





# Manufactura y caracterización de aleaciones de alta entropía

*(Manufacturing and characterization of high entropy alloys)*

Enrique Rocha-Rangel , José A. Castillo-Robles ,  
José A. Rodríguez-García , Eddie N. Armendáriz-Mireles   
Universidad Politécnica de Victoria, Ciudad Victoria, Tamaulipas, México  
[erochar@upv.edu.mx](mailto:erochar@upv.edu.mx), [jcastillor@upv.edu.mx](mailto:jcastillor@upv.edu.mx), [jrodriguez@upv.edu.mx](mailto:jrodriguez@upv.edu.mx), [earmendarizm@upv.edu.mx](mailto:earmendarizm@upv.edu.mx)

**Resumen:** Las aleaciones de alta entropía son una nueva clase de aleaciones multicomponentes, que consisten en cinco o más elementos metálicos con proporciones equiatómicas. A pesar del gran número de elementos de aleación, las HEA pueden exhibir fases de solución sólida simples, como las fases cúbicas centrada en las caras y centrada en el cuerpo. En este trabajo se fabricó la aleación  $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.45, 1, 2.5, 5$  mol) mediante aleado mecánico para determinar el efecto del aluminio en la evolución de fases durante el proceso y su impacto en las propiedades mecánicas. La molienda de los polvos se realizó a 300 rpm durante 180 minutos. Los polvos resultantes de la molienda se prensaron a 250 kg/cm<sup>2</sup>. Las muestras prensadas se sinterizaron a 1300°C durante 1 hora. De los resultados se tiene que, al aumentar la concentración de aluminio, las aleaciones sufren una transformación de una sola fase FCC a una mezcla de fases FCC y BCC, así como la precipitación de intermetálicos de  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{TiAl}$  y  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . La aleación que alcanzó la mayor dureza fue la de mayor contenido de aluminio. Estas aleaciones se endurecen significativamente con la adición de aluminio, debido a la formación de la fase BCC y por la formación de intermetálicos.

**Palabras clave:** Aleaciones de alta entropía, aleado mecánico, aluminio, propiedades mecánicas.

**Abstract:** High entropy alloys are a new kind of multicomponent alloys, consisting of five or more metallic elements with equiatomic proportions. Despite the large number of alloying elements, HEA can exhibit simple solid solution phases, such as face- and body-centered cubic phases. In this work, the  $\text{Al}_x\text{CrCuFeNiTi}$  ( $x = 0, 0.45, 1, 2.5, 5$  mol) alloy was fabricated by mechanical alloying to determine the effect of aluminum on the phase evolution during the process and its impact on the mechanical properties. Grinding of the powders was carried out at 300 rpm during 180 minutes. The powders resulting from milling were pressed at 250 kg/cm<sup>2</sup>. The pressed samples were sintered at 1,300°C during 1 hour. From results it can be seen that with increasing Al concentration, the alloys undergo a transformation from a single FCC phase to mixture of FCC and BCC phases, as well as the precipitation of  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{TiAl}$  and  $\text{Ti}_3\text{Al}$  intermetallics. The alloy that achieved the highest hardness was the one with the highest Al content. These alloys harden significantly with the addition of Al, due to the BCC phase formation and intermetallic compounds.

**Keywords:** High entropy alloys, mechanical alloying, aluminum, mechanical properties.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los metales y sus aleaciones han sido parte de la solución a los grandes retos a los que se ha enfrentado la humanidad desde la antigüedad. Estos materiales generalmente buscan la combinación de sus propiedades mediante la adición de pequeñas cantidades de uno o más elementos metálicos dentro de un metal principal. Un gran avance se produjo en 2004 cuando se publicaron estudios sobre la producción de aleaciones de alta entropía (HEA por sus siglas en inglés), que presenta una nueva familia de materiales metálicos que abrió un nuevo campo de estudio dentro de las aleaciones [1-3]. HEA se definen como aleaciones con cinco o más elementos principales, donde cada elemento tiene la misma concentración en la aleación, por lo que los elementos metálicos tienen la misma probabilidad de poblar un sitio de red determinado, logrando una estructura cristalina única. Además de los elementos principales, las HEA pueden contener elementos menores, cada uno de ellos inferior al 5 %. El nombre de las aleaciones se debe a que sus estados de solución líquida o sólidos aleatorios tienen entropías de mezcla significativamente mayores que las de las aleaciones convencionales.

