



مروری بر فرآیندهای ریخته‌گری آلیاژهای انتروپی بالا

هانیه نهاوندی^۱، حمید خرسند^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، شناسایی و انتخاب مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

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

* نویسنده مکاتبه کننده: hkhorsand@kntu.ac.ir

چکیده:

آلیاژهای انتروپی بالا به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی از جمله مقاومت به سایش، اکسیداسیون، خوردگی و استحکام بهینه توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌است. این مواد آلیاژهای چندجزئی هستند که در ترکیب آن‌ها حداقل پنج عنصر با نسبت‌های مساوی و یا غیرمساوی وجود دارد. روش‌های مختلفی جهت ساخت آن‌ها استفاده می‌شود با این وجود، همچنان نیاز به بررسی روش‌های بهینه ساخت در آن‌ها وجود دارد. در این مقاله مروری، تلاش شده تا علاوه بر معرفی کامل آلیاژهای انتروپی بالا و بیان ویژگی آن‌ها، روش‌های تولید این آلیاژها نیز مطالعه و بررسی شود. در میان روش‌های ساخت آلیاژهای انتروپی بالا، فرآیندهای ریخته‌گری به دلیل امکان کنترل فرآیند و دستیابی به ساختارهایی با ترکیب شیمیایی یکنواخت و خواص مکانیکی و ریزساختار مناسب از اهمیت بالایی برخوردار هستند. در این مطالعه به بررسی اثر خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژهای انتروپی بالا به تناسب روش‌های ساخت آن پرداخته شده است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژهای انتروپی بالا، روش‌های ساخت، ریزساختار، خواص مکانیکی، ریخته‌گری.



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

۱- مقدمه

تمدن بشری از دیرباز در تلاش برای توسعه مواد و ساخت آلیاژهای جدید هستند. این راهبرد با ساخت آلیاژهای دوجزئی مثل آهن-کربن آغاز شد. در تمامی این آلیاژها یک عنصر به عنوان عنصر اصلی یا پایه در ترکیب حضور داشته و مابقی عناصر به منظور افزایش خواص به عنصر اصلی اضافه می‌شدند.

در دهه ۱۹۷۰ میلادی با پیشرفت فناوری این امکان فراهم گردید که با فرآیندهایی نظیر انجماد سریع به ریزساختارهایی ظریف دست یافت [1]. با این وجود با در نظر گرفتن نیاز صنعت، تاکنون سیستم‌های آلیاژی محدودی کشف و توسعه پیدا کردند. در سال ۲۰۰۴ یه^۱ و همکاران برای اولین بار تئوری آلیاژهایی مبتنی بر چند عنصر اصلی را مطرح نمودند. افزایش تعداد عناصر اصلی در این دسته از آلیاژها بر خلاف آلیاژهای معمولی باعث تشکیل محلول جامد شده و از تشکیل فازهای بین‌فلزی که سبب تردی آلیاژ می‌شوند جلوگیری می‌کند [2]. آلیاژهای انتروپی بالا^۲ بر مبنای ۵ تا ۱۳ عنصر اصلی با درصدهای اتمی هم مولار و غیر هم مولار طراحی و ساخته می‌شوند. انتروپی وضعیتی بالا در این دسته از آلیاژها سبب کاهش انرژی آزاد شده و از تشکیل فازهای بین‌فلزی جلوگیری می‌کند [۳].

یکی دیگر از ویژگی‌های آلیاژهای انتروپی بالا اثر نفوذ کنند است که سبب جلوگیری از رشد دانه و پایداری ساختارهای نانویی شده و همچنین اعوجاج شبکه ناشی از اختلاف شعاع اتمی در این آلیاژها باعث افزایش استحکام قابل توجهی در آنها می‌شود. آلیاژهای انتروپی بالا به دلیل دارا بودن خواص منحصر به فرد از جمله استحکام بالا، چقرمگی بهینه، مقاومت به سایش، خوردگی و اکسیداسیون مناسب از اهمیت بالایی در مهندسی برخوردار هستند. تاکنون تعداد زیادی از آلیاژهای انتروپی بالا با خواص قابل قبول گزارش شده‌است. به عنوان مثال آلیاژ انتروپی بالا $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$ مقاوم به سایش، آلیاژ $AlCoCrFeNi$ دارای استحکام بالا در دمای اتاق و آلیاژ $AlCuNiCrFe$ دارای مقاومت به خوردگی مناسب در دمای بالا

¹ Yeh

² High Entropy Alloys



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

هستند. همچنین نتایج نشان داده است که آلیاژ انتروپی بالا $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ دارای مقاومت به خوردگی بسیار بالاتری از فولاد زنگ نزن ۳۰۴ است [۴].

به طور کلی باتوجه به خواص و ویژگی‌های این آلیاژها و تاثیر عوامل مختلف بر آن باعث شده تا تحقیقات و پژوهش‌های زیادی روی آنها انجام شود که هدف از این مقاله مطالعه اثرات مختلف انواع روش‌های ساخت بر خواص مکانیکی و ریزساختار آلیاژهای انتروپی بالا است.

۲- پیشینه تاریخی

غالبا راهبرد طراحی آلیاژهای معمولی بر پایه یک یا دو جز اصلی است. در اواخر قرن هجدهم دانشمند و متالورژیست آلمانی، فرانتس کارل آچارد^۳، تحقیقاتی را بر روی آلیاژهای متشکل از ۵ تا ۷ عنصر اصلی انجام داد [5]. در سال ۱۷۸۸ میلادی، آچارد کتابی با عنوان تحقیق در مورد خواص آلیاژهای فلزی^۴ را به چاپ رسانید. او در کتاب خود نتایج تحقیقات بر روی بیش از ۹۰۰ ترکیب مختلف از آلیاژهای به دست آمده از فلزات شناخته شده در آن زمان مانند آهن، مس، قلع، سرب، روی، بیسموت، آنتیموان، آرسنیک، نقره، کبالت و پلاتین منتشر کرد [6]. آچارد چگالی، سختی و انعطاف پذیری ترکیبات را مورد آزمایش قرار داد و خواص قابل توجهی را نسبت به آلیاژهای معمولی مشاهده کرد. این کتاب نتایج آزمایش‌ها را بدون هیچ تحلیل دقیقی ارائه نمود به همین دلیل مورد استقبال دیگر متالورژیست‌های جهان قرار نگرفت. در اواخر قرن بیستم برایان کانتور^۵ و همکارانش در دانشگاه آکسفورد بریتانیا، آلیاژهایی را با مخلوط کردن چندین عنصر در مقادیر درصد اتمی یکسان با استفاده از روش ذوب القایی تهیه کردند. با توجه به اصل آشفستگی پرفسور گریر^۶، آلیاژهایی که با چندین عنصر در مقادیر هم‌اتمی تهیه شوند ساختاری آمورف

