

The influence of mechanical deformation processes on the homogenization of the FeCoCrNiC high-entropy alloy

*Amir Seifoddini¹, Saeed Hasani¹, Fatemeh Ranjbar Bafghi²

1- Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

2- Master's student, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

Citation: Seifoddini A, Hasani S, Ranjbar Bafghi F. The influence of mechanical deformation processes on the homogenization of the FeCoCrNiC high-entropy alloy, Metallurgical Engineering, 2025; 28(2): 99-107 <https://doi.org/10.22076/me.2024.2038976.1415>

 <https://doi.org/10.22076/me.2024.2038976.1415>

ABSTRACT

This study investigates the microstructure and mechanical properties of as-cast high-entropy alloy FeCoCrNiC. The alloy was subjected to hot rolling at 1000°C and 1100°C, followed by homogenization at 1000°C for 5 hours between each rolling pass. X-ray diffraction (XRD) analysis was employed to identify the phases present, while optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were used to examine microstructural changes. Microhardness testing was conducted to evaluate mechanical properties. The as-cast alloy exhibited a non-homogeneous, three-phase microstructure consisting of an FCC matrix, chromium-rich BCC regions, and graphite. This resulted in significant variations in hardness across different phases. To address this issue, a series of thermomechanical treatments were performed. The results showed that after thermomechanical processing, the graphite particles were dispersed and partially dissolved, leading to a reduction in their quantity and a more homogeneous microstructure. Consequently, the hardness values became more uniform.

Keywords: High-entropy alloy, thermomechanical processing, homogenization, microstructure, microhardness.

Received: August 18, 2024

Accepted: August 19, 2024

■ ■
*Corresponding Author:

Amir Seifoddini, PhD

Address: Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran

Tel: +98 (35) 31232598

E-mail: seifoddini@yazd.ac.ir

تأثیر فرآیند تغییر شکل مکانیکی بر همگن سازی آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNi

*امیر سیف الدینی^۱، سعید حسینی^۱، فاطمه رنجبر بافقی^۲

۱- دانشیار دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه یزد

چکیده

در این تحقیق ریزساختار، خواص مکانیکی آلیاژ آنتروپی بالای ریختگی FeCoCrNi مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند نورد گرم یکبار در دمای ۱۰۰۰ °C و بار دیگر در دمای ۱۱۰۰ °C انجام شد به گونه‌ای که بین هر مرحله نورد، عملیات همگن سازی در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۵ ساعت انجام شد. به منظور تعیین فازهای موجود در آلیاژ، آنالیز فازی پراش پرتو ایکس، برای بررسی تغییرات ریزساختاری از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، برای خواص مکانیکی آزمون‌های ریزسختی سنجی مدنظر قرار گرفت. نتایج بررسی‌ها نشان داد که آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNi در شرایط ریخته‌گری شده دارای ساختار غیرهمگن سه فازی بود شامل فاز زمینه با ساختار FCC، مناطقی با مقدار کروم بالا با ساختار BCC و فاز گرافیت است. از این رو مقادیر سختی در هر فاز نسبت به فاز دیگر اختلاف زیادی داشت. برای رفع این مشکل عملیات همگن سازی طی یک سری مراحل ترمومکانیکی در دستور کار قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که بعد از عملیات ترمومکانیکی، گرافیت‌ها در ساختار پخش و تا حد زیادی حل شده بودند و از این رو مقدار آن‌ها کاهش یافته بود. همچنین نتایج سختی به مراتب همگن تر شده بود.

کلمات کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، فرایند ترمومکانیکی، همگن سازی، ریزساختار، میکروسختی.

¹ Optical microscope

² Scanning Electron Microscopy

دریافت: ۱۴۰۳/۰۵/۲۸ | پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۹

۱. مقدمه

عصر فلز از دوران مفرغ و عصر آهن تشکیل شده است و حدوداً از پنج هزار سال پیش تاکنون ادامه دارد. بیشتر فلزات با عملکرد بالا، در ۱۵۰ سال گذشته تولید شده‌اند. این زمان بسیار کمی در مقایسه با کل عصر فلز است. تا دهه ۱۹۷۰، تقریباً همه آلیاژهای سنتی تولید شده و طیف وسیعی از خصوصیات و عملکرد را فراهم می‌کردند. بنابراین، در چهار دهه گذشته تلاش‌های زیادی برای تولید فلزات جدید انجام شده است. هنگام بررسی مفهوم طراحی برای آلیاژهای سنتی، مشخص شد که تقریباً همه آلیاژها بر اساس یک عنصر اصلی فلزی ساخته شده‌اند و بندرت بیش از سه عنصر اصلی فلزی دارند. آلیاژهای

آنتروپی بالا اولین بار به طور مستقل در سال ۲۰۰۴ توسط کانتور و همکاران گزارش شدند (۱،۲). از زمان عصر مفرغ، بشر با افزودن عناصر آلیاژی، خواص مواد را تغییر داده است. رویکرد مبتنی بر مخلوط کردن چندین عنصر اصلی در غلظت‌های نسبتاً زیاد کاملاً در تضاد با روال سنتی است و جدیداً توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. یه^۱ و همکارانش (۳) استدلال کردند که، با افزایش تعداد عناصر در یک آلیاژ، سهم آنتروپی در کل انرژی آزاد می‌تواند بر سهم آنتالپی غلبه کند و در نتیجه، محلول‌های جامد را تثبیت کند. آنتروپی ترکیب این آلیاژها، بیشینه است که موجب شده آن‌ها را آلیاژهای آنتروپی بالا^۲ (HEA) نام‌گذاری کنند.

