

سنتز و مشخصه یابی آلیاژهای آنترپی بالای W-Mo-Cr-Ti-Al

حامد ناصرزشکی^۱، علیرضا کیانی‌رشید، جلیل وحدتی‌خاکی

خراسان، مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه متالورژی و مواد

چکیده

در این پژوهش در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al، آلیاژ با نسبت اتمی یکسان $(W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20})$ و آلیاژ با نسبت بالای عناصر دیرگداز $(W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10})$ به روش ذوب قوسی در خلاء سنتز شدند. در ادامه فازهای پایدار، ریزساختار، چگالی و سختی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آنالیز فازی نمونه‌ها نشان می‌دهد که فاز محلول جامد با ساختار بلوری BCC به عنوان فاز اصلی در هر دو آلیاژ تشکیل شده است. هر دو آلیاژ دارای ریزساختار معمول دندریتی می‌باشند که مناطق بین دندریتی غنی از عناصر سبک و با نقطه ذوب پایین‌تر می‌باشد با این حال میزان جدایش در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ مشهودتر است. افزایش سختی اندازه‌گیری شده در مقایسه با سختی متوسط حاکی از تاثیر استحکام‌دهی محلول جامد دارد. هرچند مقدار سختی در دو آلیاژ اختلاف چندانی ندارد با این حال به دلیل چگالی پایین‌تر آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ ، نسبت سختی به چگالی در این آلیاژ بسیار بالاتر بوده و از دیدگاه کاربردی مناسب‌تر می‌باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژهای آنترپی بالا، فاز محلول جامد، ساختار دندریتی، چگالی، سختی.

¹ h.naserzoshki@mail.um.ac.ir

مقدمه

در سال های اخیر سیستم های آلیاژی که شامل حداقل پنج عنصر فلزی اصلی با نسبت های اتمی تقریباً یکسان بوده و قابلیت تشکیل محلول جامد را دارا می باشند، معرفی شده است. این سیستم های آلیاژی تحت عنوان آلیاژهای آنتروپی بالا^۱ (HEAs) شناخته می شود. دلیل اصلی این نامگذاری، آنتروپی اختلاط بالای این آلیاژها می باشد. آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا^۲ (RHEAs) نیز دسته از آلیاژهای آنتروپی بالا می باشند که عناصر اصلی ترکیب آنها فلزات دیرگداز است [۱-۳].

اولین گزارش ها در زمینه آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا توسط سنکاو و همکارانش [۴] در سال ۲۰۱۱ منتشر شد که در آن ساختار بلوری، ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژهای $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ و $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ مورد بررسی قرار گرفت. هر دو آلیاژ به صورت محلول جامد دارای ساختار بلوری BCC می باشند. اگرچه آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا بر پایه فلزات دیرگداز استحکام و سختی بالایی در دماهای بالا از خود نشان می دهند، با این حال به دلیل مشکلاتی همچون: چگالی بالا (به طور مثال در مورد دو آلیاژ ذکر شده به ترتیب $13/75 \text{ g/cm}^3$ و $12/35 \text{ g/cm}^3$) و مقاومت به اکسیداسیون ضعیف در دماهای بالا، در سال های اخیر فعالیت های پژوهشی متعددی جهت بهبود خواص و کاهش مشکلات این دسته از آلیاژها صورت گرفته است [۵-۷]. افزودن یا جایگزینی عناصر سبک تر و یا عناصر با مقاومت به اکسیداسیون بیشتر همچون تیتانیم، آلومینیم و کروم یکی از مهمترین راهکارهای انجام شده توسط پژوهشگران بوده است [۸،۹]. در پژوهش حاضر سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al، به عنوان آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا با چگالی پایین تر انتخاب شد. در این سیستم آلیاژی، آلیاژهای با نسبت اتمی یکسان $(W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20})$ و آلیاژ با مقدار زیاد عناصر دیرگداز سنگین تر $(W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10})$ به روش ذوب قوسی تحت خلاء^۳ (VAM) سنتز شدند. در ادامه فازهای پایدار، ریزساختار، چگالی و سختی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

روش تحقیق

مواد و سنتز

دو آلیاژ آنتروپی بالای الف- آلیاژ $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ با درصد بالای عناصر دیرگداز و درصد پایین عناصر دیگر و ب- آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ با نسبت اتمی یکسان عناصر در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al انتخاب شدند.