³ Franz Karl Achard

⁴ Recherches sur les Proprietes des Alliages Metallique

⁵ Brian Cantor

⁶ Professor Greer's



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

دارند [7]. نتایج کانتور به طور غیر منتظره‌ای با اصل آشفستگی مغایرت داشت. آلیاژ پنج جزئی $Fe_{20}Cr_{20}Mn_{20}Ni_{20}Co_{20}$ ساخته شده توسط کانتور دارای ساختار تک فاز FCC بود که با افزودن عناصر Ge, Ti, V, Nb نتایج بسیار پیچیده‌تری از خود نشان می‌داد که دارای ریزساختاری دندریتی در آلیاژ بود. نتایج تحقیقات پرفسور کانتور نشان داد تعداد فازهای تشکیل شده در این آلیاژها همیشه کمتر از تعداد توصیف شده توسط قانون فاز گیبس بود. دانشمند دیگری که همزمان با برابان کانتور بر روی آلیاژهای چندجزئی کار می‌کرد جین وی یه بود [8]. پرفسور یه معتقد بود آنتروپی اختلاط بالا ممکن است تعداد فازها را کاهش دهد و اختلاط اجزاء را بهبود بخشد. یه و همکارانش بیش از ۴۰ آلیاژ را که توسط روش ذوب قوسی خلاء تهیه شده بودند تحت آنالیزها و آزمون‌ها، تجزیه و تحلیل کردند. خواص سختی، مقاومت در برابر خوردگی و ریز ساختار در حالت‌های ریخته‌گری و بازپخت شده بررسی شد. ترکیبات آلیاژی متشکل از عناصر تیتانیوم، وانادیوم، آهن، کروم، نیکل، کبالت، مس مولیبدن، زیرکونیوم، آلومینیوم و پالادیوم بود. به منظور افزایش سختی ۳ درصد بور هم به برخی ترکیبات افزوده شد. همه آلیاژها سطوح سختی بالایی را در محدوده HV ۵۹۰-۸۹۰ نشان دادند [9].

پرفسور یه مشاهده کرد آلیاژهایی با ۹ عنصر اصلی دارای سختی بسیار بالاتری نسبت به آلیاژهایی با تعداد عناصر کمتر هستند اما پس از گذشت از ۹ عنصر سختی آلیاژها به طرز قابل توجهی کاهش می‌یابد. بین سال‌های ۲۰۰۱ تا ۲۰۰۳ پرفسور یه ۹ پروژه تحقیقاتی دیگر را در زمینه آلیاژهای انتروپی بالا هدایت نمود که ۵ پروژه مربوط به بررسی رفتار تغییر شکل، بازپخت و مقاومت به سایش این دسته از آلیاژها بود. دو پروژه مربوط به پوشش آلیاژهای انتروپی بالا با توجه به روش کندوپاش و دو پروژه دیگر مربوط به پوشش انتروپی بالا در قالب پوشش‌های حرارتی بود. در سال‌های بعد، این محقق مقالات متنوعی را در مورد آلیاژهایی با انتروپی بالا منتشر کرد و بر ده‌ها پایان‌نامه کارشناسی ارشد و دکترا در حوزه این آلیاژها نظارت داشت [10].



۳- چهار اثر اصلی در آلیاژهای انتروپی بالا

پرفسور یه چهار اثر اصلی شامل انتروپی اختلاط، اعواج شبکه، اثر نفوذ کُند و اثر کوکتل را در آلیاژهای انتروپی بالا عامل اساسی برتری خواص این دسته از آلیاژها نسبت به آلیاژهای معمولی دانست. در ادامه به توضیح جامعی از این عوامل پرداخته شده است [11].

۳-۱- اثر انتروپی بالا

رقابت بین انتروپی و آنتالپی تعیین می‌کند که در یک ترکیب مشخص چه فازهایی در دمای بالا به فازهای پایدار محلول جامد تبدیل شوند. درجه نظم در آلیاژهایی با انتروپی بالا با افزایش دما کاهش می‌یابد. به همین علت آلیاژهای دارای فازهای مشخص در حالت ریخته‌گری ممکن است در دمای بالا به محلول‌های جامد تصادفی تبدیل شوند [12]. با توجه به قوانین ترمودینامیکی حاکم، زمانی که مقدار آنتالپی به میزانی بالا باشد که بر اثر انتروپی غلبه کند ترکیبات بین‌فلزی تشکیل شده پایدار خواهند بود و هنگامی که مقدار انتروپی بر آنتالپی غلبه کند به جای تشکیل ترکیبات بین‌فلزی که باعث تردی و کاهش خواص آلیاژ می‌شوند ساختارهای بلوری ساده FCC, BCC, HCP تشکیل می‌شوند [13]. همچنین نتایج بسیاری از مقالات نشان می‌دهد که افزایش میزان انتروپی وضعیتی در تثبیت محلول جامد بسیار اثر گذار است. به همین دلیل با ترکیب ۵ عنصر اصلی و یا بیشتر در آلیاژهای انتروپی بالا (با افزایش انتروپی وضعیتی) محلول جامد پایدار تشکیل شده با ترکیبات بین‌فلزی جایگزین شده و خواص این دسته از آلیاژها برتری بسیار بیشتری نسبت به آلیاژهای معمولی دارد [14].

۳-۲- اثر نفوذ کند

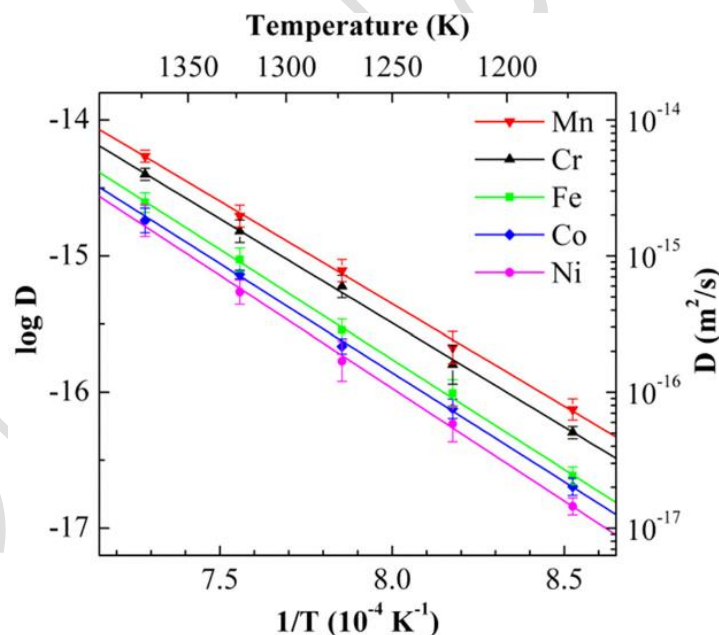
در سینتیک، اثر نفوذ کند^۷ آلیاژهای انتروپی بالا می‌تواند سرعت نفوذ اتم‌ها و در نتیجه نرخ تبدیل فاز در یک زمینه چند عنصری را کاهش دهد. با توجه به پدیده نفوذ کند، آلیاژهای انتروپی بالا دارای استحکام

⁷ Sluggish Diffusion



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

خوب در دمای بالا، پایداری ساختاری در دمای بالا و تمایل به تشکیل نانوساختارها هستند. آلیاژهای انتروپی بالا حداقل از ۵ عنصر اصلی تشکیل شده و این تعداد تا ۱۳ عنصر اصلی متغیر است، بنابراین هر شبکه توسط اتم‌های مختلف احاطه شده و همچنین دارای پیکربندی پیوندی متفاوت است که منجر به انرژی پتانسیل شبکه متفاوت می‌شود [15]. نتایج نشان داده‌است که نوسانات بیشتر اتم‌ها در آلیاژهای انتروپی بالا نسبت به آلیاژهای معمولی در اطراف هر شبکه می‌تواند علت اصلی پدیده نفوذ کند در این دسته از آلیاژها باشد. اولین مطالعات اثر نفوذ کند آلیاژهای انتروپی بالا بر روی ترکیب CoCrFeMnNi با ساختار محلول جامد FCC انجام شد. در این پژوهش اثر نفوذ هر کدام از عناصر مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ نمودار $\log D$ بر حسب $1/T$ پس از نفوذ را نمایش می‌دهد. نتایج نشان داد که به ترتیب سریع‌ترین تا کندترین نفوذ اتم‌ها شامل منگنز، کروم، آهن، کبالت و نیکل می‌باشد [۱۶].



