

فصلنامه علمی پژوهشی مواد پیشرفته در مهندسی، دوره ۳۹، شماره ۴، صفحات ۱۳۴–۱۳۱ تأثیر افزودن عناصر شبهفلزی بور و سیلیسیم بر خواص ساختاری و مغناطیسی آلیاژ آنتروپی بالای AlCoCrMnNi

خشایار زمانی*، مجید طاووسی و علی قاسمی

دانشگاه صنعتی مالکاشتر، دانشکده مهندسی مواد، اصفهان، شاهین شهر، ایران، صندوق پستی ۱۵–۸۳۱۴۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۸/۱۸ – دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۱۴)

چکیده – در پژوهش حاضر، تأثیر افزودن عناصر سیلیسیم و بور بر خواص مغناطیسی و ساختاری آلیاژهای آنتروپی بالای پایه AlCoCrMnNi بررسی شده است. خصوصیات ساختاری و مغناطیسی آلیاژهای AlCoCrMnNiX(X=B, Si) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش سنج پرتو ایکس، دستگاه گرماسنجی افتراقی و دستگاه مغناطومتر ارتعاشی دنبال شد. ابتدا، عناصر سازنده آلیاژهای محلول جامد در آلیاژهای نام برده را نشان داد. در ادامه، آلیاژها در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ده ساعت تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. نتایج آزمون پراش سنجی پرتو ایکس نشان داد. در ادامه، آلیاژها در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ده ساعت تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. نتایج آزمون پراش سنجی پرتو ایکس نشان داد در آلیاژهای AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNi محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC) تشکیل شد و در آلیاژهای AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNi محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC)، ترکیبهای بین فلزی Niیگهای محلول جامد در آلیاژهای AlCoCrMnNi در کنار محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC)، ترکیبهای بین فلزی از Cr2Si یز تشکیل شد. ارزیابی مغناطیسی آلیاژها نشان داد با تشکیل محلول جامد در آلیاژ به AlCoCrMnNi حواص نرم مغناطیسی بهبود می یابد به طوری که مغناطی اشباع از ۲۰/۲۰ به ۲۰/۴۶ و میدان وادارندگی از ۳۰/۲۴

واژههای کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، AlCoCrMnNiX(X= B, Si) ، آلیاژسازی مکانیکی، عملیات آنیل، محلول جامد.

The Effect of Si and B Addition on the Structural and Magnetic Properties of AlCoCrMnNi High Entropy Alloys

Kh. Zamani^{*}, M. Tavoosi and A. Ghasemi

Department of Materials Engineering, Malek-Ashtar University of Technology (MUT), P.O.Box 83145/15, Shahin-Shahr, Isfahan, Iran.

Abstract: In this research, effect of B and Si addition on the structural and magnetic properties of AlCoCrMnNi high-entropy alloys was investigated. The structural and magnetic properties of AlCoCrMnNiX(X= B, Si) alloys were studied by X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopy (SEM), differential scanning calorimetry (DSC) and vibrating sample magnetometer (VSM). First, the constituent components of the AlCoCrMnNiX (X=B, Si) alloys were mixed for 10 hours. XRD

* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: zm.khashayar@gmail.com

analysis revealed that the solid solution was not formed by mixing. The alloys were then annealed at 900 °C for 10 hours. XRD results revealed formation of a solid solution with BCC structure in AlCoCrMnNi and AlCoCrMnNiB alloys. For AlCoCrMnNiSi and AlCoCrMnNiSiB alloys, Ni₂Si and Cr₂Si₃ intermetallics were formed in addition to the solid solution with BCC structure. VSM results suggested that while forming the solid solution for AlCoCrMnNi alloy, soft magnetic properties improved so that magnetic saturation and coercivity increased from 40.22 to 64.46 emu/g, and from 180.143 to 14.09 Oe, respectively.

Keywords: High entropy alloy, AlCoCrMnNiX(X= B, Si), Mechanical alloying, Annealing, Solid solution.

			لهرست علائم
ساختار مكعبي وجوه مركزدار	FCC	ساختار هگزاگونال فشرده	НСР
ساختار الماسى	DC	ساختار مکعبی مرکز پر	BCC
ساختار رومبوهدرال	Rohmobohedral	تتا	θ
تغييرات أنتروپي اختلاط	ΔS_{mix}	تغييرات أنتالبي اختلاط	ΔH_{mix}
پارامتر اختلاف اندازه اتمی عنصر	δ	تغییرات انرژی آزاد گیبس	ΔG
پارامتر شبکه	а	غلظت الكترونهاي ظرفيتي	Valance Electron Concentration (VEC)
مغناطش اشباع	Ms	میدان وادارندگی	Hc
ای.ام.یو بر گرم	emu/g	اورستد	Oe
مغناطش اشباع	M_s	میدان وادارندگی	Hc
دماي ذوب	T _m	ثابت ناهمسانگردي	\mathbf{K}_1
دمای کوری	Tc	اندازه دانه	D

