



سمپوزیوم فولاد ۹۸

۶ الی ۸ اسفند ماه ۱۳۹۸
کیش - مرکز همایش های بین المللی



طراحی بهینه آلیاژهای چندجزئی آنتروپی بالا با رویکرد کاهش وزن و هزینه

حامد ناصرزشکی*، علیرضا کیانی رشید^۱، جلیل وحدتی خاکی^۲

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
^۲ استاد، گروه مهندسی متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد

چکیده

جهت کاربردهای دما بالا عموماً آلیاژهایی استفاده می‌شوند که حاوی فلزات دیرگداز است. در سال‌های اخیر فعالیت‌های متعددی در زمینه آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا جهت کاربردهای دما بالا انجام شده است. از آنجایی که فلزات دیرگداز عموماً دارای وزن بسیار بالایی و تا حدودی گران قیمت می‌باشند لذا طراحی ترکیب آلیاژ به نحوی که بتوان وزن و هزینه مواد اولیه را کاهش داد اهمیت ویژه‌ای دارد. در این پژوهش با استفاده از محاسبات پارامترهای ترمودینامیکی و فیزیکی سعی شده است ترکیب عناصر در آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا به نحوی بهینه‌سازی شود که ضمن رسیدن به فاز محلول جامد، وزن و هزینه به حداقل برسد. آلیاژ دیرگداز آنتروپی بالا $W_{10}Mo_{27}Cr_{21}Ti_{22}Al_{20}$ به عنوان آلیاژ با ترکیب بهینه در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al انتخاب و به روش ذوب قوس در خلا سنتز شد. وزن و هزینه مواد اولیه در این آلیاژ به ترتیب حدود ۱۰ و ۱۳ درصد کمتر از آلیاژ با نسبت اتمی برابر است. از طرفی بررسی فازی این آلیاژ نشان داد فاز محلول جامد با ساختار BCC به عنوان فاز اصلی این آلیاژ می‌باشد که تایید کننده نتایج محاسبات تشکیل محلول جامد است. این آلیاژ دارای ریزساختاری دندریتی است که نواحی بین دندریتی غنی از عناصر با نقطه نقطه پایین تر می‌باشد.

کلمات کلیدی: آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا، طراحی آلیاژ، محلول جامد، وزن، هزینه.

مقدمه

آلیاژهای آنتروپی بالا^۱ دسته جدیدی از آلیاژهای چندجزئی می‌باشند که درصد اتمی عناصر اصلی آن بین ۵ تا ۳۵ درصد متغیر است. این آلیاژها به دلیل امکان تشکیل محلول جامد بین عناصر تشکیل دهنده، عمدتاً خواص بهتری نسبت آلیاژهای معمول دارند و لذا در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران بوده است. [۱-۵]. با این حال یکی از محدودیت‌های اصلی در طراحی آلیاژهای آنتروپی بالا، داشتن آنتروپی اختلاط حداکثر جهت رسیدن به محلول جامد تک فازی است. از آنجایی که برای رسیدن به آنتروپی اختلاط حداکثر باید عناصر اصلی آلیاژ دارای نسبت‌های اتمی برابر^۲ و یا تقریباً برابر باشند لذا آلیاژهای آنتروپی بالا تنها به آلیاژهایی با نسبت‌های اتمی برابر یا تقریباً برابر از عناصر تشکیل دهنده محدود می‌شود [۱،۲]. با وارد کردن سایر پارامترهای ترمودینامیکی می‌توان فاز محلول جامد را در ترکیب‌های غیر هم اتمی^۳ نیز بدست آورد [۶-۸]. در زمینه استفاده از آلیاژهای آنتروپی بالا در دماهای بالا، برای اولین بار در سال ۲۰۱۰ آلیاژهای دیرگداز آنتروپی بالا $W_{25}Mo_{25}Ta_{25}Nb_{25}$ و $W_{20}Mo_{20}Ta_{20}Nb_{20}V_{20}$ معرفی شد [۹]. این آلیاژها اگرچه استحکام و سختی بالایی در دماهای بالا از خود نشان می‌دهند، با این حال به دلیل مشکلاتی همچون چگالی بالا (به ترتیب $13/75 \text{ g/cm}^3$ و $12/35 \text{ g/cm}^3$) و مقاومت به اکسیداسیون ضعیف در دماهای بالا، در سال‌های اخیر فعالیت‌های پژوهشی متعددی جهت بهبود و کاهش مشکلات این دسته از آلیاژها صورت گرفته است. جاگزینی عناصر سبک‌تر و با مقاومت به اکسیداسیون بالاتر با برخی از عناصر این آلیاژها از جمله این فعالیت‌ها می‌باشد [۱۰، ۱۱]. در این پژوهش، با استفاده از روابط ترمودینامیکی و بهینه‌سازی ترکیب آلیاژ، سعی شده است ضمن فراهم شدن شرایط تشکیل فاز محلول جامد، بر محدودیت نسبت‌های اتمی برابر در طراحی آلیاژهای آنتروپی بالا غلبه شود. از این رو هدف اصلی پژوهش حاضر، اصلاح و کم کردن نسبت عناصر گران‌تر و یا سنگین‌تر (با حفظ شرایط تشکیل فاز محلول جامد) می‌باشد که می‌تواند گام مهمی در طراحی بهینه آلیاژهای آنتروپی بالا باشد. برای این منظور آلیاژهای با نسبت‌های اتمی غیر یکسان در سیستم‌های آلیاژی $W-Mo-Ta-Nb-V$ و $W-Mo-Cr-Ti-Al$ مورد بررسی قرار گرفت و ضمن انتخاب آلیاژهای بهینه، آلیاژ بهینه در سیستم $W-Mo-Cr-Ti-Al$ سنتز و ارزیابی شد.

