

تأثیر افزودن عناصر شبه فلزی بور و سیلیسیم بر خواص ساختاری و مغناطیسی آلیاژ آنتروپی

بالای AlCoCrMnNi

خشایار زمانی*، مجید طاووسی و علی قاسمی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، 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 $\text{AlCoCrMnNiX}(X=\text{B, Si})$ توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، دستگاه پراش سنج پرتو ایکس، دستگاه گرماسنجی افتراقی و دستگاه مغناطومتر ارتعاشی دنبال شد. ابتدا، عناصر سازنده آلیاژهای $\text{AlCoCrMnNiX}(X=\text{B, Si})$ به مدت ده ساعت تحت فرایند مخلوط سازی قرار گرفتند. نتایج آزمون پراش سنجی پرتو ایکس عدم تشکیل محلول جامد در آلیاژهای نام برده را نشان داد. در ادامه، آلیاژها در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ده ساعت تحت عملیات آنیل قرار گرفتند. نتایج آزمون پراش سنجی پرتو ایکس نشان داد در آلیاژهای AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNiB محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC) تشکیل شد و در آلیاژهای AlCoCrMnNiSi و AlCoCrMnNiSiB در کنار محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC)، ترکیبهای بین فلزی Ni_2Si و Cr_2Si_3 نیز تشکیل شد. ارزیابی مغناطیسی آلیاژها نشان داد با تشکیل محلول جامد در آلیاژ AlCoCrMnNi خواص نرم مغناطیسی بهبود می یابد به طوری که مغناطش اشباع از ۴۰/۲۲ به ۶۴/۴۶ emu/g و میدان وادارندگی از ۱۸۱/۴۳ به ۱۴/۰۹ Oe می رسد.

واژه های کلیدی: آلیاژ آنتروپی بالا، $\text{AlCoCrMnNiX}(X=\text{B, Si})$ ، 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. Tavooosi 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 $\text{AlCoCrMnNiX}(X=\text{B, Si})$ 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 $\text{AlCoCrMnNiX}(X=\text{B, Si})$ alloys were mixed for 10 hours. XRD

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: 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.

فهرست علائم

ساختار مکعبی وجوه مرکزدار	FCC	ساختار هگزاگونال فشرده	HCP
ساختار الماسی	DC	ساختار مکعبی مرکز پر	BCC
ساختار رومبوهدرال	Rohmbohedral	تتا	θ
تغییرات آنتروپی اختلاط	ΔS_{mix}	تغییرات آنتالپی اختلاط	ΔH_{mix}
پارامتر اختلاف اندازه اتمی عنصر	δ	تغییرات انرژی آزاد گیبس	ΔG
پارامتر شبکه	a	غلظت الکترون‌های ظرفیتی	Valance Electron Concentration (VEC)
مغناطش اشباع	M_s	میدان وادارندگی	H_c
ای.ام.یو. بر گرم	emu/g	اورستد	Oe
مغناطش اشباع	M_s	میدان وادارندگی	H_c
دمای ذوب	T_m	ثابت ناهمسانگردی	K_1
دمای کوری	T_c	اندازه دانه	D

۱- مقدمه

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 CoCrFeNiTiAl_x را بررسی کردند. آنها دریافتند، افزودن این عنصر در سیستم آلیاژی باعث پایداری فاز BCC شده و افزایش درصد این عنصر، خواص مکانیکی را بهبود می‌بخشد [۹]. در پژوهشی دیگر، لیو و همکاران [۱۰] ریزساختار و خواص آلیاژهای آنتروپی بالای داده شد که عنصر سیلیسیم باعث ناپایداری فاز محلول جامد FCC شده و اعوجاج شبکه موجب تبدیل فاز FCC به BCC می‌شود [۱۰]. ژو و همکاران [۱۱] نیز در سال ۲۰۱۴، تأثیر

در سال ۲۰۰۴ میلادی، آلیاژهایی چندجزئی حاوی نسبت‌های مولی مساوی یا نزدیک به هم از عنصر سازنده تحت عنوان آلیاژهای آنتروپی بالا^۱ توسط یه و همکاران [۱] به دنیای علم معرفی شد. آلیاژهای آنتروپی بالا به‌عنوان آلیاژهای محلول جامد دارای حداقل پنج عنصر اصلی با درصدهای اتمی تقریباً مساوی در محدوده ۵ تا ۳۵ درصد تعریف می‌شوند [۲ و ۳]. تشکیل محلول جامد با ساختار مکعبی وجوه مرکزدار (FCC) در این آلیاژها موجب استحکام پایین و شکل‌پذیری بالا می‌شود. این درحالی است که محلول جامد با ساختار مکعبی مرکز پر (BCC) موجب افزایش استحکام، کاهش شکل‌پذیری و بهبود خواص مغناطیسی و الکتریکی نسبت به آلیاژ با ساختار FCC می‌شود. بنابراین آلیاژهایی که دارای ساختار FCC+BCC هستند، خواص مکانیکی و مغناطیسی مطلوبی دارند [۴-۸].

