

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di laurea magistrale in
CHIMICA INDUSTRIALE

*Stabilità ad alta temperatura delle leghe ad alta entropia:
effetti della tecnologia di produzione*

(in collaborazione con il Dipartimento di Ingegneria Industriale DIN di
Bologna)

Tesi in Metallurgia

Tutor accademico

Prof. Angelo Casagrande

Presentato da

Marco Alberani

Anno Accademico 2019 – 2020

Riassunto

Dando continuità all'attività di ricerca intrapresa durante il mio precedente tirocinio presso il Dipartimento di Ingegneria Industriale DIN di Bologna, lo scopo della mia tesi è stato quello di chiarire i meccanismi di stabilità di fase della lega ad alta entropia CoCrFeMnNi ed esplorare la sua natura metastabile alle medio-alte temperature (tra i 450-1150°C). Nell'ottica di possibili future applicazioni industriali, è stato inoltre valutato l'effetto che la produzione via Additive Manufacturing può avere su proprietà e comportamenti delle leghe ad alta entropia.

Sperimentalmente sono state fatte importanti osservazioni, a volte in contrasto con la letteratura precedente, che aprono la strada ad ulteriori e più specifiche indagini verso la comprensione dei complessi meccanismi che recentemente hanno reso queste leghe così interessanti per la ricerca a livello mondiale.

Abstract

Giving continuity to the research activity undertaken during my previous internship at the Department of Industrial Engineering (DIN) of Bologna, the aim of my thesis was to clarify the phase stability mechanisms of the CoCrFeMnNi High Entropy Alloy and to explore its metastable nature around medium-high temperatures (between 450°C-1150°C). Looking forward to the future possible industrial applications, it was also evaluated the effect a process by Additive Manufacturing can have on high entropy alloys' properties and behaviors.

Important experimental observations have been made, sometimes contrary to previous literature, that pave the way for further and more accurate investigations towards the comprehension of the complex mechanisms that has recently made these alloys so interesting worldwide.

Indice

Capitolo 1- Introduzione.....	2
Capitolo 2- Approccio sperimentale.....	6
2.1 Formazione.....	8
2.1.1 Selective Laser Melting.....	9
2.2 Laminazione.....	13
2.3 Trattamento di ricottura e ricristallizzazione	15
Capitolo 3- Risultati e discussione.....	16
3.1 Analisi termica DSC.....	16
3.2 Metallografie.....	20
3.2.1 HEA CoCrFeMnNi as cast.....	21
3.2.2 HEA CoCrFeMnNi laminati trattati.....	24
3.2.3 HEA CoCrFeMnNi omogeneizzato e trattato.....	31
3.3 Microscopia SEM-FEG e analisi EDS.....	32
3.4 Caratterizzazione XRD.....	38
3.5 Microdurezze Vickers.....	41
Capitolo 4- Conclusioni.....	43
Bibliografia.....	44

Capitolo 1 – Introduzione

Il concetto di High Entropy Alloy o HEAs (Lega ad Alta Entropia) è stato proposto e pubblicato per la prima volta nel 2004 e da allora le proprietà uniche di queste leghe hanno attratto l'attenzione di molti gruppi di ricerca in tutto il mondo. Gli studi pionieristici svolti da Cantor et al. [1,2] sono stati i primi ad osservare come una lega con composizione equiatomica consistente di cinque elementi di transizione, nello specifico Co, Cr, Fe, Mn, e Ni, cristallizzi come una singola soluzione solida nello stato come fuso e mantenga questa proprietà anche post trattamento di omogeneizzazione. Le HEAs di prima generazione possono contenere cinque o più elementi principali con concentrazioni per ogni elemento che vanno dal 5 al 35% atomico.

Secondo le tradizionali leggi nel campo della Metallurgia e della Scienza dei Metalli, che sono alla base della formazione di soluzioni solide disordinate e leghe, si potrebbe pensare che una lega costituita da così tanti elementi sia formata da più fasi e/o da più composti intermetallici, per problemi di reciproche solubilità.

Contrariamente a quanto ci si potrebbe aspettare, evidenze sperimentali [3] denotano invece come, nella formazione di queste leghe innovative, l'elevata entropia di miscela faciliti lo sviluppo di soluzioni solide, spesso anche monofasiche, cristallograficamente semplici come le strutture cubiche a facce centrate (CFC), cubiche a corpo centrato (CCC) o esagonali compatte (HCP).

La facilità di ottenimento di queste soluzioni solide di tipo disordinato, è spiegabile se consideriamo la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG) descritta come $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, che assume sempre valori molto negativi in concomitanza di un elevato valore entropico (ΔS) unitamente ad un elevato valore della temperatura (durante la fusione della lega). Energie libere con valori molto negativi sono infatti un'indubbia fonte di stabilità per una fase (soluzione solida) ottenuta a causa dell'elevata entropia generata in fase di fusione dal mescolamento di un così alto numero di elementi.

Diversamente, come noto, le leghe convenzionali si basano sull'impiego di un principale elemento metallico (massimo 2) che assume la funzione di matrice solvente, a cui vengono aggiunti particolari elementi di alligazione per migliorare le specifiche proprietà (chimiche, fisiche, meccaniche ecc.) e sulla base di ben precisi intervalli di solubilità massima, possono dare origine a soluzioni solide monofasiche o leghe a più costituenti.

Come sopra riportato, l'elevata entropia di miscelazione comporta la formazione e la maggior stabilità di soluzioni solide rispetto a fasi intermetalliche, a condizione che siano rispettate regole molto vicine alle regole di Hume-Rothery [4]. Queste soluzioni solide

possono solitamente presentarsi come fasi cristallograficamente distinte CFC, CCC o HCP oppure ad esempio come fasi miste CFC + CCC, dipendentemente dalla natura chimica degli elementi di partenza che partecipano alla formazione delle HEAs ed al rispetto delle regole intrinseche. Al momento sono noti gli effetti meccanici prodotti da queste leghe in presenza di un'unica fase, mentre non sono ancora chiari quelli prodotti ad esempio da una configurazione bifasica CFC + CCC. Dagli studi condotti da X. Yang et al. [5] si evidenzia come particolari elementi di lega come (Al, Si, V, Ti, Mo), e le rispettive percentuali, favoriscano principalmente una struttura cristallografica di tipo CCC, mentre elementi come (Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn), formino invece preferibilmente reticoli cubici a facce centrate.

A riguardo di possibili regole che condizionano e governano la formazione di uniche soluzioni solide nelle HEAs, vi è una sola certezza e precisamente quella che un essenziale contributo termodinamico alla loro stabilità derivi dall'elevata entropia di miscelazione. Associati al contributo termodinamico, come fattori di controllo per la formazione di soluzioni solide, si pensa che la riduzione dei raggi atomici dei diversi elementi e le minime differenze dimensionali tra questi siano determinanti, unitamente alla necessità di una buona omogeneità tra proprietà chimiche (specialmente l'elettronegatività) dei vari elementi costituenti.

La lega ad alta entropia oggetto di studio, prevede l'impiego di Co, Cr, Fe, Mn, e Ni in rapporti equimolari, i cui raggi atomici non differiscono per più dell'1,5% fra loro. Queste regole di governo per la formazione di HEAs diventano una sorta di regole di Hume-Rothery integrate da effetti termodinamici e cinetici. Nella letteratura queste affermazioni non sono però completamente condivise in quanto non spiegano perché, ad esempio, Co (CFC) – Cr (CCC) – Cu (CFC) – Fe (CCC) – Ni (CFC) – Mn (CCC) formino una unica CFC e con aggiunta di 1-5% at. di Al (CFC) possano cambiare un HEA CFC e trasformarla in una unica fase CCC [5,6].

Generalmente le leghe ad alta entropia possono presentare proprietà meccaniche molto performanti, queste includono elevate resistenze, durezza e tenacità sia ad alte che basse temperature, unitamente ad elevata plasticità (deformabilità). Duttilità e resistenza sono proprietà che nella classica "Metallurgia" non possono coesistere in quanto generalmente una lega si rinforza a scapito di una sua continua riduzione della capacità di deformarsi. L'aspetto innovativo di queste leghe (HEAs) è che in realtà queste proprietà intrinseche coesistono, mettendo in discussione tutte le certezze postulate. Da letteratura possiedono inoltre alle alte temperature eccezionali proprietà resistenziali, ottima stabilità strutturale e

ottima resistenza alla corrosione e all'ossidazione. Le promettenti proprietà riportate sono attribuite direttamente, in questo disegno configurazionale a più elementi, al "core effect" che consiste in contributi dovuti a:

- a) effetti termodinamici (alta entropia)
- b) effetti cinetici (diffusioni rallentate)
- c) effetti strutturali (severe distorsioni reticolari)
- d) effetti di proprietà combinate (effetto cocktail)
- e) configurazioni e densità elettroniche.

Relativamente alle applicazioni di queste leghe a temperature criogeniche, oggetto del mio precedente tirocinio, l'impiego risulta particolarmente appropriato in quanto molteplici studi [7,8,9,10] hanno evidenziato come importanti proprietà meccaniche quali la tenacità a frattura, quantificata dal valore di K_{IC} , risultano amplificate in questo intervallo termico rispetto alle leghe tradizionali. Gli acciai austenitici o le leghe di alluminio, caratterizzati da K_{IC} variabili rispettivamente tra i 62-140MPa \sqrt{m} e i 22-35MPa \sqrt{m} [11], nonostante non presentino transizione duttile-fragile grazie alla loro struttura CFC, mostrano un abbassamento dei valori di tenacità [12] quando vengono raggiunte temperature criogeniche. Contrariamente le HEAs manifestano un aumento del valore di K_{IC} , che a temperature inferiori ai 50K può arrivare a 276-280MPa \sqrt{m} [7]. Ciò è dovuto alla possibilità di una "nano geminazione" [10], particolare meccanismo di deformazione mai osservato nelle leghe tradizionali, che a basse temperature di fatto determina un aumento delle proprietà meccaniche di queste leghe.

Affinchè però la lega CoCrFeMnNi CFC sia utilizzabile proficuamente per applicazioni industriali, previo passaggio da struttura dendritica a struttura equiassica, è fondamentale investigarne anche il comportamento durante la produzione, la lavorazione, l'uso prolungato ad alte temperature, oltre ad un'accurata indagine dell'evoluzione microstrutturale verso la possibile precipitazione di seconde fasi.

Studi recenti [13,14,15,16,17], in contrasto con la letteratura precedente che ne vantava la stabilità ad alta temperatura, mostrano come in una HEA monofasica possa verificarsi invece la formazione di una o più seconde fasi in seguito ad un trattamento di ricottura in precisi intervalli termici per tempi prolungati, in quanto la diffusione rallentata non è garante di stabilità per la struttura [18,19] e si osserva la formazione di precipitati o seconde fasi.

In alcuni casi un'entropia configurazionale aumentata può stabilizzare la microstruttura di una soluzione solida monofasica in fase di produzione, ma quando la miscela di numerosi

elementi tende a conseguire nel tempo il consolidamento di alcuni particolari equilibri termodinamici, al momento inspiegabili, questo effetto risulta insufficiente a controbilanciare la forza che favorisce la formazione di una seconda fase come precipitato o forma di decomposizione.

Relativamente alla lega in analisi, indipendentemente dal metodo di produzione utilizzato, vari studi [13,14,15,16,17,20] riportano la precipitazione di una fase σ a bordo grano, strutturalmente e compositivamente differente dalla matrice monofasica CFC. Questa fase σ risulta essere più dura rispetto alla matrice CFC, ma trovandosi a bordo grano il comportamento della lega tende verso un generale infragilimento non appena le dimensioni della seconda fase raggiungono pochi micrometri di diametro. Diventa quindi di primaria importanza lo studio della formazione, della localizzazione, della trasformazione e dissoluzione di queste seconde fasi durante le esposizioni prolungate alle alte temperature. Secondo alcuni studi [14,18] un importante fattore per la precipitazione di σ sarebbe il movimento dislocativo, che fungerebbe da mezzo di trasporto per il movimento elementare contrariamente al discusso effetto di diffusione rallentata. Sulla base di queste considerazioni, si è ritenuto opportuno creare le condizioni per accelerare i fenomeni di precipitazione e / o ricristallizzazione che, come noto, sono favoriti da forti deformazioni plastiche (incrudimento) indotte nella lega per laminazione a freddo. Non sono quindi più richiesti tempi di sosta lunghissimi ad alta temperatura per innescare e sviluppare fenomeni di precipitazione, rendendo così possibile e valutabile in tempi ragionevolmente brevi l'entità e le cinetiche di sviluppo dei fenomeni sopra riportati.

Sfortunatamente però cinetica e meccanismi di formazione delle seconde fasi nelle HEAs CFC, come gli effetti della tecnologia produttiva su di esse, non sono ancora chiari. Per questa ragione la tesi è volta a fare chiarezza sull'influenza che diverse tecnologie produttive possono operare sui fenomeni di precipitazione di seconde fasi, se ridurli o accrescerli. Più nello specifico, l'impiego in questo studio di una nuova tecnologia appartenente all'Additive Manufacturing per produrre la stessa lega di Cantor, prevede l'utilizzo di polveri di HEA preparate per macinazione ed alligazione meccanica. La preparazione della lega ha permesso di osservare come molte variabili tecniche dovute alle condizioni di formazione siano potenzialmente determinanti per le proprietà sia compositive che microstrutturali dell' HEA stampato. Il gas inerte utilizzato nella camera di fusione ad esempio, nel nostro caso azoto, si è dimostrato invece reattivo nei confronti di alcuni elementi durante la fusione, andando ad interagire sia a livello chimico che fisico con la lega. Questo comportamento inaspettato ha determinato una nuova distribuzione

elementale all'interno della struttura, una probabile intensificazione dei processi che portano alla formazione della fase σ , e la nascita di altre piccole fasi o precipitati che necessiteranno di ulteriori indagini al fine di determinarne esatte composizioni e microstrutture.

Capitolo 2 – Approccio Sperimentale

Scopo dell'attività sperimentale è stato dunque chiarire i meccanismi di stabilità di fase nella HEA CFC monofase in esame, se esistono precisi intervalli termici che la garantiscono e contemporaneamente esplorare la sua natura metastabile alle medio-alte temperature (tra i 450-1150°C); oltre all'effetto dovuto alla tecnologia di produzione.

A tal fine, diversamente da quanto già fatto precedentemente, che prevedeva la fusione completa dei componenti della lega e la sua successiva solidificazione, come tecnologia di produzione è stato usato il Selective Laser Melting (SLM), un nuovo approccio alla formazione di leghe metalliche nell'ambito tecnologico della "metallurgia delle polveri" ottenute per alligazione meccanica. L'aspetto innovativo è che si porta a fusione una polvere metallica depositata su strati in accrescimento, la cui composizione chimica elementare è già equimolare; e poiché i processi di fusione e solidificazione in tale tecnologia sono velocissimi, la lega finale mantiene l'equimolarità senza necessità di omogeneizzazioni. Comparato con le tecniche tradizionali di casting e forgiatura, il SLM sta attirando attenzioni crescenti grazie alle sue impressionanti proprietà come la possibilità di produrre forme precise senza l'uso di stampi mantenendo un'alta complessità geometrica. Come verrà a breve spiegato, l'elevata velocità di raffreddamento durante questo innovativo processo tecnologico contribuisce alla formazione di una fine struttura cellulare dendritica. Questo permette l'ottenimento di durezza e proprietà resistenziali migliori rispetto a quanto possibile con le tecnologie di fusione e formatura classiche. Inoltre vengono abbassati considerevolmente gli stress interni residui, ridotte le impurità a bordo grano e si osserva la formazione di un numero di dislocazioni maggiore, aspetto che verrà considerato per la comprensione dell'evoluzione microstrutturale della lega.

Dal punto di vista operativo, una volta ottenuti gli stampati (della cui produzione non mi sono occupato direttamente), si è proceduto con la loro caratterizzazione dal punto di vista chimico per assicurarsi della corretta composizione post fusione, quindi alle successive caratterizzazioni metallografiche in microscopia ottica ed elettronica in scansione, cristallografiche con XRD e resistenziali (microdurezza). Al fine di facilitare e velocizzare la formazione delle seconde fasi, nello specifico quella σ , è stata applicata una

deformazione per laminazione con riduzione dello spessore media calcolata dell'85%.

