

Leghe ad alta entropia per Thermomagnetic Energy Harvesters: sintesi e caratterizzazione

E. Colombini, E. Lassinantti Gualtieri, P. Veronesi, F. Cugini, G. Garulli, M. Solzi, L. Gallo, F. Albertini, G. Trevisi

Circa il 70% di tutta l'energia prodotta dall'umanità viene dissipata come calore, pertanto lo sviluppo di nuove tecnologie per catturare l'energia termica dispersa convertendola in energia riutilizzabile è essenziale per promuovere la transizione verso un'economia circolare e sostenibile. I generatori termomagnetici (Thermo-Magnetic power Generators TMG) sono ecologici sistemi di conversione dell'energia in grado di affrontare questa sfida. Scopo del presente lavoro è lo sviluppo di materiali avanzati che possano essere sfruttati come elementi attivi per la raccolta di calore e la produzione di energia elettrica su piccola scala. Fra i materiali disponibili la ricerca si è focalizzata sulle Leghe ad Alta Entropia (HEA) grazie alle loro peculiari proprietà. Le HEA sviluppate sono prive di terre rare con metalli 3d di transizione non critici, facilmente accessibili, stabili e riciclabili, come Fe, Ni e Mn. Partendo dalla HEA di composizione equimolare FeCoNiCrAl è stata variata la stechiometria degli elementi Ni e Cr al fine di valutare l'effetto della variazione composizionale con la temperatura di transizione. Le HEA sono state ottenute sia per alligazione meccanica sia per sinterizzazione FAST (Field Assisted Sintering Technologies). Le composizioni ottenute sono state studiate mediante analisi strutturali, microstrutturali e tecniche di caratterizzazione magnetica. Sono stati eseguiti trattamenti termici per modificare la struttura cristallografica e magnetica ed il grado di ordine atomico. Il risultato porta all'identificazioni di importanti considerazioni sulla relazione fra microstruttura e proprietà magnetiche.

PAROLE CHIAVE: HEA, PROPRIETÀ MAGNETICHE, TEMPERATURA DI TRANSIZIONE, MICROSTRUTTURA

INTRODUZIONE

Sfruttare le proprietà termomagnetiche dei materiali ferromagnetici per convertire l'energia termica in energia elettrica è un principio noto dal XIX secolo, ma solo di recente la ricerca sulla refrigerazione magnetica ha portato alla scoperta di materiali che mostrano un'ampia variazione di magnetizzazione intorno alla temperatura ambiente, favorendo così la possibilità di realizzare generatori in grado di recuperare il calore di scarto a temperature inferiori a 100°C per generare energia elettrica da piccole differenze di temperatura. Lo sviluppo di materiali avanzati che possano essere sfruttati come elementi attivi per la raccolta di calore e la produzione di energia elettrica su piccola scala risulta essere un argomento di interesse tecnologico. I materiali investigati fino ad oggi sfruttano come materiale attivo il Gd, ma la Comunità Economica Europea nel 2018 all'interno del "Report on Critical Raw

**E. Colombini - E. Lassinantti Gualtieri,
P. Veronesi**

Dipartimento di Ingegneria "Enzo Ferrari", Modena

F. Cugini

Dipartimento di Scienze Matematiche, Fisiche e Informatiche,
Università degli Studi di Parma - Istituto IMEM-CNR, Parma

G. Garulli

Dipartimento di Scienze Matematiche, Fisiche e Informatiche,
Università degli Studi di Parma

L. Gallo, S. Fabbrici, F. Albertini, G. Trevisi

Istituto IMEM-CNR, Parma

M. Solzi

Dipartimento di Scienze Matematiche, Fisiche e Informatiche,
Università degli Studi di Parma - Istituto IMEM-CNR, Parma

Materials and the Circular Economy” ha identificato le terre rare come materiale a rischio pertanto ha incentivato lo sviluppo di soluzioni per il riciclo delle terre rare e di materiali privi di terre rare.

L’innovazione di nuovi materiali è considerata quindi essere la chiave per lo sviluppo di nuove tecnologie nel mondo moderno. In questo contesto si inseriscono le ormai note leghe ad alta entropia (HEAs) appartenenti al gruppo delle complex concentrated alloys (CCAs). Esse possiedono un’ampia variazione delle proprietà fisiche grazie alla variazione composizionale che possono ricoprire. Per questi motivi in letteratura sono ormai molteplici i lavori sulla comprensione degli effetti che composizione e microstruttura hanno sulle proprietà fisiche e meccaniche.