جامد تشکیل شد [۱۹]. همچنین در پژوهشی دیگر توسط چن و همکاران [۲۰] تأثیر مدت‌زمان آلیاژ آنتروپی بالای $\text{FeNiCrCo}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ 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 می‌شود. 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 ۹۹/۸ 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 پودری AlCoCrMnNiSi ، AlCoCrMnNiB ، AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNiSiB با نسبت وزنی برابر به مدت ۱۰ ساعت با سرعت چرخش ۴۰۰ دور در دقیقه و نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ مخلوط‌سازی شدند. برای انجام عملیات مخلوط‌سازی پودرها از محفظه‌ای به جنس فولاد زنگ‌نزن (۳۱۶L) با حجم ۲۲۰ میلی‌لیتر و گلوله‌هایی از جنس فولاد کروم سخت با قطر هشت میلی‌متر استفاده شد.

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

اضافه کردن همزمان عناصر آلومینیوم و سیلیسیم بر خواص آلیاژ CoFeNi را بررسی کردند. آنها با مقایسه منحنی‌های تنش کرنش نمونه‌ها دریافتند، افزودن سیلیسیم باعث ترد شدن ساختار و افزودن آلومینیوم موجب بهبودی خواص مکانیکی آلیاژ می‌شود [۱۱]. در پژوهشی دیگر نیز مشاهده شد که افزودن همزمان دو عنصر منیزیم و سیلیسیم به آلیاژ می‌تواند خواص مغناطیسی آلیاژ را تحت تأثیر قرار دهد و مغناطش اشباع آلیاژ را از 125 emu/g به 266 emu/g و میدان وادارندگی را از 46 Oe به 58 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 1 Oe می‌شود [۱۳-۱۵]. حضور عنصر بور به دلیل 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 در نتیجه افزایش استحکام می‌شود [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 مسیر 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^۳، بهینه‌ترین زمان آسیاکاری را تعیین کردند [۱۸]. در پژوهشی 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

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^۸ (VSM) مدل کوپرمگنت با حداکثر میدان اعمالی ۱۰ kOe و گام ۱۰ Oe در دمای اتاق ارزیابی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی فازی آلیاژهای AlCoCrMnNiX (X=B, Si)

به‌طور کلی، تشکیل فاز محلول جامد ساده در یک سیستم 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 $7 \leq \Delta H_{mix} \leq 23$ - کیلوژول بر مول، $6/6 \leq \delta \leq 1/1$ درصد، و $19/5 \leq \Delta S_{mix} \leq 11$ ژول بر کلین بر مول است [۲، ۲۲، ۲۳].

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

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (3)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n C_i \ln C_i \quad (4)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} C_i C_j \quad (5)$$

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

در این روابط، C_i و C_j درصد اتمی جزء i ام و j ام، T_m دمای ذوب متوسط آلیاژ n جزئی، $T_i(i)$ دمای ذوب جزء i ام، r_i شعاع اتمی جزء i ام، \bar{r} شعاع اتمی متوسط، R ثابت جهانی گازها، Ω_{ij} پارامتر برهم‌کنش محلول با قاعده بین عناصر i ام و j ام و ΔH_{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 ($X=B, Si$) در جدول (۲) ارائه شده است. محاسبات حاکی از امکانپذیری تشکیل محلول جامد در آلیاژهای مورد بحث است.

گداخته (فشار ۱۰^{-۳} پاسکال) کپسوله شدند. در ادامه، پودرها به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرایند آنیل قرار گرفتند. در ادامه، پودرها بر اساس نتایج آزمون گرماسنجی افتراقی آلیاژ پایه AlCoCrMnNi به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 /PG ساخت شرکت NETZSCH کشور آلمان، انجام شد. محدوده دمایی قابل بررسی توسط این دستگاه صفر تا ۱۲۲۰ درجه سانتی‌گراد بوده و امکان انجام آزمایش در نرخ گرمایش ۵ تا ۳۲ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه وجود دارد.

به‌منظور مطالعات فازی پودرهای تهیه شده از آزمون پراش‌سنجی پرتو ایکس با استفاده از یک دستگاه پراش‌سنج پرتو ایکس دستگاه مدل PW3710 ساخت شرکت فیلیپس تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۰/۰۵ آمپر کمک گرفته شد. در این روش از پرتو تک‌فام $CuK\alpha$ با طول موج ۱/۵۴۰۴ آنگستروم و فیلتر نیکلی استفاده شده و زاویه پراش (2 θ) در محدوده ۱۰ تا ۹۰ درجه انتخاب شد. نتایج به‌دست آمده از این آزمون با استفاده از نرم‌افزار اکسپرت^۴ و از مقایسه با کارت استاندارد فازها تجزیه و تحلیل شد. برای تعیین اندازه بلورک ذرات پودری به‌کمک الگوی پراش پرتو ایکس، از رابطه شرر (۱) استفاده شد. در این رابطه k مقدار ثابت و برابر با ۰/۸۹، λ طول موج پرتو ایکس، β عرض قله پراش در نصف شدت ماکزیم آن، θ زاویه پراش برحسب درجه و t اندازه بلورک برحسب نانومتر است [۲۱].

