



ساخت و مشخصه‌یابی آلیاژ آنتروپی بالا نانو ساختار FeCoNiCuCr با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی تر

الهه منصوری¹، حمید خرسند^{2*}

1- دانشجوی دکتری، مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

2- دانشیار، مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

* تهران، صندوق پستی 19395-1999 hkhorsand@kntu.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 12 شهریور 1401

داوری اولیه: 27 شهریور 1401

پذیرش: 16 مهر 1401

کلیدواژگان:

آلیاژهای آنتروپی بالا

آلیاژسازی مکانیکی

نانوساختار

عامل کنترل فرآیند

چکیده

برخی از آلیاژهای مدرن، مانند آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs)، به دلیل طیف وسیعی از خواص و کاربردهایشان، با شتاب بیشتری در حال پیشرفت هستند. آلیاژهای آنتروپی بالا را می‌توان بوسیله عملیات متالورژی متنوع تهیه کرد، اما آلیاژسازی مکانیکی به دلیل افزایش حلالیت جامد، ساختار نانو کریستالی، همگنی بیشتر و انجام فرآیند در دمای اتاق یکی از ساده‌ترین، مقرون به صرفه‌ترین روش‌ها در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش از روش سنتز آلیاژسازی مکانیکی استفاده شده و با در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی، محصول آلیاژسازی مکانیکی صحت سنجی شده است. محصولات آسیاب شده و فازهای محلول جامد، شناسایی و بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی پراکنندگی عناصر در نقاط مختلف بوسیله تصاویر میکروسکوپی نشان داده شده است. همچنین آنالیز پراش اشعه ایکس در کلیه مراحل آلیاژسازی مکانیکی تا 50 ساعت با استفاده از عامل کنترل کننده فرآیند مایع، نشان می‌دهد که آلیاژ سازی در زمان 20 ساعت بوقوع پیوسته است. اندازه کریستالی با استفاده از رابطه شرر محاسبه و کرنش شبکه اندازه‌گیری شده که به ترتیب 5 نانومتر و 1/9 درصد برآورد شده است.

Fabrication and characterization of FeCoNiCuCr nano structured high entropy alloy using wet mechanical alloying

Elahe Mansouri, Hamid Khorsand*

Faculty of Materials Science and Engineering, KN Toosi University of Technology, Tehran

* P.O.B. 19395-1999, Tehran, Iran hkhorsand@kntu.ac.ir

Article Information

Original Research Paper
Received: 3 September 2022
First Decision: 18 September 2022
Accepted: 8 October 2022

Keywords:

High-entropy alloys
Mechanical alloying
Nanostructures
PCA

Abstract

Some modern alloys, such as high entropy alloys (HEAs), are rapidly emerging due to their wide range of properties and applications. HEAs can be prepared from many metallurgical operations, but mechanical alloying is one of the simplest, most economical, and popular due to the increase in solid solubility, nanocrystalline structure, greater homogeneity, and performing the process at room temperature. The most suitable methods are considered. The method of synthesis of alloys in this research is mechanical alloying, and using thermodynamic relations, the product of mechanical alloying has been validated. Milled products and solid solution phases, identified and by scanning electron microscope, the distribution of elements at different points is shown by MAP images. Also, XRD analysis in all stages of mechanical alloying up to 50 hours using liquid process controller shows that alloying is continuous in 20 hours. The crystal size was calculated using Scherer's relationship and the measured lattice strain was estimated to be 5 nm and 1.9%, respectively.

1- مقدمه

شده‌اند که مهم‌ترین آنها به آلیاژهای کانتور² مشهور شده است. آنتروپی اختلاط بالا³ در این آلیاژها تشکیل فازهای محلول جامد تصادفی با ساختارهای بلوری ساده را افزایش می‌دهد. HEA خواص مکانیکی منحصر به فرد و همچنین پایداری حرارتی بالا دارند که این امر منجر به جذابیت‌های گوناگون: ساخت و توسعه روش‌های ساخت، بهینه‌سازی تولید، مطالعه و بررسی کاربرد این

