نشریه علمی

تحقیقات در علوم مهندسی سطح و نانومواد

سال ۲، شماره ۳، پاییز ۱۴۰۲ ۲۲

بررسی تأثیر عملیات حرارتی آنیلینگ بر خواص ریزساختاری و الکتروشیمیایی آلیاژ آنتروپی بالای FeCoNiCrMn

عرفان بیگدلوی وطن [۱]، مهدی سلیمی*[۲]

[۱] گروه علوم و مهندسی مواد، دانشکده فنی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

[۲] گروه علوم و مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی زنجان، زنجان، ایران

چکیده

در این مطالعه، مخلوط پودری Fe-Co-Ni-Cr-Mn بصورت هم‌اتمی، به‌مدت ۲۰ ساعت تحت آسیاب مکانیکی قرار گرفت. سپس مخلوط پودری آسیاب شده آلیاژ آنتروپی بالا (HEA) در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد SPS شد و به‌منظور همگن‌سازی ریزساختاری از عملیات حرارتی آنیلینگ در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد استفاده‌شد. نتایج ریزساختاری از پودر آسیاب شده نشان داد با افزایش زمان آسیاب از ۵ تا ۲۰ ساعت اندازه ذرات کاهش یافته و یک مورفولوژی تقریبا منظمی تشکیل شده‌است. همچنین در ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی محلول جامد تک فاز FCC شد. ساختاری فازی از نمونه‌های SPS شده و آنیل شده نشان داد برای نمونه SPS شده ساختار دوفازی FCC+BCC تشکیل شده‌است، درحالیکه دراثر عملیات حرارتی ساختار دوفازی به ساختار تک فاز FCC تبدیل شده‌است. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد مقاومت در برابر خوردگی نمونه آنیل شده نسبت به نمونه SPS شده بالاتر است، زیرا در نمونه SPS شده ساختار دوفازی منجربه ایجاد پیل گالوانیک بین فازهای FCC و BCC می‌شود که این رهایش یون‌های فلزی را افزایش می‌دهد در حالیکه در ساختار تک فاز این نوع مکانیسم خوردگی وجود ندارد. مقاومت انتقال بار برای نمونه آنیل‌شده نسبت به نمونه SPS شده ۱۴۷ درصد افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، اسپارک پلاسما سینتریگ، محلول جامد FCC، آلیاژسازی مکانیکی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۷/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۹/۱۹

Effect of Annealing Heat Treatment on the Microstructure and Electrochemical Properties of FeCoNiCrMn High-Entropy Alloy

Erfan Bigdeloyevatan [1], Mehdi Salimi [2*]

[1] *Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Zanjan, Zanjan, Iran*

[2] *Department of Materials Science and Engineering, Islamic Azad university of Zanjan, Zanjan, Iran*

Abstract

In this study, a Fe-Co-Ni-Cr-Mn powder mixture with equiatomic composition was subjected to mechanical milling for 20 hours. The milled powder was then consolidated using Spark Plasma Sintering (SPS) at 1100 °C, followed by annealing at 900 °C to achieve microstructural homogenization. Microstructural analysis of the milled powder indicated that increasing the milling time from 5 to 20 hours led to a reduction in particle size and the formation of a nearly uniform morphology. After 20 hours of mechanical alloying, a single-phase solid solution with FCC structure was obtained. Phase characterization of the SPS and annealed samples revealed that the SPS sample exhibited a dual-phase structure of FCC and BCC, while the annealing treatment transformed this dual-phase structure into a single-phase FCC. Electrochemical tests demonstrated that the corrosion resistance of the annealed sample was superior to that of the SPS sample. This improvement is attributed to the dual-phase structure in the SPS sample, which creates galvanic cells between the FCC and BCC phases, leading to increased release of metallic ions. In contrast, the single-phase structure of the annealed sample does not exhibit this corrosion mechanism. Additionally, the charge transfer resistance of the annealed sample increased by 147 % compared to the SPS sample.

Keywords: *High entropy alloy, Spark plasma sintering, FCC solid solution, Mechanical alloying*

Received: 29/09/2023

Accepted: 10/12/2023

* نویسنده مسئول: مهدی سلیمی

نشانی: زنجان، گروه علوم و مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی

پست الکترونیکی: mehdi.salimi1383@gmail.com

۱. مقدمه

طبق گفته یی[1] [۱] و همکاران، آلیاژهای آنتروپی بالا[2]، مواد جدید توسعه یافته با ترکیبات غیر هم مولار یا هم مولار و دارای پنج یا بیشتر عنصر اصلی هستند که هر عنصر باید غلظتی بین ۵ تا ۳۵ درصد داشته باشد. آلیاژهای HEA به دلیل خواص مکانیکی فوق‌العاده‌ای که دارند، از جمله استحکام بالا، قابلیت سخت شدن با تغییر شکل زیاد، چقرمگی بالا و مقاومت عالی در برابر نرم شدن در دماهای بالا، توجه زیادی را به‌خود جلب کرده‌اند. این ویژگی‌ها به دلیل ٤ اثر اصلی ایجاد می شوند: ۱) اثر آنتروپی بالا، ۲) اثر انتشار کند، ۳) اثر اعوجاج شبکه و٤) اثر کوکتل. اثر آنتروپی بالا به نقش آنتروپی اختلاط بالا در پایداری ترمودینامیکی آلیاژهای آنتروپی بالا اشاره دارد. به‌دلیل حضور تعداد زیادی از عناصر مختلف در مقادیر تقریباً برابر، آنتروپی اختلاط سیستم افزایش می‌یابد، که این موضوع تمایل به تشکیل فازهای پیچیده (مانند فازهای آمورف یا چندفازی) را کاهش داده و منجر به پایداری فازهای ساده (مانند FCC یا BCC) می‌شود. اثر انتشار کند به این پدیده اشاره دارد که در آلیاژهای آنتروپی بالا، نرخ نفوذ اتمی به‌دلیل تنوع زیاد در اندازه و نوع اتم‌ها کاهش می‌یابد. این موضوع باعث کندی فرایندهای نفوذی می‌شود که بهبود خواصی مانند مقاومت در برابر خزش، پایداری حرارتی می‌شود. اثر اعوجاج شبکه منحربه تغییر شکل شبکه بلوری در آلیاژهای آنتروپی بالا اشاره دارد که به‌دلیل تفاوت در اندازه اتم‌های تشکیل‌دهنده رخ می‌دهد. این اعوجاج منجر به ایجاد تنش‌های موضعی در شبکه می‌شود که تأثیرات مثبتی بر خواص مکانیکی، مانند استحکام و سختی، و همچنین مقاومت به تغییر شکل پلاستیک دارد. اثر کوکتل به پدیده‌ای اشاره دارد که در آن ترکیب چندین عنصر مختلف در آلیاژهای آنتروپی بالا منجر به بروز خواص منحصر به‌فرد و غیرقابل‌پیش‌بینی می‌شود. این اثر ناشی از تعاملات پیچیده بین عناصر مختلف با اندازه‌ها، انرژی‌های پیوندی و خواص الکترونیکی متفاوت است [۵-۲] برخلاف آلیاژهای سنتی که معمولاً بر پایه یک یا دو عنصر اصلی طراحی می‌شوند، HEA ها معمولاً یک محلول جامد تصادفی منفرد را به‌دلیل آنتروپی اختلاط بالای تشکیل می‌دهند، از جمله این ساختارها می‌توان به ساختار مکعبی با وجوه پر[3] (FCC)، ساختار مکعبی مرکز پر[4] (BCC)، ساختار هگزاگونال[5] (HCP) و ساختارهای ترکیبی از این ساختارها اشاره کرد [۸-٦]. آلیاژ Fe-Co-Ni-Cr-Mn که به‌عنوان آلیاژ کانتور نیز شناخته می‌شود، چقرمگی شکست فوق‌العاده‌ای از خود نشان می‌دهد با این حال، دارای استحکام تسلیم نسبتا پایینی در حدود ٤۰۰ تا ۷۵۹ مگاپاسکال در دماهای پایین است [۹،۱۰]. تلاش‌های زیادی برای بهبود خواص مکانیکی آن انجام شده‌است، از جمله ریزدانه کردن ساختار، ایجاد دوقلویی‌های نانو یا نقص در انباشتگی، تشکیل رسوبات فاز ثانویه و افزودن اتم‌های بین‌نشین کوچک به فاز محلول جامد. ریزدانه شدن ساختار و سخت شدن به‌وسیله رسوبات، به‌عنوان مؤثرترین روش‌ها برای افزایش استحکام مواد در نظر گرفته می‌شوند[۱۰].

در آلیاژهای HEA نوع کانتور Fe-Co-Ni-Cr-Mn، مشاهده شده‌است که فاز شکننده سیگما در حین آنیل کردن در دماهای متوسط، در امتداد مرزهای دانه‌ها رسوب می‌کند. این ذرات فاز سیگما معمولاً منجر به تقویت می‌شوند، اما با کاهش چقرمگی در دمای اتاق همراه هستند. کاهش چقرمگی یک نگرانی عمده در طراحی HEAهای با عملکرد بالا است، زیرا تشکیل رسوبات بین‌فلزی در طول عملیات حرارتی به‌راحتی قابل جلوگیری نیست[۱۰،۱۱]. بنابراین، ضروری است که راهی برای استفاده مناسب از رسوبات بین‌فلزی پیدا شود. یکی از رویکردهای ارائه‌شده برای HEA با ترکیب Fe-Co-Ni-Cr-Mn، کاهش مقدار نیکل است که این کاهش باعث تسهیل در رسوب فاز سیگما و ایجاد پلاستیسیته القا شده به‌وسیله تغییر شکل شده‌است. این اثرات منجر به تقویت در عین حفظ چقرمگی می‌شوند،

[1] Yeh
[2] High Entropy Alloy
[3] Face centered Cubic
[4] Body centered Cubic
[5] Hexagonal close packed