Il successivo trattamento termico, dipendentemente da tempo e temperatura utilizzati, funge da spinta termodinamica per l'accrescimento di σ fino al raggiungimento di 1200°C, quando il ΔG risulta nuovamente abbastanza basso per ritornare alla situazione di lega monofase precedente alla segregazione di σ . Infatti a causa degli effetti dell'entropia di miscelazione sul cambio dell'energia libera di Gibbs con la temperatura, c'è un significativo contributo verso la formazione di una singola fase CFC solo ad alte temperature, mentre gioca un ruolo meno importante alle medio basse temperature, dove l'entalpia ha un maggiore effetto sulla stabilità delle fasi della lega e a volte porta alla separazione di fase anche a stati di alta entropia di miscelazione

Sono stati quindi fatti i trattamenti di ricottura per 25 ore sui laminati e sull'as cast a differenti temperature, nello specifico tra i 450°C e i 1150°C con step di 100°C, in modo da poter osservare l'evoluzione microstrutturale in relazione alla variazione della temperatura e, conseguentemente, dell'energia libera di Gibbs. Infine sono state eseguite analisi metallografiche, microstrutturali, compositive in spettroscopia a dispersione di energia (EDS), resistenziali e calorimetriche con DSC

L'organizzazione di questo lavoro di ricerca può essere così schematizzata come:

1. Produzione della lega mediante Selective Laser Melting partendo da una miscela omogenea di polveri metalliche precedentemente alligata meccanicamente,
2. Preparativa metallografica,
3. Osservazione della struttura metallografica mediante microscopio ottico (OM),
4. Analisi compositiva tramite sonda EDS (Energy Dispersive Spectroscopy),
5. Prove di microdurezza Vickers,
6. Trattamento di deformazione plastica mediante laminazione a freddo, con successive caratterizzazioni tramite DSC in riscaldamento e raffreddamento e analisi metallografico/meccanica-microdurezza,
7. Trattamento termico di ricottura per 25 ore alle temperature: 450°C, 550°C, 650°C, 750°C, 850°C, 950°C, 1050°C e 1150°C, mirato all'osservazione dell'evoluzione del comportamento microstrutturale e delle fasi, con relative caratterizzazioni EDS, XRD, metallografiche (OM e FEG-SEM) e prove di microdurezza Vickers.
8. Confronto dei dati e comparazione delle metallografie ottenute dai diversi stadi di trattamento al fine di osservare e comprendere l'evoluzione della lega nella sua interezza.

Tutte le tecniche di analisi e caratterizzazione citate verranno approfondite nel capitolo 3.

2.1 Formazione

La formazione di leghe ad alta entropia multicomponenti pone diversi problemi, quali l'elevata temperatura di fusione necessaria a fondere tutti gli elementi e la difficoltà di miscelazione ed omogeneizzazione della composizione. In accordo con quanto riscontrato in letteratura [22,23,24,25], le tecniche di produzione delle HEAs più comuni risultano essere:

- Ottenimento da stato liquido: fusioni ad arco, fusioni ad induzione, laser etc...
- Ottenimento da stato solido: [metallurgia delle polveri (PM)]: alligazione meccanica, Spark Plasma Sintering, Magnetron Sputtering, Selective Laser Melting etc...

Durante la mia precedente attività di ricerca è stato preferito l'approccio via liquido, in quanto la fusione per induzione offriva la miglior omogeneità compositiva nel fuso e proprietà meccaniche superiori rispetto alle tecniche per alligazione meccanica allora testate, oltre ad una più facile procedura tecnica per l'ottenimento della lega. Nell'ottica di produrre provini piccoli, un'alta frequenza (~50kHz) del campo elettromagnetico generato dall'induttore ha garantito sia il riscaldamento veloce del pezzo che una corretta omogeneizzazione elementare, data dal movimento atomico delle particelle metalliche indotto dal campo magnetico. Le dimensioni delle strutture dendritiche del solidificato però sono risultate essere discretamente grandi e poco performanti dal punto di vista di un possibile impiego strutturale. Questo tipo di struttura necessita comunque di una lavorazione meccanica e di trattamenti termici mirati qualora la si volesse impiegare per usi strutturali.

In seguito all'evoluzione e all'ottimizzazione delle tecniche legate alla metallurgia delle polveri, unitamente alla necessità di ottenere provini adatti allo studio della stabilità della lega di Cantor, si è quindi deciso per l'utilizzo del già citato Selective Laser Melting.

Rispetto all'ottenimento per fusione infatti questa nuova tecnica è stata ancora poco studiata ed applicata per la produzione di HEAs, ma sta avendo sempre più successo grazie alle peculiari possibilità che offre. Per la preparazione della lega sono state utilizzate polveri di Co, Cr, Fe, Mn e Ni con purezza superiore al 97%. Queste sono state alligate meccanicamente in atmosfera inerte di Ar mediante un mulino a palle planetario ad alta energia (PM 100 - Retsch GmbH, palle in acciaio, BPR 15:1400 rpm). Sono stati eseguiti cicli di 15 minuti seguiti da 5 minuti di pausa per un totale di 45 ore di macinazione. Le pause sono risultate necessarie per evitare il surriscaldamento delle polveri e reattività indesiderate.

La macchina utilizzata per la stampa è una SISMA MYSINT 100 RM e si è lavorato in atmosfera inerte di azoto ad alta purezza in modo da minimizzare l'ossidazione; la fusione infatti parte solamente quando la percentuale di O₂ nella camera scende al di sotto dello 0,5%.

I parametri operativi impostati sono i seguenti:

- velocità di scansione: 70/150 mm/s
- spaziatura scan: 0,05 mm
- spessore layer: 0,02 mm
- diametro spot del laser: 0,05 mm
- densità di energia volumetrica (VED): 200 J/mm³

Le dimensioni dei provini ottenuti sono 50x5x5 mm.



Figura 1: Stampante laser SISMA MYSINT 100 RM per Selective Laser Melting

2.1.1 Selective Laser Melting

Questa tecnologia prevede la completa fusione delle polveri per mezzo di un fascio laser ad alta energia, in modo da ottenere in un unico passaggio una percentuale di densificazione superiore al 99%, quindi molto vicina al valore teorico.

Viene raggiunta completamente la fase liquida per ciascuna delle componenti della lega seguita da una rapidissima solidificazione. In questo modo tutti gli spazi tra una particella di polvere e l'altra possono essere riempiti, permettendo il raggiungimento di un grado di densificazione estremamente elevato. Tuttavia, proprio a causa della presenza della fase liquida è necessario prestare la massima attenzione ai parametri di processo e alle caratteristiche delle polveri, in modo da evitare fenomeni di distorsione del pezzo, balling e formazione di scorie sul melting pool che possono causare la formazione di porosità e peggiorare la qualità superficiale del prodotto.

In Figura 2 è rappresentata schematicamente una macchina SLM: questa si trova all'interno di una camera chiusa, solitamente riempita con un gas inerte come N₂ o Ar (a seconda della reattività della polvere metallica da utilizzare), e posta in condizioni di sovrappressione in modo da ridurre al minimo la contaminazione da ossigeno durante il processo. La fusione viene attivata dall'energia termica fornita dal fascio laser focalizzato per mezzo di apposite lenti le quali, ruotando, scannerizzano il letto di polveri secondo il modello del file CAD

caricato nella macchina e permettono così di realizzare i vari strati di cui è costituito il pezzo finito. Il laser può essere CO₂ o Nd:YAG ed è possibile sostituire il sistema di deflessione del raggio laser tramite lenti con una guida a fibra ottica. In quest'ultimo caso sarà la fibra ottica a spostarsi sulla superficie delle polveri per mezzo di una "tavola X-Y", in modo da seguire un percorso 2D predefinito. Per quanto riguarda il sistema di alimentazione delle polveri, ne viene depositato uno strato sulla superficie di lavoro che viene poi livellato tramite un rullo o una lama, che spinge il materiale in eccesso in un secondo contenitore per essere riutilizzato nelle lavorazioni successive. Ogni volta che viene realizzato un layer, il piano di lavoro si abbassa lungo l'asse z e un nuovo strato di polveri viene steso tramite il sistema di alimentazione, in modo da aggiungere uno strato sopra l'altro fino all'ottenimento del prodotto finito [26].

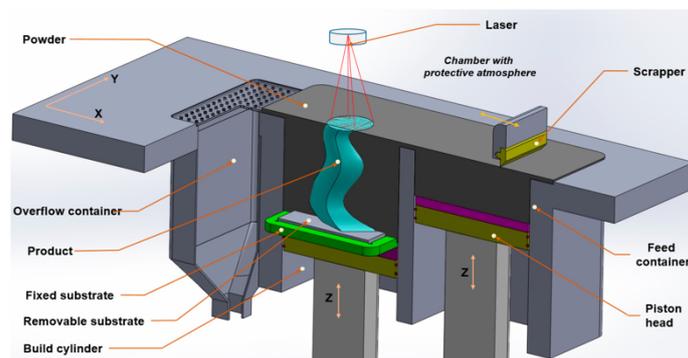


Figura 2: Schematizzazione di una macchina SLM []

La tecnologia SLM può essere utilizzata anche per ottenere reazioni chimiche in-situ, necessarie per l'ottenimento di compositi a matrice metallica. In questo tipo di reazioni, l'energia fornita dal laser è sufficiente non solo a fondere il materiale ma permette il superamento della barriera energetica di attivazione della reazione chimica che porta alla formazione di composti metallici.

E' inoltre possibile riutilizzare più volte le polveri che non sono state impiegate durante la lavorazione; in questo modo si riducono gli scarti ottenendo anche un vantaggio dal punto di vista economico e ambientale.

Alcuni dei maggiori punti di forza dell'SLM sono, in aggiunta alla possibilità di impiegare un gran numero di materiali diversi e alla capacità di modulare le proprietà del componente precedentemente citati: una maggiore funzionalità, un costo relativamente basso del pezzo prodotto, una forte riduzione dello spreco di materiale e una produzione near-net shape (se il grado di rugosità superficiale è accettabile) con elevata libertà nella customizzazione e nel design.

D'altra parte l'SLM presenta i seguenti inconvenienti: il processo è relativamente lento, vi sono importanti restrizioni riguardo le dimensioni dei pezzi realizzabili, un elevato consumo energetico, alti costi iniziali, l'ottimizzazione dei parametri di processo richiede tempo, la manipolazione della polvere può essere complicata e le parti prodotte possono avere superfici rugose.

I parametri di processo svolgono un ruolo fondamentale nel determinare le caratteristiche finali del pezzo, al punto che è possibile realizzare un componente con proprietà meccaniche o finitura superficiale molto diverse semplicemente impostando la macchina con determinati parametri. È anche possibile sfruttare questa flessibilità di processo per prevenire la formazione di difetti dovuti alle caratteristiche non ottimali delle polveri. Ovviamente per poter sfruttare efficacemente questa peculiarità è necessario conoscere con precisione i numerosi parametri coinvolti e il loro effetto nel processo produttivo. In Tabella 1 sono sinteticamente elencati i principali parametri da considerare.

Parametri di processo
Potenza laser
Velocità di scansione
Atmosfera controllata
Flusso di gas
Temperatura del letto di polveri
Tipologia di laser
Diametro del raggio di scansione
Lunghezza del vettore di scansione
Spaziatura di scansione
Spessore del layer
Tipologia di macchina

Tabella 1: Parametri significativi in un processo SLM

Una volta definito il contorno, il raggio laser si muove avanti e indietro riga dopo riga diverse volte in modo da garantire la corretta fusione; il parametro che regola questo processo è la spaziatura di scansione, impostata generalmente a circa un quarto del diametro del fascio laser per garantire un certo grado di sovrapposizione tra le righe.

Un altro parametro molto importante è lo spessore del layer: se il valore è troppo alto, non può esserci un'adesione ottimale tra i singoli strati mentre se il valore è troppo basso può verificarsi una rottura durante il passaggio della lama che stende lo strato successivo di

polveri perché le particelle fuse possono rimanere incastrate sotto di essa.

È stato osservato [27] che l'azione combinata della potenza del laser (P), della velocità (v) e della spaziatura di scansione (h) influenzano in modo significativo la presenza di porosità all'interno del pezzo prodotto: velocità elevate o potenze troppo basse impediscono di raggiungere una densità di energia sufficiente a generare la fase liquida indispensabile per legare insieme le particelle. Considerando anche lo spessore del layer (t) si può calcolare la densità di energia volumetrica (VED) secondo la formula:

$$VED = \frac{P}{vht}$$

Questa risulta avere un ruolo chiave non solo sulle le proprietà meccaniche e microstrutturali dello stampato, ma influenza anche la viscosità del fuso, la reattività degli elementi, l'omogeneità compositiva, il grado di densificazione, la finitura superficiale, l'interazione con i gas presenti nella camera e conseguentemente la porosità [33,34].

Un altro dei parametri principali da considerare è infatti l'atmosfera all'interno della camera: solitamente vengono usati azoto e argon o il vuoto. L'uso di un'atmosfera controllata è molto importante perché previene reazioni indesiderate come quelle di ossidazione e allontana prodotti di reazione deleteri, ma può favorire anche la reattività di alcuni elementi metallici come Al e Cr andando a formare ad esempio dei nitrucci, non sempre ottimali all'interno della lega.

Infine, per quanto riguarda gli stress termici, il processo SLM ne risulta particolarmente soggetto a causa del complesso comportamento degli strati fusi. La rifusione e solidificazione dovuta ai parametri di tessitura della scansione e dei layer che avevano già subito questo processo, può far insorgere degli stress termici nel layer che superano il modulo elastico; questo conduce alla formazione di cricche o alla distorsione del pezzo. Per limitare gli stress termici è possibile scaldare la piattaforma di costruzione su cui poggiano le polveri in modo da ridurre il gradiente termico, e questo consente una riduzione degli stress di circa il 40%. Successivamente, una volta realizzato il pezzo, è possibile scaldare ulteriormente la piattaforma mantenendo i pezzi su di essa, per effettuare trattamenti termici e ottenere una diminuzione degli stress fino al 70% [27]. Nel nostro caso non è stata utilizzata questa possibilità al fine di mantenere alto il numero di dislocazioni presenti, così da poter ulteriormente amplificare i successivi processi di formazione delle seconde fasi.

2.2 Laminazione

Una volta ottenute ed analizzate le barrette di HEA stampata, sono state ripulite dalle bave dovute al processo di produzione e portate a dimensione. Si è poi operata una laminazione a freddo del provino, inducendo così uno stato di deformazione plastica nel materiale. Deformando la struttura cristallina viene attivato un meccanismo di rinforzo meccanico della lega denominato incrudimento, che determina un innalzamento delle proprietà resistenziali e dell'energia interna della lega.

È infatti noto come le strutture cristalline reali non siano perfette, ma includano diverse tipologie di difetti reticolari, che ne vanno sostanzialmente a definire proprietà e comportamenti. Esistono difetti di punto (come vacanze atomiche all'interno del reticolo), che possono coalescere in difetti di linea, denominati dislocazioni e di cui esistono differenti tipologie (Figura 3) [28]. Questi difetti di linea possono muoversi nel caso venga fornita loro una congrua energia come, ad esempio, una tensione di deformazione.

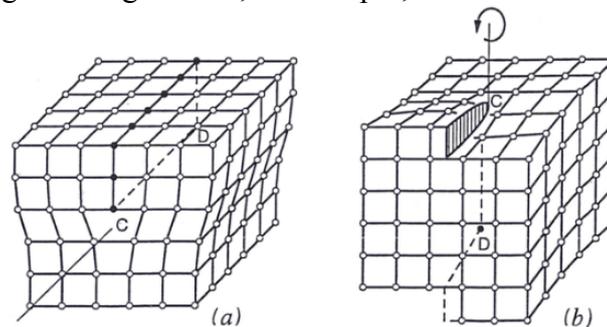


Figura 3: Dislocazioni pure: (a) a spigolo, (b) a vite [28]

Una volta in movimento questi difetti possono muoversi all'interno del reticolo mediante diversi processi, incontrando però ostacoli come inclusioni, bordi di grano o le dislocazioni stesse. Incontrando questi ostacoli il movimento dislocativo viene impedito o rallentato, creando situazioni di tensione interna (Atmosfere di Cottrell) che determinano un indurimento del materiale e la riduzione della deformabilità, ovvero l'incrudimento del materiale. Nello specifico, parlando di leghe con struttura CFC, il movimento dislocativo viene ulteriormente impedito particolarmente in condizioni di bassa energia di Stacking Fault [6]. L'unione di questi fenomeni determina un alto tasso ed una elevata velocità di incrudimento della struttura CFC.

Un differente meccanismo di deformazione che può verificarsi è la geminazione, che si innesca quando lo scorrimento dislocativo non è possibile ma viene comunque applicato un grande sforzo di deformazione: alcuni atomi sollecitati da uno sforzo di taglio mutano disposizione per frazioni di parametri reticolari, in maniera tale da diventare immagini

speculari di altri rispetto ad un piano chiamato per l'appunto piano di geminazione. Ogni piano atomico si sposta nella stessa direzione di una quantità proporzionale alla sua distanza da quello di geminazione (Figura 4) [28]: quest'ultimo può essere considerato un giunto quasi perfetto e la sua traccia rappresenta l'asse di simmetria.

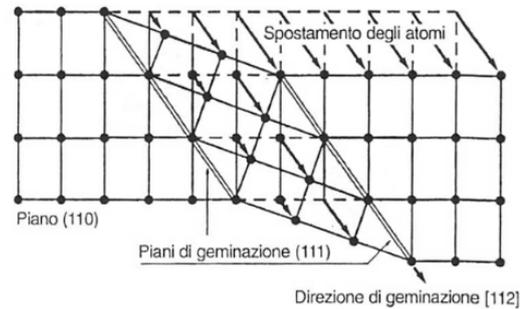


Figura 4: Schema del processo di geminazione in un reticolo CFC [28]

Nel presente caso di studio, come già precedentemente ricordato, la deformazione plastica non è però stata utilizzata unicamente come metodo di rinforzo della lega. Come noto in metallurgia [] la deformazione plastica offre una forte spinta termodinamica alla nascita della fase σ . Il movimento dislocativo fungerebbe da trasporto preferenziale per il Cr, il più leggero dei vari elementi di lega, andando a creare a bordo grano un ambiente composivamente e tensionalmente favorevole alla nascita della seconda fase. Unitamente al già complesso stato dislocativo della lega dovuto alla produzione via SLM, questa teoria sembra rappresentare un buon modello per il comportamento della lega in quanto è stato osservato come la fase σ si presenti già nei provini deformati prima del trattamento di ricottura, anche se con dimensioni e percentuali volumetriche talmente piccole da essere praticamente indocumentabile con gli strumenti a disposizione.