شکل ۱- وابستگی ضریب انتشار عناصر ترکیب CoCrFeMnNi به دما [۱۶].

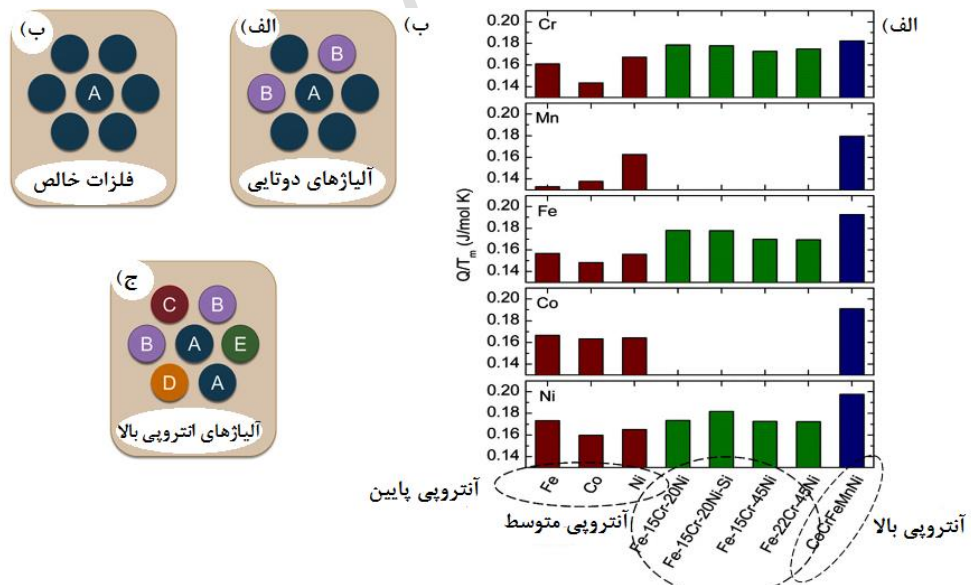
شکل ۲ الف) نسبت انرژی فعال سازی به دما (Q/T_M) را برای آلیاژهای انتروپی بالا، فولادهای زنگ‌نزن و فلز خالص نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳، آلیاژهای انتروپی بالا با رنگ آبی دارای بالاترین انتروپی و کمترین میزان نفوذ هستند. در این دسته از آلیاژها به دلیل حضور چندین عنصر اصلی در ساختار شبکه عنصری که



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

کمترین نفوذ نسب به دما را دارد عنصر غالب بوده و نرخ کلی نفوذ در آلیاژ را تعیین می‌کند. فولادهای زنگ‌نزن با رنگ سبز پس از آلیاژهای انتروپی بالا کمترین نفوذ را داشته و در نهایت فلزات خالص در دسته بندی قرار داده شده‌است. همچنین در شکل ۲ ب) مقایسه نزدیک‌ترین همسایه‌های یک اتم در فلزات خالص، آلیاژهای دوتایی و آلیاژهای انتروپی بالا را نمایش می‌دهد. با توجه به شکل ۳، یک اتم در آلیاژهای انتروپی بالا به نسبت فلزات خالص و آلیاژهای معمولی دارای تنوع بیشتری از اتم‌ها در اطراف خود است. بنابراین به دلیل نبودن جاهای خالی منظم در اطراف یک اتم نفوذ و حرکت اتم‌ها با کندی بسیاری روبرو است [۱۶].

به زبانی ساده‌تر، نفوذ اتم‌ها در آلیاژهای انتروپی بالا به راننده‌ای شبیه است که در جاده‌ای ناهموار حرکت می‌کند و نسبت به راننده‌ای که در جاده‌ای هموار و صاف حرکت می‌کند انرژی بیشتری صرف کرده و به همان نسبت زمان بیشتری نیاز دارد تا به مقصد برسد.



شکل ۲- الف) مقایسه نسب (Q/T_M) در آلیاژهای انتروپی بالا، فولادهای زنگ نزن و فلزات خالص . ب) مقایسه نزدیک‌ترین

اتم‌های همسایع یک اتم در الف) آلیاژهای دوتایی ب) فلزات خالص ج) آلیاژهای انتروپی بالا [۱۶].



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

۳-۳- اثر اعواج شبکه

در آلیاژهای انتروپی بالا، هر اتم توسط تعداد زیادی از اتم‌ها با شعاع‌های اتمی متفاوت احاطه شده‌است که این موضوع سبب ایجاد کرنش شبکه بالاتری نسبت به آلیاژهای معمولی می‌شود. علاوه بر این اعواج شبکه می‌تواند به دلیل تفاوت در ساختار بلوری و انرژی پیوند بین عناصر تشکیل دهنده باشد [۱۷]. اعواج شبکه شدت پراش اشعه ایکس را کاهش، سختی را افزایش، هدایت الکتریکی و حرارتی را کاهش می‌دهد [۱۸].

۳-۴- اثر کوکتل

رانگانانان^۸ اولین کسی بود که به اثر کوکتل در آلیاژهای با انتروپی بالا اشاره کرد. این اثر هنگامی معنا پیدا می‌کند که چندین عنصر با خواص خاص هر عنصر با یکدیگر مخلوط شوند و در نهایت خواص ترکیب شبیه به خواص هیچکدام از عناصر نباشد، به این معنا که خواص نهایی ترکیب ناشی از تعامل همه عناصر است و خواص آلیاژ را می‌توان با تغییر ترکیب به طور گسترده تنظیم کرد [۱۹].

۴- روش‌های ساخت آلیاژهای انتروپی بالا

روش‌های ساخت آلیاژهای انتروپی بالا به ۴ دسته: ۱- تولید از حالت جامد ۲- تولید از حالت مایع ۳- تکنیک‌های لایه نشانی ۴- فناوری ساخت افزودنی. تقسیم می‌شود [۲۰].

۴-۱- تولید از حالت جامد^۹

بیشتر مواد پلی کریستال توسط روش حالت جامد (¹⁰SSP) تولید می‌شوند. در این روش چندین عنصر اصلی در دمای اتاق با یکدیگر ترکیب شده و در نهایت در دمای بالا تحت فرآیندهای پخت قرار می‌گیرند [۲۱].