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

برای بررسی‌های مورفولوژیکی نمونه‌های 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

جدول ۱- خواص فیزیکی عناصر موجود در آلیاژهای $AlCoCrMnNiX$ ($X= B, Si$) [۲۹ و ۳۰]

عنصر	ساختار	VEC	الکترونگاتیویته	شعاع اتمی (آنگستروم)	عدد اتمی	T_m (کلوین)	نوع مغناطیسی
Co	HCP	۹	۱/۸۸	۱/۲۵	۲۷	۱۷۶۸	فرومغناطیس
Ni	FCC	۱۰	۱/۹۱	۱/۲۴	۲۸	۱۷۲۸	فرومغناطیس
Cr	BCC	۶	۱/۶۶	۱/۲۸	۲۴	۲۱۸۰	آنتی فرومغناطیس
Mn	BCC	۲	۱/۵۵	۱/۲۷	۱۲	۱۵۱۹	پارامغناطیس
Al	FCC	۳	۱/۶۱	۱/۴۳	۱۳	۹۳۳/۳	پارامغناطیس
Si	DC	۴	۱/۹	۱/۳۵	۱۴	۱۶۸۷	دیامغناطیس
B	Rohmbohedral	۳	۲/۰۴	۰/۹	۵	۲۳۴۹	دیامغناطیس

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

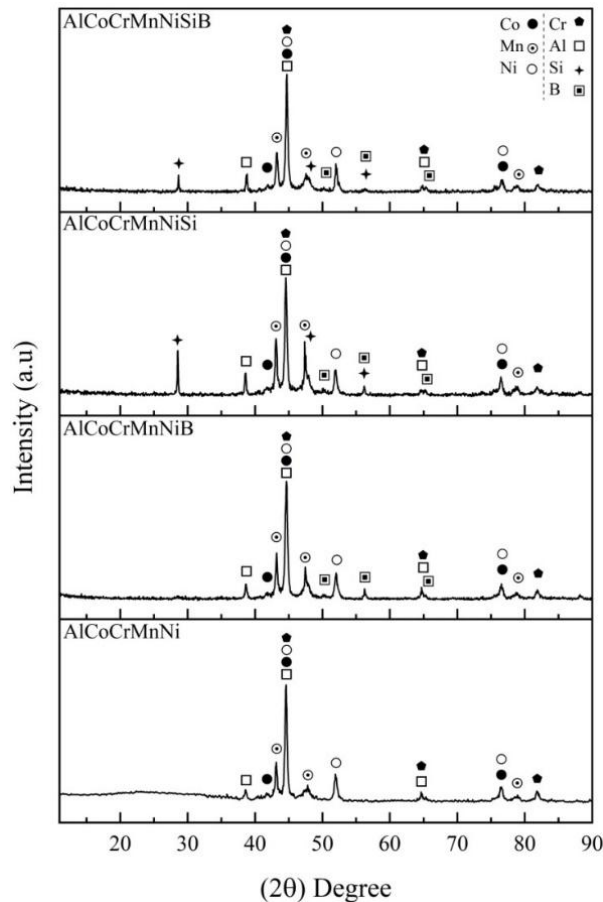
آلیاژ	δ (درصد)	ΔH_{mix} (کیلوژول بر مول)	ΔS_{mix} (ژول بر مول کلوین)	T_m (کلوین)	Ω	ΔG_{298} (کیلوژول بر مول)
CoNiMnCrAl	۵/۳۶	-۱۱/۲۸	۱۳/۳۸	۱۶۲۵/۶۶	۱/۹۲	-۵۱/۱۵۲
AlCoCrMnNiB	۵/۱۱	-۱۹/۲۳	۱۴/۹	۱۷۴۶/۲۱	۱/۴۳	-۶۳/۶۳۲
AlCoCrMnNiSi	۵/۵	-۳۰/۱۱	۱۴/۹	۱۶۳۵/۸۸	۱/۶۳	-۷۴/۵۱۲
AlCoCrMnNiSiB	۵/۲۸	-۳۲/۳۳	۱۶/۱۸	۱۷۳۷/۷۵	۱/۲۴	-۸۰/۵۴۶

به عبارت دیگر نیرو محرکه ترمودینامیکی برای تشکیل محلول جامد در این آلیاژها وجود دارد. البته تنها با استناد به اطلاعات تئوریک ترمودینامیکی نمی توان به طور قطع درباره تشکیل و یا عدم تشکیل محلول جامد در یک آلیاژ اظهار نظر کرد و ضروری است با انجام فرایند مخلوط سازی 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 مخلوط سازی به مدت ۱۰ ساعت را نشان می دهد. بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نشان می دهد که در ۱۰ ساعت مخلوط سازی، محلول جامد تشکیل نشده است و تنها قله های پراش مربوط به عناصر خالص قابل رؤیت است. به منظور بررسی مورفولوژی ذرات پودری حاصل از فرایند مخلوط سازی، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی در شکل (۲) ارائه شده است. در نمونه

مخلوط سازی شده ذراتی با شکل نامنظم و توزیع اندازه ذرات گسترده قابل مشاهده است. لازم به ذکر است، ذرات نامنظم و لایه ای در طی فرایندهای پیوسته شکست و جوش سرد در طی عملیات مخلوط سازی تشکیل شده اند.

