



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE  
FACOLTÀ DI INGEGNERIA

---

Corso di Laurea triennale in  
Ingegneria Meccanica

IMPATTO TECNOLOGICO  
DELLE LEGHE AD ALTA ENTROPIA  
A BASE DI COBALTO

TECHNOLOGICAL IMPACT OF COBALT-BASED  
HIGH ENTROPY ALLOYS

Relatore:  
Prof. Marcello Cabibbo

Rapporto Finale di:  
Matteo Carminucci

Anno Accademico 2018/2019

# IMPATTO TECNOLOGICO DELLE LEGHE AD ALTA ENTROPIA A BASE DI COBALTO

## Indice:

## Autore:

Matteo Carminucci

1. *Introduzione alle HEA*
2. *Definizione*
  - 2.1. *Definizione in base alla composizione*
  - 2.2. *Definizione in base all'entropia*
  - 2.3. *Nomenclatura*
3. *Preparazione*
  - 3.1. *Formazione delle fasi*
  - 3.2. *Microstruttura*
4. *Caratteristiche distintive*
  - 4.1. *Distorsione reticolare*
  - 4.2. *Ordine a corto raggio*
  - 4.3. *Lenta diffusione atomica*
  - 4.4. *Effetto "cocktail"*
5. *La lega di Cantor, CoCrFeMnNi*
  - 5.1. *Proprietà meccaniche principali*
    - 5.1.1. *Costanti elastiche*
    - 5.1.2. *Durezza*
    - 5.1.3. *Resistenza a usura*
    - 5.1.4. *Indurimento da deformazione (strain hardening)*
    - 5.1.5. *Equilibrio tra durezza e duttilità*
    - 5.1.6. *Resistenza a frattura*
    - 5.1.7. *Meccanismi di scorrimento viscoso (creep)*
    - 5.1.8. *Proprietà ad alta temperatura*
6. *Impieghi e applicazioni tecnologiche*
7. *Caso di studio*
  - 7.1. *Preparazione*
  - 7.2. *Risultati e discussione*

# 1. Introduzione

Metalli e leghe giocano da sempre un ruolo insostituibile nel progresso della civiltà umana, essendo strettamente coinvolti in ogni aspetto delle nostre vite.

Agli albori delle prime leghe, un elemento principale veniva fuso con altri elementi in piccole percentuali per migliorarne delle proprietà specifiche; ancora oggi, la progettazione di molte leghe essenziali segue questo processo.

Tuttavia, nell'ambito della ricerca di nuovi materiali da qualche decennio si è operato con una strategia diversa ovvero miscelando almeno cinque elementi in quantità uguali con ottenimento di leghe multicomponenti che sono state definite come leghe ad alta entropia a causa dell'alta entropia dovuta alla mescolanza casuale degli elementi e indicate con l'acronimo di **HEAs** (High-entropy alloys).

Si potrebbe pensare che una lega costituita da molti elementi possa avere moltissime fasi e composti intermetallici difficili da analizzare e quindi con usi pratici limitati. Tuttavia le risultanze sperimentali dimostrano che l'elevata entropia di mescolamento abbassa l'energia libera e facilita la formazione di fasi di soluzioni solide con strutture semplici e conseguente riduzione del numero di fasi.

Lo studio di queste leghe, rispetto a quelle tradizionali, è ancora agli albori ma si è rilevato che esse hanno eccellente resistenza specifica, prestazioni meccaniche superiori a temperature elevate, eccezionali doti di duttilità e tenacità a temperature criogeniche, superparamagnetismo e superconduttività.

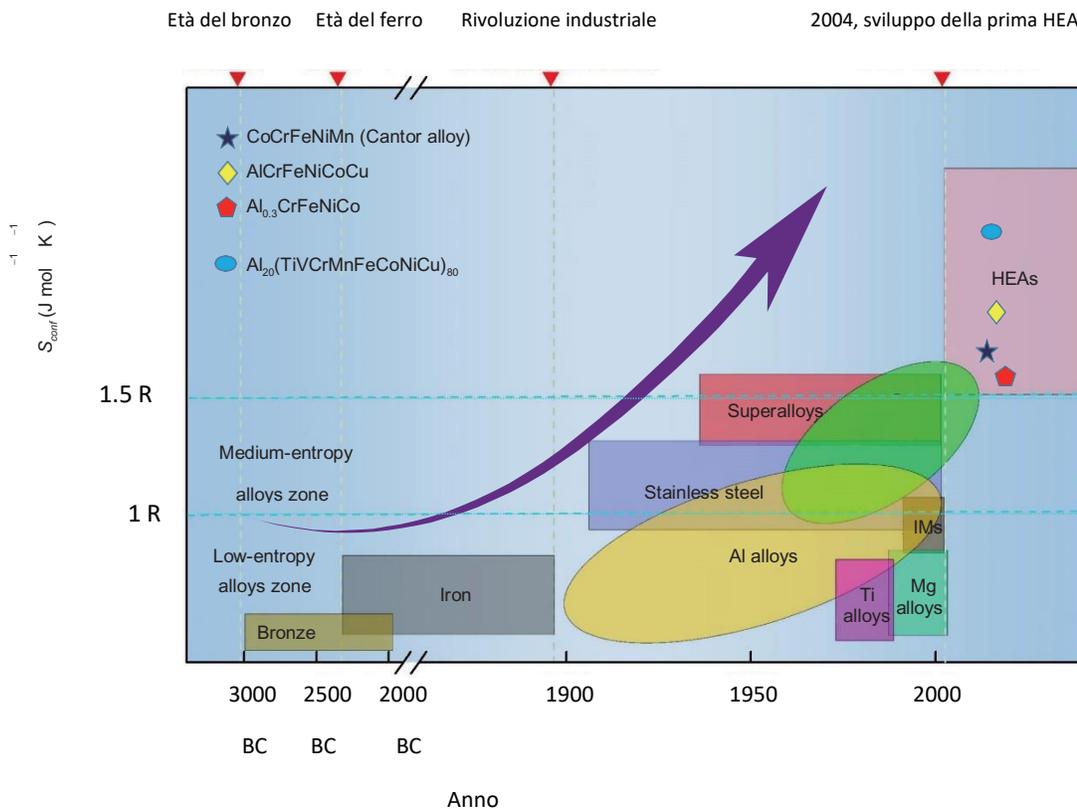


Figura 1. Tendenza crescente della complessità chimica delle leghe rispetto al tempo

(IMs: composti metallici o intermetallici; HEAs: leghe ad alta entropia). [1]

## 2. Definizione

Esistono 2 definizioni di leghe ad alta entropia, adoperate rispettivamente in base alla composizione della lega e in base alla sua entropia; la diversa natura delle definizioni genera controversie qualora le leghe a più elementi principali possano essere ritenute HEA.

### 2.1. Definizione in base alla composizione

La prima definizione in base alla composizione fu pubblicata nel 2004; secondo essa, si definivano leghe ad alta entropia quelle leghe contenenti almeno 5 elementi principali, ognuno dei quali con una percentuale atomica compresa tra 5% e 35%, mentre le percentuali atomiche degli elementi alliganti dovevano essere minori del 5%. La definizione è espressa in questo modo:

$$N_{\text{major}} \geq 5,5 \quad \% \leq c_i \leq 35 \quad \%$$

$$N_{\text{minor}} \leq 5 \quad \%$$

dove  $N_{\text{major}}$  e  $N_{\text{minor}}$  sono i numeri dei maggiori e minori elementi rispettivamente e  $c_i$  è la percentuale atomica dell'elemento maggiore  $i$ .

In base a questa definizione, le leghe ad alta entropia non necessitano che tutti i loro elementi costituenti abbiano la stessa concentrazione molare e possono contenere elementi in quantità minori per bilanciare svariate proprietà del materiale, tipo la duttilità, durezza, resistenza, creep, ossidazione etc.

### 2.2. Definizione in base all'entropia

L'entropia è una funzione di stato termodinamica la cui essenza è il concetto di "disordine intrinseco". Secondo il principio statistico di termodinamica di Boltzmann, la relazione quantitativa tra l'entropia di mescolamento e la casualità di un sistema è dato da:

$$\Delta S_{\text{conf}} = k \ln w$$

dove "k" è la costante di Boltzmann e "w" è il numero di modi distinguibili di disporre gli atomi nella soluzione. L'entropia totale di mescolamento ha 4 contributi, tuttavia tra questi l'entropia di configurazione fornisce quello dominante, per cui risulta più comodo approssimare l'entropia di mescolamento a quella di configurazione al fine di evitare tediosi calcoli.

Per una soluzione solida ideale di n-componenti, l'entropia di configurazione ideale per mole consiste in:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= -R[c_1 \ln c_1 + \dots + c_n \ln c_n] \\ &= -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \end{aligned}$$

dove "R" è la costante dei gas,  $c_i$  è la frazione molare dell' $i$ -esimo elemento e "n" è il numero dei componenti; secondo il teorema degli estremi, quando  $c_1 = c_2 = \dots = c_n$ , l'entropia del sistema raggiunge il suo massimo valore.

L'entropia di configurazione per mole di una lega equi-atomica può essere calcolato così:

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln n$$

Ciò significa che le leghe ad alta entropia hanno normalmente una entropia di configurazione superiore a  $1.5R$  indipendentemente dallo stato delle loro fasi a temperatura ambiente; questa definizione può così essere espressa:

$$\Delta S_{conf} > 1.5R$$

### 2.3. Nomenclatura

Dalle due definizioni risulta che il principio cardine delle leghe ad alta entropia a molteplici elementi principali è ottenere una entropia di mescolamento più alta possibile per favorire la formazione di fasi a soluzione solida.

Dato che  $1.5R$  è il limite inferiore per HEAs, è possibile definire ulteriormente le leghe a media entropia (MEAs) e le leghe a bassa entropia (LEAs) per distinguere l'efficacia dell'entropia di mescolamento per le leghe esistenti in natura. Dunque, è possibile distinguere le leghe in 3 categorie come mostrato in figura 2:

1. Leghe a bassa entropia (LEA) :  $\Delta S_{conf} < 1R$  (comprende leghe con 1 o 2 elementi principali);
2. Leghe a media entropia (MEA) :  $1R < \Delta S_{conf} < 1.5R$  (comprende leghe con 3 o 4 elementi principali);
3. Leghe ad alta entropia (HEA) :  $1.5R < \Delta S_{conf}$  (comprende leghe a base di 5 elementi almeno);

Risulta lecito notare che tra i diversi fattori termodinamici, tra cui l'entalpia di mescolamento, la differenza di grandezza degli atomi, la concentrazione di elettroni di valenza etc., l'entropia di mescolamento è l'unico fattore che subisce un incremento al crescere del numero di elementi principali.

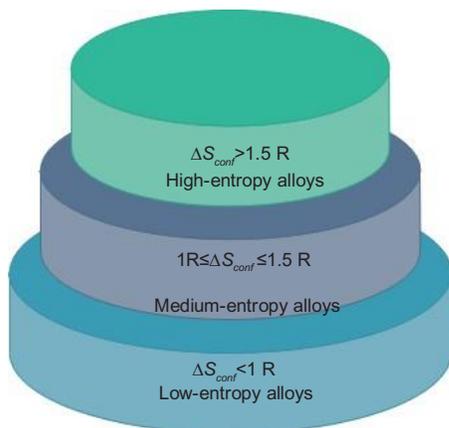


Figura 2. Categorie di leghe in base all'entropia di configurazione. [2]

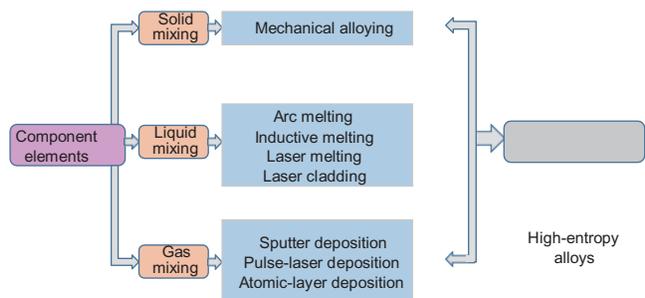


Figura 3. Schemi di progettazione di HEA. [3]

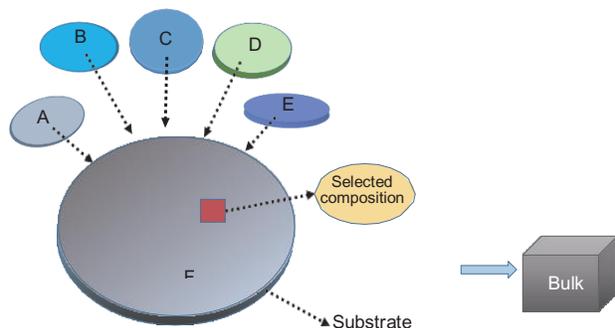


Figura 4. Schema di co-deposizione a molteplici obiettivi per HEA. [4]

## 3. Preparazione

La scoperta delle HEA è legata allo studio delle leghe a struttura amorfa, per cui il metodo di preparazione delle HEA deriva dalle tecniche di preparazione delle leghe amorse, le quali possono essere suddivise in 3 categorie principali, come mostrato in [Figura 3](#).

La tecnica principale è il mescolamento in fase liquida, che comprende fusione a induzione, a resistenza elettrica, a laser e dimensionamento reticolare ingegnerizzato a laser (LENS); seguono poi il mescolamento in fase solida, che comprende sostanzialmente i processi di fusione meccanica e i conseguenti processi di consolidamento, e il mescolamento in fase gassosa, che comprende processi di deposito a vapore e ad impulsi.

Tramite i metodi sopra citati è possibile ottenere leghe ad alta entropia con strutture rispettivamente a tre dimensioni, due dimensioni simili a pellicole e unidimensionali fibrose, delle quali le più ampiamente utilizzate sono quelle tridimensionali ottenute tramite un apparato LENS.

A causa dell'intrinseca complessità strutturale e dell'enorme differenza di temperatura di fusione tra gli elementi costitutivi, la preparazione di leghe ad alta entropia risulta difficoltosa, in particolare nelle fasi di solidificazione e raffreddamento; rispetto alle leghe convenzionali quindi non è raro ottenere campioni con difetti grossolani come fratture, strutture porose o tensioni residue.

### 3.1. Formazione delle fasi

Sebbene ci siano più di quattro o cinque elementi nelle leghe ad alta entropia, questi tendono a formare strutture relativamente semplici dopo la solidificazione, ad esempio la cubica a facce centrate (FCC), la cubica a corpo centrato (BCC) e la esagonale concentrata (HCP); tuttavia le approfondite ricerche sulle HEA hanno appurato che le leghe contengono anche composti intermetallici amorfi o nanocristalli precipitati.

Tra le HEA più conosciute annoveriamo la lega di Cantor, che contiene ferro (BCC), cobalto (HCP), cromo (BCC), manganese (BCC) e nichel (FCC) in eque percentuali tra loro, la quale presenta tipicamente una soluzione solida a facce cubiche concentrate (FCC) quando solidifica; è possibile aumentare le dimensioni reticolari mantenendo la stessa struttura tramite aggiunta di rame o niobio oppure favorire la formazione di una struttura BCC all'interno della tipica FCC tramite aggiunta di titanio, ma la sua struttura di base rimane saldamente la FCC.

L'alta entropia delle HEA sfavorisce la formazione di composti intermetallici e la ricorrenza di fasi separate all'interno di esse, eppure in casi particolari alcuni fattori come l'entalpia di mescolamento o i trattamenti subiti possono intervenire nella formazione di fasi durante la solidificazione.

Le leghe convenzionali possono far precipitare nanocristalli solo tramite speciali trattamenti termici; lo stesso vale per le leghe ad alta entropia, dato che la distorsione reticolare e la lenta diffusione minano considerevolmente la nucleazione e la crescita dei grani.

Perciò, alcune HEA fanno precipitare fasi nell'ordine dei nanometri o persino amorfe durante il trattamento di tempera completa.

A tal proposito, come illustrato in [Figura 5](#), a seguito di alcuni trattamenti termici eseguiti su un campione di AlCoCrFeNi, è possibile denotare, dall'immagine ottenuta a campo chiaro, la presenza di precipitati tramite i loro schemi di diffrazione e l'omogeneità di struttura BCC interdendritica su ciascuno di questi precipitati.

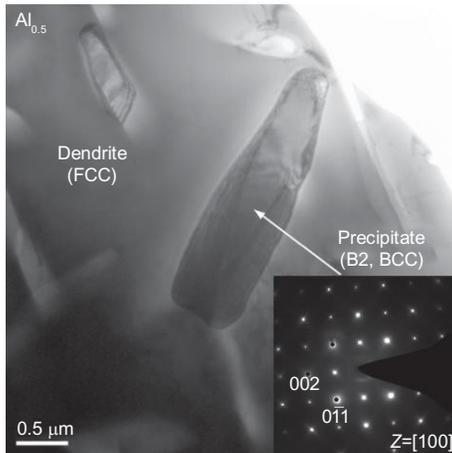


Figura 5. L'immagine a campo chiaro e il corrispondente precipitato nella lega AlCoCrFeNi (il precipitato possiede una struttura cristallina ordinata BCC). [5]

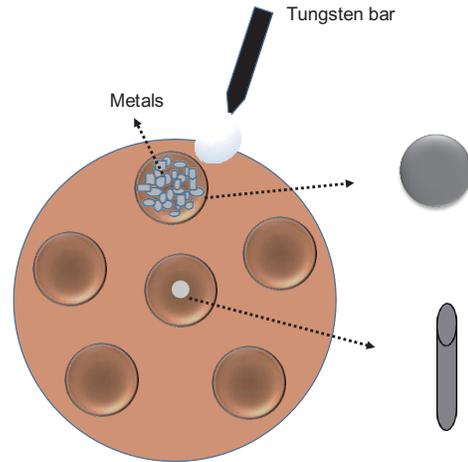


Figura 6. Processo di fusione ad arco schematizzato. [6]

### 3.2. Microstruttura

Nel caso di leghe a più componenti ci sono più possibilità di segregazione (arricchimento) di elementi a causa della differenza tra gli elementi costituenti in punti di fusione, densità e altre proprietà fisiche; inoltre, a seconda dei trattamenti subiti, i grandi possono assumere morfologie piane, cellulari o dendritiche.

Per quanto riguarda le HEA, è possibile ottenere strutture dendritiche con significative segregazioni di componenti tramite i trattamenti di fusione ad arco o ad induzione; per di più, i tassi di solidificazione o raffreddamento hanno un'influenza significativa sull'evoluzione microstrutturale delle HEA, essendo capaci di favorire la formazione di una singola fase BCC con strutture policristalline da una situazione a molteplici fasi con segregazione interdendritica (come nel caso della lega AlCoCr-CuFeNi).

L'evoluzione microstrutturale di una lega può anche essere cambiata controllando la direzione e il tasso di crescita durante il processo di solidificazione della lega: gli effetti dell'orientazione dei cristalli e della direzione di solidificazione si ripercuotono sulle proprietà meccaniche delle HEA, causando una maggiore durezza e stabilità nelle zone a raffreddamento più lento.

