($\delta\%_{max} \approx 8.7\%$) para la HEA, $Ti_{0.05}V_{0.35}Zr_{0.35}Nb_{0.13}Hf_{0.12}$.

Los resultados de las figuras (21-24) mostraron un buen acuerdo para la aleación $TiVZrNbHf$ y los parámetros que se deducen de las reglas de Hume-Rothery y la termodinámica (excepto el parámetro Φ), cabe destacar que se encontró un valor alto para el parámetro $\delta\% (\approx 8\%)$ (figura 17), además, de acuerdo con la figura 19, se predice que la mayoría de $HEAs$ de esta familia, formaran estructuras cristalinas tipo BCC , ideal para el almacenamiento de hidrógeno.

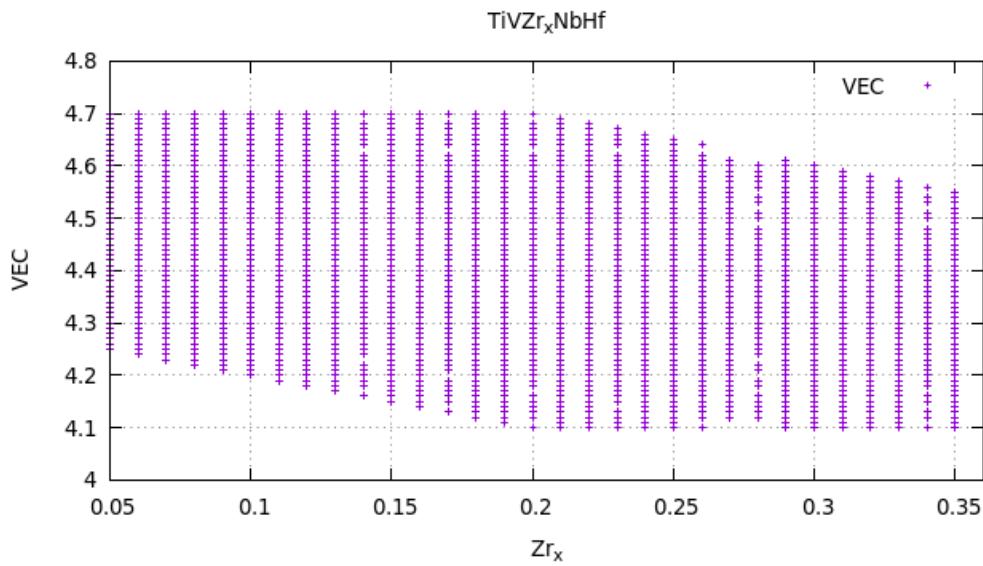


Figura 22. Se muestra la concentración de electrones de valencia VEC (ecuación 7) para la aleación TiVZr_xNbHf, la figura muestra que esta aleación tiene una fuerte tendencia a formar estructuras BCC. Ver las condiciones de la tabla 2.

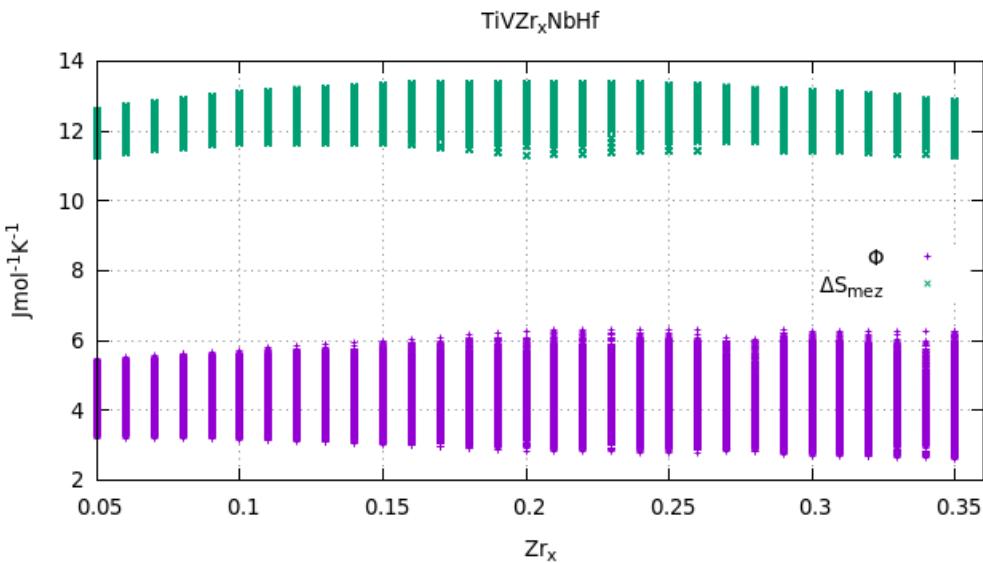


Figura 23. Para la aleación TiVZr_xNbHf, se muestran los parámetros Φ y ΔS_{mez} . El parámetro Φ no cumple con la condición impuesta en la tabla (2), $\Phi > 20$.

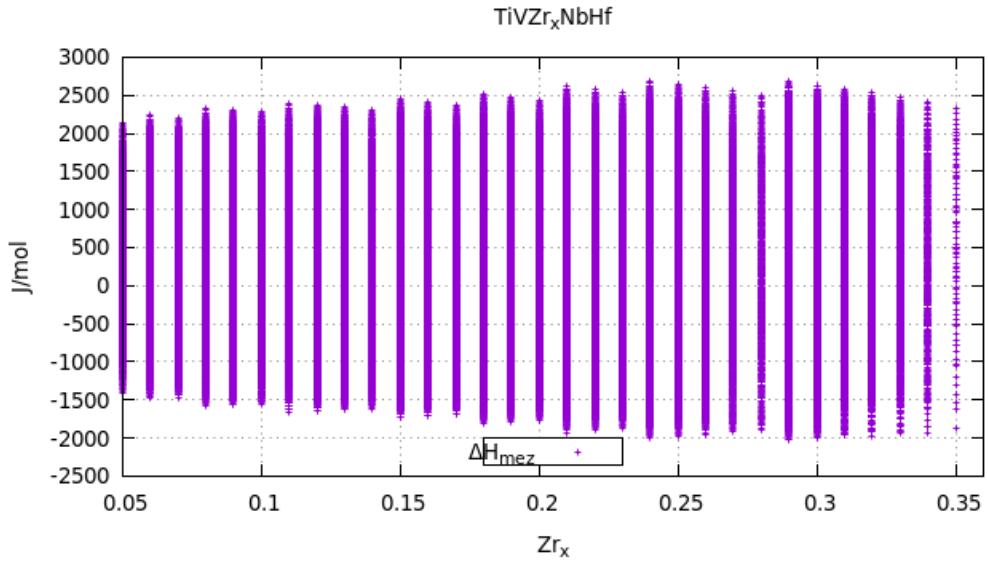


Figura 24. Para la aleación $TiVZrNbHf$, se muestra la entalpía de formación ΔH_{mez} (ecuación 9), se encontró una baja entalpía de formación, dentro de los límites establecidos en la formación de HEAs, ver tabla 2.

4.3. Resultados que se deducen de la variación de la energía potencial elástica configuracional.

De la ecuación (70) de acuerdo con Kamachali y Wang se debió encontrar que $\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j \rightarrow \sqrt{\lambda_{max}^2 - \lambda_{min}^2} \approx 0.16$ [Kamachali and Wang, 2022, figura 2a y 2b], esta condición y la condición $\gamma = 1.175$ [Wang et al., 2015, figura 2] (ver tabla 2), sirven para diferenciar las SSs de las fases intermetálicas, amorfas y vidrios metálicos.

A continuación se reescribió la ecuación (70), con $\Delta c_i = 0$,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j = q (\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) + 2q (c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i)), \quad (76)$$

sí $\lambda_{ih} = \lambda_{jh}$ se sigue cumpliendo que $\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j = 0$. En la figura (20) se muestran cuales fueron los resultados obtenidos de la programación en FORTRAN90 y la ecuación (76) usando el algoritmo dado en la figura (6), haciendo,
 $\lambda_{ih} = \lambda_{max} = \lambda_{max}(Al)$, $\lambda_{jh} = \lambda_{min} = \lambda_{min}(Fe)$ para la aleación $AlCoCrFeNi$, y
 $\lambda_{ih} = \lambda_{max} = \lambda_{max}(Zr)$, $\lambda_{jh} = \lambda_{min} = \lambda_{min}(V)$ para la aleación $TiVZrNbHf$.