In quest’ottica si inserisce quindi l’idea di utilizzare queste leghe ad alta entropia per ottenere sistemi con le proprietà magnetiche desiderate, in particolare prive di terre rare. Fra le famiglie di HEAs quelle contenenti metalli di transizione come Fe, Cu, Co, Ni o Mn sono promettenti materiali magnetici dolci. Diversi studi mostrano come la variazione del contenuto di Al, nel tradizionale sistema FeCoNiCrAl_x , modifichi la microstruttura della lega variando la microstruttura da FCC a FCC+BCC ($0.5 < x < 0.9$) a completamente BCC con conseguente variazione del campo coercitivo H_c . Inoltre, recentemente si è valutato l’effetto dei precipitati nanofasici BCC uniformemente distribuiti in una matrice di fase B2 dimostrando come si riduca notevolmente l’effetto coercitivo delle HEA e concludendo come si possano modificare le proprietà magnetiche di una lega modificando la dimensione della seconda fase. Indagini sul sistema FeCrCoNi-based suggeriscono che una struttura BCC abbia una temperatura di Curie (T_c) superiore alle strutture FCC, questo probabilmente da imputare al momento magnetico medio degli elementi che è maggiore nel sistema BCC rispetto al FCC. Infatti, alcuni studi confermano che elementi ferromagnetici quali Fe, Co e Ni presentano un momento magnetico maggiore nella struttura BCC rispetto alla FCC e che le fasi BCC/B2 possono presentare un più forte magnetismo. In queste indagini viene sottolineato come la struttura cristallina influenzi il campo coercitivo (H_c) della fase ferromagnetica. Esso può essere aumentato anche mediante modifica della microstruttura, aumentando la densità di

difetti quali dislocazioni, vacanze e bordi grano, che vanno a creare punti di pinning per il moto delle pareti dei domini magnetici. Nello studio sfruttano il Cr per ottenere una lega resistente a corrosione e Al per modificare la struttura delle fasi ottenendo una lega $(\text{Fe}_{2.25}\text{Co}_{1.25}\text{Cr})_{94}\text{Al}_6$ completamente BCC con buone proprietà anticorrosive. Il Cr dovrebbe portare a un ampio cambiamento del momento magnetico, da un momento magnetico di c.a. $0.8 \mu_B$ nella struttura FCC a un momento magnetico nullo nella struttura BCC. Gli autori ripostano come le proprietà magnetiche siano influenzate dalla temperatura e dalla struttura del sistema e quindi dal metodo di sintesi. Una recente review mostra come la maggior parte delle leghe abbia una microstruttura bifasica FCC/BCC ma evidenzia come microstruttura, macrostruttura e distribuzione delle fasi sia fortemente influenzata dal metodo di sintesi scelto per produrre la lega confermando come HEAs prodotte con diversi metodi di sintesi abbiano diverse proprietà magnetiche. Inoltre, conferma l’ormai noto effetto dell’aggiunta di elementi come Al, che forza la struttura a diventare BCC o del Si che aumenta le proprietà meccaniche. Gli autori riportano un esaustivo elenco delle diverse HEAs sintetizzate attraverso diversi metodi e si nota come l’alligazione meccanica sia usata in pochi sistemi FeCoNiMnV, AlFeMgNiTi, CoCrFeNiMn, e FeCoAlNiCr con 30 ore di macinazione. Lo studio evidenzia la formazione di una unica fase BCC, con parametro reticolare $2.88 \pm 0.01 \text{ \AA}$, dopo alligazione meccanica per 30 ore e la formazione di una fase Ni-Al B2 e Ni_3Al L2 con la formazione di fase σ nella lega dopo sinterizzazione a 900°C . Sebbene sia dimostrato il grande potenziale delle HEAs nelle applicazioni magnetiche ci sono alcuni interrogativi non ancora risolti. Per esempio, nonostante molte leghe contenenti Al formino una fase ordinata B2, l’effetto della formazione della fase e della suddivisione fra B2 e BCC sulle proprietà magnetiche non è ancora spiegata. Alcuni autori notano l’aumentare della saturazione magnetica all’aumentare della quantità di BCC e al diminuire della fase FCC, ma l’origine di tale effetto non è ancora compreso. Pertanto, nel cercare di rispondere a questi quesiti gli autori sviluppano una HEA in cui si varia il rapporto Fe/Cr e dimostrano come la variazione di questo rapporto nel mantenere una struttura BCC sia la chiave per progettare HEA con i metalli di transizione. La modifica delle proprietà magnetiche in funzione della