¹ High entropy alloys

² Equiatomic composition

³ Non-equiatomic composition

روش تحقیق

طراحی آلیاژ

بر اساس مبانی ترمودینامیکی و قوانین هیوم روتاری، پیش‌بینی تشکیل فاز محلول جامد در آلیاژهای چند جزئی را می‌توان با استفاده از یکسری پارامترهای ترمودینامیکی و فیزیکی بیان نمود. پارامتر Ω (بیان‌کننده نسبت آتروپی اختلاط به آنتالپی اختلاط) و همچنین پارامتر δ (نشان‌دهنده اعوجاج شبکه ناشی از اختلاف اندازه‌های اتمی) مهمترین پارامترها جهت پیش‌بینی تشکیل فاز محلول جامد معرفی شده-اند [۱۲،۱۳].

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1)$$

$$\delta = 100 \times \sqrt{\sum_{i=1}^n x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

در این روابط T_m ، ΔS_{mix} و ΔH_{mix} به ترتیب دمای ذوب متوسط آلیاژ، آتروپی اختلاط و آنتالپی اختلاط می‌باشند. r_i و \bar{r} نیز به ترتیب شعاع اتمی عنصر i ام و شعاع متوسط آلیاژ است. به طور تجربی مشخص شده است که برای تشکیل محلول جامد، باید مقدار پارامتر Ω بیشتر از ۱/۱ و مقدار δ کمتر از ۶/۶٪ باشد. ترکیب بهینه آلیاژ بر این اساس انتخاب می‌شود که آلیاژ موردنظر علاوه بر تشکیل فاز محلول جامد، دارای وزن و قیمت مواد اولیه حداقل باشد. چگالی آلیاژ (ρ) نیز با استفاده از رابطه (۳) بدست می‌آید. در این رابطه x_i ، A_i ، ρ_i به ترتیب کسر مولی، جرم مولی، چگالی عنصر i ام و ρ چگالی آلیاژ می‌باشد [۱۱].

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^n x_i A_i}{\sum_{i=1}^n \frac{x_i A_i}{\rho_i}} \quad (3)$$

هزینه مواد اولیه نیز مطابق رابطه (۴) به ازای هر گرم آلیاژ قابل محاسبه است. که در این رابطه $wt\%_i$ و C_i به ترتیب درصد وزنی عنصر i و هزینه هر گرم عنصر i می‌باشد.

$$C = \frac{\sum_{i=1}^n wt\%_i \times C_i}{100} \quad (4)$$

برای انتخاب آلیاژهای بهینه در سیستم‌های آلیاژی W-Mo-Ta-Nb-V و W-Mo-Cr-Ti-Al پارامترهای تجربی Ω ، δ ، ρ و C برای درصدهای مختلف آلیاژهای ذکر شده (در محدوده ۵ تا ۳۵ درصد اتمی برای هر عنصر) با استفاده از نرم‌افزار محاسباتی متلب محاسبه شده و در ادامه با محاسبه تغییرات پارامترهای وزن و هزینه، آلیاژهای بهینه انتخاب شدند. برخی از خواص عناصر مورد استفاده در این سیستم‌های آلیاژی در جدول (۱) گزارش شده است [۱۴،۱۵].

