J. Adv. Mater. Eng., 2025;44(3)135-149. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1112

Journal of ADVANCED MATERIALS IN ENGINEERING

Journal of Advanced Materials in Engineering

Journal homepage: https://jame.iut.ac.ir/?lang=en

ISSN: 2251-600X EISSN: 2423-5733

Research Article

A Study on the Influence of Titanium Addition on the Phase Transformations and Magnetic Properties of FeCrCoNiMn High-Entropy Alloy Powder Prepared by Mechanical Alloying

Mohsen Alizadeh*, Saeed-Reza Bakhshi, Mohammad-Reza Dehnavi and Gholam-Hossein Borhani

Department of Materials Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Shahin shahr, Iran
* Corresponding author, Email: eng.alizadeh70@gmail.com

(Received: 24 February 2025; Revised: 29 March 2025; Accepted: 7 April 2025; Available online: 16 April 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: Some novel alloys, including high-entropy alloys, have gained increasing attention due to their diverse properties and applications. This study aims to investigate the relationship between the magnetic properties and phase transformations of the FeCrCoNiMn high-entropy alloy with the addition of titanium.

Materials and Methods: The high entropy alloy powder was synthesized by mechanically alloying pure constituent elements in a planetary mill. The synthesized high entropy alloy powder was phase-analyzed using the X-ray diffraction method. Furthermore, phase structure formation was predicted by thermodynamic functions via JMatPro software. The magnetic behavior was analyzed using a vibrating sample magnetometer, and particle morphology was examined using field emission scanning electron microscopy.

Results: The FeCrCoNiMn alloy milled includes a single-phase FCC structure after 40 hours. The presence of Ti in the composition of the alloy created BCC and Laves phase structures. Concurrently, the addition of titanium increased both the coercivity force and saturation magnetization.

Conclusion: The increase in saturation magnetization is due to the formation of the BCC phase in the FeCrCoNiMnTi alloy, while the BCC phase has a strong exchange interaction between ferromagnetic elements. However, the presence of both the non-magnetic Laves intermetallic phase and interphase boundaries has increased the coercivity force.

Keywords: High Entropy Alloy, FeCrCoNiMn, Titanium, Magnetic Properties, Mechanical Alloying.

How to Cite: Alizadeh M, Bakhshi S-R, Dehnavi M-R, Borhani Gh-H. A study on the influence of titanium addition on the phase transformations and magnetic properties of FeCrCoNiMn high-entropy alloy powder prepared by mechanical alloying. J Adv Mater Eng. 2025;44(3):135-149. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1112

Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

مواد پیشرفته در مهندسی ۱۴۰۴؛(۳)۴۴:۱۴۹-۱۳۵. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1112

مواد پیشرفته در مهندسی

صفحه خانگی فصلنامه: https://jame.iut.ac.ir/

شاپا: ۲۲۵۱-۶۰۰X شاپا الکترونیکی: ۲۴۲۳-۵۷۳۳

مقاله پژوهشی

بررسی تأثیر افزودن تیتانیوم بر تغییرات فازی و خواص مغناطیسی پودر آلیاژ انتروپی بالا FeCrCoNiMn تهیه‌شده توسط آلیاژسازی مکانیکی

محسن علی‌زاده*، سعیدرضا بخشی، محمدرضا دهنوی و غلام‌حسین برهانی

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین‌شهر، اصفهان، ایران

* **نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: eng.alizadeh70@gmail.com**

(دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۶، بازنگری: ۱۴۰۴/۱/۹، پذیرش: ۱۴۰۴/۱/۱۸، انتشار: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده

مقدمه و اهداف: برخی از آلیاژهای نوین، از جمله آلیاژهای انتروپی بالا، به‌دلیل طیف گسترده‌ای از خواص و کاربردهایشان، به‌سرعت مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند. هدف از این پژوهش، بررسی ارتباط میان خواص مغناطیسی و تحولات ساختاری فازی در آلیاژ انتروپی بالای FeCrCoNiMn با افزودن تیتانیوم است.

مواد و روش‌ها: جهت سنتز پودر آلیاژ انتروپی بالا، از عناصر خالص تشکیل‌دهنده و فرایند آلیاژسازی مکانیکی با دستگاه آسیاب سیاره‌ای استفاده شده است. ساختار فازی نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس بررسی شد و با نتایج حاصل از پیش‌بینی فازهای تشکیل‌شونده توسط روابط ترمودینامکی و نتایج نرم‌افزار شبیه‌سازی فازی JMatPro مقایسه شده است. رفتار مغناطیسی نمونه‌ها به کمک مغناطومتر ارتعاشی ارزیابی شد. همچنین مورفولوژی ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: آلیاژ انتروپی بالا FeCrCoNiMn، بعد از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، دارای ساختار تک‌فاز FCC است که با افزودن تیتانیوم به آن، فازهای BCC و بین‌فلزی لاوه، در آن ایجاد شده است که با نتایج پیش‌بینی فازی توسط روابط ترمودینامیکی و شبیه‌سازی مطابقت دارد. همچنین افزودن تیتانیوم منجر به افزایش نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع مغناطیسی شده است.

نتیجه‌گیری: افزایش نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع، به ترتیب، به زیادشدن موانع حرکت دیواره حوزه‌های مغناطیسی ناشی از تشکیل فاز بین‌فلزی لاوه و مرزهای بین‌فازی و تشکیل فاز BCC با برهم‌کنش تبادلی بالای بین عناصر فرومغناطیس در اثر افزودن تیتانیوم، ارتباط دارد.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ انتروپی بالا، FeCrCoNiMn، تیتانیوم، خواص مغناطیسی، آلیاژسازی مکانیکی.

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. ۱۴۰۴ ©.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:

Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).

فهرست علامت‌ها

Ms	مغناطش اشباع (emu/g)	δ	تفاوت اندازه اتمی (بدون واحد)
Oe	نیروی وادارندگی (Oe)		آنتالپی مخلوط عناصر دوتایی(kJ/mol)
$\triangle S_{mix}$	انتروپی مخلوط (J/mol.K)	Ω	عامل مشتق‌شده (بدون واحد)
$\triangle H_{mix}$	آنتالپی مخلوط (kJ/mol)	VEC	غلظت الکترون‌های ظرفیت (بدون واحد)
R	شعاع اتمی (Å)	R	ثابت گازها (J/mol.K)
Tm	دمای ذوب (K)	C	کسر مولی (بدون واحد)

۱- مقدمه

مواد نرم مغناطیسی[۱]، نقش مهمی در موتورها و سیستم‌های الکتریکی دارند. مواد نرم مغناطیسی معمول، دارای محدودیت‌هایی مانند تردی در دمای اتاق، استحکام پایین و مقاومت الکتریکی پایینی است. در صورتی که مواد مغناطیسی نرم، به ترکیبی از خواص مغناطیسی و خواص مکانیکی مطلوب نیازمند است. بنابراین، تقاضای جامعه بشری برای مواد متناسب با طیف گسترده کاربردها همراه با روش‌های مختلف فرآوری، علاقه زیادی را به آلیاژهایی برانگیخته است که از حالت سنتی و معمول خارج شده‌اند (۱ و ۲). آلیاژهای معمول دارای یک عنصر اصلی همراه با مقدار حداقلی از عناصر دیگر، جهت بهبود خواص ماده با عنصر اصلی است. به عبارت دیگر، در آلیاژهای معمول، ممکن است که عناصر زیادی وجود داشته باشد، ولی بیش‌ترین کسر اتمی را عنصر اصلی دارد و خواص آن عنصر حفظ شده است (۳). در آلیاژهایی با چند عنصر اصلی[۲]، همه عناصر تقریبا به یک میزان وجود دارند که به آن‌ها آلیاژهای انتروپی بالا[۳] گفته می‌شود. آلیاژهای انتروپی بالا را به صورت‌های مختلفی می‌توان تعریف کرد. مثلا اگر براساس ترکیب شیمیایی تعریف شود، این مواد از پنج عنصر یا بیش‌تر تشکیل شده که دارای نسبت مولی برابر هستند. البته جمله نسبت مولی برابر برای هر عنصر، این تعریف را محدود می‌نماید و در برخی از منابع به این صورت اصلاح شده که آلیاژهای هستند که غلظت عناصر اصلی آن بین ۵ الی ۳۵ درصد اتمی است (۴-۷).

