

Valutazione e sviluppo di una lega ad alta entropia ottenuta per SLM

A. Garzoni, E. Colombini, R. Giovanardi, P. Veronesi, A. Casagrande, I. Todaro

Questo lavoro si inserisce nella ricerca di metodi di sintesi alternativi alla fusione ad induzione e ad arco per la realizzazione di leghe ad alta entropia (HEA). In particolare si valuta l'impiego di polveri meccanicamente alligate, che rendono flessibile il conseguimento di particolari composizioni di leghe. In questa ricerca, vengono analizzati e correlati gli sviluppi microstrutturali della lega ad alta entropia CoCrFeMnNi ottenuta da SLM con l'influenza dei parametri di processo e della tipologia di polvere impiegata. La lega, caratterizzata dalla diffrazione ai raggi X e dalle indagini sostituite con: semi-quantitative EDS, presenta un'unica fase cubica a facce centrate (CFC). Le preliminari valutazioni delle proprietà meccaniche, mostrano valori di microdurezza superiori rispetto alla stessa lega prodotta con metodi convenzionali, imputabile alla morfologia e dimensione della microstruttura molto più fine, ma anche alla densità dislocativa accumulata a bordo dei subgrani e delle fini precipitazioni.

PAROLE CHIAVE: LEGHE AD ALTA ENTROPIA - SELECTIVE LASER MELTING.

INTRODUZIONE

Le prime pubblicazioni di leghe ad alta entropia risalgono agli anni 2000 [1-2], ed hanno fin da subito attirato l'attenzione e l'interesse dei ricercatori in campo scientifico ed applicativo, per le significative ed uniche proprietà, soprattutto chimico-meccaniche mostrate [3]. Sono leghe costituite da 5 e più elementi e ciascun elemento principale potrebbe avere una concentrazione tra il 5 e il 35 % atomico [4]. Queste leghe, proprio per le uniche proprietà meccaniche evidenziate, possono risultare difficili da lavorare e non sono state, fin ad ora, adatte per la produzione di componenti di forma complessa e chimicamente omogenei. Questo lavoro si inserisce all'interno della ricerca di metodi di sintesi alternativi alla tradizionale fusione ad arco o ad induzione. In particolare la tecnologia scelta nell'ambito della AM (additive manufacturing), utilizza la fusione selettiva laser [5] in atmosfera controllata di polveri metalliche Ni, Co, Cr Fe Mn, in rapporti equimolari precedentemente alligate meccanicamente e presentanti, come precursori, una struttura CFC. La valutazione di un possibile comportamento idoneo di tali polveri da utilizzarsi nella tecnologia SLM, andrà nella direzione di facilitare la formazione di leghe, in particolare di leghe ad alta entropia, senza ricorrere all'utilizzo delle costose polveri di morfologia sferica e dimensionalmente controllate, che prevedono la loro formazione derivando già da una lega massiva alla composizione indicata. La formazione e l'accrescimento per deposizione continua e fusione di strati di lega HEA, coinvolgono complessi processi chimici fuori equilibrio che esibiscono molteplici modi di trasferimento del calore e della massa [6-7] con conseguenti reazioni chimiche.

Come noto, i complessi fenomeni metallurgici durante il processo SLM sono fortemente influenzati dal tipo di materiale e dai parametri del processo scelto e governati sia dalle carat-

teristiche delle polveri (natura chimica degli elementi, forma, dimensione, distribuzione e densità) che dai parametri di processo (tipo di laser, dimensione dello spot, potenza e velocità di scansione) [8-9].

Questa attività sperimentale vuole mostrare 2 obiettivi:

- Dimostrare la realizzabilità di produrre leghe HEA via SLM, a composizione e struttura cristallografica finale desiderata, partendo da polveri alligate meccanicamente;
- Valutare il macro comportamento meccanico della lega così ottenuta, considerando le proprietà microstrutturali e cristallografiche correlate all'effetto prodotto dal controllo dei parametri di processo utilizzati nella tecnologia proposta.

