



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201812\_32(4).0002

## 探討利用氣體霧化法製備之 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末性質之研究

### Study on the Properties of Atomized AlCoCrFeNi High-Entropy Alloy Powder

梁瑞庭<sup>1</sup>、張簡佳昌<sup>1</sup>、鄭貴仲<sup>1</sup>、陳士勛\*<sup>1</sup>

Jui-Ting Liang<sup>1</sup>, Chia-Chang Chang Chien<sup>1</sup>, Kuei-Chung Cheng<sup>1</sup>, Shih-Hsun Chen\*<sup>1</sup>

#### 中文摘要

在此篇研究中，利用氣體霧化法制備 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末，探討退火熱處理對於相演變、晶體結構及機械性質之影響。藉由氣體霧化製備之初始粉末具球狀且元素均勻地分佈，為純 BCC 相，而經熱處理後析出 FCC 相和  $\sigma$  相。機械性質方面如：硬度，經熱處理後因析出強化，硬度有明顯地提高。而初始粉末在 600°C 下退火，並於此處發生了相變化 FCC (Al-Ni) 相開始析出，且退火溫度之提高將影響析出相之析出速率。然而在退火溫度達 800°C 下時  $\sigma$  (Fe-Cr) 相開始析出。本研究探討在不同退火溫度下之高熵粉末其機械性質與晶格常數之影響。研究顯示隨退火溫度之提高，原子劇烈振動造成晶體結構變鬆散，晶格常數變大。故氣體霧化法制備之 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末藉由不同溫度下進行退火熱處理調整其相之組成，因析出強化之效應改善其機械性質。

**關鍵詞：**高熵合金、氣體霧化法、AlCoCrFeNi、熱處理、析出強化。

#### Abstract

In this study, AlCoCrFeNi high entropy alloy (HEA) powders were fabricated by gas atomization process, and the effects of annealing heat treatment on phase evolution and mechanical properties were investigated. The as-atomized powders have pure BCC phase with a spherical shape and equal composition distribution, and then the FCC and sigma phase sequentially generated after annealing. The mechanical property such as hardness was evidently enhanced, which was caused by precipitation hardening effect. After the raw powders were annealed at 600°C, the FCC (Al-Ni) phase began to precipitate, the its phase intensity raised with the annealing temperature.

收到日期：108 年 11 月 04 日

修訂日期：109 年 02 月 15 日

接受日期：109 年 03 月 17 日

<sup>1</sup> 國立臺灣科技大學機械工程所

<sup>1</sup> Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

\*聯絡作者：shchen@mail.ntust.edu.tw

Then, the sigma phase (Fe-Cr) formed as the annealing temperature reached 800°C. Both mechanical properties and lattice constant were influenced by heating effect. According to the results, the lattice became loose with the increasing temperature. In summary, the mechanical properties and phase constitutions of gas-atomized AlCoCrFeNi HEA powders can be adjusted via annealing process, resulting in precipitation hardening effect.

**Keywords:** HEAs; annealing; gas atomization; AlCoCrFeNi; powders; precipitation hardening.

## 1. 前言

近年來因葉均蔚教授等人在 1995 年提出了高熵合金(HEA)，人們愈來愈關注於高熵合金(HEA)對於未來應用之可能性<sup>[1-3]</sup>。與傳統合金相比，高熵合金可同時具有多向性之優勢，例如：高延展性、耐腐蝕性及高溫穩定性。而高熵合金系統定義為由五種元素以上組成之合金，其元素比例為 5~35 at%<sup>[2, 4]</sup>。因此，高熵合金可以藉由調整元素組成獲得不同之特性來因應各種的需求，不同於傳統合金有主要元素佔有優勢，各元素間彼此牽制，藉此得到多種特性集於一身之合金。

高熵合金已經發展了一段時間，至今還未在產業上有一個實際需求的應用實例，這是因為塊材具高混合熵之原因，使其擴散速度極為緩慢，在冷卻速度不夠緩慢的情況下<sup>[5]</sup>，內部容易形成缺陷或者導致相偏析之產生，此外熔煉高熵合金塊材之成本也不低，以上兩種狀況大大地限制高熵合金在應用端之發展，為了解決這些缺陷並且發揮其應用潛力，本研究選擇高達 104 K / sec 冷卻速率之氣體霧化法<sup>[6]</sup>，其粉末之粒徑約為 60-90 $\mu\text{m}$ ，較小尺寸可以使熱傳遞加快且縮短擴散的距離，其元素分布較塊材均勻，偏析之情形也因此化解。