با استحکام کششی در حدود ۱/۲ گیگاپاسکال و چقرمگی تا حدود ۵۰ درصد [۱۰] . در بررسی‌های مربوط به مقاومت در برابر خوردگی، بطور کلی ساختارهای دوفازی یا چند فازی آلیاژهای آنتروپی بالای مقاومت در برابر خوردگی ضعیف‌تری نسبت به ساختارهای تک فاز نشان می‌دهند زیرا در ساختاری‌های دو یا چند فازی بین اجزا پیل گالوانیک ایجاد شده و با آزادسازی و رهایش یون‌های فلزی منجربه کاهش مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ می‌شود. بنابراین از دیگر رویکردها برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی می‌توان به تلاش برای تک فاز کردن ساختار اشاره کرد [۱٤-۱۲]. در پژوهشی، رادهیکا[1] و همکاران [۱۵] تأثیر عملیات حرارتی در اتمسفر هوا را بر خواص الکتروشیمیایی آلیاژ آنتروپی بالای AlCoCrFeNi مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها اظهار کردند با اعمال عملیات حرارتی در دماهای مختلف برروی این آلیاژ خواص الکتروشیمیایی به‌دلیل تشکیل لایه اکسید محافظ بهبود یافت. در پژوهشی دیگر شینچانگ[2] و همکاران[۱٦] آلیاژ آنتروپی بالای را به روش ریخته‌گری تولید کردند و این آلیاژ را تحت دماهای مختلف آنیل کردند. نتایج آن‌ها نشان داد اعمال عملیات حرارتی در تمامی دماها به‌دلیل افزایش شدت صفحه کریستالی (۱۱۱) مربوط به محلول جامد FCC منجربه بهبود خواص مکانیکی و رفتار الکتروشیمیایی آلیاژ شد. روش‌های ریخته‌گری و فرآیندهای مبتنی بر ذوب، متداول‌ترین تکنیک‌ها برای ساخت آلیاژهای HEA هستند. با این حال، این روش‌ها منجر به کاهش رفتار مکانیکی و الکتروشیمیایی به‌دلیل ایجاد ساختار دندریتی، ساختار دانه‌ای، ستونی و جداسازی منطقه‌ای اجزاء، ایجاد حفرات و ترک‌ها می‌شوند که معمولاً نیاز به یک مرحله اضافی برای همگن‌سازی شیمیایی و حذف نقص‌ها دارد. با این حال، روش‌های متالوژی پودر یک روش جایگزین برای کاهش این نقاط ضعف ارائه می‌دهند. در میان روش‌های متالورژی پودر روش تف‌جوشی اسپارک پلاسما [3](SPS) یک تکنیک بسیار مؤثر است. این روش شامل اعمال فشار و جرقه‌های الکتریکی برای ذوب سطحی پودرها و ایجاد مواد حجیم با چگالی بالا است. همچنین، این تکنیک توانایی مهار تشکیل دانه‌های بزرگ‌تر و ارتقای توسعه ساختاری فشرده با حداقل حجم حفره را دارد[۲۰-۱۷].

در این پژوهش آلیاژ هم‌اتمی کانتور Fe-Co-Ni-Cr-Mn به‌روش آسیاب مکانیکی و فرآیند SPS ساخته شده‌است و به‌منظور افزایش مقاومت در برابر خوردگی این آلیاژ آنتروپی بالای عملیات حرارتی همگن‌سازی به منظور تک فاز کردن ساختار استفاده شد و در ادامه خواص ریزساختاری و خواص خوردگی مورد بررسی قرار گرفت.

۲. روش تحقیق

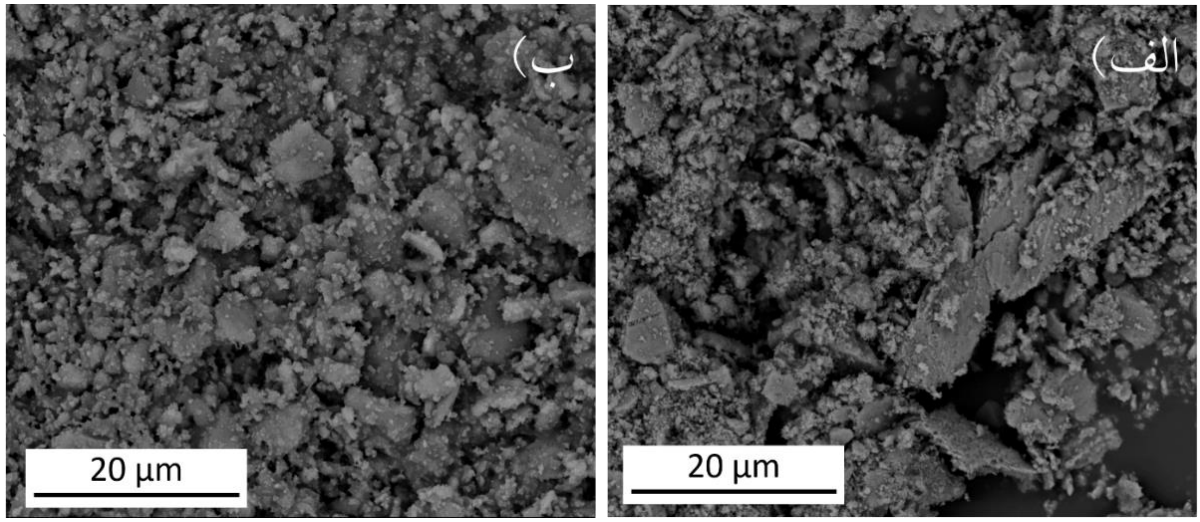
در این مطالعه، برای آلیاژ آنتروپی بالا پودرهای آهن، نیکل، کبالت، کروم و منگنز، به‌صورت هم‌اتمی مخلوط شده، سپس تحت عملیات آلیاژسازی مکانیکی توسط دستگاه آسیاب سیاره‌ای قرار گرفتند. جنس گلوله‌ها و دیواره محفظه آسیاب، از جنس فولاد زنگ نزن استفاده شد. برای جلوگیری از چسبندگی مخلوط پودری کلوخه شدن از ۳ درصد وزنی استاریک اسید استفاده‌شد. آسیاب گلوله‌ای یا آسیاب سیاره‌ای با نسبت وزنی ساچمه به پودر ۱:۱۰ در اتمسفر آرگون، با سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ ساعت انجام‌شد. برای ساخت نمونه‌های جامد از روش SPS استفاده شد. مخلوط پودری، در محفظه درون قالب گرافیتی با قطر ۱/۵ سانتی‌متر و ارتفاع ٦ میلی‌متر قرار گرفت. قالب حاوی مخلوط پودری، در محفظه دستگاه قرار گرفت. سپس با توجه با نقطه ذوب مخلوط پودری، دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به‌همراه فشار ۲۰ مگاپاسکال در مدت زمان ۵ دقیقه، به مخلوط پودری در محفظه خلاء وارد شد. سطوح این نمونه‌های جامد حاوی اکسید فلزی بودند و باید قبل از انجام هر مشخصه‌یابی و آزمونی از بین می رفتند. به‌همین منظور نمونه‌ها با ورق‌های سنباده سیلیکون کاربید تحت عملیات سنباده‌زنی قرار گرفتند و سپس پولیش شدند. همچنین پس از فرآیند SPS یکی از نمونه‌ها به‌منظور