بهطور کلی در صورت انتخاب دقیق عناصر سازنده، محلولهای جامد با ساختارهای FCC و BCC و خواص مکانیکی و فیزیکی متنوعی تشکیل خواهند شد. در این راستا، تأثیر حضور هر یک از عناصر بر خواص میتواند منحصر بهفرد باشد. بهعنوان مثال، ژانگ و همکاران [۹] تأثیر عنصر آلومینیوم بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ xICFeNiTiAl را بررسی کردند. آنها دریافتند، افزودن این عنصر در سیستم آلیاژی باعث پایداری فاز DCCrFeNiTiAl مده و افزایش درصد این عنصر، خواص مکانیکی را بهبود میبخشد [۹]. در پژوهشی دیگر، لیو و مکانیکی را بهبود میبخشد [۹]. در پژوهشی دیگر، لیو و همکاران [۱۰] ریزساختار و خواص آلیاژهای آنتروپی بالای همکاران [۱۰] ریزساختار و خواص آلیاژهای آنتروپی بالای داده شد که عنصر سیلیسیم باعث ناپایداری فاز محلول جامد STC شده و اعوجاج شبکه موجب تبدیل فاز محلول جامد میشود [۱۰]. ژو و همکاران [۱۱] نیز در سال ۲۰۱۴، تأثیر

۱ – مقدمه

در سال ۲۰۰۴ میلادی، آلیاژهایی چندجزئی حاوی نسبتهای مولی مساوی یا نزدیک به هم از عنصر سازنده تحت عنوان آلیاژهای آنتروپی بالا' توسط یه و همکاران [۱] به دنیای علم معرفی شد. آلیاژهای آنتروپی بالا به عنوان آلیاژهای محلول جامد دارای حداقل پنج عنصر اصلی با درصدهای اتمی تقریباً مساوی در محدوده ۵ تا ۳۵ درصد تعریف می شوند [۲ و ۳]. تشکیل محلول جامد با ساختار مکعبی وجوه مرکزدار (FCC) در این آلیاژها موجب استحکام پایین و شکل پذیری بالا می شود. این درحالی است که محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC) موجب افزایش استحکام، کاهش شکل پذیری و بهبود خواص مغناطیسی و الکتریکی نسبت به آلیاژ با ساختار FCC+BCC می شود. بنابراین آلیاژهایی که دارای ساختار ۲۵-۴].

اضافه کردن همزمان عناصر آلومینیوم و سیلیسیم بر خواص آلیاژ CoFeNi را بررسی کردند. آنها با مقایسه منحنیهای تنش كرنش نمونهها دريافتند، افزودن سيليسيم باعث ترد شدن ساختار و افزودن آلومينيوم موجب بهبودي خواص مكانيكي آلیاژ می شود [۱۱]. در پژوهشی دیگر نیز مشاهده شد که افزودن همزمان دو عنصر منیزیم و سیلیسیم به آلیاژ می تواند خواص مغناطیسی آلیاژ را تحت تأثیر قرار دهد و مغناطش اشباع آلیاژ را از ۱۲۵ emu/g به ۲۶۶ emu/g و میدان وادارندگی را از ۴۶ Oe به ۵۸ Oe افزایش دهد [۱۲]. علاوه بر این، پژوهشهای انجام شده توسط پژوهشگران مختلف نشان میدهد، افزودن عناصر بور، فسفر، سیلیسیم و کربن به این آلیاژ موجب کاهش میدان وادارندگی تا حدود Oe ۱ میشود [۱۳–۱۵]. حضور عنصر بور بهدلیل شعاع اتمی کوچک و داشتن آنتالپی انحلال منفی در آلیاژ توانایی تشکیل محلول جامد را افزایش میدهد. بهعلاوه این عنصر در آلیاژ باعث ریز شدن دانهها و درنتیجه افزایش استحکام می شود [۱۶ و ۱۷].

لازم به ذکر است، تشکیل محلول جامد در آلیاژهای آنتروپی بالای پودری توسط دو مسیر امکانپذیر است. مسیر اول، افزایش زمان آسیاکاری بهمنظور دستیابی به محلول جامد است. مسیر دوم، با توجه به نتایج حاصل از آزمون گرماسنجی افتراقی^۲ (DSC)، پودرهای مخلوط شده باید تحت عملیات حرارتی قرار گیرند. تشکیل محلول جامد در آلیاژهای آنتروپی بالا بر اساس مسير اول به دفعات توسط پژوهشگران مختلف بیان شده است. بهعنوان مثال، والارکشمی و همکاران [۱۸] خواص ساختاری آلیاژ CuNiCoZnAlTi را بررسی کردند. آنها با تغییر زمان آسیاکاری و نتایج حاصل از الگوهای پراش پرتو ایکس، بهینهترین زمان آسیاکاری را تعیین کردند [۱۸]. در یژوهشی دیگر، ژانگ و همکاران [۱۹] خواص ساختاری آلیاژ CoCrFeNiTiAl را بررسی کردند. آنها در زمانهای پایین آسیاکاری الگوهای پراش پرتو ایکس تمام عناصر خالص را مشاهده کردند. در ادامه با افزایش زمان آسیاکاری قلههای مربوط به عناصر خالص حذف و قلههای مربوط به محلول

جامد تشکیل شد [۱۹]. همچنین در پژوهشی دیگر توسط چن و همکاران [۲۰] تأثیر مدتزمان آلیاژ آنتروپی بالای FeNiCrCoo₃Al_{0.7} را بررسی کردند. آنها موفق شدند پس از ۴۵ ساعت آسیاکاری به آلیاژ همگن از لحاظ ترکیب شیمیایی دست یابند [۲۰]. لازم به ذکر است، افزایش بیش از حد زمان آلیاژسازی مکانیکی باعث افزایش آلودگی پودرها و ایجاد فازهای ناخواسته می شود. بنابراین در پژوهش پیش رو، مسیر دوم برای تشکیل محلول جامد مدنظر قرار داده شد.