L'utilizzo di polveri alligate meccanicamente, contribuisce a limitare le problematiche legate alla non omogeneità della composizione chimica che affligge queste leghe quando sono prodotte da tradizionali tecnologie che prevedono fenomeni di fusione e solidificazione.

Andrea Garzoni, Angelo Casagrande, Ivan Todaro
Dipartimento di Ingegneria Industriale

**Elena Colombini, Roberto Giovanardi,
Paolo Veronesi**

Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari", Università di Modena e Reggio Emilia, Via Pietro Vivarelli 10, 41125 Modena, Italy, elena.colombini@unimore.it

Questa fusione continua delle polveri porta alla formazione di strati metallici fusi stratificati, a piena densità, con spessori compresi tra i 20 e i 100 μm , con una fine morfologia cellulare dendritica per la elevatissima velocità di raffreddamento, responsabile degli incrementi delle proprietà meccaniche rispetto a quanto verificato in leghe HEA sintetizzate con le classiche tecnologie.

Materiali e metodi

Tab. 1 – Composizione delle polveri metalliche utilizzate (CCC = cubico corpo centrato; CFC = cubico facce centrate; EC = esagonale compatto). / Composition of metal powders (BCC = body centered cubic; FCC = face centered cubic; HCP = Hexagonal close-packed arrangement).

Elemento	Purezza (%)	Dimensioni (μm)	Cella
Fe	97.00	<44	CCC
Co	99.80	<2	EC
Ni	99.70	<5	CFC
Cr	99.00	<44	CCC
Mn	99.00	<75	CCC

Le polveri riportate in Tab. 1 sono state meccanicamente alligate in atmosfera inerte di Ar, utilizzando un mulino planetario a sfere ad alta energia (PM 100 - Retsch GmbH, sfere di acciaio, BPR 15: 1 400 rpm). Sono stati eseguiti cicli di trattamento di 15 minuti seguiti da un tempo di interruzione di 5 minuti per un tempo di macinazione totale di 45 ore [10]). Il tempo di pausa è stato necessario per evitare il surriscaldamento. La macchina utilizzata per la realizzazione dei campioni via SLM è una SISMA MYSINT100RM con area di lavoro, teorica, di diametro 100 mm ed altezza 100 mm. Per minimizzare l'ossidazione durante il processo è stato utilizzato azoto ad alta purezza, e il processo di fusione non avviene finché i livelli di ossigeno non si attestano sopra la soglia limite impostata, in questo caso dello 0.5 %. I sei provini realizzati hanno diametro di 15 mm ed altezza di 1.5 mm, numerati da 1 a 6 in funzione dei parametri di processo utilizzati (Tab. 2), con uno spessore di deposizione e diametro dello spot costanti e rispettivamente pari a 20 μm e 50 μm . I campioni sono stati suddivisi in 69 slices riempite

In questo studio è stata realizzata la lega ad alta entropia (HEA) di composizione nominale $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ (at. %) mediante selective laser melting (SLM). Le polveri di Co, Cr, Fe, Mn e Ni, con purezza superiore al 97 % sono state fornite dalla Sigma Aldrich e con un range di distribuzione di 5-75 μm come riportato in Tab. 1.

secondo una strategia a "chessboard" [11]. Tutti i campioni prodotti e le polveri di partenza sono stati sottoposti a diffrazione RX per identificare la struttura cristallina. L'analisi XRD (Diffratometro-X per polveri e films X'Pert PRO - PANalytical) è stata eseguita in configurazione θ - 2θ con un range da 20° a 120° e si è utilizzata una radiazione $\text{Cu K}\alpha$ (λ : 0,154060 nm) equipaggiato con rivelatore proporzionale di gas. Le microstrutture sono state studiate mediante microscopia ottica (OM) e microscopia elettronica a scansione in combinazione con spettroscopia a dispersione di energia (SEM-EDS, ZEISS EVO 50 VP). I campioni per queste analisi sono stati lucidati e attaccati elettrochimicamente (acido ossalico). Per quanto concerne le proprietà meccaniche, in questa prima fase di studio è stata valutata la micro durezza Vickers, HV0,1, attraverso prove di indentazione effettuate con micro durometro WOLPERT. I campioni per le analisi microstrutturali sono stati tagliati in sezione trasversale, inglobati e lucidati secondo la procedura standard fino a 1 μm con pasta diamantata.