⁸ Ranganathan

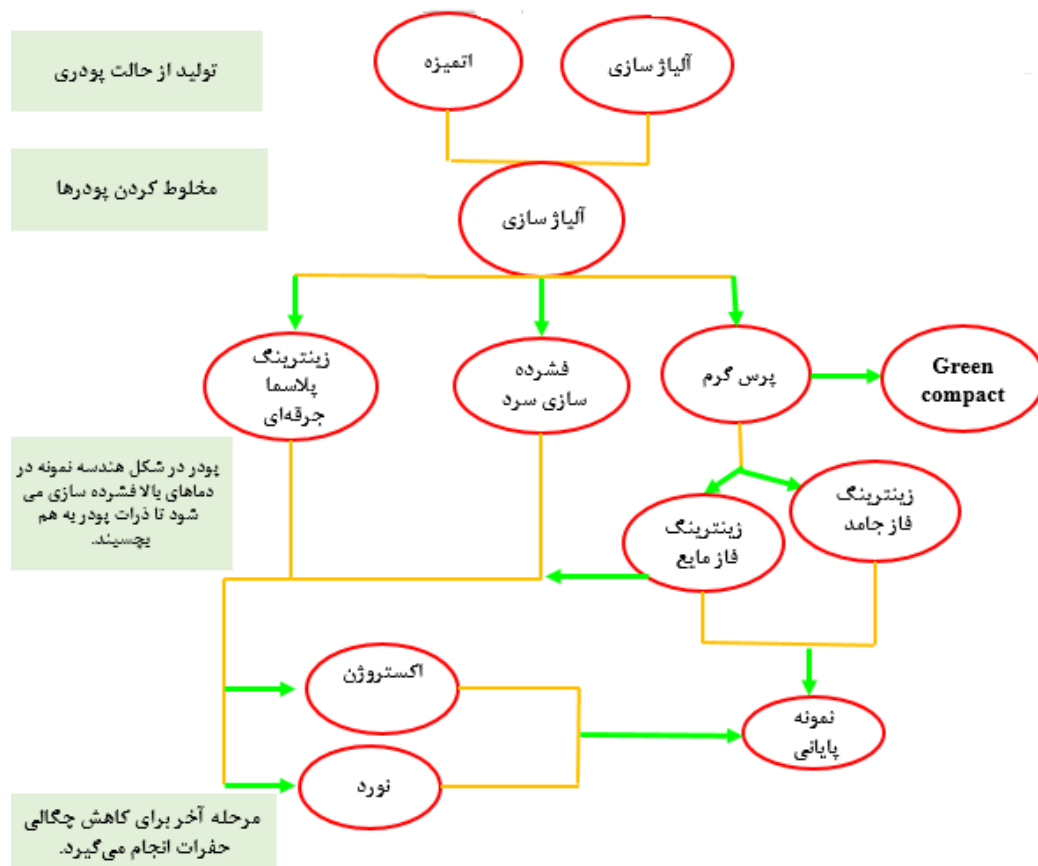
⁹ Solid-State Processing

¹⁰ Solid State Phenomena



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

روش‌های رایج تولید از حالت جامد شامل: تولید پودر^{۱۱} (اتمیزه کردن)، آسیاب مکانیکی^{۱۲}، تف جوشی پلاسما جرقه‌ای^{۱۳}، پرس گرم^{۱۴}، پرس سرد^{۱۵} و عملیات ثانویه شامل اکستروژن، ماشینکاری و نورد می‌باشد. شکل ۳ شماتیک از فرآیندهای تولید از حالت جامد را نمایش می‌دهد.



شکل ۳- شماتیک فرآیند تولید از حالت جامد.

¹¹ Atomization

¹² ball mill

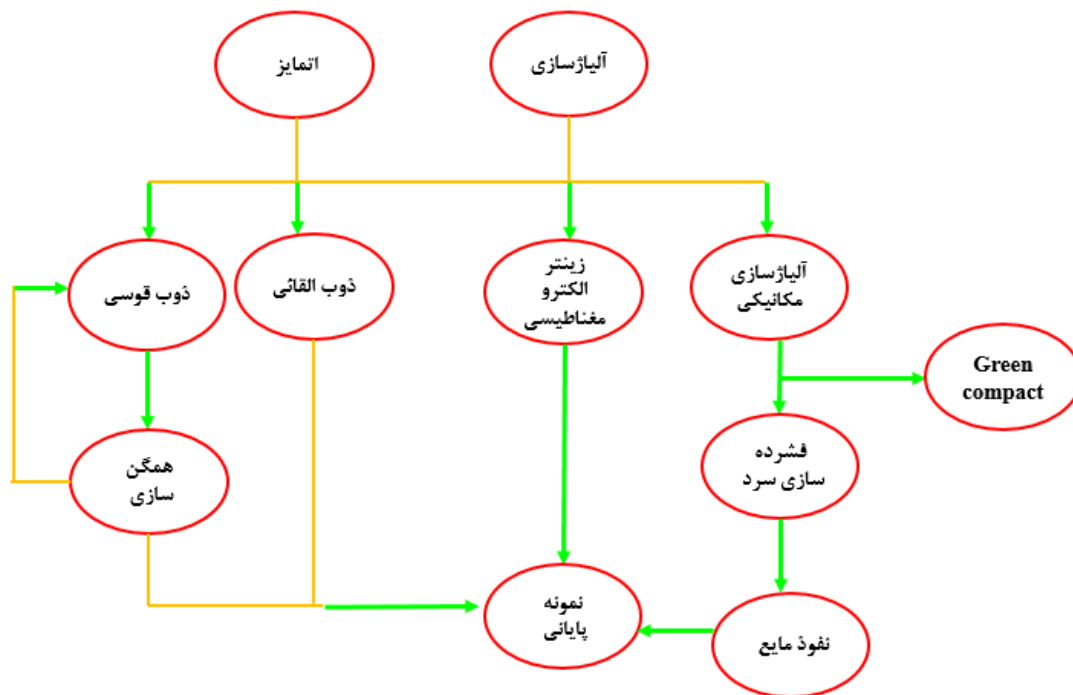
¹³ spark plasma sintering

¹⁴ hot pressing

¹⁵ cold compaction

۴-۲- تولید از حالت مایع^{۱۶}

یکی از رایج‌ترین روش‌های تولید آلیاژهای انتروپی بالا، روش‌هایی مبتنی بر ذوب و ریخته‌گری است. در این میان VAM^{۱۷} برای تولید آلیاژهای انتروپی بالا و هم‌زن مکانیکی (MS^{۱۸}) برای تولید آلیاژهای انتروپی بالا کامپوزیتی بسیار پرکاربرد هستند. مشکل اساسی در روش تولید از حالت مایع، تبخیر عناصر با نقطه ذوب پایین است که با استفاده از کوره‌های مقاومتی و القایی می‌توان بر این مسئله غلبه کرد [۲۲]. در این روش با توجه به سرعت انجماد سریع، از تشکیل ساختارهای ناهمگن و ترکیبات مخرب جلوگیری می‌شود. روش تولید از حالت مایع شامل روش ذوب قوس، فرآیند ذوب القایی خلاء، فرآیند انجماد جهت‌دار، فرآیند نفوذ و هم‌زن الکترومغناطیسی می‌باشد. شکل ۴ شماتیک از فرآیندهای روش تولید از حالت مایع را نشان می‌دهد.

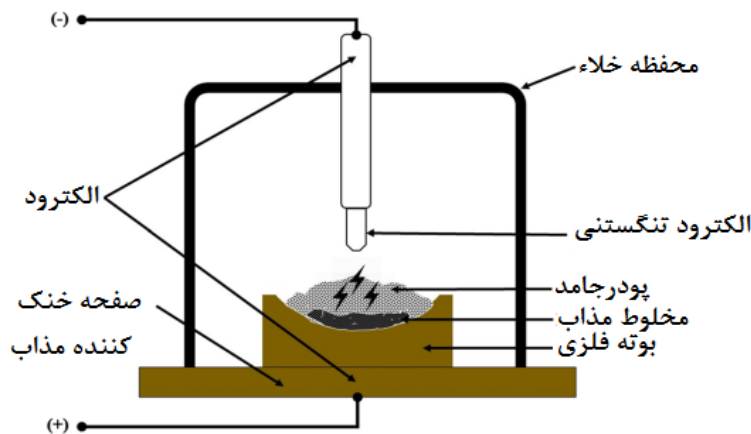


شکل ۴- شماتیک فرآیند تولید از حالت مایع.