1 YEHE

2 High Entropy Alloys

* نویسنده مسئول:

دکتر امیر سیف الدینی

نشانی: دانشگاه یزد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، یزد، ایران

تلفن: ۳۱۲۳۲۵۹۸ (۳۵) ۹۸+

پست الکترونیکی: seifoddini@yazd.ac.ir

یک مکان کم انرژی برود، "به دام افتاده" می شود و احتمال پرش از آن محل کمتر خواهد شد. در مقابل، اگر محلی پرانرژی باشد، در این صورت اتم شانس بیشتری برای بازگشت به مکان اصلی خود دارد. در هر یک از این سناریوها سرعت نفوذ کاهش می یابد. توجه داشته باشید که در آلیاژهای متداول، شکل اتم قبل و بعد از پرش به جای خالی، بیشتر اوقات، یکسان است. ثانیاً، میزان نفوذ هر عنصر در آلیاژهای آنتروپی بالا متفاوت است. با این حال، تبدیلات فازی معمولاً به نفوذ هماهنگ بین عناصر نیاز دارند. به عنوان مثال، هسته سازی و رشد فاز جدید نیاز به توزیع مجدد همه عناصر دارد تا به ترکیب مورد نظر برسد. بنابراین، عناصر دارای فعالیت کم به یک عامل محدود کننده سرعت تبدیل می شوند که مانع تحول می شود. سینتیک آهسته در آلیاژهای آنتروپی بالا حتی در حالت ریخته گری اجازه می دهد حالت فوق اشباع و رسوبات نانو به راحتی قابل دستیابی باشد. علاوه بر این، مقاومت در برابر درجه حرارت بالا و پایداری ساختاری بهتر را فراهم می کند به همین دلیل، انتظار می رود آلیاژهای آنتروپی بالا دارای مقاومت خزشی برجسته ای نیز باشند (۱۱، ۱۲).

شبکه های آلیاژهای آنتروپی بالا به دلیل عدم تطابق اندازه بین عناصر آلیاژی، دارای اعوجاج هستند. این، به نوبه خود، دارای طیف وسیعی از تأثیرات مختلف بر خواص فیزیکی و مکانیکی آلیاژهای آنتروپی بالا است. پیشنهاد شده است که این اعوجاج ها نه تنها از عدم اندازه اتمی ناشی می شوند، بلکه از نظر اختلاف در ساختار بلوری و پیوند عناصر آلیاژی موجود نیز بوجود می آید (۷). اثرات آنتروپی بالا در دماهای بالاتر ریزساختارها را یکدست می کند و تمایل به مقاومت در برابر خوردگی آلیاژهای آنتروپی بالا را افزایش می بخشد. اگر شرایط عملیات حرارتی به درستی انتخاب شده باشد، همگن سازی در دمای بالا فازها غنی از کروم و یا مس را حل می کند و ساختار را همگن تر و یکدست تر می کند. قابل توجه است که هر نوع عملیات حرارتی برای پیشبرد مقاومت در برابر خوردگی آلیاژهای آنتروپی بالاها مناسب نیستند، گاهی اوقات می تواند بر خلاف آنچه مورد نظر است باشد (۱۳).

انرژی کرنش همراه با اعوجاج شبکه با افزایش انرژی کلی شبکه بر خواص آلیاژهای آنتروپی بالا تأثیر می گذارد. به عنوان مثال، اعوجاج شبکه و میدان تنش پسماند مانع حرکت نابه جایی می شود و منجر به استحکام قابل توجه محلول جامد می شود. این امر همچنین منجر به افزایش پراکندگی الکترون ها می شود که به معنای کاهش رسانایی الکتریکی و حرارتی است (۸، ۱۴). اما اثر کوکتل نشان می دهد، استحکام محلول جامد آنتروپی بالا، بالاتر از استحکام عناصر تشکیل دهنده است. اثر کوکتل نشان می دهد که می توان خواص آلیاژ را به میزان زیادی با تغییر ترکیب شیمیایی آلیاژ تنظیم کرد بنابراین، اصول متالورژی فیزیکی آلیاژهای آنتروپی بالا ممکن است به دلیل این تأثیرات با متالورژی فیزیکی الیاژهای معمولی متفاوت باشد. به عبارت دیگر، هر جنبه از متالورژی فیزیکی باید از طریق چهار اثر اصلی آلیاژ آنتروپی بالا بررسی شود (۱۵).

آلیاژهای آنتروپی بالا به عنوان آلیاژهای محلول جامد تعریف می شوند که حاوی بیش از پنج عنصر اصلی در درصد اتمی برابر یا تقریباً برابر هستند که به طور معمول، کسر اتمی هر جز بیش از ۵ درصد است. آلیاژهای آنتروپی بالا به دلیل ترکیب منحصر به فرد می توانند دارای خواص ویژه ای باشند، که از جمله این ویژگی ها می توان به سختی بالا، مقاومت در برابر سایش عالی، استحکام استثنایی در دمای بالا، پایداری ساختاری خوب، مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون خوب نام برد. برخی از این خصوصیات در آلیاژهای معمولی دیده نمی شوند و باعث می شود آلیاژهای آنتروپی بالا در بسیاری از زمینه ها و کاربردهای دما بالا جذاب باشند. برخلاف آلیاژهای متداول، خواص مکانیکی آلیاژهای آنتروپی بالا مستقل از عناصر تشکیل دهنده است. در واقع نوع ساختار، پارامتر تعیین کننده ای است که استحکام یا سختی نهایی آلیاژهای آنتروپی بالا را کنترل می کند (۴-۶).