در دهه اخیر ایده یک عنصر اصلی در آلیاژها تا حد زیادی با ترکیبات شیمیایی پیچیده‌تر جایگزین شده است که در آن با گذشت زمان و تحقیقات بیشتر، آلیاژهای آنتروپی بالا (HEAs¹) حاوی حداقل پنج عنصر اصلی با درصد اتمی برابر یا تقریباً برابر بدون هیچ تفاوت آشکاری بین حل شونده و حلال ساخته

² Cantor alloys

³ High mixing entropy

¹ High mixing entropy

Please cite this article using:

E. Mansouri, H. Khorsand, Fabrication and characterization of FeCoNiCuCr nano structured high entropy alloy using wet mechanical alloying, Iranian Journal of Manufacturing Engineering, Vol. 9, No. 6, pp. 1- 10, 2022 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

یکی از بحث‌های مهم در مورد آلیاژهای آنتروپی بالا تک فاز یا چند فاز بودن آنها در دمای اتاق است. آنتروپی پیکربندی یک محلول جامد تصادفی هم اتمی $\ln(5)R = 1.61R$ است که به عنوان آنتروپی پیکربندی ایده آل یک آلیاژ 5 عنصری در نظر گرفته می‌شود. از آنجایی که ترکیب و آنتروپی پیکربندی آنها به مرزهای پایین هر دو تعریف نزدیک است، آلیاژهای هم اتمی چهارتایی نیز معمولاً HEA در نظر گرفته می‌شوند. می‌توان گفت که آلیاژهای با $R \leq \Delta S_{conf} \leq 1.5R$ را می‌توان به عنوان تأثیری بر تبلور فاز محلول جامد آلیاژهای آنتروپی متوسط در نظر گرفت [3]. همان‌طور که ذکر شد آلیاژهای متشکل از پنج عنصر یا بیشتر، محلول‌های جامد تک فاز را تشکیل می‌دهند. اما در عمل معمولاً فازهای بین فلزی متعددی تشکیل می‌شود. بنابراین، علاوه بر آنتروپی پیکربندی مذکور (معادله 1)، ملاحظات دیگری نیز باید مورد توجه قرار گیرد. در این راستا، پارامتر Ω بر اساس رابطه (2) معرفی شده است، که در آن آنتالپی اختلاط (ΔH_{mix}) و دمای متوسط ذوب (T_m) را نیز می‌توان بر اساس رابطه 2 به دست آورد. Ω بزرگتر به معنای احتمال بیشتر برای تشکیل یک محلول جامد تصادفی تک فاز است [4].

$$\Omega = |TS_{mix}| / \Delta H_{mix}$$

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

$$T_m = \sum_{i=1}^n C_i (T_m)_i \quad (2)$$

علاوه بر ملاحظات ترمودینامیکی مبتنی بر پارامتر Ω قوانین هیوم-روتوری³ به عنوان دستورالعمل شناخته شده برای تشکیل محلول جامد با معرفی اصطلاحات همچون: تفاوت در شعاع اتمی (δ) و الکترون‌گاتیوی در نظر گرفته شده است. از این رو در آلیاژهای آنتروپی بالا برای غلظت الکترون ظرفیت متوسط VEC ⁴ به عنوان مهمترین پارامتر نام برده می‌شود، δ را می‌توان با رابطه (3) محاسبه کرد که در آن C_i و r_i به ترتیب کسر اتمی و شعاع اتمی هستند. علاوه بر این، VEC را می‌توان با معادله (4) محاسبه کرد، که در آن VEC_i ، VEC عنصر i ام است [4].

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n C_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n C_i r_i}\right)^2}$$

$$r = \sum_{i=1}^n C_i r_i$$

$$VEC = \sum_{i=1}^n C_i VEC_i \quad (3)$$

آلیاژها، خواص فیزیکی و مغناطیسی و ... در تحقیقات شده است. آلیاژ سازی مکانیکی روش اصلی حالت جامد برای ساخت HEA است.

از مزایای این روش می‌توان به: افزایش حلالیت جامد اشاره کرد، همچنین تمایل زیاد به اکسیداسیون و پایداری حرارتی پایین (پایداری فازها و پایداری نانوکریستال) مسائل چالش برانگیز اصلی در این فرآیند هستند [1] بر این اساس، پژوهش حاضر به سنتز و مشخصه‌یابی آلیاژ آنتروپی بالا FeNiCoCuCr نانو ساختار که توسط آلیاژسازی مکانیکی تر¹ (استفاده از عامل کنترل کننده فرآیند مایع) اختصاص دارد. مفاهیم اساسی آلیاژهای آنتروپی بالا، اثرات اصلی، فرآیند آلیاژسازی با استفاده از عامل کنترل کننده فرآیند مایع، در بخش‌های بعدی بیان شده است.