¹ High-Entropy Alloys² Refractory High-Entropy Alloys³ Vacuum Arc Melting

برخی از خواص عناصر مورد استفاده در این سیستم آلیاژی در جدول (۱) گزارش شده است [۱۰-۱۳]. جدول (۲) نیز چگالی و پارامترهای Ω و δ را در آلیاژ با نسبت اتمی یکسان در مقایسه با آلیاژ با درصد بالای فلزات دیرگداز نشان می دهد. پارامتر Ω بیان کننده نسبت آنتروپی اختلاط به آنتالپی اختلاط و همچنین پارامتر δ نشان دهنده اعوجاج شبکه ناشی از اختلاف اندازه های اتمی است. چگالی آلیاژ (ρ) با استفاده از رابطه (۱) بدست می آید. در این رابطه ρ_i ، A_i ، x_i به ترتیب کسر مولی، جرم مولی، چگالی عنصر i ام و ρ چگالی آلیاژ می باشد [۱۴-۱۵].

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n x_i A_i}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i A_i}{\rho_i}} \quad (1)$$

پس از تعیین ترکیب آلیاژها، پودرهای مواد اولیه به مدت ۵ دقیقه در آسیای گلوله ای مخلوط شده و سپس به صورت قرص پرس شدند. در ادامه قرص های تهیه شده در بوته ای از آلیاژ مس-برلیوم با سیستم آبگرد به روش ذوب قوسی در خلاء، ذوب و ریخته گری شدند. همچنین جهت حذف اکسیژن و نیتروژن باقیمانده در محفظه خلاء، از فلز تیتانیم با خلوص بالا استفاده شد. به منظور رسیدن به توزیع همگن عناصر در آلیاژ، هر آلیاژ چهار مرتبه ذوب مجدد شده و در نهایت نمونه های پولکی شکل با ابعاد تقریبی $20 \times 20 \times 8$ میلیمتر بدست آمد.

مشخصه یابی

بررسی فازها و ساختار بلوری با استفاده از آزمون پراش اشعه X (XRD, EXPLORER GNR) با اشعه $\text{Cu } K\alpha$ و در گستره $2\theta = 20^\circ - 90^\circ$ با گام 0.01° و سرعت $1^\circ/\text{s}$ انجام گرفت. الگوهای بدست آمده نیز توسط نرم افزار PANalytical X'Pert High Score شناسایی و همزمان با کارت های استاندارد JCPDS موجود در بانک اطلاعاتی نرم افزار مقایسه شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1450VP) مجهز به آشکارسازهای الکترون برگشتی (Back Scatter Electron, BSE) و طیف سنج تفکیک انرژی اشعه X (Energy-Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS) نیز جهت بررسی ریزساختار و آنالیز عنصری نمونه ها استفاده شد. میکروسختی نمونه ها نیز به کمک میکروسختی سنج ویکرز (Buehler) تحت بار ۵۰۰ گرم و مدت زمان ۲۰ ثانیه انجام گرفت.

نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای XRD آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا $\text{W}_{35}\text{Mo}_{35}\text{Cr}_{10}\text{Ti}_{10}\text{Al}_{10}$ و $\text{W}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Al}_{20}$ سنتر شده به روش VAM را نشان می دهد. در هر دو نمونه، فاز محلول جامد با ساختار BCC (نزدیک به الگوی تنگستن و مولیبدن) به عنوان فاز اصلی تشکیل شده است. اندازه پارامتر

شبکه فاز BCC به ترتیب ۳,۱۵۶ و ۳,۱۴۴ آنگسترم بدست آمد که نزدیک به اندازه پارامتر شبکه مولبدن و تنگستن (جدول ۱) می باشد. با این حال در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ علاوه بر فاز BCC، مقدار کمی فاز لایه منطبق بر ترکیب بین فلزی Cr_2Ti (JCPDS card no.00-049-1716) نیز به عنوان فاز فرعی مشاهده می شود.

ریزساختار آلیاژهای مورد مطالعه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (الکترون های برگشتی) در شکل (۲) نشان داده شده است. هر دو تصویر یک ریزساختار دندریتی متداول شامل مناطق دندریتی (Dendritic regions) و بین دندریتی (Inter-dendritic regions) ناشی از جدایش عناصر را نشان می دهد. آنالیز EDS نمونه ها (جدول ۳) نشان می دهد که داخل دندریت ها غنی از عناصر سنگین تر با نقطه ذوب بالاتر همچون تنگستن و مولبدن و مناطق بین دندریتی غنی از سایر عناصر (کروم، تیتانیم و آلومینیم) است. از آنجایی که درصد عناصر سبک تر در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ بیشتر است لذا میزان جدایش نیز در این آلیاژ بیشتر مشاهده می شود. مقدار سختی متوسط برای آلیاژهای $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ به ترتیب ۲۰۰ HV و ۱۴۵ HV محاسبه شد. با این حال سختی اندازه گیری شده در این دو آلیاژ به ترتیب ۶۵۷ HV و ۷۱۰ HV بدست آمد. سختی متوسط محاسبه شده در آلیاژهای آنتروپی بالا با استفاده از قانون مخلوط ها (رابطه ۲) محاسبه شده است [۱۵،۱۶].