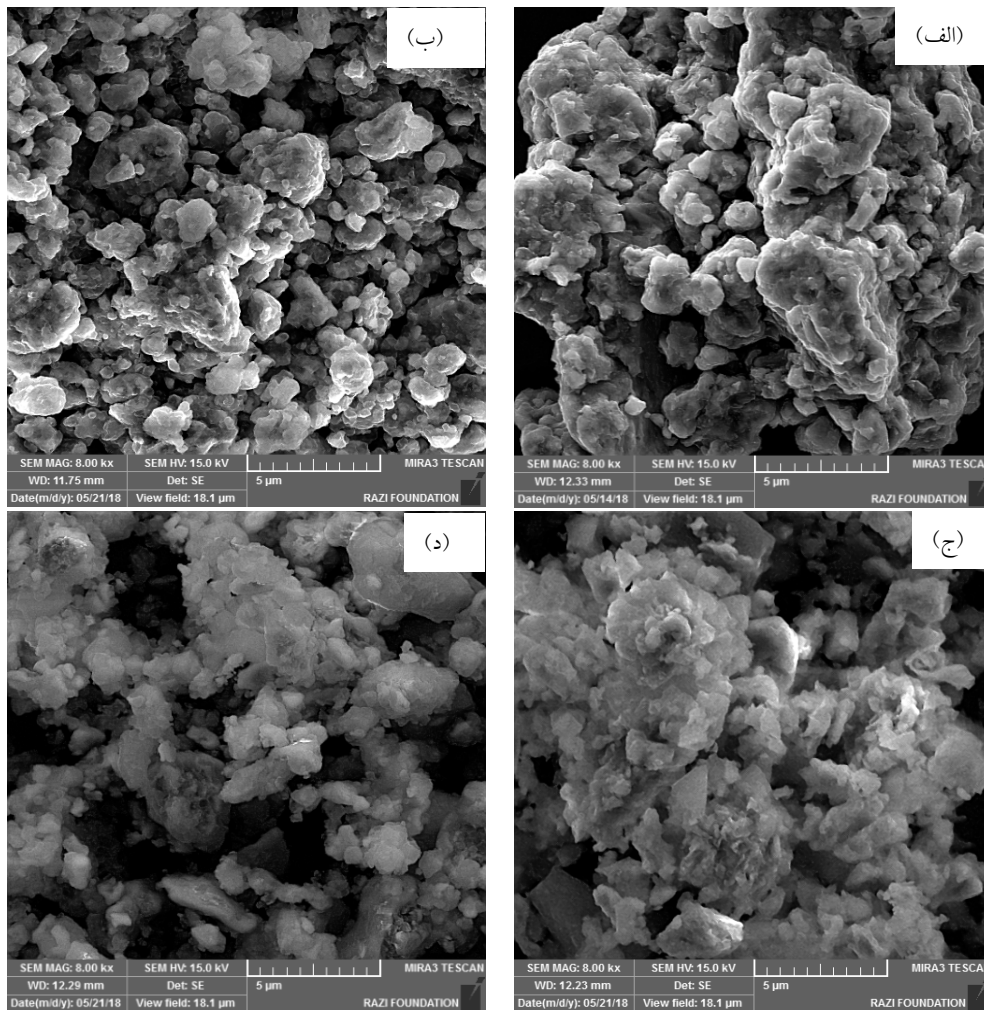
در ادامه به منظور بررسی استحاله های فازی در طول گرمایش، نمونه پودری از آلیاژ پایه $AlCoCrMnNi$ تحت تجزیه گرماسنجی افتراقی (DSC) قرار داده شد. در شکل (۳) نمودار تجزیه گرماسنجی افتراقی مخلوط پودری ذکر شده ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، قله گرماگیری در محدوده دمایی حدود ۷۳۱ و ۹۰۱ درجه سانتی گراد وجود دارد. در این راستا، به منظور بررسی تغییرات ساختاری حین حرارت دهی، نمونه های 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 ($X = \text{B, Si}$) مخلوط سازی شده به مدت ۱۰ ساعت

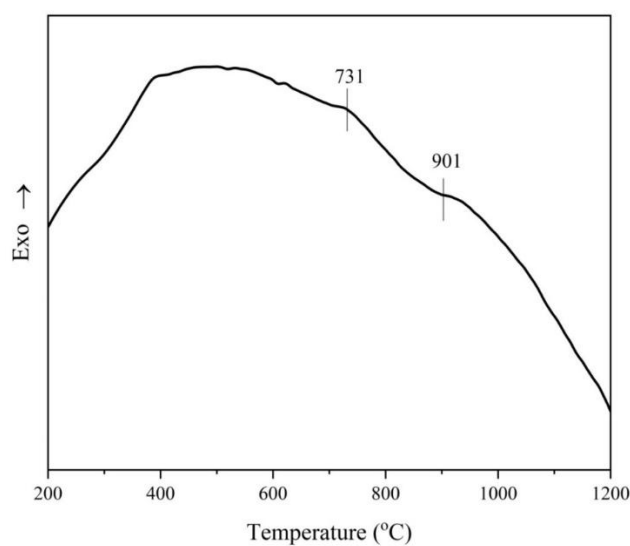
شکل (۴) الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای آلیاژهای AlCoCrMnNiSi ، AlCoCrMnNiB ، AlCoCrMnNi و AlCoCrMnNiSiB را پس از فرایند آنیل نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، پس از عملیات حرارتی، تمامی قله‌های مربوط به عناصر اولیه حذف شده و قله‌های جدیدی شکل گرفته است. در الگوهای پراش مربوط به آلیاژهای AlCoCrMnNiB و AlCoCrMnNi تنها قله‌هایی در زوایای ۴۴، ۶۴ و ۸۲ درجه مربوط محلول جامد BCC مشاهده می‌شود. 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 AlCoCrMnNiSi و AlCoCrMnNiSiB در کنار محلول جامد BCC، نشانه‌هایی از تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی Ni_2Si

