



防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201809_32(3).0001

熱處理對氣體霧化法製備 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ 高熵合金粉末之相變化、微結構與機械性質之影響

Effects of heat treatment on the phase transformation, microstructure and mechanical properties of gas-atomized $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ high-entropy alloy powders

林翊銓¹、陳士勛*¹

Yi-Quan Lin¹, Shih-Hsun Chen*¹

中文摘要

高熵合金主要由五元以上之溶質元素組成，以高亂度及多元固溶相使結構發展傾向簡單固溶體，再依據不同元素調配可獲得優異之機械、物理和化學性質。本研究以氣體霧化法製備 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ 之高熵合金粉末為研究對象，主要探討熱處理對於相變化、微結構和機械性質之影響。氣體霧化法與其他製程相比，可使元素成份均勻分佈，且保持高溫原始狀態之相。從相圖可發現原始粉末為 FCC 結構，經熱處理後析出富含 Cr 之析出相，母相仍保持 FCC 之 AlNi_3 晶格結構，本研究再進一步探討熱處理之時間與溫度，對於此合金系統之相變化及晶體結構影響。

關鍵詞：高熵合金、 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ 、熱處理、相變化。

Abstract

A High-entropy alloy is composed of at least five solute elements generally. Its structure tends to become simple solid solution with high randomness and multi-solid solution phases. Moreover, it possesses excellent mechanical, physical and chemical properties depending on the different compositions. In this study, $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ high-entropy alloy powders were prepared by gas atomization. The effects of heat treatment on phase transformation, microstructure and mechanical property were investigated. Comparing with other processes, the gas atomization process can make the distribution of elements uniformly and keep in the phase produced in high temperature. From phase diagram, it can be known that the phase of original powders could be transformed

收到日期：108 年 11 月 04 日

修訂日期：108 年 12 月 16 日

接受日期：109 年 03 月 17 日

¹ 臺灣臺北市國立臺灣科技大學機械工程所

¹ Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

*聯絡作者：shchen@mail.ntust.edu.tw

from FCC into FCC/BCC. After heat treatment, the Cr-rich phase was precipitated and the matrix phase still maintained FCC phase of $AlNi_3$ lattice structure. Furthermore, this research will discuss how the temperature and time of heat treatment influence the phase transformation and crystal structure of this high-entropy alloys system.

Keywords: High-entropy alloy, $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$, Heat treatment, Phase transformation.

1. 前言

近年來高熵合金逐漸被廣泛關注，起初此合金觀念於 1995 年由葉均蔚教授等人提出，為了取代現今航太材料，畢竟在航太方面應用之環境較嚴苛，因此選用之材料受到諸多限制。在傳統冶金觀念中，主要以一種金屬元素為主，隨著添加不同元素及調配各元素比例而產生不同之合金材料，因為多種元素之合金會產生許多相與介金屬化合物，使其微結構相當複雜。然而事實卻大相逕庭，因為高熵效應促使各元素混合為簡單固溶體，使相變化相對單純，晶體結構易形成體心立方(BCC)、面心立方(FCC)與六方最密堆積(HCP)，不但容易進行材料分析，也為合金設計帶來新的觀念。

簡單定義，高熵合金是一種多成份之合金，其中主要元素至少包含 5 種金屬元素，且每一元素含量範圍在 5-35 at.%，由於沒有一種元素超過 50at.%以上，足夠發揮多元素高亂度的效應，使每個原子隨機散佈且晶格任意扭曲，因此不易硬而脆的介金屬化合物形成，也使缺陷不容易集中，可獲得強度及韌性都提升之材料。

本研究中採用氣體霧化法之製程，除了能夠

保持高溫時之初始相，透過降低尺寸使冷卻速率變快，避免塊材固化時造成之問題，例如：成份偏析、元素分佈不均勻、縮孔及裂縫產生等，而相較於其他製程，氣體霧化法較簡單且快速製備材料，材料之純度也比較高，不易受製程環境汙染。

2. 實驗方法與儀器設備

本實驗利用氣體霧化法來製備實驗所需之 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末，粒徑大小為 60-90 μm ，先藉由 EDS 與 SEM-Maps 進行化學組成分析，確定成份均勻分佈，且實際之元素比例與定義之元素比例大致相符，如圖 1 所示與表 1 所列，再利用真空管狀爐進行退火熱處理，然後將實驗用之粉末熱鑲埋，以利後續實驗與分析上之操作方便。微結構之演變藉由 OM、SEM 來觀察，相變化則利用 In-situ XRD、EBSD 鑑定分析，最後機械性質是以 Nano-Indentation 測量；之後，再進一步探討退火之溫度與時間對此合金系統的影響。

退火溫度設定為 1000°C，由於從相圖觀察可發現，此溫度正好位於 FCC→FCC+BCC 之共析線上，為了觀察退火時間對 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金系統之影響。

表 1 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金設計之定義組成與 EDS 化學組成分析。

Table 1 Nominal composition of designed $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloys and chemical composition analysis by EDS.

