



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE
FACOLTA' D'INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale Ingegneria Meccanica

**LEGHE AD ALTA ENTROPIA:
APPLICABILITÀ E CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE
MEDIANTE MICROSCOPIA ELETTRONICA**

**HIGH ENTROPY ALLOYS:
APPLICATIONS AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION
USING ELECTRON MICROSCOPY**

Relatore: Chiar.mo/a
Prof. Marcello Cabibbo

Tesi di Laurea di:
Vittoria Medici

A.A. 2019 / 2020

INDICE

1. <u>Introduzione</u> alle leghe ad alta entropia.....	3
2. <u>Applicabilità</u> delle HEAs in ambiti ingegneristici.....	6
▪ Applicazioni aerospaziali.....	6
▪ Applicazioni criogeniche.....	11
▪ Applicazioni biomediche.....	13
3. <u>Analisi del modello tensionale</u> di una lega equiatomica ad alta entropia.....	16
4. <u>Sperimentazione</u> : <i>introduzione all'analisi sperimentale delle caratteristiche microstrutturali mediante misurazioni micrografiche</i>	19
I. Microscopia elettronica.....	20
II. Misurazione su geminati λ_{TB}	20
▪ CoCrFeNiMn.....	21
▪ CoCrFeNiNb.....	22
▪ Combinazione dalle polveri di CoCrFeNiMn e CoCrFeNiNb.....	23
III. Andamento statistico delle misurazioni.....	24
IV. <i>Appendice</i> : Propagazione dell'errore.....	27
V. <i>Conclusione</i> : dipendenza del contributo tensionale dei geminati dalle dimensioni...	28
5. <u>Conclusione</u>	29
6. <u>Fonti bibliografiche</u>	31

LEGHE AD ALTA ENTROPIA – *Introduzione*

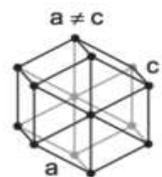
Dal 2004 le leghe ad alta entropia (*High Entropy Alloys*) formano una nuova classe di materiali metallici. Queste leghe sono composizioni chimiche di 5 o più elementi presenti in percentuali comprese tra il 5 e il 35% (percentuali rilevanti in confronto alle leghe di utilizzo comuni). Vi è molto interesse verso questo tipo di materiali in ragione delle loro proprietà uniche, determinate dalle combinazioni quali alta resistenza, plasticità, durezza, tenacità, eccellente stabilità termica, alta resistenza a corrosione e usura. I ricercatori ne valutano il potenziale nelle tecnologie di additive manufacturing.

Le leghe ad alta entropia usano elementi nelle stesse proporzioni al fine di ottenere una maggiore uniformità a livello atomico, tale da ridurre il rischio di difetti.

Da principio le ottime proprietà vennero associate all'alto valore di entropia della soluzione solida, più stabile rispetto ai componenti allo stato puro e in grado di garantire un miglioramento delle proprietà meccaniche. Porre l'attenzione sul significato di questa nomenclatura potrebbe tuttavia distrarre l'attenzione dal vero obiettivo che ruota attorno a queste nuove leghe: trovare il potenziale scientifico e i benefici pratici che possono offrire materiali costituiti da molti elementi differenti, ognuno dei quali presente in maniera significativa.

È opportuno iniziare l'analisi delle leghe ad alta entropia da una valutazione della composizione chimica che influenza notevolmente la microstruttura e, di conseguenza, le proprietà meccaniche. Alcune di queste leghe sono costituite da una soluzione solida principale CFC (*cubica a facce centrate*) in grado di garantire duttilità, altre hanno una struttura CCC (*cubica a corpo centrato*) con eccellente resistenza, seppur mostrando minor plasticità. Bilanciare i contributi potrebbe mostrarsi essenziale al fine di ottenere una lega provvista, da un lato, di buona resistenza e, dall'altro, di buona duttilità. Elementi come il Niobio (di dimensioni atomiche maggiori rispetto ad altri elementi presenti usualmente), ad esempio, sono causa di grandi distorsioni del reticolo, che portano ad un aumento della resistenza di una lega. Nel formare un sistema di tipo CoCrFeNi-, il Niobio ha un'entalpia particolarmente negativa e contribuisce a formare una fase di Laves con struttura EC (*esagonale compatta*), che contribuisce ad incrementare resistenza a snervamento e a rottura della lega.

La fase di Laves incrementa con l'aumento del Niobio nella lega poiché il reticolo ha una struttura del tipo CO_2Nb-x con parametri cristallografici $a=0.4835\text{nm}$ e $c=0.7860\text{nm}$. Tuttavia, un aumento di questa fase implica una diminuzione della plasticità della lega.



Il bilanciamento dei contributi dei costituenti della lega è di primaria importanza al fine di ottenere un materiale con le proprietà richieste.

Un altro fattore che influenza notevolmente il materiale risultante è il tipo di produzione. I tradizionali metodi dovrebbero essere superati per poter ottenere risultati ottimali. La produzione di leghe ad alta entropia si basa sulla combinazione di MA (*Mechanical Alloying*) e un processo di consolidamento. MA è una tecnica di lavorazione che prevede saldature a freddo, fratture e risaldature di polveri metalliche, portando così ad un incremento della solubilità degli elementi. La SPS (*Spark Plasma Sintering*) è un processo di consolidamento che permette, mediante compattazione, l'ottenimento di una microstruttura più raffinata.

Leghe a base di Cobalto vengono realizzate a partire dalle polveri attraverso l'introduzione del vuoto tramite atomizzatore con gas Argon. Utilizzando questo tipo di preparazione per una lega CoCrFeNiNb (o CoCrFeNiMn) possiamo ottenere una microstruttura a grani ultrafini composta da una soluzione solida con struttura FCC, una fase di Laves EC, e particelle nano-cristalline di ossidi di cromo Cr₂O₃.

Le proprietà che si riescono ad ottenere si mantengono ad elevate temperature, motivo per cui le leghe ad alta entropia potrebbero ben prestarsi ad un ampio range di applicazioni. Vari sono i campi di impiego per i quali le leghe ad alta entropia potrebbero risultare efficienti. Nelle seguenti pagine verranno dunque presi in considerazione i vari ambiti, ad esempio nel campo dell'ingegneria aerospaziale e biomedicale.

Quattro effetti per descrivere le leghe ad alta entropia

Per descrivere le leghe ad alta entropia vengono spesso utilizzati quattro effetti principali ("core effect"). Tre di questi sono ipotesi e il quarto, l'effetto 'cocktail', esprime una differente caratterizzazione delle HEAs. Si prendano dunque in considerazione le seguenti condizioni:

1. *Effetto alta entropia*: una lega costituita da 5 o più elementi ha un'entropia maggiore rispetto agli stessi costituenti allo stato puro, favorendo la formazione di una fase solida contro la formazione di composti intermolecolari. Ad alte temperature, in particolare, l'aumento del fattore entropia comporta una diminuzione dell'energia libera di Gibbs, senza modificazioni sul fattore entalpia.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

2. *Effetto distorsioni del reticolo*: nella formazione di un reticolo cristallino complesso gli atomi hanno dimensioni differenti che comportano severe distorsioni del reticolo, più accentuate rispetto alle tradizionali leghe. L'incertezza sulla posizione degli atomi da queste distorsioni

contribuisce all'aumento dell'entropia della lega, alla diminuzione dei picchi risultanti da una diffrazione a raggi X, all'aumento di durezza e alla riduzione di conduttività elettrica e termica. L'aumento delle distorsioni diminuisce il movimento di ulteriori dislocazioni portando ad un rafforzamento della struttura solida.

3. *Effetto lenta diffusione*: nelle leghe ad alta entropia la diffusione avviene molto lentamente. Questa ipotesi si basa sull'osservazione della formazione di nano cristalli e fasi amorfe durante la solidificazione. Immaginando un reticolo formato da più elementi differenti, un atomo che si diffonde da un punto ad un altro troverà un ambiente del tutto diverso da quello del punto precedente, con elementi diversi nei punti vicini e quindi un diverso quantitativo di energia potenziale.
4. *Effetto "cocktail"*: indica il paragone delle leghe ad alta entropia con una "miscela" sinergica con proprietà imprevedibili e migliori della somma delle parti. Questo termine viene usato per diverse classi di leghe, ognuna con composizioni concentrate e complesse. Questo ultimo effetto non è un'ipotesi, ma una proprietà di questi materiali che ricorda di tener sempre in considerazione la possibilità che queste combinazioni di elementi potrebbero non dar risultati lineari, ma risultati inusuali e migliori di quanto ci si aspetti.

MATERIALI DEL FUTURO – Applicabilità delle leghe ad alta entropia

Leghe ad alta entropia per l'ingegneria aerospaziale

L'industria dell'ingegneria aerospaziale è in continuo cambiamento, con lo sviluppo di nuove tecniche e nuovi materiali che possano ridurre i consumi di carburante, ridurre rumore ed emissioni dannose. Il fine ultimo per la riduzione delle quantità di carburante necessarie è la ricerca di nuovi materiali a bassa densità che permettano di abbassare il peso globale della struttura. Nuovi materiali dovrebbero essere in grado di garantire ottime prestazioni a temperature estremamente elevate.

