



**Politecnico
di Torino**

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia (DISAT)

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Tesi di Laurea Magistrale

Sviluppo di superleghe di alta entropia base Cobalto e Nichel

Alessandro De Nardi

Relatori:

Prof. José Manuel Torralba Castelló

Prof. Marco Actis Grande

Dr. Ahad Mohammadzadeh

Torino, 13 Luglio 2023

RESUMEN

Le superleghe base Nichel e base Cobalto ricoprono un ruolo importante nel settore aerospaziale, dove le prime vengono impiegate principalmente per componenti altamente sollecitati in temperatura (grazie all'indurimento per precipitazione della fase intermetallica γ' -Ni₃(Al, Ti)) e le seconde invece trovano applicazione in parti esposte a severi fenomeni corrosivi e di ossidazione a caldo. Da quando Sato et al. (2006) hanno dimostrato che anche le superleghe di Cobalto possono essere rinforzate mediante precipitazione (γ' -Co₃(Al, W)), questo tipo di materiali ha ottenuto crescente interesse nell'ambito della ricerca e come naturale conseguenza sono state sviluppate le prime superleghe base Cobalto e Nichel. In questa ricerca sperimentale, è stata definita una nuova superlega base Cobalto e Nichel considerando l'entropia configurazionale e il metodo di calcolo dei diagrammi di fase (CALPHAD) e successivamente è stata sviluppata mediante metallurgia delle polveri. Le polveri, ottenute per atomizzazione in gas, sono state caratterizzate dettagliatamente e processate mediante *Spark Plasma Sintering* e *Laser Powder Bed Fusion*. È stato condotto uno studio di ottimizzazione dei parametri di processo per entrambe le tecniche e il materiale ottenuto nelle condizioni ottime è stato sottoposto a solubilizzazione e invecchiamento. Per la caratterizzazione del materiale negli stati *as-built* e *as-heat treated* sono state utilizzate tecniche di microscopia (microscopia ottica e microscopia elettronica a scansione (SEM)), analisi di microdurezza e inoltre sono state valutate le proprietà meccaniche a trazione e a compressione al variare della temperatura.

ABSTRACT

Nickel-based and cobalt-based superalloys play an important role in the aerospace sector, where the formers are mainly used for components highly stressed in temperature (thanks to precipitation hardening of intermetallic phase γ' -Ni₃(Al, Ti)) and the latter instead find application in parts exposed to severe corrosive phenomena and hot oxidation. Since Sato et al. (2006) demonstrated that also cobalt superalloys can be strengthened by precipitation (γ' -Co₃(Al, W)), this family of materials has gained increasing interest in research and as a natural consequence the first cobalt-nickel based superalloys were developed. In this experimental research, a new cobalt-nickel based superalloy was defined considering the configurational entropy and the phase diagram calculation method (CALPHAD) and subsequently it was developed by powder metallurgy. The powders, obtained by gas atomization, were characterized in detail and processed by Spark Plasma Sintering and Laser Powder Bed Fusion. An optimization study of the process parameters was carried out for both techniques and the material obtained under the optimal conditions was subjected to solubilization and ageing. For the characterization of material in the as-built and as-heat treated states, microscopy techniques (optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM)), microhardness analyzes were used and, furthermore, tensile and compressive mechanical properties were evaluated at room temperature and high temperature.

ACKNOWLEDGEMENTS

This investigation was supported by the European Union Horizon 2020 research and innovation program (Marie Skłodowska-Curie Individual Fellowships, Grant Agreement 101028155). A. De Nardi would like to acknowledge the grant “Research Initiation Fellowship 2023” (Excelencia María de Maeztu) and the grant “Erasmus+” (European Commission).

RELATED WORKS

PUBLICATIONS

- Ahad Mohammadzdeh, **Alessandro De Nardi**, Faraz Omidbakhsh, Dariusz Garbiec, Ahmed Fardan Jabir Hussain, Eduard Hryha, Amir Mostafaei, José Manuel Torralba, *Spark plasma sintering of novel CoNi-based high entropy superalloy*, Submission process.
- **Alessandro De Nardi**, Ahad Mohammadzdeh, Faraz Omidbakhsh, Amir Mostafaei, José Manuel Torralba, *Additively manufactured novel CoNi-based high entropy superalloy*, Submission process.
- **Alessandro De Nardi**, Ahad Mohammadzadeh, José Manuel Torralba, *High Entropy Superalloys: a review*, Submission process.

CONGRESS CONTRIBUTIONS

- **Alessandro De Nardi**, Ahad Mohammadzadeh, José Manuel Torralba, “Laser powder Bed Fusion of CoNi-HESA”, The Winter Metals Meeting 2023, 17/02/2023, IMDEA Materials Institute, Getafe, Madrid, Spain. ((Oral Presentation - **Presenter**)
- Ahad Mohammadzdeh, **Alessandro De Nardi**, Dariusz Garbiec, Jorge Valilla Robles, Damien Turret, José Manuel Torralba, *Spark plasma sintering of novel CoNi-based high entropy superalloy*, 31/05/2023, CEIPM2023, Congreso Español Iberoamericano de Pulvimetalurgia, San Sebastián, Spain. (Oral Presentation - **Presenter**)
- José Manuel Torralba, *Development of PM CoNi-Based High Entropy Superalloy for Sustainable Manufacturing Technologies*, 21/06/2023, POWDERMET2023-AMPM2023, Las Vegas, US (Oral Presentation)

INDICE

INDICE DELLE TABELLE	viii
INDICE DELLE FIGURE	ix
1. MOTIVAZIONE E OBIETTIVI	1
2. INTRODUZIONE	3
2.1 LEGHE E SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA	3
2.1.1 DEFINIZIONE DI LEGHE DI ALTA ENTROPIA	3
2.1.2 TIPI DI LEGHE DI ALTA ENTROPIA	4
2.1.3 TIPI DI SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA	6
2.1.4 SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA BASE COBALTO E NICHEL	11
2.2 METALLURGIA DELLE POLVERI	15
2.2.1 DEFINIZIONE, PROCESSO, VANTAGGI E APPLICAZIONI	15
2.2.2 TECNICHE DI FORMATURA	18
2.2.2.1 LASER POWDER BED FUSION	18
2.2.2.2 SPARK PLASMA SINTERING	25
2.3 METALLURGIA DELLE POLVERI E SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA	27
3. MATERIALI E METODO SPERIMENTALE	31
3.1 MATERIALE INIZIALE	31
3.1.1 COMPOSIZIONE	31
3.1.2 PRODUZIONE DELLE POLVERI	31
3.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI	32
3.2.1 MORFOLOGIA E COMPOSIZIONE	32
3.2.2 DIFFRAZIONE LASER	32
3.2.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE	32
3.2.4 APPARENT AND TAP DENSITY, FLOWABILITY	32
3.3 FORMATURA DELLE POLVERI	33
3.3.1 LASER POWDER BED FUSION	33
3.3.2 SPARK PLASMA SINTERING	34
3.4 TRATTAMENTO TERMICO	35
3.5 ANALISI MICROSTRUTTURALE	36
3.5.1 PREPARAZIONE METALLOGRAFICA E ATTACCO CHIMICO	36
3.5.2 MICROSCOPIA OTTICA	37
3.5.3 MICROSCOPIA ELETTRONICA DI SCANSIONE	37

3.6 PROPRIETÀ MECCANICHE	37
3.6.1 MICRO-DUREZZA	37
3.6.2 MICRO-TRAZIONE A TEMPERATURA AMBIENTE.....	37
3.6.3 MICRO-COMPRESSIONE A ELEVATA TEMPERATURA	38
4. RISULTATI E DISCUSSIONE	38
4.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI	38
4.1.1 SPARK PLASMA SINTERING	38
4.1.2 LASER POWDER BED FUSION.....	39
4.2 FORMATURA E OTTIMIZZAZIONE.....	41
4.2.1 LASER POWDER BED FUSION.....	41
4.2.1.1 DENSITÀ RELATIVA	41
4.2.1.2 MICROSTRUTTURA E DIFETTI	42
4.2.2 SPARK PLASMA SINTERING	48
4.2.2.1 DENSITÀ RELATIVA	48
4.2.2.2 MICROSTRUTTURA E DIFETTI	49
4.3 TRATTAMENTO TERMICO.....	51
4.3.1 ANALISI MICROESTRUTTURALE.....	51
4.3.1.1 SPARK PLASMA SINTERING	51
4.3.1.2 LASER POWDER BED FUSION.....	53
4.4 PROPRIETÀ MECCANICHE	55
4.4.1 SPARK PLASMA SINTERING	55
4.4.2 LASER POWDER BED FUSION.....	57
5. CONCLUSIONI.....	61
6. BIBLIOGRAFIA	63
SIMBOLI E ACRONIMI.....	71

AGRADECIMIENTOS

INDICE DELLE TABELLE

Tabella 1 - Composizione, entropia di mixing, densità e temperatura di solvus di γ' studiate da Yeh et al. (2015) [21].

Tabella 2 - Composizione, entropia di mixing, densità e temperatura di solvus di γ' delle HESAs studiate da Tsao et al. [25].

Tabella 3 - Effetto del contenuto di Al+Ti su $V_{f,\gamma'}$ e durezza [95].

Tabella 4 - Composizione di una nuova HEA NiCoCr ODS [51].

Tabella 5 - Composizione della HESA oggetto di questo studio (at. %) [188].

Tabella 6 - Parametri di processo LPBF e VED.

Tabella 7 - Parametri di processo SPS.

Tabella 8 - Composizione della polvere SPS, misurata mediante EDS [at.%].

Tabella 9 – Composizione della polvere LPBF, misurata mediante EDS [at.%].

Tabella 10 – Parametri di processo SPS e densità relativa.

Tabella 11 - Parametri di processo SPS e dimensione media del grano.

Tabella 12 - Durezza Vickers del materiale SPS.

Tabella 13 - Durezza Vickers del materiale LPBF.

Tabella 14 - Proprietà meccaniche a trazione del materiale LPBF.

INDICE DELLE FIGURE

Fig.1 – Principali famiglie di HEAs [4].

Fig.2 – Frequenza con cui un elemento chimico è stato utilizzato in una HEA, gli elementi utilizzati meno di 10 volte non riportano numero [5].

Fig.3 – Confronto tra superleghe base nichel e RHEAs [14].

Fig.4 – Confronto tra materiali convenzionali e RHEAs [19].

Fig.5 – Spazio compositivo delle HESA, superleghe base cobalto e base nichel e HEAs equiatomiche [21].

Fig.6 – Confronto della resistenza all'ossidazione (a)900°C, b) 1100°C) tra le due HESAs studiate da Tsao et al. [25] e una superlega tradizionale.

Fig.7 – Formazione di ossidi in HESA-1 e HESA-2 [25].

Fig.8 – Resistenza alla corrosione di HESA-1, HESA-2 e CM247LC [25].

Fig.9 – Formazione di fase D0₁₉ a bordo grano [79].

Fig.10 – σ v. ϵ della HEA Ni₃₀Co₃₀Fe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆ [81].

Fig.11 – *Partitioning* elementare tra γ e γ' [46].

Fig.12– Effetto del contenuto di (Al+Ti) sulle proprietà meccaniche [95].

Fig.13 – Schema del processo di GA [139].

Fig.14 – Protesi d'anca [148].

Fig.15 – Applicazioni della PM in un'automobile [143].

Fig.16 – Ingranaggi di una pompa d'olio prodotta per PM [143].

Fig.17 – Schema del processo LPBF [154].

Fig.18 – Alcune delle possibili strategie di scansione [156].

Fig.19 – Saldabilità delle superleghe di nichel [153].

Fig.20 – Relazione tra modulo elastico e orientazione in un monocristallo di superlega di nichel [163].

Fig.21 – Crescita di grani colonnari in un melt pool [162].

Fig.22 – LOM/LOF in una Inconel 625 prodotta per LPBF [168].

Fig.23 - Simulazione del processo di formazione di una *keyhole porosity* [170].

Fig.24 - Radiografiche dinamiche delle fasi di formazione di una *keyhole porosity* [171].

Fig.25 - Schema di SPS [178].

Fig.26 – Componenti di Si_3N_4 e Al_2O_3 prodotti per SPS [178].

Fig.27 – Stampi prodotti per SPS in WC para [178].

Fig.28 - Morfologia della polvere prima e dopo dell'aggiunta di nano-ossidi mediante miscelazione acústica di alta energia [51].

Fig.29 – Comportamento a creep di una nuova NiCoCr HEA ODS [51].

Fig.30 – Diagramma di fase della CoNi-HESA [188].

Fig.31 – Strategia di scansione.

Fig.32 – Campioni stampati per l'ottimizzazione dei parametri di processo LPBF.

Fig.-33 – Campione sinterizzato con SPS.

Fig.34 – Ottimizzazione del trattamento termico.

Fig.35 – Sezioni analizzate: a) SPS, b) LPBF.

Fig.36 – Campioni di micro-trazione.

Fig.37 – Caratterizzazione della polvere SPS: a) vista comprensiva della polvere, b) morfologia della polvere, c) porosità interna, d) EBSD ed e) fasi presenti.

Fig.38 – Caratterizzazione della polvere LPBF: a) vista comprensiva, b) morfologia della polvere, c) porosità interna e d) microstruttura della polvere.

Fig.39 – a) RD v. (LP, SS); immagini OM binarie dei campioni: b) 4, maggiore densità, c) 11, porosità e cricche e d) 6, LOM/LOF.

Fig.40 – Difetti v. VED.

Fig.41 – Micrografie del campione 4 ottenute nel piano a) XZ y b) XY. c) Anisotropia della microstruttura.

Fig.42 – Immagini SEM dei piani a) XZ y b) XY del campione 4 LPBF as-built.

Fig.43 –Microstruttura as-built LPBF XZ: a) vista complessiva, b) y c) microvuoti nel bordo inferiore dei melt pool, d) dendriti colonnari ed e) struttura cellulare.

Fig.44 – EBSD della microstruttura LPBF as-built: a) XY e b) XZ. c) anisotropia complessiva, d) ed e) fasi presenti nei piani XY e XZ, rispettivamente.

Fig.45 – a) Micrografia OM binaria della sezione del campione n. 6, b) micrografia OM di un LOM/LOF, c) immagine SEM e d) schema di formazione di LOM/LOF.

Fig.46 – Numero e densità di cricche al variare di LP (a) e SS (b).

Fig.47 – a) Immagine SEM di una cricca di solidificazione, b) analisi EBSD e analisi di linea della differenza di orientazione tra i due grani, secondo la linea 1 (c) e linea 2 (d).

Fig.48 – Inclusione di Al_2O_3 .

Fig.49 – Disomogeneità di densificazione (campione A).

Fig.50 – a) Microstruttura SPS, immagine SEM, b) orientazione causale dei grani cristallini, c) fasi presenti, d) PPBs e e) analisi EDS dei PPBs.

Fig.51 – a) Distribuzione di γ' nel materiale nello stato as-sintered y b) focus su γ' .

Fig.52 – a) c) e) Rispettivamente, microstruttura e ingradimento su γ' , risultati EBSD e fasi presenti nel materiale solubilizzato e raffreddato in aria. b) d) f) Rispettivamente, microstruttura, risultati EBSD e fasi presenti nel materiale solubilizzato e raffreddato in acqua.

Fig.53 – a) c) e) Ingrandimento SEM per mettere in evidenza γ' nel materiale (raffreddato in aria dopo solubilizzazione) invecchiato a 800, 900 y 1000°C per 24h e raffreddato in acqua; b) d) f) Ingrandimento SEM per mettere in evidenza γ' nel materiale (raffreddato in acqua dopo solubilizzazione) invecchiato a 800, 900 y 1000°C per 24h e raffreddato in acqua.

Fig.54 – a) Analisi EBSD del materiale invecchiato a 900°C per 24h (raffreddato in aria dopo solubilizzazione e b) fasi presenti.

Fig.55 – a) Fratture nel campione LPBF solubilizzato e raffreddato in acqua, b) e c) micrografie nei piani XY y XZ, rispettivamente, del materiale solubilizzato e raffreddato in aria, d) immagine SEM della microstruttura, e) γ' , f) e g) analisi EBSD nei piani XY e XZ, rispettivamente.

Fig.56 – a) Micrografia del materiale LPBF invecchiato, b) immagine SEM della microstruttura, c) ingrandimento su γ' e d) analisi EBSD nel piano XZ.

Fig.57 – a) σ v. ϵ , risultato della prova di micro-trazione a temperatura ambiente sul materiale SPS as-aged, b) immagine SEM della superficie di frattura e c) ingrandimento della superficie di frattura, sono chiaramente visibili cricche interparticellari.

Fig.58 – a) σ v. ϵ , risultato della prova di micro-trazione a temperatura ambiente sul materiale LPBF as-built, b) immagine SEM della superficie di frattura, c) ingrandimento della superficie di frattura, sono visibili i microvuoti duttili e d) inclusion si Al_2O_3 .

Fig.59 – Effetto della temperature sulla resistenza a snervamento in compressione del materiale LPBF invecchiato, confrontato con altre HESAs e RHESAs [13, 30, 46, 69].

1. MOTIVAZIONE E OBIETTIVI

Da migliaia di anni, la metallurgia si è basata sullo sviluppo di leghe basate su un elemento maggioritario, le cui proprietà venivano migliorate con l'aggiunta di altri elementi (indurimento per precipitazione, soluzione solida...). Tuttavia, lo sviluppo della scienza e della tecnologia ha richiesto proprietà sempre maggiori alle leghe metalliche tradizionali. Da queste necessità nacquero prima le superleghe e poi gli intermetallici. La rivoluzione nel modo di pensare la metallurgia iniziò con Cantor et al. (2004)[1], quando sviluppò un materiale monofasico a partire da cinque elementi in uguale concentrazione ($\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$) e con Yeh et al.(2004)[2], che spiegano la possibilità di ottenere una sola fase controllando l'entropia configurazionale del sistema, così nacquero gli *high entropy alloys* (HEAs). Sono passati quasi 20 anni da quelle pubblicazioni storiche e le leghe di alta entropia hanno conquistato un'importanza sempre maggiore. Queste leghe hanno come effetti la stabilità della microstruttura, la diffusione lenta, la distorsione elevata del reticolo e l'effetto cocktail delle proprietà.

Le superleghe base nichel sono state protagoniste per decine di anni nel settore aerospaziale, dovuto alle loro buone proprietà meccaniche a alta temperatura legate all'indurimento per precipitazione della fase intermetallica γ' -Ni₃(Al, Ti), insieme all'indurimento per soluzione solida, la precipitazione di carburi e la possibilità di realizzare grani colonnari o componenti monocristallini (resistenza al creep eccezionale). Le superleghe base cobalto, indurite per soluzione solida e precipitazione di carburi, offrono una buona resistenza alla corrosione e alla ossidazione, però proprietà meccaniche inferiori a temperatura elevata, per questa ragione il loro utilizzo è stato limitato ai componenti con inferiori requisiti meccanici. Sato et al. (2006)[3] dimostrarono che anche le superleghe base cobalto possono essere indurite per precipitazione di γ' -Co₃(Al, W). Fu così che si iniziarono a studiare superleghe base cobalto-nichel con l'idea di sfruttare la combinazione positiva delle due famiglie di superleghe, entrambe rinforzabili per precipitazione di γ' e con l'obiettivo di aumentare la temperatura di solvus di γ' e le proprietà meccaniche.

Questo lavoro sperimentale nasce dall'unione di queste linee di ricerca (HEAs e superleghe base cobalto e nichel), perché l'elevata entropia può garantire la stabilità della microstruttura anche per esposizioni prolungate a elevata temperatura, la diffusione lenta può contrastare i fenomeni di creep e la distorsione del reticolo porta a eccellenti proprietà meccaniche. Sono state scelte due tecniche di *powder metallurgy* (PM) per sviluppare la nuova *CoNi-based high entropy superalloy* (CoNi HESA) per permettere al materiale di mostrare il suo potenziale, sfruttando i vantaggi della PM come la dimensione fine del grano, l'omogeneità della composizione nel materiale, anche per composizioni complesse e la possibilità di ottenere componenti *near net shape*, tra gli altri vantaggi. Il primo obiettivo di questo lavoro è dimostrare la processabilità, mediante *laser powder bed fusion* (LPBF) e *spark plasma sintering* (SPS), di una nuova HESA, con potenzialità nel settore aerospaziale. Una volta ottimizzato il processo di formatura, il secondo obiettivo è di valutare l'effetto del trattamento termico di solubilizzazione e invecchiamento sulla microstruttura e proprietà meccaniche in modo da poter confrontare il materiale in analisi con lo stato dell'arte delle HESAs.

2. INTRODUZIONE

2.1 LEGHE E SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA

2.1.1 DEFINIZIONE DI LEGHE DI ALTA ENTROPIA

La metallurgia, da migliaia di anni, si è basata sullo sviluppo di leghe con un elemento maggioritario (ferro, rame, titanio, alluminio...) le cui proprietà si miglioravano aggiungendo altri elementi e sfruttando i principali meccanismi di indurimento quali ad esempio indurimento per precipitazione e soluzione solida (sostituzionale o interstiziale). Tuttavia, lo sviluppo della scienza e della tecnologia ha richiesto sempre maggiori requisiti ai materiali, tanto da non poter essere soddisfatti dal concetto tradizionale di leghe. Da queste necessità nacquero le superleghe, materiali dove la concentrazione dell'elemento maggioritario (inferiore al 70%) è molto inferiore rispetto alle leghe tradizionali e successivamente vennero sviluppati gli intermetallici, generalmente composti binari, caratterizzati da elevata durezza, resistenza in temperatura, ma anche fragilità. La rivoluzione nel modo di pensare la metallurgia iniziò con Cantor et al. (2004)[1] quando fu sviluppato un materiale monofasico con struttura *face centered cubic* (fcc) a partire da cinque elementi presenti in uguale tenore ($\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$) e con Yeh et al. (2004)[2], che spiegarono che è possibile ottenere una sola fase a partire da una composizione tanto complessa controllando l'entropia configurazionale. Per questa ragione si parla di questa classe di materiali come di leghe di alta entropia (HEAs). Sono passati quasi 20 anni da queste pubblicazioni storiche e le HEAs hanno acquisito una importanza sempre crescente nella ricerca e nell'industria [1-2, 4-9].

In letteratura, si fa riferimento alle HEAs come leghe con elementi principali multipli, leghe senza base, leghe di soluzione solida concentrata e leghe di composizione complessa. Esistono differenti definizioni di HEA e questo argomento è oggetto di dibattito. Dal punto di vista della composizione, si definisce una HEA come una lega con 5 o più elementi principali, ognuno con una concentrazione tra 5 e 35% at%. Tuttavia, un'altra definizione riconosciuta si basa sull'entropia del sistema, in particolare definendo una HEA come una lega con $S^{\text{SS, ideale}} > 1.61R$, con $S^{\text{SS, ideale}}$ entropia configurazionale molare totale in una soluzione solida ideale (1.61R è l'entropia configurazionale massima di un sistema di 5 elementi in una lega equiatomica) e R costante dei gas. Altri autori suggeriscono di definire la soglia minima a 1.5R e altri ancora definiscono una soluzione solida monofasica come HEA [1-2, 4-9].

In una HEA si possono considerare 4 effetti principali [1-2, 4-9]:

1. Effetto di alta entropia (termodinamico): in base a $G = H - T S$ (dove G è l'energia libera di Gibbs, H entalpia, T temperatura e S entropia), maggiore l'entropia, minore l'energia libera di Gibbs e pertanto viene favorita la formazione di una sola fase in soluzione solida invece di composti intermetallici.
2. Diffusione lenta (cinetico): la diffusione di una HEA è più difficile a causa della maggiore energia di attivazione del processo, legato alla varietà di elementi presenti in una HEA. La

diffusione lenta ha un effetto positivo sulla resistenza meccanica a elevata temperatura, ritardando i fenomeni di scorrimento plastico a caldo.

3. Elevata distorsione del reticolo (strutturale): la differente dimensione degli atomi presenti nel reticolo determina la distorsione della rete cristallina e ostacola il movimento delle dislocazioni.
4. Effetto cocktail (proprietà): le proprietà di una HEA dipendono dalle proprietà degli elementi che la costituiscono però anche dalla sinergia tra gli stessi, ottenendo a volte risultati imprevedibili, maggiori rispetto alla somma lineare dei contributi dei singoli elementi. Inoltre, in questo contesto, sono stati sviluppati accoppiamenti inediti tra diversi elementi metallici.

2.1.2 TIPI DI LEGHE DI ALTA ENTROPIA

Il concetto di HEA ha introdotto una rivoluzione nella maniera di pensare una lega e ha aperto le porte a combinazioni di elementi idealmente infinite e senza precedenti. Tuttavia, in questi quasi 20 anni, con diverse migliaia di composizioni differenti studiate, le HEAs sviluppate possono essere raggruppate in alcune categorie principali come si può vedere in Fig. 1 e Fig. 2, dove si mostra la frequenza con cui un elemento è stato impiegato in una HEA, in base alle 408 HEAs studiate nella *review* di Miracle and Senkov (2017)[5], considerata uno dei principali lavori di revisione sull'argomento [1-2, 4-9]:

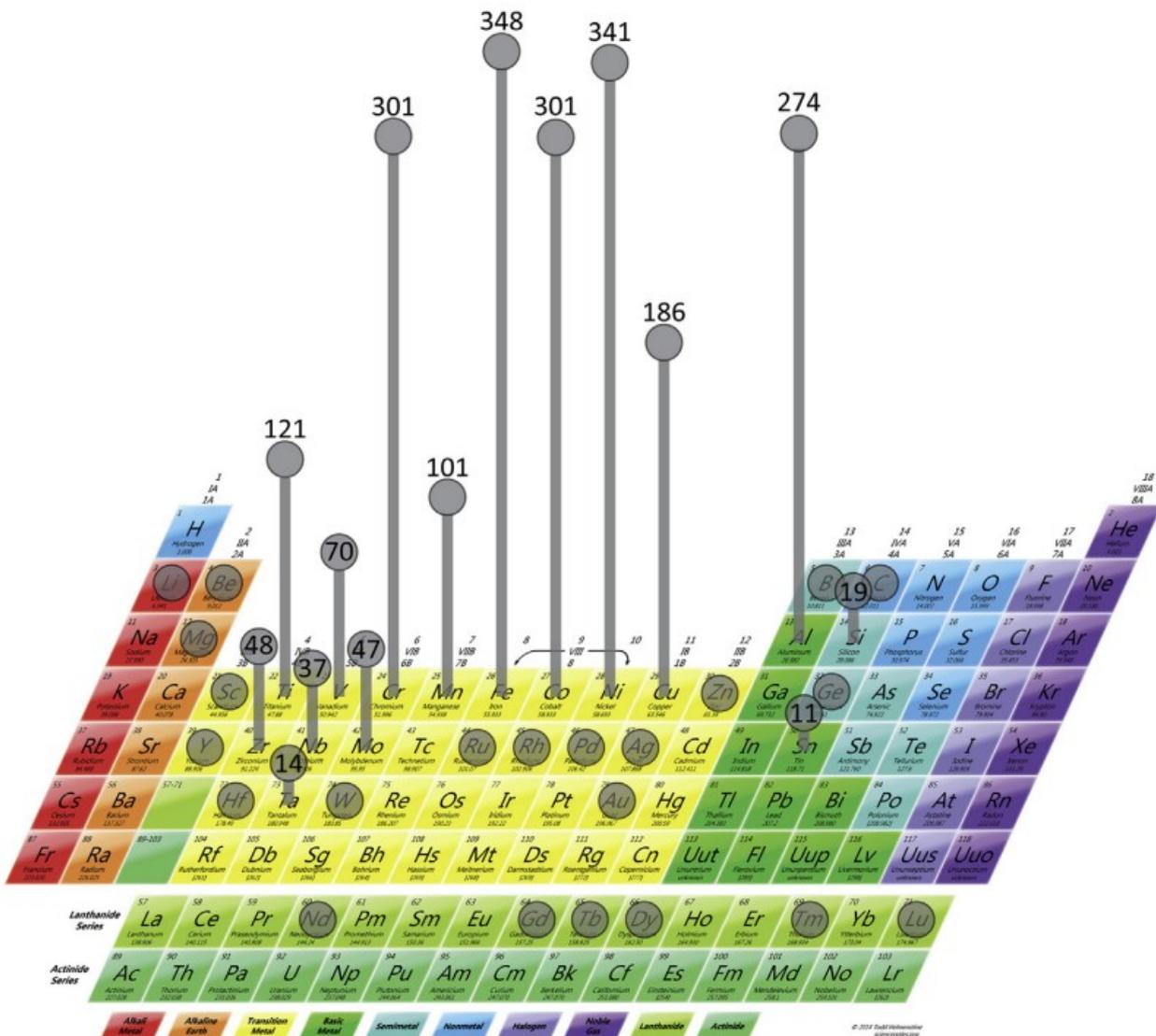
- **Metalli di transizione (3d)**: è la famiglia di HEAs maggiormente studiata e include elementi come Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti e V; il progenitore di questo gruppo di HEAs è la lega di Cantor (CoCrFeMnNi, Cantor et al. (2004)[1]). Concettualmente questo gruppo di HEAs si può considerare un'estensione degli acciai inossidabili (Fe-Cr-Ni) e delle superleghe di nichel (Ni-Cr-Fe, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Co-Fe-Mo).
- **HEAs leggere**: lo scopo di questa classe di HEAs è di realizzare materiali strutturali leggeri, include elementi come Li, Mg, Sc, Si, Sn, Ti e Zn. Tuttavia, sino ad ora non hanno dimostrato proprietà comparabili con le leghe di magnesio e di alluminio [5, 10-12].
- **Refractory HEAs (RHEAs)**: tra gli elementi utilizzati si possono trovare Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr e Al con MoNbTaW e HfNbTaZr tra i sistemi più studiati [5, 6, 12-14]. Queste HEAs sono state sviluppate per competere o superare le proprietà delle superleghe di nichel e in questa prospettiva sono già stati ottenuti risultati promettenti: Senkov et al. (2011)[13] hanno sviluppato due RHEAs (NbMoTaW, VNbMoTaW) la cui resistenza a 1600°C è di \approx 400 MPa, un risultato inarrivabile per le superleghe di nichel. Inoltre, per applicazioni ad alta temperatura, il concetto di alta entropia è stato applicato alle superleghe, risultando nello sviluppo di HESAs [6].

- Lantanidi: elementi come Dy, Gd, Lu, Tb, Tm e Y formano la classe di “HEAs lantanide (4f)”, per esempio YGdTbDyLu e GdTbDyTmLu, i quali esibiscono una struttura esagonale compatta [4, 5, 15].

HIGH ENTROPY ALLOYS

3d Transition metals	Lightweight materials	Lanthanide	Refractory
CoCrFeNi	AlTiVCr	HoDyYGdTb	NbCrMoTaTiZr
CoCrFeNiMn	MnAlZnCu(Mgx)	GdDyFrHoTb	AlNbMoTaV
CoCrCuFeNiTi	AlLiMgZnSn	GdErHoTb	AlMoNbTaTiZr
CoCrCuFeNiAl	AlLiMgScTi		WNbMoTaV

Fig.1 – Principali famiglie di HEAs [4].



2.1.3 TIPI DI SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA

Le crescenti richieste del settore industriale, aerospaziale e nucleare in quanto a materiali resistenti all'ossidazione, alla corrosione e con elevate proprietà meccaniche a alte temperature hanno portato all'ottimizzazione delle superleghe di nichel, sino a raggiungere il limite massimo attuale in termini di temperatura, intorno ai 1200°C. Tuttavia, la introduzione delle HEAs ha aperto nuovi scenari di ricerca: questa classe di materiali presenta microstruttura stabile in un ampio intervallo di temperatura (effetto alta entropia) e buona resistenza meccanica (distorsione del reticolo, soluzione solida) anche ad alta temperatura (diffusione lenta) [6, 16-18]. Sono state studiate varie HEAs per questo scopo, per esempio, $\text{AlSiTiCrFeCoNiMo}_{0.5}$ e $\text{AlSiTiCrFeNiMo}_{0.5}$ hanno dimostrato ottima resistenza all'ossidazione, legata principalmente all'ossidazione preferenziale di Cr, Al e Ti [17]. Per quanto riguarda la resistenza alla corrosione a caldo, fenomeno che porta alla distruzione dello strato di ossido superficiale protettivo, la HEA $\text{CoCrFeNiTi}_{0.5}$ offre risultati promettenti [18].

Rispetto alle prime HEAs, l'obiettivo di migliorare le proprietà a alta temperatura ha portato all'introduzione di elementi refrattari (Re, W, Mo, Ta, Nb, Zr) nella composizione, definendo così la classe delle RHEAs: Senkov et al. (2010)[14] svilupparono due RHEAs (WNbMoTa e WNbMoTaV , entrambe equiatomiche) costituite da una singola fase body centered cubic (bcc) e nel 2011[13] dimostrarono che le proprietà meccaniche ad alta temperatura delle RHEAs studiate sono del tutto comparabili con quelle delle superleghe di nichel tradizionali (Fig.3), anche se tuttavia presentano minore resistenza e fragilità a temperatura ambiente [13]. In Fig. 4, viene mostrata la resistenza specifica in funzione della temperatura della RHEA di Senkov et al. [13] e di altre RHEAs, comparandole con le principali famiglie di materiali utilizzati ad alta temperatura [19]. Inoltre, le RHEAs mostrano buona resistenza all'ossidazione a caldo [20].

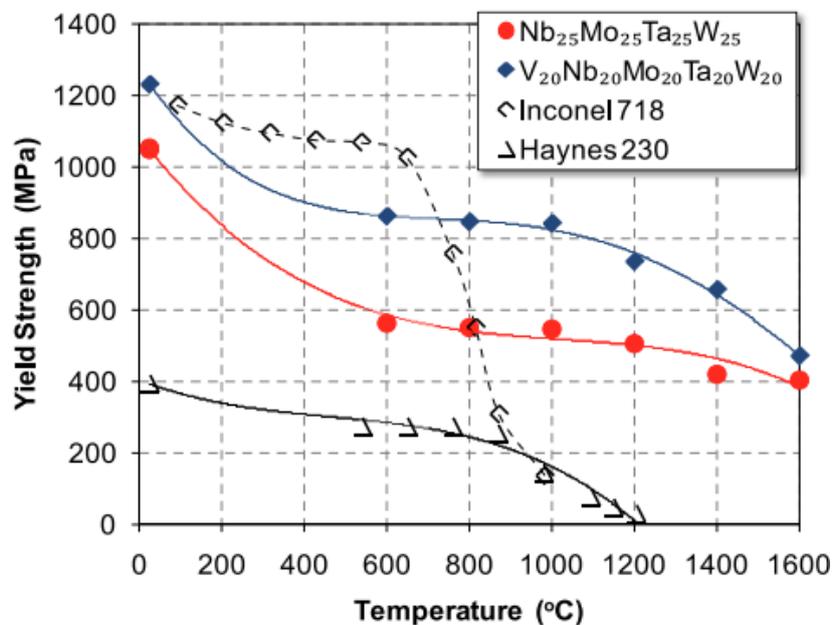


Fig.3 – Confronto tra superleghe base nichel e RHEAs [14].

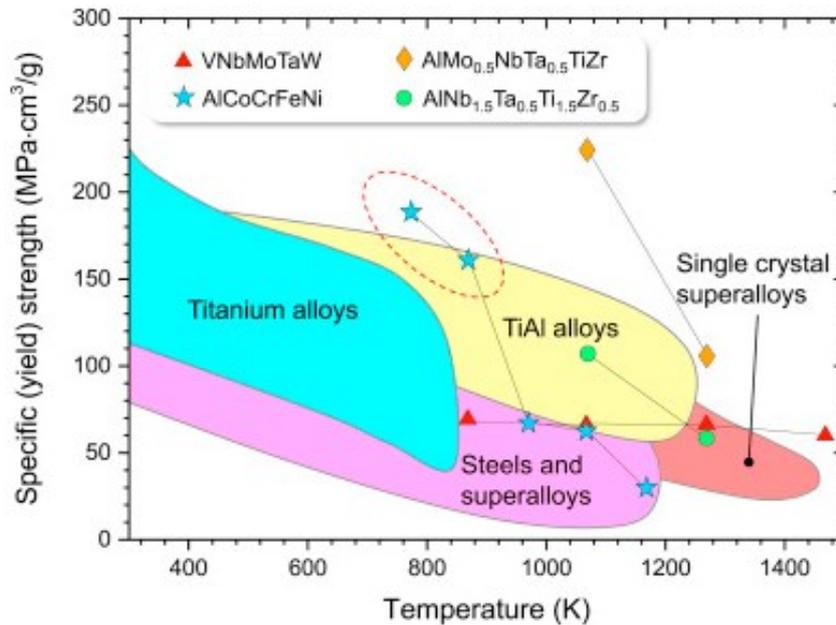


Fig.4 – Confronto tra materiali convenzionali e RHEAs [19].

Le superleghe tradizionali presentano una microstruttura con matrice indurita per soluzione solida e precipitati coerenti, con l'obiettivo di ottenere questa microstruttura nelle HEAs, nacquero le HESAs. Le HESAs presentano una microstruttura con matrice fcc e precipitati L1₂, in maniera analoga rispetto alle superleghe tradizionali, però si trovano in uno spazio composizionale differente, come si può vedere in Fig. 5, sia rispetto alle superleghe sia rispetto alle HEA equiatomiche [6, 16, 21]. Tuttavia, va detto che la definizione di HESA non è assoluta e si riferisce principalmente a una convenzione. Per esempio, Wang et al. (2017)[22] svilupparono una HEA (Al_{0.2}CrFeCoNi₂Cu_{0.2}) con matrice fcc e precipitati (Ni,Cu)₃Al di tipo L₁₂, referendosi al materiale come di una HEA e ci sono diversi esempi in questo senso [22-24].

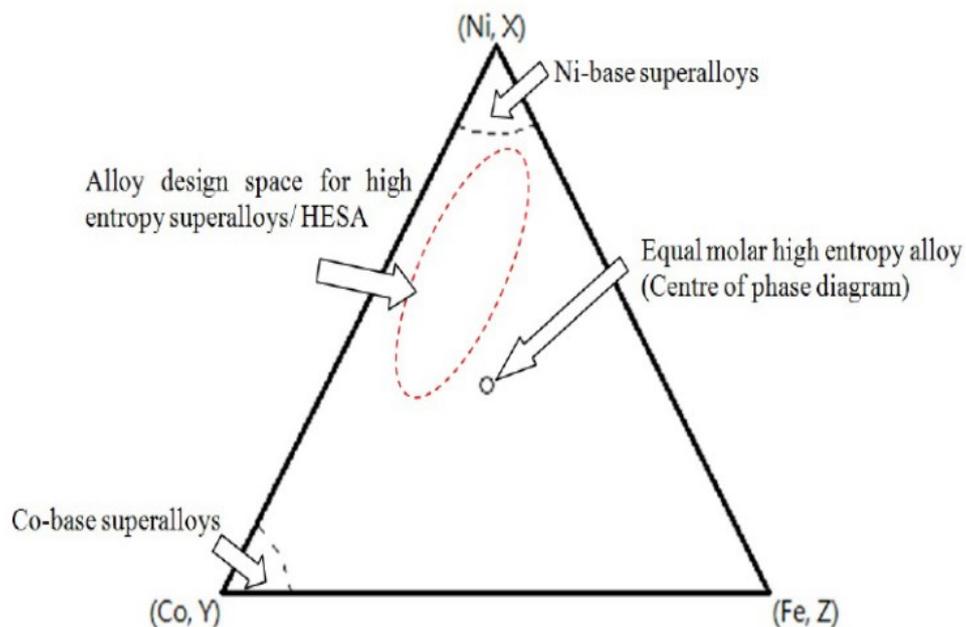


Fig.5 – Spazio composizionale delle HESA, superleghe base cobalto e base nichel e HEAs equiatomiche [21].