در هر حال، با وجود مطالعات گستردهای که در زمینه تأثیر حضور عناصر مختلف بر خواص ساختاری، فازی و مغناطیسی آلیاژهای آنتروپی بالا صورت گرفته است، گزارش منسجمی درباره تأثیر حضور عناصر شبهفلزی بور و سیلیسیم بر خواص ساختاری و مغناطیسی این آلیاژها ارائه نشده است. در این راستا در پژوهش پیش رو تلاش شده تا تأثیر افزودن عناصر سیلیسیم و بور بر خواص ساختاری، فازی و مغناطیسی آنتروپی بالای AlCoCrMnNi بررسی شود.

۲– مواد و روش تحقیق

پودرهای عناصر آلومینیوم، کبالت، کروم، نیکل، منگنز، بور و سیلیسیم با خلوص ۸/۹۹ درصد و اندازه ذرات کمتر از ۶۵ میکرومتر از شرکت مرک آلمان بهعنوان مواد اولیه تهیه شد. برای بررسی اثرات دقیق عناصر بور و سیلیسیم بر خصوصیات ساختاری و مغناطیسی آلیاژ پایه AlCoCrMnNi چهار مخلوط ساختاری و مغناطیسی آلیاژ پایه AlCoCrMnNi چهار مخلوط پودری AlCoCrMnNi میلاد کروم سخت ۱۰ ساعت با سرعت چرخش ۲۰۰ دور در دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۱۰ مخلوطسازی شدند. برای انجام عملیات مخلوطسازی پودرها از محفظهای به جنس فولاد زنگنزن (۲۱۶۲) با حجم هشت میلیمتر استفاده شد.

بهمنظور جلوگیری از اکسیداسیون، قبل از انجام عملیات آنیل آلیاژی، پودرهای حاصل در محفظههایی از جنس سیلیس

گداخته (فشار ^۳ ۱۰ پاسکال) کپسوله شدند. در ادامه، پودرها بهمدت ۱۰ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد تحت فرایند آنیل قرار گرفتند. در ادامه، پودرها بر اساس نتایج آزمون گرماسنجی افتراقی آلیاژ پایه AlCoCrMnNi بهمدت ۱۰ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. آزمون تجزیه حرارتی با استفاده از دستگاه تجزیه حرارتی موجود در مرکز فراوری مواد معدنی ایران، مدل STA 409 PC مالاحت شرکت NETZSCH کشور آلمان، انجام شد. محدوده دمایی قابل بررسی توسط این دستگاه صفر تا ۱۲۲۰ درجه سانتی گراد بوده و امکان انجام آزمایش در نرخ گرمایش ۵ تا ۳۲ درجه سانتی گراد بر دقیقه وجود دارد.

به منظور مطالعات فازی پودرهای تهیه شده از آزمون پراش سنجی پرتو ایکس با استفاده از یک دستگاه پراش سنج پرتو ایکس دستگاه مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس تحت ولتاژ • * کیلوولت و جریان ۵۰/۰ آمپر کمک گرفته شد. در این روش ازپرتو تکفام ۲۵۸۵ با طول موج * • ۱/۵۴۰ آنگستروم و فیلتر نیکلیاستفاده شده و زاویه پراش (20) در محدوده ۱۰ تا ۹۰ درجهانتخاب شد. نتایج به دست آمده از این آزمون با استفاده از نرمافزاراکسپرت ^{*} و از مقایسه با کارت استاندارد فازها تجزیه و تحلیل شد.ایکسپرت ^{*} و از مقایسه با کارت استاندارد فازها تجزیه و تحلیل شد.ایکس، از رابطه شرر (۱) استفاده شد. در این رابطه k مقدار ثابت وبرای تعیین اندازه بلورک ذرات پودری به کمک الگوی پراش پرتونصف شدت ماکزیمم آن، <math>θ زاویه پراش برحسب درجه و t اندازه بلورک برحسب نانومتر است [۲۲].

$$t = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \tag{1}$$

برای بررسی های مورفولوژیکی نمونه های پودری حاصل از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۵ مدل VEGA-TESCAN-XMU ساخت جمهوری چک (واقع در پژوهشکده متالورژی رازی تهران) استفاده شد. آشکارسازهای میکروسکوپ مذکور شامل الکترون ثانویه^۶ (SE) با قدرت تفکیک پنج تا هفت نانومتر و الکترون برگشتی^۷ (BSE) با قدرت تفکیک هشت نانومتر هستند. لازم به ذکر است، جنس تفنگ الکترونی این میکروسکوپ

تنگستنی است و میکروسکوپ توانایی بزرگنمایی تا ۵۰۰۰۰ برابر را دارد. خواص مغناطیسی نمونههای مورد پژوهش (مغناطش اشباع و میدان وادارندگی) نیز توسط دستگاه مغناطیسسنج نمونه ارتعاشی^(VSM) مدل کوپرمگنت با حداکثر میدان اعمالی kOe ۱۰ و گام ۱۰۵e در دمای اتاق ارزیابی شد.

۳– نتايج و بحث

AlCoCrMnNiX(X= B, Si) الباژهای مازی آلیاژهای (X= B, Si) به طور کلی، تشکیل فاز محلول جامد ساده در یک سیستم آلیاژی چند جزئی، به مقدار تغییرات آنتالپی اختلاط^۹ (ΔH_{mix})، آلیاژی چند جزئی، به مقدار تغییرات آنتالپی اختلاط^۹ (ΔH_{mix})، تغییرات آنتروپی اختلاط^{۱۰} (ΔS_{mix}) و پارامتر اختلاف اندازه اتمی (δ) عناصر تشکیل دهنده بستگی دارد. در این راستا، شرایط تشکیل محلول جامد ساده شامل $V \ge \Delta H_{mix} \ge \Delta S_{mix}$ ($V \ge 0$ و $V \ge 0$ درصد، $1/1 \le \Omega$ و $\Delta S_{mix} \le \Delta S_{mix}$).

