

Sintesi assistita da microonde per ottenere leghe ad alta entropia a diverso tenore di alluminio

a cura di: E. Colombini, R. Rosa, L. Trombi, P. Veronesi

In questo studio si è analizzato l'effetto della variazione del contenuto di alluminio nella sintesi e microstruttura della lega ad alta entropia di composizione: FeCoNiCrAl_x , dove x può assumere i valori $x=1, 1.5, 2, 3$. Il ruolo atteso dell'alluminio durante la sintesi è di creare una fase liquida che acceleri le reazioni, che altrimenti avverrebbero unicamente allo stato solido, mentre i rimanenti elementi comprendono almeno un elemento ferromagnetico per migliorare l'assorbimento delle microonde durante la sintesi. Dalle caratterizzazioni effettuate si evince che all'aumentare del contenuto di alluminio si ottengono leghe composizionalmente più omogenee, una promozione della struttura cristallina CCC e l'aumento della durezza media. La lega equimolare FeCoNiCrAl è stata poi confrontata con la lega FeCoNiCuAl . Dalla diffrazione è possibile vedere la tendenza della lega di spostarsi verso una struttura cristallina CFC, grazie alla presenza di rame.

INTRODUZIONE

L'applicazione di microonde alla sinterizzazione di compatti verdi metallici è un campo di ricerca relativamente nuovo, ma che conta già alcune realizzazioni, soprattutto nel campo del metallo duro [1]. Come dimostrato in lavori precedenti dagli autori [2] e [3], la tecnologia a microonde ha delle buone potenzialità produttive quando applicata alle metallurgia della polveri, grazie alla sua capacità di superare i limiti delle tradizionali tecniche di produzione. Negli ultimi decenni sono state sviluppate molte leghe metalliche per un'ampia gamma di applicazioni industriali. La maggior parte delle leghe è basata su uno o due elementi predominanti, per esempio leghe ferrose o intermetallici. In accordo con la teoria metallurgica, la presenza di più elementi in un sistema può determinare la formazione di diversi precipitati, i quali, se da un lato permettono di raggiungere complesse microstrutture, dall'altro possono causare una diminuzione di alcune proprietà della lega stessa. Le leghe ad alta entropia presentano interessanti proprietà meccaniche e termiche, e controllabili a seconda della composizione [4]. Tuttavia, l'aspetto veramente peculiare di queste leghe è quello di formare soluzioni solide, con scarsa o nulla presenza di intermetallici e composti secondari [5-6].

Per questo motivo Yen [7] sviluppò sistemi ad alta entropia (High Entropy Alloys - HEAs) ovvero sistemi formati dalla combinazione di almeno 5 elementi metallici, ciascuno in percentuali atomiche dal 5% al 35% e che ricadono in un determinato campo di valori di grandezze termodinamiche. Le soluzioni solide così formate risultano più stabili delle convenzionali strutture CCC o CFC dal momento che formano nano precipitati e fasi amorfe grazie all'elevata entropia di miscela. Le HEAs hanno ricevuto molta attenzione [8] [9] per le interessanti proprietà quali resi-

stenza ad elevata temperatura, buone proprietà meccaniche e magnetiche, nonché di resistenza all'usura e resistenza alla corrosione. In generale le proprietà dipendono dalla composizione relativa della HEA all'interno del sistema, come dimostrano i diversi sistemi studiati in letteratura, per esempio: FeSiBAlN [9], TaNbHfZrTi [10] $\text{Nb}_{25}\text{Mo}_{25}\text{Ta}_{25}\text{W}_{25}$ e $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ [11] $\text{Al}_x(\text{TiVCrMnFeCoNiCu})_{100-x}$ [12] $\text{Mn}_{25}\text{Fe}_x\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{(50-x)}$ [13]. In questo studio sono stata esaminata leghe ad alta entropia, del tipo FeCoNiCrAl_x , la più investigata in letteratura [14]. In questi composti l'entropia risulta massima nelle composizioni equiatomiche ed aumenta al crescere del numero degli elementi, cosa che rende difficile la formazione di intermetallici, mentre per evitare la formazione di fase amorfa si possono scegliere elementi con differenza di dimensione atomica elevata [15].

Molti lavori [16][17][18][19][20] studiano leghe ad alta entropia ottenute aggiungendo rame alla precedente, ovvero leghe della famiglia di Fe-Co-Ni-Cr-Al-Cu. Alcuni lavori [21] hanno approfondito l'effetto del rapporto molare fra Cu e Al nella composizione $\text{FeCoCrNiAl}_x\text{Cu}_{1-x}$ (con $x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ e 1), altri [19][20] si sono focalizzati sulla sola variazione della concentrazione di Al nella FeCoNiCrCuAl_x .

Tutte queste composizioni sono preparate attraverso la fusione ad arco in atmosfera protettiva di Ar, che risulta essere uno dei più diffusi processi tecnologici. Tutti i risultati evidenziano la distorsione del reticolo all'aumentare del contenuto di alluminio. In particolare mostrano come la lega esibisca una struttura cristallina semplice CFC per $x<0.5$, bifasica (CFC-CCC) per $x=0.8$, mentre per $x>1$ si ha una decomposizione spinodale e infine per $x=2.8$ si passa ad una struttura monofasica CCC. In particolare si riscontra come Co, Cu, Ni siano promotori di CFC, mentre Al e Cr promuovano la struttura cristallina CCC.

