



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE FACOLTÀ DI INGEGNERIA
CORSO DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA MECCANICA

**CARATTERIZZAZIONE MICROSTRUTTURALE
DI UNA LEGA AD ALTA ENTROPIA EQUIATOMICA CoCrFeNiNb-
CoCrFeNiMn
MEDIANTE MICROSCOPIA OTTICA ED ELETTRONICA**

**MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION
OF A HIGH ENTROPY EQUIATOMIC ALLOY CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn
MICROSCOPY BY OPTICS AND ELECTRONICS**

Tesi di laurea di:

Nicholas Sonara

Relatore:

Prof. Ing. Marcello Cabibbo

Anno Accademico 2019/2020

Università Politecnica delle Marche

Via Brecce Bianche – 60131 Ancona (AN), Italia

Sommario

Introduzione	5
High Entropy Alloys	6
Materiali in lega	8
NICHEL	8
COBALTO	9
MANGANESE	10
CROMO	10
NIOBIO	11
Produzione delle leghe ad alta entropia.....	12
MECCANICAL ALLOYING	12
LA SINTERIZZAZIONE AL PLASMA	14
Funzionamento TEM	16
Relazione Hall-Petch.....	20
RAFFORZAMENTO DEL SOTTOGRANO	21
STORIA	21
AFFINAMENTO DEL GRANO.....	22
Studio della lega.....	23
Conclusione.....	33

INTRODUZIONE

Il materiale oggetto di studio è una lega ad alta entropia equiatomica ipereutettoidica (CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn) molto utilizzata in campo ingegneristico per la sua leggerezza e resistenza, è costituita da cinque o più elementi in percentuali quasi uguali, ma in pesi diversi per il differente peso atomico.

La produzione di queste leghe ad alta entropia è costosa, visto che la procedura di realizzazione è molto lenta e richiede attrezzature specifiche. È stato possibile analizzare alcuni cataloghi da ditte specializzate come Goodfellow¹ dalla quale emerge che il costo di singoli prodotti è notevolmente più elevato della produzione di molteplici pezzi. Non è comunque possibile produrre in massa tali pezzi, in quanto le singole macchine hanno limiti di dimensioni.

Lo scopo di questo lavoro è osservare la dimensione dei grani, tramite microscopia ottica ed elettronica.

HIGH ENTROPY ALLOYS

La frase "leghe ad alta entropia", HEA, è stata adottata per la prima volta da Jien-Wei Yeh per descrivere le leghe "composte da cinque o più elementi principali in rapporti equimolari con una concentrazione di ciascun elemento compresa tra 35 e 5 %". La loro proprietà distintiva è la capacità di formare semplici fasi di soluzione solida cubica a facce centrate (fcc) o cubica a corpo centrato (bcc), contrariamente alle tradizionali predizioni della metallurgia. Tuttavia, Brian Cantor è stato il primo a segnalare che una lega equiatomica costituita dai cinque metalli di transizione Co, Cr, Fe, Mn e Ni cristallizzava come un'unica fase di soluzione solida e si riferiva a questa lega come una lega multicomponente. Da un punto di vista metallurgico tradizionale, ci si aspetterebbe che tale miscela formi diversi composti intermetallici, tuttavia gli studi a raggi X di queste leghe hanno mostrato solo soluzioni solide semplici come fcc e bcc. La soppressione delle fasi intermetalliche in tali leghe è stata razionalizzata da Yeh suggerendo che l'entropia configurazionale della soluzione casuale allo stato solido controbilancia l'entalpia di formazione delle fasi intermetalliche. Quindi, secondo questa teoria, l'elevata entropia configurazionale degli HEA è considerata sufficiente per stabilizzare termodinamicamente una soluzione solida monofase contro gli intermetallici tramite una riduzione dell'energia libera di Gibbs.

Gli approcci combinatori basati sulla sintesi e caratterizzazione ad alto rendimento di più composizioni di leghe sono stati frequentemente utilizzati nella metallurgia per determinare rapidamente i diagrammi di fase in spazi multicomponenti e schermare le proprietà fisiche e meccaniche. Almeno porzioni dello spazio compositivo disponibile possono essere rilevate dalla fabbricazione e dalla successiva caratterizzazione di molte varianti di lega contemporaneamente.

Tra i diversi metodi combinatori, quattro approcci si sono dimostrati particolarmente utili per le HEA: prototipazione rapida in massa di leghe (Springer), coppie di diffusione e multipli di diffusione (Zhao), produzione additiva con laser ed elettroni di campioni composizionalmente graduati (Knoll) e film sottile combinatorio dei materiali (Ludwig). La prototipazione rapida delle leghe è un approccio di elaborazione di massa combinatoria in cui i campioni secondari possono essere tagliati da fogli lavorati, ad esempio per prove di trazione uniassiali. Il metodo comprende essenzialmente fasi di lavorazione alla rinfusa veloci come colata di lastre o nastri,

laminazione a caldo, omogeneizzazione, laminazione a freddo e ricristallizzazione. Ciascuna colata può essere di per sé composizionalmente omogenea o contenere gradienti chimici lungo la direzione di colata, introdotti miscelando gradualmente una lega di base durante la colata. Questo approccio ha il vantaggio di fornire campioni di massa omogenei con microstrutture rappresentative, ma è lento rispetto ai metodi combinatori a film sottile, che possono sintetizzare regolarmente più librerie di materiali depositando gradienti di composizione attraverso un substrato in un singolo multi-target. La caratterizzazione metallografica o XRD di questi campioni in miniatura dovrebbe quindi essere utilizzata per fornire informazioni importanti sulle fasi e le microstrutture presenti. Per campioni combinatori su piccola scala, è possibile effettuare dei test per sondare la durezza delle leghe. Gli svantaggi dei metodi combinatori su piccola scala includono dimensioni limitate del prodotto, a volte troppo piccole per uno screening completo delle proprietà funzionali e / o meccaniche (come indurimento, duttilità o resistenza alla frattura) e materiali risultanti che sono troppo artificiali in termini di microstruttura, morfologia, dimensione, distribuzione e orientamento delle fasi presenti. Tuttavia, tali approcci combinatori possono essere preziosi per eliminare materiali poco pratici, come leghe irrimediabilmente fragili, riducendo il numero di leghe da considerare in valutazioni su scala più ampia, tramite prove di resistenza a trazione o frattura uniassiali, che vengono eseguiti su forme di prodotto più realistiche².

MATERIALI IN LEGA

NICHEL

Il Nichel è un elemento che presenta le seguenti caratteristiche

- elevata duttilità
- ottima resistenza alla corrosione
- ottima resistenza meccanica ad alte temperature

Con l'aggiunta di alcuni elementi di lega è possibile enfatizzare alcune di queste proprietà. Ad esempio, l'aggiunta di Molibdeno e Cromo aumenta la resistenza alla corrosione della lega. Una comune applicazione delle leghe di Nichel è nei materiali strutturali impiegati nella costruzione dei turbogas poiché in questi impianti coesistono condizioni molto avverse per i materiali: alte temperature, ambiente corrosivo ed alte sollecitazioni.

Si evidenziano in particolare tre diverse leghe di Nichel.

1. Nichel commercialmente puro
2. Leghe Nichel-Cromo
3. Leghe Nichel-Cromo-Ferro

Il Nichel commercialmente puro è identificato solitamente con una numerazione standard (Es: 200, 201, 270). Queste leghe sono induribili mediante incrudimento e vengono spesso legate con alluminio e titanio al fine di migliorare le capacità meccaniche.

Le leghe di Nichel-Cromo, chiamate anche nimonic, sono costituite generalmente da circa l'80% di Nichel e da circa il 20% di Cromo, più piccole percentuali di altri alliganti; sono leghe con le seguenti proprietà

- Ottima resistenza alla corrosione dovuta anche alla presenza del Cromo che ossidando genera una patina protettiva sulla superficie del pezzo
- Basso carico di snervamento

Le leghe Nichel-Cromo-Ferro (inconel o hastelloy a seconda degli elementi di lega disciolti) sono leghe solitamente composte da circa il 70% di Nichel, il 20% di Cromo, il 10% di Ferro più piccole percentuali di altri alliganti. Il Ferro in particolare serve a sostituire il Nichel che risulta essere molto più costoso. In particolare, le hastelloy (forte presenza di Molibdeno) risultano particolarmente efficaci nella resistenza alla corrosione³.

Il Nichel è largamente usato nel trattamento degli acciai. Combinato con Cromo e Molibdeno aumenta l'attitudine al trattamento termico. Anche alle basse temperature migliora il complesso resistenza-tenacia. Provoca l'abbassamento dei punti critici, riduce la velocità critica di raffreddamento aumentando la temprabilità⁴.

COBALTO

Le leghe di Cobalto si distinguono tra loro in base alla proprietà ed alla composizione chimica, ma hanno una caratteristica comune: l'elevata resistenza meccanica anche a temperature elevate. Tali proprietà derivano dalla natura cristallografica del Cobalto, quindi dal Cromo, dal Tungsteno e dal Molibdeno presenti in soluzione solida nella matrice di Cobalto.

