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

***حامد ناصرزشکی[[1]](#footnote-1)\****1*، علیرضا کیانی­رشید2، جلیل وحدتی­خاکی2*

1) دانشجوی دکتری، گروه مهندسی متالورژی و مواد ، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

2) استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد ، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

**چکیده**

 در این پژوهش در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al، آلیاژ با نسبت اتمی یکسان (W20Mo20Cr20Ti20Al20) و آلیاژ با نسبت بالای عناصر دیرگداز ((WMo)35(CrTiAl)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 نمونه ها نشان می دهد که فاز محلول جامد با ساختار بلوری BCC به عنوان فاز اصلی در هر دو آلیاژ تشکیل شده است. هر دو آلیاژ دارای ریز ساختار معمول دندریتی می باشند که مناطق بین دندریتی غنی از عناصر سبک و با نقطه ذوب پایین­تر می باشد با این حال میزان جدایش در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 مشهودتر است. افزایش سختی اندازه گیری شده در مقایسه با سختی متوسط حاکی از تاثیر استحکام دهی محلول جامد دارد. هرچند مقدار سختی در دو آلیاژ اختلاف چندانی ندارد با این حال به دلیل چگالی پایین تر آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 ، نسبت سختی به چگالی در این آلیاژ بسیار بالاتر بوده و از دیگاه کاربردی مناسب­تر می باشد.

**کلمات کلیدی:** آلیاژهای آنتروپی بالا، فاز محلول جامد، ساختار دندریتی، چگالی، سختی

**مقدمه**

در سال های اخیر سیستم های آلیاژی که شامل حداقل پنج عنصر فلزی اصلی با نسبت های اتمی تقریبا یکسان بوده و قابلیت تشکیل محلول جامد را دارا می باشند، معرفی شده است. این سیستم های آلیاژی تحت عنوان آلیاژهای آنتروپی بالا[[2]](#footnote-2) (HEAs)شناخته می شود. دلیل اصلی این نامگذاری، آنتروپی اختلاط بالای این آلیاژها می باشد. آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا[[3]](#footnote-3) (RHEAs) نیز دسته از آلیاژهای آنتروپی بالا می باشند که عناصر اصلی ترکیب آنها فلزات دیرگداز است [1-3].

اولین گزارش ها در زمینه آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا توسط سنکاو و همکارانش [4] در سال 2011 منتشر شد که درآن ساختار بلوری، ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژهای Nb25Mo25Ta25W25 و V20Nb20Mo20Ta20W20 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 g/cm3 75/13 و g/cm3 35/12) 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 [5-7]. افزودن یا جایگزینی عناصر سبک تر و یا عناصر با مقاومت به اکسیداسیون بیشتر همچون تیتاتیم ، آلومینیم و کروم یکی از مهمترین راهکارهای انجام شده توسط پژوهشگران بوده است [9،8]. در پژوهش حاضر سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al، به عنوان آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا با چگالی پایین­تر انتخاب شد. در این سیستم آلیاژی، آلیاژهای با نسبت اتمی یکسان (W20Mo20Cr20Ti20Al20) و آلیاژ با مقدار زیاد عناصر دیرگداز سنگین تر ((WMo)35(CrTiAl)10) به روش ذوب قوسی تحت خلاء[[4]](#footnote-4) (VAM) سنتز شدند. در ادامه فازهای پایدار، ریزساختار، چگالی و سختی آنها مورد مطالعه قرار گرفت.

**2- روش تحقیق**

**2-1- مواد و سنتز**

دوآلیاژ آنتروپی بالای الف- آلیاژ W35Mo35Cr10Ti10Al10 با درصد بالای عناصر دیرگداز و درصد پایین عناصر دیگر و ب- آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 با نسبت اتمی یکسان عناصر در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al انتخاب شدند.

برخی از خواص عناصر مورد استفاده در این سیستم آلیاژی در جدول (1) گزارش شده است [10-13]. جدول (2) 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 (1) بدست می آید. در این رابطه xi ،$A\_{i}$ Ai، i$ρ\_{i}$ρ به ترتیب کسرمولی، جرم مولی، چگالی عنصر i ام و ρ چگالی آلیاژ می باشد [14-15].