¹⁶ Liquid State Processing Methods¹⁷ Vacuum Arc Remelting¹⁸ Mechanical stirrer

۴-۲-۱- روش ذوب قوسی^{۱۹}

بسیاری از مطالعات موفق در حوزه تولید آلیاژهای انتروپی بالا توسط روش ذوب قوسی انجام شده‌است. مصرف انرژی کم، صرفه جویی در زمان و میزان تخلخل کمتر از مزایای اصلی این فرآیند به شمار می‌رود. شکل ۵ شماتیک از فرآیند ذوب قوسی را نشان می‌دهد. در این روش شمش‌های آلیاژی و یا پودرهای آلیاژ شده بر روی یک بوته فلزی با سیستم آبگرد قرار داده می‌شود. شمش‌ها توسط قوس الکتریکی تنگستن ذوب می‌شوند. این عملیات در یک محفظه خلاء حاوی یک گاز بی‌اثر انجام می‌شود تا از هر گونه اکسیداسیون جلوگیری شود.



شکل ۵- شماتیک فرآیند ذوب قوسی [۲۳].

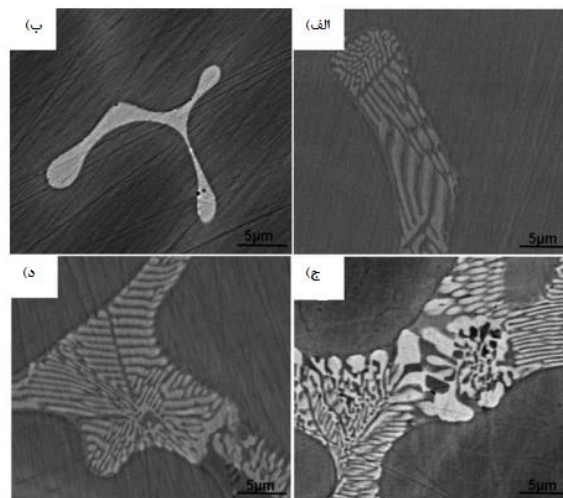
شمش‌ها یا پودرهای آلیاژی چندین بار به طور مکرر توسط روش ذوب قوسی ذوب می‌شوند تا از همگن بودن آلیاژ اطمینان کامل حاصل شود [۲۴]. نوک^{۲۰} و همکاران، تاثیر افزودن منگنز بر ریزساختار آلیاژ AlCoCrFeNi تولید شده توسط روش ذوب قوسی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد با افزودن منگنز به ترکیب آلیاژ منجر به تولید یک تک کریستال با ساختار FCC خواهد شد [۲۵]. در پژوهشی دیگر هو^{۲۱} و همکاران، ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ انتروپی بالا AlFeCoNiB_x ($x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.2$) تولید شده توسط روش

¹⁹ Arc melting Process²⁰ Novak²¹ Hou



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

ذوب قوسی را مورد بررسی قرار دارند. نتایج نشان داد افزودن عنصر بور به ترکیب، منجر به تبدیل فاز BCC به دو فاز BCC, FCC می‌شود و همچنین با افزایش محتوای بور، ریزساختار آلیاژ تهیه شده حاوی فازهای یوتکتیک می‌باشد. شکل ۶ ساختار یوتکتیک ایجاد شده در ترکیب AlFeCoNiB_x با افزودن عنصر بور نمایش می‌دهد [۲۶].

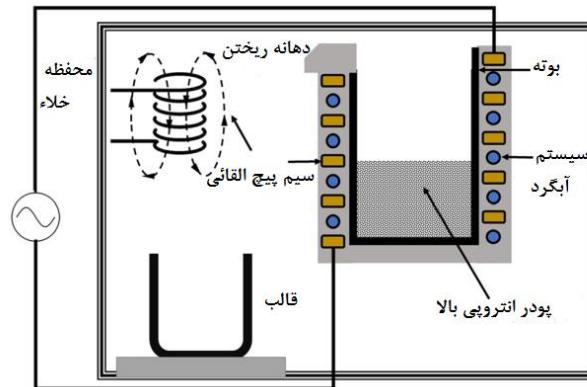


شکل ۶- تصاویر SEM ترکیب AlFeCoNiB_x (الف $x=0.05$ ب $x=0.1$ ج $x=0.15$ د $x=0.2$) [26].

۴-۲-۲- فرآیند ذوب القایی خلاء^{۲۲}

در این روش آلیاژسازی، مواد رسانای الکتریکی از طریق القای میدان الکترومغناطیسی که باعث ایجاد میدان مخالف گشته ذوب انجام می‌گیرد. در این روش شمش در داخل کوره قرار گرفته و در نتیجه میدان مغناطیسی اعمال شده، نمونه به سرعت از داخل شروع به ذوب شدن نموده و جریان الکتریکی به جریان گردابی تبدیل می‌شود. این عملیات چندین بار به منظور همگن شدن ساختار انجام خواهد گرفت. این روش باید حتما در خلاء بسیار بالا انجام شود. شکل ۷ شماتیکی از فرآیند ذوب القایی خلاء را نمایش می‌دهد [27].

پژوهش‌نامه ریخته‌گری



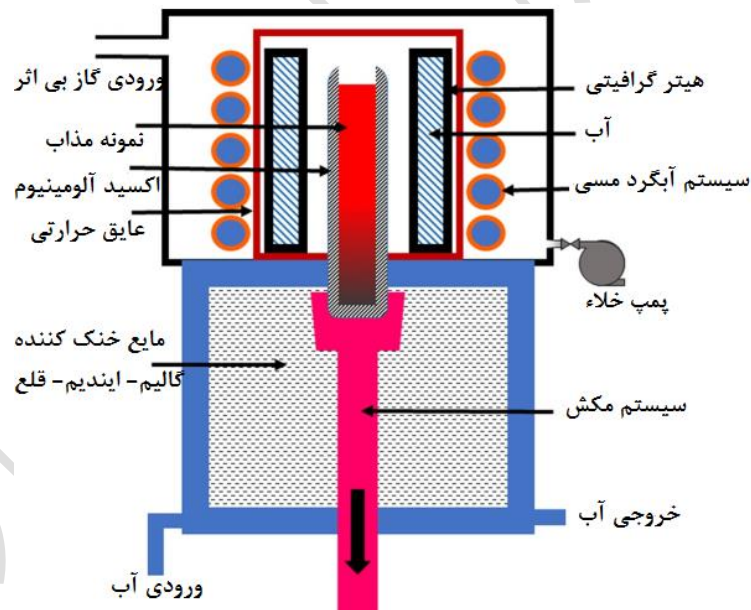
شکل ۷- شماتیک فرآیند ذوب القائی خلاء [27].