Le distorsioni indotte sul reticolo cristallino dalla presenza di atomi con diversi raggi atomici determinano una variazione delle proprietà meccaniche: in particolare leghe CFC mostrano un'elevata plasticità mentre al mutare della struttura cristallina verso una CCC si ha aumento della resistenza meccanica con conseguente diminuzione della plasticità.

Altre ricerche, in analogia con la presente, si sono focalizzate sull'effetto della variazione del contenuto di alluminio in assenza di rame: FeCoNiCrAl_x (con $0 < x < 2$) [17] e [18], ottenuta sempre per fusione in arco in vuoto. I risultati confermano la variazione del reticolo cristallino all'aumentare del contenuto di alluminio: da CFC ad un sistema bifase CCC-CFC per poi passare di nuovo a una fase unica, CCC. Non hanno invece approfondito il ruolo dell'alluminio nel processo di sintesi, poiché la sintesi in forno ad arco di fatto maschera gli eventi esotermici che invece sono apprezzabili in un processo di riscaldamento più lento.

In letteratura, diverse tecniche sono state sfruttate per sintetizzare HEAs [22]. Alcune passano attraverso lo stato liquido (fusione ad arco, induzione), altre dallo stato solido (alligazione meccanica e metallurgia delle polveri) oppure da processi elettrochimici (di solito per rivestimenti). L'alligazione meccanica richiede lunghi tempi di processo (solitamente superiori alle 60 h) al fine di ottenere una HEA [23][24][25][26][27], sotto forma di polvere. La fusione ad arco risulta essere una fra le tecnologie più promettenti grazie al basso tempo di alligazione (alta densità di energia sul carico, ridotta contaminazione dall'ambiente circostante) efficienza di raffreddamento (crogioli raffreddati ad acqua per aumentare le velocità di raffreddamento) e capacità di operare in atmosfera controllata. Essa però risulta poco appropriata per elementi con bassa temperatura di fusione e di evaporazione in quanto non è in grado di garantire la composizione chimica finale della lega stessa, causa maggiore volatilità di alcuni elementi. In questi casi il riscaldamento per induzione può risultare più adatto.

Il riscaldamento a microonde di compatti di polveri è noto [28] ma recentemente ha trovato diverse applicazioni sia nel campo della metallurgia delle polveri [29] sia della metallurgia primaria [30] [31]. Le stesse condizioni della fusione ad arco, quali basso tempo di alligazione, raffreddamento rapido ed atmosfera controllata, possono essere raggiunte sfruttando campi elettromagnetici ad alta frequenza. Pertanto la possibilità di raggiungere densità di potenza elevate operando in ambienti relativamente freddi e con atmosfera protetta al fine di riscaldare selettivamente il carico esaudisce le richieste necessarie per preparare HEAs. I contributi scientifici in questo ambito sono alquanto limitati [32].

Da alcuni degli autori in passato sono stati preparati attraverso la metallurgia delle polveri assistita da microonde: intermetallici [33], FGMs [34] e brasature fra materiali dissimili [35]. Il vantaggio di applicare le microonde in caso di sistemi reattivi risiede inoltre nella rapidità di iniziazione della reazione [36] e nella possibilità di controllare sia la microstruttura finale dei prodotti [37] sia la velocità di raffreddamento dopo sintesi, specialmente in presenza di reagenti o prodotti ferromagnetici

alle temperature di processo [38]. Pertanto scopo del presente lavoro è valutare la sintesi a microonde di compatti di leghe ad alta entropia sfruttando la metallurgia delle polveri per superare i limiti del tradizionale processo ad arco. Le coppie Ni-Al, Co-Al e Fe-Al nella miscela scelta FeCoNiCrAl, grazie alla loro forte esotermicità durante la sintesi, permettono alla reazione, una volta innescata, di autosostenersi aumentando rapidamente la temperatura del carico. In questo studio sono state analizzati diversi rapporti molari di alluminio in modo da valutare l'efficienza della reazione durante la sintesi della lega equiatomica FeCoNiCrAl. Essa è stata quindi confrontata con la lega FeCoNiCuAl al fine di valutare l'effetto della aggiunta di Cu, promotore della struttura CFC nella lega.

MATERIALI E METODI

In questo lavoro sono state preparate HEA della famiglia di FeCoNiCrAl a diverso tenore di alluminio. Il compatto di polveri metalliche è stato scelto includendo almeno un elemento ferromagnetico (Fe, Co, Ni) e almeno una coppia altamente reattiva come Al-Ni e Al-Fe con lo scopo di migliorare la generazione di calore data sia dal contributo del campo elettromagnetico (riscaldamento microonde) sia dalla reazione esotermica (sintesi per combustione). Le polveri utilizzate come reagenti sono:

- Fe 97,0% purezza, dimensione particelle inferiore a 44 µm - Sigma-Aldrich
- Co 99,8% purezza, dimensione particelle inferiore a 2 µm - Alfa Aesar
- Ni 99,7% purezza, dimensione particelle inferiore a 5 µm - Sigma-Aldrich
- Cr 99,0% purezza, dimensione particelle inferiore a 44 µm - Alfa Aesar
- Al 99,0% purezza, dimensione particelle inferiore a 75 µm - Sigma-Aldrich
- Cu 99,0% purezza, dimensione particelle inferiore a 10 µm - Sigma-Aldrich

Sono state pesate le polveri al fine di ottenere le seguenti leghe ad alta entropia: FeCoNiCrAl, FeCoNiCrAl_{1,5}, FeCoNiCrAl₂, FeCoNiCrAl₃, FeCoNiCuAl. Le miscele di polveri sono state mescolate in vuoto in giara di Al₂O₃ per circa 30 minuti. Sono quindi stati pressati 6 g di polvere con pressa uniaassiale a 400 MPa al fine di formare dei cilindri di diametro 20 mm.