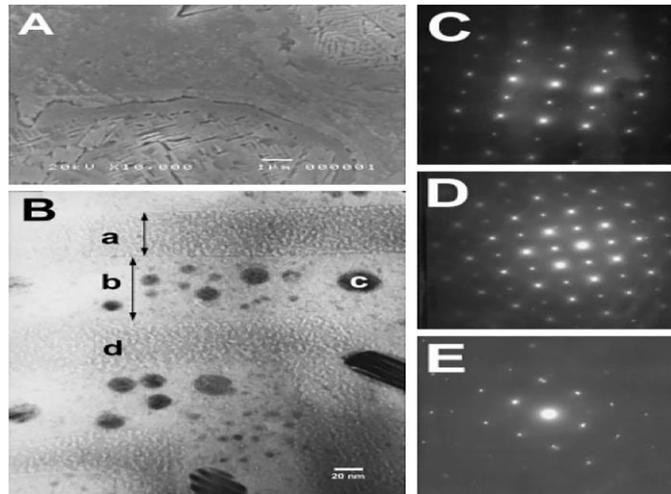
## 4. Caratteristiche distintive

Prima di discutere delle loro eccellenti proprietà meccaniche, è opportuno esaminare le leghe ad alta entropia approfondendo quattro proprietà distintive:

- La distorsione reticolare.
- L'ordine molecolare a corto raggio.
- La lenta diffusione a livello atomico.
- L'effetto "cocktail".

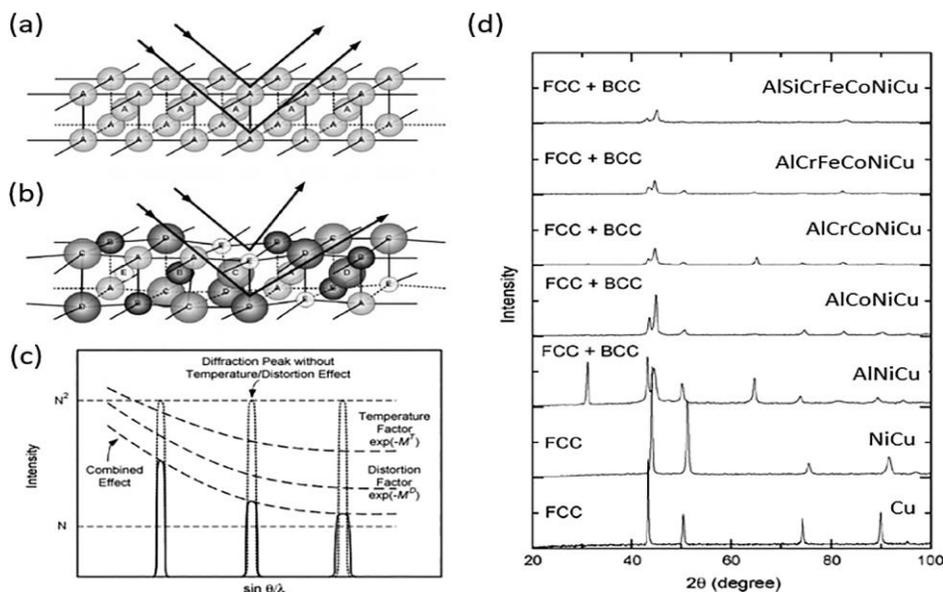
## 4.1. Distorsione reticolare

Dal momento che ogni elemento ha una sua specifica dimensione atomica, intense distorsioni reticolare possono aver luogo nelle leghe ad alta entropia, così come mostrato in [Figura 7](#); per effetto della distorsione reticolare la perfetta struttura cristallina può rompersi, influenzando a sua volta le proprietà meccaniche delle HEA.



**Figura 7.** Microstruttura della lega AlCrFeCoNiCu. (A) leghe contenenti più fasi. (B) Immagine a campo chiaro ottenuta da microscopio TEM; (B-a e B-b) placca spinodale di scala nanoscopica con struttura BCC. (B-c) precipitazione di scala nanoscopica all'interno della placca spinodale con struttura simile a FCC. (B-d) precipitazione di scala nanoscopica all'interno della placca spinodale con struttura BCC. (C-E) Schemi di diffrazione (SAD) di (B), (B-a) e (B-b). [7]

Uno studio condotto dal professor Yeh ha esaminato tramite diffrazione ai raggi x (XRD) un gruppo di leghe AlSiCrFeCoNiCu sintetizzate aggiungendo al rame (Cu) svariati elementi in uguale frazione atomica;



**Figura 8.** Effetto della distorsione reticolare. (a) disegno schematizzato di una perfetta struttura cristallina con metalli puri. (b) HEA con atomi di dimensioni differenti nei vertici del reticolo. (c) influenza della temperatura e della distorsione reticolare sul picco di intensità del risultato XRD. (d) risultati sperimentali dei modelli XRD delle HEA con l'incremento del numero di elementi principali. [8]

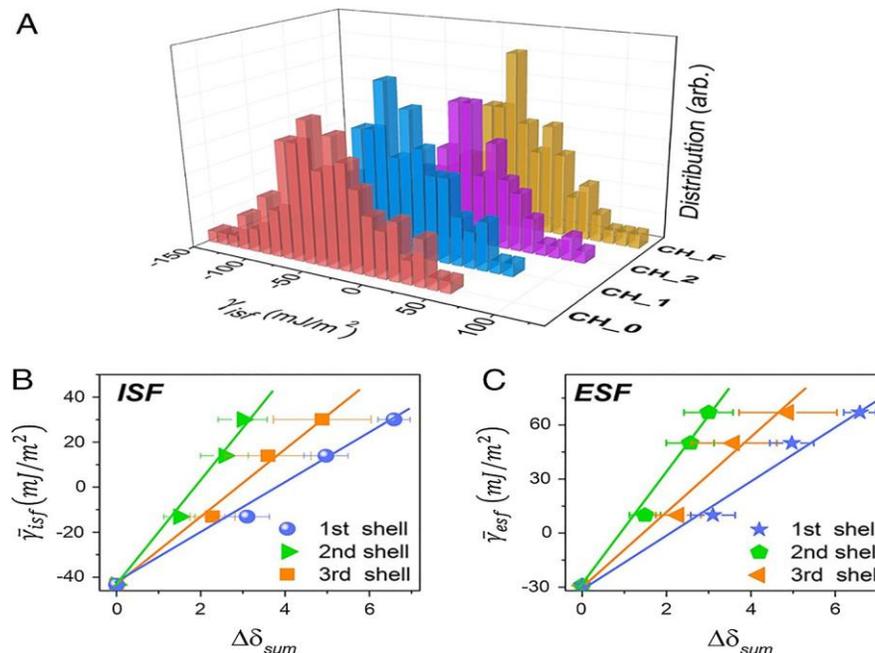
Tale studio ha rilevato una diminuzione significativa delle intensità di radiazioni XRD con l'aggiunta di più elementi alla lega. [Figura 8\(a\)](#) mostra un disegno schematico dei metalli puri con la loro perfetta struttura cristallina, mentre [Figura 8\(b\)](#) presenta intense dispersioni di raggi x dovute alla distorsione reticolare, le quali sono causa di ridotti valori di massima intensità come mostrato in [Figura 8\(c\)](#).

Questi effetti possono essere ricondotti agli atomi che si allontanano dalle loro posizioni reticolari generando irregolarità nei piani reticolari, le quali a loro volta possono ridurre considerevolmente i picchi di intensità delle radiazioni XRD; tali picchi, inoltre, diminuiscono con l'aggiunta di eque percentuali di altri elementi nella molecola pura di rame (Cu).

## 4.2. Ordine a corto raggio

L'esistenza di un ordine atomico locale a corto raggio è un argomento controverso, principalmente per l'assenza di prove sperimentali soddisfacenti che ne supportino la veridicità; tuttavia, tecniche avanzate di analisi tramite microscopio elettronico a trasmissione (TEM) hanno permesso uno studio più approfondito sulla riorganizzazione a corto raggio in scala atomica.

Diversi studi, in particolare quelli condotti dai professori Ding e Zhang, hanno evidenziato una forte tendenza alla formazione di un ordine chimico a corto raggio nelle leghe a media entropia a base CrCoNi, soprattutto attorno agli atomi di cromo (Cr), i quali prediligono atomi di nichel (Ni) e cobalto (Co) come loro "vicini" più stretti. Servendosi di simulazioni basate sulla Teoria di Densità Funzionale (DFT), tali studi hanno dimostrato che il grado di ordine a corto raggio influenza i valori di intrinseca energia da errore di impilamento ("stacking fault energy"), come mostrato in [Figura 9](#), la quale condiziona a sua volta la possibilità di gemellaggio di fasi e persino la loro trasformazione nelle leghe a media entropia a base di CrCoNi, la cui combinazione di resistenza, duttilità e durezza è tra le migliori registrate.



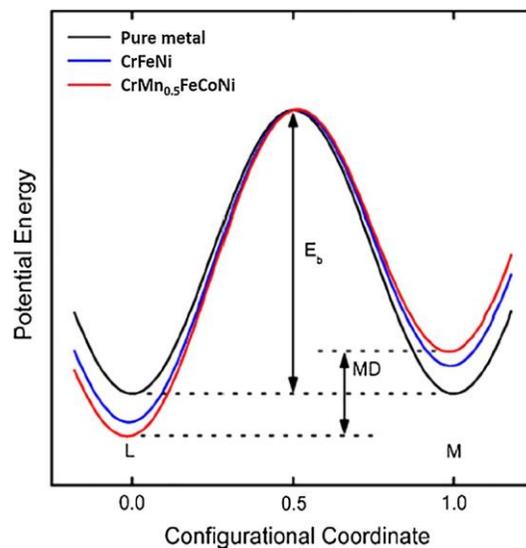
**Figura 9** Variazione di energia da errore di impilamento in base al grado di ordine chimico locale. (A) Distribuzione dell'intrinseca energia da errore di impilamento,  $\gamma_{isf}$ , per leghe CrCoNi equimolari in quattro stati specifici, CH\_0, CH\_1, CH\_2 e CH\_F, i quali variano da soluzioni solide casuali ai più alti gradi di ordine chimico. L'energia media, intrinseca da errore di impilamento,  $\bar{\gamma}_{isf}$ , e estrinseca,  $\bar{\gamma}_{esf}$ , in (B) e (C) rispettivamente, di questi quattro stati è stata correlata con il numero totale di coppie atomiche locali,  $\Delta\delta_{sum}$ , per il primo, secondo e il terzo strato più vicino. La conclusione è che l'energia da errore di impilamento delle leghe CrCoNi è profondamente legata al grado di ordine chimico locale. [9]

### 4.3. Lenta diffusione a livello atomico

Gli atomi hanno bisogno di superare l'ostacolo dell'energia potenziale reticolare per migrare, sebbene tale energia sia diversa per un atomo che migra dalla posizione M alla L da quella necessaria a migrare dalla posizione L alla M, ad esempio; tale diversità è espressa come "differenza effettiva" (mean difference) in [Figura 10](#).

La figura sottostante mostra la differenza effettiva tra atomi in due posizioni adiacenti L e M; per due metalli puri non c'è differenza di energia dato che le atmosfere attorno agli atomi sono identiche, tuttavia per una lega di media entropia CrFeNi e una di alta entropia CrMnFeCoNi una significativa differenza effettiva è generata dalle diverse atmosfere circostanti.

Dato che gli atomi si sforzano di mantenere una posizione corrispondente al livello minore di energia potenziale reticolare, la diffusione atomica risulta più difficile nelle HEA, difficoltà simboleggiata dalla ridotta frequenza di salto degli atomi.



[Figura 10](#). Schema grafico che mostra l'energia potenziale reticolare (LPE) e la differenza effettiva quando un atomo di nichel (Ni) migra in un metallo puro, in una lega CrFeNi e in una HEA CrMnFeCoNi. [10]

Uno studio condotto dal professor Tsai ha esaminato la diffusione del nichel (Ni) in una lega ad alta entropia CrMnFeCoNi e ha scoperto che la differenza effettiva tra due posizioni reticolari è 60.3 MeV (megaelettronvolt) e che la velocità di transizione di frequenza  $\Gamma$  da una posizione L ad una M in rapporto a quello da una posizione M ad una L, ad una temperatura 1273K, è pari a:

$$\Gamma_{LM} / \Gamma_{ML} = 0.58$$

Questo implica che un atomo di nichel (Ni) tenderà a rimanere in una posizione a minore energia potenziale reticolare più o meno 1.7 volte in più rispetto ad una posizione a maggiore energia potenziale reticolare.

Un ulteriore studio condotto dal professor Yeh mostra che una lega ad alta entropia CrMnFeCoNi ha una fluttuazione di energia potenziale reticolare più ampia di una lega CrFeNi; inoltre, il coefficiente di diffusione del nichel (Ni) in una lega CrMnFeCoNi è 1.5 volte minore di quello in una lega CrFeNi.

Perciò, una varietà di posizioni cristalline a bassa energia potenziale reticolare funge essenzialmente da "trappola" e ritarda la diffusione degli atomi; la fluttuazione di energia potenziale reticolare e il forte effetto intrappolante conducono ad una lenta velocità di diffusione degli atomi.

Venendo al punto, la più ampia fluttuazione di energia potenziale nelle posizioni reticolari è responsabile delle maggiori energie di attivazione per la migrazione degli atomi e dei minori tassi di diffusione, risultando in una lenta diffusione nelle HEA; questa lenta diffusione influenza le proprietà meccaniche delle leghe ad alta entropia aumentandone la resistenza al fenomeno di “creep”.

#### **4.4. Effetto cocktail**

Il termine “effetto cocktail” è stato proposto dal professor Ranganathan, il quale sostiene, senza una base scientifica rigorosa, che l’uso di leghe a molteplici elementi principali può essere causa di inaspettate, ma sinergiche proprietà in esse; ossia, come risultati degli elementi “mischianti in un cocktail”, si possono ottenere inaspettate caratteristiche nella lega.

Materiali risultanti che hanno queste proprietà uniche dovute a tali sinergie sono la lega GUM (una lega di titanio con alta elasticità, duttilità e resistenza a rottura), vetri a composizione metallica e le leghe ad alta entropia.

## **5. La lega di Cantor, CrCoFeMnNi**

L’idea alla base della scoperta e del susseguente sviluppo delle leghe ad alta entropia è nata dalla mente del professor Jien Wei Yeh, il quale iniziò a produrre queste leghe speciali in laboratorio a Taiwan nel 1995.

La ricerca si sviluppò interamente a Taiwan per 9 anni, senza significativo interesse di altri paesi, fino alla scoperta e all’invenzione da parte del team del professor Yeh della prima HEA in grado di sopportare temperature e pressioni estremamente alte.

Il professor Yeh fu il primo a coniare il termine “leghe ad alta entropia” quando identificò l’alta entropia di configurazione come meccanismo in grado di stabilizzare la fase a soluzione solida.

Alcuni mesi dopo la pubblicazione dello studio del professor Yeh, un altro studio indipendente sulle HEA fu pubblicato da un team inglese di cui faceva parte il professor Brian Cantor.

Il professor Cantor, non conoscendo approfonditamente il lavoro del professor Yeh, non descrisse la lega da lui ideata, la lega equiatomica CrCoFeMnNi, come “lega ad alta entropia”, tuttavia proprio questa lega fu oggetto di considerevoli ricerche e studi ed è tutt’ora considerata un archetipo di HEA.

#### **5.1. Proprietà meccaniche principali**

Le leghe ad alta entropia sono ampiamente studiate non solo per la loro capacità di comporre una singolare fase a soluzione solida con molteplici elementi principali, ma anche per le loro ottime prestazioni in termini di durezza e duttilità, dovute principalmente alla loro solida struttura cristallina.

##### **5.1.1. Costanti elastiche**

La dipendenza della costante di taglio  $G$  e del modulo di Young  $E$  dalla temperatura per la lega di Cantor è stata chiarita dal professor Gludovatz, il quale si è basato sulle misurazioni condotte da 55 K (gradi kelvin) fino a temperatura ambiente dal professor Laplanche e da quelle da 200 K a 1000 K del professor Haglund.

Entrambi i due studi hanno utilizzato tecniche a base di frequenze ultrasoniche di risonanza con geometrie dei campioni diverse, tuttavia i dati rilevati in un certo senso combaciano, come mostrato in [Figura 11](#).

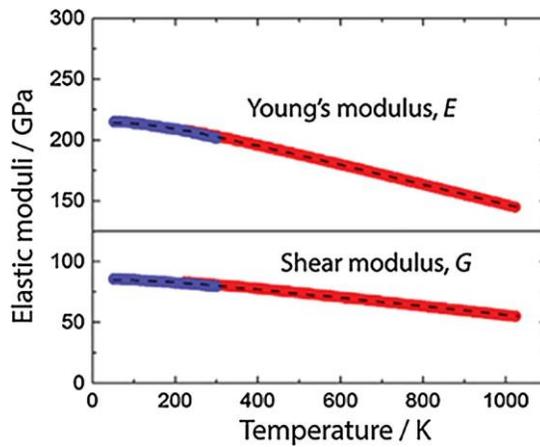


Figura 11. La dipendenza della costante di taglio G e del modulo di Young E dalla temperatura per la lega di Cantor. Sia G sia E si riducono ad andamento monotono linearmente con l'aumentare della temperatura. [11]

I valori rilevati della costante di taglio G e del modulo di Young E sono rispettivamente 80 e 202 GPa (gigapascal) a temperatura ambiente per aumentare a 85 e 214 GPa a 77K.

Usando le espressioni empiriche del professor Varshni, la dipendenza dalla temperatura del modulo di taglio e del modulo di Young possono essere espressi (in GPa):

$$G = 85 - 16 / (e^{448/T} - 1),$$

$$E = 214 - 35 / (e^{416/T} - 1),$$

dove T è la temperature assoluta.

Risulta significativo osservare che la dipendenza da temperatura della lega di Cantor è in qualche modo minore di quella del nichel puro (Ni); i moduli minori della lega di Cantor potrebbero essere collegati alla temperatura di fusione, in quanto i suddetti moduli per i metalli diminuiscono linearmente con la diminuzione di temperatura qualora non avvengano trasformazioni di fase o fenomeni magnetici.

Per concludere, paragonata a quella delle tradizionali leghe metalliche, la dipendenza da temperatura del modulo elastico della lega di Cantor non è in alcun modo anomala.

### 5.1.2. Durezza

Essendo una proprietà meccanica di un materiale legata alla resistenza, la durezza rappresenta la resistenza alla deformazione plastica in una geometria limitata.

La durezza delle HEA può variare da ~150 HV a ~1200 HV (valore sulla scala Vickers) a seconda del metodo di sintesi e della composizione, così come constatato dal professor Dian in un suo studio.

La durezza Vickers HV (in unità di MPa) è correlata approssimativamente alla resistenza allo snervamento dei metalli tramite l'equazione di Tabor:

$$HV = C_V \times \sigma_y$$

dove  $C_V$  è una costante approssimata a 3.

Una HEA a bassa densità, la lega LiMgAlScTi, a fase singola FCC con una dimensione media dei grani di 12 nm, manifesta una alta microdurezza di 606 HV in uno studio del professor Zhang; tale valore corrisponde approssimativamente ad una resistenza di 2 GPa, dovuta principalmente alla struttura nanocristallina.

Lo stesso Zhang è riuscito ad ottenere una elevata durezza per una ulteriore HEA contenente una fase martensitica sintetizzata tramite rivestimento laser; la fase martensitica forma nuclei durante la rapida solidificazione, in modo tale da raggiungere valori di durezza Vickers pari a 1122 HV sia per la presenza di martensite sia per l'indurimento solido interstiziale tra i grani.