composizione chimica di questi sistemi è nota, il metodo di sintesi più utilizzato passa per la fase liquida, nonostante ci siano dei noti svantaggi come la segregazione e la microstruttura disomogenea. D'altro canto, la metallurgia delle polveri presenta diversi vantaggi: l'estensione della solubilità allo stato solido in sistemi non miscibili, processi a temperatura ambiente, riduzione della segregazione chimica, e sintesi di leghe con una struttura molto fine (grani ultrafina o nanocristallini). Gli autori riportano uno studio in cui il sistema FeCoAlNiCr sottoposto a diversi trattamenti termici mostra una variazione delle proprietà magnetiche. Altri studi mostrano come SPS possa modificare la transizione magnetica della lega CoCrFeNiMn ottenuta per alligazione meccanica.

In letteratura è noto che più di 150 composizioni siano state studiate in particolare la loro microstruttura e le proprietà meccaniche. Ma una indagine sistematica delle proprietà fisiche e chimiche non è ancora completa. Gli autori evidenziano come l'alta densità di difetti causata dalla presenza di diversi atomi all'interno della struttura cristallina determini proprietà magnetiche diverse e ricordano come queste strutture possano essere significativamente modificate da trattamenti termici e metodi di sintesi. La comprensione dei meccanismi di questi cambiamenti strutturali darà la possibilità di modificare le proprietà dei sistemi e creare nuovi materiali funzionali.

Tutto questo porta nuovamente a sottolineare il motivo del crescente interesse nei sistemi HEA: modificando

composizione e sintesi si possono ottenere leghe con proprietà predeterminate in base alla microstruttura ottenuta. Inoltre si possono modificare le proprietà magnetiche dei sistemi modificando la struttura cristallina dei sistemi aumentando la densità di difetti quali dislocazioni, vacanze e bordi grano, che vanno a creare punti di pinning per il moto delle pareti dei domini magnetici e fra tutti i metodi di sintesi l'alligazione meccanica potrebbe essere una tecnica molto performante, ma i risultati in letteratura relativi alle proprietà magnetiche di sistemi ottenuti per alligazione meccanica sono pochi, per questo motivo lo studio presentato studia un sistema noto come FeCoAlNiCr sintetizzato sia per alligazione meccanica che per Spark Plasma Sintering e valuta l'effetto della variazione del rapporto Ni/Cr nel sistema alligato meccanicamente.

MATERIALI E METODI

Nel presente studio sono state analizzate diverse composizioni ottenute per alligazione meccanica partendo dalla composizione equimolare FeCoAlNiCr. In particolare, è stato variato il rapporto Ni/Cr e la composizione equimolare è stata poi confrontata con composizione ottenute per sinterizzazione per Spark Plasma Sintering.

Il rapporto Ni/Cr è stato variato con la seguente sequenza: 0,5, 1, 2, 3 e 18.

Le polveri vergini sono fornite da Sigma Aldrich, le cui caratteristiche sono riportate nella tabella sottostante.

Tab.1 - Composizione delle polveri di metallo (BCC=cubico corpo centrate; FCC= cubico a facce centrate; HCP= esagonale compatto) / Composition of the metal powder used (BCC=body center cubic; FCC=face center cubic; HCP=Hexagonal closed-packed arrangement)

Element	Purity (%)	Particle Size (µm)	Cell
Fe	97.00	<44	BCC
Co	99.80	<2	HCP
Ni	99.70	<5	FCC
Cr	99.00	<44	BCC
Al	99.00	<75	FCC

Le alligazioni meccaniche (MA – mechanical alloying) sono state eseguite in un mulino planetario (PM100, Retzsch GmbH, Haan, Germany) equipaggiato con una giara da 250 mL e biglie di diversa dimensione (4-10 mm) in acciaio. Le polveri sono state accuratamente pesate usando

una bilancia analitica e raccolte nella giara con le biglie e 1% wt. di acido stearico come agente di controllo di processo (process control agent PCA). Il BPR (ball to powder eight ratio) è 20:1, con rotazione di 400rpm. Lo strumento è stato programmato per avere 10 min di fermo alternati

a 15 min di movimento in modo da ridurre al minimo la formazione di calore con conseguente effetto cold welding delle polveri, per un totale di 30 ore di macinazione attiva. Tutte le operazioni che vedono la manipolazione delle polveri sono state eseguite in una glove box con atmosfera di Argon per evitare la contaminazione da ossigeno. Sulle polveri alligate è stato quindi condotto un trattamento termico in forno tubolare elettrico con atmosfera protettiva di Argon per 4 ore a 600°C, temperatura valutata dopo analisi DSC (SDT Q600 V20.9 Build 20).