Queste leghe sono anche denominate "stelliti": si tratta di leghe Cobalto-Cromo contenenti anche Tungsteno ed una piccola quantità di Carbonio. Sono non-magnetiche, non sono soggette a corrosione e resistono bene ad alte temperature. A causa della loro durezza, non sono facilmente lavorabili e proprio per questo il loro prezzo è elevato, esse vengono utilizzate nella produzione di giunti per protesi d'anca, protesi dentali, componenti rotanti per torni e valvole per motori. L'elemento che concede tale caratteristica alle leghe è il Cromo, mentre, per evitare la formazione di carburi, il tenore di carbonio dev'essere prossimo allo zero.

Tra le leghe di Cobalto c'è la Lega Vitallium, che grazie alla sua elevata resistenza alla corrosione⁵ viene impiegata nella realizzazione di protesi odontoiatriche o altri tipi di protesi.

MANGANESE

“Cromo, Cobalto, Manganese, i metalli del gruppo del Platino e il Titanio hanno un ruolo nell’economia che è pervasivo, ma la loro fornitura è vulnerabile a improvvise interruzioni.

La disponibilità di questi minerali ha un impatto estremamente importante per tutto il sistema industriale e, senza di loro, sarebbe praticamente impossibile produrre molti prodotti per la difesa militare, come motori a reazione, componenti di missili, componenti elettronici, Ferro, acciaio, etc. etc.”

Prendiamo in esame il Manganese, il minerale essenziale, oltre al Ferro, per la produzione di acciaio grazie alle sue proprietà desolforanti, deossigenanti e leganti. Non si può produrre acciaio senza l’aggiunta di 5 o 10 chilogrammi di Manganese per ogni tonnellata di Ferro. Ecco perché il Manganese è il quarto metallo più scambiato nel mondo⁶.

Rende l’acciaio più tenace e resistente agli urti. È presente in piccoli tenori in tutti i tipi di acciaio. Riduce la fragilità a caldo provocata dai solfuri di altri elementi. Riduce la velocità di raffreddamento aumentando la temprabilità dell'acciaio e la resistenza meccanica. In elevate percentuali aumenta la resistenza all'usura, ma rende l'acciaio molto suscettibile alla fragilità di rinvenimento⁴.

CROMO

Il cromo è uno degli elementi più usati negli acciai da cementazione e da bonifica, normalmente è accompagnato da Nichel e Molibdeno. Questo metallo aumenta la temprabilità dei materiali perché riduce fortemente la velocità critica di raffreddamento, esso aumenta la resistenza all'usura e la stabilità al rinvenimento, riduce la fragilità a freddo e con percentuali maggiori del 12% è utilizzato negli acciai inossidabili ferritici e martensitici per migliorare la resistenza alla corrosione⁴.

NIOBIO

Il Niobio è un metallo grigio-argenteo simile al platino, duttile e malleabile; è un elemento non molto abbondante, costituendo lo 0,002-0,008% della crosta terrestre; non si trova mai libero in natura, ma sotto forma di ossidi in associazione con altri minerali. Il Niobio è importante nella produzione di leghe resistenti ad alte temperature e di acciai inossidabili speciali; per tale motivo grandi quantità di Niobio sono usate nei programmi spaziali degli Stati Uniti. Modeste quantità di Niobio conferiscono maggiore forza ad altri metalli, soprattutto a quelli esposti a basse temperature: viene dunque usato in leghe di acciaio inossidabile per i reattori nucleari, missili, utensili per il taglio, condutture, super magneti ed in canne per saldatura.

PRODUZIONE DELLE LEGHE AD ALTA ENTROPIA

MECCANICAL ALLOYING

La Mechanical alloying è stata sviluppata come mezzo per superare gli svantaggi della miscelazione delle polveri senza incontrare le difficoltà associate alle polveri ultrafini. Si è scoperto che quando alcune combinazioni di metalli venivano macinate insieme in assenza di un lubrificante, tendevano a formare composti metallici. Polveri dure come il carburo di Tungsteno, che normalmente non formano composti, possono essere usate per formare un solido con una polvere morbida come il Cobalto, facendo rotolare una miscela delle polveri in un mulino a palle. Tuttavia, poiché le sfere che rotolano e cadono in un mulino a palle convenzionale, hanno un'energia limitata, la formazione di composti in questo modo richiede un tempo eccezionalmente lungo. Per accelerare la formazione di composti metallici ed eliminare la dipendenza dell'omogeneità della polvere finale da quella iniziale e per evitare i rischi delle polveri fini, si possono usare mulini a palle che genererebbero energie maggiori rispetto a quelli tradizionali. Un mulino a sfere convenzionale è costituito da un tamburo orizzontale rotante riempito a metà con piccole sfere d'acciaio, mentre il tamburo ruota, le sfere cadono sulla polvere metallica che viene macinata, la velocità di macinazione aumenta con la velocità di rotazione. Ad alte velocità, tuttavia, la forza centrifuga che agisce sulle sfere d'acciaio supera la forza di gravità e le sfere sono fissate alla parete del tamburo. A questo punto, l'azione di molatura si interrompe. Un mulino a palle in grado di generare energie più elevate è costituito da un tamburo verticale con al suo interno una serie di giranti. Un potente motore fa ruotare le giranti, che a loro volta agitano le sfere d'acciaio nel tamburo. Una macchina del genere può raggiungere velocità di macinazione più di dieci volte superiori a quelle tipiche di un mulino convenzionale. Velocità di macinazione ancora più elevate si possono ottenere su piccola scala con un mulino a sfere ad alta velocità. Un simile mulino produce solo pochi grammi di polvere, ma è uno strumento utile per testare nuovi processi⁷.

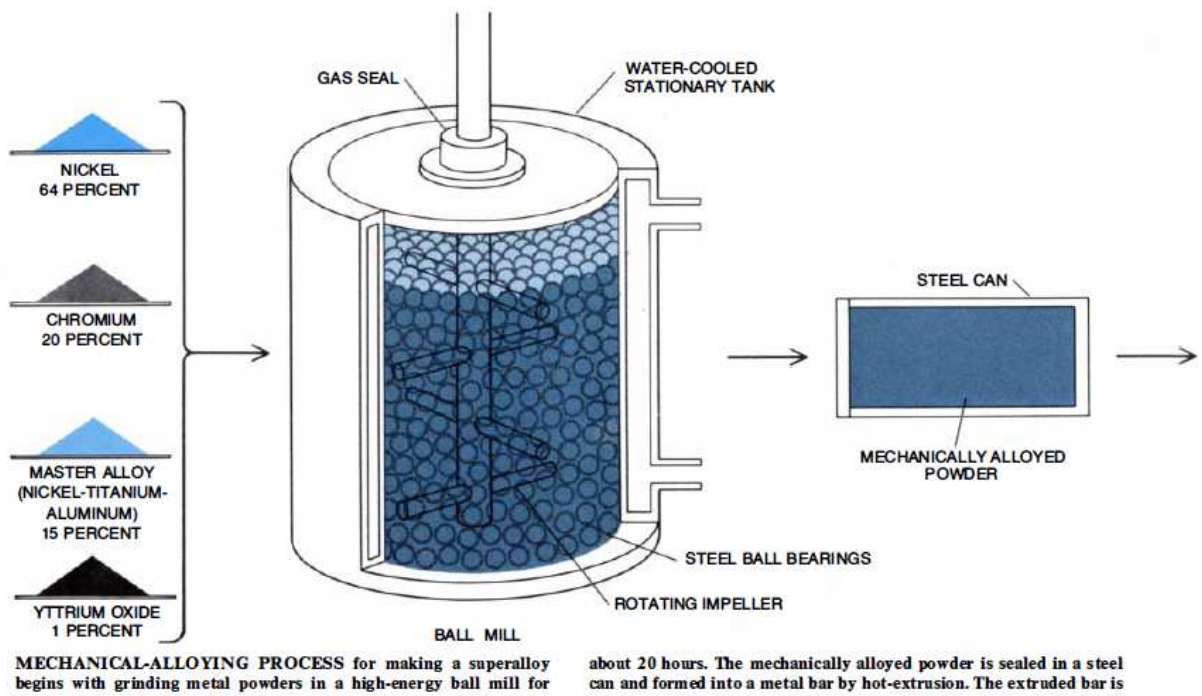


Figura 1 - Schema processo di produzione M.A.