Oggi l'ingegneria aerospaziale si fonda sull'utilizzo di differenti classi di materiali, principalmente leghe di titanio o di nichel, alcuni acciai e leghe di alluminio. La scelta del materiale dipende fortemente dal peso e dalle temperature di esercizio.

- Le varie tipologie di *acciaio*, seppur in grado di resistere ad erosione, ossidazione o ad elevate temperature, non sempre soddisfano simultaneamente le condizioni di leggerezza e forza richieste.
- Le *leghe di alluminio* sono in grado di garantire un'ottima (bassa) densità: l'alluminio puro ha una densità di 2.7 g/cm^3 . Tuttavia, le applicazioni per queste leghe sono limitate causa l'impossibilità di resistere ad elevate temperature: le temperature di esercizio non possono superare i $200\text{-}250^\circ\text{C}$, non confrontabili con i circa 1500°C che si raggiungono nella camera di combustione di un motore a reazione.
- Le *leghe di titanio* hanno un ottimo rapporto resistenza – peso, buona resistenza a fatica, a corrosione, sicuramente migliori rispetto ad acciai e leghe di alluminio. Il loro utilizzo è tuttavia limitato a causa della bassa resistenza a fatica meccanica e ad impatto di oggetti estranei. Vengono per lo più utilizzate nelle componenti ai quali non è richiesto il raggiungimento di temperature estreme.
- Le *superleghe di nichel* vengono utilizzate per la loro capacità di resistere ad elevate temperature (superiori ai 550°C) e per la loro bassa densità e leggerezza. Nonostante ciò, le temperature estreme e i continui movimenti ciclici e traslazionali delle parti rendono inevitabile l'impossibilità di utilizzo esteso di questi materiali. Ad oggi le leghe a base di Nichel sono spesso la prima scelta per le parti calde dei motori.

Al di fuori dei materiali metallici, ultimamente il campo aerospaziale vede anche l'utilizzo di ceramici, composti intermetallici e compositi (a matrice ceramica).

- I *materiali ceramici avanzati*, come Al_2O_3 e SiC , garantiscono alta resistenza a calore, rendendosi interessanti per la realizzazione delle parti calde dei motori. Sono inoltre molto

più leggeri ed economici rispetto alle superleghe. Vengono per lo più utilizzati come rivestimenti di parti esposte ad alte temperature. Tuttavia, la loro fragilità li rende inutilizzabili in maniera più significativa.

- Molti tipi di *compositi* (a matrice ceramica) sembrerebbero interessanti per l'industria dell'ingegneria aerospaziale, garantendo eccellente durezza e la possibilità di resistere a temperature estreme. Tuttavia, ci sono ancora problemi legati alla durabilità, all'affidabilità, alla produzione e costi di questi materiali.

Analizzati gli svantaggi dei materiali sopra citati, si è in grado di confrontare questi risultati con i benefici garantiti dalle leghe ad alta entropia e di affermare i motivi per cui queste ultime si presterebbero bene come materiali in campo aerospaziale.

Comparate alle leghe attualmente in commercio, le leghe ad alta entropia mostrano notevoli proprietà, specialmente ad elevate temperature. Un fattore che mette in luce le potenzialità di queste leghe è sicuramente la loro bassa densità nonostante il grande ammontare di elementi differenti. Le superleghe a base di nichel sono molto dipendenti dal Nichel stesso con un'alta densità, ma un incremento di alluminio nella stessa lega porterebbe ad una significativa diminuzione della stessa.

La densità di una lega può essere calcolata attraverso la seguente relazione:

$$\rho_{mix} = \frac{\sum_i X_i A_i}{\sum_i \frac{X_i A_i}{\rho_i}}$$

Dove:

- A_i : peso atomico dell'elemento i-esimo;
- ρ_i : la densità dell'elemento i-esimo.

La densità può essere utilizzata per calcolare la tensione di snervamento specifica SYS (tensione di snervamento diviso la densità). I valori di SYS calcolati a differenti range di temperatura mostrano notevoli riduzioni ad alte temperature.

Una tale riduzione di peso è qualcosa di molto ricercato nell'industria aerospaziale poiché una densità inferiore significa un peso del motore inferiore, che a sua volta riduce le sollecitazioni sull'ala che trasporta il motore che può portare a una maggiore riduzione del peso totale, il che significa una minore quantità di carburante necessaria in totale.

Queste caratteristiche, specialmente ad elevate temperature, inseriscono le leghe ad alta entropia nel campo di ricerca di nuovi materiali. Nonostante questo, ci sono ancora alcuni problemi irrisolti prima

che possano essere effettivamente usate nel campo dell'aerospaziale. La complessità di queste leghe implica variazioni significative delle proprietà a seconda delle condizioni di lavoro e della composizione stessa. Vengono dunque analizzate alcune proprietà o problemi non ancora pienamente risolti in vista di un possibile utilizzo delle leghe ad alta entropia, quali: resistenza a fatica e a scorrimento, resistenza a ossidazione, proprietà termiche

Ossidazione

Nel campo aerospaziale la resistenza all'ossidazione ha un ruolo significativo, eppure raramente è un fattore limitante in quanto, generalmente, le leghe di interesse hanno un'ottima resistenza all'ossidazione.

Leghe contenenti alluminio o cromo, ad esempio, in alta concentrazione, hanno buona resistenza all'ossidazione. L'attenzione si sposta però sulle leghe ad alta entropia refrattarie e occorre tener conto della nota bassa resistenza ad ossidazione degli elementi refrattari.

Proprietà termiche

L'ottima resistenza ad elevata temperatura delle leghe ad alta entropia è già nota. Un'ulteriore analisi dovrebbe tener conto dei possibili cambiamenti del coefficiente di dilatazione termica (CTE) a temperature notevoli. Considerazioni ulteriori si rendono necessarie per poter considerare le leghe ad alta entropia nella produzione di rivestimenti di parti. Un altro fattore da tener in considerazione è sicuramente la stabilità termica delle leghe ad alta entropia. Questa dipende dal tipo di preparazione della lega e dalla conseguente lenta diffusione.

In conclusione, le leghe ad alta entropia sono un nuovo e promettente tipo di lega, con notevoli proprietà. Volendo riassumere, l'alta entropia della soluzione, distorsioni reticolari, lenta diffusione ed effetto "cocktail" portano le leghe ad alta entropia al centro dell'attenzione, con un'accurata analisi al bilanciamento degli elementi che le compongono al fine di creare un materiale che possa garantire bassa densità ed alta resistenza ad elevata temperatura, in accordo con i requisiti dell'ingegneria aerospaziale. L'alta resistenza è attribuita alle distorsioni reticolari, ma anche alle diffusioni di alcuni elementi non formanti una nuova fase. Le leghe ad alta entropia mostrano inoltre alta resistenza ad usura, alta durezza. Non sono ancora apprese appieno proprietà legate a resistenza a fatica, ossidazione e corrosione.

Verranno dunque ora presi in analisi alcuni ruoli che le leghe ad alta entropia potrebbero assumere. Nel campo aerospaziale potrebbero essere sottoposte a valutazione per la produzione di componenti strutturali (strutture portanti), scudi termici o elementi, costituenti o ausiliari, dei motori a reazione.

Componenti strutturali

Le proprietà principali da considerare volendo utilizzare le leghe ad alta entropia per le strutture portanti sono resistenza a snervamento/rottura, fatica termo-meccanica, rigidità e resistenza ad ossidazione. È noto come le migliori proprietà legate alla fatica si ottengono con strutture basate sul sistema CFC. Un ingrossamento dei grani dovrebbe generalmente aumentare la resistenza a scorrimento delle leghe ad alta entropia. D'altro canto, resistenze più alte si hanno con grani fini e da un indurimento per precipitazione. Per quanto concerne la resistenza ad ossidazione, Cromo e Alluminio rientrano tra quegli elementi che incrementano la probabilità di resistere a corrosione.

In accordo con questo, un materiale da utilizzare come componente strutturale dovrebbe avere una fase singola CFC per avere buone proprietà di resistenza a fatica e dovrebbe contenere Alluminio e Cromo per incrementare resistenza a ossidazione. La dimensione dei grani della lega deve tener conto sia della resistenza a scorrimento che della resistenza a snervamento e a rottura. Una potenziale lega ad alta entropia potrebbe essere AlCoCrFeNiMn, preferibilmente con una bassa concentrazione di Alluminio, per avere solo struttura CFC, e una bassa concentrazione di Molibdeno, affinché non si formino ulteriori fasi.

Le leghe ad alta entropia potrebbero rimpiazzare i materiali che costituiscono i componenti strutturali più caldi della camera di combustione e della cassa di scarico della turbina, ma anche componenti in uscita dalla turbina stessa (nozzle e coni), oggi prodotti con pesanti leghe di Nichel.