[1] Radhika
[2] Xingcheng
[3] Spark plasma sintering

همگن‌سازی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت عملیات حرارتی آنیلینگ در اتمسفر آرگون به مدت ۲ ساعت قرار گرفت. مورفولوژی سطحی و آنالیز عنصری نمونه‌های پودری و نمونه‌های جامد توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی روبشی مجهز به تفکیک انرژی پرتو ایکس مدل MIRA3 ساخت کشور چک، کمپانی TESCAN مشخصه‌یابی شد. به منظور مطالعه فازی و همچنین اثبات تشکیل محلول جامد مربوط به آلیاژ HEA، از آزمون پراش اشعه ایکس توسط دستگاه مدل D8 advanced Bruker استفاده‌شد. برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی پس از ۲ ساعت غوطه‌وری در محلول ۳/۵ درصد سدیم کلرید انجام شد. سلول‌های خوردگی به کار گرفته شده، شامل یک سیستم با محفظه سه الکترودی استاندارد دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات مدل Solarton-SI1287 potentiostat ساخت کشور آمریکا استفاده شد. در سیستم سه الکترودی، نمونه به‌عنوان الکترود کار، Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع و پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی می کرد.

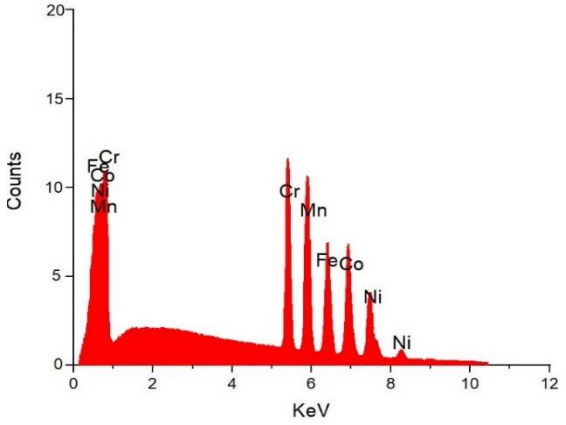
۳. نتایج و بحث

در شکل ۱ الف و ب، تصاویر SEM از پودرهای آسیاب مکانیکی شده به مدت زمان ۵ و ۲۰ ساعت نشان داده شده‌است. در تصویر ۱ الف، می‌توان مشاهده کرد برخوردهای انرژی بالا بین گلوله و پودر به اندازه کافی اتفاق نیفتاده است و کلوخه‌های پولکی شکل در تصویر قابل مشاهده است. با این حال، مطابق تصویر ۲ ب، با افزایش زمان آسیاب کلوخه‌های پولکی شکل حذف شده و تقریبا توزیع یکنواخت و منظمی از پودرها در زمینه مشاهده شده‌است. مطالعات نشان داده‌اند که در زمان‌های آسیاب مکانیکی کم، ذرات مخلوط پودری تحت تأثیر کار سختی زیادی قرار نمی‌گیرند، بنابراین بین پودرها، جوش سرد، شکستگی و جوش مجدد در طول فرآیند رخ می‌دهد و مورفولوژی مسطح یا پولکی را تشکیل می دهد. با این حال، با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۲۰ ساعت باعث کار سخت شدن شدید شدید ذرات شده بنابراین تعادل بین شکستگی و جوش سرد بین ذرات پودری ایجاد می‌شود، در نتیجه مورفولوژی ذرات پودری به شکل هم محور با اندازه‌های ریزتر تغییر می‌کند[۲۱،۲۲] .



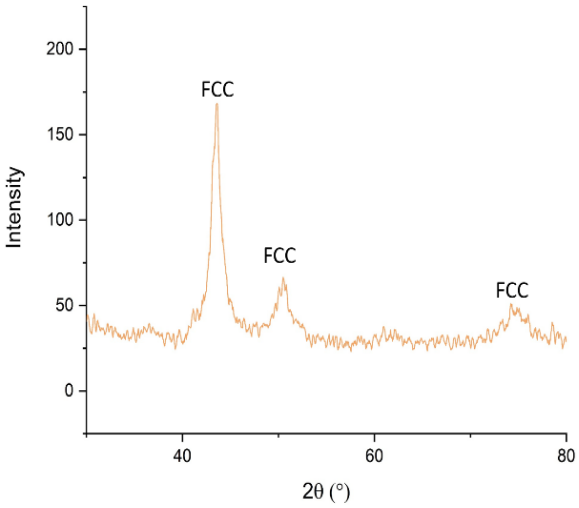
شکل ۱- تصاویر SEM از مورفولوژی پودر آلیاژسازی مکانیکی شده در الف) ۵ ساعت و ب) ۲۰ ساعت.

در شکل ۲، طبق مربوط به آنالیز عنصری EDS مخلوط پودری آسیاب شده به‌مدت ۲۰ ساعت نشان شده‌است. نتایج طیف EDS نشان حضور تمامی عناصر آهن، کبالت، نیکل، کروم و منگنز را نشان می‌دهد.