Debido al concepto de diseño distinto, estas aleaciones suelen presentar propiedades inusuales. Por ello, se ha despertado un gran interés por estos materiales, dando lugar a un nuevo campo emergente y apasionante. Dentro de los sistemas de estudio los elementos que más aparecen son los metales de transición Cr, Fe, Co y Ni en combinaciones con otros elementos también de transición como Ti, Mn y Al. Habiéndose desarrollado así un gran número de aleaciones buscando que éstas puedan ser utilizadas para diversas aplicaciones que demandan resistencia a altas temperaturas, oxidación, corrosión y desgaste. Hasta ahora el sistema más estudiado es el reportado en la literatura como la aleación Cantor que es una aleación con composición CoCrFeMnNi [4]. Buscando optimizar la microestructura y las propiedades de este sistema, se ha añadido aluminio y otros elementos, obteniendo algunos resultados muy interesantes [5-11]. Sin embargo, los mecanismos de refuerzo aún no están claros. Una característica principal de estos estudios es que en muchos casos las aleaciones han sido fabricadas mediante procesos de fusión en hornos de arco eléctrico, lo que conlleva la segregación de algunos elementos como el Cu y el Co. Para eliminar los defectos de fundición y mejorar la microestructura, las aleaciones de alta entropía pueden prepararse mediante aleado mecánico (MA). Además, la aleación mecánica también disminuye la tendencia al ordenamiento y conduce a una mayor solubilidad sólida. Además, también la ruta MA facilita la formación de HEA nanocristalinas [12]. De esta forma se han procesado mediante aleado mecánico diferentes sistemas, basados en la aleación CoCrFeMnNi, donde se han añadido otros elementos como Al, Mo, Ti y Zn, buscando aquí mejorar las propiedades de las aleaciones resultantes y tratando de explicar los mecanismos de refuerzo de las mismas, mediante observaciones de la microestructura y mediciones de diferentes propiedades [13-20].

Revisando la literatura, se encuentra que hasta ahora no se ha reportado el sistema Al<sub>x</sub>CrCuFeNiTi, donde se estudie el efecto de las adiciones de aluminio en las propiedades de la aleación. Este sistema podría presentar propiedades interesantes debido a los posibles intermetálicos que se pueden formar entre estos elementos, además de su tendencia como se ha reportado en trabajos anteriores a formar estructuras FCC + BCC.

Así, a partir de la revisión de la literatura [21-23] se encontró que el sistema CoCuCrFeNi utilizado para aplicaciones magnéticas ha sido muy estudiado, pero al sustituir el Co por el Ti la aplicación se vuelve de carácter más estructural, que es lo que nos interesa. Asimismo, encontramos que el Cr es promotor de estructuras fcc, mientras que el Cu, Ni y Ti promueven la formación de estructuras bcc, el Ni puede ayudar a formar las fases g y g' como en las superaleaciones, el Cr, Ni y Ti promueven la resistencia a la corrosión de la aleación. Por otro lado, existe la posibilidad de formar intermetálicos entre Cr-Ti, Fe-Ti y Ni-Ti. La adición de aluminio favorece a la formación de intermetálicos con Fe, Ni y Ti, ayuda a mejorar la resistencia a la corrosión y a obtener aleaciones más ligeras. Así, el sistema hexacomponente

Al<sub>x</sub>CrCuFeNiTi ha sido poco reportado en la literatura, sistema que podría presentar interesantes propiedades debido a las posibles estructuras que se pueden formar entre sus constituyentes. El presente trabajo se centra no sólo en la producción de HEA Al<sub>x</sub>CrCuFeNiTi ( $x = 0, 0,45, 1, 2,5, 5$  mol) mediante el proceso de aleado mecánico, sino también en el estudio del efecto del aluminio en la evolución de fases durante el proceso y su impacto en las propiedades mecánicas.