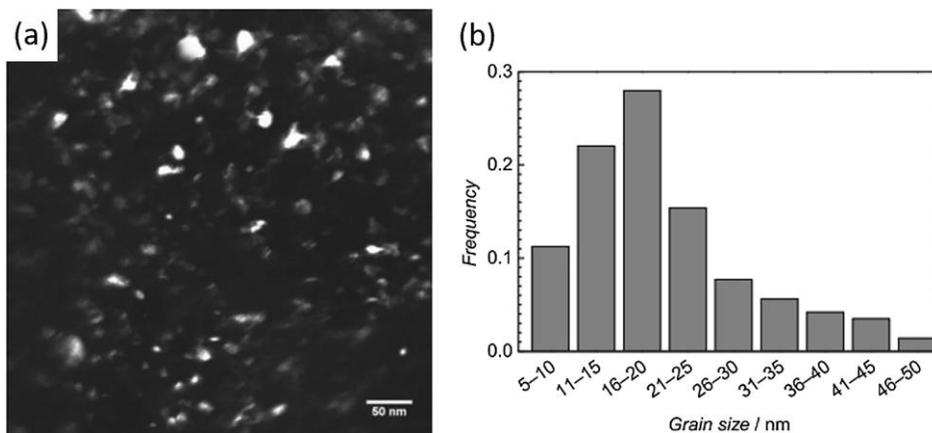


Figura 12. (a) Immagine a campo scuro di microscopio elettronico a trasmissione TEM e (b) distribuzione in scala granulare della lega nanocristallina LiMgAlScTi sintetizzata tramite rivestimento laser. [12]

### 5.1.3. Resistenza a usura

Le resistenze a usura di 4 leghe ad alta entropia sono state esaminate aggiungendo diverse frazioni atomiche di alluminio Al e titanio Ti a leghe a base CrFeCoNi.

Tali prestazioni sono indicate tramite il parametro di resistenza a usura  $W \times L / V$ , dove W è la resistenza a usura, V è la perdita volumetrica (misurata rapportando la variazione di peso alla densità del campione) conseguente allo spostamento L nel test pin-on-disk.

In Figura 13 sono state messe a paragone le resistenze e le durezza delle 4 leghe sopracitate con quelle di due acciai anti-usura specifici.

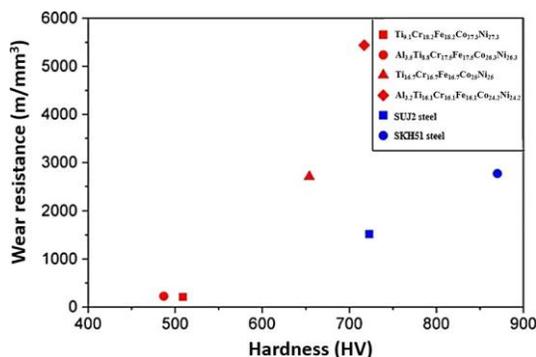


Figura 13. Comportamento della resistenza a usura in funzione della durezza di TiCrFeCoNi e AlTiCrFeCoNi a paragone con i dati riportati di un acciaio SUJ2 e di un acciaio SKH51. [13]

La lega AlTiCrFeCoNi ha la più alta resistenza a logoramento delle quattro testate, approssimativamente il doppio di quella della lega TiCrFeCoNi, indicando che, tra le leghe ad alta entropia, quelle con maggiore durezza possono contare su maggiore resistenza a logoramento rispetto ad altre HEA più “soffici”.

Diverso è il rapporto tra leghe ad alta entropia e leghe comuni: sebbene la lega AlTiCrFeCoNi disponga di una durezza pari o inferiore rispetto agli acciai considerati, il suo parametro di resistenza a usura risulta di gran lunga superiore; confrontando i risultati, sembrerebbe che l’eccellente resistenza all’usura delle HEA sia il risultato del minore tasso di rammollimento ad alta temperatura e della maggiore resistenza a ossidazione rispetto agli acciai.

La resistenza a logoramento può essere associata all’alta velocità di indurimento sotto sforzo, caratteristica distintiva dell’“Hadfield Manganese steel”(acciaio a base di manganese di Hadfield) usato nell’industria mineraria per applicazioni richiedenti alta resistenza all’impatto e all’usura (ad esempio frantoi e smerigliatrici); lo strato superficiale, a contatto con minerali e rocce, è sottoposto ad un continuo indurimento senza incorrere in fratture, per cui mantiene la sua integrità strutturale.

#### 5.1.4. Indurimento da deformazione plastica (strain hardening)

Il termine  $\delta\sigma/\delta\varepsilon$  è utilizzato per descrivere l’abilità dei materiali di indurirsi se sottoposti a deformazione plastica ed è valutato tramite il criterio di Considère; se un alto  $\delta\sigma/\delta\varepsilon$  è combinato con una alta sollecitazione da scorrimento, c’è un’alta probabilità che la lega abbia un elevato parametro di durezza.

Queste caratteristiche non sono limitate alle HEA, infatti un gran numero di leghe in struttura FCC né beneficiano, a partire dal famoso acciaio al manganese (Mn) di Hadfield, scoperto nel 1880 dall’omonimo professore; il sopracitato acciaio combina l’alta tensione di rottura, dovuta all’irrigidimento in soluzione solida degli atomi di manganese, e l’elevato parametro  $\delta\sigma/\delta\varepsilon$ , derivato dalla dislocazione degli atomi di carbonio in soluzione solida, con una struttura FCC, in modo da ottenere una buona varietà di prestazioni meccaniche favorevoli.

Un altro esempio di ottima abilità di indurimento sotto sforzo sono gli acciai a plasticità indotta da gemellaggio (TWIP), leghe a bassa energia da errore di impilamento (SFE) con struttura cubica a facce centrate (FCC); nello specifico, il gemellaggio meccanico durante la deformazione fornisce degli ostacoli agli spostamenti dislocativi nei reticoli, costringendo gli atomi ad addensarsi in poche posizioni di dislocazione.

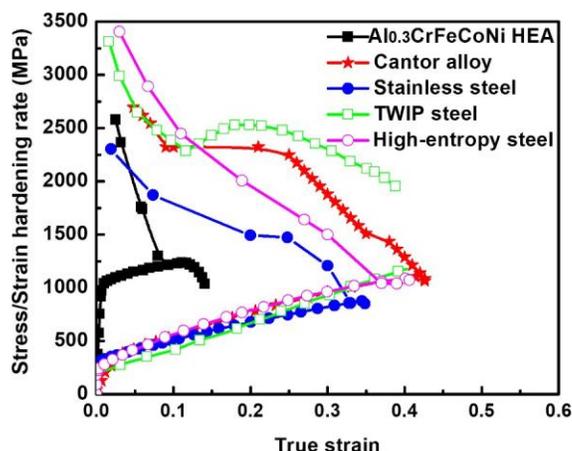


Figura 14. Comparazione delle velocità di indurimento a deformazione in funzione della deformazione “vera” per diverse leghe: acciai TWIP (CoAlSiFeMn), leghe ad alta entropia (AlCrFeCoNi), acciai inossidabili (304), acciai ad alta entropia (CrMnFeCo) e lega di Cantor (CrMnFeCoNi). [14]

Uno studio dal professor Gludovatz ha rilevato che il continuo indurimento da deformazione plastica della lega CrMnFeCoNi sia a temperatura ambiente sia a temperatura criogenica è dovuto ad una combinazione di dislocazioni planari e gemellaggi meccanici a livello nanocristallino.

Sebbene il gemellaggio non giochi un ruolo determinante nella deformazione a trazione a temperatura ambiente e nei ridotti tassi di sollecitazione, la lega di Cantor detiene comunque un'alta velocità di indurimento da deformazione e mostra eccellente abilità di indurimento sotto sforzo, come si può vedere dalla [figura 14](#).

Il criterio di Considère descrive l'instabilità della tensione durante la deformazione di trazione e ha la seguente forma:

$$(\delta\sigma / \delta\varepsilon)_e \leq \sigma$$

dove  $\sigma$  è la tensione vera e "e" è la velocità di deformazione; il conseguente incremento nella velocità di indurimento da deformazione dopo l'iniziale diminuzione può essere chiaramente osservato sia nella lega di Cantor sia nell'acciaio TWIP ([Figura 14](#)) e può essere attribuito all'indurimento da gemellaggio.

### 5.1.5. Equilibrio tra durezza e duttilità

Generalmente sussiste una relazione inversamente proporzionale tra resistenza e duttilità per la maggior parte dei metalli; incrementare la resistenza causa inevitabilmente una diminuzione di duttilità sgradita in particolare per metalli destinati ad una funzione strutturale.

Una riduzione della dimensione dei grani nella regione nanocristallina conduce solitamente ad una riduzione in duttilità a causa dell'intensificarsi delle dislocazioni lungo i bordi dei grani.

Per arginare tale fenomeno, il professor Yang ha introdotto nanomolecole duttili intermetalliche ad alta densità (NiCoFe-TiAlFe) con bordi di grano coerenti in una lega complessa (FeCoNi-AlTi); l'aumento di titanio (Ti) causa un aumento del rapporto Ti/Al nelle molecole, il quale incrementa l'energia del bordo di grano e favorisce un aumento dell'indurimento sotto sforzo per il verificarsi di spostamenti dislocativi; il risultato è l'ottenimento di una superba resistenza di 1.5 GPa e un parametro di duttilità del 50% sotto sforzo a temperatura ambiente.

Oltre all'indurimento precipitativo, un altro fattore importante per mantenere un buon equilibrio resistenza-duttilità è la plasticità dislocativa indotta, dovuta principalmente ad un'insolitamente alta velocità di indurimento da deformazione nelle HEA. Alcuni esempi sono l'acciaio Hadfield, dotato di struttura FCC la quale conferisce un'eccellente indurimento sotto sforzo e di conseguenza una superiore duttilità, e gli acciai TWIP, che possono raggiungere picchi di 1 GPa per resistenza a trazione con un parametro di duttilità sotto sforzo superiore all'85%. L'indurimento in questi materiali è dovuto agli atomi di carbonio (≈ 1% di percentuale in massa) i quali cambiano posizione durante la deformazione e conferiscono un irrigidimento dinamico da deformazione alla struttura.

Rispetto all'acciaio Hadfield e agli acciai TWIP, alcune leghe ad alta entropia, in particolare quella di Cantor (CrMnFeCoNi), mostrano promettenti proprietà meccaniche adottando il gemellaggio a livello nanocristallino come principale meccanismo di deformazione a basse temperature; queste leghe hanno tutte una caratteristica in comune: presentano una struttura FCC a soluzione solida, la quale incorpora un irrigidimento a soluzione solida e una duttilità migliorata grazie ad una relativa facilità dei movimenti di dislocazione.

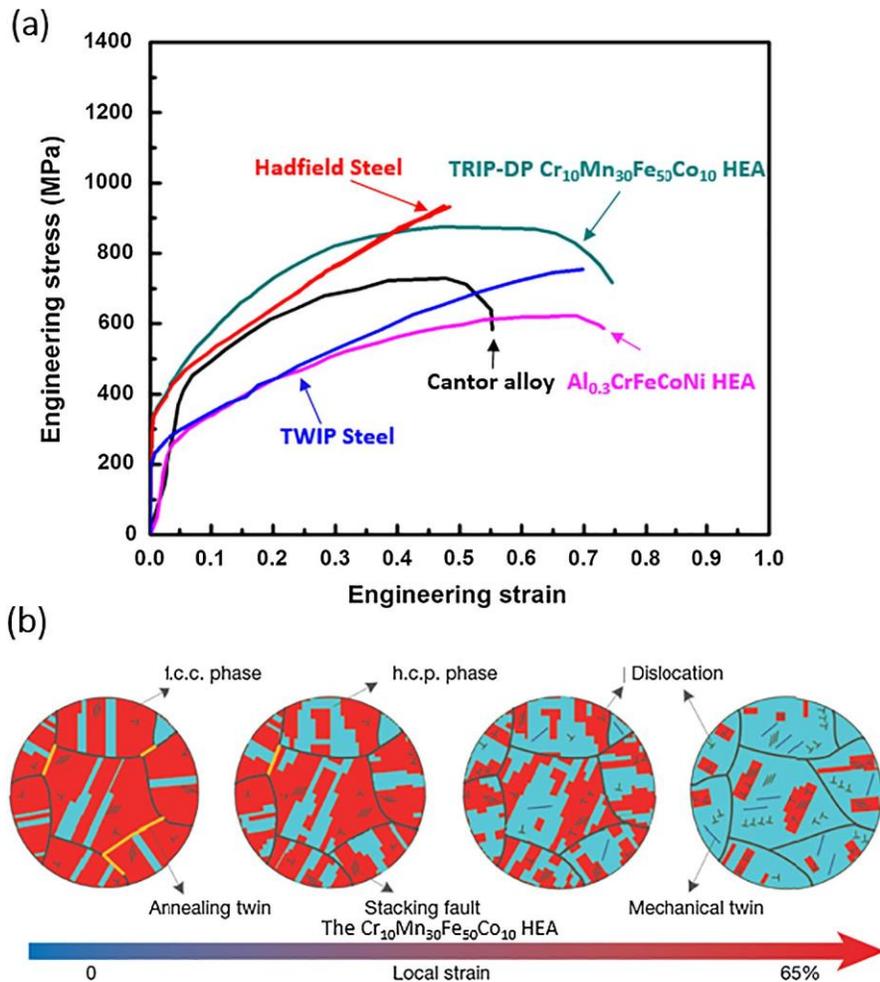


Figura 15. (a) Confronto tra sollecitazione a trazione e comportamento a deformazione per diverse leghe: acciaio ad alta entropia TRIP CrMnFeCo, lega di Cantor CrMnFeCoNi, acciaio Hadfield, acciaio TWIP e la lega ad alta entropia CrFeCoNi. (b) Disegno schematico che illustra il meccanismo tipico di deformazione di questi materiali usando l'acciaio ad alta entropia come esempio. [15]

Il professor Raabe e i suoi collaboratori hanno sviluppato acciai “ad alta entropia” contenenti percentuali di ferro (Fe) tra il 20 e il 50%; questi acciai presentano una combinazione tra durezza e duttilità che supera quelle dei migliori acciai TRIP o TWIP utilizzando la trasformazione da struttura FCC a struttura HCP martensitica durante la deformazione plastica per migliorare l'indurimento sotto sforzo, come mostrato in Figura 16(b).

Figura 15(b) presenta simultaneamente i parametri di durezza elevata (dovuta a indurimento a soluzione solida e irrigidimento dei bordi con crescita di densità di interfaccia per nuove fasi) e buona duttilità (da spostamenti dislocativi, gemellaggio meccanico e trasformazioni di fase) ottenute nell'acciaio ad alta entropia TRIP (plasticità indotta da trasformazione) CrMnFeCo.

Nelle leghe ad alta entropia con base CrCoNi, l'ottenimento sia di durezza sia di duttilità, il quale è eccezionale in queste leghe a temperature criogeniche per l'occorrenza di gemellaggi da deformazione, può essere straordinario anche a temperatura ambiente per l'assenza di gemellaggi; un esempio pertinente è la lega ad alta entropia CrMnFeCoNi, la quale manifesta gemellaggi da deformazione quasi nulli a temperatura ambiente, ma presenta comunque una tensione di trazione superiore ai 700 MPa con un parametro di duttilità ben oltre il 50%.

Figura 16(a) mostra le prestazioni di acciai ad alta entropia in un grafico massima tensione di trazione – deformazione duttile totale in percentuale.

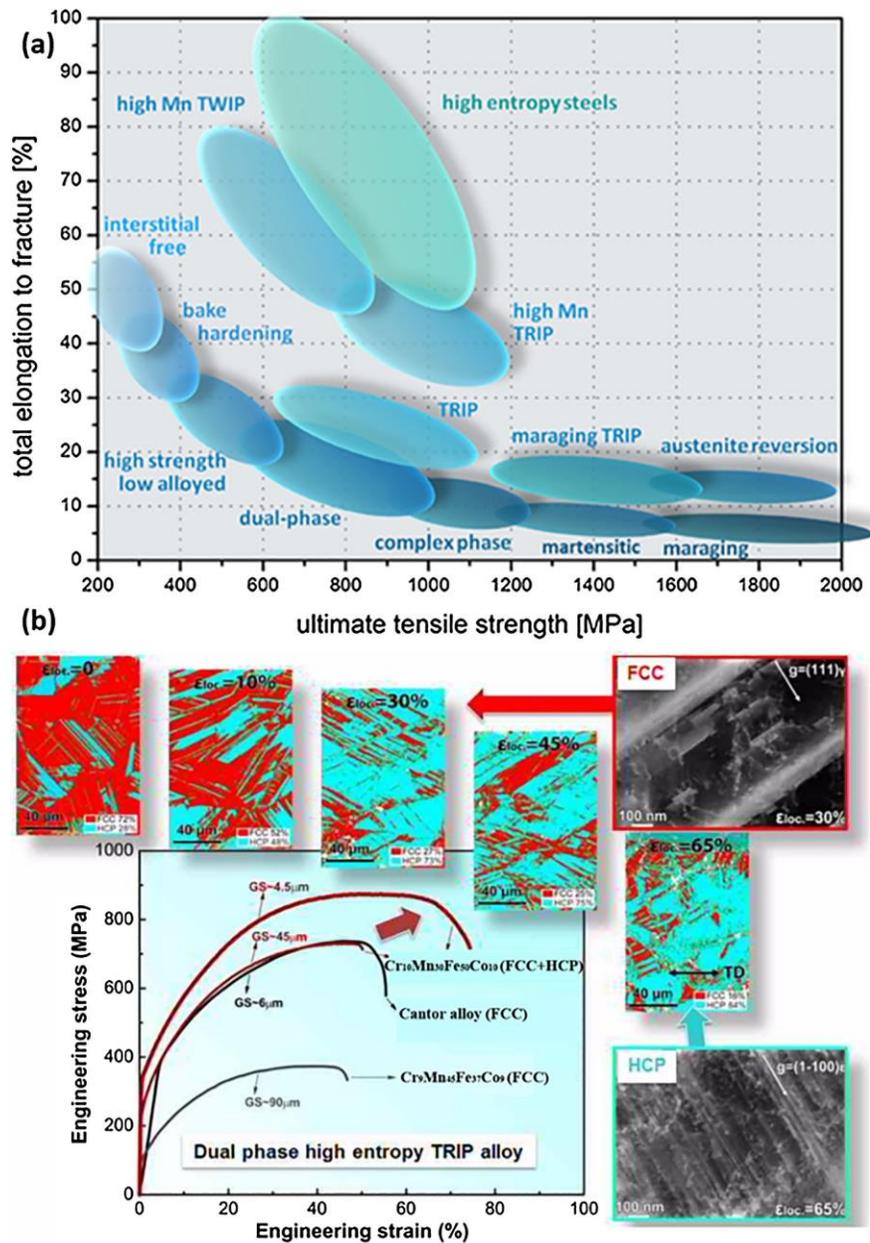


Figura 16. (a) Massima resistenza a trazione in relazione a duttilità con la classica forma a “banana” per acciai, dal grafico si distinguono le prestazioni superiori di acciai ad alta entropia (HE). (b) Risposta tensione-deformazione a trazione per diverse leghe ad alta entropia, da cui si deducono le prestazioni superiori delle HEA TRIP (plasticità indotta da trasformazione); i grafici circostanti mostrano come la trasformazione strutturale da FCC (rosso) a HCP (blu) è associata ad un forte indurimento sotto sforzo. [16]

Uno studio condotto dal professor Zhang ha dimostrato che la deformabilità nella lega di Cantor a temperatura ambiente ( in assenza di gemellaggio) è ottenuta dalla facilità di movimento della principale dislocazione parziale di Shockley, da cui deriva l’originarsi di errori di impilamento; tale processo risulta essere il fattore principale dell’ampia duttilità della HEA.