1-1- اصول آلیاژهای آنتروپی بالا

آنتروپی اختلاط² بالاتر در آلیاژهای معروف به آلیاژهای چندجزئی (به ویژه در غلظت‌های نزدیک به هم اتمی) تمایل به تشکیل ترکیب (ترکیبات بین فلزی و ترکیبات نامطلوب) را خنثی می‌کند. بدین معنی که رقابت برای تشکیل محلول جامد و ترکیبات بین فلزی وجود دارد. محلول جامد را می‌توان برای ساده‌سازی ایده آل در نظر گرفت و از این رو، آنتالپی اختلاط برای محلول جامد (ΔH_{mix}) صفر است. علاوه بر این، ترکیب بین فلزی رقیب را می‌توان کاملاً منظم در نظر گرفت و از این رو، آنتروپی اختلاط برای ترکیب (ΔS_f) صفر است. سپس پایداری نسبی محلول جامد و ترکیب بین فلزی به این بستگی دارد که آیا $-T\Delta S_{mix}$ برای محلول جامد منفی تر از ΔH_f برای ترکیب است. برای تعداد کل عناصر تشکیل دهنده n ، بر اساس کسر مولی هر عنصر (C_i)، آنتروپی پیکربندی اختلاط در هر مول (ΔS_{conf}) را می‌توان به صورت [2] بیان کرد:

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

در اینجا R ثابت گازها است. با توجه به تعریف بر اساس ترکیب، HEA حاوی حداقل 5 عنصر اصلی هستند که هر کدام دارای درصد اتمی بین 5 تا 35 هستند. بنابراین، لازم نیست که HEA ها هم اتمی یا نزدیک به هم اتمی باشند. علاوه بر این، عناصر جزئی را می‌توان به HEAها اضافه کرد تا خواص مختلف آنها را افزایش دهد. تعریف بر اساس آنتروپی، HEA ها دارای آنتروپی پیکربندی در حالت تصادفی بزرگتر از $1/5 R$ هستند.

³ Hume-Rothery

⁴ Valence electron concentration (VEC)

¹ Liquid process control agents

² Configurational entropy mixing

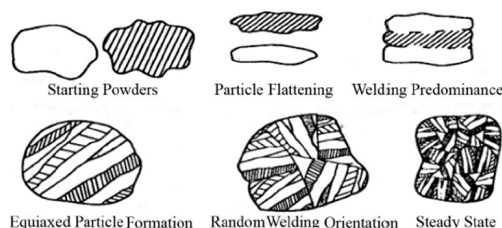
طبق مطالعه‌های صورت گرفته افزایش آنتروپی پیکربندی رابطه مستقیمی با زمان آسیاب برای به دست آوردن محلول جامد ندارد، زمان آسیاب مورد نیاز در 20 FeNi ساعت است، در حالی که برای CoFeNi، CoCrFeNi و CoCrFeMnNi، 15 ساعت است [2].