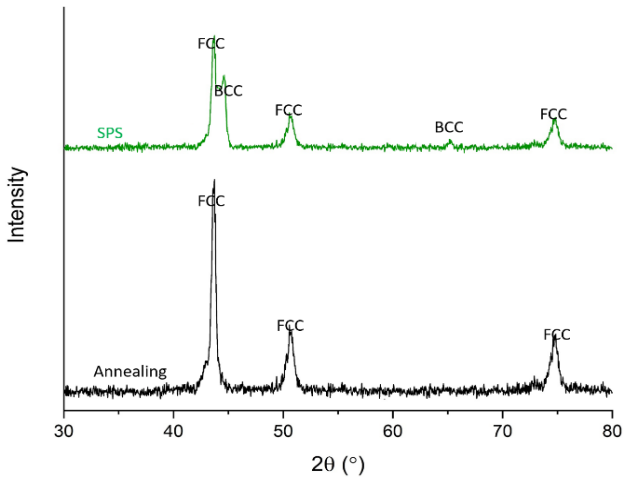
شکل ۲ - آنالیز عنصری از مخلوط پودر آلیاژسازی مکانیکی شده

نتایج XRD از مخلوط پودری آسیاب شده به‌مدت ۲۰ ساعت در شکل ۳ نشان داده شده‌است. می‌توان مشاهده کرد پیک‌های صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۲۲۰)، مربوط به محلول جامد FCC به‌طور موفقیت‌آمیز تشکیل شده‌است. بطور کلی، پژوهش‌ها نشان دادند در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، جوش سرد و شکست مکرر ذرات پودری با یکدیگر، باعث ایجاد سطوح فعال فلزی برای واکنش بین عناصر تشکیل دهنده می‌شود. از طرف دیگر، افزایش دانسیته عیوب پودرها در اثر برخوردهای شدید، نفوذ بین عناصر را افزایش می‌دهد. این دو عامل باعث تشکیل محلول جامد تک فاز در حین آلیاژسازی مکانیکی می‌شود [۲۳].



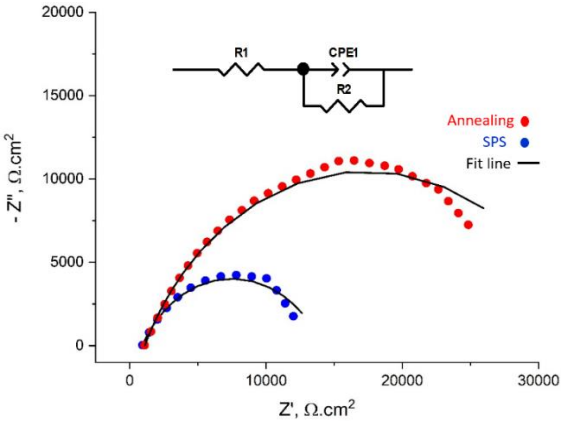
شکل ۳- طیف XRD از مخلوط پودر ۲۰ ساعت آلیاژ مکانیکی شده.

شکل ٤ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های HEA آنیل شده و SPS شده را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار می‌رفت هر پیک‌های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) مربوط به محلول جامد FCC تشکیل شده در مخلوط پودری، پس از فرآیند SPS نیز تشکیل شده‌است. با این تفاوت که در نمونه‌های SPS شده نسبت به نمونه‌های پودری شدت پیک‌های محلول جامد تک فاز FCC، افزایش پیدا کرده‌است. این پدیده می‌تواند نسبت داده شود به امتزاج بهتر در اثر SPS، در دمای بالا نسبت به آلیاژسازی مکانیکی[٢٤] . با این حال، در نمونه SPS شده در اثر امتزاج بهتر علاوه بر پیک‌های FCC، پیک‌های مربوط به فاز BCC شناسایی شده است که نشان می دهد پس از فرآیند SPS ساختار دوفازی شده‌است. این ساختار دوفاز مناسب رفتار خوردگی آلیاژهای HEA نیست. به‌عبارتی ساختار دوفازی فوق در اثر SPS بصورت ناخواسته ایجاد شده‌است. در اثر عملیات حرارتی همگن‌سازی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ساختار دوفازی حذف شده و مجددا ساختار تک‌فاز FCC تشکیل شده‌است. در موارد خاص، زمان‌ها و دماهای بالای آنیل می‌تواند تبدیل از یک ساختار کریستالی BCC به یک ساختار کریستالی FCC را افزایش دهد. استحاله فازی مذکور در اثر عملیات حرارتی به افزایش نفوذ عناصر در ساختار FCC در زمان های بالاتر نسبت داده می‌شود. به‌عبارتی، این امر به این واقعیت مربوط می‌شود که عملیات آنیل، انرژی حرارتی اتم ها را در شبکه کریستالی افزایش می‌دهد و در نتیجه تحرک اتمی افزایش می‌یابد. در نتیجه اتم‌ها می‌توانند در ساختار فشرده‌تری (FCC) سازماندهی شوند که در زمان‌ها و دماهای بالا از نظر انرژی مورد علاقه است[۲۵،۲٦].



شکل ٤- طیف XRD از نمونه‌های SPS شده و عملیات حرارتی شده.

برای ارزیابی رفتار الکتروشیمیایی آلیاژهای SPS شده و آنیل شده، نمونه‌ها پس از غوطه‌وری ۲ ساعته در محلول NaCl با آزمون EIS مورد بررسی قرار گرفتند. نمودارهای نایکوئیست[1] در شکل ۵ و نمودارهای بد[2] و فاز[3] به‌ترتیب در شکل ٦ الف و ب نشان داده شده‌است.