برای آلیاژهای انتروپی بالا، چهار ویژگی اصلی تعریف شده است که شامل، اثر انتروپی بالا، اعوجاج شبکه[۴]، نفوذ کند[۵] و اثر کاکتیل[۶] است. این چهار اثر باعث شده که آلیاژهای انتروپی بالا از سایر آلیاژها متمایز گردند (۸). در آلیاژهای انتروپی بالا، با توجه به اعوجاج شدید شبکه، نفوذ اتمی با محدودیت همراه است که درنتیجه پایداری حرارتی بالایی دارند. این ویژگی باعث شده که امروزه سنتز پودر آن‌ها و استفاده در فرایندهای پوشش‌دهی و یا تولید قطعه توسط فناوری تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای[۷]، بدون نیاز به انجام فرایندهای تکمیلی مانند عملیات حرارتی که در روش تولید ذوبی به‌دلیل ساختار خشن دندریتی و جدایش عنصری ضروری است، مورد توجه قرار بگیرد. همچنین توسط فناوری متالورژی پودر، می‌توان آلیاژهای انتروپی بالا حاوی عناصر دیرگداز مانند Ti، Nb و Zr تهیه نمود که در روش‌های ذوبی امکان تولید آن با محدودیت‌هایی همراه است.

در بین مواد HEA، آلیاژ FeCrCoNiMn با نسبت اتمی عناصر برابر و یا نابرابر به‌علت خواص ویژه‌ای که دارد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۸). این آلیاژ دارای ساختار بلوری تک‌فاز FCC است که به دلیل وجود سامانه‌های لغزشی فراوان، انعطاف‌پذیری و چقرمگی شکست بالایی دارد (۹). به‌طورکلی، FeCrCoNiMn جزء آلیاژهای انتروپی بالا دسته فلزات واسطه محسوب می‌شود که به علت خواص مکانیکی و شیمیایی مطلوبی که دارد به عنوان فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و آلیاژهای پایه نیکل توسعه‌یافته، شناخته می‌شود. بااین‌حال، محدودیت‌هایی نظیر استحکام تسلیم، سختی و مقاومت به سایش در این آلیاژ وجود دارد. برای غلبه بر این کاستی‌ها، امروزه مطالعات گسترده‌ای در خصوص این آلیاژ

انتروپی بالا انجام شده است و عمده‌ترین آن‌ها در راستای افزودن عناصر آلیاژی نظیر آلومینیوم، تیتانیوم و نیوبیوم به آن است (۱۰–۱۲). در سال ۲۰۲۲ چن و همکاران (۱۳)، اثر افزودن Ti بر ریزساختار و خواص مکانیکی آلیاژ $CoCrFeNiMnTi_x$ بررسی نمودند. آن‌ها یافتند که با افزودن Ti میکروسختی از HV ۱۷۵ (در آلیاژ بدون Ti) به HV ۶۴۶ (در آلیاژ $CoCrFeNiMnTi_{0.55}$)، افزایش یافته است؛ بنابراین نتیجه گرفتند که افزایش میکروسختی در اثر افزودن Ti، ناشی از تشکیل فاز BCC و بین‌فلزی[۸] در آلیاژ است. در سال ۲۰۱۸ سوی و همکاران (۱۴)، اثر افزودن Ti بر ساختار فازی و خواص مکانیکی آلیاژ $CoFeMnNiTi_x$ بررسی نمودند. آن‌ها یافتند که با افزودن Ti، استحکام تسلیم افزایش و انعطاف‌پذیری کاهش یافته است. به‌طوری‌که استحکام تسلیم و کرنش شکست در آلیاژ $CoFeMnNiTi_{0.5}$، به‌ترتیب MPa ۸۰۳ و ۳۴ درصد به‌دست آمد. همچنین مشاهده نمودند که سختی فاز بین‌فلزی لاوه[۹] که در اثر افزودن تیتانیوم به آلیاژ ایجاد شده است، دو برابر فاز FCC زمینه است.

افزودن عناصر آلیاژی با آنتالپی مخلوط دوتایی شدیدا منفی با عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژ FeCrCoNiMn، منجر به گسترش فازهای بین‌فلزی در زمینه فاز FCC می‌شود. همچنین افزودن عنصر آلیاژی با شعاع اتمی بسیار بزرگ‌تر نسبت به عناصر تشکیل‌دهنده FeCrCoNiMn، فاز BCC را گسترش می‌دهد. همه این موارد باعث افزایش خواص مکانیکی آلیاژ می‌شود. به همین منظور، واردکردن عنصر تیتانیوم به این آلیاژ به دلیل آنتالپی شدیدا منفی که با عناصر کبالت و نیکل دارد و همچنین شعاع اتمی بزرگی که نسبت به سایر عناصر تشکیل‌دهنده دارد، می‌تواند با ایجاد فازهای بین‌فلزی و BCC، خواص مکانیکی آلیاژ را بهبود دهد. از سوی دیگر، امروزه HEA به‌عنوان جایگزین بالقوه برای مواد مغناطیسی نرم معمول، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. درحالی‌که مواد مغناطیسی نرم مانند فریت[۱۰]ها، فولادهای سیلیکونی، شیشه‌های فلزی و آلیاژهای Fe-Ni، عموما دارای محدودیت‌هایی از جمله تردی، فرایند تولید پیچیده و پرهزینه، محدودیت‌های ابعادی و مقاومت الکتریکی بالا هستند؛ بنابراین، استفاده از آلیاژهای انتروپی بالا FeCrCoNiMnTi با ترکیب ساختار فازی FCC و BCC، نه‌تنها مغناطش اشباع[۱۱] ذاتی بالای ناشی از حضور عناصر فرومغناطیس Fe, Ni, Co را دارد، بلکه خواص مکانیکی آن نیز بهبود یافته است. به بیان دیگر، حضور فاز انعطاف‌پذیر FCC در کنار فاز سخت BCC و بین‌فلزی، خواص مکانیکی قابل‌قبول‌تری نسبت به فریت‌های سرامیکی را فراهم می‌نمایند. این موضوع باعث شده است که این مواد در کاربردهایی نظیر تولید برق و موتورهای الکتریکی مورد توجه قرار گیرند (۱۵–۱۸). در سال ۲۰۱۹ میلادی میشرا و همکاران (۱۹)، تأثیر عملیات حرارتی آنیل[۱۲] را بر خواص مغناطیسی آلیاژ انتروپی بالا TiFeNiCrCo بررسی نمودند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که پس از آنیل در اتمسفر هوا با دمای ۷۰۰ درجه سانتی‌گراد، مغناطش اشباع از emu/g ۱۱/۹۶ به emu/g ۲۱/۹۳ افزایش یافته است. در مطالعه‌ای دیگر خواص مغناطیسی پودر آلیاژ انتروپی بالا $Co_{35}Cr_5Fe_{20}Ni_{20}Ti_{20}$ سنتزشده توسط آلیاژسازی مکانیکی، با ساختار دوفازی FCC و BCC، بررسی شد که مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی[۱۳]، به‌ترتیب برابر با emu/g ۸۱ و Oe ۱۵ به‌دست آمده است (۲۰).

بنابراین، در این مطالعه سعی شده است که اثر افزودن Ti بر ریزساختار فازی و خواص مغناطیسی آلیاژ FeCrCoNiMn بررسی شود. همچنین به کمک ارزیابی رفتار مغناطیسی و روابط ترمودینامکی، تحلیل فازی صورت گرفته توسط پراش اشعه ایکس[۱۴] بررسی شده است.

۲– مواد و روش تحقیق

جهت تولید آلیاژ انتروپی بالا با ترکیب شیمیایی $FeCoCrNiMnTi_x$ (x= 0., x=1)، از پودر با درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد وزنی عناصر Fe، Cr، Co، Ni، Mn و Ti، ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شده است که در جدول (۱) برخی از خواص فیزیکی و شیمیایی آن‌ها مشخص شده است. اندازه ذرات هر یک از پودرها ۸۰ درصد زیر ۴۵ میکرومتر گزارش شده است. فرایند آلیاژسازی مکانیکی توسط دستگاه آسیاب سیاره‌ای[۱۶] مدل

جدول ۱- برخی مشخصه‌های فیزیکی و شیمیایی عناصر تشکیل‌دهنده

عنصر	دمای ذوب (K (°C))	شعاع اتمی (Å)	غلظت الکترون‌های ظرفیت[۱۵] (VEC)	ساختار فازی	آرایش اتمی	مرجع
Fe	۱۸۱۱(۱۵۳۸)	۱/۲۴۱	۸	BCC	[Ar] $3d^6$ $4s^2$	(۲۱)
Cr	۲۱۸۰(۱۹۰۷)	۱/۲۴۹	۶	BCC	[Ar] $3d^5$ $4s^1$	(۲۲)
Co	۱۷۶۸(۱۴۹۵)	۱/۲۵۱	۹	HCP	[Ar] $3d^7$ $4s^2$	(۲۲)
Ni	۱۷۲۸(۱۴۵۵)	۱/۲۴۶	۱۰	FCC	[Ar] $3d^8$ $4s^2$	(۲۲)
Mn	۱۵۱۹(۱۲۴۶)	۱/۳۵۰	۷	BCC complex	[Ar] $3d^5$ $4s^2$	(۲۱)
Ti	۱۹۴۱(۱۶۶۸)	۱/۴۶۲	۴	HCP	[Ar] 3d2 4s2	(۲۲)

PM2، ساخت شرکت فنی ورژ ایران، با ظرف و گلوله از جنس فولاد زنگ نزن AISI 304 انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر در همه آزمایش‌ها ثابت و برابر ۱۰ به ۱ (۱۰:۱) در نظر گرفته شد. به منظور اطمینان از عاری‌بودن محیط داخل ظرف از اکسیژن در طول مدت آلیاژسازی، هر ۱۰ ساعت، دمش گاز آرگون انجام شد. همچنین، از عامل کنترل‌کننده اسید استارئیک مرک آلمان به میزان یک درصد وزنی پودرها استفاده شد. در همه آزمون‌ها، سرعت دستگاه ۳۰۰ rpm تنظیم شد. همچنین تنظیمات دستگاه به نحوی است که در هر یک ساعت آسیاب، ۳۰ دقیقه فرایند متوقف شد. این امر به جهت جلوگیری از افزایش دمای پودر ناشی از اصطکاک ضروری است.

