CoCrFeNiMo_{0.5}高熵合金 600-1000℃時效硬化與微結構研究

Age hardening and microstructure of CoCrFeNiMo_{0.5} high entropy alloy

 許銘化* 張良奕 李哲甫 孫道中
M. H. Shiu* L. Y. Jang C. F. Lee T. T. Shun 逢甲大學材料科學及工程學系

摘要

CoCrFeNiMo_{0.5} 合金鑄材為樹枝狀結構,硬度為 HV319,基地相 dendrite 為 A1 Type FCC 固溶體,次要相 interdendrite 為富 Cr-Mo 的 σ 相。合金鑄材經 600-1000 ℃時效處 理 144 小時之硬度變化顯示初期硬化效果隨溫度提高而增加,在 700℃有最佳的時效硬 化效果,硬度值達 HV518,硬度增加量 HV199(上升率 62%),700℃之後時效硬化效果 隨著溫度提高而降低,但皆沒有軟化的現象發生。微結構觀察顯示合金 700℃最佳的時 效硬化效果歸因於大量 blocky type 富 Cr-Mo 的 σ 相在 interdendrite 周圍析出,使合金硬 度大幅提升;合金經 800-1000℃時效處理後則觀察到 interdendrite 逐漸轉變成富 Mo-Cr 的 μ 相,且富 Cr-Mo 的 σ 析出相亦開始粗化與轉變成顆粒狀富 Mo-Cr 的 μ 相,故硬化 效果低於 700℃。

關鍵詞:高熵合金、時效硬化、微結構、析出相

Abstract

The as-cast CoCrFeNiMo_{0.5} alloy exhibits a dendritic structure and hardness is HV319. The primary phase of dendrite is A1 Type FCC solid solution, and secondary phase of interdendrite is (Cr,Mo)-rich σ phase. Alloy after 144 hr aging at 600- 1000°C, the variation of hardness shows that hardening effect increases with increasing temperature in the beginning. The optimal age hardening occurs at 700°C and the hardness reaches HV518 (HV199 or 62% increase). When ageing temperature above 700°C, the hardening effect decreases with further increase in temperature. However, no softening occurs even after 1000°C aging. The microstructure shows the optimal age hardening at 700°C is due to heavy blocky precipitates of (Cr,Mo)-rich σ phase around the interdrite. Alloy after 800-1000°C aging treatment, the interdrite gradually transfers to (Mo,Cr)-rich μ phase, and the precipitates of (Cr,Mo)-rich σ phase coarsen and transfer to particle type of (Mo,Cr)-rich μ phase in the meantime. This explains the less hardening effect with aging temperature above 700°C.

Key words: high entropy alloys, age hardening, microstructure, precipitate

前言

數百年以來,合金系統開發的範疇均集中在單一主元素,其原子百分比皆大於50 %,如鐵為主之鋼鐵材料、鋁為主之鋁合金、鎂為主之鎂合金、鎳或鈷為主之超合金... 等(1-12), 並在上述合金中另添加其它次元素, 以固溶強化、析出硬化、散佈強化或加工 硬化等機構來獲得預期想要之合金性質(13-15)。因長久以來對單一主元素合金的研究與應 用,各類傳統合金發展已趨於成熟且逐漸產生瓶頸,若繼續以單一主元素所構成之合金 為設計理念,勢必限制了合金發展與更新的突破。近年來清華大學葉均蔚教授提出了一 種新的合金設計理念,稱做「高熵合金」⁽¹⁶⁾,此合金材料突破以往傳統合金設計理念, 依據傳統的冶金理論,多主元素的合金會生成大量複雜的相及介金屬,使得合金微結構 分析困難以及大幅度劣化機械性質(17),然而此迷思近年來已被此多主元素高熵合金給打 破。高熵合金定義為合金至少含5個以上主要元素,其中每個主元素的原子百分比介於 5 at%~35 at%之間⁽¹⁸⁾,亦可加入其他次要元素做為改質。若適當選擇合金組成,對硬度、 抗腐蝕、抗氧化、抗磨耗性質均有很大的效果產生。文獻研究顯示⁽¹⁸⁻²³⁾, Al_xCoCrCuFeNi 為最早被研究之合金系統,合金呈現簡單的 FCC 或 BCC 結構,當 X≦0.5 時,合金為 簡單的 FCC 固溶相結構;當 X=0.8 時,開始出現 BCC 相,此時合金為 FCC+BCC 混合 結構;當 $X \ge 1.0$ 時, spinodal decomposed (旋節分解)板牆狀結構形成;當 $X \ge 2.8$ 時, 合金為單一有序 BCC 結構。然而,合金中若 Cu 為主要元素之一,易偏析在 interdendrite, 形成富 Cu 相對合金的耐蝕性會產生不良的影響⁽²⁴⁻²⁶⁾。Al 與 Ti 對高熵合金而言均屬強 BCC 相穩定元素,且其大原子半徑特性造成嚴重晶格扭曲致使合金固溶強化,故近年 來許多研究者專注在 AlCoCrFeNiTi 合金系統,文獻指出⁽²⁷⁾, AlCoCrFeNi 合金添加 Ti 元素使 BCC 固溶體中出現富 Ti 的 Laves 相,使合金具有高的室溫壓縮強度,可媲美 塊狀非晶質合金,然而合金的延展性確防 Al 含量增加而劣化。Mo 添加至 AlCoCrFeNi 合金會使合金形成單一 BCC 固溶體結構,當 Mo 添加超過 0.1 mole,合金表面出現典型 層狀共晶結構,使合金強度提升,但同時塑性亦降低⁽²⁸⁾,添加至 0.5mole 的 Mo 元素後 降伏強度出現最高值 2757 MPa,最大壓縮斷裂強度則是出現在添加 0.3 mole 的 Mo 含量 下,為 3208 MPa。