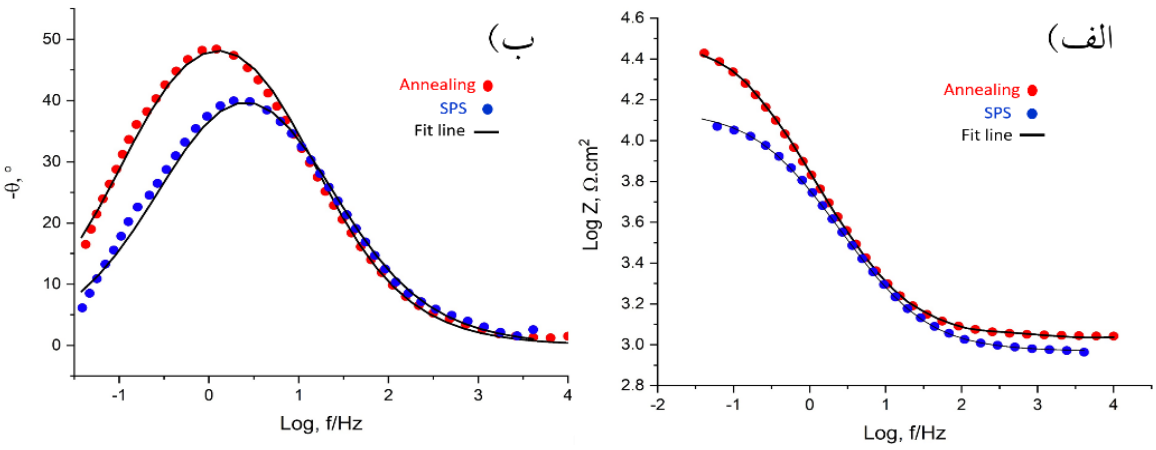


شکل ۵- نمودارهای نایکوئیست و مدار معادل مربوط به نمونه‌های SPS شده و عملیات حرارتی شده

از نمودارهای نایکوئیست ، قطر حلقه خازنی برای آلیاژهای HEA نشان‌دهنده مقاومت پلاریزاسیون است. به‌عبارتی این نشان‌دهنده افزایش مقدار امپدانس است، یعنی هر چه این حلقه بزرگتر باشد آلیاژ مقاومت در برابر خوردگی بهتری از خود نشان می‌دهد. یک مدل مدار الکتریکی در شکل ۵ برای شبیه سازی فصل مشترک بین فلز/محلول و تجزیه و تحلیل داده های EIS نشان داده شده‌است. این مدار از یک خازن دو لایه (Cdl) یک مقاومت انتقال بار (Rct) و یک مقاومت محلول (Rs) تشکیل شده‌است.

با توجه به شکل ٦ الف و ب تشکیل یک نیم‌دایره در منحنی های نایکوئیست نشان می‌دهد که فرآیند خوردگی هر دو آلیاژ تنها یک ثابت زمانی دارد. جضور یک نقطه انحنا در نمودار Z برحسب تابعی از logf و یک نقطه حداکثر در منحنی فاز (زنگوله‌ای شکل) برحسب تابعی از logf تأیید می‌کند که فرآیند فقط یک ثابت زمانی دارد. نتایج منحنی‌های مدول امپدانس و منحنی‌های زاویه برحسب تابعی از فرکانس نشان می‌دهند که در آلیاژ HEA تک‌فاز آنیل‌شده، مقادیر مدول امپدانس و زاویه در تمامی فرکانس‌ها در مقایسه با آلیاژ HEA دوفازی تولیدشده از فرآیند SPS، افزایش یافته است. پارامترهای EIS از قبیل Rs، Rct و Cdl توسط نرم افزار ZView مطابق مدار معادل محاسبه شده و نتایج در جدول ۱ گزارش شدند. هر چه مقدار Rct بالاتر و Cdl کمتر باشد مقاومت در برابر خوردگی برای آلیاژ افزایش پیدا می‌کند [۲۷]. برای آلیاژ HEA، تک فاز آنیل شده Rct از ۱۳۸٤۱ به ۳۲٤۹۱ اهم در سانتی‌متر مربع افزایش یافته و Cdl از ۱۰$^{-5}$ ×٤/۲٤ به ۱۰$^{-5}$ ×۳/۷٤ فاراد بر سانتی‌متر مربع کاهش یافته‌است. بنابراین نتایج نشان می‌دهد مقوامت در برابر خوردگی نمونه آلیاژ HEA، تک فاز آنیل شده بالاتر از آلیاژ HEA، SPS شده دوفازی است. بطور کلی، رفتار خوردگی آلیاژهای HEA توسط چندین عامل مهم تعیین می شود: (۱) ترکیب شیمیایی، (۲) ساختار فازی، (۳) جهت گیری کریستالی، (٤) اندازه دانه. در اثر عملیات حرارتی ترکیب شیمیایی و جهت‌گیری کریستالی تغییر نکرده‌است [۲۸،۲۹]. بنابراین ساختار فازی و اندازه دانه عوامل تأثیرگذار هستند. ساختارهای دوفازی نسبت به ساختارهای تک فاز مقاومت در برابر خوردگی کمتری دارند، زیرا پیل‌های گالوانیکی می‌توانند بین دوفاز تشکیل شده و حملات خوردگی را تسهیل کنند، بخصوص زمانی که فازها دارای پتانسیل متفاوتی باشند. علاوه بر این، مقاومت در برابر خوردگی ساختار FCC به‌دلیل فاکتور چینش اتمی بالاتر (فشردگی ساختاری) از ساختار BCC بیشتر خواهد بود. در آلیاژ HEA، SPS شده علاوه بر ساختار FCC ساختار BCC نیز وجود دارد درصورتیکه این ساختار در اثر عملیات حرارتی از بین رفته و محلول جامد نک فاز FCC تنها فاز غالب زمینه آلیاژ است (مطابق آنالیز XRD). اندازه دانه عامل مهم دیگری در توصیف رفتار خوردگی آلیاژهای HEA است. زیرا مرزهای دانه مکان‌هایی هستند که مستعد حملات خوردگی هستند و هرچه دانه‌بندی ریزتر باشد دانسیته‌ی بالایی از مرزدانه‌ها مستعد حملات خوردگی هستند [۲۹]. بنابراین آلیاژ HEA، تک فاز آنیل شده با دانه‌بندی بزرگتر نرخ خوردگی کمتری خواهد داشت.