به‌منظور ارزیابی فازی، از دستگاه XRD مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. دستگاه XRD مورد استفاده، دارای هدف مسی و فیلتر نیکلی است. آزمون پراش اشعه ایکس با طول موج ۱/۵۴ انگستروم، پتانسیل کاری ۴۰ کیلوولت، جریان ۲۵ میلی‌آمپر، اندازه گام ۰/۰۲۵ درجه، زمان توقف یک ثانیه، محدوده 2θ، ۱۰ الی ۱۰۰ درجه در دمای محیط، مورد استفاده قرار گرفت. مشخصه‌یابی فازهای موجود در الگوهای پراش پرتو ایکس توسط نرم‌افزار X' Pert High Score نسخه 1.0dسال ۲۰۰۳، انجام شد. جهت بررسی دقیق‌تر ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی[۱۷] مدل MIRA3-XMU ساخت شرکت تسکن جمهوری چک، استفاده گردید که مجهز به دستگاه تفکیک انرژی (EDS) و آنالیز توزیع عنصری (نقشه)، جهت بررسی نیمه‌کمی عناصر و توزیع آن‌ها است. به کمک دستگاه مغناطومتر ارتعاشی[۱۸] مدل ۷۴۰۰ ساخت شرکت کویر مگنت ایران، منحنی پسماند مغناطیسی نمونه‌ها در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. این دستگاه قادر است میدانی بیش از ۱۵ هزار اورستد اعمال کند. قدرت تفکیک دستگاه VSM در میدان‌های بالا، دو اورستد و در میدان‌های پایین، ۰/۲ اورستد است. اندازه‌گیری نیروی وادارندگی و مغناطش اشباع براساس منحنی پسماند مغناطیسی به‌دست آمده از آزمون VSM توسط نرم‌افزار OriginPro8 نسخه 8E سال ۲۰۰۷، انجام شد.

با استفاده از برنامه کامپیوتری JMatPro نسخه ۷، براساس روش CALPHAD فازهای تعادلی در ترکیب‌های شیمیایی مختلف آلیاژ انتروپی بالا مورد مطالعه، تخمین زده شده است. به این منظور، از پایگاه داده آلیاژهای بر پایه نیکل استفاده شده است. در این نرم‌افزار، دمای شروع انجماد ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد و دمای هر گام ۱۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شد. دمای پایان محاسبات ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد. از نظر ترمودینامکی، آلیاژهای انتروپی بالا شامل عناصر واسطه و Ti در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پایدار است و در دماهای پایین‌تر انتظار می‌رود فازهای ترکیبی در حالت تعادل تشکیل شود.

جدول ۲- معیارهای ترمودینامیکی ترکیبات طراحی‌شده

ترکیب	$\triangle S_{mix}$ (J/mol.K)	$\triangle H_{mix}$ (kJ/mol)	δ	Ω	VEC
FeCrCoNiMn	۱۳/۳۸	−۴/۱۶	۳/۲۶	۵/۸۰	۸/۰
FeCrCoNiMnTi	۱۴/۸۷	−۱۳/۳۳	۶/۳۱	۲/۰۲	۷/۳

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پیش‌بینی ترمودینامیکی فازی

یکی از قوانین اساسی که برای پیش‌بینی فازها در HEA اعمال می‌شود، قانون هیوم-روتاری[19] است (۲۳). درحالی‌که قانون هیوم-روتاری یک درک اساسی ارائه می‌دهد، اما به تنهایی نمی‌تواند شکل‌گیری محلول‌های جامد را در HEA جدید به‌طور کامل پیش‌بینی کند. برای رفع این محدودیت، عوامل ترمودینامیکی اضافی از طریق رویکردهای تجربی توسعه داده شده است (۲۴ - ۲۶). چنین اطلاعات مهمی برای $FeCrCoNiMnTi_x$ (x=0 , x=1) در جدول (۲)، خلاصه شده است که در ادامه نحوه محاسبه و معیار پذیرش هرکدام جهت تشکیل محلول جامد توضیح داده شده است.

اختلاف شعاع اتمی[20] (δ) مطابق با رابطه (۱)، به‌دست می‌آید که در آن r_i شعاع اتمی و C_i کسر مولی عنصر i است. این عامل برای انحلال کامل عناصر، کم‌تر از ۶/۶ درصد در نظر گرفته است (۲۵-۲۳). طبق جدول (۲)، اختلاف شعاع اتمی در دو ترکیب طراحی‌شده، کم‌تر از ۶/۶ درصد است که نشان‌دهنده شرایط مطلوب برای تشکیل یک محلول جامد است. همچنین شایان ذکر است که با افزایش مقدار تیتانیوم در آلیاژ، این تفاوت به دلیل اندازه شعاع اتمی بزرگ‌تر تیتانیوم در مقایسه با سایر عناصر (جدول ۱) افزایش یافته است.

$$\delta = \sqrt{\sum C_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum C_i r_i}\right)^2} \qquad (۱)$$

انتروپی اختلاط[21] (ΔS_{mix}) ، انتروپی وضعیتی[22] ترکیب را کمی می‌کند. بر اساس رابطه (۲)، در مقادیر بیش‌تر از J/mol.K ۱۱ تشکیل محلول جامد در آلیاژهای انتروپی بالا پیش‌بینی می‌شود. در این رابطه R ثابت گاز است (۲۱). مشخص است که در آلیاژ

جدول ۳- گرمای انحلال ترکیب عناصر دوتایی (kJ/mol) محاسبه‌شده برحسب مدل مدیما (۲۱ و ۲۷)

عنصر	Fe	Cr	Co	Ni	Mn	Ti
Fe	–	−۱	−۱	−۲	۰	−۱۷
Cr	–	–	−۴	−۷	۲	−۷
Co	–	–	–	۰	−۵	−۲۸
Ni	–	–	–	–	−۸	−۳۵
Mn	–	–	–	–	–	−۸

FeCrCoNiMnTi، انتروپی اختلاط از J/mol.K ۱۳/۳۸ به J/mol.K ۱۴/۸۷ افزایش یافته است. بااین‌حال، رسیدن به محدوده قابل‌قبول انتروپی به تنهایی کافی نیست و سایر عوامل نیز باید در نظر گرفته شوند.

$$\Delta S_{mix} = -R\sum C_i \ln C_i \qquad (۲)$$

آنتالپی اختلاط[23] (ΔH_{mix}) ، گرمای آزادشده یا جذب‌شده در طول تشکیل آلیاژ است که توسط رابطه (۳) به‌دست می‌آید. در این معادله، ΔH_{AB}^{mix} اختلاط آنتالپی آلیاژ دوتایی است که در جدول (۳)، برای عناصر تشکیل‌دهنده آلیاژهای موردنظر با استفاده از مدل مدیما[24] مشخص شده است (۲۳). در HEA، آنتالپی مخلوط لازم برای رسیدن به محلول جامد باید در محدوده ۱۱- تا ۳/۲ کیلوژول بر مول باشد. بر اساس اطلاعات جدول (۲)، این مقدار با افزایش تیتانیوم در ترکیب شیمیایی، منفی‌تر شده است که ناشی از آنتالپی دوتایی بسیار منفی تیتانیوم و عناصر انتقالی است (جدول ۳). درنتیجه، پیش‌بینی می‌شود که فازهای بین‌فلزی حاوی تیتانیوم، نیکل و کبالت در آلیاژ FeCrCoNiMnTi تشکیل شود.