Per la laminazione delle barrette si è partiti da uno spessore iniziale di 3,5 mm e si è arrivati al limite massimo della laminazione consentita dal laminatoio utilizzato, consistente in uno spessore finale di 0,5 mm.

Il grado di incrudimento ottenuto è stato quindi:

$$i\%_{CoCrFeMnNi} = \frac{3,5mm - 0,5mm}{3,5mm} = 85,7\%$$

2.3 Trattamento di ricottura e ricristallizzazione

Per effetto dell'incrudimento, il materiale aumenta la sua durezza, la tensione di rottura e di snervamento, ma perde considerevolmente proprietà di tenacità e duttilità. È possibile riacquistare parte di queste proprietà perse eseguendo una ricristallizzazione dei campioni, che consiste in un trattamento di ricottura ad una determinata temperatura per un determinato periodo di tempo. Durante tale trattamento hanno luogo delle trasformazioni che possono essere suddivise in tre stadi successivi: riassetto, ricristallizzazione vera e propria e accrescimento.

Si definisce riassetto (o recovery) il graduale riacquisto spontaneo, per effetto del riscaldamento, delle proprietà da parte dei metalli incruditi, in assenza di apprezzabili modificazioni microstrutturali; tali proprietà si ripristinano completamente solo durante lo stadio successivo a temperatura più elevata. Viene indotto uno stato di rilassamento mediante riduzione dei difetti più mobili e successivo impilamento di questi, creando una minor tensione interna del materiale.

Si definisce ricristallizzazione il processo diffusivo mediante il quale si opera una vera e propria nucleazione di nuovi grani equiassici all'interno dell'ex microstruttura, ed il suo successivo accrescimento fino a completa sostituzione della precedente. Questo avviene a temperature maggiori rispetto a quelle necessarie per il riassetto ed ha una forza motrice tanto più alta quanto più alto è lo stato tensionale nel materiale. Temperatura e tempo di permanenza influenzano direttamente l'accrescimento di questi nuovi grani, andando a determinare le proprietà finali del campione: maggiori sono questi parametri, maggiori saranno le dimensioni finali dei grani.

Per ottenere il rapporto migliore tra le varie proprietà meccaniche, è conveniente operare un trattamento termico che induca una microstruttura fine, che determina il mantenimento di buoni valori di durezza e tensione di snervamento e rottura, ma grazie al ripristino dello stato difettivo precedente alla deformazione garantisce anche proprietà di duttilità e tenacità paragonabili a quelle iniziali.

Lo scopo di questa attività di tesi è però rivolto alla comprensione della stabilità termica della lega, che è quindi stata indagata operando diversi trattamenti di ricottura indirizzati a mostrare l'evoluzione microstrutturale in relazione ad una temperatura di permanenza via via maggiore.

Mediante una Rapid High Temperature Furnace della Kanthal, sono stati eseguiti trattamenti sui provini laminati a freddo con una rampa di riscaldamento da 25°C alla temperatura designata completata in un tempo variabile tra i 5 e i 30 minuti

dipendentemente dalla temperatura da raggiungere; quindi successivo mantenimento della temperatura per 25 ore, raffreddamento in stand-by fino a 400 °C e raffreddamento finale a forno spento. Il pattern è stato utilizzato per trattare i laminati tra i 450°C e i 1150°C con step di 100°C, mentre su alcuni provini as cast sono state esaminate solamente alcune temperature specifiche al fine di discriminare il peso di temperatura e deformazione nelle trasformazioni microstrutturali osservate.

Con la stessa modalità è stato eseguito anche un trattamento di omogenizzazione sull'as cast ma per un tempo di 50h ed a 1200°C.

Per prevenire ossidazioni troppo elevate, che in alcuni casi hanno causato anche la perdita del provino, i campioni sono stati inseriti all'interno di una capsula di allumina contenente anche molti trucioli di Ti, quindi avvolta in un foglio di acciaio inox per limitare ulteriormente il contatto con l'aria.

Capitolo 3- Risultati e discussione

In questo capitolo verranno analizzate le tecniche utilizzate durante la caratterizzare microstrutturale, compositiva e meccanica della lega ad alta entropia in oggetto, con successiva esposizione, analisi e discussione dei dati sperimentali raccolti.

3.1 Analisi termica DSC

La Differential Scanning Calorimetry (DSC) è una tecnica calorimetrica in cui viene misurato il flusso di calore necessario a mantenere un campione ed un riferimento alla stessa temperatura durante il riscaldamento (ed eventualmente raffreddamento) in atmosfera inerte seguendo una rampa termica impostata. Il riferimento, che generalmente è costituito da un contenitore in allumina vuoto e identico a quello utilizzato per il campione, non deve subire cambiamenti chimico-fisici durante il processo di riscaldamento, al fine di non falsare la misurazione. A seconda che vi siano variazioni di assorbimento o riemissione di calore da parte del campione rispetto al riferimento, si possono osservare fenomeni quali la ricristallizzazione e la fusione nel caso questo sia un campione metallico. In particolare la ricristallizzazione viene visualizzata sul termogramma come un picco esotermico, mentre la fusione come un picco endotermico. Nel nostro caso è volta ad osservare gli intervalli di temperatura che caratterizzano le modificazioni microstrutturali che la lega subisce sia in fase di riscaldamento che di raffreddamento.

L'analisi è stata svolta su di un provino laminato a freddo, con l'aspettativa di identificare

i picchi di ricristallizzazione, formazione della fase σ e sua dissoluzione durante la rampa di riscaldamento, quindi successivamente osservare il comportamento in raffreddamento per confermare gli intervalli di ricomparsa della seconda fase.

La macchina utilizzata è un analizzatore termico ad alta risoluzione DSC 429(CD) (NETZSCH-STA, Germany). I parametri impostati per l'analisi sono i seguenti:

- Temperatura inizio rampa riscaldamento: 25°C
- Temperatura fine rampa riscaldamento: 1250°C
- Velocità rampa riscaldamento: 20°C/min
- Temperatura inizio rampa raffreddamento: 1250°C
- Temperatura fine rampa raffreddamento: 130°C
- Velocità rampa raffreddamento: 20°C/min

Per tutta la durata dell'esperimento è stato mantenuto un flusso stabile di elio pari a 50mL/min per prevenire reazioni di ossidazione.

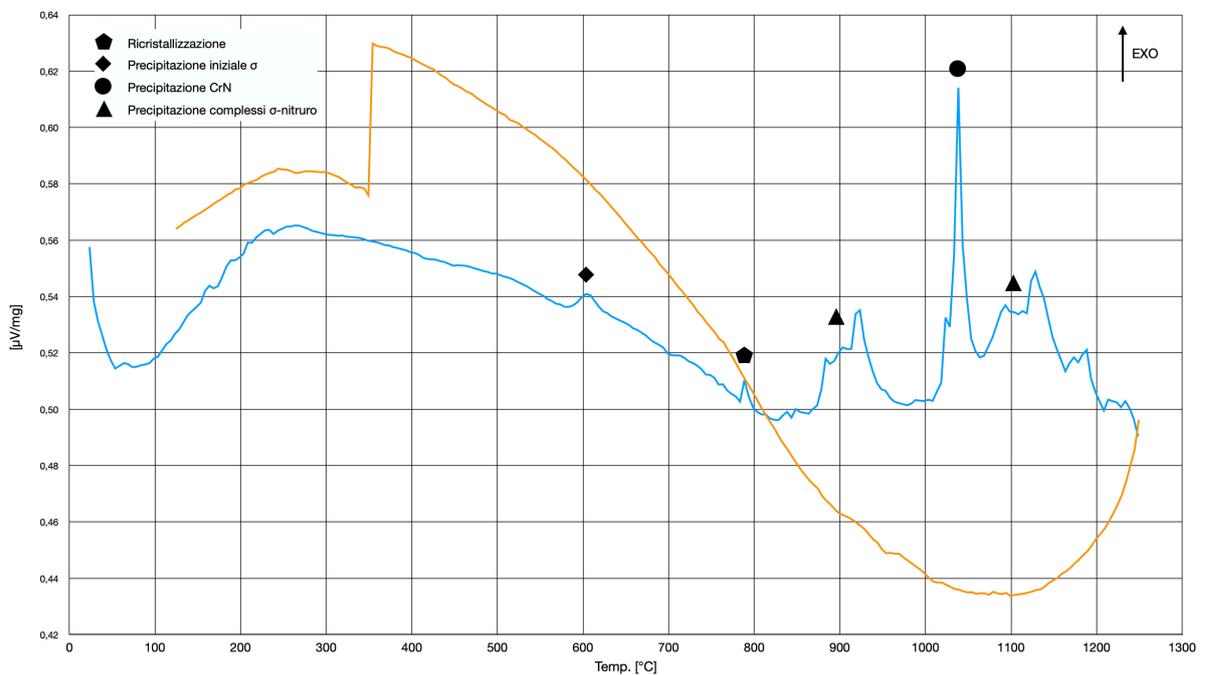


Figura 5: Termogramma ottenuto per il campione di CoCrFeMnNi laminato a freddo

La curva in riscaldamento in Figura 5 mostra molti picchi di trasformazioni esotermiche associati a fenomeni di precipitazione nell'ampio intervallo che va dai 600°C ai 1180°C. La curva di raffreddamento mostra invece un unico picco endotermico molto largo, da circa 1230°C fino ai 600-550°C, in corrispondenza con la ri-dissoluzione di fase σ e nitruri complessi nella singola soluzione solida CFC della matrice, in buona corrispondenza con

quanto osservato via XRD ed analisi microstrutturali. Una volta superata una temperatura di trattamento di 1150°C, in accordo con la curva di riscaldamento, si è osservato un significativo ingrossamento del grano e la dissoluzione di fase sigma e nitruri complessi. Come precedentemente riportato, nell'intervallo di temperatura tra i 600°C e i 1180°C durante il processo di riscaldamento, sono stati osservati numerosi dei picchi endotermici previsti: un primo picco approssimativamente a 600°C, in accordo con i dati di letteratura, corrispondente ad una precipitazione di fase σ che continua, intensificandosi, passando per le successive temperature di 900°C, 1020°C e 1090°C. Un secondo picco esotermico, circa a 780°C, corrisponde al processo di ricristallizzazione della lega ad alta entropia CFC, in accordo con le microstrutture osservate (Figure 25, 28,31,33) e con la bibliografia corrente. È poi stata osservata una terza serie di intensi picchi esotermici a 920°C, 1040°C e 1120°C che potrebbero corrispondere alla precipitazione complessa di fasi ricche in azoto. La curva DSC in riscaldamento, nonostante sottolinei bene la complessità dei processi esotermici che avvengono, mostra due particolari morfologie di andamento e forme dei picchi esotermici che risultano essere perfettamente sovrapponibili ma si osservano a due differenti temperature, ossia circa 900°C e 1100°C.

In base ai risultati delle diffrazioni, sono presenti solamente 3 forme di precipitazione, nominalmente la fase σ e i due nitruri di Cromo. Conseguentemente a 900°C e 1100°C è ragionevole pensare che si tratti della stessa precipitazione, la cui nucleazione risulta diversamente favorita nei due casi. Inizialmente, a temperatura più bassa, potrebbe avvenire una nucleazione eterogenea a bordo grano innescata da deformazione a freddo e successiva ricristallizzazione; mentre a più alta temperatura, all'interno dei grani di fase CFC, avverrebbe invece una nucleazione omogenea, ora molto meno sfavorita, come suggerito dalle osservazioni microstrutturali (Figura 34).

Questi picchi esotermici molto vicini tra loro, attribuibili a σ e alle forme di nitruri complessi, possono venire interpretati come possibile conseguenza della fase σ che precipita allo stesso tempo isomorficamente sulle particelle di nitruro. Il processo darebbe vita a complessi "sigma-nitruri" la cui struttura sarebbe lamellare, in maniera da riflettere i cambiamenti di attività della fase σ e dei nitruri durante il processo di riscaldamento. Questa possibile coesistenza di CrN e Cr₂N, mostrata nei picchi di diffrazione (Figura 46), viene anche riportata da Pettersson e Liao per le zone affette da riscaldamento da saldatura [29,30]. In accordo con le presenti osservazioni, i clusters di particelle di CrN-Cr₂N si svilupperebbero quando il Cr₂N trigonale nuclea a bastoncino su piani di CrN. Inoltre, Liao suggerisce come il CrN si formi a causa della lenta diffusione del cromo in combinazione

con la deplezione dovuta alla precipitazione di Cr₂N.

Situato tra i due picchi esotermici indicati approssimativamente attorno a 900°C e 1120°C, vi se ne trova un ulteriore e più intenso a 1040°C che può indicare la formazione del nitrato più stabile, CrN, come mostrato dalle Figure 35, 40 g,h), dall'analisi EDS semiquantitativa in Tabella 4 e dai picchi diffrattometrici in Figura 46. A supporto di questa affermazione vi sono le conclusioni di Pettersson [29] che propongono come fattore dominante una maggior driving force termodinamica verso la formazione di CrN piuttosto che Cr₂N.

L'interpretazione del termogramma è stata fatta alla luce delle osservazioni microstrutturali che a breve verranno esposte, unitamente alla valutazione degli spettri XRD e delle analisi semiquantitative EDS. Nella seguente Tabella 2 sono infine riportate le variazioni dei due elementi che maggiormente sembrano interagire durante le trasformazioni microstrutturali, ovvero cromo e azoto, nell'intervallo di temperatura nelle quali sono state osservate in relazione ai picchi rilevati dalla DSC.

Picchi	Cromo	Azoto
600°C	Sblocco precipitazione e accrescimento fase sigma	-
780°C	Ricristallizzazione HEA CFC -5% Cr nella matrice	-2% da matrice +6% in fase sigma
850°C	+ 15% in fase sigma	-
900°C	-5% da matrice	+10% in fase sigma
920°C	+16% in fase sigma	
1020°C	-10% in fase sigma	+5% in fase sigma
1040°C		
1090°C	Graduale risolubilizzazione di fase sigma in matrice	-
1120°C		
1140°C		

Tabella 2: Comparazione dei picchi DSC in riscaldamento con le variazioni compositive più significative osservate mediante analisi EDS

Nonostante i dati sembrano in linea con quanto ipotizzato, il meccanismo di precipitazione e le strutture formate risultano essere estremamente complesse e sono necessarie ulteriori analisi come EBSD e TEM al fine di poter identificare univocamente le fasi, le relative strutture e composizioni stechiometriche, e l'ordine esatto di formazione.

3.2 Metallografie

Per rivelare la microstruttura di un metallo e poterne osservare la superficie al microscopio ottico, è necessario lucidarne un piccolo campione fino ad ottenere una finitura a specchio, rimuovendo tutti i possibili graffi dovuti alla preparativa metallografica. Prima dell'analisi al microscopio ottico, piccole sezioni dei campioni ottenuti sono state inglobate in resina epossidica al fine di poter operare più facilmente. Una volta adeguatamente inglobati è seguita la fase di lucidatura su carte abrasive di granulometria via via più fine, su cui viene fatta scorrere acqua così da raffreddare il provino e contemporaneamente dilavare le particelle di metallo e di resina abrasi. Una volta che le righe ottenute con la carta a minor granulometria sono tutte disposte nella stessa direzione, si passa alla lucidatrice automatica sulla quale sono montati panni che vengono resi abrasivi mediante applicazione di una soluzione colloidale di microparticelle di diamante con diametro via via minore (9-3-1 μm). Azionata la lucidatrice, questa mette in rotazione il panno su cui viene appoggiato il provino per essere lucidato. Una volta terminata la procedura metallografica, si è proceduto al lavaggio con acqua e alcol denaturato allo scopo di rimuovere ogni possibile particella indesiderata dalla superficie e asciugato con un phon per impedire ulteriori contaminazioni. Solo a questo punto si passa all'osservazione al microscopio ottico: in caso di osservazione positiva si passa agli stadi successivi di attacco metallografico e acquisizione delle immagini via software, in caso negativo è necessario ritornare alla procedura precedente.

Nonostante la semplicità della tecnica, questa fase di preparazione all'osservazione è risultata particolarmente cruciale in quanto le particolari proprietà della lega in questione hanno reso complessa, e a volte impossibile, la rimozione totale delle righe dalla superficie dei campioni.

Una volta terminata la preparativa, si è proceduto all'attacco chimico evidenziando, mediante la diversa reattività delle fasi presenti nella lega, la microstruttura.

Sono stati provati diversi reattivi e attacchi elettrolitici, ma l'elevata stabilità chimica della lega analizzata ha reso inefficace la maggior parte dei tentativi. Si è ottenuto un risultato soddisfacente solamente applicando un reattivo preparato sciogliendo 10 g di FeCl_3 in una soluzione acquosa di HCl al 5%, dopo aver riscaldato superficialmente il campione. Di seguito verranno riportate alcune immagini con le relative osservazioni fatte.