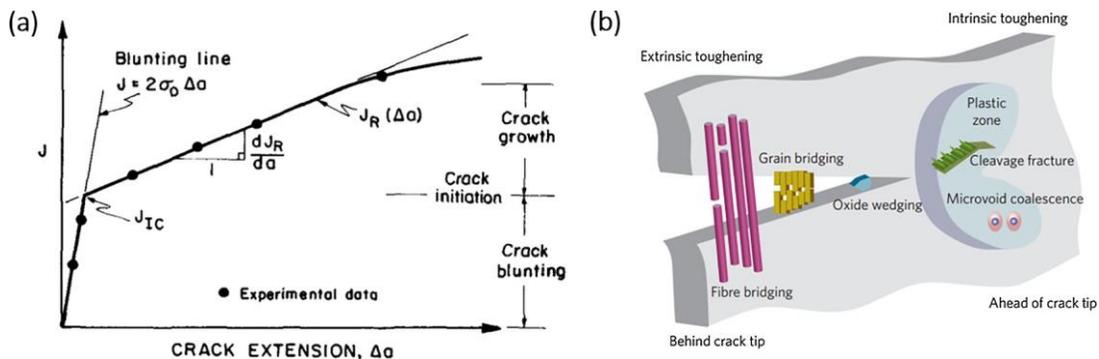
Man a mano che aumenta la sollecitazione applicata si generano perfette dislocazioni, tuttavia il loro movimento è estremamente difficoltoso in quanto devono scivolare tra bande planari locali contenenti molte dislocazioni strettamente compresse; le bande planari funzionano come forti barriere che impediscono le dislocazioni parziali, favorendo il meccanismo di indurimento.

Questa sinergia di meccanismi di deformazione costituisce il principale fattore alla base della combinazione di alta resistenza e duttilità di questa lega, parametri ulteriormente migliorabili a basse temperature ove l'elevata durezza può inoltre originare gemellaggi di deformazione a livello nanocristallino.

### 5.1.6. Resistenza a frattura

La durezza di un materiale è una misura qualitativa della resistenza a frattura ed è idealmente fissata ad un punto critico dove si origina una crepa.

In condizioni di deformazione piana e sollecitazioni di bassa intensità, il valore critico del fattore di intensità di tensione lineare elastica,  $K$ , può essere misurato alla base del punto di origine della frattura ed è definito "resistenza a frattura da deformazione piana"; oltretutto, i valori critici del parametro  $J$ , detto dislocamento della punta di frattura, possono descrivere la resistenza a frattura in un materiale elasto-plastico.



**Figura 17.** (a) Curva di resistenza a frattura (curva R) che descrive la posizione del parametro  $J$  all'originarsi della crepa, dove la curva di resistenza si interseca con la linea di smussatura. (b) Disegno schematico che illustra i meccanismi di indurimento intrinseci (plasticità) ed estrinseci (rigidità) in termini di avanzamento della crepa. [17]

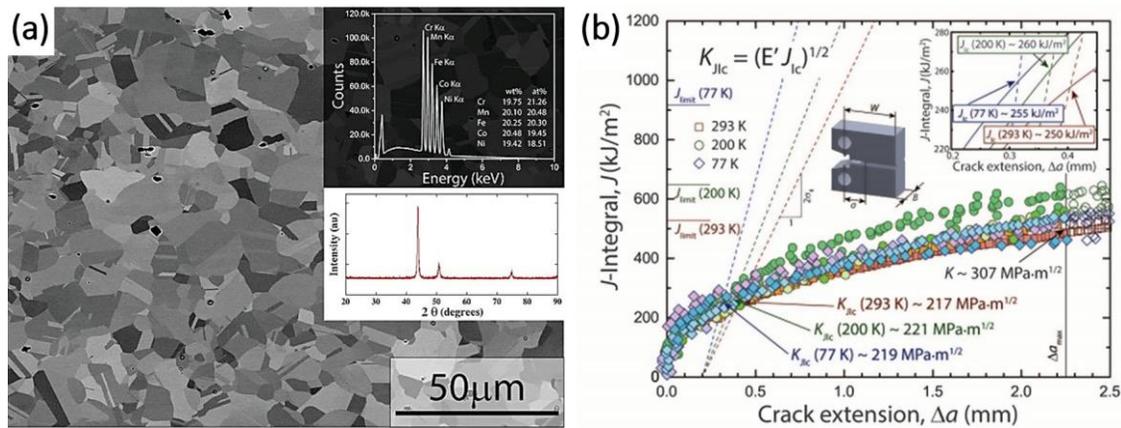
In condizioni di sollecitazioni di bassa intensità, questi parametri sono in relazione tra loro tramite la:

$$J_{IC} = K_{IC} / E' = \lambda \delta_j \sigma_0$$

dove  $\sigma$  è la tensione di flusso,  $E$  è la costante elastica detta "modulo di Young" ( $E' = E$  in tensione piana) e  $\lambda$  (variabile tra 0.3 e 1) è una costante che dipende da svariati fattori, tra cui tensione di rottura, parametro di indurimento sotto sforzo e presenza o meno di condizioni di tensione piana; nei casi di incertezza in cui la rottura non coincide con l'origine della crepa, ad esempio in condizioni di elasticità non lineare, la propagazione subcritica della crepa è caratterizzata dalla curva di resistenza allo sviluppo della frattura, detta curva R, come mostrato in [figura 17\(a\)](#).

[Figura 17\(b\)](#) descrive come durezza e comportamento a rottura possono essere considerati in termini di meccanismi di indurimento intrinseci (plasticità) ed estrinseci (rigidità) associati all'estensione della crepa; l'illustrazione mostra la concorrenza tra meccanismi di indurimento intrinseci, i quali agiscono davanti alla punta della crepa per impedire la frattura, e meccanismi di irrigidimento estrinseci, i quali agiscono sulla punta o dietro di essa.

L'indurimento intrinseco è favorito principalmente dalla deformazione plastica; in molte classi di materiali, specialmente materiali metallici, ciò implica un incremento della resistenza alla nucleazione e allo sviluppo della frattura. Contemporaneamente, i meccanismi di indurimento estrinseci possono diminuire la tensione locale e i campi di deformazione vicino alla punta della crepa tramite processi di deviazione e riempimento della frattura, i quali comporterebbero altrimenti carichi che accentuerebbero la propagazione della frattura; tale fenomeno è la causa del tendere ad inclinarsi verso l'alto della curva R.



**Figura 18.** Microstruttura e resistenza a rottura della lega di Cantor CrMnFeCoNi. (a) Immagini da microscopio elettronico a scansione SEM mostrano i grani ricristallizzati con una dimensione media di grano  $\cong 6$  nm; la composizione è quasi equiatomica e la lega ha una singola fase FCC, come mostrato dal modello di diffrazione a raggi X (XRD) e dall'analisi spettroscopica dell'energia dispersiva da raggi X (EDX). (b) valori del parametro J e della corrispondente resistenza a rottura K di questa lega. [18]

**Figura 18(a)** descrive l'iniziale microstruttura della lega di Cantor completamente ricristallizzata (con una dimensione di grano approssimabile a 6 nm) contenente un'alta densità di gemellaggi da tempra in virtù della sua bassa energia da errore di impilamento; le analisi EDX e XRD tramite microscopio SEM dimostrano che è presente una singola fase FCC con elementi in proporzioni equimolari.

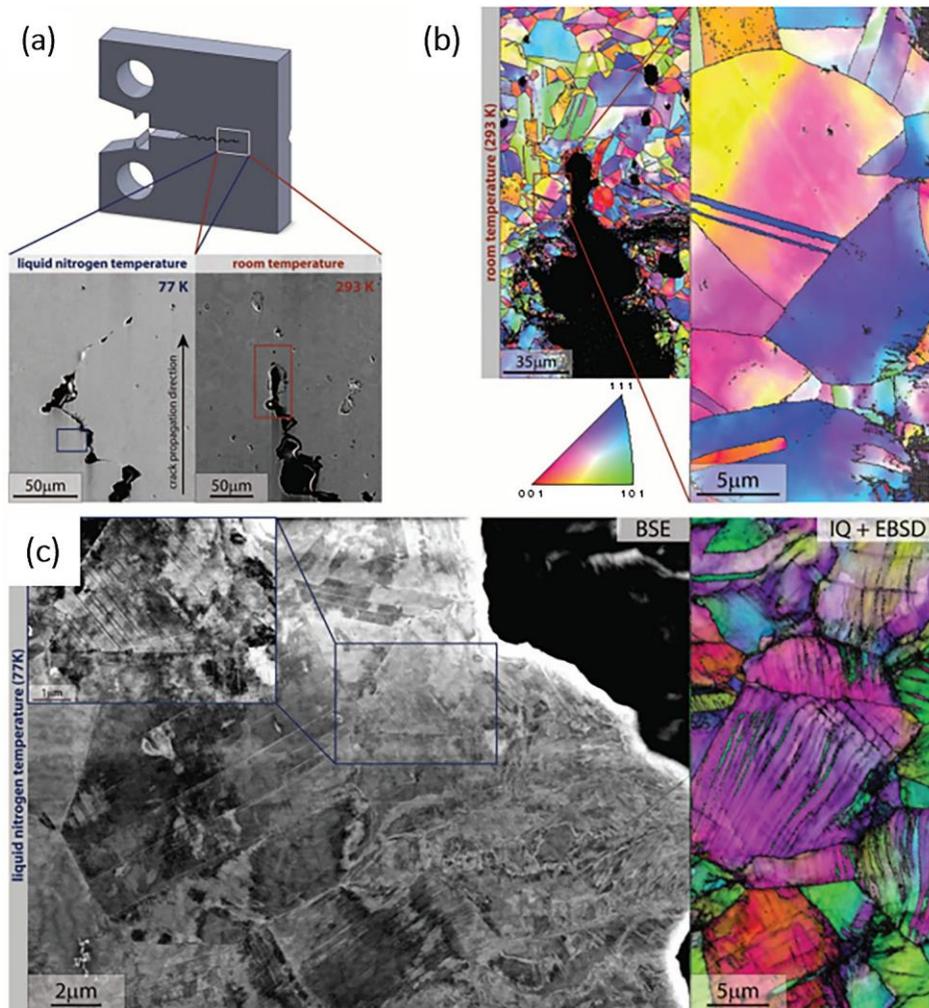
Passando da una temperatura di 293 gradi Kelvin a 77 gradi Kelvin, la resistenza a frattura di questa lega presenta un aumento significativo (oltre l'85%) fino a 795 MPa; anche la massima tensione di trazione esibisce un ingente aumento (oltre il 70%) fino a 1280 MPa; per di più, la duttilità a trazione (deformazione a rottura) aumenta del 25% e la sua ottima prestazione a indurimento sotto sforzo viene mantenuta a temperature criogeniche.

Le superfici di frattura dei campioni esaminati a 293 K e 77 K sono stati analizzati utilizzando tecniche di microscopia ad elettroni retro-dispersi (BSE) (**Figura 19(a)**) e di diffrazione di elettroni retro-dispersi (EBSD), come mostrato in **figura 19(b)**, la quale mostra la presenza di coppie di deformazioni in scala nanocristallina vicino alla punta della crepa, oltre agli spostamenti planari di dislocazioni all'interno dei grani.

Sebbene il gemellaggio a livello nanocristallino risulti cruciale per mantenere una elevata velocità di indurimento a deformazione specialmente a temperature criogeniche, questo a sua volta assicura una elevata duttilità a trazione e una durezza superiore a temperature criogeniche alla lega di Cantor ed è responsabile della sua straordinaria tolleranza al danno.

In base a quanto detto precedentemente, la resistenza al danno di un materiale può beneficiare sia di fattori intrinseci sia di fattori estrinseci; tuttavia, i meccanismi intrinseci sono il metodo più efficace di indurimento in materiali duttili, come i metalli.

Le leghe ad alta entropia da questo punto di vista mostrano un comportamento particolare, in quanto beneficiano allo stesso modo da entrambi i meccanismi qualora vengano deformate a basse temperature: meccanismi di plasticità e indurimento forniscono sia elevata durezza sia buona duttilità tramite fattori intrinseci, e il riempimento a livello nanocristallino vicino alla punta della crepa, raramente osservato nei materiali duttili, favorisce un indurimento estrinseco.



**Figura 19.** (a) Immagini da microscopio SEM di campioni con frattura testati a 293K e 77K mostrano la crepa duttile della lega CrMnFeCoNi con annessa coalescenza di microspazi vuoti, con un percorso di frattura ben più complesso a basse temperature. (b) Immagini di diffrazione di elettroni retro-dispersi (EBSD) rivelano presenza di gemellaggi da tempra e significative inversioni orientative di grani causate dall'attività di dislocazione a 293K. (c) Immagini ad elettroni retro-diffusi e a diffrazione di elettroni retro-diffusi ottenute dalla punta della crepa mostrano la formazione di coppie di deformazioni a scala nanoparticellare a 77K. [19]

### 5.1.7. Meccanismi di scorrimento viscoso (“creep”)

Lo “scorrimento viscoso” (“creep” in inglese) consiste nella deformazione di un materiale sottoposto a sforzo costante che si verifica nei materiali mantenuti per lunghi periodi ad alta temperatura; ad esso è associato un fenomeno duale, ossia la diminuzione nel tempo delle tensioni inizialmente create a deformazione costante, denominato “rilassamento degli sforzi”.

Figura 20 mostra una mappa Weertman-Ashby schematica che illustra i meccanismi di scorrimento viscoso principali nella lega di Cantor; per semplicità, si assume che ci siano dei regimi unici e distinti di deformazione dei materiali in assenza di trasformazioni di fase.

I principali stadi di scorrimento viscoso illustrati in Figura 20 sono qui presentati:

- (i) Al di sopra della resistenza al taglio teorica (Theoretical shear strength), lo scorrimento plastico può avvenire senza dislocazioni, semplicemente facendo scivolare un piano atomico sopra l'altro.
- (ii) Compiono scivolamenti dislocativi (Dislocation glide) per  $\sigma / G > 10^{-2}$ .

- (iii) Gli scorrimenti viscosi di dislocazione comprendono scivolamenti e scalate, entrambi influenzati dalla diffusione; in un intervallo di sollecitazione  $10^{-5} < \sigma/G < 10^{-2}$ , gli scorrimenti viscosi (Dislocation creep) tendono a verificarsi tramite scivolamenti dislocativi favoriti da diffusione per vacanza.
- (iv) Ulteriori scorrimenti viscosi di dislocazione tendono a verificarsi per  $\sigma < 10^{-5}$ . Uno studio condotto dal professor Nabarro ha teorizzato un meccanismo all'interno del materiale tramite il quale le vacanze si muovono da un confine all'altro dei grani, un processo conosciuto con il nome di "Herring-Nabarro creep"; tale meccanismo coinvolge il flusso di vacanze all'interno di un grano, il quale favorirebbe l'allungamento del grano lungo la direzione di carico.
- (v) Secondo il professor Coble, a temperature leggermente più basse si verificherebbe un meccanismo basato sulla diffusione di confine dei grani di effetto simile a quello descritto dal professor Nabarro.

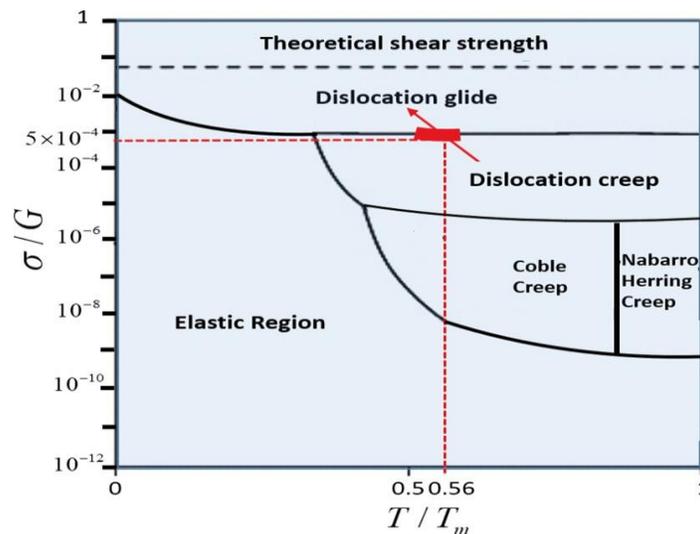


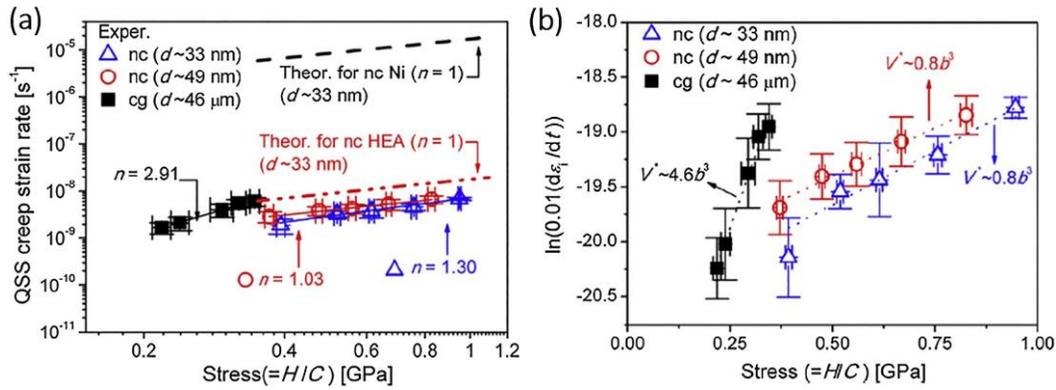
Figura 20. Mappa Weertman-Ashby schematica illustrante diversi meccanismi di deformazione, con la linea rossa che mostra la transizione dal meccanismo di scorrimento viscoso di dislocazione a quello di scivolamento dislocativo per la lega di Cantor. [20]

La linea rossa di transizione dal meccanismo di scorrimento viscoso di dislocazione a quello di scivolamento dislocativo è stata osservata nella lega di Cantor da uno studio condotto dal professor Kang; tale studio mostra il comportamento da creep della lega CoCrFeMnNi a temperature intermedie ( da 808 K a 923 K), dal quale si osserva che la transizione dal meccanismo di scalata di dislocazione a quello di scivolamento di dislocazione compare quando la sollecitazione diminuisce fino a 40 MPa.

I calcoli effettuati durante lo studio dimostrano che il cromo (Cr) è l'elemento più influente nel comportamento a scorrimento viscoso ad alte sollecitazioni; tale fatto è riconducibile all'ingente dimensione atomica incompatibile del cromo, responsabile della mitigazione dell'energia dislocativa di linea, e all'appropriata diffusività, a cui si può ricondurre la velocità di dislocazione.

La dipendenza dal tempo del comportamento a deformazione plastica, tipica delle HEA nanocristalline e a grani grossi, è stata sistematicamente analizzata dal professor Lee utilizzando un'impostazione di identificazione a livello nanocristallino dello scorrimento viscoso sferico.

Figura 21 mostra che l'esponente di creep  $n$  è stato stimato pari a 3 per le HEA a grani grossi e pari a 1 per le leghe nanocristalline.



**Figura 21.** (a) Relazione tra velocità di deformazione da creep in stadio quasi stabile (QSS)  $\dot{\epsilon}_{ss}$  e sollecitazione  $\sigma$  per la lega CrMnFeCoNi di Cantor con diverse dimensione di grano; (b) velocità logaritmica di deformazione rispetto alla sollecitazione, il quale definisce il volume di attivazione  $V$  per il fenomeno di creep nelle HEA. [21]

I meccanismi dominanti di scorrimento viscoso sono stati esaminati considerando i valori di  $n$  e i loro volumi di attivazione dello scorrimento  $V$ , il quale può essere così espresso:

$$V^* = \sqrt{3} kT \left( \frac{\delta \ln \dot{\epsilon}}{\delta \sigma} \right) \quad \text{con } \dot{\epsilon}_{qss} \text{ al numeratore}$$

dove  $k$  è la costante di Boltzmann,  $T$  è la temperatura assoluta,  $\dot{\epsilon}_{qss}$  è la velocità di scorrimento a stadio stabile e  $\sigma$  è la sollecitazione normale.

