



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

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

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

Tesi di laurea di:

Lorenzo Palombini

Relatore:

Prof. Ing. Marcello Cabibbo

Anno Accademico 2020/2021

Università Politecnica delle Marche

Via Brecce Bianche – 60131 Ancona (AN), Italia

SOMMARIO

Sommario	5
Introduzione	7
High Entropy Alloys	8
Materiali In Lega	10
Nichel	10
Cobalto	11
Manganese	12
Cromo	12
Produzione Delle Leghe Ad Alta Entropia	13
Mechanical Alloying	13
La Sinterizzazione Al Plasma	15
Funzionamento Tem	17
Relazione Hall-Petch	21
Rafforzamento Del Sottograno	22
Storia	22
Affinamento Del Grano	23
Studio Della Lega	24
Conclusione	33
Riferimenti	34

INTRODUZIONE

Il materiale oggetto di studio è una lega ad alta entropia equiatomica ipereutettoidica (CoCrFeNiMn) molto utilizzata in campo ingegneristico, molto leggera e resistente 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 molto costosa, visto che la procedura di realizzazione è molto lenta e richiede attrezzature specifiche. È stato possibile analizzare alcuni cataloghi da ditte specializzate come goodfellow (5) dalla quale emerge che il costo di singoli prodotti è molto 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 è osservare, tramite microscopia ottica ed elettronica, la dimensione dei grani.

HIGH ENTROPY ALLOYS

La frase "Leghe ad alta entropia", HEA, è stata adottata per la prima volta da Yeh per descrivere le leghe "composte da cinque o più elementi principali in rapporti equimolari. Al fine di estendere l'ambito di progettazione della lega, HEA può contenere elementi principali 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 previsioni della metallurgia. Tuttavia, 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 riferivano 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 biblioteche 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 ad esempio miscelando gradualmente una lega di base durante un processo di colata continua in corso. 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 a film sottile depositando gradienti di composizione a film sottile attraverso un substrato in un singolo multi-target esperimento di sputtering. I multipli di diffusione in cui campioni con diverse composizioni vengono riuniti a temperature elevate per produrre gradienti chimici attraverso le loro interfacce e metodi di produzione additiva classificati in base alla composizione si trovano tra la prototipazione rapida della lega e i metodi a film sottile forniscono l'accesso a campioni per la valutazione delle proprietà. 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, e quindi possono svolgere un ruolo chiave nel ridurre il numero di leghe da considerare in valutazioni su scala più ampia, come prove di resistenza a trazione o frattura uniassiali, che vengono eseguiti su forme di prodotto più realistiche. (6)

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 quali: 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, a queste leghe vengono spesso aggiunti particolari alliganti quali 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 corrosione. (8)

Anche 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 temprabilità. Aumenta la durezza e la resistenza meccanica. Riduce la sensibilità al surriscaldamento. (11)

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.

Esse sono anche denominate "stelliti": si tratta di leghe cobalto-cromo contenenti anche tungsteno ed una piccola quantità di carbonio. Esse sono non-magnetiche, non sono soggette a corrosione e resistono bene ad alte temperature. A causa della loro durezza, non sono facilmente lavorabile e proprio per questo il loro prezzo è elevato.

Vengono utilizzate nella produzione di giunti per protesi d'anca, protesi dentali, componenti rotanti per torni, 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 queste leghe c'è la Lega Vitallium, impiegata nella realizzazione di protesi odontoiatriche o altri tipi di protesi, proprio grazie a questa sua elevata resistenza alla corrosione. (9)

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 mondo. (10)

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. Aumenta la resistenza meccanica. In elevate percentuali aumenta la resistenza all'usura, ma rende l'acciaio molto suscettibile alla fragilità di rinvenimento. (11)

CROMO

È uno degli elementi più usato negli acciai da cementazione e da bonifica, normalmente accompagnato da nichel e molibdeno. Aumenta fortemente la temprabilità perché riduce fortemente la velocità critica di raffreddamento. Aumenta la resistenza all'usura. Aumenta la stabilità al rinvenimento. Riduce la fragilità a freddo. Con percentuali maggiori del 12% percento è utilizzato negli acciai inossidabili ferritici e martensitici per migliorare la resistenza alla corrosione. (11)

PRODUZIONE DELLE LEGHE AD ALTA ENTROPIA

MECCANICAL ALLOYING

Meccanical 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 ha richiesto un tempo eccezionalmente lungo. Per accelerare la formazione di composti metallici, per eliminare la dipendenza dell'omogeneità della polvere finale dalla dimensione iniziale della polvere e per evitare i rischi delle polveri fini, si possono usare mulini a palle che genererebbero energie maggiori rispetto ai tradizionali mulini a palle. 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 10 volte superiori a quelle tipiche di un mulino convenzionale. Velocità di macinazione ancora più elevate possono essere ottenute 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 processi. (2)