برای سنتز مواد نانو ساختار بوسیله آلیاژسازی مکانیکی زمان بخصوص وجود دارد [9]، همان‌طور که برای HEAها در مقالات بیان شده است. برای تشخیص زمان آسیاب کاری باید به پارامترهایی چون: نوع آسیاب گلوله‌ای، شدت آسیابکاری، نسبت وزن گلوله به پودر² (BPR) و دمای آسیابکاری، توجه کامل داشت. در برخی پژوهش‌ها برای سنتز آلیاژ آنتروپی بالا با استفاده از آسیاب پر انرژی، تاثیر سرعت آسیاب و BPR مطالعه شد [10]. بررسی انرژی در طی آلیاژسازی مکانیکی CuNiNoZnAl نشان داد که کل انرژی منتقل شده در طول آسیابکاری (1.7 بار) با افزایش سرعت آسیابکاری و استفاده از گلوله‌های با شعاع مختلف افزایش یافته است [11]. برای یک آلیاژ آنتروپی بالا FeMnNiCrAlSiC غیر هم اتمی³، با افزایش زمان آسیابکاری، اندازه کریستالی کاهش یافت، اما در نهایت به یک مقدار اشباع رسید [12]. می‌توان گفت که این پدیده در آلیاژسازی مکانیکی رایج است، میرزاده و زمردیان بر روی زمان آسیابکاری مؤثر برای پالایش کریستالی⁴ پژوهشی در راستای اثبات این جمله انجام دادند [13]. در نهایت، سرعت آسیابکاری، BPR، اتمسفر آسیابکاری، زمان آسیابکاری، دمای آسیابکاری و افزودن یک عامل کنترل فرآیند (PCA) عوامل مهمی هستند که می‌توانند بر آلیاژسازی مکانیکی و ویژگی‌های پودر حاصل تاثیر بگذارند [14]. بدین صورت که در BPR بالا، میانگین مسیر آزاد گلوله‌های آسیابکاری کاهش می‌یابد و تعداد برخوردها در هر واحد افزایش می‌یابد لذا انرژی بیشتری به ذرات پودر منتقل می‌شود که منجر به آلیاژسازی سریعتر می‌شود. با سرعت زیاد آسیاب مکانیکی و BPR زیاد (یا شدت بالای آسیابکاری) به عبارتی شرایط آسیابکاری سخت، دمای محفظه آسیابکاری⁵ ممکن است تا حدی بالا رود. این پدیده در صورت نیاز به نفوذ برای همگن / آلیاژسازی، مفید است. با این حال باید توجه داشت که، افزایش دما منجر به افزایش اندازه کریستالی و همچنین منجر به تجزیه محلول‌های جامد اشباع نشده، می‌شود و سطح آلودگی پودر را افزایش می‌دهد [15]. مثلاً در یک پژوهش یک

استفاده از روابط δ ، ΔH_{mix} و ω معمولاً برای پیش‌بینی تشکیل فازهای محلول جامد در آلیاژهای آنتروپی بالا بسیار رایج است. بر اساس یافته‌های محققان $5 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{mix} < 15$ ، $\Omega \leq 1/1$ و $\delta \leq 6/6\%$ محلول جامد ساده تشکیل می‌دهند [2]. به عنوان مثال، پندی و همکاران¹ [5]، $2/35 \text{ kJ/mol}$ ΔH_{mix} برای آلیاژ آنتروپی بالا CoCrCuFeNi بدست آوردند، مشخص شد این پژوهش دارای فاز BCC و مقدار کمی از فاز FCC می‌باشد. این آزمایش در طی 65 ساعت آلیاژسازی مکانیکی به سرانجام رسید. از طرف دیگر، برای یک ترکیب آنتروپی بالا پارامتر مهم است که احتمال می‌رود در تشکیل محلول جامد تأثیر بگذارد، آلیاژهای آنتروپی بالا با ساختار FCC دارای VEC 8.0 است. اگر دارای ساختار BCC باشد دارای $6/87 < VEC$ هستند. هنگامی که $6/87 \leq VEC \leq 8$ ، مخلوطی از فازهای FCC و BCC است [6]. اما در پژوهشی، VEC مربوط به آلیاژ آنتروپی بالا ترکیب Cr-Nb-Ti-V-Zn آلیاژسازی مکانیکی شده به عنوان 6/4 محاسبه شد که طبق تعریف تشکیل یک فاز BCC را پیش‌بینی می‌کند، اما با تعجب در این آزمایش فاز FCC شناسایی گردید. از سویی دیگر برخی از محققان، عنوان کردند که ماهیت غیر تعادلی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا ممکن است در تشکیل و مشاهده فازهای غیرقابل پیش‌بینی مؤثر واقع گردد [7].

2-1- آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای آنتروپی بالا

در این فرآیند، انرژی به صورت مکانیکی از طریق ضربه به پودرهای در تماس با یکدیگر وارد می‌شود. برخوردهای نامنظم منجر به تغییر شکل پلاستیک ذرات و اتصال آن‌ها توسط جوش سرد به یکدیگر می‌شود. این مکانیزم منجر به ایجاد ساختار لایه‌ای از عناصر اولیه می‌شود. با ادامه فرآیند، تغییر شکل پلاستیک بیش از حد منجر به شکست ذرات می‌شود که با تکرار جوش سرد و شکست، ساختار لایه‌ای به یک ساختار همگن تبدیل می‌شود [8]. شکل 1، مراحل تشکیل پودر در طول آلیاژسازی مکانیکی را بصورت شماتیک نمایش می‌دهد.