به دلیل منحصر به فرد بودن این آلیاژها، چهار اثر اصلی، (ترمودینامیک) اثر آنتروپی بالا، (سینتیک) اثر نفوذ کند، (ساختار) اثر اعوجاج شدید شبکه و اثر کوکتل در سال ۲۰۰۶ ارائه شد. اثر آنتروپی بالا باعث ایجاد یک فاز محلول جامد نامنظم می شود. آنتروپی مخلوط بالاتر (به طور عمده آنتروپی تشکیل) بر اساس $G = H - TS$ (جایی که G انرژی آزاد گیبس، H انتالپی، T دما و S آنتروپی است) در آلیاژهای آنتروپی بالا باعث کاهش انرژی آزاد فازهای محلول جامد و شکل گیری آنها به ویژه در دماهای بالاتر می شود. با توجه به این موضوع که حلالیت متقابل در بین عناصر سازنده افزایش یافته، می توان تعداد فازهای موجود در آلیاژهای آنتروپی بالا را کاهش داد. آنتروپی می تواند فاز را با آنتروپی بالاتر در دمای بالا تثبیت کند. در آلیاژهای متداول، فازهای محلول جامد دارای آنتروپی مخلوط شدن بالاتری نسبت به ترکیبات بین فلزی هستند. با این حال، اگر آنتالپی تشکیل یک ترکیب بین فلزی به اندازه کافی بالا باشد تا بتواند بر اثر آنتروپی غلبه کند، آن ترکیب بین فلزی در دمای بالا همچنان پایدار خواهد بود (۷، ۸).

اثرات آنتروپی بالا که تمایل به پایداری فازهای آنتروپی بالا، به عنوان مثال فازهای محلول جامد دارد، ابتدا توسط یه ارائه شد. این اثرات بسیار ضد شهودی بود زیرا انتظار می رفت که فازهای ترکیبات بین فلزی برای آن ترکیبات آلیاژی که در مرکز نمودارهای فازی قرار دارند، تشکیل شود (۹). اثر نفوذ کند نشان دهنده کندتر بودن تغییرات سینتیک در این آلیاژها نسبت به آلیاژهای معمولی است. فازهای محلول جامد نامنظم معمولاً دارای ساختار FCC، BCC و HCP هستند. ترتیب نرخ نفوذ در سه نوع سیستم آلیاژی بررسی و نشان داده شده است (۱۰):

فلزات خالص < فولادهای ضد زنگ < آلیاژهای آنتروپی بالا
سینتیک نفوذ و تبدیل فاز در آلیاژهای آنتروپی بالا کندتر از نمونه های معمولی است. این را از دو جنبه می توان بررسی کرد. اولاً در آلیاژهای آنتروپی بالا اتم های همسایه هر جای خالی تا حدودی متفاوت است. در صورتی که یک اتم به

شکل پذیری بالا اما استحکام ضعیف است. به دلیل پایین بودن انرژی نقص در چیده شدن^۳ آلیاژ FeCoCrNi، ترکیبی عالی از استحکام بالا و شکل پذیری بالا را در دمای بسیار پایین نشان می‌دهد و همچنین تشکیل دوقلویی را تسهیل می‌کند. بنابراین، آلیاژهای آنتروپی بالا کاندیداهای امیدوار کننده‌ای برای برنامه‌های کاربردی در دمای بسیار پایین هستند (۲۲). افزودن عنصر C در برخی از آلیاژهای سنتی خواص مکانیکی آنها را بهبود می‌بخشد. این مطالعات نشان می‌دهد که افزودن عنصر C مقاومت به سایش و شکل‌پذیری را تا حدودی بهبود می‌بخشد (۲۳). در این تحقیق ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ FeCoCrNiC در حالت ریختگی، همگن سازی و عملیات نورد گرم، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲. مواد و روش تحقیق

به منظور تهیه آلیاژ با ترکیب شیمیایی مورد نظر، از تمامی عناصر Fe, Co, Cr, Ni با خلوص بالای ۹۹/۵٪ استفاده شد. برای تهیه شمش آلیاژ، تمامی عناصر در کوره ذوب قوس القایی^۴، تحت ذوب اولیه قرار گرفتند. برای به‌دست آوردن قطعه‌ای همگن، نمونه حداقل ۵ بار در کوره ذوب قوس خلا^۵ تحت گاز آرگون مجدداً ذوب شد. پس از بررسی‌های لازم بعد از ذوب اولیه مشاهده شد که مقداری کربن وارد نمونه شده و آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNiC برای ادامه تحقیقات و انجام عملیات ترمومکانیکی مورد بررسی قرار گرفت.

ریزساختار آلیاژ و بررسی دقیق آن نشان داد که عملیات همگن‌سازی به تنهایی ریزساختار ناهمگن نمونه را همگن نخواهد کرد به همین علت نیروی محرکه‌ای نیاز است که به کمک آن بتوان ریزساختار را به سمت همگن شدن پیش برد لذا قبل از همگن‌سازی نمونه ریختگی طی دو مرحله مطابق جدول ۱ تحت نورد گرم توسط دستگاه ۲۰ تن و قطر غلطک ۲۰ سانتی‌متر و دور ۲۵ دور بر دقیقه نورد شد. عملیات نورد گرم یکبار در دمای ۱۰۰۰ °C و بار دیگر در دمای ۱۱۰۰ °C با مجموع ۵۶٪ کاهش سطح مقطع انجام شد. همچنین همگن‌سازی نمونه ریختگی بوسیله کوره‌ی TF5/25-1250 تحت خلا، طی دو مرحله در دمای ۱۰۰۰ °C به مدت ۵ ساعت انجام شد.