本實驗室先前針對 Mo 對 Al_{0.3}CoCrFeNi 合金之影響研究⁽²⁹⁾,發現由 Mo 取代 Al 將 使合金鑄材由原先 FCC 結構轉變成樹枝狀結構,且在時效處理後在 700-900℃間分別析 出大量富 Cr-Mo 之 σ 相,造成析出強化的作用。高硬度針狀 σ 相常出現於 Fe-Cr 合金 或在超合金中,一般認為具大電動數 Nv 的 Mo 與 Cr 是 σ 相生成的關鍵元素,其針狀的 型態不利針狀於合金高溫機械性質,被歸類於有害相,但若能改變其型態為 blocky 反而 有利於高溫機械性質,唯目前甚少出現有關 blocky σ 相的文獻。本研究設計組成不含 Al 之 CoCrFeNiMo_{0.5} 高熵合金,藉由 600-1000℃時效處理,探討時效硬化與微結構的變 化。

實驗方法與步驟

合金製備採用真空電弧熔煉爐,將配製總重約200公克之合金原料,置於爐中水冷 銅模圓形凹槽中,反覆熔煉五次,以確保成分均匀。合金鑄錠切割成適當大小後,至於 空氣加熱爐中進行時效處理,處理條件分別為600-1000℃每隔100℃分別進行24hr、 48hr、72hr、144hr時效處理,處理後取出後試片進行水淬,以確保試片維持高溫結構。 使用FUTURE-TECH FR-300e 維氏硬度試驗機量測合金硬度,整體硬度量測使用荷重為 1公斤,施重時間為15秒,取其中5點最接近數值來計算平均硬度。使用Bruker D8 SSS 多功能薄膜X 光繞射儀(XRD)進行合金晶體結構分析,操作電壓為40kv,操作電流為 300mA,掃描範圍由20至100度,掃瞄速度為4 degree/min。以HITACHI-S3000高解 晰可變真空掃描式電子顯微鏡進行微結構觀察,並以能量散佈光譜儀(EDS)進行微結構 成分分析。

結果與討論

合金 600-1000℃時效硬化曲線如 Fig. 1 所示,各溫度硬化行為如下:600℃時效硬 度變化隨時間微幅增加,至 144 小時時效處理後之硬度為 HV 345。700℃時效在前 24 小時有很明顯的時效硬化效果,硬度增加量 HV 132(上升率 41%)到達 HV 451,之後硬 化效果轉為趨緩,但仍持續強化,至 144 小時之硬度為此合金時效硬化最高值 HV 518, 硬度增加量 HV199(上升率 62%);800℃時效在前 24 小時有顯著的時效硬化情形,且硬 化效果較 700℃-24 小時處理更佳,在第 24 小時硬度到達 HV 489,硬度增加量 HV 170(上 升率 53%),但之後即有過時效情形產生,至 144 小時之硬度降至 HV 446,900℃時效 處理在 24 小時前有明顯硬化效果,硬度達到 HV 416,硬度增加量 HV 97(上升率 30%), 之後沒有明顯硬度改變,至 144 小時之硬度略降至 HV 402,與鑄材相較下仍有 26%的 硬化效果;1000℃在 24 小時之硬度上升至 HV 366,硬度增加量 HV 97(上升率 15%), 過了 24 小時候沒有明顯硬度改變,至 144 小時仍未軟化,硬度為 HV 375,硬度增加量 HV 56(上升率 18%)。Fig. 2 為合金鑄材經 600-1000℃時效處理 144 小時之硬度變化, 時效硬化效果隨溫度提高而增加,在 700℃有最佳的時效硬化效果,硬度值為 HV 518, 硬度增加量 HV199(上升率 62%),700℃之後時效硬化效果隨著溫度提高而降低,但皆 沒有軟化的現象發生。