کیو^{۲۳} و همکاران، تاثیر افزودن عنصر آهن به ترکیب آلیاژ انتروپی بالا $Fe_xCoNiCu$ (1.5,2,2.5,3) را مورد بررسی قرار دادند. هر کدام از عناصر به صورت شمش خالص درون یک بوتله گرافیتی قرار گرفتند. پس از آن عناصر ذوب شده با یکدیگر ترکیب و به منظور خنک‌سازی تا دمای اتاق به یک قالب مسی با سیستم آبگرد ریخته شدند. نتایج نشان داد با افزایش مقدار آهن فاز FCC به فاز دوتایی BCC, FCC تبدیل می‌شود. ترکیب $Fe_2CoNiCu$ به دلیل وجود ریزساختار BCC سختی حدود ۲/۲ برابر بیشتر از ترکیب $Fe_{1.5}CoNiCu$ از خود نشان داده‌است. همچنین استحکام نهایی ترکیب $Fe_2CoNiCu$ برابر ۶۳۹ مگاپاسکال شد که حدود ۱۱۰ درصد بیشتر از ترکیب $Fe_{1.5}CoNiCu$ می‌باشد. از جمله مزایای مهم فرآیند ذوب القائی خلاء نسبت به فرآیند ذوب قوسی، کنترل دقیقاً سرعت گرمایش و سرمایش می‌باشد که باعث دستیابی به یک ساختار کاملاً همگن می‌شود. علاوه بر آن به دلیل خلاء بسیار بالا حاکم بر فرآیند از ایجاد هرگونه اکسیداسیون در طی آلیاژسازی جلوگیری می‌شود. محدودیت اصلی این روش، ضرورت انجام عملیات ماشینکاری بر روی آلیاژ تهیه شده می‌باشد [28].

پژوهش‌نامه ریخته‌گری

۴-۲-۳- فرآیند انجماد جهت‌دار^{۲۴}

در این فرآیند پس از عملیات ریخته‌گری، مذاب در یک جهت شروع به انجماد می‌کند. ریزساختار حاصل از این روش همگن، شامل دانه‌های ستونی و تک محوری می‌باشد. برای ساخت آلیاژهای انتروپی بالا از طریق کوره بریجمن^{۲۵}، مواد اولیه پلی کریستال تا بیشتر از نقطه ذوب آن گرم شده و سپس به آرامی از نقطه انتهایی محفظه نگهدارنده مواد اولیه سرد می‌شود. در این روش در نقطه انتهایی محفظه، تک کریستال اولیه قرار دارد. با سرد شدن محفظه از نقطه‌ای که تک کریستال اولیه قرار دارد، تک کریستال شروع به رشد می‌کند. رشد تک کریستال با همان ساختار بلور اولیه و در اطراف آن صورت می‌گیرد و تا جایی پیش می‌رود که به انتهای ظرف نگه دارنده برسد و آن را پر کند [۲۹]. شکل ۸ شماتیک از فرآیند انجماد جهت‌دار را نمایش می‌دهد.



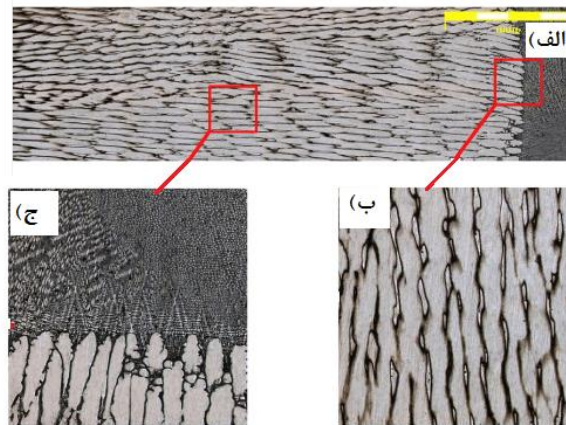
شکل ۸- شماتیک فرآیند انجماد جهت‌دار [۳۰]

²⁴ Directional Solidification Process

²⁵ Bridgman-Stockbarger

پژوهش‌نامه ریخته‌گری

ژنگ^{۲۶} و همکاران، ترکیب آلیاژ انتروپی بالا CoCrFeNi را توسط روش ذوب قوسی در اتمسفر آرگون تهیه کردند. به منظور دستیابی به ریزساختاری ستونی، آلیاژ ساخته شده تحت فرآیند انجماد جهت‌دار قرار گرفت. نمونه CoCrFeNi به مدت ۶۰ دقیقه داخل لوله سرامیکی Al_2O_3 به قطر ۸ و طول ۱۵۰ میلی‌متر قرار داده شد. نتایج نشان داد با کاهش سرعت انجماد استحکام کششی نمونه افزایش می‌یابد. شکل ۹ تصویر SEM ریزساختار آلیاژ CoCrFeNi را نمایش می‌دهد [30].



شکل ۹- الف) ریزساختار آلیاژ CoCrFeNi (ب) ناحیه جامد پایدار (ج) ناحیه مذاب [30].

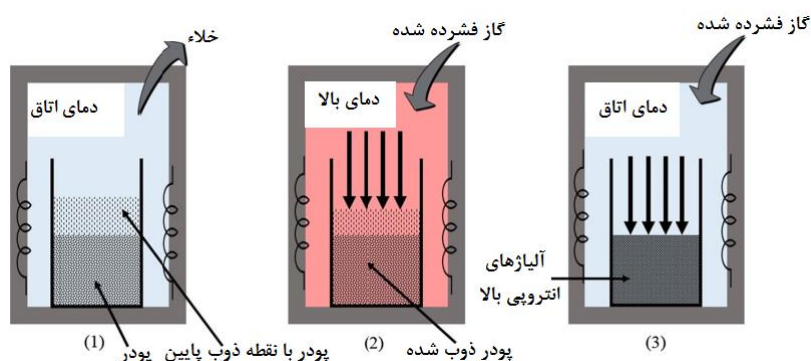
۴-۲-۴- فرآیند نفوذ

فرآیند نفوذ^{۲۷} یکی از روش‌هایی است که می‌توان برای ساخت آلیاژهای انتروپی بالا استفاده کرد. مزیت اصلی این روش ساخت اشکال پیچیده با درصد تخلخل کم و در زمان‌های کوتاه می‌باشد [31]. شکل ۱۰ شماتیک فرآیند نفوذ را نمایش می‌دهد.

²⁶ Zheng

²⁷ Infiltration Process

پژوهش‌نامه ریخته‌گری



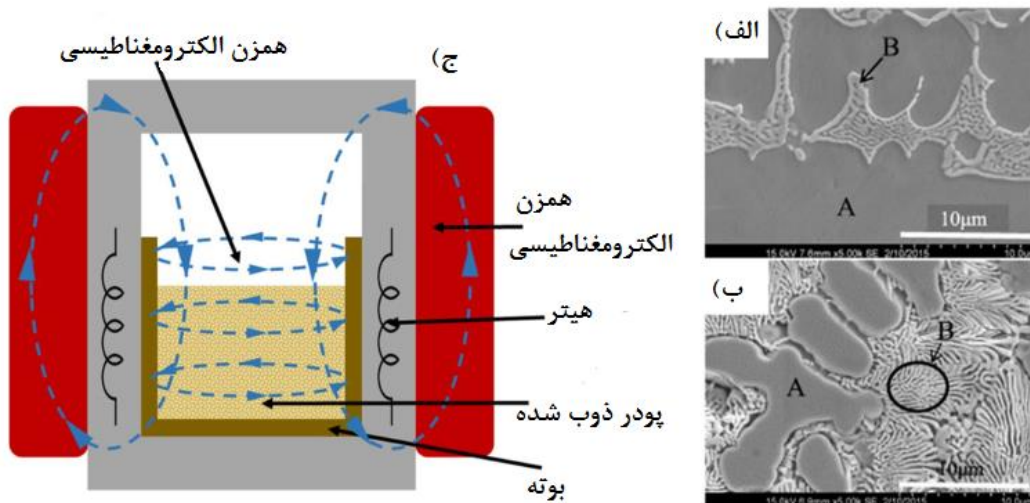
شکل ۱۰- شماتیک فرآیند نفوذ [31].