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i\neq j}^{n} 4\Delta H_{AB}^{mix} C_i C_j \qquad (۳)$$

عامل مشتق‌شده[25] (Ω) که شامل تأثیر ΔS_{mix} و ΔH_{mix} و همراه با

جدول ۴- ارتباط بین Ω و نوع فاز تشکیل‌دهنده در آلیاژ انتروپی بالا (۲۸)

Ω	δ	فاز
Ω>1.1	δ<3.6%	محلول جامد
1.1<Ω<10	3.6%<δ<6.6%	محلول جامد و ترکیبات بی‌فلزی
Ω>10	-	محلول جامد

در نظر گرفتن مقدار δ بیان می‌شود و از رابطه (۴) به‌دست می‌آید (۲۷). در این معادله T_m دمای ذوب آلیاژ است. با در نظر گرفتن عامل Ω در جدول (۲) و مقایسه با اطلاعات جدول (۴)، ملاحظه می‌شود که با افزودن تیتانیوم به آلیاژ FeCrCoNiMn، احتمال تشکیل ترکیبات بین‌فلزی وجود دارد.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} \quad (۴)$$

غلظت الکترون‌های ظرفیت (VEC) که نوع ساختار فازی محلول جامد را مشخص می‌نماید، بر اساس رابطه (۵) به‌دست می‌آید (۲۹). به‌صورتی‌که VEC < 6.87، دارای ساختار BCC، 6.87 < VEC < 8 ترکیبی از FCC و BCC و VEC ≥ 8 دارای ساختار FCC است. به عبارت دیگر، VEC بالا، منجر به نیروهای پیوند اتمی بیش‌تر می‌شود، به‌طوری‌که اتم‌ها تمایل دارند خود را در ساختار FCC قرار دهند که دارای تراکم اتمی بالاتری است (۲۹). طبق جدول (۲)، مشخص است با افزودن تیتانیوم عدد VEC در محدوده ۶/۶۸ الی ۸ قرار گرفته است و تشکیل فاز جزئی BCC در زمینه FCC را پیش‌بینی می‌کند.

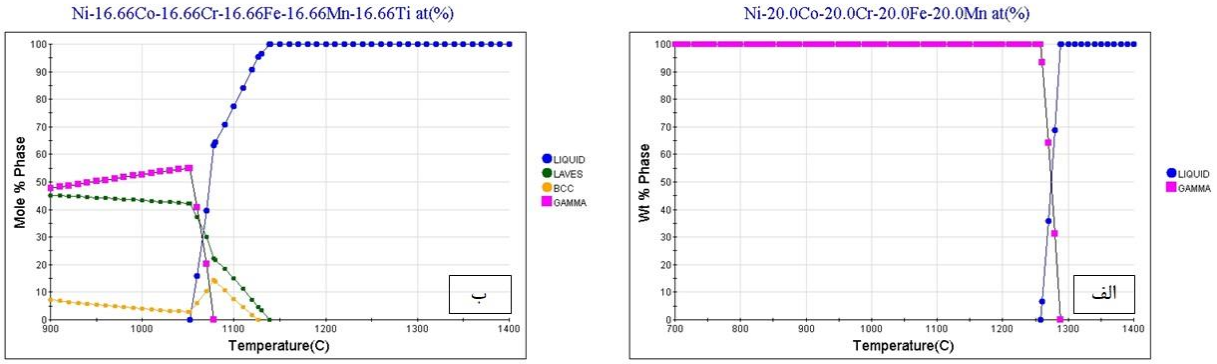
$$VEC = \sum C_i (VEC)_i \quad (۵)$$

بنابراین طبق روابط ترمودینامیکی، پیش‌بینی می‌شود که آلیاژ FeCrCoNiMn، دارای تک‌فاز FCC است. ولی در اثر افزودن تیتانیوم به ترکیب فوق به‌دلیل آنتالپی دوتایی بسیار منفی تیتانیوم با کبالت، نیکل و آهن و همچنین بررسی Ω، احتمال تشکیل ترکیبات بین‌فلزی وجود دارد. ترکیب بین‌فلزی که ایجاد می‌شود، لاوه نام دارد که دارای ترکیب شمیایی AB_2 است. علاوه بر این، با بررسی VEC مشخص شد که با افزودن تیتانیوم، امکان تشکیل BCC در زمینه FCC وجود دارد. جهت اطمینان بیش‌تر، توسط نرم‌افزار JMatPro فازها و ترکیب شیمیایی آن‌ها در آلیاژ FeCrcoNiMnTi شبیه‌سازی شده است.

شکل (۱-الف)، نتیجه شبیه‌سازی فازی مربوط به آلیاژ FeCrCoNiMn نشان داده شده است. در شروع، انجماد فاز FCC تشکیل می‌شود و در همه دماها به‌صورت تک فاز پایدار است. همان‌طور که در بخش قبل بررسی شد، پیش‌بینی می‌شود که با افزودن Ti به آلیاژ FeCrCoNiMn، فازهای ثانویه دیگر در ریزساختار ایجاد شود. در شکل (۱-ب)، مشخص است که با افزایش تیتانیوم به اندازه برابر با سایر عناصر تشکیل‌دهنده، فاز BCC و بین‌فلزی لاوه تشکیل شده است. علت تشکیل فاز بین‌فلزی لاوه، پیش‌تر توضیح داده شده است. تشکیل فاز BCC، ناشی از شعاع اتمی بسیار بزرگتر Ti نسبت به سایر عناصر است. حضور بیش‌ازحد تیتانیوم در آلیاژ به‌دلیل شعاع اتمی بزرگ‌تر آن نسب به عناصر واسطه، باعث می‌شود که کرنش شبکه شدیدی ایجاد نماید و درنتیجه سامانه در راستای کاهش انرژی خود، فاز BCC با تراکم اتمی کم‌تر از FCC را ایجاد کند. ترکیب شیمیایی هر فاز آلیاژ FeCrCoNiMnTi، تحت انجماد تعادلی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، در جدول (۵) مشخص شده است. فاز لاوه، دارای ترکیب شیمیایی $(Ni,Co,Fe)Ti_2$ است که در آن کبالت و آهن جایگزین نیکل شده است. همچنین واضح است که فاز BCC تشکیل‌شده، غنی از کروم و منگنز است.

۳-۲- بررسی فازی

در شکل (۲-الف)، تکامل فازی آلیاژ FeCrCoNiMn نشان داده شده است. در حالت مخلوط اولیه، قله‌های مربوط به هریک از عناصر دیده می‌شود. در ادامه با پنج ساعت آلیاژسازی مکانیکی، مجددا قله‌های عناصر مشخص است؛ ولی با این تفاوت که از شدت آن‌ها به طور جزئی کاسته شده است. به‌طورکلی، با افزایش



شکل ۱- نمودار درصد فاز بر حسب دما آلیاژ FeCrCONiMn

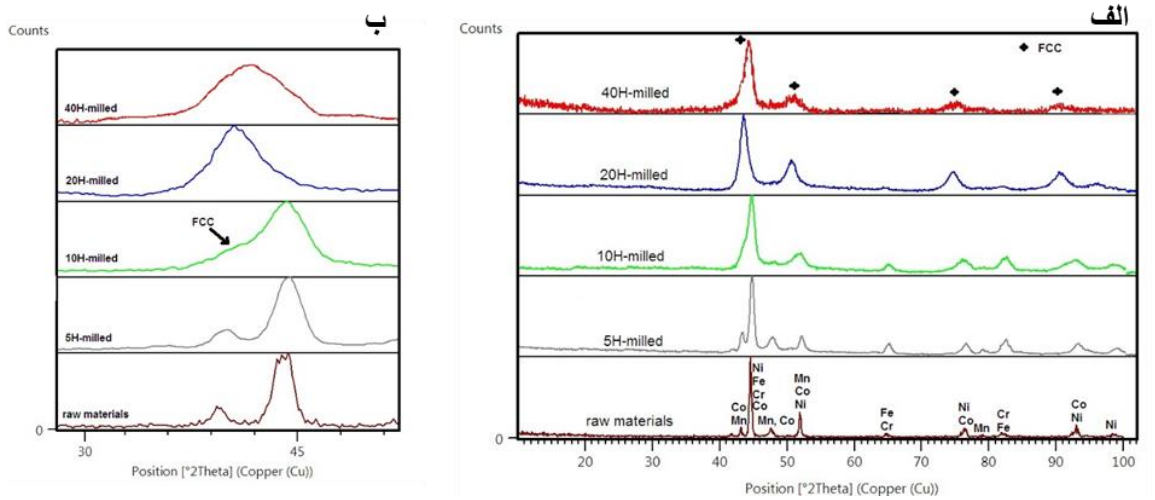
(الف) و FeCrCoNiMnTi (ب) بر اساس آنالیز ترمودینامکی نرم‌افزار JMatPro.