## 2. METODOLOGÍA

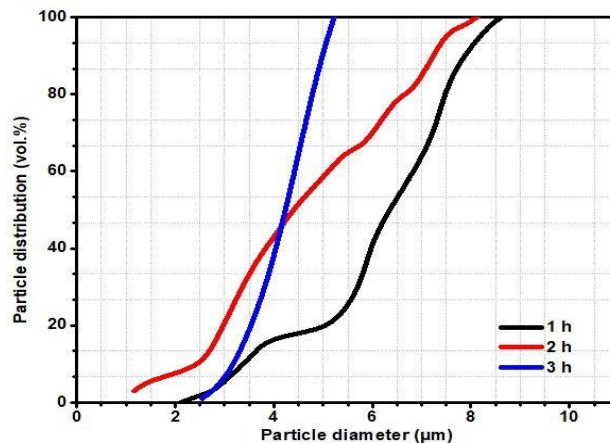
Polvos elementales de Al, Cr, Cu, Fe, Ni y Ti de pureza superior al 99% con tamaño de malla de 325 mallas fueron aleados mecánicamente en un molino planetario (Retch, PM100), utilizando bolas de ZrO<sub>2</sub> de 3mm de diámetro como medio de molienda, en una proporción de 12:1 peso de bola: peso de polvo, la molienda se realizó a 300rpm durante 180 min. Los polvos molidos se recogieron a intervalos regulares de 60, 120 y 180 min, para estudiar la distribución del tamaño de las partículas en un equipo Mastersizer 2000. Para evitar la oxidación y la segregación de las partículas de polvo, se usó alcohol etílico como agente de control. Las composiciones estudiadas fueron Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi ( $x = 0, 0,45, 1, 2,5, 5$  mol). Las muestras se han etiquetado como 1, 2, 3, 4 y 5 para contenidos de aluminio de  $x = 0, 0,45, 1, 2,5, 5$  mol respectivamente.

Con los polvos resultantes de la molienda, se fabricaron muestras cilíndricas de 10 mm de diámetro por 3 mm de longitud a una presión de 250 kg/cm<sup>2</sup> con la ayuda de una prensa uniaxial (Montequipo, LAB-30-T). A continuación, las muestras prensadas se sinterizaron en un horno eléctrico (Carbolite, RHF17/3E) al vacío a 1300°C durante 1 hora. La velocidad de calentamiento fue de 10°C/min, una vez alcanzado el tiempo de sinterización, se apagó el horno con las muestras dentro para su enfriamiento gradual. Antes de la caracterización de las muestras sinterizadas, todas ellas fueron preparadas metalográficamente usando lijas de SiC y paño con una suspensión de diamante de 3 µm y 1 µm hasta lograr un acabado a espejo. A continuación, se realizaron algunas observaciones de su microestructura en un microscopio óptico (Nikon, Eclipse MA 200), la densidad de las muestras se estimó por el principio de Arquímedes según norma ASTM C20-00 [24], las fases presentes se determinaron con ayuda de un equipo de difracción de rayos-X (Siemens modelo D-5000), en barridos de 2θ de 20 a 80°, empleando velocidades de barrido de 2°/min. Para la determinación de la dureza se siguió los estándares descritos en la norma ASTM C1327 [25], para ello se empleó una carga de 500 gramos fuerza durante 10 s de penetración. Finalmente, para determinar la distribución de elementos metálicos en la aleación se usó espectroscopia dispersiva de rayos-X.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Distribución de tamaño de partícula