I reattori nucleari moderni funzionano a temperature più elevate rispetto al passato. Il futuro del nucleare è condizionato dal trovare materiali come le leghe ad alta entropia in grado di sostituire al più presto i comuni acciai, seppur, ad oggi, dispendioso in termini di tempo e denaro.

Nozzle e coni

Le parti finali del motore a reazione (nozzle e cono), ad oggi, vengono prodotte con leghe di Alluminio o si ricorre all'utilizzo di superleghe che garantiscano maggior durezza. La ricerca sui materiali per assolvere queste funzioni si incentra su materiali compositi a matrice ceramica. Tuttavia, questi ultimi sembrerebbero limitati riguardo stabilità e leggerezza.

Le leghe ad alta entropia in questo caso assicurerebbero maggior stabilità termica, resistenza a scorrimento e leggerezza. Le prime due proprietà sarebbero garantite da una soluzione solida a singola fase e da un ingrossamento dei grani. Per raggiungere una densità il più bassa possibile si potrebbero unire elementi leggeri.

Scudi termici

Le proprietà principali da considerare volendo utilizzare le leghe ad alta entropia per gli scudi termici sono stabilità termica, lavorabilità con buona resistenza allo scorrimento e proprietà legate all'ossidazione. In accordo con le conoscenze di base del settore, i materiali degli scudi termici dovrebbero avere una soluzione solida a fase singola per conferire un'ottima stabilità termica. Resistenza a scorrimento migliore si ha con ingrossamento dei grani, resistenza ad ossidazione si ha con inclusioni di Alluminio e Cromo. Avere grani fini incrementerebbe altre proprietà come conduttività termica, ma in questo caso si dà priorità alle proprietà legate allo scorrimento. Un sistema AlCoCrFeNi sembrerebbe rispettare questi requisiti.

Leghe ad alta entropia per applicazioni criogeniche

Il continuo sviluppo di scienza e tecnologia contribuisce ad incrementare l'importanza di scoprire nuovi materiali in grado di lavorare anche a temperature estremamente basse. Le proprietà di un materiale possono cambiare drasticamente se posto a temperature criogeniche e si rende opportuno analizzarle al fine di portare nuovi materiali performanti in ambito medico o, ancora una volta, aerospaziale.

Studi sperimentali stanno dimostrando che le leghe ad alta entropia hanno eccellenti proprietà meccaniche anche a bassa temperatura, nonostante ci siano ancora problemi che devono essere risolti. In primo luogo, occorrono ulteriori ricerche riguardanti i risultati ottenibili con differenti trattamenti termici. In secondo luogo, ottime proprietà meccaniche dovrebbero essere affiancate ad altri fattori come la resistenza a corrosione, ossidazione o la capacità di lavorazione delle leghe stesse.

Si analizzano in maniera sistematica le proprietà meccaniche eccellenti che le leghe ad alta entropia assicurano: elevata resistenza a trazione, elevata tenacità, elevata resistenza agli urti.

Forza e plasticità

Il principale requisito per materiali utilizzabili a temperature criogeniche è avere una resistenza e rigidità sufficienti pur minimizzando il peso totale della struttura.

Un ruolo significativo è svolto dalle strutture cristalline delle leghe ad alta entropia. Leghe con una struttura CCC sono molto resistenti ma hanno bassa plasticità. Tuttavia, queste leghe sono estremamente fragili a basse temperature. Leghe con una struttura FCC hanno alta plasticità ma bassa resistenza.

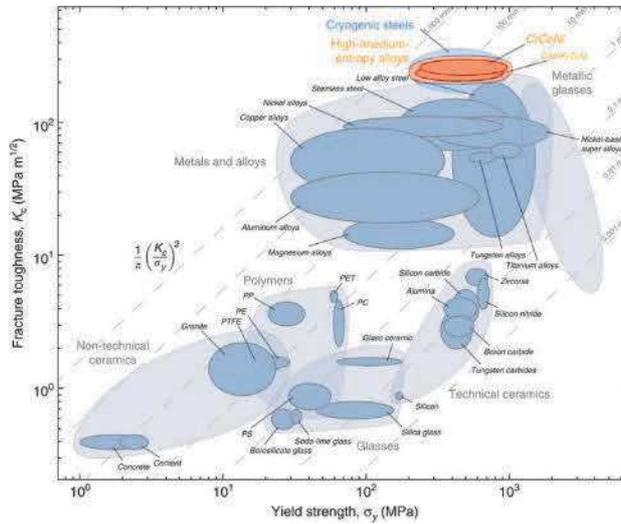
Studi sulla lega ad alta entropia CoCrFeNiMn mostrano tensioni di snervamento molto dipendenti dalla temperatura. Questa dipendenza è tanto più accentuata a temperature estremamente basse. Al diminuire della temperatura, il limite di snervamento della lega aumenta rapidamente con un incremento della duttilità che contribuisce al meccanismo di deformazione.

In generale, la resistenza meccanica di una lega ad alta entropia tende ad aumentare con temperature estremamente basse senza alterare le proprietà plastiche.

Tenacità

La tenacità alla frattura mostra la capacità di una lega di resistere alla propagazione di cricche. Quando interviene una forza esterna, quanto maggiore è la tenacità tanto maggiore sarà la dimensione

critica che la cricca dovrà raggiungere affinché il materiale diventi instabile. Il fattore tenacità è di fondamentale importanza per impedire che una frattura instabile interna possa provocare danni fatali. Come visto, la resistenza a snervamento aumenta al diminuire della temperatura. Per quanto riguarda la tenacità delle leghe ad alta entropia non cambia molto con la temperatura.

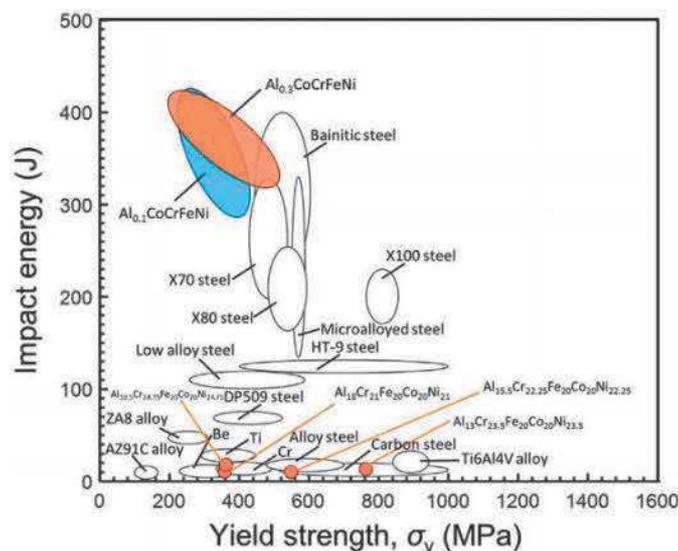


Andamento della tenacità alla frattura in funzione della tensione di snervamento.

Resistenza agli urti

Nelle applicazioni criogeniche, si rende necessario valutare la resistenza all’impatto dei materiali. Maggiore è la resistenza all’impatto, maggiore è l’energia assorbita dallo stesso, dunque migliore è la capacità del materiale di resistere agli urti.

Le leghe ad alta entropia, CoCrFeNiMn ad esempio, mostrano valori di energia assorbita significativamente migliori dei materiali tradizionali (acciai inossidabili o leghe di titanio).



Andamento energia accumulata all’impatto in funzione della tensione di snervamento.

Leghe ad alta entropia per applicazioni biomediche

I biomateriali metallici si stanno sviluppando velocemente, affiancandosi a nuovi tipi di leghe. La ricerca in ambito biomedicale sta volgendo lo sguardo su nuovi biomateriali metallici con proprietà meccaniche e biocompatibilità superiori, con lo scopo di soddisfare futuri requisiti in questo campo. Tra questi materiali troviamo lo sviluppo delle leghe ad alta entropia.

Le leghe ad alta entropia mostrano eccellenti proprietà meccaniche, elettriche ed elettrochimiche. Questo le rende una valida alternativa per applicazioni biomediche. In particolare, una corretta scelta degli elementi chimici può simultaneamente rendere possibile proprietà meccaniche migliori e ottime resistenza a corrosione e biocompatibilità. Si renderebbero partecipi di una nuova classe di materiali metallici fruibili nell'ingegneria biomedica.

Combinando il concetto HEAs con la necessità di garantire la biocompatibilità della lega sono state progettate leghe biocompatibili ad alta entropia. Sono riportati i risultati per quanto riguarda la produzione e il collaudo di leghe ad alta entropia nei sistemi TiNbTaZrMo, TiNbTaZrFe, TiNbTaZrW, TiNbTaZrCr e TiNbTaZrHf aventi caratteristiche di deformabilità e biocompatibilità superiori al Titanio puro, considerato il meno citotossico tra tutti i metalli.

Nei test di osteointegrazione, gli osteoblasti che formano sulla superficie della lega mostrano una morfologia diffusa, migliore di quanto si ottenga per un acciaio austenitico inossidabile. I risultati indicano che gli osteoblasti hanno una maggiore tendenza a svilupparsi, formando una matrice ossea, sulla lega ad alta entropia TiNbTaZrMo, con o senza trattamento di tempra.