Sí se reescribe la ecuación (76) como,

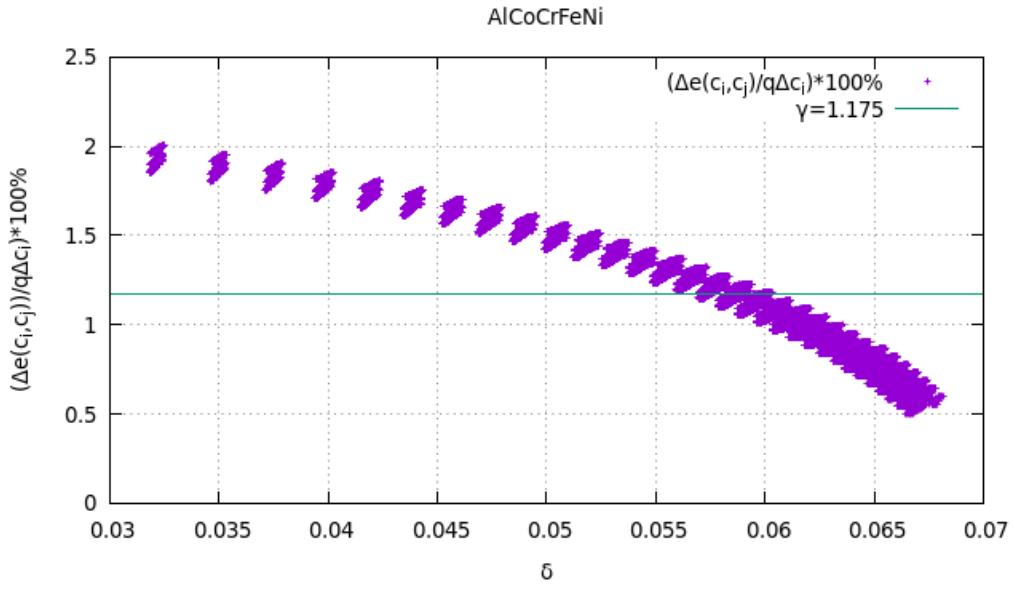


Figura 25. Programación de la ecuación (76) y el parámetro δ en FORTRAN90 usando el algoritmo de la figura (9); como muestra la figura se hace necesario reescribir la ecuación (76) de la siguiente forma, $\left. \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{q\Delta c_i} \right|_j * 100\%$. Se encontró un buen acuerdo entre la ecuación (76), y los límites $\gamma = 1.175$ y $\delta \% \approx 6\%$, para la aleación $Al_{0.21}Co_{0.05}Cr_{0.05}Fe_{0.35}Ni_{0.34}$.

$$\frac{1}{q} \left. \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \right|_j = ((\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) + 2(c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i))) * 100\%, \quad (77)$$

se encontró que existe un buen acuerdo entre las condiciones $\gamma \leq 1.175$ y $\delta \% \approx 6\%$, a pesar de esto, de acuerdo con Kamachali y Wang la ecuación (76) debe ser equivalente a,

$$\left. \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \right|_j \approx q \sqrt{\lambda_{max}^2 - \lambda_{min}^2}, \quad (78)$$

observemos los resultados obtenidos de haber programado la ecuación (78),

De los resultados mostrados por la aleación $AlCoCrFeNi$ (figuras 22-24) se encontró un excelente acuerdo entre los resultados de Kamachali y Wang [Kamachali and Wang, 2022] y los simulados en este trabajo con la ayuda de FORTRAN90 y el algoritmo de la figura (9).

Del comportamiento mostrado por la aleación $AlCoCrFeNi$ (figuras 25-27) hay que recalcar que el Al es el elemento de mayor radio atómico ($\approx 143.17\text{ pm}$) y su diferencia con respecto a cada uno de los demás radios atómicos no supera el 15 %, siendo este un buen acuerdo con la regla de Hume-Rothery que propone que

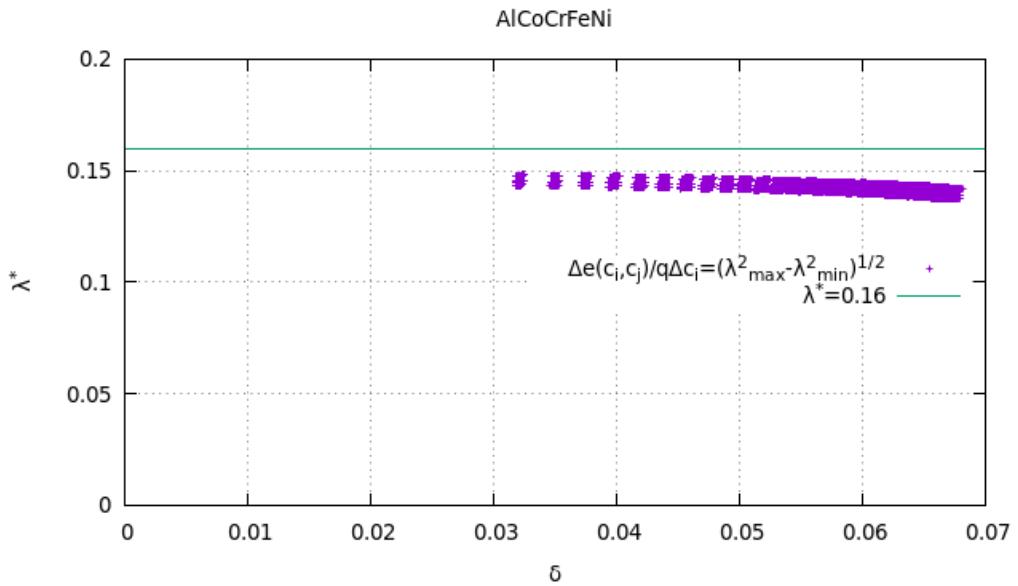


Figura 26. Para la aleación AlCoCrFeNi se muestra la programación de la ecuación (78) y el parámetro δ en FORTRAN90 donde se usó el algoritmo de la figura (9). También se muestra el límite propuesto Kamachali y Wang, $\lambda^* = 0.16$, el cual separa las SSs de cualquier otra fase, como las intermetálicas y vidrios metálicos.

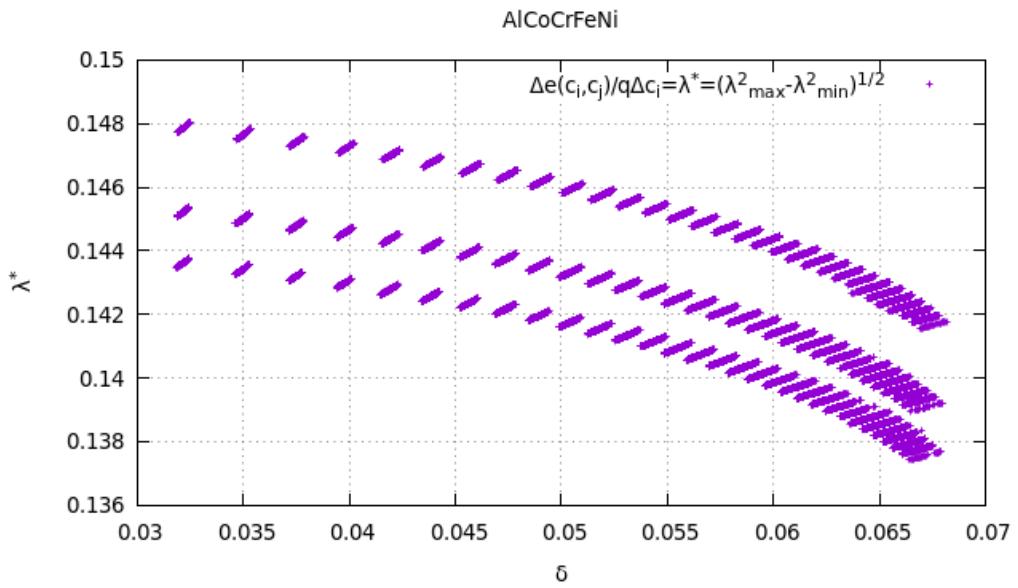


Figura 27. Para la aleación AlCoCrFeNi, se graficó la ecuación (78) y el parámetro δ . Se muestra un acercamiento a la figura (26). La programación se hizo en FORTRAN90 usando el algoritmo de la figura (9).

para SSs binarias la diferencia entre radios atómicos no debe ser superior al 15 %, en cambio, para la aleación *TiVZrNbHf* teniendo al *Zr* como elemento de mayor

radio atómico ($\approx 160.25 \text{ pm}$) su diferencia respecto al V es $\approx 17.88\%$ lo que haría que se formen compuestos; observemos como es el comportamiento de las ecuaciones (77 y 78) sobre la aleación $TiVZrNbHf$ (figuras 25-27).