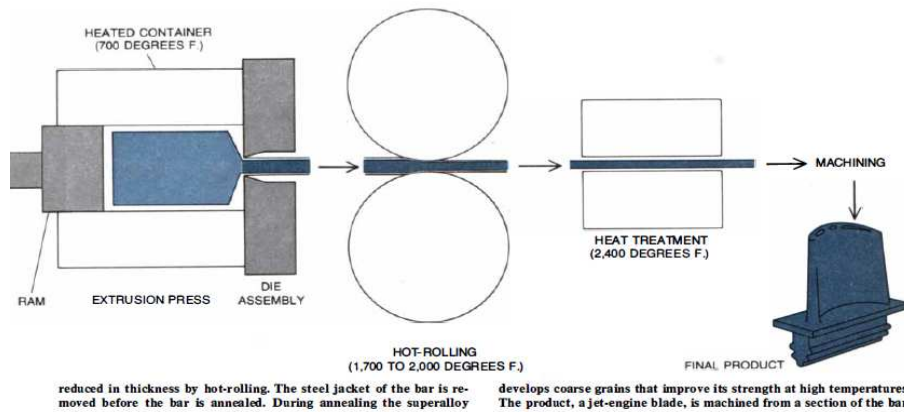


Figura 2 - Processo di laminazione a caldo per la produzione dal prodotto finito

LA SINTERIZZAZIONE AL PLASMA

La sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS), nota anche come tecnica di sinterizzazione assistita da campo (FAST) o sinterizzazione a corrente elettrica pulsata (PECS), è una tecnica di sinterizzazione. La caratteristica principale di SPS è che la corrente continua o alternata, pulsata o non pulsata passa direttamente attraverso lo stampo di grafite, così come la polvere compatta, nel caso di campioni conduttivi. È stato riscontrato che il riscaldamento a joule gioca un ruolo dominante nella densificazione dei compatti di polvere, il che si traduce nel raggiungimento di una densità quasi teorica a una temperatura di sinterizzazione inferiore rispetto alle tecniche di sinterizzazione convenzionali. La generazione di calore è interna, a differenza della pressatura a caldo convenzionale, dove il calore è fornito da elementi riscaldanti esterni. Ciò facilita una velocità di riscaldamento o raffreddamento molto elevato (fino a 1000 K / min), quindi il processo di sinterizzazione è generalmente molto veloce (entro pochi minuti). La velocità generale del processo garantisce che abbia il potenziale di densificare polveri con dimensioni nanometriche, evitando al contempo l'ingrossamento che accompagna i percorsi di densificazione standard. Ciò ha reso SPS un buon metodo per la preparazione di ceramiche con proprietà magnetiche, magnetoelettriche, piezoelettriche, termoelettriche, ottiche o biomediche potenziate. Sebbene il termine "sinterizzazione al plasma a scintilla" sia comunemente usato, il termine è fuorviante poiché nel processo non sono presenti né una scintilla né un plasma. È stato verificato sperimentalmente che la densificazione è facilitata dall'uso di una corrente⁸.

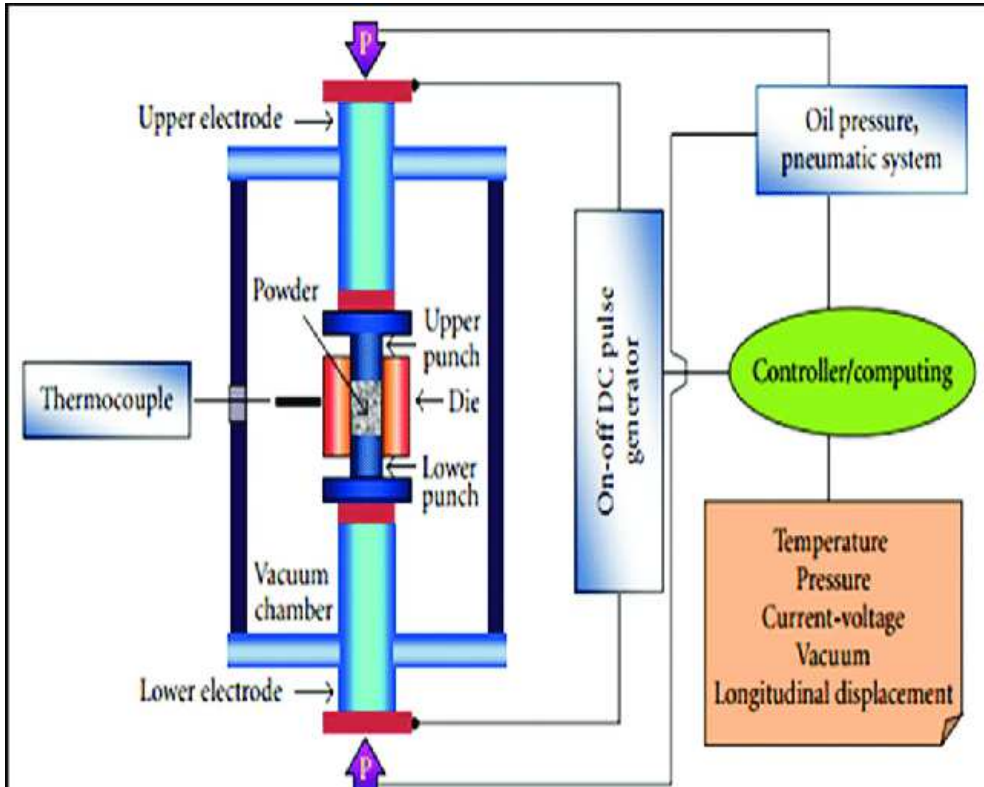


Figura 3 – Schema. La sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS)

FUNZIONAMENTO TEM

Nel TEM, gli elettroni che costituiscono il fascio attraversano una sezione nella quale in precedenza è stato creato il vuoto, per poi attraversare completamente il campione che deve avere uno spessore estremamente ridotto, compreso tra 50 e 500 nm. Il potere di risoluzione (la minima distanza fra due punti per la quale si possono distinguere come tali e non come uno solo) è di circa 0,2 nm, cioè circa 500 mila volte maggiore di quello dell'occhio umano, contro il nm dei migliore SEM. Questo tipo di microscopio è fornito, lungo l'asse elettro-ottico, di complessi sistemi che sfruttando la modificazione di campi elettrici e magnetici. Sono di conseguenza in grado di pilotare gli elettroni attraverso "lenti" magnetiche necessarie ad allargare considerevolmente il fascio di elettroni, già passati attraverso il campione, per far sì che l'immagine risulti ingrandita. Il campione consiste in sezioni, come si è detto, molto sottili, appoggiate su di un piccolo dischetto in Rame o Nichel (del diametro di pochi millimetri) fenestrato, di solito a rete ("retino"), in modo che la sezione possa essere osservata tra le sue maglie senza interposizione di vetro (a differenza di quello che avviene nel microscopio ottico), che non sarebbe attraversato dagli elettroni, che, infatti non possono attraversare materiali spessi.

Il fascio di elettroni colpisce uno schermo fluorescente (sensibile agli stessi) proiettando su di esso un'immagine reale e fortemente ingrandita della porzione del campione precedentemente attraversata. Questo microscopio fornisce le immagini in bianco e nero. Molte volte si trovano immagini a colori ottenute dallo stesso strumento perché sono state successivamente elaborate digitalmente.

La migliore prestazione di un microscopio elettronico a trasmissione è stata ottenuta nel giugno 2003 presso il Lawrence Berkeley National Laboratory negli Stati Uniti con l'OAM (One Angstrom Microscope), un microscopio elettronico ad alta risoluzione HRTEM (high resolution transmission electron microscope). Lo strumento ha fornito un'immagine dei singoli atomi di Litio di un campione di ossido di Litio e Cobalto (il Litio è l'elemento più leggero dopo l'Idrogeno e l'Elio)⁹.

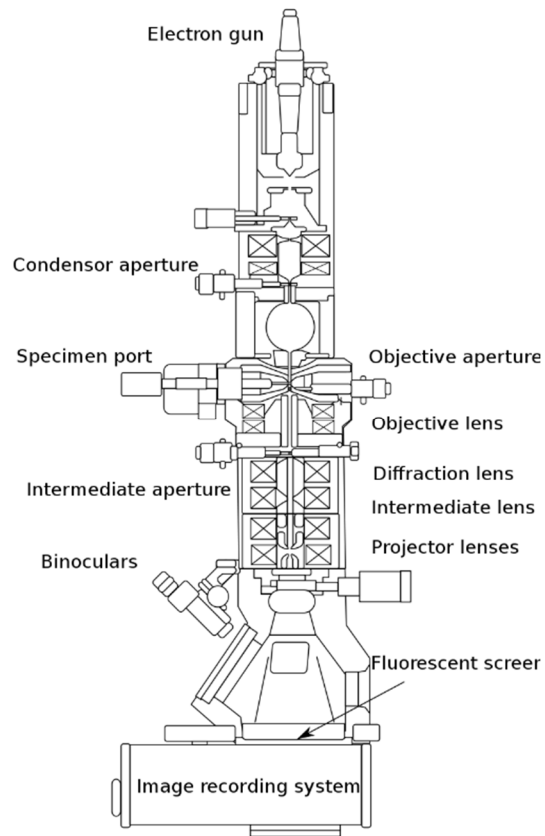


Figura 4 - Schema raffigurante un microscopio elettronico TEM con indicate le sue parti principali