Questi risultati indicano chiaramente che le leghe ad alta entropia possono costituire una nuova classe di biomateriali metallici con eccellenti caratteristiche. Il Molibdeno è il principale elemento refrattario, già presente nei biomateriali metallici convenzionali, che permette di raggiungere tensioni elevata garantendo deformabilità.

Negli ultimi anni si è avuta inoltre una crescente necessità di produrre stents che assolvano la funzione dei vasi sanguigni. Al riguardo, oltre alle leghe di titanio, sono state studiate leghe ad alta entropia quali CoCrFeNiMn e AlCoCrFeNi.

CoCrFeNiMn è una lega ad alta entropia equiatomica, scoperta per la prima volta da Cantor, molto stabile, composta da una singola fase solida con struttura cristallina FCC. Inoltre, possiede invidiabili proprietà meccaniche, quali alta plasticità, duttilità e resistenza allo strappo.

La lega ad alta entropia CrCoFeMoMnNiNb, microlegata al Ta, Ti o Zr ha caratteristiche meccaniche eccezionali: tensioni di compressione maggiori di 2000MPa, grande capacità di deformazione,

stabilità chimica, bassa citotossicità rispetto alle classiche leghe utilizzate per dispositivi medici (CoCr o CoCrMo).

Sono stati riportati una serie di risultati caratterizzanti le leghe ad alta entropia biocompatibili CrFeMoNbTaTiZr, CrFeMoNbTaTi, CrFeMoNbTaZr, CrFeMoNbTaZr, CrFeMoTaTiZr, CrFeTaNbTiZr, CrTaNbTiZrMo e FeTaNbTiZrMo.

Tutte le leghe sono state prodotte in laboratorio, in un forno ad arco elettrico in atmosfera inerte di Argon. Dato che le leghe contengono elementi facilmente fusibili, alcuni dei componenti metallici non sono stati completamente fusi durante la lavorazione primaria. Le caratteristiche microstrutturali e la microdurezza delle leghe hanno subito modifiche a seguito dell'applicazione di trattamenti termici di omogeneizzazione. Alcune di queste leghe sperimentali sono state sottoposte a prove di resistenza alla corrosione in simulazioni di ambienti biologici e i risultati ottenuti sono incoraggianti.

Sono stati prelevati campioni dalle leghe biocompatibili ad alta entropia prodotte per effettuare l'analisi microstrutturale mediante microscopia elettronica e ottica. A seguito dell'esame metallografico, una parte significativa degli elementi chimici nella matrice delle leghe ad alta entropia mostra la formazione di una soluzione solida omogenea. Alcuni elementi, quali Cr, Zr, Fe e Nb, formano una soluzione solida comune omogenea, mentre altri sono difficili da fondere (Mo e Ta). Gli elementi chimici ad alta temperatura di fusione, come Ta e Mo, non risultano dunque completamente fusi. La grande differenza tra le temperature di fusione degli elementi chimici che costituiscono la lega può portare a fratture nella matrice metallica all'interfaccia tra i grani.

Il grado di eterogeneità chimica risulta dunque piuttosto alto a causa dell'associazione di elementi chimici con differenze significative di diametri atomici, da un lato, e di solubilità, dall'altro. Trattamenti termici potrebbero essere in grado di migliorare l'omogeneità della lega. L'obiettivo di una ricottura potrebbe essere quello di ridurre il livello di tensioni residue micro o macroscopiche. È dimostrato che la ricottura di omogeneizzazione combinata con un raffreddamento rapido consente valori migliori delle caratteristiche meccaniche.

Alcuni dei trattamenti termici applicati a leghe ad alta entropia possono portare a effetti di indurimento o ad una maggiore plasticità e tenacità, a seconda del valore della temperatura di riscaldamento, della durata effettiva di mantenimento a quelle temperature e della modalità di raffreddamento.

Un trattamento di tempra permette un aumento della deformabilità di una lega TiNbTaZrMo. Prima di applicare i trattamenti termici, gli elementi difficili da fondere (Ta, Nb e Mo) non si dissolvevano

completamente nel metallo fuso. Dopo il trattamento termico si è riscontrata una maggiore tendenza all'ossidazione negli elementi situati nello strato superficiale dei campioni, nonché la formazione di una fascia di lega omogeneizzata, a microstruttura dendritica, posta immediatamente al di sotto dello strato di ossido complesso. Sono stati infine analizzati gli effetti del trattamento termico sulla durezza della lega. Si riscontra un incremento di durezza fino ad un valor medio per una lega con sistema CrFeMoTaTiZr. Nelle zone adiacenti alla superficie la durezza si riduce a causa della diffusione degli elementi chimici durante il trattamento.

Analisi del modello tensionale (a compressione) di una lega equiatomica ad alta entropia

Tralasciando l'ambito di applicazione, si vuole da ultimo analizzare il modello di sollecitazioni che al meglio descrive il comportamento tensionale di una lega ad alta entropia.

La lega CoCrFeNiNb, preparata combinando MA e SPS, mostra una microstruttura a grani ultrafini composta da una fase solida CFC, una fase di Laves esagonale compatta (CO₂Nb—x) e particelle nanocristalline rotonde di ossidi di cromo Cr₂O₃, con diametro medio di 100nm. La fase solida è di tipo γ , caratterizzata dalla presenza diffusa di dislocazioni aggrovigliate e geminati. Le proprietà meccaniche che ne risultano sono eccellenti, migliori rispetto alle controparti prodotte con metodi tradizionali, e sono conservate anche quando il materiale viene esposto e mantenuto a temperature superiori ai 900K.

L'analisi della micrografia della HEA a 1273K permette di riconoscere facilmente i tre costituenti diversi: i grani CFC con difetti reticolari, dislocazioni, nanotwins deformati e presenza di particelle di una fase secondaria.

Il modello tensionale deve essere valutato sommando i contributi di tutti i costituenti della lega: soluzione solida, dislocazioni, geminati, bordi di grano, fase di Laves, ossidi di Cr e fasi secondarie.

$$\sigma_y (\text{CoCrFeNiNb} - \text{HEA}) = \sigma_0 + \sigma_{ss} + \sigma_d + \sigma_{HP} + \sigma_T + \sigma_{ssp} + \sigma_P$$

Dove:

- $\sigma_0 \cong 255 \text{MPa}$ (Co puro);
- σ_{ss} : contributo della fase solida;
- σ_d : contributo dalle dislocazioni;
- σ_{HP} : contributo dimensione dei grani (relazione di Hall-Petch);
- σ_T : contributo geminazione;
- σ_{ssp} : contributo della fase di Laves;
- σ_P : contributo ossidi.

Il contributo della *fase solida* sulle tensioni della soluzione viene dato da quegli elementi con dimensioni atomiche significative rispetto al Cobalto, che costituisce la matrice stessa. Valutando gli elementi costituenti, Cromo (1.66) e Niobio (1.98) contribuiscono al modello di sollecitazione.

$$\sigma_{ss}(\text{Cr}) = MGb\varepsilon_s^{1.5}\text{Cr}^{0.5}$$

$$\sigma_{ss}(\text{Nb}) = MGb\varepsilon_s^{1.5}\text{Nb}^{0.5}$$

Dove:

- M: fattore di Taylor pari a 3.06;
- G: modulo di taglio;
- b: vettore di Burger pari a 0.255nm;

Il contributo delle *dislocazioni* viene calcolato attraverso l'equazione,

$$\sigma_d = M\alpha Gb\rho_d^{0.5}$$

Dove:

- $\alpha = 0.2$;
- ρ_d : densità delle dislocazioni.

Il contributo dalle dimensioni dei *grani* è stabilito dalla relazione di Hall-Petch,

$$\sigma_{HP} = k_{HP}(D_y)^{-0.5}$$

Con:

- k_{HP} : costante di Hall-Petch;
- D_y : diametro equivalente dei grani.

Il contributo tensionale dei *geminati* può essere calcolato attraverso una relazione simile a quella relativa alla dimensione dei grani, nel modo seguente:

$$\sigma_T = k_{TB}(\lambda_{TB})^{-0.5}$$

λ_{TB} è la dimensione media dei geminati (in larghezza), valutato analizzando un alto numero di micrografie contenenti un numero significativo di esemplari.

Il contributo delle *fasi secondarie* dipende anch'esso dalle dimensioni e dai volumi occupati, in accordo con la relazione:

$$\sigma_{spp} = \frac{KM \ Gb}{(1 - \nu)^{0.5}(\lambda_{spp} - d_{spp})}$$

Con:

- ν : modulo di Poisson pari a 0.31;
- $K = 0.127$.

Nella lega sono presenti, oltre alla fase solida principale, anche la fase di Laves e ossidi Cr_2O_3 . Viene dunque analizzato anche il loro contributo al rafforzamento della microstruttura. Gli *ossidi* si trovano localizzati nelle giunzioni triple dei grani della fase gamma; le *fasi di Laves* sono distribuite ai bordi di grano della lega.

Queste due fasi sono differenti dalla fase γ sia dal punto di vista chimico, che meccanico, che cristallografico.