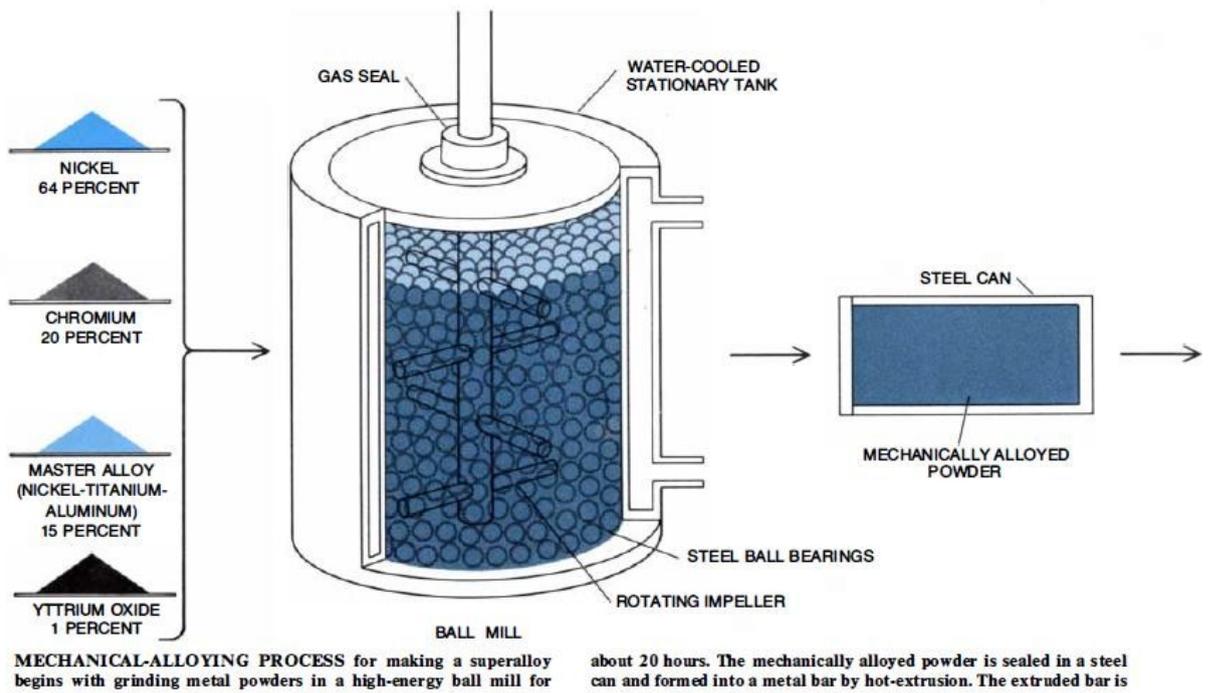


Figura 1 - Schema processo di produzione M.A.

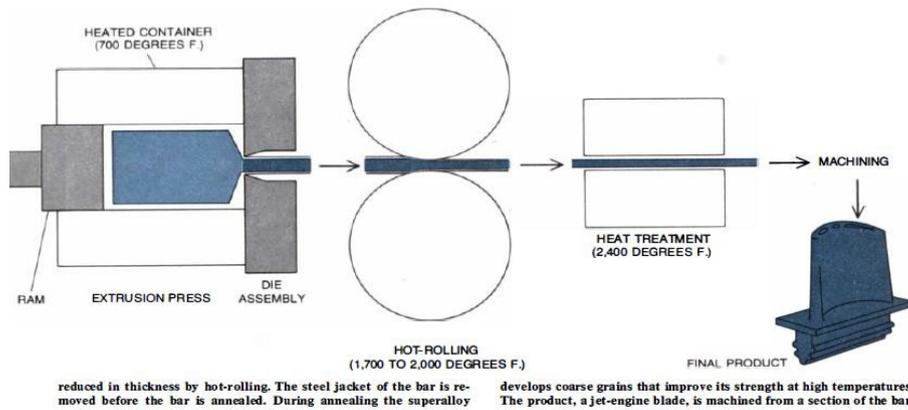


Figura 2 - Processo di laminazione a caldo per la produzione dal prodotto finito

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 o nanostrutture evitando al contempo l'ingrossamento che accompagna i percorsi di densificazione standard. Ciò ha reso SPS un buon metodo per la preparazione di ceramiche tratte su nanoparticelle con proprietà magnetiche, magnetoelettriche, piezoelettriche, termoelettriche, ottiche o biomediche potenziata. SPS viene anche utilizzato per la sinterizzazione di nanotubi di carbonio per lo sviluppo di elettrodi di emissione di elettroni di campo. 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 corrente. (3)

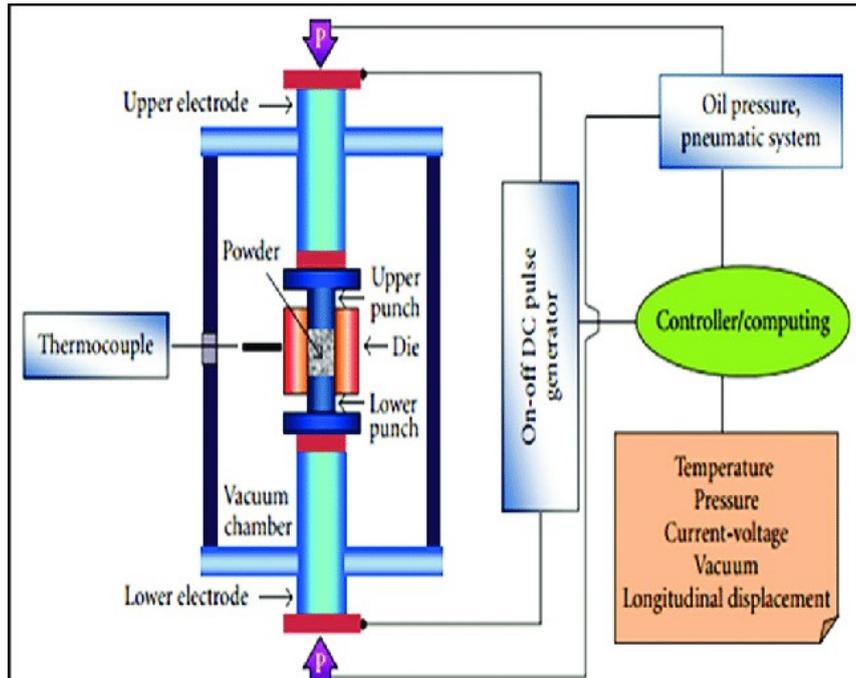


Figura 3 – Schema. La sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS)

FUNZIONAMENTO TEM

In TEM gli elettroni che costituiscono il fascio attraversano una sezione nella quale, in precedenza, è stato creato il vuoto, per poi passare completamente attraverso il campione. Questo, dunque, 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. Questi ultimi, 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 di campione precedentemente attraversata. Questo microscopio fornisce le immagini in bianco e nero, però molte volte si trovano immagini ottenute dallo stesso che sono state successivamente elaborate digitalmente migliorando l'immagine.