Figura 5 - Foto del microscopio elettronico TEM

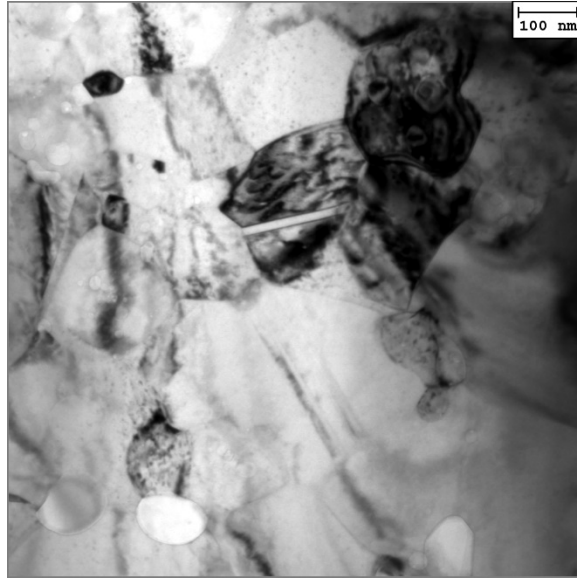


Figura 6 – foto al TEM di una lega CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn – campione 1

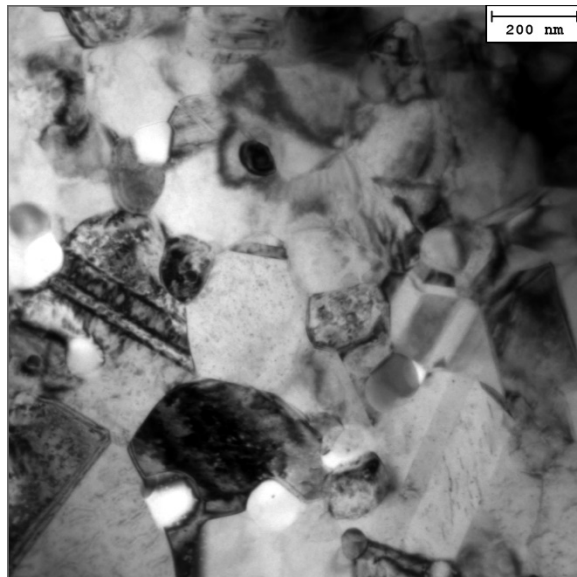


Figura 7 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn – campione 2

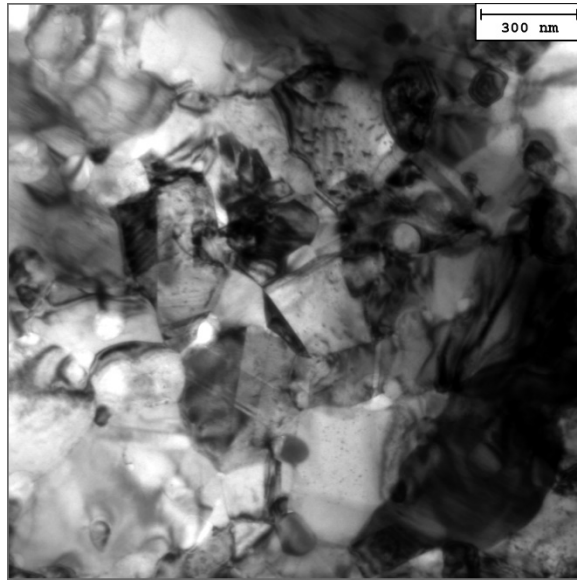


Figura 8 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn – campione 3

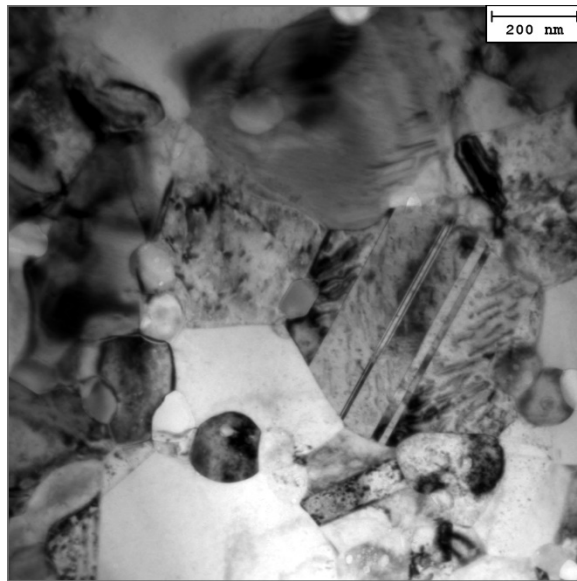


Figura 7 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn – campione 4

RELAZIONE HALL-PETCH

Il rafforzamento del bordo del grano (o rafforzamento Hall-Petch) è un metodo per rinforzare i materiali modificando la dimensione media dei cristalliti (grani). Si basa sull'osservazione che dei confini del grano. Questi confini sono insormontabili per le dislocazioni e che il numero di dislocazioni all'interno di un grano ha un effetto sul modo in cui lo stress si accumula nel grano adiacente. Lo Stress accumulato attiverà le sorgenti di dislocazione e quindi abiliterà la deformazione nel grano vicino. Quindi, cambiando la dimensione del grano si può influenzare il numero di dislocazioni accumulate al bordo del grano e la resistenza allo snervamento. Ad esempio, il trattamento termico dopo la deformazione plastica e la modifica della velocità di solidificazione sono due modi per modificare la dimensione del grano.

Nel rafforzamento del bordo del grano, i bordi agiscono come punti di fissaggio che impediscono un'ulteriore propagazione della dislocazione. Poiché la struttura reticolare dei grani adiacenti differisce nell'orientamento, l'energia necessaria per cambiare la direzione della dislocazione del grano adiacente è maggiore. Il bordo del grano è anche molto più disordinato dell'interno, il che impedisce anche alle dislocazioni di muoversi in un piano di scorrimento continuo. Ostacolare questo movimento di dislocazione ostacolerà l'inizio della plasticità e quindi aumenterà la resistenza allo snervamento del materiale.

Poiché le dislocazioni generano campi di stress repulsivi, ogni dislocazione successiva applicherà una forza repulsiva alla dislocazione incidente sul bordo del grano. Queste forze repulsive agiscono come una forza trainante per ridurre la barriera energetica per la diffusione attraverso il confine, consentendo un'ulteriore deformazione nel materiale. Diminuendo la dimensione del grano, diminuisce la quantità di possibile accumulo al confine, aumentando la quantità di sollecitazioni applicabili al confine del grano. Maggiore è la sollecitazione applicata necessaria per spostare la dislocazione, maggiore è la resistenza allo snervamento. Quindi vi è una relazione inversa tra la dimensione del grano e la resistenza allo snervamento, come dimostrato dall'equazione di Hall-Petch. Tuttavia, quando vi è un grande cambiamento di direzione nell'orientamento dei due grani adiacenti, la dislocazione potrebbe non spostarsi necessariamente da un granulo all'altro, ma invece creare una nuova fonte di dislocazione nel

grano adiacente. La teoria rimane la stessa, secondo cui più bordi di grano creano più opposizione al movimento delle dislocazioni che a loro volta rafforzano il materiale.

Ovviamente, c'è un limite a questa modalità di rinforzo, poiché non esistono materiali infinitamente resistenti. Le dimensioni dei grani possono variare da circa 100 μm (grani grandi) a 1 μm (grani piccoli).

RAFFORZAMENTO DEL SOTTOGRANO

Un sottograno è una parte del grano che è solo leggermente disorientato dalle altre parti del grano. Sono in corso ricerche per vedere l'effetto del rafforzamento del sottograno nei materiali. A seconda della lavorazione del materiale, all'interno dei grani si possono formare dei sottogranuli. Ad esempio, quando il materiale a base di Fe viene macinato a sfere per lunghi periodi di tempo (ad es. 100+ ore), si formano sottogranuli di 60–90 nm. È stato dimostrato che maggiore è la densità dei sottogranuli, maggiore è lo stress di snervamento del materiale a causa dell'aumentato limite del sottograno. È stato riscontrato che la forza del metallo varia reciprocamente con la dimensione del sottograno, in modo analogo all'equazione di Hall-Petch.

STORIA

Nel 1951, mentre era all'Università di Sheffield, EO Hall scrisse tre articoli che apparvero nel volume 64 degli Atti della Physical Society. Nel suo terzo articolo, Hall ha mostrato che la lunghezza delle fasce di scorrimento o le lunghezze delle fessure corrispondono alle dimensioni dei grani e quindi è stato possibile stabilire una relazione tra i due. Hall si è concentrato sulle proprietà di snervamento degli acciai dolci.

Sulla base del suo lavoro sperimentale svolto nel 1946-1949, NJ Petch, dell'Università di Leeds in Inghilterra, ha pubblicato un documento nel 1953 indipendente dall'articolo Hall. Petch si concentrava maggiormente sulla frattura fragile. Misurando la variazione della forza di scissione rispetto alla dimensione del grano ferritico a temperature molto basse, Petch ha trovato

una relazione esatta con quella di Hall. Così questa importante relazione prende il nome sia da Hall che da Petch.

AFFINAMENTO DEL GRANO

L'affinamento del grano, noto anche come inoculazione, è l'insieme di tecniche utilizzate per implementare il rafforzamento del bordo del grano nella metallurgia. Le tecniche specifiche e i meccanismi corrispondenti varieranno in base ai materiali presi in considerazione¹⁰.