رابطه (1) $ρ=\frac{\sum\_{i=1}^{n}x\_{i}A\_{i}}{\sum\_{i=1}^{n}\frac{x\_{i}A\_{i}}{ρ\_{i}} }$

پس از تعیین ترکیب آلیاژها، پودرهای مواد اولیه به مدت 5 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\*20\*8 میلیمتر بدست آمد.

**2-2- مشخصه یابی**

بررسی فازها و ساختار بلوری با استفاده از آزمون پراش اشعه X (XRD, EXPLORER GNR) با اشعه ­Cu kα و در گستره °90-°20 = Ө2 با گام °0.01 و سرعت °/s1 انجام گرفت. الگوهای بدست آمده نیز توسط نرم افزارPANalytical 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 500 گرم و مدت زمان 20 ثانیه انجام گرفت.

**3- نتایج و بحث**

شکل(1) الگوهای XRD آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا W35Mo35Cr10Ti10Al10 و W20Mo20Cr20Ti20Al20 سنتز 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 3.156 و 3.144 آنگسترم بدست آمد که نزدیک به اندازه پارامتر شبکه مولیبدن و تنگستن (جدول 1) می باشد. با این حال در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 علاوه بر فاز BCC، مقدار کمی فاز لاوه منطبق بر ترکیب بین فلزی Cr2Ti (JCPDS card no.00-049-1716) نیز به عنوان فاز فرعی مشاهده می شود.

ریزساختار آلیاژ های مورد مطالعه با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (الکترون های برگشتی) در شکل (2) 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 3) نشان می دهد که داخل دندریت ها غنی از عناصر سنگین تر با نقطه ذوب بالاتر همچون تنگستن و مولیبدن و مناطق بین دندریتی غنی از سایر عناصر (کروم، تیتانیم و آلومینیم) است. از آنجایی که درصد عناصر سبک تر در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 بیشتر است لذا میزان جدایش نیز در این آلیاژ بیشتر مشاهده می شود. مقدار سختی متوسط برای آلیاژهای W35Mo35Cr10Ti10Al10 و W20Mo20Cr20Ti20Al20 به ترتیب HV 200 و HV145 محاسبه شد. با این حال سختی اندازه گیری شده در این دو آلیاژ به ترتیب HV 657 و HV 710 بدست آمد. سختی متوسط محاسبه شده در آلیاژهای آنتروپی بالا با استفاده از قانون مخلوط ها (رابطه 2) محاسبه شده است [15،16].

رابطه (2) $H\_{v cal}=\sum\_{}^{}x\_{i}H\_{vi}$ $H\_{v cal}=\sum\_{}^{}x\_{i}H\_{vi}$

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 [17،18]. از طرف دیگر اختلاف سختی متوسط و سختی اندازه گیری شده در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 بسیار بیشتر است. از این رو نقش استحکام دهی محلول جامد در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 بیشتر است. استحکام دهی محلول جامد رابطه مستقیمی با اختلاف اندازه اتمی عناصر دارد. اختلاف اندازه اتمی مطابق جدول (2) در آلیاژهای W35Mo35Cr10Ti10Al10  و W20Mo20Cr20Ti20Al20 به ترتیب 3.8 و 5.6 درصد بدست آمد. از این رو اختلاف بیشتر در سختی می تواند ناشی از نقش بیشتر استحکام دهی محلول جامد در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 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 W35Mo35Cr10Ti10Al10 (g/cm312.1) بسیار بیشتر از آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 (g/cm38.7) است. نسبت سختی به چگالی در آلیاژهای W35Mo35Cr10Ti10Al10 (آلیاژ1) و W20Mo20Cr20Ti20Al20 (آلیاژ2) به ترتیب 542 و MPa.cm3/g 816 بدست آمد. از این رو آلیاژ دیرگداز آنتروپی بالا W20Mo20Cr20Ti20Al20 علاوه بر چگالی پایین تر، نسبت سختی به چگالی بالاتری داشته و از دیدگاه کاربردی مناسب تر می باشد. شکل (4) به وضوح اختلاف سختی و نسبت چگالی/سختی را در آلیاژهای مورد مطالعه نشان می دهد.