جدول ۵- ترکیب شیمیایی تعادلی فازها در آلیاژ FeCrCoNiMnTi براساس نرم‌افزار JMatPro در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد

فاز	عنصر (درصد وزنی)					
	آهن	کروم	کبالت	نیکل	منگنز	تیتانیوم
FCC (GAMMA)	۱۱/۷۲	۱۸/۰۷	۱۶/۲۲	۲۲/۶۴	۲۶/۱۱	۵/۲۴
Laves	۲۴/۲۸	۱۰/۳۶	۲۰/۷۱	۱۲/۹۳	۴/۳۰	۲۷/۴۲
BCC	۱۰/۵۳	۴۵/۴۶	۱۱/۳۷	۸/۱۴	۲۲/۶۸	۱/۸۲

زمان آلیاژسازی مکانیکی، از شدت قله‌ها کاسته‌شده که ناشی از ایجاد آلیاژ در مخلوط پودرها است (۲۳). زمانی‌که آلیاژسازی به ۲۰ ساعت می‌رسد، تقریبا قله‌ی اصلی عناصر ناپدید شده‌اند. علاوه‌براین، قله‌های مربوط به عنصر نیکل بعد از گذشت ۲۰ ساعت از آلیاژسازی مکانیکی شدیدا جابجا شده است. به عبارت دیگر، کبالت، آهن و کروم در شبکه نیکل حل و منجر به ایجاد یک جابجایی در قله‌های نیکل شده است که این انحلال تقریبا بعد از گذشت ۲۰ ساعت آلیاژسازی شروع شده است (۲۳). مشخص است که الگوهای پراش XRD هر یک از عناصر در مخلوط اولیه، به‌طور کامل در آلیاژسازی مکانیکی به مدت ۴۰ ساعت ناپدید شده و قله‌ها پهن شده‌اند. این موضوع، بیان‌گر ایجاد تک‌فاز نانوبلور FCC با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در آلیاژ است (۲۱). در شکل (۲-ب)، قسمتی از الگوی پراش XRD را با جزئیات بیش‌تر نشان می‌دهد؛ ملاحظه می‌شود که فاز FCC بعد از ۱۰ ساعت آسیاب جوانه زده است.

اندازه بلورک[۲۶]ها در طول آلیاژسازی مکانیکی، به کمک روش Profile Fit نرم‌افزار X`pert محاسبه شده که در جدول (۶) مشخص شده است. در این روش، نرم‌افزار می‌تواند اثر کرنش را حذف نماید و به صورت جداگانه گزارش کند. همچنین جهت ازبین‌بردن خطای دستگاه از الگوی XRD عنصر تک‌بلور[۲۷] استاندارد سیلیسیم استفاده شده است. اندازه بلورک، پس از زمان آلیاژسازی مکانیکی پنج ساعت نسبت به ۴۰ ساعت، از ۵۳~ نانومتر به ۱۴~ نانومتر رسیده است. به بیان دیگر، افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی منجر به کاهش شدید اندازه بلورک ناشی از تغییرشکل شدید شده است (۲۲). همچنین، اندازه بلورک بعد از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی ۱۶~ نانومتر و بعد از ۴۰ ساعت آلیاژسازی ۱۴~ نانومتر به‌دست آمده است که تغییر محسوسی نداشته است. ریزکرنش[۲۸]های شبکه پس از پنج ساعت آسیاب ۰/۶۱ درصد و بعداز ۴۰ ساعت به تقریباً دو درصد رسیده است که به‌دلیل افزایش مرزدانه و چگالی نابجایی[۲۹] است. ریزکرنش



شکل ۲- تکامل فاز تابعی از زمان آلیاژسازی مکانیکی در آلیاژ انتروپی بالا FeCrCoNiMn (الف) و قسمت بزرگ‌شده شدیدترین قله الگوی XRD (ب).

جدول ۶- اندازه بلورک در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی آلیاژ FeCrCoNiMn

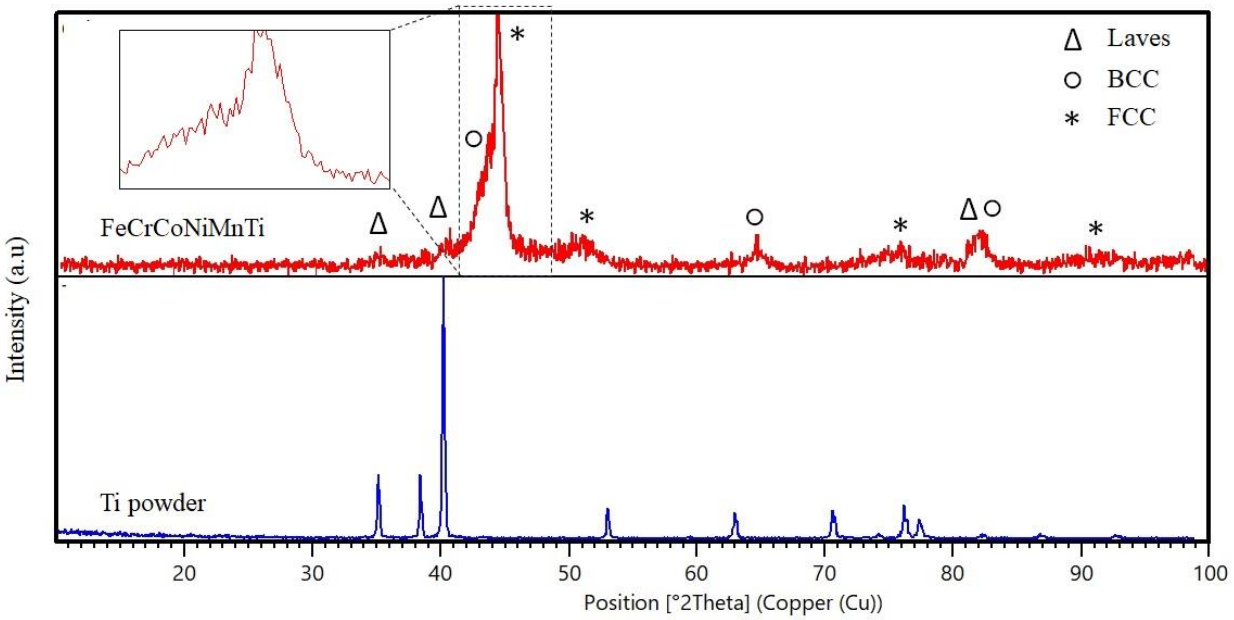
زمان آلیاژسازی مکانیکی (hr)	اندازه بلورک (nm)	پارامتر شبکه (Å)	ریزکرنش (٪)
۵	۵۰	۳/۵۱۴	۰/۶۱
۱۰	۲۰	۳/۵۲۸	۱/۷۶
۲۰	۱۶	۳/۵۸۱	۲/۰۳
۴۰	۱۴	۳/۸۵۱	۲/۰۷

نیز مانند اندازه بلورک، در زمان آلیاژسازی مکانیکی ۴۰ ساعت نسبت به ۲۰ ساعت تغییر محسوسی نداشته است؛ بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت یک تعادل بین شکست و جوش‌سرد در زمان آلیاژسازی مکانیکی ۴۰ ساعت ایجاد شده است. همچنین پارامتر شبکه از طریق رابطه (۶)، برای فاز FCC در زمان‌های مختلف آلیاژی‌سازی به‌دست آمد. بعد از ۱۰ ساعت آلیاژسازی، پارامتر شبکه برابر با ۳/۵۲۸ آنگستروم است که نزدیک به پارامتر شبکه[۳۰] نیکل یعنی برابر با ۳/۵۲۸ آنگستروم می‌باشد. بااین‌وجود، در زمان آلیاژسازی مکانیکی ۲۰ و ۴۰ ساعت پارامتر شبکه FCC از مقدار ۳/۵۸۱ آنگستروم به ۳/۸۵۱ آنگستروم افزایش یافته است که ناشی از حل‌شدن عناصری مانند آهن و کبالت در شبکه نیکل در طول آلیاژسازی مکانیکی است؛ بنابراین، شبکه نیکل منبسط می‌شود و پارامتر شبکه آن افزایش می‌یابد و درنتیجه قله‌های مربوطه به آن به سمت چپ میل می‌نماید (۲۵).

در شکل (۳)، الگوی XRD آلیاژ انتروپی بالا FeCrCoNiMn حاوی تیتانیوم، بعد از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، مشخص شده است. با مقایسه الگوی XRD در آلیاژ انتروپی بالا با عنصر خالص تیتانیوم، نتیجه گرفته می‌شود که تمامی قله‌های مربوط به عنصر تیتانیوم ناپدید شده که ناشی انحلال آن در آلیاژ است.

$$\frac{1}{d^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \qquad (۶)$$

ملاحظه می‌شود با افزودن تیتانیوم در آلیاژ FeCrCoNiMn ،از شدت قله‌های مربوط به فاز FCC کاسته و قله‌های فاز BCC ایجاد شده است. کاهش شدت قله‌های FCC با افزایش تیتانیوم، ناشی از کرنش شدید در شبکه FCC است. در جدول (۷)، تغییرات پارامتر شبکه هر دو فاز FCC و BCC نشان می‌دهد که پارامتر شبکه FCC بعد از افزودن تیتانیوم افزایش شدیدی داشته است. واضح است با افزایش Ti، اعوجاج شبکه شدیدتر می‌شود و درنتیجه، منجر به کاهش شدت و پهن‌شدن قله‌ها می‌شود. البته این کاهش شدت و پهن‌شدگی در قله‌های مربوط به صفحات غیرمتراکم مانند صفحه (۳۱۱)، تأثیر بیش‌تری داشته است. این



شکل ۳- الگوی XRD پودر تیتانیوم خالص و آلیاژ FeCrCoNiMnTi.