مواد و سنتز

در پژوهش حاضر، پودرهای تنگستن، مولیبدن، کروم و آلومینیوم با خلوص بالاتر از ۹۹/۵ درصد و پودر تیتانیوم با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به عنوان مواد اولیه استفاده شدند. پودرهای مواد اولیه پس از اختلاط، به صورت قرص هایی پرس شده و به روش ذوب قوسی در خلا ذوب و ریخته-گری شدند. شکل (۱) نمونه‌های تهیه شده به روش ذوب قوسی در خلا را نشان می‌دهد. بررسی فازها و ساختار بلوری با استفاده از آزمون پراش اشعه X (XRD, EXPLORER GNR) انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM, LEO 1450VP) مجهز به آشکارسازهای الکترون برگشتی (BSE) و طیف سنج تفکیک انرژی اشعه (EDS) نیز جهت بررسی ریزساختار و آنالیز عنصری نمونه‌ها استفاده شد.

نتایج و بحث

طراحی آلیاژ

جهت انتخاب آلیاژهای بهینه، با اعمال شرایط تشکیل محلول جامد ($\Omega > 1.1$ و $\delta < 6.6\%$) تغییرات پارامترهای چگالی و هزینه با ترکیب محاسبه و آلیاژ بهینه با حداقل چگالی و هزینه در هر دو سیستم آلیاژی بدست آمد. نتیجه محاسبات نشان داد آلیاژ $W_{16}Mo_{32}Ta_8Nb_{26}V_{18}$ به عنوان آلیاژ بهینه در سیستم W-Mo-Ta-Nb-V و آلیاژ $W_{10}Mo_{27}Cr_{21}Ti_{22}Al_{20}$ به عنوان آلیاژ بهینه در سیستم W-Mo-Cr-Ti-Al می‌باشد. جدول (۲) مقدار پارامترهای محاسبه شده در آلیاژهای طراحی شده را در مقایسه با آلیاژ با نسبت اتمی برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است با بهینه‌سازی ترکیب، ضمن برقراری شرایط تشکیل فاز محلول جامد، می‌توان به طور همزمان هم وزن و هم قیمت آلیاژ را کاهش داد. در سیستم آلیاژی W-Mo-Ta-Nb-V (سیستم آلیاژی ۱)، چگالی و قیمت در آلیاژ با ترکیب بهینه (OP-Alloy1) به ترتیب حدود ۱۱ و ۲۲ درصد نسبت به آلیاژ با نسبت اتمی برابر (EQ-Alloy1) کاهش یافته است. در سیستم آلیاژی W-Mo-Cr-Ti-Al (سیستم آلیاژی ۲) نیز آلیاژ با ترکیب بهینه (OP-Alloy2) دارای چگالی و قیمت به ترتیب حدود ۱۳ و ۱۰ درصد کمتر از آلیاژ با نسبت اتمی برابر است. از طرف دیگر سیستم آلیاژی ۲ به مراتب دارای چگالی و قیمت کمتری می‌باشد و لذا آلیاژ بهینه در سیستم آلیاژی ۲ به عنوان آلیاژ بهینه نهایی انتخاب و ارزیابی شد.

نتایج تجربی

شکل (۲) الگوهای XRD نمونه OP-Alloy2 را در حالت مخلوط پیش از سنتز و در حالت سنتز شده به روش VAR نشان می‌دهد. در نمونه مخلوط شده، پیک‌های عناصر تشکیل دهنده آلیاژ به روشنی مشخص است. الگوی نمونه ذوب شده نشان می‌دهد که فاز محلول جامد با ساختار بلوری BCC و نزدیک به پیک‌های

مولیبدن به عنوان فاز اصلی تشکیل شده است. مقدار بسیار کمی نیز فازهای لایه با ترکیب Cr_2Ti به عنوان فاز فرعی مشاهده می‌شود. تصویر SEM و نقشه توزیع عناصر (EDS mapping) مربوط به آن نیز در شکل (۳) نشان داده شده است. به دلیل تنوع عناصر با دمای ذوب متفاوت در ترکیب آلیاژ، ساختار دندریتی مشاهده می‌شود که درون دندریت‌ها غنی از عناصر با نقطه ذوب بیشتر و بین دندریت‌ها غنی از عناصر با نقطه ذوب کمتر می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در ادامه نتایج این پژوهش به طور خلاصه بیان شده است:

- ۱- آلیاژ $W_{16}Mo_{32}Ta_8Nb_{26}V_{18}$ به عنوان ترکیب بهینه در سیستم آلیاژی W-Mo-Ta-Nb-V و آلیاژ $W_{10}Mo_{27}Cr_{21}Ti_{22}Al_{20}$ به عنوان ترکیب بهینه در سیستم W-Mo-Cr-Ti-Al معرفی شد.
- ۲- با حفظ شرایط تشکیل محلول جامد، وزن و هزینه آلیاژهای بهینه نسبت به آلیاژهای با نسبت اتمی برابر در سیستم آلیاژی ۱ به ترتیب حدود ۱۱ و ۲۲ و در سیستم آلیاژی ۲ حدود ۱۳ و ۱۰ درصد کاهش یافته است.
- ۳- آلیاژ آنتروپی بالا $W_{10}Mo_{27}Cr_{21}Ti_{22}Al_{20}$ با موفقیت به روش VAR سنتز و ارزیابی شد.
- ۴- الگوی XRD این آلیاژ تشکیل فاز محلول جامد با شبکه BCC را به عنوان فاز اصلی تایید می‌کند که در توافق با نتایج محاسباتی است.
- ۵- آلیاژ دارای ریزساختار دندریتی است که ریزساختاری معمول در آلیاژهای ریختگی حاوی عناصر با اختلاف دمای ذوب می‌باشد.

مراجع

- [1] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang, High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications, first ed, Springer, 2016..
- [2] Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, Prog. Mater. Sci. 61 (2014) 1–93.
- [3] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, Mater. Res. Lett. 2 (2014) 107–123.
- [4] M.-H. Tsai, Physical Properties of High Entropy Alloys, Entropy. 15 (2013) 5338–5345.
- [5] Sheng Guo, Chun Ng, Zhijun Wang, C.T. Liu, Solid solutioning in equiatomic alloys: Limit set by topological instability, J. Alloys Compd. 583 (2014) 410–413.
- [6] T. Nagase, M. Todai, Takao Hori, Takayoshi Nakano, Microstructure of equiatomic and non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials, J. Alloys Compd. 753 (2018) 412–421.
- [7] Zhiming Li, Dierk Raabe, Strong and Ductile Non-equiatomic High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties, J. Miner. Met. Mater. Soc. 69 (2017) 2099–2106.

- [8] K.G. Pradeep, C.C. Tasan, M.J. Yao, Y. Deng, H.Springer, D. Raabe, Non-equiatomic high entropy alloys: Approach towards rapid alloy screening and property-oriented design, Mater. Sci. Eng. A. 648 (2015) 183–192.
- [9] O.N.Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, Intermetallics. 18 (2010) 1758–1765.
- [10] B.Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M.Heilmaier, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, J. Alloys Compd. 624 (2015) 270–278.
- [11] 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 $Al_xHfNbTaTiZr$ alloys, J. Alloys Compd. 624 (2015) 100–107.
- [12] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, Mater. Chem. Phys. 132 (2012) 233–238.
- [13] 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.
- [14] O.N. Senkov, C.F. Woodward, Microstructure and properties of a refractory NbCrMo0.5Ta0.5TiZr alloy, Mater. Sci. Eng. A. 529 (2011) 311–320.
- <https://www.sigmaaldrich.com>, (n.d.). [15]

جدول ۱- مشخصات و قیمت فلزات در آلیاژهای بررسی شده [۱۴، ۱۵].