Tab. 2 – Parametri di processo SLM / SLM process parameters.

N°	h [mm]	F [J/mm ³]	Velocità recoater [mm/s]
1	0,05	100,0	70/150
2	0,05	120,0	70/150
3	0,05	140,0	70/150
4	0,05	160,0	70/150
5	0,05	180,0	70/150
6	0,05	200,0	70/150

Risultati

Indagini microstrutturali

In Fig. 1a viene riportata la morfologia delle polveri meccanicamente alligate, e in Fig. 1b la distribuzione del range dimensionale ottenuta mediante misuratore laser Malvern Instruments Ltd. Mastersizer 2000 Ver. 5.2 con relativa diffrazione (Fig. 2a), che principalmente mostra i riflessi di una unica fase CFC, unitamente a una debole presenza di una fase secondaria. Come si vedrà successivamente dall'indagine compositiva EDS sulle polveri, è stata evidenziata un prevalente contributo superficiale del ferro rispetto agli altri elementi, probabilmente associato all'ossidazione superficiale che risulta arricchita in ossido di ferro (Tab. 3), per l'elevata reattività superficiale di queste polveri. Questa fase di alligazione meccanica non permette la formazione di polveri sferiche, come quelle ottenute dalla costosa tecnologia dell'atomizzazione via gas. Come riportato in Fig. 1b, si evidenzia che la maggior parte delle polveri rientra in un range compreso tra 10 e 50 μm ed in particolare si vede l'effetto dell'alligazione meccanica che tende a sferoidizzare non completamente le polveri (Fig. 1a). Sarà possibile in futuro ottimizzare la distribuzione della granulometria delle polveri mediante setacci fino ad una granulometria media opportuna. L'ottimizzazione dimensionale delle polveri porta ad una microstruttura finale più uniforme, con melt pools dimensionalmente omogenei e proprietà meccaniche superiori anche per notevole riduzione delle macro porosità. Tutti i campioni, 1-6, presentano un'unica fase cubica a facce centrate dopo SLM, come mostrato nei diffrattogrammi (Fig. 2b). In questi, è possibile notare come le intensità dei riflessi non sempre risultino concordi; questo a causa di tensioni residue e distorsioni reticolari indotte dal processo di fusione selettiva laser [12]. La lega equimolare HEA risulta quindi di tipo CFC, sia in fase di alligazione meccanica per la preparazione delle polveri precursori e dopo SLM. Le immagini ottenute mediante microscopia ottica a basso ingrandimento (Fig. 3) mostrano, per i 6 campioni ottenuti alle diverse densità di potenza, una morfologia a strati dello spessore variabile, tra 100 e 200 μm , in funzione dello spessore del letto di polvere depositato e poi fuso. A causa del forte irraggiamento sul letto di polveri queste fondono, e si formano così forti giunzioni tra gli strati, con effetti diversi a seconda della viscosità, dipendentemente dalla potenza del fascio laser utilizzata (Fig. 3).