شکل 1 مراحل تشکیل پودر در طول آلیاژسازی مکانیکی [8]

Fig. 1 Stages of powder formation during mechanical alloying [8]

² Ball to powder weight ratio

³ Non-equiatomic

⁴ Crystallite refinement

⁵ Vial

¹ Pandey et al.

شد. با این حال، پودر آلیاژ آسیاب شده از نظر حرارتی پایدار نبود، که منجر به ترکیبی از فازهای آنتروپی بالا و آنتروپی متوسط در شرایط آنیل شد [23].

رویکرد دیگر استفاده از دستگاه آسیاب مکانیکی، ساخت نانوکامپوزیت‌هاست. ساخت نانوکامپوزیت‌های آنتروپی بالا در سال‌های اخیر مورد توجه است [24]. به عنوان مثال کامپوزیت CoCrFeMnNi با 5% افزودن نانوذرات Al_2O_3 با آلیاژسازی مکانیکی و سپس فشار ایزواستاتیک داغ² (HIP) تولید شد. حضور غالب محلول جامد FCC با اکسید آلومینیوم و مقدار کمی کاربید $M_{23}C_6$ مشاهده شد [25]. تشکیل ساختارهای نانوذرات متشکل از نانوذرات SiC بین دانه‌ها و نانوکاربیدهای $M_{23}C_6$ تشکیل شده بصورت درجا³، در یک آلیاژ مکانیکی و تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای⁴ (SPS) $Fe_{40}Mn_{40}Cr_{10}Co_{10}/SiC$ با آنتروپی متوسط مشاهده شد. در مطالعه دیگری، نانوذرات TiO(C) در آلیاژ $CoCrFeNiMnTi_{0.15}$ باعث شد که دانه‌های شبکه FCC به وضوح ریزتر از نمونه $CoCrFeNiMnNb_{0.1}$ با نانوذرات NbC و $(Cr,Mn)_3O_4$ باشد که نشان دهنده مزیت ذرات HEA است [26].

طبق پژوهش‌ها تاکنون دو روش اصلی برای تهیه HEAهای بالک استفاده شده است: اختلاط مایع⁵ که شامل ذوب قوس، القایی، لیزر و پرتو الکترونی است و اختلاط جامد⁶ که متالورژی پودر نیز نامیده می‌شود، و شامل آلیاژسازی مکانیکی و پروسه-های بعدی (تف جوشی پودر و شکل‌دهی) آن می‌شود. با توجه به اینکه بیش از 90% از پژوهش‌های انجام شده روش حالت مایع را در بر می‌گیرند، تولید از حالت مذاب برای تهیه HEA بسیار رایج‌تر بوده است. با این حال، تولید ذوبی هنوز با مشکلات متعددی مواجه است. از میان ابهامات روش ذوب می‌توان به برخی موارد اشاره کرد: پیچیدگی ترکیب و تفاوت‌های زیاد دمای ذوب عنصری می‌تواند به طور قابل توجهی HEAهای تهیه‌شده از حالت مذاب را با جدایش مواجه کند [27]. اگرچه جدایش⁷ میکرو و ماکرو (اغلب به شکل ساختارهای دندریتی) را می‌توان با افزایش نرخ انجماد کاهش داد [28]، کوئچ کردن HEAها می‌تواند حفره‌های انقباض و تنش‌های پسماند ایجاد کند [29]. مهمتر از آن، انجماد سریع مشکلاتی را در تهیه HEAها با ریزساختار همگن ایجاد می‌کند.

فاز BCC تک فازی همراه با فاز کاربید تنگستن جزئی (WC) مشاهده شد که به دلیل آلودگی در طول آسیاب ایجاد شده بود [16].