La composizione equimolare semplicemente miscelata è stata poi sintetizzata anche mediante tecnica di Spark Plasma Sintering (SPS) a due diverse temperature mediante DR.SINTER® SPS1050 (Sumitomo Coal & Mining, now SPS Syntex, Inc.) con stampo e pistone in grafite. I campioni hanno geometria cilindrica con altezza di 5 mm e diametro 20 mm. La sintesi è stata condotta a due diverse temperature massime nominali, i.e 1000 °C e 1250 °C (misurata con una termocoppia inserita in un foro cieco a contatto con la parete) applicando una pressione uniaassiale di 60 MPa. La velocità di riscaldamento è 100°C/min fino a 950 °C e 500 °C/min fino alla temperatura impostata di sinterizzazione. La temperatura massima e la pressione sono mantenute per 5 minuti prima di riportare il forno a temperatura ambiente.

Il comportamento magnetico di tutte le composizioni è stato valutato mediante misure di suscettività magnetica e magnetizzazione in funzione della temperatura. La suscettività magnetica a basso campo è stata misurata in funzione

della temperatura in un ThermoMagnetic Analyzer (TMA) mediante un campo magnetico alternato di ampiezza 5 10^{-4} T. Misure di magnetizzazione in basso (10 mT) e alto campo (1T) sono state effettuate in un magnetometro ad estrazione (Maglab2000 System della Oxford Instruments) nel range di temperatura 100-340 K.

Per ognuna delle composizioni è stata valutata la transizione magnetica ad alto e basso campo e sono state eseguite analisi microstrutturali, in particolare diffrazione e microscopia ottica.

Le indagini microstrutturali sono state condotte mediante diffrazione X-ray Diffraction, XRD Empyrean da Malvern Panalytical (serie III multicore) Geometria Bragg-Brentano. Rilevatore PIXcel 3D allo stato solido (tecnologia Medipix3). $\text{CuK}\alpha$ 40 kV e 40 mA, Specchio multistrato, una slitta divergente programmabile, una slitta soler e una maschera (1/4 °, 0.04 rad e 6 mm, rispettivamente. I diffrattogrammi sono stati raccolti nel range angolare da 10 a 120 °2Theta.

A completamento dei dati raccolti mediante diffrazione sono state raccolte le immagini mediante microscopia elettronica: Scanning electron microscopy (SEM- ESEM Quanta-200, FEI company) equipaggiato con Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS, INCA-350 energy-dispersive X-ray spectroscopy detector -Oxford Instruments) e FEI and SEM/FEG Nova NanoSEM 450 – FEI sempre equipaggiato con energy dispersive spectrometry (EDS). Per semplificare la lettura in Tab. 2 vengono definiti i nomi che verranno date alle diverse leghe sviluppate

Tab.2 - Nomenclatura adottata nello studio per identificare le leghe / Name attributed at each composition.

Composizione Atomica	Metodo di produzione	Trattamento termico	Rapporto Ni/Cr	Nome
Ni/Cr	Nome		18	HEA1
FeCoAlNi ₃₀ Cr ₁₀	MA		3	HEA2
FeCoAlNiCr	MA		1	HEA3
FeCoAlNi ₂₇ Cr ₁₃	MA		0.5	HEA4
FeCoAlNi _{0.5} Cr _{0.03}	MA	@600°C 4h	17	HEA1TT
FeCoAlNi ₃₀ Cr ₁₀	MA	@600°C 4h	3	HEA2TT
FeCoAlNiCr	SPS	@1000°C	1	SPS1
FeCoAlNiCr	SPS	@1250°C	1	SPS2

RISULTATI

Tab. 3 mostra le composizioni in peso (wt%) e i relativi

calcoli molari delle singole composizioni realizzate per il presente lavoro

Tab.3 - Composizione in peso delle miscele di polvere sottoposte ad alligazione meccanica e SPS / Weight compositions of the powder mixtures subjected to mechanical alloying and SPS.