Yeh et al. (2015)[21] introdussero per primi il termine HESA, facendo riferimento al fatto di aver applicato il concetto di alta entropia per ottenere una microstruttura stabile formata da una matrice fcc rinforzata da precipitati coerenti L1₂, simile alle superleghe tradizionali. Svilupparono tre composizioni differenti ricche in nichel (Tabella 1) mediante colata e trattamento termico (invecchiamento). La microstruttura non presenta fasi deleterie per le proprietà meccaniche (δ , σ , η , μ , β), inoltre la HESA C offre ottima resistenza all'ossidazione.

Tabella 1 – Composizione, entropia di mixing, densità e temperatura di solvus di γ' studiate da Yeh et al. (2015) [21].

	Ni	Al	Co	Cr	Fe	Ti	Ta	Mo	W	ΔS_{mix}	Density (g/cm ³)	γ' solvus
A	50.5	8.9	17.2	9.2	8.2	6.0	-	-	-	1.46 R	7.68	1146°C
B	40.7	7.8	20.6	12.2	11.5	7.2	-	-	-	1.58R	7,64	1165°C
C	48.6	10.3	17.0	7.5	9.0	5.8	0.6	0.8	0.4	1.56 R	7.94	1194°C

Tsao et al. (2016)[25] confrontarono la resistenza all'ossidazione e alla corrosione di due HESA ricche in nichel (Tabella 2) con una superlega commerciale (CM247LC): l'aumento di massa durante prova di ossidazione, inversamente proporzionale alla resistenza all'ossidazione, è comparabile a 900°C (Fig. 6a) per i tre materiali studiati. In particolare, la HESA-1 forma uno strato protettivo di Cr₂O₃, invece la HESA.2 e la superlega CM247LC di Al₂O₃, (Fig. 7). La differente natura dello strato di ossido influisce sulla resistenza all'ossidazione a 1100°C (Fig. 6b), dove la HESA-1 mostra un aumento di massa molto maggiore (resistenza peggiore), mentre il comportamento di HESA-2 e CM247LC è comparabile. Tuttavia, lo strato di Cr₂O₃ offre una migliore resistenza alla corrosione a caldo, inversamente proporzionale alla perdita di massa misurata durante prova di corrosione con ricoprimento di Sali (75% Na₂SO₄ + 25%NaCl, 900°C, 100h), come si può vedere in Fig. 8: HESA-1 dimostra la migliore resistenza alla corrosione a caldo.

Tabella 2 – Composizione, entropia di mixing, densità e temperatura di solvus di γ' delle HESAs studiate da Tsao et al. [25].

	Ni	Al	Co	Cr	Fe	Ti	Hf	Ta	Mo	W	ΔS_{mix}	Density (g/cm ³)	γ' solvus
HESA-1	44.0	3.9	22.3	11.7	11.8	6.3	-	-	-	-	1.58 R	7.64	1165°C
HESA-2	51.0	5.0	18.0	7.0	9.0	5.0	-	2.0	1.5	1.5	1.56R	7.94	1194°C
CM247 LC	61.8	5.6	9.2	8.1	-	0.7	1.4	3.2	0.5	9.5	1.29R	8.50	-

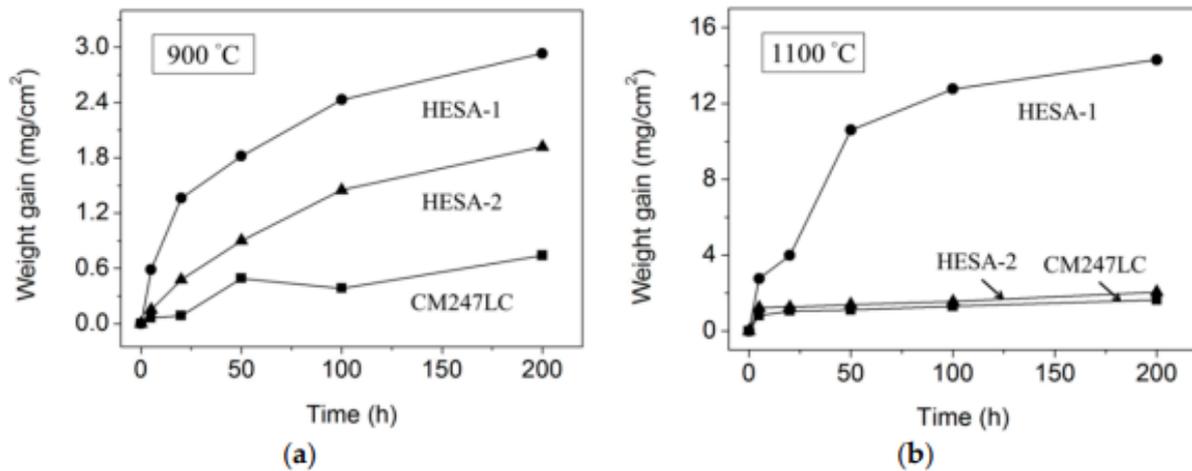


Fig.6 – Confronto della resistenza all'ossidazione (a)900°C, b) 1100°C) tra le due HESAs studiate da Tsao et al. [25] e una superlega tradizionale.

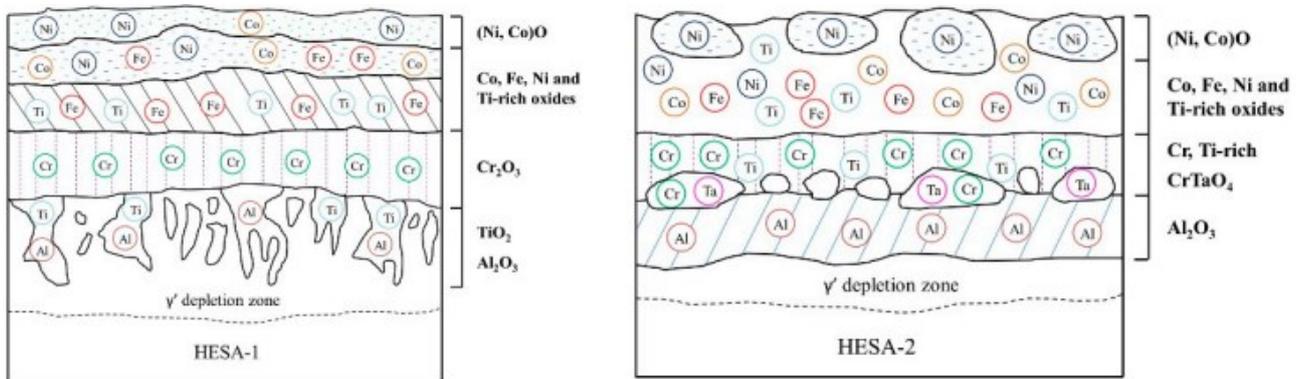


Fig.7 – Formazione di ossidi in HESA-1 e HESA-2 [25].

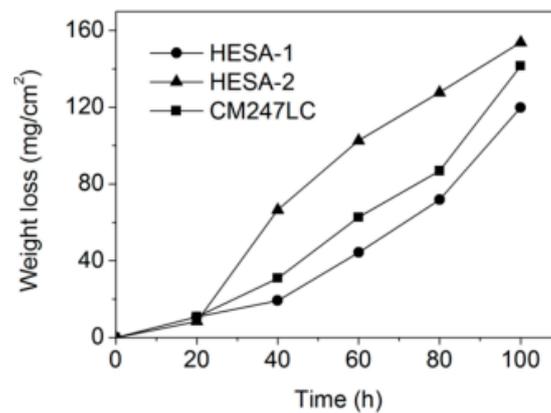


Fig.8 – Resistenza alla corrosione di HESA-1, HESA-2 e CM247LC [25].

Senkov et al. (2016)[26] studiarono una RHEA AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr, con una struttura formata da una matrice bcc e precipitati B2 coerenti ottenuta per fusione con arco in vuoto, colata, *hot isostatic pressing* (HIP) e ricottura. Per la similitudine con la microstruttura già descritta delle superleghe tradizionali, decisero riferirsi al materiale come *refractory HESA* (RHESA). Il materiale presenta precipitati cubici (bcc, ricchi in Mo, Nb y Ta) con una dimensione media intorno ai 30 nm, una frazione volumica del 63% e canali di matrice (B2, matrice ricca in Al, Ti e Zr) con larghezza media di 7 nm tra i precipitati. La resistenza alla compressione della RHESA al variare della temperatura è maggiore rispetto alle superleghe tradizionali (Inconel 718, Mar-M247 e Haynes 230), con una resistenza a 1000°C di 745 MPa.

Tsao et al. (2017)[27] proseguirono il lavoro di Yeh et al. (2015)[21], dimostrando la stabilità della microstruttura di HESA B e C: dopo invecchiamento isotermico a 700, 800 e 900°C per 1000, 500 e 500°C rispettivamente, si osserva la crescita di γ' mantenendo forma sferica, però non si osservano seconde fasi fragilizzanti. Si noti che nelle superleghe di nichel tradizionali, simili contenute di Al, Ti e Fe possono portare alla formazione di fase β dopo una esposizione prolungata a alte temperatura. Tsao et al. (2017) studiarono per la prima volta il comportamento a creep di una HESA.

Tsao et al. (2017)[29] svilupparono *medium entropy superalloys* (MESAs) e HESA basate sul sistema Ni-Co-Fe dimostrando la stabilità della microstruttura dopo 300h a 900°C, senza formazione di fasi infragilenti. Zhang et al. (2018)[30] valutarono l'effetto sulle proprietà meccaniche dell'aggiunta di un 0.2% di Hf in un sistema $Ni_{45}(FeCoCr)_{40}AlTi_{15}$. Antonov et al. (2018)[31] produssero mediante fusione con arco, colata e trattamento termico vari HESAs con composizioni inedite, per esempio, con lo stesso contenuto di cobalto e nichel, però anche con contenuto maggioritario di cobalto. Senkov et al. 2018[32] utilizzarono l'HIP dopo colata per processare nuove RHESAs, costituite da una matrice B2 e precipitati nanometrici bcc coerenti. Altri esempi di RHESAs sono disponibili come referenze [33-38].

Kang et al. (2019)[39] furono tra i primi a produrre una HESA ricca in nichel mediante PM (alligazione meccanica e SPS). Detroy et al. (2019)[40] studiarono una HESA ricca in nichel con buona resistenza meccanica, prodotta per via tradizionale di fusione-rifusione multipla e colata. Chen et al. 2020[41] confrontarono le HESAs realizzate per colata con le principali superleghe commerciali, dimostrando che le HESAs sono potenzialmente meno costose (per esempio, possibile maggior uso di Fe grazie all'effetto di alta entropia e pertanto minore costo del materiale di partenza), più leggere (possibile maggiore utilizzo di Ti e Al) e presentano una maggiore libertà di modulazione delle proprietà (per esempio variando il *partitioning* elementare tra γ e γ' per variare, per esempio, il *misfit* tra γ e γ' e dunque il *rafting* durante *creep*). È stato studiato anche il sistema AlCoCrFeNiTi [42-43]. Gorrse et al. [44] ottennero una HESA ricca in nichel con il metodo Bridgman. Liu et al. (2023)[45] dimostrarono l'effetto positivo del silicio sia sulle proprietà meccaniche sia sulla resistenza a ossidazione in una HESA con lo stesso contenuto di Co e Ni. Anche Pandey et al. (2019)[46] studiarono una HESA con lo stesso simile di Co e Ni [Co 37.6%, Ni 35.4%]. Inoltre, si studiarono i sistemi CoFeNi, CrCoNi-MESA, CrCoNi *medium entropy alloy* (MEA) e CoCrNi [47-51].

Come si può vedere da questa panoramica, sono state sviluppate principalmente 5 famiglie di HESAs: HESAs ricche in Ni [21-22, 25, 27-31, 39-44, 50, 52-68], CoNi [23, 45-46, 69-83], Co [84-86], altre basi (come FeCoNiCr [24, 87-94], CoFeNi [47, 95-97], CoCrNi-MESA[48, 98], CoCrNi-MEA[49, 99-100], CoCrNi[51], CoCrFeNiCu[101], FeCr[102] e FeNi[103]) e RHESAs [26, 32-38, 104-107]. Nel prossimo capitolo si presterà speciale attenzione alle CoNi-HESAs, poiché oggetto di questo lavoro di ricerca. In alcuni lavori gli autori si sono riferiti al materiale come HESA, però abbondano gli esempi in letteratura di HEAs e MEAs con microstruttura di tipo superlega (matrice soluzione solida – precipitati coerenti) che tuttavia non vengono definiti HESAs o MESAs dai propri autori [22-24, 52-65, 69-72, 84-97, 99-103]. Inoltre, ci sono poche *review* sul tema delle HESAs [6, 16, 33, 108-111]. Quasi tutte le HESAs sviluppate sino ad ora sono state prodotte per colata e un numero ridotto invece per PM [39, 49-51, 69, 75, 92, 97, 101, 107] e questi studi saranno oggetto di un capitolo dedicato.

2.1.4 SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA BASE COBALTO E NICHEL

L'obiettivo di aumentare la temperatura massima di lavoro dei motori è sempre stato cruciale per il settore aerospaziale, poiché l'efficienza dei motori aumenta con la temperatura di lavoro. Con questa finalità grandi sforzi sono stati fatti per sviluppare materiali metallici e intermetallici di alte prestazioni. Le superleghe base nichel sono state le superleghe dominanti in questo settore per decenni grazie alle loro ottime proprietà ad alta temperatura legate all'indurimento per precipitazione di γ' -Ni₃(Al, Ti), insieme all'indurimento per soluzione solida, la precipitazione di carburi e la possibilità di ottenere grani colonnari e componenti monocristallini, portando a eccezionale resistenza al creep [112-116]. Le superleghe tradizionali base cobalto, rinforzate per soluzione solida e dispersione di carburi, offrono una buona resistenza alla corrosione e alla ossidazione, però proprietà inferiori a alta temperatura se comparate con le superleghe di nichel e per questa ragione il loro uso è stato limitato a componenti con minori requisiti meccanici. Sato et al. (2006)[3] dimostrarono che anche le superleghe base cobalto possono essere indurite attraverso precipitazione di γ' -Co₃(Al, W) con struttura L₁₂, e queste superleghe hanno conquistato interesse crescente negli ultimi anni [3, 117-120]. Vista la possibilità di rinforzare entrambe le basi per precipitazione e data la buona solubilità del Ni nel Co, nacque una nuova linea di ricerca riguardante superleghe base CoNi, con l'idea di una combinazione positiva delle due famiglie di superleghe come, per esempio, una maggiore temperatura di solvus di γ' [121-131]. Locq et al. (2018)[132] studiarono l'effetto di differenti trattamenti termici su γ' in superleghe base CoNi. Murray et al. (2020)[121] svilupparono con successo una superlega base CoNi mediante LPBF e trattamento termico. Chu et al. (2022) [133] studiarono l'evoluzione di differenti forme e dimensioni iniziali dei precipitati γ' in una superlega base CoNi sviluppata con il metodo tradizionale e trattamento termico di solubilizzazione e invecchiamento. Bezold et al. (2023)[134] studiarono il comportamento in deformazione di superleghe policristalline base CoNi a velocità di deformazione e temperature rispettivamente tra 10⁻³ e 10⁻⁸ s⁻¹ e tra 750 e 850°C.

Per aumentare l'intervallo di temperatura di stabilità di γ' , la stabilità della microstruttura per esposizioni lunghe (centinaia di ore) ad alta temperatura e le proprietà meccaniche delle superleghe base cobalto e nichel, è stato applicato il concetto di alta entropia nella determinazione della composizione. La diffusione lenta inoltre può contrastare il fenomeno del creep, la distorsione del reticolo può migliorare le proprietà meccaniche e l'alta entropia può aumentare la stabilità della microstruttura. Antonov et al. (2018)[31] produssero mediante colata e trattamento termico diverse HESAs con contenuto maggioritario e simile di Ni e Co, nel sistema Al-Co-Cr-Fe-Nb-Ni

Secondo il loro studio, l'aumento del contenuto di Co porta ad una diminuzione della temperatura del solvus di γ' . Inoltre, la riduzione della concentrazione di Co, oltre che di Nb e Fe, porta ad una minore formazione di fasi di Laves. Liu et al. (2023)[45] hanno studiato l'effetto dell'aggiunta del 2% di Si sulle proprietà meccaniche e sulla resistenza all'ossidazione in un HESA (Ni₂Co₂FeCr)₉₂Ti₄Al₄. Il Si permette di formare una fase G intergranulare che protegge il materiale dall'ossidazione a bordo grano. Xiao et al. (2022)[78] attribuiscono la microstruttura stabile all'effetto della diffusione lenta, sebbene il suo meccanismo non sia ancora del tutto noto. Nel loro studio valutano l'effetto della concentrazione di Co (x = 0, 15, 30%) nel sistema Ni_{59.9-x}Co_xFe₁₃Cr₁₅Al₆Ti₆B_{0.1} sull'ingrossamento di γ' a diverse temperature. Nutor et al. (2022)[111] pubblicarono una *review* sulle MEAs base

CoNiM, dove M = Cr, Fe o V, induribili per precipitazione, soluzione solida interstiziale e per dispersione di ossidi.

A differenza della maggior parte degli studi, che utilizzano principalmente Al e Ti per ottenere γ' , Zhao et al. (2020)[82] hanno sviluppato una HEA $(\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{FeCr})_{92}\text{Al}_4\text{Nb}_4$ con una microstruttura simile a una superlega ma con nano-precipitati $(\text{Ni, Co, Fe, Cr})_3(\text{Al, Nb})$. Questa HEA ha un'elevata resistenza meccanica (limite di snervamento $\approx 800\text{MPa}$) da temperatura ambiente a 760°C , dove mostra un massimo della curva anomalo, per poi diminuire rapidamente all'aumentare della temperatura. Successivamente, Zhang et al. (2022)[79] hanno studiato l'effetto della temperatura di invecchiamento (64h, 700, 800, 900°C) sulla microstruttura di questa HEA. L'invecchiamento a 700°C porta alla formazione di una microstruttura fcc- $L1_2$, mentre il trattamento a 800 e 900°C porta alla formazione di una fase ϵ a bordo grano, dannosa per le proprietà meccaniche, come si può vedere in Fig. 9. Yang et al. (2019)[81] hanno valutato le proprietà meccaniche a trazione sia a temperatura molto bassa (-196°C) che a temperatura ambiente della HEA $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$, senza riferirsi al materiale come HESA, sebbene abbia una microstruttura a matrice fcc e precipitati $(\text{Ni, Co, Fe, Cr})_3(\text{Ti, Al})$. Gli autori spiegano la scelta della composizione secondo: Al, Ti sono formatori di precipitati; Ni e Co per stabilizzare la matrice fcc; Cr per ridurre la *stacking fault energy*. Le curve sforzo-deformazione ottenute dalle prove di trazione alle due temperature testate (Fig. 10) mostrano la combinazione di resistenza e duttilità del materiale, particolarmente interessante per applicazioni a basse temperature. Yang et al. (2020)[74] hanno aggiunto lo 0,1% di B al sistema precedente. Liu et al. (2022)[83] hanno confrontato la resistenza a ossidazione e il comportamento meccanico di due HESAs di composizione $(\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{FeCr})_{92}\text{Al}_4\text{Nb}_4$ e $(\text{Ni}_2\text{Co}_2\text{FeCr})_{92}\text{Ti}_4\text{Nb}_4$.

Pandy et al. (2019)[46] hanno realizzato una HEA CoNi con una composizione $\text{Co}_{37,6}\text{Ni}_{35,4}\text{Al}_{9,9}\text{Mo}_{4,9}\text{Cr}_{5,9}\text{Ta}_{2,8}\text{Ti}_{3,5}$ con una temperatura di solvus di 1156°C , utilizzando la tecnica colata-solubilizzazione-tempra-invecchiamento. Dopo la colata la microstruttura è di tipo dendritico con segregazioni e precipitati di forma irregolare nella regione interdendritica, tuttavia dopo solubilizzazione (1250°C , 50h) non si osservano segregazioni. Si noti invece che, nonostante la tempra in acqua, nella microstruttura solubilizzata si osservano precipitati sferici di γ' , la dimensione media del grano è di 100-250 μm e la durezza è di 330 HV. Dopo invecchiamento (900°C , 50h) i precipitati sono di forma cuboidale e distribuiti omogeneamente nella matrice γ , con una durezza risultante di 380 HV. Inoltre, in Fig.11 si può vedere il *partitioning* degli elementi tra γ e γ' . Il materiale ha una resistenza alla compressione di circa 800 MPa, da temperatura ambiente a 770°C per poi diminuire rapidamente; a 770°C si osserva un piccolo picco anomalo di resistenza meccanica, simile al comportamento di altre superleghe tradizionali a base Ni e Co. Gli autori hanno sottoposto il materiale a invecchiamento a 900, 950, 1000°C per 300, 500, 750 e 1000h per valutare l'evoluzione della morfologia dei precipitati. Peng et al. (2020)[95] variarono il contenuto di Al+Ti in una HEA $(\text{NiCo})_{52+2x}(\text{AlTi})_{4+2x}\text{Fe}_{29-4x}\text{Cr}_{15}$ con X tra 0 e 4 (Tabella 3), per valutare l'effetto di questi elementi sulla formazione di γ' e sulle proprietà meccaniche. L'aumento di Al+Ti conduce a una maggiore frazione volumica di γ' ($V_{f,\gamma'}$) dopo invecchiamento, risultante in una maggiore resistenza a trazione e minore duttilità (Fig. 12). Diversi studi si concentrano sul sistema NiCoFeCr (con Ni e Co come elementi maggioritari) e sull'effetto del contenuto di Al+Ti sull'indurimento per precipitazione [23, 73, 75-76, 135-138].

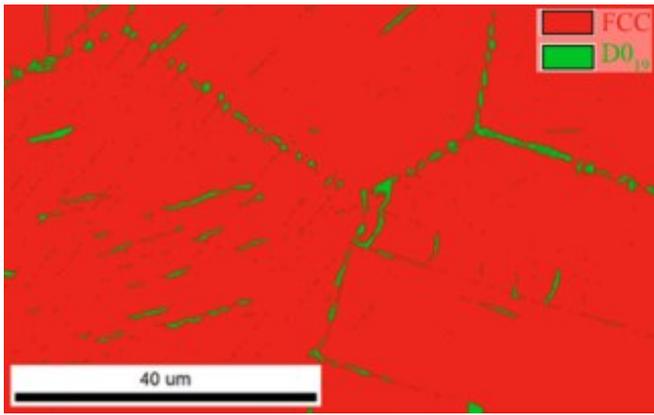


Fig. 9 - Formazione di fase $D0_{19}$ a bordo grano [79].

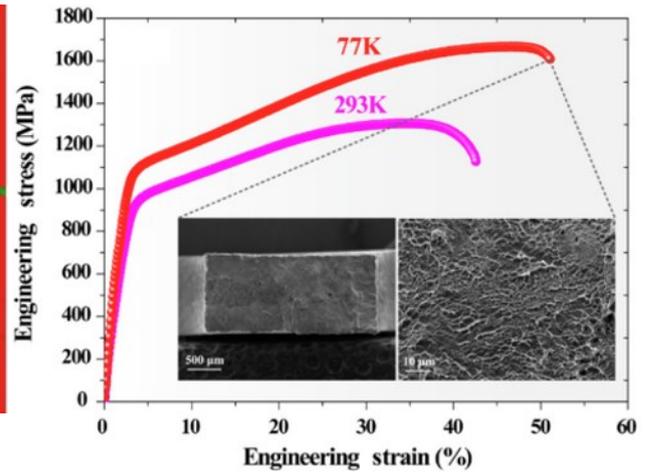


Fig. 10 – σ v. ε della HEA $Ni_{30}Co_{30}Fe_{13}Cr_{15}Al_6Ti_6$ [81].

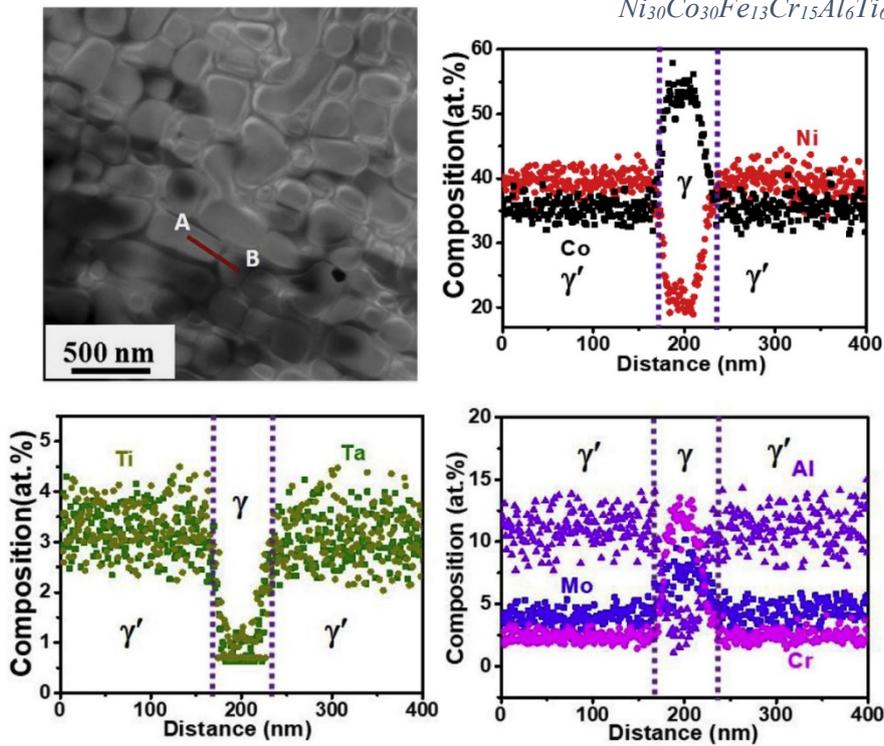


Fig. 11 – Partitioning elementare tra γ e γ' [46].

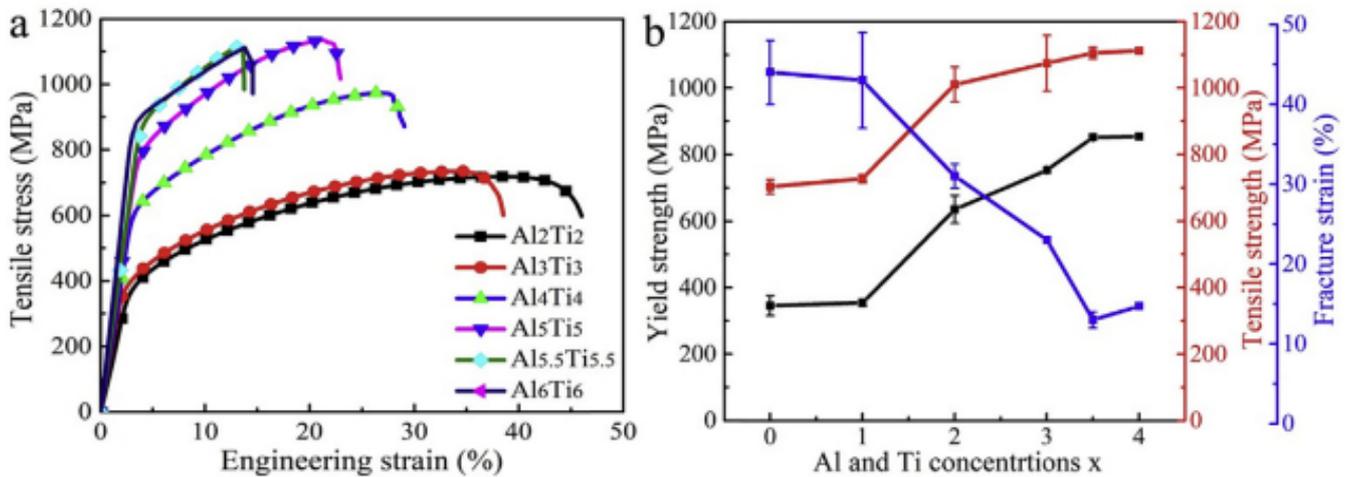


Fig.12– Effetto del contenuto di (Al+Ti) sulle proprietà meccaniche [95].

Tabella 3 – Effetto del contenuto di Al+Ti su $V_{f,\gamma'}$ e durezza [95].		
	$V_{f,\gamma'}$	HV1
$Ni_{26}Co_{26}Fe_{29}Cr_{15}Al_2Ti_2$	0.4	188
$Ni_{27}Co_{27}Fe_{25}Cr_{15}Al_3Ti_3$	6.6	216
$Ni_{28}Co_{28}Fe_{21}Cr_{15}Al_4Ti_4$	13.2	333
$Ni_{29}Co_{29}Fe_{17}Cr_{15}Al_5Ti_5$	15.6	354
$Ni_{29.5}Co_{29.5}Fe_{15}Cr_{15}Al_{5.5}Ti_{5.5}$	16.6	384
$Ni_{30}Co_{30}Fe_{13}Cr_{15}Al_6Ti_6$	18.5	392

Esistono pochi studi in letteratura sulle HESAs monocristalline, Xiao et al. (2023)[80] ottennero una HESA monocristallina ($Co_{41}Ni_{35}Al_{11.5}Ta_{2.5}Cr_4Ti_6$) con il metodo Bridgman e successivo invecchiamento (1250°C, 48h) con una distribuzione omogenea di γ' (dimensione media 271 ± 37 nm) nella matrice γ , senza fasi deleterie. Il *partitioning* degli elementi è stato valutato con il microscopio elettronico a trasmissione: Ti e Ta sono maggiormente distribuiti in γ' , Ni e Al debolmente in γ' e, invece, Co e Cr mostrano una forte tendenza alla partizione nella matrice. La $V_{f,\gamma'}$ è di circa l'80%. Un valore così elevato è da attribuire alla presenza nella composizione del 20% di formatori di γ' (Al+Ti+Ta). La resistenza alla trazione, valutata nella direzione di crescita [001], è elevata fino a 900°C, dove si osserva il classico picco anomalo seguito da una rapida diminuzione della resistenza. Questa tendenza dimostra ancora una volta la resistenza al *softening* offerta dalla microstruttura di tipo superlega.

Fu et al. (2023)[69] hanno utilizzato la PM (atomizzazione in gas ed estrusione a caldo) per sviluppare una HEA $Al_{15.85}Fe_{11.15}Co_{32.11}Cr_{10.76}Ni_{30.13}$. Sia la polvere che il materiale estruso presentano una doppia microstruttura fcc-bcc con nanoprecipitati $L1_2$ nella prima fase e B2 nella seconda. Lo sforzo di snervamento in compressione a temperatura ambiente è di 937 MPa, con un carico di rottura di 3361 MPa e un allungamento del 44%. In generale, nelle superleghe, i trattamenti termici sono ottimizzati per ottenere precipitati di forma cubica, poiché le forme allungate e irregolari sono dannose per le proprietà meccaniche. Tuttavia, Dasari et al. (2021)[70] hanno ottenuto per precipitazione discontinua precipitati $L1_2$ sotto forma di *nano-rod* con un diametro di 30 nm e una lunghezza di 330 nm in una HEA $Al_{0.2}Ti_{0.3}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}$. Questa HEA dimostra proprietà meccaniche paragonabili alle superleghe commerciali fino a 500°C. Per temperature più elevate, invece, si conferma la maggiore efficacia del precipitato cubico.

2.2 METALLURGIA DELLE POLVERI

2.2.1 DEFINIZIONE, PROCESSO, VANTAGGI E APPLICAZIONI

La PM è una famiglia di tecniche di produzione di componenti metallici: il materiale, inizialmente in forma di polvere, viene lavorato per ottenere il componente finale. Esistono diverse tecniche di produzione delle polveri, come le tecniche meccaniche (con o senza cambio di fase) e chimiche e diverse tecniche di formazione del prodotto (pressatura e sinterizzazione, metal injection moulding (MIM), additive manufacturing (AM), HIP, SPS, laminazione ed estrusione..), ma in generale lo schema di processo è: produzione di polveri, consolidamento e post trattamento (trattamento termico, termomeccanico e superficiale) [139-141].

Tra le tecniche chimiche per la produzione di polveri troviamo l'elettrolisi, la riduzione chimica e il metodo carbonile. Questi tipi di tecniche garantiscono una produttività limitata (e costosa) di polveri di alta qualità (livello di contaminazione molto basso). Le tecniche meccaniche si dividono in quelle che promuovono un cambiamento di fase e no. Nel primo gruppo troviamo le tecniche di atomizzazione (in acqua, in gas, in plasma), mentre nel secondo gruppo è compresa la alligazione meccanica. Tra le tecniche citate, non tutte consentono di lavorare qualsiasi materiale, ad esempio il metodo del carbonile permette di ottenere solo polveri elementari, non leghe. Inoltre, il processo scelto influenza la forma, la porosità interna e la precisione della composizione della polvere, quindi non è possibile combinare tutti i processi di produzione della polvere con tutti i processi di consolidamento, poiché ogni tecnica di consolidamento richiede alcune proprietà specifiche [139-141]. La polvere utilizzata per questo studio è stata prodotta mediante atomizzazione di gas, per questo nella discussione viene prestata maggiore attenzione a questa tecnica.

Nel processo di *gas atomization* (GA), il metallo viene fuso per induzione in vuoto in un crogiolo in una camera separata per induzione (*vacuum induction gas atomization* (VIGA)) o con un elettrodo (*electrode induction gas atomization* (EIGA)), poi il metallo fuso fluisce attraverso un ugello nella camera di atomizzazione dove incontra il flusso di gas (argon, elio, azoto) in pressione e solidifica molto velocemente (10^5 - 10^6 K/s), e al fondo la polvere viene separata in uscita della camera con un ciclone. Il metallo può anche essere atomizzato a gas da un crogiolo non protetto quando la lega non contiene elementi sensibili all'ossidazione. La polvere ottenuta è sferica, di dimensioni comunemente comprese tra 1 e 100 μm con buona precisione di composizione chimica. I parametri che influenzano il processo sono molteplici, ad esempio l'angolo formato tra il flusso di metallo liquido e il flusso di gas atomizzante, la velocità e la pressione del flusso di gas, la temperatura del metallo fuso e la portata del metallo liquido e la forma dell'ugello. Lo schema del processo GA è mostrato in Fig. 13 [139-140]. Dopo aver prodotto la polvere, è importante caratterizzarla: morfologia, microstruttura, porosità interna, distribuzione granulometrica, composizione, densità apparente, fluidità e compressibilità; A seconda del processo di consolidamento considerato, sarà più importante conoscere alcune caratteristiche della polvere rispetto ad altre (ad esempio la compressibilità per pressatura e sinterizzazione). Verrà descritto come ottenere alcune delle proprietà citate in maggior dettaglio nel capitolo di caratterizzazione della polvere.

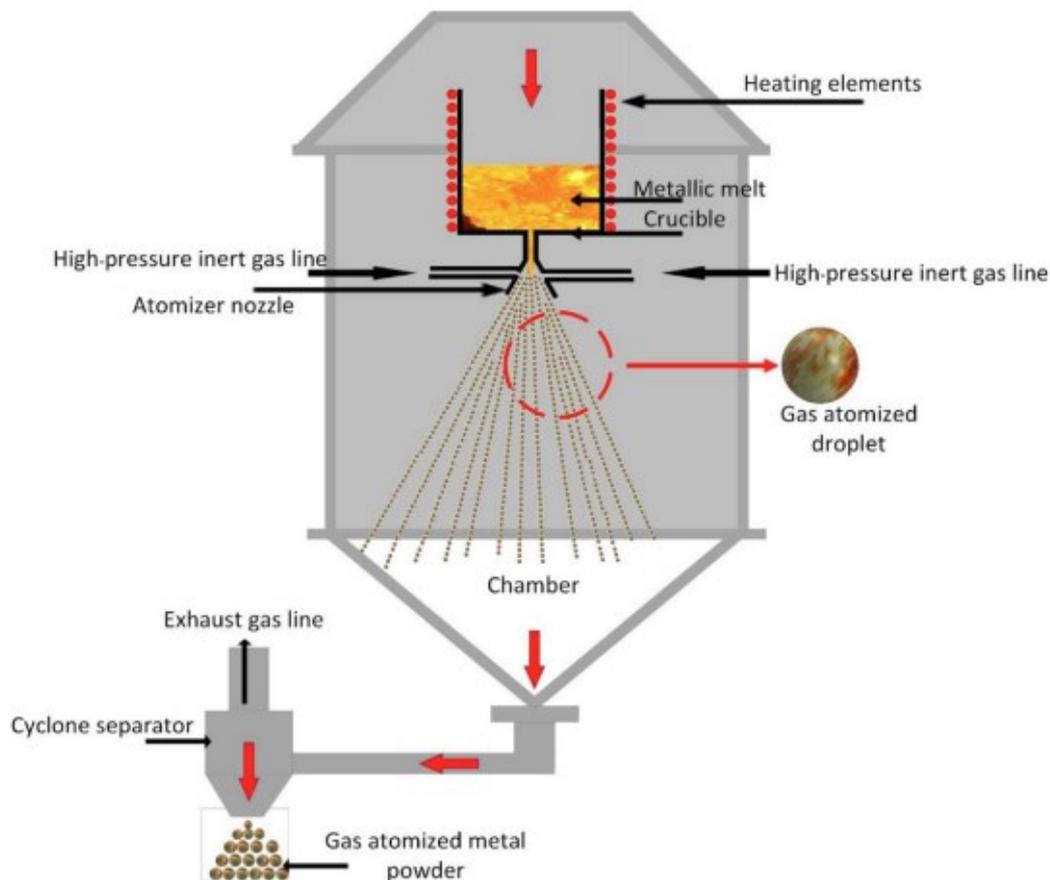


Fig.13 - Schema del processo di GA [139].

Come accennato, i processi per passare dalla polvere a un componente *near net shape* sono molteplici: pressatura uniaassiale e sinterizzazione, HIP, MIM, laminazione ed estrusione, SPS e AM [140]. In particolare, le ultime due tecniche saranno presentate nei capitoli dedicati. Uno dei vantaggi della PM sta nel grado di utilizzo del materiale, superiore ai processi tradizionali come fusione, lavorazione a caldo e lavorazione meccanica, che diventa un fattore chiave per i materiali ad alto costo (es. superleghe, acciai inossidabili e leghe di titanio) e per i materiali difficili da lavorare meccanicamente. In generale, la PM è un processo interessante, soprattutto in tre ambiti: quando è l'unico modo possibile per lavorare un materiale (ad esempio, nel caso di WC-Co), quando consente maggiore produttività e minor costo per componenti relativamente semplici, con le stesse prestazioni di altre tecniche tradizionali (cuscinetti meccanici prodotti per pressatura e sinterizzazione) e quando rappresenta l'unico modo per ottenere una certa geometria e struttura complessa (ad esempio, materiali porosi per AM) [139, 142-144].