La sintesi è stata realizzata mediante irraggiamento con microonde a frequenza di 2.45 GHz, in applicatore a modo singolo TE10n, ricavato all'interno di una guida d'onda a sezione rettangolare WR-340. La distribuzione del campo elettromagnetico nella cavità è controllata da un pistone. La scelta dell'applicatore a modo singolo è dovuta alla possibilità di esporre il carico in una ragione di predominanza della componente elettrica del campo elettromagnetico, anche se entrambi i contributi, magnetico ed elettrico, influenzano il riscaldamento dello stesso, come dimostrato in precedenti lavori degli autori [36] [38].

Per evitare l'eccessiva ossidazione delle polveri un flussaggio

Attualità industriale

di Ar (20NmL/min) è stato insufflato all'interno della cavità durante l'esperimento. La temperatura è controllata durante il processo attraverso un pirometro ottico (IKS-TI-09, Sitel control Srl, Milano, Italia) registrato a intervalli di 1 s.

I campioni così ottenuti sono stati analizzati mediante diffrazione a raggi X (XRD, X'Pert PRO PANalytical, Almelo, The Netherlands) con radiazione Cu-K α ($\lambda= 1.5405 \text{ \AA}$) al fine di verificare la formazione di una soluzione solida, mediante microscopio a scansione elettronica con sonda EDS (ESEM Quanta-200 Fei, Co, Hillsboro, OR, USA - EDS, INCA-350 Oxford Instruments) sono state analizzate le microstrutture e variazione composizionali in sezione sulle quali sono state quindi eseguite prove di micro durezza (Wolpert group 402 MVD instrument, Vickers 300g carico per 15 s. Infine sulla lega FeCoNiCuAl è stata effettuata una analisi termica, Netzsch STA 429 (CD) in elio con rampa di riscaldamento di 20°C/min.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Gli spettri ottenuti sono in accordo con quanto riportato in letteratura [16]. Tutte le leghe hanno reticolo CCC, come confer-

mato dal numero di VEC per questa lega [4][17]. L'intensità dei picchi di diffrazione decresce all'aumentare dell'eccesso di alluminio, il quale determina aberrazione nella struttura reticolare, causa l'elevata dimensione del raggio atomico di quest'ultimo (~1.4 Å) rispetto a tutti gli altri elementi (~1.2 Å).

Considerando l'entalpia di miscela di una lega binaria allo stato liquido[40]. Si dimostra che la combinazione fra alluminio e gli altri elementi è molto più forte rispetto agli altri elementi della lega [15]. I calcoli dei parametri caratteristici delle leghe analizzate sono riportati in Tab. 1 in accordo con quanto noto in letteratura [14] tutte le miscele ricadono nel range di definizione di soluzione solide (Tab. 2).

Fig. 1 (a-d) riporta il confronto fra la diffrazione dopo sola miscelazione delle polveri e dopo sinterizzazione mediante microonde. In accordo con letteratura [16] all'aumentare del contenuto di alluminio aumenta la durezza della lega, come mostrato nel grafico Fig. 2, ascrivibile alla maggiore distorsione reticolare dovuta alla maggiore presenza di atomi di Al.

Tab. 1 - Parametri caratteristici delle leghe alta entropia

x	δ	$\Delta H_{mix}[\text{kJ/mol}]$	$\Delta S_{mix}[\text{kJ/mol}]$	VEC	$T_m[\text{K}]$	Ω	ΔX
1	5.7	-12.32	13.38	7.2	1684	1.8	0.12
1.5	6.5	-14.26	13.25	6.8	1616	1.5	0.12
2	6.7	-15.42	12.98	6.5	1560	1.3	0.13
3	6.9	-16.40	12.26	6.0	1469	1.1	0.13

Tab. 2 - Intervalli di governabilità della stabilità di fase

	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}	δ
Soluzione Solida	$10 < \Delta S_{mix} < 19.5$	$-22 < \Delta H_{mix} < 7$	$0 < \delta < 8.5$
BMGs	$7 < \Delta S_{mix} < 14$	$-35 < \Delta H_{mix} < -8.5$	$\Delta > 9$