برای آشکارسازی ریزساختار، نمونه‌های مانیت شده با کاغذ سمباده از جنس SiC سمباده‌زنی شدند و سپس توسط پودر آلومینا با اندازه ذرات ۳ μm پولیش شدند. با توجه به مطالعات انجام شده برای محلول حکاکی نمونه‌ها از محلول ۱ mol HNO₃ + ۳ mol HCl استفاده شد (۲۴، ۲۵). پس از آماده سازی نمونه‌ها، برای مشاهده ریزساختار از میکروسکوپ نوری (OM, Olympus BX60M) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (PHILIPS XL30 SEM) استفاده شد. ترکیب شیمیایی فازها از طریق آنالیز نقطه‌ای^۶ (EDS) مشخص شدند. برای تعیین مقدار درصد فازها از نرم افزار آنالیز تصاویر میکروسکوپی^۷ (MIP) استفاده شد.

کاهش دما در آلیاژهای آنتروپی بالا باعث تحول فاز از ساختار (FCC) به ساختار (HCP) در طی تغییر شکل برودتی می‌شود. توصیف ساختار در مقیاس اتمی نشان می‌دهد که تشکیل ساختار HCP از طریق لغزش ناب‌جایی‌های جزئی شاکی بر روی هر صفحه {۱۱۱} FCC حاصل می‌شود. علارغم اینکه تحقیقات نظری نشان می‌دهند که انرژی آزاد فاز HCP نسبت به فاز FCC در آلیاژ آنتروپی بالا پایین‌تر است ولی وقوع این تحول از نظر سینتیک محدود است. آلیاژها آنتروپی بالا معمولاً یک ساختار تک فاز (FCC)، (BCC) و (HCP) با تقارن بالا از خود نشان می‌دهند. اعوجاج شدید شبکه و عدم نفوذ عناصر موجود در این آلیاژها باعث می‌شود تا آلیاژهای آنتروپی بالا دارای پایداری ساختاری فوق‌العاده بالا و خواص مکانیکی عالی باشند (۱۶، ۱۷). تحول فاز FCC → BCC در آلیاژهای آنتروپی بالا زمانی اتفاق می‌افتد که تنش بحرانی ناشی از اعوجاج شدید شبکه از تنش مورد نیاز برای هسته سازی فاز BCC در زمینه فراتر رود، همچنین رفتار تحول فاز نشان داده است که به نرخ تنش و همچنین جهت‌گیری بارگذاری کریستال بسیار وابسته است. درک رابطه ریزساختار و خواص ماده برای توسعه مواد و کاربردهای مهندسی از اهمیت زیادی برخوردار است و توصیف دقیق رفتار انتقال فاز از پرکاربردترین تکنیک‌ها، برای بررسی تغییر شکل پلاستیک در مواد است. تبدیل فاز به شدت بر استحکام و انعطاف پذیری تأثیر می‌گذارد و مستقیماً کاربرد عملی آن‌ها را تعیین می‌کند (۱۸، ۱۹).

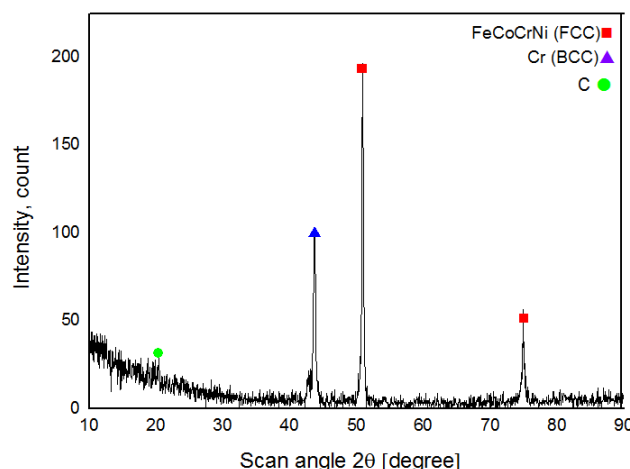
در میان رایج‌ترین آلیاژهای آنتروپی بالا، آلیاژهای پایه CoCrFeNi به دلیل تنوع زیاد خواص جالب و غیر معمول، توجه زیادی را به خود جلب کردند. به عنوان مثال، اندازه گیری‌های خواص مغناطیسی اخیر نشان داد که افزودن Al باعث می‌شود که حالت مغناطیسی آلیاژ CoCrFeNi در دمای اتاق به تدریج از پارامغناطیس به فرومغناطیس تغییر کند. مکانیزم نظم مغناطیسی ناشی از Al با توجه به این واقعیت که Al یک فلز غیر مغناطیسی است، بسیار مورد توجه است و امکان طراحی و بهینه سازی مواد مغناطیسی بر اساس آلیاژهای آنتروپی بالا را در آینده ایجاد می‌کند. تجزیه و تحلیل بیشتر نشان می‌دهد که غلظت Al و ساختار بلوری نقش مهمی در تغییر خواص مغناطیسی برای آلیاژهای کنونی ایفا می‌کنند. به عنوان مثال، گشتاور مغناطیسی در هر اتم Co با افزایش مقدار Al در فاز FCC کاهش می‌یابد در حالی که در فاز BCC با افزایش مقدار Al گشتاور مغناطیسی نسبت به فاز FCC افزایش می‌یابد. در هر دو فاز، افزودن Al باعث کاهش کل گشتاورهای مغناطیسی می‌شود، که با این واقعیت که Al یک فلز غیر مغناطیسی است مطابقت دارد (۲۰، ۲۱).