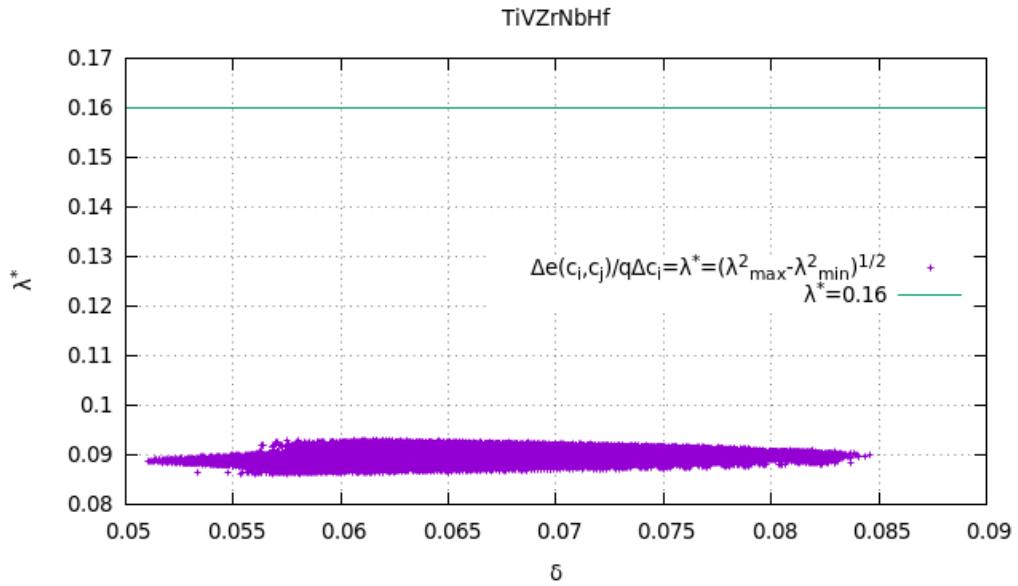


Figura 28. Para la aleación $TiVZrNbHf$, se graficó la ecuación (78), el parámetro δ y el límite $\lambda^* = 0.16$. La programación se hizo en FORTRAN90 usando el algoritmo de la figura (9).

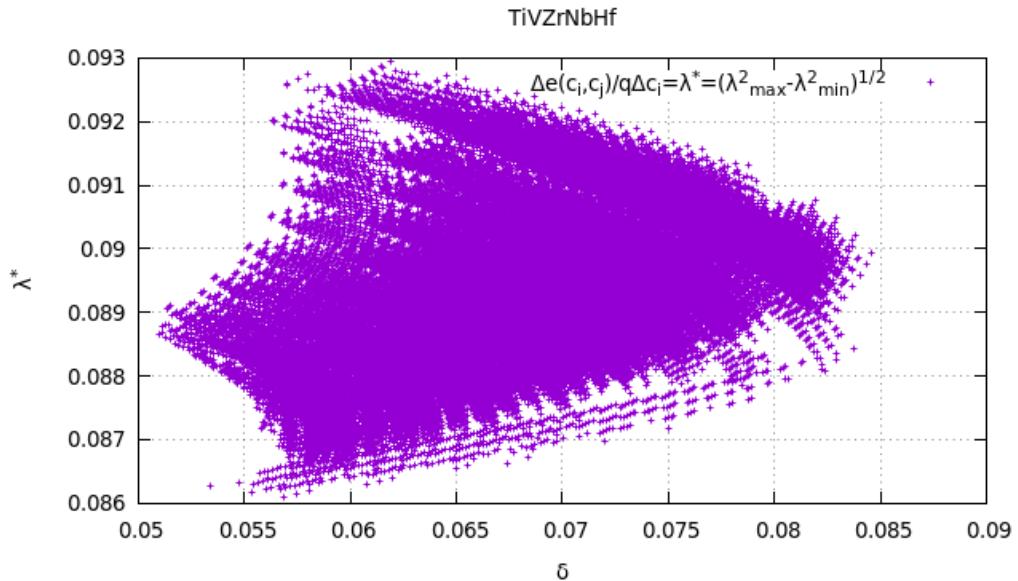


Figura 29. Para la aleación $TiVZrNbHf$, se graficó la ecuación (78) y el parámetro δ . Se muestra un acercamiento a la figura (28). La programación se hizo en FORTRAN90 usando el algoritmo de la figura (9).

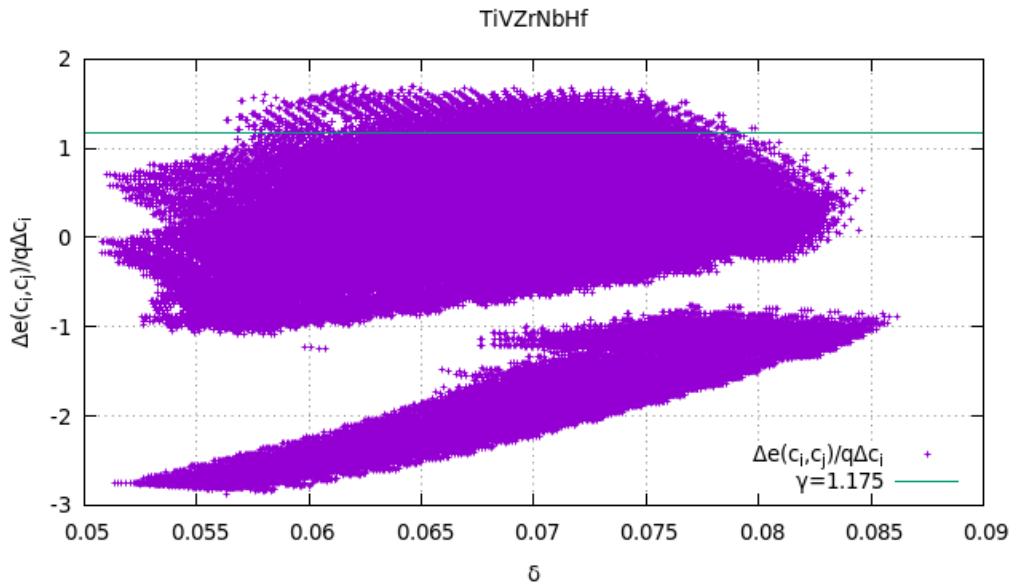


Figura 30. Para la aleación *TiVZrNbHf*, se graficó la ecuación (77), el parámetro δ y el límite $\gamma = 1.175$. La programación se hizo en FORTRAN90 usando el algoritmo de la figura (9).

Para la aleación *TiVZrNbHf* la figura (28) muestra el comportamiento de la ecuación (78), de acuerdo con esto se siguió respetando el límite $\lambda^* \leq 0.16$ [Kamachali and Wang, 2022] para separar las SSs de cualquier otra fase. La ventaja de la programación fue que permitió al igual como en la figura (27), hacer un acercamiento mostrado en la figura (28), esto se muestra en la figura (26). La figura (30) muestra la programación de la ecuación (77) que es el resultado completo de nuestro trabajo, al igual que la figura (25), la figura (30) mostró puntos que están en el rango $\gamma \leq 1.175$ haciendo que la variación de la energía potencial elástica configuracional dada en la ecuación (77) y el parámetro γ puedan ser usados como criterio para fabricar HEAs.

4.4. Resultados que se deducen del modelo para la entalpía de mezcla y corregida.

De la programación en FORTRAN90 y el modelo teórico para la entalpía de formación ΔH_{mez}^* y corregida ΔH_{corr} , ecuaciones (68) y (69) respectivamente, se encontró al comparar con la figura 15, que solo el término $\sum_{k=1}^N s_k V_k e$ y la corrección química (ver el término con raíz de la ecuación 66) son las que contribuye a la entalpía de formación, por lo tanto en un primer acercamiento se propuso que,

$$\Delta H_{mez}^* = \begin{cases} \sum_{k=1}^N s_k V_k e, & \text{sí } \bar{H} \geq 0 \\ -\sum_{k=1}^N s_k V_k e, & \text{sí } \bar{H} < 0, \end{cases} \quad (79)$$

obteniendo el resultado que se muestra en la figura 31.