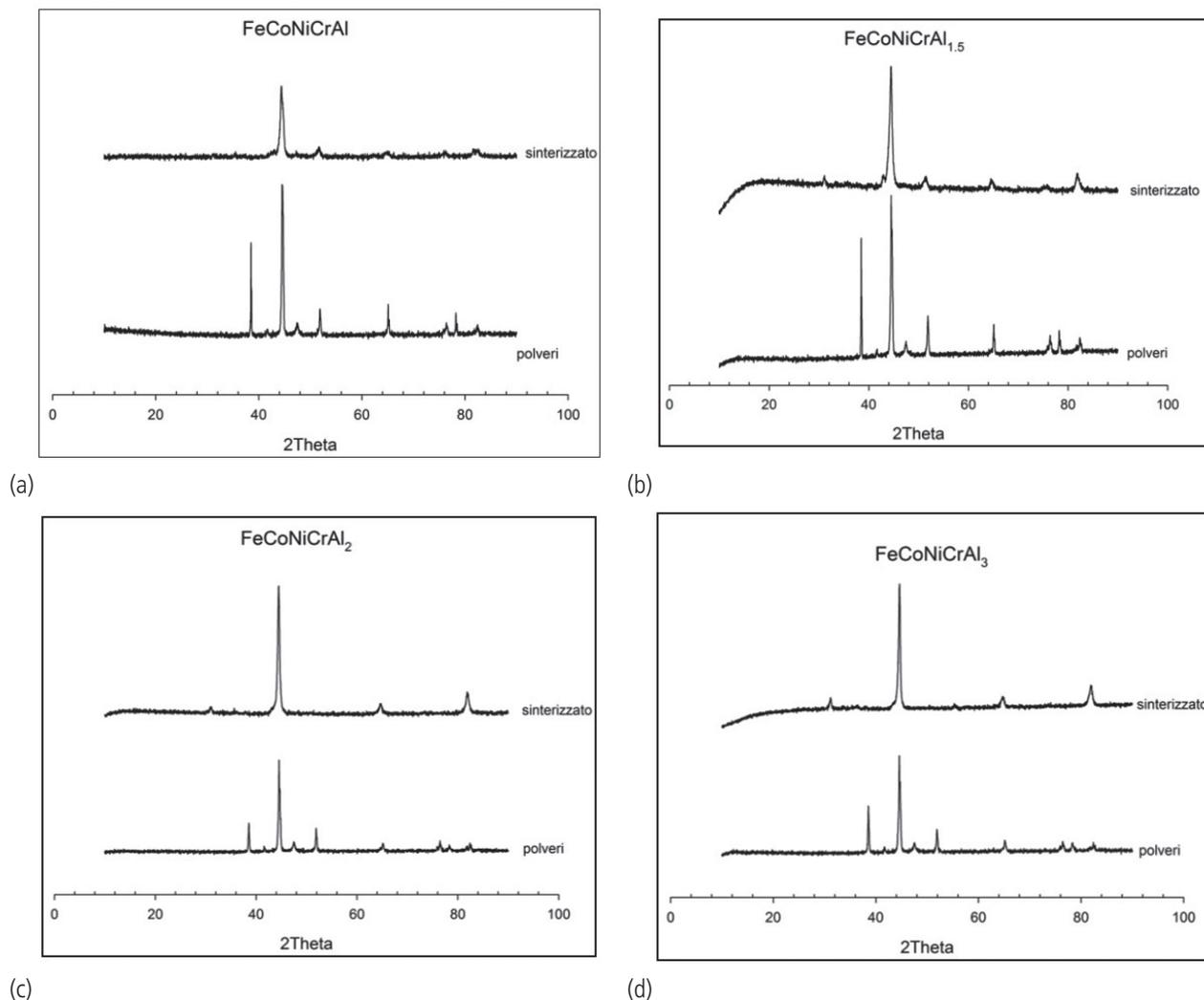


Fig. 1 - XRD delle HEA preparate- confronto fra miscela composto dopo macinazione e dopo sinterizzazione

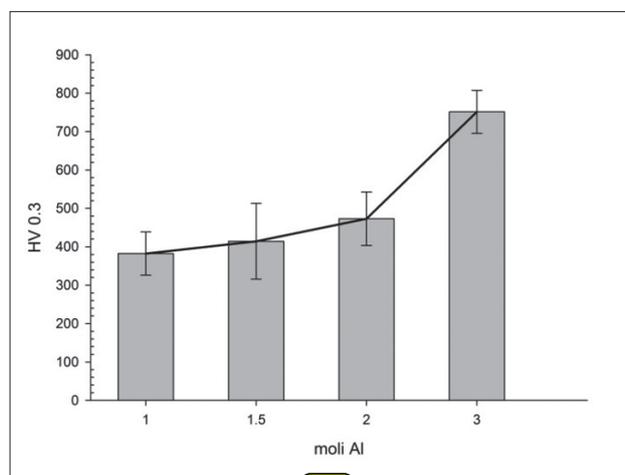


Fig. 2 - HV0.3 media al vaariar e del contenuto di moli di Al

Per ognuno dei campioni realizzati è stata acquisita la mappa di distribuzione degli elementi al fine di valutare l'effettiva omogeneizzazione della lega, come mostrato in Fig. 3. All'aumentare del contenuto di alluminio, la lega risulta essere maggiormente omogenea, questo molto probabilmente per il particolare processo di sintesi scelto, il quale sfrutta le reazioni fortemente esotermiche di Ni, Co e Fe con Al per generare il calore necessario al fine di consolidare il compatto di polveri. Si nota inoltre che per bassi tenori di alluminio si hanno matrici di HEA impoverite di alcuni elementi che circondano particelle parzialmente reagite di Fe e Cr, come mostrato da Fig. 4. D'altra parte, le polveri di questi due metalli sono quelle con maggiori dimensioni, e quindi le più lente a completare la reazione, essendo maggiore il percorso diffusivo da compiere. La Fig. 5 mostra la presenza di due fasi nella matrice, entrambe ricche di Co ma con diversa concentrazione di Al, che appare diffuso attraverso il bordo grano della polvere di partenza. Ciò conferma l'importanza della presenza della fase liquida per l'ottenimento di una HEA omogenea mediante la tecnica del riscaldamento a microonde.