La AM trova già applicazione nel settore biomedicale, dove le protesi porose con proprietà superficiali variabili consentono di regolare l'interazione tessuto-protesi (ad esempio, osteointegrazione e osteoinduzione), che è considerata il parametro principale per il successo di una protesi. Inoltre, in una struttura porosa ordinata (protesi a struttura trabecolare), la modifica delle dimensioni e della geometria dei vuoti e delle trabecole permette di ottenere un modulo di Young e una resistenza meccanica praticamente identici all'osso della persona che necessita della protesi (le

proprietà meccaniche delle ossa dipendono da persona a persona e anche dall'età del paziente). La Fig. 14 mostra una protesi d'anca, ottenuta per AM in lega di titanio [139, 145-148].

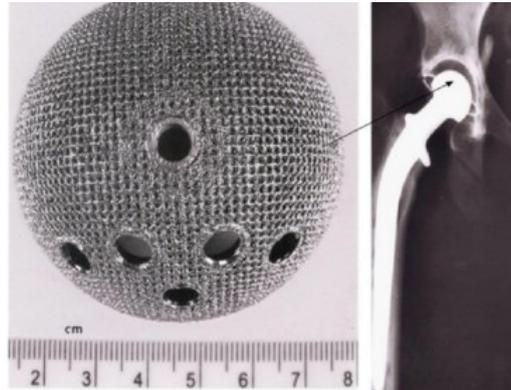


Fig. 14 – Protesi d'anca [148].

La quasi assoluta libertà in termini di geometria, la possibilità di ottenere un unico componente multifunzionale invece di un insieme di parti diverse, la possibilità di produrre serie limitate di componenti personalizzati e ottenere componenti *near-net shape* rendono la AM una tecnica molto interessante per il settore aerospaziale. Attualmente, gli acciai avanzati ad alta resistenza, le superleghe base nichel e le leghe di titanio lavorate mediante AM stanno riscuotendo grande interesse nel mondo della ricerca accademica e industriale, e un grande sforzo è stato fatto per ottimizzare i parametri di produzione e studiare la correlazione parametri-difetti-microstruttura. Inoltre, le proprietà statiche meccaniche di queste leghe prodotte mediante AM si sono dimostrate uguali o migliori rispetto all'equivalente lavorato tradizionalmente. Tuttavia, la resistenza a fatica è inferiore per il componente *as-built* (come stampati), a causa della presenza di difetti quali cricche e finiture superficiali inadeguate. È possibile migliorare la resistenza a fatica chiudendo le cricche interne mediante HIP. Oggi, le proprietà meccaniche a caldo sono ancora in fase di studio e vengono sviluppate nuove varianti delle tecniche di AM mediante laser, come la tecnica di deposizione diretta laser ad altissima velocità [141, 149-152].

Un settore in cui la PM ha svolto un ruolo importante per quasi cento anni è quello automobilistico, dove le tecniche di PM più utilizzate sono la pressatura e sinterizzazione e il MIM, in particolare per i componenti in acciaio. Un esempio di applicazione sono i cuscinetti autolubrificanti, ma non solo, la PM trova applicazione nel motore, nella trasmissione e nel telaio di un'auto, come si può vedere nello schema proposto in Fig. 15. In Fig. 16 sono riportati alcuni esempi di componenti come ingranaggi e componenti della pompa dell'olio prodotti mediante PM [143].

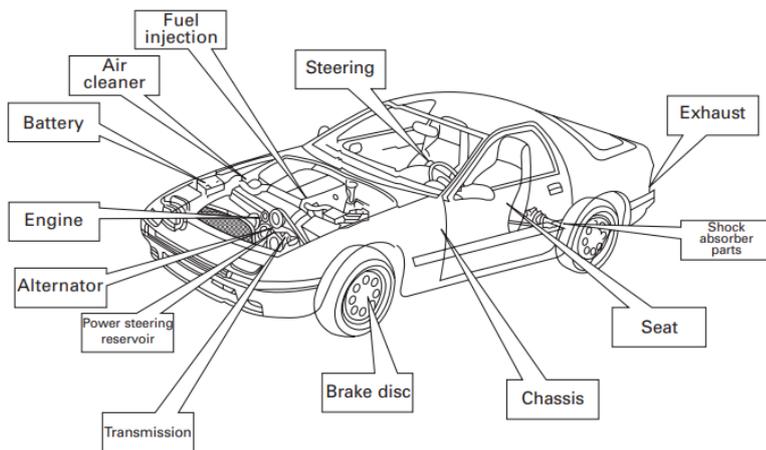


Fig. 15 – Applicazioni della PM in un'automobile [143].



Fig. 16 – Ingranaggi di una pompa d'olio prodotta per PM [143].

2.2.2 TECNICHE DI FORMATURA

2.2.2.1 LASER POWDER BED FUSION

L'AM ha rivoluzionato il mondo della PM e della metallurgia in generale, riscuotendo sempre più interesse sia dal punto di vista accademico che industriale, in particolare nei settori aerospaziale, biomedico e automobilistico. Le tecniche AM in generale consentono la realizzazione di geometrie, anche frutto di ottimizzazioni topologiche, prima impensabili con le tecniche di produzione tradizionali. Inoltre, queste forme ottimizzate consentono di ridurre il peso dei componenti con la conseguente riduzione dei consumi di carburante, costituendo un importante vantaggio per le applicazioni nel settore dei trasporti. Un altro vantaggio è la possibilità di ridurre il *buy-to-fly ratio* a ≈ 1 (rapporto tra la massa iniziale di materiale necessaria per ottenere un pezzo e la massa del pezzo finale), molto inferiore a quello del processo di lavorazione meccanica all'utensile (≈ 10). Tra le tecniche AM basate sulla fusione utilizzate per la lavorazione di materiali metallici troviamo: LPBF, *electron beam powder bed fusion* (EPBF), *wire arc additive manufacturing* (WAAM) e *laser directed energy deposition* (LDED) tra le principali [153-158]. Il processo LPBF, schematizzato in Fig. 17, si compone di più fasi: la polvere si trova in una zona di alimentazione la cui base può essere sollevata e abbassata. Sollevando la base, la polvere in eccesso esce dalla zona di alimentazione ed è disponibile per essere trasportata da un *recoater* (ad esempio un rullo) verso la zona di costruzione, anch'essa dotata di base mobile. Una volta che il *recoater* ha ricoperto la base della zona di costruzione, viene utilizzato un laser focalizzato con un sistema di specchi per fondere localmente lo strato di polvere secondo un percorso prestabilito corrispondente alla sezione del componente. Successivamente si solleva la base della zona di alimentazione, il *recoater* preleva nuova polvere e la riposiziona nella zona di costruzione, ed il laser procede a fondere il nuovo strato di polvere e fondere tutto o parte del precedente strato solidificato. Un flusso costante di gas inerte (Argon o Azoto) riduce il rischio di ossidazione e contaminazione [153-158].

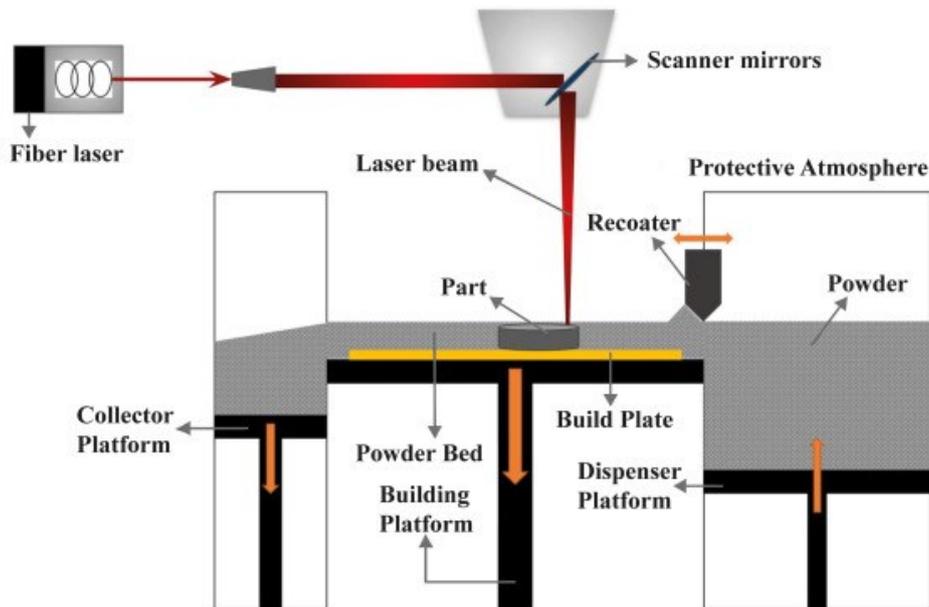


Fig. 17 - Schema del processo LPBF [154].

Il processo LPBF è complesso e il risultato dipende da una grande quantità di parametri di processo, quali:

- *Laser power* (LP), potenza del laser utilizzato (100-1000 W).
- *Scanning speed* (LP), velocità di movimento orizzontale del laser (500-1000 mm/s).
- *Hatch distance* (HD), distanza tra due scansioni consecutive in uno stesso strato (30-250 μm).
- *Layer thickness* (LT), spostamento verticale della base della zona di alimentazione, realizzato ad ogni ciclo (20-100 μm)
- *Scanning strategy* (di strato e di orientazione), percorso del laser in ogni strato (continuo, *islands* e *stripes*) y rotación relativa de la orientación de una capa con respecto a la anterior (0, 67, 90°). Alcune possibili scelte vengono mostrate in Fig. 18.
- *Preheating*, preriscaldare la base della zona di costruzione, serve per ridurre il gradiente termico e la velocità di raffreddamento, al fine di ridurre le tensioni residue.

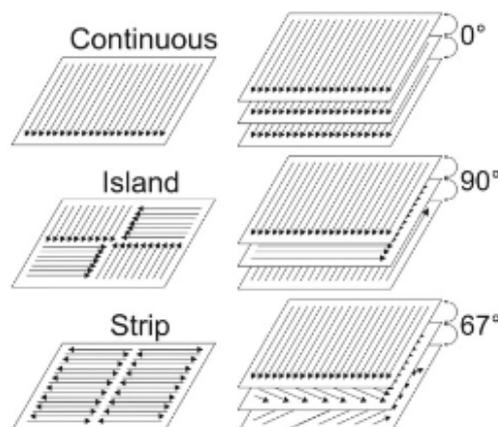


Fig. 18 – Alcune delle possibili strategie di scansione [156].

La *volumetric energy density* (VED) è un parametro utilizzato per quantificare l'effetto combinato di 4 dei parametri di processo precedentemente menzionati e si calcola come (1):

$$VED = \frac{LP}{SS HD LT} \quad \left[\frac{J}{mm^3} \right] \quad (1)$$

È stato dimostrato in diversi studi che l'aumento della VED, cioè la quantità di energia trasmessa al materiale per unità di volume, porta ad un miglior risultato in termini di densificazione, ma valori troppo elevati possono portare alla formazione di cricche a causa delle maggiori tensioni residue presenti. Tuttavia, l'utilizzo della VED come indicatore universale della combinazione delle condizioni di processo è oggetto di dibattito, in quanto alcuni studi hanno dimostrato che diverse combinazioni di parametri di processo, risultanti nello stesso valore di VED, possono portare a risultati diversi in termini di microstruttura e densificazione [159]. Un altro aspetto molto importante da considerare è il materiale utilizzato, in polvere e quindi anche la morfologia della polvere, la dimensione e la distribuzione dimensionale, la riutilizzabilità della polvere. In particolare la polvere utilizzata per LPBF deve avere una forma sferica per garantire scorrevolezza e facilitare il lavoro del *recoater* nella distribuzione della polvere nell'area di costruzione. Per quanto riguarda le dimensioni, vengono comunemente utilizzate polveri nel range da 15 a 50 μm , possibilmente con una distribuzione granulometrica stretta per ottenere omogeneità di densificazione del materiale (uniformità di fusione): avere polveri con dimensioni molto diverse provocherebbe lo *shielding* delle polveri più fine da parte di quelle più grossolane (meno efficienti nell'assorbire l'energia laser), con possibile fusione incompleta delle particelle più piccole, causando un difetto nel componente. La polvere può essere considerata fine, ma anche la fluidità della polvere non dovrebbe essere compromessa [153-158]. Molti studi si sono concentrati sulla valutazione della riutilizzabilità della polvere per diversi materiali, in quanto fenomeni come lo *sputtering* (a causa alla potenza del fascio laser, è possibile che gocce del bagno fuso o particelle parzialmente fuse, vengano sparate e cadendo sulla polvere del letto causino agglomerazione con altre particelle), ossidazione e evaporazione di alcuni elementi (ad es. Cr in IN625) durante LPBF possono modificare la scorrevolezza, la distribuzione dimensionale e la composizione chimica della polvere non fusa e limitare la riutilizzabilità della stessa e, quindi, non consentire uno dei principali vantaggi di questo processo [153, 160-161].

Tra i materiali ampiamente studiati per LPBF troviamo materiali ad alte prestazioni e ad alto valore aggiunto oltre che interesse strategico, come le leghe di titanio (es. Ti6Al4V), acciai inossidabili (es. AISI 316L), superleghe di nichel (es. IN625, IN718) e alcune leghe di alluminio (es. AlSi10Mg). Il processo LPBF sottopone il materiale a condizioni di non equilibrio simili a quelle della saldatura, come un raffreddamento estremamente rapido ($\approx 10^4 - 10^6$ K/s), fusione localizzata, elevati gradienti termici nel componente ed elevate sollecitazioni residue, quindi non tutti i materiali metallici sono adatti per l'LPBF. All'interno delle superleghe base nichel ci sono superleghe saldabili e non saldabili, a seconda del contenuto di elementi di lega come Cr, Co, Al e Ti, ma anche C, come si può vedere in Fig. 19 [153-158].

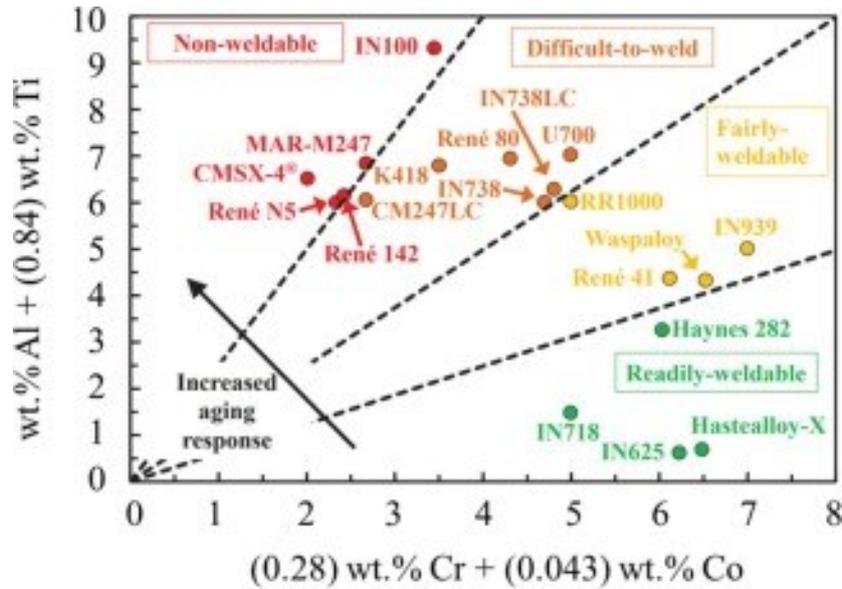


Fig. 19 – Saldabilità delle superleghe di nichel [153].

Il processo LPBF porta ad una particolare microstruttura anisotropa, ampiamente caratterizzata in letteratura: grani cristallini molto fini (a causa dell'elevata velocità di raffreddamento) colonnari, dendritici e orientati preferenzialmente paralleli *alla building direction* (BD, direzione di sviluppo strato per strato del componente, comunemente indicata con Z), pertanto, se si immagina di studiare una sezione perpendicolare alla BD, la microstruttura risulterà più fine ed equiassica, essendo formata dalla sezione dei dendriti colonnari. A titolo di esempio, se si considerano le superleghe di nichel, che hanno una struttura fcc, la direzione di crescita preferenziale è la direzione [001] (a causa del modulo elastico inferiore, Fig. 20) e cresce orientata preferenzialmente parallela alla BD nel *melt pool* (piscina di metallo fuso formato dall'interazione materiale-laser) a causa dell'orientamento del flusso di calore, come si può vedere in Fig. 21 [153-158, 162-163].

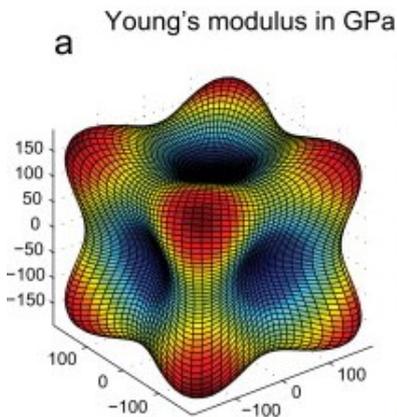


Fig. 20 – Relazione tra modulo elastico e orientazione in un monocristallo di superlega di nichel [163].

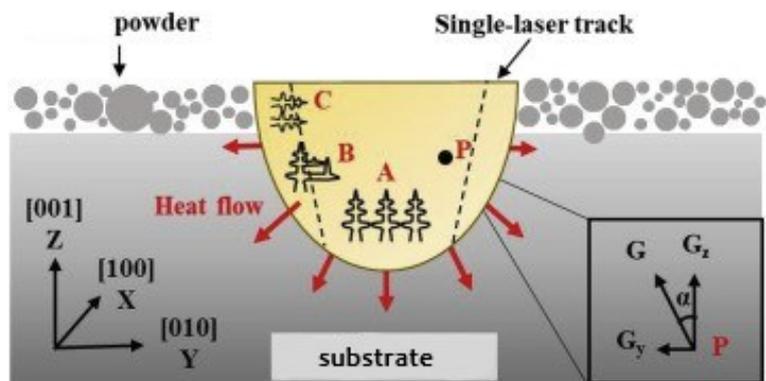


Fig. 21 – Crescita di grani colonnari in un melt pool [162].

Il bagno fuso è una situazione transitoria, in cui la polvere viene fusa localmente insieme alla parte superiore dello strato precedente (o più strati precedenti, a seconda della potenza del laser) e poi

solidifica molto rapidamente quando il laser si allontana, ma anche se è una situazione transitoria, la microstruttura ne eredita la morfologia. La forma, la dimensione e l'orientamento delle dendriti nel *melt pool* possono dare un'indicazione delle condizioni di processo utilizzate, ma il problema non è così semplice, perché un bagno di fusione non è isolato nello spazio, ma è influenzato da scansioni adiacenti dello stesso layer (HD e LP) e dalle scansioni di layer successivi (LP, LT, rotazione relativa tra strati successivi). Alla base del *melt pool* la crescita dei grani è colonnare e prevalentemente [001], mentre ai lati l'orientamento del flusso termico porta alla formazione di dendriti secondarie [010], maggiore è la HD e quindi la distanza tra due bagni fusi consecutivi dello stesso strato, minore è la sovrapposizione tra i due bagni fusi (e quindi la rifusione delle pareti del bagno fuso) e quindi maggiore la presenza di dendriti [010] residue; lo stesso effetto può essere dovuto a un LT troppo elevato [162]. La microstruttura LPBF è anisotropa con grani colonnari orientati parallelamente alla direzione di costruzione e, di conseguenza, il materiale risponde diversamente alle sollecitazioni meccaniche a seconda della direzione considerata e della temperatura. A temperatura ambiente, la direzione parallela alla direzione di costruzione ha un carico di snervamento e un modulo di Young inferiori (principalmente grani [001]) rispetto alla direzione perpendicolare al BD, tuttavia, a temperature elevate, il materiale ha una resistenza maggiore se i grani sono orientate parallelamente alla direzione della sollecitazione meccanica, secondo lo stesso concetto delle palette delle turbine sviluppate per crescita colonnare e quindi è la direzione parallela alla direzione di costruzione che offre la migliore resistenza al creep. Il trattamento termico (solubilizzazione + invecchiamento) e anche l'HIP riducono l'anisotropia della microstruttura e con essa l'anisotropia delle proprietà meccaniche [163-166].

La possibilità di ottenere componenti *near-net shape* dalla forma complessa, personalizzabile e con una microstruttura unica è sicuramente interessante, ma come accennato, questi risultati si possono ottenere solo con un'attenta ottimizzazione dei parametri di processo, o altrimenti i difetti dell'AM possono essere diversi e possono essere dovuti a diversi motivi. Inoltre, indipendentemente dai parametri di processo, la qualità della polvere (omogeneità della composizione chimica, porosità interna) gioca un ruolo importante. I difetti più comuni sono *lack of material/fusion* (LOM/LOF), *keyhole porosity*, porosità sferica dovuta all'intrappolamento di gas della camera, cricche, evaporazione di alcuni elementi, inclusioni, scarsa finitura superficiale, distorsione del pezzo dovuta a tensioni residue [153, 158, 167]. LOM/LOF, un esempio viene mostrato in Fig.22, è un tipo di difetto caratterizzato da una forma irregolare e da una dimensione considerevole (100-500 μm), spesso associato alla presenza di polvere parzialmente fusa (riconoscibile dalla diversa microstruttura) sul perimetro del foro. La forma irregolare del difetto porta ad una diminuzione delle proprietà meccaniche, in particolare, è dannosa per la resistenza alla fatica. Quando il difetto è compreso tra due strati successivi e presenta una forma allungata perpendicolare alla direzione di costruzione, in letteratura è chiamato anche *bonding defect*, in quanto vi è una discontinuità tra due strati successivi [165, 169].

Questo tipo di difetti può essere attribuito a tre differenti cause:

- *Overlap*: sovrapposizione insufficiente tra due *melt pool* successivi dello stesso strato (HD troppo grande) però anche tra *melt pools* di strati successivi (LT troppo grande).
- LP: la dimensione dei *melt pool* e, pertanto, la sovrapposizione, è proporzionale alla LP.

- Polvere irregolare: se sono presenti particelle di polvere troppo grandi e agglomerazioni, queste possono agire come uno scudo per le particelle più piccole e impedire la corretta fusione delle particelle più piccole nella loro ombra e la rifusione del materiale circostante.

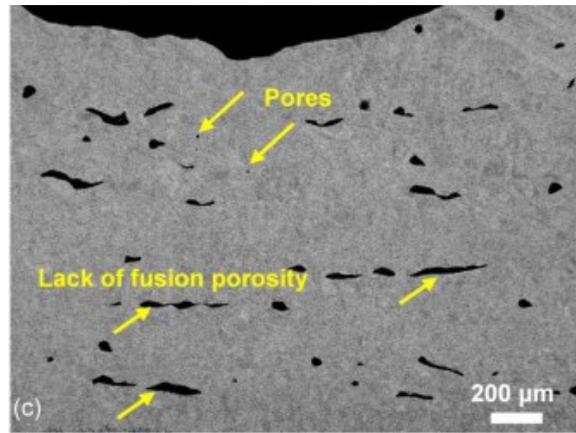


Fig. 22 – LOM/LOF in una Inconel 625 prodotta per LPBF [168].

La *keyhole porosity* è un tipo di difetto quasi sferico, generalmente associato a una VED troppo elevata e consiste nella formazione di una cavità (zona di depressione del vapore) all'interno del *melt pool* a causa dell'evaporazione del metallo. Se la bolla di gas non ha il tempo di uscire dal *melt pool* prima della solidificazione, rimane come difetto nella microstruttura [167]. La Fig. 23 mostra una simulazione del processo di formazione di una *keyhole porosity*, mentre la Fig. 24 mostra una sequenza di immagini radiografiche dinamiche che ne evidenziano sperimentalmente gli stadi di formazione.

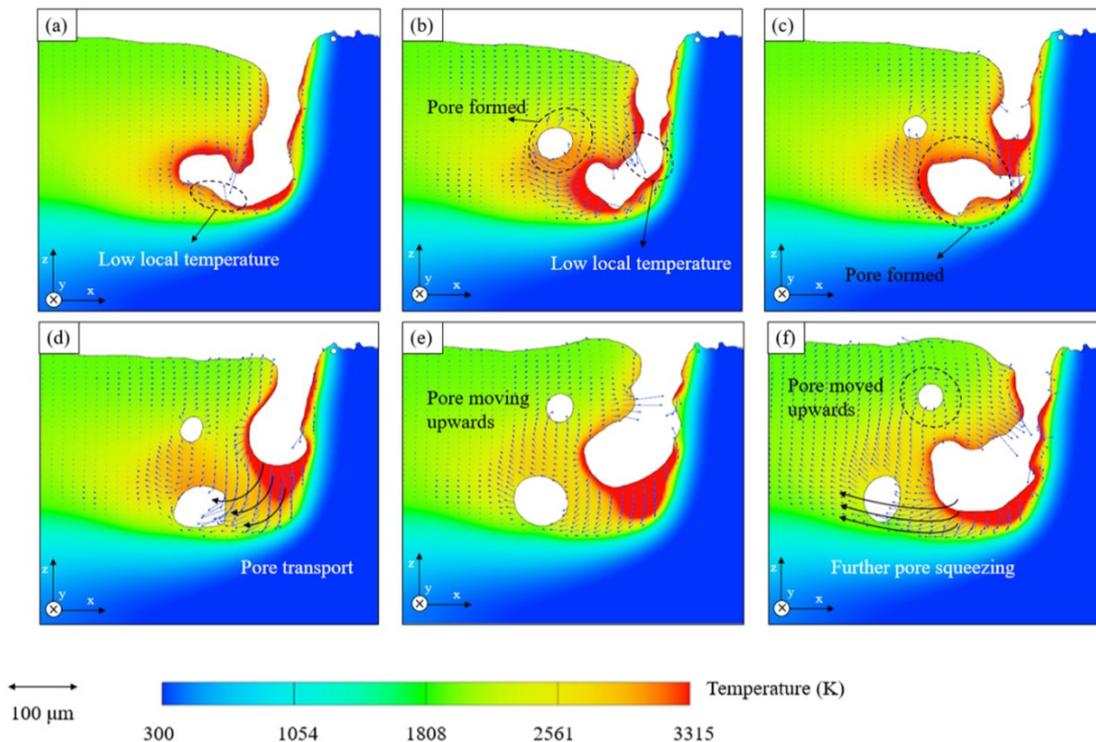


Fig. 23 - Simulazione del processo di formazione di una *keyhole porosity* [170].

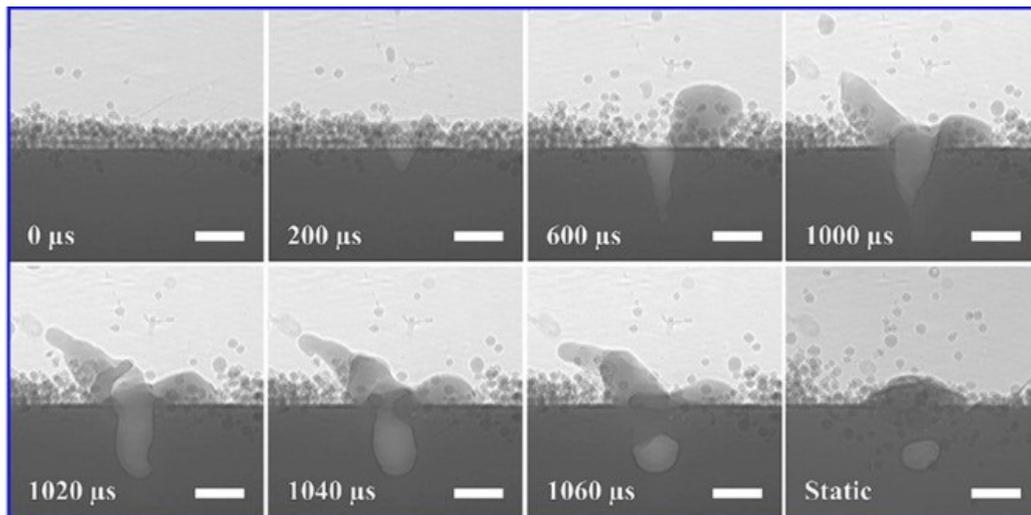


Fig. 24 - Radiografiche dinamiche delle fasi di formazione di una keyhole porosity [171].

Un altro difetto comune del LPBF è la porosità sferica (circolarità maggiore di 0.7) dovuta all'intrappolamento di gas e può essere causata da diversi fattori, quali [153]:

- Intrappolamento di gas inerte della camera di metallo fuso.
- Porosità interna della polvere, dovuta all'atomizzazione.
- Umidità della polvere.
- Instabilità del *melt pool*.

Le inclusioni in AM sono principalmente legate alla contaminazione da C, O e N delle polveri iniziali o della camera di processo. Ad esempio, una forma comune di contaminazione è quella di avere uno strato di ossido sulla superficie delle polveri. In ogni caso, la dimensione delle inclusioni LPBF (< 10 μm) è molto inferiore a quella osservata, ad esempio, nelle superleghe di nichel di colata o lavorate a caldo (100-200 μm) [153].

Tra tutti i difetti AM, quello che viene considerato un possibile collo di bottiglia nel processo sono le cricche, perché possono essere causate da diversi motivi e con i gradienti termici elevati della tecnica sono praticamente inevitabili. Sono state identificate tre modalità di frattura per le superleghe base nichel:

- *Solidification cracking* (anche *hot cracking-tearing*): questo tipo di cricca si origina quando l'orientamento cristallografico tra due grani adiacenti è troppo elevato (solitamente il valore limite è di circa 13°) e si propaga al confine tra i due grani [169, 172]. In altri lavori di ricerca, invece, associano il nome di *solidification cracking* ad un altro meccanismo, quando il *melt pool* solidifica lo sbalzo termico tra il metallo fuso e il materiale precedentemente solidificato causa una contrazione rapida in solidificazione, con la formazione di cricche radiali nel *melt pool* solidificato [173].
- *Liquation cracking*: nel processo LPBF, la velocità di raffreddamento estremamente elevata provoca la riduzione della mobilità degli atomi di soluto nel liquido nella regione interdendritica, provocando la microsegregazione e la formazione di una fase eutettica (di non

equilibrio) a basso punto di fusione. Nel caso delle superleghe di nichel, questo tipo di fessurazione è dovuto alla formazione di uno strato eutettico. Altri autori, invece, associano il nome di *liquation cracking* ad un altro meccanismo, quando le dendriti si stanno sviluppando tendono ad intrappolare fra loro frazioni di liquido, e, di conseguenza, l'alimentazione di liquido in questa zona isolata del bagno non è sufficiente per accomodare la deformazione di solidificazione e il ritiro può portare alla formazione di cricche [173].

- *Solid state cracking* (anche *ductility dip cracking* e/o *strain-age cracking*): a differenza delle precedenti, questo tipo di cricche si forma con il materiale interamente allo stato solido, ed è dovuto alla diminuzione della duttilità del bordo grano tra il 40 e il 70% della temperatura di liquidus. Si fa inoltre riferimento allo *strain-age cracking* quando il materiale raggiunge la temperatura di invecchiamento (dovuta ad esempio al passaggio del laser negli strati successivi) e le sollecitazioni dovute alla formazione e crescita dei precipitati si sommano alle tensioni residue già presenti, portando alla formazione di cricche [173-175].

Come accennato in precedenza, i difetti interni come cricche e LOM/LOF sono virtualmente inevitabili nei componenti *as-built* LPBF e si rivelano particolarmente dannosi per la resistenza a fatica. Un modo per rimediare a questi difetti, eliminandoli parzialmente, è l'HIP, che consiste nell'applicare una pressione per mezzo di un gas sul componente già formato, in una camera riscaldata ad una temperatura tale da consentire fenomeni di diffusione e scorrimento plastico. Questa tecnica può essere utilizzata anche come metodo di formatura per consolidare le polveri (in questo caso incapsulandole). La diffusione, attivata dalla temperatura e dalla pressione, consente di chiudere i difetti interni e di omogeneizzare la microstruttura LPBF altamente direzionale, come svantaggio, tuttavia, devono essere presi in considerazione la crescita del grano e il costo del processo [153]. Tuttavia, non tutti i difetti possono essere corretti, in particolare la pressione isostatica non può fare altro che ridurre leggermente le dimensioni delle porosità dovute all'intrappolamento del gas della camera. Tillmann et al. (2017) hanno applicato l'HIP (1150°C/100MPa/4h) a campioni LPBF *as-built* di IN718 con un effetto positivo sulla densità relativa (da 99,917 % a 99,998 %), ma è stata osservata porosità sferica residua dopo HIP [176]. Aydinov et al. (2016) hanno applicato l'HIP combinato con diversi trattamenti termici a campioni *as-built* LPBF di IN718, ottenendo la scomparsa della microstruttura anisotropa, la dissoluzione di fasi deleterie come le fasi di Laves e un aumento della duttilità associato ad una diminuzione della resistenza a temperatura ambiente [177].

2.2.2.2 SPARK PLASMA SINTERING

Il processo SPS, schematizzato in Fig.25, è un processo di sinterizzazione di polveri metalliche e ceramiche che utilizza pressione (uniassiale), temperatura e corrente elettrica pulsata per sinterizzare, generalmente sotto vuoto, anche materiali difficilmente sinterizzabili a temperature inferiori rispetto ad altre tecniche e in tempi più brevi (minuti - decine di minuti): la polvere viene posta in uno stampo (es. grafite) e si instaura una corrente elettrica pulsata tra le superfici dei punzoni (es. grafite) della pressa; tra le particelle di polvere si instaura una grande differenza di potenziale che porta alla formazione di scariche elettriche tra le particelle, inoltre l'effetto Joule contribuisce al riscaldamento del materiale una volta ottenuta continuità nel materiale. Oltre a quanto già accennato, l'SPS consente

un consumo energetico inferiore rispetto, ad esempio, all'HIP e ad altre tecniche di sinterizzazione senza pressione, e i tempi ridotti e la temperatura di processo inferiore consentono di mantenere un grano cristallino fine. L'SPS è utilizzato principalmente nella ricerca per sinterizzare materiali ceramici (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiC , Si_3N_4), leghe (acciai, leghe di titanio, superleghe di nichel), compositi (superleghe di nichel rinforzate con Si_3N_4 , leghe di titanio rinforzate con Al_2O_3 , acciai e HEA rinforzati con nanoparticelle Y_2O_3) e intermetallici (TiAl e NiAl) [178-184].

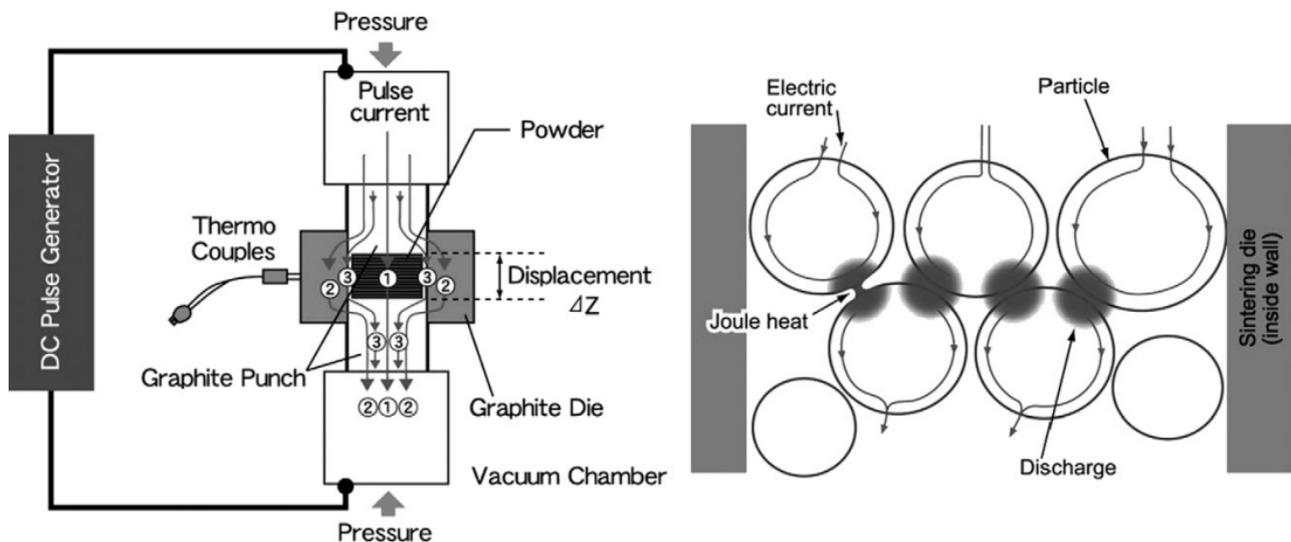


Fig. 25 - Schema di SPS [178].

L'esatto meccanismo fisico che si verifica durante SPS non è ancora del tutto compreso perché i fenomeni che si verificano durante il processo sono vari (vaporizzazione-condensazione, deformazione plastica, diffusione superficiale, a bordo grano e di volume, nonché scariche elettriche ed effetto Joule), infatti, alcuni autori preferiscono riferirsi al processo con il nome di Field-Assisted Sintering Technique (FAST), poiché non vi è certezza della formazione del plasma [179]. L'idea generalmente riconosciuta è che le scariche elettriche si verificano principalmente all'inizio del processo e che diminuiscono con il progredire della densificazione del materiale; quando la scarica si sviluppa nello spazio tra due particelle, l'elevata temperatura locale (fino a 10^4 °C) consente l'evaporazione/fusione della superficie della polvere e la formazione di colli di sinterizzazione in un tempo molto rapido [178]. Inoltre, quando si produce una scarica tra due particelle, la pressione d'urto della scarica e l'alta temperatura rimuovono i gas adsorbiti sulla superficie delle particelle e lo strato di ossido superficiale [178, 181]. Il controllo del processo è fondamentale per la qualità del prodotto finale, in particolare la temperatura (e quindi la velocità di riscaldamento) viene generalmente monitorata con termocoppie disposte radialmente nello stampo. Invece, la densificazione viene valutata controllando l'avanzamento del punzone [178, 182]. Sebbene l'SPS permetta di ottenere componenti densi con grano cristallino fine e quindi maggiore durezza, ottenibile in minor tempo (pressatura e sinterizzazione in un unico passaggio) rispetto al processo di sinterizzazione senza pressione, bisogna tener in conto che le geometrie che si possono produrre sono molto semplici e di piccole dimensioni. La Fig. 26 mostra alcuni componenti ceramici prodotti con SPS per applicazioni soggette ad usura, e la Fig. 27 mostra uno stampo prodotto da SPS in WC puro senza legante per lenti in vetro asferico, attualmente in commercio per l'industria ottica [178].