Il loro contributo è strettamente legato alla morfologia delle particelle, solida e regolare per la fase di Laves e sferica per gli ossidi, ma la presenza di queste particelle causa anche una mancata corrispondenza della microstruttura a causa del diverso coefficiente di dilatazione termica tra le particelle e la matrice. Questo induce una differenza di densità che contribuisce al rafforzamento, chiamato *contributo di espansione termica*.

Tutti i contributi calcolati vanno messi nell'equazione generata per valutare il modello di sollecitazione della lega equiatomica ad alta entropia.

Si ottiene un valore di σ totale che poco discosta dal valore che sperimentalmente si ottiene a temperatura ambiente.

I contributi principali sono dati dalla fase γ e da alcune caratteristiche della microstruttura, quali dimensione dei grani, geminati, dislocazioni e fasi secondarie.

Si può concludere affermando che la lega equiatomica ad alta entropia CoCrFeNiNb preparata dalla combinazione di MA e SPS presenta i seguenti risultati:

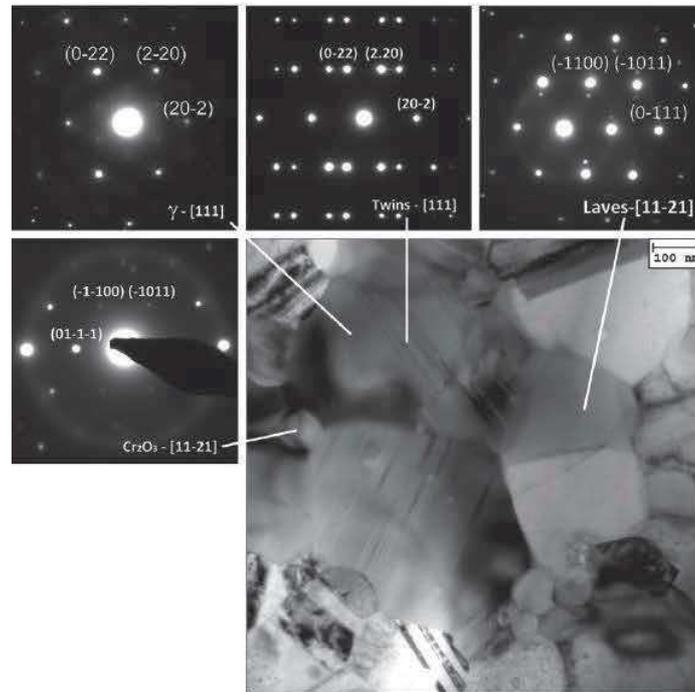
- La microstruttura consiste in grani fase gamma, fase di Laves e ossidi di cromo intergranulari.
- La produzione mediante MA-SPS con compattazione a 1273K mostra eccezionali proprietà di compressione raggiungendo grandi valori di tensione.
- Stabilità termica è data dalla presenza di Laves e ossidi che ostacolano la crescita del grano.
- Il più grande contributo è dato dalla fase solida γ , dimensione dei grani, dislocazioni e geminati.

In merito al contributo tensionale dei geminati si può affermare essere inversamente proporzionale rispetto alla larghezza degli stessi. Ottenere una lega con geminati di larghezze inferiori comporterebbe un aumento delle tensioni di resistenza a compressione e dunque migliori proprietà meccaniche resistenza.

A riguardo, si riportano i risultati sperimentali sull'analisi di micrografie di leghe CoCrFeNiMn, CoCrFeNiNb e della loro combinazione realizzata con gli stessi metodi di produzione.

ANALISI SPERIMENTALE - Introduzione alla sperimentazione

La microstruttura di una lega ad alta entropia, preparata con MA + SPS e compattata a 1273K, si presenta nel seguente modo.



È possibile riconoscere una matrice solida CFC, la fase di Laves EC e particelle rotonde di ossidi. Nella matrice solida si può riconoscere una fase γ caratterizzata dalla presenza diffusa di dislocazioni e geminati.

La seguente sperimentazione pone l'attenzione sulle dimensioni dei geminati (*twinning*) in due leghe equiatomiche ad alta entropia a base di Cobalto (CoCrFeNiMn e CoCrFeNiNb) e della loro combinazione dalle polveri (CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb), al fine di valutare il contributo degli stessi nel rafforzamento della microstruttura.

La deformazione plastica dei metalli si manifesta comunemente nei geminati. La geminazione è un modo di deformazione plastica che, a livello cristallino, corrisponde ad una traslazione dei piani parallelamente gli uni sugli altri di una quantità proporzionale alla distanza dal piano di geminazione. Il cristallo deformato diviene simmetrico del cristallo non deformato rispetto al piano di geminazione. Dunque, un geminato è una regione nella quale si ha l'immagine speculare della struttura dalle due parti del bordo.

Come preannunciato, la geminazione contribuisce al rafforzamento microstrutturale di un materiale metallico. In particolare, la resistenza meccanica a compressione di una lega metallica è inversamente proporzionale alla dimensione dei geminati stessi, come mostra la seguente relazione:

$$\sigma_T = k_{TB}(\lambda_{TB})^{-0.5}$$

Viene dunque effettuata un'analisi dimensionale che permetta il confronto degli sforzi tensionali delle leghe prese in considerazione, partendo da misurazioni su micrografie ottenute mediante microscopia elettronica.

I. *Microscopia elettronica*

La microscopia elettronica è una potente tecnica che permette la caratterizzazione di materiali in scala nanometrica. Questa si rende necessaria nelle scienze dei materiali al fine di valutare al meglio le correlazioni tra microstruttura e proprietà del materiale in esame.

Il microscopio elettronico ha un altissimo potere risolutivo e utilizza un filamento di tungsteno come sorgente di elettroni che, colpendo il campione in osservazione, subiscono il fenomeno della diffrazione. A seconda della densità o dello spessore della parte analizzata, l'immagine risultante sarà più o meno scura.

Le micrografie analizzate rappresentano ingrandimenti che permettono di analizzare individui di dimensioni tra i 2 e i 10.000 nm circa.

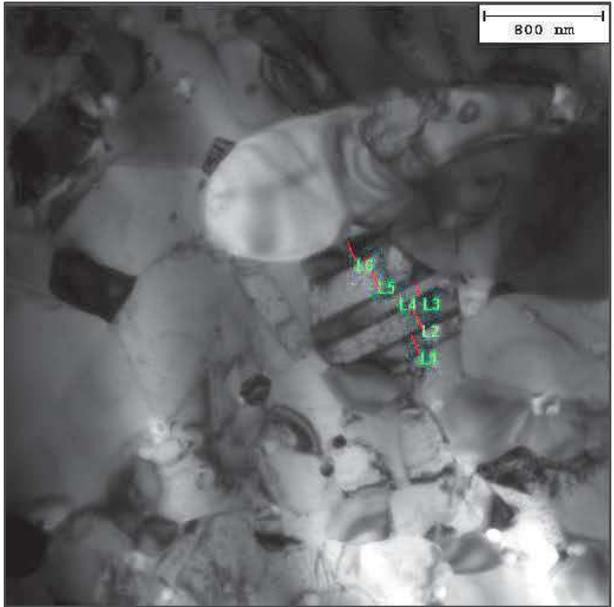
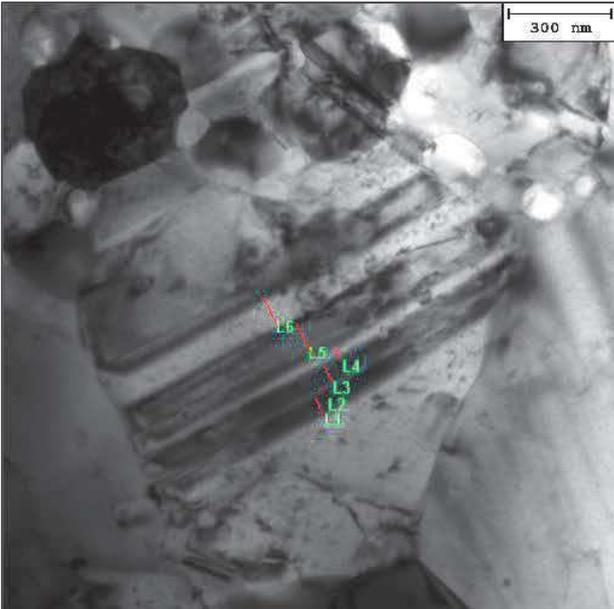
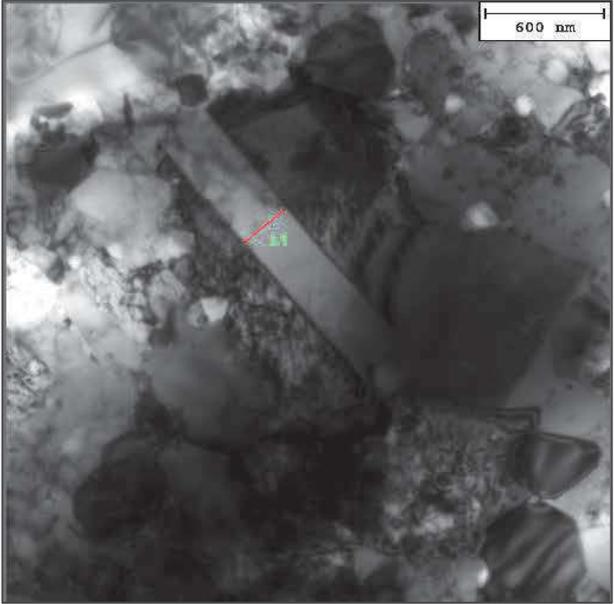
II. *Misurazioni su larghezze di geminati λ_{TB} [nm]*