本研究選用 AlCoCrFeNi 合金系統為雙相(BCC+FCC)結構為目標材料<sup>[7]</sup>。藉由氣體霧化法所製備之粉末因快速之冷卻速率使粉末維持在高溫相之結構<sup>[8-10]</sup>。為單一 BCC 相組成。而在熱處理溫度到達 600°C 以上，開始有 FCC 相生成，而根據研究顯示，適當之熱處理溫度可有效提升 FCC 相生成<sup>[11, 12]</sup>。因此，本研究發現能夠藉由此

特性來控制其相的組成以因應各種狀況，例如 BCC 相適合應用在一些需要高磨耗或耐腐蝕的場合，而 FCC 相則是耐衝擊。

經退火處理後，合金粉末之相組成和元素分佈不同於初始狀態，進而導致機械性能之變化。因此，藉由光學顯微鏡及掃描式電子顯微鏡更深入地觀察其微觀結構；並使用能量色散 X 射線光譜來分析其元素分布；而相組成則會利用 X 光繞射儀來對其分析，而奈米壓痕儀測材料表面硬度，研究退火時間和溫度對相演變和不同相組成對力學性能之影響。

## 2. 實驗方法與儀器設備

將高純度之 Al、Co、Cr、Fe、Ni 原料錠，以等原子百分比加熱混和為液態，為避免氧化並獲得高質量之粉末，通入保護氣體氬氣，將熔體倒入氣體噴嘴中，接著使用高壓氣流將熔體製成液滴，並冷卻至室溫。接著利用兩步驟篩選氣體霧化製備之 AlCoCrFeNi 粉末：第一個步驟是通過 200 目篩網濾掉粒徑大和形狀不規則之顆粒。第二步驟為收集直徑在 50 至 70 $\mu\text{m}$  之間的均勻和圓形顆粒用於後續之退火實驗。

AlCoCrFeNi 粉末由 BCC 相開始析出 FCC 相之相轉變溫度約為 600°C。而超過 800°C 析出相為  $\sigma$  相，其相之組成在過熔點熔化之前將保持穩定<sup>[14]</sup>。為了研究退火溫度對與相演變之影響，將氣體霧化之合金粉末在 500°C 至 1200°C 以每 100°C 作為間隔進行退火。觀察快速冷卻之氣體霧化合金粉末在單一 BCC 相之介穩態，隨溫度提高，新相之生成及溫度對於晶體結晶度之影響，因此本

研究將使用 In-situ XRD 進行分析。

利用具能量色散光譜儀 (EDS)之場發射掃描電子顯微鏡 (FE-SEM, JEOL 7900F) 研究 AlCoCrFeNi 合金粉末之微觀結構和元素分佈。退火熱處理之結晶度鑑定使用 X 射線衍射儀 (XRD, Bruker D8 advance eco) 結合真空加熱台進行。奈米壓痕儀 (Bruker TI-980 TriboIndenter) 用於測量具有不同相組成粉末之硬度。

### 3. 結果與討論

#### 3.1 氣體霧化法之粉末元素組成分析

由圖 1(a)顯示，本實驗利用氣體霧化法製備 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末之 SEM 圖相與 EDS 元素組成分析。可以觀察到經 200 目篩網後之粉末，其形狀為較完整球形，平均粒徑與粒徑中位數 (D50) 分別為  $57 \pm 9.7$  與  $62.4 \mu\text{m}$ 。由藍色區域所選區之 EDS 結果顯示，其五種元素所佔據之原子百分比皆為等比例。確認 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末基本特徵後，進行了 SEM-Maps，由圖 1(b)顯示，五種元素均勻地分佈在粉末中，得知利用氣體霧化法，將材料之尺寸變小，在快速冷卻之過程中，AlCoCrFeNi 高熵合金粉末內部之原子來不及擴散生成新相，故元素均勻分布在粉末中。