$$H_{v\text{ cal}} = \sum x_i H_{vi} \quad (2)$$

مقادیر سختی اندازه گیری شده نمونه ها اختلاف زیادی با مقادیر سختی محاسبه شده از قانون مخلوط ها (متوسط اندازه سختی عناصر تشکیل شده آلیاژ) دارد. این افزایش زیاد در مقادیر سختی می تواند در اثر استحکام دهی ناشی از تشکیل محلول جامد باشد [۱۷،۱۸]. از طرف دیگر اختلاف سختی متوسط و سختی اندازه گیری شده در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ بسیار بیشتر است. از این رو نقش استحکام دهی محلول جامد در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ بیشتر است. استحکام دهی محلول جامد رابطه مستقیمی با اختلاف اندازه اتمی عناصر دارد. اختلاف اندازه اتمی مطابق جدول (۲) در آلیاژهای $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ به ترتیب ۳,۸ و ۵,۶ درصد بدست آمد. از این رو اختلاف بیشتر در سختی می تواند ناشی از نقش بیشتر استحکام دهی محلول جامد در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ باشد.

یکی از محدودیت های مهم کاربردی آلیاژهای دیرگداز، چگالی بالای این آلیاژها می باشد. از اینرو مقایسه نسبت سختی به چگالی در آلیاژهای بررسی شده از دیدگاه کاربردی موثرتر است. هر چند سختی این دو آلیاژ اختلاف زیادی ندارند با این حال چگالی آلیاژ $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ ($12,1 \text{ g/cm}^3$) بسیار بیشتر از آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ ($8,7 \text{ g/cm}^3$) است. نسبت سختی به چگالی در آلیاژهای $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ (آلیاژ ۱) و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ (آلیاژ ۲) به ترتیب ۵۴۲ و $816 \text{ MPa.cm}^3/\text{g}$

بدست آمد. از این رو آلیاژ دیرگداز آنتروپی بالا $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ علاوه بر چگالی پایین تر، نسبت سختی به چگالی بالاتری داشته و از دیدگاه کاربردی مناسب تر می باشد. شکل (۴) به وضوح اختلاف سختی و نسبت چگالی/سختی را در آلیاژهای مورد مطالعه نشان می دهد.

نتیجه گیری

- ۱- آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al به روش VAM با موفقیت سنتر و ارزیابی شدند.
- ۲- آنالیز فازی هر دو آلیاژ، تشکیل فاز محلول جامد با ساختار BCC را به عنوان فاز اصلی تایید می کند.
- ۳- آلیاژهای سنتر شده ریزساختاری دندریتی دارد که داخل دندریت ها غنی از عناصر سنگین تر با نقطه ذوب بالاتر همچون تنگستن و مولیبدن و مناطق بین دندریتی غنی از عناصر کروم، تیتانیم و آلومینیم است.
- ۴- میزان جدایش فازی در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ بیشتر مشاهده می شود.
- ۵- در آلیاژهای $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ ، سختی اندازه گیری شده به ترتیب HV ۶۵۷ و HV ۷۱۰ می باشد. هرچند مقدار سختی اختلاف چندانی ندارد ولی نسبت سختی به چگالی به ترتیب ۵۴۲ و $816 \text{ MPa.cm}^3/\text{g}$ بدست آمد. از این رو آلیاژ دیرگداز آنتروپی بالا $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ به دلیل نسبت سختی به چگالی بالاتر، از دیدگاه کاربردی مناسب تر می باشد.
- ۶- مقدار سختی اندازه گیری شده از سختی متوسط بسیار بیشتر است (به ویژه در آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$). این امر ناشی از استحکام دهی در نتیجه تشکیل فاز محلول جامد می باشد.

مراجع

- [1] X. Yang, Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys", Mater. Chem. Phys., 2012, 132, 233–238.
- [2] D.J.M. King, S.C. Middleburgh, A.G. McGregor, M.B. Cortie, "Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys", Acta Mater., 2016, 104, 172–179.
- [3] Yan Long, Xiaobiao Liang, Kai Su, Haiyan Peng, Xiaozhen Li, "A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties", J. Alloys Compd., 2019, 780, 607–617.
- [4] O.N. Senkov, C.F. Woodward, "Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy", Mater. Sci. Eng. A., 2011, 529, 311–320.
- [5] Z.D. Han, H.W. Luan, X. Liu, N. Chen, X.Y. Li, Y. Shao, K.F. Yao, "Microstructures and mechanical properties of $Ti_xNbMoTaW$ refractory high-entropy alloys", Mater. Sci. Eng. A., 2018.