PCA¹-3-1

برای تعریف مواد PCA چنین گفته شده که روان کننده یا سورفکتانتی است که بصورت جامد، مایع یا گاز استفاده می‌شوند. عامل کنترل کننده فرآیند عمدتاً ترکیبات آلی (مانند اسید استئاریک و اتانول) هستند که 1 تا 5 درصد وزنی پودر اضافه می‌شوند [15]. PCA از طریق جذب روی سطح پودر فلز بصورت روانکار در طول فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با دلیل مؤثر است: اول از تماس‌ها و چسبندگی پودر فلز به فلز برای جوش سرد جلوگیری می‌کند، دوم در مرحله تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر رخ می‌دهد که سهولت هر ضربه را در پی دارد. همان‌طور که توسط ربیعی و همکاران نشان داده شده است، با افزودن PCA در طول آسیاب، بازده ریز شدن پودر افزایش می‌یابد و اندازه ذرات به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [14]. به عنوان مثال، در طول آلیاژسازی مکانیکی HEA نسوز [17] $TiZrNbTa$ ، مشخص شد که PCAهای مایع به طور مؤثر جوش سرد را کاهش می‌دهند. در تحقیقات دیگری [18]، مشخص شد که PCA می‌تواند مورفولوژی پودر HEA را تغییر دهد. پودرهای آنتروپی بالا $MoNbTaW$ تهیه شده با اسید استئاریک تقریباً گروی شکل هستند، در حالی که الکل منجر به مورفولوژی لایه‌ای شد. مورتی و همکارانش اولین محققانی بودند که HEAهای نانوکریستالی را با آلیاژسازی مکانیکی تولید کردند [19، 20]. ساخت HEAs توسط آلیاژسازی مکانیکی ریزساختارهای نانو ساختار منجر می‌شود [21]. به عنوان مثال، محلول جامد BCC نانوکریستالی در طول آلیاژسازی مکانیکی $WMoNbZrV$ با اندازه بلور متوسط 10 نانومتر، کرنش شبکه 0.58% و پارامتر شبکه $3/1687\text{\AA}$ توسط Oleszak و همکاران [22] بدست آمد. حرارت دادن نمونه تا دمای 700 درجه سانتیگراد منجر به کاهش کرنش شبکه تا 0/20 درصد شد، در حالی که اندازه کریستالیت بدون تغییر باقی ماند که گواه پایداری حرارتی خوب محلول جامد نانوکریستالی به دست آمده است [22]. آلیاژ نانوکریستالی آنتروپی بالا $AlCoCrFeNi$ هم اتمی توسط Shivam و همکارانش از طریق آلیاژسازی مکانیکی پس از 30 ساعت با میانگین اندازه ذرات ~ 4 میکرومتر، سنتر شد. فاز محلول جامد با ساختار کریستالی BCC در HEA سنتر

¹.Process control agents

²Hot isostatic pressing

³In-situ

⁴Spark plasma sintering

⁵Liquid mixing,

⁶Solid mixing

⁷Segregation

HEAهای تولید شده توسط متالورژی پودر را چنانچه با تولید از حالت مایع (ذوب قوسی- کوره بریجمن و ...) مقایسه کنیم در می‌یابیم که روش متالورژی پودر اغلب، با ساختار ریز دانه‌تر، ترکیب همگن‌تر و خواص بهتری تولید شدند، به عنوان مثال در یک تحقیق استحکام تسلیم 2612 WNbMoTaV [30]، همچنین سختی و استحکام WTaTiVCr در روش متالورژی پودر بیش از دو برابر افزایش یافت [31]. با این حال، آلودگی عناصر در طول آلیاژسازی مکانیکی عامل مهمی است که این روش را در طول اکتشافات آزمایشگاهی محدود کرده است. چنین آلودگی‌هایی را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم کرد: آهن و تنگستن از گلوله‌ها و دیواره‌های ظرف و O، C یا N در شبکه از محیط و عامل کنترل فرآیند (PCA) [32] اجتناب از این آلاینده‌ها در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی با تجهیزات رایج آزمایشگاهی دشوار است و می‌تواند به طور قابل توجهی خواص مواد سنتز شده را تخریب کنند. آلودگی آهن در مخلوط حاصل را می‌توان با افزودن مقدار زیادی PCA مایع مانند اتانول [33] نادیده گرفت که از تماس بین پودرهای خام و گلوله‌های آسیاب و ظرف جلوگیری می‌کند [34]. افزودن یک PCA مایع می‌تواند جوش سرد بین پودرهای فلزی و گلوله‌ها و دیواره‌های ظرف را کاهش دهد بنابراین، می‌توان از آلودگی آهن، اکسیژن و آلودگی محیط با افزودن یک PCA مایع اجتناب کرد. قابل ذکر است، با انجام تصفیه کارآمد در یک محیط مایع و تبخیر عامل کنترل فرآیند مایع در طی آسیاب گلوله‌ای با انرژی بالا می‌تواند به فرآیندهای آلیاژی مکانیکی مؤثر از جمله تغییر شکل مکرر، جوش سرد، نفوذ و ریزدانه شدن دست یابد.