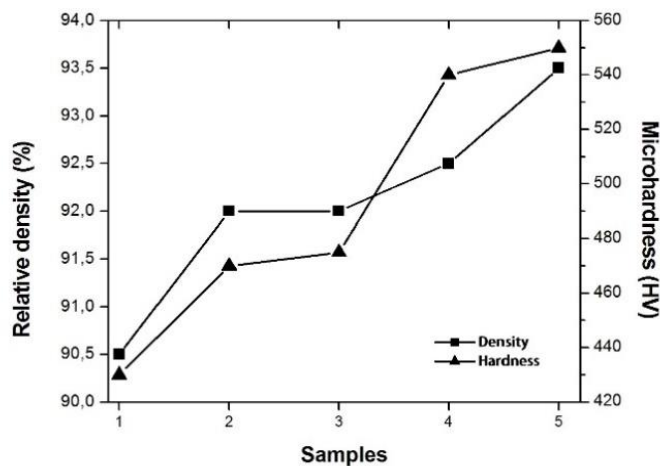
La Figura 1 muestra la distribución del tamaño de partícula para la mezcla de polvo (CrCuFeNiTi) molida durante 1, 2 y 3 h en un molino de tipo planetario. En la figura se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de molienda la distribución de tamaños de partícula es menor, sin embargo, el tamaño de partícula también es menor ya que en la muestra molida durante 3 horas el tamaño oscila entre 2.5 y 4 micras, mientras que el tamaño de partícula para la muestra molida durante 1 hora este tamaño varía entre 2 y 8 micras. Con respecto a la muestra molida durante 3h se tiene que el tamaño mínimo de 2.5 micras es mayor al de las muestras molidas durante menos tiempo, probablemente estos tamaños se deban a la aglomeración de polvos muy finos obtenidos a mayores tiempos de molienda. De manera general se observa que con el incremento del tiempo de molienda se forma un polvo más fino y de tipo monomodal.



**Figura 1.** Distribución del tamaño de las partículas de la mezcla de polvo CrCuFeNiTi, graficada vs. tiempo de molienda.

### 3.2. Densidad relativa

En la Figura 2 se presentan los valores de la densidad relativa alcanzada por las diferentes muestras después de la sinterización a 1,300°C durante 1h. En esta figura se observa que la densidad está en torno al 93%, siendo un poco mayor para la muestra sin adición de aluminio, mientras que para la muestra con Al = 1 mol el valor de la densidad es bajo, esto último se debe a que se observaron grietas en la muestra después de la sinterización. Se puede comentar que los valores de densidad alcanzados no fueron muy altos y es necesario modificar las condiciones de procesamiento como mayor tiempo y temperatura de sinterización para mejorarlo. Aquí igualmente es importante aclarar, que la densidad relativa, se calculó dividiendo la densidad real de las muestras, obtenidas por el método de Arquímedes, entre la densidad teórica de cada aleación, la cual se calculó a partir de la regla de las mezclas y el resultado de este cociente se multiplicó por 100.



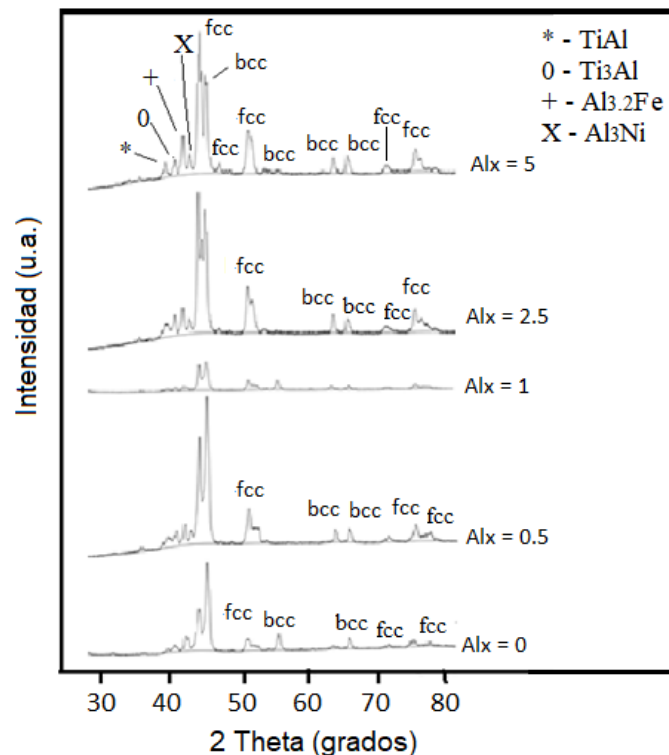
**Figura 2.** Densidad relativa y microdureza de las HEA sinterizadas durante 1h a 1,300°C como una función del contenido de aluminio (x). Al<sub>x</sub>CrCuFeNiTi (x = 0, 0.45, 1.0, 2.5, 5.0 % molar, respectivamente).