Peso (wt.%) dei singoli elementi nelle miscele di polvere					
LEGA	Fe	Co	Al	Ni	Cr
HEA1	5.4144	6.0537	1.8365	11.2095	0.4856
HEA2	5.4532	6.0972	1.8497	9.1540	2.4457
HEA3	5.5886	6.2485	1.8956	6.2542	5.0129
HEA4	5.4931	6.1418	1.8632	8,2989	3.2027
SPS1	5.5891	6.2490	1.8960	6.2540	5.0130
SPS2	5.5889	6.2487	1.8957	6.2539	5.0127

Al fine di determinare un possibile trattamento termico da eseguire sulle polveri si è eseguita una calorimetria differenziale a scansione, il cui risultato è riportato in Fig. 1. La misura determina la presenza di un picco a bassa temperatura (ca 310°C) probabilmente dovuto alla presenza di acido stearico, usato come agente di processo duran-

te alligazione meccanica. Successivamente si evidenzia il picco di cristallizzazione intorno ai 600 °C per poi trovare i picchi caratteristici della fusione che appaiono come tre picchi sovrapposti intorno ai 1300°C. Si è quindi scelto 600°C come temperatura per eseguire i trattamenti termici.

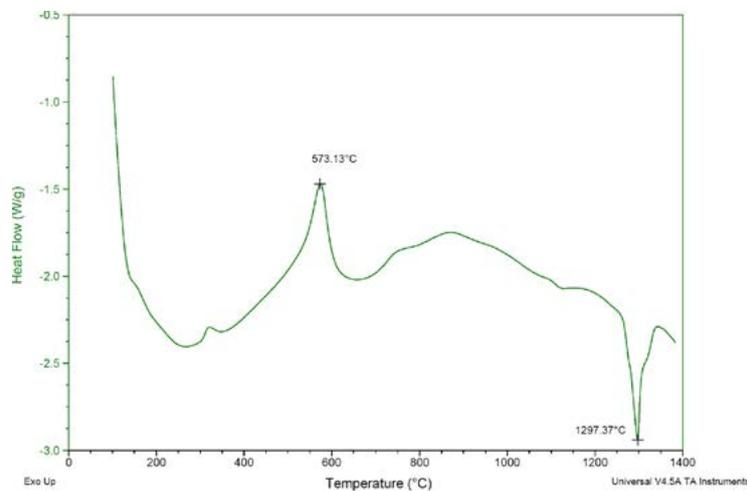


Fig.1 - DSC campione HEA2 / DSC analysis on HEA2 sample.

I diffrattogrammi raccolti sono mostrati in Fig. 2 e Fig. 3, dove vengono confrontate rispettivamente le leghe ottenute per alligazione meccanica a diverso rapporto Ni/Cr (HEA1, HEA2, HEA3 e HEA4) e le leghe dopo trattamento termico (HEA1TT e HEA2TT). Tutte le composizioni ottenute per sola alligazione meccanica presentano un certo

grado di amorfismo dovuto alle specifiche tecnologiche proprie del processo di macinazione. Le composizioni estreme HEA1 e HEA4 (rispettivamente con rapporto Ni/Cr 18 e 0.5) mostrano entrambe predominanza di struttura BCC, mentre le composizioni intermedie (HEA2 e HEA3) sono bifasiche con predominanza di FCC. I diffrattogram-

mi raccolti mostrano che tutte le composizioni che hanno subito un trattamento termico ((HEA1TT, HEA2TT, SPS1 e SPS2), sia esso semplice trattamento termico o la sinterizzazione mediante SPS, presentano quindi un maggior grado di cristallinità rispetto alle polveri alligate. Indipendentemente dalla composizione la struttura che si ottiene è una struttura mista FCC/BCC con presenza di intermetallico γ -NiAl, a conferma di quanto osservato dagli stessi autori in lavori precedenti e come riportato in letteratura. A parità di composizione la diversa tempera-

tura di trattamento (SPS 1 e SPS2) non porta a modifiche strutturali, mentre a parità di temperatura di trattamento le due diverse composizioni (HEA1TT e HEA2TT) mostrano un comportamento singolare: la composizione HEA1TT (rapporto Ni/Cr 18) mantiene la struttura BCC mentre la composizione HEA2TT (con rapporto 3) mostra una predominanza di fase BCC rispetto alla fase FCC. Questi risultati sono confermati dalla letteratura dove si conferma i lunghi tempi, fino a 100 ore, per rendere termodinamicamente stabili le HEAs.