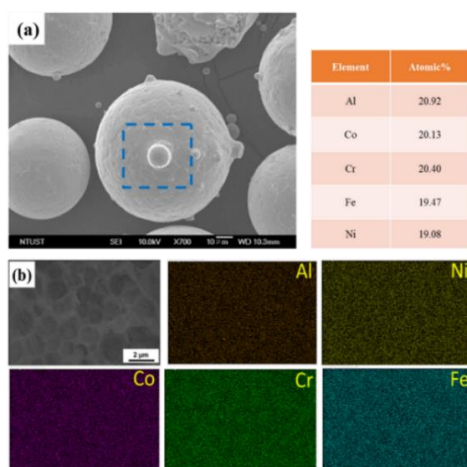


圖 1 AlCoCrFeNi 氣體霧化粉末之 (a) SEM 圖像 (b) 元素分佈。

Figure 1 (a) SEM image and (b) element mapping of as-atomized AlCoCrFeNi powders.

#### 3.2 退火對粉末相與晶格之演變

由圖 2 顯示，利用氣體霧化法製備 AlCoCrFeNi 粉末分別在  $500^\circ\text{C}$  和  $900^\circ\text{C}$  下退火 48 小時由 XRD 光譜得知，經  $500^\circ\text{C}$  退火 48 小時其晶體結構為單一純 BCC 相，而在真空爐  $900^\circ\text{C}$  下退火 48 小時之粉末則由單一純 BCC 相析出 FCC 相和  $\sigma$  相。由先前研究得知 AlCoCrFeNi 粉末相轉變溫度約  $600^\circ\text{C}$ <sup>[7]</sup>，故在  $500^\circ\text{C}$  下，熱能不足以使原子擴散越過活化能障，生成新相，將維持氣體霧化粉末在液態後快速冷卻之單一純 BCC 相。而  $900^\circ\text{C}$  下退火 48 小時之粉末因足夠之溫度和時間，析出 FCC 相和  $\sigma$  相。

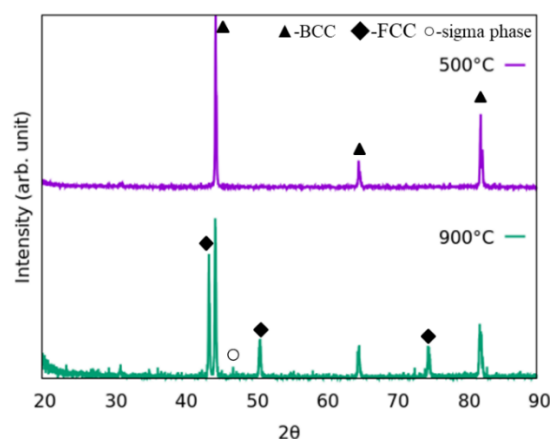


圖 2 AlCoCrFeNi 氣體霧化粉末之 XRD 光譜分別在  $500^\circ\text{C}$ 、 $900^\circ\text{C}$  下退火 48 小時。

Figure 2 XRD spectra of gas-atomized AlCoCrFeNi powders after annealing at  $500^\circ\text{C}$  and  $900^\circ\text{C}$  for 48h.

再以 SEM-Maps 觀察由圖 3 顯示，與初始粉末相比， $900^\circ\text{C}$  下退火 48 小時之粉末其元素分佈和相已有差異。Cr 元素從 Al 和 Ni 元素區域析出，形成富 Cr 相和 AlNi 相。再從表 1 顯示，在 Cr 析出與 AlNi 集中之區域進行元素成分分析，第一點和第三點之 Cr 含量高達 47.6% 和 87.5%。而在富 Cr 相周圍如：第二個點皆為 AlNi 集中之區域，導致 AlNi 之 FCC 相生成。在足夠之熱能和時間，因快速冷卻之氣體霧化粉末為介穩態，而材料處

表 1 AlCoCrFeNi 粉末在 900°C 下退火 48 小時之 EDS 分析結果。

Table 1 The results of EDS analysis of AlCoCrFeNi powders after annealing at 900°C for 48 h.