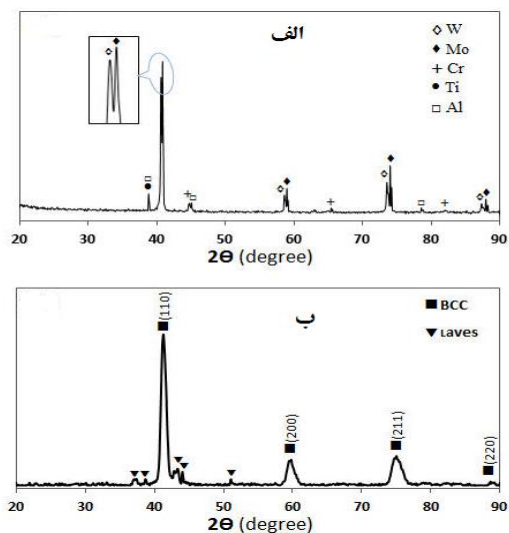
ویژگی عناصر	چگالی (gr/cm^3)	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	شعاع اتمی (\AA)	ساختار بلوری	قیمت - کیلوگرم (EUR)
تنگستن (W)	۱۹/۳	۳۴۲۲	۱/۴۶۷	BCC	۳۸۰
مولیبدن (Mo)	۱۰/۲	۲۶۲۳	۱/۳۶۲	BCC	۲۴۰
تانتالیم (Ta)	۱۶/۶	۳۰۱۰	۱/۴۳۰	BCC	۲۸۰۰
نیوبیوم (Nb)	۸/۶	۲۴۷۷	۱/۴۲۹	BCC	۲۰۰۰
وانادیم (V)	۶/۱۱	۱۹۱۰	۱/۳۱۶	BCC	۴۷۰۰
کروم (Cr)	۷/۲	۱۹۰۷	۱/۲۴۹	BCC	۱۶۰
تیتانیوم (Ti)	۴/۵	۱۶۶۸	۱/۴۶۲	HCP/BCC	۳۸۰
آلومینیوم (Al)	۲/۷	۶۶۰	۱/۴۳۲	FCC	۸۰

جدول ۲- مقایسه مقادیر چگالی، قیمت، دمای ذوب، پارامتر Ω و δ در آلیاژهای بهینه و با نسبت اتمی برابر.

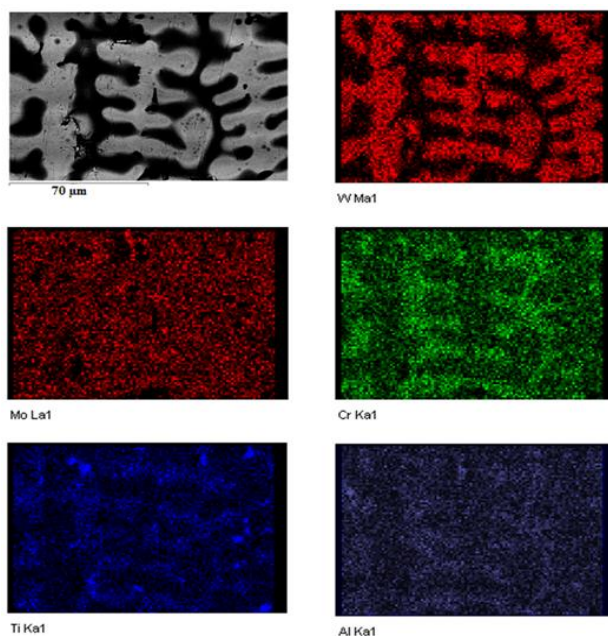
ترکیب آلیاژ	کد نمونه	چگالی (g/cm^3)	قیمت (1kg, EUR)	Ω	δ (%)	دمای ذوب ($^{\circ}C$)
$W_{16}Mo_{32}Ta_8Nb_{26}V_{18}$	OP-Alloy1	۱۰/۹	۱۵۲۷	۷/۴	۳/۸	۲۳۷۰
$W_{20}Mo_{20}Ta_{20}Nb_{20}V_{20}$	EQ- Alloy1	۱۲/۳	۱۹۶۰	۸/۱	۳/۷	۲۵۲۴
$W_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$	OP- Alloy2	۷/۶	۲۷۰	۲/۶	۵/۴	۱۹۳۷
$W_{10}Mo_{27}Cr_{21}Ti_{22}Al_{20}$	EQ- Alloy2	۸/۷	۲۹۷	۳/۱	۵/۳	۲۰۴۲



شکل ۱- نمونه OP- Alloy2، تهیه شده به روش ذوب قوسی در خلا.



شکل ۲- الگوی های XRD الف- مخلوط پودرهای عناصر و ب- نمونه OP- Alloy2 تهیه شده به روش VAR.



شکل ۳- تصویر SEM با مد BSE نمونه OP- Alloy2 و توزیع عناصر مربوط به آن.