退火時間/h	定義組成/at. %	化學組成/at. %				
		Al	Co	Cr	Fe	Ni
0	$Al_{9.1}Co_{18.2}Cr_{18.2}Fe_{18.2}Ni_{36.3}$	9.6	18.2	18.3	18.1	35.8
8		8.8	18.7	17.6	18.5	36.4
12		8.7	19.3	15.8	19.0	37.2
48		9.8	17.6	20.9	17.8	33.9

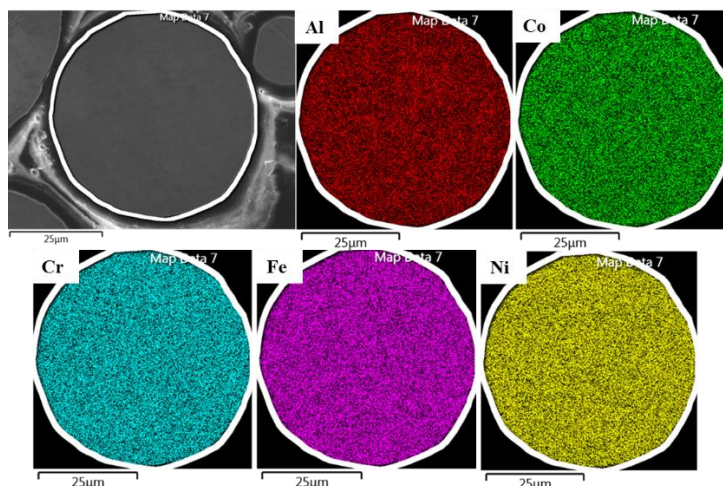


圖 1 氣體霧化法之 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末之 SEM-Maps 圖。
Figure 1 SEM-Maps image of gas-atomized $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders.

3. 結果與討論

3.1 相變化與晶體結構取向

從圖 2 之 XRD 分析結果，發現尚未熱處理之 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末為 FCC 結構，隨退火時間從 2 小時至 12 小時，仍保持 FCC 結構並無相變化產生，但隨退火時間拉長至 24 小時，在 $2\theta=44.6$ 度出現了微小之峰值，當退火時間增加至 48 小時，同位置之峰值強度明顯增加；為了進一步確認是否產生相變化，利用 EBSD 分析晶體結構之取向，從圖 3(a) 可以看到母相為 $AlNi_3$ 之 FCC 結構，圖 3(b) 為經由退火熱處理後，母相依然維持 $AlNi_3$ 之 FCC 結構，而析出相為 BCC 結構，結晶排列近似於 $NiAl$ 及 BCC 之 Fe ，此結果與參考文獻[6]之相圖吻合，在溫度 $1000^\circ C$ 持溫超過 24 小時才會發生相變化： $FCC \rightarrow FCC+BCC$ 。

圖 4 為 In-situ XRD 結果，利用變溫來觀察退火溫度對於 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 相變化之影響，隨著溫度每 $100^\circ C$ 上升，晶體結構仍然為 FCC，因此在 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金系統中，熱處理時間為相變化之重要因子。

3.2 微結構之演變

從金相的角度觀察，圖 5(a) 是原始之

$Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末，多晶且晶粒尺寸細小，圖 5(b)、圖 5(c) 是經過退火熱處理後，析出物從晶界位置開始析出，形狀呈現不規則之島嶼狀，隨機散佈在整顆粉末中，而粉末的外觀依然呈現圓形，但圓弧卻有點鋸齒狀且破碎。

隨後以 SEM-BSE 去觀察，圖 6(a)、圖 6(b) 為原始 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末，可以觀察到同一顆粉末卻有灰、黑、白不同色差的晶粒，但從 XRD 與 EBSD 的結果而論，都顯示為 FCC 結構並無其他結構，因此推測為不同 FCC 相組成多晶之 FCC 結構。