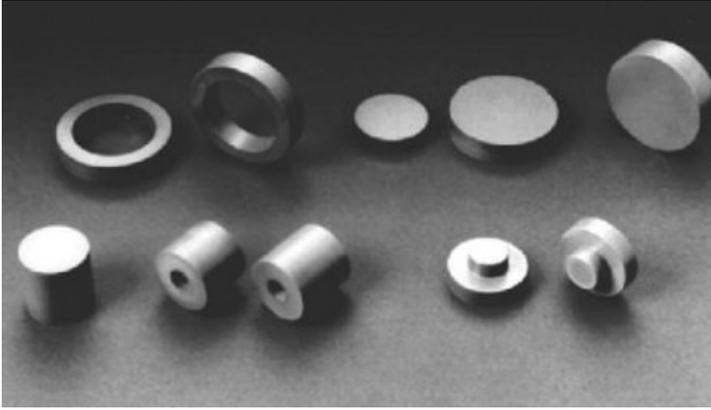


Fig. 26 – Componenti di Si_3N_4 e Al_2O_3 prodotti per SPS [178].

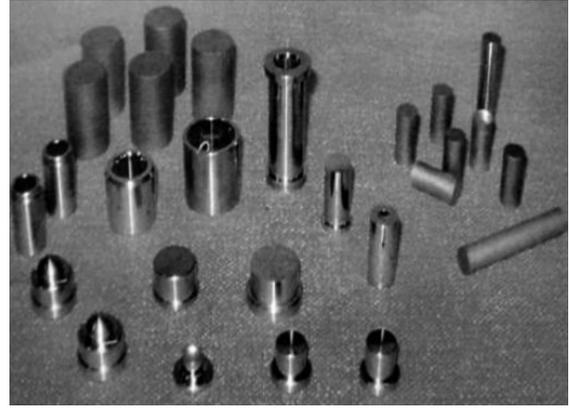


Fig. 27 – Stampi prodotti per SPS in WC para [178].

2.3 METALLURGIA DELLE POLVERI E SUPERLEGHE DI ALTA ENTROPIA

Le HESA, cioè leghe indurite per precipitazione di una seconda fase coerente, ma con un alto livello di entropia configurazionale, sono state sviluppate di recente e la maggior parte degli studi si basa su processi tradizionali, combinando la colata con processi termomeccanici e trattamenti termici. Un esempio di processo tradizionale, utilizzato in letteratura [46, 82-83, 95], è costituito da fusione ad arco (in argon o in vuoto) ripetuta 4-5 volte per garantire una composizione uniforme, solubilizzazione dei lingotti di colata, laminazione a freddo con riduzione della sezione (50-70%) in più passaggi, trattamento di ricristallizzazione e maturazione finale per ottenere la precipitazione di γ' [46, 82-83, 95]. Il trattamento di laminazione-ricristallizzazione ha lo scopo di ottenere una grana cristallina fine. Come si può vedere ci sono diversi passaggi da compiere, con il rischio di contaminare il materiale, per arrivare al campione finale che però può presentare un grano cristallino grossolano (30-250 μm) e difetti di colata, come segregazioni [46, 82-83, 95]. In due casi sono state ottenute HESA monocristalline con il metodo Bridgman [44, 80]. Un'alternativa, sostenibile e capace di ottenere risultati eccezionali, è la PM. Successivamente, viene riportata un'analisi di diversi casi di utilizzo della PM per lo sviluppo di HESA, riscontrati nella letteratura scientifica.

Kang et al. (2019)[39] hanno utilizzato la PM (alligazione meccanica e SPS) per produrre una HESA ricca di nichel ($\text{Ni}_{46}\text{Co}_{22}\text{Al}_{12}\text{Cr}_8\text{Fe}_8\text{Ti}_3\text{Mo}_1$). L'alligazione meccanica ha permesso di ottenere una polvere di forma irregolare e dimensione media di 50 μm , monofasica fcc con tracce di Mo (nell'ordine si dissolvono $\text{Fe} \rightarrow \text{Al}, \text{Co}, \text{Ti} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Mo}$). Dopo la sinterizzazione, il materiale è stato sottoposto a trattamento termico di solubilizzazione (1200°C, 10h) e doppio invecchiamento (1000°C, 3h e 880°C, 20h). Il materiale finale ha una matrice fcc, precipitati γ' e particelle di TiC e Al_2O_3 (la presenza di quest'ultime si pensa dovuta alla contaminazione di C e O durante l'alligazione meccanica, uno dei limiti di questa tecnica). La dimensione media dei grani è molto fine (≈ 570 nm), si osservano nano-geminati e i precipitati γ' sono distribuiti omogeneamente (≈ 267 nm, frazione in volume del 40%). Il materiale descritto ha un modulo elastico di 206GPa, un limite di snervamento a trazione di 1355 MPa, un carico di rottura di 1433MPa con un allungamento a rottura dell'8.7%. Oltre alla

dimensione fine del grano cristallino, un altro vantaggio PM è la possibilità di disperdere omogeneamente un rinforzo ceramico nanometrico, come Y_2O_3 , e di sfruttare il meccanismo di *oxide dispersion strengthening* (ODS). Kong et al. (2020)[50] hanno sviluppato una HESA ODS ricca in Ni mediante alligazione meccanica, SPS e trattamento termico (solubilizzazione e doppio invecchiamento) e, per confronto, hanno prodotto lo stesso materiale con il tradizionale processo di colata. La HESA ODS, dopo trattamento termico, presenta un grano medio sub-micrometrico ($\approx 0.530\mu m$), molto più fine dell'equivalente ottenuto per colata ($\approx 250\mu m$), con una distribuzione omogenea di precipitati sub-micrometrici di γ' ($\approx 267\text{ nm}$, 40% frazione di volume). Il materiale con l'aggiunta dell'1% in volume di Y_2O_3 ha una resistenza a snervamento a temperatura ambiente, $700^\circ C$ e $800^\circ C$ rispettivamente di 1155, 880 e 485 MPa. Anche Fu et al. (2018)[97] hanno utilizzato alligazione meccanica e SPS per ottenere una HESA FeCoNi ($Fe_{25}Co_{25}Ni_{25}Al_{10}Ti_{15}$).

Anche Smith et al. (2023)[51] hanno utilizzato la PM per ottenere una HEA ODS per applicazioni a temperature elevate. È un caso di studio interessante perché la HEA ODS viene ottenuta mediante AM. Gli autori hanno sviluppato una HEA NiCoCr (composizione nella Tabella 4) con struttura fcc rinforzata con nanoparticelle Y_2O_3 . Le particelle di polvere sono state rivestite con nanoparticelle di Y_2O_3 mediante miscelazione acustica ad alta energia, la morfologia delle particelle prima e dopo il trattamento è mostrata in Fig. 28. Il materiale, prodotto mediante LPBF, offre una resistenza al creep molto più elevata rispetto ad altre superleghe commerciali e altre HEA, come si può vedere in Fig. 29, a dimostrazione che è possibile ottenere nanocompositi anche con tecniche di AM.

Tabella 4 – Composizione di una nuova HEA NiCoCr ODS [51].

Elemento	Ni	Co	Cr	Re	Al	Ti	Nb	W	C
wt%	32.15	33	29	1.5	0.3	0.25	0.75	3.0	0.05

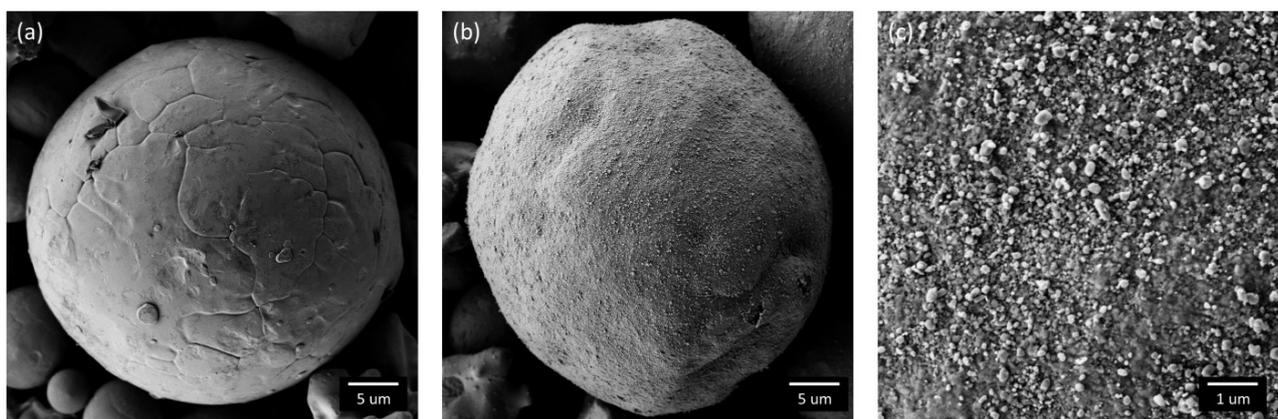


Fig. 28 - Morfologia della polvere prima e dopo dell'aggiunta di nano-ossidi mediante miscelazione acustica di alta energia [51].

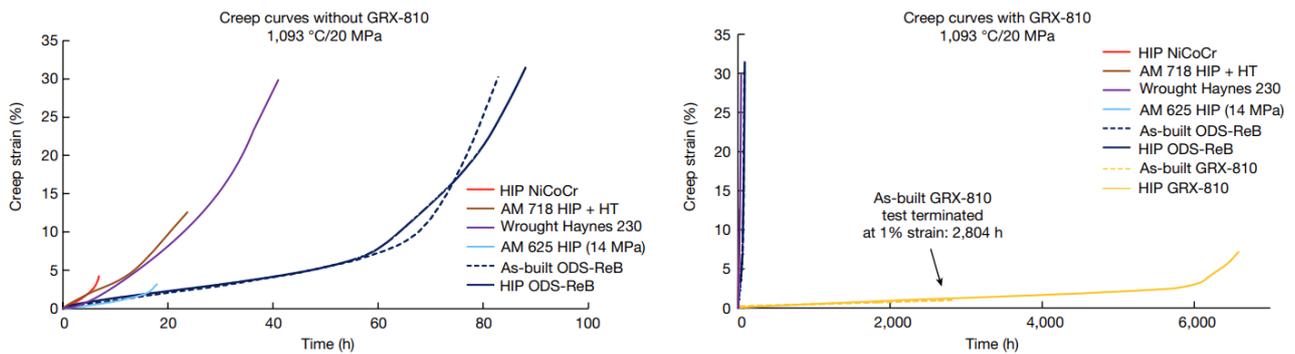


Fig. 29 – Comportamento a creep di una nuova NiCoCr HEA ODS [51].

Yuan et al. (2021)[101] hanno studiato una HESA $Al_{0.3}CoCrFeNiCu$ prodotta con LPBF e trattata termicamente ($650^{\circ}C$, 10h), con una microstruttura formata da una matrice fcc e precipitati $L1_2$. I vantaggi della AM sono evidenti, tuttavia, a volte produrre polveri per GA in quantità limitate per piccoli lotti di produzione può essere economicamente insostenibile. Chen et al. (2023)[92] hanno valutato la possibilità di eseguire una lega *in-situ* mediante LPBF per la HEA $(CoCrFeNi)_{94}Al_3Ti_3$. Il sistema CoCrFeNi è stato ampiamente studiato in letteratura e si è rivelato una base promettente per il futuro, motivo per cui è più facile trovare sul mercato polveri di CoCrFeNi: con questo lavoro gli autori hanno dimostrato che è possibile miscelare polvere di CoCrFeNi con il 3% di polvere elementare di Ti e il 3% di Al e ottenere un materiale chimicamente omogeneo mediante LPBF. Il materiale *as-built* è stato doppiamente invecchiato, risultando in una microstruttura con matrice fcc (con *partitioning* di Co, Cr e Fe) e precipitati γ' quasi sferici e sotto forma di nano-rod, tuttavia sono state osservate anche fasi $L2_1$ e σ infragilimenti. Lin et al. (2020)[75] hanno sviluppato una HEA indurita per precipitazione di composizione $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3}$, mediante LPBF e invecchiamento diretto a $750^{\circ}C$ per 50h. Dopo l'invecchiamento, hanno ottenuto una microstruttura multifase con precipitati $L1_2$, nano-ossidi complessi e precipitati $L2_1$ bcc ricchi di Ni, Ti e Al. Confrontando il materiale prodotto mediante PM con lo stesso materiale prodotto con il metodo tradizionale, si possono osservare una dimensione media del grano più fine ($29 \mu m$ contro $50 \mu m$) e migliori proprietà meccaniche sia a temperatura ambiente che a $500^{\circ}C$. Gli autori hanno correlato l'elevata resistenza a trazione a temperatura ambiente (limite elastico $1235 MPa$ e resistenza meccanica $1550 MPa$) con la complessa microstruttura, che implica diversi meccanismi di indurimento (grano fine, nano-ossidi, tensioni interne e precipitati bcc). Kustas et al. (2022)[107] hanno utilizzato la AM per sviluppare una RHESA $Al_{0.42}Ti_{0.25}Nb_{0.13}Zr_{0.08}Mo_{0.08}Ta_{0.04}$ con bassa densità ($5,7 g/cm^3$) e resistenza costante da temperatura ambiente sino a $800^{\circ}C$ ($\approx 700 MPa$). Wang et al. (2023)[185] hanno combinato la AM con la laminazione a freddo per fabbricare una HESA ricca in Co ($Co_{45}Cr_{15}Ni_{30}Al_5Ti_5$). Tutti i lavori AM precedentemente menzionati sono stati portati avanti con LPBF, tuttavia, in alcuni casi è stata utilizzata la tecnica di EPBF [186-187]. Oltre all'AM e SPS, sono stati utilizzati anche altri processi di PM. Fu et al.(2023)[69] hanno utilizzato l'estrusione a caldo per ottenere una HEA $Al_{15.85}Fe_{11.15}Co_{32.11}Cr_{10.76}Ni_{30.13}$. Sia la polvere che il materiale estruso presentano una doppia microstruttura fcc-bcc con nanoprecipitati $L1_2$ nella prima fase e B2 nella seconda

La metallurgia delle polveri è stata applicata in pochi casi, tuttavia, ha certamente il potenziale per ottenere risultati unici in termini di omogeneità di composizione, grana fine e geometrie realizzabili,

nonché la possibilità di disperdere omogeneamente nanoparticelle ceramiche di rinforzo, sia mediante sinterizzazione sia con AM e la possibilità di ottenere alligazione *in situ*, tra gli altri vantaggi.

3. MATERIALI E METODO SPERIMENTALE

3.1 MATERIALE INIZIALE

3.1.1 COMPOSIZIONE

La composizione dell'HESA base CoNi, oggetto di questo lavoro sperimentale, è stata determinata con calcoli termodinamici (ThermoCalc) per ottenere un sistema con entropia configurazionale (ΔS_{mix}) maggiore di 1.5R, un materiale con una microstruttura con matrice soluzione solida γ e precipitati γ' , con un'elevata temperatura di solvus di γ' , una densità minima ed evitando la formazione di fasi deleterie (β , μ e σ). L'entropia configurazionale è calcolata con

$$\Delta S_{mix} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1)$$

essendo R e x_i rispettivamente la costante dei gas e la frazione molare dell'elemento i-esimo del sistema [188]. La composizione ottenuta è riportata in Tabella 5: Co e Cr stabilizzano la matrice γ , Ni, Al, Ti, W, V e Ta sono formatori γ' , W rallenta i fenomeni di diffusione, V, Al e Ti riducono la densità del materiale, inoltre Cr e Al garantiscono resistenza alla corrosione e all'ossidazione a caldo [46, 131, 189-190]. Il diagramma di fase calcolato è mostrato in Fig. 30 (contenuto costante di tutti gli elementi tranne il nichel, che cambia a spese del cobalto). Un contenuto di nichel del 35% evita la regione di stabilità della fase β bcc e consente un'elevata temperatura di solvus.

Tabella 5 – Composizione della HESA oggetto di questo studio (at. %) [188].								
Co	Ni	Al	Ti	V	W	Ta	Cr	ΔS_{mix}
36	35	8	4	4	2	2	9	1.568R

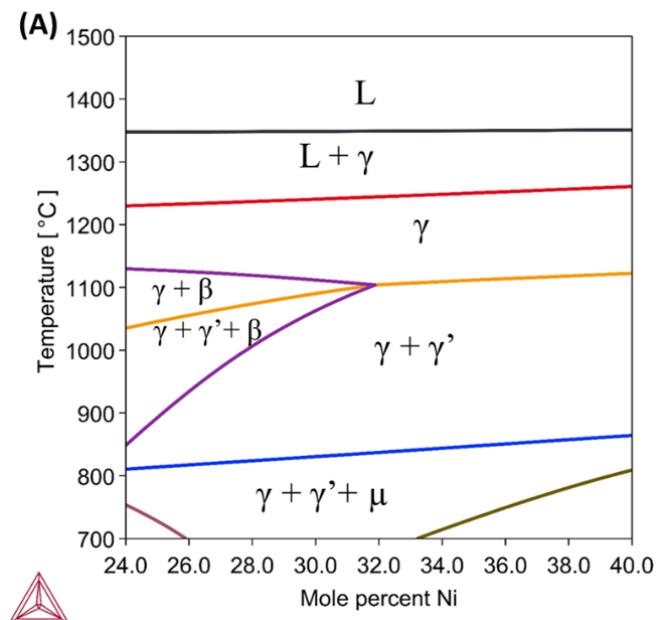


Fig. 30 – Diagramma di fase della CoNi-HESA [188].

3.1.2 PRODUZIONE DELLE POLVERI

Questo lavoro di ricerca si concentra sullo sviluppo di una nuova CoNi-HESA mediante due tecniche di PM. Le polveri (2,7 Kg) sono state prodotte presso il centro di ricerca CEIT (Donostia-San Sebastián, Spagna), mediante atomizzazione in gas (Argon) con una pressione di atomizzazione di

45.2 bar e un flusso di gas di 73 g/s, una sovrappressione nella camera di fusione di 0.25 bar, con un rapporto gas-metallo di 5.04 e un ugello di 2.5 mm di diametro, per un tempo di 192 s [191]. La polvere è stata setacciata con una sistema di setacci con maglie da 20, 63 e 100 μm , messa in vibrazione meccanicamente per 20 minuti (300 g di polvere per volta). Gli intervalli dimensionali di 20-63 μm e 63-100 μm sono stati utilizzati rispettivamente per LPBF e SPS.

3.2 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

3.2.1 MORFOLOGIA E COMPOSIZIONE

La polvere è stata posta su una superficie adesiva, per osservarne la morfologia mediante *scanning electron microscopy* (SEM). La composizione della polvere è stata verificata, semi-quantitativamente, mediante *energy dispersive X-ray spectroscopy* (EDS).

3.2.2 DIFFRAZIONE LASER

La distribuzione dimensionale della polvere è stata valuta con interferometro laser Malvern Mastersizer 2000, ripetendo la misura 3 volte.

3.2.3 ANALISI MICROSTRUTTURALE

Per analizzare la porosità interna e la microstruttura della polvere è necessario inglobarla in un campione di resina in modo da essere capaci di maneggiarla con facilità, successivamente la superficie del campione è stata lucidata fino a vedere la sezione delle particelle di polvere. Il procedimento di preparazione metallografica per microscopia ottica, SEM ed *electron backscattered diffraction* (EBSD) si descrive nel rispettivo capitolo.

3.2.4 APPARENT AND TAP DENSITY, FLOWABILITY

La densità apparente si ottiene ponendo 50g di polvere in un cilindro di dimensioni standard e calcolando il volume che la polvere occupa nel cilindro, è importante non compattare la polvere. La densità apparente è il rapporto tra la massa della polvere utilizzata e il volume occupato nel cilindro. Inoltre, per valutare l'impaccamento della polvere, è stata calcolata la *tap density*: 50 g di polvere sono stati posti in un cilindro di dimensioni standard e questo è stato colpito meccanicamente per 1 minuto, quindi la *tap density* è il rapporto tra la massa di polvere utilizzata e il volume che essa occupa nel cilindro al termine della prova. La scorrevolezza della polvere è stata misurata con un flussimetro Hall. Queste misure sono state ottenute solamente per la polvere LPBF, poichè il processo SPS invece è un processo per lo più manuale.

3.3 FORMATURA DELLE POLVERI

3.3.1 LASER POWDER BED FUSION

La tecnica AM scelta per valutare la stampabilità del nuovo materiale è LPBF, eseguita con una macchina Renishaw AM400 con un flusso costante di Ar nella camera per ridurre il rischio di ossidazione. Inizialmente è stata necessaria un'ottimizzazione dei parametri di processo, in particolare basata su due dei citati (LP e SS) mantenendo gli altri costanti (LT e HD) e mantenendo la stessa strategia di scansione (*meander* con una rotazione relativa di 67° tra l'orientamento di strati consecutivi, Fig. 31). LP e SS sono stati variati nell'intervallo, rispettivamente, di 110-190 W e 550-750 mm/s, risultando in 14 combinazioni (14 campioni, 5mm x 5mm x 7mm, Fig.32) dei due parametri. Le coppie di valori SS e LP sono state scelte per ottenere una VED nell'intervallo $60-95 \text{ J/mm}^3$, con un'eccezione al di sotto di questo intervallo e una al di sopra. Inoltre, i due parametri sono stati variati per ottenere diverse combinazioni di SS e LP risultanti nella stessa VED. I valori dei parametri di processo e la VED risultante sono riassunti nella Tabella 6. Come verrà descritto in seguito, i criteri presi in considerazione per la decisione delle migliori condizioni di processo sono la densità relativa e la presenza di difetti. Altri campioni (5mm x 15mm x 7mm) sono stati stampati con le migliori condizioni di processo determinate nell'ottimizzazione, per effettuare i trattamenti termici e ottenere i campioni per le proprietà meccaniche.

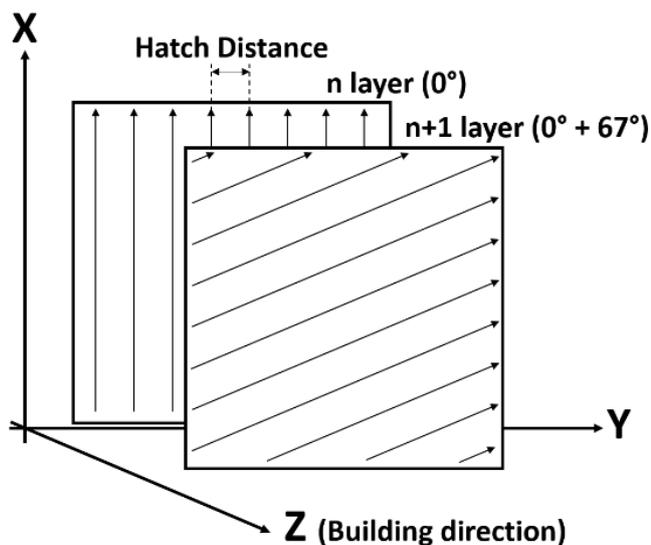


Fig. 31 – Strategia di scansione.

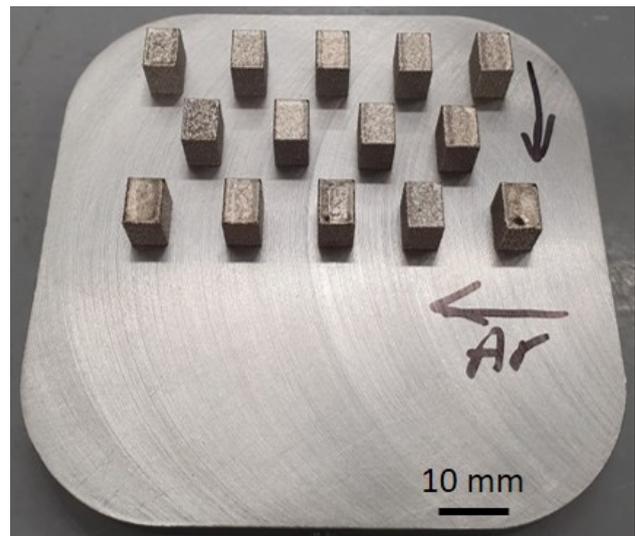


Fig. 32 – Campioni stampati per l'ottimizzazione dei parametri di processo LPBF.

Tabella 6 – Parametri di processo LPBF e VED.

N.	LT [μm]	LP [W]	SS [mm/s]	HD [μm]	VED [J/mm^3]
1	40	130	550	80	73.86
2	40	130	650	80	62.50
3	40	150	650	80	72.12
4	40	150	750	80	62.50
5	40	170	750	80	70.83
6	40	110	550	80	62.50
7	40	190	850	80	69.85
8	40	170	850	80	62.50
9	40	190	750	80	79.17
10	40	190	650	80	91.35
11	40	190	550	80	107.95
12	40	170	650	80	81.73
13	40	150	550	80	85.23
14	40	150	850	80	55.15

3.3.2 SPARK PLASMA SINTERING

L'altra tecnica di PM scelta per sviluppare il nuovo materiale è l'SPS, realizzata con un forno HP D 25/3 (FCT, Germania) sotto vuoto. Analogamente a LPBF, è stato necessario ottimizzare i parametri di processo, come temperatura (1150, 1175°C), velocità di riscaldamento (100-400°C/min), tempo di sinterizzazione (7, 10, 15min), mantenendo costante gli altri, come la pressione applicata (50 MPa). Sono state scelte 5 combinazioni dei tre parametri di processo, come si può vedere nella Tabella 7, ottenendo 5 campioni cilindrici di dimensioni $\text{Ø}20 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ (Fig. 33). La densità relativa, calcolata come descritto di seguito, viene utilizzata per determinare le migliori condizioni di sinterizzazione del materiale.

Tabella 7 – Parametri di processo SPS.

Campione	Temperatura (°C)	Tempo di sinterizzazione (min)	Velocità di riscaldamento (°C/min)
SPS-A	1150		100
SPS-B	1150	10	400
SPS-C	1175		100
SPS-D	1175	7	100
SPS-E	1150	15	400



Fig. 33 – Campione sinterizzato con SPS.

3.4 TRATTAMENTO TERMICO

Viene eseguita un'ottimizzazione del trattamento termico, solo sui campioni SPS elaborati nella migliore combinazione di parametri di processo. Il primo trattamento consiste in una solubilizzazione a 1190°C per 2h seguita dal raffreddamento in aria e in acqua, per valutare l'effetto del mezzo di raffreddamento. La temperatura di solubilizzazione viene scelta 25°C superiore alla temperatura di solvus del materiale (1165°C). L'obiettivo di questo trattamento è dissolvere i precipitati eventualmente presenti nei campioni sinterizzati e ottenere una soluzione solida sovrassatura a temperatura ambiente mediante rapido raffreddamento dalla temperatura di solubilizzazione. Successivamente, per ottenere una distribuzione omogenea dei precipitati sub-micrometrici, viene effettuato il trattamento di invecchiamento, seguito da raffreddamento in acqua. Lo schema di ottimizzazione del trattamento termico è mostrato in Fig. 34. Per valutare l'effetto della temperatura sui precipitati, l'invecchiamento è stato eseguito a tre diverse temperature come 800, 900 e 1000°C per 24 ore. Una volta ottimizzato il trattamento termico, per fare un confronto, vengono utilizzate le migliori condizioni (mezzo di raffreddamento post-solubilizzazione e temperatura di invecchiamento) per eseguire il trattamento termico sui campioni LPBF, ottenuti nella migliore combinazione di parametri di processo.

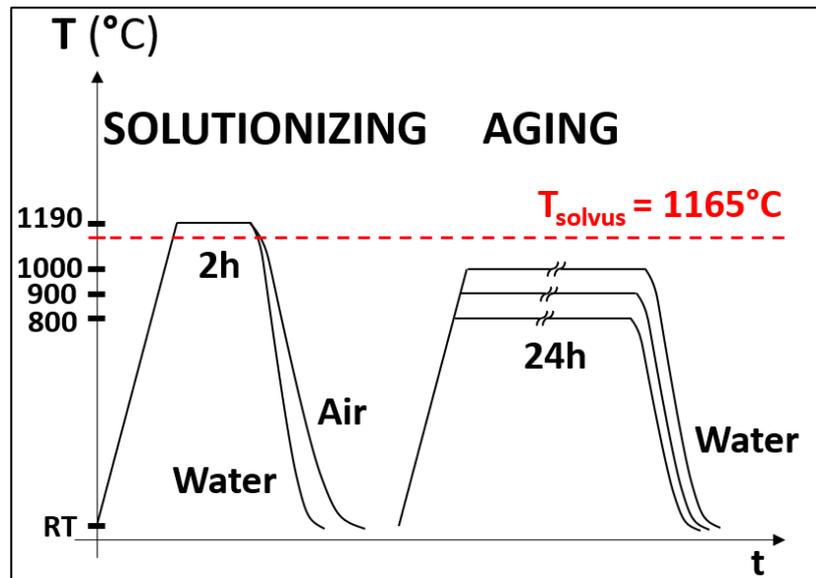


Fig. 34 – Ottimizzazione del trattamento termico.

3.5 ANALISI MICROSTRUTTURALE

3.5.1 PREPARAZIONE METALLOGRAFICA E ATTACCO CHIMICO

I campioni SPS sono stati tagliati alla metà lungo un piano parallelo alla direzione di pressatura, come si può vedere in Fig. 35a. Per i campioni LPBF, invece, l'anisotropia della microstruttura impone di effettuare almeno due sezioni, in modo da osservare la microstruttura in un piano parallelo alla BD-Z (piano XZ) e in un piano perpendicolare a Z (piano XY), come si può vedere in Fig. 35b. Le superfici di interesse sono state levigate con carta vetrata (SiC) sempre più fine e poi lucidate con pasta diamantata di 3 e 1 μm . Per ottenere una finitura superficiale ottimale, le superfici sono state lucidate con una *oxide polishing suspension* (OPS) con particelle di ossido di silicio da 40 nm. L'attacco chimico (10 sec, Kalling n. 2) è stato utilizzato per rivelare la microstruttura ed evidenziare γ' (attacco selettivo di γ).

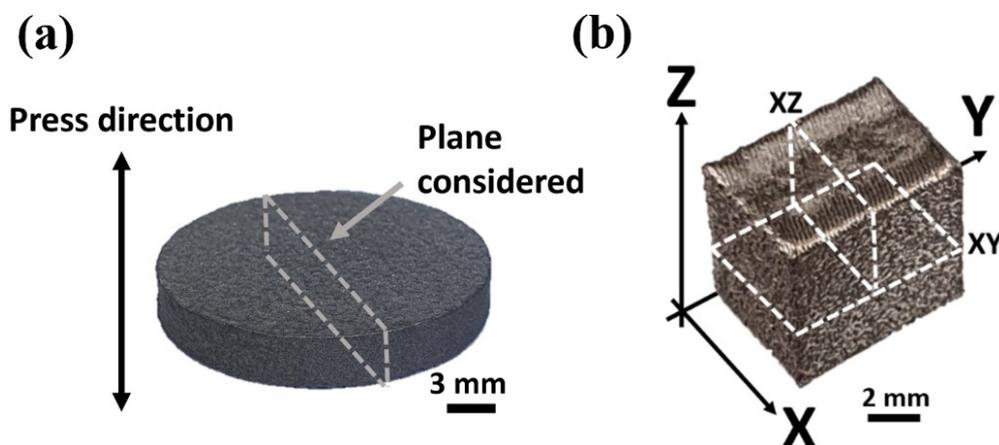


Fig. 35 – Sezioni analizzate: a) SPS, b) LPBF.

3.5.2 MICROSCOPIA OTTICA

La *relative density* (RD) è stata calcolata come primo parametro per valutare la sinterizzabilità e stampabilità del materiale. Per entrambi i processi, sono state prese 10 micrografie a 50x di ciascun campione (con la superficie dei campioni nello stato lucidato-1 μm), utilizzando un microscopio ottico Olympus BX51. Per i campioni LPBF, le immagini sono state scattate solo nel piano XZ. La RD è stata ottenuta con il metodo di elaborazione delle immagini con il software ImageJ, e lo stesso è stato utilizzato anche nei campioni LPBF (piano XZ) per valutare la densità delle cricche e il numero di cricche, che sono, rispettivamente, la lunghezza totale delle cricche per unità di area e il numero totale di cricche per unità di area [175, 192-194]. Per i campioni LPBF è stato utilizzato il microscopio ottico anche per osservare la superficie attaccata, al fine di studiare la forma e le dimensioni dei *melt pools*, le cricche e difetti in entrambi i piani (XY e XZ). Come anticipato, il metodo di elaborazione delle immagini è stato utilizzato anche per quantificare la presenza di porosità interna nelle polveri.

3.5.3 MICROSCOPIA ELETTRONICA DI SCANSIONE

La microstruttura della polvere, dei campioni LPBF *as-built*, LPBF *as-heat treated*, SPS *as-sintered* e SPS *as-heat treated* sono state studiate al SEM. Per l'analisi sono stati utilizzati due microscopi: FEI Helios NanoLab 600i e Apreo 2S LoVac (ThermoFisher Scientific) *field emission gun SEM* (FEGSEM). Inoltre, la superficie in stato OPS è stata analizzata da EBSD, con i due microscopi dotati di rivelatori EBSD di Oxford Instruments, che lavorano con una tensione di 20 kV e una corrente di 3,2 nA.

3.6 PROPRIETÀ MECCANICHE

3.6.1 MICRO-DUREZZA

La durezza Vickers (1Kg, 10sec, INNOVATEST) è stata misurata in ogni stato del materiale.

3.6.2 MICRO-TRAZIONE A TEMPERATURA AMBIENTE

I provini per la prova di micro-trazione a temperatura ambiente sono stati realizzati mediante lavorazione meccanica, la forma e le dimensioni (spessore 1 mm) sono riportate in Fig. 36. La resistenza a trazione è valutata in due condizioni (SPS *as-heat treated* e LPBF *as-built*) con tre campioni per ogni condizione. I campioni LPBF sono stati ottenuti con l'asse principale del campione perpendicolare alla BD. Per il test è stata utilizzata una macchina Kammrath & Weiss con una lunghezza di misura di 4 mm e una velocità di deformazione di 10^{-3} s^{-1} .

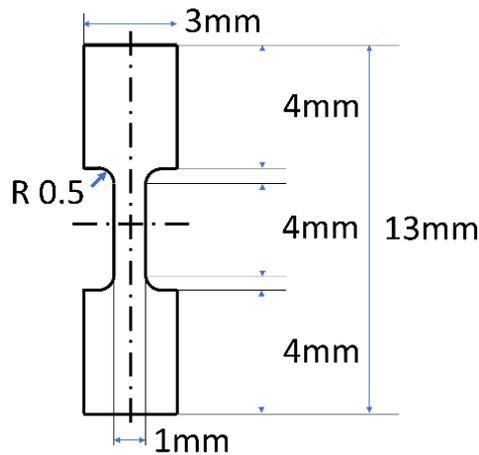


Fig. 36 – Campioni di micro-trazione.

3.6.3 MICRO-COMPRESSIONE A ELEVATA TEMPERATURA

Las muestras de compresión cilíndricas ($\varnothing 2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$) se realizaron por mecanizado, para el LPBF las muestras se realizaron con el eje de la muestra perpendicular a la dirección de construcción. Para el ensayo se utilizó una máquina INSTRON 3384 con una longitud de medida de 4 mm, una velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} a temperatura ambiente, 700 800 y 900°C.

4. RESULTATI E DISCUSSIONE

4.1 CARATTERIZZAZIONE DELLE POLVERI

La polvere è stata setacciata. Per il processo LPBF è stato utilizzato un intervallo dimensionale di 20-63 μm , invece per SPS di 63-100 μm , pertanto furono necessarie due caratterizzazioni della polvere in quanto la diversa dimensione potrebbe portare a risultati leggermente differenti in termini ad esempio di composizione e porosità interna.

4.1.1 SPARK PLASMA SINTERING

La polvere SPS ha una forma sferica (Fig. 37a) tipica della polvere prodotta per GA, tuttavia si vedono alcuni satelliti e particelle di forma irregolare/allungata, ma non influiscono in modo apprezzabile sulle proprietà fisiche della polvere. La distribuzione dimensionale è centrata sull'intervallo di dimensioni setacciato con D_{10} , D_{50} e D_{90} rispettivamente di 52.5, 76.6 e 117.0 μm . In Fig. 37b viene proposta un'immagine SEM della morfologia della polvere, la struttura dendritica della polvere è già visibile dalla superficie. La porosità interna della polvere, mostrata in Fig. 37c, calcolata con il metodo grafico è pari a $0.10 \pm 0.16 \%$, sebbene sia un valore piccolo contribuisce a ridurre la densità finale del materiale sinterizzato, poiché questa porosità difficilmente si chiuderà nella sinterizzazione. L'SPS è un processo di sinterizzazione parzialmente allo stato solido e la microstruttura della polvere influenza la microstruttura del materiale sinterizzato, per questo motivo la dimensione del grano

cristallino è stata valutata mediante EBSD (Fig. 37d), risultando in un valore medio di 3,5 μm . Inoltre, è presente una sola fase, di tipo fcc (Fig. 37e). Nella Tabella 8, la composizione misurata mediante EDS (semiquantitativa) viene confrontata con i valori nominali, i risultati sono vicini a quelli attesi. Nella Tabella 8, la composizione misurata mediante EDS (semiquantitativa) viene confrontata con i valori nominali, i risultati sono vicini a quelli attesi.

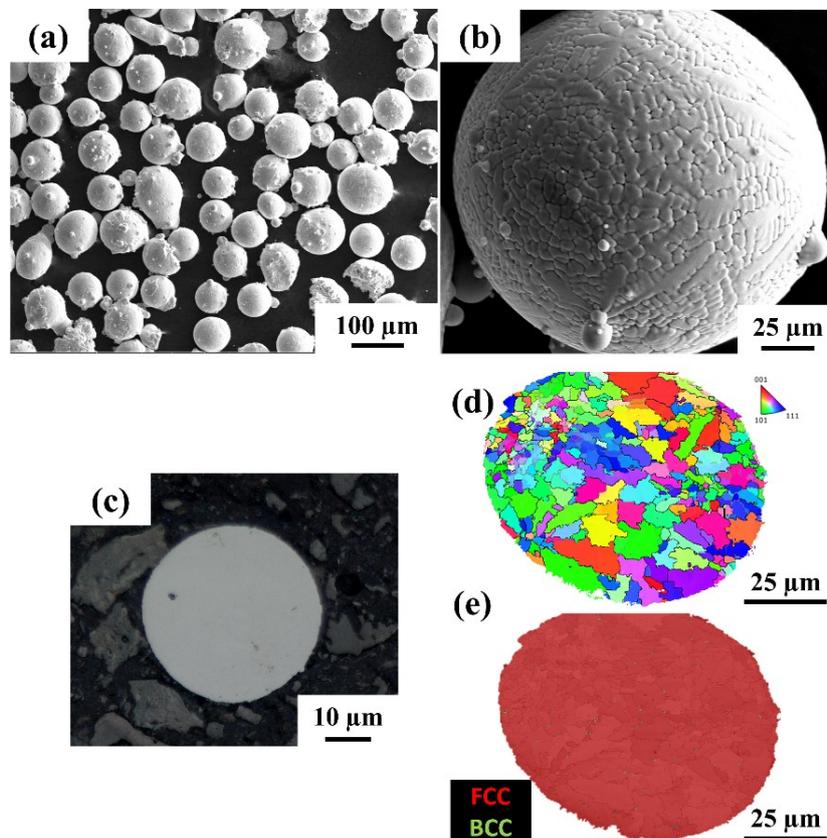


Fig. 37 – Caratterizzazione della polvere SPS: a) vista comprensiva della polvere, b) morfologia della polvere, c) porosità interna, d) EBSD ed e) fasi presenti.