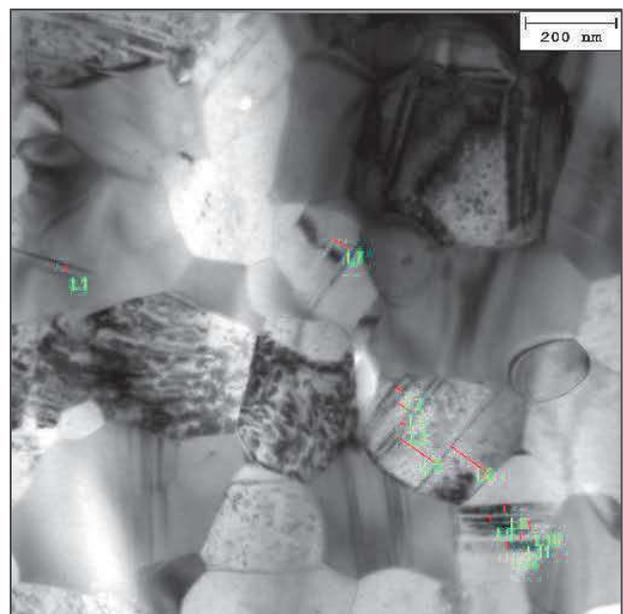
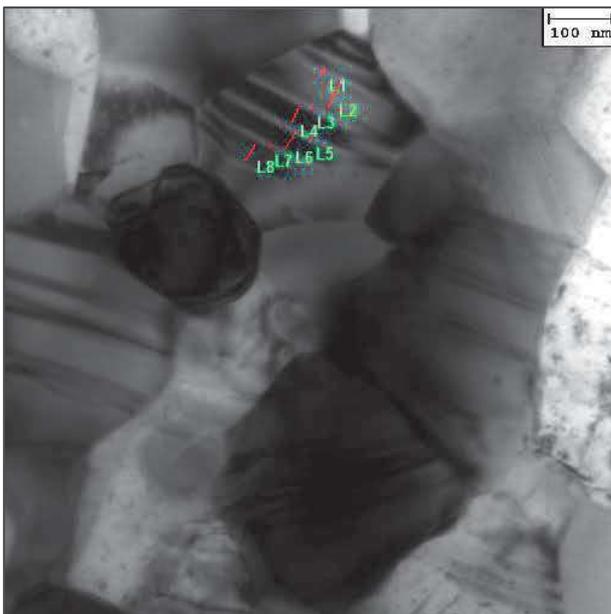
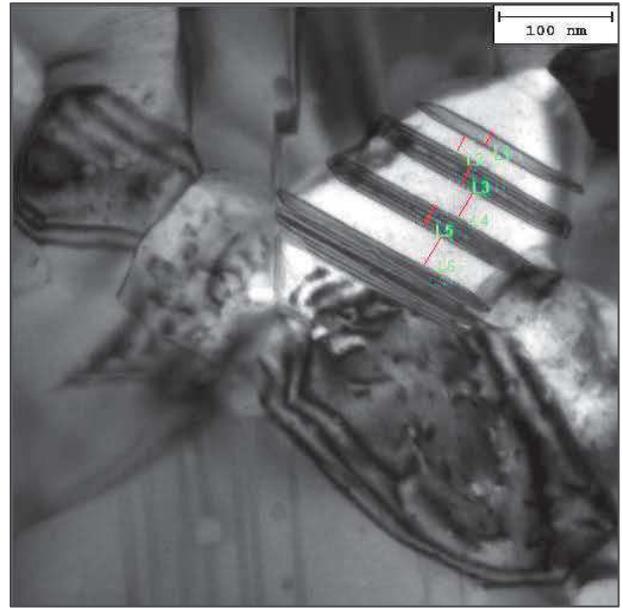
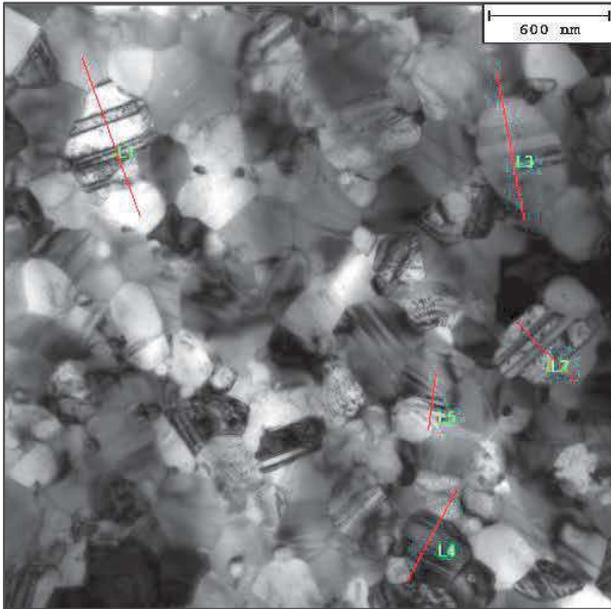
Le micrografie rilevate in laboratorio mediante microscopia elettronica sono state analizzate al fine di calcolare e analizzare le dimensioni dei geminati nelle leghe ad alta entropia di interesse. Le misurazioni sono state effettuate mediante l'utilizzo dei software ImageJ e Image Pro Plus, per analisi di immagini in 2D, in laboratorio. In particolare, sono state effettuate almeno 50 misurazioni per ogni tipo di lega analizzata.

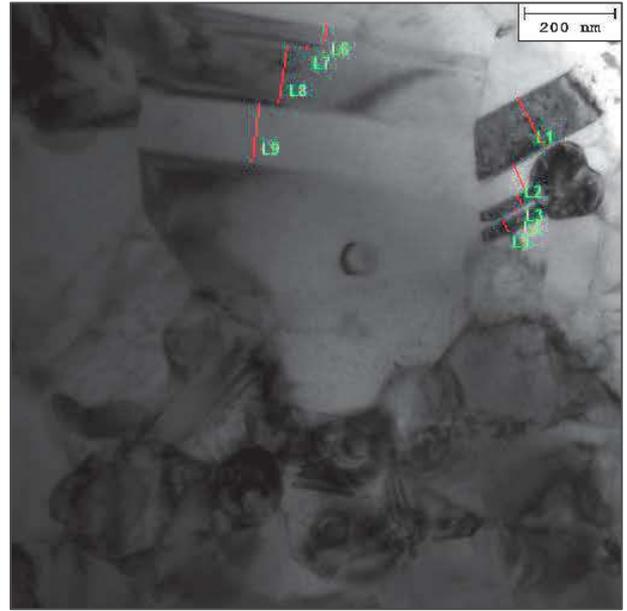
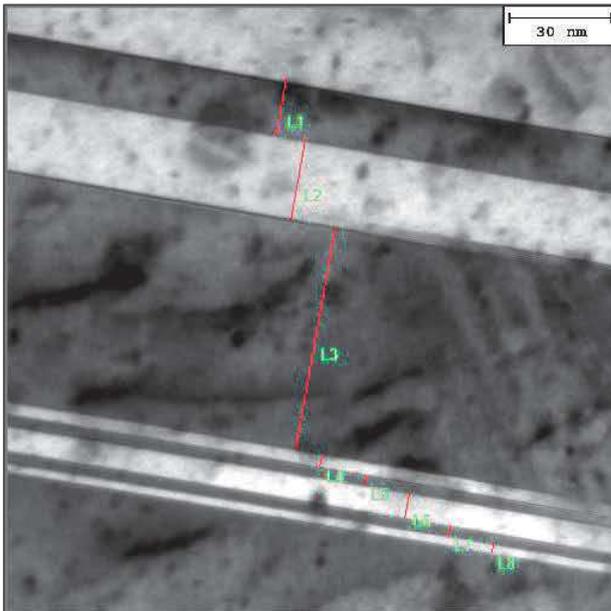
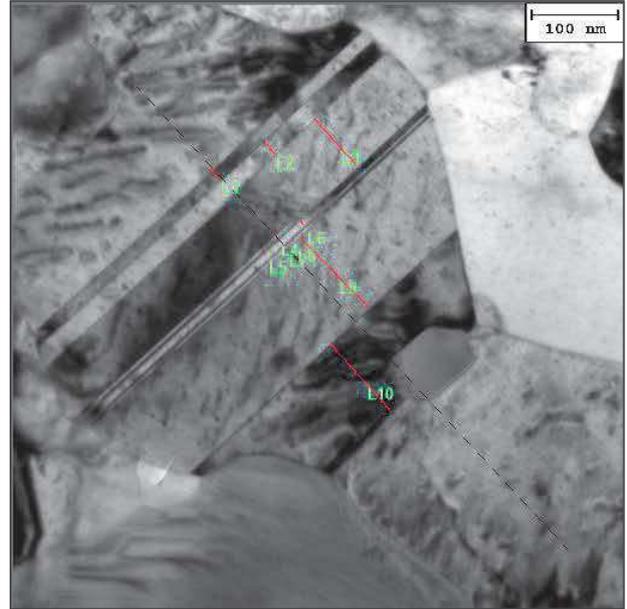
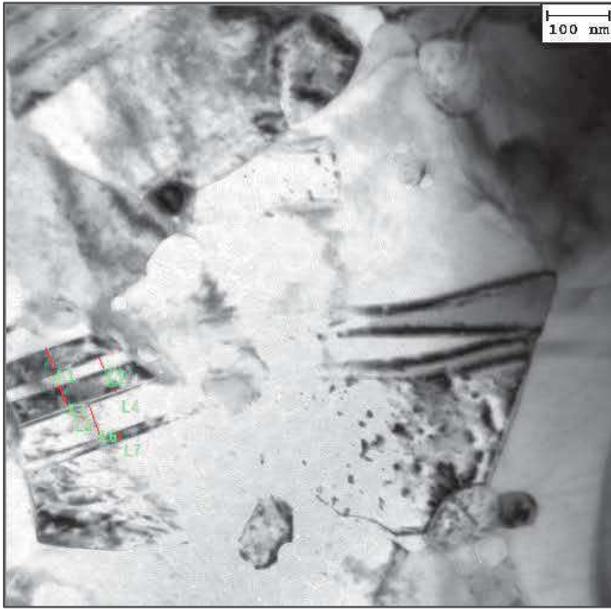
Si riportano alcuni esempi visivi di come le micrografie sono state sottoposte a osservazione.