### 3.3. Dureza

En la Figura 2 también se muestran los valores resultantes de las mediciones de microdureza realizadas en cada una de las muestras del estudio. En esta figura se observa el efecto importante que tiene el aluminio sobre la dureza del material, ya que la dureza aumenta a medida que aumenta también el contenido de aluminio en las muestras, siendo hasta aproximadamente un 30% mayor en la muestra con el máximo contenido de aluminio en comparación con la muestra a la que no se le añadió este metal. La razón de este comportamiento puede deberse a la formación de los intermetálicos que el Al puede formar con el Fe, el Ni y el Ti. Sin embargo, el incremento en la dureza de las aleaciones, igualmente, es debido a la transformación de la fase BCC a la fase FCC.

### 3.4. Análisis de fases

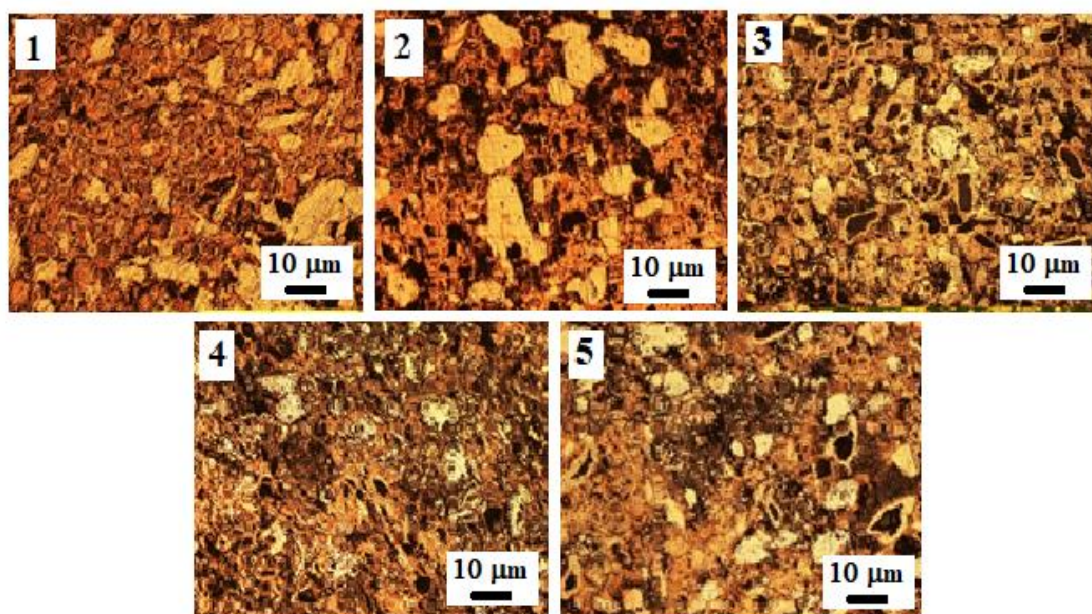
En la Figura 3 se muestran los patrones de DRX por difracción de rayos X de las aleaciones de alta entropía  $Al_xCrCuFeNiTi$  sinterizadas con diferentes contenidos de aluminio. En la figura se observa que los elementos metálicos se alean formando una solución sólida a través de una estructura cristalina simple FCC y también de la estructura BCC. Al aumentar la cantidad de Al, las HEA tienden a transformarse de la fase FCC simple a una mezcla de fases FCC y BCC. Se observa que entre los 38 y los 42 grados, hay algunos planos de difracción cuya intensidad aumenta a medida que se eleva el contenido de aluminio. Estos picos deben su presencia a la formación de diferentes compuestos intermetálicos del tipo  $TiAl$ ,  $Ti_3Al$ ,  $Al_{3,2}Fe$  y  $Al_3Ni$ . Estudios anteriores [23] muestran que el orden de aleación está relacionado con el punto de fusión de los elementos; es decir, cuanto más bajo es el punto de fusión, es más sencillo que se forme la aleación, lo que explica aquí, por qué el aluminio ha formado algunos compuestos intermetálicos. Además, el tipo de estructura cristalina del elemento que interactúa influye en el mecanismo de aleación, de modo que los elementos de la misma estructura cristalina se disuelven fácilmente entre sí [26, 27].



