



مقاله پژوهشی:

بررسی ریزساختار و آنالیز فازی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi
ساخته شده با کوره خلا القایی

سپهر پورمرادکلپبر^{۱*}، حمید خرسند^۲

۱- دانشجو دکتری، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

* نویسنده مکاتبه کننده: Email: sepehr.pourmoradkaleybar@email.kntu.ac.ir

چکیده:

در این پژوهش آلیاژ آنتروپی بالای CoCuFeMnNi با استفاده از کوره VIM ساخته شد. در ادامه جهت شناسایی دماهای تحول این آلیاژ آنتروپی بالا، آنالیز حرارتی DSC از آن گرفته شد که نتایج به دست آمده از این آنالیز حاکی از تغییر گرما در دماهای ۵۶۶، ۸۹۱ و ۱۰۶۴ درجه سانتی‌گراد بود. برای بررسی تغییرات گرمایی بر مبنای ریزساختار، نمونه‌هایی از آلیاژ آنتروپی بالا نام برده در دماهای مشخصه از آنالیز DSC حرارت داده سپس در آب سریع خنک شدند. هدف از این کار تثبیت ریزساختار در حین عملیات حرارتی است. سپس نمونه‌های سریع خنک شده با استفاده از آنالیز XRD مورد ارزیابی فازی قرار گرفتند. نتایج آنالیز فازی نشان داد که نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دمای ۵۶۶ درجه سانتی‌گراد حاوی فاز جدیدی هستند که رسوب کرده و با افزایش دما تا ۱۰۶۴ درجه سانتی‌گراد شروع به انحلال در فاز اصلی نموده‌اند. در این راستا نمونه‌های فوق با استفاده از میکروسکوپ نوری و SEM به ترتیب تحت بررسی متالوگرافی، آنالیز ریزساختار و ارزیابی عنصری قرار گرفتند. تصاویر و نتایج بدست آمده نشان داد که با افزایش دمای عملیات حرارتی، نفوذ مس از فازهای دندریتی (فاز غنی از مس) به زمینه افزایش یافته و در نتیجه کسر فازهای دندریتی کم‌تر شده‌اند که در دمای ۱۰۶۴ درجه سانتی‌گراد این موضوع مشهودتر است.

تاریخ دریافت: ۰۱ خرداد ۱۴۰۳

تاریخ بازنگری: ۱۶ مرداد ۱۴۰۳

تاریخ پذیرش: ۰۴ شهریور ۱۴۰۳

واژه‌های کلیدی:

آلیاژ آنتروپی بالا
 CoCuFeMnNi
عملیات حرارتی،
ریزساختار،
آنالیز فازی،
کوره خلا القایی.

ارجاع به این مقاله:

سپهر پورمرادکلپبر، حمید خرسند، بررسی ریزساختار و آنالیز فازی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi ساخته شده با کوره خلا القایی، پژوهش‌نامه ریخته‌گری، پاییز و زمستان ۱۴۰۳، جلد ۸، شماره ۲، صفحات ۱۱۷-۱۲۴.

شناسه دیجیتال: (DOI): 10.22034/frj.2024.458524.1195

۱- مقدمه

با پیشرفت علم و توسعه صنعتی در جهان، خلق مواد با ترکیباتی متفاوت برای بهینه‌سازی خواص و ویژگی‌های مورد نیاز، از اهمیت بالایی برخوردار شده است. ساخت آلیاژهایی جدید مانند آلیاژهای آنتروپی بالا باعث شده تا خواص قابل توجه و مورد نیاز در صنایع مختلف تا حد قابل توجهی بهبود یابد. آلیاژهای آنتروپی بالا به دلیل نو ظهور بودن، ابعاد مختلفی از خواص و رفتارشان مجهول بوده لذا بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آن‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است؛ از این رو بررسی و مطالعه خواص و ویژگی‌های آن‌ها مورد توجه محققین و پژوهشگران مختلف در سرتاسر جهان قرار گرفته است [۱].

به طور کلی آلیاژهای آنتروپی بالا شامل مجموعه‌ای از عناصر مختلف با مقادیر اتمی یکسان هستند که یک سیستم آلیاژی با بیش‌ترین مقدار آنتروپی وضعیتی نسبت به سایر حالات را بوجود آورند. اجزای تشکیل دهنده آلیاژهای مذکور معمولاً سه تا شش عنصر اما بهینه‌ترین نوع ترکیب حاوی است [۲، ۳]. آلیاژهای آنتروپی بالا برخلاف سایر آلیاژهای محلول جامد، اغلب از قانون هیوم-روتی پیروی نمی‌کنند و قاعده خاص خود را دارند. معمولاً ترکیبات آلیاژهای آنتروپی بالا براساس مقدار آنتالپی انحلال، آنتروپی اختلاط و اختلاف الکترونگاتیویتی انتخاب می‌شوند. عناصری مانند آهن، نیکل، کروم و کبالت در یک ناحیه آلیاژی مشخصی از این قاعده قرار دارند که نسبت به سایر فلزات

تعیین شده از آنالیز حرارتی به بررسی ریزساختار و تغییر ترکیب شیمیایی آنها پرداخته شد؛ سپس با بررسی نتایج حاصل از آنالیز پراش اشعه ایکس در دماهای تعیین شده به بررسی تغییرات فازی رخ داده آلیاژ آنتروپی بالا مذکور نسبت به دمای محیط پرداخته شد.