CoCrFeNiMn (1)

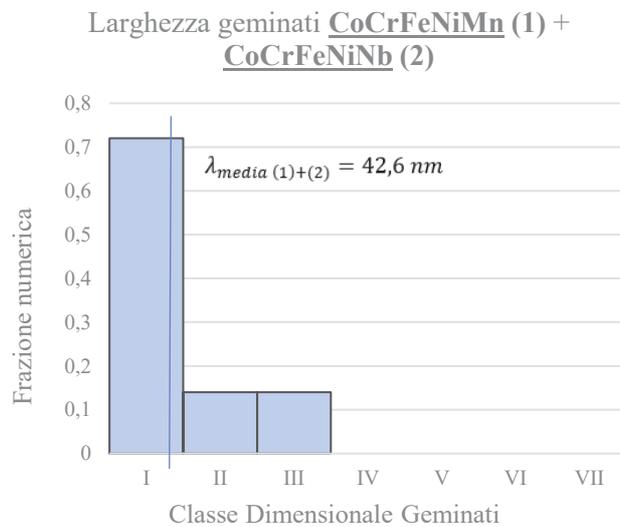
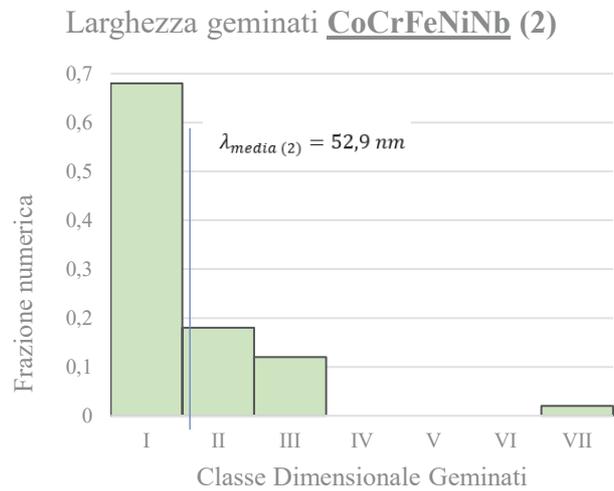
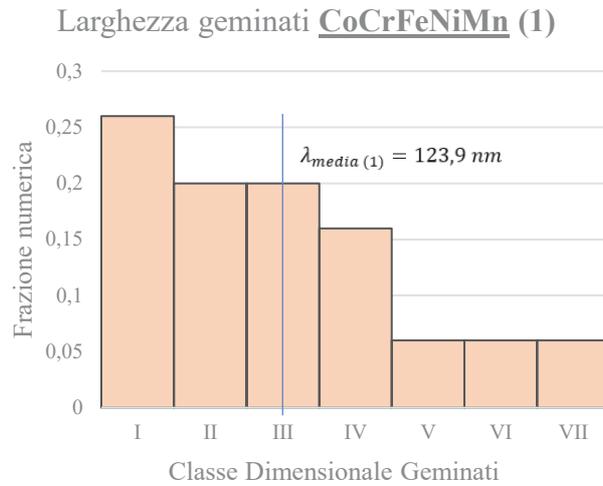


CoCrFeNiNb (2)

$CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb$ (1)+(2)

III. Andamento delle misurazioni effettuate [nm]

Classe Dimensionale	Intervallo Dimensionale
I	da 1 a 49
II	da 50 a 99
III	da 100 a 149
IV	da 150 a 199
V	da 200 a 249
VI	da 250 a 299
VII	>300



Le misurazioni effettuate sono state analizzate statisticamente tramite Excel e hanno permesso la creazione degli istogrammi sopra riportati, portando ai seguenti risultati:

- Larghezza *media* geminati:

$$\lambda_{media (1)} = 123,9 \text{ nm}$$

$$\lambda_{media (2)} = 52,9 \text{ nm}$$

$$\lambda_{media (1)+(2)} = 42,6 \text{ nm}$$

- *Mediana*: valore assunto dalle unità statistiche che si trovano nel mezzo della distribuzione.

$$m_{(1)} = \sim 150 \text{ nm}$$

$$m_{(2)} = \sim 75 \text{ nm}$$

$$m_{(1)+(2)} = \sim 75 \text{ nm}$$

- *Errore assoluto*: valutato come percentuale di errore tra la mediana e la larghezza media dei geminati.

$$\varepsilon_a^{(1)} = 18\%$$

$$\varepsilon_a^{(2)} = 30\%$$

$$\varepsilon_a^{(1)+(2)} = 43\%$$

Possiamo affermare che la lega (2) ha una media larghezza dei geminati notevolmente inferiore rispetto alla (1), nonostante, statisticamente parlando, le misurazioni effettuate per la lega (1) si discostino in maniera meno significativa dal valore della media stessa.

La lega (1)+(2) mostra valori dimensionali dei geminati inferiori nei confronti di entrambe le leghe sin ora analizzate. L'attenzione può dunque spostarsi sulla considerazione degli effettivi benefici che una geminazione con dimensioni inferiori può portare nel rafforzamento tensionale di una lega ad alta entropia. Si valutino gli sforzi tensionali legati a questo fenomeno con particolare riguardo alla miscelazione delle due leghe di partenza, CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb.

Si prenda, ancora una volta, in considerazione il modo in cui le dimensioni dei geminati contribuiscono al rafforzamento tensionale all'interno della lega.

$$\sigma_T = k_{TB}(\lambda_{TB})^{-0.5}$$

Al fine di valutare i valori di σ_T (*twinning*) si rende necessaria la conoscenza della costante di proporzionalità che lega le due variabili in gioco. Studi recenti hanno portato a considerare $k_{TB} = 35 \text{ MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ sia per la lega CoCrFeNiMn (1) che per CoCrFeNiNb (2). Essendo la terza lega analizzata (precedentemente denominata (1)+(2)) semplice combinazione delle polveri delle prime due, si faccia lecitamente uso dello stesso valore della costante di proporzionalità anche per CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb, senza commettere errori grossolani.

Si proceda dunque alla valutazione degli sforzi nel seguente modo:

$$\sigma_{T(1)} = k_{TB}(\lambda_{media(1)})^{-0.5}$$

$$\sigma_{T(2)} = k_{TB}(\lambda_{media(2)})^{-0.5}$$

$$\sigma_{T(1)+(2)} = k_{TB}(\lambda_{media(1)+(2)})^{-0.5}$$

Considerando larghezze e incertezze sulle misure pari a:

$$\lambda_{media(1)} \pm \Delta\lambda_{(1)} = 123,9 \text{ nm} \pm 18\%$$

$$\lambda_{media(2)} \pm \Delta\lambda_{(2)} = 52,9 \text{ nm} \pm 30\%$$

$$\lambda_{media(1)+(2)} \pm \Delta\lambda_{(1)+(2)} = 42,6 \text{ nm} \pm 43\%$$

IV. APPENDICE: Propagazione dell'errore

Si rende opportuno sottolineare come i valori di λ , spesso e a volte anche in maniera significativa, si discostano dal valore della media, come indicato dai valori di incertezza sopra riportati. Per questo motivo è indispensabile considerare nella valutazione numerica, in maniera imprescindibile, un intervallo (seppur piuttosto ampio) di errore.