Tabella 8 – Composizione della polvere SPS, misurata mediante EDS [at.%].

Elemento	Co	Ni	Cr	Al	V	W	Ti	Ta
Nominale	36.0	35.0	9.0	8.0	4.0	2.0	4.0	2.0
Polvere	36.2 ± 1.1	34.8 ± 0.5	9.5 ± 1.5	7.6 ± 0.4	4.1 ± 0.1	2.2 ± 0.2	3.9 ± 0.8	1.7 ± 0.33

4.1.2 LASER POWDER BED FUSION

La polvere LPBF ha in generale la stessa morfologia sferica (Fig. 38a, 38b) della polvere SPS, ma meno satelliti e particelle di forma irregolare, ma sono più frequenti agglomerazioni. La porosità interna della polvere LPBF (Fig. 38c) risulta essere pari a 0.03 ± 0.03 %, ed anche per il processo LPBF ha un effetto negativo (sebbene diverso da SPS) portando alla formazione di difetti come

porosità sferiche nel materiale finale: le porosità interne della polvere sono formate da gas di atomizzazione intrappolato, quando la polvere viene fusa nel bagno fuso, le bolle di gas possono rimanere intrappolate durante la solidificazione [153]. Il processo LPBF prevede la fusione e la solidificazione del materiale; pertanto, non è stata eseguita una analisi EBSD della polvere, tuttavia in alcuni casi la polvere può essere parzialmente fusa e la microstruttura della polvere può essere osservata localmente nel materiale consolidato. In Fig. 38d è visibile un'immagine SEM della microstruttura della polvere con la caratteristica struttura dendritica. Nella Tabella 9 si può vedere che la composizione è vicina a quella desiderata. La densità apparente della polvere e la *tap density* sono rispettivamente di 4,6 e 5,68 g/cm³. Non è stato possibile misurare la scorrevolezza della polvere (flussometro Hall) in nessuno dei tre tentativi effettuati.

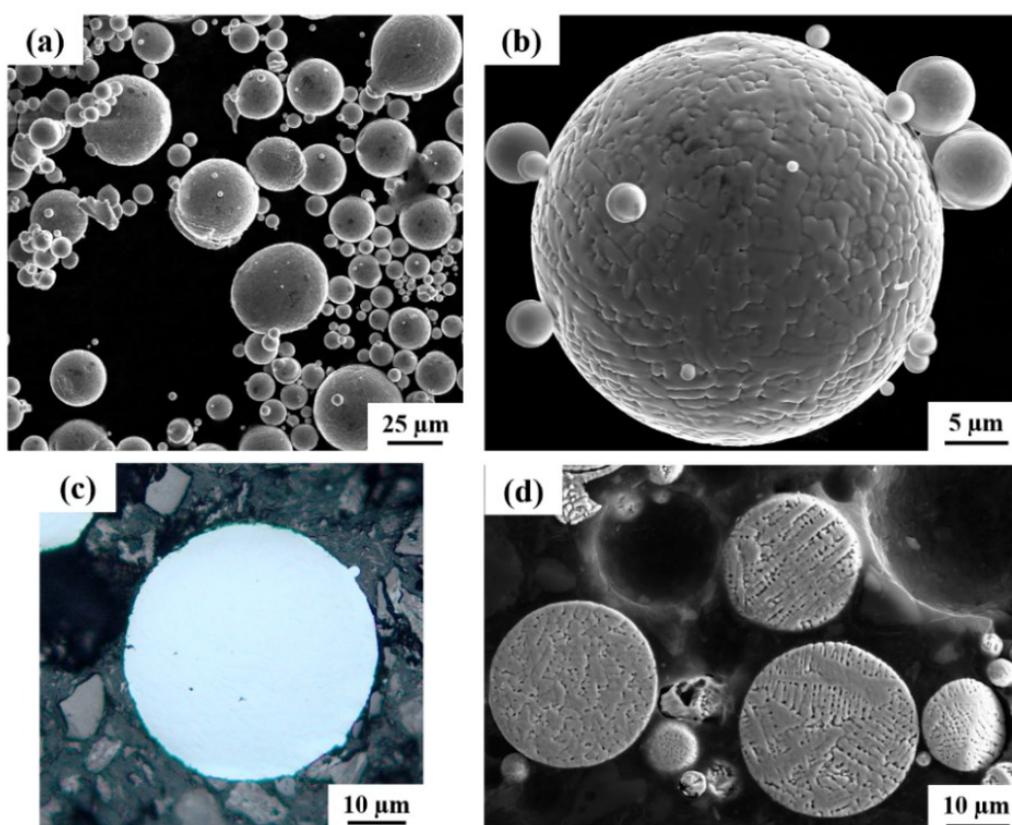


Fig. 38 – Caratterizzazione della polvere LPBF: a) vista comprensiva, b) morfologia della polvere, c) porosità interna e d) microstruttura della polvere.

Tabella 9 – Composizione della polvere LPBF, misurata mediante EDS [at.%].

Elemento	Co	Ni	Cr	Al	V	W	Ti	Ta
Nominale	36.0	35.0	9.0	8.0	4.0	2.0	4.0	2.0
Polvere	35.7 ± 1.5	35.4 ± 0.5	9.4 ± 0.2	7.4 ± 0.3	4.1 ± 0.1	2.2 ± 0.4	3.2 ± 1.2	2.7 ± 0.9

4.2 FORMATURA E OTTIMIZZAZIONE

4.2.1 LASER POWDER BED FUSION

4.2.1.1 DENSITÀ RELATIVA

Il primo criterio scelto per trovare la condizione di processo ottimale è la RD, il secondo è la presenza di difetti. In Fig. 39a è riportata la relazione tra LP, SS e RD, come si può notare vi è una regione ottimale, con quattro diverse combinazioni (150 W, 850 mm/s; 170 W, 850 mm/s; 190 W, 850 mm/s; 190 W, 850 mm/s; mm/s; 150 W, 750 mm/s) dei due parametri di processo che portano a una RD maggiore del 99,90%. La combinazione di LP e SS che fornisce la RD maggiore (99,93%) è 150 W e 750 mm/s (campione n. 4), rispettivamente. Come si può vedere in Fig. 39b, in cui è presentata un'immagine OM binaria, il grado di densificazione è notevole, ma sono state notate alcune cricche di ridotte dimensioni ($\approx 10 \mu\text{m}$) e porosità sferiche micrometriche. L'allontanamento dalla regione ottimale provoca una diminuzione della RD, a causa della comparsa di diversi tipi di difetti. Valori inferiori di LP e SS determinano la formazione di difetti di grandi dimensioni ($\approx 100\text{-}500 \mu\text{m}$) con forma irregolare (identificati come LOM/LOF), porosità sferiche ma numero ridotto di cricche (Fig. 39d, campione n. 6), invece, l'aumento di LP, con un basso valore di SS (Fig. 39c, campione n. 11) porta alla presenza di cricche di dimensioni maggiori ($\approx 100\text{-}200 \mu\text{m}$) e maggiore porosità sferica ($\approx 10\text{-}40 \mu\text{m}$). Come accennato, la densificazione non dipende solo dal valore assoluto di LP o SS, ma dipende anche dal rapporto tra i due parametri: VED, che considera quattro dei tanti parametri di processo LPBF, è un valore utile per confrontare diverse combinazioni di parametri menzionati, ma non è sufficiente prevedere il risultato di una stampa in termini di densificazione.

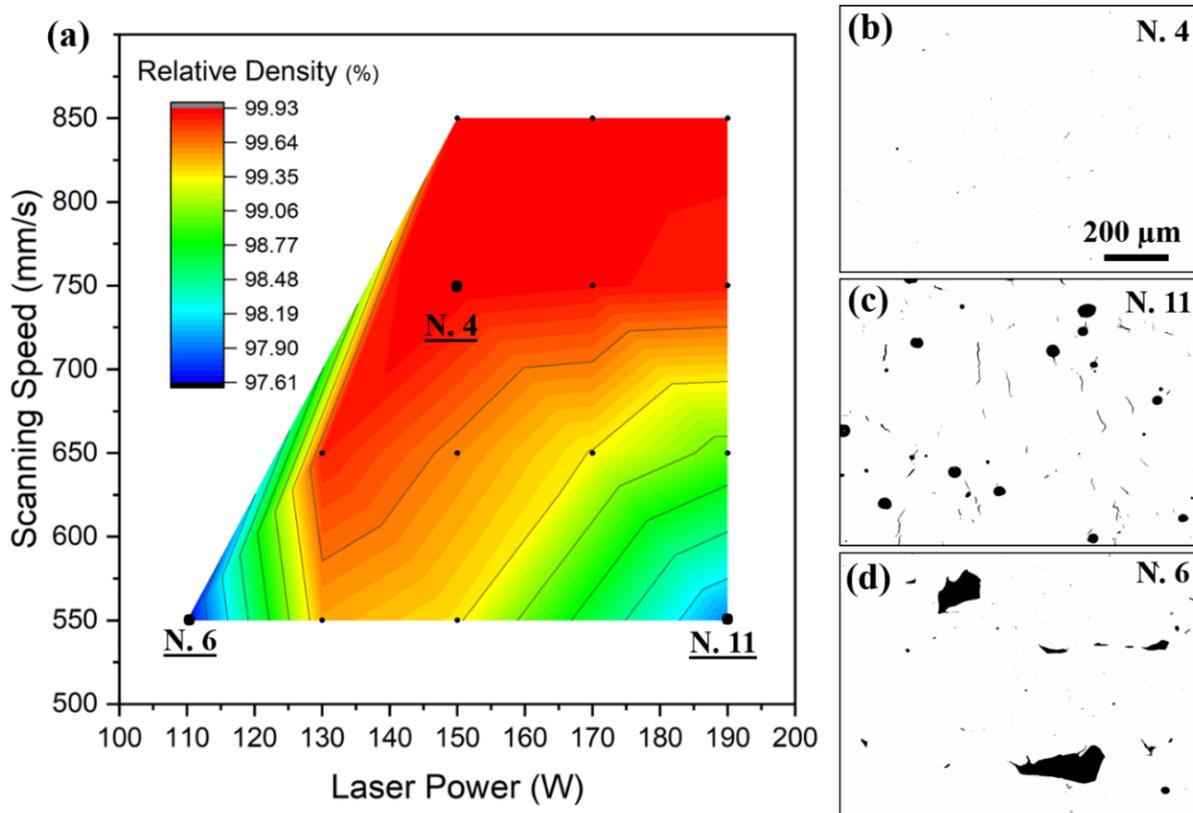


Fig. 39 – a) RD v. (LP, SS); immagini OM binarie dei campioni: b) 4, maggiore densità, c) 11, porosità e cricche e d) 6, LOM/LOF.

In Fig. 40, la variazione di VED è combinata con le osservazioni fatte in termini di difetti, poiché VED α (LP/SS), diverse combinazioni dei due parametri possono determinare lo stesso valore di VED, come nel caso dei campioni 4 e 6 ($62,5 \text{ J/mm}^3$) ma 110 W, 550 mm/s (campione n. 6) e 150 W, 750 mm/s (campione n. 4) portano a livelli di densificazione e difetti riscontrati completamente differenti. La possibile ragione di questo comportamento verrà descritta in seguito.

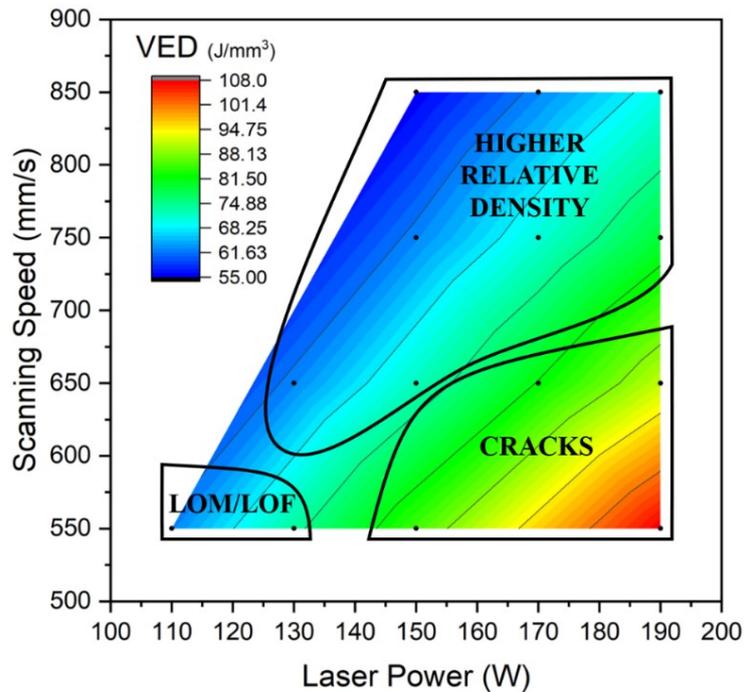


Fig. 40 – Difetti v. VED.

4.2.1.2 MICROSTRUTTURA E DIFETTI

In primo luogo, viene studiata la microstruttura del campione n. 4 (RD maggiore). In Fig. 41 si possono vedere le micrografie della microstruttura, nei due piani studiati. Nel piano XZ (Fig. 41a), parallelo alla BD, si osserva la sezione trasversale dei *melt pool*, mentre nel piano XY (Fig. 41b) si osservano le scansioni del fascio laser e si può riconoscere due dei parametri di processo, come la distanza tra due passaggi consecutivi di $80 \mu\text{m}$ (HD) e la differenza di 67° tra l'orientamento di uno strato e quello successivo. La Fig. 41c da un'immagine comprensiva dell'anisotropia della microstruttura. La Fig. 42 mostra le immagini SEM della microstruttura nei piani XZ e XY. Nel piano XZ (Fig. 42a) la sezione dei *melt pool* è formata da dendriti colonnari, capaci di crescere verticalmente anche per più *melt pool* e quindi per più strati secondo il meccanismo di crescita epitassiale. Nel piano XY è visibile una cricca orientata perpendicolarmente alla direzione di scansione.

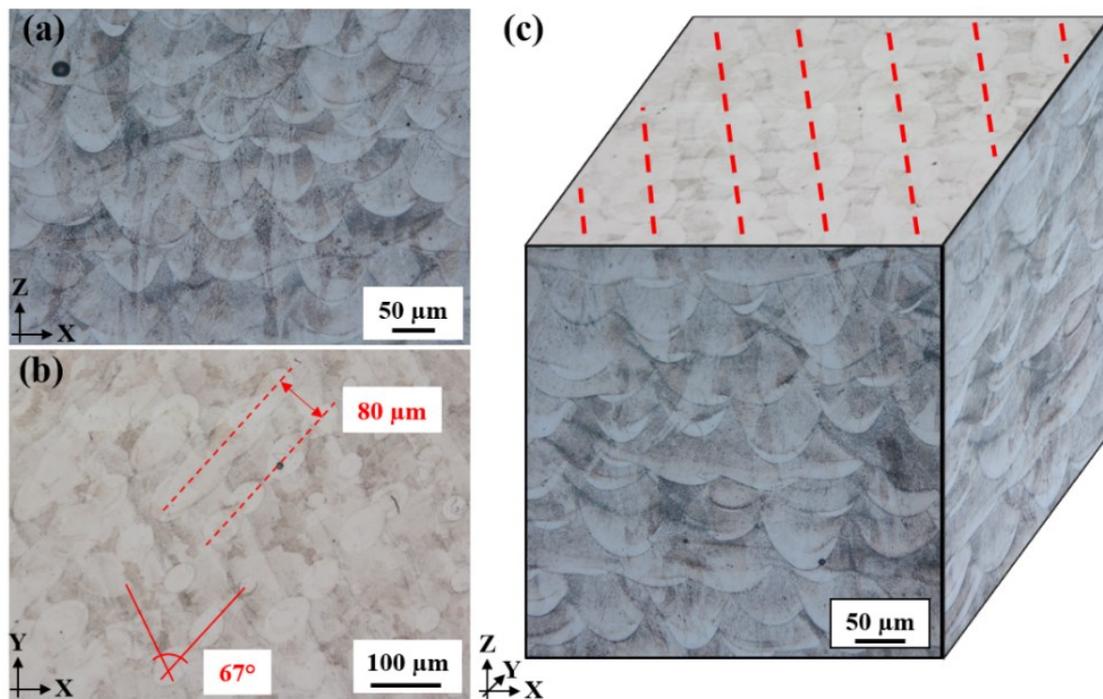


Fig.41 – Micrografie del campione 4 ottenute nel piano a) XZ y b) XY. c) Anisotropia della microstruttura.

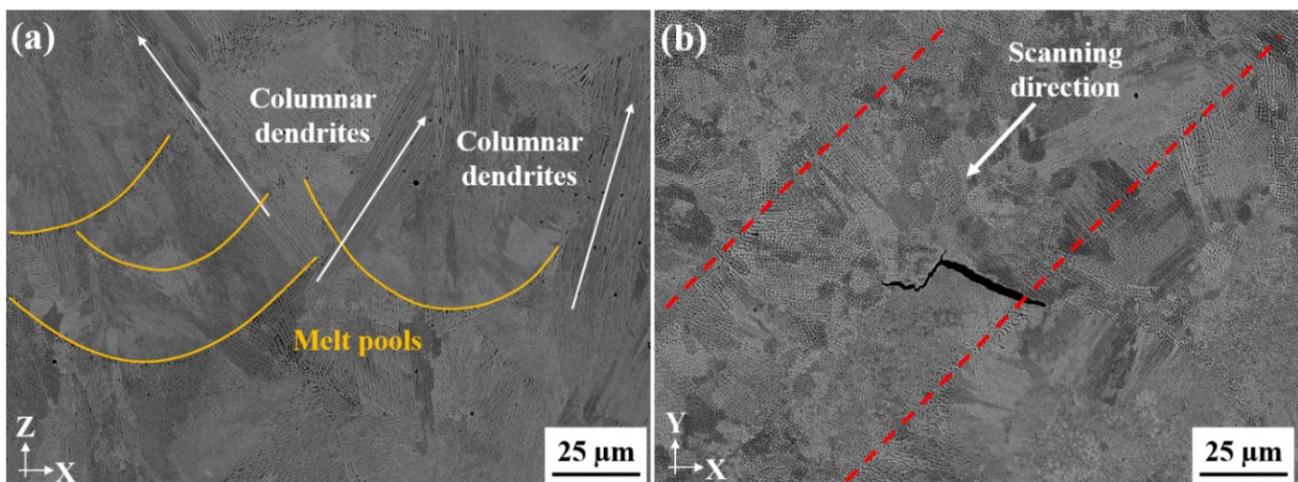


Fig. 42 – Immagini SEM dei piani a) XZ y b) XY del campione 4 LPBF as-built.

La Fig. 43 mostra lo studio dettagliato della microstruttura XZ LPBF *as-built*. Come si può vedere in Fig. 43a, la struttura dendritica, orientata secondo il gradiente termico locale al momento della solidificazione, è intervallata da una struttura cellulare molto fine (0.3-0.8 μm) [195-196]. Si possono osservare microvuoti sul bordo inferiore dei *melt pool* (Fig. 43b e 43c) e alcuni autori si riferiscono a questa zona come alla *heat affected zone* (HAZ) [197]. Le dendriti colonnari (Fig. 43d) si propagano attraverso il confine del *melt pool*. Inoltre si può notare che il forte gradiente termico ha inibito la crescita delle dendriti secondarie, appena visibili. Un focus sulla struttura cellulare è presentato in Fig. 43e. La formazione della struttura dendritica o cellulare dipende dal sottoraffreddamento locale, minore è il sottoraffreddamento, maggiore è la possibilità di crescita e sviluppo delle dendriti. È interessante notare che non si osserva γ' nella microstruttura *as-built*. I risultati EBSD (Fig. 44) confermano le osservazioni basate sulle immagini OM e SEM. In Fig. 44a si può notare che la microstruttura XY è maggiormente equiassiale (dimensione media del grano di 12 μm) mentre in Fig.

44b si distinguono alcuni grani orientati in direzione Z, tuttavia l'orientamento del *texture* in direzione Z è debole. L'anisotropia generale della microstruttura è visibile in Fig. 44c. Nello stato LPBF *as-built* non si osserva fase bcc (Fig. 44d y 44e).

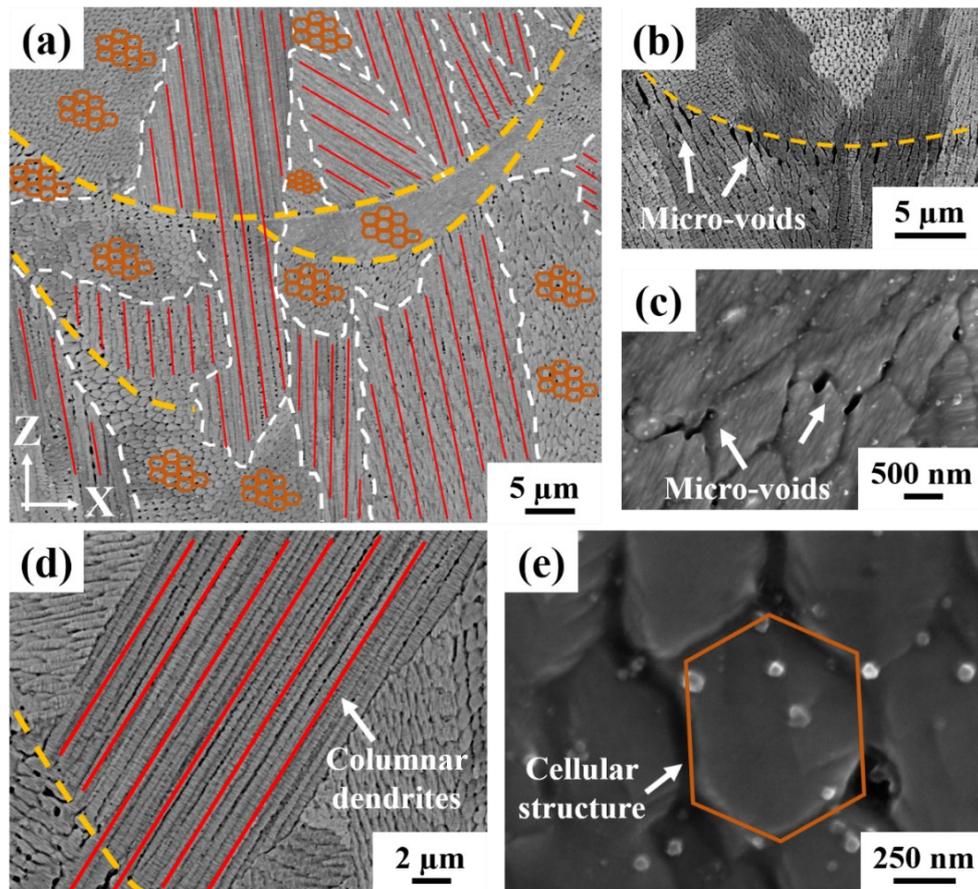


Fig. 43 –Microstruttura as-built LPBF XZ: a) vista complessiva, b) y c) microvuoti nel bordo inferiore dei melt pool, d) dendriti colonnari ed e) struttura cellulare.

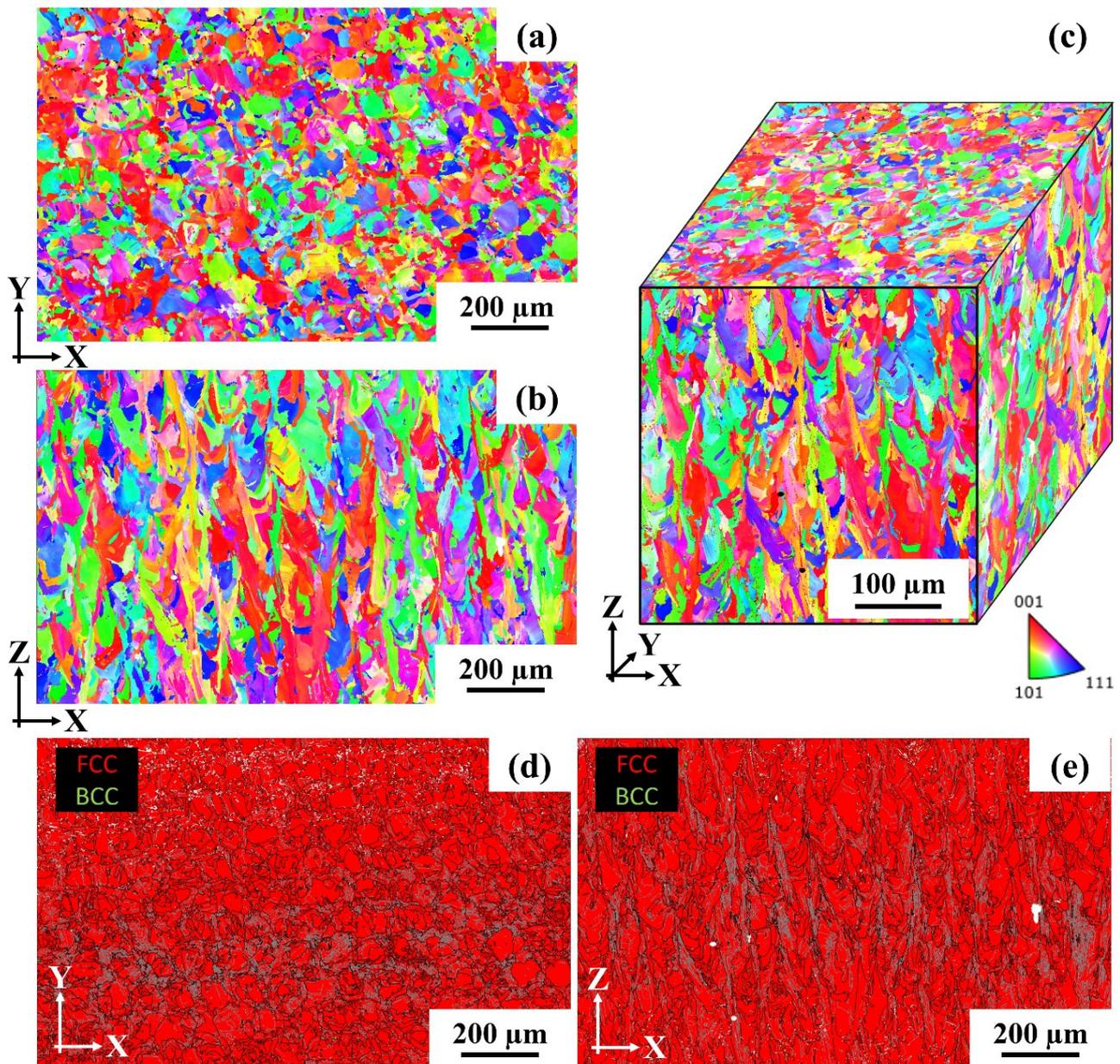


Fig. 44 – EBSD della microstruttura LPBF as-built: a) XY e b) XZ. c) anisotropia complessiva, d) ed e) fasi presenti nei piani XY e XZ, rispettivamente.

Come accennato in precedenza, sono stati riconosciuti diversi tipi di difetti: cricche, porosità sferiche, LOM/LOF e inclusioni. Successivamente, viene proposta la caratterizzazione dei difetti e la relazione tra i difetti e i parametri di processo. Nei campioni prodotti con bassa LP (≤ 130 W) e basso SS (550 mm/s), sono stati riscontrati difetti come LOM/LOF. Questi difetti sono caratterizzati da forma irregolare (Fig. 45a), dimensioni fino a centinaia di μm e possono anche essere associati alla presenza di particelle di polvere non fuse o parzialmente fuse, come mostrato nella micrografia OM di Fig. 45b e dalla immagine SEM in Fig. 45c. Questo tipo di difetto deve essere evitato poiché la sua forma irregolare può comportarsi meccanicamente un intensificatore di tensione, deteriorando le proprietà meccaniche [192, 198]. Si ritiene che la minore LP sia il motivo principale della formazione di questi difetti, poiché il fascio laser non ha energia sufficiente per fondere strati consecutivi e garantire la continuità del materiale, come spiegato in Fig. 45d. È interessante notare che aumentando sia SS che

LP, ma mantenendo costante VED (LP/SS costante) si ha l'effetto di ridurre la presenza di questi difetti. In questo senso non è possibile stabilire una soglia generale per VED, in quanto lo stesso valore di VED (campioni n. 4 e 6, 62,5 J/mm³) può derivare da diverse combinazioni di SS e LP e dare luogo alla formazione di LOM/LOF o meno. Al contrario, per un valore fisso di SS, ad es. 550 mm/s e aumentando LP (e quindi VED) si può trovare una soglia in VED (≥ 85 J/mm³), al di sopra di questo valore di VED questo tipo di difetto non è stato osservato [196]. Inoltre, la presenza nel letto di polvere di particelle più grandi insieme a bassi valori di LP può portare alla formazione di questo tipo di difetto di forma irregolare: particelle più grandi si comportano come uno "scudo" e non consentono la fusione delle particelle più piccole nella loro "ombra" e la rifusione della sommità dello strato precedente solidificato, dando così origine ad una discontinuità. Questa considerazione evidenzia l'importanza della polvere di partenza sulla qualità dei componenti LPBF [169].

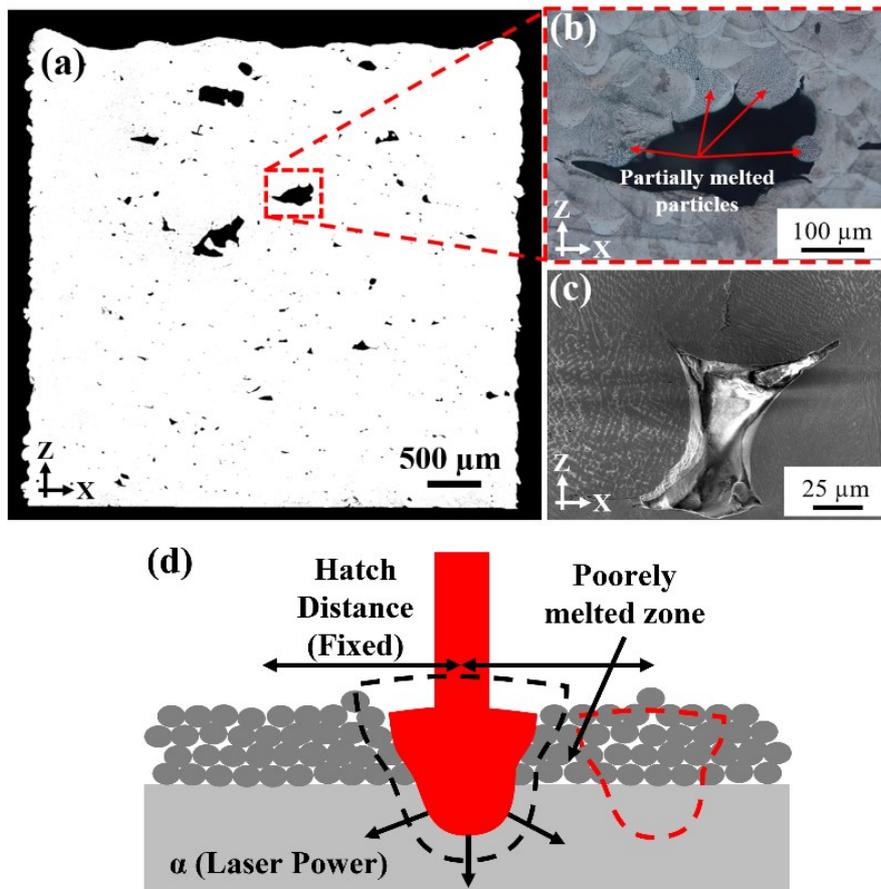


Fig. 45 – a) Micrografia OM binaria della sezione del campione n. 6, b) micrografia OM di un LOM/LOF, c) immagine SEM e d) schema di formazione di LOM/LOF.

Le cricche sono il secondo tipo di difetti individuati, in particolare per valori di LP più elevati e valori di SS inferiori. In Fig. 46a è mostrata la variazione del numero e densità di cricche al variare LP (SS costante), come si può vedere, l'aumento di LP, e quindi VED, porta ad un aumento sia del numero di cricche che della loro densità, e viceversa, l'aumento di SS determina una diminuzione del numero di cricche e della loro densità (Fig. 46b). Si può notare che LP ha una maggiore influenza sul numero di cricche e sulla loro densità, in quanto aumentando LP da 130 a 190 W aumenta il numero di cricche più di dieci volte (da 4 a 54 cricche/mm²) e circa trenta volte la densità (da $3.5 \cdot 10^{-5}$ a $1.0 \cdot 10^{-3}$ $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$) invece, diminuire SS da 850 a 550 mm/s provoca un aumento da 8 a 19 cricche/mm² del numero di

cricche e della densità di cricche da $8.1 \cdot 10^{-5}$ a $3.3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}/\mu\text{m}^2$. Il conteggio delle cricche è correlato ai fenomeni di nucleazione delle cricche, mentre la densità delle cricche è correlata sia alla nucleazione che alla crescita delle cricche. Si può concludere che entrambi i fenomeni sono più sensibili a variazioni di LP che di SS. Per quanto riguarda l'influenza della SS sul numero e sulla densità delle cricche, il comportamento osservato è coerente con i risultati ottenuti da Cloots et al. (2016)[194] su una superlega IN738LC prodotta per LPBF. I risultati ottenuti in termini di dipendenza dei fattori di quantificazione delle cricche rispetto alla LP concordano con il lavoro di Yang et al. (2015)[175] con una superlega René 104.

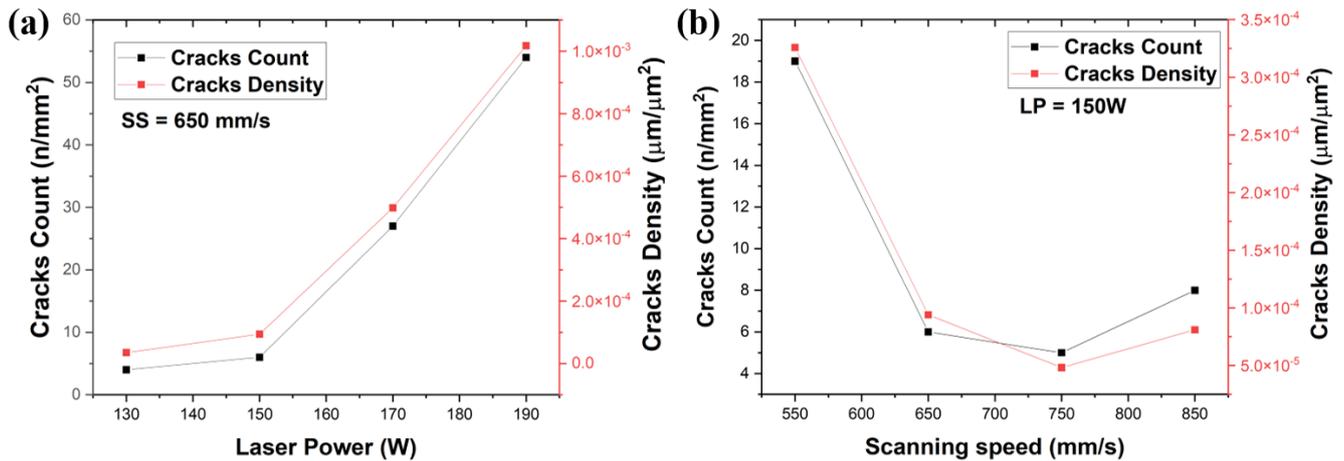


Fig. 46 – Numero e densità di cricche al variare di LP (a) e SS (b).

Le cricche sono considerate uno dei potenziali colli di bottiglia del LPBF, pertanto comprendere le ragioni alla base della formazione delle stesse è essenziale per valutare la stampabilità di un nuovo materiale. In questo lavoro, la grande maggioranza delle cricche riconosciute sono allineate lungo la BD (Z), un'immagine SEM di una cricca di solidificazione rappresentativa è mostrata in Fig. 47a. In Fig. 47b, l'analisi EBSD della cricca di Fig. 47a rivela che la cricca si sviluppa al bordo tra due grani con una disorientazione elevata tra di loro (circa $\approx 40^\circ$, le misurazioni sono mostrate in Fig. 47c e 47d). Il *solidification cracking* è dovuto all'elevato angolo tra le dendriti in crescita, che porta alla separazione tra le stesse e costituisce, insieme al *liquation cracking* e al *solid state cracking*, una delle tre principali modalità di frattura osservate nelle superleghe prodotte per AM [173]. Risultati simili sono stati ottenuti per le superleghe base nichel da Wu et al. (2020) [169] e da Qiu et al. (2019) [199] e su René 104 di Wei et al. (2021) [172]. Va menzionata la presenza di un ridotto numero di inclusioni, identificate come particelle di Al_2O_3 , come si può vedere in Fig. 48, dovute probabilmente all'ossidazione dell'alluminio durante LPBF.

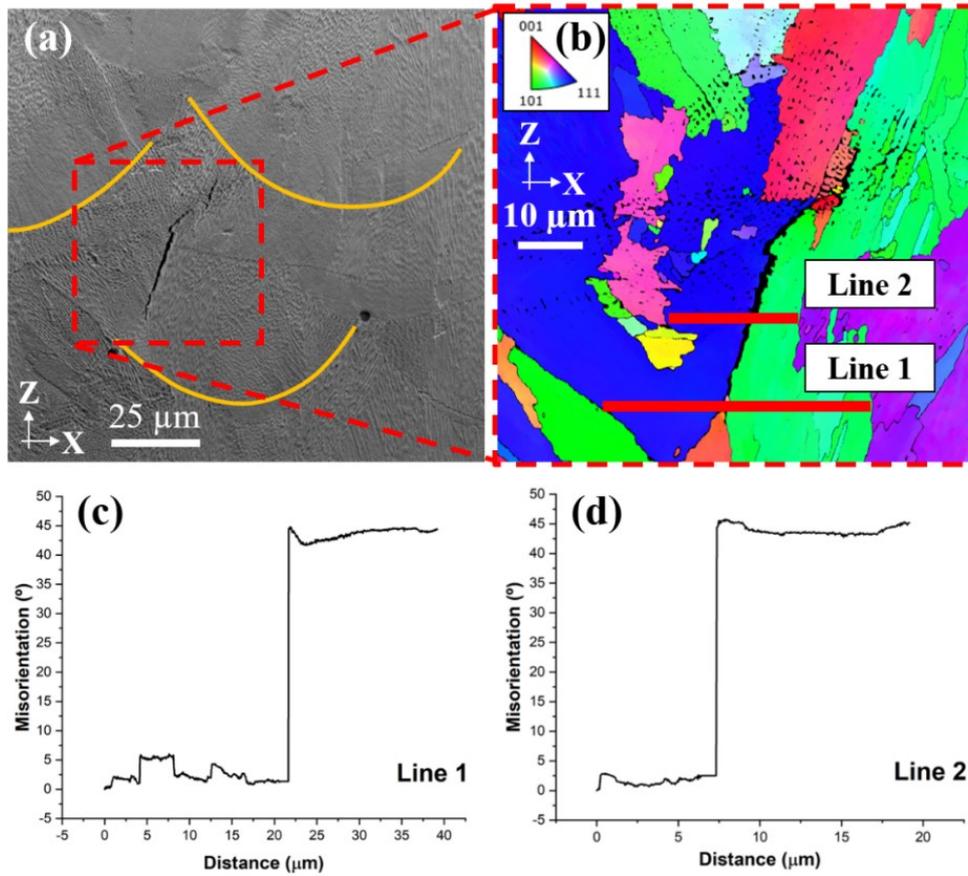


Fig. 47 – a) Immagine SEM di una cricca di solidificazione, b) analisi EBSD e analisi di linea della differenza di orientazione tra i due grani, secondo la linea 1 (c) e linea 2 (d).