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} C_i \left(1 - \frac{r_i}{\overline{r}}\right)^2 .100\%}, \quad \overline{r} = \sum_{i=1}^{N} X_i r_i \tag{7}$$

$$\Omega = \frac{T_{\rm m} \Delta S_{\rm mix}}{\left| \Delta H_{\rm mix} \right|} \tag{(7)}$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^{n} C_i \ln C_i$$
^(*)

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^{n} \Omega_{ij} C_i C_j \qquad (\Delta)$$

$$\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB} \tag{(6)}$$

در این روابط، $C_i c_i C_i c_i$ درصد اتمی جزء زام و ilم، T_m دمای ذوب متوسط آلیاژ n جزئی، $T_i(i)$ دمای ذوب جزء ilم، $T_i(i)$ شعاع اتمی متوسط، R ثابت جهانی شعاع اتمی جزء ilم، \overline{T} شعاع اتمی متوسط، R ثابت جهانی گازها، Ω_{ij} پارامتر برهمکنش محلول با قاعده بین عناصر ilم و زام و d M_{mix}^{AB} تغییر آنتالپی انحلال آلیاژ دوتایی است.

اطلاعات مربوط به خواص فیزیکی و ترمودینامیکی مورد نیاز در جدول (۱) آورده شده است. همچنین، نتایج محاسبات صورت گرفته مقادیر متغیرهای فیزیکی و ترمودینامیکی آلیاژهای AlCoCrMnNiX مقادیر متغیرهای فیزیکی و ترمودینامیکی آلیاژهای محاسبات حاکی از امکانپذیری تشکیل محلول جامد در آلیاژهای مورد بحث است.

جندون المستواطن فيريدني مناصر موجود لدر اليدرساني (20,4 20) المالة المالية والموالي							
نوع مغناطيسي	Tm	عدد اتمي	شعاع اتمي	الكترونگاتيويته	VEC	ساختار	عنصر
	(كلوين)		(أنگستروم)				
فرومغناطيس	١٧٦٨	۲۷	1/70	١/٨٨	٩	НСР	Со
فرومغناطيس	1777	77	1/74	1/91	١٠	FCC	Ni
أنتىفرومغناطيس	۲۱۸۰	74	1/77	1/88	۶	BCC	Cr
پارامغناطيس	1019	١٢	1/77	1/۵۵	۲	BCC	Mn
پارامغناطيس	٩٣٣/٣	١٣	1/4٣	1/81	٣	FCC	Al
ديامغناطيس	1811	14	۱/۳۵	1/9	۴	DC	Si
ديامغناطيس	7349	۵	• / ٩	۲/ • ۴	٣	Rohmobohedral	В

جدول ۱- خواص فیزیکی عناصر موجود در آلیاژهای AlCoCrMnNiX (X= B, Si) [۲۰ و ۳۰]

جدول ۲- مقادیر متغیرهای فیزیکی و ترمودینامیکی محاسبه شده برای آلیاژهای (AlCoCrMnNiX(X= B, Si

ΔG_{298}	Ω	T _m	ΔS_{mix}	ΔH_{mix}	δ	آلياژ
(کیلوژول بر مول)		(كلوين)	(ژول بر مول کلوین)	(كيلوژول بر مول)	(درصد)	
-01/107	1/97	1880/88	۱۳/۳۸	-11/78	۵/۳۶	CoNiMnCrAl
-93/937	1/44	1846/21	۱۴/۹	-19/73	۵/۱۱	AlCoCrMnNiB
- 16/015	1/98	1980/11	۱۴/۹	-٣•/١١	۵/۵	AlCoCrMnNiSi
$-\Lambda \circ / \Delta$ ¥ S	1/74	1040/10	18/11	-٣٢/٣٣	Δ/Λ	AlCoCrMnNiSiB

به عبارت دیگر نیرومحرکه ترمودینامیکی برای تشکیل محلول جامد در این آلیاژها وجود دارد. البته تنها با استناد به اطلاعات تئوریک ترمودینامیکی نمیتوان به طور قطع درباره تشکیل و یا عدم تشکیل محلول جامد در یک آلیاژ اظهارنظر کرد و ضروری است با انجام فرایند مخلوطسازی و عملیات حرارتی امکان تشکیل محلول جامد در آلیاژها بررسی شود.

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس مخلوط پودری AlCoCrMnNiX(X= B, Si) پس از انجام فرایند مخلوطسازی بهمدت ۱۰ ساعت را نشان میدهد. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نشان میدهد که در ۱۰ ساعت مخلوطسازی، محلول جامد تشکیل نشده است و تنها قلههای پراش مربوط به عناصر خالص قابل رؤیت است. بهمنظور بررسی مورفولوژی ذرات پودری حاصل از فرایند مخلوطسازی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در شکل (۲) ارائه شده است. در نمونه

مخلوطسازی شده ذراتی با شکل نامنظم و توزیع اندازه ذرات گسترده قابل مشاهده است. لازم به ذکر است، ذرات نامنظم و لایهای در طی فرایندهای پیوسته شکست و جوش سرد در طی عملیات مخلوطسازی تشکیل شدهاند.

در ادامه بهمنظور بررسی استحالههای فازی در طول گرمایش، نمونه پودری از آلیاژ پایه AlCoCrMnNi تحت تجزیه گرماسنجی افتراقی (DSC) قرار داده شد. در شکل (۳) نمودار تجزیه گرماسنجی افتراقی مخلوط پودری ذکر شده ارائه شده است. همانطور که مشاهده میشود، قله گرماگیری در محدوده دمایی حدود ۷۳۱ و ۹۰۱ درجه سانتی گراد وجود دارد. در این راستا، بهمنظور بررسی تغییرات ساختاری حین حرارت دهی، نمونههای پودری از آلیاژهای مورد بحث تحت فرایند آنیل در دماهای ۹۰۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند.