یکی از روش‌ها برای تهیه آلیاژ FeCoCrNi فرایند ریخته‌گری بوده است، اما دانه‌های درشت ناشی از انجماد آهسته منجر به استحکام پایین می‌شود. آلیاژ FeCoCrNi با ساختار FCC دارای

3 stacking fault energy
4 Vacuum Induction Remelting
5 Vacuum Arc Remelting
6 Energy dispersive spectroscopy
7 Microstructural Image Processing

جدول ۱: فرآیند تغییر شکل مکانیکی آلیاژ FeCoCrNiC

دما (سانتی گراد)	کاهش سطح مقطع %	زمان (ساعت)	اتمسفر
نورد اولیه	۱۰۰۰	۲۰	هوا
همگن سازی اولیه	۱۰۰۰	۵	خلأ
نورد ثانویه	۱۱۰۰	۳۶	هوا
همگن سازی ثانویه	۱۰۰۰	۵	خلأ



شکل ۱: الگوی XRD آلیاژ ریخته‌گری FeCoCrNiC.

برای همگن شدن ریزساختار این آلیاژ، نمونه‌ی ریخته‌گری طی دو مرحله تحت عملیات نورد گرم و همگن‌سازی قرار گرفت. الگوی XRD آلیاژ FeCoCrNiC پس از همگن‌سازی ثانویه در شکل ۲ آورده شده است. بدلیل عملیات نورد و همگن‌سازی، کربن موجود در نمونه در ساختار پخش و با کروم موجود در نمونه تشکیل کاربید کروم (CrC) داده است، همچنین کروم موجود در نمونه در زمینه پخش شده و زمینه را از ساختار FCC به ساختار BCC تبدیل کرده است.

بررسی ریزساختار

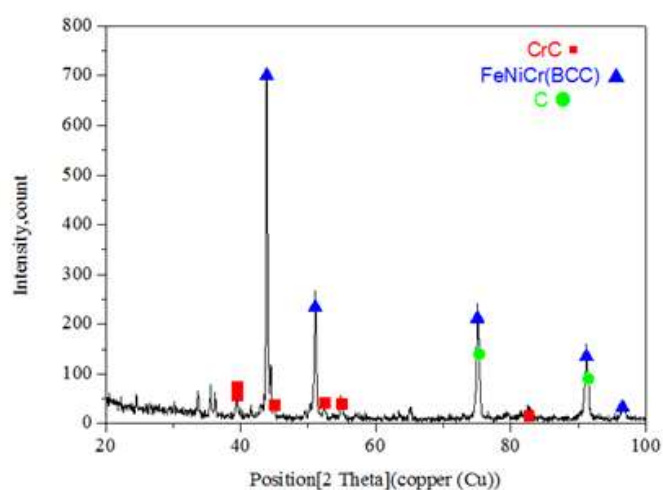
در شکل ۳ و ۴ و جدول ۲ و ۳ که به ترتیب تصاویر میکروسکوپ نوری، میکروسکوپ الکترون روبشی و در صد فازهای موجود در نمونه‌های ریختگی، نورد ثانویه و همگن سازی ثانویه محاسبه شده توسط نرم‌افزار MIP و نتایج آنالیز نقطه‌ای از ریزساختار نمونه پس از ریختگی و عملیات نورد و همگن‌سازی مشاهده می‌شود. شکل ۳ (الف) و شکل ۴ (الف) ریزساختار نمونه در حالت ریخته‌گری را نشان می‌دهد، همانطور که از تصویر مشخص است ریز ساختار دارای ساختار سه فازی غیر همگن است. یک فاز زمینه با ساختار FCC که شامل عناصر Fe، Co، Cr و Ni با درصد اتمی تقریباً برابر، است و همچنین فازی با مقدار کروم بالا با ساختار BCC و در نهایت فازهایی کشیده حاوی کربن (گرافیت) دیده می‌شوند.

به منظور بررسی فازی نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس^۸ (XRD) مدل AW-XDM300، مجهز به تولید کننده پرتو CuKα با طول موج ۱/۵۴۱۸۴ Å و ولتاژ شتاب دهنده kv ۴۰ و جریان ۳۰ mA استفاده شد. اندازه‌گیری‌ها در محدوده $2\theta = 10^\circ - 90^\circ$ با اندازه گام ۰/۰۵ درجه و با مدت زمان هر گام ۱ ثانیه انجام گرفته است. فازبندی تمامی الگوهای XRD در این تحقیق به وسیله نرم افزار X'pert HighScorePlus صورت گرفته است. ریز سختی سنجی نمونه‌ها تحت نیروی اعمالی ۲/۹۴۲ N با مدت زمان اعمال نیروی ۱۵ s، با استفاده از دستگاه ریزسختی سنجی ویکرز مدل (KOOPA-UV1) انجام شد. به منظور کسب اطمینان از نتایج، بر روی هر نمونه حداقل پنج مرتبه این فرآیند تکرار شد.