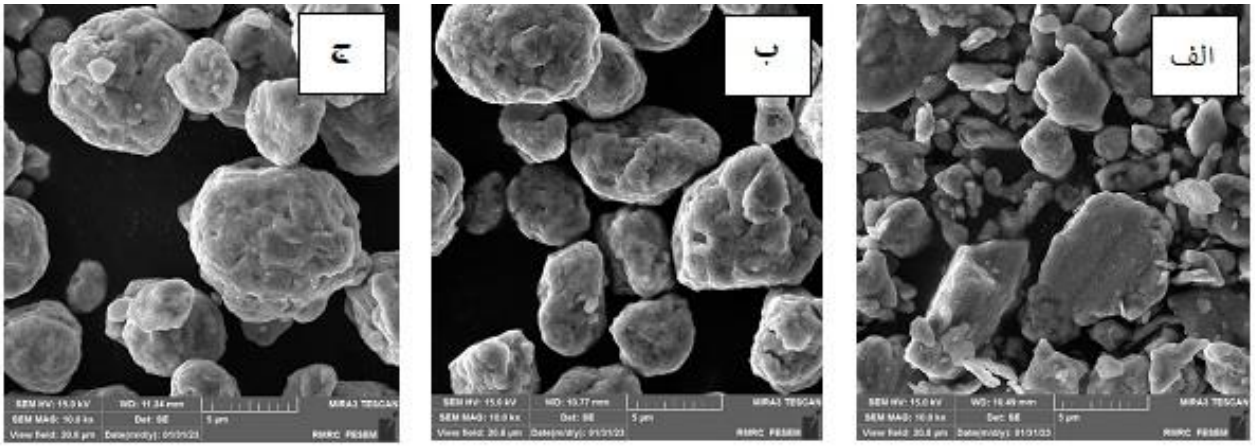
جدول ۷- ثابت شبکه فازهای تشکیل‌شده در آلیاژ FeCrCoNiMnTi

آلیاژ	ثابت شبکه (Å)	
	FCC	BCC
FeCrCoNiMn	۳/۵۸۱	–
FeCrCoNiMnTi	۳/۶۱۳	۲/۹۵۴

موضوع ناشی از آن است که چون تیتانیوم دارای شعاع اتمی بزرگی است، بنابراین سامانه جهت کاهش انرژی اعوجاج خود، ترجیح می‌دهد که تیتانیوم در صفحات غیرمتراکم قرار گیرند (۲۲). ازسوی‌دیگر، تیتانیوم یک عنصر تثبیت‌کننده فاز BCC است که تشکیل فاز FCC را مهار نموده است (۲۵). درنتیجه با افزودن تیتانیوم به دلیل اینکه این عنصر شعاع اتمی بسیار بزرگی دارد (جدول ۱)، تمایل به قرارگرفتن در شبکه BCC با تراکم اتمی کم‌تر نسبت به FCC دارد و فاز BCC را توسعه می‌دهد. همان‌طورکه مشخص است، با افزودن تیتانیوم فاز بین‌فلزی لاوه ($(Ni,/Co)Ti_2$) تشکیل شده است که علت تشکیل آن پیش‌ترتوضیح داده شده است (۱۸–۲۵). به‌طورکلی، مشاهده شد که نتایج تجربی با روابط پیش‌بینی‌کننده ترمودینامیکی فازهای تشکیل‌شونده و آنالیز توسط نرم‌افزار JMatPro مطابقت دارد.

۳-۳- بررسی مورفولوژی ذرات

شکل (۴-الف)، ریزنگار FESEM ترکیب پودر عناصر خالص قبل از آسیاب را نشان می‌دهد که ذرات درشت ورقه‌ای نرم در کنار ذرات ریز سخت قرار گرفته است. توزیع اندازه ذرات در این حالت یکنواخت نیست و از ذرات با اندازه تقریبی یک میکرومتر تا ۱۰ میکرومتر در این تصویر مشاهده می‌شود. در شکل (۴-ب و ج)، پودر انتروپی بالا $FeCrCoNiMnTi_x$ (x=0, x=1)، پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی در هر دو آلیاژ، ذرات در اثر تغییرشکل مومسان[۳۱]، کاملا کارسخت شده‌اند که منجر به ایجاد ذرات کروی و ریز شده است. با اضافه‌نمودن تیتانیوم به آلیاژ، به‌دلیل اینکه آلیاژ تردتر می‌شود و شکست نسبت به جوش‌سرد در فرایند آلیاژسازی مکانیکی غالب می‌شود،



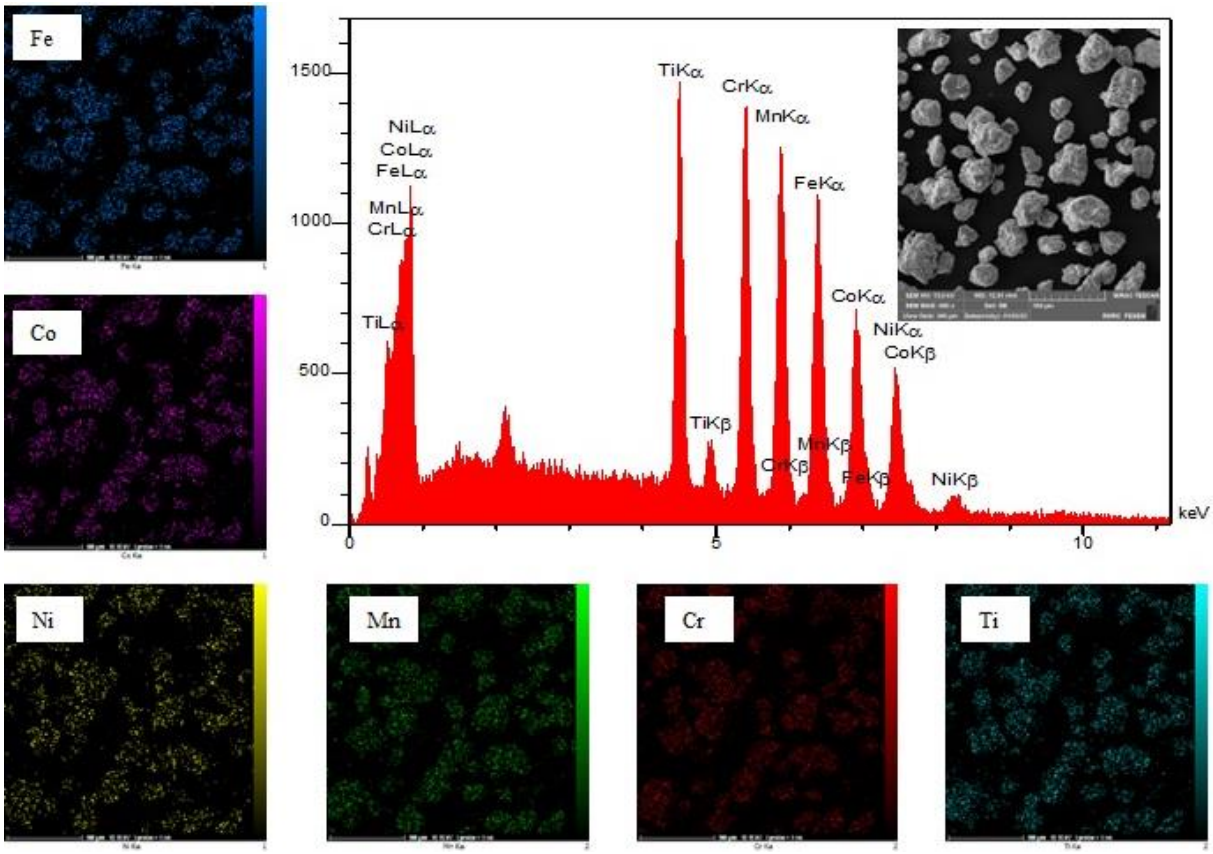
شکل ۴- ریزنگار FESEM مخلوط اولیه قبل از آسیاب (الف)، بعد از آلیاژسازی مکانیکی FeCrCoNiMn (ب) و بعد از آلیاژسازی مکانیکی FeCrCoNiMnTi (ج).

جدول ۸- مقایسه درصد وزنی آلیاژ FeCrCoNiMnTi در دو شرایط تئوری و نتیجه آنالیز EDS

شرایط	Fe	Cr	Co	Ni	Mn	Ti
ترکیب شیمیایی اسمی	۱۷/۰۱	۱۵/۸۴	۱۷/۹۵	۱۷/۸۷	۱۶/۷۳	۱۴/۵۸
EDS	۱۸/۳۰	۱۶/۲۵	۱۷/۱۲	۱۸/۱۲	۱۵/۴۷	۱۳/۵۰

انتظار می‌رود ذرات ریزتر شوند. همچنین مشخص است که با افزودن تیتانیوم، لبه‌های ذرات تقریبا صاف شده و ترک‌ها در پودر افزایش یافته است و به‌دلیل افزایش سختی، ذرات کروی‌تر شده‌اند. بااین‌حال، پس از آسیاب در هر دو حالت با حضور تیتانیوم و بدون آن، توزیع ذرات یکنواخت‌تر شده است و اندازه متوسط بیش‌ترین قطر ذرات در پودر FeCrCoNiMn دارای اندازه تقریبا شش میکرومتر و در پودر FeCrCoNiMnTi حدودا چهار میکرومتر به‌دست آمده است.