شکل ۱- الگوهای پراش پرتو ایکس پودر آلیاژهای AlCoCrMnNiX(X= B, Si) مخلوطسازی شده بهمدت ۱۰ ساعت

و Cr₂Si₃ نیز وجود دارد. در این رابطه بهنظر می رسد که اختلاف شعاع اتمی عنصر شبهفلزی سیلیسیم و عناصر فلزی موجود در ترکیب موجب اعوجاج شدید شبکه شده است که باعث تشکیل ترکیب های بینفلزی می شود. گزارش های زیادی درباره تأثیر عناصر شبهفلزی بر شکل گیری ترکیبهای بینفلزی آلیاژهایی با آنتروپی بالا وجود دارد؛ از بین این گزارش ها می توان به پژوهش های زو و همکاران [۱۱] و همچنین مشاهدات کومار و همکاران [۲۴] درباره تشکیل ترکیبهای سیلیسایدی در آلیاژهای آنتروپی بالا اشاره کرد. آنها نیز در آلیاژهای xiSi در داد؛ این دو گروه علت تشکیل این ترکیبها را مشاهده کردند. این دو گروه علت تشکیل این ترکیبها را اعوجاج شدید شبکه ناشی از درصد بالای سیلیسیم در ساختار دانستند. شکل (۴) الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای آلیاژهای AlCoCrMnNiSi ، AlCoCrMnNiB ، AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNiSiB رایند آنیل نشان میدهد. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، پس از عملیات حرارتی، تمامی قلههای مربوط به عناصر اولیه حذف شده و قلههای جدیدی شکل گرفته است. در الگوهای پراش مربوط به آلیاژهای AlCoCrMnNiB و AlCoCrMnNiB تنها قلههایی در زوایای ۴۴، ۴۶ و ۸۲ درجه مربوط محلول جامد BCC مشاهده می شود. به عبارت دیگر، افزوده شدن عنصر بور به ترکیب آلیاژ، در پایداری فازی ترکیب مورد بررسی تأثیری نداشته است. این در حالی است که در آلیاژهای نداشته است. این در حالی است که در آلیاژهای AlCoCrMnNiSi Ni₂Si نشانههایی از تشکیل ترکیبهای بینفلزی BC



الف) AlCoCrMnNiSi، ب) AlCoCrMnNiSi، ج) AlCoCrMnNiSi و د) AlCoCrMnNiSiB مخلوط سازی شده به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۳- منحنی تجزیه حرارتی پودر AlCoCrMnNi پس از مخلوطسازی بهمدت ۱۰ ساعت



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس پودر آلیاژهای AlCoCrMnNiX(X= B, Si) پس از عملیات آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۰ ساعت

جدول ۳– اندازه بلورک و کرنش شبکهای آلیاژهای AlCoCrMnNiX(X= B, Si) قبل و بعد از عملیات آنیل در

(درصد)	اندازه بلورک (آنگستروم) کرنش شبکه (درصد)			÷1 1Ĩ	
آنیل شدہ	مخلوطسازي شده	آنیل شدہ	مخلوطسازي شده	اليار –	
٠/١٩۶	۰/۲۲۵	378/12	789/88	AlCoCrMnNi	
•/19۴	•/٢٣٣	mvv/mm	721/20	AlCoCrMnNiB	
•/٣٢۵	•/٣٣٨	400/11	341/10	AlCoCrMnNiSi	
•/٣٣٩	•/٢۴٧	۵۰۰/۱۶۶	361/28	AlCoCrMnNiSiB	

ساعت	۱۰	بەمدت	گراد	سانتى	درجه	٩٠٠	اى
------	----	-------	------	-------	------	-----	----

بلورکها و کرنش شبکهای شده است. لازم به ذکر است، کمترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ پایه AlCoCrMnNi مخلوطسازی شده با اندازه بلورک ۲۶۹/۶۶ آنگستروم و بیشترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB آنیل شده با اندازه بلورک ۱۶۶/۵۰۰ آنگستروم است. در حین فرایند مخلوطسازی، ذرات دچار تغییر شکل پلاستیک قرار می گیرند.

اندازه بلورکها و کرنش شبکهای آلیاژهای =AlCoCrMnNiX (X (۳) قبل و بعد از عملیات آنیل در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به جدول مذکور، نمونههای مخلوطسازی شده نسبت به نمونههای آنیل شده دارای اندازه بلورک کمتر و دارای کرنش شبکهای بیشتری است. همچنین مشاهده میشود، افزودن عناصر بور و سیلیسیم به آلیاژ پایه AlCoCrMnNi موجب افزایش اندازه



شکل ۵– الگوی پراش پرتو ایکس ذرات پودری آلیاژ پایه AlCoCrMnNi پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۵ ساعت

در این شرایط، مخلوطسازی موجب افزایش عیوب بلوری و همچنین موجب بالا رفتن چگالی نابهجاییها و مرزدانهها در ذرات پودری می شود. ولی در اثر عملیات آنیل حرکت نابهجاییها راحت تر شده و انرژی نقص در چیدمان کاهش می یابد. در این راستا با کاهش مرزهای فرعی اندازه بلورکها افزایش یافته است.