[1] Nyquist
[2] Bode
[3] Phase



شکل ٦- نمودارهای بد (الف) و فاز (ب) مربوط به نمونه‌های SPS شده و عملیات حرارتی شده.

جدول ١- داده‌های EIS مطابق با مدار معادل خوردگی

مواد	مقاومت محلول (اهم در سانتی‌متر مربع)	مقاومت انتقال بار (اهم در سانتی‌متر مربع)	ظرفیت دولایه خازن (فاراد بر سانتی‌متر مربع)
آلیاژ SPS شده	١٤	١٣١٤٨	٤/٢٤×١٠$^{-٥}$
آلیاژ عملیات حرارتی‌شده	١٢	٣٢٤٩١	٣/٧٤×١٠$^{-٥}$

٤. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، آلیاژ آنتروپی بالای Fe-Co-Ni-Cr-Mn به‌روش آلیاژسازی مکانیکی در ٢٠ ساعت و فرآیند SPS در دمای ١١٠٠ درجه سانتی‌گراد ساخته‌شد. به‌منظور همگن‌سازی ساختار از عملیات حرارتی در دمای ٩٠٠ درجه سانتی‌گراد استفاده‌شد. نتایج ریزساختاری و الکتروشیمیایی به شرح زیر گزارش شد:

نتایج ریزساختاری حاصل از پودر آلیاژ شده نشان داد با افزایش زمان آسیاب مکانیکی از ٥ به ٢٠ ساعت، اندازه ذرات کاهش یافت و تغییر مورفولوژی پودری از مسطح به مورفولوژی ریز و هم محور اتفاق افتاد. همچنین در مدت زمان آسیاب مکانیکی ٢٠ ساعت محلول جامد تک فاز FCC برای آلیاژ Fe-Co-Ni-Cr-Mn تشکیل شد.

نتایج حاصل از ساختارهای فازی نشان داد در اثر فرآیند SPS، ساختار دوفازی محلول جامد FCC+BCC در نمونه SPS شده، ایجاد شد. با این حال، اعمال عملیات حرارتی همگن‌سازی منجربه تغییر ساختار از ساختار دوفازی FCC+BCC به ساختار تک فاز FCC شد.

نتایج الکتروشیمیایی نشان داد نرخ خوردگی برای نمونه آنیل شده نسبت به نمونه SPS شده کاهش یافته‌است. دلیل این امر، تک فاز شدن ساختار کریستالی در نمونه آنیل‌شده‌است. زیرا در نمونه SPS ساختار کریستالی دوفازی FCC+BCC باعث ایجاد پیل گالوانیک شده و از طریق آزادسازی بیشتر یون‌های فلزی مقاومت در برابر خوردگی را کاهش می‌دهد. مقاومت انتقال بار برای نمونه آنیل شده از ١٣١٤٨ به ٣٢٤٩١ اهم در سانتی‌متر مربع کاهش یافته‌است که این نشان‌دهنده افزایش مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه آنیل شده‌است.

مرجع‌ها

[1] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy : challenges and prospects, 19 (2016).
[2] A. Mehta, Y.H. Sohn, Fundamental core effects in transition metal high-entropy alloys:“High-entropy” and “sluggish diffusion” effects, Diffus. Found. 29 (2021) 75–93.
[3] W.-L. Hsu, C.-W. Tsai, A.-C. Yeh, J.-W. Yeh, Clarifying the four core effects of high-entropy materials, Nat. Rev. Chem. (2024) 1–15.
[4] R.K. Nutor, Q. Cao, X. Wang, D. Zhang, Y. Fang, Y. Zhang, J.-Z. Jiang, Phase selection, lattice distortions, and mechanical properties in high-entropy alloys, Adv. Eng. Mater. 22 (2020) 2000466.
[5] J. Dąbrowa, M. Zajusz, W. Kucza, G. Cieślak, K. Berent, T. Czeppe, T. Kulik, M. Danielewski, Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys, J. Alloys Compd. 783 (2019) 193–207.

[6] A. Takeuchi, T. Wada, H. Kato, Solid solutions with bcc, hcp, and fcc structures formed in a composition line in multicomponent Ir–Rh–Ru–W–Mo system, Mater. Trans. 60 (2019) 2267–2276.

[7] P. Agrawal, S. Shukla, S. Gupta, P. Agrawal, R.S. Mishra, Friction stir gradient alloying: a high-throughput method to explore the influence of V in enabling HCP to BCC transformation in a γ-FCC dominated high entropy alloy, Appl. Mater. Today. 21 (2020) 100853.

[8] S.R. Wilson, M.I. Mendelev, A unified relation for the solid-liquid interface free energy of pure FCC, BCC, and HCP metals, J. Chem. Phys. 144 (2016).