- [6] B.Gorr, F. Mueller, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, H.Chen, A.Kauffmann, M.Heilmaier, "High-Temperature Oxidation Behavior of Refractory High-Entropy Alloys: Effect of Alloy Composition", *Oxid. Met.*, 2017, 8, 339–349.
- [7] Yuan-kui CAO, Yong LIU, Bin LIU, Wei-dong ZHANG, Jia-wen WANG, Meng DU, "Effects of Al and Mo on high temperature oxidation behavior of refractory high entropy alloys", *Trans. Nonferrous Met. Soc.*, 2019, China. 29, 1476–1483..
- [8] X. Yang, Y. Zhang, P.K. Liaw, "Microstructure and Compressive Properties of NbTiVTaAlx High Entropy Alloys", *Procedia Eng.* 36 (2012) 292–298.
- [9] O.N.Senkov, S.V.Senkova, C. Woodward, "Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys", *Acta Mater.*, 2014, 68, 214–228.
- [10] A. Poulia, E. Georgatis, A. Lekatou, A.E. Karantzalis, "Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2016 57, 50–63.
- [11] H.W. Yao, J.W. Qiao, M.C. Gao, J.A. Hawk, S.G. Ma, H.F. Zhou, Y. Zhang, NbTaV-(Ti,W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling, *Mater. Sci. Eng. A.*, 2016 674, 203–211.
- [12] <http://periodictable.com/Properties>, (n.d.).
- [13] M. C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S. M. Guo, "Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr", *Metall. Mater. Trans. A.*, 2016, 47, 3333–3345.
- [14] 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, 698–706.
- [15] Chun-MingLin, Chien-Chang Juan, Chia-Hsiu Chang, Che-Wei Tsai, Jien-Wei Yeh, "Effect of Al addition on mechanical properties and microstructure of refractory AlxHfNbTaTiZr alloys", *J. Alloys Compd.*, 2015, 624, 100–107.
- [16] M. C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S. M. Guo, "Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr", *Metall. Mater. Trans. A.*, 2016, 47, 3333–3345.
- [17] S.P. Wang, J. Xu, "(TiZrNbTa)-Mo high-entropy alloys: Dependence of microstructure and mechanical properties on Mo concentration and modeling of solid solution strengthening", *Intermetallics.*, 2018, 95, 59–72.
- [18] W. Zhang, P.K. Liaw, Y. Zhang, "A novel low-activation VCrFeTaxWx (x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 1) high-entropy alloys with excellent heat-softening resistance", *Entropy.*, 2018, 20.

جدول ۱- مشخصات فلزات مورد استفاده در سیستم W-Mo-Cr-Ti-Al.

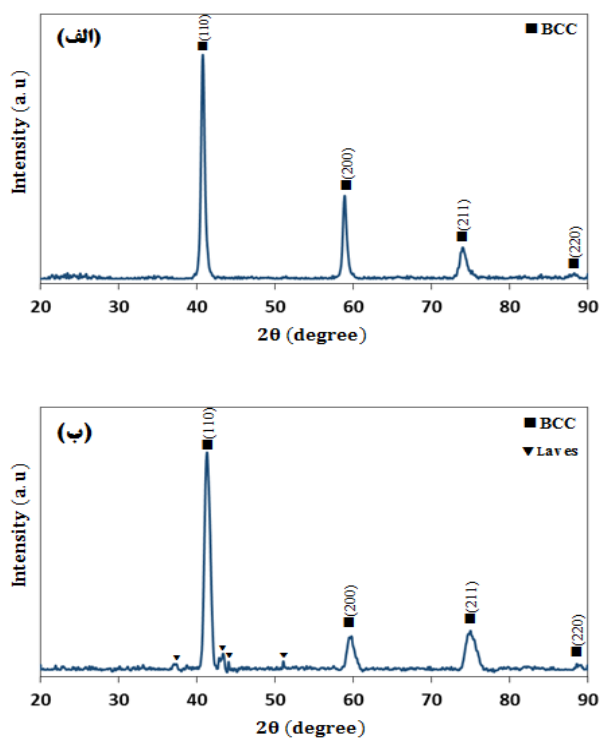
چگالی (g/cm ³)	دمای ذوب (°C)	ثابت شبکه (Å)	سختی ویکرز (kg/mm ²)	ساختار بلوری
۱۹,۳	۳۴۲۲	۳,۱۶۵	۳۵۰	BCC تنگستن
۱۰,۲	۲۶۲۳	۳,۱۴۷	۱۵۶	BCC مولیبدن
۷,۲	۱۹۰۷	۲,۸۸۴	۱۰۸	BCC کروم
۴,۵	۱۶۶۸	۳,۲۷۶	۹۹	HCP/BCC تیتانیم
۲,۷	۶۶۰	۴,۰۴۶	۱۷	FCC آلومینیم

جدول ۲- مقادیر چگالی، پارامتر Ω و δ در آلیاژهای مورد مطالعه.