Fig. 3 為合金鑄材及經 600- 1000℃時效 144 小時後 XRD 繞射圖,觀察到 CoCrFeNiMo_{0.5} 合金鑄材及時效處理後之主要相為 A1 Type FCC 固溶體,其晶格常數 a=3.609 Å,另有發現 tetragonal 結構之 σ 繞射峰 (a=9.165 Å、 c=4.739 Å、 c/a=0.517), 其 Pearson Symbol 為 tP30, Space Group 為 P42-mnm(136), S.D.為 D8_b type, 結構類似 FeCrMo 之 σ 相。而在時效溫度 800℃以上有 rhombohedral 繞射峰出現,此 rhombohedral 結構(a=4.757 Å、 c=25.589 Å、 c/a=5.379),其 Pearson Symbol 為 hR13, Space Group 為 R-3m(166), S.D.為 D8₅ type, 結構類似 Mo₇Co₆ 之 μ 相。

合金 SEM 微結構分析如圖 Fig. 4, Fig. 4(a)鑄材微結構形態為典型樹枝狀結構,由 Table1 EDS 成分分析顯示, dendrite 區域(標示 C)成份中 Co、Cr、Fe、Ni 四元素含量近 似合金組成, interdendrite 區域(標示 A)則 Mo 含量較高,由組成來看, A 與 C 皆為 FCC 結構,另外,在 interdendrite 中間有發現一富 Cr-Mo 的 σ相(標示 B),與 XRD 相符。Fig. 4(b)為合金經 600°C-144 小時之 SEM 微結構,標示 A 為 FCC 固溶相之 dendrite,標示 B 為富 Cr-Mo 的 σ 相 interdendrite,在其周圍有細小針狀析出物,且 FCC 基地中亦出現顆 粒狀析出物,由 XRD 分析判斷此皆為富 Cr-Mo 的 σ 相析出物,此析出物為造成合金硬 度提升的主因。Fig. 4(c) 為 700℃-144hr 時效處理 SEM 微結構,顯示析出量大幅增加, 且發現原在 600°C-144 小時處理後之 interdendrite 周圍的細小針狀富 Cr-Mo 的 σ 相析出 物形態轉變成 blocky type,此種短小且結實的結構大量散布在 interdendrite 中,另外在 基地 FCC 固溶相中也發現析出微量之針狀富 Cr-Mo 的 *σ* 相析出物,這些析出物的生成 對合金硬度造成明顯的提升,使合金在 700℃展現最佳的時效硬化效果。Fig. 4(d) 為 800 ℃-144h 時效處理 SEM-BSE 微結構,標示 A 為 FCC 固溶相之 dendrite,標示 B 為富 Cr-Mo 的 σ 相,標示C為富 Mo-Cr的 μ 相,由圖中可觀察到原富 Cr-Mo的 σ 相 interdendrite 周圍逐漸向轉變成富 Mo-Cr 的 μ 相,基地中針狀富 Cr-Mo 的 σ 相析出物也開始粗化成 顆粒狀並且轉變成富 Mo-Cr 的 µ 相析出物,此結果與 XRD 相符。由於在研究中觀察到 800℃-24 小時時效處理後之針狀 σ 析出相在經時效 144 小時候變得較為稀疏, 故在 Fig.1 中 800℃-24 小時後硬度逐漸下降,但硬度仍然高於鑄材。Fig. 4(e)為 900℃-144 小時時 效處理 SEM-BSE 微結構,可明顯看出在 FCC 基地中之析出物由針狀形態已粗化成不 規則顆粒狀形態,約1-2µm大小,成份也轉變成富 Mo-Cr 的µ相,合金硬度與鑄材相 較仍有時效硬化效果。Fig. 4(f)為 1000℃-144 小時時效處理 SEM 微結構,標示 A 為 FCC 固溶相,標示 B 為富 Mo-Cr 的 μ 相,此時 interdendrite 已完全轉變成富 Mo-Cr 的 μ 相且 FCC 基地中仍有少量富 Mo-Cr 的大顆粒 μ 相析出,此 μ 相含量仍然較鑄材中富 Cr-Mo 的 σ 相為多,因此在1000℃仍有相當程度的時效硬化效果。