La migliore prestazione di un microscopio elettronico a trasmissione è stata ottenuta nel giugno 2003 con l'OAM (One Angstrom Microscope) in uso presso il Lawrence Berkeley National Laboratory negli Stati Uniti, 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). (4)

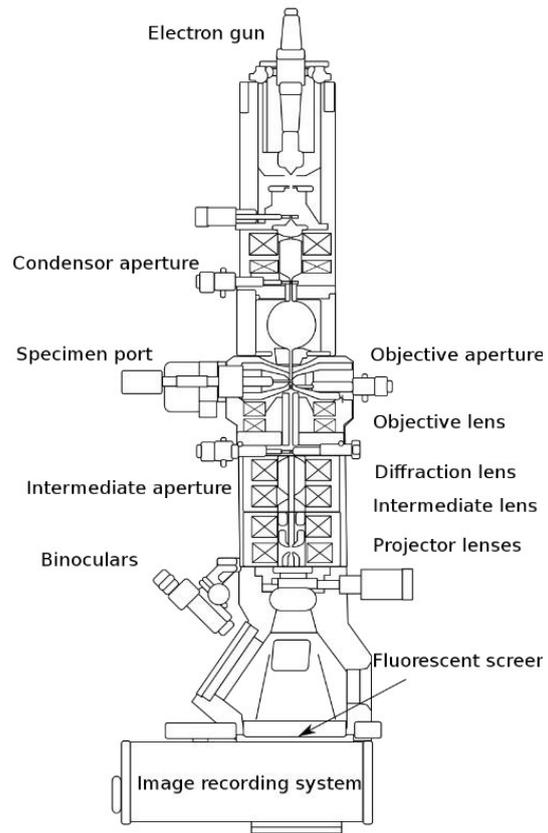


Figura 4 - Schema raffigurante un microscopio elettronico TEM con indicate le sue parti principali