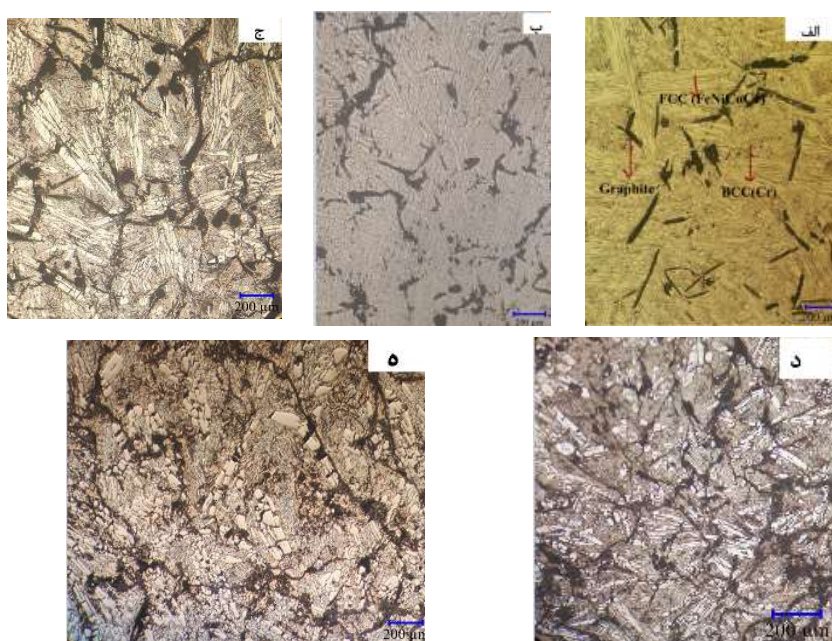
۳. نتایج و بحث

بررسی آنالیز فازی

الگوی XRD نمونه‌ی FeCoCrNiC بعد از ریخته‌گری در شکل ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج XRD، آلیاژ FeCoCrNiC دارای ریزساختار ناهمگن سه فازی است. این ریزساختار شامل فاز زمینه با ساختار FCC، مناطقی با مقدار کروم بالا با ساختار BCC و فاز گرافیت است.



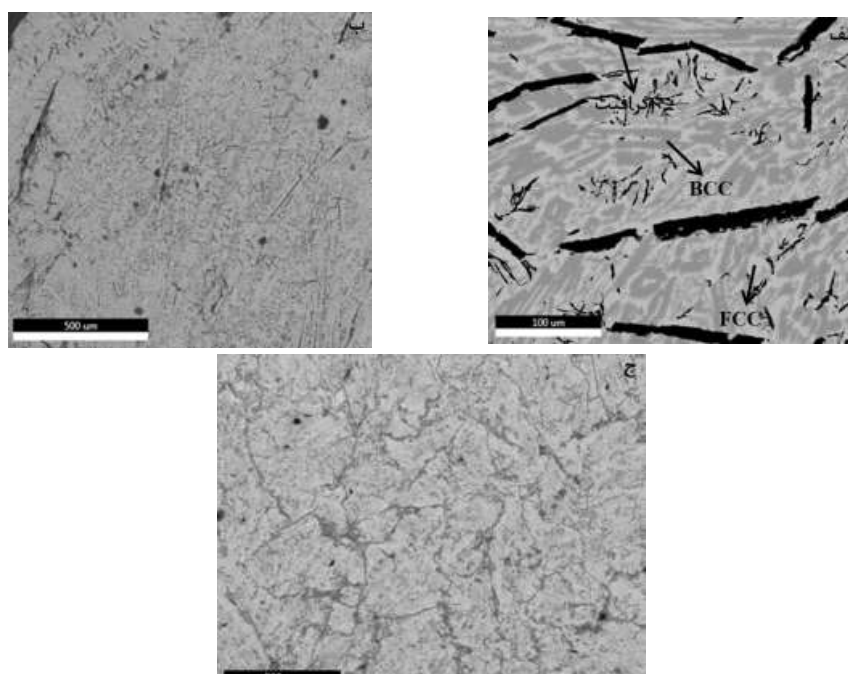
شکل ۲: الگوی XRD آلیاژ FeCoCrNiC بعد از عملیات نورد و همگن‌سازی ثانویه.



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ نوری آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNiC، (الف) نمونه ریختگی (ب) نمونه نورد گرم اولیه (ج) نمونه همگن‌سازی اولیه (د) نمونه نورد گرم ثانویه (ه) نمونه همگن‌سازی نهایی.

جدول ۲: درصد وزنی فازهای موجود در نمونه ریختگی، نورد ثانویه و همگن‌سازی نهایی آلیاژ FeCoCrNiC

Graphite	BCC	FCC	
۱۲/۳۱	۴۲/۵۴	۴۵/۱۵	ریختگی
۱۱/۶۱	۵۲/۷۸	۳۵/۶۱	نورد ثانویه
۱۱/۱۶	۵۴/۹۲	۳۳/۹۲	همگن‌سازی نهایی



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آلیاژ آنتروپی بالا FeCoCrNiC (الف) نمونه ریختگی (ب) بعد از نورد ثانویه (ج) بعد از همگن سازی ثانویه.

جدول ۳: نتایج آنالیز نقطه ای (EDS) (درصد اتمی) از فازهای مختلف آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNiC

Fe	Co	Cr	Ni	C	فاز	نمونه
۲۶/۰۴	۲۹/۹۵	۶/۶۸	۳۷/۳۳	۰	زمینه	ریختگی
۱۹/۶۶	۱۶/۱۳	۵۳/۹۰	۶/۳۹	۳/۹۲	خاکستری	
۰/۳۰	۰/۳۶	۰/۳۵	۰/۴۵	۹۸/۵۳	گرافیت	
۲۳	۲۱	۳۳	۱۸	۵	Full Area	
۲۴/۴۴	۳۰/۹۳	۸/۱۰	۳۴/۷۲	۱/۸۲	زمینه	بعد از نورد ثانویه
۱۹/۳۴	۱۶/۶۵	۵۲/۹۷	۶/۹۹	۴/۰۶	خاکستری	
۱۷/۶۰	۲۰/۴۴	۹/۲۹	۲۱/۴۱	۱۶/۴۲	گرافیت	
۲۴	۲۲	۳۶	۱۸	۲	Full Area	
۱۲/۹۹	۹/۰۳	۱۸/۰۲	۶/۴۸	۵۸/۷۵	زمینه	بعد از همگن سازی ثانویه
۱۴/۲۰	۱۴/۴۷	۵۱/۸۷	۱۳/۵۵	۵/۹۰	خاکستری	
۱۲/۹۹	۹/۰۰	۲۴/۷۴	۴/۴۴	۴۸/۲۵	گرافیت	
۲۲	۱۹	۴۰	۱۵	۱	Full Area	