و Cr_2Si_3 نیز وجود دارد. در این رابطه به نظر می‌رسد که اختلاف شعاع اتمی عنصر شبه فلزی سیلیسیم و عناصر فلزی موجود در ترکیب موجب اعوجاج شدید شبکه شده است که باعث تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی می‌شود. گزارش‌های زیادی درباره تأثیر عناصر شبه فلزی بر شکل‌گیری ترکیب‌های بین‌فلزی آلیاژی با آنترپی بالا وجود دارد؛ از بین این گزارش‌ها می‌توان به پژوهش‌های زو و همکاران [۱۱] و همچنین مشاهدات کومار و همکاران [۲۴] درباره تشکیل ترکیب‌های سیلیسایدی در آلیاژهای آنترپی بالا اشاره کرد. آنها نیز در آلیاژهای CoFeNiSi_x ، ترکیب‌های بین‌فلزی Ni_2Si و Cr_2Si_3 را مشاهده کردند. این دو گروه علت تشکیل این ترکیب‌ها را اعوجاج شدید شبکه ناشی از درصد بالای سیلیسیم در ساختار دانستند.

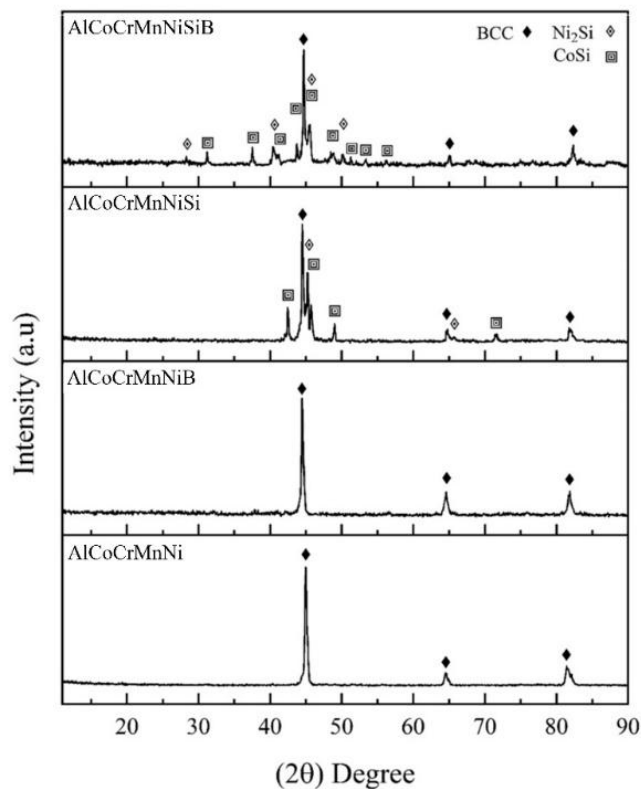


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودرهای:

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



شکل ۳- منحنی تجزیه حرارتی پودر AlCoCrMnNi پس از مخلوط سازی به مدت ۱۰ ساعت



شکل ۴- الگوهای پراش پرتو ایکس پودر آلیاژهای AlCoCrMnNiX ($X = \text{B, Si}$) پس از عملیات آنیل در دمای 900°C درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت

جدول ۳- اندازه بلورک و کرنش شبکه‌ای آلیاژهای AlCoCrMnNiX ($X = \text{B, Si}$) قبل و بعد از عملیات آنیل در دمای 900°C درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت

آلیاژ	اندازه بلورک (آنگستروم)		کرنش شبکه (درصد)	
	مخلوط‌سازی شده	آنیل شده	مخلوط‌سازی شده	آنیل شده
AlCoCrMnNi	$269/66$	$384/83$	$0/225$	$0/196$
AlCoCrMnNiB	$271/75$	$377/33$	$0/233$	$0/194$
AlCoCrMnNiSi	$338/85$	$400/71$	$0/238$	$0/225$
AlCoCrMnNiSiB	$361/66$	$500/166$	$0/247$	$0/239$

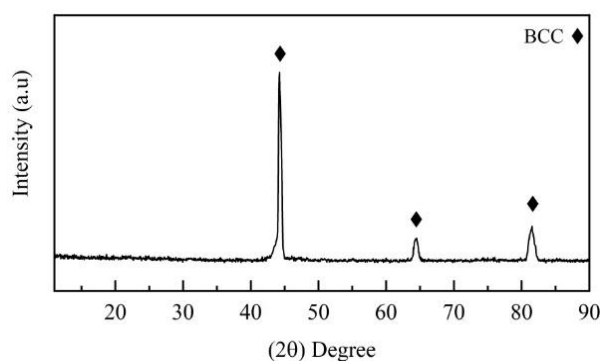
اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای آلیاژهای AlCoCrMnNiX ($X = \text{B, Si}$) قبل و بعد از عملیات آنیل در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به جدول مذکور، نمونه‌های مخلوط‌سازی شده نسبت به نمونه‌های آنیل شده دارای اندازه بلورک کمتر و دارای کرنش شبکه‌ای بیشتری است. همچنین مشاهده می‌شود، افزودن عناصر بور و سیلیسیم به آلیاژ پایه AlCoCrMnNi موجب افزایش اندازه بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای شده است. لازم به ذکر است، کمترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ پایه AlCoCrMnNi و بیشترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB آنیل شده با اندازه بلورک $500/166$ آنگستروم است. در حین فرایند مخلوط‌سازی، ذرات دچار تغییر شکل پلاستیک قرار می‌گیرند.