Attualità industriale

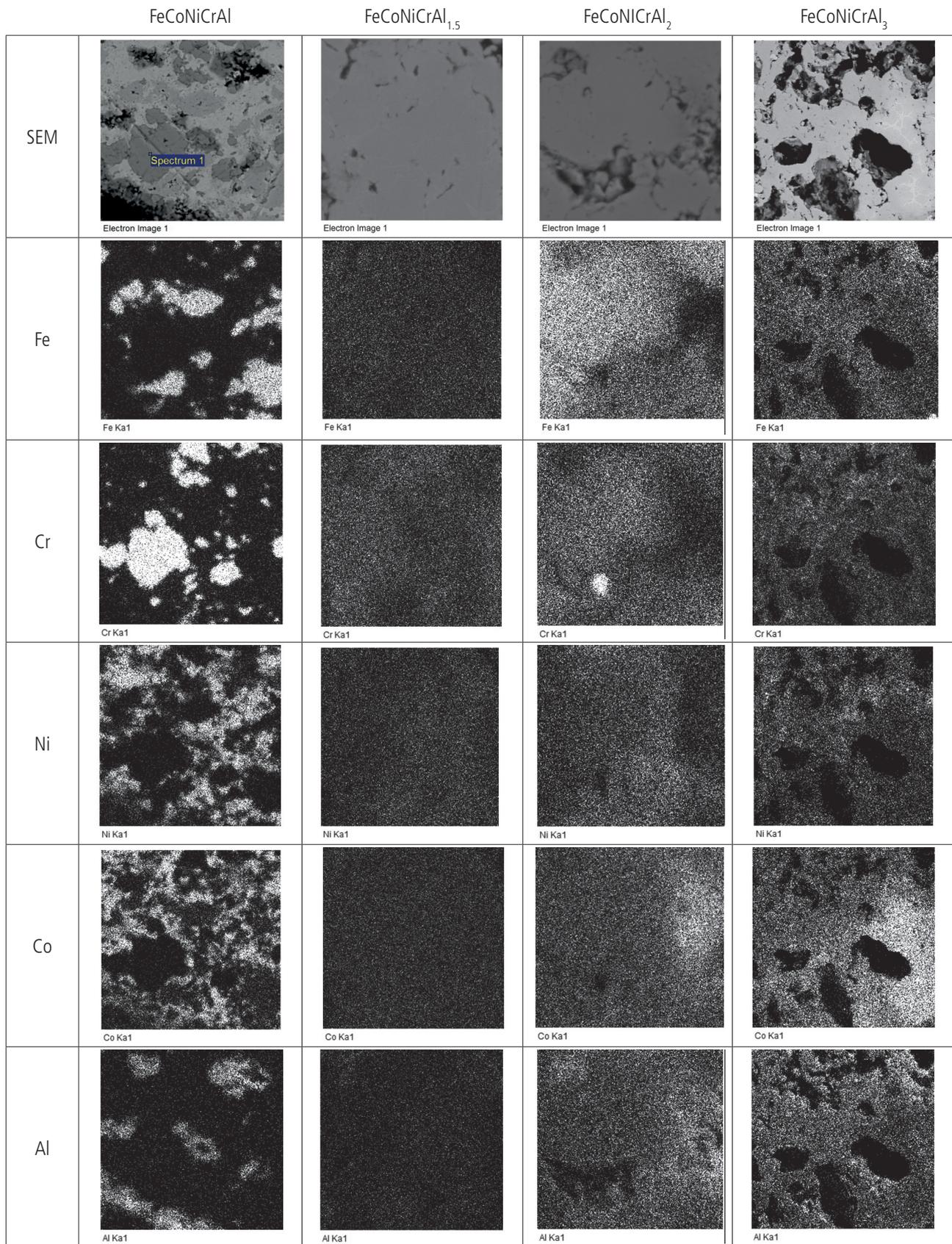
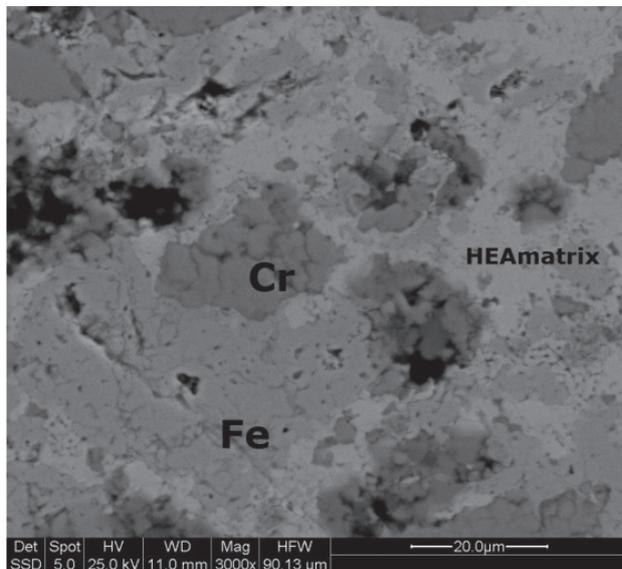
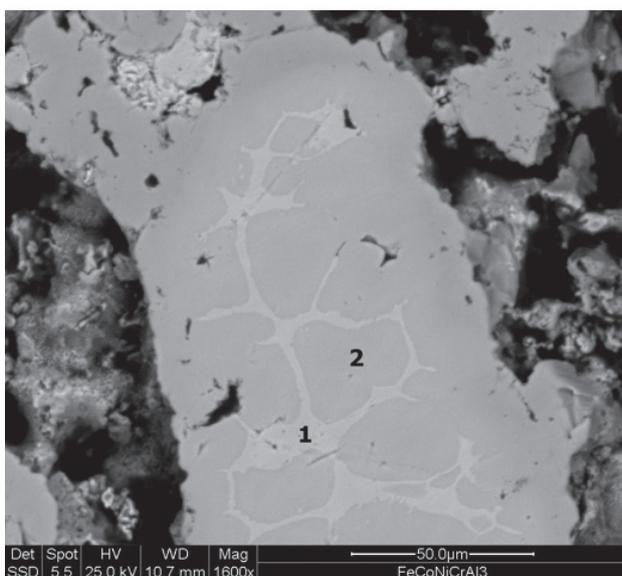