**Figura 3.** Patrones de difracciones de las HEA  $Al_xCrCuFeNiTi$ , sinterizadas con diferente contenido de aluminio.

### 3.5. Microestructura

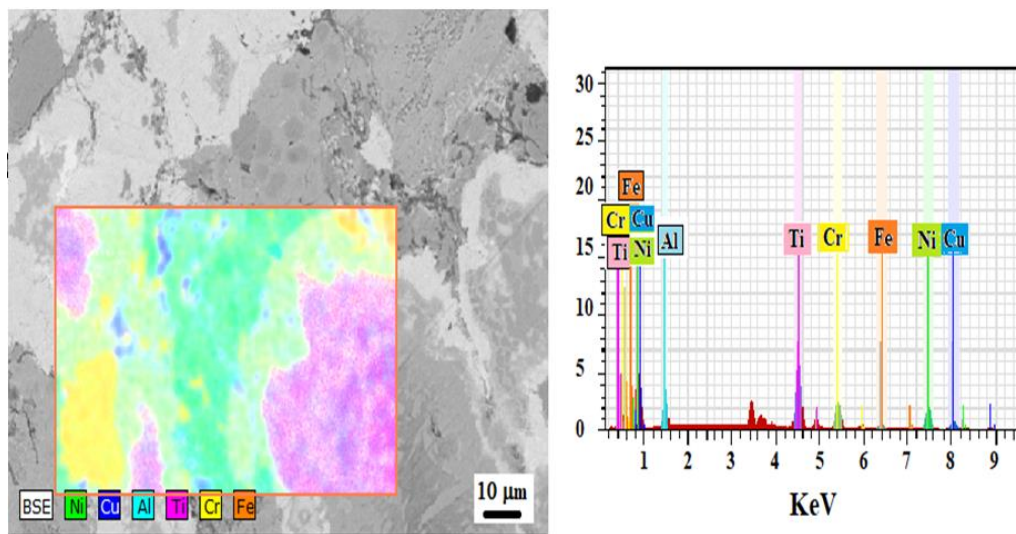
En la Figura 4 se muestran las microestructuras de las HEA sinterizadas, tomadas del microscopio óptico. En general, la microestructura está formada por granos irregulares de diferentes tamaños y morfologías (angulares, redondeados). Cabe destacar el mayor tamaño de los granos de color amarillo brillante a bajas concentraciones de Al (2). Estos granos están asociados a la presencia de compuestos intermetálicos, detectados por DRX, que se forman tras la reacción del aluminio con los elementos presentes en la aleación. Aparentemente, se obtienen partículas intermetálicas más finas a partir del 5 % molar de Al (5). Cuanto mayor es la cantidad de Al en los HEA, menos porosidad se observa, es decir, se consigue una mayor densidad aparente. La porosidad se identifica como las zonas oscuras (negras) en las imágenes.



**Figura 4.** Microestructura de las diferentes aleaciones de alta entropía, observada con un microscopio óptico, fotos tomadas a 10X.

### 3.6. Análisis por espectroscopia de rayos-X

La parte izquierda de la Figura 5 muestra una imagen representativa de EDS del mapeo de metales realizado en el recuadro coloreado del interior de la figura, mientras que la parte derecha de la Figura 5 muestra la composición química medida por EDS en la misma zona. En este espectro se observa la presencia de todos los elementos metálicos que constituyen la aleación. La composición detectada coincide con las adiciones de metales al principio del experimento. Como se mencionó en la sección de difracción de rayos X, tras la sinterización, en las aleaciones  $Al_xCrCuFeNiTiAl$  coexisten dos soluciones sólidas que tienen estructuras FCC y BCC. Normalmente, en las aleaciones multicomponentes pueden formarse fácilmente compuestos intermetálicos y otros compuestos complejos. Algunos autores han informado de que la presencia de Ti en la aleación facilita la aniquilación de la fase BCC, mientras que la formación de la fase BCC suele depender de la concentración de Al [28]. Y como ya se mencionó anteriormente la formación de los compuestos intermetálicos debido a los incrementos del contenido de aluminio en las aleaciones, favorecen los incrementos de dureza de la aleación situación que pueden corroborarse en las figuras 3 y 2 respectivamente.