STUDIO DELLA LEGA

Essendo una classica lega ad alta entropia (HEA), la lega CoCrFeNiMn ha mostrato un grande potenziale nelle applicazioni dei materiali strutturali per le sue eccellenti proprietà meccaniche a temperatura criogenica e la resistenza all'infragilimento da idrogeno. Tuttavia, il suo limite di snervamento (YS) a temperatura ambiente è insoddisfacente (tipicamente, YS <400 MPa), il che limita le sue applicazioni pratiche.

Una delle possibilità, per migliorare la duttilità e preservare contemporaneamente l'elevata resistenza, è la lega con il Niobio. Il raggio atomico di questo metallo è maggiore del resto degli elementi, e quindi il Niobio provoca una grave distorsione del reticolo, che può portare a un maggiore rafforzamento in una lega con una struttura FCC. Inoltre, il Nb ha entalpia di miscelazione molto negativa con Co, Fe, Cr e Ni e forma fasi di Laves arricchite di Nb con una struttura HCP che è nota per aumentare sostanzialmente lo snervamento e la resistenza alla frattura, nonché il modulo elastico. La quantità di fasi di Laves aumenta con l'aumentare del contenuto di Niobio in una lega, la sua presenza promuove anche un cambiamento nella microstruttura in una struttura eutettica, che presenta eccellenti proprietà meccaniche. Tuttavia, la plasticità diminuisce con un aumento di volume delle fasi di Laves. Gli studi hanno dimostrato che un contenuto equilibrato di Nb aumenta la forza pur mantenendo una sufficiente duttilità.

Oltre alla fusione ad arco comunemente utilizzata, gli HEA sono solitamente prodotti tramite mechanical alloying (MA) per ottenere proprietà massimizzate che non potrebbero essere ottenute con nessun altro metodo convenzionale.

La resistenza definitiva delle leghe preparate da una combinazione di MA e SPS è significativamente migliore di quelle delle leghe prodotte tramite colata, a causa della formazione di una microstruttura raffinata con dimensioni nano cristalline.

Lo studio¹¹ qui riportato è relativo a una lega con composizione simile a quella da me studiata, prodotta tramite il seguente metodo:

La lega equiatomica CoCrNiFeNb è stata preparata mescolando le polveri pure in rapporti corrispondenti e formando un lotto di polvere da 20 g che è stato omogeneizzato per almeno 5

min. La miscela in polvere è stata poi posta nello stampo di macinazione in acciaio inossidabile AISI 420. La dannosa saldatura a freddo è stata parzialmente soppressa dall'aggiunta del 5% in peso di n-eptano come agente di controllo del processo (PCA). Lo stampo è stato sigillato e lavato con argon (purezza 99,996%) per almeno 3 min. Il processo di mechanical alloying (MA) è stato eseguito a una velocità di 400 rpm con intervalli di 30 min seguiti da pause di 10 min per consentire alle leghe di raffreddarsi. Questi passaggi sono stati ripetuti per 8 h.

Le leghe in polvere preparate sono state compattate da un dispositivo di sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS) utilizzando uno stampo, pistoni e carte sigillanti, tutti fatti di grafite. Prima della compattazione, l'analisi termica differenziale (DTA) della lega di polvere CoCrFeNiNb preparata è stata eseguita in un crogiolo di Al₂O₃ sotto un'atmosfera di Ar con una velocità di riscaldamento di 10°C al minuto fino a una temperatura finale di 1200°C. Sulla base dei risultati ottenuti dal DTA, è stata testata l'influenza di due temperature di compattazione, 800 °C e 1000 °C. La velocità di riscaldamento dei processi di compattazione è stata impostata a 200°C al minuto, indipendentemente dalla temperatura di compattazione finale, mentre i campioni sono stati riscaldati fino alla temperatura di compattazione e quindi compressi con una pressione di 48 MPa per dieci minuti per sopprimere il deleterio ingrossamento microstrutturale. Successivamente, sono stati raffreddati con la massima velocità di raffreddamento sul dispositivo SPS fino a raggiungere la temperatura di laboratorio. I campioni compatti preparati erano di forma circolare con uno spessore totale di circa 4 mm e un diametro di 20 mm.

L'identificazione di fase e la valutazione quantitativa del rafforzamento della microstruttura sono state eseguite mediante microscopia elettronica a trasmissione (TEM). I campioni TEM sono stati preparati molando, lucidando e increspando dischi da 3 mm.

I risultati corrispondenti ai cambiamenti nella composizione chimica determinati dall'analisi XRF sono mostrati in Fig. 10. Come è evidente, la composizione chimica della lega prodotta tramite colata era intorno al 20% per elemento, ad eccezione del contenuto leggermente superiore di Ni e contenuto inferiore di Nb. Il contenuto inferiore di Nb potrebbe essere attribuito alla più alta temperatura di fusione del Nb (2477 C) tra tutti gli elementi utilizzati. Tuttavia, questa presunzione non è stata confermata poiché non c'erano tracce di particelle di Nb non fuse che suggerissero una parziale preossidazione del Nb.

Poiché la fusione per induzione è stata eseguita in un'atmosfera protettiva di Ar, l'ossidazione durante la fusione è stata completamente esclusa dalla considerazione come una delle poche cause probabili. Il motivo principale per cui il contenuto di Nb è diminuito nella lega come colata può essere attribuito alla parziale preossidazione dei pezzi di Nb che ha ridotto la concentrazione complessiva nella lega, il che è ragionevole considerando l'altissima temperatura di fusione di Nb e la sua alta affinità per l'O₂. In confronto, le leghe preparate utilizzando MA (vedi Fig. 10) hanno mostrato un forte aumento del contenuto di Fe a causa della formazione di fasi dure e quindi altamente abrasive attraverso le 8 ore del processo MA. A causa dei risultati XRD, il MA di 8 h è stato determinato come sufficiente per preparare una lega in soluzione solida FCC quasi equiatomica rafforzata da una fase di Laves; pertanto, non sono stati utilizzati tempi MA aumentati.

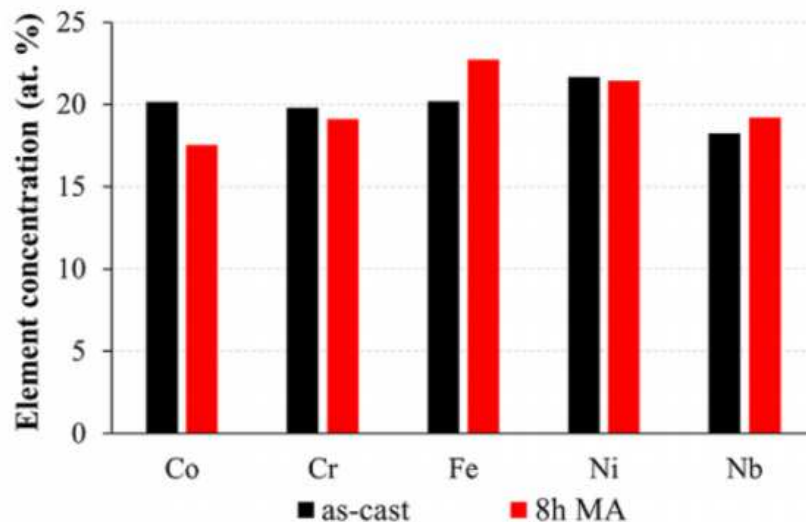


Fig. 10. The chemical composition of the prepared CoCrFeNiNb alloys determined by XRF. (Different durations of the MA process are displayed.)

I dati da qui in poi citati, sono relativi allo studio prima citato¹¹.

Per determinare la migliore temperatura di compattazione per l'SPS e descrivere i processi che avvengono durante il riscaldamento delle polveri meccanicamente legate, è stata eseguita la DTA. Il campione ha dimostrato un comportamento esotermico fino a una temperatura di circa 700 °C che corrisponde a un parziale rilassamento della tensione-deformazione reticolare imposta durante MA. A 700 °C, la crescita molto lenta del grano ha iniziato a raggiungere un

plateau a 800 °C e poi è progredita più rapidamente, il che ha portato a un comportamento endotermico all'aumentare della temperatura. Un'altra scoperta importante è che le polveri preparate di CoCrFeNiNb quasi equiatomica non si sono sciolte alle temperature testate, suggerendo un possibile intervallo di temperatura per la successiva compattazione tramite SPS. Sebbene non abbiamo osservato la fusione del campione alcuni studiosi hanno riportato una temperatura di fusione di 1251 °C per la lega eutettica CoCrFeNiNb_{0.45}. Pertanto, la prima temperatura per la compattazione è stata scelta come 800 °C per sopprimere l'ingrossamento microstrutturale, mentre si prevedeva che la temperatura più alta di 1000 °C fornisse una migliore coesione particella-particella a scapito dell'ingrossamento microstrutturale.