從圖 6(c) 到圖 6(h) 為不同退火時間之 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末，從圖中可以發現，隨著退火時間變長，析出物佔據面積逐漸變多，析出物之晶粒尺寸也有變大之趨勢，因此退火時間與析出物有正比之關係，也證實了退火 48 小時之 XRD 結果，在 $2\theta=44.6$ 度位置出現之峰值，為析出物形成之 BCC 相。析出物之成份分析結果如圖 7 所示，經由 EDS 與 Maps 分析，兩者結果都顯示析出物為富含 Cr 之析出物，其 Cr 含量超過 75at.%，其他元素含量都低於 10at.%。

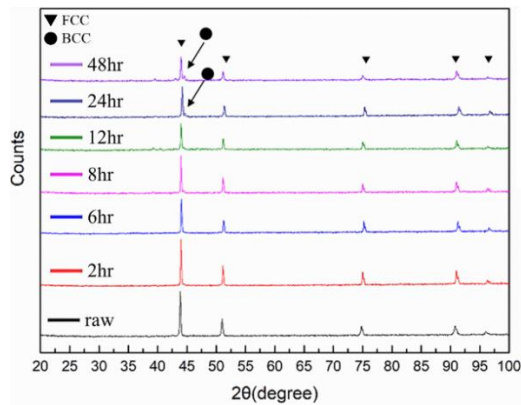


圖 2 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末於 $1000^{\circ}C$ 不同退火時間之 XRD 圖，從下至上依序為未退火、2 小時、6 小時、8 小時、12 小時、24 小時及 48 小時。

Figure 2 XRD pattern of $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders with different annealing time at $1000^{\circ}C$, the order from bottom to top was unannealed, 2 h, 6 h, 8 h, 12 h, 24 h and 48 h.

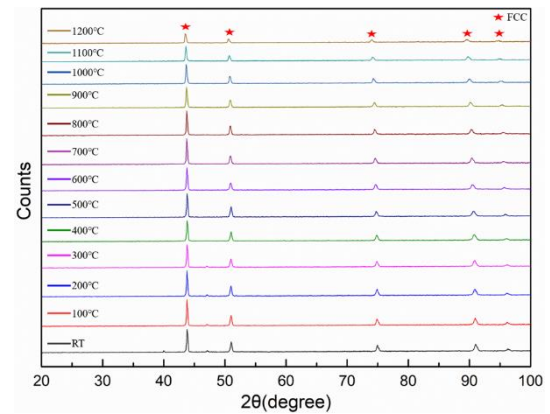


圖 4 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末之高溫 XRD 圖。

Figure 4 High-temperature XRD pattern of $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders.

3.3 機械性質

由於粉末粒徑大小僅 $60-90\mu m$ ，無法使用維克氏硬度機測量硬度，因此本實驗以奈米壓痕儀 (Nano-Indentation) 測量。先將粉末以熱鏤埋製成試片，再經研磨、拋光後才能測量。

未經熱處理之 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 原始粉末，其平均硬度為 $4.25(GPa/nm^2)$ 經過退火 48 小時後，母相硬度明顯下降，其平均硬度值為 $2.6(GPa/nm^2)$ ，由於退火熱處理，使原本殘留應力及部分缺陷消除，因此硬度產生降低，然而析出物平均硬度為 $12.71(GPa/nm^2)$ ，其硬度值將近原始粉末硬度之 3 倍，如圖 8 所示。

機械性質、XRD 及 EBSD 三項分析結果之趨勢吻合，經過長時間退火後，XRD 顯示有相變化產生，經由 EBSD 分析確定析出物為 BCC 結構，而機械性質測量後，BCC 結構之析出物，其硬度值確實高於 FCC 結構之母相。

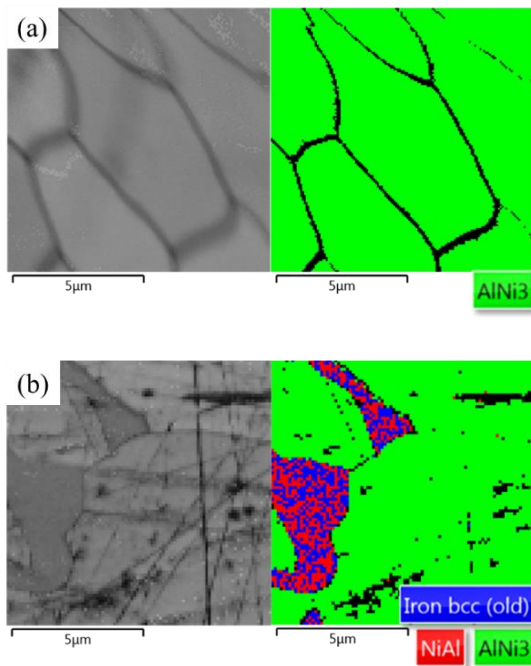


圖 3 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末之 EBSD 分析: (a) 未退火粉末, (b) 退火後之粉末。