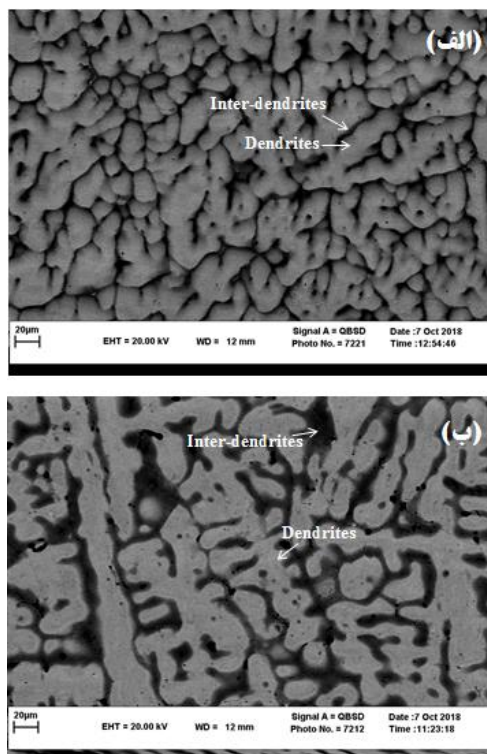
ترکیب آلیاژ	کد آلیاژ	چگالی (g/cm ³)	Ω	δ (%)
W ₃₅ Mo ₃₅ Cr ₁₀ Ti ₁₀ Al ₁₀	آلیاژ ۱	۱۲,۱	۸,۱	۳,۸
W ₂₀ Mo ₂₀ Cr ₂₀ Ti ₂₀ Al ₂₀	آلیاژ ۲	۸,۷	۳,۱	۵,۶

جدول ۳- ترکیب شیمیایی (برحسب درصد اتمی) مناطق دندریتی و بین دندریتی در آلیاژهای سنتز شده.

Al	Ti	Cr	Mo	W	
۲,۱۷	۳,۰۱	۵,۳۱	۴۲,۱۷	۴۷,۳۴	آلیاژ ۱ دندریتی
۲۱,۵۸	۲۰,۲۷	۱۸,۷۱	۲۵,۲۸	۱۴,۱۶	بین دندریتی
۱۰,۴۱	۱۱,۳۳	۱۴,۶۴	۲۹,۸۴	۳۳,۷۸	آلیاژ ۲ دندریتی
۲۴,۳۰	۲۵,۳۳	۲۵,۵۰	۱۸,۶۰	۶,۲۷	بین دندریتی

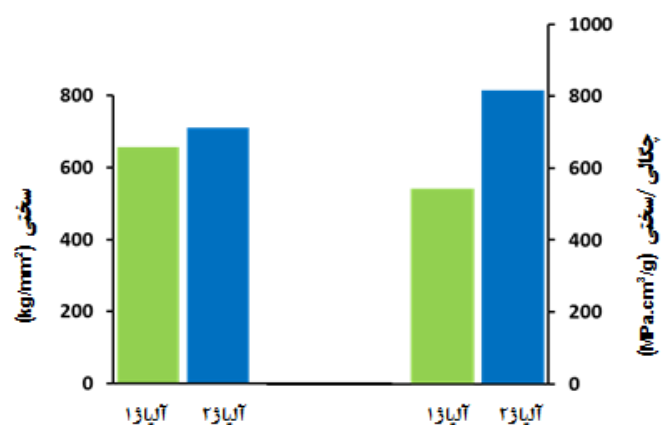


شکل ۱- الگوی های XRD: الف- آلیاژ $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و ب- آلیاژ $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$.



شکل ۲- تصاویر SEM-BSE ریزساختار: الف- آلیاژ $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ و ب- آلیاژ

$W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$



شکل ۳- مقایسه سختی و نسبت سختی به چگالی در آلیاژهای $W_{35}Mo_{35}Cr_{10}Ti_{10}Al_{10}$ (آلیاژ ۱) و $W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ (آلیاژ ۲).