3.2.1 HEA CoCrFeMnNi as cast

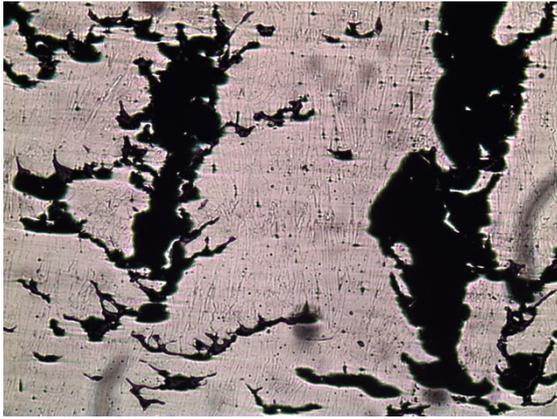


Figura 6: Microstruttura del campione come fuso
25X



Figura 7: Microstruttura del campione come fuso
50X

In Figura 6 è riportato un basso ingrandimento della lega as cast: subito saltano all'occhio le grandi cricche interne al materiale, lungo l'asse di accrescimento e a volte perpendicolarmente a questo, dovute molto probabilmente ad un errato setting delle condizioni di formazione. Come precedentemente spiegato infatti, la tecnica del SLM necessita di una conoscenza preliminare molto dettagliata delle proprietà e del comportamento della lega che si voglia stampare, purtroppo carente al momento dell'ottenimento della lega. A più alto ingrandimento (Figura 7) si possono invece apprezzare i grani colonnari che si formano lungo la direzione di accrescimento dello stampato, la quale risulta essere anche quella dello smaltimento del calore tramite il piatto di appoggio che fa da base per la stampa.

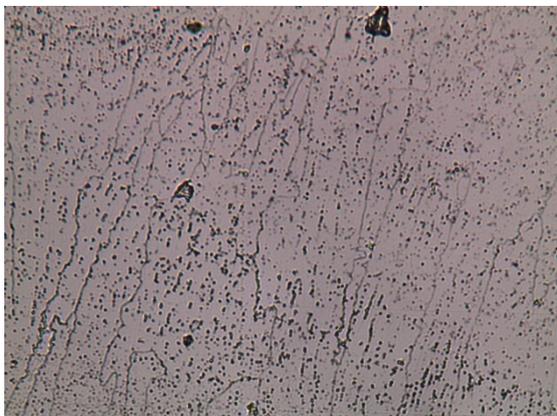


Figura 8: Microstruttura del campione come fuso
500X

Infine, aumentando ancora gli ingrandimenti, è possibile notare come tutto il campione sia costellato di puntini che continuano a presentarsi anche in seguito ai vari trattamenti sia meccanici che termici. Si ritiene si tratti di ossidi derivanti dai trattamenti delle polveri utilizzate per la stampa e di nitruri formati durante la produzione della lega. Sono però di dimensioni così piccole che tramite le tecniche a nostra disposizione non è stata possibile una loro caratterizzazione completa.

Sempre sui provini as cast, al fine di valutare quanto effettivamente la deformazione influisca sulla formazione delle seconde fasi, sono stati operati anche due trattamenti di ricottura della durata di 25h, rispettivamente alle temperature di 750°C e 1150°C.

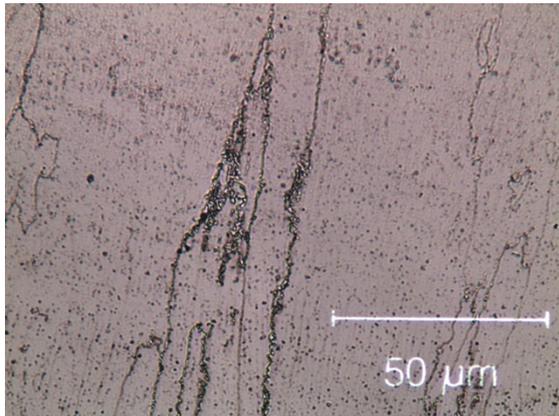


Figura 9: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 750°C 500X

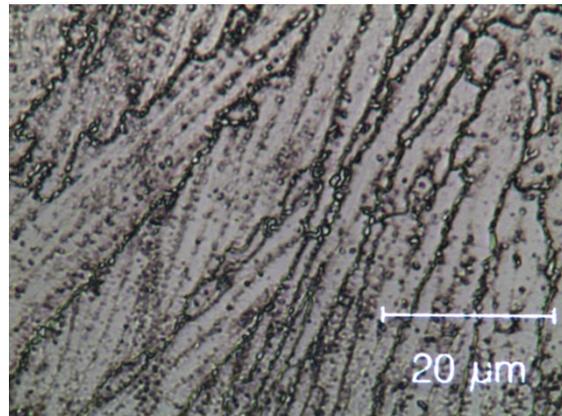


Figura 10: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 750°C 1000X

In seguito al trattamento a 750°C, in Figura 9 si può vedere come lungo il sottile bordo dei grani colonnari si comincia a sviluppare una precipitazione più brillante, riconosciuta essere la fase σ . A più alto ingrandimento (Figura 10) si riesce ad avere una migliore idea di come la dimensione media dei precipitati si attesti attorno e non oltre il paio di micron. Tuttavia questi sono ugualmente presenti dimostrando il fatto che, qualora la lega venga prodotta via SLM, anche senza applicare una deformazione pre trattamento, non sia possibile evitarne la formazione in seguito ad una sosta prolungata ad una temperatura superiore ai 600°C, individuata tramite DSC come temperatura di sblocco dell'attività σ .

Osservando la Figura 11 infatti, la presenza di grani equiassici è indice dell'avvenuta ricristallizzazione della precedente struttura, possibile solamente qualora vi sia uno stato tensionale interno al materiale particolarmente importante ed un alto numero di dislocazioni. Solitamente questo stato viene indotto tramite deformazione, ma in alcuni punti più critici del pezzo è stato raggiunto semplicemente a causa del processo produttivo.

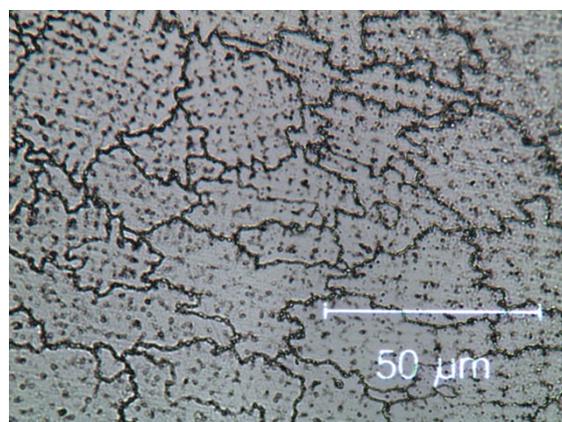


Figura 11: Particolare ricristallizzato del campione come fuso post trattamento per 25h a 750°C 500X

Questa diventa una prova indiretta di come, quantomeno dal punto di vista termodinamico, gli stampati rispecchino le caratteristiche richieste allo svolgimento di questo studio.

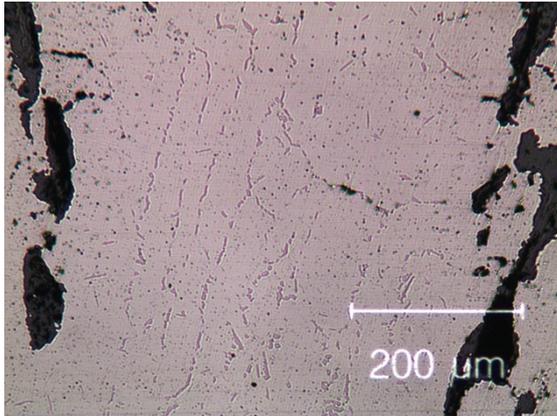


Figura 12: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 1150°C pre attacco metallografico 100X

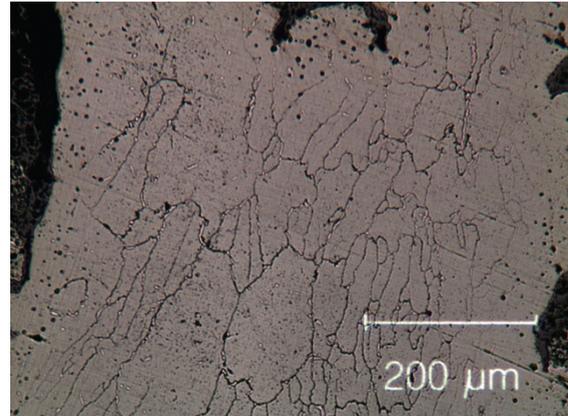


Figura 13: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 1150°C 100X

Per quanto riguarda invece il campione ricotto a 1150°C la situazione appare decisamente differente. In Figura 12, nonostante non vi sia stato attacco chimico, la fase σ risulta chiaramente più grossa, facilmente visibile e disposta non solo lungo i bordi dei grani colonnari, ma anche al loro interno. Il successivo attacco metallografico (Figura 13) mostra come anche i grani si siano modificati: quelli ancora colonnari hanno subito un ingrossamento a discapito del loro numero, e in alcune aree del campione è stata osservata nuovamente una parziale ricristallizzazione.

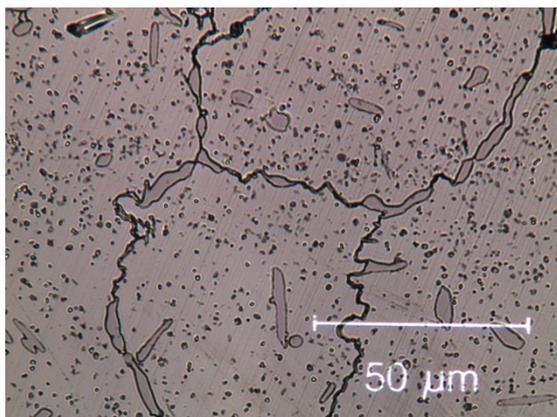


Figura 14: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 1150°C 500X



Figura 15: Microstruttura del campione come fuso post trattamento per 25h a 1150°C 1000X

Ingrandendo ulteriormente (Figure 14 e 15) si nota come la precipitazione di σ non si limiti unicamente al bordo di grano, ma assuma diverse forme e dimensioni anche all'interno del grano stesso. Come precedentemente descritto nella sezione dedicata all'analisi termica, per quanto riguarda la nucleazione interna si ipotizza entrino in gioco anche i nitruri di cromo che, unitamente ad un maggior apporto entalpico offerto dall'alta temperatura, danno luogo a complessi meccanismi di precipitazione.

3.2.2 HEA CoCrFeMnNi laminati trattati

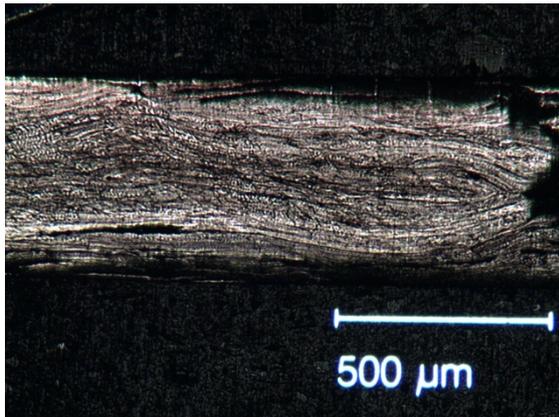


Figura 16: Microstruttura del campione post laminazione 50X

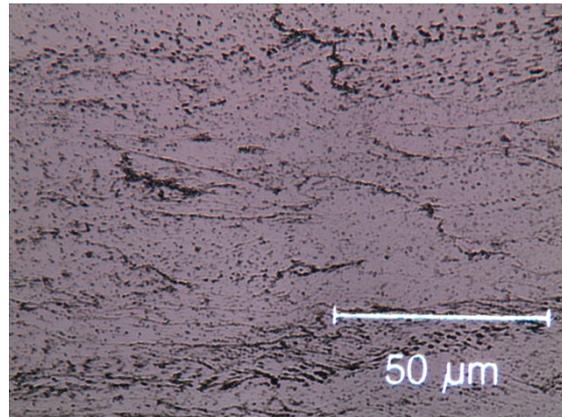


Figura 17: Microstruttura del campione post laminazione 500X

Nelle Figure 16 e 17 possiamo osservare, a vari ingrandimenti, come in seguito alla deformazione imposta tramite laminazione a freddo i grani colonnari, tipici della struttura dell'as cast, abbiano lasciato il posto ad un evidente e intenso flusso plastico. Non sono state notate particolarità o anomalie nella morfologia di deformazione, quindi si è passati direttamente al successivo step di trattamenti termici precedentemente descritti nel capitolo 2.3, le quali microstrutture ottenute verranno qui di seguito riportate e descritte.

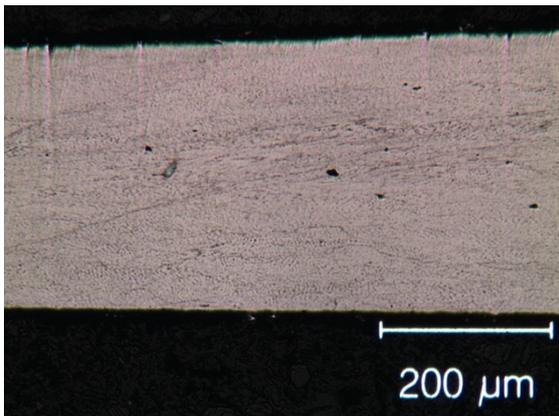


Figura 18: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 450°C 100X

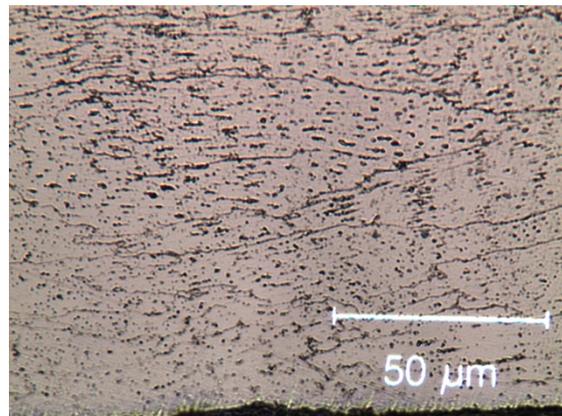


Figura 19: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 450°C 500X

Partendo da una temperatura di 450°C (Figure 18 e 19) non si notano particolari cambiamenti rispetto al campione semplicemente laminato. È ancora facilmente visibile il flusso plastico e anche ad alto ingrandimento non si notano variazioni di fasi o morfologia.

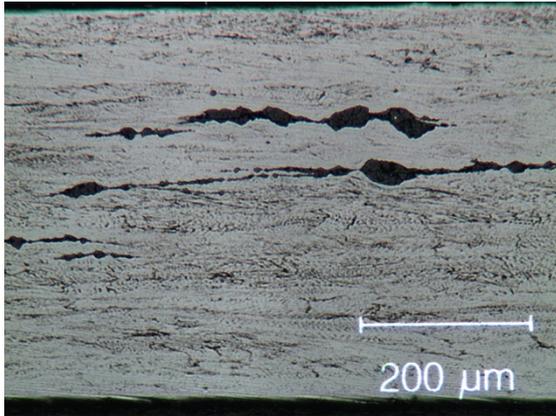


Figura 20: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 550°C 100X

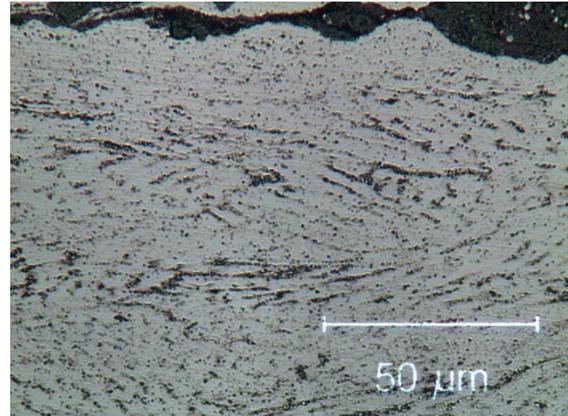


Figura 21: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 550°C 500X

Anche per quanto riguarda il campione trattato a 550°C (Figura 20) non si notano particolari modificazioni microstrutturali, il flusso plastico risulta ancora perfettamente visibile. A più alto ingrandimento (Figura 21) però è possibile apprezzare come nei frammenti dei bordi grano si stia cominciando a formare una precipitazione brillante, non ancora identificabile per via delle sue dimensioni nanoscopiche, ma ugualmente rilevabile. Notoriamente il bordo grano è il luogo più reattivo e ricco di dislocazioni, ed è quindi naturale aspettarsi che la nucleazione della seconda fase σ cominci proprio da qui. Nonostante non siano stati ancora raggiunti i 600°C, individuati come temperatura di sblocco dell'attività di σ , il forte stato tensionale e difettivo del bordo grano porta evidentemente un contributo importante alla nucleazione della seconda fase anticipando la formazione dei germi, che però riusciranno a crescere solamente a temperature più elevate.