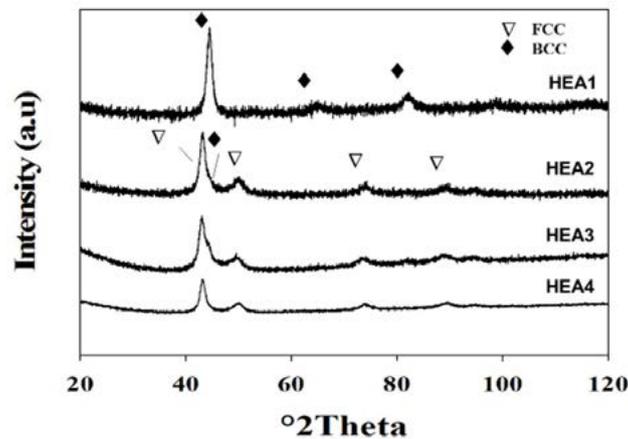


Fig.2 - Diffratogrammi delle composizioni ottenute per alligazione meccanica / X-Ray pattern of mechanical alloying compositions.

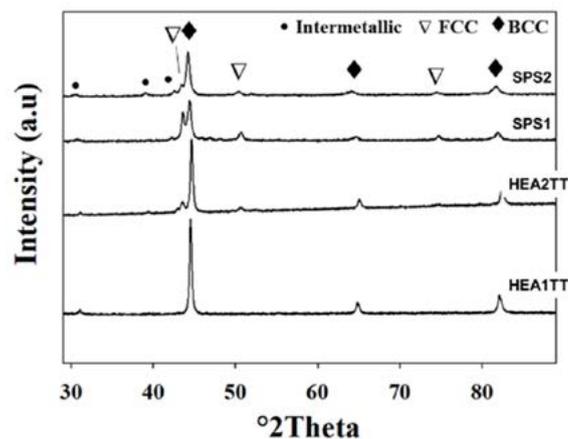


Fig.3 - Diffratogrammi delle composizioni dopo trattamento termico / X-ray pattern of treated samples.

Indipendentemente dalle diversità riscontrate nei diffratogrammi tutte le composizioni mostrano complessivamente una buona omogeneità microstrutturale di tutti i

campioni confermando grazie all'analisi EDS la corretta stechiometria dei campioni, come riportato in Tab. 4

Tab.4 - Analisi EDS dei campioni realizzati / EDS analysis of samples.

atomic composition of powder mixtures (at.%)					
	Fe	Co	Al	Ni	Cr
HEA1	30.5	26.9	26.2	14.6	1.8
HEA2	21.1	20.4	22.2	26.4	9.9
HEA3	21.8	19.9	11.8	24.2	22.2
HEA4	20.8	20.1	19.2	26.9	12.9
HEA1TT	29.8	26	28.1	14.2	1.8
HEA2TT	21.0	20.1	20.0	20.1	9.9
SPS1	17.1	18.29	26.4	21.49	18.9
SPS2	21.9	20.2	17.4	15.9	24.1

Le misure termomagnetiche eseguite sulle diverse leghe sono riportate nelle immagini Fig. 4 e Fig. 5. I grafici riportano le misure di suscettività magnetica normalizzata in funzione della temperatura. Fig. 4 riporta le misure di leghe ottenute tutte per alligazione meccanica con diverso rapporto Ni/Cr. Al variare della composizione per le leghe ottenute per alligazione meccanica si nota un incremento della temperatura di transizione all'aumentare del rapporto Ni/Cr. Passando dal range 150-350 K per i rapporti Ni/Cr 1 e 3, fino a oltre 600K per Ni/Cr 17. A parità di composizione invece prima e dopo trattamento termico a 600°C per 4 ore la transizione tende ad un aumento della temperatura fino a circa 700K. Anche questo comportamento potrebbe essere dovuto al diverso grado di cristallinità dei due sistemi analizzati. HEA1 mostra un alto valore di temperatura di transizione come confermato da letteratura grazie alla sua struttura BCC, mentre HEA4 nonostante sia maggiormente BCC la sua transizione è influenzata dalla presenza di una piccola percentuale di FCC, come evidenziato dai diffrattogrammi precedentemente discussi (Fig. 2). Fig. 5 riporta le misure di suscettività magnetica per le composizioni sottoposte a trattamento termico in particolare la composizione equimolare trattata con SPS a due diverse temperature (SPS1 e SPS2) e le leghe con diverso rapporto Ni/Cr ottenute per alligazione meccanica e successivo trattamento termico a 600°C (HEA1TT e HEA2TT). Come si può notare il metodo di ottenimento della lega influenza la

temperatura a cui avviene la transizione magnetica tra una fase ordinata e una fase paramagnetica ad alta temperatura. Infatti, se le leghe SPS1 e SPS2 mostrano una transizione intorno a 250 K abbastanza netta, la lega ottenuta per sola meccanosintesi a parità di composizione (HEA3) mostra dopo alligazione una transizione molto più ampia ad un intervallo di temperatura inferiore (c.a 150-250 K). A parità di trattamento la temperatura non influenza molto la temperatura di transizione, i.e SPS1 e SPS2 hanno un simile comportamento; mentre a parità di temperatura di trattamento invece la composizione della lega influenza molto la transizione, i.e. HEA1TT e HEA2TT. Questo potrebbe essere imputabile alla diversa microstruttura dei campioni che passano da uno stato molto amorfizzato nel caso della alligazione a una struttura cristallina dopo SPS o trattamento termico.