Figure 3 EBSD analyses of $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders: (a) unannealed powders, (b) annealed powders.

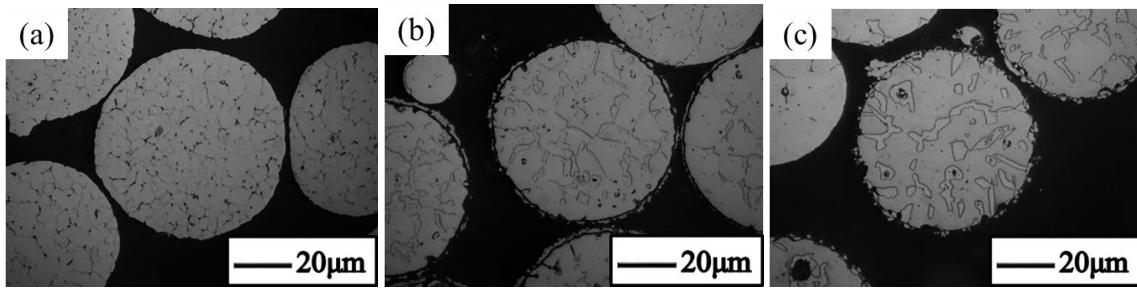


圖 5 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末之 OM 圖:(a)未退火, (b)退火 12 小時, (c)退火 48 小時。
Figure 5 Optical micrographs of $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders:(a)unannealed, (b)annealed for 12h, (c) annealed for 48h.