Points No. 1 to 3 are marked in Figure. 3

Point No.	Element (at. %)				
	Al	Ni	Cr	Fe	Co
1	1.8	5.4	47.6	26.3	18.8
2	31.5	30.0	6.4	12.9	19.2
3	0.9	2.1	87.5	6.1	3.4

於高焓高亂度之不穩定狀態，為了降低其自由能，原子藉由擴散之方式，新相之生成趨向穩定狀態，形成 BCC + FCC 之雙相結構。

例變化外，繞射峰之位置也向低角度之方向移動，將其換算為晶格常數探討與退火溫度之影響。

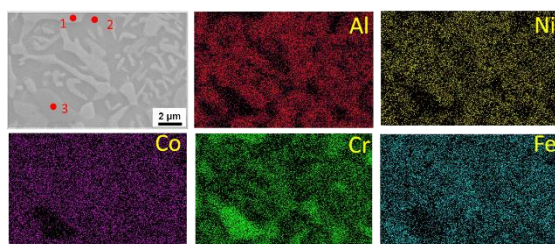


圖 3 AlCoCrFeNi 粉末在 900°C 下退火 48 小時之元素分佈。

Figure 3 Element mapping of annealed AlCoCrFeNi powders after annealing at 900°C for 48 h.

為了研究氣體霧化法製備 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末之相及晶體結構之演變，將退火溫度設在 500°C 至 1200°C，以每 100°C 作為間隔，進行 In-situ XRD 之分析。由圖 4 顯示，溫度低於 600°C 時，氣體霧化之粉末為單一純 BCC 相，因 AlCoCrFeNi 合金之 FCC 相轉變溫度為 600°C<sup>[13]</sup>，故溫度達 600°C 時，將從 BCC 相轉變 FCC 相。因此可以看到 BCC 峰值強度隨溫度增加而降低，而 FCC 相峰值強度則隨溫度增加而上升。而溫度升到 900°C 時，σ 相開始析出。而當溫度達 1000°C 以上時 FCC 相之峰值將大於 BCC 之峰值，表示 FCC 相將變為主要之晶體結構。除了晶體結構比

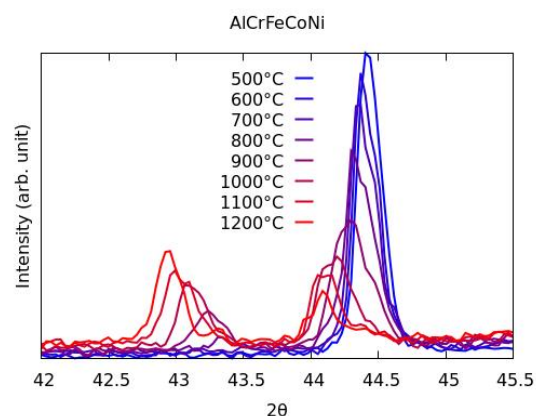


圖 4 AlCoCrFeNi 粉末在不同退火溫度下之 In-situ X 光繞射測量。

Figure 4 In-situ X-ray diffraction measurements for AlCoCrFeNi powders at different annealing temperatures.

由圖 5 顯示，AlCoCrFeNi 高熵合金粉末在退火溫度 500°C 至 1200°C，其 BCC 相和 FCC 相之熱膨脹係數為  $8.2 \times 10^{-6}$  and  $18.2 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ 。隨溫度之升高，原子振動愈強烈，其晶體結構便更加鬆散，繞射峰之寬度也變更大。AlCoCrFeNi 高熵合金熔點約為 1360°C，而低壓環境下可在更低之熔點融化，故利用真空退火熱處理可加速原子斷鍵而達到熔點。故在退火溫度 1200°C 持續 48 小時，粉末將部分融化 變為數百微米之 AlCoCrFeNi 鑄錠，變為單一 BCC 相<sup>[13]</sup>。