در ادامه بهمنظور بررسی پایداری ساختار محلول جامد تلاش شد تا مدت زمان فرایند آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد افزایش یابد. در این راستا یک نمونه از مخلوط پودری آلیاژ پایه AlCoCrMnNi بهمدت ۱۵ ساعت تحت فرایند آنیل قرار گرفت. شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده با شرایط مذکور را نمایش می دهد. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه و نمونه عملیات حرارتی شده در همین دما بهمدت زمان ۱۰ ساعت مشاهده می شود که تغییر استحاله فازی صورت نگرفته است. این امر پایداری ساختار محلول جامد در آلیاژهای مورد بحث را اثبات می کند.

شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای آنتروپی بالا AlCoCrMnNiB، ماCoCrMnNiSi و AlCoCrMnNiSiB پس از عملیات آنیل را نشان میدهد. با انجام عملیات حرارتی آلیاژهای مورد بحث،

اختلاط و درهم آمیختگی ذرات پودری مشاهده می شود. همچنین توزیع غیریکنواخت ذرات همراه با مورفولوژی نامنظم با اشکال پیچیده قابل رؤیت است.

AlCoCrMnNiX آلیاژهای AlCoCrMnNiX (X= B, Si)

منحنىهاى يسماند مغناطيسي آلياژهاي أنترويي بالاي AlCoCrMnNiX(X= B, Si) قبل و بعد از عملیات حرارتی در دمای مذکور در شکل (۷) آورده شده است. همچنین مقادیر مربوط مغناطش اشباع و میدان وادارندگی نمونههای ذکر شده در جدول (۴) خلاصه شده است. در این راستا، کمترین میدان وادارندگی مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNi آنیل شده با میدان وادارندگی Oe ۹/۰۹ و بیشترین میدان وادارندگی مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB مخلوطسازی شده با میدان وادارندگی ۱۹۸/۰۳ Oe است. مطابق نتایج ارائه شده در جدول گفته شده، پس از انجام فرایند آنیل آلیاژها، میدان وادارندگی روند کاهشی از خود نشان میدهد. علت بیشتر بودن میدان وادارندگی نمونههای مخلوط شده را می توان این گونه توجیه کرد که با افزودن عناصر سیلیسیم و بور به سیستم آلیاژی، کرنش شبکه افزایش یافته و منجر به افزایش عیوب بلوری شده است. در این راستا، چگالی نابهجاییها بیشتر شده و تحرک نابهجاییها دشوار خواهد شد. درنتیجه برای تحرک دیواره حوزههای مغناطیسی نمونههای مخلوطسازی شده به اعمال میدان مغناطیسی بیشتری نیاز است. در این شرایط میدان وادارندگی افزایش خواهد یافت. در ادامه پس از انجام فرایند آنیل آلیاژهای مورد بحث، ناهمسانگردی ناشی از تنش کاهش یافته که این موضوع موجب كاهش ميدان وادارندگی شده است. همچنين بر اساس نتايج حاصل از تصاوير ميكروسكوپي الكتروني روبشی، عملیات حرارتی آلیاژها باعث رشد ذرات شده و این امر طبق رابطه (۱) باعث كاهش ميدان وادارندگي مي شود [۲۵]. بنابراين تغييرات اندازه ذرات موجب تغييرات ميدان وادارندگي خواهد شد.



شکل ۶– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات پودری آلیاژهای: الف) AlCoCrMnNi ، ب) AlCoCrMnNiB، ب ج) AlCoCrMnNiSi و د) AlCoCrMnNiSiB پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت و ه) آلیاژ AlCoCrMnNi پس از انجام عملیات آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت



شکل ۷- منحنی های پسماند مغناطیسی آلیاژهای AlCoCrMnNiSi ، AlCoCrMnNiB ، AlCoCrMnNiSi و AlCoCrMnNiSi: الف) پس از مخلوطسازی به مدت ۱۰ ساعت و ب) پس از انجام فرایند آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد بهمدت ۱۰ ساعت (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدول ۴– مقادیر مغناطش اشباع و میدان وادارندگی آلیاژهای AlCoCrMnNiX(X= B, Si) قبل و بعد فرایند آنیل در

دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد بهمدت ۱۰ ساعت						
آنيل شده		ی شدہ	آليا:			
H _c (Oe)	M _s (emu/g)	H _c (Oe)	M _s (emu/g)	J		
14/09	F¥/¥F	111/42	40/22	AlCoCrMnNi		
34/10	11/72	188/34	40/87	AlCoCrMnNiB		
42/24	11/87	۱۸۰/۶۰	43/78	AlCoCrMnNiSi		
183/0	V/10	۱۹۸/۰۳	WV/80	AlCoCrMnNiSiB		

یافته و به حدود emu/g میرسد. با توجه به نتایج الگوهای

پراش پرتو ایکس، علت این مسئله انحلال عناصر غیرمغناطیسی

سیلیسیم و بور در ساختار محلول جامد و همچنین تشکیل

ترکیبهای بینفلزی غیرمغناطیسی است که موجب کاهش

برهمکنش مغناطیسی بین اتمهای مغناطیسی شده است. بههمین

خاطر است که مغناطش اشباع آلیاژهای مذکور کاهش می یابد.

لازم به ذکر است که این نتایج بهدست آمده با یافتههای ژو و

همکاران [۱۴] و یوان و همکاران [۲۸] در یک راستا قرار دارد.