Fig. 3 - FeCoNiCrAl_x - mappa elementi



Analisi EDS	
Elemento	at. %
Al K	1.06
Cr K	6.21
Fe K	1.93
Co K	34.56
Ni K	56.25

Fig. 4 - FeCoNiCrAl Immagini BSE e analisi EDS



Analisi EDS	
Spettro 1	
Elemento	at. %
Al K	12.58
Cr K	14.02
Fe K	12.74
Co K	56.99
Ni K	3.66

Spettro 2	
Elemento	at. %
Al K	26.14
Cr K	7.24
Fe K	9.31
Co K	52.34
Ni K	4.97

Fig. 5 - FeCoNiCrAl3 - Immagine BSE - Analisi EDS

Tutti i campioni analizzati mostrano un'elevata porosità nonostante mantengano la loro forma iniziale. La presenza di fase liquida non essendo predominante permette infatti di non deformare significativamente il campione finale.

Si riportano in Fig. 6 i grafici sperimentali della variazione di temperatura durante la sinterizzazione. Si noti come all'aumentare del contenuto di alluminio la temperatura di reazione sia sempre più elevata, favorendo quindi una maggiore omogeneizzazione della lega. Per quanto riguarda la temperatura di inizio della reazione, cui corrisponde un rapido incremento della temperatura, il meccanismo ipotizzato è la fusione localizzata dell'alluminio

che in seguito reagisce con i rimanenti elementi. Essendo l'area di misura del pirometro relativamente estesa (3 mm²), essa non è in grado di apprezzare l'esistenza di zone surriscaldate (fornisce una temperatura mediata sulla zona), che invece appaiono evidenti all'osservazione ottica. L'apporto del calore di reazione è particolarmente evidente considerando anche la parte di raffreddamento delle curve, che mostrano una rapida diminuzione della temperatura successivamente all'evento esotermico. Dai grafici si nota inoltre come le microonde siano un metodo di sintesi estremamente veloce per ottenere leghe ad alta entropia.

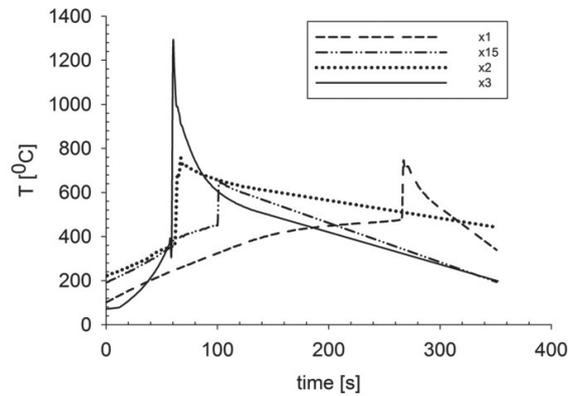


Fig. 6 - T vs t di FeCoNiCrAl_x al variare della concentrazione di Al

La lega equimolare FeCoNiCrAl è stata confrontata con FeCoNiCuAl. Da letteratura il rame determina una variazione della struttura cristallina [39] [6], portando il reticolo della lega ad alta entropia ad essere CCC+CFC, come confermato dalla diffrazione a raggi X (Fig. 7) e da letteratura [6][40]. Nonostante l'introduzione di un elemento più basso-fondete rispetto al Cr, la lega è

ancora parzialmente disomogenea (Fig. 8), questo probabilmente è da imputare alla formazione di una scarsa quantità di fase liquida (poco Al) e del minore apporto termico della reazione, in accordo con i risultati ottenuti con la lega equimolare. I valori di durezza misurati (HV0.3) sono in accordo con letteratura [6] come mostrato dal grafico di Fig. 9