Figura 5 - Foto del microscopio elettronico TEM

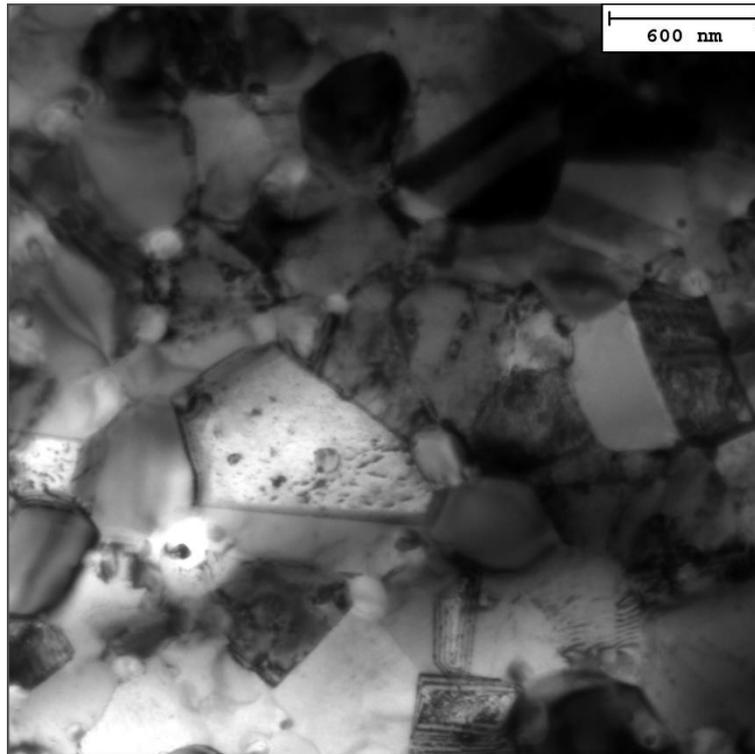


Figura 6 – foto al TEM di una lega CoCrFeNiMn dimensione – campione 1

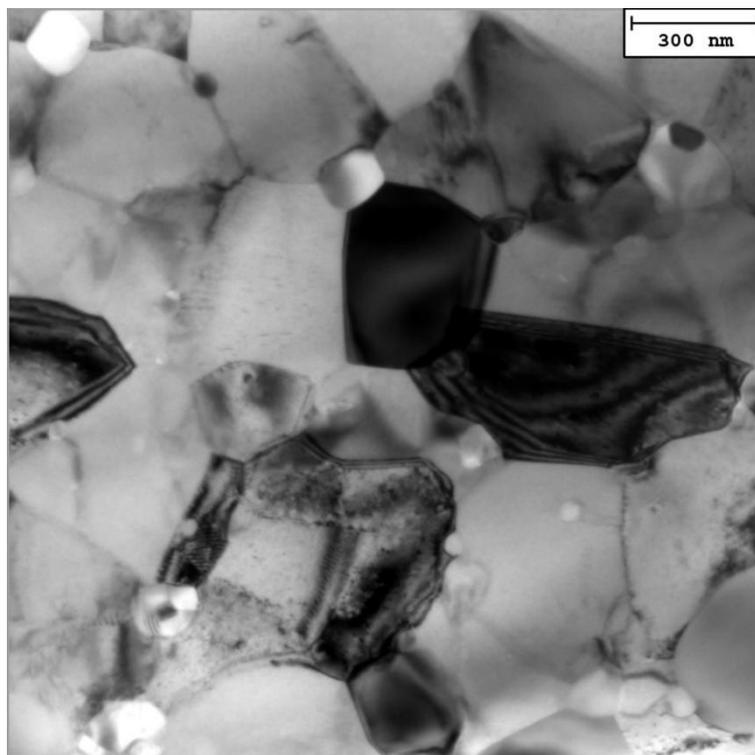


Figura 7 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiMn – campione 2

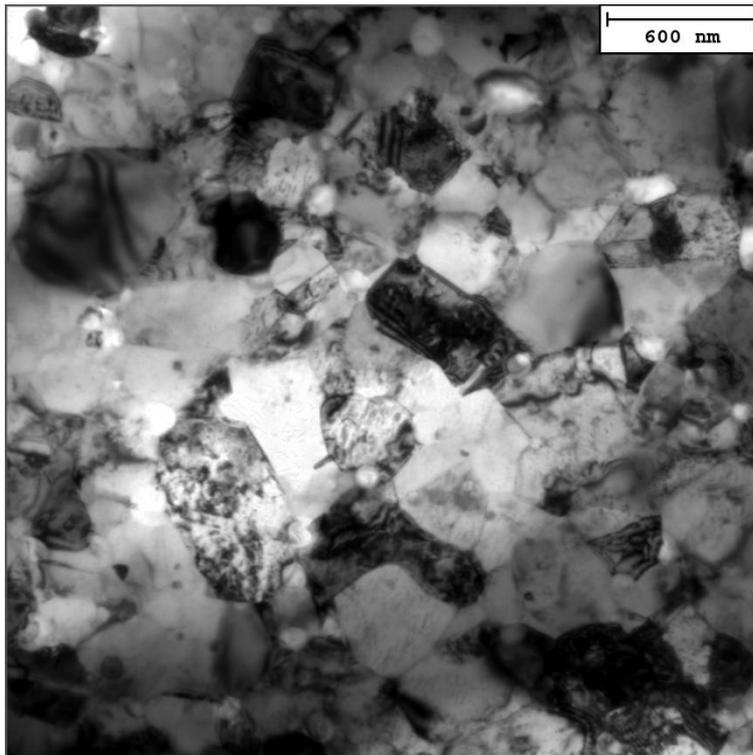


Figura 8 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiMn – campione 3

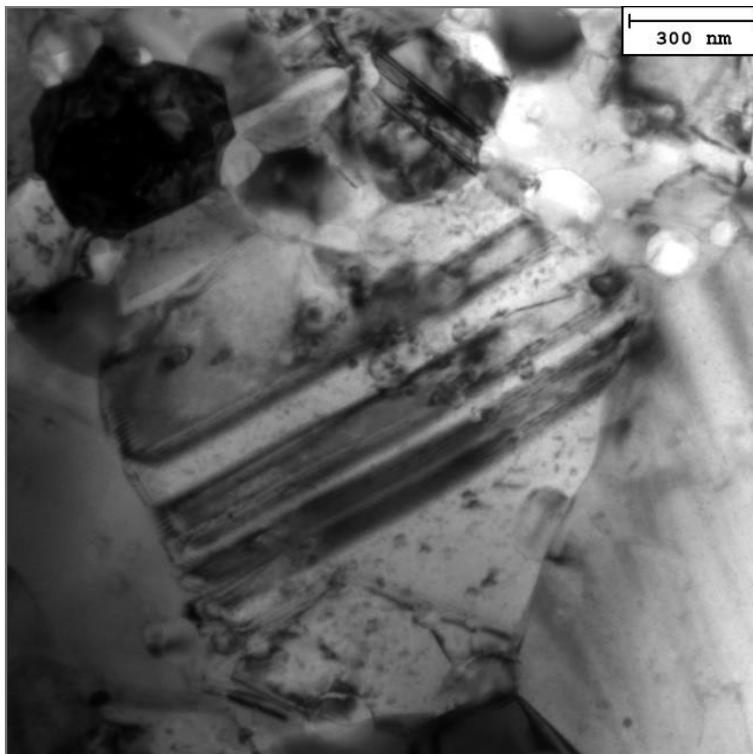


Figura 9 - foto al TEM di una lega CoCrFeNiMn – campione 4

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 i confini del grano sono confini 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, che alla fine attiverà le sorgenti di dislocazione e quindi abiliterà la deformazione nel grano vicino, pure. 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 modi per modificare la dimensione del grano.

Nel rafforzamento del bordo del grano, i bordi del grano agiscono come punti di fissaggio che impediscono un'ulteriore propagazione della dislocazione. Poiché la struttura reticolare dei grani adiacenti differisce nell'orientamento, richiede più energia affinché una dislocazione cambi direzione e si muova nel grano adiacente. Il bordo del grano è anche molto più disordinato che all'interno del grano, 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 con il bordo del grano. Queste forze repulsive agiscono come una forza trainante per ridurre la barriera energetica per la diffusione attraverso il confine, in modo tale che un accumulo aggiuntivo provoca la diffusione della dislocazione attraverso il confine del grano, consentendo un'ulteriore deformazione nel materiale. Diminuendo la dimensione del grano diminuisce la quantità di possibile accumulo al confine, aumentando la quantità di sollecitazione applicata necessaria per spostare una dislocazione attraverso un confine di grano. Maggiore è la sollecitazione applicata necessaria per spostare la dislocazione, maggiore è la resistenza allo snervamento. Quindi, vi è quindi 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 di dislocazione e, a sua volta, rafforza 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 del materiale possono formarsi 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, che è analoga all'equazione di Hall-Petch. Il rinforzo al contorno del sottograno ha anche un punto di rottura di circa una dimensione del sottograno di 0,1 μm , che è la dimensione in cui qualsiasi sottograno più piccolo di quella dimensione diminuirebbe la resistenza allo snervamento.

STORIA

All'inizio degli anni '50 furono scritte due serie rivoluzionarie di articoli indipendentemente sulla relazione tra i confini del grano e la forza.

Nel 1951, mentre era all'Università di Sheffield, E.O. 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 della Università di Leeds , in Inghilterra ha pubblicato un documento nel 1953 indipendente dalla Hall di. L'articolo di 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 considerazione. (7)

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. Per aumentare l'YS, sono state adottate diverse strategie, come la raffinazione dei grani, la lavorazione a freddo e la lega interstiziale. Tuttavia, un aumento della forza spesso porta a una perdita di duttilità. Per superare questo compromesso, sono stati proposti materiali strutturati eterogenei. In tali materiali, la deformazione non uniforme tra le diverse regioni produce uno stress posteriore per rafforzare le regioni più morbide e migliorare la capacità di incrudimento, portando a una migliore sinergia tra resistenza e duttilità. Ciò è stato dimostrato in HEA. Secondo una recente revisione di Ma e Wu, le HEA mostrano eterogeneità strutturale a livello atomico in natura e sono più conduttive a una microstruttura eterogenea a più livelli, che potrebbe produrre un forte stress alla schiena, e quindi migliorare ulteriormente la sinergia forza-duttilità. È stato ben stabilito che una dispersione uniforme di nanoparticelle in materiali a grana ultrafine può aumentare la resistenza e la duttilità simultaneamente, il che porta anche a un'elevata resistenza e una buona duttilità. Un pensiero naturale è che se abbiamo una distribuzione non uniforme di nanoparticelle in una HEA strutturata eterogenea composta da regioni a grana ultrafine (UFGR) e regioni a grana grossa (CGR) per rendere un altro livello di eterogeneità strutturale, potremmo ottenere un migliore sinergia forza-duttilità. Infatti, abbiamo fabbricato un CoCrFeNiMn HEA con un'eterogeneità multilivello mediante metallurgia delle polveri che coinvolge la fresatura meccanica ad alta energia (HEMM), la sinterizzazione al plasma a scintilla (SPS) e l'estrusione a caldo (HE), e abbiamo scoperto che un tale CoCrFeNiMn HEA con UFGR rigidi, CGR morbidi e una distribuzione non uniforme di nanoparticelle di TiO (C) in soli UFGR può sostenere un alto carico di snervamento a trazione di 1298 MPa e una buona duttilità (allungamento uniforme: 9,4%). (12)