結論

CoCrFeNiMo_{0.5} 合金在 600-1000 ℃皆具有時效硬化之效果,此乃在 FCC 基地中析出 富 Cr-Mo 的 σ 相或富 Mo-Cr 的 μ 相所導致。合金時效硬度最高值出現在 700℃-144hr, 硬度值為 HV 518,此時 σ 相析出物形態為 blocky type,造成合金硬度明顯提升。在 800 ℃以上時效處理發現,針狀富 Cr-Mo 的 σ 相 interdendrite 或析出物會逐漸部分轉變成富 Mo-Cr 的 μ 相,而經 1000℃時效處理,合金中富 Cr-Mo 的 σ 相已完全轉變為富 Mo-Cr 的 μ 相。

參考文獻

- A.M. Ges, O. Fornaro, H.A. Palacio, "Coarsening Behaviour of a Ni-base Superalloy under Different Heat Treatment Conditions", Materials Science and Engineering, A 458, 2007, pp.96–100
- (2) L.J. Carroll, Q. Feng, J.F. Mansfield, T.M. Pollock, "Elemental Partitioning in Ru-containing Nickel-base Single Crystal Superalloys", Materials Science and Engineering, A 457, 2007, pp.292–299

- (3) C.G. Roberts, S.L. Semiatinb, A.D. Rollett, "Particle-associated Misorientation Distribution in a Nickel-base superalloy", Scripta Materialia, 56, 2007, pp.899–902
- (4) L. Wang, G. Xie, J. Zhang, L.H. Lou, "On the role of carbides during the recrystallization of a directionally solidified nickel-base superalloy", Scripta Materialia, 55, 2006, pp.457–460
- (5) J. Safari, S. Nategh, "On the heat treatment of Rene-80 Nickel-base Superalloy", Journal of Materials Processing Technology, 176, 2006, pp.240–250
- (6) David Ulrich Furrer Hans-Jorg Fecht, "r' Formation in Superalloy U720LI", Scripta Materialia, Vol. 40, No. 11 1999, pp.1215–1220
- (7) O.A. Ojo, M.C. Chaturvedi, "On theRole of Liquated γ' Precipitates in Weld Heat Affected Zone Microfissuring of a Nickel-based superalloy", Materials Science and Engineering, A, Vol. 403, 2005, pp.77-86
- (8) Akane Suzuki, Garret C. DeNolf and Tresa M. Pollock, "FlowStress Anomalies in r/r" two-phase Co–Al–W-base alloys", Scripta Materialia 56, 2007, pp.385–388
- (9) V. Kuzucu, M. Ceylan, H. C, elik, I. Aksoy, "Phase Investigation of a Cobalt Base Alloy Containing Cr, Ni, W and C", Journal of Materials Processing Technology, 74, 1998, pp. 137–141
- (10) L. Fouilland, M. El Mansori, M. Gerland, "Role of Welding Process Energy on the Microstructural Variations in a Cobalt Base Superalloy Hardfacing", Surface & Coatings Technology 201, 2007, pp.6445–6451
- (11) M. Maldini, G. Angella, V. Lupinc, "Analysis of Creep Curves of a Nickel Base Superalloy in a Wide Stress/Temperature range", Materials Science and Engineering A 462, 2007, pp. 436–440
- (12) Dilip K. Chaudhuri, Ding Xie, Anantha N.Lakshmanan, "The Influence of Stacking Fault Energy on the Wear Resistance of Nickel Base Alloys", Wear 209, 1997, pp.140-152
- (13) Reobert E. Reed-Hill, Reza Abbaschian, "Physical Metallurgy Principles" 3nd Ed., 1994
- (14) George E. Dieter, "Mechanical Metallurgy", SI Metric Ed. McGraw-Hill, 1988, pp.184-324
- (15) Metals Handbook, 10th Edition, vol 1, ASM International , 1990
- (16) Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, Jon-Yiew Gan, Tsung-Shune Chin, Tao-Tsung Shun, ChuHuei Tsau, Shou-Yi Chang, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multi-princupal Elements—Novel Alloy Design Concepts and Outcomes", Advance Engineering Materials 6, No.5, 2004, pp.299-303.
- (17) W. F. Smith: Structure and Properties of Engineering Alloys 2nd Ed., Mc Graw-Hill Inc., 1993, p.288.
- (18) Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, Jon-Yiew Gan, Su-Jien Lin, Tsung-Shune Chin, Tao-Tsung Shun, Chung-Huei Tsau, Shou-Yi Chang, "Formation of Simple Crystal Structure in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V Alloys with Multiprincipal Metallic Elements", Metallurgical and Materials Transactions A, 35A, 2004, pp.2533-2536.
- (19) Chung-Chin Tung, Jien-Wei Yeh, Tao-tsung Shun, Swe-Kai Chen, Yuan-Sheng Huang,