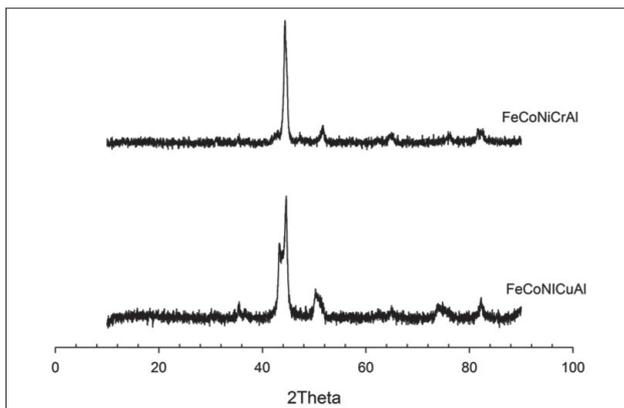


Fig. 7 - Confronto FeCoNiCuAl-FeCoNiCrAl

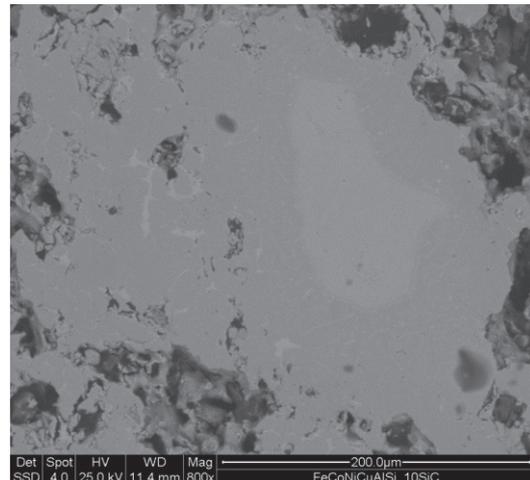


Fig. 8 - Immagine BSE

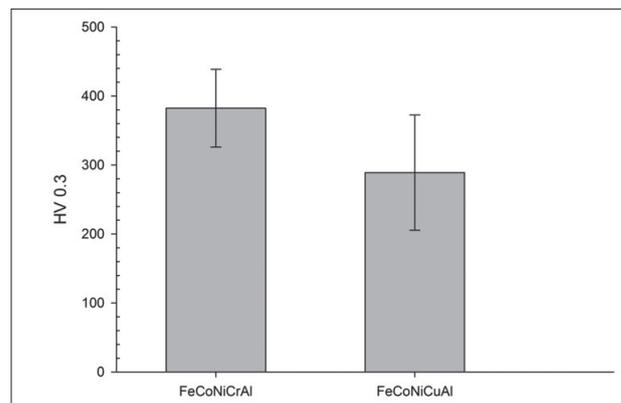


Fig. 9 - HV03- confronto FeCoNiCuAl-FeCoNiCrAl

CONCLUSIONI

Sono state sintetizzate e caratterizzate due composizioni di lega ad alta entropia FeCoNiCuAl e FeCoNiCrAl, quest'ultima realizzata con diversi tenori di alluminio ($x=1,1.5,2,3$). Tutte sono state ottenute da metallurgia delle polveri con sinterizzazione mediante microonde a frequenza ISM 2.45 GHz. I tempi di sintesi risultano molto inferiori rispetto a tecnologie convenzionali, come dimostrato dagli autori in precedenti lavori [40]. Le leghe a minore tenore di Al risultano disomogenee, in particolare si riconoscono particelle di Fe e Co solo parzialmente reagite, probabilmente a causa del alloro maggiore dimensione di partenza e dei tempi di sintesi estremamente brevi e a basse temperature, rispetto ai metodi fusori tradizionali. La non completa omogeneità delle leghe equimolari viene meno, in caso di sintesi a microonde, qualora si lavori in eccesso di alluminio, pur rimanendo negli intervalli composizionali ammessi per la formazione di HEAs. L'effetto dell'alluminio è da una parte di formare una abbondante fase liquida, estremamente reattiva, e dall'altra di permettere il completamento delle reazioni esotermiche con gli altri elementi. I tempi di sintesi risultano essere molto inferiori rispetto a tecnologie convenzionali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K. Rodiger, et al., Microwave. Sintering of Hard metals, *Int. J. Refractory Metals Hard Mater.*, 16 (1998), 409-416
- [2] Veronesi, P., et al., Microwave assisted synthesis of Si-modified Mn₂₅Fe_xNi₂₅Cu(50x) High Entropy Alloys, *Materials Letters* 162 (2016) 277-280
- [3] Veronesi, P., et al., Microwave-Assisted Preparation of High Entropy Alloys, *Technologies* 3 (2015) 182-197
- [4] Yang, X., Zhang, Y., Prediction of high-entropy stabilized solid solution in multi component alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 132 (2012)233-238
- [5] Jien-Wei, Y., Yu-Liang, C., Su-Jien Lin and Swe-Kai Chen, High-Entropy Alloys - A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 560 (2007) 1-9
- [6] C. Li et al., Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 475 (2009) 752-757
- [7] Yen et al., Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Advanced Engineering Materials*, 6 (5) (2004), pp. 299-303
- [8] Zuo T.T., et al., Effects of Al and Si addition on the structure and properties of CoFeNi Equal atomic ratio alloy, *Journal of Magnetism and magnetic Materials* 371, (2014), 60-68
- [9] Jian W., et al., Microstructure and magnetic properties of mechanically alloyed FeSiBAlNi(Nb) high entropy alloys, *Journal of Magnetism and magnetic Materials* 355, (2014), 58-64
- [10] Senkov, O.N., Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 6043-6048
- [11] Senkov, O.N., Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics* 19 (2011) 698e706
- [12] Zhou, Y.J., et al., Microstructure and compressive properties of multicomponent Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)100-x high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering A* 454-455 (2007) 260-265
- [13] Veronesi, P., et al., Microwave assisted synthesis of Si-modified Mn₂₅Fe_xNi₂₅Cu(50x) high Entropy alloys, *Materials Letters* 162 (2016) 277-280
- [14] Toda-Caraballo, I., Rivera-Diaz-del-Castillo, P.E.J., A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion, *Intermetallics* 71 (2016) 76-87.
- [15] Guo, S., Liu C.T., Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Progress in Natural Science: Material International* 21 (2011) 433-446
- [16] Li, C. et al, Effect of aluminium contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys, *Journal of Alloy and Compounds* 504S (2010) S515-S518
- [17] Hsuan-Ping C., et al., Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering: B*, vol. 163, 3, 2009, 184-189 Yih-Farn K., et al., Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 488 (2009) 57-64
- [18] Tung, C.-C., et al., On the element effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system, *Materials Letters* 61 (2007), 1-5
- [19] Chunh-Jin, T., et al., Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements, *METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A*, VOLUME 36A, APRIL 2005 881
- [20] Zhou L et al., Phase transformation induced by lattice distortion in multiprincipal component Co Cr Fe Ni Cuxal 1-x solid-solution alloys, *Applied Physics Letter* 92, 2008, 241917-1/4
- [21] Zhang, Y., et al., Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mat. Sci.* 2014 61, 1-93.
- [22] Zhiqiang, F., Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA-SPS technique, *Materials & Design*, Volume 44, February 2013, Pages 535-539
- [23] Sicong F. Weiping C., Zhiqiang F., Microstructure and mechanical properties of twinned Al_{0.5}CrFeNiCo_{0.3}Co_{0.2} high entropy alloy processed by mechanical alloying and spark plasma, *Materials & Design* (1980-2015), Volume 54, February 2014, Pages 973-979
- [24] Novák, P., et al., Powder metallurgy preparation of Al-Cu-Fe quasicrystals using mechanical alloying and Spark Plasma Sintering, *Intermetallics*, vol. 52, 2014, 131-137
- [25] Weiping, C., Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy, *Materials & Design*, vol. 51, 2013, 854-860