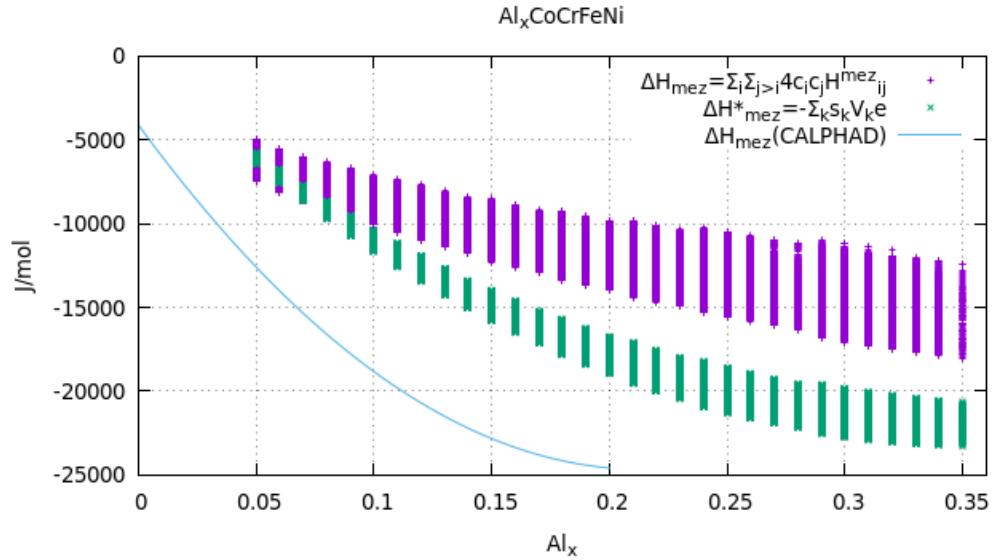


Figura 31. Para la aleación $Al_xCoCrFeNi$ se comparan las entalpías teórica ($\Delta H_{mez} = \sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N 4c_i c_j H_{ij}^{mez}$, ecuación 9), teórica-experimental (método de CALPHAD, ver figura 15 de la cual se obtuvo con la ayuda de una hoja de calculo el siguiente ajuste polinomial, $\Delta H_{mez}(\text{CALPHAD}) = 448463.199Al_x^2 - 192042.649Al_x - 4109.200$, con coeficiente de determinación $R^2 = 0.999$, con bases a los puntos tomados a mano de la figura 15, para ΔH_{mix2}) y la propuesta de este trabajo (ecuación 79) con, $\Delta H_{mez}^* = -\sum_{k=1}^N s_k V_k e$, siendo $s_k = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3 - \frac{1}{1 - \nu_k}} \frac{1}{1 + \nu_k}$, donde ν_k es el cociente de Poisson, reescrita de forma análoga a la ecuación (50).

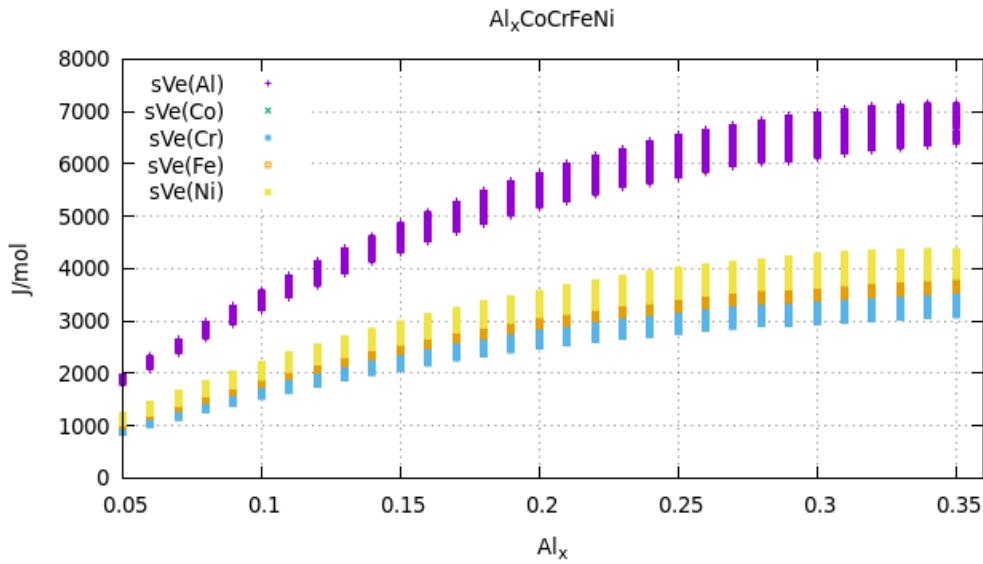


Figura 32. Para la aleación $Al_xCoCrFeNi$ se muestra la contribución de cada especie atómica a la energía potencial elástica configuracional (ecuación 80). Se observó una fuerte contribución a dicha energía por parte del aluminio, esto es así debido a que el aluminio es el elemento químico de mayor radio atómico, siendo 143.17 pm, 125.10 pm, 124.91 pm, 124.12 pm y 124.59 pm, los radios atómicos del Al, Co, Cr, FeyNi, respectivamente [Miracle and Senkov, 2017].

De la figura (31 y 33) se observó un buen acercamiento al límite propuesto por Yang para la entalpía de formación, $-15 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mez} \leq 5 \text{ kJ/mol}$ [Yang and Zhang, 2012, Liang and Schmid-Fetzer, 2017] y al propuesto por el método de CALPHAD $-25 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mez} \leq -5 \text{ kJ/mol}$ (para la aleación $AlCoCrFeNi$, ver figura 15) [Liang and Schmid-Fetzer, 2017]. Aquí se hizo necesario la introducción de s_k , definida como $s_k = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3 - \frac{1}{1 - \nu_k}}$, ver ecuación (50).

En la figura (31) se compararon tres formas diferentes de la entalpía, siendo la ecuación (79) nuestro aporte con el trabajo, la entalpía de mezcla (Miedema) la ecuación (9) y la teórica experimental (figura 15) $\Delta H(\text{CALPHAD})$ que se deduce del modelo CALPHAD [Liang and Schmid-Fetzer, 2017, ver figura 1c].

La figura (32) estableció la contribución de la energía potencial elástica configuracional de cada especie atómica a la entalpía de formación (ecuación 79), aquí se encontró que el aluminio al ser el elemento químico de mayor radio atómico (en la aleación $AlCoCrFeNi$ [Miracle and Senkov, 2017]) es quien más contribuye a dicha energía.

Se introdujo la corrección química (figura 33), que se da cuando la HEA (o aleación) se ha fabricado y está por debajo de su temperatura de fundición, entonces

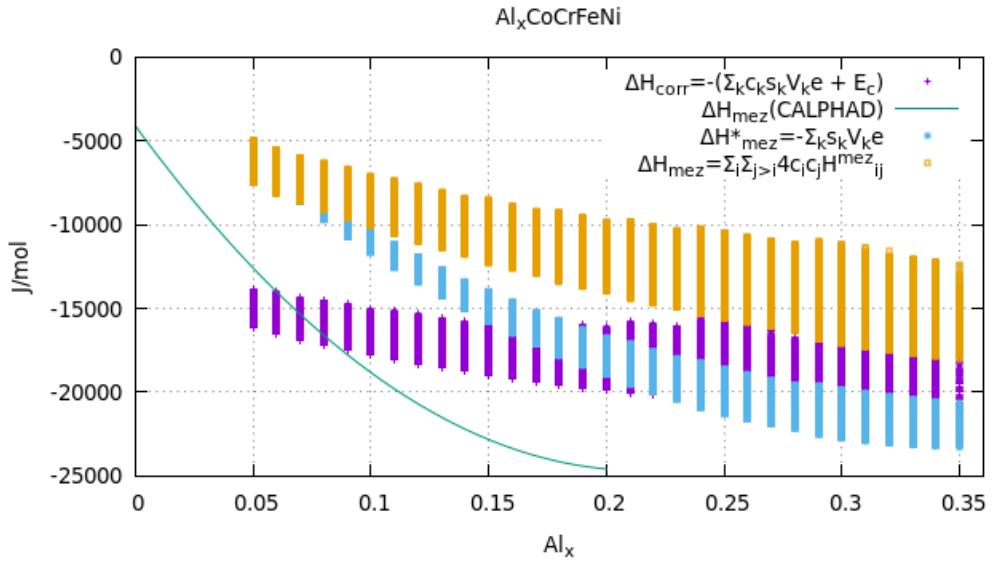


Figura 33. Entalpía de formación para el $Al_xCoCrFeNi$ con $\Delta H_{corr} = -\left(\sum_{k=1}^N c_k s_k V_k e + E_c\right)$, siendo $s_k = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{3 - \frac{1 - \nu_k}{1 + \nu_k}}$, reescrita de forma análoga a la ecuación (50), donde ν_k es el cociente de Poisson de la sustancia k , $E_c = \sqrt{\sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N c_i c_j (H_{ij} - \bar{H})^2}$. Este resultado está en buen acuerdo con los propuestos en la tabla (2) y los hallados por el método de CALPHAD (ver figura 15, para ΔH_{mix2}).

es cuando es posible que las interacciones interatómicas puedan formar compuestos químicos [Ding et al., 2018], esta corrección se midió por los datos para la entalpía de formación binaria a partir del modelo de Miedema [Takeuchi and Inoue, 2005], se propuso que la entalpía corregida estuviera definida como,

$$\Delta H_{corr} = \begin{cases} \sum_{k=1}^N s_k V_k e, & \text{sí } \bar{H} \geq 0 \\ -\left(\sum_{k=1}^N c_k s_k V_k e + \sqrt{\sum_i^{N-1} \sum_{j>i}^N c_i c_j (H_{ij} - \bar{H})^2}\right), & \text{sí } \bar{H} < 0, \end{cases} \quad (80)$$

donde, aparte de introducir dicha corrección química, también se colocaron las proporciones molares c_k , arrojando el resultado de la figura (33), estando este resultado dentro de los límites aceptados, ver la entalpía de formación de la tabla (2) y la figura (15). \bar{H} es el promedio de los valores H_{ij} .