Hung-Cheng Chen, "On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system", Materials Letters 61, 2007, pp.1–5

- (20) Chung-Jin Tong, Yu-Liang Chen, Swe-Kai Chen, Jien-Wei Yeh, Tao-Tsung Shun, Chun-Huei Tsau, Su-Jien Lin, and Shou-Yi Chang, "Microstructure characterization of AlxCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements", Metallurgical and Materials Transactions A, 36A, 2005, pp.881-893.
- (21) Min-Rui Chen, Su-Jien Lin, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai, Chen, Yuan-Sheng Huang, and Ming-Hao Chuang, "Effect of Vanadium Addition on the Microstructure, Hardness, and Wear Resistance of Al0.5CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy", Metallurgical and Materials Transaction A, 37A, 2006, pp.1363-1369
- (22) Chin-You Hsu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, and Tao-Tsung Shun, "Wear Resistance and High-Temperature Compression Strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe Alloy with Boron Addition", Metallurgical and Materials Transaction A, 35A, 2004, pp.1465-1469
- (23) 孫道中、王偉仁、劉家欽、曹申, "多元高功能合金技術研究報告", 工研院材料所, 2004, 053930059
- (24) 孫道中, "多元高熵合金成型與塗層性能研究報告", 工研院材料所 053900352, 2002。
- (25)孫道中、曹申、劉家欽、王偉仁、李珠,"多元高熵合金熔鑄與鍛壓技術開發研究報告",工研院材料所053920082,2003
- (26) 孫道中、王偉仁、劉家欽、曹申,"多元高熵合金奈米組織操控技術研究報告",工 研院材料所 053930058, 2004
- (27) Y.J. Zhou, Y. Zhang, Y.L. Wamg, and G.L. Chen, Applied Physics Letters, 90, 2007, p.181904
- (28) J.M. Zhu, H.M. Fu, H.F. Zhang, A.M. Wang, H. Li, and Z.Q. Hu, Materials Science and Engineering A, 527, 2010, pp.6975-6979
- (29)洪正欣,"以鉬與鈦取代鋁或添加至 Al_{0.3}CoCrFeNi 高熵合金之時效硬化研究",逢 甲大學,碩士論文



Fig. 1 Age hardening curves of CoCrFeNiMo_{0.5} alloy at 600- 1000 $^\circ C$.



Fig. 2 The variations of hardness of CoCrFeNiMo_{0.5} alloy after 144 hr aging at 600-1000 $^\circ\!C$.



Fig. 3 XRD patterns of as-cast CoCrFeNiMo_{0.5} alloy and aged alloy.



Fig. 4 SEM microstructure of CoCrFeNiMo_{0.5} aged alloy (a) as-cast, (b) 600° C, (c) 700° C, (d) 800° C (BSE), (e) 900° C (BSE), and (f) 1000° C.

| | | Со | Cr | Fe | Ni | Мо |
|---------|---|------|------|------|------|------|
| As-cast | А | 21.7 | 24.3 | 21.0 | 22.9 | 10.1 |
| | В | 18.4 | 27.6 | 17.1 | 14.6 | 22.3 |
| | С | 23.8 | 22.8 | 23.1 | 23.9 | 6.5 |
| 600°℃ | А | 23.6 | 20.5 | 22.8 | 24.5 | 8.6 |
| | В | 18.8 | 25.9 | 18.4 | 14.4 | 22.5 |
| 700°C | А | 24.6 | 20.9 | 21.4 | 24.7 | 8.5 |
| | В | 20.4 | 25.2 | 17.0 | 14.3 | 23.1 |
| 800°C | А | 23.0 | 21.3 | 23.5 | 26.6 | 5.6 |
| | В | 18.5 | 33.4 | 16.5 | 11.6 | 20.0 |
| | С | 19.7 | 21.4 | 13.9 | 11.0 | 34.0 |
| 900°C | А | 23.6 | 22.8 | 22.9 | 25.4 | 5.3 |
| | В | 19.8 | 33.5 | 14.7 | 11.9 | 20.1 |
| | С | 20.0 | 18.8 | 14.6 | 10.1 | 36.5 |
| 1000°C | А | 21.1 | 22.8 | 22.9 | 26.3 | 6.9 |
| | В | 20.5 | 20.3 | 17.0 | 10.8 | 31.4 |

Table 1 EDS analyses in Fig. 4. (at%)