Uno studio condotto dal professor Lee ha eseguito esami sullo scorrimento viscoso di leghe CrMnFeCoNi nanocristalline preparate tramite torsione ad alta pressione; la Figura 22(a) illustra l’iniziale microstruttura dendritica delle leghe appena preparate. Per osservare la microstruttura iniziale, le dimensioni dei grani e il loro orientamento, è stata utilizzata una tecnica di analisi di diffrazione di elettroni a retro dispersione (EBSD).

Dallo studio del professor Lee è emerso che il valore di  $V^*$  cambia in base ai livelli di magnitudine a causa dei processi che diminuiscono la velocità di scorrimento; nello specifico, il valore oscilla nell’intervallo da  $\approx 100b^3$  a  $1000b^3$  per gli scivolamenti dislocativi nei materiali a struttura FCC, fino a  $\approx b^3$  per diffusione lungo i confini di grano o attraverso la struttura cristallina.

In Figura 21(b), il valore  $V$  per la lega nanocristallina di Cantor si stima sia  $\approx 0.8 b^3$ , da cui è possibile individuare nello scorrimento viscoso da diffusione il meccanismo di creep dominante nel materiale, a differenza della lega di Cantor a grani grossi, il cui valore di  $V$  stimato è  $\approx 4.6 b^3$ .

I valori sopra rilevati risultano molto inferiori rispetto a quelli relativi ai metalli a struttura FCC convenzionali, ove il ruolo di meccanismo di creep dominante è assunto dai processi di dislocazione “a taglio di foresta”; il professor Lee ha attribuito la causa di questo fatto alla diffusione lungo la superficie di contatto tra la punta del penetratore e il campione stesso.

In conclusione, i meccanismi di scorrimento viscoso nella lega CrMnFeCoNi nanocristallina a temperatura ambiente sembrano essere prevalentemente influenzati dalla diffusione lungo i bordi di grano; dai risultati è emerso che queste leghe presentano una migliore resistenza a scorrimento viscoso dei convenzionali metalli nanocristallini, probabilmente a causa dell’effetto di “diffusione lenta” (“sluggish diffusion”).

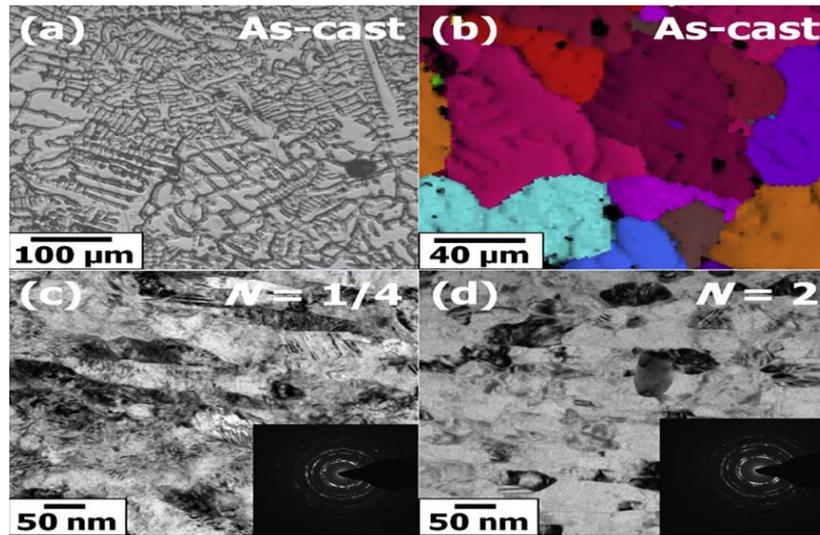


Figura 22. (a) Immagine a microscopia ottica e (b) immagine EBSD della lega CrMnFeCoNi di Cantor appena preparata; immagini TEM ottenute ai margini dei dischi di torsione ad alta pressione dopo (c)  $\frac{1}{4}$  di giro (sollecitazione equivalente applicata pari a  $\approx 5$  al bordo) e dopo (d) 2 giri (sollecitazione equivalente applicata pari a  $\approx 40$  al bordo) con i corrispondenti modelli di diffrazione ad area selezionata (SAD). Da notare la formazione di struttura di grani nanocristallini equiassiali dopo 2 giri con una sollecitazione equivalente di  $\approx 40$ . [22]

### 5.1.8. Proprietà ad alta temperatura

Dato che il parametro di entropia è aumentato da un incremento in temperatura tramite il termine  $TS_{mix}$ , le soluzioni solide nelle HEA dovrebbero essere stabilizzate ad elevate temperature; di conseguenza, le leghe refrattarie ad alta entropia (refractory HEA) dovrebbero avere molte potenziali applicazioni, in particolare per la fabbricazione di componenti aerospaziali.

Uno studio condotto dal professor Senkov ha analizzato le proprietà meccaniche di due leghe refrattarie ad alta entropia, NbMoTaW e VNbMoTaW, con una singola fase cubica a corpo centrato BCC a diverse temperature.

Figura 23 mostra che le capacità ad alta temperatura (in particolare la tensione di rottura) di alcune di queste leghe refrattarie risultano significativamente superiori di quelle delle superleghe, ad esempio la superlega Inconel 718, ampiamente usata nella produzione di turbine a gas. La resistenza a rottura in una lega Inconel 718 diminuisce con andamento monotono fino a  $1000^{\circ}\text{C}$  presentando un crollo decisivo a  $900^{\circ}\text{C}$ ; nel caso delle leghe refrattarie sopra presentate, al contrario, la resistenza a rottura mantiene un valore elevato fino a  $1400^{\circ}\text{C}$ .

La superiore resistenza al rammollimento tipico delle alte temperature, rispetto alle superleghe convenzionali, può essere attribuita alla lenta diffusione tipica degli elementi nelle HEA refrattarie fino a  $1600^{\circ}\text{C}$  oppure alle elevatissime temperature di fusione, le quali si avvicinano ai  $3000\text{ K}$ ; inoltre, si è scoperto che aggiungendo alluminio (Al) alla lega refrattaria AlTiZrNbMoTa è possibile migliorare ulteriormente le sue prestazioni ad elevata temperatura.

Tuttavia, gran parte delle analisi di queste proprietà meccaniche è stata eseguita in stato di compressione, il quale nel caso di materiali refrattari (spesso fragili allo stato naturale) potrebbe non rendere del tutto giustizia alla loro effettiva integrità strutturale.

Dunque altre proprietà meccaniche, come la resistenza ad usura, le proprietà a fatica e la resistenza allo scorrimento viscoso, con l'eccezione della sollecitazione, necessitano di essere esaminate in altre condizioni di prova per convalidare i parametri necessari ad applicazioni ad elevata temperatura; per di più, è molto improbabile che la resistenza ad ossidazione di queste leghe refrattarie possa reggere il confronto di quella di gran parte delle superleghe a base di nichel (Ni) o cobalto (Co).

A tal proposito, uno studio condotto dal professor Gorr ha esaminato una lega ad alta entropia AlTiCrMoW ed ha rilevato una combinazione di elevata durezza (HV 800) e buona resistenza a ossidazione ad alta temperatura; questa lega è stata esposta ad un ambiente a 1000°C per più o meno 40 ore rilevando solamente una trascurabile variazione di massa mentre procedeva la crescita di un discreto strato di ossido sulla superficie della lega attraverso la diffusione a stato solido.

Da questo punto di vista i risultati sono incoraggianti, ma è necessariamente richiesta un'ulteriore serie di studi sul comportamento a corrosione/ossidazione delle leghe refrattarie ad alta entropia prima di considerare applicazioni edilizie realistiche del materiale.

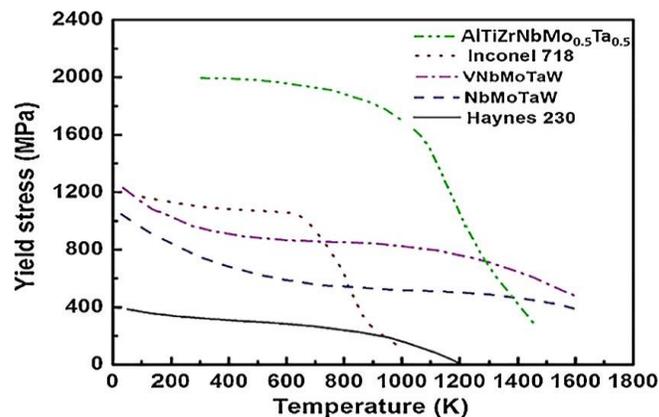


Figura 23. Variazione della tensione di rottura lineare con la temperatura per superleghe e leghe ad alta entropia selezionate: lega Haynes 230 ( composta principalmente in nichel-cromo-tungsteno-molibdeno), superlega Inconel 718 (composta principalmente da nichel-cromo-ferro-tantalio-niobio-molibdeno), leghe ad alta entropia NbMoTaW, VNbMoTaW, AlTiZrNbMoTa. [23]

## 6. Impieghi e applicazioni tecnologiche

Grazie alla combinazione di bassa densità e alta durezza, le leghe ad alta entropia possono trovare posto nell'industria dell'energia e dei trasporti.

Queste applicazioni richiedono prestazioni, affidabilità e costanza in condizioni operative estreme; il riscaldamento per attrito negli aerei supersonici, ad esempio, può alzare la temperatura superficiale ben oltre i 300°C; analogamente le temperature delle pale di turbina nelle sezioni di primo e secondo stadio di compressione in un motore jet possono superare anche i 400°C.

Inoltre, le leghe ad alta entropia sono buone candidate per sostituire leghe di acciaio e titanio in applicazioni come le lame di compressione per un motore di un aereo, spesso fabbricate usando leghe a base di titanio.

Un ulteriore utilizzo per le HEA è la protezione di superfici di componenti e strumenti da lavoro a causa della loro elevata durezza, resistenza a usura, resistenza all'ammorbidimento ad alte temperature, anti-corrosione e combinazioni di queste proprietà.

Grazie alle nuove tecnologie di rivestimento di superfici (“hardfacing technology”) è possibile utilizzare le HEA per fabbricare aste o polveri da fondere tramite processi di fusione a plasma ad arco per poi spalmare termicamente sulle superfici di componenti o strumenti da lavoro.

Il processo di rivestimento (“hardfacing process”) comprende l’aggiunta di spessi strati di materiali resistenti a corrosione o usura tramite saldature termica a spruzzo; altri usi comuni riguardano muffe, vernici, attrezzi e ugelli.

Le leghe ad alta entropia stanno trovando sempre più utilizzo come agglomeranti, dato che elementi come ferro (Fe), cobalto (Co) e nichel (Ni) si prestano bene a tali applicazioni; alcune leghe come AlCoX e CoCrX hanno il potenziale di rimpiazzare gli agglomeranti convenzionali nelle leghe a base di metalli duri dopo la sinterizzazione a fase liquida, in quanto sono composti da una singola fase cubica a facce centrate FCC e presentano un esiguo contenuto di cobalto (Co), il quale risulta costoso rispetto ad altri agglomeranti.

Un ulteriore utilizzo per le HEA riguarda i rivestimenti utilizzati nella conservazione di cibi e nel pentolame, in quanto presentano prominenti proprietà di anticorrosione, antiossidazione e resistenza all’usura; tali caratteristiche nei rivestimenti permettono di impedire ai batteri, ad esempio E-coli, di riprodursi e realizzare colonie.

Non è da sottovalutare il possibile impiego nel sopprimere interferenze elettromagnetiche, in particolare nel settore dell’elettronica; a rigor di prova, un rivestimento di 1  $\mu\text{m}$  (micrometri) di spessore a 13000 MHz (megahertz) funziona efficacemente da schermatura nelle applicazioni commerciali.

La lega di Cantor in particolare, la CrMnFeCoNi, si presta con ottimi risultati ad applicazioni criogeniche come la conservazione di gas liquefatti, in quanto riesce a mantenere buone prestazioni in termini di proprietà meccaniche a temperature molto basse, fino a 77 K per essere precisi.

In conclusione, è opportuno constatare che c’è ampia varietà di scelta nelle applicazioni che richiedano leghe di elevate durezza e resistenza, come ad esempio nell’industria edilizia, aerospaziale, energetica e alimentare.

## **7. Caso studio**

A dimostrazione di quanto riferito e descritto precedentemente, vengono riportati di seguito i risultati di uno studio su un campione di lega equiatomica ad alta entropia CoCrFeNiNb sottoposto a fusione a induzione convenzionale e ad un processo di metallurgia delle polveri che combina 8 ore di mescolamento meccanico e compattazione mediante sinterizzazione a scintilla di plasma.

### **7.1. Preparazione**

La lega è stata preparata mischiando la polvere pura in lotti corrispondenti da 20 grammi l’uno omogeneizzati poi per almeno 5 minuti; la miscela di polvere è stata versata nello stampo da fresatura insieme a palline di macinazione realizzate con acciaio inossidabile AISI 420.

La saldatura deleteria a freddo è stata in parte contrastata aggiungendo eptano in percentuale di massa al 5%, il quale funge da agente di controllo del processo (PCA); lo stampo è stato sigillato e sciacquato con argon (puro al 99.996%) per almeno 3 minuti con una portata di 2 litri al minuto.

Il mescolamento meccanico è stato eseguito ad una velocità di 400 giri al minuto con intervalli di 30 minuti seguiti da 10 minuti di pausa per permettere alla lega di raffreddarsi; questi passaggi sono stati ripetuti fino a quando il processo di mescolamento meccanico stesso non ha raggiunto la durata di 8 ore.

La lega predisposta in polvere è stata compattata mediante un dispositivo di sinterizzazione a scintilla di plasma utilizzando stampo, stantuffi e carte sigillanti, tutti realizzati in grafite.

Prima della compattazione, un'analisi termica differenziale (DTA) della lega CoCrFeNiNb preparata in polvere è stata eseguita all'interno di un crogiuolo realizzato in  $Al_2O_3$  con una atmosfera interna satura di argon (Ar) e una velocità di riscaldamento di  $10^\circ C$  al minuto fino ad una temperatura di  $1200^\circ C$ ; in base ai risultati dell'analisi DTA, è stata messa alla prova l'influenza di due temperature di compattazione sul processo stesso, ossia  $800^\circ C$  e  $1000^\circ C$ .

La velocità di riscaldamento dei processi di compattazione è stata fissata a  $200^\circ C$  al minuto a dispetto della temperatura di compattazione finale, mentre i campioni sono stati riscaldati fino alle temperature prestabilite e poi compressi tramite l'applicazione di una pressione pari a 48 MPa; è stato stabilito precedentemente all'avvio del processo che i campioni rimanessero a temperatura di compressione per 10 minuti, in modo da evitare di rendere grossolana la microstruttura del campione.

In seguito, i campioni sono stati raffreddati impostando la massima velocità di raffreddamento del dispositivo SPS fino al raggiungimento della temperatura di laboratorio; i campioni compatti predisposti avevano una geometria circolare con uno spessore totale di approssimativamente 4 millimetri e un diametro di 20 millimetri.

I campioni compattati tramite dispositivi SPS e MA sono stati macinati utilizzando piastre di macinazione contrassegnate come P120 – P1000, lucidati con pasta diamantata e incisi in una miscela di  $HNO_3$  e  $HCl$  (con un rapporto 1:3); la loro microstruttura è stata analizzata utilizzando microscopi ottici (LM, Olympus PME-3) e microscopi elettronici a scansione (SEM, Tescan LYRA, 20 kV, scanner SE+BSE) equipaggiati con spettroscopi ad energia dispersiva (EDS, Oxford Instruments,  $80\text{ mm}^2$ ).

I processi di identificazione delle fasi e valutazione quantitativa dell'irrigidimento della microstruttura sono stati compiuti tramite microscopi a trasmissione di elettroni (TEM, Philips CM-200) equipaggiati con un porta campioni a doppia inclinazione e un contenitore di  $N_2$  liquido di raffreddamento, utilizzando un voltaggio di lavoro pari a 200 KeV; i campioni da analizzare al TEM sono stati preparati meccanicamente affilando e lucidando dischi di spessore pari a 3 millimetri.

I preparativi finali per permettere trasparenza di elettroni sono stati ultimati da un sistema di fresatura di ioni di precisione (PIPS, Gatan) in funzione nel vuoto ad un voltaggio di 12V con angoli di incidenza di  $8^\circ$  per la prima metà,  $6^\circ$  per il quarto successivo e  $4^\circ$  per il quarto finale della durata totale di diluizione degli ioni di argon (Ar); i dati statistici sono stati ottenuti da 3 diversi dischi campione al TEM.

Tutte le ispezioni eseguite con il TEM sono state compiute sui campioni di lega equiatomica CoCrFeNiNb compattati tramite la strumentazione MA e SPS ad una temperatura di  $1000^\circ C$ ; tutte le valutazioni statistiche sono state eseguite adoperando metodi stereologici, in conformità con il regolamento EN-112.

Le composizioni chimiche e di fasi sono state determinate utilizzando spettroscopia di diffrazione a raggi X (XRD, PANalytical X'Pert PRO, Netherlands,  $Cu\ K\alpha = 1.54059 \cdot 10^{-10}$  metri) e spettrometria di fluorescenza a raggi X (XRF, PANalytical, Netherlands); la porosità superficiale dei campioni compattati è stata misurata con il metodo di soglia utilizzando il software ImageJ.

Le proprietà meccaniche dei campioni compattati preparati sono state valutate tramite il parametro di durezza Vickers mediante prove di compressione tensione-deformazione eseguite in laboratorio ad elevate temperature; per le prove di durezza è stato adoperato un carico di 30 kg con un tempo di riposo di 10 secondi fino a quando non sono stati osservati almeno 10 incavi.

Per le prove di compressione tensione-deformazione, sono stati utilizzati dei campioni rettangolari prodotti utilizzando una lama di diamante (Leco VariCut VC-50) con un'altezza lunga 1.5 volte la lunghezza laterale; i testi di compressione sono stati eseguiti da una macchina di prova universale (Labortech LabTest SP 250.1-VM) con una velocità di deformazione pari a  $0.001 \text{ s}^{-1}$  utilizzando almeno 3 campioni le cui temperature di prova scelte sono state 25°C, 400°C e 600°C.

Assumendo che le leghe testate esibissero una stabilità termica superiore a temperature elevate, i campioni di forma cubica sono stati interposti tra due pannelli ceramici composti da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Anche la stabilità termica dei campioni compattati è stata messa alla prova esaminando la variazione del parametro di durezza rispettivamente dopo 1, 4, 9, 25, 50, 75 e 100 ore di ricottura eseguita rispettivamente a 400°C e 600°C; per poter descrivere compiutamente la stabilità termica delle leghe preparate tramite strumentazione MA e SPS, i campioni di forma cubica preparati hanno subito una ricottura in condizioni identiche alle precedenti, per poi essere ulteriormente testati a compressione a 25°C.

Allo scopo di paragonare efficacemente le proprietà delle leghe predisposte, una lega identica alle precedenti è stata preparata utilizzando un processo di fusione ad induzione; le quantità appropriate di ciascun elemento sono state poste in un crogiuolo realizzato in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e fuse in una atmosfera protettiva satura di argon (Ar) ad una temperatura di approssimativamente 1800°C.

Il fuso è stato poi omogeneizzato tramite correnti parassite per alcuni minuti, per poi essere versato in uno stampo d'acciaio per realizzare un lingotto di 14 millimetri in diametro con una lunghezza totale di quasi 150 millimetri.

## 7.2. Risultati e discussione

### *Composizione chimica delle leghe ottenute*

La lega equiatomica precedentemente menzionata è stata preparata utilizzando sia il processo convenzionale di fusione ad induzione, sia il processo di mescolamento meccanico.