Tutte le sezioni trasversali mostrano i tipici "melt pools" generati dal fascio laser, la cui profondità è condizionata anche dalla disuniformità dimensionale delle polveri. Le micrografie ottiche delle sezioni trasversali a più elevata potenza, mostrano inoltre morfologie di grossi grani colonnari, al cui interno si evidenziano strutture cellulari-dendritiche molto fini, che si accrescono nella direzione del gradiente termico. È quindi dimostrato che la morfologia, la dimensione, la direzione e la tessitura di accrescimento delle relative microstrutture, sono influenzate dai parametri di processo impiegati e dalla successione degli spes-

sori degli strati fusi e rifusi. Queste condizioni possono influire sulle proprietà meccaniche finali di un componente direttamente assemblato in near net shape. La morfologia microstrutturale viene identificata dopo attacco elettrochimico in soluzione di acido ossalico al 10 % applicando un voltaggio di 4 V. Come è possibile notare dalle micrografie in figura 3, la maggiore densità e la quasi assenza di porosità, che può raggiungere anche una densificazione del 99,5%, è ottenuta con i campioni 5 e 6. La completa fusione è accompagnata da una elevata velocità di densificazione a parità degli altri parametri di processo con riduzione della viscosità del fuso che si estende anche a più strati. Come noto, la chiave delle proprietà meccaniche dei componenti processati con AM, è la microstruttura di solidificazione poiché la tecnologia SLM offre elevatissime velocità di riscaldamento/raffreddamento (103-108 K s⁻¹) [13], con conseguente riduzione delle dimensioni delle strutture di solidificazione per un insufficiente tempo nello sviluppo di accrescimento. Le microstrutture mostrano comunque una direzione di crescita secondo i gradienti termici, con una insufficiente crescita nei bracci secondari delle dendriti (Fig. 4a) ad alto ingrandimento. Come si vedrà dalle analisi EDS non ci sono variazioni compositive apprezzabili tra le due zone.

Le ottimali condizioni di processo che si identificano in questo lavoro in una densità di potenza di 180 e 200 [J/mm³], mostrano una buona omogeneità microstrutturale che ad elevato ingrandimento documenta una fine struttura cellulare dendritica, con sviluppi poco accentuati dei bracci secondari, con dimensione variabile tra 1 e 3 μm (Fig. 4a), e rimangono praticamente inalterate passando dalla potenza di 100 a quella di 200 [J/mm³]. Non sono stati osservati fenomeni di ritiro con conseguente formazione di cricche, che possono formarsi durante le trasformazioni liquido-solido, e che possono accumulare considerevoli stati tensionali che sfociano in distorsioni e delaminazioni di componenti finiti. La fine microstruttura cellulare dendritica di Fig. 4, attribuita alla elevatissima velocità di solidificazione in condizione di fuori equilibrio, comune a tutti i campioni ottenuti alle diverse potenze, presentano una fine precipitazione di nano particelle sferiche, documentabile ad elevato ingrandimento con grande difficoltà, le cui composizioni per le ridotte dimensioni, risultano difficili se non impossibili da ottenere con tradizionali indagini spettroscopiche.

Alcuni autori [14] riportano, per queste particelle la possibile presenza di ossidi di cromo e silicio e in particolare di Mn per la bassa temperatura di vaporizzazione. I difetti macroscopici sono evidenziati nelle microstrutture dei campioni 1 e 2 che mostrano porosità grossolane quando vi sono melt pools dimensionalmente elevati, per bassa bagnabilità ed alta viscosità del liquido fuso, causati dalla presenza di polveri grossolane rispetto alla media.