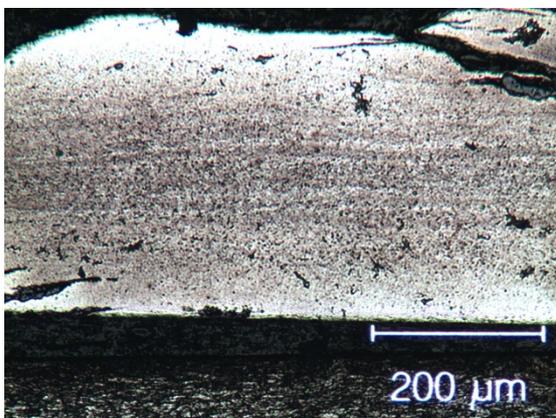


Figura 23: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 650°C 100X

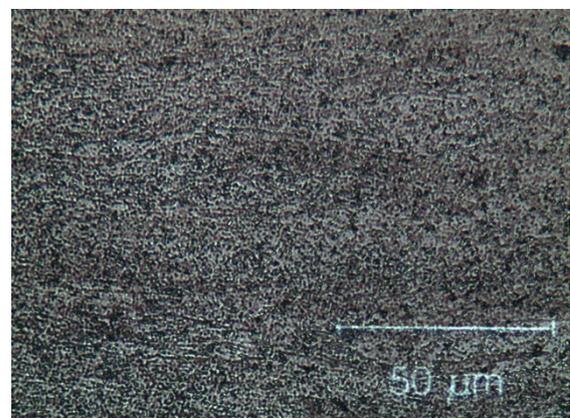


Figura 23: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 650°C 500X

Giunti a 650°C lo scenario comincia a cambiare in modo più importante. In Figura 22 il flusso plastico risulta molto più difficile da identificare, motivo del fatto che i fenomeni

diffusivi stanno cominciando ad influire in modo più marcato sulla microstruttura. Inoltre osservando attentamente l'ingrandimento in Figura 23 si può vedere come ora la presenza della fase σ si sia estesa in tutto il pezzo, facendo aumentare sia il numero che la dimensione delle particelle precipitate. Siamo infatti oltre il limite di 600°C precedentemente discusso ed anche la reattività della lega risulta modificata. È stato molto più difficile riuscire a portare a termine l'attacco metallografico ed anche la pulizia del pezzo è risultata più laboriosa rispetto ai precedenti. Anche dal punto di vista meccanico si è registrato un improvviso abbassamento della durezza, attribuibile alla diminuzione del numero di dislocazioni, all'aumento di superficie di interfaccia tra la matrice CFC e la fase σ ora presente, e all'avvio della deplezione di Cr dalla matrice che si comincia a concentrare nella seconda fase.

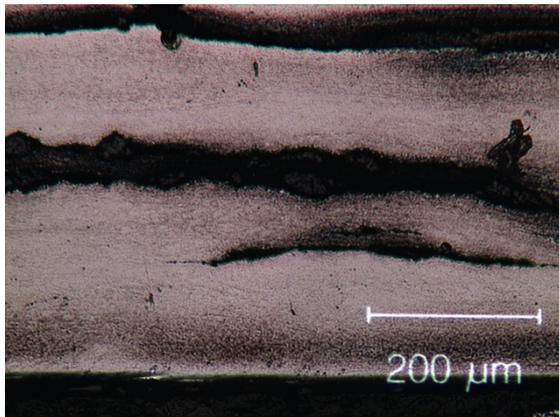


Figura 24: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 750°C 100X

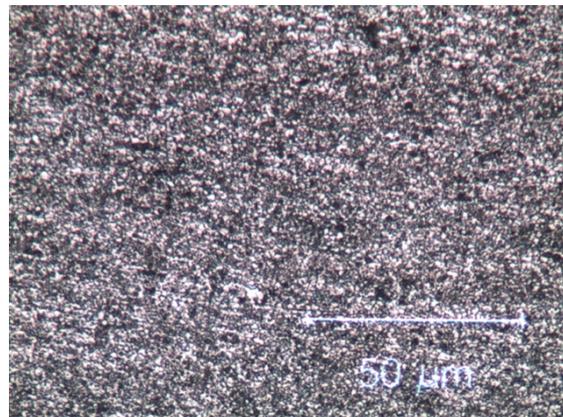


Figura 25: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 750°C 500X

Con il trattamento a 750°C si ha la completa sparizione del flusso plastico (Figura 24), del quale ormai rimane solamente l'ombra, poiché come mostra Figura 25 è avvenuta una ricristallizzazione completa di tutto il campione. Siamo infatti molto vicini alla temperatura di 780°C individuata dalla DSC, seppur leggermente al di sotto. In questo modo, grazie all'elevato incrudimento del materiale, è stato ugualmente possibile ottenere una microstruttura a grani equiassici, ma non il loro accrescimento. La loro dimensione media risulta essere di poco superiore al paio di micron, estremamente vicina a quella osservata per la precipitazione della fase σ non solo in questo campione (Figura 26), ma anche in quello trattato alla medesima temperatura che non ha subito deformazione plastica (Figure 9 e 10). Ciò implica innanzitutto una microstruttura cellulare a grani equiassici molto fine, ideale per ottenere buone proprietà meccaniche. Purtroppo l'effetto di rinforzo dovuto ai precipitati non è così marcato in quanto proprio la comparabilità dimensionale e

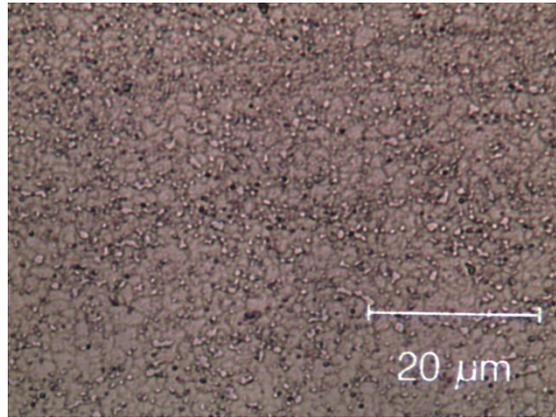


Figura 26: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 750°C 1000X

la grande presenza di seconda fase lungo i bordi grano è in parte fonte di infragilimento. In termini di evoluzione microstrutturale della lega questo fatto risulta però interessante: la deformazione e la successiva completa ricristallizzazione della matrice CFC non hanno influito particolarmente sulle dimensioni raggiunte dai precipitati, che sembrano piuttosto legate alla temperatura alla quale viene mantenuta la lega. C'è stato invece un radicale cambiamento nella quantità e nella distribuzione della precipitazione, la cui germinazione risulta quindi particolarmente favorita dallo stato fortemente incrudito del materiale come riportato precedentemente.

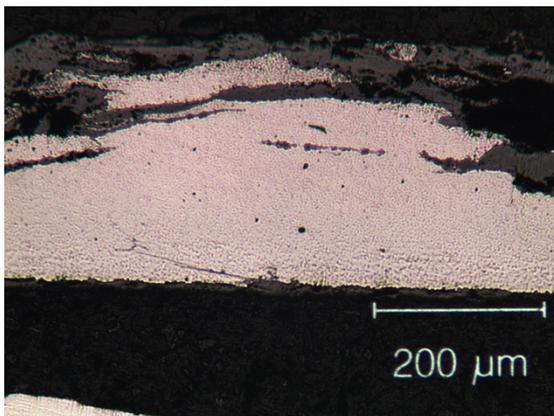


Figura 27: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 850°C pre attacco metallografico 100X

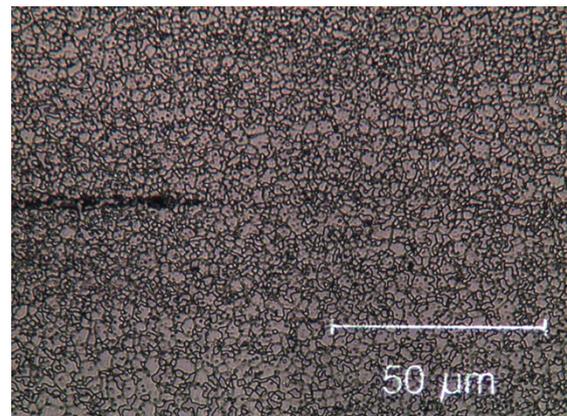


Figura 28: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 850°C 500X

Salendo ulteriormente di temperatura, arrivati a 850°C, la seconda fase diventa facilmente visibile anche a basso ingrandimento senza bisogno di attacco metallografico (Figura 27). La temperatura questa volta superiore ai 780°C ha permesso non solo la ricristallizzazione completa, ma anche l'ingrossamento dei nuovi grani equiassici (Figura 28).

Andando a più alto ingrandimento, in Figura 29 possiamo notare come anche la fase σ si sia leggermente ingrossata, ma non in maniera tale da mantenere il confronto con la matrice. Nonostante questo la seconda fase per il momento continua a crescere solamente lungo bordi di grano con forme vagamente poligonali o globulari.

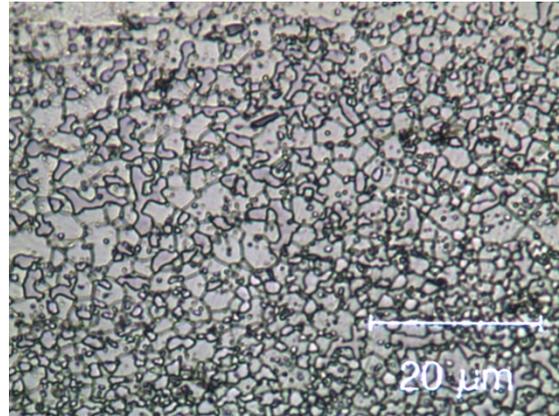


Figura 29: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 850°C 1000X

Relativamente al campione trattato a 950°C non ci sono particolari cambiamenti rispetto al precedente. Anche in questo caso la precipitazione risulta molto ben visibile pur senza attacco metallografico (Figura 30). Si può notare un maggior ingrossamento dei grani ricristallizzati, che viene però questa volta accompagnato anche da un aumento più significativo delle dimensioni dei precipitati. Le forme continuano a rimanere poligonali e limitate allo spazio intergranulare (Figura 31).

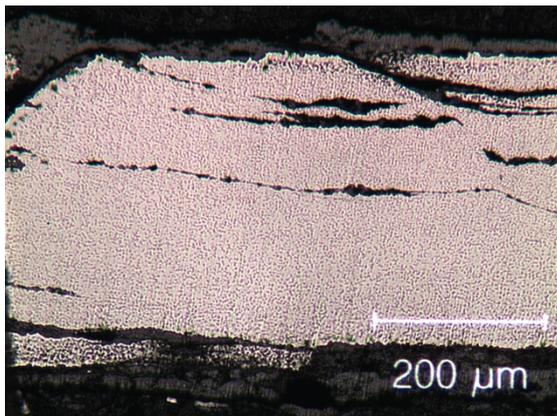


Figura 30: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 950°C pre attacco metallografico 100X

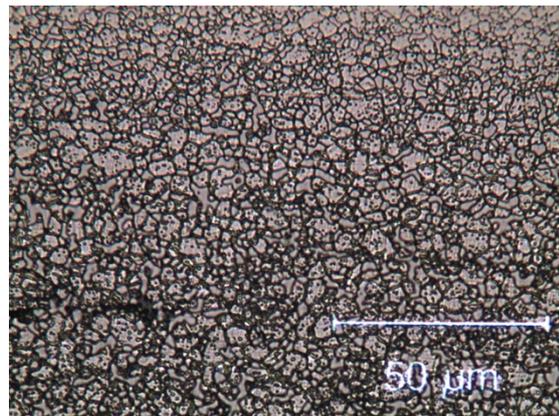


Figura 31: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 950°C 500X

Tutto un altro discorso si può fare invece sul campione trattato a 1050°C. A questa temperatura non solo i precipitati continuano a rimanere visibili prima dell'attacco, ma cambiano profondamente anche forme e disposizioni all'interno della microstruttura. Già a basso ingrandimento (Figura 32) si nota come i grani ora siano molto variabili, raggiungendo anche dimensioni ragguardevoli di alcune decine di micron. In Figura 33 infatti è chiaro come vi siano zone con una ricristallizzazione tipica, già vista per i precedenti casi, ed altre nelle quali grani considerevolmente più grandi dei primi

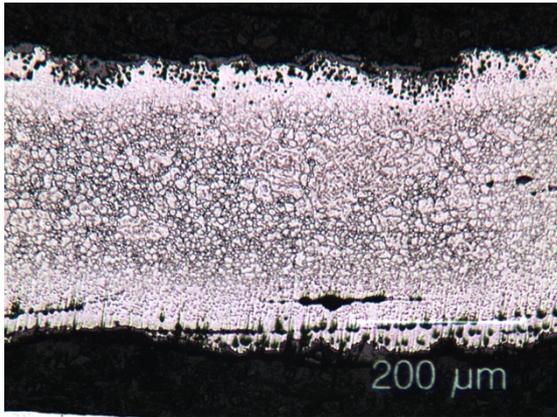


Figura 32: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 1050°C 100X

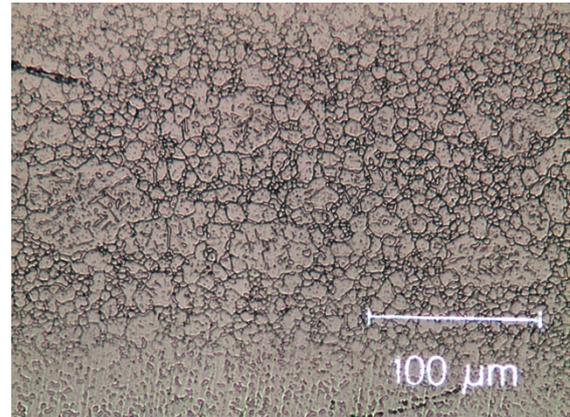


Figura 33: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 1050°C 200X

ospitano una varietà di forme di precipitazione differenti. Siamo infatti nell'intorno di uno dei picchi più intensi osservati alla DSC, attribuito alla precipitazione di CrN, che potrebbe favorire lo sviluppo delle differenti forme individuate. Da analisi EDS queste risultano essere anche le forme di fase σ più ricche in azoto osservate durante questo studio, con una percentuale atomica che arriva attorno al 23%. È chiaro quindi come il meccanismo di nucleazione e accrescimento subisca importanti modifiche. Mentre a bordo grano le forme rimangono piuttosto poligonali, all'interno dei grani più grandi che vedono la presenza di precipitati, questi si presentano in forma lamellare o più raramente globulare.

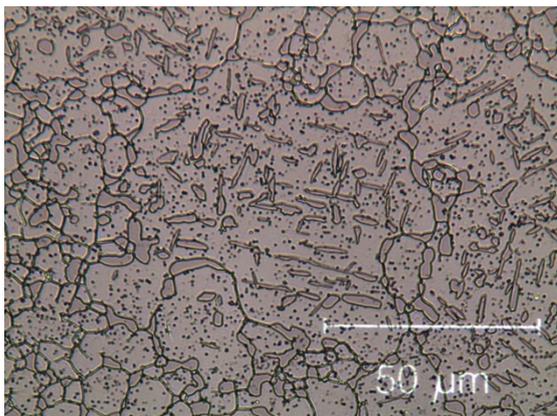


Figura 34: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 1050°C 500X

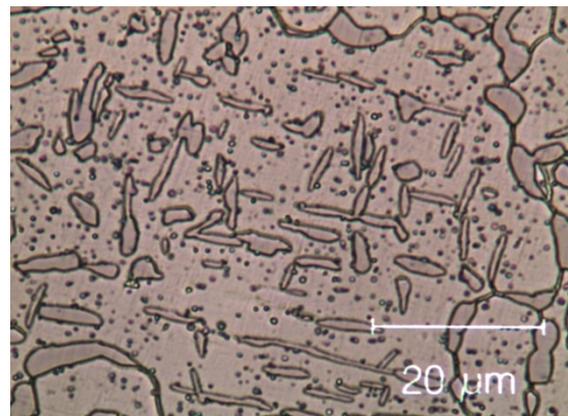


Figura 35: Particolare di Figura 24 a 1000X

Osservando gli ingrandimenti delle Figure 34 e 35 si nota inoltre come vi sia una direzionalità preferenziale delle lamelle lungo una direzione di accrescimento e la sua normale. Le posizioni nelle quali si trovano però non sembrano essere in relazione con le direzioni di accrescimento del grano durante formatura o di laminazione durante la deformazione plastica. Queste forme, seppur in minor numero e leggermente più grosse,

si ritrovano infatti anche nell'as cast trattato a 1150°C precedentemente descritto. Sembrano piuttosto essere legate a determinati piani reticolari o direzioni di accrescimento dettate dalla struttura del singolo grano ed eventualmente alla possibilità, come precedentemente affermato, di una co-precipitazione isomorfa simultanea della fase σ con il CrN.

Sfortunatamente la complessità dei processi coinvolti in queste trasformazioni ha impedito la completa comprensione dei meccanismi diffusivi mediante le tecniche a nostra disposizione, quindi saranno necessari ulteriori studi e approfondimenti al fine di poterli determinare con certezza.