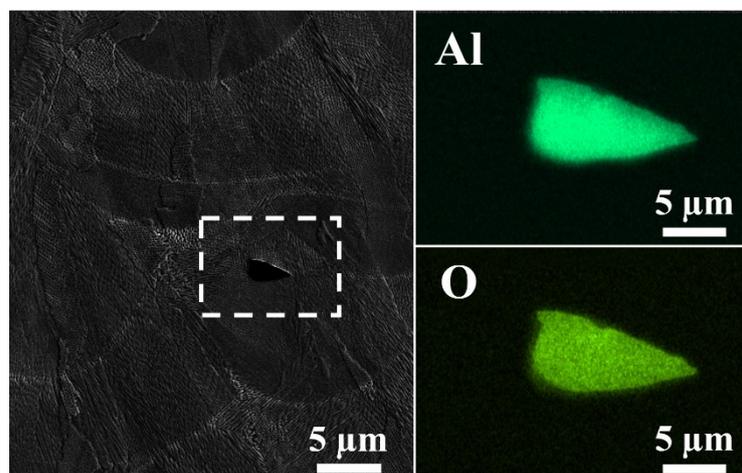


Fig. 48 – Inclusioni di Al_2O_3 .

4.2.2 SPARK PLASMA SINTERING

4.2.2.1 DENSITÀ RELATIVA

La RD dei campioni SPS prodotti nelle 5 diverse condizioni di processo è mostrata nella Tabella 10. I campioni hanno una quantità di porosità interna non trascurabile e il livello di densificazione non è

distribuito in modo omogeneo nei campioni nonostante le loro piccole dimensioni, come si può vedere in Fig. 49. L'unica eccezione è il campione C (1175°C, 10 min, 100°C/min), dove viene raggiunta la massima RD (99,90%) e il livello di sinterizzazione è omogeneo in tutto il campione. Per questo motivo, le condizioni di processo C vengono scelte come le migliori.

Tabella 10 – Parametri di processo SPS e densità relativa.

Campione	Temperatura (°C)	Tempo di sinterizzazione (min)	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Densità relativa (%)
SPS-A	1150	10	100	99.84 ± 0.12
SPS-B	1150		400	99.72 ± 0.17
SPS-C	1175	7	100	99.90 ± 0.04
SPS-D	1175		100	99.41 ± 0.27
SPS-E	1150	15	400	99.59 ± 0.38

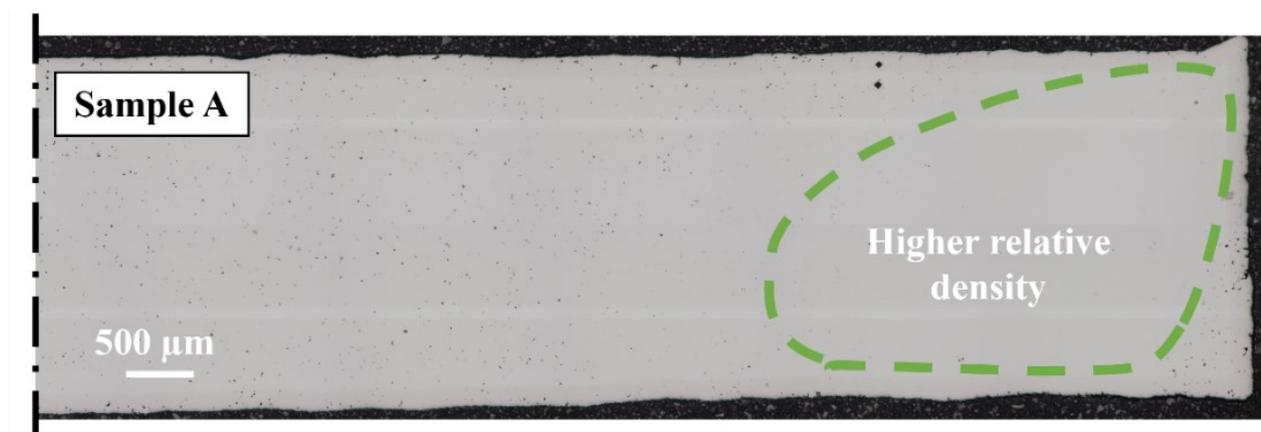


Fig. 49 – Disomogeneità di densificazione (campione A).

4.2.2.2 MICROSTRUTTURA E DIFETTI

La microstruttura SPS appare equiassica (Fig. 50a) e la presenza di geminati suggerisce che il materiale abbia una struttura fcc. Sebbene la dimensione media dei grani sia molto fine ($\approx 7 \mu\text{m}$, Tabella 11), si riscontrano grani di dimensioni molto diverse (Fig. 50b). L'analisi EBSD mostrata in Fig. 50c conferma la presenza della fase fcc, senza fasi bcc né al bordo del grano né nei grani. Tuttavia, come si può vedere nelle figure 50a e 50d, sono riconoscibili i *prior particle boundaries* (PPBs) della polvere con ossidi distribuiti nei PPBs (ossidi di Al e V, figura 50e). Inoltre, sono visibili porosità dovute a sinterizzazione incompleta (Fig. 50a). La presenza di PPBs, segnalata anche da altri autori, è negativa per diversi motivi; può ostacolare la sinterizzazione con un effetto deleterio sulle

proprietà meccaniche e può essere il sito preferenziale per la formazione di carburi [49, 200]. La presenza di ossidi nei PPBs può essere correlata alla presenza di un sottile strato di ossido sulla superficie della polvere iniziale. È interessante notare (Fig. 51a) che il materiale nello stato *as-sintered* ha una distribuzione omogenea e submicrometrica (Fig. 51b) di precipitati γ' arrotondati.

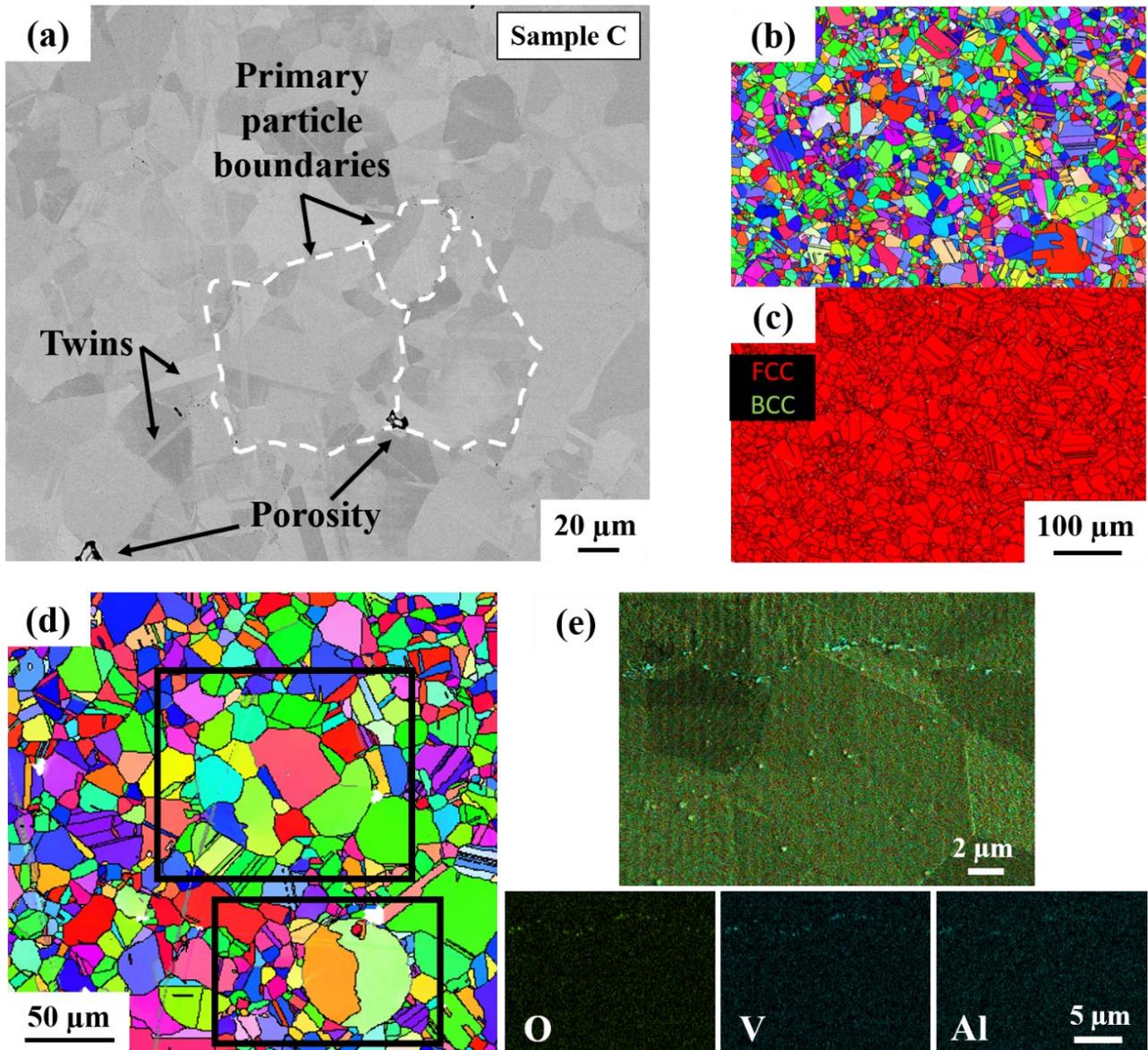


Fig. 50 – a) Microstruttura SPS, immagine SEM, b) orientazione causale dei grani cristallini, c) fasi presenti, d) PPBs e e) analisi EDS dei PPBs.

In tutte le condizioni di processo si ottiene una dimensione media del grano dell'ordine di $\approx 7 \mu\text{m}$, circa il doppio rispetto alla polvere. Tuttavia, nonostante l'inevitabile crescita del grano, i brevi tempi di sinterizzazione di SPS consentono di ottenere una granulometria media molto inferiore rispetto alle tecniche di lavorazione tradizionali, dove può raggiungere anche centinaia di μm [46, 82-83, 95].

Tabella 11 – Parametri di processo SPS e dimensione media del grano.

Campione	Temperatura (°C)	Tempo di sinterizzazione (min)	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Dimensione media del grano (μm)
SPS-A	1150	10	100	7.0
SPS-B	1150		400	6.8
SPS-C	1175	7	100	7.2
SPS-D	1175		100	7.3
SPS-E	1150	15	400	6.7

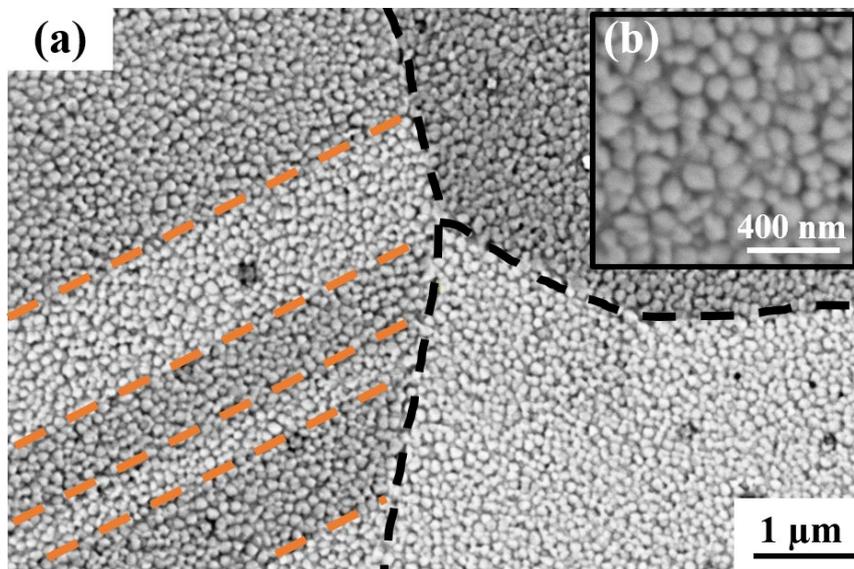


Fig. 51 – a) Distribuzione di γ' nel materiale nello stato as-sintered y b) focus su γ' .

4.3 TRATTAMENTO TERMICO

4.3.1 ANALISI MICROESTRUTTURALE

4.3.1.1 SPARK PLASMA SINTERING

Il materiale prodotto mediante SPS nella condizione C è stato sottoposto a solubilizzazione a 1190°C per 2 ore seguita da raffreddamento ad aria e acqua. La microstruttura (Fig. 52a e 52b) in entrambi i casi è molto simile e mantiene le caratteristiche della condizione as-SPS, come PPBs, geminati, grani equiassici e distribuzione dimensionale del grano ampia. Come si può vedere nell'ingrandimento di Fig. 52a, γ' è presente nel materiale solubilizzato e raffreddato ad aria, mentre non può essere osservato con SEM nel materiale raffreddato in acqua. La maggiore velocità di raffreddamento in acqua consente di ottenere una soluzione solida sovrasatura, o almeno minimizza la formazione e la crescita di precipitati e consente un migliore controllo della microstruttura. Le osservazioni

microstrutturali sono confermate dai risultati EBSD proposti nelle Figure 52c e 52d, dove è possibile apprezzare la presenza di grani di dimensioni diverse nella microstruttura. Inoltre, il trattamento di solubilizzazione porta alla formazione di una trascurabile frazione di fase bcc (Fig. 52e e 52f). Per questi motivi, l'acqua viene scelta come miglior mezzo di raffreddamento post solubilizzazione.

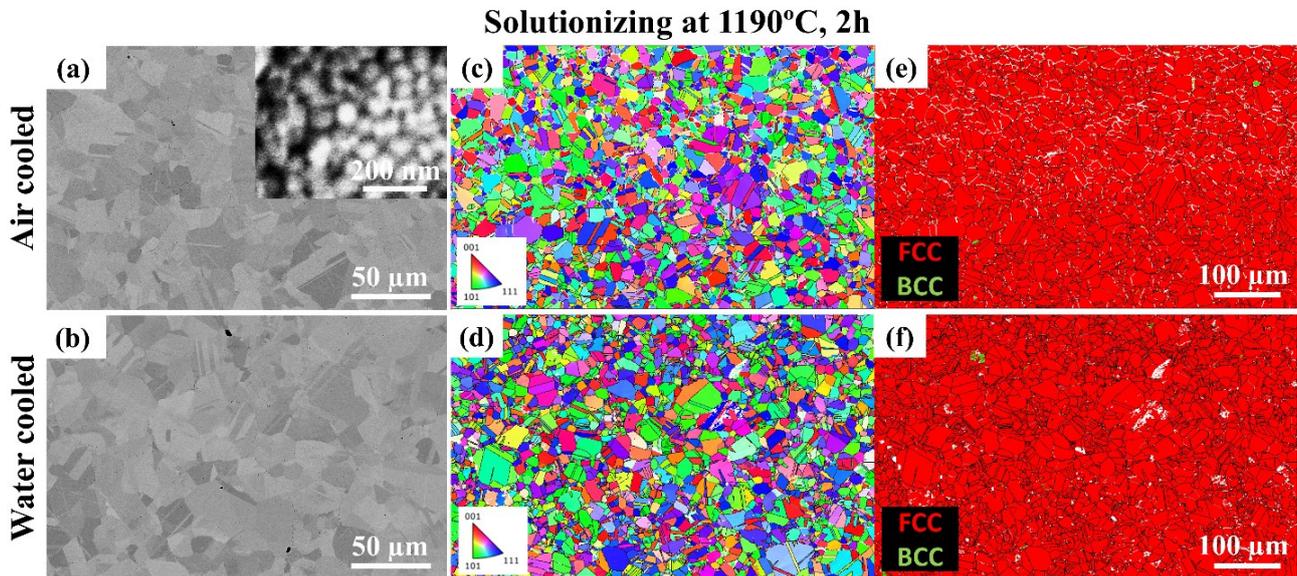


Fig. 52 – a) c) e) Rispettivamente, microstruttura e ingradimento su γ' , risultati EBSD e fasi presenti nel materiale solubilizzato e raffreddato in aria. b) d) f) Rispettivamente, microstruttura, risultati EBSD e fasi presenti nel materiale solubilizzato e raffreddato in acqua.

Il materiale è stato sottoposto a invecchiamento a 800, 900 e 1000°C per 24 ore seguito da raffreddamento in acqua, per valutare l'effetto della temperatura sulla precipitazione. Come si può vedere nelle Fig. 53a e 53b, l'invecchiamento a 800°C dà origine a precipitati di forma e dimensioni irregolari paragonabili allo stato *as-sintered* (≤ 100 nm), mentre il trattamento a 900°C (Fig. 53c e 53d) si traduce in dimensioni maggiori dei precipitati (≤ 500 nm). Il trattamento a 1000°C (Fig. 53e e 53f) determina una crescita eccessiva dei precipitati, che raggiungono dimensioni dell'ordine di $\approx \mu\text{m}$. Non sono state osservate differenze significative nella forma e dimensioni dei precipitati tra i campioni raffreddati ad acqua e raffreddati ad aria dopo solubilizzazione. Non c'è crescita eccessiva del grano cristallino (dimensione media 8.1 μm , Fig. 54a), che rimane fine rispetto alle dimensioni tipiche del tradizionale processo di colata. Si osserva una presenza trascurabile di fase bcc (0,3%) (Fig. 54b).

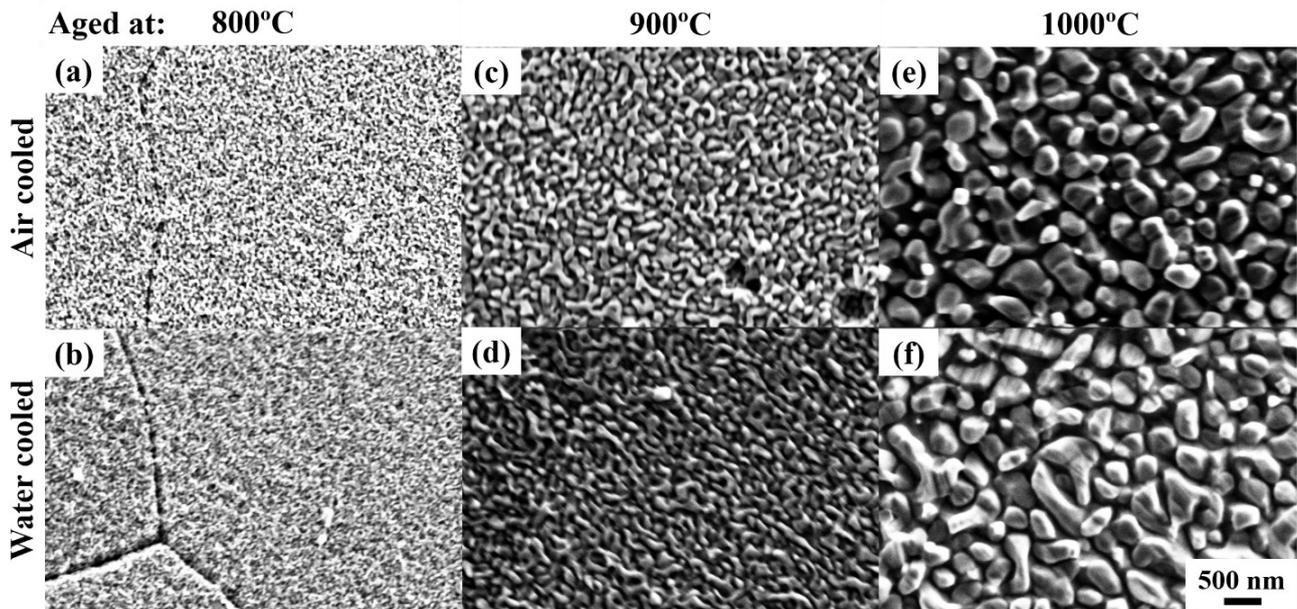


Fig. 53 – a) c) e) Ingrandimento SEM per mettere in evidenza γ' nel materiale (raffreddato in aria dopo solubilizzazione) invecchiato a 800, 900 y 1000°C per 24h e raffreddato in acqua; b) d) f) Ingrandimento SEM per mettere in evidenza γ' nel materiale (raffreddato in acqua dopo solubilizzazione) invecchiato a 800, 900 y 1000°C per 24h e raffreddato in acqua.

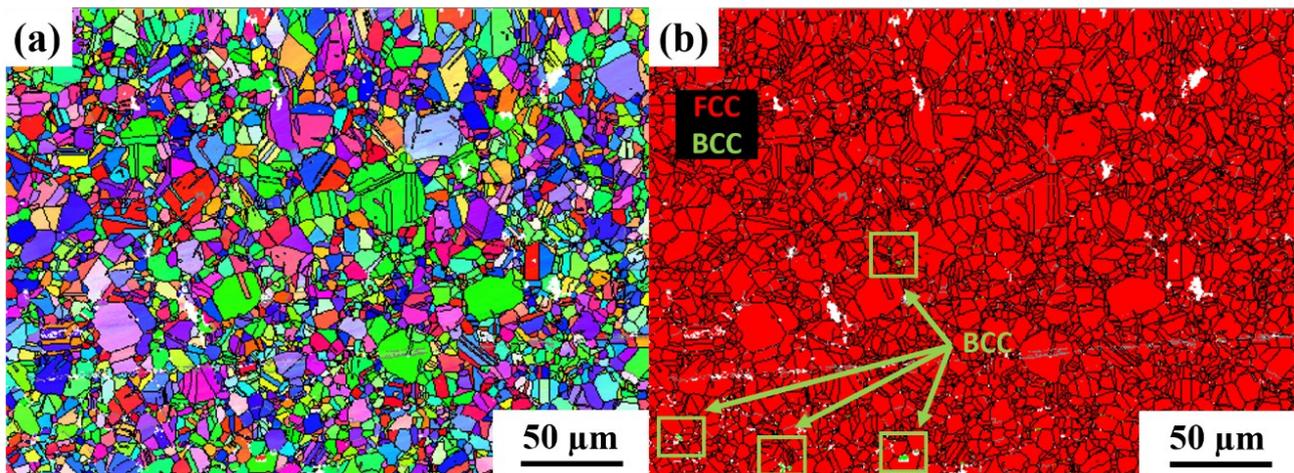


Fig. 54 – a) Analisi EBSD del materiale invecchiato a 900°C per 24h (raffreddato in aria dopo solubilizzazione e b) fasi presenti.

4.3.1.2 LASER POWDER BED FUSION

Il materiale LPBF è stato solubilizzato a 1190°C per 2 ore, seguito da raffreddamento in aria e in acqua. La tempra in acqua ha portato alla formazione di macro-cricche nel materiale, come si può vedere in Fig. 55a e per questo motivo l'acqua non può essere scelta come mezzo. Una maggiore velocità di raffreddamento ha il vantaggio di controllare la formazione di γ' , tuttavia, nel materiale *as-built* contenente già cricche dovute alla stampa, l'elevato stress termico dovuto al rapido raffreddamento in acqua porta alla propagazione delle cricche. Al contrario, è stato riscontrato che il raffreddamento in aria post-solubilizzazione non porta alla crescita delle cricche. Per questo motivo il trattamento di invecchiamento è stato eseguito solo su campioni raffreddati in aria post

solubilizzazione. Per eseguire il raffreddamento in acqua sarebbe necessario eseguire l'HIP prima della solubilizzazione o in alternativa eseguire l'HIP a una temperatura superiore alla temperatura di solvus di γ' , per ottenere contemporaneamente chiusura delle cricche e solubilizzazione e quindi raffreddamento rapido se il macchinario lo consente. La solubilizzazione ha l'effetto di ridurre l'anisotropia della microstruttura grazie alla diffusione, come si può vedere nelle micrografie delle Fig. 55b e 55c, dove è impossibile distinguere i *melt pool* dalla microstruttura *as-built*. Nell'immagine SEM di Fig. 55d, si può vedere una microstruttura più equiassica rispetto al materiale *as-built* con molti geminati di ricottura dovuti al rilascio delle tensioni residue di LPBF. Questo risultato è coerente con il lavoro di altri autori [201-202]. Come si può vedere in Fig. 55e, un raffreddamento relativamente lento in aria porta alla formazione di precipitati γ' molto fini (≤ 50 nm), omogeneamente distribuiti e di forma arrotondata. La dimensione media del grano del materiale solubilizzato, misurata mediante analisi EBSD (Fig. 55f e 55g) è di 15,7 e 16,6 μm rispettivamente nel piano XY e XZ e nella microstruttura non è stata osservata alcuna fase bcc.

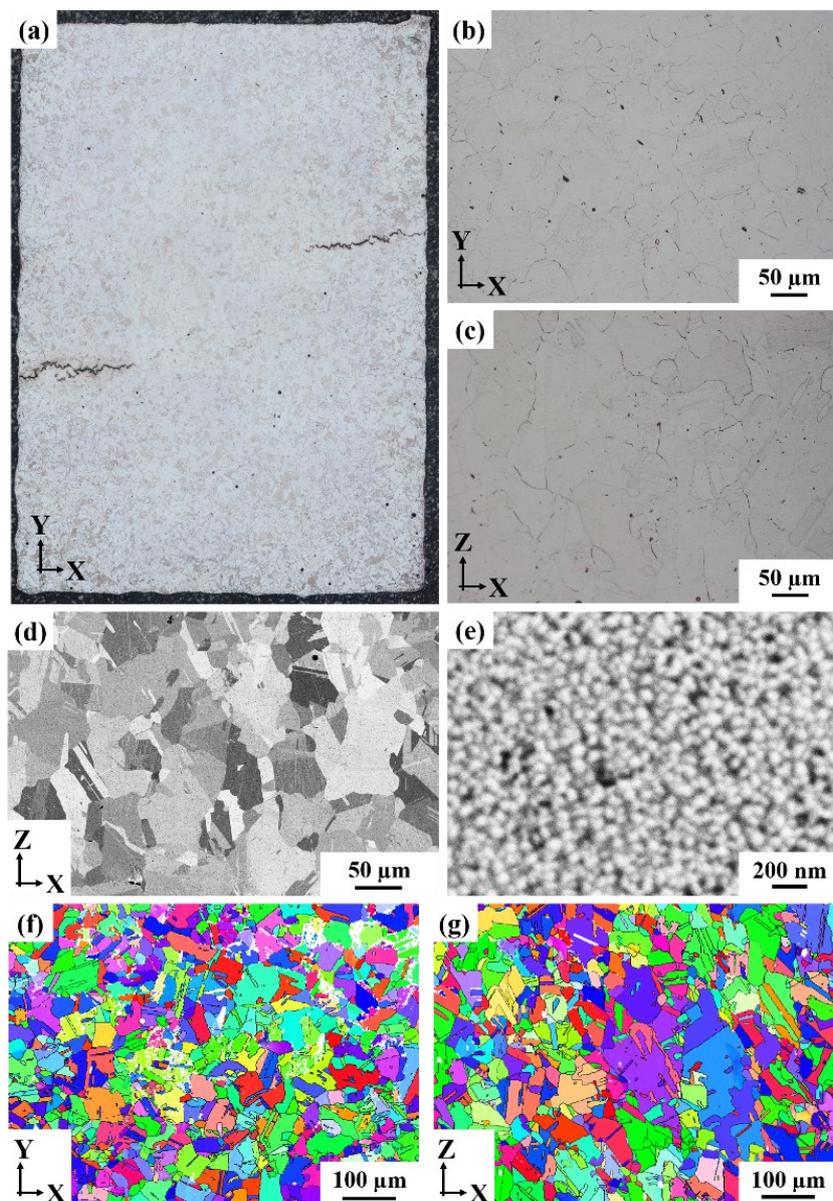


Fig. 55 – a) Fratture nel campione LPBF solubilizzato e raffreddato in acqua, b) e c) micrografie nei piani XY y XZ, rispettivamente, del materiale solubilizzato e raffreddato in aria, d) immagine SEM della microstruttura, e) γ' , f) e g) analisi EBSD nei piani XY e XZ, rispettivamente.

Per confrontare i due processi, il materiale LPBF solubilizzato a 1190 °C per 2 ore e raffreddato ad aria è stato invecchiato a 900 °C per 24 ore, seguito da raffreddamento ad acqua. Le immagini OM e SEM (Fig. 56a e 56b) mostrano la microstruttura del materiale *as-aged*, come si può vedere, la microstruttura è più equiassiale e sono presenti geminati. Vengono mostrate solo le immagini del piano XZ perché, dopo la solubilizzazione, come visto, il materiale può essere considerato isotropo. Come si può vedere in Fig. 56c, il trattamento porta ad una distribuzione di precipitati di forma e dimensioni irregolari/allungate fino a 100-500 nm. La dimensione media del grano è di 11.9 μm , misurata dall'analisi EBSD (Fig. 56d) e non è presente alcuna fase bcc.

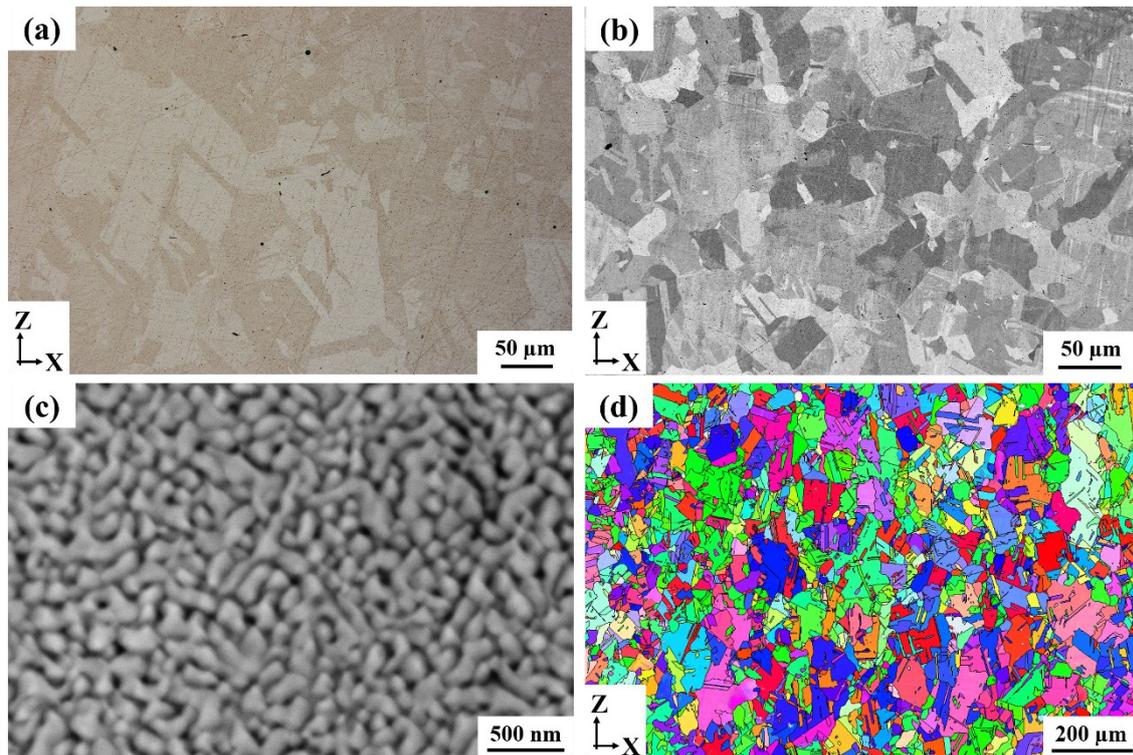


Fig. 56 – a) Micrografia del materiale LPBF invecchiato, b) immagine SEM della microstruttura, c) ingrandimento su γ' e d) analisi EBSD nel piano XZ.

4.4 PROPRIETÀ MECCANICHE

4.4.1 SPARK PLASMA SINTERING

La durezza del materiale prodotto per SPS, misurata dopo SPS, solubilizzazione e invecchiamento è mostrata nella Tabella 12. Il materiale *as-SPS* ha un'elevata durezza dovuta sia alla dimensione fine del grano cristallino sia alla presenza di precipitati γ' , osservata al SEM. La solubilizzazione deve garantire la dissoluzione dei precipitati formati durante SPS e la formazione di una soluzione solida sovrassatura, tuttavia, l'efficacia del trattamento dipende dal tempo e dalla temperatura di solubilizzazione (solubilizzazione completa dei precipitati già presenti) ma anche dalla velocità di raffreddamento (inibisce la formazione di nuovi precipitati durante il raffreddamento). Come si può vedere nella Tabella 12, la durezza del materiale raffreddato ad acqua è inferiore a quella del materiale raffreddato ad aria, suggerendo una frazione e una dimensione dei precipitati inferiori. Il materiale maturato a 800°C per 24h non mostra un aumento di durezza rispetto al materiale solubilizzato,

dimostrando l'inefficacia di questa temperatura per 24h. Per gli HESA, la diffusione lenta, dovuta al concetto di alta entropia, richiede un tempo maggiore di trattamento a 800°C per ottenere una crescita significativa dei precipitati. Aumentando invece la temperatura di trattamento a 900 e 1000°C si osserva invece un apprezzabile aumento della durezza, coerente con la maggiore dimensione di γ' osservata con SEM. I risultati ottenuti sono paragonabili a quelli ottenuti da Peng et al. (2020)[95] su una HESA $\text{Ni}_{30}\text{Co}_{30}\text{Fe}_{13}\text{Cr}_{15}\text{Al}_6\text{Ti}_6$ ottenuta mediante colata, solubilizzazione, laminazione a freddo, ricottura e invecchiamento. Gli autori hanno ottenuto una durezza di 392 ± 5 HV1 associata ad una frazione di γ' del 16,9% in volume. Risultati simili sono stati ottenuti nel lavoro di Pandey et al. (2019)[46] su una HESA $\text{Co}_{37.6}\text{Ni}_{35.4}\text{Al}_{9.9}\text{Mo}_{4.9}\text{Cr}_{5.9}\text{Ta}_{2.8}\text{Ti}_{3.5}$ prodotta in modo tradizionale, anche in questo caso, per un tempo di invecchiamento di 50h, la massima durezza si ottiene con una temperatura di 900°C e una diminuzione della durezza può essere osservata per trattamenti a temperature più elevate.

Tabella 12 – Durezza Vickers del materiale SPS.

Material	Durezza (HV1)
As-SPS C	397.5 ± 8.5
Solubilizzato, raffreddato in aria	384.5 ± 14.0
Solubilizzato, raffreddato in acqua	349.3 ± 11.9
Invecchiato 800°C, 24h (raffreddato in acqua post solubilizzazione)	350.5 ± 5.0
Invecchiato 900°C, 24h (raffreddato in acqua post solubilizzazione)	395.4 ± 14.6
Invecchiato 1000°C, 24h (raffreddato in acqua post solubilizzazione)	393.4 ± 8.1

Il materiale SPS, solubilizzato e raffreddato in acqua, e maturato a 900°C per 24 ore, mostra uno sforzo di snervamento di 567 ± 88 MPa, un modulo elastico di 198 ± 32 GPa, un carico a rottura di 717 ± 79 MPa e un allungamento a rottura di 9.4 ± 0.5 % e in Fig. 57a è riportato il comportamento a trazione a temperatura ambiente di uno dei tre campioni testati. In Fig. 57b è visibile la superficie di frattura del campione testato, dove è facilmente riconoscibile la forma delle particelle di polvere iniziali, visibili anche nell'ingrandimento di Fig. 57c. Questo risultato conferma che la sinterizzazione non è stata efficace e l'effetto deleterio dei PPBs. La frattura interparticellare non consente al materiale di mostrare le sue vere proprietà perché la frattura si forma e cresce tra le particelle. Per quanto riguarda una Ni-HESA sviluppata mediante SPS, Kang et al. (2019)[39] hanno ottenuto uno sforzo di snervamento di 1355 MPa e un carico di rottura di 1443 MPa associato a una deformazione a rottura dell'8,7%.

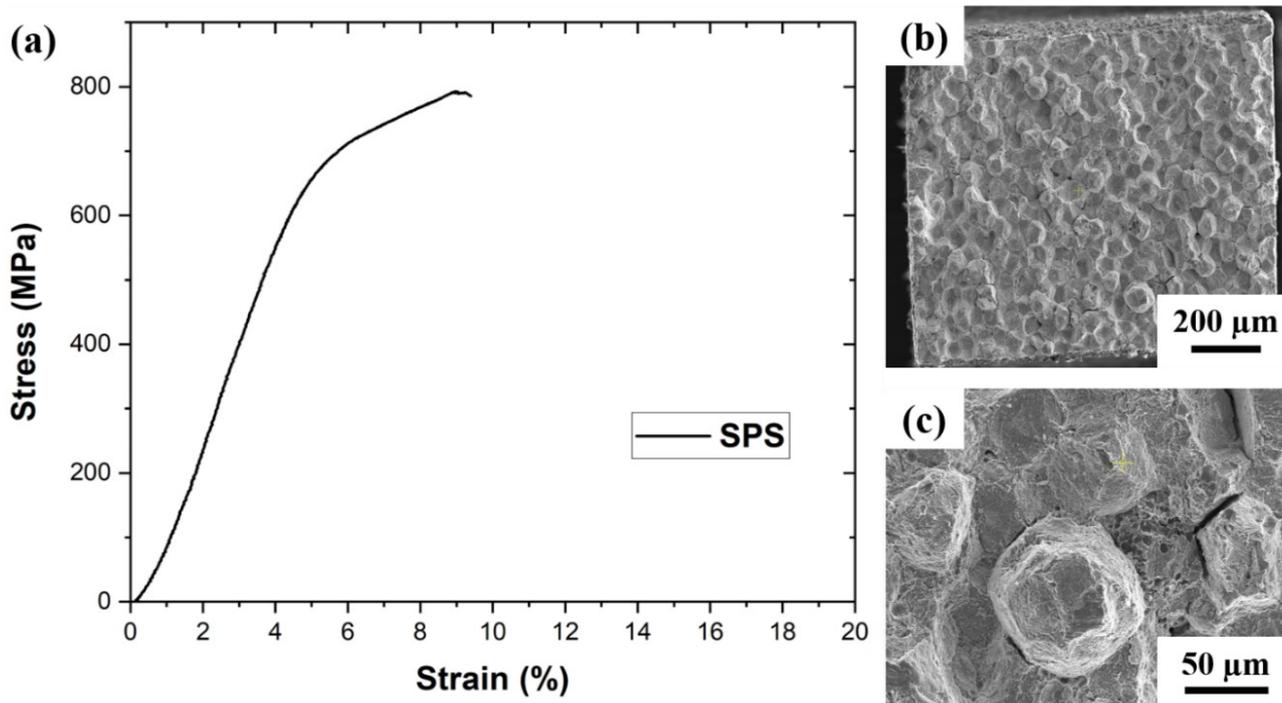


Fig. 57 – a) σ v. ϵ , risultato della prova di micro-trazione a temperatura ambiente sul materiale SPS as-aged, b) immagine SEM della superficie di frattura e c) ingrandimento della superficie di frattura, sono chiaramente visibili cricche interparticellari.