۲- روش تحقیق

برای ساخت شمش آلیاژ آنتروپی بالای ابتدا عناصر فلزی کبالت، مس، آهن، منگنز و نیکل با خلوص زیاد و بر مبنای تهیه یک کیلوگرم شمش آلیاژی طبق جدول ۱ تهیه شد. برای ریخته‌گری این آلیاژ از روش VIM (ذوب القایی تحت خلا) استفاده شد. یکی از ویژگی‌های اصلی کوره القایی ایجاد جریان گردابی بر مذاب اجزای آلیاژ در اثر میدان الکتریکی است. این ویژگی باعث یکنواختی بیشتر ترکیب شیمیایی در کل آلیاژ می‌شود. پارامترهای فرایند ذوب القایی در این پژوهش شامل توان ۳۰ kW، فرکانس ۱۰ kHz، زمان نگهداری تحت جریان گردابی ۳۰ دقیقه و خلا 10^{-5} mbar تعیین شد. قالب استفاده شده در این ریخته‌گری از نوع ماسه‌ای CO₂ با ظرفیت حجمی $10 \times 10 \times 1$ cm³ است. با توجه به اینکه دمای مذاب حین ریخته‌گری نزدیک به ۱۶۰۰ °C است لذا از قالب فلزی نمی‌توان استفاده نمود.

بعد از تهیه شمش آلیاژ آنتروپی بالا از آن نمونه‌هایی جهت آنالیزهای فازی پراش اشعه ایکس^۳ و عنصری^۴ در ابعاد $10 \times 10 \times 5$ mm³ تهیه شد صورت گرفت. سپس نمونه‌ای به شکل استوانه‌ای به قطر ۳ mm و ارتفاع ۲ mm با استفاده از وایرکات جدا شد. از دستگاه آنالیز حرارتی همزمان^۵ با نشان تجاری NETZSCH برای آنالیز حرارتی استفاده شد. پارامترهای تعیین شده برای آنالیز حرارتی مذکور شامل نرخ دمایی ۱۰ °C/min، اتمسفر نیتروژن و دمای نهایی ۱۴۰۰ °C است. عملکرد و پارامترهای آنالیز دستگاه بر مبنای استاندارد ASTM E793 تعیین شده است [۱۲].

جهت بررسی تغییرات فازی در دماهای استحاله، نمونه‌هایی با ابعاد $10 \times 10 \times 5$ mm از شمش آلیاژی جدا شد. سپس در کوره المنتی براساس دماهای تعیین شده در آنالیز حرارتی به مدت یک ساعت نگهداری سپس در آب سریع خنک^۶ شد. جهت ارزیابی فازی نمونه‌های سریع خنک شده از دستگاه XRD مدل PW1730 فیلیپس استفاده شد. زاویه پراش بین بازه ۱۰ تا ۹۰ درجه و دماهای آنالیز از نقاط دمایی عطف در آنالیز حرارتی مشخص شد. سپس نمونه‌های سریع خنک شده با محلول

از اولویت بیشتری جهت آلیاژ شدن به صورت نفوذ جانشین برخوردارند. در صورت نیاز به آلیاژ نمودن سایر عناصر فلزی مانند مس که انتالپی انحلال بالایی (نسبت با سایر فلزات) دارند، بایستی از روش‌های ریخته‌گری غیرتعادلی و خاصی استفاده نمود [۱، ۲]. با طرح آلیاژهای آنتروپی بالا در سال ۲۰۰۴، طیف وسیعی از ترکیبات با عملکردهای مختلف بوجود آمدند. از پرتکرارترین ترکیبات در حال مطالعه، آلیاژ با ترکیب CoCuFeMnNi است که به دلیل وجود عناصری مانند مس، کبالت و نیکل در ترکیبش از مقاومت به حرارت بالایی برخوردار است.

آلیاژهای آنتروپی بالا در سال‌های اخیر به دو صورت مختلف از ترکیب شیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است؛ در بررسی‌های اولیه همانند سایر آلیاژهای آنتروپی بالا از ترکیب شیمیایی با درصد اتمی یکسان از اجزای سازنده آن استفاده شده ولی در مطالعات بعدی با تغییر دادن یکی از اجزا سازنده آن مانند مس و کبالت خواص ترکیب آلیاژی آنتروپی بالا مذکور مورد ارزیابی تحقیق قرار گرفت [۴-۶].

آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi غالباً با استفاده از روش‌های ریخته‌گری غیرتعادلی مانند VAR^۱ ساخته می‌شود. علت استفاده از روش‌های ریخته‌گری غیرتعادلی وجود اختلاف زیاد بین انتالپی اختلاط اجزای سازنده آلیاژ آنتروپی بالا است. در واقع با انجماد سریع مذاب از جدایش و عدم یکنواختی ترکیب شیمیایی آلیاژ جلوگیری می‌شود. با توجه به اختلاف زیاد بین انتالپی مس و سایر اجزای تشکیل دهنده آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi، روش VAR از اولویت بیشتری برخوردار است، زیرا این روش بیشترین نرخ سرمایش انجماد را بین سایر روش‌های ریخته‌گری دارا است. آلیاژ آنتروپی بالا مورد مطالعه به دلیل ساختار دوفازی FCC که دارد از چقرمگی و کرنش قابل-توجهی برخوردار بوده لذا با توجه به نقطه ذوب تئوری آن که ۱۳۵۲ °C محاسبه شده از دمای کاری بالایی نیز برخوردار است [۷-۱۰].