I risultati corrispondenti ai cambiamenti rilevati nella composizione chimica dall'analisi XRF sono mostrati in [Figura 24](#).

Come è evidente, la composizione chimica della lega pre-lavorazioni presentava una concentrazione di elementi intorno all'atteso 20%, ad eccezione del leggermente più alto contenuto di nichel (Ni) ed del minore contenuto di niobio (Nb); tale contenuto minore potrebbe esser dovuto alla maggiore temperatura di fusione del niobio (2477° C) rispetto a tutti gli altri elementi presenti.

Inoltre, l'energia libera di Gibbs calcolata utilizzando il software FactSage, riconducibile alla formazione di prodotti di ossido più comuni, raggiunge il suo picco minimo per  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

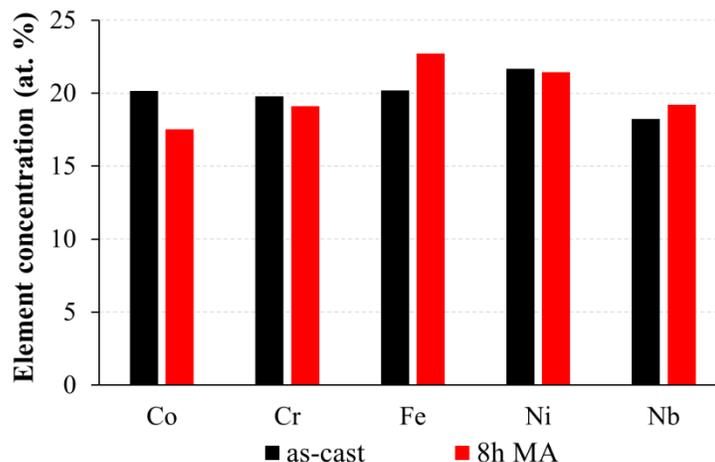


Figura 24. Composizione chimica delle leghe predisposte CoCrFeNiNb determinata dall’analisi XRF (sono mostrate diverse durate del processo MA). [24]

Ammezzo che la fusione ad induzione è stata eseguita in una atmosfera protettiva satura di argon (Ar), l’ossidazione avvenuta durante la fusione può essere ragionevolmente esclusa dall’essere considerata una delle cause più probabili.

Dunque, tenendo in considerazione la temperatura di fusione significativamente più alta e la maggiore affinità del niobio (Nb) verso la molecola O<sub>2</sub>, la causa principale del minor contenuto di niobio all’interno della lega pre-lavorazioni può essere attribuita alla parziale pre-ossidazione dei pezzi di niobio, la quale riduce la concentrazione complessiva di tale elemento nella lega.

D’altro canto, le leghe preparate utilizzando la strumentazione MA (Figura 24) hanno mostrato un esorbitante incremento del contenuto di ferro (Fe) il quale è dovuto alla formazione di fasi dure e pertanto altamente abrasive già durante le 8 ore di processo MA.

Per quanto riguarda i risultati dell’analisi XRD, le 8 ore di processo MA sono state ritenute sufficienti per preparare una lega quasi equiatomica in soluzione solida a facce cubiche centrate (FCC) rinforzata da una fase Laves, per cui non è stato ritenuto necessario prolungare ulteriormente il processo a base di strumentazione MA.

Reaction	Compound	$-\Delta G_{298.16}^{\circ} [kJ \cdot mol^{-1}]$
$2Co + O_2 \rightarrow 2CoO$	CoO	-214.02
$4Cr + 3O_2 \rightarrow 2Cr_2O_3$	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1046.69
$4Fe + 3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-744.02
$2Fe + O_2 \rightarrow 2FeO$	FeO	-244.88
$2Ni + O_2 \rightarrow 2NiO$	NiO	-211.76
$4Nb + 5O_2 \rightarrow 2Nb_2O_5$	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-1765.97

Figura 25. I valori stimati dell’energia libera di Gibbs corrispondenti alla formazione dei prodotti più comuni di ossido ad una temperatura di 298.16 K (valori calcolati utilizzando il software FactSage). [25]

## Risultati DTA

Per determinare la miglior temperatura di compattazione possibile per il processo SPS e per descrivere efficacemente le trasformazioni che affliggono le polveri preparate tramite MA durante il riscaldamento, è stata eseguita un'analisi DTA, come mostrato in [Figura 26](#).

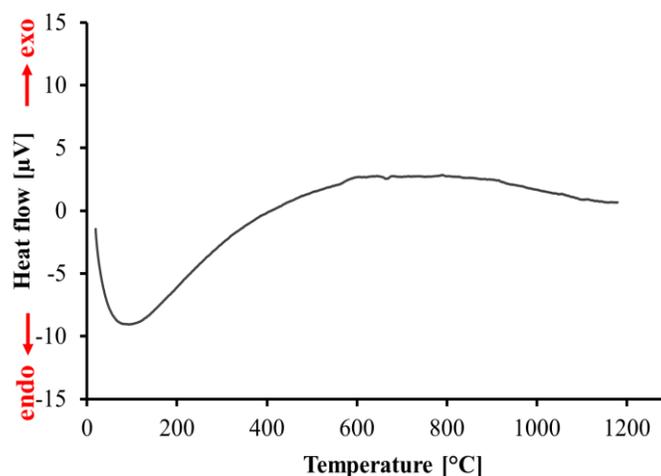
Dall'analisi è possibile notare che il campione ha mostrato un comportamento principalmente esotermico fino ad una temperatura di approssimativamente 600°C che corrisponde ad un parziale rilassamento nel rapporto tensione-deformazione imposto durante la preparazione tramite MA.

Una volta raggiunta la temperatura di 600° C, ha inizio una lenta crescita dei grani con un assestamento intorno agli 800° C, per poi progredire ancor più rapidamente facendo assumere al campione un comportamento sempre più endotermico man a mano che la temperatura cresce.

Un'ulteriore fenomeno peculiare rilevato dall'analisi è stato che le polveri predisposte di lega quasi equiatomica CoCrFeNiNb non sono fuse nell'intervallo di temperature adoperate, fatto che ha indicato l'intervallo di temperature adatto da adottare per la conseguente compattazione tramite SPS.

Sebbene la fusione non sia avvenuta nell'intervallo previsto, il professor Jiang, in un esperimento analogo, ha riscontrato una temperatura di fusione pari a 1251° C per la lega eutettica CoCrFeNiNb.

In concomitanza con i dati sopra descritti, è stato deciso di adottare 800° C come prima temperatura di compattazione per contrastare la tendenza della microstruttura a diventare grossolana; seguendo tale ragionamento, una temperatura maggiore pari a 1000° C avrebbe dovuto fornire una coesione migliore tra le particelle della microstruttura, al costo di una maggiore tendenza della microstruttura a diventare grossolana.



[Figura 26](#). I risultati dell'analisi DTA per la lega in polvere CoCrFeNiNb preparata tramite strumentazione MA. [26]

## Microstruttura e composizione di fase dei campioni compattati

Le micrografie ottenute tramite microscopio ottico (OM) sia delle leghe sottoposte a lavorazioni MA+SPS sia delle leghe pre-lavorazioni sono mostrate in [Figura 27](#).

Dato che i processi di preparazione scelti sono interamente differenti l'uno dall'altro, le micrografie evidenziano le differenze tra la microstruttura più grossolana della lega non lavorata rispetto a quella con grani molto più raffinati della lega preparata tramite MA+SPS.

La microstruttura della lega pre-lavorazioni (Figura 27a) mostra la presenza di dendriti primarie circondate da strutture simili a delle eutettiche, visibili senza dover incidere il materiale; tra queste strutture si denota una presenza di pori tale da registrare di valori di porosità in un intervallo di  $0.61 \pm 0.07\%$ .

D'altro canto, le leghe sottoposte a lavorazioni MA+SPS (Figura 27c) mostrano microstrutture raffinate con componenti strutturali non abbastanza distinguibili da poter essere illustrati chiaramente utilizzando tecniche SEM/TEM.

In merito alle strutture ben rifinite, entrambe le leghe lavorate tramite MA+SPS differiscono l'un'altra per i loro diversi livelli di porosità, tali da raggiungere approssimativamente valori nell'intervallo  $24.75 \pm 4.49\%$  per le leghe compattate a  $800^\circ\text{C}$ .

Poichè la porosità dell'ultima lega menzionata risultava troppo alta, le polveri sono state compattate anche a temperature maggiori per eliminare efficacemente la porosità.

Dunque è possibile affermare che un incremento della temperatura nel processo di compattazione SPS sino a  $1000^\circ\text{C}$  ha diminuito la porosità fino a valori nell'intervallo  $0.23 \pm 0.14\%$  (Figura 27c), un valore al di sotto persino della controparte non lavorata.

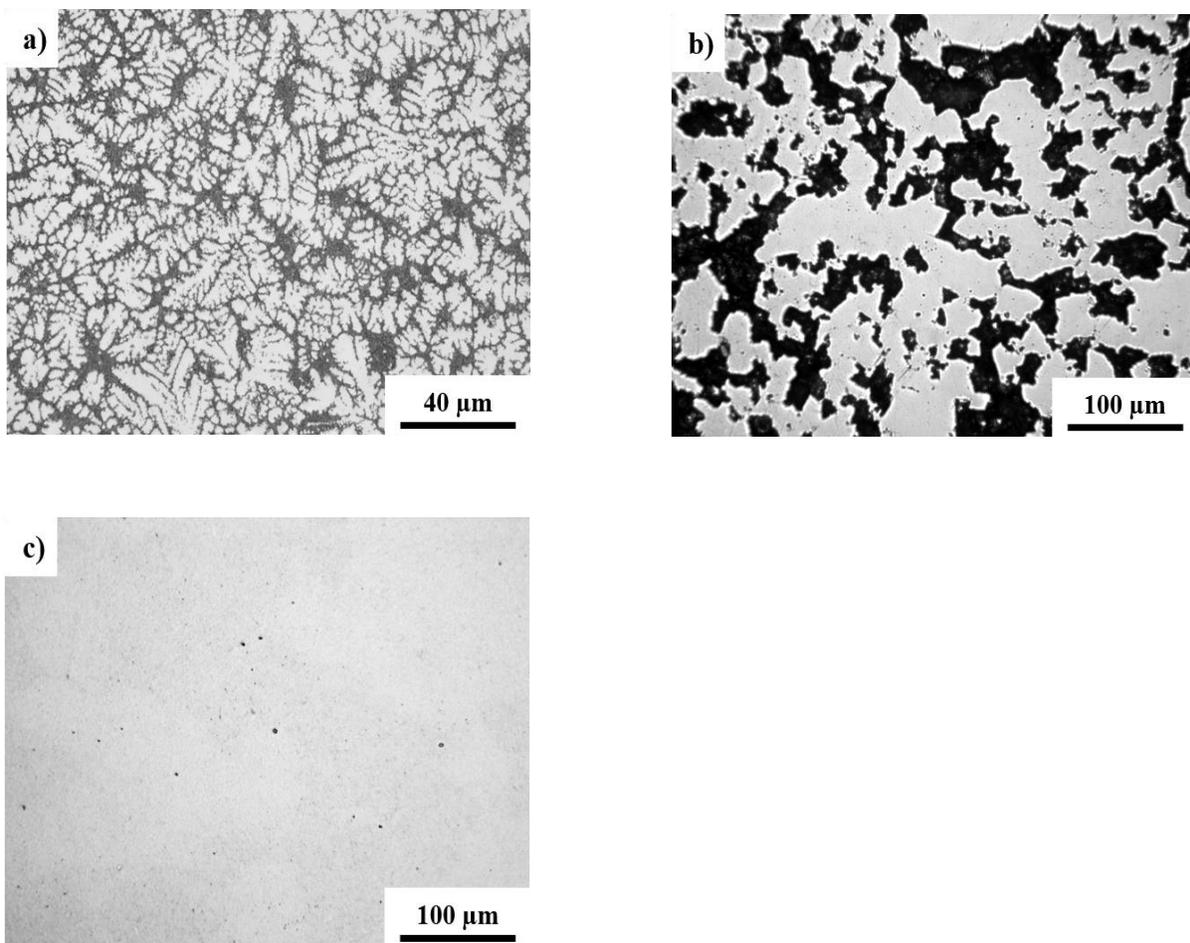


Figura 27. Le micrografie al microscopio ottico (OM) della lega equiatomica CoCrFeNiNb preparata tramite:

- (a) fusione a induzione; (b) processo MA+SPS di 8 ore a  $800^\circ\text{C}$ ; (c) processo MA+SPS di 8 ore a  $1000^\circ\text{C}$ .  
(tutte le micrografie sono state ottenute prima dell'incisione) [27]

Risulta chiaramente che le temperature più elevate abbiano permesso una migliore coesione tra particelle microstrutturali a causa dell'attivazione termica di movimenti dislocativi non discreti, riducendo significativamente i valori di porosità deleteria.

I pori rimanenti avevano una geometria circolare, mentre la loro distribuzione risultava completamente casuale lungo tutta la lega compattata tramite processo MA+SPS.

<b>CoCrFeNiNb (preparation)</b>	<b>Porosity [%]</b>
As-cast	$0.61 \pm 0.07$
8h MA+SPS at 800 °C	$24.75 \pm 4.49$
8h MA+SPS at 1000 °C	$0.23 \pm 0.14$

Figura 28. La porosità superficiale media delle leghe equiatomiche CoCrFeNiNb preparate con tecniche differenti, inclusi gli intervalli di riposo. [28]

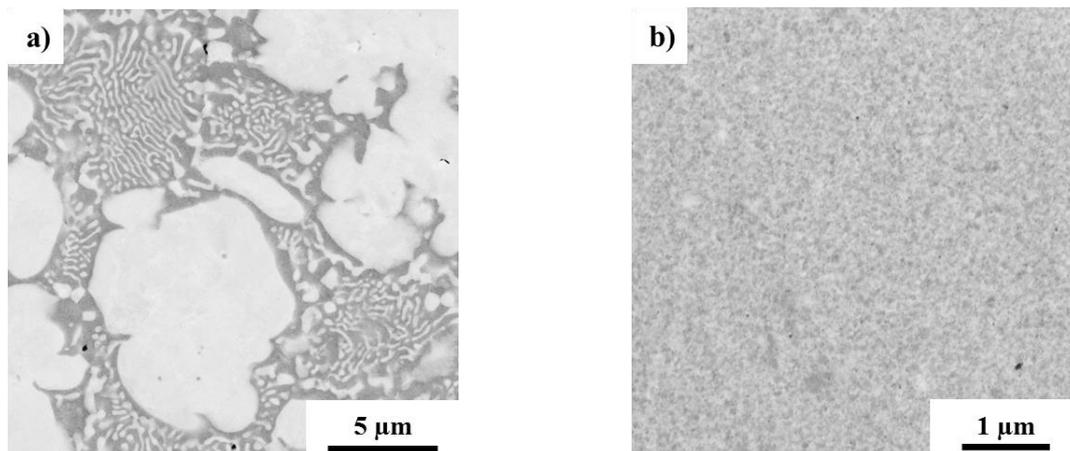
Le micrografie più dettagliate ottenute dal SEM della lega non lavorata e di entrambe le leghe compattate tramite MA+SPS sono mostrate in Figura 29.

Dato che la lega non lavorata di riferimento è stata predisposta adoperando un processo convenzionale di fusione ad induzione, la microstruttura mostra la presenza di dendriti primarie circondate da strutture simili alle eutettiche (Figura 29a).

D'altro canto, entrambe le leghe MA+SPS esibiscono una struttura abbastanza raffinata (Figura 29b, 29c), tuttavia non c'è traccia delle strutture rilevate nella lega non lavorata.

Le fasi presenti risultano raffinate a livelli al di sotto del micrometro, esibendo una distribuzione uniforme all'interno del campione a dispetto della temperatura di compattazione utilizzata nel processo SPS.

Oltretutto, la lega compattata tramite MA+SPS alla temperatura più elevata di 1000° C ha mostrato come risultato una riduzione significativa della porosità relativa, con una microstruttura leggermente più grossolana rispetto alla lega compattata a 800° C.



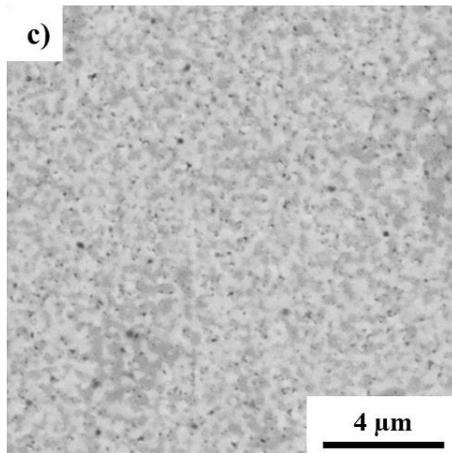


Figura 29. Le micrografie al SEM della lega equiatomica CoCrFeNiNb preparata tramite:

(a) fusione ad induzione; (b) processo MA+SPS a 800° C; (c) processo MA+SPS a 1000° C. [29]

La composizione di fasi nei campioni è stata determinata usando spettroscopi di diffrazione a raggi X i cui risultati sono mostrati in Figura 30.

Dato che le polveri iniziali sono state mescolate e omogeneizzate per un periodo sufficiente, i riflessi degli elementi puri corrispondenti sono chiaramente distinguibili.

Il risultato delle prime 4 ore di MA è stato una riduzione dei modelli caratteristici degli elementi puri, parzialmente sostituiti da una relativamente nuova soluzione solida con un reticolo cristallografico FCC e da una piccola quantità di fase Laves con reticolo HCP.

Perciò, tale osservazione non coincide con le affermazioni del professor Vaidya, il quale ha osservato soltanto la formazione di soluzioni solide metastabili che esibivano ulteriori trasformazioni di fase durante la compattazione.

Oltretutto, le composizioni di fase nelle polveri MA e nelle leghe MA+SPS corrispondono a quelle previste dal diagramma pseudobinario di fase della lega CoCrFeNiNb, il quale aveva inoltre predetto la presenza di soluzioni solide a struttura FCC rinforzate dalla fase Laves a struttura HCP.

Tuttavia, dato che il processo di preparazione richiede deformazioni plastiche intensive delle polveri, le loro ulteriori frammentazioni e un ripetersi continuo delle fasi appena descritte, l'identificazione precisa delle fasi presenti sembra essere abbastanza impegnativa a livello di analisi XRD; inoltre, bisogna tenere in considerazione la mutuale sostituzione di elementi nel reticolo cristallografico.

Per di più, una durata prolungata del processo MA fino a 8 ore ha avuto come risultato la formazione di una frazione di volume maggiore di fase Laves HCP tra le soluzioni solide FCC già nominate.

In merito alla frazione di volume menzionata sopra, è stata osservata un'estensione del picco di diffrazione in corrispondenza della fase Laves, fatto che suppone un affinamento microstrutturale oppure un incremento nel rapporto tensione-deformazione tipico del reticolo a causa della natura del processo scelto.