جدول ۴: نتایج میکروسختی نمونه ریختگی، بعد از نورد گرم اولیه، بعد از همگن سازی اولیه، بعد از نورد گرم ثانویه، بعد از همگن سازی ثانویه

میانگین سختی (ویکرز)					
نمونه	ریختگی	نورد اولیه	همگن سازی اولیه	نورد ثانویه	همگن سازی ثانویه
فاز					
زمینه	۲۶۴/۴±۱۵	۲۸۵/۹±۳۷	۲۹۱/۲±۵۹	۳۱۱/۸±۲۱	۳۲۴/۳±۱۴
خاکستری	۳۶۰/۱±۲۲	۴۰۴/۲±۵۸	۳۳۴/۹±۴۵	۳۰۶/۲±۳۹	۳۹۵/۳±۲۱
گرافیت	۱۷۲/۵±۴۶	۱۳۲/۷±۲۰	۱۳۷/۶±۷	۲۲۱/۸±۳۲	۲۱۷/۴±۹

۴. نتیجه گیری

مهم‌ترین نتایج این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

۱- باتوجه به نتایج XRD، آلیاژ FeCoCrNiC دارای ریزساختار ناهمگن سه فازی است. این ریزساختار شامل فاز زمینه با ساختار FCC، مناطقی با مقدار کربن بالا با ساختار BCC و فاز گرافیت بدلیل وجود عنصر کربن بود. به دلیل عملیات نورد و همگن سازی کربن موجود در نمونه در ساختار پخش و با کربن موجود در نمونه تشکیل کاربید CrC داده است، همچنین کربن موجود در نمونه در زمینه پخش شده و زمینه را از ساختار FCC به ساختار BCC تبدیل کرده است.

۲- تصاویر میکروسکوپ نوری و الکترون روبشی از ریزساختار نمونه پس از ریختگی و عملیات نورد و همگن سازی نشان می‌دهد که ریز ساختار دارای ساختار سه فازی غیر همگن شامل فاز زمینه با ساختار FCC (شامل عناصر Cr، Co، Fe و Ni با درصد اتمی تقریباً برابر)، فازی با مقدار کربن بالا با ساختار BCC و در نهایت فازهایی کشیده با مقدار کربن زیاد است، بعد از همگن سازی، ساختار همگن تر و گرافیت‌ها بیشتر در ساختار پخش شده‌اند به طوریکه امکان تفکیک گرافیت‌ها در کل ساختار تقریباً غیر ممکن شده است و تشکیل کاربید CrC داده است. فاز زمینه با ساختار FCC کاهش قابل توجهی داشته است که نشان دهنده این است که ساختار به سمت فاز خاکستری (کربن بالا) با ساختار BCC پیش می‌رود.

۳- با توجه به درصد فاز اندازه‌گیری شده از نمونه و نتایج آنالیز EDS کربن موجود در ریزساختار پس از عملیات همگن سازی و نورد در ساختار پخش شده و با کربن موجود در نمونه تشکیل کاربید داده است و همچنین از داده‌ها پیداست که ریزساختار به سمت ساختار BCC پیش می‌رود. علت کاهش کربن در حین عملیات ترمومکانیکی را می‌توان به ریز شدن کربن و خطا در شناسایی آن نسبت داد، همچنین تغییر میزان کربن حل شده باعث تغییر نوع و میزان فازها بین نمونه ریختگی و نمونه همگن شده می‌شود.

۴- همانطور که از نتایج میکروسختی پیدا است عملیات همگن سازی باعث همگن تر شدن پراکندگی مقادیر سختی در هر فاز و همچنین بهبود سختی آلیاژ آنتروپی بالای FeCoCrNiC شده است.

شکل ۳ (ب) ریزساختار نمونه بعد از نورد گرم اولیه را نشان می‌دهد، نورد گرم باعث شده است گرافیت (فازهای مشکی رنگ) تا حدی در ساختار پخش و به سمت کروی شدن پیش بروند. در مرحله بعد نمونه تحت همگن سازی اولیه قرار گرفته است همانطور که در شکل ۳ (ج) مشاهده می‌شود (بعد از همگن سازی اولیه) گرافیت‌ها کروی تر شدند و همچنین مقدار فازهای خاکستری (کربن بالا) با ساختار BCC تا حدودی نسبت به نمونه ریختگی بیشتر شده است. در شکل ۳ (د) و شکل ۴ (ب)، بعد از نورد ثانویه به دلیل شکسته و پخش شدن گرافیت و حل شدن کربن در ساختار از مقدار گرافیت کاسته و افزایش کربن باعث پایداری بیشتر فاز غنی از کربن با مقدار کربن بالاتر نسبت به فاز زمینه FCC شده است.

در نهایت با توجه به شکل ۳ (ه) و شکل ۴ (ج) بعد از همگن سازی نهایی ساختار همگن تر و گرافیت‌ها بیشتر در ساختار پخش شده‌اند به طوری که امکان تفکیک گرافیت‌ها در کل ساختار تقریباً غیر ممکن شده است و تشکیل کاربید CrC داده‌اند و فاز زمینه با ساختار FCC کاهش قابل توجهی داشته است که نشان دهنده این است که ساختار به سمت فاز خاکستری (کربن بالا) با ساختار BCC پیش می‌رود. همچنین از نتایج هر دو جدول ۲ و ۳ نتیجه می‌گیریم این ادعا که کربن در ساختار و فازهای دیگر حل شده و همچنین با کربن موجود در نمونه تشکیل کاربید CrC داده است و باعث پایداری و افزایش مقدار فاز خاکستری (کربن بالا) شده است، قابل قبول خواهد بود. حتی در حالت ریختگی کربن در فاز زمینه وجود ندارد و بعد از همگن سازی کربن و کربن در فاز زمینه افزایش داشته است که نشان دهنده این است که در نمونه تحول فازی FCC به BCC اتفاق افتاده است.