هدف از این پژوهش بررسی اثر ساخت آلیاژ آنتروپی بالا به روش VIM^۲ بر ریزساختار و فازهای موجود در دماهای بالا است. [۱۱]. بعد از تهیه شمش آلیاژ آنتروپی بالا از آن نمونه‌برداری‌هایی طبق استانداردهای مورد نیاز آنالیزها جهت صحت‌سنجی ساخت آلیاژ آنتروپی بالا مذکور تهیه شد. سپس آلیاژ آنتروپی بالا ساخته‌شده جهت بررسی در دماهای بالا تحت آنالیز حرارتی قرار گرفت. نتایج بدست‌آمده از آنالیز حرارتی نقاط بحرانی از تغییر گرما را تا نقطه ذوب گواهی می‌داد که با بررسی ریزساختار آن نقاط دمایی

⁴ Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

⁵ Simultaneous Thermal Analysis (STA)

⁶ Quenching

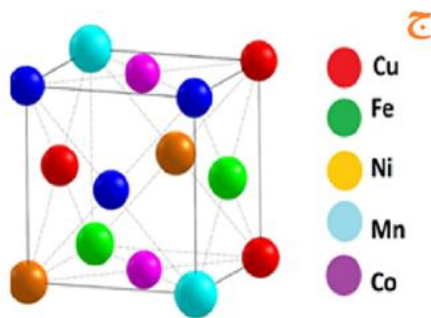
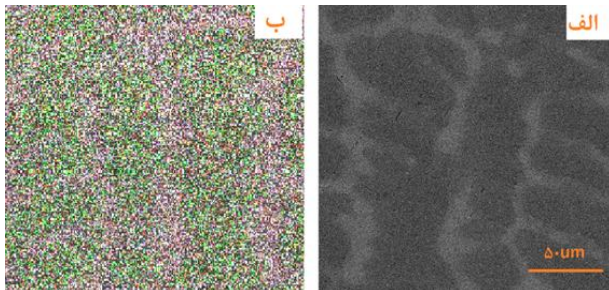
¹ Vacuum Arc Remelting

² Vacuum Induction Melting

³ X-Ray Diffraction (XRD)

جدول ۱- مشخصات عناصر مورد استفاده در آلیاژ آنتروپی بالای CoCuFeMnNi

| مشخصات | اجزا | Co | Fe | Ni | Cu | Mn |
|-----------|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| درصد وزنی | | ۲۰/۱۸۵ | ۱۹/۱۲۷ | ۲۰/۱۰۳ | ۲۱/۷۶۵ | ۱۸/۸۱۷ |
| خلوص % | | ۹۹/۹۴ | ۹۹/۹۲ | ۹۹/۹۷ | ۹۹/۹۹ | ۹۹/۹۷ |



شکل ۲- تصاویر SEM (الف) الکترون برگشتی، (ب) آنالیز عنصری کیفی Map و (ج) شماتیکی از ساختار شبکه سلولی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi

۳-۲- آنالیز حرارتی و فازی آلیاژی آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای مختلف

نتایج بدست آمده از آنالیز گرماسنجی افتراقی^۲ DSC مسیر جذب و رهاسازی انرژی گرمایی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi (در ۶ منطقه تحولی) در شکل ۳ مشخص شده است. با افزایش دما آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi تا ۵۶۶ °C در مسیر تحول گرمای واکنش کاملا گرمازا است که بعد از آن دما با نرخ نزولی بالایی گرماگیر می‌شود. شکل ۴ آنالیز فازی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. در سیستم آلیاژی سریع خنک شده از دمای ۵۶۶°C، یک سری فازهای فرعی بوجود آمده که قبل از پیک اصلی آلیاژ آنتروپی بالا مذکور در شکل ۴-ب با ستاره مشخص شده است. جوانه‌زنی و تشکیل این فاز از نوع تحولی گرمازا بوده و براساس تحلیل نتایج XRD فاز FeNi₃Co تشخیص داده شده که حاصل از رسوب در یکی از فازهای اصلی FCC است [۱۵، ۱۶].

حکاکی شیمیایی^۱ نایتال ۳٪ (۳٪ اسید نیتریک در حلال متانول) بعد از عملیات پرداخت سطحی (سنباده و صیقل کاری) متالوگرافی شد که به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ نوری صا ایران مدل IMM-420 و SEM VEGA\TESCAN-LMU به بررسی ریزساختار، آنالیز کمی و کیفی عنصری نواحی مختلف آن‌ها پرداخته شد.

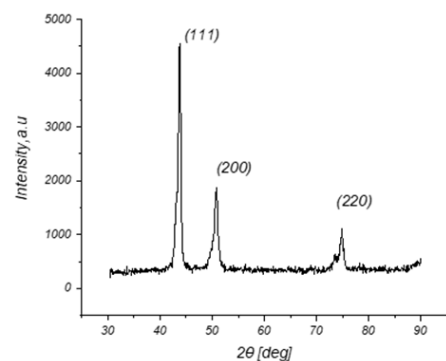
۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز اولیه فازی و عنصری آلیاژ آنتروپی بالا

CoCuFeMnNi ساخته شده

نتیجه بدست آمده از آنالیز XRD شمش آلیاژی آنتروپی بالا ریخته‌گری شده که در شکل ۱ مشاهده می‌شود حاکی از تشکیل آلیاژ دوفازی با ساختار FCC است که صفحات پراش کرده بر مبنای قانون پراش پراگ به ترتیب صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰) است. اولین صفحه پراش آلیاژ مذکور طبق نتیجه استخراج شده از نرم‌افزار Xpert High Score در زاویه $2\theta = 43/743$ رخ داده است.

آنالیز عنصری Map بدست آمده (شکل ۲ الف و ب) از کل ساختار آلیاژ آنتروپی بالا ساخته شده، دو فازی بودن و توزیع مناسب اجزای سازنده آن طبق منابع معتبر نشان می‌دهد که تصاویر آن در شکل ۲ مشاهده می‌شود. در راستای درک نحوه چینش اتمی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در ساختار شبکه سلولی FCC، شماتیکی از آن در شکل ۲ ج رسم شده است [۴، ۱۴].