[9] N. Wang, Q. Cao, X. Wang, S. Ding, D. Zhang, J.-Z. Jiang, Unusual deformation-induced martensitic transformation in Fe-Co-Ni-Cr-Mn high entropy alloy thin films, J. Alloys Compd. 920 (2022) 165959.

[10] Q. Cao, N. Wang, J.-M. Kim, A. Caron, Z. Zhang, H. Zhou, X. Wang, S. Ding, D. Zhang, J.-Z. Jiang, A dual-phase Fe-Co-Ni-Cr-Mn high entropy alloy thin film with superior strength and corrosion-resistance, J. Alloys Compd. 1003 (2024) 175551.

[11] M. Hu, Q.P. Cao, X.D. Wang, D.X. Zhang, J.-Z. Jiang, Tuning nanostructure and mechanical property of Fe–Co–Ni–Cr–Mn high-entropy alloy thin films by substrate temperature, Mater. Today Nano. 15 (2021) 100130.

[12] P. Cui, Z. Bao, Y. Liu, F. Zhou, Z. Lai, Y. Zhou, J. Zhu, Corrosion behavior and mechanism of dual phase Fe1. 125Ni1. 06CrAl high entropy alloy, Corros. Sci. 201 (2022) 110276.

[13] C.-W. Lu, Y.-S. Lu, Z.-H. Lai, H.-W. Yen, Y.-L. Lee, Comparative corrosion behavior of Fe50Mn30Co10Cr10 dual-phase high-entropy alloy and CoCrFeMnNi high-entropy alloy in 3.5 wt% NaCl solution, J. Alloys Compd. 842 (2020) 155824.

[14] X. Huang, Z. Zhan, Q. Zhao, J. Liu, L. Wei, X. Li, Corrosion behavior of a dual-phase FeNiCrCuAl high entropy alloy in supercritical water, Corros. Sci. 208 (2022) 110617.

[15] N. Radhika, N. Noble, A.A. Adediran, Electrochemical and hot corrosion behaviour of annealed AlCoCrFeNi HEA coating over steel, Sci. Rep. 14 (2024) 1–17. https://doi.org/10.1038/s41598-024-55962-1.

[16] X. Qiu, X. Liu, J. Li, T. Wang, X. Pan, W. Yu, J. Meng, X. Wang, J.C. Huang, Effect of annealing treatment on the mechanical properties and corrosion behaviour of Co40Cr20Ni30Al4.5Ti5Mo0.5 high-entropy alloy, Mater. Today Commun. 40 (2024) 109702.

[17] Y. Shaofeng, Y. Zhang, Y.A.N. Xing, Z. Hang, Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of ultra-fine grain Al0. 4FeCrCo1. 5NiTi0. 3 high-entropy alloy by MA and SPS technologies, Mater. Sci. 25 (2019) 259–264.

[18] R. Song, L. Wei, C. Yang, S. Wu, Phase formation and strengthening mechanisms in a dual-phase nanocrystalline CrMnFeVTi high-entropy alloy with ultrahigh hardness, J. Alloys Compd. 744 (2018) 552–560.

[19] U.O. Uyor, A.P.I. Popoola, O.M. Popoola, A Study on Microstructural Evolution and Corrosion Behavior of Ti36-Al16-V16-Fe16-Cr16 High-Entropy Alloy Fabricated via Spark Plasma Sintering Technology, Trans. Indian Inst. Met. (2024) 1–11.

[20] N. Jahani, M. Reihanian, K. Gheisari, Alloying and corrosion characteristics of FeNiMnCu-based high entropy alloys, Mater. Chem. Phys. 315 (2024) 128990.

[21] M. Cabeza, I. Feijoo, P. Merino, G. Pena, M.C. Pérez, S. Cruz, P. Rey, Effect of high energy ball milling on the morphology, microstructure and properties of nano-sized TiC particle-reinforced 6005A aluminium alloy matrix composite, Powder Technol. 321 (2017) 31–43.

[22] B. Sadeghi, P. Cavaliere, Progress of flake powder metallurgy research, Metals (Basel). 11 (2021) 931.

[23] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, W.M. Wang, S.W. Lee, K. Niihara, Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying, J. Alloys Compd. 495 (2010) 33–38.

[24] J. Hu, K. Yang, Q. Wang, Q.C. Zhao, Y.H. Jiang, Y.J. Liu, Ultra-long life fatigue behavior of a high-entropy alloy, Int. J. Fatigue. 178 (2024) 108013.

[25] Y. Jiang, R.C. Gu, M. Peterlechner, Y.W. Liu, J.T. Wang, G. Wilde, Impurity effect on recrystallization and grain growth in severe plastically deformed copper, Mater. Sci. Eng. A. 824 (2021) 141786.

[26] L.L. Xiao, Z.Q. Zheng, S.W. Guo, P. Huang, F. Wang, Ultra-strong nanostructured CrMnFeCoNi high entropy alloys, Mater. Des. 194 (2020) 108895.

[27] T. Zirari, V. Trabadelo, A review on wear, corrosion, and wear-corrosion synergy of high entropy alloys, Heliyon. (2024).

[28] M.A. Hussein, A.M. Kumar, M.A. Azeem, N. Ankah, S. Saravanan, Development of Ti-Zr-Nb-Ta-Ag high entropy alloy for dental implants: In vitro corrosion behavior, antibacterial effect, and surface characteristics, Mater. Chem. Phys. 329 (2025) 130114.

[29] K. Zhang, Z. Su, S. Xu, L. Wu, X. Zhang, Z. Zhou, G. Wang, Effect of efficient structural tuning on the microstructure, corrosion resistance, and wear performance of AlCoCrFeNi/AT13 composite coatings, Tribol. Int. 202 (2025) 110377.