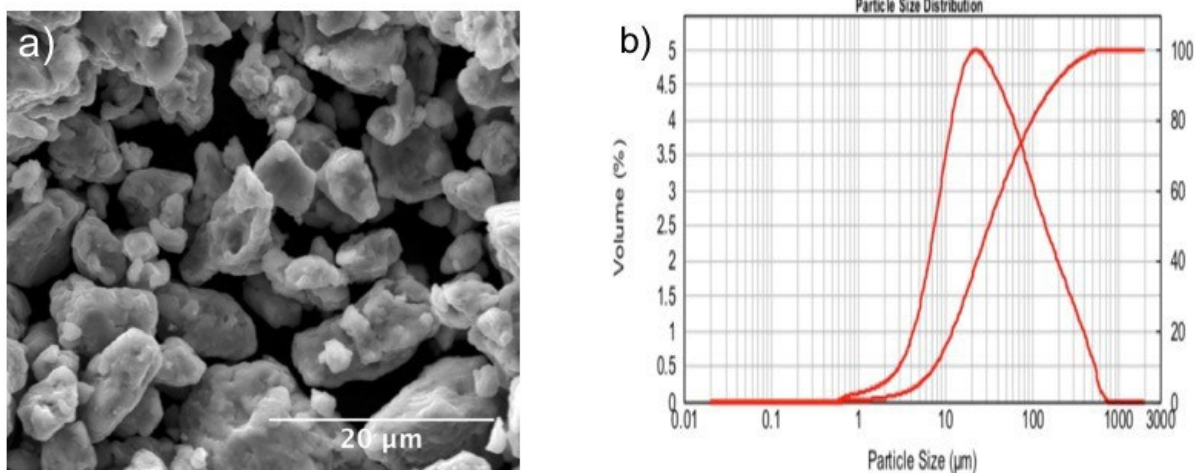


Fig. 1 – (a) Polveri meccanicamente alligate della lega: CoCrFeMnNi, (b) distribuzione delle polveri / (a) mechanically prealloyed powders: CoCrFeMnNi, (b) powders distribution.

Tab. 3 – Microanalisi EDS delle polveri meccanicamente alligate / Semiquantitative analysis of mechanically prealloyed powders.

Composizione (at. %)				
Cr	Mn	Fe	Co	Ni
20.30	18.72	27.40	16.96	16.61

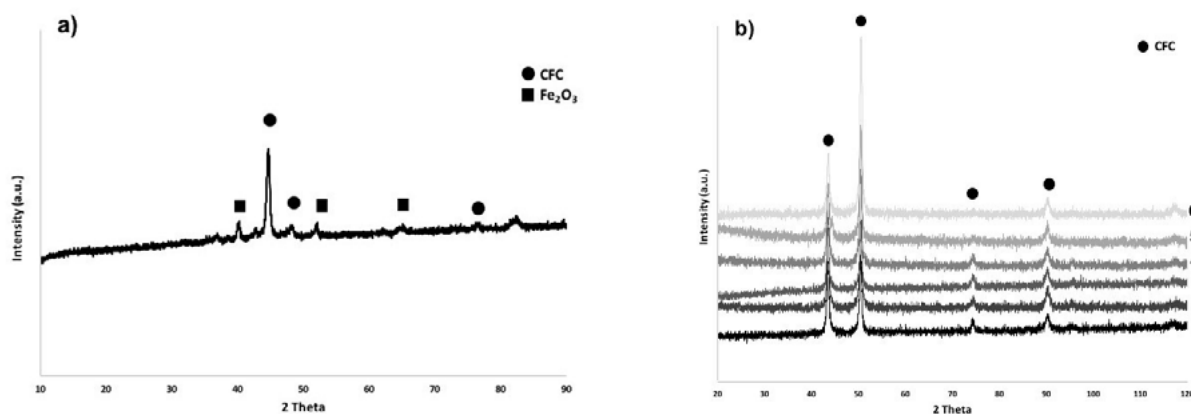


Fig. 2 – (a) Spettro XRD delle polveri meccanicamente alligate, (b) spettri XRD della lega CoCrFeMnNi prodotta con SLM / XRD pattern of mechanically prealloyed powders, (b) XRD patterns of SLM CoCrFeMnNi alloy.