بنابراین با مطالعات انجام شده، این پژوهش به بررسی بیشتر فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سنتز ترکیب FeCoNiCuAl با PCA مایع (استون) و اثرات آن بر آلیاژسازی مکانیکی و تشکیل محلول جامد را در زمان کوتاه‌تر از PCA جامد می‌پردازد.

2- مواد و روش آزمایش

مواد اولیه برای آلیاژ آنتروپی بالا FeCoNiCuAl پودرهای فلزی Fe، Ni، Co، Cu و Cr با خلوص بیش از 99/5 درصد و اندازه‌های کمتر از 50 میکرومتر بود. ابتدا اندازه‌گیری وزن پودرها بوسیله ترازو با دقت 10^{-4} (در نظر گرفتن ترکیب بصورت هم اتمی و تبدیل وزن اتمی به گرم) انجام شد. برای مخلوط کردن اولیه از یک میکسر ساده استفاده شد و سپس از مخلوط اولیه نمونه برداری و XRD انجام شد. برای شروع

3- بحث و نتیجه‌گیری

در این پژوهش با استفاده از مدل مدیما پارامترهای متالورژیکی اصلی محاسبه و در جدول 3 بیان گردید. همان‌طور که در قسمت مقدمه بیان شد حدود این پارامترها عنوان شد،

جدول 1 درصد وزنی پودرهای مورد استفاده

Element	Atomic percent	Atomic weight	Atomic mass unit	Weight percent	Batch (30 gram)
Fe	20	55/845	1116/9	0/193	0/05796
Ni	20	58/6934	1173/868	0/203	0/06092
Co	20	58/93331	1178/663	0/203	0/06117
Cr	20	51/9961	1039/922	0/179	0/05397
Cu	20	63/546	1270/92	0/219	0/06596

جدول 2 مشخصات استون (PCA مایع در این پژوهش)

فرمول شیمیایی	دمای ذوب	دمای جوش
(CH ₃) ₂ CO	56/3 درجه سلسیوس (329/4 درجه کلونین)	94/9- درجه سلسیوس (178/2 درجه کلونین)

با استفاده از پراش پرتو ایکس، تغییرات ساختاری، فازهای تشکیل دهنده، اندازه دانه و کرنش شبکه مورد بررسی قرار گرفتند. محدوده‌ی زاویه مورد بررسی 10 تا 80 درجه انتخاب گردید.

به منظور بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پودر آلیاژ تولید شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. در این آزمون نمونه‌ها بر روی چسب گرافیتی قرار می‌گیرند سپس سطح نمونه‌ها جهت رسانایی بیشتر با طلا پوشش داده می‌شوند. و توزیع عنصری نمونه‌ها نیز با طیف‌سنجی پراکنده انرژی (EDS) مشخصه یابی شد.

با استفاده از مدل مدیما در جدول 4 ارائه شده است.

جدول 3 ΔH_{mix}^{ij} برای زوج‌های اتمی ترکیبی [35] FeCoNiCuCr

Table 3 ΔH_{mix}^{ij} for atomic pairs of FeCoNiCu Cr compound [35]

	Fe	Co	Ni	Cu	Cr
Fe	-	-1	-2	13	-1
Ni		-	0	6	-4
Mn			-	4	-7
Cu				-	12
Cr					-

جدول 4 محاسبه پارامترهای انتروپی بالا بوسیله مدل مدیما

Table 4 Calculation of high entropy parameters by Miedema model

δ (Å°)	VEC	ΔH_{mix} (j/mol)	Ω	ΔG	ΔS_{conf} (j/mol.k)
1/933	8/8	3/2	7/397	-4011/060	13/380