Lo studio svolto da (12) è relativo a una lega con composizione simile a quella da me studiata, prodotta tramite il seguente metodo:

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 at% 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 10 0 0 ° 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 10 0 ° 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 microstruttura. (12)

I dati da qui in poi citati, sono relativi allo studio elaborato da (12)

La Fig. 11 (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 $9,4 \pm 1,0\%$ e un allungamento alla frattura del $13,1 \pm 0,8\%$. Come riportato da Hadraba et al., il CoCrFeMiMn HEA contenente grani ultrafini uniformi (granulometria media: 400 nm) e nanoparticelle di ossido di ittrio avevano un YS simile di 1269 MPa, mentre il suo allungamento uniforme era molto più piccolo (<2%). Inoltre, Jiang et al. hanno riportato un CoCrFeMiMn HEA strutturato a grani eterogenei senza nanoparticelle, che aveva un allungamento uniforme del 9,5%, mentre il suo YS era di soli 1003 MPa. Ciò suggerisce chiaramente che tale struttura eterogenea multilivello fornisce effettivamente una strategia efficace per promuovere la sinergia forza-duttilità delle HEA. Come mostrato nella Fig.11 (b) e (c), il campione SPS + HE ha mostrato quattro stadi di deformazione, tra cui la deformazione elastica e lo stadio di caduta di snervamento (I), lo stadio

di sollecitazione di plateau (II) che è dimostrato essere la deformazione di Lüders mediante misurazione DIC, fase di incrudimento (III) e fase di schiacciamento (IV). Per i materiali strutturati eterogenei, le regioni molli inizierebbero prima la deformazione plastica quando le regioni dure rimangono elastiche, portando all'incompatibilità della deformazione. Per mantenere la continuità delle interfacce, le dislocazioni geometricamente necessarie (GND) si accumulerebbero contro le interfacce, il che produce lo stress posteriore per rafforzare le regioni morbide e quindi aumenta il YS globale. Secondo la legge sulla miscela modificata, possiamo vedere che rispetto ai materiali strutturati eterogenei a livello singolo senza nanoparticelle, l'incompatibilità della deformazione sarebbe aumentata, a causa della differenza di modulo di Young tra queste due regioni come schematicamente mostrato in Fig. 11 (a). Si può ipotizzare che questa maggiore incompatibilità produrrebbe un maggiore stress alla schiena, poiché più GND sarebbero generati alle interfacce. Di conseguenza, l'YS globale diventa più alto. Per chiarire il meccanismo alla base del fenomeno del calo di snervamento in questa fase, il campione SPS + HE è stato predefinito con una deformazione di ~ 3% forgiando con la direzione perpendicolare all'asse di trazione prima della prova di trazione e la curva di trazione è stata mostrata in Fig.11 (b). Il risultato mostra che il fenomeno del calo della resa è stato eliminato dalla preformazione e dopo la preformazione si sono potute osservare alcune dislocazioni nelle vicinanze dei bordi del grano. Ciò suggerisce che il fenomeno del calo della resa può essere attribuito alla mancanza di dislocazioni mobili nei grani ultrafini dopo l'estrusione a caldo, che è stata dimostrata in altri materiali a grana ultrafina.

La mancanza di dislocazioni mobili richiede una maggiore velocità di movimento della dislocazione per mantenere la velocità di deformazione, che aumenta lo stress da flusso. Al cedimento, le dislocazioni si moltiplicano dai bordi del grano e quindi lo stress diminuisce. Tale caduta invece di indurimento porta alla deformazione di Lüders. Inoltre, l'allungamento del campione predefinito è diminuito significativamente al 4%, il che implica che il calo di snervamento e la deformazione di Lüders possono aiutare a sostenere un'elevata duttilità, come riportato negli acciai ad alta resistenza. Tuttavia, se la capacità di incrudimento non è abbastanza forte, subito dopo la caduta di snervamento o durante la deformazione di Lüders si verificherebbero strozzature, con conseguente riduzione dell'allungamento. Tuttavia, il campione SPS + HE mostra una sostanziale capacità di indurimento del lavoro nella fase (III), che può essere attribuita allo stress posteriore potenziato dall'eterogeneità strutturale

multilivello. Durante la deformazione plastica, i grani eterogenei causano GND a causa del partizionamento della deformazione, che si accumulano alle interfacce UFGR / CGR come mostrato in Fig. 12 (c). Questi GND producono uno stress alla schiena, con conseguente incrudimento. Nel frattempo, la formazione di CGR privi di nanoparticelle durante SPS "spingerebbe" alcune nanoparticelle negli UF-GR vicino alle interfacce UFGR / CGR. Pertanto, la densità numerica delle nanoparticelle vicino alle interfacce sarebbe maggiore. Ciò potrebbe causare un gradiente di deformazione aggiuntivo e quindi un aumento dello stress alla schiena. Ancora più importante, le nanoparticelle negli UFGR rafforzerebbero ulteriormente gli UFGR. Come mostrato in Fig. 12 (a), renderebbe più forte la ripartizione della deformazione, portando a uno stress della schiena più elevato. Secondo un recente studio di Zhu e Wu, quando lo stress alla schiena è prodotto dai GND, verrebbe introdotto anche lo stress in avanti. Questa sollecitazione diretta è nella stessa direzione della sollecitazione applicata e fa apparire le regioni dure più deboli. Se le regioni dure sono abbastanza forti da resistere, le dislocazioni verrebbero "spinte" nelle regioni dure, portando alla riduzione dello stress alla schiena. È interessante notare che, secondo lo studio di Ashby, quando le dislocazioni incontrano nanoparticelle, la loro interazione produrrebbe lo stress alla schiena nella direzione opposta dello stress applicato. Ciò suggerisce che l'introduzione di nanoparticelle negli UFGR sarebbe una strategia efficace per resistere allo stress in avanti. Per chiarire ulteriormente questo effetto, conduciamo un'analisi quantitativa basata sulla teoria di Cottrell. Se trattiamo l'accatastamento di dislocazioni ai bordi del grano come una fessura di taglio, la massima sollecitazione diretta (σ_f) esercitata sulla sorgente Frank-Read a una distanza (r) prima di questa fessura nel grano adiacente può essere dato dalla seguente equazione:

$$\sigma_f = M\tau_f = M(\tau_a - \tau_0) \left(\frac{D_g}{4r} \right)^{1/2} = (\sigma_a - \sigma_0) \left(\frac{D_g}{4r} \right)^{1/2}$$

dove M è il fattore di Taylor (3.06 per le leghe strutturate FCC), τ_f è lo sforzo di taglio diretto, τ_a è lo sforzo di taglio applicato, τ_0 è lo sforzo di taglio dell'attrito del reticolo, σ_a è lo stress applicato, σ_0 è l'attrito del reticolo stress (194 MPa per la lega CoCrFeNiMn) e D_g è la

dimensione media del grano. Se questo stress supera lo stress critico (σ_c) per attivare la sorgente Frank-Read nelle regioni dure, le dislocazioni verrebbero "spinte" in queste regioni. Per materiali strutturati omogenei con grani uniformi, quando σ_f è uguale a σ_c , possiamo ottenere la ben nota relazione Hall-Petch come segue:

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

dove k_{HP} è il coefficiente di Hall-Petch (490 MPa \cdot $\mu\text{m}^{1/2}$ per la lega CoCr-FeNiMn). Sebbene la sorgente Frank-Read possa non esistere negli UFGR in questo studio a causa della dimensione limitata dei grani, possiamo comunque presumere che esista una sorgente Frank-Read virtuale a una distanza di r , poiché una relazione lineare Hall-Petch con la media granulometrie comprese tra 503 nm e 88,9 μm sono state dimostrate in lega CoCr-FeNiMn da Sun et al. Di conseguenza, r negli UFGR può essere stimato come segue:

$$r = \left(\frac{k_{HP}}{2M\tau_c} \right)^2$$

Inoltre, τ_c può essere dato dalla seguente equazione secondo lo studio di Ovid'ko et al. :

$$\tau_c = \frac{3Gb}{D'_g}$$

dove G è il modulo di taglio (80 GPa per la lega CoCrFeNiMn), b è la grandezza del vettore Burgers (0,255 nm secondo schema XRD) e D'_g è la dimensione media dei grani degli UFGR.

Quando la sollecitazione applicata sui CGR raggiunge 840 MPa (Questa è la sollecitazione approssimativamente massima per CGR con granulometria media di 2,05 μm , approssimativamente stimata dallo studio di Sun et al, σ_f in questo studio è stimato a circa 700 MPa). Tuttavia, senza nanoparticelle, la differenza di forza tra UFGR e CGR è solo di circa 150 MPa (analogamente, è approssimativamente stimata dallo studio di Sun et al.), suggerendo che è troppo piccola per resistere a quella sollecitazione diretta senza nanoparticelle. Supponendo che la resistenza sia proporzionale alla durezza mediante test di nanoindentamento, la differenza di resistenza tra le nanoparticelle UFGR rinforzate e le CGR può essere stimata in circa 730 MPa. Ciò rivela chiaramente che le nanoparticelle svolgono effettivamente un ruolo fondamentale per resistere alla forza in avanti. Inoltre, si può affermare che aumentare la differenza di dimensione del grano (raffinare la dimensione del grano negli UFGR o aumentare la dimensione del grano negli CGR) aumenterebbe la differenza di resistenza, portando a uno stress posteriore più forte. Tuttavia, D_g ha una relazione inversa con σ_f , mentre D_g ha il positivo. Ciò suggerisce che tale strategia aumenterebbe la tensione in avanti, che a sua volta riduce la tensione alla schiena se gli UFGR non sono abbastanza forti. Quel che è peggio, un eccessivo raffinamento del grano renderebbe queste regioni fragili, portando alla formazione di crepe a causa dell'eccessiva concentrazione di stress. Al contrario, le nanoparticelle all'interno dei grani possono bloccare le dislocazioni come mostrato in Fig. 12 (d). Tale pinning inibisce efficacemente l'annichilazione delle dislocazioni ai bordi dei grani e migliora la duttilità nei materiali a grana ultrafine. Pertanto, aumentare il livello di eterogeneità introducendo nanoparticelle è davvero una strategia efficace per resistere allo stress in avanti. Come mostrato nella Fig. 12 (e), questi meccanismi per aumentare la sollecitazione posteriore a più livelli sono accoppiati insieme nel campione SPS + HE. Di conseguenza, sebbene l'YS raggiunga i 1298 MPa, viene mantenuta una buona duttilità a trazione con un allungamento uniforme ragionevolmente elevato del 9,4%. Per riassumere, un CoCrFeNiMn HEA con un'eterogeneità strutturale multilivello facilitata da UFGR, CGR e una dispersione non uniforme di nanoparticelle di TiO (C) solo negli UFGR è stato fabbricato mediante un percorso di metallurgia delle polveri.

Nel caso da me studiato gli esperimenti sono stati condotti su una lega con un nominale composizione di Co₂₀Cr₂₀Fe₂₀Ni₂₀Mn₂₀ (in %) fabbricato sottovuoto con il metodo di fusione ad arco utilizzando un elettrodo di tungsteno non consumabile.