۴-۲-۵- همزن الکترومغناطیسی

در روش همزن الکترومغناطیسی^{۲۸}، توسط یک سیم‌پیچ (همزن)، میدان مغناطیسی ایجاد شده و مذاب هم زده می‌شود. هنگامی که مذاب در یک میدان مغناطیسی می‌چرخد، نیروی لورنتس، منجر به همزدن الکترومغناطیسی می‌شود که تا حد زیادی ویژگی‌های انجماد مواد را تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین، در چنین مواردی، انجماد با هر دو میدان گریز از مرکز و میدان الکترومغناطیسی در ارتباط است. به عنوان یکی از فناوری‌ها در دنیای مهندسی، ریخته‌گری گریز از مرکز الکترومغناطیسی کاربرد گسترده‌ای در صنعت پیدا کرده است. در ماشین‌های ریخته‌گری پیوسته ی فولاد، سیستم‌های همزن الکترومغناطیسی یکی از خصوصیات متعارف می‌باشد [32]. شکل ۱۱ شماتیک فرآیند همزن الکترومغناطیسی را نمایش می‌دهد.

او و همکاران [33]، برای دستیابی به یک ساختار یوتکتیک، ترکیب CoCrFeNiNb_x ($x = 0.1, 0.25, 0.5, 0.8$) را توسط روش همزن الکترومغناطیسی تهیه کردند. آلیاژهای ریخته‌گری شده شامل منطقه A (ساختار پرویوتکتیک FCC) و منطقه B (یوتکتیک لایه‌ای) می‌باشد. نتایج نشان داد با افزایش محتوای Nb سختی آلیاژ به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد.

پژوهش‌نامه ریخته‌گری



شکل ۱۱- الف) تصویر SEM از ساختار یونکتیک ترکیب $\text{CoCrFeNiNb}_{0.25}$ (ب) تصویر SEM از ساختار یونکتیک ترکیب $\text{CoCrFeNiNb}_{0.8}$ (ج) شماتیک فرآیند همزن الکترومغناطیس [33].

جدول ۱- مقایسه سختی و استحکام در آلیاژهای انتروپی بالا تهیه شده توسط روش‌های ریخته‌گری.

منابع	استحکام	سختی (HV30)	روش تولید	آلیاژ
[۳۴]	۱۳۴۶	۴۹۸	۵ بار ذوب قوسی	CoCrFeNiTa_x
[۳۵]	۲۳۶۸	۵۹۲	۵ بار ذوب قوس خلاء	$\text{AlMo}_{.15}\text{NbTa}_{.15}\text{TiZr}$
[۲۷]	۲۱۳۴	۶۱۲	۲ بار ذوب القائی تحت اتمسفر آرگون	$\text{HfMo}_{.15}\text{NbTiV}_{.15}\text{Si}$
[۳۶]	۱۶۲۰	۴۹۰	۲ بار ذوب القائی تحت اتمسفر آرگون	$\text{Al}_{25}\text{Ti}_{25}\text{Ga}_{25}\text{Be}_{25}$
[۳۷]	۳۷۱	۱۵۶	ذوب القائی و خنک سازی در دمای اتاق	$\text{Al}_{.3}\text{CoCrFeNiMn}_x$
[۳۸]	۶۹۳.۶۶	-	پودر ذوب شده توسط روش همزن الکترومغناطیس در شرایط خلاء کم	$\text{Al}_{.15}\text{CoCrCuFeNi}$
[۳۹]	۱۹۶۵	-	۵ بار ذوب قوسی	$\text{Mo}_{.15}\text{NbHf}_{.15}\text{ZrTiC}_x$
[۴۰]	۱۷۴۶	۵۲۷	۵ بار ذوب قوسی در اتمسفر آرگون	$\text{Al}_x\text{HfNbTiZr}(x=0.1.5)$



۵- نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری، علاوه بر توضیح کامل آلیاژهای انتروپی بالا و بیان ویژگی‌ها، به روش‌های ساخت و تولید این دسته از آلیاژها به تفسیر پرداخته شد. دو روش گسترده تولید، تولید از حالت جامد و تولید از حالت مایع می‌باشد. در این میان روش‌های ریخته‌گری به دلیل کنترل سرعت فرآیند و انجماد سریع که به شدت بر بهبود خواص مکانیکی آلیاژ تاثیرگذار است، از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. روش ذوب قوسی به این دلیل که نیازی به انجام عملیات ماشینکاری ندارد توجه بسیاری از محققان و صنعت‌گران را به خود جلب کرده‌است. از طرفی روش ذوب القایی تحت خلا بالا به دلیل جریان گردابی و همچنین استفاده از اثر میدان مغناطیسی فلزات قادر است اجزای فلزی با دمای ذوب بالا را به صورت همگن در مقیاس بالا آلیاژ نماید. از طرفی لازم به ذکر است که استفاده از روش ساخت افزودنی به دلیل نداشتن صرفه اقتصادی برای تولید آلیاژهای انتروپی بالا به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد.

مراجع

- [1] Krishna, S. A., Noble, N., Radhika, N., & Saleh, B. A comprehensive review on advances in high entropy alloys: Fabrication and surface modification methods, properties, applications, and future prospects, *Journal of Manufacturing Processes*. Elsevier Ltd. 2024. 17. 109.583-606.
- [2] Liu J, Li Z, Lin D, Tang Z, Song X, He P, et al. Eutectic high-entropy alloys and their applications in materials processing engineering: A review, *Journal of Materials Science and Technology*. Chinese Society of Metals. 2024. 189. 211-46.
- [3] Wang H, He Q, Gao X, Shang Y, Zhu W, Zhao W, et al. Multifunctional High Entropy Alloys Enabled by Severe Lattice Distortion, *Advanced Materials*. 2024. 36(17), 2305453.
- [4] Verma V, Belcher CH, Apelian D, Lavernia EJ. Diffusion in High Entropy Alloy Systems – A Review, *Progress in Materials Science*. 2024. 30. 142.101-245.
- [5] Sarma PP, Barman K, Baruah PK. A Brief History of High Entropy Materials. In: *High Entropy Materials*. CRC Press; 2024. 14-25.
- [6] Ibrahim PA, Özkul İ, Canbay CA. An overview of high-entropy alloys, *Emergent Materials*. Institute for Ionics; 2022. 5. 1779-96.