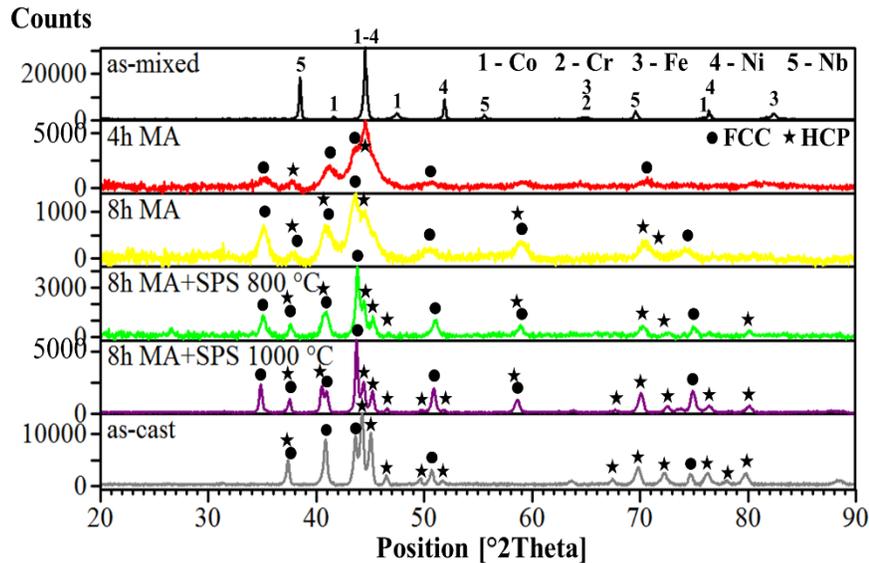


Figura 30. Modelli caratteristici di diffrazione XRD delle leghe equiatomiche CoCrFeNiNb che mostrano i risultati per la miscela di polveri, per le leghe in polvere e per le leghe compattate tramite MA+SPS a 800° C e 1000° C. [30]

In seguito, i campioni di polvere preparata sono stati compattati utilizzando il metodo SPS alle temperature di 800° C e 1000° C, le quali non hanno alterato significativamente la composizione di fase, sebbene abbiano ridotto il rapporto tensione-deformazione all'interno dei reticoli cristallografici oltre ad aver reso più grossolana la microstruttura; tale effetto è risultato molto più evidente per la lega compattata tramite processo MA+SPS alla temperatura di 1000° C.

D'altro canto, la lega non lavorata ha mostrato a sua volta la presenza di soluzioni solide a struttura FCC e di fasi Laves, sebbene i riflessi corrispondenti fossero molto più limitati.

Questo fatto è risultato in linea con le micrografie precedentemente osservate (vedi Figura 27 e Figura 29), le quali illustrano la presenza sia di ampi componenti strutturali nel caso della lega non lavorata sia di microstrutture raffinate contenenti componenti nell'ordine dei micrometri nel caso delle leghe preparate tramite processi MA+SPS.

Allo stesso modo, la lega non lavorata ha esibito picchi di intensità piuttosto limitati, suggerendo sia la presenza di una soluzione solida FCC sia di fasi Laves HCP.

Dunque, è ragionevole ammettere che la composizione di fasi fosse identica a quella delle leghe lavorate tramite processi MA+SPS e che i risultati ottenuti abbiano supportato il lavoro di altri studiosi, i quali hanno osservato la stessa composizione di fase anche preparando le leghe con tecniche differenti o composizioni chimiche leggermente diverse.

I risultati dell'analisi XRD dimostrano l'efficacia dell'impostazione iniziale nel conferire alle HEA le composizioni di fase previste avvalendosi di parecchie ore del processo MA.

Bisogna sottolineare che nessun altro lavoro identifica il processo a breve termine MA idoneo alla produzione di leghe ad alta entropia eccetto questa ricerca, i cui risultati sono comparabili a quelli ottenuti da altri studi che hanno eseguito preparazioni delle HEA tramite cicli significativamente più lunghi del processo MA.

Le mappe di distribuzione degli elementi ricavate dalle attrezzature SEM+EDS della lega non lavorata così come delle leghe preparate tramite processi MA+SPS sono illustrate in [Figura 31](#).

Come si può vedere, la lega non lavorata ([Figura 31a](#)) ha manifestato la presenza di due diversi tipi di componenti strutturali, ossia dendriti primarie e strutture simili a eutettiche, i quali sono stati distinti l'uno dall'altro grazie ai differenti contenuti di Cr, Fe, Ni e Nb.

Le dendriti primarie erano principalmente arricchite di niobio (Nb), mentre la regione interdendritica simile ad una eutettica ha manifestato la presenza di fasi di color grigio scuro, contenenti principalmente cromo (Cr), ferro (Fe) e nichel (Ni), e di fasi più chiare contenenti principalmente Nb; inoltre, il contenuto di cobalto (Co) era omogeneamente distribuito tra tutti i componenti strutturali osservati.

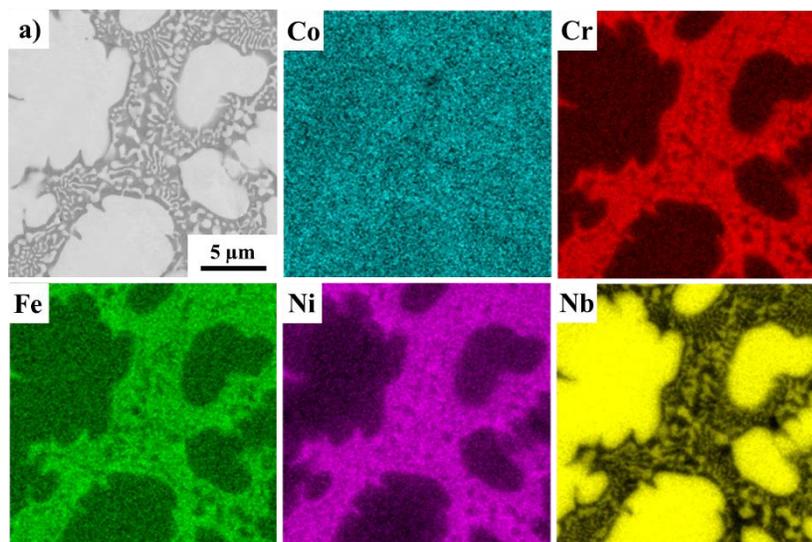
La stessa distribuzione di elementi tra componenti strutturali è stata già osservata dal professor Tsai, il quale ha riconosciuto tali fasi colorate come fasi simili a dendriti ricche di Nb, mentre le strutture interdendritiche sono state identificate come miscele di fasi C14 Laves HCP (le strutture chiare simili ad aghi) e come soluzioni solide FCC (strutture grigio scuro).

Per quanto riguarda le leghe preparate tramite processi MA+SPS ([Figura 31b](#), [31c](#)), entrambe hanno manifestato una microstruttura significativamente raffinata composta di fasi con dimensioni nell'ordine di decine di nanometri, principalmente individuate nel caso della lega compattata tramite strumentazione MA+SPS a 800° C; bisogna sottolineare che le dimensioni delle fasi presenti in questa particolare lega compatta sono state palesemente al di sotto del limite di rilevamento dell'apparecchiatura EDS usata ([Figura 31b](#)).

Sebbene la microstruttura presentasse fasi di dimensioni nell'ordine dei nanometri, la lega preparata tramite processo MA+SPS ha manifestato una enorme porosità residua, la quale l'ha resa inutilizzabile dal punto di vista delle proprietà meccaniche.

Tuttavia, la compattazione ad una temperatura superiore di 1000° C ha avuto come risultato una microstruttura più grossolana, incrementando le dimensioni delle fasi presenti fino a 300 millimetri ([Figura 31c](#)).

Tenendo in considerazione la palese differenza nella microstruttura, una tecnica di compattazione molto più appropriata che utilizzi una pressione ultra elevata nell'ordine di parecchi GPa potrebbe superare questo handicap ottenendo risultati ancor superiori di quelli mostrati sotto.



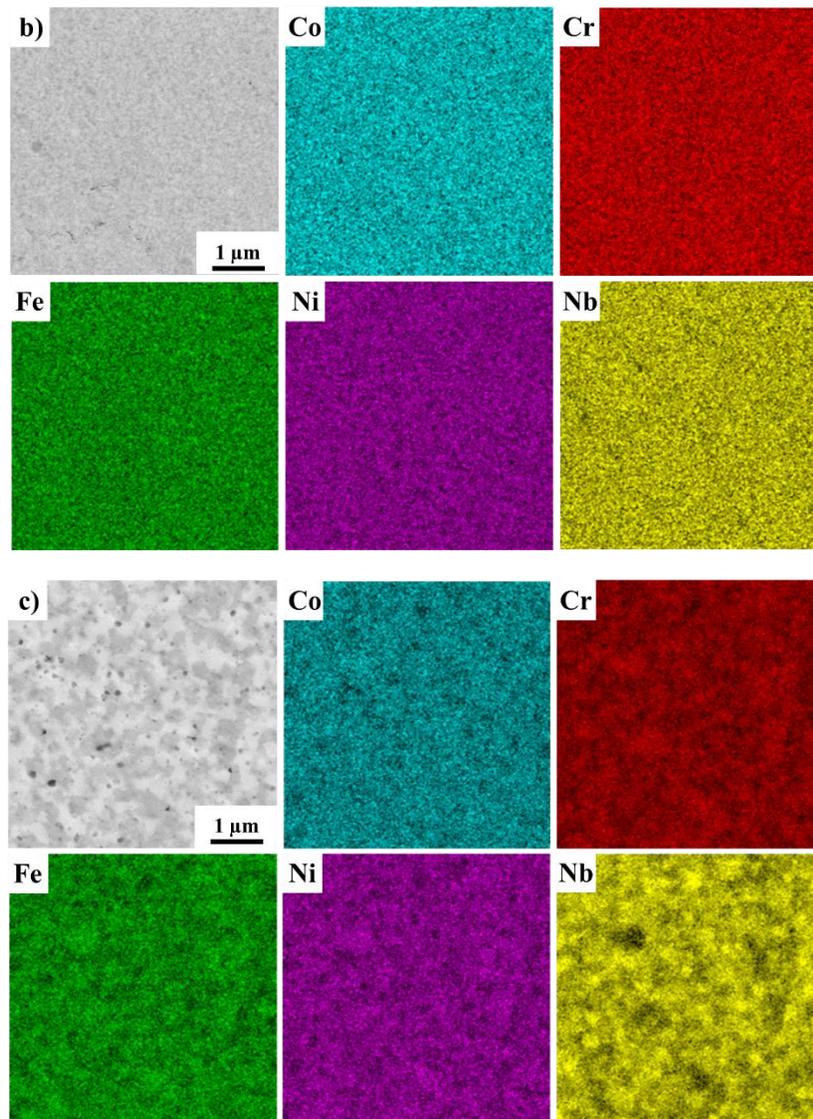


Figura 31. Le mappe di distribuzione ottenute dalla strumentazione SEM+EDS degli elementi della lega CoCrFeNiNb preparata con:

(a) fusione ad induzione; (b) processo MA+SPS di 8 ore a 800° C; (c) processo MA+SPS di 8 ore a 1000° C. [31]

Sia la lega non lavorata sia le leghe preparate tramite strumentazione MA+SPS sono state esaminate sino a ciascun componente strutturale utilizzando l'analisi puntuale tramite SEM+EDS (Figura 32), i cui risultati sono mostrati in Figura 33.

Nella lega non lavorata (Figura 32a), le strutture simili ad eutettiche presenti si diversificavano l'una dall'altra per il contenuto in percentuale degli elementi, in particolare del niobio (Nb), il quale era considerevolmente minore nelle fasi di color grigio scuro, mentre le fasi più chiare manifestavano contenuti quasi equiatomici di niobio (Nb).

Tale fatto conferma la previsione basata sull'impostazione fisica dello strumento utilizzato per le immagini, dato che lo strumento BSE mostra le fasi con un numero atomico maggiore con colori più chiari.

In base a questo, le dendriti primarie della fase Laves HCP manifestano un contenuto maggiore di Nb fino ad una percentuale del 27.1% mentre il resto degli elementi si ferma ad un 20% massimo.

La composizione chimica delle dendriti all'interno della lega non lavorata supporta gli studi dei professori Yu, Tsai e Jiang, i quali hanno segnalato una composizione chimica simile con una concentrazione di Nb compresa in un intervallo tra 26.7% e 31.8%.

Tuttavia, nessuno degli autori sopra menzionati ha riportato l'esatta composizione chimica delle strutture simili ad eutettiche per ogni componente strutturale.

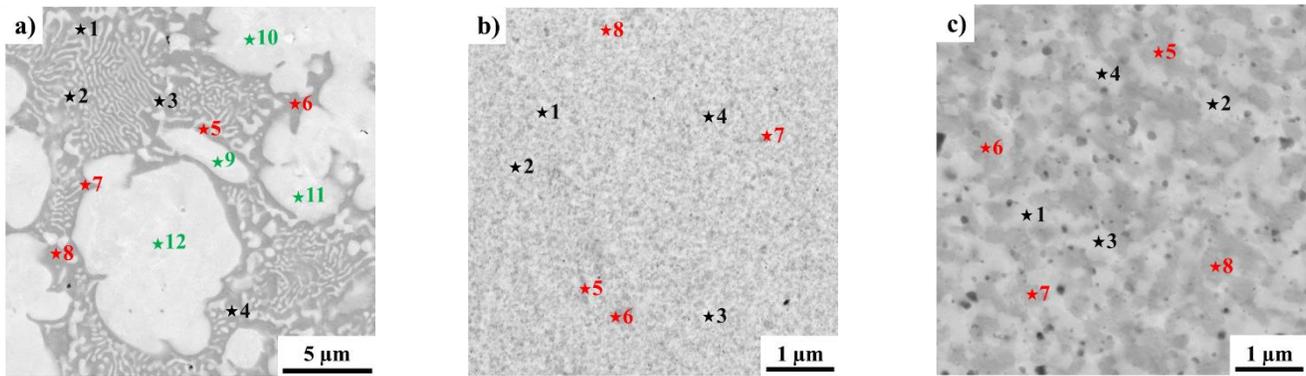


Figura 32. Le micrografie rilevate dal SEM con punti contrassegnati dell'analisi EDS di: (a) lega non lavorata; (b) lega sottoposta a processo MA+SPS a 800° C; (c) leghe sottoposta a processo MA+SPS a 1000°C. [32]

Per quanto riguarda la lega compattata tramite MA+SPS a 800° C, è stata rilevata una microstruttura a grani ultra raffinati composta di fasi la cui composizione chimica era difficilmente distinguibile a causa delle limitazioni fisiche del rilevatore EDS di 80 mm<sup>2</sup> utilizzato.

In base alle micrografie e all'impostazione fisica del rilevatore utilizzato, la microstruttura ha pressappoco manifestato la presenza di due fasi, una contenente una elevata quantità di Nb (fase chiara), l'altra contenente una quantità minore.

Al contrario, la compattazione ad una temperatura superiore di 1000° C è stata causa di una microstruttura più grossolana (Figura 32c), la quale ha manifestato la presenza di fasi più chiare con composizioni quasi equiatomiche e di fasi più scure contenenti quantitativi minori di Nb ammontanti al 10%.

Per di più, è stata rilevata la presenza di punti neri durante l'incisione come conseguenza degli anioni di cloro (Cl<sup>-</sup>) presenti nella soluzioni utilizzata per l'incisione, la quale può aver causato una dissoluzione localizzata del materiale e conseguentemente dei fori con dimensioni nell'ordine dei nanometri.

Tenendo in considerazione i risultati sopra menzionati, la combinazione di processi MA+SPS ha avuto sostanzialmente come risultato nelle fasi più chiare un affinamento microstrutturale molto simile a quello tipico delle composizioni chimiche equiatomiche.

D'altro canto, le fasi più scure nelle leghe preparate tramite strumentazione MA+SPS sono risultate supersature di ferro (Fe) con percentuali fino al 26%.

CoCrFeNiNb (preparation)	Point	Chemical composition [at.%]					Corresponding phase
		Co	Cr	Fe	Ni	Nb	
as-cast	1	19.9	22.1	20.2	22.5	15.3	HCP Laves phase
	2	20.1	21.9	20.3	22.0	15.7	
	3	20.2	21.3	20.0	21.6	16.9	
	4	19.8	22.5	20.5	22.3	14.9	
	5	19.4	25.9	22.7	25.5	6.5	FCC SS
	6	19.5	24.8	22.1	24.4	9.2	
	7	19.3	25.8	22.5	25.6	6.8	
	8	19.9	25.3	23.4	24.2	7.2	
	9	21.2	17.6	19.2	16.6	25.4	HCP Laves phase
	10	20.6	18.0	19.4	14.9	27.1	
	11	20.9	17.8	19.2	16.5	25.6	
	12	20.7	18.0	19.3	14.8	27.2	

CoCrFeNiNb (preparation)	Point	Chemical composition [at.%]					Corresponding phase
		Co	Cr	Fe	Ni	Nb	
8h MA+SPS at 800 °C	1	20.4	20.1	25.3	20.3	13.9	HCP Laves phase
	2	20.6	20.4	25.4	20.4	13.2	
	3	20.6	20.5	25.3	20.3	13.3	
	4	20.5	20.3	25.1	20.6	13.5	
	5	20.2	21.4	26.0	20.0	12.4	FCC SS
	6	20.1	21.3	25.7	20.3	12.6	
	7	20.2	21.0	25.9	20.7	12.2	
	8	20.1	21.2	25.8	20.4	12.5	

CoCrFeNiNb (preparation)	Point	Chemical composition [at.%]					Corresponding phase
		Co	Cr	Fe	Ni	Nb	
8h MA+SPS at 1000 °C	1	21.8	17.9	22.0	19.6	18.7	HCP Laves phase
	2	22.5	18.6	21.8	19.2	17.9	
	3	21.3	18.4	21.8	19.4	19.1	
	4	21.9	18.2	22.1	20.1	17.7	
	5	19.9	22.4	25.6	21.9	10.2	FCC SS
	6	20.0	22.0	24.7	21.0	12.3	
	7	19.5	22.4	26.0	22.0	10.1	
	8	20.0	21.9	25.2	22.0	10.9	

Figura 33. Risultati dell'analisi SEM+EDS (in percentuale) dei punti contrassegnati in Figura 32. [33]

In Figura 34 è possibile osservare una micrografia LM BF-TEM rappresentativa della lega compattata ad una temperatura di 1000° C, nella quale i tre diversi componenti sono facilmente riconoscibili.

Le tre fasi sono state identificate a livello cristallino tramite i modelli di diffrazione di elettroni ad area selezionata (SAEDP) ed illustrate in Figura 34, da (c) ad (f).

La lega equiatomica ad alta entropia CoCrFeNiNb è composta da una fase  $\gamma$  a facce centrate cubiche (FCC) caratterizzata da una diffusa presenza di intricate dislocazioni e gemellaggi, da una fase Laves strettamente compressa di forma esagonale (HCP) e da ossidi intergranulari di  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  arrotondati di forma HCP.

I grani della fase FCC hanno manifestato la presenza di difetti reticolari, consistenti principalmente in accumuli di dislocazioni rilevate nella soluzione solida, in gemelli di deformazione a livello nanocristallino e in particelle di fasi secondarie in misura minore.

La presenza di errori di impilamento così come quella di gemelli a livello nanocristallino è stata rilevata anche dal professor He, il quale in un suo studio ha preparato una lega  $\text{CoCrFeNiNb}_{0.1}$  tramite laminazione criogenica con una riduzione di spessore totale pari al 50%.

La presenza di gemelli di deformazione nelle leghe ad alta entropia è stata rilevata anche dal professor Rogal, il quale in un suo lavoro ha utilizzato una lega ad alta entropia  $\text{CoCrFeNiMn}$  rinforzata con nanoparticelle  $\text{SiC}$  di forma sferica.

Queste particelle nanocristalline hanno permesso inizialmente la creazione di gemelli di deformazione favorendo la loro crescita localizzata all'interno dei grani ed hanno inoltre agito efficacemente da schermi.

La struttura reticolare Laves è di tipo  $\text{Co}_2\text{Nb}$ , con parametri cristallografici  $a = 0.4835 \text{ nm}$  e  $c = 0.7860 \text{ nm}$ .