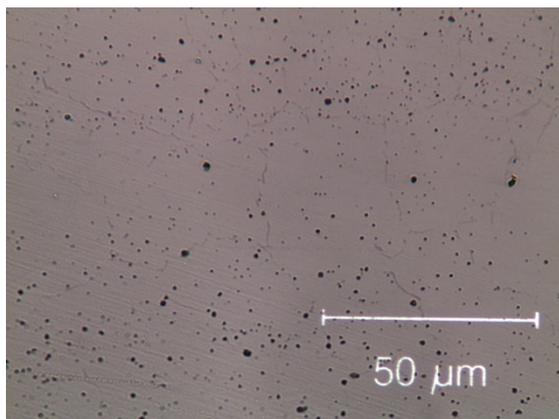


Figura 36: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 1150°C pre attacco metallografico 500X

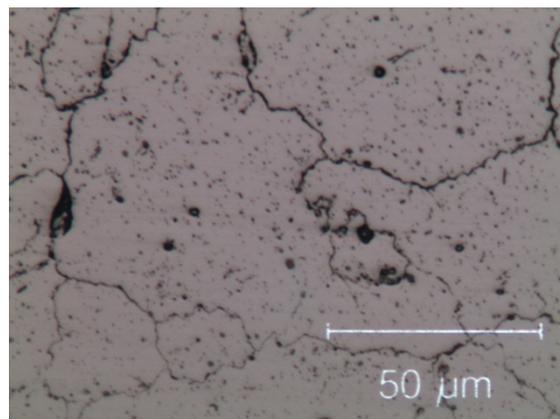


Figura 37: Microstruttura del campione laminato post trattamento per 25h a 1150°C 500X

Infine una volta giunti a 1150°C le seconde fasi vengono solubilizzate all'interno della matrice CFC, rimanendo leggermente visibili solamente a bordo grano e senza effettuare l'attacco metallografico (Figura 36). Non risulta apparire infatti nessun tipo di struttura o di precipitato nemmeno in seguito all'attacco metallografico (Figura 37), come confermato da analisi XRD e DSC.

3.2.3 HEA CoCrFeMnNi omogeneizzato e trattato

Nota l'importanza dell'entropia e del ruolo chiave che alcuni elementi in particolare hanno sui meccanismi evolutivi della microstruttura, è stato valutato anche l'effetto che un trattamento di omogeneizzazione potrebbe avere sul comportamento della lega.

È quindi stato trattato un campione as cast per 50h alla temperatura di 1200°C al fine di omogeneizzare la composizione della lega ed allentare gli stress indotti dal processo di formatura. Come previsto in questa fase non ci sono stati particolari mutamenti microstrutturali, quindi si è passati subito alla successiva deformazione plastica (come per gli altri provini) ed è stato quindi eseguito un secondo trattamento termico, questa volta per la durata di 25 ore alla temperatura di 1050°C.

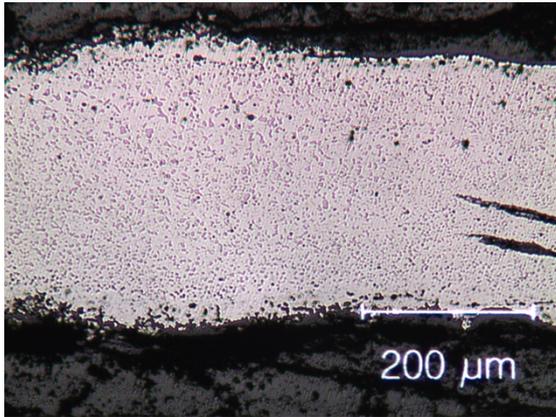


Figura 38: Microstruttura del campione omogeneizzato e ritrattato pre attacco metallografico 100X

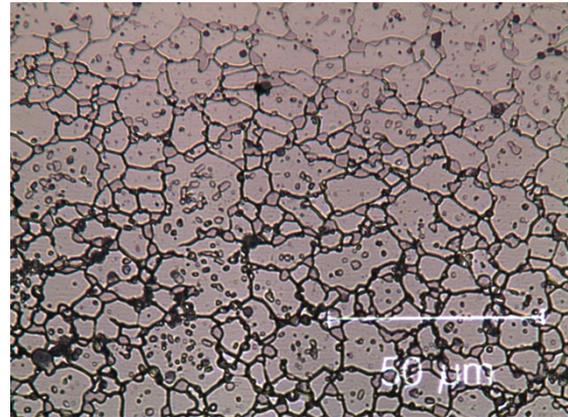


Figura 39: Microstruttura del campione omogeneizzato e ritrattato 500X

Come per l'altro campione trattato alla medesima temperatura, la Figura 38 mostra come la precipitazione sia presente e ben visibile anche senza attacco metallografico. Andando a maggiori ingrandimenti (Figura 39) si può però notare come le forme dei precipitati interni al grano siano molto più globulari rispetto a quanto visibile per il campione in Figura 34, mentre le lamelle tendono quasi a sparire. Non sono stati inoltre trovati dei grani grandi quanto quelli osservati senza previa omogeneizzazione; sembra se ne presenti piuttosto un numero maggiore ma con dimensioni più contenute.

Vista la forma meno problematica dei precipitati, la maggior omogeneità della loro distribuzione nei grani, e la maggiore conformità dimensionale dei grani ricristallizzati, è stato confermato un possibile effetto positivo che il trattamento di omogeneizzazione può avere sull'evoluzione della lega durante i processi termici. Saranno necessarie ulteriori indagini per valutare l'entità e l'efficacia di questi effetti sulla microstruttura e sulle sue proprietà chimico-meccaniche.

3.3 Microscopia SEM-FEG e analisi EDS

La microscopia a scansione elettronica SEM (Scanning Electron Microscopy) è una tecnica che permette l'osservazione di campioni ad ingrandimenti elevatissimi: se infatti la microscopia ottica può arrivare ad ingrandimenti attorno ai 2-3.000X, quella elettronica si spinge anche oltre i 100.000X. Questo è possibile poiché il campione invece di essere illuminato mediante da una radiazione nel campo del visibile, viene irraggiato da un fascio collimato di elettroni che, avendo lunghezza d'onda nell'ordine di 10^{-1} nm, permette l'ottenimento di immagini ad elevatissima risoluzione.

La produzione del fascio elettronico può avvenire in due modi: per effetto termoionico, mediante il riscaldamento di filamenti di tungsteno W o cristalli di esaboruro di lantanio LaB₆; o per emissione di campo (FEG), in cui viene utilizzato un monocristallo di tungsteno appuntito alla sommità da cui, in seguito all'applicazione di un forte campo elettrico, vengono estratti gli elettroni. Rispetto al processo termoionico, l'utilizzo dell'emissione di campo permette una riduzione delle dimensioni dello spot elettronico ed una maggiore densità di energia del fascio incidente, determinando un significativo incremento della brillantezza, della risoluzione a grandissimi ingrandimenti, e della precisione dei dati ottenibili mediante la sonda EDS.

Una volta generati, gli elettroni vengono accelerati mediante un campo elettrico con tensioni variabili tra i 100V e i 30kV [31], quindi collimati e focalizzati sulla superficie del campione mediante una serie di lenti elettromagnetiche. Il fascio di elettroni è particolarmente sensibile: qualora venisse in contatto con le molecole dell'aria si avrebbero perdita di energia e fenomeni di scattering. Diventa quindi necessario operare in alto vuoto, il cui grado necessario varia a seconda della sorgente utilizzata.

Per ottenere l'immagine viene eseguita una scansione del campione, ovvero due coppie di bobine elettromagnetiche deviano il pennello elettronico lungo le coordinate X e Y percorrendo un tracciato a reticolo, mentre il calcolatore elabora le informazioni ricevute dai vari sensori assegnando valori quantizzati ad ogni pixel corrispondente al percorso descritto dal reticolo di scansione.

Dall'interazione del campione con il fascio elettronico vengono generati diversi segnali, tra i quali si ricordano:

- Elettroni Secondari (SE): sono gli elettroni del fascio primario che, dopo aver interagito con la superficie del campione, vengono riemessi da questo con un certo angolo ed intercettati da una sonda SE2 posta lateralmente al campione: una volta raggiunta la sonda, oltrepassano una gabbia di Faraday posta su di essa tramite la quale

vengono accelerati verso uno scintillatore che li converte in fotoni, i quali verranno successivamente trasdotti in segnale elettrico mediante un fototubo ed elaborati dal calcolatore andando a creare l'immagine. Forniscono informazioni morfologiche.

- Elettroni Retrodiffusi (BSE): sono gli elettroni che vengono riemessi in seguito ad un'interazione più profonda con il campione. Hanno la probabilità massima di venire riemessi parallelamente al fascio incidente, quindi il rivelatore QBSD è posto coassialmente ad esso. Forniscono un segnale in scala di grigi proporzionale alla propria energia, fornendo quindi informazioni riguardanti la composizione del campione. Nello specifico elementi a basso peso atomico permetteranno una più facile penetrazione degli elettroni retrodiffusi nel campione, dando tempo a questi di interagire con numerosi atomi perdendo una considerevole percentuale dell'energia iniziale, individuabili nell'immagine come aree scure; viceversa un maggior peso atomico impedirà la penetrazione dando come risposta aree più chiare.
- Raggi X: generati in seguito alla promozione di un elettrone in un guscio esterno verso un livello a più bassa energia in cui si è formata una lacuna, possiedono un'energia la cui intensità è legata alla transizione elettronica da cui derivano, ed è caratteristica per ogni livello energetico di ciascuna specie atomica. Vengono intercettati da una microsonda EDS (Energy Dispersion Spectroscopy) posta a 45° rispetto al fascio elettronico incidente la quale, tramite un rivelatore a Si-Li raffreddato con N₂ liquido, ne determina la lunghezza d'onda, andando poi ad identificare per confronto con spettri noti gli elementi presenti nel campione. Essendo l'intensità del picco osservato proporzionale alla percentuale di radiazione X emessa dall'elemento, la Spettroscopia a Dispersione di Energia consente l'ottenimento di dati compositivi sufficientemente accurati in tempi molto brevi.

Per evitare la saturazione elettronica del campione, che ne andrebbe a compromettere l'osservabilità, è necessario che questo sia collegato ad una massa permettendone così la scarica. Nel caso di campioni non conduttivi, si opera superficialmente uno sputtering di oro che ne permetta l'osservazione. Nel nostro caso, essendo i campioni inglobati in resina epossidica, il circuito è stato chiuso mediante l'applicazione di un nastro adesivo a base grafittica. Lo strumento utilizzato è un SEM-FEG TESCAN MIRA3 equipaggiato con una microsonda EDS BRUKER XFLASH 630.

Non essendo presenti superfici di frattura, l'osservazione diretta dell'immagine tramite sonda QBSD non è stata particolarmente significativa, mentre l'analisi compositiva tramite EDS ha fornito dati importanti per la caratterizzazione delle fasi.

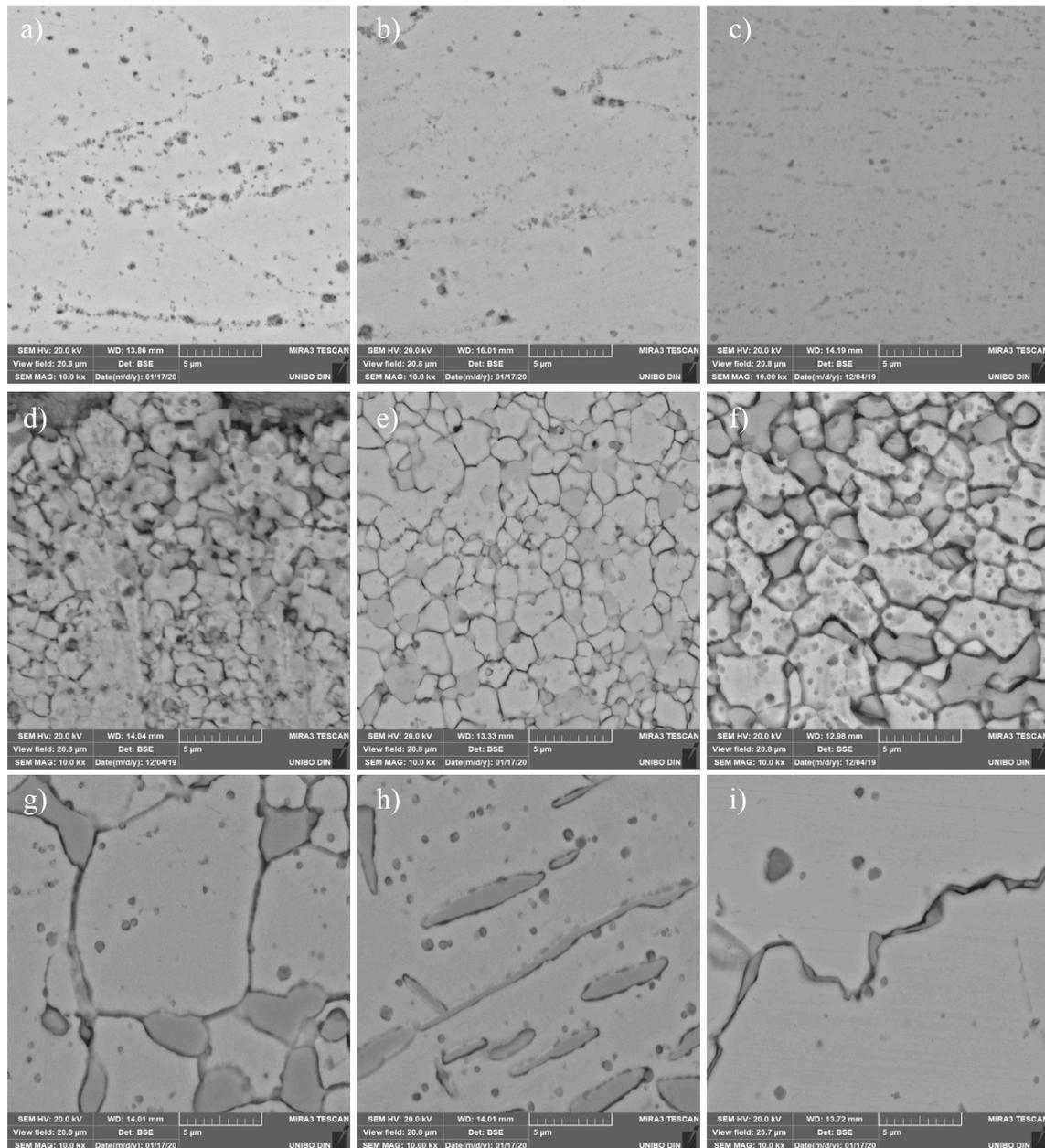


Figura 40: Evoluzione termica della microstruttura dell'HEA CoCrFeMnNi osservata mediante BSE 10.000X

In Figura 40 viene mostrata in sequenza ed allo stesso ingrandimento la microstruttura osservata tramite elettroni retrodiffusi dei campioni laminati e successivamente trattati alle diverse temperature. Le immagini corrispondono rispettivamente ad a) 450°C, b) 550°C, c) 650°C, d) 750°C, e) 850°C, f) 950°C, g,h) 1050°C, i) 1150°C.

Come per l'osservazione tramite microscopia ottica si possono notare due tipologie di precipitazioni: piccoli punti scuri identificabili come ossidi e nitruri formati prima e durante il processo di formatura che permangono invariati anche dopo i trattamenti termici, ed una più complessa precipitazione che comincia a formarsi dai 750°C e successivamente viene risolubilizzata dalla matrice, identificata nella fase σ e nei cromo-nitruri.

Risulta invece più interessante l'analisi compositiva semi-quantitativa delle fasi osservate ottenuta mediante EDS e di seguito riportata nelle Tabelle 3 e 4 e relative Figure 41 e 42.

	Azoto at. %	Cromo at. %	Manganese at. %	Ferro at. %	Cobalto at. %	Nickel at. %
as cast	1,20	19,78	14,44	21,66	22,01	20,91
450°C	0,00	19,72	16,30	22,48	21,73	19,76
550°C	1,04	18,88	17,48	20,53	21,01	21,06
650°C	0,62	18,18	15,39	21,95	22,40	21,46
750°C	2,99	15,64	16,58	21,84	21,99	20,96
850°C	1,12	14,22	16,05	22,97	23,35	22,29
950°C	1,70	10,89	16,39	23,71	24,25	23,05
1050°C	2,15	10,99	16,65	23,86	23,91	22,44
1150°C	1,67	18,20	13,96	21,27	22,68	22,21
1050°C omo.	4,28	14,56	13,25	22,74	23,30	21,88

Tabella 3: Composizione atomica percentuale della matrice CFC dei vari campioni trattati termicamente

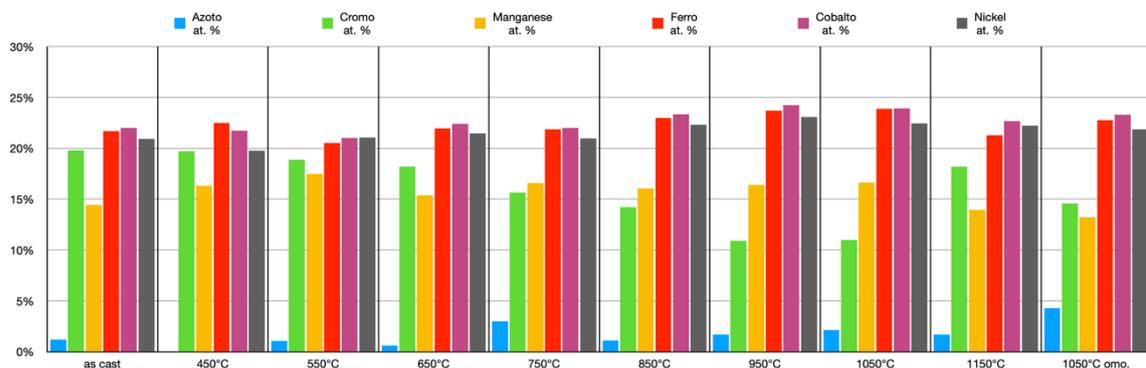


Figura 41: Rappresentazione grafica di Tabella 3

Le percentuali atomiche di Manganese, Ferro, Cobalto e Nickel all'interno della matrice CFC rimangono piuttosto costanti in tutti i campioni analizzati, mentre il Cromo subisce una variazione che arriva fino agli 8 punti percentuali. L'Azoto invece si attesta sempre a valori molto bassi in quanto la cella CFC è molto compatta, e nonostante le irregolarità dovute alla disposizione caotica degli elementi nella lega ad alta entropia, la struttura non riesce ad ospitarlo. Il discorso cambia invece per la struttura della fase σ : essendo questa tetragonale i siti interstiziali risultano più spaziosi e possono ospitare una grande quantità di Azoto, come mostrato in Tabella 4.