- [7] Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A*. 2004 Jul .375, 213-218..
- [8] Tokarewicz M, Grądzka-Dahlke M. Review of recent research on AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Metals*. 2021 Aug 17.11(8).1302.
- [9] Sonar T, Ivanov M, Trofimov E, Tingaev A, Suleymanova I. An overview of microstructure, mechanical properties and processing of high entropy alloys and its future perspectives in aeroengine applications. *Materials Science for Energy Technologies*. 2024 1.7.35-60.
- [10] El-Hadad S. High Entropy Alloys: The Materials of Future. *Int J Mater Technol Innov*. 2022 Apr 1.2(1).67-84.
- [11] Hsu WL, Tsai CW, Yeh AC, Yeh JW. Clarifying the four core effects of high-entropy materials. *Nat Rev Chem*. 2024 Jun 1.8(6).471–85.
- [12] Tsai MH, Yeh JW. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*. 2014.2(3).107–23.
- [13] Liu F, Liaw PK, Zhang Y. Recent Progress with BCC-Structured High-Entropy Alloys, *Metals*. MDPI; 2022. 12. 501.
- [14] Yao C, Wei B, Zhang P, Lu X, Liu P, Tong Y. Facile preparation and magnetic study of amorphous Tm-Fe-Co-Ni-Mn multicomponent alloy nanofilm. *Journal of rare earths*. 2011 Feb 1.29(2).133–7.
- [15] Mehta A, Sohn YH. Fundamental Core Effects in Transition Metal High-Entropy Alloys: “High-Entropy” and “Sluggish Diffusion” Effects. *Diffusion Foundations*. 2021 Apr 12.29.75–93.
- [16] Tsai KY, Tsai MH, Yeh JW. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materila*. 2013 Aug 1.61(13).4887–97.
- [17] Nutor RK, Cao Q, Wang X, Zhang D, Fang Y, Zhang Y, et al. Phase Selection, Lattice Distortions, and Mechanical Properties in High-Entropy Alloys, *Advanced Engineering Materials*. Wiley-VCH Verlag; 2020. 22. 2000466.
- [18] Aidhy DS. Chemical randomness, lattice distortion and the wide distributions in the atomic level properties in high entropy alloys, *Computational Materials Science*. Elsevier B.V. 2024. 237. 112912.
- [19] Wang Z, Zhang S. Research and application progress of high-entropy alloys. *Coatings*. 2023 Nov 9.13(11).1916.
- [20] Alshataif YA, Sivasankaran S, Al-Mufadi FA, Alaboodi AS, Ammar HR. Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review, *Metals and Materials International*. Korean Institute of Metals and Materials; 2020. 26. 1099–133.



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

- [21] Salifu S, Olubambi PA. Effects of fabrication techniques on the mechanical properties of high entropy alloys: A review, *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. KeAi Publishing Communications Ltd.; 2024. 7. 97–121.
- [22] Ujah CO, Von Kallon DV. Characteristics of Phases and Processing Techniques of High Entropy Alloys. *Int J Light Mater Manuf* [Internet]. 2024 Jul 5 [cited 2024 Jul 21]; *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*.
- [23] Otto F, Hanold NL, George EP. Microstructural evolution after thermomechanical processing in an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy with special focus on twin boundaries. *Intermetallics*. 2014 Nov 1.54.39–48.
- [24] Xiong W, Guo AXY, Zhan S, Liu CT, Cao SC. Refractory high-entropy alloys: A focused review of preparation methods and properties, *Journal of Materials Science and Technology*. Chinese Society of Metals. 2023. 142. 196–215.
- [25] Zhan M, Gu C, Jiang Z, Hu L, Yang H. Application of ductile fracture criteria in spin-forming and tube-bending processes. *Computational Materials Science*. 2009 Dec 1.47(2).353–65.
- [26] Hou L, Hui J, Yao Y, Chen J, Liu J. Effects of Boron Content on microstructure and mechanical properties of AlFeCoNiB_x High Entropy Alloy Prepared by vacuum arc melting. *Vacuum*. 2019 Jun 1.164.212–8.
- [27] Liu Y, Zhang Y, Zhang H, Wang N, Chen X, Zhang H, Li Y. Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si₆ high-entropy composites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017 Feb 15.694.869-76.
- [28] Qiu H, Zhu H, Zhang J, Xie Z. Effect of Fe content upon the microstructures and mechanical properties of Fe_xCoNiCu high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*. 2020 Jan 2.769.138-514.
- [29] Yang X, Xu X, Liu T, Chen R, Qin G, Wu S. Microstructure evolution and mechanical properties of directionally solidified Ni₃₆Co₃₀Fe₁₁Cr₁₁Al₈Nb₄ high entropy alloy, *Journal of Materials Research and Technology*. Elsevier Editora Ltda; 2023. 27. 3691–700.
- [30] Zheng H, Chen R, Qin G, Li X, Su Y, Ding H, Guo J, Fu H. Transition of solid-liquid interface and tensile properties of CoCrFeNi high-entropy alloys during directional solidification. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019 May 30.787.1023-31.
- [31] Mileiko ST, Firstov SA, Novokhatskaya NA, Gorban VF, Krapivka NP. Oxide-fibre/high-entropy-alloy-matrix composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf*. 2015 Jun 14.76.131–4.
- [32] Kumari P, Gupta AK, Mishra RK, Ahmad MS, Shahi RR. A comprehensive review: recent progress on magnetic high entropy alloys and oxides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022 Jul 15.554.169-142.



پژوهش‌نامه ریخته‌گری

- [33] He F, Wang Z, Cheng P, Wang Q, Li J, Dang Y, et al. Designing eutectic high entropy alloys of CoCrFeNiNbx. *J Alloys Compd.* 2016 Jan 25;656:284-9.
- [34] Huang T, Jiang L, Zhang C, Jiang H, Lu Y, Li T. Effect of carbon addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy. *Science China Technological Sciences.* 2018 Jan.61.117-23.
- [35] Senkov ON, Senkova SV, Woodward CJ. Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys. *Acta Materialia.* 2014 Apr 15.68.214-28.
- [36] Fazakas É, Wang JQ, Zadorozhnyy V, Louzguine-Luzgin DV, Varga LK. Microstructural evolution and corrosion behavior of Al₂₅Ti₂₅Ga₂₅Be₂₅ equi-molar composition alloy. *Materials and Corrosion.* 2014 Jul.65(7).691-5.
- [37] Wong SK, Shun TT, Chang CH, Lee CF. Microstructures and properties of Al_{0.3}CoCrFeNiMnx high-entropy alloys. *Materials chemistry and physics.* 2018 May 1.210.146-51.51.
- [38] Brif Y, Thomas M, Todd I. The use of high-entropy alloys in additive manufacturing. *Scripta Materialia.* 2015 Apr 1.99.93-6.
- [39] Guo NN, Wang L, Luo LS, Li XZ, Chen RR, Su YQ, Guo JJ, Fu HZ. Microstructure and mechanical properties of in-situ MC-carbide particulates-reinforced refractory high-entropy Mo_{0.5}NbHf_{0.5}ZrTi matrix alloy composite. *Intermetallics.* 2016 Feb 1.69.74-7.
- [40] Yurchenko NY, Stepanov ND, Gridneva AO, Mishunin MV, Salishchev GA, Zharebtsov SV. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds.* 2018 Aug 15.757.403-14.



A review of Casting Processes for High Entropy Alloys

Haniyeh Nahavandi¹, Hamid Khorsand^{*2}

1. Master's student, Materials Science & Engineering Faculty, K. N. Toosi University of Technology, h.nahavandi@email.kntu.ac.ir
2. Associate Professor, Materials Science & Engineering Faculty, K. N. Toosi University of Technology, hkhorsand@kntu.ac.ir

Corresponding author: Email: hkhorsand@kntu.ac.ir

Abstract:

High entropy alloys (HEA) have attracted the attention of many researchers due to their unique properties such as resistance to wear, oxidation, corrosion and high strength. HEA are multicomponent alloys in which at least five elements are mixed in equal or unequal proportions. The rapid growth of these alloys has led to the writing of a large volume of scientific articles. However, there is still a need to investigate different fabrication methods and their results. In this review article, in addition to the full introduction of high entropy alloys and their characteristics, it was tried to investigate the production methods of these alloys. Among the manufacturing methods of high entropy alloys, casting processes are particularly important due to the possibility of controlling the process and obtaining homogeneous structures with suitable mechanical properties. The results including hardness, strength and microstructure, extracted from various articles in the field of high entropy alloy production by casting method, are explained.

Keywords: High Entropy Alloys, Manufacturing Methods, Microstructure, Mechanical Properties, Casting.