Le proprietà meccaniche della lega ottenuta tramite colata o dei compatti MA + SPS sono state studiate a fondo e i loro risultati sono riassunti nella Tabella 1. A tal fine, la durezza delle leghe è stata determinata prima di qualsiasi trattamento termico (Fig. 12). La fusione per induzione ha prodotto una microstruttura piuttosto grossolana, producendo una durezza sorprendentemente elevata di 648 ± 18 HV (30) a causa della presenza di grani grandi di fase HCP Laves. D'altra parte, la combinazione di MA e la successiva compattazione tramite SPS a 800 °C non ha fornito i risultati attesi, negando la sua superiorità rispetto alla sua controparte per colata. La ragione principale della bassa durezza di soli 93 ± 10 HV (30) era la scarsa o inesistente coesione tra le particelle insieme ad un'elevata porosità residua che raggiungeva circa il 25%. Pertanto, la lega compattata a 800 °C non è stata utilizzata per ulteriori indagini sulle proprietà meccaniche. Tuttavia, l'aumento della temperatura di compattazione fino a 1000 °C ha ridotto enormemente la porosità e i provini hanno mostrato un'eccellente coesione particella-particella. Insieme a una microstruttura a grana ultrafine, la durezza era 798 ± 9 HV (30), che era il valore più alto di tutte le leghe testate.

The summary of mechanical properties of the equiatomic CoCrFeNiNb alloys.

Alloy	Preparation	Test conditions (annealing parameters)	YCS [MPa]	UCS [MPa]	HV	Ref.
CoCrFeNiNb	as-cast	LT	*	1374	648 ± 18 (30)	this work
		at 400 °C	*	1127	674 ± 4 (30)	
		at 600 °C	*	1280	676 ± 4 (30)	
CoCrFeNiNb	8h MA + SPS at 800 °C	LT	*	351	93 ± 10 (30)	this work
		at 400 °C	—	—	—	
		at 600 °C	—	—	—	
CoCrFeNiNb	8h MA + SPS at 1000 °C	LT	*	2412	798 ± 9 (30)	this work
		at 400 °C	*	2249	761 ± 7 (30)	
		at 600 °C	2178	2284	777 ± 5 (30)	
CoCrFeNiNb	arc melting	LT	*	1198	≈600 (0.5)	[27]
CoCrFeNiNb _{0.8}	arc melting	LT	≈1800	2479	712 (1)	[9]
CoCrFeNiNb _{0.8}	arc melting + annealing	LT (600 °C/24h)	1508	2357	≈600 (1)	[29]
		LT (700 °C/24h)	1377	2356	≈560 (1)	
		LT (800 °C/24h)	1268	2119	≈540 (1)	
(CoCrCuFeNi) ₈₄ Ni ₁₆	arc melting	LT	≈1120	1322	NA	[26]

(LT – laboratory temperature 25 °C; YCS – yield compressive strength in MPa; UCS – ultimate compressive strength in MPa; D – total plastic deformation in %; HV – Vickers hardness measured prior or after 100 h annealing, applied load in kg is given in brackets) *values could not be determined due to brittle behaviour of the alloy.

Fig. 11. Tabella 1

Anche le leghe per colate e MA + SPS sono state testate mediante una prova di sollecitazione-deformazione a compressione e i risultati sono mostrati nella Fig. 13. Come mostrato nella Tabella 1, la lega MA + SPS compattata a 1000 °C ha mostrato la resistenza e durezza rispetto al resto dei campioni testati. Nello stato iniziale, ha raggiunto una resistenza a rottura (UCS) di 2412 MPa, mentre la lega per colata ha raggiunto un UCS di soli 1374 MPa.

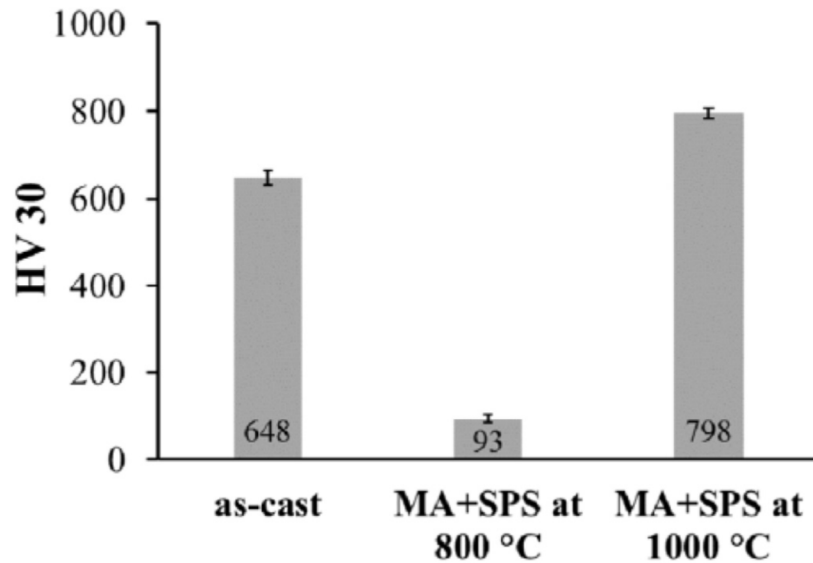


Fig. 12. Hardness of the as-cast and of the MA + SPS equiatomic CoCrFeNiNb alloys consolidated at different temperatures

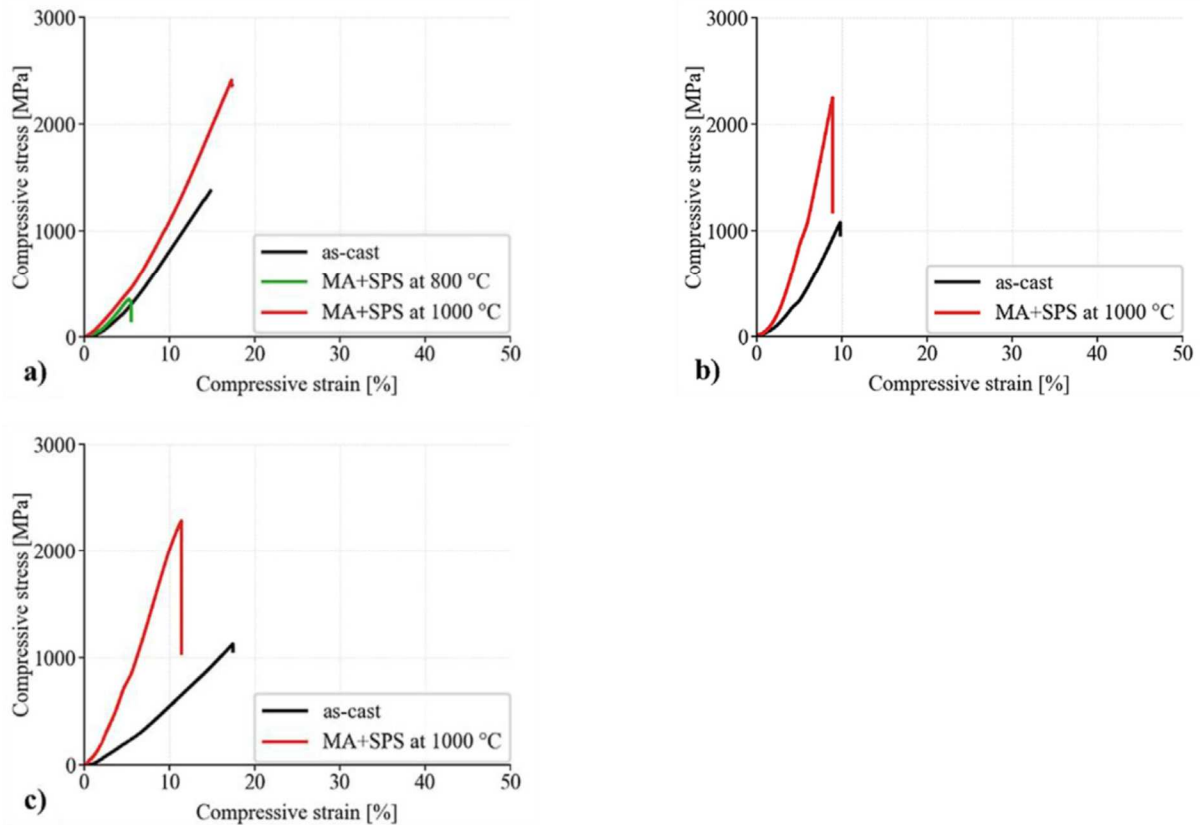


Fig. 13. The compressive stress-strain curves for the equiatomic CoCrFeNiNb alloy tested at: a) laboratory temperature; b) at 400 °C; c) at 600 °C.

Durante i test a 400 °C (Fig. 13b), entrambe le leghe hanno ridotto il loro UCS, sebbene la lega MA + SPS avesse un UCS di 2249 MPa, un valore doppio rispetto a quello della lega per colata che ha raggiunto un UCS di 1127 MPa. Inoltre, le prove di compressione eseguite a una temperatura di 600 °C (Fig. 13c) hanno confermato l'eccezionale stabilità termica di entrambe le leghe CoCrFeNiNb equiatomiche, mostrando UCS identiche o addirittura leggermente superiori rispetto a quelle ottenute a 400 °C. Inoltre, la resistenza a snervamento (YCS) delle leghe a 600°C ha registrato un valore molto elevato, prossimo ai 2200 Mpa.