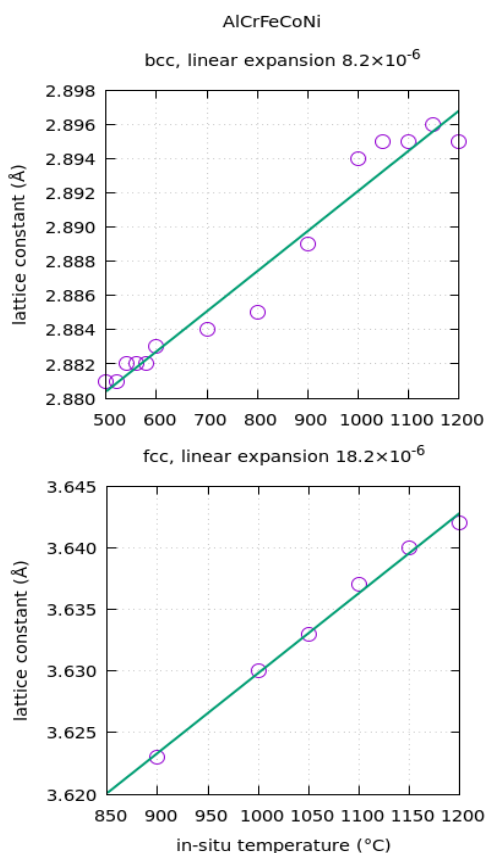


圖 5 氣體霧化 AlCoCrFeNi 粉末在溫度 500°C 至 1200°C 之晶體結構和溫度關係。  
Figure 5 Relationship between the lattice constant and temperature of gas-atomized AlCoCrFeNi powders at temperatures ranging from 500°C to 1200°C.

### 3.3 粉末奈米壓痕之硬度分析

氣體霧化法製備 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末，經退火後其元素分佈、晶體結構、晶格常數，和未退火前之粉末相比，已發生較大之變化，而合金機械性質往往取決於材料本身特性與晶體結構。由圖 6(a) 顯示，氣體霧化 AlCoCrFeNi 粉末橫截面之 SPM 圖相，並使用 3 $\mu$ N 鑽石尖端在平面法相量進行掃描。最初橫截面為光滑鏡面，接著會在特定區域進行高密度之掃描，掃描過程中晶粒與探頭做抵抗，顏色愈深，硬度愈低。圖 6(b) 進一步顯示氣體霧化 AlCoCrFeNi 粉末表面陣列壓痕矩陣為 20  $\times$  20 點之 SPM 圖相，壓痕位置之間之距離約為 0.75 $\mu$ m，硬度結果由圖 6(c) 顯示，硬度

範圍為 2.3 至 7.0 GPa，但大多數範圍為 5 至 6 GPa，表明其表面相對平坦。由圖 6(d)、(f) 顯示，在 900°C 下退火 3 小時之 SPM 圖相和硬度分佈。由先前 SEM-Maps 元素分佈得知，不規則之長條狀為富 Cr 之  $\sigma$  相和 AlNi 之 FCC 相。因析出硬化，相演變為硬度增加之主因，而析出之高硬度區域為圖 6(f) 之亮區，使整體硬度增加，因此析出硬化為高強度 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末之重要機制。

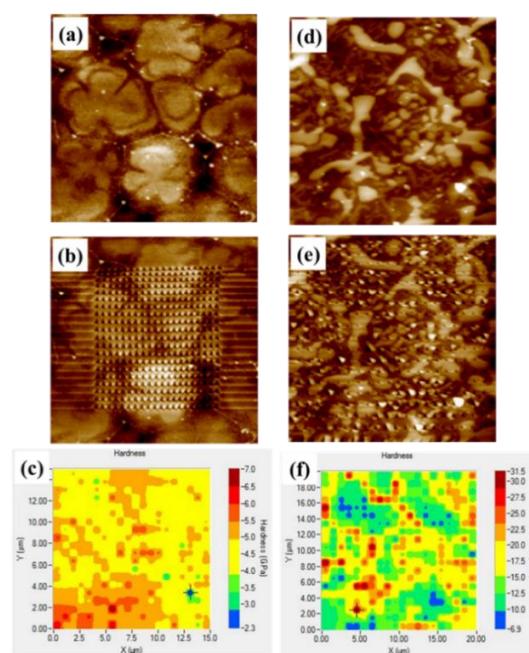


圖 6 氣體霧化 AlCoCrFeNi 粉末(a)初始、(b) 20  $\times$  20 壓痕矩陣、(c) 硬度分佈之 SPM 圖相。AlCoCrFeNi 粉末在 900°C 下退火 3 小時(d) 初始、(e) 20  $\times$  20 壓痕矩陣、(f) 硬度分佈之 SPM 圖相。

Figure 6 SPM images of (a) original and (b) 20  $\times$  20 matrix-indented surface and (c) hardness distribution of as-atomized AlCoCrFeNi powder. SPM images of (d) original and (e) 20  $\times$  20 matrix-indented surface and (f) hardness distribution of AlCoCrFeNi powder after annealing at 900°C for 3 h.