شکل ۱- آنالیز فازی از پراش اشعه ایکس آلیاژی آنتروپی بالا CoCuFeMnNi

² Differential Scanning Calorimetry

¹ Etchant Solution

جدول ۲- اطلاعات آنالیز حرارتی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeNiMn ساخته شده

| مقدار | ΔH | (°C) | دما (T) | (mW/mg) | آنتالپی (H) |
|----------|--------------|------|---------|----------|-------------|
| ۰/۰۶۷۳۲ | ΔH_A | ۲۵ | T_0 | ۰ | H_0 |
| -۰/۲۲۵۶۲ | ΔH_B | ۵۶۶ | T_1 | ۰/۰۶۷۳۲ | H_1 |
| -۰/۲۰۲۱ | ΔH_C | ۸۱۷ | T_2 | -۰/۱۵۸۳ | H_2 |
| ۰/۳۲۸۷ | ΔH_D | ۸۹۱ | T_3 | -۰/۳۶۰۴ | H_3 |
| -۰/۹۴۰۱ | ΔH_F | ۱۰۶۴ | T_4 | -۰/۰۳۱۶۳ | H_4 |
| ۰/۷۱۳۴ | ΔH_G | ۱۱۲۰ | T_5 | -۰/۹۷۱۸ | H_5 |
| | | ۱۳۵۲ | T_6 | -۰/۲۵۸۳۳ | H_6 |

۳-۳- متالوگرافی و آنالیز ریزساختار

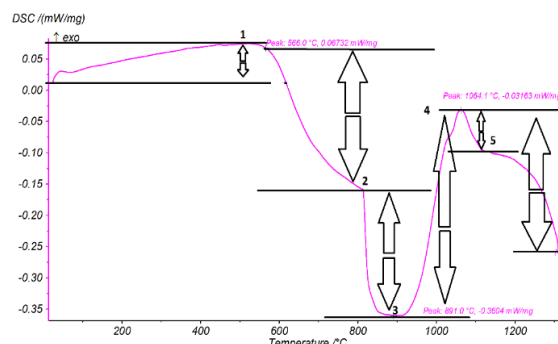
تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری بدست آمده از نمونه-های عملیات حرارتی شده آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeNiMn در شکل ۵ مشاهده می شود. جهت تثبیت ریزساختار در دماهای مشخصه حرارتی (آنالیز حرارتی DSC)، فرایند خنک کردن سریع صورت گرفت. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری نشان دهنده تشکیل دندریت های اولیه و ثانویه است که متاثر از روش ریخته گری VIM می باشد. باتوجه به اینکه انجماد در روش VIM در خلا بالا رخ می دهد، لذا مذاب در دمایی کمتر از حالت تعادلی خود منجمد شده و دندریت ها بر بازوهای یکدیگر شروع به جوانه زنی و رشد می نمایند. در فرایندهای ریخته گری به روش VAR در بازوی دندریت های ثانویه دندریت دیگری (بازوی کوچک) نیز رشد می کند که متاثر از سرعت بالای سرمایش در آن فرایند است [۱۹، ۲۰].

همانطور که در شکل ۶ و جدول ۳ مشاهده می شود فازهای دندریتی با افزایش دما تا 566°C مقدارشان نسبت به دمای محیط ۷۰ درصد رشد کرده و به مقدار ۸۰٪ رسیده است. این پدیده نشان می دهد که با افزایش دما تا 566°C فازهای دندریتی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeNiMn که به رنگ تیره در شکل ۵ مشخص هستند نسبت به جبهه مقابل یعنی زمینه (مناطق روشن) میزان عنصر مس بیشتری را در خود حل کرده اند. علت این پدیده کاهش آنتالپی اختلاط مس در فازهای دندریتی با افزایش دما تا 566°C است.

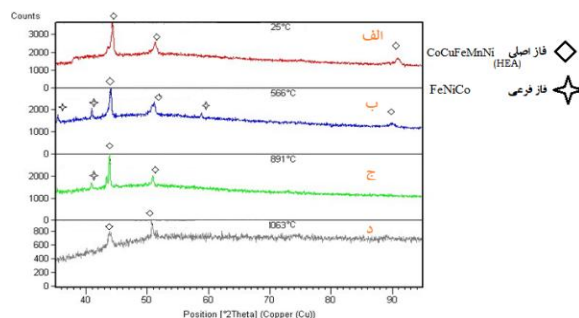
با افزایش دما از 566°C تا 891°C مقدار دندریت کاهش یافته اما نسبت به دمای محیط همچنان بیشتر است. شکل دندریت های ستونی در دمای 891°C نسبت به دمای 566°C نازک تر شده و رنگ آن ها نیز روشن تر گشته که این پدیده نشان دهنده تغییر غلظت ترکیب شیمیایی آن با تغییر دما است.

با افزایش دما از 566°C به 817°C افت شدیدی از گرما در منطقه ۲ نمودار شکل ۳ مشاهده می شود. افت شدید منحنی نمودار شکل ۳، گرماگیر بودن مسیر تحول را برای آلیاژ آنتروپی بالا در بازه دمایی 566°C تا 817°C را نشان می دهد. باتوجه به سقوط محور جذب انرژی گرمایی بین بازه دمایی 817°C تا 891°C ، آنالیز فازی در نقطه دمایی 891°C الی 566°C بوده، لذا بررسی فازی در نقطه ثابت دمایی 891°C صورت پذیرفت.

نتیجه آنالیز فازی آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi (شکل ۴-ج) در دمای 891°C نشان می دهد که فازهای خانواده FeNiCo در حال تجزیه شدن هستند و عرض پیک های اصلی در حال نازک شدن می باشند. این پدیده در واقع نشان دهنده شروع حرکت مرزدانه ها است. با افزایش دما به 1064°C روند تحول گرمایی سیستم آلیاژی مذکور گرمازا گشته و سیستم مقدار گرمای قابل ملاحظه ای را از خود آزاد نموده است که این تحول باتوجه به پهن شدن پیک ها در آن دما در شکل ۵-د حاکی از شروع فرایند حرارتی بازپخت (بازیابی و تبلور مجدد) و تجزیه دندریت ها می باشد. در واقع سیستم با افزایش دما شروع به تجزیه دندریت ها و تثبیت ریزساختار نموده سپس فرایند بازپخت رخ داده است. با افزایش دما تا 1352°C نمونه روند جذب انرژی جهت ذوب را به خود می گیرد. تمامی تغییرات کمی گرمایی در نمودار شکل ۳ در جدول ۲ ذکر شده است [۱۷، ۱۸].