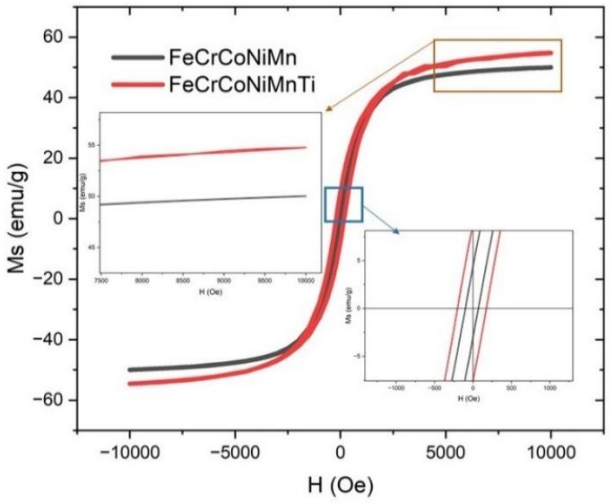
در شکل (۵)، تصویر FESEM همراه با آنالیز EDS و نقشه‌برداری عنصری از پودر FeCrCoNiMnTi مشخص شده است. با مقایسه ترکیب شیمیایی اسمی آلیاژ FeCrCoNiMnTi با آنالیز EDS (جدول ۸)، نتیجه گرفته می‌شود که ترکیب شیمیایی پودر نزدیک به ترکیب اسمی است و ناخالصی به پودر اضافه نشده است. همچنین با مشاهده تصاویر آنالیز عنصری از پودر، می‌توان نتیجه گرفت که عناصر آلیاژی به‌طور یکنواخت در ذرات پودر توزیع شده است. به عبارت دیگر، در طول فرایند آلیاژسازی مکانیکی، پودرهای عناصر مختلف تحت جوش‌سرد و شکست پیاپی در اثر برخورد پرانرژی گلوله‌ها قرار گرفته‌اند که نتیجه آن، ایجاد ذرات با توزیع یکنواخت و همگن از عناصر هستند. بررسی‌های XRD صورت گرفته، نشان می‌دهد که در زمان آلیاژسازی ۴۰ ساعت محلول جامد، ایجاد شده است. به بیان دیگر، در این زمان آلیاژسازی با انجام جوش‌سرد و شکست پیاپی، به‌خوبی ذرات در مقیاس اتمی در پودر توزیع شده است. درنتیجه، در اثر این تغییرشکل‌های مومسان شدید پس از ۴۰ ساعت و تشکیل ساختار لایه‌ای، عیوب بلوری فراوانی ایجاد می‌شود و نفوذ افزایش می‌یابد. حضور عیوب بلوری، به‌خصوص مرزدانه‌ها و نابجایی‌ها، به‌صورت تجربی ثابت شده است که بسامد جهش برای اتم‌هایی که در امتداد این عیوب مهاجرت می‌کنند، از بسامد جهش برای نفوذ در شبکه بسیار بیش‌تر است. از سوی دیگر، افزایش دمای نقطه‌ای در اثر اصطکاک بین گلوله‌ها، بدنه و ذرات، نفوذ افزایش و در نهایت به آلیاژی‌شدن ترکیب کمک می‌نماید.



شکل ۵- ریزساختار FESEM با نقشه توزیع عنصری و EDS پودر FeCrCoNiMnTi.

۳-۴- بررسی رفتار مغناطیسی

منحنی پسماند مغناطیسی[۳۲] آلیاژ $FeCrCoNiMnTi_x$ (x=0, x=1)، بعد از ۴۰ ساعت آسیاب در شکل (۶) نشان داده شده است. از منحنی پسماند مشخص است که در همه نمونه‌ها خاصیت مغناطیسی فرومغناطیس حاکم است. در آلیاژ FeCrCoNiMn، مقادر مغناطش اشباع (Ms) و نیروی وادارندگی (Hc)، به‌ترتیب ۵۰ amu/g و ۱۰۰ Oe به‌دست آمده است. با افزودن مقدار تیتانیوم برابر با سایر عناصر تشکیل‌دهنده، مغناطش اشباع و نیروی وادارندگی، افزایش و به‌ترتیب به مقدار ۵۵ emu/g و ۲۰۰ Oe رسیده است. همان‌طور که در نتایج XRD و پیش‌بینی فازی ملاحظه شد در x=1.00، فاز BCC تشکیل می‌شود که این فاز، برهم‌کنش تبادلی[۳۴] عناصر فرومغناطیس در آلیاژ نظیر Fe و Co بیش‌تر از FCC است و درنتیجه، افزودن تیتانیوم پارامغناطیس[۳۳] منجر به کاهش مغناطیش اشباع در آلیاژ نشده است.



شکل ۶- منحنی مغناطش بر حسب میدانی اعمالی در دمای محیط برای آلیاژهای FeCrCoNiMnTix (x=0, x=1).

نیروی وادارندگی، به موانع موجود جلوی حرکت دیواره حوزه‌های مغناطیسی[۳۵] و ساختار فازی آلیاژ ارتباط دارد و

هرچقدر این موانع بیش‌تر باشد، درنتیجه نیروی وادارندگی افزایش می‌یابد (۶). با بررسی روابط ترمودینامیکی و شبیه‌سازی و همچنین نتایج تجربی XRD، مشخص شد که در آلیاژ FeCrCoNiMnTi، فازهای BCC، FCC و بین‌فلزی لاوه تشکیل شده است. حضور این فازها و افزایش مرزهای فازی در این آلیاژ نسبت به FeCrCoNiMn، منجر به ایجاد عوامل قفل‌کننده حرکت دیواره حوزه‌های مغناطیسی می‌شود و به همین جهت نیروی وادارندگی افزایش یافته است (۳۰). همچنین وجود فاز غیرمغناطیسی بین‌فلزی لاوه، مانع قابل‌توجهی بر سر مسیر حرکت دیواره حوزه‌های مغناطیسی محسوب می‌شود. با این وجود بررسی XRD آلیاژ FeCrCoNiMnTi، نشان داد که فاز BCC در زمینه FCC غنی از نیکل، تشکیل شده است؛ بنابراین، با توجه به این‌که برهم‌کنش تبادلی جفت عناصر فرومغناطیس Fe-Fe، Fe-Co و Co-Co بسیار بیش‌تر از Fe-Ni است، درنتیجه گشتاور مغناطیسی عناصر در فاز BCC با مقدار نیکل کم (جدول ۵)، بیش‌تر از FCC است. درنتیجه، این موضوع علاوه‌بر این‌که باعث‌شده که مغناطش اشباع زیاد شود، مانع از افزایش چشم‌گیر نیروی وادارندگی شده است.

۴- نتیجه‌گیری

جمع‌بندی نتایج حاصل از این پژوهش شامل موارد زیر می‌باشد:

۱. با بررسی عوامل ترمودینامیکی پیش‌بینی‌کننده فازهای تشکیل‌شونده در آلیاژهای انتروپی بالا که مهم‌ترین آن‌ها شامل انتروپی مخلوط، آنتالپی مخلوط، اختلاف شعاع اتمی، عامل مشتق‌شده و غلظت الکترون‌های ظرفیت است، پیش‌بینی می‌شود که افزودن تیتانیوم به آلیاژ FeCrCoNiMn منجر به ایجاد ترکیب فازهای BCC، FCC و لاوه در ساختار می‌شود.

۲. نتایج XRD نشان می‌دهد که در سنتز آلیاژ FeCrCoNiMn، با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی از پنج ساعت تا ۴۰ ساعت، پارامتر شبکه، اندازه بلور و مقدار کرنش در آن به ترتیب از Å ۳/۵۱۴ به ۳/۸۵۱، nm ۵۰ به ۱۴ و ۰/۶۱ به ۲/۰۷ درصد تغییر یافته است و در نهایت پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی تک‌فاز FCC تشکیل شده است.

۳. افزودن تیتانیوم به آلیاژ FeCrCoNiMn، منجر به تشکیل فاز BCC و FCC شده است و علاوه‌برآن، فاز بین‌فلزی لاوه نیز تشکیل شده است که با نتایج پیش‌بینی ترمودینامیکی و شبیه‌سازی JMatPro مطابقت دارد.