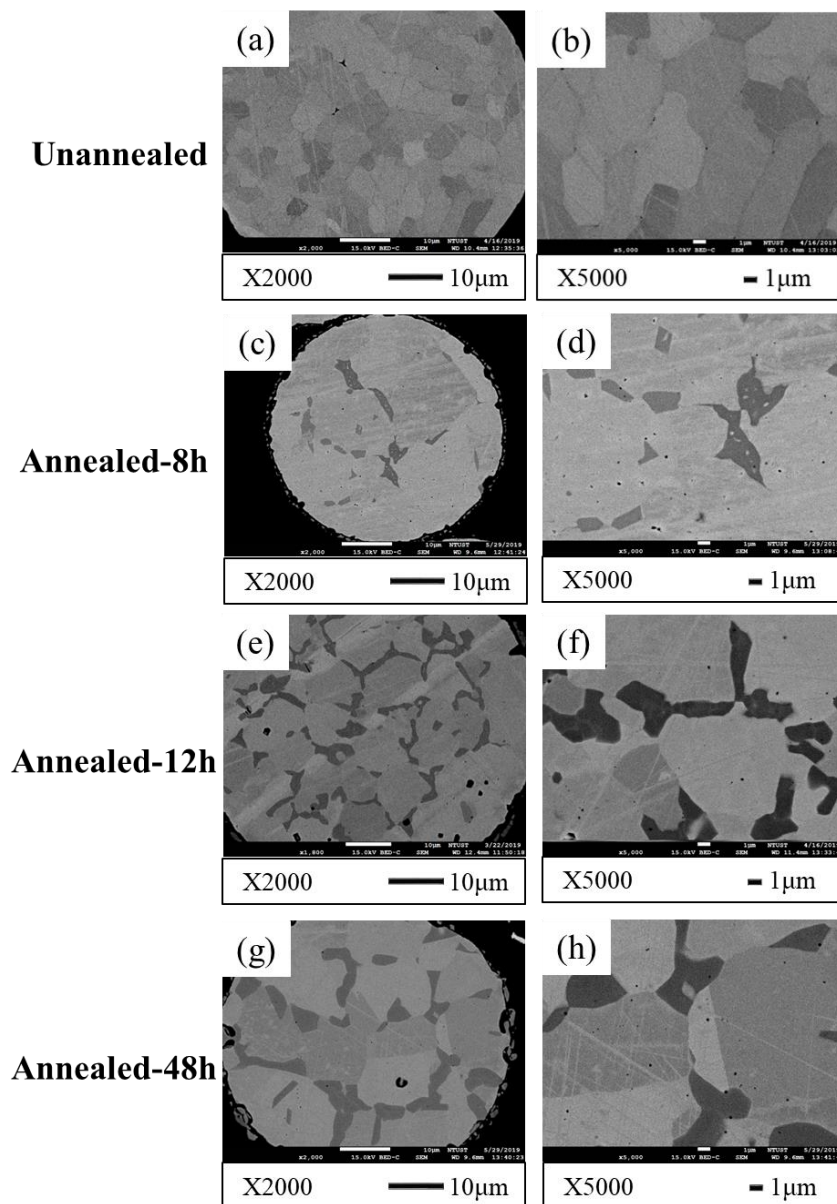


圖 6 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金粉末之 SEM-背向散射電子顯微圖。
Figure 6 SEM backscattering electron micrographs of $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ alloy powders.

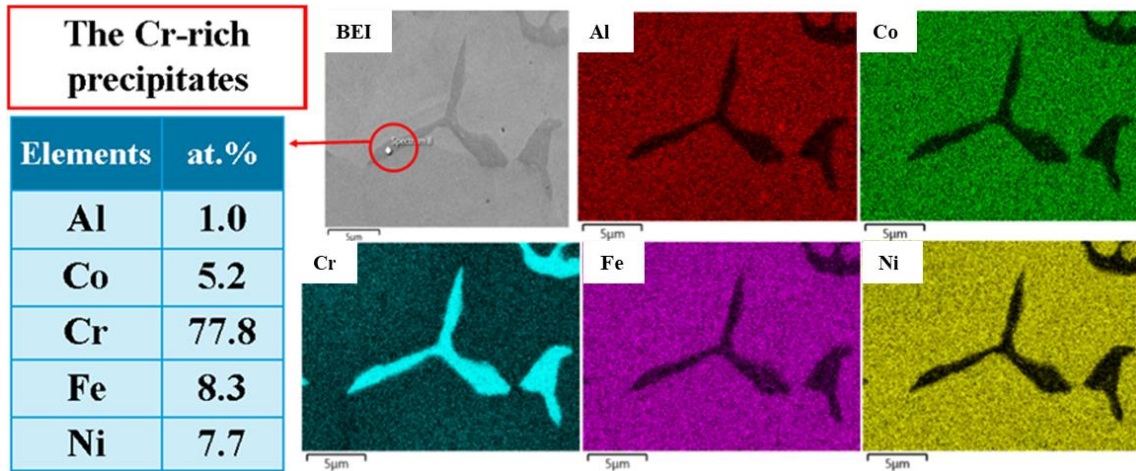


圖 7 富含 Cr 析出物之 SEM-Maps 元素分佈圖及 EDS 化學組成分析。
Figure 7 Elements mapping and chemical composition analysis of Cr-rich precipitates by SEM-Maps and EDS.