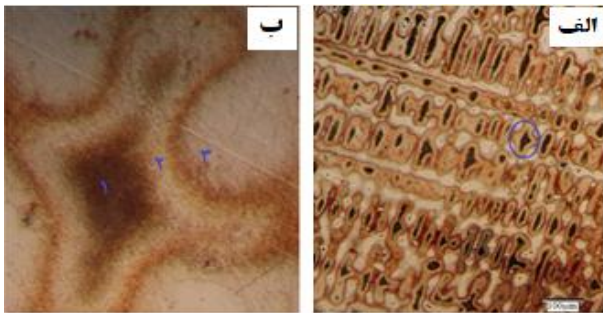
شکل ۳- نمودار آنالیز گرماسنجی افتراقی (DSC) آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi



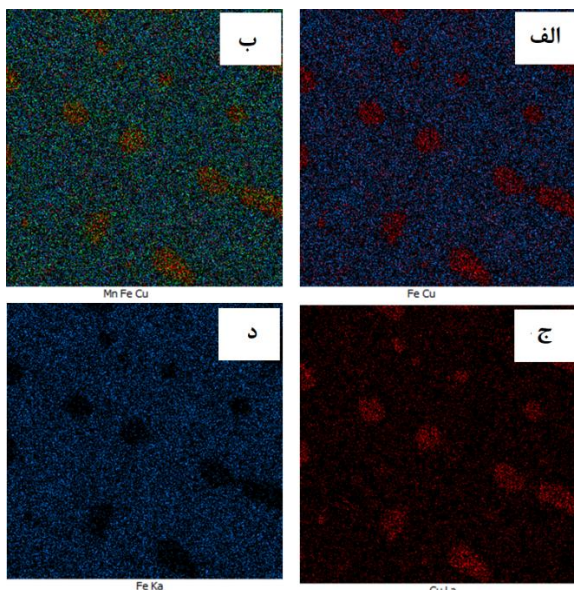
شکل ۴- آنالیز فازی نمونه های آلیاژی آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای: الف) ۲۵، ب) ۵۶۶، ج) ۸۹۱ و د) ۱۰۶۳ درجه سانتیگراد.

۱۰۶۴ °C تقریباً برابر شده و مقدار ۲۶٪ از آن فازهای میانی تجزیه شده دندریت هستند که در شکل ۷ منطقه ۲ مشخص شده است [۲۱، ۲۲].

تصاویر شکل ۸، آنالیز Map نمونه آلیاژ آنتروپی بالا عملیات حرارتی شده در دمای ۱۰۶۴ °C بوده که به ترتیب نشان‌دهنده توزیع عناصر الف) آهن و مس، ب) منگنز، آهن و مس، ج) مس و د) آهن است. با مقایسه شکل‌های ۷ و ۸ نحوه توزیع عناصر و نفوذ عنصر مس از (شکل ۷-ب، منطقه ۱) دندریت‌ها به لایه‌های میانی (شکل ۷-ب، منطقه ۲) و زمینه مشخص می‌شود.



شکل ۷- تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی الف) ۲۰۰ و ب) ۱۰۰۰ برابر نمونه عملیات حرارتی شده آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دمای ۱۰۶۴ °C.

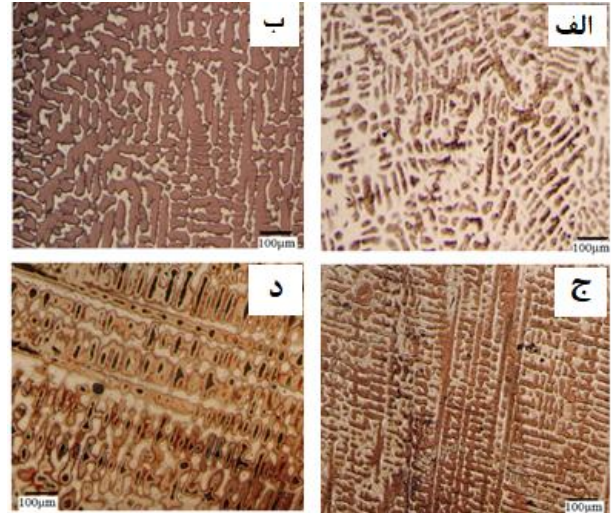


شکل ۸- تصاویر آنالیز عنصری Map از نمونه آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دمای عملیات حرارتی ۱۰۶۴ °C درجه سانتیگراد: الف) آهن و مس، ب) آهن، منگنز و مس، ج) مس و د) آهن.

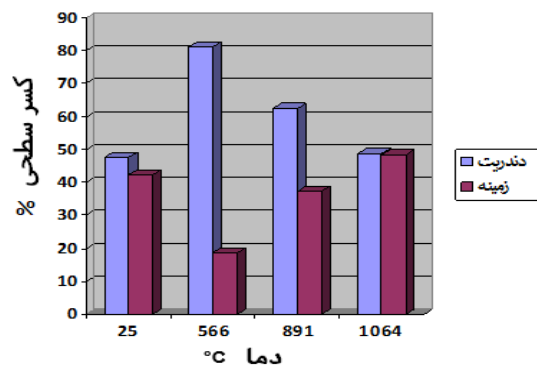
در بخش بعدی از آنالیز ریزساختار به بررسی عنصری سه منطقه از فاز دندریتی و زمینه پرداخته شده که مناطق بررسی شده به ترتیب شامل: A فاز دندریت، B مرز بین دندریت - زمینه و C فاز زمینه است. آنالیز عنصری نمونه‌های آلیاژ آنتروپی بالا مذکور که در جدول ۴ و شکل ۹ مشاهده می‌شود به ترتیب در نقاط