## 4. 結論

本研究利用氣體霧化法製備 AlCoCrFeNi 高熵合金粉末利用真空退火熱處理配合 In-situ XRD 之分析探討其相演變。氣體霧化 AlCoCrFeNi 原始粉末為球狀顆粒，且元素均勻分佈，因快速冷

卻為單一純 BCC 相結構。進一步探討退火熱處理之影響，由退火溫度 500°C 至 1200°C 之 In-situ XRD 分析得知，隨溫度上升有 FCC 相生成，且晶格常數也隨之增加。AlCoCrFeNi 粉末之 BCC 相和 FCC 相之熱膨脹係數為  $8.2 \times 10^{-6}$  and  $18.2 \times 10^{-6} \text{ k}^{-1}$ ，因兩結構在高溫之穩定性 500°C 至 1200°C 有所差異。而相組成由單一純 BCC 相轉變為 (BCC+FCC+ $\sigma$ ) 相，由奈米壓痕得知，新相之生成因析出硬化效應提高材料之硬度，故真空退火熱處理可有效提升 AlCoCrFeNi 粉末之硬度，而當退火溫度達 1200°C，AlCoCrFeNi 粉末之晶體結構變疏鬆，並恢復到初始 BCC 相結構。

## 參考文獻

- [1] "A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements", National Tsing Hua University, Hsinchu. Huang K.H., Yeh J.W. (1996).
- [2] "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes.", Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin, T. S., Shun T. T., Chang, S. Y., *Advanced Engineering Materials*, 6(5) (2004), pp.299–303.
- [3] "Recent progress in high entropy alloys", Yeh J.W, *Ann. Chim. Sci. Mat*, 31(6) (2006), pp.633-648.
- [4] "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B., *Mater Sci Eng:A*, 375-377 (2004), pp.213-218.
- [5] "Microstructures and properties of high-entropy alloys", Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K.A., Liaw P. K., Lu Z. P., *Progress in Materials Science*, 61(2014), 1-93.
- [6] "Estimation of Cooling Rates During Close-Coupled Gas Atomization Using Secondary Dendrite Arm Spacing Measurement", A.M. Mullis, L. Farrell, R.F. Cochrane, N.J. Adkins, *Metall. Mater. Trans. B*, 44(2013), pp.992-999.
- [7] "Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys". Wang W. R., Wang W. L., Wang S. C., Tsai Y. C., Lai C. H., Yeh J. W., *Intermetallics*, 26(2012), pp.44-51.
- [8] "Cryogenic resistivities of NbTiAlVLaX, CoCrFeNiCu and CoCrFeNiAl high entropy alloys", In: Zhang YF, Su CW, Xia H, Xiao PF, editors., *Advanced materials and processing 2010, proceedings of the 6th international conference on ICAMP, Yunnan, 19–3 July 2010*.
- [9] "Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling", Zhang, D. L., *Progress in Materials Science*, 49(3-4) (2004), pp.537-560.
- [10] "Characterization and process evaluation of Ni-Ti-Fe shape memory alloy macro-spheres directly fabricated via rotating electrode process", Basak C.B., Krishnan M., Kumar R., Abdullah K.K., Anantharaman S., *Journal of Alloys and Compounds*, 597(2014), pp.15-20.
- [11] "Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multicomponent high-entropy alloys", T.M. Butler, M.L. Weaver, J., *Alloys Compd.*, 674 (2016), pp.229–244.
- [12] "Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy", Y.P. Wang, B.S. Li, M.X. Ren, C. Yang, H.Z. Fu, *Mater. Sci. Eng. A*, 491(2008), pp.154–158.
- [13] "Properties of atomized AlCoCrFeNi high-

entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process”, K. C. Cheng, J. H. Chen, S. Stadler, S. H. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, 478(2019), pp.478-486.

- [14] “Phases, microstructure and mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures”, W. R. Wang, W. L. Wang, J. W. Yeh, *J. Alloys Compd.*, 589(2014), pp.143–152.