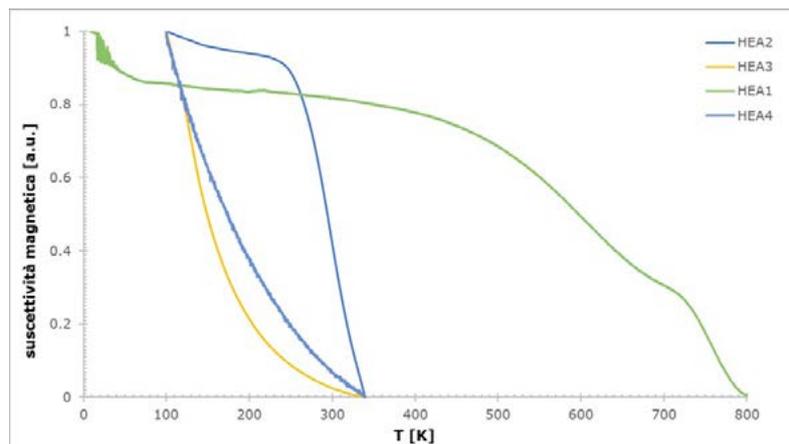


Fig.4 - Misure di suscettività magnetica dei campioni ottenuti per meccanosintesi al variare del rapporto Ni/Cr / Magnetic susceptibility of samples obtained by mechanical alloying as different Ni/Cr ratio.

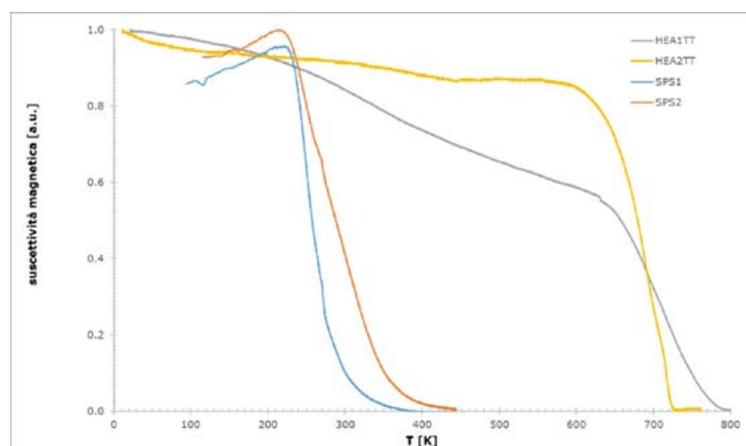


Fig.5 - Misure di suscettività magnetica al variare del trattamento termico / Magnetic susceptibility of samples treated a different heat treatment.

CONCLUSIONI

Lo scopo del presente lavoro è quello di ottenere materiali che mostrino una transizione magnetica regolabile nell'intervallo di temperature 290-350 K con un'ampia variazione della magnetizzazione, favorendo così la possibilità di realizzare generatori in grado di recuperare il calore di scarto a temperature inferiori a 100°C per generare energia elettrica da piccole differenze di temperatura. Sulla base della ricerca bibliografica per questo studio si è quindi scelta una stessa famiglia di HEA, i.e FeCoAlNi-Cr, con diverso rapporto fra Ni/Cr e due diversi metodi di sintesi: SPS e alligazione meccanica. Dai risultati emerge come non solo la composizione chimica ma anche il metodo di sintesi scelto possa influenzare la temperatura di transizione magnetica. Se da un lato alligazione meccanica offre vantaggi come l'estensione della solubilità allo sta-