El signo positivo de la ecuación (80) en un principio era negativo pero no se hallaron resultados válidos, así que el signo positivo se debe a que si $\bar{H} < 0$ entonces no solo tenemos la contribución de la ecuación (79), también hay que sumarle la contribución química cuando el proceso es exotérmico. El signo positivo también

puede ser justificado si consideramos que la aleación o *HEA* ya se ha fabricado y se encuentra por debajo de su temperatura de fundición (ecuación 10), una vez logrado esto si quisiéramos separar todas las componentes de la aleación no solo debemos agregar la entalpía de la ecuación (79) si no que también debemos sumar la energía necesaria para romper los enlaces químicos tal como muestra la ecuación (80) cuando $\bar{H} < 0$, dicha corrección no se tiene en cuenta si el proceso es endotérmico ($\bar{H} > 0$) o sea, si la energía solo alcanza para ubicarlas en sus posiciones y no para enlazarlos químicamente.

La entalpía de formación y el parámetro Ω se relacionan por medio de la expresión dada en la ecuación (12), en las figuras (34 y 35) se muestran el parámetro Ω , comparado para tres entalpías de formación diferentes (ecuación 9, 79 y 80), para las aleaciones $TiVZr_xNbHf$ y $Al_xCoCrFeNi$ respectivamente. En nuestro trabajo el parámetro Ω se evaluó a la temperatura de fundición.

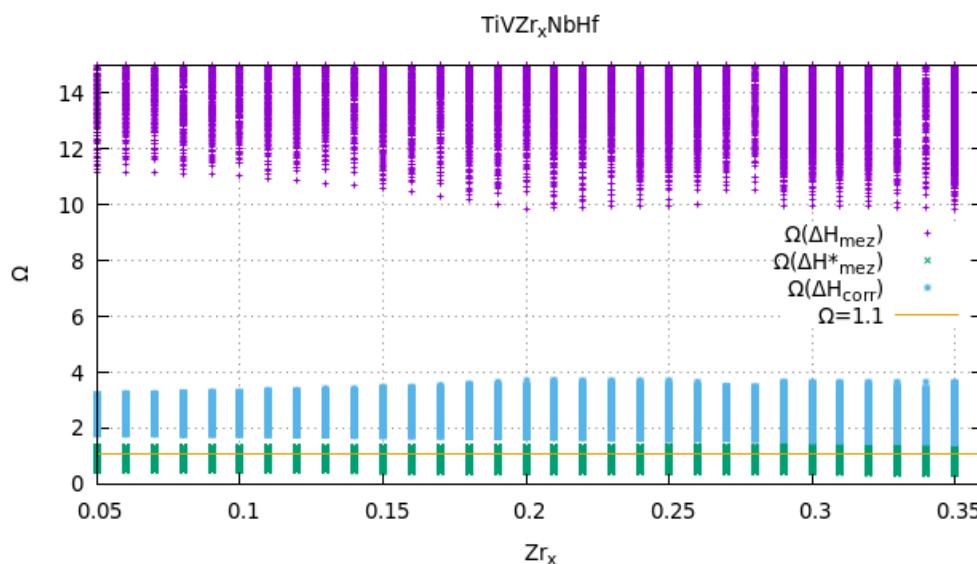


Figura 34. Para la aleación $TiVZr_xNbHf$, se muestra el parámetro Ω (ecuación 12), evaluado para tres entalpías diferentes ΔH_{mez} (ecuación 9), ΔH^*_{mez} (ecuación 79) y ΔH_{corr} (ecuación 80).

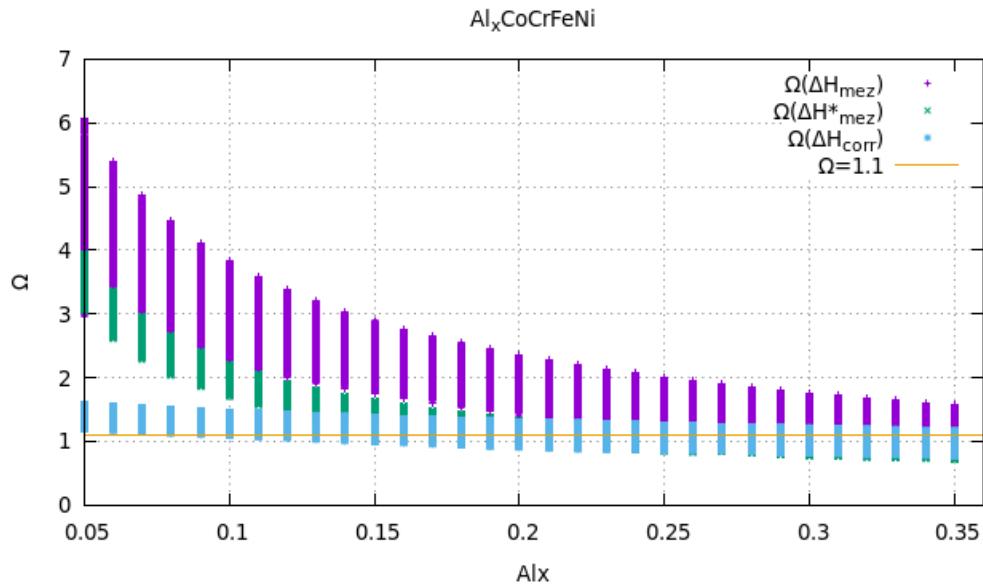


Figura 35. Para la aleación $Al_xCoCrFeNi$, se muestra el parámetro Ω (ecuación 12), evaluado para tres entalpias diferentes ΔH_{mez} (ecuación 9), ΔH^*_{mez} (ecuación 79) y ΔH_{corr} (ecuación 80).

De acuerdo con Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] las HEAs existen para el rango $\Omega > 1.1$, como podemos ver en las figuras (34 y 35) este límite se respeta independientemente de la definición que usemos para la entalpía de formación (ecuaciones 9, 79 y 80), la figura (34) mostró que, el parámetro Ω para la aleación $TiVZr_xNbHf$ se acerca al límite $\Omega = 1.1$, cuando la entalpía de formación estuvo definida por la ecuación (79), tomando como contribución solamente la energía elástica configuracional. Por otro lado la figura (35) mostró que la aleación $Al_xCoCrFeNi$ se acerca al límite $\Omega = 1.1$ cuando la entalpía de formación estuvo definida por la ecuación (80), donde se toman como contribuciones la energía potencial elástica configuracional y la corrección química hecha cuando los elementos forman compuestos. Se debe a que según la figura (24) la aleación $TiVZr_xNbHf$ posee una baja entalpía de formación (en algunos casos el proceso es endotérmico) esto indica que la corrección química dada en la ecuación (80) no tiene relevancia y de acuerdo con Ω la entalpía de formación dada por la ecuación (79) es un buen acercamiento. En cambio la aleación $Al_xCoCrFeNi$ como indicó la figura (33) poseyó una mayor entalpía de formación (en su mayoría el proceso es exotérmico) esto revela que el parámetro Ω debió estar mejor definido por la ecuación (80) tal como mostró la figura (35).