Con la comparsa e la successiva crescita delle seconde fasi il tasso di Cromo diminuisce progressivamente, per poi tornare intorno al valore iniziale solo una volta arrivati a 1150°C. Parallelamente alla deplezione da parte della matrice, a partire dai 650°C vi è un incremento graduale del tenore di Cromo all'interno della fase σ , che vede addirittura

triplicato il suo valore una volta raggiunti i 950°C. Tra questo campione ed il successivo si è notata una differenziazione a livello compositivo della fase σ in due varianti, definite in Tabella 4 come Cr ricca e Cr povera.

	Azoto at. %	Cromo at. %	Manganese at. %	Ferro at. %	Cobalto at. %	Nickel at. %
650°C	1,40	19,05	16,01	20,98	21,75	20,82
750°C	2,88	27,13	14,70	18,98	18,61	17,70
850°C	8,98	39,25	10,67	14,92	13,71	12,47
950°C	17,05	56,91	8,22	6,97	5,87	4,98
1050°C Cr povera	16,62	30,49	11,72	14,82	13,77	12,58
1050°C Cr ricca	27,63	58,75	5,98	3,75	2,28	1,63
1150°C	6,11	23,75	13,05	18,83	19,53	18,73
1050°C omo. Cr povera	10,71	19,53	11,21	19,60	20,07	18,88
1050°C omo. Cr ricca	30,47	59,62	3,73	2,89	1,88	1,42

Tabella 4: Composizione atomica percentuale della fase σ nei vari campioni trattati termicamente

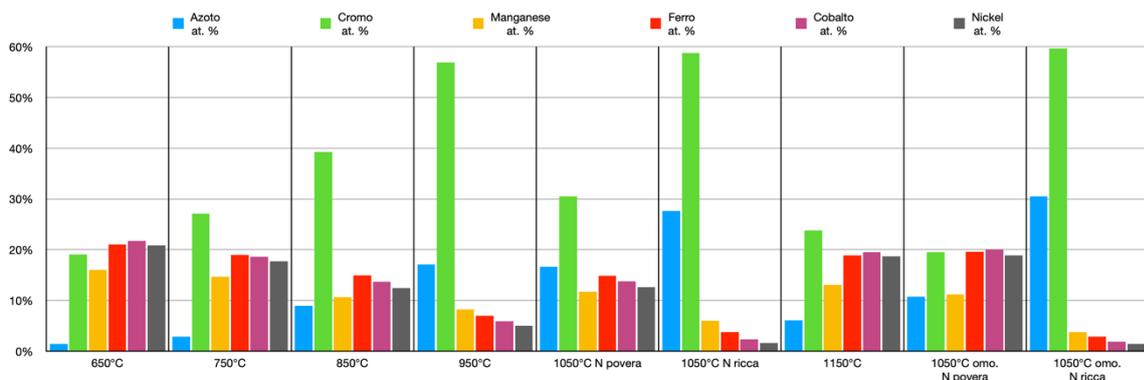


Figura 42: Rappresentazione grafica di Tabella 4

In entrambi i casi vi è un rapporto Cromo-Azoto di circa 2:1, indicativo dell'avvenuta formazione dei nitrucci CrN e Cr_2N come precedentemente descritto, ma le percentuali di questi e degli altri elementi di lega differiscono nettamente tra le due varianti. Mentre la precipitazione Cr povera mantiene una composizione più simile alla fase σ presentatasi nei campioni precedenti, quella Cr ricca è quasi interamente costituita da Cromo e Azoto ma vede lo stesso la partecipazione degli altri elementi di lega. Nonostante queste forti differenze dal punto di vista compositivo, sia a livello di microscopia ottica che elettronica non sono state rilevate differenze tra i due tipi di precipitazione, in quanto le differenti composizioni non sono risultate corrispondere a colori, forme o posizioni differenti all'interno della microstruttura. Inoltre se all'analisi XRD i segnali attribuiti ai nitrucci sono

particolarmente deboli a questa temperatura, l'esame EDS mostra proprio in questo caso il picco esotermico più alto. In virtù di queste osservazioni è stata ipotizzata la già citata coprecipitazione isomorfa simultanea di fase σ e nitruri di Cromo. Sfortunatamente non è stato possibile convalidare questa ipotesi con i dati raccolti; saranno quindi necessarie ulteriori indagini soprattutto mediante TEM.

Una volta raggiunti i 1150°C invece tutto ciò che rimane della seconda fase risulta limitato ad un sottilissimo bordo grano (Figura 40 i)) e, come per la matrice, la composizione torna a valori molto simili a quelli osservati a bassa temperatura.

Infine è stato analizzato anche il campione che ha subito il trattamento preliminare di omogeneizzazione (Figura 43). Come già descritto nel capitolo 3.2.3 mostra un comportamento molto simile al primo campione trattato a 1050°C, ma con alcune significative differenze che sono state riscontrate anche a livello compositivo. Per quanto riguarda la matrice risulta ospitare la massima quantità di Azoto tra quelle osservate a discapito del Manganese, ed anche il tenore di Cromo risulta superiore rispetto alla controparte non omogeneizzata. Confrontando invece le varianti della seconda fase, la Cr ricca mostra una sostanziale corrispondenza con quella precedentemente osservata, mentre la Cr povera assume una composizione tendente a quella della fase σ a bassa temperatura, ma ugualmente molto ricca in Azoto (~10%). Nuovamente non è stato possibile identificare con chiarezza quali differenze morfologiche o strutturali siano legate alle due differenti composizioni, ma dalle differenze osservate con il primo campione trattato alla medesima temperatura sembra ormai chiaro come il processo di omogeneizzazione preliminare abbia effettivamente influenzato il comportamento della lega durante i successivi trattamenti, non solo dal punto di vista microstrutturale ma anche cinetico e compositivo.

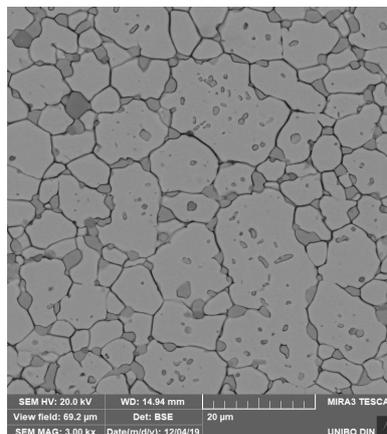


Figura 43: Microstruttura del campione omogeneizzato e ritrattato osservata mediante BSE 3000X

3.4 Caratterizzazione XRD

La diffrazione a raggi X è una tecnica mirata all'individuazione della struttura di solidi cristallini mediante l'utilizzo di radiazioni ad alta energia con lunghezze d'onda nell'ordine dei 10^{-10} m, paragonabili quindi ai legami intermolecolari. Dall'interazione dei raggi X con la materia si ottiene un'immagine di rifrazione legata alla lunghezza d'onda della radiazione utilizzata ed alle distanze interplanari del reticolo. La relazione che lega queste due grandezze è la legge di Bragg, definita secondo l'equazione (1):

$$(1) \quad 2d \sin \theta = n \lambda$$

dove θ è l'angolo di diffrazione, d la distanza tra i piani reticolari, n è l'ordine di interferenza e λ la lunghezza d'onda della radiazione incidente.

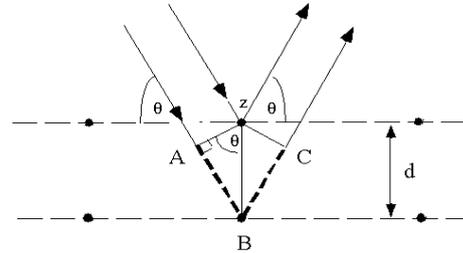


Figura 44: Schema di rifrazione secondo la legge di Bragg

Dal punto di vista pratico questa viene semplificata assumendo $n=1$, poiché è difficile rilevare i segnali causati da interferenze con n maggiore, solitamente mascherate dal rumore di fondo, ottenendo l'equazione (2):

$$(2) \quad d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

In questo modo, grazie ad uno strumento che permetta di generare una radiazione a lunghezza d'onda definita e di controllare e variare l'angolo di incidenza θ , è possibile determinare le distanze fra i vari piani cristallini, così da determinare la struttura e (per confronto) la composizione di un campione in analisi.

Le tipologie di diffrattometri in commercio possono essere suddivise in base alle diverse geometrie:

- Diffrattometro θ - 2θ : è composto da una sorgente di raggi X fissa e un cerchio di Roland motorizzato sul quale viene posto il campione (che quindi ruota assieme al cerchio) e un rivelatore che ruota a velocità doppia rispetto al cerchio per mantenere l'allineamento con il fascio diffratto;
- Diffrattometro θ - θ : a differenza della geometria precedente, il campione qui è fisso, mentre sono sorgente e rivelatore a ruotare in sensi opposti. Questo garantisce la stabilità del campione quindi l'analisi di polveri molto mobili o di cristalli liquidi al prezzo di dover avere una sorgente di raggi X mobile.

Qualche che sia la geometria utilizzata, lo strumento necessita delle medesime componenti

fondamentali:

- Sorgente: in un tubo di vetro sotto vuoto è presente una resistenza che funge da catodo e libera elettroni per effetto termoionico, i quali vengono accelerati da un campo elettrico verso l'anodo, costituito da una lamina di un metallo pesante, la quale all'impatto degli elettroni libera raggi X. Quando un elettrone ad alta velocità infatti colpisce un atomo del metallo, ne eccita un elettrone del guscio più interno "K", promuovendolo a orbitali ad energia superiore; contemporaneamente un elettrone di

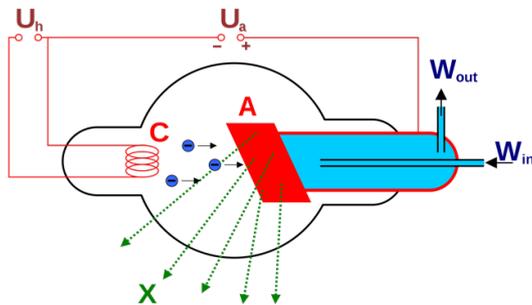


Figura 45: Schema di un generatore di raggi X

un guscio intermedio va ad occupare la vacanza rilasciando raggi X. Il rendimento di questo sistema è di circa l'1%, tutta la rimanente energia viene trasformata in calore, il quale va dissipato con un circuito di raffreddamento a contatto con l'anodo;

- Rilevatore: è costituito da uno scintillatore e da un fotomoltiplicatore in serie, che permettono di determinare l'intensità della radiazione raccolta.

Nel nostro caso è stato impiegato un diffrattometro PANalytical X'Pert PRO equipaggiato con detector X'Celerator utilizzando come sorgente una lampada con anodo di Cu, la quale garantisce una λ caratteristica di 0,154060nm. L'analisi è stata condotta in geometria θ -2 θ impostando i seguenti parametri:

- range 2 θ : 30°-100°
- step: 0,03°
- velocità: 30s/step

Sono stati analizzati i campioni da 550°C a 1150°C e gli spettri ottenuti sono riassunti in Figura 46. L'identificazione dei picchi è avvenuta mediante confronto con il database del programma di elaborazione degli spettri in nostro possesso unitamente ai dati raccolti in letteratura.

La struttura CFC è confermata chiaramente per tutti i campioni analizzati.

A 550°C e 650°C questa è l'unica fase rilevata in quanto, seppur tramite microscopia sia stata confermata la presenza di una finissima precipitazione a bordo grano, la sua quantità rimane al di sotto del limite di rilevabilità della tecnica XRD.

A partire dai 750°C, con l'inizio della ricristallizzazione, oltre alla matrice si possono

osservare anche i picchi di diffrazione tipici della fase σ insieme ad altri precipitati come $\text{Cr}(\text{Fe},\text{Co},\text{Mn},\text{Ni})\text{N}$ e $\text{Cr}(\text{Fe},\text{Co},\text{Mn},\text{Ni})_2\text{N}$.

L'intensità di questi picchi di diffrazione e di quelli della fase σ è molto bassa. Ciò avviene in quanto l'intensità è direttamente proporzionale alla frazione volumetrica della fase indagata e all'orientazione dei suoi piani reticolari. A causa della difficoltà di ottenimento di campioni adatti a quest'analisi dalla materia prima a disposizione, è stato possibile testare solo piccole quantità di materiale. Ciò non ha permesso la presenza di un elevato volume di seconda fase all'interno dell'area di scan, andando inevitabilmente ad abbassare il segnale ottenuto.

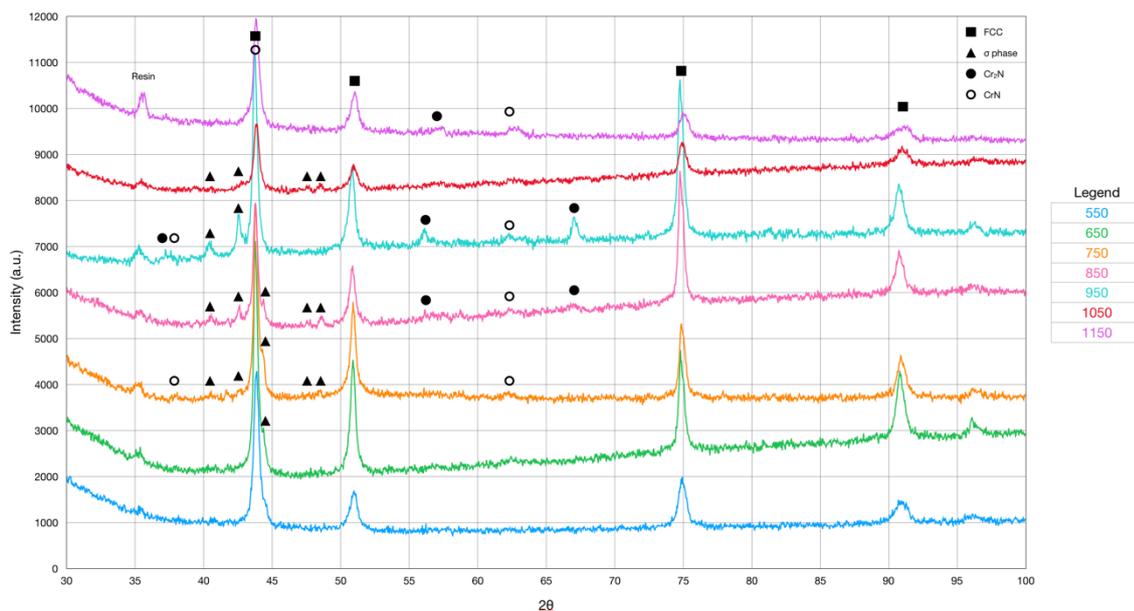


Figura 46: Spettri XRD dei campioni trattati termicamente tra 550°C e 1150°C

Tra gli 850°C e i 1050°C risultano più evidenti anche i contributi delle seconde fasi: in accordo con l'analisi DSC infatti è questo l'intervallo di temperature più interessato dai fenomeni precipitativi, che comportano un significativo incremento di numero e dimensioni di questi precipitati.

Raggiunti i 1150°C non è più presente il contributo della fase σ in quanto viene solubilizzata all'interno della matrice FCC. Permangono invece tracce dei nitruri complessi in quanto la loro velocità di solubilizzazione è molto bassa, ed evidentemente 25 ore di trattamento non sono state sufficienti per il completamento del processo.

3.5 Microdurezze Vickers

Per valutare le proprietà meccaniche si è operato andando a misurare una delle principali proprietà dei metalli che consiste nella durezza, definita come la resistenza alla deformabilità plastica. Questa oltre ad essere influenzata dalla composizione e dalla microstruttura, può dare informazioni su duttilità, plasticità, stato di deformazione, tenacità e resistenza a trazione e compressione.