Lo studio¹² è relativo a una lega con composizione simile alla seconda lega da me studiata:

Polveri elementari di Co, Cr, Fe, Ni, Mn (purezza > 99,5% in peso e dimensioni delle particelle < 75 µm) e polvere di lega madre di FeTi (purezza > 99% in peso e dimensioni delle particelle < 75 µm) sono state miscelate (componenti nominali sizione: CoCrFeNiMn + 4 % Ti) in una fresatrice planetaria a sfere (QM-3SP4, Nanda Instrument Plant) a 200 rpm per 6 h e poi macinato a 400 rpm per 66 h con un rapporto peso palla / polvere di 5: 1. L'acido stearico (0,5%

in peso) è stato aggiunto come agente di controllo del processo (PCA) e fonte di C e O per formare nanoparticelle. La polvere macinata è stata passivata e consolidata mediante SPS (KCE-FCT-HP D 25/4-SD) a 1000 ° C con una velocità di riscaldamento di 100 ° C / min e un tempo di mantenimento di 10 min. Quindi, il campione as-SPSed è stato riscaldato a 1000 ° C con una velocità di riscaldamento di 100 ° C / min, tenuto per 2 min ed estruso a caldo con un rapporto di estrusione di 9: 1 in un'atmosfera di argon (il campione è denominato SPS + HE). Diffrazione dei raggi X (XRD) (D8Advance, Bruker AXS), microscopia elettronica a scansione (SEM) (Nova230, FEI), diffrazione posteriore degli elettroni (EBSD) (sistema Aztec HKL, Oxford) e microscopia elettronica a trasmissione (TEM) (JEM2100 e JEM2100F, JEOL) sono stati utilizzati per caratterizzare la microstruttura¹².

La Fig. 15 (b) mostra una tipica curva sforzo-deformazione dell'ingegneria di trazione del campione SPS + HE. Aveva un YS di 1298 ± 16 MPa, una resistenza a flessione ultima (UTS) di 1371 ± 27 MPa, un allungamento uniforme del 9,4 ± 1,0% e un allungamento alla frattura del 13,1 ± 0,8%. Come riportato da Hadraba¹², il CoCrFeNiMn HEA contenente grani ultrafini uniformi (granulometria media: 400 nm) e nanoparticelle di ossido di ittrio avevano un YS simile di 1269 MPa

Per quanto riguarda il calcolo della tensione snervamento, usiamo la relazione di Hall-Petch

$$\sigma_a = \sigma_0 + 2M\tau_c r^{1/2} D_g^{-1/2} = \sigma_0 + k_{HP} D_g^{-1/2}$$

σ_a è lo stress applicato, σ_0 è l'attrito del reticolo stress (250 MPa per la lega CoCrFeNiMn mentre per CoCrFeNiNb è 255MPa) e D_g è la dimensione media del grano.

Dove k_{HP} è il coefficiente di Hall-Petch (490 MPa • $\mu\text{m}^{1/2}$ per la lega CoCr-FeNiMn).

Calcoli

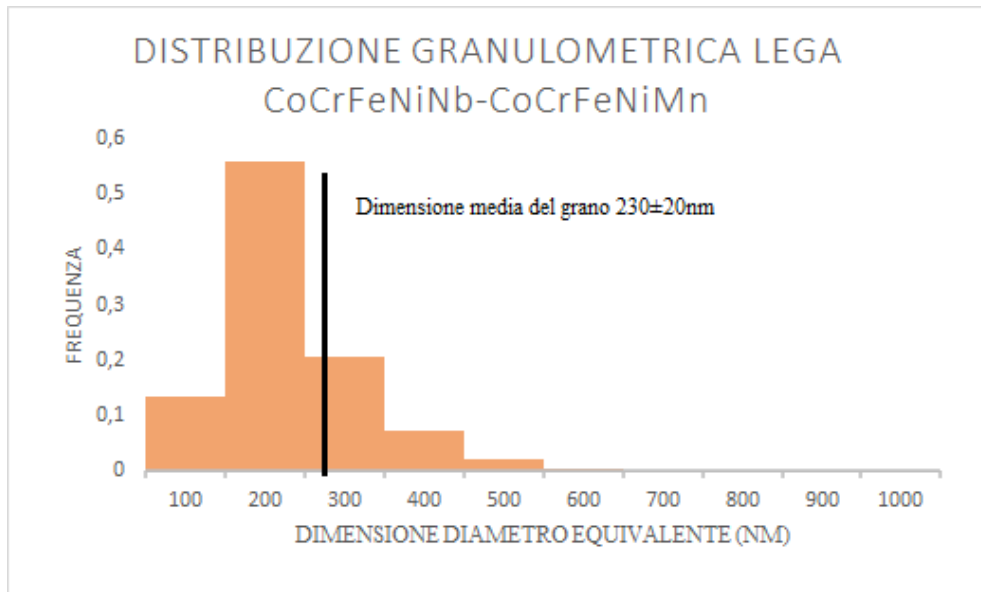


Figura 84 - Istogramma della distribuzione granulometrica della lega HEA

Analizzando le immagini ricavate tramite il TEM con il programma imageJ, ho calcolato le aree dei vari grani, successivamente ho riportato questi dati su Excel calcolato i diametri equivalenti con la formula $D_e [\text{nm}] = 2 \cdot (\text{Area Grano in } [\text{nm}^2] / \pi)^{1/2}$, poi ho costruito l'istogramma sopra riportato in Fig.14 e ne ho fatto una media ponderata, la quale indica la dimensione media dei grani che dà come risultato 230 ± 20 [nm], questo risultato è stato ottenuto facendo la sommatoria delle dimensioni dei grani per la loro corrispettiva frequenza con la seguente formula:

$$(100 \cdot 0.133027523 + 200 \cdot 0.559633028 + 300 \cdot 0.206422018 + 400 \cdot 0.073394495 + 500 \cdot 0.02293578 + 600 \cdot 0.004587156) [\text{nm}] = 230.73394 \pm 20 [\text{nm}].$$

La dimensione media del grano dopo l'omogeneizzazione era ~ 230 [nm]. Le caratterizzazioni microstrutturali sono state eseguite utilizzando la microscopia ottica (OM) e la microscopia elettronica a trasmissione (TEM). I campioni per le osservazioni TEM sono stati preparati mediante elettrolucidatura convenzionale a doppio getto utilizzando un elettrolita composto dal 95% di C₂H₅OH e dal 5% di HClO₄ a 253 K. Il fattore di incrudimento è $K_{hp} = 490$ [Mpa* $\mu\text{m}^{1/2}$] per la lega CoCrFeNiMn mentre per la lega CoCrFeNiNb è $K_{hp} = 400$ [Mpa* $\mu\text{m}^{1/2}$]. Ho

deciso così di usare un valore medio di $K_{hp} = 445 \text{ [Mpa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}] = 14388 \text{ [Mpa} \cdot \text{nm}^{1/2}]$, la tensione di inizio distorsione del grano è di 255 MPa, considerando la dimensione media dei grani come 230 [nm]; la tensione ammissibile secondo Hall-Petch con la formula sopra riportata eseguendo il calcolo $255 \text{ [MPa]} + 14388 / 230^{1/2} \text{ [MPa} \cdot \text{nm}^{1/2}]$ risulta essere di $1203 \pm 20 \text{ [MPa]}$