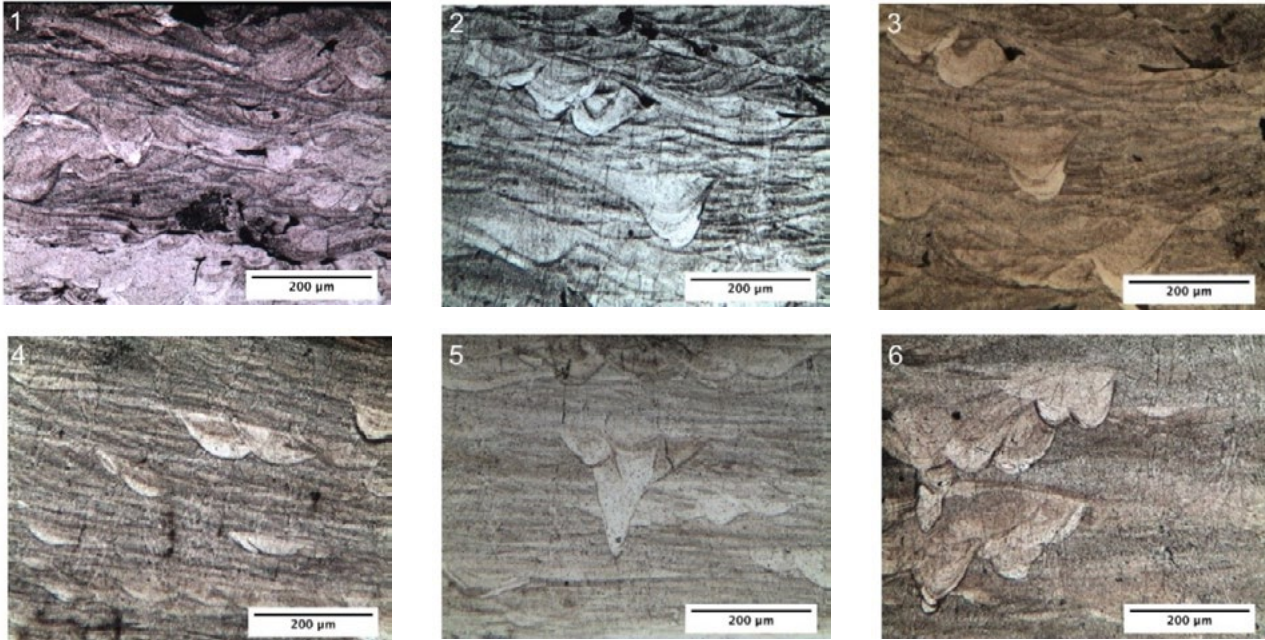


Fig. 3 – Micrografie ottiche in sezione trasversale dei campioni 1-6 / Optical micrographs samples 1-6 after the SLM process.

Le analisi semiquantitative EDS condotte sulle sezioni trasversali, rivelano che le nuove fasi e strutture di solidificazione presentano mediamente composizioni equimolari, nei parametri di una HEA. L'unico elemento che si allontana dall'equimolarità è il Mn per la nota tendenza a vaporizzare alle temperature di fusione indotte dalla potenza laser. Analisi EDS (Tab. 4) con-

dotte sia a bordo dei melt pool, dove si evidenzia una traccia di rifusione, che all'interno, ad elevato ingrandimento (Fig. 4b), mostrano sempre una composizione chimica molto simile, che ovviamente va nella direzione di conferma dei risultati ottenuti con diffrazione XRD.