آنها نیز شاهد کاهش مغناطش اشباع پس از تشکیل ترکیبات

بين فلزى در آلياژهاى Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P, C, B, Si)₂₅ و

انجام فرایندهای مخلوطسازی و عملیات آنیل، انحلال عناصر و

همچنین تشکیل محلول جامید در آلیاژهای

AlCoCrMnNiX(X= B, Si) را بههمراه دارد. انجام عملیات

آنيل آلياژ AlCoCrMnNi به علت تشكيل محلول جامد با فاز

BCC پایدار، باعث بهبودی خواص نرم مغناطیسی شد، بهطوری

که مغناطش اشباع از ۴۰/۲۲ به ۶۴/۴۶ emu/g افزایش و میـدان

وادارنـدگی از ۱۸۱/۴۳ بـ ۱۴/۰۹ Oe کاهش یافت. افـزودن

عناصر سیلیسیم و بور به سیستم آلیاژی، بهعلت تشکیل ترکیب-

های بین فلزی غیر مغناطیسی، موجب تضعیف خواص

مغناطیسی شد به گونهای که مغناطش اشباع آلیاژها به حدود

۱۰ emu/g و میدان وادارندگی به حدود ۲۰ Oe رسید.

ضــعيفتــرين رفتــار نــرم مغناطيســي مربــوط بــه آليــاژ

AlCoCrMnNiSiB با مغناطش اشباع ۷/۱۵ emu/g و میدان

وادارندگی ۱۶۳/۵ Oe بود.

FeCuBHf بو دند.

۴- نتیجه گیری

$$H_{c} \propto 3 \sqrt{\frac{kT_{c}K_{1}}{aM_{s}}} \frac{1}{D} \tag{V}$$

در این رابطه، K₁ ثابت ناهمسانگردی، a پارامتر شبکه، Hc میدان وادارندگی، D اندازه دانه، MS مغناطش اشباع و TC دمای کوری است [۲۵].

با توجه به اطلاعات موجود در این جدول، در اثر فرایند آنیل، مغناطش اشباع آلیاژ AlCoCrMnNi، از ۴۰/۲۲ به ۶۴/۴۶ emu/g افزایش یافته است. دلیل این مسئله تشکیل محلول جامد يايدار و تغيير تركيب شيميايي آن نسبت به نمونه مخلوطسازی شده است. در همین راستا گزارشهای زیادی درباره نقش فاز محلول جامد در تغييرات خواص مغناطيسي این آلیاژها موجود است. بهعنوان مثال ژانگ و همکاران [۲۶] خواص مغناطیسی آلیاژ آنتروپی بالای CoCrFeNiCuAl را بررسی کردند. تبدیل فاز محلول جامد FCC به فاز BCC پس از عملیات حرارتی آلیاژ نام برده مشاهده شد. آنها با مقایسه خواص مغناطیسی آلیاژ مذکور قبل از عملیات حرارتی و همچنين پس از آن، به اين نتيجه رسيدند كه تغيير فاز محلول جامد، باعث افزایش مغناطش اشباع و کاهش میدان وادارندگی شده است. در پژوهش دیگری، آیرو و همکاران [۲۷] تأثیر مسیرهای سنتز بر خواص مغناطیسی آلیاژ آنتروپی بالای AlCoCrFeNi را مطالعه کردند. پس از فرایند آنیل در آلیاژ مذکور، تغییر فاز در محلول جامد مشاهده شد. بر مبنای مشاهدات این پژوهشگران و پس از بررسی خواص مغناطیسی آلياژ نام برده توسط آنها، تغيير فاز محلول جامد آلياژ مورد بحث باعث بهبود رفتار نرم مغناطیسی شده است.

پس از مخلوطسازی آلیاژهای (X= B, Si)، مخلوطسازی آلیاژهای AlCoCrMnNiX، (X= B, Si)، تغییر قابل ملاحظهای در خواص مغناطیسی مشاهده نشد. پس از انجام فرایند آنیل آلیاژهای مورد اشاره، مغناطش اشباع کاهش

واژەنامە

- 1. High Entropy Alloys
- 2. Differential Scanning Calorimetry
- 3. X-Ray Diffraction (XRD)
- 4. Xpert Highscore
- 5. Scanning Electron Microscopy

- 6. Secondary Electron (SE)
- 7. Back Scattered Electron (BSE)
- 8. Vibrating Scanning Magnetometer
- 9. Mixing Enthalpy Change (ΔH_{mix})
- 10. Mixing Entropy Change (ΔS_{mix})

- 1. Yeh, J., Chen, S., Lin, S., Gan, J., Chin, T., Shun, T., Tsau, C., and Chang, S., "Nanostructured High Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 6, pp. 299-303, 2004.
- 2. Gao, M., Yeh, J., Liaw, P., and Zhang, Y., *High Entropy Alloys*, Springer International Publishing, Cham, 2016.
- Wang, J., Zheng, Z., Xu, J., and Wang, Y., "Microstructure and Magnetic Properties of Mechanically Alloyed FeSiBAlNi(Nb) High Entropy Alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 355, pp. 58-64, 2014.
- Fang, W., Chang, R., Zhang, X., Ji, P., Wang, X., Liu, B., Li, J., He, X., Qu, X., and Yin, F., "Effects of Cobalt on the Structure and Mechanical Behavior of non-Equal Molar CoxFe_{50-x}Cr₂₅Ni₂₅ High Entropy Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 723, pp. 221-228, 2018.
- Tong, C., Chen, M., Yeh, J., Lin, S., Chen, S., Shun, T., and Chang, S., "Mechanical Performance of the Al_xCoCrCuFeNi High Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 1263-1271, 2005.
- Fu, Z., Chen, W., Fang, S., and Li, X., "Effect of Cr Addition on The Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of Twinned CoFeNiAl_{0.5}Ti_{0.5} Alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 597, pp. 204-211, 2014.
- Peng, Y., Zhang, W., Mei, X., Wang, H., Zhang, M., Wang, L., Li, X., and Hu, Y., "Microstructures and Mechanical Properties Of FeCoCrNi-Mo High Entropy Alloys Prepared by Spark Plasma Sintering and Vacuum Hot Pressed Sintering", *Materials Today Communications*, Vol. 170, pp. 101-109, 2020.
- Mishra, R., and Shahi, R., "Phase Evolution and Magnetic Characteristics of TiFeNiCr and TiFeNiCrM (M= Mn, Co) High Entropy Alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 442, pp. 218-223, 2017.
- Zhang, K., Fu, Z., Zhang, J., Wang, W., Wang, H., Wang, Y., Zhang, Q., and Shi, J., "Microstructure and Mechanical Properties of CoCrFeNiTiAl_x High Entropy Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 508, pp. 214-219, 2009.
- 10. Liu, X., Lei, W., Ma, L., Liu, J., Liu, J., and Cui, J., "On the Microstructures, Phase Assemblages and Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiSi_x High Entropy Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 630, pp. 151-157, 2015.
- 11. Zuo, T., Li, R., Ren, X., and Zhang, Y., "Effects of Al and Si Addition on the Structure and Properties of