جدول ۳- تغییر کسر سطحی فازهای آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای مختلف

| دما (°C) | تحول کسر سطحی | ۲۵ | ۵۶۶ | ۸۹۱ | ۱۰۶۴ |
|----------|---------------|----|-----|-----|------|
| دندریت | ۴۸ | ۸۱ | ۶۲ | ۵۱ | |
| زمینه | ۴۲ | ۱۹ | ۳۸ | ۴۹ | |



شکل ۵- تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی ۲۰۰× نمونه‌های آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi: الف) دمای محیط، ب) دمای ۵۶۶ °C، ج) ۸۹۱ °C و د) ۱۰۶۴ °C.



شکل ۶- نمودار ستونی کسر سطحی فازهای دندریتی و زمینه نمونه‌های آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای مختلف.

با مشاهده تصویر شکل ۵-د کاملاً مشخص می‌شود که ریزساختار آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeNiMn با افزایش دما از ۵۶۶ تا ۱۰۶۴ °C در حال تجزیه است. این استحال در شکل ۷ به وضوح قابل رویت است. همانطور که در شکل ۷-الف مشاهده می‌شود در دمای عملیات حرارتی ۱۰۶۴ °C فازهای دندریتی در حال تجزیه هستند که در شکل ۷-ب دندریت‌ها در حال تجزیه به صورت سه منطقه با کنتراست رنگی مختلف هستند که به نوعی در حال پس زدن عناصر محتوی خود به جبهه مقابل خود است. مقدار فازی دندریت نسبت به زمینه در دمای عملیات حرارتی

جدول ۴- درصد وزنی عنصری مناطق مختلف آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در دماهای عملیات حرارتی

| Ni | Fe | Mn | Cu | Co | عناصر (درصد وزنی) | |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------|
| | | | | | دما | |
| ۱۲/۵۹ | ۶/۱۲ | ۲۸/۸۶ | ۴۵/۲۶ | ۴/۳۰ | A | ۲۵ |
| ۱۵/۵۵ | ۱۵/۷۹ | ۲۸/۳۷ | ۳۰/۴۵ | ۹/۸۴ | B | |
| ۱۲/۹۹ | ۴/۱۷۳ | ۱۳/۳۸ | ۹/۷ | ۲۲/۲۱ | C | |
| ۱۵/۵۹ | ۱۶/۹۹ | ۲۴/۵۱ | ۳۶/۰۱ | ۸/۹ | A | ۵۶۶ |
| ۱۶/۰۹ | ۲۳/۰۸ | ۲۲/۵۴ | ۲۲/۷۷ | ۱۳/۴۵ | B | |
| ۱۳/۶۲ | ۳۸/۷۵ | ۱۵/۷۲ | ۱۱/۲۸ | ۲۰/۶۳ | C | |
| ۱۴/۰۷ | ۱۵/۸۱ | ۲۵/۶۱ | ۴۱/۲۱ | ۳/۲۹ | A | ۸۹۱ |
| ۱۵/۹۶ | ۲۵/۳۴ | ۲۲/۵۴ | ۲۲/۷۷ | ۱۳/۴۵ | B | |
| ۱۱/۸۲ | ۴۱/۵۵ | ۱۶/۷۲ | ۹/۶۸ | ۲۰/۱۳ | C | |
| ۸/۸۴ | ۲/۹۶ | ۳۳/۱۱ | ۵۳/۱۱ | ۱/۹۹ | A | ۱۰۶۴ |
| ۱۶/۸۴ | ۲۶/۰۴ | ۲۰/۴۹ | ۲۰/۷۴ | ۱۵/۹ | B | |
| ۱۴/۹۷ | ۳۹/۵۸ | ۱۵/۵۹ | ۷/۴۸ | ۲۲/۳۸ | C | |

۴- نتیجه‌گیری

۱) ساختار فازی آلیاژهای آنتروپی بالا CoCuFeMnNi به صورت دو فازی FCC است که در روش VIM نسبت به سایر روش‌های ریخته‌گری (مانند سنتی و VAR) فاز جدایش یافته مس تشکیل نشده است.

۲) مقایسه تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری و آنالیز عنصری حاکی از آن است که فازهای غنی از مس تیره و به شکل دندریت بوده و فازهای غنی از آهن روشن‌تر بوده و زمینه آلیاژ را تشکیل داده است.

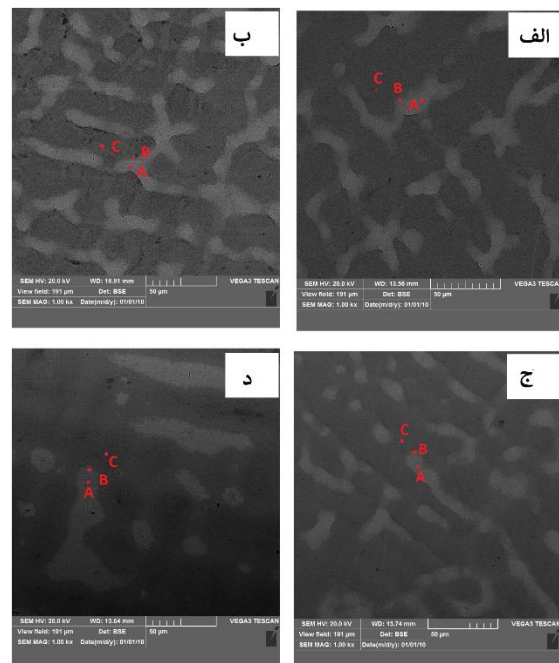
۳) روش VIM نسبت به سایر روش‌های ریخته‌گری غیرتعادلی برای ساخت آلیاژهایی با اجزایی که آنتالپی اختلاط بالایی نیست به هم دارند مناسب‌تر است؛ زیرا از جدایش کمتری برخوردار هستند.