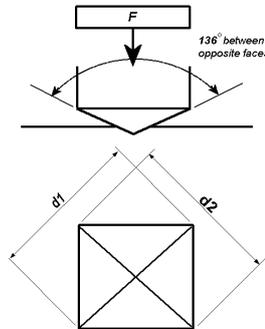


Figura 47: Schema di un indente con relativa impronta

La prova di durezza Vickers consiste nell'indentazione superficiale del campione mediante un penetratore di diamante a forma di piramide a base quadrata con un angolo alla sommità di 136° (Figura 47), il quale viene fatto calare sul campione e vi applica il carico desiderato F per un certo periodo di tempo, nel nostro caso 15 secondi. Una volta rialzato il penetratore viene misurata la diagonale d dell'impronta ottenuta, e mediante l'equazione (3) viene calcolata la durezza Vickers.

$$(3) \quad HV = 1,8544 \cdot \frac{F[Kg]}{d^2[mm^2]}$$

Per effettuare le misure di microdurezza Vickers è stato utilizzato un indente VOLPERT e applicato un carico di 100g. In Figura 48 è riportato l'andamento dei valori medi calcolati su una base di 5 indentazioni per campione.

Per via delle dimensioni estremamente piccole di grani ricristallizzati e precipitati, non è stato possibile differenziare le fasi analizzate e sono state quindi fatte impronte tali da rispecchiare il comportamento della lega nella sua interezza.

La microdurezza aumenta considerevolmente in seguito alla deformazione plastica imposta sulla struttura CFC dell'as cast: l'incrudimento è infatti il più significativo meccanismo di rinforzo per le leghe non allotropiche, e determina un aumento del valore di microdurezza del 50% rispetto all'as cast ottenuto mediante SLM e del 100% rispetto alla stessa lega ottenuta tramite fusione classica.

Tra i 450°C e i 550°C l'incremento di durezza è funzione dell'incrudimento, che non risulta ancora cancellato alle temperature in discussione, e della precipitazione finissima dei germi di fase σ , ancora troppo piccoli per essere rilevabili, ma che permettono ugualmente un piccolo rinforzo meccanico (Orowan).

A 650°C, in corrispondenza dello sblocco dell'attività di σ osservato via DSC, comincia invece una precipitazione più intensa, con conseguente deplezione di Cr dalla matrice, che insieme determinano un crollo delle proprietà resistenziali. A questa temperatura, più vicina a quella di ricristallizzazione, anche il movimento dislocativo risulta favorito, andando gradualmente ad annullare l'effetto di rinforzo determinato dall'incrudimento.

A 750°C abbiamo poi la ricristallizzazione completa del campione, che in questo momento possedendo una microstruttura estremamente fine ed una precipitazione a bordo grano di dimensioni confrontabili, ottiene un tangibile effetto di rinforzo rispetto all'as cast, ma comunque inferiore in confronto al contributo dato dall'incrudimento.

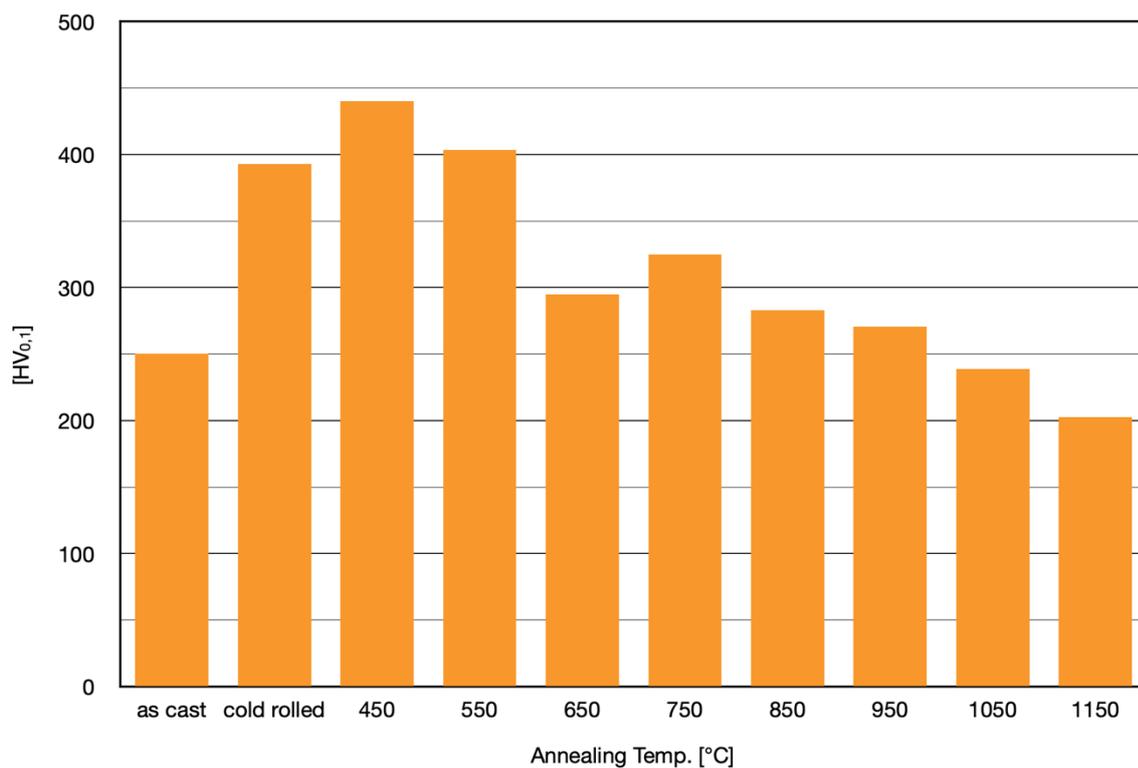


Figura 48: Microdurezze Vickers dei campioni di HEA pre e post trattamento termico

Continuando ad aumentare la temperatura si ha un graduale aumento delle dimensioni dei grani ricristallizzati, che vedono anche calare il tenore di Cr all'interno della matrice in favore della precipitazione delle seconde fasi. Queste ultime, crescendo in quantità e dimensione, determinano un ulteriore fonte di fragilimento causando un graduale calo della microdurezza. Il movimento dislocativo risulta inoltre ormai totalmente sbloccato, rendendo inefficace il rinforzo dovuto al bordo grano.

Infine arrivati a 1150°C la fase σ viene risolubilizzata all'interno della matrice, lasciando solamente sottili tracce a bordo grano. La composizione della matrice ritorna quasi perfettamente equimolare e le sue proprietà meccaniche assumono il più basso valore osservato, esattamente uguale all'HEA ottenuto mediante fusione per induzione, con un significativo calo della microdurezza rispetto all'as cast per SLM.

Capitolo 4- Conclusioni

L'attività di tesi si è conclusa avendo in parte risposto ai quesiti che ci eravamo posti all'inizio sull'effettiva stabilità alle medio alte temperature della spesso citata lega di Cantor prodotta per Selective Laser Melting, ovvero una lega CFC ad alta entropia composta da CoCrFeMnNi equimolari preparata utilizzando una tecnologia appartenente all'Additive Manufacturing.

È stato verificato come nell'intervallo tra 450°C e 1050°C questa diventi sempre più instabile, mostrando la possibilità di precipitazioni molto complesse se sottoposta a tempi di trattamento abbastanza lunghi.

Al di sotto della temperatura di ricristallizzazione, fino a 650°C, può subire un effetto positivo sulle proprietà meccaniche dovuto ad una precipitazione estremamente fine, ma dai 750°C ai 1050°C lo sviluppo di fase σ e nitruri di Cromo complessi determinano un sempre più importante fragilimento. Solamente oltre i 1150°C la situazione ritorna stabile riformando la monofase iniziale.

Inoltre si è dimostrato come la deformazione plastica, e conseguentemente lo stato tensionale interno della lega, siano fattori molto importanti per la precipitazione di σ .

L'uso della tecnica SLM ha poi portato alla luce la questione dell'interazione dell'Azoto con la lega ad alta entropia in oggetto ed in particolar modo con le sue seconde fasi. Risulta infatti decisiva la tecnologia di produzione e la sua modalità di utilizzo nella determinazione delle proprietà dello stampato e del suo comportamento in temperatura.

Sfortunatamente non è stato possibile operare una completa caratterizzazione dei precipitati e quindi capire i meccanismi di precipitazione e solubilizzazione di queste fasi, che sarà però necessaria qualora si voglia utilizzare l'HEA in oggetto per utilizzi ingegneristici.

Bibliografia

1. B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Mater. Sci. Eng. A 375-377 213-218 (2004)
2. J.-W. Yeh, et al., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*, Adv. Eng. Mater. 6, 299-303 (2004)
3. Ming-Hung Tsai & Jien-Wei Yeh, *High-Entropy Alloys: A Critical Review*, Materials Research Letters, 2:3, 107-123 (2014)
4. Yong Zhang, Yun Jun Zhou, Jun Pin Lin, Guo Liang Chen and Peter K. Liaw, *Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys*, ADVANCED ENGINEERING MATERIALS 10, No. 6 (2008)
5. X. Yang, Y. Zhang, *Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys*, Materials Chemistry and Physics 132, 233–238 (2012)
6. Z.G. Zhu , K.H. Ma, Q. Wang, C.H. Shek, *Compositional dependence of phase formation and mechanical properties in three CoCrFeNi-(Mn/Al/Cu) high entropy alloys*, Intermetallics 79,1–11 (2016)
7. Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Dhiraj Catoor, Edwin H. Chang, Easo P. George, Robert O. Ritchie, *A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications*, Science vol. 345 (2014)
8. S.Q. Xia, M.C. Gao, Y. Zhang, *Abnormal temperature dependence of impact toughness in Al_xCoCrFeNi system high entropy alloys*, Materials Chemistry and Physics xxx 1-9 (2017)
9. Keli V.S. Thurston, Bernd Gludovatz, Anton Hohenwarter, Guillaume Laplanche, Easo P. George, Robert O. Ritchie, *Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high entropy alloy CrMnFeCoNi*, Intermetallics 88, 65–72 (2017)
10. Dongyue Li, Chengxin Li, Tao Feng, Yidong Zhang, Gang Sha, John J. Lewandowski, Peter K. Liaw, Yong Zhang, *High-entropy Al_{0.3}CoCrFeNi alloy fibers with high tensile strength and ductility at ambient and cryogenic temperatures*, Acta Materialia 123, 285-294 (2017)
11. *Materials Data Book*, Cambridge University Engineering Department (2003)
12. J. Kang, F.C. Zhang, *Deformation, fracture, and wear behaviours of C+N enhancing alloying austenitic steels*, Materials Science & Engineering A 558, 623–631 (2012)

13. F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kubenová, D. Raabe, G. Eggeler, E.P. George, *Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures*, *Acta Materialia* 112, 40-52 (2017)
14. W. Zhou, L.M. Fu, P. Liu, X.D. Xu, B. Chen, G.Z. Zhu, X.D. Wang, A.D. Shan, M.W. Chen, *Deformation stimulated precipitation of a single-phase CoCrFeMnNi high entropy alloy*, *Intermetallics* 85, 90-97 (2017)
15. Duancheng Ma, Mengji Yao, K.G. Pradeep, Cemal C. Tasan, Hauke Springer, Dierk Raabe, *Phase stability of non-equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloys*, *Acta Materialia* 98, 288–296 (2015)
16. B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter, *Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation*, *Acta Materialia* 96, 258–268 (2015)
17. Linlin Li, Zhiming Li, Alisson Kwiatkowski da Silva, Zirong Peng, Huan Zhao, Baptiste Gault, Dierk Raabe, *Segregation-driven grain boundary spinodal decomposition as a pathway for phase nucleation in a high-entropy alloy*, *Acta Materialia* 178, 1-9 (2019)
18. Z.G. Zhu, K.H. Ma, X. Yang, C.H. Shek, *Annealing effect on the phase stability and mechanical properties of $(\text{FeNiCrMn})_{(100-x)}\text{Co}_x$ high entropy alloys*, *Journal of Alloys and Compounds* 695, 2945-2950 (2017)
19. Juliusz Da browa, Marek Zajusz, Witold Kucza, Grzegorz Cie_slak, Katarzyna Berent, Tomasz Czeppe, Tadeusz Kulik, Marek Danielewski, *Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys*, *Journal of Alloys and Compounds* 783, 193-207 (2019)
20. G. Laplanche, S. Berglund, C. Reinhart, A. Kostka, F. Fox, E.P. Georg, *Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys*, *Acta Materialia* 161, 338-351 (2018)
21. Ziyong Li, Liming Fu, Han Zheng, Rui Yu, Lifeng Lv, Yanle Sun, Xianping Dong, Aidang Shan, *Effect of Annealing Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of a Severe Cold-Rolled FeCoCrNiMn High-Entropy Alloy*, *Metallurgical and material transactions A*, Volume 50A, 3223-3237 (2019)
22. Ming-xing REN, Bang-sheng LI, Heng-zhi FU, *Formation condition of solid solution type high-entropy alloy*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 23 991-995

- (2013)
23. Mathilde Laurent-Brocq, Alfiya Akhatova, Loïc Perrière, Siham Chebini, Xavier Sauvage, Eric Leroy and Yannick Champion, *Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy*, Acta Materialia 88, 355–365 (2015)
 24. Paul Wilson, Robert Field, Michael Kaufman, *The use of diffusion multiples to examine the compositional dependence of phase stability and hardness of the Co-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloy system*, Intermetallics 75, 15-24 (2016)
 25. Aijun Zhang, Jiesheng Han, Junhu Meng, Bo Su, Pengde Li, *Rapid preparation of AlCoCrFeNi high entropy alloy by spark plasma sintering from elemental powder mixture*, Materials Letters 181, 82–85 (2016)
 26. X. C. Wang, T. Laoui, J. Bonse, J. P. Kruth, B. Lauwers, L. Froyen, *Direct Selective Laser Sintering of Hard Metal Powders: Experimental Study and Simulation*, Advanced Manufacturing Technology 19, 351–357 (2002)
 27. E.O. Olakanmi, R.F. Cochrane, K.W. Dalgarno, *A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure and properties*, Progress in Material Science 74, 401-477 (2015)
 28. G.M. Paolucci, *Lezioni di Metallurgia per la laurea in Ingegneria Meccanica Vol I*, Edizioni Libreria Progetto Padova (2002)
 29. R.F.A. Jargelius-Pettersson, S. Hertzman, P. Szakalos, and P.J. Ferreira: *Proc. Conf. Duplex Stainless Steels '94*, Glasgow, Scotland, pp. 461–72 (1994)
 30. J. Liao: *ISIJ Int.*, vol. 41, pp. 460–67 (2001)
 31. Fabrizio Tarterini, Iuri Boromei, *Microscopi SEM: elettronici per osservazioni approfondite*, LAB Il Mondo del Laboratorio Aprile 2011
 32. Hamed Shahmir, Tayebeh Mousavi, Junyang He, Zhaoping Lu, Megumi Kawasaki, Terence G. Langdon, *Microstructure and properties of a CoCrFeNiMn high-entropy alloy processed by equal-channel angular pressing*, Materials Science & Engineering A 705, 411–419 (2017)
 33. Young-Kyun Kim, Jungho Choe, Kee-Ahn Lee, *Selective laser melted equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Microstructure, anisotropic mechanical response, and multiple strengthening mechanism*, Journal of Alloys and Compounds 805, 680-691 (2019)
 34. Ruidi Li, Pengda Niu, Tiechui Yuan, Peng Cao, Chao Chen, Kechao Zhou, *Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property*, Journal

- of Alloys and Compounds 746, 125-134 (2018)
35. Gang Qin, Zibo Li, Ruirun Chen, Huiting Zheng, Chenlei Fan, Liang Wang, Yanqing Su, Hongsheng Ding, Jingjie Guo, Hengzhi Fu, *CoCrFeMnNi high-entropy alloys reinforced with Laves phase by adding Nb and Ti elements*, Journal of Materials Research Volume 34 Issue 6 (2019)
 36. You Bin Kang, Sang Hoon Shim, Kap Ho Lee & Sun Ig Hong, *Dislocation creep behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures*, Materials Research Letters, 6:12, 689-695 (2018)
 37. Fuxing Ye, Zhipeng Jiao, Yu Yang, *Effect of medium temperature precipitation phase and Mn element diffusion mechanism on high temperature oxidation process of repair and remanufacture CoCrFeMnNi high-entropy alloy cladding*, Mater. Res. Express 6, 056521 (2019)
 38. M.V. Klimova, D.G. Shaysultanov, S.V. Zherebtsov, N.D. Stepanov, *Effect of second phase particles on mechanical properties and grain growth T in a CoCrFeMnNi high entropy alloy*, Materials Science & Engineering A 748, 228–235 (2019)
 39. Kaisheng Minga, Xiaofang Bia, Jian Wang, *Microstructures and deformation mechanisms of Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ alloys*, Materials Characterization 134, 194–201 (2017)
 40. M. Vaidya, K. Guruvadyathri, B.S. Murty, *Phase formation and thermal stability of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi equiatomic high entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds 774, 856-864 (2019)
 41. Wei Xiong, Peter Hedström, Malin Selleby, Joakim Odqvist, Mattias Thuvander, Qing Chen, *An improved thermodynamic modeling of the Fe–Cr system down to zero kelvin coupled with key experiments*, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry 35, 355–366 (2011)
 42. J.-M. Joubert, *Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase*, Progress in Materials Science 53, 528–583 (2008)
 43. Jean-Marc Joubert, Jean-Claude Crivello, *Non-Stoichiometry and Calphad Modeling of Frank-Kasper Phases*, Applied Sciences 2, 669-681 (2012)