بلورک‌ها و کرنش شبکه‌ای شده است. لازم به ذکر است، کمترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ پایه AlCoCrMnNi و بیشترین اندازه بلورک مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB آنیل شده با اندازه بلورک $500/166$ آنگستروم است. در حین فرایند مخلوط‌سازی، ذرات دچار تغییر شکل پلاستیک قرار می‌گیرند.

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

۲-۳- مشخصه‌یابی مغناطیسی آلیاژهای AlCoCrMnNiX ($X = \text{B, Si}$)

منحنی‌های پسماند مغناطیسی آلیاژهای آنترویی بالای 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 $14/09 \text{ Oe}$ و بیشترین میدان وادارندگی مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB مخلوط‌سازی شده با میدان وادارندگی $198/03 \text{ Oe}$ 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 می‌توان این‌گونه 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. در نتیجه برای تحرک دیواره حوزہ‌های 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 کاهش میدان وادارندگی شده است. همچنین روبشی، عملیات حرارتی آلیاژها باعث رشد ذرات شده و این امر طبق رابطه (۱) باعث کاهش میدان وادارندگی می‌شود [۲۵]. بنابراین تغییرات اندازه ذرات موجب تغییرات میدان وادارندگی خواهد شد.

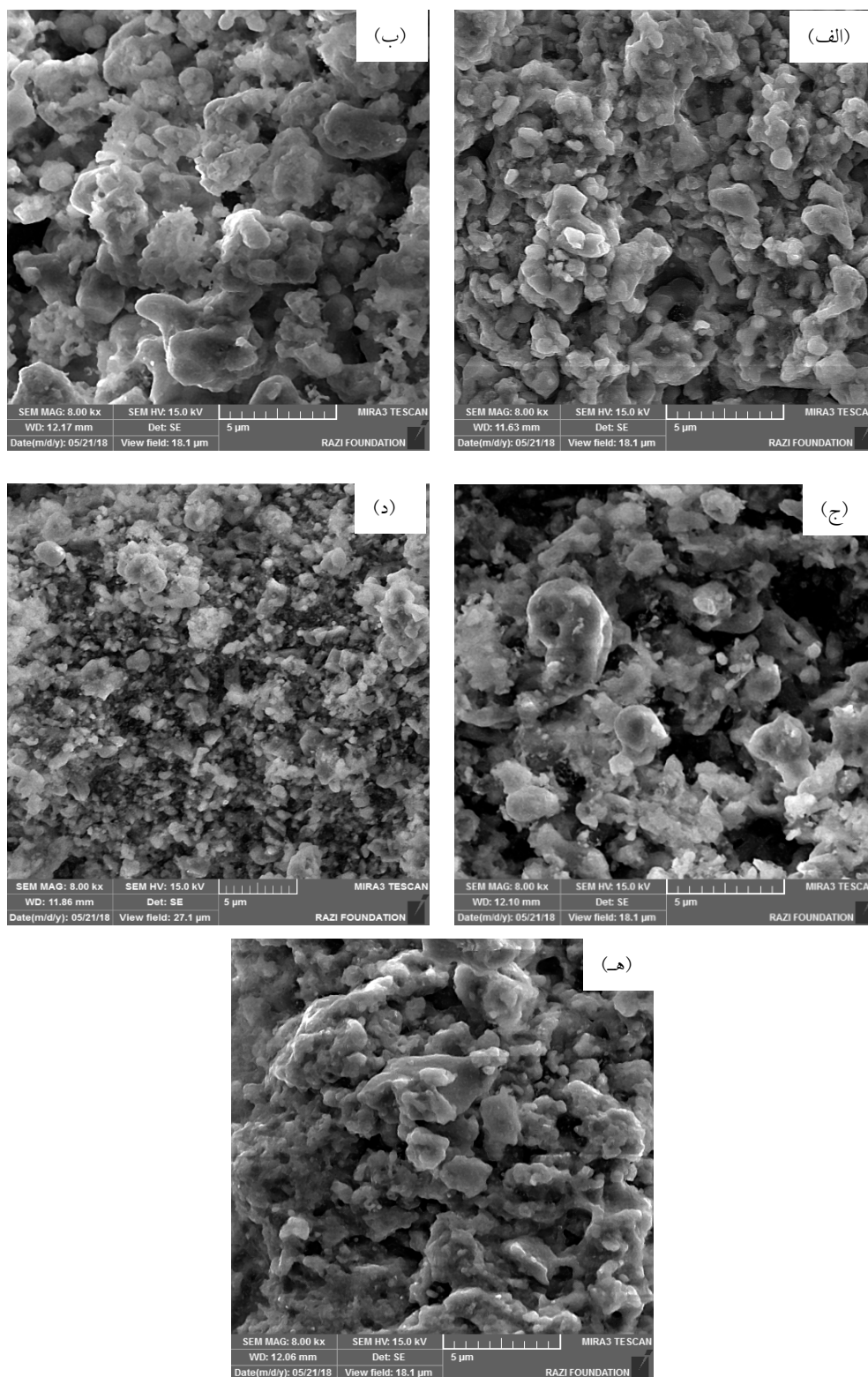


شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس ذرات پودری آلیاژ پایه AlCoCrMnNi پس از انجام عملیات آنیل در دمای 900°C درجه سانی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت

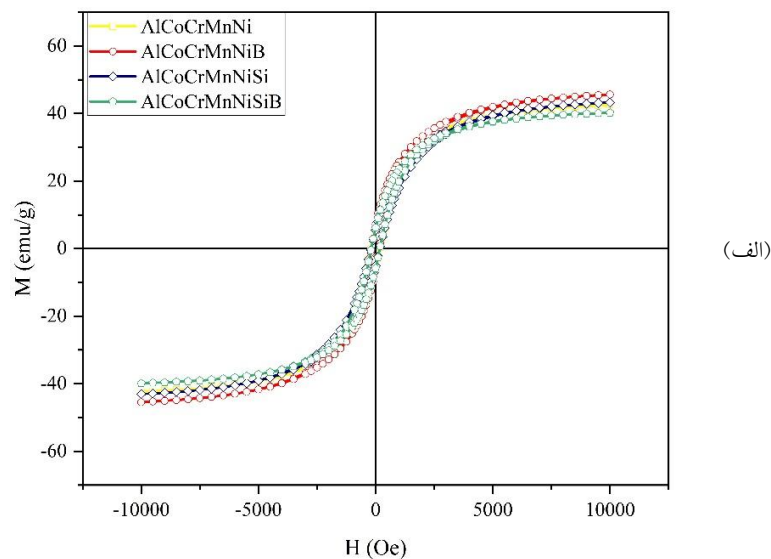
در این شرایط، مخلوط‌سازی موجب افزایش عیوب بلوری و همچنین موجب بالا رفتن چگالی نابه‌جایی‌ها و مرزخانه‌ها در ذرات پودری می‌شود. ولی در اثر عملیات آنیل حرکت نابه‌جایی‌ها راحت‌تر شده و انرژی نقص در چیدمان کاهش می‌یابد. در این راستا با کاهش مرزهای فرعی اندازه بلورک‌ها افزایش یافته است.

در ادامه به منظور بررسی پایداری ساختار محلول جامد تلاش شد تا مدت زمان فرایند آنیل در دمای 900°C درجه سانی‌گراد افزایش یابد. در این راستا یک نمونه از مخلوط پودری آلیاژ پایه AlCoCrMnNi به مدت ۱۵ ساعت تحت فرایند آنیل قرار گرفت. شکل (۵) الگوی پراش پرتو ایکس نمونه عملیات حرارتی شده با شرایط مذکور را نمایش می‌دهد. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه و نمونه عملیات حرارتی شده در همین دما به مدت زمان ۱۰ ساعت مشاهده می‌شود که تغییر استحاله فازی صورت نگرفته است. این امر پایداری ساختار محلول جامد در آلیاژهای مورد بحث را اثبات می‌کند.

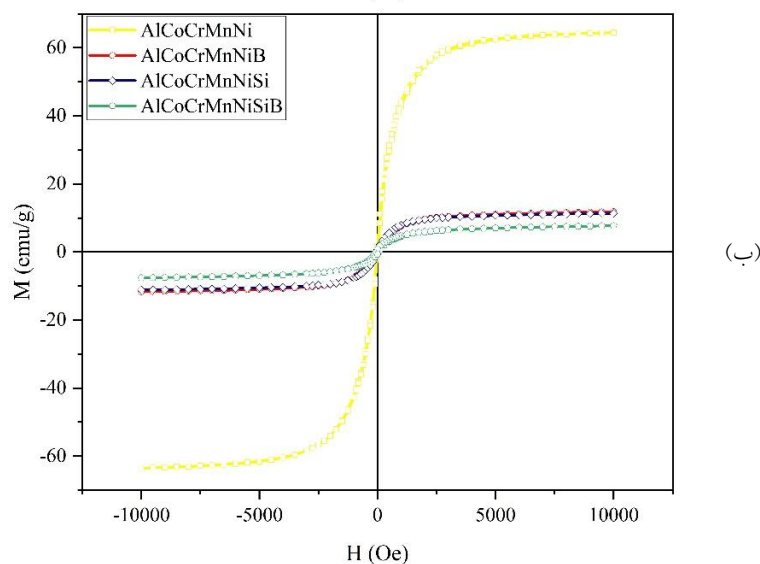
شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی آلیاژهای آنترویی بالا AlCoCrMnNi ، AlCoCrMnNiB و AlCoCrMnNiSi پس از عملیات آنیل را نشان می‌دهد. با انجام عملیات حرارتی آلیاژهای مورد بحث،



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات پودری آلیاژهای: الف) AlCoCrMnNi ، ب) AlCoCrMnNiB ، ج) AlCoCrMnNiSi و د) AlCoCrMnNiSiB پس از انجام عملیات آنیل در دمای 900°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و ه) آلیاژ AlCoCrMnNi پس از انجام عملیات آنیل در دمای 900°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ ساعت



(الف)



(ب)

شکل ۷- منحنی‌های پسماند مغناطیسی آلیاژهای AlCoCrMnNi ، AlCoCrMnNiB ، AlCoCrMnNiSi و AlCoCrMnNiSiB :
 (الف) پس از مخلوط‌سازی به مدت ۱۰ ساعت و (ب) پس از انجام فرایند آنیل در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت 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 به مدت ۱۰ ساعت