۴) دماهای تحول فازی در آلیاژهای آنتروپی بالا CoCuFeMnNi ساخته شده به روش VIM نسبت به سایر روش‌ها از دمای کمتری آغاز شده که این پدیده ناشی از یکنواختی و کاهش حفرات در شمش تهیه شده با آن روش است.

۵) آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi در بازه دمایی ۵۶۶ تا ۸۹۱°C تحت تحول گرماگیر بوده که ناشی از تشکیل فازهای جدید FeNi₃Co است.

۶) در بازه دمایی ۸۹۱ تا ۱۰۶۴°C آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi شروع به تجزیه فازها و تبلور مجدد نموده که تحولی گرمازا است. به عبارتی دمای بازپخت در این آلیاژ برابر با ۱۰۶۴°C است.

A, B و C روند کاهشی از غلظت عنصر مس را نشان می‌دهد. به عبارتی مناطق A (مناطق روشن) در هر چهار نمونه آلیاژ آنتروپی بالا شامل مناطق غنی از مس بوده و در مقابل آن مناطق C نشان داده شده در شکل ۹ حاوی عنصر آهن با غلظت شیمیایی بیشتر است. با مشاهده نتایج آنالیز عنصری در جدول ۴ این پدیده استنباط می‌شود که با افزایش دمای عملیات حرارتی ابتدا غلظت نفوذ عناصر مس از مناطق روشن A به سمت جبهه مقابل یعنی زمینه افزایش یافته سپس در بازه دمایی ۸۹۱ تا ۱۰۶۴ درجه سانتیگراد نفوذ مس از فازهای دندریتی به سمت زمینه کاهش محسوسی پیدا کرده است که با نتایج سایر تحقیقات مشابه منطبق است [۱۹, ۲۳, ۲۴]. آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi ساخته شده با روش VIM نسبت به آلیاژ آنتروپی بالا ساخته شده به روش VAR از دمای کمتری شروع به استحاله کرده [۱۷] که سرعت تجزیه فاز دندریت‌ها به دلیل عدم تشکیل دندریت‌های سومین نسبت به آلیاژهای سریع منجمد شده بیشتر بوده و همچنین به دلیل گردابی بودن جریان مذاب در روش VIM آلیاژ آنتروپی بالا ساخته شده از ریزساختار یکنواخت‌تری برخوردار شده است و به نسبت مقدار تخلخل آن کمتر است. چگالی اندازه‌گیری شده برای این آلیاژ ۸/۲۵ g/cm³ است که با محاسبه چگالی نمونه در دو حالت خشک و شناور (چگالی ارشمیدسی) تخلخل اندازه‌گیری شده برای این آلیاژ کمتر از ۰.۲٪ بوده که نسبت به سایر روش‌های ریخته‌گری که دارای مک و تخلخل است میزان کمتری تخلخل دارد.



شکل ۹- تصاویر SEM و آنالیز عنصری از مناطق دندریت، مرز دندریت و زمینه نمونه‌های آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi: الف) دمای محیط، ب) دمای ۵۶۶، ج) ۸۹۱ و د) ۱۰۶۴ درجه سانتیگراد.

- mechanical behavior of an equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy, *Acta Materialia*, 2019, 181, 25-35.
- [16] Gao X., Pan X., Long X., Yi Z., Room-temperature synthesis FeNiCo layered double hydroxide as an excellent electrochemical water oxidation catalyst, *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164, H755.
- [17] Sonkusare R., Janani P.D., Gurao N., Sarkar S., Sen S., Pradeep K., et al., Phase equilibria in equiatomic CoCuFeMnNi high entropy alloy, *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 210, 269-278.
- [18] Agarwal R., Sonkusare R., Jha S.R., Gurao N., Biswas K., Nayan N., Understanding the deformation behavior of CoCuFeMnNi high entropy alloy by investigating mechanical properties of binary ternary and quaternary alloy subsets, *Materials & Design*, 2018, 157, 539-550.
- [19] Fiocchi J., Mostaed Coduri A.M., Tuissi A., Casati R., Enhanced cryogenic and ambient temperature mechanical properties of CoCuFeMnNi high entropy alloy through controlled heat treatment, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 910, 164810.
- [20] Shao Y., Guo P., Liang N., Cheng S., Wang J., Xu F., Microstructure refinement and enhanced mechanical properties in rapid-quenched MnCrFeCoNi high-entropy alloy, *Heliyon*, 2023, 9 (11) e22530.
- [21] Shim S.H., Lee D.H., Lee B. J., Choi I.-C., Kim Y.-K., Lim K.R., et al., Synergetic strengthening through ultrafine-grained anisotropic microstructure and nanoscale heterogeneity in CoCuFeMnNi high entropy alloy wires, *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 889, 145829.
- [22] Fiocchi J., Casati R., Tuissi A., Biffi C.A., Laser beam welding of CoCuFeMnNi high entropy alloy: processing, microstructure, and mechanical properties, *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24, 2200523.
- [23] Fiocchi J., Mostaed A., Coduri M., Tuissi A., Casati R., Development and characterization of a novel high entropy alloy strengthened through concurrent spinodal decomposition and precipitation, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 947, 169706.
- [24] Bahadur F., Kumar J., Gururaj K., Yadav M.K., Tan S., Pradeep K., et al., Room temperature cyclic creep behaviour of equimolar CoCuFeMnNi high entropy alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 865, 144587.