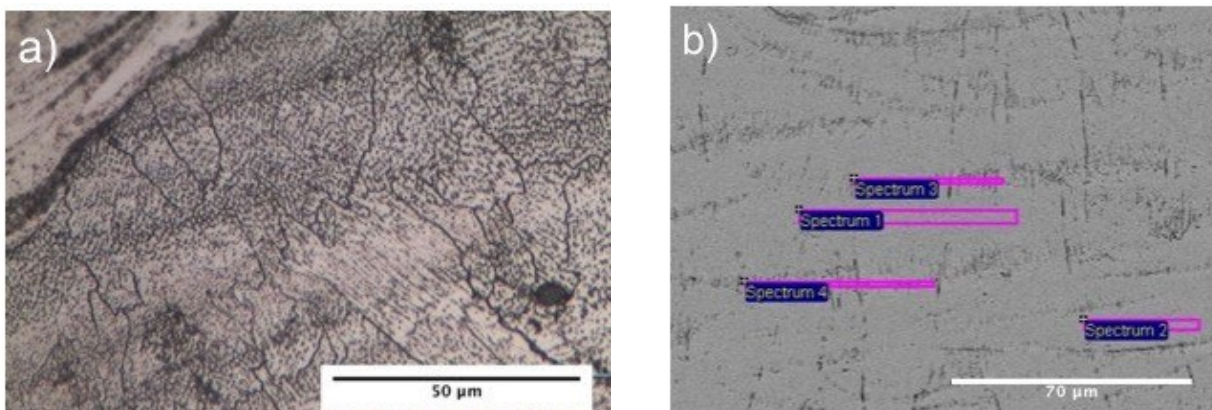


Fig. 4 – (a) Dettaglio della microstruttura in sezione trasversale, (b) Micrografia SEM tra i melt pools / (a) Detail of microstructure in cross section (b) High resolution SEM image between melt pools.

Tab. 4 – Microanalisi EDS acquisite dalle stesse aree di immagine 4b / Semiquantitative analysis by the same areas of image 4b.

area	Composizione (at. %)				
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
1	20.49	15.89	22.10	21.17	20.35
2	20.54	15.75	21.84	21.03	20.84
3	20.49	15.87	21.92	21.22	20.49
4	20.42	14.99	22.00	21.27	21.32

Microdurezza

Le misure di microdurezza Vickers condotte sulla lega ad alta entropia, mostrano valori che mediamente si aggirano tra 230 e 275 HV0.1. In Fig. 5 sono riportati i valori di microdurezza ottenuti sulle sezioni trasversali di accrescimento. È stato osservato che tendenzialmente la distribuzione dei valori di microdurezza si registrano nella parte più vicina al substrato dove gli effetti prodotti dal gradiente termico risultano più esaltati per

la più elevata velocità di smaltimento del calore. Inoltre, sempre in Fig. 5 per confronto, è riportato il dato analitico di microdurezza della lega HEA ottenuta per fusione ad induzione che mostra valori molto più bassi. L'incremento della microdurezza con tecnologia SLM è sicuramente imputabile alla morfologia e dimensione della microstruttura molto più fine, ma anche alla densità dislocativa accumulata a bordo dei subgrani e delle fini precipitazioni [14].

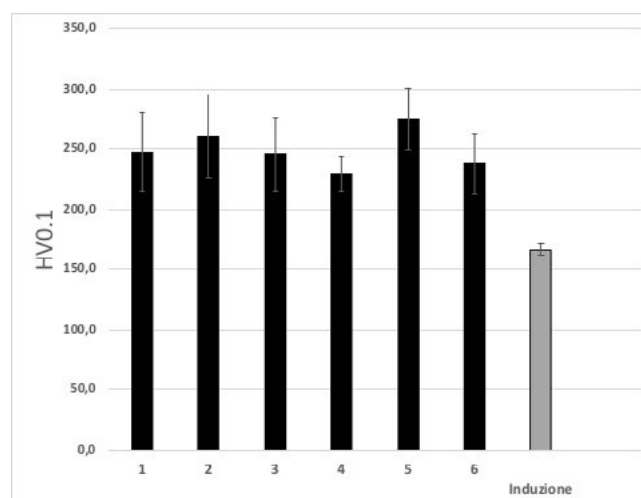


Fig. 5 – Valori di microdurezza della lega $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ prodotta con SLM e con tecnologia ad induzione / SLM and induction melting microhardness value of $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ alloy.