4.4.2 LASER POWDER BED FUSION

La durezza del materiale prodotto per LPBF è riportata in Tabella 13, comparabile con il materiale SPS. L'invecchiamento porta alla crescita dei precipitati molto fini dello stato solubilizzato, e pertanto si può osservare un aumento della durezza fino a 410,8 HV1 nel materiale invecchiato. La durezza finale del materiale è simile a quella del materiale *as-built*, si può pensare che questo risultato sia dovuto al bilanciamento tra l'introduzione di precipitati, il rilassamento delle tensioni residue del materiale *as-built* e la crescita della grana cristallina.

Tabella 13 – Durezza Vickers del materiale LPBF.

Materiale	Durezza (HV1)
As-LPBF 4	413.0 ± 8.2
Solubilizzato (raffreddato in aria)	394.0 ± 3.0
Invecchiato a 900°C, 24h	410.8 ± 8.0

In Fig. 58a è possibile vedere il comportamento a trazione a temperatura ambiente del materiale LPBF *as-built*. Il materiale dimostra un buon compromesso tra resistenza e duttilità (Tabella 14) con una resistenza allo snervamento di 625 ± 21 MPa e un allungamento a rottura di $31.0 \pm 6.0\%$,

confermando che la AM è una tecnica competitiva per sviluppare HESAs. La superficie di frattura (Fig. 58b ec) è di tipo duttile con microvuoti, e si possono osservare particelle micrometriche ($\approx 1-10\mu\text{m}$) di Al_2O_3 , riconosciute mediante EDS e già osservate nella microstruttura *as-built*. Poiché il materiale LPBF non presenta precipitati a causa dell'elevata velocità di raffreddamento durante il processo, si potrebbe pensare di eseguire la maturazione direttamente dopo la stampa. Lin et al (2020)[75] hanno raggiunto un aumento della resistenza allo snervamento di 284 MPa nel materiale invecchiato subito dopo la stampa, rispetto al materiale stampato. I risultati di questo studio sono confrontabili con quelli ottenuti da Fujeda et al. (2019)[186] mediante LPBF su una CoNi-HESA ($\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mo}_{0.1}$) nella condizione *as-built* (resistenza allo snervamento di 773MPa, carico di rottura 1178 MPa, allungamento a frattura 25,8%). Wang et al. (2023)[185] hanno attribuito le elevate proprietà (resistenza allo snervamento 800 MPa, carico di rottura 1075 MPa, allungamento a frattura 26,8%) della Co-HESA ($\text{Co}_{45}\text{Cr}_{15}\text{Ni}_{30}\text{Al}_5\text{Ti}_5$) prodotta per LPBF principalmente all'indurimento per soluzione solida.

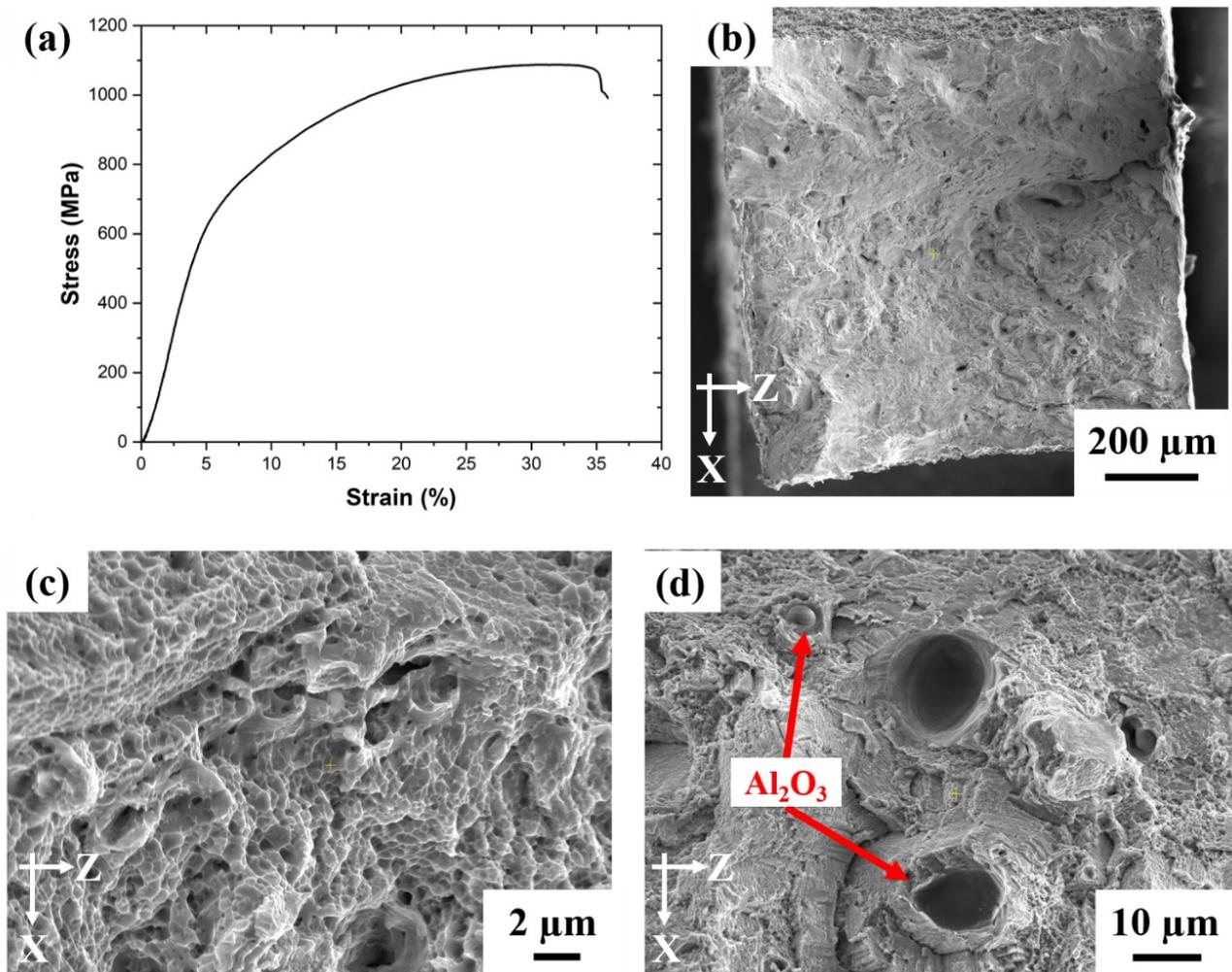


Fig. 58 – a) σ v. ϵ , risultato della prova di micro-trazione a temperatura ambiente sul materiale LPBF *as-built*, b) immagine SEM della superficie di frattura, c) ingrandimento della superficie di frattura, sono visibili i microvuoti duttili e d) inclusioni di Al_2O_3 .

Tabella 14 – Proprietà meccaniche a trazione del materiale LPBF.

Material	Limite elástico (MPa)	Modulo elástico (GPa)	Resistencia a ruptura (MPa)	Alargamiento a ruptura (%)
As-LPBF 4	625 ± 21	144 ± 18	1050 ± 30	31.0 ± 6.0

Nella Fig. 59 si può vedere l'effetto della temperatura sulla resistenza a snervamento in compressione del materiale nello stato LPBF *as-aged*. Il materiale mantiene un'elevata resistenza sino agli 800°C, per poi diminuire rapidamente intorno a 900°C. Si può vedere un accenno di picco anomalo a 800°C. Se confrontata con la HESA FeCr sviluppata da Zhou et al. (2018)[102], la HESA CoNi oggetto di questo studio mostra minore resistenza a snervamento a basse temperature (minore di 400°C) però maggiore resistenza a elevate temperature. Il comportamento a compressione è comparabile con la HESA CoFeNi di Zhou et al. (2023)[47]. In generale, come si può vedere in Fig. 59, il risultato del presente studio è promettente se comparato con CoNi-HESAs [46, 69], Ni-HESA [30] e RHESAs [13].

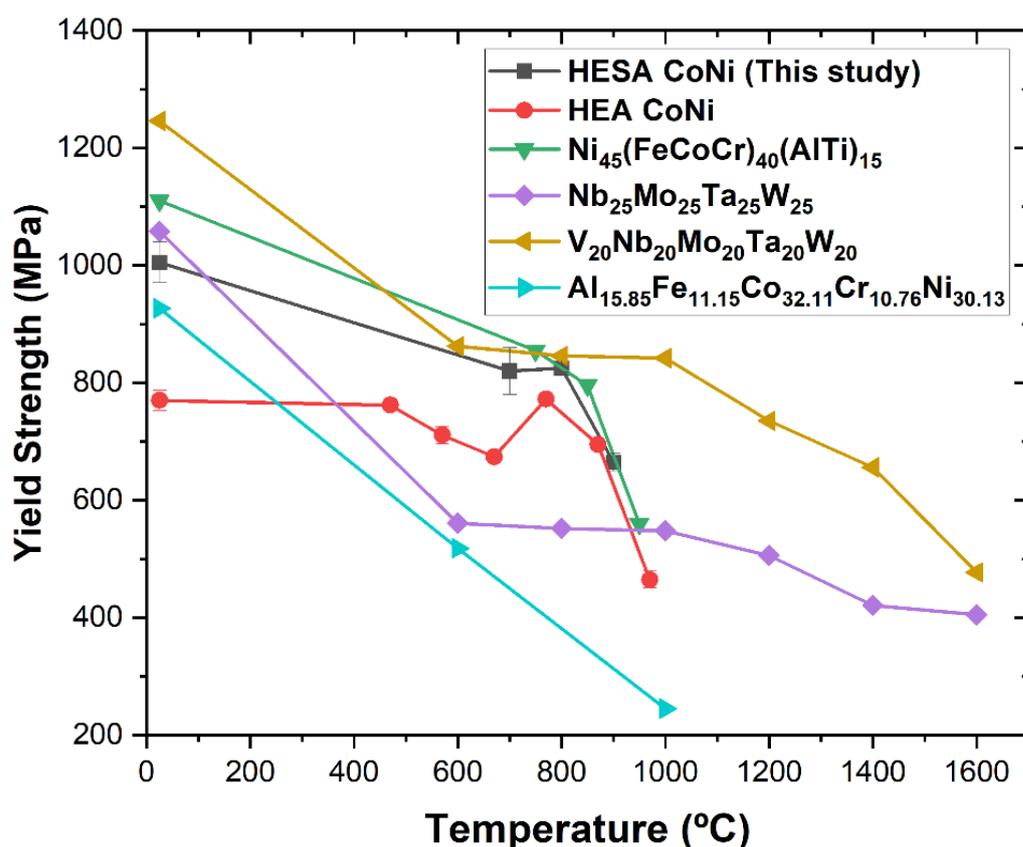


Fig. 59 – Effetto della temperatura sulla resistenza a snervamento in compressione del materiale LPBF invecchiato, confrontato con altre HESAs e RHESAs [13, 30, 46, 69].

5. CONCLUSIONI

In questo lavoro sperimentale, una nuova superlega di alta entropia base cobalto-nichel (CoNi-HESA) è stata sviluppata mediante due diversi processi di PM (SPS e LPBF), partendo da una polvere atomizzata in gas. Il materiale consolidato e ottimizzato è stato sottoposto al trattamento termico di solubilizzazione e invecchiamento. Le principali conclusioni del lavoro sono le seguenti:

POLVERE

- La polvere presenta una composizione prossima alla composizione nominale, una microstruttura dendritica e una forma sferica con alcuni difetti (porosità interne, satelliti e agglomerazioni). La dimensione media dei grani cristallini della polvere SPS è di 3.5 μm .

OTTIMIZZAZIONE LPBF

- Le migliori condizioni del processo LPBF (condizione 4), considerando densità relativa e presenza di difetti, sono LP di 110 W e SS di 750 mm/s (VED 62.5 J/mm³). In queste condizioni il materiale presenta una densità relativa del 99.93%.
- La microstruttura del materiale LPBF *as-built* è anisotropa con dimensione media del grano cristallino di 12 μm , con grani allungati paralleli alla BD e fini ed equiassici nel piano perpendicolare alla BD. Non sono stati osservati né fase bcc, né precipitati γ' .
- Sono stati identificati vari tipi di difetti come cricche, LOM/LOF, porosità sferiche e inclusioni.
- La VED non può essere utilizzata come unico parametro per prevedere la formazione di difetti, perché lo stesso valore VED porta a diversi livelli di densificazione.
- Le cricche presenti sono identificate come cricche di solidificazione e tra i due parametri di processo scelti, LP ha la maggiore influenza sulla formazione delle cricche.

OTTIMIZZAZIONE SPS

- Il massimo valore di densità relativa (99,90%) è stato ottenuto per la condizione C con una temperatura di sinterizzazione di 1175°C, per un tempo di 10 min e una velocità di riscaldamento di 100 °C/min. Nelle altre condizioni di processo, la densificazione è minore e non si raggiunge omogeneità di sinterizzazione nei campioni.
- La microstruttura del materiale sinterizzato presenta grano cristallino fine (7 μm), equiassiale, ma con ampia distribuzione dimensionale. Si possono riconoscere geminati, porosità, PPBs con ossidi e non si osserva alcuna fase bcc. Inoltre, si osserva una distribuzione fine ed omogenea di γ' .

TRATTAMENTO TERMICO

- Il trattamento termico è stato ottimizzato sul materiale SPS (condizione C). Il trattamento ottimale è costituito da solubilizzazione (1190°C, 2h, raffreddamento in acqua) seguita da invecchiamento (900°C, 24h, raffreddamento in acqua).
- Il raffreddamento in aria dopo solubilizzazione porta alla formazione di precipitati γ' .
- Il materiale SPS *as-aged* offre una microstruttura equiassiale, grano cristallino fine (8.1 μm) con precipitati γ' fini (≤ 500 nm) di forma irregolare. Si può osservare uno 0.3% di fase bcc.

- Per confronto, il materiale LPBF (condizione 4) è stato sottoposto al trattamento termico SPS ottimizzato.
- Per il materiale LPBF, il raffreddamento in acqua dopo solubilizzazione porta alla formazione di macro-cricche, per questo motivo è stato utilizzato il raffreddamento in aria dopo solubilizzazione. Il trattamento di solubilizzazione porta alla formazione di geminati e alla perdita della microstruttura anisotropa di stampa. Si osservano precipitati γ' fini (≤ 50 nm), omogeneamente distribuiti e sferici. Non si osserva fase bcc nella microstruttura.
- L'invecchiamento porta alla crescita dei precipitati (100-500 μ m), di forma irregolare.

PROPRIETÀ MECCANICHE

- Il materiale SPS *as-aged* mostra ridotta duttilità dovuto ai PPBs, con una resistenza a snervamento di 567 ± 88 MPa.
- Il materiale LPBF *as-built* offre un buon compromesso tra resistenza e duttilità (resistenza a snervamento di 625 ± 21 MPa, allungamento a rottura di $31.0 \pm 6.0\%$).
- Il materiale LPBF *as-aged* mantiene un'elevata resistenza a compressione (800-1000MPa) fino a 800°C per diminuire a 900°C, paragonabile con altre HESAs e RHESAs.

6. BIBLIOGRAFIA

1. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent, *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Materials Science and Engineering: A, 2004(375–377), Pages 213-218, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
2. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*, Advanced Engineering Materials, 2004(6), Pages 299-303, <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
3. J. Sato, T. Omori, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Cobalt-Base High-Temperature Alloys*, Science, 2006(312), Pages 90-91, <https://www.science.org/doi/10.1126/science.1121738>
4. J. M. Torralba, P. Alvarado, A. Garcia-Junceda, *High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review*, Powder Metallurgy, 2019(62), Pages 84-114, <https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1584454>
5. D.B. Miracle, O.N. Senkov, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, Acta Materialia, 2017(122), Pages 448-511, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
6. J. Chen, X. Zhou, W. Wang, B. Liu, Y. Lv, W. Yang, D. Xu, Y. Liu, *A review on fundamental of high entropy alloys with promising high-temperature properties*, Journal of Alloys and Compounds, 2018(760), Pages 15-30, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.067>
7. H.Y. Diao, R. Feng, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, *Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2017(21), Pages 252-266, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2017.08.003>
8. M. Tsai, J. Yeh, *High-Entropy Alloys: A Critical Review*, Materials Research Letters, 2014(19), Pages 107-123, <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
9. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, *High-entropy alloy: challenges and prospects*, Materials Today, 2016(19), Pages 349-362, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
10. K. Youssef, A. Zaddach, C. Niu, D. Irving, C. Koch, *A novel low density, high hardness, high-entropy alloy with close-packed single-phase nanocrystalline structures*, Materials Research Letters, 2014(3), Pages 95-99, <https://doi.org/10.1080/21663831.2014.985855>
11. X. Yang, S.Y. Chen, J.D. Cotton, Y. Zhang, *Phase stability of low-density, multiprincipal component alloys containing aluminum, magnesium, and lithium*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2014(66), Pages 2009-2020, <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1059-z>
12. A. Kumar, M. Gupta, *An insight into evolution of light weight High Entropy Alloys: A review*, Metals, 2016(6), 199, <https://doi.org/10.3390/met6090199>
13. O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, *Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys*, Intermetallics, 2011(19), Pages 698-706, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>
14. O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, *Refractory high-entropy alloys*, Intermetallics, 2010(18), Pages 1758-1765, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>
15. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, *High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams*, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), 2014(66), Pages 1984–1992, <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1085-x>
16. S. Dewangan, A. Mangish, S. Kumar, A. Sharma, B. Ahn, V. Kumar, *A review on High-Temperature Applicability: A milestone for high entropy alloys*, Engineering Science and Technology, an International Journal, 2022(35), 101211, <https://doi.org/10.1016/j.jestech.2022.101211>
17. P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, *Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating*, Advanced Engineering Materials. 2004(6), Pages 74–78, <https://doi.org/10.1002/adem.200300507>
18. L. Ping, Z. Jie, L. Tingju, P. Shengjiao, *Hot Corrosion Behaviors of CoCrFeNiTi_{0.5} High Entropy Alloy in the Mixture Salt of Na₂SO₄-25%K₂SO₄ and Na₂SO₄ 25%NaCl at 750°C*, Advances in Materials, 2019(8), Pages 120-126, <https://doi.org/10.11648/j.am.20190803.14>
19. K. Lim, K. Lee, J. Lee, J. Kim, H. Chang, Y. Na, *Dual-phase high-entropy alloys for high-temperature structural applications*, Journal of Alloys and Compounds, 2017(728), Pages 1235-1238, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.089>
20. Y. Yan, K. McGarrity, D. Delia, C. Fekety, K. Wang, *The oxidation-resistance mechanism of WTaNbTiAl refractory high entropy alloy*, Corrosion Science, 2022(204), 110377, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110377>
21. A. C. Yeh, T. K. Tsao, Y. J. Chang, K. C. Chang, J. W. Yeh, M. S. Chiou, S. R. Jian, C. M. Kuo, W. R. Wang, H. Murakami, *Developing New Type of High Temperature Alloys – High Entropy Superalloys*, International Journal of Metallurgical & Materials Engineering, 2015(1), 107, <http://dx.doi.org/10.15344/2455-2372/2015/107>
22. Z.G. Wang, W. Zhou, L.M. Fu, J.F. Wang, R.C. Luo, X.C. Han, B. Chen, X.D. Wang, *Effect of coherent L12 nanoprecipitates on the tensile behavior of a fcc-based high-entropy alloy*, Materials Science and Engineering A, 2017(696), Pages 503-510, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.04.111>
23. K. Ming, X. Bi, J. Wang, *Realizing strength-ductility combination of coarse-grained Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3} alloy via nano-sized, coherent precipitates*, International Journal Plasticity, 2017 (100), Pages 177-191, <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2017.10.005>
24. J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu, *A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties*, Acta Materialia, 2016(102), Pages 187-196, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.076>
25. T.-K. Tsao, A.-C. Yeh, C.-M. Kuo, H. Murakami, *High Temperature Oxidation and Corrosion Properties of High Entropy Superalloys*, Entropy, 2016(18), 62, <https://doi.org/10.3390/e18020062>
26. O. Senkov, D. Isheim, D. Seidman, A. Pilchak, *Development of a refractory high entropy superalloy*, Entropy, 2016(18), 102, <https://doi.org/10.3390/e18030102>
27. T.K. Tsao, A.C. Yeh, C.M. Kuo, H. Murakami, *On the superior high temperature hardness of precipitation strengthened high entropy Ni-based alloys*, Advanced Engineering Materials. 2017(19), 1600475, <https://doi.org/10.1002/adem.201600475>

28. T.-K. Tsao, A.-C. Yeh, C.-M. Kuo, K. Kakehi, H. Murakami, J.W. Yeh, S.R. Jian, *The high temperature tensile and creep behaviors of high entropy superalloy*, Scientific Reports, 2017(7), 12658, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-13026-7>
29. T.K. Tsao, A.C. Yeh, H. Murakami, *The microstructure stability of precipitation strengthened medium to high entropy superalloys*, Metallurgical and Material Transactions A, 2017(48), Pages 2435-2442, <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4037-6>
30. L. Zhang, Y. Zhou, X. Jin, X. Du, B. Li, *The microstructure and high-temperature properties of novel nano precipitation-hardened face centered cubic high-entropy superalloys*, Scripta Materialia, 2018(146), Pages 226-230, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.12.001>
31. S. Antonov, M. Detrois, S. Tim, *Design of Novel Precipitate-Strengthened Al-Co-Cr-Fe-Nb-Ni High-Entropy Superalloys*, Metallurgical and Material Transactions A, 2018(49), Pages 305-320, <https://doi.org/10.1007/s11661-017-4399-9>
32. O.N. Senkov, J.K. Jensen, A.L. Pilchak, D.B. Miracle, H.L. Fraser, *Compositional variation effects on the microstructure and properties of a refractory high-entropy superalloy AlMo0.5NbTa0.5TiZr*, Materials & Design, 2018(139), Pages 498-511, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.033>
33. D.B. Miracle, M.H. Tsai, O.N. Senkov, V. Soni, R. Banerjee, *Refractory high entropy superalloys (RSAs)*, Scripta Materialia, 2020(187), Pages 445–452, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.048>
34. T.E. Whitfield, E.J. Pickering, L.R. Owen, C.N. Jones, H.J. Stone, N.G. Jones, *The effect of Al on the formation and stability of a BCC – B2 microstructure in a refractory metal high entropy superalloy system*, Materialia, 2020(13), 100858, <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100858>
35. P. Suárez Ocaño, S. Fries, I. Lopez-Galilea, R. Darvishi Kamachali, J. Roik, L. Agudo Jácome, *The AlMo0.5NbTa0.5TiZr refractory high entropy superalloy: Experimental findings and comparison with calculations using the CALPHAD method*, Materials & Design, 2022(217), 110593, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110593>
36. P. Kumar, S. Kim, Q. Yu, J. Ell, M. Zhang, Y. Yang, J. Kim, H. Park, A. Minor, E. Park, R. Ritchie, *Compressive vs. tensile yield and fracture toughness behavior of a body-centered cubic refractory high-entropy superalloy Al0.5Nb1.25Ta1.25TiZr at temperatures from ambient to 1200°C*, Acta Materialia, 2023(245), 118620, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118620>
37. T.E. Whitfield, E.J. Pickering, K.A. Christofidou, C.N. Jones, H.J. Stone, N.G. Jones, *Elucidating the microstructural development of refractory metal high entropy superalloys via the Ti–Ta–Zr constituent system*, Journal of Alloys and Compounds, 2020(818), 152935, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152935>
38. S. Yen, H. Murakami, S. Lin, *Low-density CoAlTi-B2 strengthened Al-Co-Cr-Mo-Ti bcc refractory high-entropy superalloy designed with the assistance of high-throughput CALPHAD method*, Journal of Alloys and Compounds, 2023(952), 170027, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170027>
39. B. Kang, T. Kong, H.J. Ryu, S.H. Hong, *The outstanding tensile strength of Nirich high entropy superalloy fabricated by powder metallurgical process*, Materials Chemistry and Physics, 2019(235), 121749, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121749>
40. M. Detrois, P. D. Jablonski, S. Antonov, S. Li, Y. Ren, S. Tin, J. A. Hawk, *Design and thermomechanical properties of a γ' precipitate-strengthened Ni-based superalloy with high entropy γ matrix*, Journal of Alloys and Compounds, 2019(792), Pages 550-560, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.054>
41. Y.T. Chen, Y.J. Chang, H. Murakami, S. Gorsse, A.C. Yeh, *Designing high entropy superalloys for elevated temperature application*, Scripta Materialia, 2020(187), Pages 177–182, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.06.002>
42. S. Chen, Q. Li, J. Zhong, F. Xing, L. Zhang, *On diffusion behaviors in face centered cubic phase of Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high-entropy superalloys*, Journal of Alloys and Compounds, 2019(791), Pages 255-264, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.286>
43. J. Yang, C.M. Kuo, P.T. Lin, H.C. Liu, C.Y. Huang, H.W. Yen, C.W. Tsai, *Improvement in oxidation behavior of Al0.2Co1.5CrFeNi1.5Ti0.3 high-entropy superalloys by minor Nb addition*, Journal of Alloys and Compounds, 825 (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153983>
44. S. Gorsse, Y.T. Chen, W.C. Hsu, H. Murakami, A.C. Yeh, *Modeling the precipitation processes and the formation of hierarchical microstructures in a single crystal high entropy superalloy*, Scr. Mater. 193 (2021) 147–152, <https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2020.11.002>
45. S. Liu, W. Xiao, B. Xiao, J. Ju, Y. Zhou, Y. Zhao, Z. Jiao, J. Luan, Q. Li, J. Hou, J. Kai, T. Yang, *Simultaneously improving mechanical properties and oxidation resistance of Ti-bearing high-entropy superalloys at intermediate temperature via silicon addition*, Journal of Materials Science & Technology, 2023(157), Pages 30-41, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.01.044>
46. P. Pandey, S. Kashyap, D. Palanisamy, A. Sharma, K. Chattopadhyay, *On the high temperature coarsening kinetics of γ' precipitates in a high strength Co37.6Ni35.4Al19.9Mo4.9Cr5.9Ta2.8Ti3.5 fcc-based high entropy alloy*, Acta Materialia, 2019(177), Pages 82-95, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.011>
47. X. Zhou, J. Chen, R. Ding, H. Wu, S. Lu, J. He, W. Wang, H. Pan, *A novel coherent particles-reinforced FCC-based high-entropy superalloy with superior high-temperature compressive properties*, Materials Science and Engineering: A, 2023(872), 144947, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144947>
48. J. Hunfeld, H. Sommer, J. Kiese, H. Wang, A. Khorasgani, T. Li, C. Somsen, A. Kostka, G. Laplanche, *Design of a new wrought CrCoNi-based medium-entropy superalloy C-264 for high-temperature applications*, Materials & Design, 2021(211), 110174, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110174>
49. I. Moravcik, J. Cizek, Z. Kovacova, J. Nejezchlebova, M. Kitzmantel, E. Neubauer, I. Kubena, V. Hornik, I. Dlouhy, *Mechanical and microstructural characterization of powder metallurgy CoCrNi medium entropy alloy*, Materials Science and Engineering: A, 2017(701), Pages 370-380, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.086>
50. T. Kong, B. Kang, H. Ryu, S. Hong, *Microstructures and enhanced mechanical properties of an oxide dispersion-strengthened Ni-rich high entropy superalloy fabricated by a powder metallurgical process*, Journal of Alloys and Compounds, 2020(839), 155724, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155724>
51. T. Smith, C. Kantzos, N. Zarkevich, B. Harder, M. Heczko, P. Gradl, A. Thompson, M. Mills, T. Gabb, J. Lawson, *A 3D printable alloy designed for extreme environments*, Nature, 2023(617), Pages 513-518, <https://doi.org/10.1038/s41586-023-05893-0>
52. F. He, B. Han, Z. Yang, D. Chen, G. Yeli, Y. Tong, D. Wei, J. Li, Z. Wang, J. Wang, J.-j. Kai, *Elemental partitioning as a route to design precipitation-hardened high entropy alloys*, Journal of Materials Science and Technology, 2021(72), Pages 52-60, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.09.021>

53. B.X. Cao, D.X. Wei, X.F. Zhang, H.J. Kong, Y.L. Zhao, J.X. Hou, J.H. Luan, Z.B. Jiao, Y. Liu, T. Yang, C.T. Liu, *Intermediate temperature embrittlement in a precipitation-hardened high-entropy alloy: The role of heterogeneous strain distribution and environmentally assisted intergranular damage*, *Materials Today Physics*, 2022(24), 100653, <https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2022.100653>
54. S. Haas, A.M. Manzoni, F. Krieg, U. Glatzel, *Microstructure and mechanical properties of precipitate strengthened high entropy alloy $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ with additions of hafnium and molybdenum*, *Entropy*, (2019(21), 169, <https://doi.org/10.3390/e21020169>
55. Y.-J. Liang, L. Wang, Y. Wen, B. Cheng, Q. Wu, T. Cao, Q. Xiao, Y. Xue, G. Sha, Y. Wang, Y. Ren, X. Li, L. Wang, F. Wang, H. Cai, *High-content ductile coherent nanoprecipitates achieve ultrastrong high-entropy alloys*, *Nature Communications*, 2018(9) 4063, <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06600-8>
56. B. Gwalani, D. Choudhuri, V. Soni, Y. Ren, M. Styles, J.Y. Hwang, S.J. Nam, H. Ryu, S.H. Hong, R. Banerjee, *Cu assisted stabilization and nucleation of L12 precipitates in $Al_{10.3}CuFeCrNi_2$ fcc-based high entropy alloy*, *Acta Materialia*, 2017(129), Pages 170-182, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.053>
57. J. He, N. Li, S. K. Makineni, Y. Zhao, W. Liu, L. Wang, Z. Wang, M. Song, *Effects of minor Nb alloying on the thermal stability and mechanical responses of a γ/γ' type high-entropy alloy with high Fe content*, *Materials Science and Engineering: A*, 2022(851), 143610, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.143610>
58. S. Adil, M.V. Suraj, L.K. Pillari, S. Sridar, M. Nagini, K.G. Pradeep, B.S. Murty, *On the effect of Fe in L12 strengthened Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti complex concentrated alloy*, *Materialia*, 14 (2020), 100909, [10.1016/j.mtla.2020.100909](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100909)
59. L. Zhang, Y. Zhou, X. Jin, X. Du, B. Li, *Precipitation-hardened high entropy alloys with excellent tensile properties*, *Mater. Sci. Eng.: A*, 732 (2018), Pages 186-191, [10.1016/j.msea.2018.06.102](https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.102)
60. A.M. Manzoni, S. Haas, J.M. Yu, H.M. Daoud, U. Glatzel, H. Aboufadi, F. Mücklich, R. Duran, G. Schmitz, D.M. Töbrens, S. Matsumura, F. Vogel, N. Wanderka, *Evolution of γ/γ' phases, their misfit and volume fractions in $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ compositionally complex alloy*, *Mater. Charact.*, 154 (2019), Pages 363-376, [10.1016/j.matchar.2019.06.009](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.06.009)
61. H. Daoud, A. Manzoni, N. Wanderka, U. Glatzel, *High-temperature tensile strength of $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ compositionally complex alloy (high-entropy alloy)*, *J. Occup. Med.*, 67 (2015), Pages 2271-2277, [10.1007/s11837-015-1484-7](https://doi.org/10.1007/s11837-015-1484-7)
62. S.W. Wu, T. Yang, B.X. Cao, J.H. Luan, Y.F. Jia, L. Xu, Y.K. Mu, T.L. Zhang, H.J. Kong, X. Tong, J.C. Peng, G. Wang, Q.J. Zhai, J. Lu, C.T. Liu, *Multicomponent Ni-rich high-entropy alloy toughened with irregular-shaped precipitates and serrated grain boundaries*, *Scripta Materialia*, 2021(204), 114066, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114066>
63. J.X. Hou, S.F. Liu, B.X. Cao, J.H. Luan, Y.L. Zhao, Z. Chen, Q. Zhang, X.J. Liu, C.T. Liu, J.J. Kai, T. Yang, *Designing nanoparticles-strengthened high-entropy alloys with simultaneously enhanced strength-ductility synergy at both room and elevated temperatures*, *Acta Materialia*, 2022(238), 118216, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118216>
64. G. Huang, J. Wu, R. Yuan, Y. Li, F. Meng, P. Lei, C. Lu, F. Cao, Y. Shen, *High temperature oxidation behavior and mechanism of $Al_{10.3}CuCrFeNi_2$ high-entropy alloy with a coherent γ/γ' microstructure*, *Corrosion Science*, 2022(195), 109984, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109984>
65. A.M. Manzoni, S. Haas, H. Kropf, J. Duarte, C.T. Cakir, F. Dubois, D. Töbrens, U. Glatzel, *Temperature evolution of lattice misfit in Hf and Mo variations of the $Al_{10}Co_{25}Cr_8Fe_{15}Ni_{36}Ti_6$ compositionally complex alloy*, *Scripta Materialia*, 2020(188), Pages 74-79, [10.1016/j.scriptamat.2020.07.013](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.07.013)
66. J. Joseph, M. Senadeera, Q. Chao, K.F. Shamlaye, S. Rana, S. Gupta, S. Venkatesh, P. Hodgson, M. Barnett, D. Fabijanic, *Computational design of thermally stable and precipitation-hardened Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high entropy alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, (2021), 161496, [10.1016/j.jallcom.2021.161496](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161496)
67. J. Joseph, M. Annasamy, S.R. Kada, P.D. Hodgson, M.R. Barnett, D.M. Fabijanic, *Optimising the Al and Ti compositional window for the design of γ' (L12)-strengthened Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti high entropy alloys*, *Materials Science and Engineering: A*, 2022(835), 142620, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2022.142620>
68. A. Shafiee, J. Moon, H. S. Kim, M. Jahazi, M. Nili-Ahmadabadi, *Precipitation behaviour and mechanical properties of a new wrought high entropy superalloy*, *Materials Science and Engineering: A*, 2019(749), Pages 271-280, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.02.009>
69. A. Fu, Y. Cao, Z. Xie, J. Wang, B. Liu, *Microstructure and mechanical properties of Al-Fe-Co-Cr-Ni high entropy alloy fabricated via powder extrusion*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023(943), 169052, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169052>
70. S. Dasari, Y.J. Chang, A. Jagetia, V. Soni, A. Sharma, B. Gwalani, S. Gorsse, A.C. Yeh, R. Banerjee, *Discontinuous precipitation leading to nano-rod intermetallic precipitates in an $Al_{10.2}Ti_{0.3}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}$ high entropy alloy results in an excellent strength-ductility combination*, *Materials Science Engineering A*, 805 (2021), p. 140551, [10.1016/j.msea.2020.140551](https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140551)
71. V. Nandal, R. Sarvesha, S.S. Singh, E.W. Huang, Y.-J. Chang, A.-C. Yeh, J. Jain, S. Neelakantan, *Enhanced age hardening effects in FCC based $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}$ high entropy alloys with varying Ti and Al contents*, *Materialia*, 13 (2020), 100823, [10.1016/j.mtla.2020.100823](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100823)
72. T. Rieger, J.M. Joubert, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, I. Guillot, J.P. Couzinié, *Study of the FCC+L12 two-phase region in complex concentrated alloys based on the Al-Co-Cr-Fe-Ni-Ti system*, *Materialia*, 2020(14), 100905, [10.1016/j.mtla.2020.100905](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100905)
73. H. Peng, L. Hu, L. Li, W. Zhang, *Ripening of L12 nanoparticles and their effects on mechanical properties of $Ni_{28}Co_{28}Fe_{21}Cr_{15}Al_4Ti_4$ high-entropy alloys*, *Mater. Sci. Eng., A*, 772 (2020), p. 138803, [10.1016/j.msea.2019.138803](https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138803)
74. T. Yang, Y.L. Zhao, L. Fan, J. Wei, J.H. Luan, W.H. Liu, C. Wang, Z.B. Jiao, J.J. Kai, C.T. Liu, *Control of nanoscale precipitation and elimination of intermediate-temperature embrittlement in multicomponent high-entropy alloys*, *Acta Materialia*, 189 (2020), Pages 47-59, [10.1016/j.actamat.2020.02.059](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.059)
75. W.-C. Lin, Y.-J. Chang, T.-H. Hsu, S. Gorsse, F. Sun, T. Furuhashi, A.-C. Yeh, *Microstructure and tensile property of a precipitation strengthened high entropy alloy processed by selective laser melting and post heat treatment*, *Additive Manufacturing*, 2020(36), 101601, [10.1016/j.addma.2020.101601](https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101601)
76. Y.-J. Chang, A.-C. Yeh, *The evolution of microstructures and high temperature properties of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$ high entropy alloys*, *J. Alloy. Compd.*, 653 (2015), Pages 379-385, [10.1016/j.jallcom.2015.09.042](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.042)