(۷) با افزایش دما تا 566°C کسر فاز دندریت افزایش یافته و در ادامه با افزایش دما تا 1064°C مقدار آن تا حدی کاهش یافته که تقریباً با زمینه برابر است. این تغییر متاثر از نفوذ مس در آلیاژ آنتروپی بالا CoCuFeMnNi تحت اثر عملیات حرارتی است.

مراجع

- [1] George E.P., Raabe D., Ritchie R.O., High-entropy alloys, *Nature Reviews Materials*, 2019, 4, 515-534.
- [2] Zhang W., Liaw P. K., Zhang Y., Science and technology in high-entropy alloys, *Sci. China Mater*, 2018, 61, 2-22.
- [3] ناصرزنگی ح.، کیانی رشید ع. ر.، وحدتی خاکی ج.، طراحی آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا با هدف کاهش وزن و هزینه، پژوهشنامه ریخته‌گری، ۲۰۲۰، ۴، ۱۶۷-۱۷۳.
- [4] Huang X., Miao J., Li S., Taylor C.D., Luo A.A., Co-free CuFeMnNi high-entropy alloy with tunable tensile properties by thermomechanical processing, *Journal of Materials Science*, 2021, 56, 7670-7680.
- [5] Zhao R.F., Ren B., Zhang G.P., Liu Z.X., Cai B., Zhang J.J., CoCrxCuFeMnNi high-entropy alloy powders with superior soft magnetic properties, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2019, 491, 165574.
- [6] Shen M., He Y., Jia N., Xue W., Li J., Enhanced mechanical properties of C-doped CuFeMnNi high entropy alloy by modulating phase decomposition, *Intermetallics*, 2024, 164, 108125.
- [7] Geanta V., Voiculescu I., Characterization and testing of high-entropy alloys from AlCrFeCoNi system for military applications, in *Engineering Steels and High Entropy-Alloys*, ed: IntechOpen, 2019.
- [8] Neelima P., Murthy S.N., Chakravarthy P., Srivatsan T., High entropy alloys: challenges in commercialization and the road ahead, in *High Entropy Alloys*, ed: CRC Press, 2020, 473-546.
- [9] Chen C., Fan Y., Wang W., et al., Synthesis of ultrafine dual-phase structure in CrFeCoNiAl_{0.6} high entropy alloy via solid-state phase transformation during sub-rapid solidification, *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 113, 253-260.
- [10] Wang W., Kong Z., Phase separation and microhardness of rapidly solidified high-entropy CoCrFeNiCu_x alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 853, 56451.
- [۱۱] جعفری رامیانی ا.، یوسفی د.، مهاجری م.، مدل استاندارد غیرخطی برای بهینه‌سازی مواد بار کوره‌های ذوب بوت‌های و القایی، پژوهشنامه ریخته‌گری، ۲۰۲۱، ۵، ۱۱۸-۱۰۷.
- [12] Bloxham J.C., Hogge J., Giles N.F., Knotts T. A., Wilding W.V., Modulated Differential scanning calorimetry measurements of 27 compounds, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, 66, 2773-2782.
- [13] Karimi M., Shamanian M., Enayati M., Adamzadeh M., Imani M., Fabrication of a novel magnetic high entropy alloy with desirable mechanical properties by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Journal of Manufacturing Processes*, 2022, 84, 859-870.
- [14] Shim S.H., Oh S.M., Lee J., Hong S.K., Hong S.I., Nanoscale modulated structures by balanced distribution of atoms and mechanical/structural stabilities in CoCuFeMnNi high entropy alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 762, 138120.
- [15] MacDonald B.E., Fu Z., Wang X, Li Z., Chen W., Zhou Y., et al., Influence of phase decomposition on

IRANIAN FOUNDRYMEN'S
SOCIETY

Founding Research Journal

Research Paper:

Investigating the Microstructure and Phase Analysis of High Entropy alloy CoCuFeMnNi Made by Vacuum Induction Furnace

Sepehr Pourmorad Kaleybar^{1*}, Hamid Khorsand²

1. MSc, Faculty of Engineering and Materials Science, Khajeh Nasiruddin Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2. Associate Professor, Department of Materials Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding author: sepehr.pourmoradkaleybar@email.kntu.ac.ir

Paper history:

Receive Date: 21 May 2024

Revise Date: 06 August 2024

Accept Date: 25 August 2024

Keywords:

High entropy alloy
CoCuFeMnNi,
Heat treatment,
Microstructure,
Phase analysis,
Vacuum induction furnace.

Abstract:

In this research, high entropy alloy CoCuFeMnNi was prepared using VIM furnace. Next, in order to identify the transformation temperatures of this high entropy alloy, DSC thermal analysis was taken from it, and the results obtained from this analysis indicated heat change at temperatures of 566, 891 and 1064 °C. To study thermal changes based on microstructure, samples of high entropy alloy CoCuFeMnNi were heated at temperatures determined from DSC analysis and then quenched in water. The aim of this operation was to stabilize the microstructure during heat treatment. Then the quenched samples were analyzed by XRD analysis. The results of phase analysis revealed that the samples heat-treated at 566 °C contain a new phase that precipitated and started to dissolve in the original phase as the temperature increased to 1064 °C. In this regard, the samples were subjected to metallography and microstructure analysis and elemental evaluation using optical microscope and SEM, respectively. The obtained OM and SEM images and results indicated that with the increase in heat treatment temperature, the Diffusion of copper from the dendritic phases (copper-rich phase) to the base increased and as a result, the fraction of dendritic phases decreased, which is more evident at the temperature of 1064 °C.

Please cite this article using:

Sepehr Pourmorad kaleybar, Hamid khorsand, Investigating the microstructure and phase analysis of high entropy alloy CoCuFeMnNi made by vacuum induction furnace, in Persian, Founding Research Journal, 2024, 8(2) 117-124.

DOI: 10.22034/frj.2024.458524.1195

Journal homepage: www.foundingjournal.ir