Calcoli

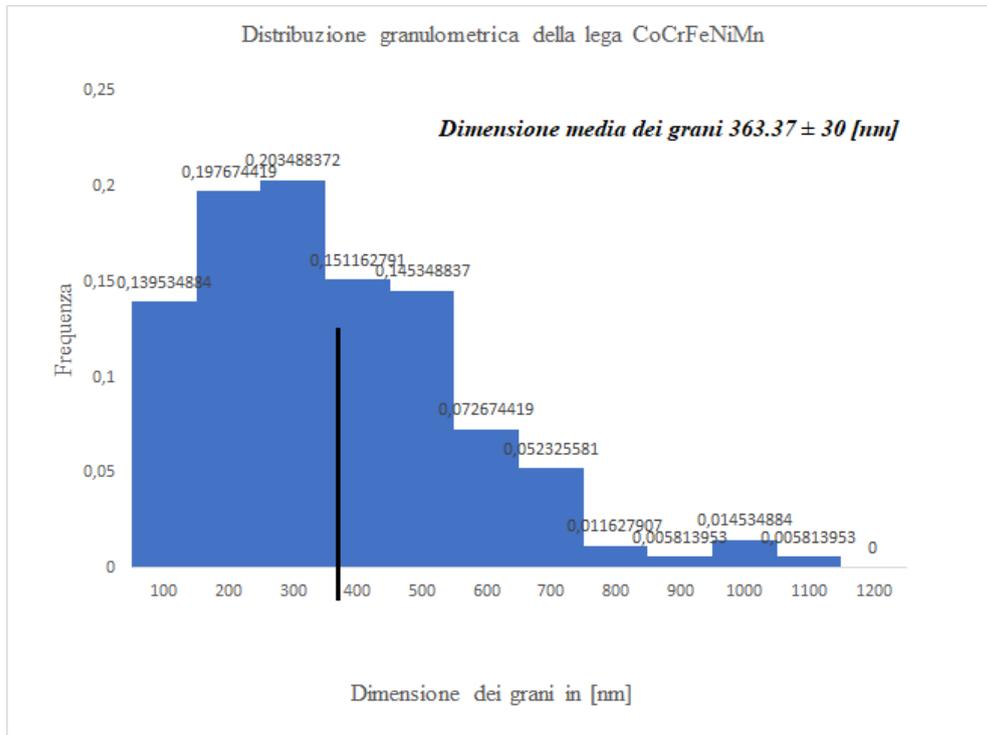


Figura 10 - Istogramma della distribuzione granulometrica della lega HEA

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.10 e ne ho fatto una media ponderata, la quale indica la dimensione media dei grani che dà come risultato $363.37 \pm 30 [\text{nm}]$, questo risultato è stato ottenuto facendo la sommatoria delle dimensioni dei grani per la loro corrispettiva frequenza con la seguente formula:

$$(100 \cdot 0.1395 + 200 \cdot 0.1976 + 300 \cdot 0.2034 + 400 \cdot 0.1511 + 500 \cdot 0.1453 + 600 \cdot 0.0726 + 700 \cdot 0.0523 + 800 \cdot 0.0116 + 900 \cdot 0.0058 + 1000 \cdot 0.0145 + 1100 \cdot 0.0058) [\text{nm}] = 363.37 \pm 30 [\text{nm}].$$

La dimensione media del grano dopo l'omogeneizzazione era $\sim 363 [\text{nm}]$. La composizione chimica della lega fabbricata analizzata dalla spettroscopia a raggi X a dispersione di energia era Co19.24Cr19.83Fe20.42Ni19.86Mn20.65 (in %) che ha mostrato un'ottima corrispondenza tra la composizione nominale e la composizione effettiva dell'HEA. 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. Come citato da (12) il fattore di incrudimento $K_{hp} = 490$ [Mpa*nm^{1/2}] per la lega CoCrFeNiMn, la tensione di inizio distorsione del grano è di 250 MPa, considerando la dimensione media dei grani come 436 [nm]; la tensione ammissibile secondo Hall-Petch con la formula sopra riportata eseguendo il calcolo 250 [MPa] + $490 / 363^2$ [MPa*nm*1/nm] risulta essere di 275.75 ± 30 [MPa]

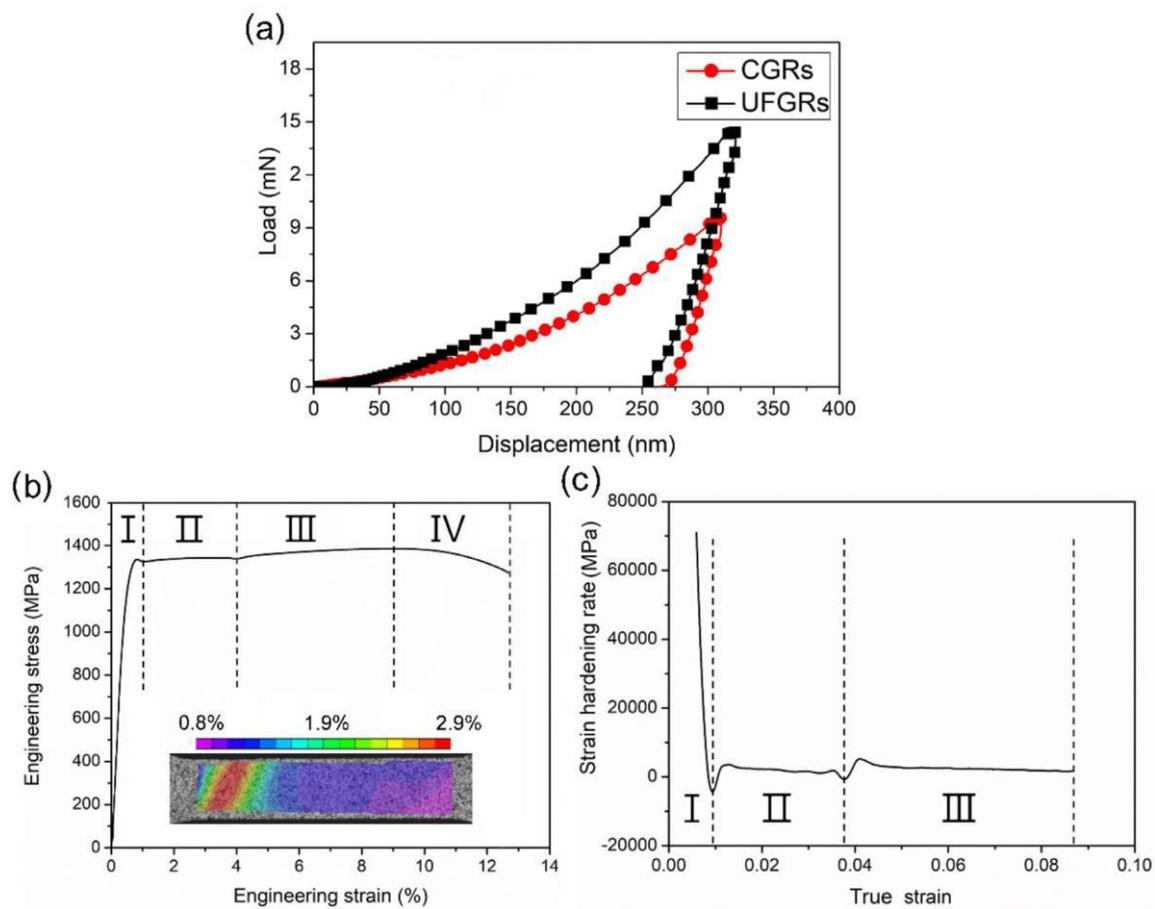


Figura 11 - (A) Curve carico-spostamento tipiche di nanoindentazione dei CGR e UFGR, (b) una tipica curva sforzo-deformazione dell'ingegneria di trazione (nel riquadro è la distribuzione della deformazione con una deformazione di trazione di ~ 1,5% nella f