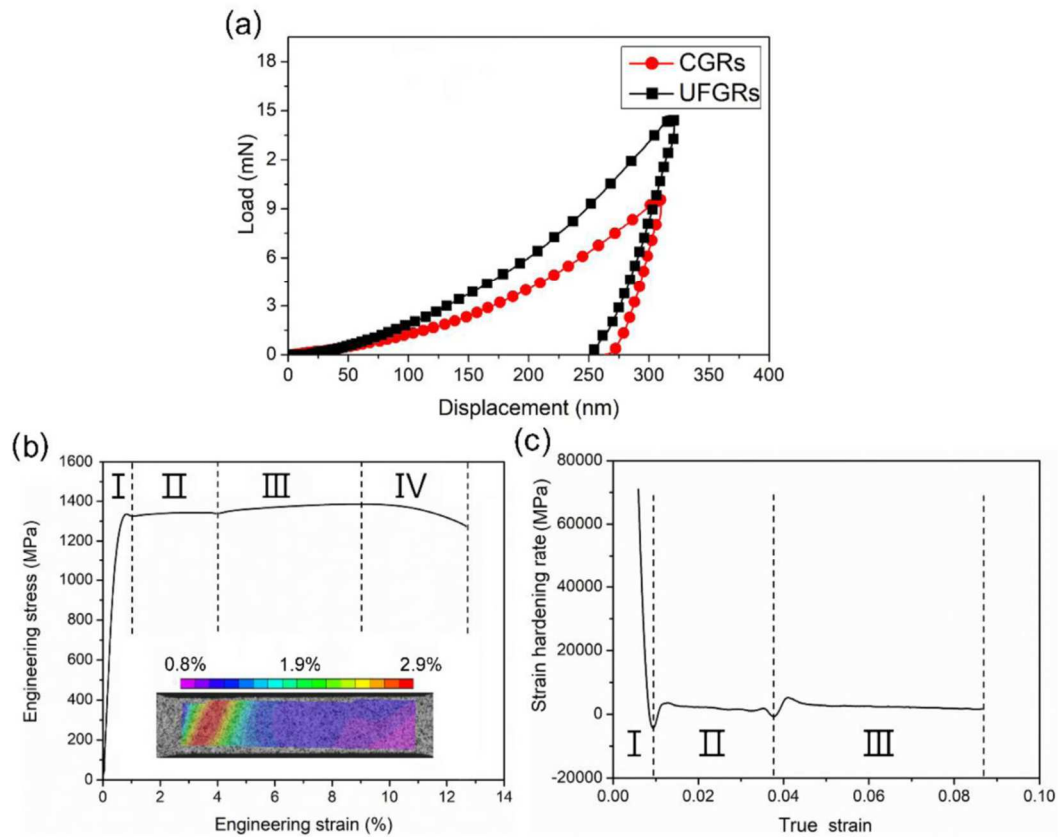


Figura 9 - (A) Curve carico-spostamento tipiche di nanoindentazione dei CGR e UFGR, (b) una tipica curva sforzo-deformazione dell'ingegneria di trazione (nel riquadro è la distribuzione della deformazione con una deformazione di trazione di ~ 1,5% nella f

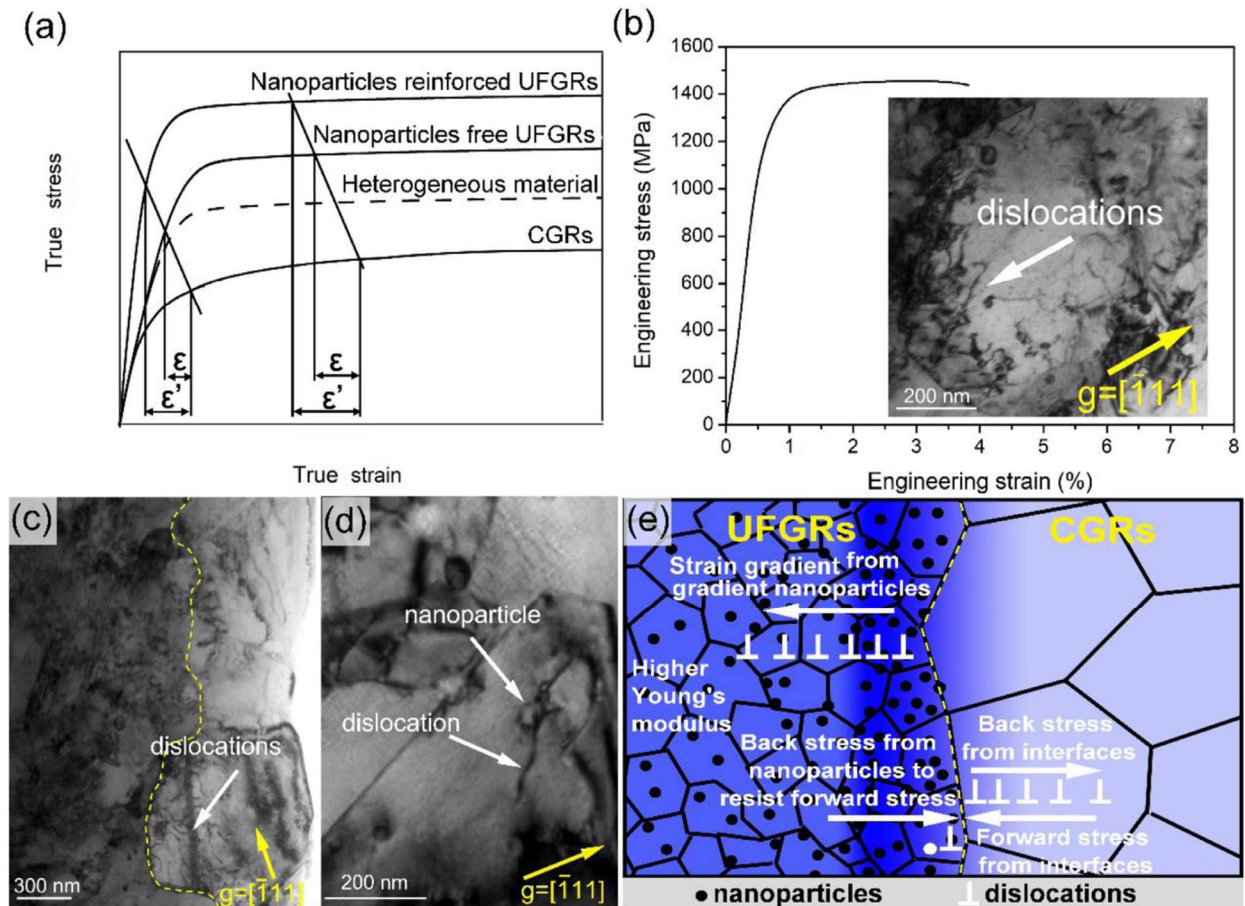


Fig. 16 (a) disegno schematico del partizionamento della deformazione mediante la legge della miscela modificata che mostra una maggiore differenza di deformazione ($\epsilon' > \epsilon$) sia nella deformazione elastica che in quella plastica a causa delle nanoparticelle negli UFGR. (b) una tipica curva sforzo-deformazione dell'ingegneria di trazione e un'immagine TEM BF del campione SPS + HE con pre-deformazione di ~ 3%, (c) e (d) immagini TEM BF del campione SPS + HE deformato a trazione ceppo di ~ 4% (tutte le immagini TEM BF sono in una condizione a due fagioli) e (e) disegno schematico che illustra tre meccanismi per migliorare lo stress alla schiena nel campione SPS + HE: un modulo di Young più alto di UFGR, gradiente di deformazione e resistenza per trasmettere lo stress dovuto alla dispersione non uniforme delle nanoparticelle (il colore blu più profondo rappresenta la forza maggiore).

CONCLUSIONE

La lega HEA CoCrFeNiNb-CoCrFeNiMn ha mostrato un'elevata resistenza allo snervamento pari a 1203 MPa. Inoltre, l'analisi rivela che lo stress alla schiena è migliorato dalla differenza del modulo di Young tra le regioni a grana ultrafine e le regioni a grana grossa, dove è presente una maggiore concentrazione di Niobio. Questo studio dimostra che un'eterogeneità strutturale multilivello è davvero una strategia efficace per aumentare la resistenza e la duttilità della lega. Inoltre, la presenza di Niobio e Manganese nella medesima lega ha portato a ulteriori miglioramenti delle caratteristiche meccaniche.

Queste leghe hanno un'applicazione settoriale in campo ingegneristico, in particolare per applicazioni aerospaziali e dove si richiedono elevate resistenze strutturali, deformazioni contenute in un campo di temperature vasto (dalle criogeniche a molto elevate). Inoltre, risulta essere molto resistente all'usura e alla corrosione, per questo può essere applicato in ambienti ostili.

Considerando i notevoli costi di produzione, dovuti ai lunghi processi per la lavorazione della materia prima e soprattutto per il costo delle attrezzature sofisticate che riescono a lavorare una quantità di massa modesta in tempi lunghi, non si riesce ad utilizzare in molti campi.

Lo studio di queste leghe è molto importante per la ricerca scientifica. Il loro utilizzo in ambienti estremi può permettere ai vari studiosi di usare attrezzature specifiche per continuare la loro ricerca in ogni settore.

RIFERIMENTI

¹ http://www.goodfellow.com/pdf/2905_1111010.pdf

² <http://www.dierk-raabe.com/high-entropy-alloys>

³ <https://it.wikipedia.org/wiki/Nichel>

⁴ http://www.brunoacciai.it/tecniche_materiali/acciaio_elementi_di_lega.php

⁵ https://it.wikipedia.org/wiki/Leghe_di_cobalto

⁶ <https://www.metallirari.com/quanto-importante-manganese/>

⁷ *Mechanical Alloying* Author(s): J. S. Benjamin Source: *Scientific American* , Vol. 234, No. 5

(May 1976), pp. 40-49 Published by: *Scientific American*, a division of *Nature America*, Inc.

Stable URL: <https://www.jstor.org/stable/10.2307/24950349>

⁸ https://en.wikipedia.org/wiki/Spark_plasma_sintering

⁹ https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico_a_trasmissione

¹⁰ https://it.qwe.wiki/wiki/Grain_boundary_strengthening

¹¹ *High-strength ultrafine-grained CoCrFeNiNb high-entropy alloy prepared by mechanical alloying: Properties and strengthening mechanism*

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820316716?via%3Dihub>

¹² *Sustaining strength–ductility synergy of CoCrFeNiMn high entropy alloy by a multilevel heterogeneity associated with nanoparticles*

URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359646220304206?via%3Dihub>