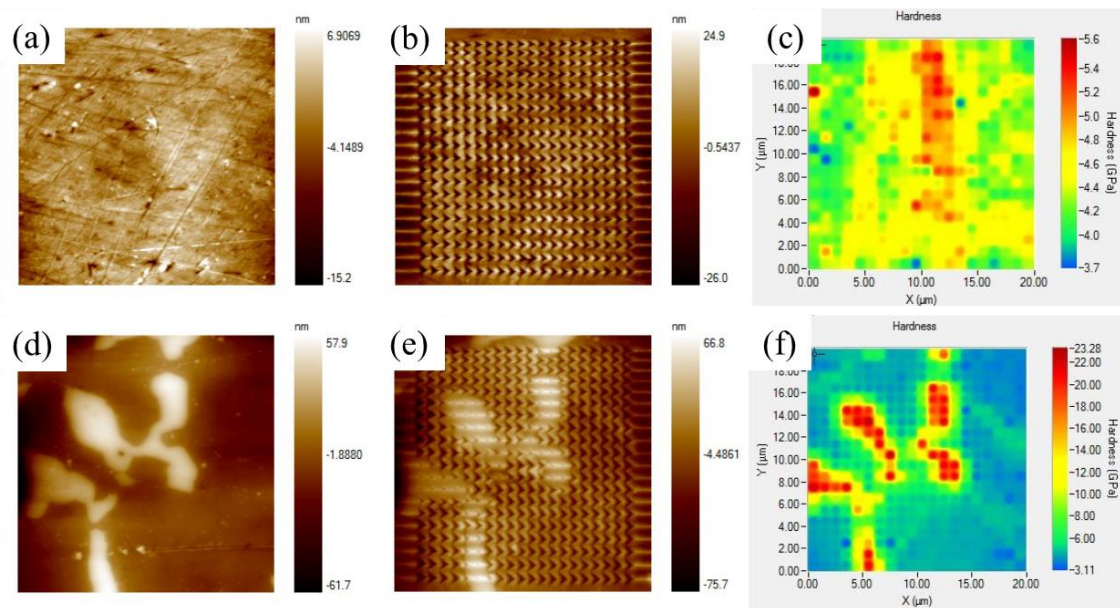


圖 8 奈米壓痕儀之硬度測量: (a),(b)及(c)為未退火之試片, (d),(e)及(f)為退火 48 小時之試片, (a)與(d)為 SPM 圖, (b)與(e)為奈米壓痕陣列圖, (c)與(f)為硬度分佈圖。
Figure 8 Nano-Indentation of hardness test: (a), (b) and (c) unannealed sample, (d), (e), (f) annealed sample for 48h, (a) and (b) SPM images, (b) and (e) nano-indentated array maps, (c) and (f) hardness mapping.

4. 結論

- (1) 利用氣體霧化法成功製備 $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 粉末, 成份均勻分佈且保留高溫相 FCC 結構, 其結果與相圖吻合。
- (2) 經由 $1000^{\circ}C$ 退火後, 析出富含 Cr 之析出物, 隨退火時間拉長至 48h, 析出物逐漸成長成

相, 形成 BCC 之析出相。

- (3) 由相圖可知, $Al_{0.5}CoCrFeNi_2$ 合金系統在 $1000^{\circ}C$ 會發生相變化, 從 $FCC \rightarrow FCC+BCC$, 然後對應 EBSD 分析結果, 此系統中 FCC 之結晶取向為 $AlNi_3$ 結構, 而 BCC 之結晶取向為近似 $NiAl$ 、Fe 結構。

- (4) 在 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}_2$ 合金系統中，發生相變化的主要因子為熱處理之時間，也間接證實高熵合金緩慢擴散之效應。

high entropy alloy powder prepared by high pressure gas atomization”, S.C.Zhou, P.Zhang, Y.F.Xue, F.C.Wang, L.Wang, T.Q.Cao, Z.Tan, B.Y.Cheng, B.P.Wang, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 28 (2018), pp.939-945.

參考文獻

- [1] “Microstructures and properties of high-entropy alloys”, Y.Zhang, T.T.Zuo, Z.Tang, M.C.Gao, K.A.Dahmen, P.K.Liaw, Z.P.Lu, Progress in Materials Science 61 (2014), pp.1-93.
- [2] “The Development of High-Entropy Alloys”, J.W.Yeh, H.Kang, Journal of Engineering Chinese Culture University 27 (2011), pp.1-18.
- [3] “High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications”, M.C.Gao, J.W.Yeh, P.K.Liaw, Y.Zhang. The Minerals, Metals & Materials Society Vol. 67, No.10 (2015), pp.2251-2252.
- [4] “High-Entropy Alloys: A Critical Review”, M.H.Tsai, J.W.Yeh, Materials Research Letters Vol. 2, No. 3, (2014), pp.107-123.
- [5] “Synthesis of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys by high-gravity combustion from oxides”, R.X.Li, P.K.Liaw, Y.Zhang, Materials Science & Engineering A 707 (2017), pp.668-673.
- [6] “Understanding phase stability of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys”, C.Zhang, F.Zhang, H.Diao, M.C. Gao, Z.Tang, J.D.Poplawsky, P.K.Liaw, Materials and Design 109 (2016), pp.425-433.
- [7] “Preparation, characterization and properties of multicomponent $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$ powder by gas atomization method”, P.P.Ding, A.Q.Mao, X.Zhang, X.Jin, B.Wang, M.Liu, X.L.Gu, Journal of Alloys and Compounds 721 (2017), pp.609-614.
- [8] “Microstructure evolution of $\text{Al}_{0.6}\text{CoCrFeNi}$