5. Conclusiones

Para las aleaciones *AlCoCrFeNi* y *TiVZrNbHf*, se encontró un buen acuerdo entre los parámetros que se deducen de las reglas de Hume Rothery, la termodinámica (tabla 2). En la aleación *AlCoCrFeNi* se encontró que la diferencia entre radios atómicos, comparados con el *Al* no superó el 15 % propuesto por Hume-Rothery, esto tiene como consecuencia que el límite $\gamma = 1.175$ es muy bueno para distinguir las SSs que esta aleación pueda a llegar a formar, esto se muestra en las figuras (18, 25 y 26). La variación de la energía potencial elástica configuracional mostró, que, es correcta la hipótesis de que existe un módulo de comprensibilidad equivalente a toda las especies atómicas, permitiendo definir la entalpía de formación (ecuaciones 79 y 80) aproximadamente dentro de los límites establecidos por el método de CALPHAD $-5 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{mez} \leq -25 \text{ kJ/mol}$ (ver figura 15) para la aleación $Al_xCoCrFeNi$. Debido al VEC y a la condición $0.85 \leq S_{corr}/S_{id} \leq 1$, se propuso que la aleación *TiVZrNbHf* deberá presentar más estructuras *BCC* que las que puede presentar la aleación *AlCoCrFeNi*, esto hace candidata a la aleación *TiVZrNbHf* para futuras aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno, la aleación *AlCoCrFeNi* también mostró estructuras tipo *BCC*, pero lo hizo en menor cantidad (ver figuras 11, 22, 19 y 20); según Liang y Schmid [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] encontraron de acuerdo con el método de CALPHAD que las estructuras reales serían *BCC + B2*. El exceso de entropía S_E que aparece en las ecuaciones (43 y 44) se tomó para la temperatura de fundición, mostrando que a pesar de la fuerte agitación térmica, en estado físico los átomos si interactúan, formando compuestos. Contrario de lo que se pensaba, debido a que la teoría predice que el fuerte agitamiento producido por la temperatura de fundición no permitiría la interacción interatómica.

Referencias

- [Cacciamani et al., 2016] Cacciamani, G. et al. (2016). An introduction to the calphad method and the compound energy formalism (cef). *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 13(1):16–24.
- [Chen et al., 2021] Chen, J., Jiang, X., Sun, H., Shao, Z., Fang, Y., and Shu, R. (2021). Phase transformation and strengthening mechanisms of nanostructured high-entropy alloys. *Nanotechnology Reviews*, 10(1):1116–1139.
- [Ding et al., 2018] Ding, Z., He, Q., and Yang, Y. (2018). Exploring the design of eutectic or near-eutectic multicomponent alloys: from binary to high entropy alloys. *Science China Technological Sciences*, 61:159–167.
- [Eshelby, 1956] Eshelby, J. (1956). The continuum theory of lattice defects. In *Solid state physics*, volume 3, pages 79–144. Elsevier.
- [He et al., 2016] He, Q., Ye, Y., and Yang, Y. (2016). The configurational entropy of mixing of metastable random solid solution in complex multicomponent alloys. *Journal of Applied Physics*, 120(15):154902.
- [Hirscher et al., 2020] Hirscher, M., Yartys, V. A., Baricco, M., von Colbe, J. B., Blanchard, D., Bowman Jr, R. C., Broom, D. P., Buckley, C. E., Chang, F., Chen, P., et al. (2020). Materials for hydrogen-based energy storage—past, recent progress and future outlook. *Journal of Alloys and Compounds*, 827:153548.
- [Kamachali and Wang, 2022] Kamachali, R. D. and Wang, L. (2022). Elastic energy of multi-component solid solutions and strain origins of phase stability in high-entropy alloys. *Scripta materialia*, 206:114226.
- [Liang and Schmid-Fetzer, 2017] Liang, S.-M. and Schmid-Fetzer, R. (2017). Evaluation of calphad approach and empirical rules on the phase stability of multi-principal element alloys. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38:369–381.
- [Lys et al., 2020] Lys, A., Fadonougbo, J. O., Faisal, M., Suh, J.-Y., Lee, Y.-S., Shim, J.-H., Park, J., and Cho, Y. W. (2020). Enhancing the hydrogen storage properties of axby intermetallic compounds by partial substitution: a short review. *Hydrogen*, 1(1):38–63.
- [Makino and Miyake, 2000] Makino, Y. and Miyake, S. (2000). Estimation of bulk moduli of compounds by empirical relations between bulk modulus and interatomic distance. *Journal of alloys and compounds*, 313(1-2):235–241.
- [Miracle and Senkov, 2017] Miracle, D. B. and Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511.
- [Morral and Chen, 2017] Morral, J. and Chen, S. (2017). A regular solution model for a single-phase high entropy and enthalpy alloy. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 38:382–390.
- [Sahlberg et al., 2016] Sahlberg, M., Karlsson, D., Zlotea, C., and Jansson, U. (2016). Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Scientific Reports*, 6(1):1–6.
- [Samsonov, 1968] Samsonov, G. (1968). Mechanical properties of the elements. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*, pages 387–446.

- [Shang et al., 2021] Shang, Y., Brechtl, J., Pistidda, C., and Liaw, P. K. (2021). Mechanical behavior of high-entropy alloys: A review. *High-Entropy Materials: Theory, Experiments, and Applications*, pages 435–522.
- [Takeuchi and Inoue, 2001] Takeuchi, A. and Inoue, A. (2001). Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A*, 304:446–451.
- [Takeuchi and Inoue, 2005] Takeuchi, A. and Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*, 46(12):2817–2829.
- [Wang et al., 2015] Wang, Z., Huang, Y., Yang, Y., Wang, J., and Liu, C. (2015). Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys. *Scripta Materialia*, 94:28–31.
- [Yang and Zhang, 2012] Yang, X. and Zhang, Y. (2012). Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics*, 132(2-3):233–238.

6. Apéndice A

En la ecuación (40) encontramos la descripción de la energía potencial elástica configuracional considerada elásticamente isótropas,

$$e = q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta, \quad (\text{A1})$$

donde $q = 2\bar{\mu} \left(\frac{1+\bar{\nu}}{1-\bar{\nu}} \right)$.

A continuación reescribimos la ecuación (5),

$$\delta^2 = \sum_{\alpha=i}^N c_\alpha \left(\frac{r_\alpha - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2 = \sum_{\alpha=i}^N c_\alpha \left(\frac{r_\alpha - r_h}{\bar{r}} + \frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2 = \sum_{\alpha=i}^N c_\alpha \left(\lambda_{\alpha h} + \frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2, \quad (\text{A2})$$

donde se usó, $\lambda_{\alpha h} = \frac{r_\alpha - r_h}{\bar{r}}$, continuemos desarrollando la ecuación (A2),

$$\delta^2 = \sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h}^2 + 2 \left(\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right) \sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h} + \left(\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2, \quad (\text{A3})$$

aquí se tuvo en cuenta la condición, $\sum_{\alpha=i}^N c_\alpha = 1$, si hacemos $\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} = -\sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h}$ [Kamachali and Wang, 2022], se encontró la siguiente definición,

$$\delta^2 = \sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h}^2 - \left(\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2, \quad (\text{A4})$$

desarrollemos el segundo miembro de la ecuación A4,

$$\left(\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2 = \left(- \sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h} \right) \left(- \sum_{\beta \neq h}^N c_\beta \lambda_{\beta h} \right) \quad (\text{A6})$$

$$= (c_i \lambda_{ih} + c_j \lambda_{jh} + \dots + c_N \lambda_{Nh}) (c_i \lambda_{ih} + c_j \lambda_{jh} + \dots + c_N \lambda_{Nh}) \quad (\text{A7})$$

$$= ((c_i \lambda_{ih})^2 + (c_j \lambda_{jh})^2 + \dots + (c_N \lambda_{Nh})^2 + 2c_i c_j \lambda_{ih} \lambda_{jh} + \dots + 2c_{N-1} c_N \lambda_{(N-1)h} \lambda_{Nh}) \quad (\text{A8})$$

$$\left(\frac{r_h - \bar{r}}{\bar{r}} \right)^2 = \sum_{\alpha \neq h}^N (c_\alpha \lambda_{\alpha h})^2 + 2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N c_\alpha c_\beta \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h}, \quad (\text{A9})$$

reemplazando la ecuación (A9) en la ecuación (A4) se obtiene,

$$\delta^2 = \sum_{\alpha \neq h}^N c_\alpha \lambda_{\alpha h}^2 - \sum_{\alpha \neq h}^N (c_\alpha \lambda_{\alpha h})^2 - 2 \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N c_\alpha c_\beta \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h}. \quad (\text{A10})$$

Sí comparamos las ecuaciones (A1) y (A10) llegamos finalmente a la siguiente definición,

$$e = q\delta^2, \quad (\text{A11})$$

con lo cual se obtuvo la definición de energía potencial elástica configuracional para las *HEAs* consideradas elásticamente isótropas (ver ecuaciones 40 y 41).