- [26] Zhang, K.B., Characterization of nanocrystalline CoCrFe-NiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 495, 1, 2010, 33-38
- [27] Roy, R.; Agrawal, D.; Cheng, J.; Gedevisishvili, S. Full sintering of powdered-metal bodies in a microwave field. *Nature* 1999, 399, 668-670.
- [28] Gupta, M.; Wong, E.W. *Microwaves and Metals*; John Wiley & Sons: Singapore, 2007.
- [29] Kingman, S.W. Recent developments in microwave processing of minerals. *Int. Mater. Rev.* 2006, 51, 1-12.
- [30] Yang, J.; Huang, M.; Peng, J. Electromagnetic fields. In *Microwave Heating for Metallurgical, Engineering*; Kwang, M.-H., Yoon, S.-O., Eds.; Nova Science Publishers Inc.: New York, NY, USA, 2013.
- [31] Teng, W.; Kong, J.; Bingxuan, C. Microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl high-entropy alloy prepared by microwave-assisted combustion synthesis. *Powder Metall. Technol.* 2011, 29, 435-438. (In Chinese)
- [32] Veronesi, P.; Rosa, R.; Colombini, E.; Leonelli, C.; Poli, G.; Casagrande, A. Microwave assisted combustion synthesis of non-equilibrium intermetallic compounds. *J. Microw. Power Electromagn. Energy* 2010, 44, 46-56.
- [33] Rosa, R.; Veronesi, P. Functionally graded materials obtained by combustion synthesis techniques: A review. In *Functionally Graded Materials*; Reynolds, N.J.M., Ed.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2012; Chapter 2, pp. 93-122. *Technologies* 2015, 3 196
- [34] Colombini, E.; Rosa, R.; Veronesi, P.; Cavallini, M.; Poli, G.; Leonelli, C. Microwave ignited combustion synthesis as a joining technique for dissimilar materials: Modeling and experimental results. *Int. J. Self Propag. High Temp. Synth.* 2012, 21, 25-31.
- [35] Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C. A review on combustion synthesis intensification by means of microwave energy. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 2013, 71, 2-18.
- [36] Veronesi, P.; Leonelli, C.; Poli, G.; Casagrande, A. Enhanced reactive NiAl coatings by microwave-assisted SHS. *COMPEL* 2008, 27, 491-499.
- [37] Rosa, R.; Veronesi, P.; Leonelli, C.; Corradi, A.B. Alternative Sintering Processes: Microwave (MW)-Assisted Combustion Synthesis of Micrometric Metallic Powders for the Preparation of Intermetallic-Based Materials. In *Proceedings of the PM2010 Powder Metallurgy World Congress*, Florence, Italy, 10-14 October 2010; The European Powder Metallurgy Association: Shrewsbury, UK, 2010.
- [38] Ming-Hung, T., Jien-Wei, Y., High entropy alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2014, vol. 2 (3), 107-123.
- [39] Zhuang, Y.X. Effect of annealing treatment on microstructures and mechanical properties of FeCoNiCuAl high entropy alloys, *Materials Science Engineering A* 572 (2013) 30-35
- [40] Veronesi, P., et al., MICROWAVE PROCESSING OF HIGH ENTROPY ALLOYS: A POWDER METALLURGY APPROACH, 15th International Conference on Microwave and High Frequency Heating AMPERE 2015, Krakow, Poland, September 14-17, 2015