to solido in sistemi non miscibili, processi a temperatura ambiente e riduzione della segregazione chimica, dall'altro determina la formazione di strutture fortemente amorfe e instabili termodinamicamente. Sicuramente anche a formazione di sistemi bifasici rende complessa la comprensione di quale sia il meccanismo predominante nella determinazione della temperatura di transizione magnetica. In quest'ottica quindi una più approfondita indagine della frazione di una fase rispetto all'altra potrebbe aiutare in tale comprensione. Sviluppi futuri riguarderanno quindi non solo l'uso di tecniche di indagine per quantificare le fasi ma anche un'ulteriore variazione del rapporto Ni/Cr e della temperatura di trattamento al fine di ottenere una lega con transizione fra 290-350 K visto che le leghe fin ora indagate risultano avere transizione in un range leggermente inferiore.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Borkar, *Acta Mater.* 116 (2023)
- [2] J.Cieslak *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018)
- [3] Colombini et al., *Materials Chemistry and Physics* 210 (2018)
- [4] E. Dastanpour, et al., *Journal of Alloys and Compounds* 939 (2023)
- [5] D. Dzekan, et al., *APL Mater.* 9 (2021)
- [6] J. Duan, *Sci China Materials* 66 (2023)
- [7] T. A. Edison, *Pyromagnetic Generator*, US-Pat. 476983 A, 1892
- [8] European Commission, *Report on Critical Raw Materials in the Circular Economy*, 2018
- [9] V. Franco, et al., *Progr. Mater. Science* 93 (2018)
- [10] F. Gong et al., *Acta Materialia* 256 (2023)
- [11] M. Gueltig, et al., *Adv. Energy Mater.* 7 (2017)
- [12] W. Ji et al., *Intermetallics* 56 (2015)
- [13] C. Jung *Acta Materialia* 171 (2019)
- [14] Y.F. Kao *Journal of Alloys and Compounds* 488 (2009)
- [15] P. Kumari, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 554 (2022)
- [16] S.R.Larsen et al., *Journal of Alloys and Compounds* 861 (2021)
- [17] J.Y. Law, V. Franco, *Journal of Materials Research* (2022)
- [18] C.M. Lin and H.L. Tsai, *Mater. Chem. Phys.* 128 (2011)
- [19] Y.Ma et al., *Adv. Mater* 33 (2021)
- [20] P. Martin et al., *Metallurgical and Materials Transactions A* 52A (2021)
- [21] N.A. Morley et al., *Scientific Reports* (2020)
- [22] Munitz et al., *Journal of Alloys and Compounds* 683 (2016)
- [23] Perrin, *JOM The Minerals, Metals & Materials Society* (2017)
- [24] E.J. Pickering et al., *Mater Sci. Eng A* 645 (2015)
- [25] E.J. Pickering et al., *Scr. Mater.* 113 (2016)
- [26] V. Shivam et al., *Journal of Alloys and Compounds* 832 (2020)
- [27] V. Srivastava, et al., *Adv. Energy Mater.* 1 (2010)
- [28] N. Tesla, *Pyromagneto Electric Generator*, US-Pat. 0428057 A1, 1890
- [29] J.M. Torralba et al., *Powder Metall.* 62 (2019)
- [30] S.Uporov, *Intermetallics* 83 (2017)
- [31] T. Yang et al., *Mater. Sci. Eng* 648 (2015)
- [32] Y.F. Ye, *Mater. Today* 19 (2016)
- [33] C. Zhao, *J. Mater Sci Tech* 73 (2021)
- [34] Q. Zhang et al., *J. Alloy. Comp* 693 (2017)
- [35] K. Zhang *J. Alloy. Compound* 502 (2010)

At least 70% of all energy produced by humanity is dissipated as heat, therefore the development of new technologies to catch thermal energy for converting into reusable energy is essential to promote the transition towards a circular and sustainable economy. Thermomagnetic generators (Thermo-Magnetic power Generators TMG) are environmentally friendly energy conversion systems capable to address this challenge. The aim of this work is the development of advanced materials that can be exploited as active elements for heat harvesting and small-scale electricity production. Among the available materials, research has been focused on High Entropy Alloys (HEA) thanks to their peculiar properties. The developed HEAs are rare earth-free thus containing non-critical, easily accessible and recyclable 3d transition metals, such as Fe, Ni and Mn. Starting from the HEA of equimolar composition FeCoNiCrAl, the stoichiometry of the elements Ni e Cr was modified in order to evaluate the effect of the compositional changing with the transition temperature. The HEAs were obtained both by mechanical alloying and by FAST sintering (Field Assisted Sintering Technologies). The obtained compositions were studied using structural, microstructural analyzes and magnetic characterization techniques. Thermal treatments were performed to modify the crystallographic and magnetic structure and the degree of atomic order. The result leads to the identification of important considerations on the relationship between microstructure and magnetic properties.

KEYWORDS: HEA, MAGNETIC PROPERTIES, TRANSITION TEMPERATURE, MICROSTRUCTURE

[TORNA ALL'INDICE >](#)