Gli intervalli numerici, che tengono conto dell'errore di utilizzo di una grandezza media per le larghezze dei geminati, dovranno essere tenuti in considerazione anche nel momento di valutazione numerica degli sforzi tensionali.

Al fine di calcolare l'errore assoluto della funzione che rappresenta il contributo al rafforzamento dei geminati, si valuti in che modo avviene la propagazione dell'errore. Per ogni quantità fisica che non può essere misurata attraverso una singola misura diretta, occorre stimare le incertezze nelle grandezze misurate direttamente e in che modo queste si propagano.

Per una generica funzione $f(x_0 + \Delta x)$, l'errore si propaga secondo la seguente formula:

$$\Delta f = \left. \frac{df}{dx} \right|_{x=x_0} \cdot \Delta x$$

Nel caso specifico, si avrà:

$$\Delta \sigma = \left. \frac{d\sigma}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_0} \cdot \Delta \lambda = \left. \frac{d[k_{TB}(\lambda_{media})^{-0.5}]}{d\lambda} \right|_{\lambda=\lambda_{media}} \cdot \Delta \lambda = -0,5 \cdot k_{TB}(\lambda_{media})^{-1,5} \cdot \Delta \lambda$$

$$\Delta \sigma_{(1)} = -0,5 \cdot k_{TB}(\lambda_{media(1)})^{-1,5} \cdot \Delta \lambda_{(1)}$$

$$\Delta \sigma_{(2)} = -0,5 \cdot k_{TB}(\lambda_{media(2)})^{-1,5} \cdot \Delta \lambda_{(2)}$$

$$\Delta \sigma_{(1)+(2)} = -0,5 \cdot k_{TB}(\lambda_{media(1)+(2)})^{-1,5} \cdot \Delta \lambda_{(1)+(2)}$$

Si otterrà dunque un risultato come segue:

$$\sigma_{T(1)} \pm \Delta \sigma_{(1)} = k_{TB}(\lambda_{media(1)} \pm \Delta \lambda_{(1)})^{-0.5}$$

$$\sigma_{T(2)} \pm \Delta \sigma_{(2)} = k_{TB}(\lambda_{media(2)} \pm \Delta \lambda_{(2)})^{-0.5}$$

$$\sigma_{T(1)+(2)} \pm \Delta \sigma_{(1)+(2)} = k_{TB}(\lambda_{media(1)+(2)} \pm \Delta \lambda_{(1)+(2)})^{-0.5}$$

Numericamente, si ottengono i seguenti risultati:

$$\sigma_{T(1)} \pm \Delta \sigma_{(1)} = 100 \pm 10 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{T(2)} \pm \Delta\sigma_{(2)} = 150 \pm 30 \text{ MPa}$$

$$\sigma_{T(1)+(2)} \pm \Delta\sigma_{(1)+(2)} = 170 \pm 60 \text{ MPa}$$

V. *Conclusione analisi sperimentale*

Le misurazioni sulle dimensioni dei geminati hanno portato i seguenti risultati. Confrontando la lega (1) con la lega (2) si osserva come la prima abbia valori superiori delle larghezze dei geminati rispetto all'altra, portando alla conclusione che essa garantisce sforzi tensionali inferiori, dunque minor rafforzamento tensionale alla microstruttura.

La lega ottenuta dalla combinazione delle altre due, (1)+(2), permette di trovare un ottimo miglioramento in termini di resistenza meccanica tra le due leghe equiatomiche CoCrFeNiMn e CoCrFeNiNb, avendo una dimensione media dei geminati inferiore rispetto alle prime due leghe e un andamento complessivo delle misurazioni di poco distante dalla media stessa.

In merito al contributo tensionale dei geminati nella valutazione degli sforzi complessivi, si è dimostrato come esso dipenda inversamente dalle dimensioni degli stessi. In conseguenza di ciò, la lega ottenuta per combinazione della (1) e (2) (CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb) mostra valori numerici più alti nel contributo di rafforzamento alla microstruttura, dal momento in cui la geminazione si manifesta con valori di larghezze inferiori rispetto alle due leghe singolarmente.

Nell'ottica di ottenere una lega ad alta entropia con valori di rafforzamento della microstruttura il più alti possibile, combinare le due leghe CoCrFeNiMn e CoCrFeNiNb risulterebbe conveniente.

CONCLUSIONE

Le leghe ad alta entropia meritano attenzione nel campo delle scienze dei materiali date le potenzialità fin ora analizzate dai ricercatori in questo campo. Il loro studio focalizza l'attenzione sulla possibilità di ottenere eccellenti proprietà sulla base della realizzazione di opportune combinazioni. Combinazioni di elementi nelle percentuali adeguate permetterebbero di ottenere effetti diversi sulla microstruttura e, di conseguenza, sulle proprietà del materiale finale da utilizzare in campi ingegneristici.

Applicabilità e benefici sono state presi in esame ed elencati allo scopo di ottenere un panorama il più ampio possibile in relazione agli ambiti di utilizzo di questi materiali del futuro.

Nell'industria aerospaziale le leghe ad alta entropia vengono prese in considerazione per la loro bassa densità che porta ad una diminuzione del peso globale della struttura, con conseguenti minori sollecitazioni e minori quantità di carburante da utilizzare. Ulteriori studi dovranno mettere nel mirino alcuni fattori indispensabili e non ancora appresi, come resistenza ad ossidazione o problemi legati alle dilatazioni termiche, prima di poter pensare di utilizzare questi materiali come componenti strutturali nell'aerospaziale, nozzle e coni dei motori a reazione o scudi termici.

La ricerca della combinazione perfetta si rende indispensabile al fine di trovare la lega che possa garantire le proprietà richieste a seconda dell'ambito di impiego. Basti pensare che in campo biomedicale la realizzazione di leghe ad alta entropia a base di Titanio garantisce un'ottima biocompatibilità, reagendo positivamente alle sperimentazioni e inserendo le stesse in una nuova classe di biomateriali metallici.

L'analisi sperimentale qui condotta ha rivolto lo sguardo, in particolare, sulla possibile combinazione di due leghe equiatomiche ad alta entropia, CoCrFeNiMn e CoCrFeNiNb, al fine di ottenere proprietà meccaniche superiori. Il rafforzamento della microstruttura può essere ottenuto per affinamento del grano o, come valutato, ottenendo una lega che abbia dimensioni dei geminati inferiori, in accordo con la relazione $\sigma_T = k_{TB}(\lambda_{TB})^{-0.5}$. Le misurazioni, su un opportuno numero di micrografie contenenti un alto numero di esemplari, hanno mostrato valori dimensionali dei geminati per la lega CoCrFeNiNb nel complesso inferiori rispetto all'altra lega presa in esame, CoCrFeNiMn. Valori inferiori e, di conseguenza, favorevoli al rafforzamento si ottengono per la lega ottenuta per combinazione delle altre due, CoCrFeNiMn + CoCrFeNiNb.

Nello specifico, confrontando gli sforzi tensionali, si ha: $\sigma_{T \text{ CoCrFeNiMn}} = \sim 99,4 \text{ MPa}$, $\sigma_{T \text{ CoCrFeNiNb}} = \sim 153,5 \text{ MPa}$ e $\sigma_{T \text{ CoCrFeNiMn+CoCrFeNiNb}} = \sim 170,7 \text{ MPa}$.

Quindi, in conclusione, si potrebbe ottenere un incremento del 170% degli sforzi tensionali passando dalla lega CoCrFeNiMn alla lega ottenuta per combinazione, e un incremento del 110% dalla lega CoCrFeNiNb alla miscelazione in esame, mostrando così i benefici della combinazione di due leghe equiatomiche ad alta entropia.

FONTI BIBLIOGRAFICHE

A critical review of high entropy alloys and related concepts – Miracle, Senkov – 2016

Entropic Alloys for Cryogenic Applications – Rui Xuan Li, Yong Zhang – 2018

Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering – Filip Prusa, Alexandra Senkova, Vojtech Kucera, Jaroslav Capek, Dalibor Vojtech – 2018

High Entropy Alloys for Aerospace Applications – Modupeola Dada, Patricia Popoola, Samson Adeosun, Ntombi Mathe – 2019

High Entropy Alloys for Medical Applications – Victor Geanta, Ionelia Voiculescu, Petrica Vizureanu, Andrei Victor Sandu – 2019

Compression stress strengthening modelling of an ultrafine-grained equiatomic SPS CoCrFeNiNb high-entropy alloy – Marcello Cabibbo, Filip Prusa, Alexandra Senkova, Andrea Skalokova, Vojtech Kucera, Zbynek Veselka – 2020

High-strength ultrafine-grained CoCrFeNiNb high entropy alloy prepared by mechanical alloying: properties and strengthening mechanism - Filip Prusa, Marcello Cabibbo, Alexandra Senkova, Vojtech Kucera, Zbynek Veselka, Andrea Skolakova, Jana Xibulkova, Jaroslav Capek, Dalibor Vojtech – 2020