**Figura 5.** Mapeo por EDS en la microestructura de la muestra con 2.5% mol.

#### 4. CONCLUSIONES

- La combinación de aleado mecánico y sinterización resulta ser una ruta experimental efectiva, para retener la alta entropía en las aleaciones. Mientras que la primera conduce a un tamaño de partícula más fino, induce a la distorsión de la red y facilita la unión metálica en el estado sólido, la segunda promueve la difusión de los iones metálicos y, por lo tanto, promueve la solubilidad y la densificación.
- Aunque, las condiciones de molienda establecidas promovieron efectivamente la reducción del tamaño de las partículas en el sistema estudiado, las condiciones de sinterización influyeron notablemente en la microestructura final y, por tanto, en las características físicas de los especímenes. En este sentido, se podían obtener cuerpos más densos aumentando la temperatura de sinterización, evitando al mismo tiempo el tiempo de retención sobre la sinterización.
- Al aumentar la concentración de Al, las aleaciones de alta entropía sufren una transformación microestructural, de una sola fase de FCC a una mezcla de fases coexistentes hechas de fases de FCC y BCC, así como la precipitación de compuestos intermetálicos de  $\text{FeAl}_3$ ,  $\text{Al}_3\text{Ni}$ ,  $\text{TiAl}$  y  $\text{Ti}_3\text{Al}$ .
- La aleación HEA que alcanzó la mayor dureza es la que tiene el mayor contenido de Al (5% mol). Estas aleaciones se endurecen significativamente con la adición de Al, debido a: la transformación de la fase BCC a la fase FCC, el fuerte enlace atómico entre el Al y otros elementos, el mayor radio atómico del Al, así como al hecho de que el aluminio forma compuestos intermetálicos, particularmente con Ni y Ti.

#### REFERENCIAS

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes," *Adv Eng Mater*, 6, 299-303, 2004.

- [2] C.Y. Hsu, J.W. Yeh, S.K. Chen and T.T. Shun, "Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe alloy with Boron addition," *Metall. Mater. Trans. A* 35, 1465-1469, 2004.
- [3] P.K. Huang, J.W. Yeh, T.T. Shun and S.K. Chen, "Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating," *Adv Eng Mater* 6, 74-78, 2004.
- [4] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight and A.J.B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng., A* 375-377, 213-218, 2004.
- [5] A.M. Manzoni, S. Singh, H.M. Daoud, R. Popp, R. Volkl, U. Glatzel, N. Wanderka, "On the Path to Optimizing the Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti High Entropy Alloy Family for High Temperature Applications," *ENTROPY*, 18, 4, 104-109, 2016.
- [6] S.I. Vorobiov, D.M. Kondrakhova, S.A. Nepijko, D.V. Poduremne, N.I. Shumakova, I.Y. Protsenko, "Crystalline Structure, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of High Entropy Film Alloys," *Journal of Nano and Electronic Physics*, 11, 2, 1-6, 2016.
- [7] S.T. Chen, W.Y. Tang, Y.F. Kuo, S.Y. Chen, C.H. Tsau, T.T. Shun, J.W. Yeh, "Microstructure and properties of age-hardenable Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> alloys," *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 527, 21-22, 5818-5825, 2010.
- [8] A.M. Manzoni, S. Singh, H.M. Daoud, R. Volkl, U. Glatzel, N. Wanderka, N. "On the Optimization of the Microstructure and Mechanical Properties of Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti - Based High Entropy Alloys," *Jordan Journal of Physics*, 8, 3, 177-186, 2015.
- [9] D.H. Xiao, P.F. Zhou, W.Q. Wu, H.Y. Diao, M.C. Gao, M. Song, P.K. Liaw, "Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys," *Materials & Design*, 116, 438-447, 2017.
- [10] C.W. Tsai, M.H. Tsai, J.W. Yeh, C.C. Yang, "Effect of temperature on mechanical properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi wrought alloy," *J Alloys Compd*, 490, 160-165, 2010.
- [11] A.V. Kuznetsov, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, G.A. Salishchev, O.N. Senkov, "Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions," *Mater Sci Eng A*, 533, 107-118, 2012.
- [12] Y.H. Fan, Y.P. Zhang, H.G. Guan, H.M. Suo and L. He, "AlNiCrFe<sub>x</sub>Mo<sub>0.2</sub>CoCu high entropy alloys prepared by powder metallurgy," *Rare Met Mater Eng*, 42, 1127-1129, 2013.
- [13] M.V. Marych, G.A. Bagliuk, A.A. Mamonova, A.N. Gripachevskii, "The influence of production conditions on the structure, phase composition, and properties of the high-entropy Ti-Cr-Fe-Ni-Cu alloy," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 57, 9-10, 533-541, 2019.
- [14] C.D. Gomez-Esparza, F. Baldenebro-Lopez, L. Gonzalez-Rodelas, J. Baldenebro-Lopez, R. Martinez-Sanchez, "Series of Nanocrystalline NiCoAlFe(Cr, Cu, Mo, Ti) High- Entropy Alloys produced by Mechanical Alloying," *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 19, 39-46, 2016.
- [15] A.I. Yurkova, V.V. Chernyavskii, V.F. Gorban', "Structure and Mechanical Properties of High-Entropy AlCuNiFeTi and AlCuNiFeCr Alloys Produced by Mechanical Activation Followed by Pressure Sintering," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 55, 3-4, 152-163, 2016.
- [16] G.A. Baglyuk, M.V. Marich, A.A. Mamonova, A.N. Gripachevskii, "Features of Structurization During Sintering of Compacts from a Multicomponent Ti-Cr-Fe-Ni-Cu Charge," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 54, 9-10, 543-547, 2016.