7. Apéndice B

Teniendo en cuenta que la variación en la concentración Δc_α produce una variación en el potencial e , de la siguiente forma,

$$\Delta e(c_\alpha, c_\beta) = e(c_\alpha + \Delta c_\alpha, c_\beta + \Delta c_\beta) - e(c_\alpha, c_\beta) \quad (\text{B1})$$

$$\Delta e(c_\alpha, c_\beta) = e(c_\alpha + \Delta c_\alpha, c_\beta - \Delta c_\alpha) - e(c_\alpha, c_\beta), \quad (\text{B2})$$

dicha variación obedece la sustitución binaria $\alpha \rightarrow \beta$ esquematizada en la figura 3 (como $i \rightarrow j$), con $\Delta c_\alpha = -\Delta c_\beta$. De acuerdo con Kamachali las *HEAs* consideradas isotópicamente elástica (estos es, se considera que existe un módulo de compresibilidad equivalente para todas las sustancias) están bien definidas por [Kamachali and Wang, 2022],

$$e = q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta, \quad (\text{B3})$$

A continuación sustituimos la ecuación (B3) en la ecuación (B2),

$$\begin{aligned} \Delta e(c_\alpha, c_\beta) &= q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(c_\alpha + \Delta c_\alpha - (c_\alpha + \Delta c_\alpha)^2 \right) - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} (c_\alpha + \Delta c_\alpha) (c_\beta - \Delta c_\alpha) \\ &\quad - q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{ih}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) + 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta, \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

reorganizando,

$$\begin{aligned}
\Delta e(c_\alpha, c_\beta) = & q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(c_\alpha - c_\alpha^2 + \Delta c_\alpha - 2c_\alpha \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \\
& - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} \left(c_\alpha c_\beta - c_\alpha \Delta c_\alpha + c_\beta \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \\
& - q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) + 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta. \tag{B5}
\end{aligned}$$

A continuación reescribimos la ecuación (B5) usando la siguiente propiedad de linealidad de las sumatorias, $\sum_\alpha^N (a_\alpha + b_\alpha) = \sum_\alpha^N a_\alpha + \sum_\alpha^N b_\alpha$, se tiene que,

$$\begin{aligned}
\Delta e(c_\alpha, c_\beta) = & q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) + q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(\Delta c_\alpha - 2c_\alpha \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta \\
& - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} \left(-c_\alpha \Delta c_\alpha + c_\beta \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) - q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 (c_\alpha - c_\alpha^2) + 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} c_\alpha c_\beta. \tag{B6}
\end{aligned}$$

La ecuación (B6) se simplifica a,

$$\begin{aligned}
\Delta e(c_\alpha, c_\beta) = & q \sum_{\alpha \neq h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(\Delta c_\alpha - 2c_\alpha \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \\
& - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} \left(-c_\alpha \Delta c_\alpha + c_\beta \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \tag{B7}
\end{aligned}$$

Expandamos la primera sumatoria del lado derecho de la ecuación (B7) hasta i y j , y la segunda sumatoria hasta i, j , como sigue,

$$\begin{aligned}
\Delta e(c_i, c_j) = & q \lambda_{ih}^2 \left(\Delta c_i - 2c_i \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) + q \lambda_{jh}^2 \left(\Delta c_j - 2c_j \Delta c_j - (\Delta c_j)^2 \right) \\
& + q \sum_{\alpha \neq i, j, h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(\Delta c_\alpha - 2c_\alpha \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) - 2q \lambda_{ih} \lambda_{jh} \left(-c_i \Delta c_i + c_j \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) \\
& - 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq i, j, h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} \left(-c_\alpha \Delta c_\alpha + c_\beta \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right). \tag{B8}
\end{aligned}$$

Recordemos que la ecuación (B8) se dedujo a partir de las ecuaciones (B2) y (B3) y expresa la variación del potencial debido a que se inducen variaciones en las concentraciones, $\Delta c_\beta = -\Delta c_\alpha$, gracias a la sustitución $\alpha \rightarrow \beta$, para especies atómicas α y β diferentes que conforman la HEA.

Teniendo en cuenta esto a partir de la ecuación (B8) podemos conocer como es la variación del potencial elástico respecto a la variación de la concentración Δc_i , esto es, $\frac{\Delta e}{\Delta c_i} \Big|_j$, donde la barra con el subíndice indica la sustitución binaria $i \rightarrow j$ (ver figura 3), por lo tanto se tiene que,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j &= q\lambda_{ih}^2 \left(\Delta c_i - 2c_i \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j + q\lambda_{jh}^2 \left(\Delta c_j - 2c_j \Delta c_j - (\Delta c_j)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j \\ &+ q \sum_{\alpha \neq i, j, h}^N \lambda_{\alpha h}^2 \left(\Delta c_\alpha - 2c_\alpha \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j - 2q\lambda_{ih}\lambda_{jh} \left(-c_i \Delta c_i + c_j \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j \\ &- 2q \sum_{\substack{\alpha, \beta \neq i, j, h \\ \alpha \neq \beta}}^N \lambda_{\alpha h} \lambda_{\beta h} \left(-c_\alpha \Delta c_\alpha + c_\beta \Delta c_\alpha - (\Delta c_\alpha)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j. \end{aligned} \quad (\text{B9})$$

Ambas sumatorias en la ecuación (B9) desaparecen gracias a que ninguna varia respecto a Δc_i , por lo tanto,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j &= q\lambda_{ih}^2 \left(\Delta c_i - 2c_i \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j + q\lambda_{jh}^2 \left(\Delta c_j - 2c_j \Delta c_j - (\Delta c_j)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j \\ &- 2q\lambda_{ih}\lambda_{jh} \left(-c_i \Delta c_i + c_j \Delta c_i - (\Delta c_i)^2 \right) \frac{1}{\Delta c_i} \Big|_j. \end{aligned} \quad (\text{B10})$$

Reemplazamos $\Delta c_j = -\Delta c_i$, en el segundo término del lado derecho de la ecuación (B10),

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j &= q\lambda_{ih}^2 \left(\frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j - 2c_i \frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j - \frac{(\Delta c_i)^2}{\Delta c_i} \Big|_j \right) \\ &+ q\lambda_{jh}^2 \left(-\frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j + 2c_j \frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j - \frac{(-\Delta c_i)^2}{\Delta c_i} \Big|_j \right) \\ &- 2q\lambda_{ih}\lambda_{jh} \left(-c_i \frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j + c_j \frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j - \frac{(\Delta c_i)^2}{\Delta c_i} \Big|_j \right). \end{aligned} \quad (\text{B11})$$

Sí hacemos en la ecuación (B11) $\frac{\Delta c_i}{\Delta c_i} \Big|_j = \frac{\Delta c_j}{\Delta c_j} \Big|_i = 1$, y $\frac{(\Delta c_i)^2}{\Delta c_i} \Big|_j \approx \Delta c_i$, entonces se tiene que,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j = q\lambda_{ih}^2 (1 - 2c_i - \Delta c_i) + q\lambda_{jh}^2 (-1 + 2c_j - \Delta c_i) - 2q\lambda_{ih}\lambda_{jh} (-c_i + c_j - \Delta c_i). \quad (\text{B12})$$

Reagrupando los términos de la ecuación (B12) y simplificando se tiene que,

$$\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_i} \Big|_j = q(\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) + 2q(c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i)) - q(\lambda_{ih} - \lambda_{jh})^2 \Delta c_i. \quad (\text{B13})$$

Análogamente a partir de las ecuaciones (B2) y (B3), podemos conocer como es la variación del potencial respecto a la variación de la concentración Δc_j , con la sustitución binaria $j \rightarrow i$, resultando,

$$\begin{aligned} \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i &= -q(\lambda_{ih}^2 - \lambda_{jh}^2) - 2q(c_j \lambda_{jh}^2 - c_i \lambda_{ih}^2 - \lambda_{ih} \lambda_{jh} (c_j - c_i)) \\ &\quad - q(\lambda_{ih} - \lambda_{jh})^2 \Delta c_j, \end{aligned} \quad (\text{B14})$$

con lo cual se deduce fácilmente que, $\frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i + \frac{\Delta e(c_i, c_j)}{\Delta c_j} \Big|_i = 0$.