CoFeNi Equal Atomic Ratio Alloy", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 371, pp. 60-68, 2014.

- Prasad, N., and Kumar, V., "Structure Magnetic Properties Correlation in Mechanically Alloyed Nanocrystalline Fe-Co-Ni-(Mg-Si)_x Alloy Powders", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, Vol. 27, pp. 10136-10146, 2016.
- Li, Y., Zhang, W., and Qi, T., "New Soft Magnetic Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P, C, B)₂₅ High Entropy Bulk Metallic Glasses With Large Supercooled Liquid Region", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 693, pp. 25-31, 2017.
- 14. Xu, Y., Li, Y., Zhu, Z., and Zhang, W., "Formation and Properties of Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(P, C, B, Si)₂₅ High Entropy Bulk Metallic Glasses", *Journal of non-Crystalline Solids*, Vol. 487, pp. 60-64, 2018.
- Qi, T., Li, Y., Takeuchi, A., Xie, G., Miao, H., and Zhang, W., "Soft Magnetic Fe₂₅Co₂₅Ni₂₅(B, Si)₂₅ High Entropy Bulk Metallic Glasses ", *Intermetallics*, Vol. 66, pp. 8-12, 2015.
- 16. Lee, C., Chen, Y., Hsu, C., Yeh, J., and Shih, H., "The Effect of Boron on the Corrosion Resistance of the High Entropy Alloys Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 15, pp. 424-431, 2007.
- Xiaotao, L., Wenbin, L., Lijuan, M., Jinling, L., Jing, L., and Jianzhong, C., "Effect of Boron on the Microstructure, Phase Assemblage and Wear Properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi High Entropy Alloy", *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 45, pp. 2201-2207, 2016.
- Varalakshmi, S., Kamaraj, M., and Murty, B., "Processing and Properties of Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High Entropy Alloys by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 527, pp.1027-1031, 2010.
- 19. Zhang, K., Fu, Z., Zhang, J., Wang, W., Lee, S., and Niihara, K., "Characterization of Nanocrystalline CoCrFeNiTiAl High Entropy Solid Solution Processed by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 495, pp. 33-38, 2010.
- 20. Chen, W., Fu, Z., Fang, S., Xiao, H., and Zhu, D., "Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} High Entropy Alloy", *Materials and Design*, Vol. 51, pp. 854-860, 2013.
- 21. Cullity, B., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing, Notre Dame, 1956.
- 22. Yeh, J., Chen, Y., Lin, S., and Chen, S., "High Entropy Alloys a New Era of Exploitation", *Matrial Science Frrum*, Vol. 510, pp. 1-9, 2007.
- 23. Salemi, F., Abbasi, M., and Karimzadeh, F., "Synthesis and Thermodynamic Analysis of Nanostructured CuNiCoZnAl High Entropy Alloy

مراجع

Produced by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 685, pp. 278-286, 2016.

- 24. Kumar, A., Swarnakar, A., Basu, A., and Chopkar, M., "Effects of Processing Route on Phase Evolution and Mechanical Properties of CoCrCuFeNiSi_x High Entropy Alloys", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 748, pp. 889-897, 2018.
- 25. O'handley, R., Modern Magnetic Materials Principles and Applications, Wiley, New Jersy, 2000.
- 26. Zhang, K., Fu, Z., Zhang, J., Shi, J., Wang, W., Wang, H., Wang, Y., and Zhang, Q., "Annealing on the Structure and Properties Evolution of the CoCrFeNiCuAl High Entropy Alloy", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 502, pp. 295-299, 2010.
- 27. Uporov, S., Bykov, V., Pryanichnikov, S., Shubin, A., and Uporova, N., "Effect of Synthesis Route on Sructure and Properties of AlCoCrFeNi High

Entropy Alloy", *Intermetallics*, Vol. 83, pp. 1-8, 2017.

- 28. Yuan, H., Zhou, L., Wang, G., Zheng, L., and Yang, Y., "Si Microalloying Optimizes the Thermal Stability, Crystallization Behaviors and Magnetic Properties of Fe-rich FeBCuHf Alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol. 500, pp. 166-171, 2020.
- 29. Takeuchi, A., and Inoue, A., "Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element", *Materials Transactions*, Vol. 46, pp. 2817-2829, 2005.
- 30. Sheng, G., and Liu, C. T., "Phase Stability in High Entropy Alloys: Formation of Solid Solution Phase or Amorphous Phase", *Progress in Natural Science: Materials International*, Vol. 21, pp. 433-446, 2011.