آنیل شده		مخلوط‌سازی شده		آلیاژ
H_c (Oe)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	
۱۴/۰۹	۶۴/۴۶	۱۸۱/۴۳	۴۰/۲۲	AlCoCrMnNi
۳۹/۸۵	۱۱/۸۲	۱۶۶/۳۴	۴۵/۶۲	AlCoCrMnNiB
۴۳/۳۹	۱۱/۳۲	۱۸۰/۶۰	۴۳/۲۶	AlCoCrMnNiSi
۱۶۳/۵	۷/۱۵	۱۹۸/۰۳	۳۷/۶۵	AlCoCrMnNiSiB

یافته و به حدود 10 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. به همین خاطر است که مغناطش اشباع آلیاژهای مذکور کاهش می‌یابد. 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 بین‌فلزی در آلیاژهای $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P}, \text{C}, \text{B}, \text{Si})_{25}$ و FeCuBHf بودند.

۴- نتیجه‌گیری

انجام فرایندهای مخلوط‌سازی و عملیات آنیل، انحلال عناصر و همچنین تشکیل محلول جامد در آلیاژهای AlCoCrMnNiX ($X = \text{B}, \text{Si}$) را به‌همراه دارد. انجام عملیات آنیل آلیاژ AlCoCrMnNi به‌علت تشکیل محلول جامد با فاز BCC پایدار، باعث بهبودی خواص نرم مغناطیسی شد، به‌طوری که مغناطش اشباع از $40/22$ به $64/46 \text{ emu/g}$ افزایش و میدان وادارندگی از $181/43$ به $14/09 \text{ Oe}$ کاهش یافت. افزودن عناصر سیلیسیم و بور به سیستم آلیاژی، به‌علت تشکیل ترکیب‌های بین‌فلزی غیرمغناطیسی، موجب تضعیف خواص مغناطیسی شد به‌گونه‌ای که مغناطش اشباع آلیاژها به حدود 10 emu/g و میدان وادارندگی به حدود 40 Oe رسید. ضعیف‌ترین رفتار نرم مغناطیسی مربوط به آلیاژ AlCoCrMnNiSiB با مغناطش اشباع $7/15 \text{ emu/g}$ و میدان وادارندگی $163/5 \text{ Oe}$ بود.

$$H_c \propto 3 \sqrt{\frac{kT_c K_1}{aM_s}} \frac{1}{D} \quad (7)$$

در این رابطه، K_1 ثابت ناهمسانگردی، a پارامتر شبکه، H_c 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 $40/22$ به $64/46 \text{ emu/g}$ افزایش یافته است. دلیل این مسئله تشکیل محلول جامد پایدار و تغییر ترکیب شیمیایی آن نسبت به نمونه مخلوط‌سازی شده است. در همین راستا گزارش‌های زیادی درباره نقش فاز محلول جامد در تغییرات خواص مغناطیسی 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 همچنین پس از آن، به این نتیجه رسیدند که تغییر فاز محلول جامد، باعث افزایش مغناطش اشباع و کاهش میدان وادارندگی شده است. در پژوهش دیگری، آپرو 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 آلیاژ نام برده توسط آنها، تغییر فاز محلول جامد آلیاژ مورد بحث باعث بهبود رفتار نرم مغناطیسی شده است.

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

واژه‌نامه

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})

مراجع

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.
3. 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.
4. 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 $\text{CoFe}_{50-x}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{25}$ High Entropy Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 723, pp. 221-228, 2018.
5. Tong, C., Chen, M., Yeh, J., Lin, S., Chen, S., Shun, T., and Chang, S., "Mechanical Performance of the $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ High Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 36, pp. 1263-1271, 2005.
6. Fu, Z., Chen, W., Fang, S., and Li, X., "Effect of Cr Addition on The Alloying Behavior, Microstructure and Mechanical Properties of Twinned $\text{CoFeNiAl}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}$ Alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 597, pp. 204-211, 2014.
7. 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.
8. 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.
9. 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 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiSi}_x$ 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.
12. Prasad, N., and Kumar, V., "Structure Magnetic Properties Correlation in Mechanically Alloyed Nanocrystalline $\text{Fe-Co-Ni-(Mg-Si)}_x$ Alloy Powders", *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, Vol. 27, pp. 10136-10146, 2016.
13. Li, Y., Zhang, W., and Qi, T., "New Soft Magnetic $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P, C, B})_{25}$ 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 $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{P, C, B, Si})_{25}$ High Entropy Bulk Metallic Glasses", *Journal of non-Crystalline Solids*, Vol. 487, pp. 60-64, 2018.
15. Qi, T., Li, Y., Takeuchi, A., Xie, G., Miao, H., and Zhang, W., "Soft Magnetic $\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{25}(\text{B, Si})_{25}$ 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 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiB}_x$ ", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 15, pp. 424-431, 2007.
17. 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 $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ High Entropy Alloy", *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 45, pp. 2201-2207, 2016.
18. 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 $\text{FeNiCrCo}_{0.3}\text{Al}_{0.7}$ 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 Frum*, Vol. 510, pp. 1-9, 2007.
23. Salemi, F., Abbasi, M., and Karimzadeh, F., "Synthesis and Thermodynamic Analysis of Nanostructured CuNiCoZnAl High Entropy Alloy

- 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 Jersey, 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 Structure 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.