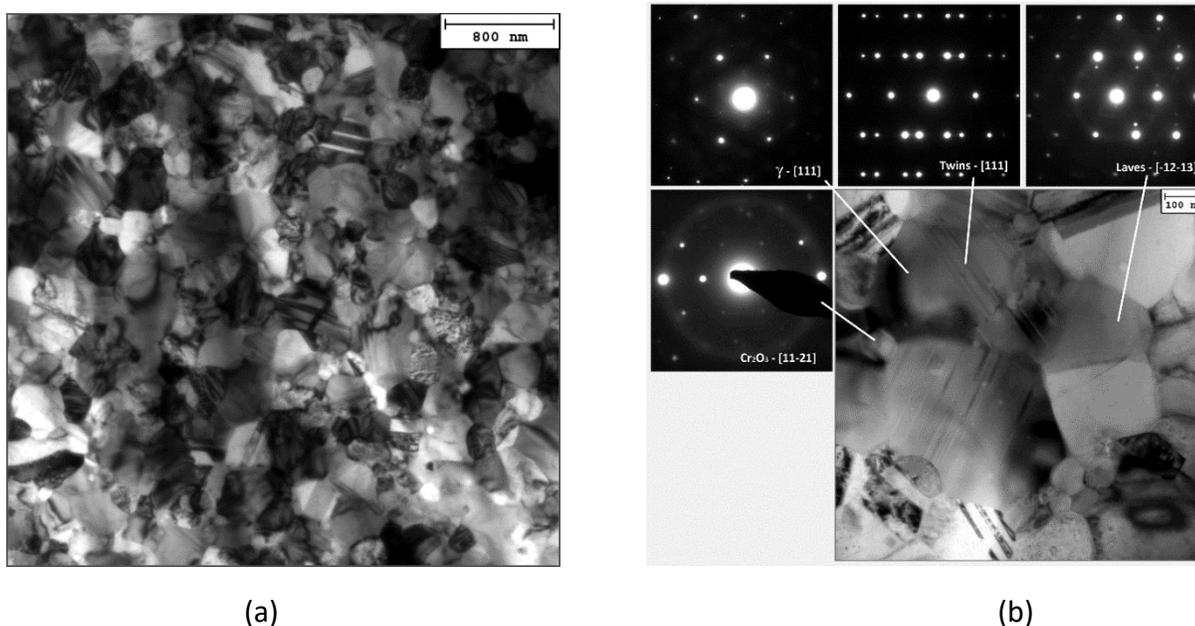
Per quanto riguarda la sua composizione chimica, il professor Jiang ha rilevato una  $\text{Co}(\text{NiFeCr})_2\text{Nb}$ , mentre il professor Liu ha rilevato una composizione leggermente differente  $(\text{CoFeNi})_2(\text{CrNb})$ .

Entrambe le rilevazioni indicano una struttura cristallografica Laves HCP, dunque, facendo affidamento all'analisi illustrata in [Figura 33](#), è stata presa in considerazione una composizione chimica  $(\text{CoFeNi})_2(\text{CrNb})$  in fase Laves.

Tra le due fasi, lungo un raccordo triplo di grani, è stata osservata la presenza di piccoli ossidi  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  di forma circolare con un diametro medio di 100 nm.

La frazione di volume di queste particelle è risultata ben al di sotto del limite di rilevamento dell'analisi XRD adottata, per cui non è stata riconosciuta nei modelli corrispondenti ([Figura 30](#)).

Il rafforzamento microstrutturale dei 3 diversi componenti di HEA in condizioni di compattazione MA+SPS a  $1000^\circ \text{C}$  è stato calcolato tramite analisi quantitative delle micrografie TEM mostrate sotto.



**Figura 34.** Micrografie ottenute da BF-TEM delle leghe compattate tramite processo MA+SPS per 8 ore a  $1000^\circ \text{C}$  che mostrano: (a) panoramica delle fasi complesse esistenti; (b) dettaglio della microstruttura. [34]

## Proprietà meccaniche

Le proprietà meccaniche, in particolare la durezza, sia della lega non lavorata sia delle leghe compattate tramite processi MA+SPS sono state esaminate a fondo e riportate per chiarezza in [Figura 35](#).

Considerando il metodo di preparazione adottato, la fusione a induzione ha avuto come risultato una microstruttura molto più grossolana, conferendo alla lega una durezza sorprendente, con parametri in un intervallo di  $648 \pm 18$  HV 30.

Al contrario, la combinazione del processo MA e della conseguente compattazione tramite SPS ad  $800^\circ\text{C}$  non ha prodotto i risultati previsti nella lega lavorata, annullando la sua superiorità sulla controparte non lavorata.

Il motivo principale della limitata durezza corrispondente a parametri nell'intervallo di  $93 \pm 10$  HV 30 è stata la pressochè nulla coesione tra le particelle di polvere, oltre all'elevata porosità residua corrispondente a parametri fino al 25%.

Per questo motivo, la lega compattata a  $800^\circ\text{C}$  è stata messa da parte e non ulteriormente esaminata in merito alle sue proprietà meccaniche.

Tuttavia, aumentando la temperatura di compattazione fino a  $1000^\circ\text{C}$ , la porosità è stata tremendamente ridotta e la lega compattata ha manifestato un'eccellente coesione tra particelle, la quale, assieme ad una microstruttura composta da grani ultra raffinati, ha prodotto come risultato un parametro di durezza in un intervallo di  $798 \pm 9$  HV 30, il valore più alto tra tutte le leghe testate.

Bisogna sottolineare che questo valore è superiore a quello riportato dal professor Yu in un suo lavoro, ossia 643 HV, raggiunto in una lega  $\text{CoCrFeNiNb}_{0.8}$  preparata tramite fusione ad arco.

Per di più, i parametri della lega preparata tramite processi MA+SPS esaminata risultano superiori a quelli rilevati dal professor Fang, il quale ha preparato una lega plastificata  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  ( $x = 0.25$ ) che ha raggiunto un parametro massimo di 525 HV.

Oltretutto, il professor Cheng, il quale ha impiegato un trattamento MA per una lega  $\text{CoCrFeNiMnAl}_1$ , rafforzata da diversi carburi e particelle  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ha raggiunto al massimo un parametro di 684 HV 1; tuttavia, bisogna sottolineare che la lega sopra menzionata è molto più complessa della lega esaminata nel caso studio e che il trattamento MA di 45 ore ha avuto come risultato un materiale contenente svariati carburi e particelle di ossido all'interno della microstruttura.

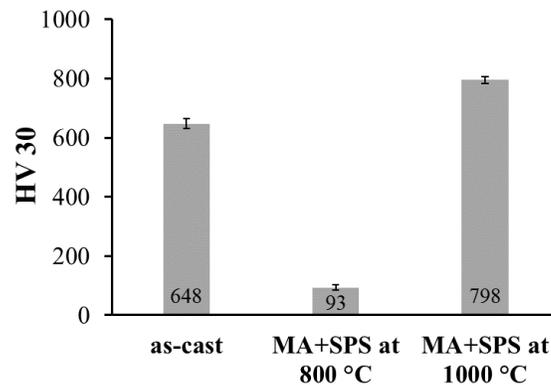
CoCrFeNiNb (preparation)	Test temperature [ $^\circ\text{C}$ ]	YS [MPa]	UCS [MPa]	D [%]	HV 30
As-cast	25	*	1374	*	$648 \pm 18$
	400	*	1127	*	$674 \pm 4$
	600	*	1280	*	$676 \pm 4$
8h MA+SPS at $800^\circ\text{C}$	25	*	351	*	$93 \pm 10$
	400	-	-	-	-
	600	-	-	-	-
8h MA+SPS at $1000^\circ\text{C}$	25	*	2412	*	$798 \pm 9$
	400	*	2249	*	$761 \pm 7$
	600	2178	2284	< 1	$777 \pm 5$

**Figura 35.** Riassunto delle proprietà meccaniche delle leghe equiatomiche CoCrFeNiNb. (YS – tensione di snervamento a compressione in MPa; UCS – tensione massima di rottura a compressione in MPa; D – deformazione plastica totale in %; HV 30 – durezza Vickers misurata con carico di 30 kg applicato sia prima sia dopo 100 ore di ricottura alla corrispondente temperatura). [35]

Occorre sottolineare che non è stato possibile determinare i valori contraddistinti da un asterisco (\*) in [Figura 35](#) a causa del comportamento fragile della lega corrispondente.

Dunque, la durezza elevatissima della lega esaminata prodotta tramite MA+SPS è stata realizzata principalmente grazie alla microstruttura a grani raffinatissimi contenente un'alta frazione di volume di fasi Laves HCP, la cui presenza è un contributo fondamentale per la durezza complessiva e per la rigidità del materiale, sebbene riduca simultaneamente la duttilità della lega.

D'altro canto, la lega non lavorata ha manifestato una durezza minore, ma comunque paragonabile pari ad un intervallo di  $648 \pm 18$  HV 30, dovuta principalmente alla microstruttura molto più grossolana.



**Figura 36.** Durezza della lega non lavorata e delle leghe equiatomiche CoCrFeNiNb preparate tramite processi MA+SPS consolidate a temperature differenti. [36]

## **Conclusioni**

Le leghe equiatomiche CoCrFeNiNb sono state preparate tramite una combinazione di processi MA+SPS e messe a confronto con la controparte non lavorata.

La combinazione scelta di tecniche di preparazione ha avuto come risultato un affinamento significativo dei grani, favorendo la presenza di grani con dimensioni al di sotto del micrometro sia in soluzione solida FCC sia in fase Laves rinforzata dalla presenza di particelle nanocristalline  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Le leghe preparate tramite MA+SPS sono state compattate a  $800^\circ\text{C}$  e  $1000^\circ\text{C}$  rispettivamente, per poterle mettere a confronto in termini di microstruttura e proprietà meccaniche.

Sebbene la compattazione a  $800^\circ\text{C}$  abbia mantenuto una microstruttura nanocristallina a grani ultra raffinati, la quale risulta vantaggiosa in termini di proprietà meccaniche, la porosità residua e l'esigua coesione tra particelle risultanti dal processo hanno condizionato negativamente i parametri di valutazione della lega.

Pertanto, l'attenzione è stata posta principalmente sulla lega compattata a  $1000^\circ\text{C}$ , la quale ha manifestato proprietà eccezionali, tra cui una durezza in un intervallo di  $798 \pm 9$  HV 30 e una tensione massima di compressione pari a 2412 MPa.

Tali elevate proprietà sono state ottenute grazie alla raffinata microstruttura, la quale conteneva equamente tra le tre fasi errori di impilazione e gemelli di deformazione rilevati principalmente nella soluzione solida FCC, che ha contribuito all'irrigidimento della lega compattata.

Gli esiti delle prove di compressione sono risultati in linea con il modello di rafforzamento della microstruttura basato sulle analisi quantitative tramite TEM.

La stessa lega ha inoltre manifestato un'eccezionale stabilità termica, mantenendo con variazioni pressappoco nulle le proprietà sopra citate negli esami effettuati dopo una ricottura a lungo termine a 600° C.

Il fattore principale alla base della proprietà sopra citata è stata una esigua interdizione di elementi, sebbene la presenza di piccole frazioni di volume di particelle nanocristalline Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> termicamente stabili possa aver parzialmente impedito la crescita dei grani.

D'altro canto, la lega non lavorata ha manifestato una presenza di strutture simili a eutettiche (soluzioni solide FCC + fase Laves HCP) insieme a dendriti primarie (fase Laves HCP), le cui dimensioni si estendevano da decine a centinaia di micrometri riducendo le proprietà meccaniche.

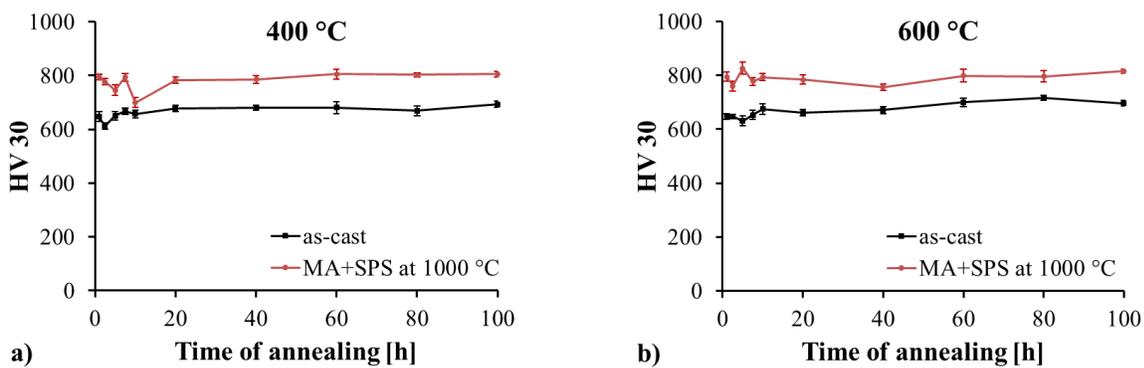
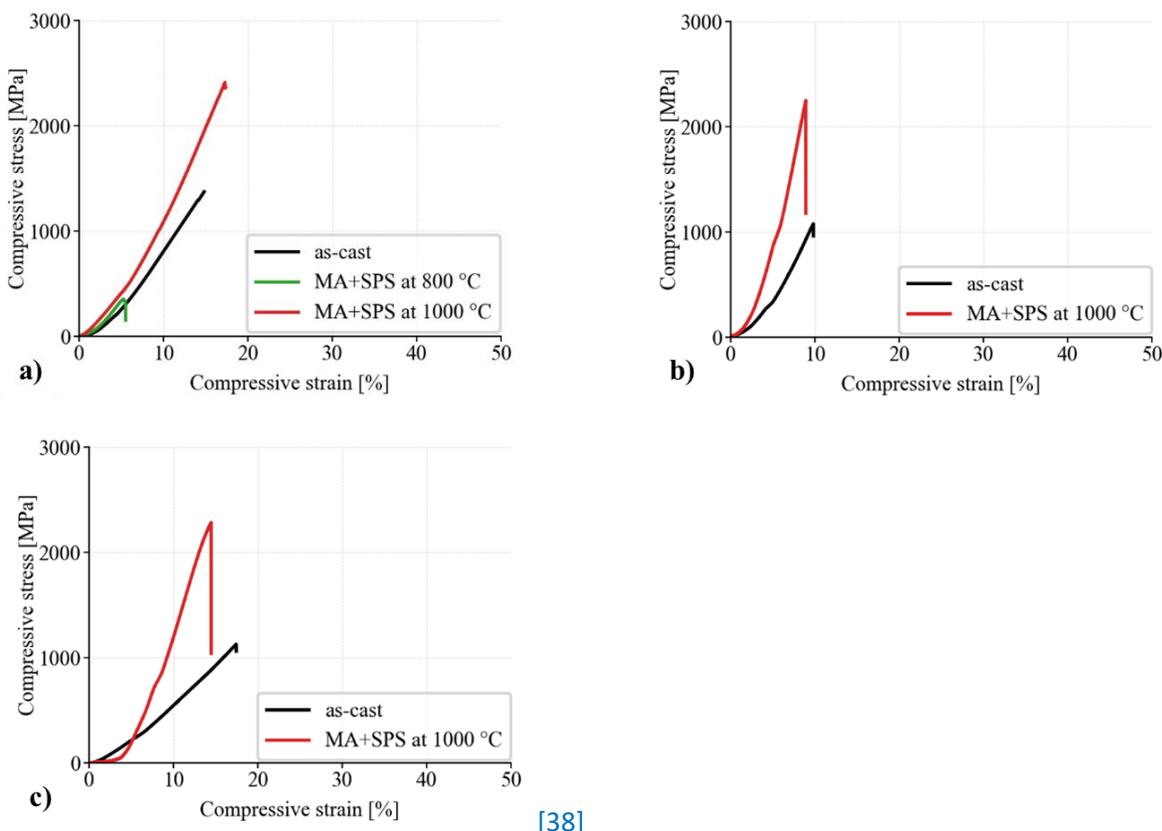


Figura 37. La variazione del parametro di durezza HV 30 delle leghe equiatomiche CoCrFeNiNb durante ricottura a lungo termine a temperature rispettivamente di a) 400° C; b) 600° C. (misure ricavate con un coefficiente di affidabilità pari al 95%) [37]



[38]

Figura 38. Curve tensione-deformazione a compressione della lega equiatomica CoCrFeNiNb testata a 25°C(a), 400°C(b) e 600°C(c).

## Riferimenti e citazioni

1. *Science and technology in high-entropy alloys*; Weiran Zhang, Peter K. Liaw, Yong Zhang; SCIENCE CHINA Materials.
2. *Nickel, Cobalt and their alloys*; Joseph R. Davis; ASM International.
3. *Nickel, Cobalt and their alloys*; Joseph R. Davis; ASM International.
4. *Nickel, Cobalt and their alloys*; Joseph R. Davis; ASM International.
5. *Science and technology in high-entropy alloys*; Weiran Zhang, Peter K. Liaw, Yong Zhang; SCIENCE CHINA Materials.
6. *Science and technology in high-entropy alloys*; Weiran Zhang, Peter K. Liaw, Yong Zhang; SCIENCE CHINA Materials.
7. *Non-equiatomic high entropy alloys: approach towards rapid alloy screening and property-oriented design*; K.G. Pradeep, C.C. Tasan, M.J. Yao; Materials Science & Engineering A.
8. *Non-equiatomic high entropy alloys: approach towards rapid alloy screening and property-oriented design*; K.G. Pradeep, C.C. Tasan, M.J. Yao; Materials Science & Engineering A.
9. *Science and technology in high-entropy alloys*; Weiran Zhang, Peter K. Liaw, Yong Zhang; SCIENCE CHINA Materials.
10. *Nickel, Cobalt and their alloys*; Joseph R. Davis; ASM International.
11. *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*; D. Raabe, K.G. Pradeep, M.J. Yao; Science Direct.
12. *Nickel, Cobalt and their alloys*; Joseph R. Davis; ASM International.
13. *Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys*; Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie; Progress in Materials Science.
14. *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*; D. Raabe, K.G. Pradeep, M.J. Yao; Science Direct.
15. *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*; D. Raabe, K.G. Pradeep, M.J. Yao; Science Direct.
16. *Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: importance of entropy contributions beyond the configurational one*; Duancheng Ma, Blazej Grabowski, Fritz Kormann; Acta Materialia.
17. *Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys*; Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie; Progress in Materials Science.
18. *A novel, single phase, non-equiatomic FeMnNiCoCr high-entropy alloy with exceptional phase stability and tensile ductility*; D. Raabe, K.G. Pradeep, M.J. Yao; Science Direct.
19. *Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys*; Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie; Progress in Materials Science.
20. *Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy system*; C.C. Tasan, Y. Deng, H. Springer; 2014 The Minerals, Metals and Materials Society.
21. *Composition dependence of phase stability, deformation mechanisms and mechanical properties of the CoCrFeMnNi high-entropy alloys system*; C.C. Tasan, Y. Deng, H. Springer; 2014 The Minerals, Metals and Materials Society.

**22.** *Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys*; Zezhou Li, Shiteng Zhao, Robert O. Ritchie; Progress in Materials Science.

**23.** *Ab initio thermodynamics of the CoCrFeMnNi high entropy alloy: importance of entropy contributions beyond the configurational one*; Duancheng Ma, Blazej Grabowski, Fritz Kormann; Acta Materialia.

Da **24** a **38.** *Properties of a high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiNb high-entropy alloy prepared by Mechanical alloying*; Filip Prusa, Alexandra Senkova, Marcello Cabibbo; University of Chemistry and Technology, Prague; Università Politecnica delle Marche, Ancona.