**4- نتیجه‌گیری**

1. آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا W35Mo35Cr10Ti10Al10  و W20Mo20Cr20Ti20Al20 در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al به روش VAM با موفقیت سنتز و ارزیابی شدند.
2. آنالیز فازی هر دو آلیاژ، تشکیل فاز محلول جامد با سختار BCC را به عنوان فاز اصلی تایید می کند.
3. آلیاژهای سنتز 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.
4. میزان جدایش فازی در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20 بیشتر مشاهده می شود.
5. در آلیاژهای W35Mo35Cr10Ti10Al10   و W20Mo20Cr20Ti20Al20 ، سختی اندازه گیری شده به ترتیب HV 657 و HV 710 می باشد. هرچند مقدار سختی اختلاف چندانی ندارد ولی نسبت سختی به چگالی به ترتیب 542 و MPa.cm3/g 816 بدست آمد. از این رو آلیاژ دیرگداز آنتروپی بالا W20Mo20Cr20Ti20Al20 به دلیلنسبت سختی به چگالی بالاتر، از دیدگاه کاربردی مناسب تر می باشد.
6. مقدار سختی اندازه گیری شده از سختی متوسط بسیار بیشتر است (به ویژه در آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20). 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. 132 (2012) 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. 104 (2016) 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. 780 (2019) 607–617.

[4] O.N. Senkov, C.F. Woodward, Microstructure and properties of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy, Mater. Sci. Eng. A. 529 (2011) 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 TixNbMoTaW 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. 8 (2017) 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. China. 29 (2019) 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. 68 (2014) 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. 57 (2016) 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. 674 (2016) 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. 47 (2016) 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. 19 (2011) 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. 624 (2015) 100–107.

 [16] M. C. Gao, B. Zhang, S. Yang, S. M. Guo, Senary Refractory High-Entropy Alloy HfNbTaTiVZr, Metall. Mater. Trans. A. 47 (2016) 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. 95 (2018) 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. 20 (2018).

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | چگالی(g/cm3) | دمای ذوب( °C) | ثابت شبکه(Å) | سختی ویکرز (kg/mm2)  | ساختار بلوری  |
| تنگستن | 19.3 | 3422 | 3.165 | 350 | BCC |
| مولیبدن | 10.2 | 2623 | 3.147 | 156 | BCC |
| کروم | 7.2 | 1907 | 2.884 | 108 | BCC |
| تیتانیم | 4.5 | 1668 | 3.276 | 99 | HCP/BCC |
| آلومینیم | 2.7 | 660 | 4.046 | 17 | FCC |

جدول 1. مشخصات فلزات مورد استفاده در سیستم W-Mo-Cr-Ti-Al

جدول 2. مقادیر چگالی، پارامتر Ω و δ در آلیاژهای مورد مطالعه.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| ترکیب آلیاژ | کد آلیاژ | چگالی(g/cm3) | Ω | δ(%) |
| W35Mo35Cr10Ti10Al10 | آلیاژ1 | 12.1 | 8.1 | 3.8 |
| W20Mo20Cr20Ti20Al20 | آلیاز2 | 8.7 | 3.1 | 5.6 |

 جدول 3. ترکیب شیمیایی (برحسب درصد اتمی) مناطق دندریتی و بین دندریتی در آلیاژهای سنتز شده

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| W | Mo | Cr | Ti | Al |  |  |
| 47.34 | 42.17 | 5.31 | 3.01 | 2.17 | دندریتی | آلیاژ1  |
| 14.16 | 25.28 | 18.71 | 20.27 | 21.58 | بین دندریتی |  |
| 33.78 | 29.84 | 14.64 | 11.33 | 10.41 | دندریتی | آلیاژ2  |
| 6.27 | 18.60 | 25.50 | 25.33 | 24.30 | بین دندریتی |  |



شکل 1**.** الگوی های XRD: الف- آلیاژ W35Mo35Cr10Ti10Al10 و ب- آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20.



شکل 2**.** تصاویر SEM-BSE ریزساختار: الف- آلیاژ W35Mo35Cr10Ti10Al10 و ب- آلیاژ W20Mo20Cr20Ti20Al20.



شکل 3.مقایسه سختی و نسبت سختی به چگالی در آلیاژهای W35Mo35Cr10Ti10Al10 (آلیاژ1) و W20Mo20Cr20Ti20Al20 (آلیاژ2).

1. \* h.naserzoshki@mail.um.ac.ir [↑](#footnote-ref-1)
2. High-Entropy Alloys [↑](#footnote-ref-2)
3. Refractory High-Entropy Alloys [↑](#footnote-ref-3)
4. Vacuum Arc Melting [↑](#footnote-ref-4)