بررسی میکروسختی

نتایج میکروسختی بعد از هر مرحله در جدول ۴ آورده شده است. به طور کلی قبل از عملیات نورد و همگن سازی مقادیر سختی در هر فاز از پراکندگی زیادی برخوردار بود اما بدلیل اعمال عملیات ذکر شده تا حدودی از پراکندگی مقادیر سختی کاسته شده است. با انجام عملیات نورد و همگن سازی، به دلیل انحلال کربن در ساختار، پایداری و افزایش درصد فاز غنی از کربن، سختی میانگین نمونه افزایش پیدا کرده است که از میانگین سختی در هر مرحله قابل مشاهده است.

References

1. Zhang W, Liaw PK, Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Sci China Mater*. 2018;61(1):2–22.
2. Yeh JW, Chen YL, Lin SJ, Chen SK. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation. *Mater Sci Forum*. 2007;560:1–9.
3. George EP, Raabe D, Ritchie RO. High-entropy alloys. *Nat Rev Mater*. 2019;4(8):515–534.
4. Liu B, Wang J, Liu Y, Fang Q, Wu Y, Chen S, et al. Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion. *Intermetallics*. 2016;75:25–30.
5. Jien-Wei YEH. Recent progress in high entropy alloys. *Ann Chim Sci Mat*. 2006;31(6):633–648.
6. Chen S, Tong Y, Liaw PK. Additive manufacturing of high-entropy alloys: A review. *Entropy*. 2018;20(12):712–724.
7. Pickering EJ, Jones NG. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *Int Mater Rev*. 2016;61(3):183–202.
8. 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*. 2020;22:2000466–2000502.
9. Zhang Y, Ting T, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog Mater Sci*. 2014;61:1–93.
10. Beke DL, Erdélyi G. On the diffusion in high-entropy alloys. *Mater Lett*. 2016;164:111–113.
11. Wang R, Tang Y, Li S, Ai Y, Li Y, Xiao B, et al. Effect of lattice distortion on the diffusion behavior of high-entropy alloys. *J Alloys Compd*. 2020;825:154099–154107.
12. Siřtla HR, Newkirk JW, Frank Liou F. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of Al_xFeCoCrNi_{2-x} (x=0.3, 1) high entropy alloys. *Mater Des*. 2015;81:113–121.
13. Qiu Y, Thomas S, Fabijanic D, Barlow AJ, Fraser HL, Birbilis N. Microstructural evolution, electrochemical and corrosion properties of Al x Co-CrFeNiTi y high entropy alloys. *Mater Des*. 2019;170:107698–107713.
14. He Q, Yang Y. On lattice distortion in high entropy alloys. *Front Mater*. 2018;5(July):1–8.
15. Cao BX, Wang C, Yang T, Liu CT. Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures. *Scr Mater*. 2020;187:250–255.
16. Chen SY, Tong Y, Tseng KK, Yeh JW, Poplawsky JD, Wen JG, et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures. *Scr Mater*. 2019;158:50–56.
17. Lin Q, Liu J, An X, Wang H, Zhang Y, Liao X. Cryogenic-deformation-induced phase transformation in an FeCoCrNi high-entropy alloy. *Mater Res Lett*. 2018;6(4):236–243.
18. Zhao C, Li J, Liu Y, Wang WY, Kou H, Beaunon E, et al. Tailoring mechanical and magnetic properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy via phase transformation. *J Mater Sci Technol*. 2021;73:83–90.
19. Wani IS, Sathiaraj GD, Ahmed MZ, Reddy SR, Bhattacharjee PP. Evolution of microstructure and texture during thermo-mechanical processing of a two phase Al_{0.5}CoCrFeMnNi high entropy alloy. *Mater Charact*. 2016;118:417–424.
20. Zhao C, Li J, He Y, Wang J, Wang WY, Kou H, et al. Effect of strong magnetic field on the microstructure and mechanical-magnetic properties of Al-CoCrFeNi high-entropy alloy. *J Alloys Compd*. 2020;820:153407–153415.
21. Huang S, Li W, Li X, Schönecker S, Bergqvist L, Holmström E, et al. Mechanism of magnetic transition in FeCrCoNi-based high entropy alloys. *Mater Des*. 2016;103:71–74.
22. Lin D, Xu L, Han Y, Zhang Y, Jing H, Zhao L, et al. Structure and mechanical properties of a FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated via selective laser melting. *Intermetallics*. 2020;127:106963–109973.
23. Huang TD, Jiang L, Zhang CL, Jiang H, Lu YP, Li TJ. Effect of carbon addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy. *Sci China Technol Sci*. 2018;61(1):117–23.
24. Průša F, Cabibbo M, Šenková A, Kučera V, Veselka Z, Školáková A, et al. High-strength ultrafine-grained CoCrFeNiNb high-entropy alloy prepared by mechanical alloying: Properties and strengthening mechanism. *J Alloys Compd*. 2020;155308–155327.
25. Chen Z, Chen W, Wu B, Cao X, Liu L, Fu Z. Effects of Co and Ti on microstructure and mechanical behavior of Al_{0.75}FeNiCrCo high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A*. 2015;648:217–224.