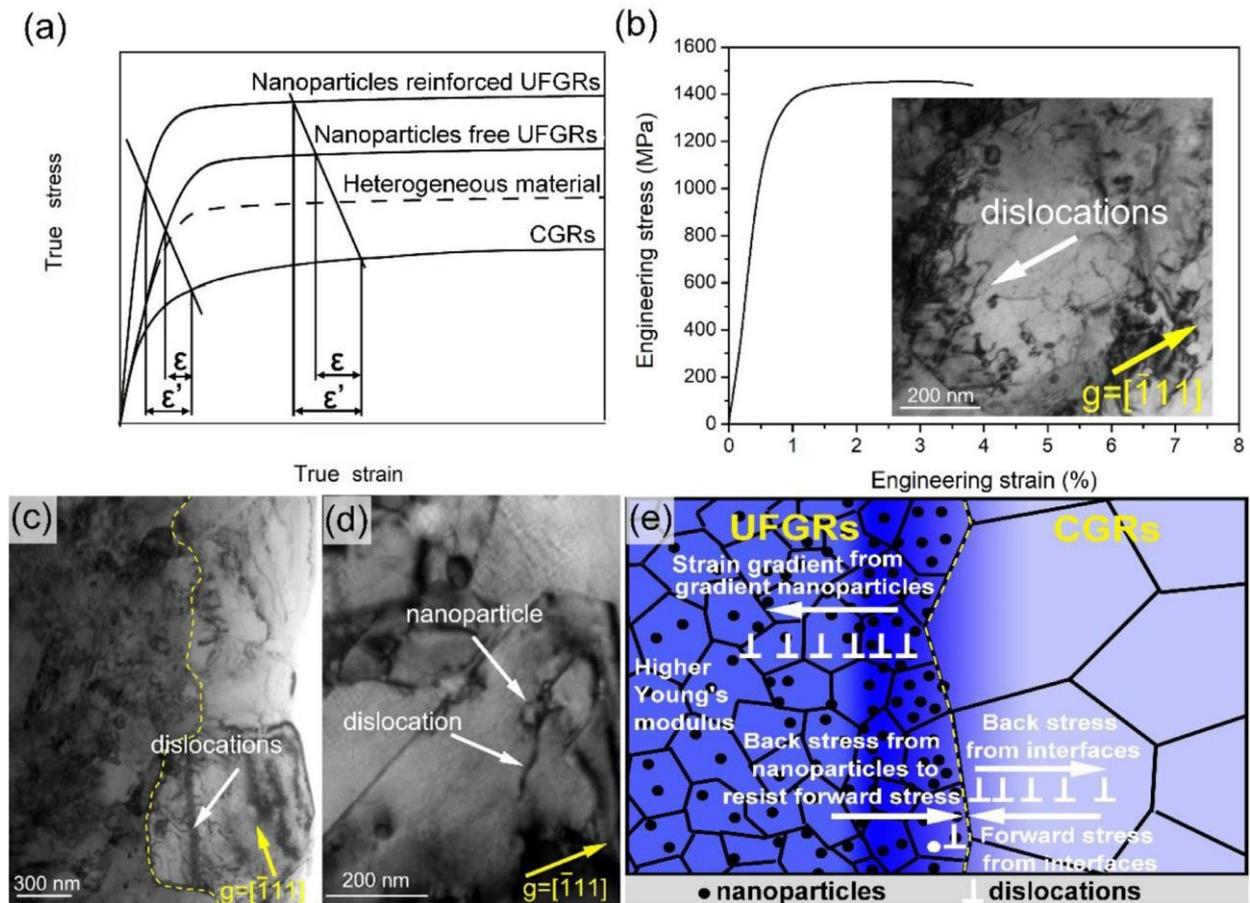


Fig. 12 (a) disegno schematico del partizionamento della deformazione mediante la legge della miscela modificata [22] che mostra una maggiore differenza di deformazione ($\epsilon' > \epsilon$) sia nella deformazione elastica che in quella plastica a causa delle nanoparticelle negli UFGR. (b) una tipica 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 CoCrFeNiMn ha mostrato un'elevata resistenza allo snervamento pari a 1298 MPa e una buona duttilità a trazione con un allungamento uniforme del 9,4%. 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, un gradiente di deformazione extra e una maggiore resistenza allo stress in avanti a causa della dispersione non uniforme delle nanoparticelle. Questo studio dimostra che un'eterogeneità strutturale multilivello è davvero una strategia efficace per aumentare ulteriormente lo stress alla schiena, portando a una maggiore resistenza e una migliore duttilità. (12)

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 produzione 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.

Io penso che con il continuo sviluppo tecnologico questa lega si potrà utilizzare anche in larga scala.

RIFERIMENTI

1. *J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes," Adv. Eng. Mater., vol. 6, no. 5, pp. 299–303, May 2004.*
2. *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>*
3. https://en.wikipedia.org/wiki/Spark_plasma_sintering
4. https://it.wikipedia.org/wiki/Microscopio_elettronico_a_trasmissione
5. http://www.goodfellow.com/pdf/2905_1111010.pdf
6. <http://www.dierk-raabe.com/high-entropy-alloys>
7. https://it.qwe.wiki/wiki/Grain_boundary_strengthening
8. <https://it.wikipedia.org/wiki/Nichel>
9. https://it.wikipedia.org/wiki/Leghe_di_cobalto
10. <https://www.metallirari.com/quanto-importante-manganese/>
11. http://www.brunoacciai.it/tecniche_materiali/acciaio_elementi_di_lega.php
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>

Lorenzo Palombini