8. Apéndice C

A continuación se muestra el uso del software implementado con la ayuda de FORTRAN90, se escogieron un total de 60 elementos químicos en su mayoría metales de transición:

Li, Be, C, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Tl, Pb, Bi. Hubieron algunas propiedades físico-químicas que no se obtuvieron en la bibliografía citada, las referencias se encuentran dentro del mismo programa como comentarios. Se recomienda que el software sea compilado en Linux. En la carpeta donde se encuentra guardado el programa *HEA_program.f90*, lo compilamos y lo ejecutamos vía terminal, por defecto esto genera el ejecutable *a.out* el cual ejecutamos vía terminal, apareciendo en pantalla las primeras imágenes que se muestran en las figuras C1 y C2,

Una vez ejecutado el archivo *a.out*, se le pregunta al usuario: (i) ¿Cuantos elementos químicos se compone la aleación? (ii) ¿Respecto que elemento se va a graficar el eje X horizontal? por ejemplo el *Al* es el elemento químico número 1 en la aleación *AlCoCrFeNi* y el *Zr* es el número 3 en la aleación *TiVZRNbHf*, (iii) el paso con el que desea trabajar en las proporciones molares, se puede escoger entre 0.01 y 0.001, ver figura (C3),

Una vez se ingresan los números atómicos de los elementos químicos que conforman nuestra aleación (figura C4) el programa mostrará los símbolos químicos de dichos elementos, finalizando con un *Por favor espere ...*, indicando que el programa está realizando los cálculos respectivos. Los documentos creados son los siguientes: *rMin* y *rMax*, donde se guarda la información sobre los átomos de menor y de mayor radio atómico; *Contador de HEAs*, como su nombre lo indica es un contador de aleaciones (o *HEAs*); *# de HEAs*, que nos muestra el número total de aleaciones que fueron analizadas; *delta%max*, que nos muestra un listado de menor a mayor valor de las posibles candidatas a Δ_{max} ; *delta_per*, es un archivo donde se guardó el valor de cada $\delta\%$ y la aleación a la que pertenece; *delta vs gamma*, nos muestra los parámetros δ vs γ ; *delta vs varEout2*, muestra el parámetro δ vs la ecuación (78); *delta vs varEout3*, nos muestra a δ vs la ecuación (77); *electronegatividad*, muestra $\Delta\chi$ y la aleación a la que pertenece; */electronegatividad/max*, muestra un listado de las electronegatividades máximas; *gamma* es un archivo que muestra el parámetro γ y la aleación a la que pertenece; *gammamax*, muestra un listado de los valores máximos de γ ; *HEAs*,

```

* * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * * *
*
* Este programa sirve para buscar las proporciones atómicas de una fami-
* lia de HEAs que pertenecen a una aleación en específico ( por ejemplo
* AlCoCrFeNi ) ésta aleación se le pide al usuario vía teclado.
* Las proporciones atómicas son dadas entre 5% y 35% para cada especie
* atómica diferente. La definición de HEA se sustenta en los límites
* impuestos en los parámetros que se derivan de las reglas de Hume-Rothery
* la termodinámica y la variación de la energía potencial elástica configura-
* cional:
*
* δ, γ, Λ, φ, Δχ, Ω, VEC, ΔHmez.
*
* Hecho en FORTRAN90 por Jhonn Royero.
* Correo: jhroyero@mail.uniatlantico.edu.co
*
* Ciencias básicas: Física.
* Univesridad del Atlántico.
* 2023
*
* ** Para más información sobre estos parámetros puede consultar la siguien-
* te referencia: https://link.springer.com/article/10.1007/s11669-017-0577-0
* De aquí se toman las siguientes ecuaciones:
*
* δ%: ecuación 1.
* γ: ecuación 2.
* Δχ: ecuación 3.
* VEC: ecuación 5.
* Ω: ecuación 7.
* φ: ecuación 9.
* Λ: ecuación 16.
*
* Y las ecuaciones del trabajo de grador
* Ecuaciones 77-80
*

```

Figura C1. Primer texto que aparece en pantalla una vez ejecutado el archivo *a.out*.

```

***** TABLA DE ELEMENTOS QUÍMICOS *****
*****
** Li(3) Be(4)                                     C(6)
** Na(11) Mg(12)                                   Al(13) Si(14)
** K(19) Ca(20) Sc(21) Ti(22) V(23) Cr(24) Mn(25) Fe(26) Co(27) Ni(28) Cu(29) Zn(30) Ga(31) Ge(32)
** Sr(38) Y(39) Zr(40) Nb(41) Mo(42)           Ru(44) Rh(45) Pd(46) Ag(47) Cd(48) In(49) Sn(50) Sb(51)
** Ba(56) Lu(71) Hf(72) Ta(73) W(74) Re(75) Os(76) Ir(77) Pt(78) Au(79) Tl(81) Pb(82) Bi(83)
**
**
** La(57) Ce(58) Pr(59) Nd(60)       Sm(62) Eu(63) Gd(64) Tb(65) Dy(66) Ho(67) Er(68) Tm(69) Yb(70)
**
**
*****
Ingrese cualquier(as) letra(s) para salir.
*****
A continuación Solo se aceptan números enteros
positivos. Si ingresa un fraccionario, solo
se tendrá en cuenta el numerador
*****
¿Cuantos elementos químicos tiene su aleación?
(Debe tener mínimo 2 ó máximo 6).

```

Figura C2. Texto final que aparece en pantalla una vez ejecutado el archivo *a.out*.

es un archivo donde se enumeraron las aleaciones y sus respectivas proporciones molares; *Hmez*, nos muestra la entalpía de formación dada por la ecuación (9) y la aleación a la que pertenece, */Hmez/max*, muestra un listado de los valores absolutos máximos de la entalpía de formación dada por la ecuación (9); *Lambda %max*, muestra un lista de los valores máximos del parámetro *Λ* y la aleación a la que pertenece; *Lambda_per*, muestra un listado de los valores hallados para el

```

¿Cuantos elementos químicos tiene su aleación?  

(Debe tener mínimo 2 ó máximo 6).  

5  

¿Respecto a que elemento se va graficar el eje X?, ejemplo:  

el Fe es el número 4 en la aleación: AlCoCrFeNi.  

Introduzca un número entre 1 y 5 :  

3  

¿Con que paso se trabajarán las proporciones molares?  

Ingrese el número 1 para que el paso sea de 0.01  

Ingrese el número 2 para que el paso sea de 0.001  

1  

*****  

!Correcto!  

*****  

Su aleación tiene un total de 5 elementos.  

Introduzca el número atómico del elemento #: 1

```

Figura C3. Condiciones que se piden de entrada, una vez ejecutado el archivo *a.out*. Al final de esta imagen se le pide al usuario que ingrese los números atómicos de los cuales se componen su aleación.

```

*****  

!Correcto!  

*****  

Su aleación tiene un total de 5 elementos.  

Introduzca el número atómico del elemento #: 1  

22  

Introduzca el número atómico del elemento #: 2  

23  

Introduzca el número atómico del elemento #: 3  

40  

Introduzca el número atómico del elemento #: 4  

41  

Introduzca el número atómico del elemento #: 5  

72  

Su aleación se compone de los siguientes elementos químicos:  

Ti  

V  

Zr  

Nb  

Hf  

Por favor espere ...

```

Figura C4. Condiciones que se piden de entrada, una vez ejecutado el archivo *a.out*.

parámetro Λ y la aleación a la que pertenece; *Omega*, muestra un listado de los valores hallados para el parámetro Ω y la aleación a la que pertenece, *Omegamax*, muestra un lista de los valores máximos del parámetro Ω y la aleación a la que pertenece; *Phi_per*, muestra un listado de los valores hallados para el parámetro Φ y la aleación a la que pertenece; *Semaforo*, nos muestra si en cada paso se ha hallado información; *VEC* muestra la ecuación (7) y la aleación a la que pertenece; *VECmax* muestra un lista de los valores máximos del parámetro *VEC* y la aleación a la que pertenece; *X vs delta_per*, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro $\delta\%$; *X vs electronegatividad*, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro $\Delta\chi$; *X vs gamma*, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro γ ; *X vs Hmez*, muestra la concentración molar de la especie atómica

anfitriona y la entalpía de formación ΔH_{mez} (ecuación 9); X vs H^*mez , muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y la entalpía de formación ΔH_{mez} (ecuación 79); X vs $H^*mez=Ee-Ec$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y la entalpía de formación ΔH_{mez} (ecuación 80); X vs $Lambda_per$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y la entalpía de formación Λ ; X vs $Omega$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro Ω evaluado en la ecuación (9); X vs $Omega(sVe)$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro Ω evaluado en la ecuación (79); X vs $Omega(sVe+Ec)$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro Ω evaluado en la ecuación (80); X vs Phi , muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el parámetro Φ ; X vs $Scorr:Sid$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y la relación S_{corr}/S_{id} (ecuación 43); X vs $Smez$, muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y la entalpía de formación (ecuación 8); los archivos X vs $sVe1$, X vs $sVe2$, X vs $sVe3$, X vs $sVe4$, X vs $sVe5$, X vs $sVe6$, muestran las concentraciones molares de la especie atómica anfitriona y la energía potencial elástica de cada especie atómica (ver figura 30 para la aleación $Al_xCoCrFeNi$); X vs VEC muestra la concentración molar de la especie atómica anfitriona y el VEC dado por la ecuación (7). De esta manera fueron creados los archivos para su respectivo estudio. El software se programó para que pudiera entregar un máximo de $2 \cdot 10^6$ aleaciones. Para las familias $AlCoCrFeNi$ y $TiVzrNbHf$ con un paso de 0.01 en las concentraciones molares, se obtuvieron un total de 238030 aleaciones para cada familia.