۴. با بررسی منحنی پسماند مغناطیسی آلیاژ انتروپی بالا $FeCrCONiMnTi_x$، نتیجه گرفته شد که با افزودن تیتانیوم، مقدار نیروی وادارندگی از Oe ۱۰۰ به Oe ۲۰۰ افزایش یافته است که ناشی از تشکیل فاز غیرمغناطیسی لاوه و زیادشدن مرزهای بین‌فازی که مانع حرکت حوزه‌های مغناطیسی است. همچنین مغناطش اشباع، ابتدا در x=0 از emu/g ۵۰ تا حدود emu/g ۵۵ افزایش یافته است و باوجود اضافه‌شدن عنصر پارامغناطیس تیتانیوم، مغناطش اشباع کم نشده است که ناشی از تشکیل فاز BCC و شدیدترشدن برهم‌کنش تبادلی بین عناصر فرومغناطیس Fe و Co در فاز BCC نسبت به FCC است.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان از حمایت و همکاری مسئولین و پرسنل محترم دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی مالک اشتر شاهین‌شهر اصفهان قدردانی می‌کنند.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذان دارند هیچ نوع تضاد منافعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

سهم نویسندگان

محسن علی‌زاده: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، جمع‌آوری داده‌ها، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، نوشتن مقاله.
سعیدرضا بخشی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمائی پروژه.
محمدرضا دهنوی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر

داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمائی پروژه.

غلامحسین برهانی: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، تحلیل و تفسیر

داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج، مدیریت منابع، راهنمائی پروژه

واژه‌نامه

1. soft magnetic
2. multi-principal metal alloy (MPMA)
3. high entropy alloy (HEA)
4. lattice distortion
5. sluggish diffusion
6. cocktail effect
7. spark plasma sintering (SPS)
8. intermetallic
9. Laves
10. ferrite
11. saturation magnetization
12. annealing heat treatment
13. coercivity
14. X-ray diffraction (XRD)
15. valence electron concentration (VEC)
16. planetary ball mill
17. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
18. vibrating sample magnetometer (VSM)
19. Hume-Rothery
20. atomic size difference
21. mixing entropy
22. configuration entropy
23. mixing enthalpy
24. Medima
25. derived parameter
26. crystallite size
27. single crystal
28. lattice strain
29. dislocation
30. lattice parameter
31. plastic deformation
32. magnetic hysterics loop
33. paramagnetic
34. exchange interaction
35. domain wall

مراجع

1. Liu WH, Lu ZP, He JY, Luan JH, Wang ZJ, Liu B, et al. Ductile $CoCrFeNiMo_x$ high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases. Acta Mater. 2016;116:332-342. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.063
2. Thurston KV, Gludovatz B, Hohenwarter A, Laplanche G, George EP, Ritchie RO. Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi. Intermetallics 2017;88:65-75. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.009
3. Li P, Wang A, Liu C. A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties. J Alloys Compd. 2017;694:55-60. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.186
4. Borkar T, Chaudhary V, Gwalani B, Choudhuri D, Mikler CV, Soni V, et al. A Combinatorial Approach for Assessing the Magnetic Properties of High Entropy Alloys: Role of Cr in $AlCo_xCr_{1-x}FeNi$. Adv Eng Mater. 2017;19(8):1700048. https://doi.org/10.1002/adem.201700048
5. Senkov O, Miller J, Miracle D, Woodward C. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. Nat Commun. 2015; 6:6529. https://doi.org/10.1038/ncomms7529
6. Li P, Wang A, Liu CT. Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of $FeCoNi(MnAl)_x$ high entropy alloys. Intermetallics 2017;87:21-26. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.04.007
7. Zhang M, Li R, Yuan T, Feng X, Li L, Xie S, et al. Densification and properties of B_4C-based ceramics with CrMnFeCoNi high entropy alloy as a sintering aid by spark plasma sintering. Powder Technol. 2023;343:58-67. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.11.005
8. Liu C, Peng W, Jiang CS, Guo H, Tao J, Deng X, et al. Composition and phase structure dependence of mechanical and magnetic properties for $AlCoCuFeNi_x$ high entropy alloys. J Mater Sci. 2018;35(6):1175-1183. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.12.014
9. Poletti MG, Fiore G, Gili F, Mangherini D, Battezzati L. Development of a new high entropy alloy for wear resistance: $FeCoCrNiW_{0.3}$ and $FeCoCrNiW_{0.3}$+5 at.% of C. Mater Des. 2017;115:247-254. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.027
10. Nene SS, Frank M, Liu K, Sinha S, Mishra RS, Mcwilliams BA, et al. Corrosion-resistant high entropy alloy with high strength and ductility. Scr Mater. 2019;166:168-172. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.03.028
11. Cantor B, Chang I, Knight P, Vincent A. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Sci Eng A. 2004;375-

377:213-218.
https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
12. Laurent-Brocq M, Akhatova A, Perriere L, Chebini S, Sauvage X, Leroy E. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy. Acta Mater. 2015;88:355-365.
https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.01.068
13. Chen Y, Liu W, Wang H, Xie J, Zhang T, Yin L, et al. Effect of Ti Content on the Microstructure and Properties of $CoCrFeNiMnTi_x$ High Entropy Alloy. Entropy 2022;24(2):241-251.
https://doi.org/10.3390/e24020241
14. Cui P, Ma Y, Zhang L, Zhang M, Fan J, Dong W, et al. Effect of Ti on microstructures and mechanical properties of high entropy alloys based on CoFeMnNi system. Mater Sci Eng A, 2018;737:198-204. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.09.050
15. Gali A, George EP. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. Intermetallics 2013;39:74-78. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.03.018
16. Gludovatz B, Hohenwarter A, Catoor D, Chang EH, George EP, Ritchie RO. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. Science 2014;345(6201):1153-1158.
http://doi.org/10.1126/science.1254581
17. Liu Y, Wang J, Fang Q, Liu B, Wu Y, Chen S. Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder. Intermetallics 2016;68:16-22.
http://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2015.08.012
18. Wang X, Liu Q, Huang Y, Xie L, Xu Q, Zhao T. Effect of Ti Content on the Microstructure and Corrosion Resistance of $CoCrFeNiTi_x$ High Entropy Alloys Prepared by Laser Cladding. Mater. 2020;13(10): 2209. https://doi.org/10.3390/ma13102209
19. Mishra RK, Shahi RR. Effect of Annealing on Phase formation and their Correlation with Magnetic Characteristics of TiFeNiCrCo HEA. Mater Today Proc. 2019;18(3):1422-1429.
https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.610
20. Mishra RK, Shahi RR. Novel $Co_{35}Cr_5Fe_{20}Ni_{20}Ti_{20}$ high entropy alloy for high magnetization and low coercivity. J Magn Magn Mater. 2019;484:83-87. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.03.129
21. Miracle DB, Senkov ON A critical review of high entropy alloys and related concepts Acta Mater. 2017; 122:448-511.
https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081
22. Cai Z, Jin G, Cui X, Li Y, Fan Y, Song J. Experimental and simulated data about microstructure and phase composition of a NiCrCoTiV high-entropy alloy prepared by vacuum hot-pressing sintering. Vacuum. 2016;124:5-10.
http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.11.007
23. Ji W, Wang W, Wang H, Zhang J, Wang Y, Zhang F, et al. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. Intermetallics 2015;56:24-27.
http://doi.org/10.1016/j.intermet.2014.08.008
24. Li Z, Bai G, Liu X, Bandaru S, Wu Z, Zhang X, et al. Tuning phase constitution and magnetic properties by composition in FeCoNiAlMn high-entropy alloys.J Alloys Compd. 2020;845:156204.
https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156204
25. Xu XD, Guo S, Nieh TG, Liu CT, Hirata A, Chen MW. Effects of mixing enthalpy and cooling rate on phase formation of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloys. Mater. 2019;6:100292.
http://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100292
26. Lee SY, Byeon S, Kim HS, Jin H, Lee S. Deep learning-based phase prediction of high-entropy alloys: Optimization, generation, and explanation. Mater Des. 2021;19:109260.
http://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109260
27. Tang Z, Gao MC, Diao H, Yang T, Liu J, Zuo T, et al. Aluminum Alloying Effects on Lattice Types, Microstructures, and Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys Systems. JOM. 2013;65:1848-1858.
http://doi.org/10.1007/s11837-013-0776-z
28. Cai Z, Jin G, Cui X, Li Y, Fan Y, Song J. Experimental and simulated data about microstructure and phase composition of a NiCrCoTiV high-entropy alloy prepared by vacuum hot-pressing sintering. Vacuum 2016;124:5-10.
http://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.11.007
29. Yang X, Zhou Y, Zhu R, Xi S, He C, Wu H, et al. A Novel, Amorphous, Non-equiatomic FeCrAlCuNiSi High-Entropy Alloy with Exceptional Corrosion Resistance and Mechanical Properties. Acta Metall Sin (Engl Lett). 2020;33:1057-1063.
http://doi.org/10.1007/s40195-019-00977-1
30. Zhang Y, Zuo TT, Cheng YQ, Liaw PK. High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability. Sci Rep. 2013;3:455.
http://doi.org/10.1038/srep01455