- [17] R. Sriharitha, B.S. Murty, R.S. Kottada, “Phase formation in mechanically alloyed  $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$  ( $x=0.45, 1, 2.5, 5$  mol) high entropy alloys,” *Intermetallics*, 32, 119-126, 2013.
- [18] Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.A. Hsieh, J.W. Yeh, S.K. Chen, “Competition between elements during mechanical alloying in an octonary multi-principal-element alloy system,” *Journal of Alloys and Compounds*, 481, 1-2, 768-775, 2009.
- [19] Y.L. Chen, Y.H. Hu, C.W. Tsai, C.A. Hsieh, S.W. Kao, J.W. Yeh, T.S. Chin, S.K. Chen, Alloying behavior of binary to octonary alloys based on Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Ti-Mo during mechanical alloying,” *Journal of Alloys and Compounds*, 477, 1-2, 696-705, 2009.
- [20] Z. Fu, W. Chen, H. Wen, D. Zhang, Z. Chen, B. Zheng, Y. Zhou and E.J. Lavernia, “Microstructure and strengthening mechanisms in an FCC structured single-phase nanocrystalline  $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Al}_{17.5}\text{Cu}_{17.5}$  high-entropy alloy,” *Acta Mater*, 107 59-71, 2016.
- [21] A.M. Manzonio, U. Glatzelb, “New multiphase compositionally complex alloys driven by the high entropy alloy approach,” *Materials Characterization*, 147, 512–532, 2019.
- [22] B. Cantor, “Multicomponent and High Entropy Alloys,” *Entropy*, 16, 4749-4768, 2014.
- [23] B.E. MacDonald, Z. Fu, B. Zheng, W. Chen, Y. Lin, F. Chen, L. Zhang, J. Ivanisenko, Y. Zhou, H. Hahn and E. J. Lavernia, “Recent Progress in High Entropy Alloy Research”, *JOM*, 69, 10, 2024–2031, 2017.
- [24] ASTM C20-00 (2010). Standard test methods for apparent porosity, water absorption, apparent specific gravity, and bulk density of burned refractory brick and shapes by boiling water.
- [25] ASTM C1327 (2015), Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics.
- [26] Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wang, & G.L. Chen, “Solid solution alloys of  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  with excellent room-temperature mechanical properties”, *Applied Physics Letters*, 90(18), 181904, 2007.
- [27] J.F. Shackelford, Y. Han, S. Kim, & S. Kwon, *CRC Materials Science and Engineering Handbook (English Edition) (4.a ed.)*. CRC Press, 2016.
- [28] J. He, W. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. Liu, T. Nieh, & Z. Lu, “Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the  $\text{FeCoNiCrMn}$  high-entropy alloy system”, *Acta Materialia*, 62, 105–113, 2014.