Conclusioni

- La tecnologia SLM per la costruzione di componenti con geometria complessa near net shape, può essere estesa anche alla produzione di leghe ad alta entropia da impiegarsi in condizioni dove si rende necessario esaltare le proprietà chimico-fisico e meccaniche.
- Per le proprietà intrinseche che queste leghe mostrano, deve essere garantita la corrispondenza compositiva estesa a tutto il campione.
- La conclusione più interessante di questo lavoro dimostra che possono essere prodotti materiali/componenti in geometrie complesse e nella forma finale near-net-shape partendo dall'utilizzo di polveri meccanicamente alligate, con struttura cristallografica e composizione desiderata di semplice realizzazione e poco onerose.

- Si rende necessario, per migliorare il processo SLM indagato, selezionare polveri con geometrie e dimensioni le più omogenee possibili rispetto a quelle utilizzate in questa attività sperimentale.
- Rispetto al reperimento sul mercato di polveri atomizzate nella composizione desiderate per leghe particolari, al momento poco numerose, l'utilizzo dell'alligazione meccanica permette di progettare la produzione di una vasta gamma di materiali con tutte le composizioni possibili.
- In un successivo lavoro sarà interessante valutare anche per queste leghe ad alta entropia come le proprietà meccaniche possano essere influenzate e subire delle variazioni secondo la direzione di accrescimento del componente nella sua interezza.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nano-structured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.* 6 (2004) 299–303.
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A* 375-377 (2004) 213–218. [3] Ming-Hung Tsai & Jien-Wei Yeh (2014) High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2:3, 107-123. [4] Jien-Wei Yeh, “Recent Progress in High-entropy Alloys”, *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, 31(2006), pp. 633-648.
- [5] Mahamood. RM, Akinlabi E.T, Shukla M, Pityana S. (2014). Surface engineering techniques and applications; research advancements, 146-176.
- [6] Xiao B, Zhang Y. *J. Manuf. Eng.* 2008; 130, 041002.
- [7] X. HE, G. Yu and Mazumder: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, 43, 015502.
- [8] A. Manthiram, D. L. Bourell and H. L. Marcus: *JOM*, 1993, 45, 66-70.
- [9] J. P. Kruth, X. Wang, T. Laoui and L. Froyen: *Assem. Autom.*, 2003, 23, 357-371.
- [10] Colombini, E. et al., SPS-assisted Synthesis of SiCp reinforced high entropy alloys: reactivity of SiC and effects of pre-mechanical alloying and post-annealing treatment, *Powder Metallurgy Volume 61, Issue 1, 1 January 2018, Pages 64-72.*
- [11] Luke N. Carter, C. M. The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy.
- [12] Y. Zhong, Leifeng L., S. Wikman, D. Cui, Z. Shen, *Journal of Nuclear Materials* 470 (2016) 170-178.
- [13] Mitun Das,^a Vamsi Krishna Balla,^b Debabrata Basu,^a Susmita Bose^b and Amit Bandyopadhyay^b, *Scripta Materialia* 63 (2010) 438–441.
- [14] K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong, Z.J. Shen, *Materials Science & Engineering A* 625 (2015) 221–229.

High entropy alloy manufactured by SLM: characterization and development

A. Garzoni, E. Colombini, R. Giovanardi, P. Veronesi, A. Casagrande, I. Todaro

The aim of this study was to investigate an alternative manufacturing process to produce a High Entropy Alloy (HEA) starting from mechanically prealloyed powders, compared to the arc and induction melting. In this work the microstructural developments of the equimolar CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by SLM were studied. The influence of process parameters and powders properties on the microstructure was characterized. X-ray diffraction and SEM-EDS semi-compositive investigations carried out on the HEA revealed a single crystalline structure (FCC). Preliminary evaluations of the mechanical properties showed higher microhardness values compared to the same alloy produced with conventional manufacturing processes, due to the finer microstructure morphology, the high dislocation density near subgrain and the precipitation of fine particles.

KEYWORDS: HIGH ENTROPY ALLOYS - SELECTIVE LASER MELTING.