77. C. Kuo, C. Tsai, *Effect of cellular structure on the mechanical property of Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.3} high-entropy alloy*, Materials Chemistry and Physics, 2018(210), Pages 103-110, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.064>
78. B. Xiao, J. Luan, S. Zhao, L. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, L. Xu, C.T. Liu, J.J. Kai, T. Yang, *Achieving thermally stable nanoparticles in chemically complex alloys via controllable sluggish lattice diffusion*, Nature Communications, 2022(13), 4870, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32620-6>
79. J.Y. Zhang, B. Xiao, Q. Li, B.X. Cao, J.X. Hou, S.F. Liu, J.X. Zhang, W.C. Xiao, J.H. Luan, Y.L. Zhao, C.T. Liu, T. Yang, *Temperature-dependent microstructural evolutions and deformation mechanisms of (Ni₂Co₂FeCr)₉₂Al₄Nb₄ high-entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 2022(918), 165597, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165597>
80. W.C. Xiao, S.F. Liu, Y.L. Zhao, J.J. Kai, X.J. Liu, T. Yang, *A novel single-crystal L1₂-strengthened Co-rich high-entropy alloy with excellent high-temperature strength and antioxidant property*, Journal of Materials Research and Technology, 2023(23), Pages 2343-2350, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.182>
81. T. Yang, Y.L. Zhao, J.H. Luan, B. Han, J. Wei, J.J. Kai, C.T. Liu, *Nanoparticles-strengthened high-entropy alloys for cryogenic applications showing an exceptional strength-ductility synergy*, Scripta Materialia, 164 (2019), Pages 30-35, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.034>
82. Y.L. Zhao, T. Yang, Y.R. Li, L. Fan, B. Han, Z.B. Jiao, D. Chen, C.T. Liu, J.J. Kai, *Superior high-temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L1₂-strengthened high-entropy alloy*, Acta Materialia, 2020(188), Pages 517-527, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.028>
83. S. Liu, W. Kai, J. Hou, Y. Zhao, Q. Li, C. Yang, T. Yang, J. Kai, *Oxidation behaviors and mechanical properties of L1₂-strengthened high-entropy alloys at 700 °C*, Corrosion Science, 2022(206), 110499, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110499>
84. B.X. Cao, H.J. Kong, Z.Y. Ding, S.W. Wu, J.H. Luan, Z.B. Jiao, J. Lu, C.T. Liu, T. Yang, *A novel L1₂-strengthened multicomponent Co-rich high-entropy alloy with both high γ' -solvus temperature and superior high-temperature strength*, Scripta Materialia, 2021(199), 113826, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113826>
85. Y.L. Zhao, W.C. Xiao, Z.K. Zhao, Q. Li, J. Cui, J.H. Luan, C.T. Liu, P.K. Liaw, T. Yang, *A Co-rich chemically complex intermetallic alloy with extraordinary strength-ductility synergy*, Scripta Materialia, 2023(229), 115371, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115371>
86. P. Pandey, S.K. Makineni, A. Samanta, A. Sharma, S.M. Das, B. Nithin, C. Srivastava, A.K. Singh, D. Raabe, B. Gault, K. Chattopadhyay, *Elemental site occupancy in the L1₂ A₃B ordered intermetallic phase in Co-based superalloys and its influence on the microstructure*, Acta Materialia, 2019(163) Pages 140-153, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.09.049>
87. Y.Y. Zhao, H.W. Chen, Z.P. Lu, T.G. Nieh, *Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened (NiCoFeCr)₉₄Ti₂Al₄ high-entropy alloy*, Acta Materialia, 2018(147), Pages 184-194, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.049>
88. Y. Tong, D. Chen, B. Han, J. Wang, R. Feng, T. Yang, C. Zhao, Y.L. Zhao, W. Guo, Y. Shimizu, C.T. Liu, P.K. Liaw, K. Inoue, Y. Nagai, A. Hu, J.J. Kai, *Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened FeCoNiCrTi_{0.2} high-entropy alloy at room and cryogenic temperatures*, Acta Materialia, 2019(165), Pages 228-240, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
89. J.Y. He, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, H.H. Mao, T.G. Nieh, Z.P. Lu, *Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys*, Intermetallics, 2016(79), Pages 41-52, [10.1016/j.intermet.2016.09.005](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.09.005)
90. D. Chen, F. He, B. Han, Q. Wu, Y. Tong, Y. Zhao, Z. Wang, J. Wang, J.-j. Kai, *Synergistic effect of Ti and Al on L1₂-phase design in CoCrFeNi-based high entropy alloys*, Intermetallics, 2019(110), 106476, [10.1016/j.intermet.2019.106476](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106476)
91. Z.Y. Ding, B.X. Cao, J.H. Luan, Z.B. Jiao, *Synergistic effects of Al and Ti on the oxidation behaviour and mechanical properties of L1₂-strengthened FeCoCrNi high-entropy alloys*, Corrosion Science, 2021(184), 109365, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109365>
92. X. Chen, J. Kong, S. Feng, K. Dong, Y. Liang, Q. Wang, Y. Yang, X. Liu, *A precipitation-strengthened high-entropy alloy prepared by selective laser melting in-situ alloying and post-heat treatment*, Journal of Alloys and Compounds, 2023(936), 168145, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168145>
93. J.Y. He, H. Wang, Y. Wu, X.J. Liu, H.H. Mao, T.G. Nieh, Z.P. Lu, *Precipitation behavior and its effects on tensile properties of FeCoNiCr high-entropy alloys*, Intermetallics, 79 (2016), pp. 41-52, [10.1016/j.intermet.2016.09.005](https://doi.org/10.1016/j.intermet.2016.09.005)
94. L. Fan, T. Yang, J.H. Luan, Z.B. Jiao, *Control of discontinuous and continuous precipitation of γ' -strengthened high-entropy alloys through nanoscale Nb segregation and partitioning*, Journal of Alloys and Compounds, 2020(832), 154903, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154903>
95. H. Peng, L. Hu, L. Li, J. Gao, Q. Zhang, *On the correlation between L1₂ nanoparticles and mechanical properties of (NiCo)_{52+2x}(AlTi)_{4+2x}Fe_{29-4x}Cr₁₅ (x=0-4) high-entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 2019(817), 152750, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152750>
96. T. Yang, Y.L. Zhao, Y. Tong, Z.B. Jiao, J. Wei, J.X. Cai, X.D. Han, D. Chen, A. Hu, J.J. Kai, K. Lu, Y. Liu, C.T. Liu, *Multicomponent intermetallic nanoparticles and superb mechanical behaviors of complex alloys*, Science, 2018(362), Pages 933-937, <https://doi.org/10.1126/science.aas8815>
97. Z. Fu, L. Jiang, J.L. Wardini, B.E. MacDonald, H. Wen, W. Xiong, D. Zhang, Y. Zhou, T.J. Rupert, W. Chen, E.J. Lavernia, *A high-entropy alloy with hierarchical nanoprecipitates and ultrahigh strength*, Science Advances, 4 (2018), [10.1126/sciadv.aat8712](https://doi.org/10.1126/sciadv.aat8712)
98. C.E. Slone, E.P. George, M.J. Mills, *Elevated temperature microstructure evolution of a medium-entropy CrCoNi superalloy containing Al, Ti*, Journal of Alloys and Compounds, 2020(817), 152777, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152777>
99. Y.L. Zhao, T. Yang, Y. Tong, J. Wang, J.H. Luan, Z.B. Jiao, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C.T. Liu, J.-J. Kai, *Heterogeneous precipitation behavior and stacking-fault-mediated deformation in a CoCrNi-based medium-entropy alloy*, Acta Materialia, 2017(138), Pages 72-82, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.029>
100. H. Peng, I. Baker, L. Hu, L. Li, *Superior strength-ductility synergy in a novel tailored nanoparticles-strengthened medium-entropy alloy*, Scripta Materialia, 2022(207), p. 114278, [10.1016/j.scriptamat.2021.114278](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114278)
101. B. Yuan, Y. Dong, C. Li, Y. Yang, P. Zhang, *Excellent strengthening effect of L1₂ precipitates on the selective laser melting Al_{0.3}CoCrFeNiCu high entropy alloy via annealing treatment*, Materials Letters, 2021(304), 130628, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130628>

102. Y. Zhou, X. Jin, L. Zhang, X. Du, B. Li, *A hierarchical nanostructured Fe₃₄Cr₃₄Ni₁₄Al₁₄Co₄ high-entropy alloy with good compressive mechanical properties*, *Materials Science and Engineering: A*, 2018(716), Pages 235-239, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.034>
103. Y.L. Zhao, T. Yang, J.H. Zhu, D. Chen, Y. Yang, A. Hu, C.T. Liu, J.J. Kai, *Development of high-strength Co-free high-entropy alloys hardened by nanosized mechanical precipitates*, *Scripta Materialia*, 2018(148), Pages 51-55, [10.1016/j.scriptamat.2018.01.028](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.01.028)
104. T.E. Whitfield, N.L. Church, H.J. Stone, N.G. Jones, *On the rate of microstructural degradation of Al-Ta-Ti-Zr refractory metal high entropy superalloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023(939), 168369, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168369>
105. T. E. Whitfield, E. J. Pickering, L. R. Owen, O. N. Senkov, D. B. Miracle, H. J. Stone, N. G. Jones, *An assessment of the thermal stability of refractory high entropy superalloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021(857), 157583, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.157583>
106. P. S. Ocaño, A. Manzoni, I. Lopez-Galilea, B. Ruttert, G. Laplanche, L. A. Jácome, *Influence of cooling rate on the microstructure and room temperature mechanical properties in the refractory AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr superalloy*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023(949), 169871, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169871>
107. A. B. Kustas, M. R. Jones, F. W. Del Rio, P. Lu, J. Pegues, P. Singh, A.V. Smirnov, J. Tiarks, E. D. Hintsala, D. D. Stauffer, J. K. Román-Kustas, M. Abero, E. M.H. White, D. D. Johnson, I. E. Anderson, N. Argibay *Extreme hardness at high temperature with a lightweight additively manufactured multi-principal element superalloy*, *Applied Materials Today*, 2022(29), 101669, <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101669>
108. T. Yang, Y.L. Zhao, B.X. Cao, J.J. Kai, C.T. Liu, *Towards superior mechanical properties of hetero-structured high-entropy alloys via engineering multicomponent intermetallic nanoparticles*, *Scripta Materialia*, 2020(183), Pages 39-44, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.023>
109. Q. Wang, Z. Li, S. Pang, X. Li, C. Dong, P.K. Liaw, *Coherent precipitation and strengthening in compositionally complex alloys: a review*, *Entropy*, 2018(20), 878, <https://doi.org/10.3390/e20110878>
110. B. Cao, T. Yang, W.-h. Liu, C. Liu, *Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: a critical review*, *MRS Bulletin*, 44 2019(44), Pages 854-859, <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.255>
111. R. Nutor, Q. Cao, X. Wang, S. Ding, D. Zhang, J. Jiang, *Accelerated emergence of CoNi-based medium-entropy alloys with emphasis on their mechanical properties*, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2022(26), 101032, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2022.101032>
112. Z. Xu, C.J. Hyde, C. Tuck, A.T. Clare, *Creep behaviour of inconel 718 processed by laser powder bed fusion*, *Journal of Materials Processing Technology*, 2018(256), Pages 13-24, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.01.040>
113. L. Emanuelli, F. Deirmina, M. Pellizzari, *Heat treatment behaviour of IN718 superalloy fabricated by laser-powder bed fusion*, *Materials Characterization*, 2023(199), 112788, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2023.112788>
114. D. Bürger, A.B. Parsa, M. Ramsperger, C. Körner, G. Eggeler, *Creep properties of single crystal Ni-base superalloys (SX): A comparison between conventionally cast and additive manufactured CMSX-4 materials*, *Materials Science and Engineering: A*, 2019(762), 138098, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138098>
115. J. Choi, G. Shin, S. Yang, D. Yang, J. Lee, M. Brochu, J. Yu, *Densification and microstructural investigation of Inconel 718 parts fabricated by selective laser melting*, *Powder Technology*, 2017(310), Pages 60-66, <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.01.030>
116. D. S. Watring, J. T. Benzing, N. Hrabe, A. D. Spear, *Effects of laser-energy density and build orientation on the structure–property relationships in as-built Inconel 718 manufactured by laser powder bed fusion*, *Additive Manufacturing*, 2020(36), 101425, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101425>
117. M. S. Titus, A. Suzuki, T. M. Pollock, *Creep and directional coarsening in single crystals of new γ - γ' cobalt-base alloys*, *Scripta Materialia*, 2012(66), Pages 574-577, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2012.01.008>
118. A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, R.F. Singer, M. Göken, *Creep properties of different γ' -strengthened Co-base superalloys*, *Materials Science and Engineering: A*, 2012(550), Pages 333-341, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.083>
119. M. Cartón-Cordero, B. Srinivasarao, M. Campos, A. García-Junceda, J.M. Torralba, *On the role of processing parameters in sintered new Co-based (W,Al) alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2016(674), Pages 406-412, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.077>
120. M. Cartón-Cordero, M. Campos, L. P. Freund, M. Kolb, S. Neumeier, M. Göken, J. M. Torralba, *Microstructure and compression strength of Co-based superalloys hardened by γ' and carbide precipitation*, *Materials Science and Engineering: A*, 2018(734), Pages 437-444, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.007>
121. S. P. Murray, K. M. Pusch, A. T. Polonsky, C. J. Torbet, G. G. E. Seward, N. Zhou, S. A. J. Forsik, P. Nandwana, M. M. Kirka, R. R. Dehoff, W. E. Slye, T. M. Pollock, *A defect-resistant Co–Ni superalloy for 3D printing*, *Nature Communications*, 2020(11), 4975, <https://www.nature.com/articles/s41467-020-18775-0>
122. Y. Guan, Y. Liu, Z. Ma, H. Li, H. Yu, *Precipitation and coarsening behavior of γ' phase in CoNi-base superalloy under different aging treatments*, *Vacuum*, 2020(175), 109247, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109247>
123. K. Shinagawa, T. Omori, J. Sato, K. Oikawa, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, *Phase Equilibria and Microstructure on γ' Phase in Co-Ni-Al-W System*, *Materials Transactions*, 2008(49), Pages 1474-1479, <https://doi.org/10.2320/matertrans.MER2008073>
124. V. A. Vorontsov, T. P. McAuliffe, M. C. Hardy, D. Dye, I. Bantounas, *Precipitate dissolution during deformation induced twin thickening in a CoNi-base superalloy subject to creep*, *Acta Materialia*, 2022(232), 117936, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117936>
125. F.B. Ismail, V.A. Vorontsov, T.C. Lindley, M.C. Hardy, D. Dye, B.A. Shollock, *Alloying effects on oxidation mechanisms in polycrystalline Co–Ni base superalloys*, *Corrosion Science*, 2017(116), Pages 44-52, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.009>
126. S.C.H. Llewelyn, L.R. Owen, H.Y. Playford, N.G. Jones, D. Dye, M.C. Hardy, H.J. Stone, *Influence of Ni:Co ratio and temperature on the lattice misfit of γ - γ' Ni-Co-Al-Ti-Cr alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023(937), 168253, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168253>
127. J. Ju, Z. Shen, M. Kang, J. Zhang, J. Wang, *On the preferential grain boundary oxidation of a Ni-Co-based superalloy*, *Corrosion Science*, 2022(199), 110203, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110203>
128. Y. Bai, R. Zhang, Y. Qi, C. Cui, Y. Cai, *Microstructural evolution of a Y₂O₃ network reinforced Ni–Co based superalloy fabricated by spark plasma sintering*, *Vacuum*, 2021(186), 110033, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.110033>

129. Y.M. Eggeler, J. Muller, M.S. Titus, A. Suzuki, T.M. Pollock, E. Spiecker, *Planar defect formation in the γ' phase during high temperature creep in single crystal CoNi-base superalloys*, *Acta Materialia*, 2016(113), Pages 335–349, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.077>
130. S.K. Makineni, A. Kumar, M. Lenz, P. Kontis, T. Meiners, C. Zenk, S. Zaefferer, G. Eggeler, S. Neumeier, E. Spiecker, D. Raabe, B. Gault, *On the diffusive phase transformation mechanism assisted by extended dislocations during creep of a single crystal CoNi-based superalloy*, *Acta Materialia*, 2018(155), Pages 362–371, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.074>
131. X. Zhuang, S. Antonov, W. Li, S. Lu, L. Li, Q. Feng, *Alloying effects and effective alloy design of high-Cr CoNi-based superalloys via a high-throughput experiments and machine learning framework*, *Acta Materialia*, 2023(243), 118525, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118525>
132. D. Locq, M. Martin, C. Ramusat, F. Fossard, M. Perrut, *γ' Precipitation study of a Co-Ni-Based Alloy*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018(49), Pages 3854–3864, <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4689-x>
133. C. Chu, C. Li, Y. Guan, Y. Liu, *Microstructure-dependent coarsening behavior of γ' precipitates in CoNi-based superalloys*, *Intermetallics*, 2022(140), 107396, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2021.107396>
134. A. Bezold, L. P. Freund, A. Förner, J. Völkl, L. K. Huber, M. Göken, S. Neumeier, *Deformation Mechanisms in Compositionally Complex Polycrystalline CoNi-Base Superalloys: Influence of Temperature, Strain-Rate and Chemistry*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2023(54), Pages 1649–1660, <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06912-x>
135. V. Nandal, R. Sarvesha, S. S. Singh, E. Huang, Y. Chang, A. Yeh, J. Jain, S. Neelakantan, *Enhanced age hardening effects in FCC based Co1.5CrFeNi1.5 high entropy alloys with varying Ti and Al contents*, *Materialia*, 2020(13), 100823, <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100823>
136. Y. Chang, A. Yeh, *The formation of cellular precipitate and its effect on the tensile properties of a precipitation strengthened high entropy alloy*, *Materials Chemistry and Physics*, 2018(210), Pages 111–119, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.057>
137. Y. Chang, A. Yeh, *The evolution of microstructures and high temperature properties of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high entropy alloys*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2015(653), Pages 379–385, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.042>
138. T. Rieger, J.M. Joubert, M. Laurent-Brocq, L. Perrière, I. Guillot, J.P. Couzinié, *Study of the FCC+L12 two-phase region in complex concentrated alloys based on the Al–Co–Cr–Fe–Ni–Ti system*, *Materialia*, 2020(14), 100905, [10.1016/j.mtla.2020.100905](https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100905)
139. K. Munir, A. Biesiekierski, C. Wen, Y. Li, 2020, “5 - Powder metallurgy in manufacturing of medical devices”, *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing*, Cuie Wen, Woodhead Publishing, Pages 159–190, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102965-7.00005-9>
140. F. Lemoisson, L. Froyen, 2005, “12 - Understanding and improving powder metallurgical processes”, *Fundamentals of Metallurgy*, S. Seetharaman, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Pages 471–502, <https://doi.org/10.1533/9781845690946.2.471>
141. F.H. Froes, 2013, “8 - Powder metallurgy of titanium alloys”, *Advances in Powder Metallurgy*, I. Chang, Y. Zhao, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Pages 202–240, <https://doi.org/10.1533/9780857098900.2.202>
142. J.S. Konstanty, 20123, “19 - Applications of powder metallurgy to cutting tools”, *Advances in Powder Metallurgy*, I. Chang, Y. Zhao, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Pages 555–585, <https://doi.org/10.1533/9780857098900.4.555>
143. P. Ramakrishnan, 2013, “17 - Automotive applications of powder metallurgy”, *Advances in Powder Metallurgy*, I. Chang, Y. Zhao, Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, Pages 493–519, <https://doi.org/10.1533/9780857098900.4.493>
144. G. J. Kipouros, W. F. Caley, D. P. Bishop, *On the advantages of using powder metallurgy in new light metal alloy design*, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2006(37), Pages 3429–3436, <https://doi.org/10.1007/s11661-006-1037-3>
145. X.Y. Cheng, S.J. Li, L.E. Murr, Z.B. Zhang, Y.I. Hao, R. Yang, F. Medina, R.B. Wicker, *Compression deformation behavior of Ti-6Al-4V alloy with cellular structures fabricated by electron beam melting*, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012(16), Pages 153–162, <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2012.10.005>
146. P. Heinl, L. Muller, C. Korner, R.F. Singer, F.A. Muller, *Cellular Ti6Al4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting*, *Acta Biomaterialia*, 2008(4), Pages 1536–1544, <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2008.03.013>
147. C.E. Wen, M. Mabuchi, Y. Yamada, K. Shimojima Y. Chino, T. Asahina, *Processing of biocompatible porous Ti and Mg*, *Scripta Materialia*, 2001(45), Pages 1147–1153, [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)01132-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)01132-0)
148. L. E. Murr, S. M. Gaytan, E. Martinez, F. Medina, R. B. Wicker, *Next generation orthopaedic implants by additive manufacturing using electron beam melting*, *International Journal of Biomaterials*, 2012(24572), <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3432366/>
149. C. Tan, F. Weng, S. Sui, Y. Chew, G. Bi, *Progress and perspectives in laser additive manufacturing of key aeroengine materials*, *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2021(170), 103804, <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2021.103804>
150. F. Huber, C. Bischof, O. Hentschel, J. Heberle, J. Zettl, K. Yu. Nagulin, M. Schmidt, *Laser beam melting and heat-treatment of 1.2343 (AISI H11) tool steel – microstructure and mechanical properties*, *Materials Science and Engineering: A*, 2019(742), Pages 109–115, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.11.001>
151. F. Liu, X. Lin, C. Huang, M. Song, G. Yang, J. Chen, W. Huang, *The effect of laser scanning path on microstructures and mechanical properties of laser solid formed nickel-base superalloy Inconel 718*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011(509), Pages 4505–4509, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.11.176>
152. T. Schopphoven, A. Gasser, K. Wissenbach, R. Poprawe, *Investigations on ultra-high-speed laser material deposition as alternative for hard chrome plating and thermal spraying*, *Journal of Laser Applications*, 2016(28), 022501, <https://doi.org/10.2351/1.4943910>
153. A. Mostafaei, R. Ghiaasiaan, I. Ho, S. Strayer, K. Chang, N. Shamsaei, S. Shao, S. Paul, A. Yeh, S. Tin, A. To, *Additive manufacturing of nickel-based superalloys: A state-of-the-art review on process-structure-defect-property relationship*, *Progress in Materials Science*, 2023(136), 101108, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101108>

154. F. Depboylu, E. Yasa, Ö. Poyraz, J. Minguella-Canela, F. Korkusuz, M. López, *Titanium based bone implants production using laser powder bed fusion technology*, Journal of Materials Research and Technology, 2022(17), Pages 1408-1426, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.087>
155. S. Sing, J. An, W. Yeong, F. Wiria, *Laser and electron-beam powder-bed additive manufacturing of metallic implants: A review on processes, materials and designs*, Journal of Orthopaedic Research, 2016(34), Pages 369-385, <https://doi.org/10.1002/jor.23075>
156. G. Volpato, U. Tetzlaff, M. Fredel, *A comprehensive literature review on laser powder bed fusion of Inconel superalloys*, Additive Manufacturing, 2022(55), 102871, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102871>
157. S. Sanchez, P. Smith, Z. Xu, G. Gaspard, C. J. Hyde, W. W. Wits, I. A. Ashcroft, H. Chen, A. T. Clare, *Powder Bed Fusion of nickel-based superalloys: A review*, International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2021(165), 103729, <https://doi.org/10.1016/j.ijmachtools.2021.103729>
158. S. Chowdhury, N. Yadaiah, C. Prakash, S. Ramakrishna, S. Dixit, L. R. Gupta, D. Buddhi, *Laser powder bed fusion: a state-of-the-art review of the technology, materials, properties & defects, and numerical modelling*, Journal of Materials Research and Technology, 2022(20), Pages 2109-2172, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.121>
159. H. Wang, L. Wang, R. Cui, B. Wang, L. Luo, Y. Su, *Differences in microstructure and nano-hardness of selective laser melted Inconel 718 single tracks under various melting modes of molten pool*, Journal of Materials Research and Technology, 2020(9), Pages 10401-10410, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.029>
160. L. Cordova, T. Bor, M. de Smit, S. Carmignato, M. Campos, T. Tinga, *Effects of powder reuse on the microstructure and mechanical behaviour of Al-Mg-Sc-Zr alloy processed by laser powder bed fusion (LPBF)*, Additive Manufacturing, 2020(36), 101625, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101625>
161. A. N. D. Gasper, B. Szost, X. Wang, D. Johns, S. Sharma, A. T. Clare, I. A. Ashcroft, *Spatier and oxide formation in laser powder bed fusion of Inconel 718*, Additive Manufacturing, 2018(24), Pages 446-456, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.032>
162. J. Yang, F. Li, A. Pan, H. Yang, C. Zhao, W. Huang, Z. Wang, X. Zeng, X. Zhang, *Microstructure and grain growth direction of SRR99 single-crystal superalloy by selective laser melting*, Journal of Alloys and Compounds, 808(2019), 151740, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151740>
163. K. Kunze, T. Etter, J. Grässlin, V. Shklover, *Texture, anisotropy in microstructure and mechanical properties of IN738LC alloy processed by selective laser melting (SLM)*, Materials Science and Engineering: A, 2015(620), Pages 213-222, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.10.003>
164. L. Rickenbacher, T. Etter, S. Hövel, K. Wegener, *High temperature material properties of IN738LC processed by selective laser melting (SLM) technology*, Rapid Prototyping Journal, 2013(19), Pages 282-290, <https://doi.org/10.1108/13552541311323281>
165. W. Abd-Elaziem, S. Elkatatny, A. Abd-Elaziem, M. Khedr, M. El-baky, M. Hassan, M. Abu-Okail, M. Mohammed, A. Järvenpää, T. Allam, A. Hamada, *On the current research progress of metallic materials fabricated by laser powder bed fusion process: a review*, Journal of Materials Research and Technology, 2022(20), Pages 681-707, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.085>
166. N. Adomako, N. Haghdaei, S. Primig, *Electron and laser-based additive manufacturing of Ni-based superalloys: A review of heterogeneities in microstructure and mechanical properties*, Materials & Design, 2022(223), 111245, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111245>
167. A. Mostafaei, C. Zhao, Y. He, S. Ghiaasiaan, B. Shi, S. Shao, N. Shamsaei, Z. Wu, N. Kouraytem, T. Sun, J. Pauza, J. Gordon, B. Webler, N. Parab, M. Asherloo, Q. Guo, L. Chen, A. D. Rollett, *Defects and anomalies in powder bed fusion metal additive manufacturing*, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2022(26), Issue 2, 100974, <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2021.100974>
168. C. Li, R. White, X.Y. Fang, M. Weaver, Y.B. Guo, *Microstructure evolution characteristics of Inconel 625 alloy from selective laser melting to heat treatment*, Materials Science and Engineering: A, 2017(705), Pages 20-31, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.08.058>
169. H. Wu, D. Zhang, B. Yang, C. Chen, Y. Li, K. Zhou, L. Jiang, R. Liu, *Microstructural evolution and defect formation in a powder metallurgy nickel-based superalloy processed by selective laser melting*, Journal of Materials Science & Technology, 2020(36), Pages 7-17, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.007>
170. M. Bayat, A. Thanki, S. Mohanty, A. Witvrouw, S. Yang, J. Thorborg, N. Tiedje, J. Hattel, *Keyhole-induced porosities in Laser-based Powder Bed Fusion (L-PBF) of Ti6Al4V: High-fidelity modelling and experimental validation*, Additive Manufacturing, 2019(30), 100835, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100835>
171. C. Zhao, K. Fezzaa, R.W. Cunningham, H. Wen, F. De Carlo, L. Chen, A.D. Rollett, T. Sun, *Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction*, Scientific reports, 2017(7), Pages 1-11, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03761-2>
172. B. Wei, Z. Liu, B. Nong, B. Cao, X. Lv, Y. Ren, Y. Ai, *Microstructure, cracking behavior and mechanical properties of René 104 superalloy fabricated by selective laser melting*, Journal of Alloys and Compounds, 2021(867), 158377, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158377>
173. Y. T. Tang, C. Panwisawas, J. N. Ghousoub, Y. Gong, J. W.G. Clark, A. A.N. Németh, D. G. McCartney, R. C. Reed, *Alloys-by-design: Application to new superalloys for additive manufacturing*, Acta Materialia, 2021(202), Pages 417-436, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.09.023>

174. Q. Wei, Y. Xie, Q. Teng, M. Shen, S. Sun, C. Cai, Crack Types, Mechanisms, and Suppression Methods during High-energy Beam Additive Manufacturing of Nickel-based Superalloys: A Review, *Chinese Journal of Mechanical Engineering: Additive Manufacturing Frontiers*, 2022(1), 100055, <https://doi.org/10.1016/j.cjmeam.2022.100055>
175. J. Yang, F. Li, Z. Wang, X. Zeng, *Cracking behavior and control of Rene 104 superalloy produced by direct laser fabrication*, *Journal of Materials Processing Technology*, 2015(225), Pages 229-239, <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.06.002>
176. W. Tillmann, C. Schaak, J. Nellesen, M. Schaper, M.E. Aydinöz, K.-P. Hoyer, *Hot isostatic pressing of IN718 components manufactured by selective laser melting*, *Additive Manufacturing*, 2017(13), Pages 93-102, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.006>
177. M.E. Aydinöz, F. Brenne, M. Schaper, C. Schaak, W. Tillmann, J. Nellesen, T. Niendorf, *On the microstructural and mechanical properties of post-treated additively manufactured Inconel 718 superalloy under quasi-static and cyclic loading*, *Materials Science and Engineering: A*, 2016(669), Pages 246-258, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.05.089>
178. M. Tokita, 2013, "Chapter 11.2.3 - Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications", *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, Shigeyuki Somiya, Academic Press, Pages 1149-1177, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00060-5>
179. O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz, T. Kessel, G. Schierning, J. Räthel, M. Herrmann, *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments*, *Advances Engineering Materials*, 2014(16), Pages 830-849, <https://doi.org/10.1002/adem.201300409>
180. O.F. Ogunbiyi, T. Jamiru, E.R. Sadiku, O.T. Adesina, L. Beneke, T.A. Adegbola, *Spark plasma sintering of nickel and nickel based alloys: A Review*, *Procedia Manufacturing*, 2019(35), Pages 1324-1329, <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2019.05.022>
181. R. Chaim, *Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics*, *Materials Science and Engineering: A*, 2007(443), Pages 25-32, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.092>
182. X. Y. Li, Z. H. Zhang, X. W. Cheng, G. J. Huo, S. Z. Zhang, Q. Song, *The Development and Application of Spark Plasma Sintering Technique in Advanced Metal Structure Materials: A Review*, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2021(60), Pages (32-66) <https://link.gale.com/apps/doc/A690085095/AONE?u=anon~bcbbea65&sid=googleScholar&xid=31b2bc46>
183. K. Raja Rao, S. Sinha, *Effect of sintering temperature on microstructural and mechanical properties of SPS processed CoCrCuFeNi based ODS high entropy alloy*, *Materials Chemistry and Physics*, 2020(256), 123709, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123709>
184. N. García-Rodríguez, M. Campos, J. M. Torralba, M. H. Berger, Y. Bienvenu, *Capability of mechanical alloying and SPS technique to develop nanostructured high Cr, Al alloyed ODS steels*, *Materials Science and Technology*, 2014(30-13b), Pages 1676-1684, <https://doi.org/10.1179/1743284714Y.0000000595>
185. Y.L. Wang, K.C. Chan, *A super strong high entropy alloy with discontinuous precipitation and fine grains by additive manufacturing and thermomechanical treatment*, *Materials Science and Engineering: A*, 2023(876), 145164, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145164>
186. T. Fujieda, M. Chen, H. Shiratori, K. Kuwabara, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba, S. Watanabe, *Mechanical and corrosion properties of CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy additive manufactured using selective laser melting*, *Additive Manufacturing*, 2019(25), Pages 412-420, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.023>
187. T. Fujieda, H. Shiratori, K. Kuwabara, M. Hirota, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba, S. Watanabe, *CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment*, *Materials Letters*, 2017(189), Pages 148-151, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.11.026>
188. A. Mohammadzadeh, A. Heidarzadeh, H. Becker, J. Valilla Robles, A. Meza, M. Avella, M. A. Monclús, D. Tourret, J. M. Torralba, *Design and development of CoNi-based high entropy superalloys for sustainable manufacturing applications*,
189. X. Zhuang, S. Lu, L. Li, Q. Feng, *Microstructures and properties of a novel γ' -strengthened multi-component CoNi-based wrought superalloy designed by CALPHAD method*, *Materials Science and Engineering: A*, 2020(780), 139219, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139219>
190. A. Bauer, S. Neumeier, F. Pyczak, M. Göken, *Microstructure and creep strength of different γ/γ' -strengthened Co-base superalloy variants*, *Scripta Materialia*, 2010(63), Pages 1197-1200, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.08.036>
191. E. Urionabarrenetxea, A. Avello, A. Rivas, J. M. Martín, *Experimental study of the influence of operational and geometric variables on the powders produced by close-coupled gas atomisation*, *Materials & Design*, 2021(199), 109441, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109441>
192. Q. Tan, Y. Liu, Z. Fan, J. Zhang, Y. Yin, M. Zhang, *Effect of processing parameters on the densification of an additively manufactured 2024 Al alloy*, *Journal of Materials Science & Technology*, (2020)58, Pages 34-45, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.070>
193. T. Guraya, S. Singamneni, Z.W. Chen, *Microstructure formed during selective laser melting of IN738LC in keyhole mode*, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019(792), Pages 151-160, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.419>
194. M. Cloots, P. J. Uggowitz, K. Wegener, *Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles*, *Materials & Design*, 2016(89), Pages 770-784, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.027>
195. S. Sun, Q. Teng, Y. Xie, T. Liu, R. Ma, J. Bai, C. Cai, Q. Wei, *Two-step heat treatment for laser powder bed fusion of a nickel-based superalloy with simultaneously enhanced tensile strength and ductility*, *Additive Manufacturing*, 2021(469), [102168](https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102168), <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102168>

196. K. Moussaoui, W. Rubio, M. Mousseigne, T. Sultan, F. Rezai, *Effects of Selective Laser Melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties*, Materials Science and Engineering: A, 2018(735), Pages 182-190, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.08.037>
197. W. Wang, S. Wang, X. Zhang, F. Chen, Y. Xu, Y. Tian, *Process parameter optimization for selective laser melting of Inconel 718 superalloy and the effects of subsequent heat treatment on the microstructural evolution and mechanical properties*, Journal of Manufacturing Processes, 2021(64), Pages 530-543, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.004>
198. I. Lopez-Galilea, B. Ruttart, J. He, T. Hammerschmidt, R. Drautz, B. Gault, W. Theisen, *Additive manufacturing of CMSX-4 Ni-base superalloy by selective laser melting: Influence of processing parameters and heat treatment*, Additive Manufacturing, 2019(30), 100874, <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100874>
199. C. Qiu, H. Chen, Q. Liu, S. Yue, H. Wang, *On the solidification behaviour and cracking origin of a nickel-based superalloy during selective laser melting*, Materials Characterization, 2019(148), Pages 330-344, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.12.032>
200. A. Sergi, R. H.U. Khan, M. M. Attallah, *The role of powder atomisation route on the microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Inconel 625*, Materials Science and Engineering: A, 2021(808), 140950, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.140950>
201. M. Doğu, S. Ozer, M. Yalçın, K. Davut, G. Bilgin, M. Obeidi, H. Brodin, H. Gu, D. Brabazon, *Effect of solution heat treatment on the microstructure and crystallographic texture of IN939 fabricated by powder bed fusion-laser beam*, Journal of Materials Research and Technology, 2023(24), Pages 8909-8923, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.152>
202. D. Tomus, Y. Tian, P. A. Rometsch, M. Heilmaier, X. Wu, *Influence of post heat treatments on anisotropy of mechanical behaviour and microstructure of Hastelloy-X parts produced by selective laser melting*, Materials Science and Engineering: A, 2016(667), Pages 42-53, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.04.086>

ACRONIMI

AM	Additive Manufacturing
bcc	Body Centered Cubic
BD	Building Direction
EBSD	Electron Backscattered Diffraction
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
EIGA	Electrode Induction Gas Atomization
EPBF	Electron Beam Powder Bed Fusion
FAST	Field-Assisted Sintering Technique
fcc	Face Centered Cubic
FEGSEM	Field Emission Gun SEM
GA	Gas Atomization
HAZ	Heat Affected Zone

HD	Hatch Distance
HEA	High Entropy Alloy
HESA	High Entropy Superalloy
HIP	Hot Isostatic Pressing
LOM/LOF	Lack Of Material/Fusion
LDED	Laser Directed Energy Deposition
LP	Laser Power
LPBF	Laser Powder Bed Fusion
MEA	Medium Entropy Alloy
MESA	Medium Entropy Superalloy
MIM	Metal Injection Moulding
ODS	Oxide Dispersion Strengthening
OPS	Oxide Polishing Suspension
PM	Powder Metallurgy
PPB	Prior Particle Boundary
RD	Relative Density
RHEA	Refractory HEA
RHESA	Refractory HESA
SEM	Scanning Electron Microscopy
SPS	Spark Plasma Sintering
SS	Scanning Speed
VED	Volumetric Energy Density
VIGA	Vacuum Induction Gas Atomization
WAAM	Wire Arc Additive Manufacturing

AGRADECIMIENTOS

Antes de pasar página tanto en esta tesis como en este magnífico capítulo de mi vida, es bueno repasar las páginas ya escritas y los recuerdos, imborrables en mi memoria como la tinta de este manuscrito.

Agradezco a mis directores, la Universidad Carlos III de Madrid y el instituto de investigación IMDEA MATERIALES por darme la oportunidad de realizar esta tesis y vivir esta fantástica experiencia. En particular agradezco al prof. Torralba, prof. Actis Grande, Prof. Mohammadzadeh, prof. Campos y prof. Alvaredo por la humanidad que han demostrado, más allá de la relación alumno-profesor. También agradezco a la persona que me aconsejó venir a Madrid y a quien debo mi pasión por la ciencia de materiales, el prof. Alberto Molinari. Agradezco a la comunidad europea y a la comunidad de Madrid por las becas recibidas. Agradezco a todos los compañeros de mi grupo de investigación.

--- PARTE NO PROFESIONAL ---¡OJO! --- PUEDE HABER CONTENIDO SENSIBLE ---

Gracias de corazón a Anna, novia, compañera de vida y mejor amiga. Quien, aunque desde lejos en este tres años (primero de Vittorio Veneto y luego de San Diego) siempre ha encontrado la manera de estar muy cerca de mí y siempre apoyarme ... No te preocupes, haremos nuestro sueño realidad...

Agradezco a la mia mamma y papá para haberme enseñado todo lo que necesito y para haberme dado las herramientas para enfrentar la vida. Agradezco a Marta para todo el cariño, estoy orgulloso de ti. A toda mi familia por lo mucho que me aman y por lo mucho que los amo, gracias por aceptar la distancia que nos separa cada día y por dejarme realizar y vivir mis sueños.

Gracias Esse Puntato, Ori, Sandrone, Teo, Lodo, Marco y Davide por estar siempre cerca.

Agradezco a los “classmeils” de Vittorio Veneto por todas las barbacoas y por mucho más. Volveré un día, lo juro.

Agradezco a los hermanos del FC Birretteeacasa de Torino y del Squadra Corse.

Gracias: Deg, Fiorella, Edo, Raffa, Albe, Ema, BigSimo, Vez,

Chiara, Torge, Cesta, Tibi y todos los demas.

Gracias a Luca, Marco, Dido, Borgia, Dome y Beni...

Agradezco a los hermanos de Madrid: Luca, Victor, Noah, Amanda, Lilian, Lara, Johanna, Michele, Camila, Natalija, Ines, Carol, Susy, Andres, Quinten y Marco por haber hecho este año inolvidable, por toda la fiesta que hicimos, los partidos de football y los McDonalds a las 5 de la mañana.

Gracias a todos los amigos de IMDEA, especialmente al cuñado, EtXe, al irlandes, al chicoCAD sobrevivido 22 años en el sur de Madrid, Davide, Alessia, Maria, Rafa, Esther, Isa, Sacha, Sergio, Raul, K1, Victor, Nacho x2, Angela, Guille, Christian y a todos. Agradezco a la pecera, en particular a Richie y Biaobiao, a uno por el tiempo libre y al otro por empujarme siempre a quitar tiempo libre.

Agradezco a los compañeros históricos del Santa: Tolla, Andre, Costa, Gigi, Abri, Mister Marco, Massimo, Derrick, Riki y Jova. Y a los 97: Gallo, Para, Deco, Spina, Jack, Troi, Vara.

Gracias a los amigos de Trento: Botte, Bosca, Tiz, Leo, Zanro, Falcio, Bobolide, Andre, Gabriele, Peres, Forna, Botta, Alessia y Lorenza.

Agradezco a todos mis compañeros de piso!! Bea, Silvia, Anna, Giulia, Gaia, Deg, Alice, Andrea, Valeria y Giorgio!!

... y gracias a ti Madrid, a El Rastro, las carreras en el Retiro, al Bernabeu, a los teatros y al Vermú y al Jamon (que no es para nada mejor del prosciutto di Parma)...

A todas las personas que han sido parte de este viaje...

GRACIAS!!!