در مورد XRD آلیاژ آنتروپی بالا این پژوهش که با روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده است بیشتر شبکه FCC مشاهده می‌شود که با توجه به اینکه در FCC تعداد بیشتری از عناصر بدون انبساط زیاد در خود جای می‌دهد قابل بیان است. از سویی پیک‌های عنصری با نیکل ادغام شده و جابجایی پیک نیکل در آلیاژ FeCoNiCuCr مشاهده می‌شود که بر اساس انبساط شبکه‌ای ناشی از افزایش عناصر اصلی به شبکه نیکل در حین آسیاکاری قابل توضیح است. انبساط شبکه‌ای در نتیجه جایگیری عناصر بیشتر در ساختار متراکم FCC رخ می‌دهد در آلیاژ FeCoNiCuCr دیده می‌شود. به هر حال انتظار می‌رود افزایش زمان آسیاکاری سبب اختلاط و همگنی بیشتر شیمیایی شود. در در این راستا، از روش براگ و شرر جهت تعیین اندازه دانه و کرنش شبکه استفاده گردید. با وجود خطای نسبی این روش‌ها، پژوهشگرانی مانند رایان¹ و همکاران [36] نیز از این روش‌ها برای تعیین اندازه کریستالیت در آلیاژهای آنتروپی بالا استفاده کردند نتایج این محاسبات در جدول 5 بیان شده است. شکل 4 الگوی پراش پرتوی ایکس بعد از 10، 20، 30، 40 و 50 ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. در ابتدای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، الگوهای پراش همه عناصر اولیه در مخلوط پودر مشاهده می‌شود. بعد از 10 ساعت آلیاژسازی مکانیکی، کاهش شدید شدت پراش مشاهده شد. همچنین پیک‌های عناصر خالص ناپدید شده‌اند و یا به سختی قابل رویت هستند که نشان دهنده شروع انحلال است. شکل‌های 2 و 3، به ترتیب الگوی پراش پرتوی

طبق محاسبات آلیاژ FeCoNiCuCr آنتروپی بالاست. در مورد پارامتر VEC با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی به دلیل ماهیت غیر تعادلی بودن این فرآیند، طبق بررسی‌های تجربی و محاسبات ترمودینامیکی ساختار دوفازی بدست آمده است که آزمایشات تجربی و محاسبات یکدیگر را تصدیق می‌کنند. از سویی طبق مطالعات چنین رخدادی دور از انتظار نیست. در این پژوهش [7] محاسبه شده که VEC حدود 8 بدست آمده در حالیکه ساختار بدست آمده FCC و BCC است. این تناقض با غیرتعادلی بودن فرآیند توجیه شده است. می‌توان بیان کرد که این قوانین تجربی اساساً از طریق فرآیندهای تولید تعادلی بدست آمده‌اند. با این حال، در شرایط خاص، این قوانین می‌تواند برای فرآیندهای غیرتعادلی و همچنین برای درک گسترده‌تر تشکیل محلول جامد در آینده گسترش یابد. اخیراً پژوهش‌ها و مطالعات بسیاری تشکیل محلول جامد تک فاز را بوسیله این مدل تأیید کرده و ذکر کرده است که این قوانین را نمی‌توان برای همه آلیاژهای آنتروپی بالا اعمال کرد. تحقیقات بیشتر برای کاربرد این قوانین با توجه به تعریف HEA ها لازم است. از این رو، این پژوهش نیز موید این مطلب است که این قوانین برای پیش بینی فازهای محلول جامد و نه ساختار کریستالی دقیق در HEA معتبر هستند [8].

عناصر انتقالی از اجزای مهم تشکیل دهنده آلیاژهای آنتروپی بالا هستند. این عناصر فاز آلیاژ آنتروپی بالا را مطابق ساختار کریستالی خود پایدار می‌کنند. کبالت، مس و نیکل با ساختار FCC هستند و فاز FCC را پایدار می‌سازند در واقع نیکل قوی‌ترین پایدار کننده FCC در میان تمام پایدارکننده‌های FCC است. از طرفی کروم تشکیل ساختار BCC را تسهیل می‌کند. از سوی زمانی که بعضی عناصر در تعامل با سایر عناصر، آنتالپی اختلاط مثبت بزرگی داشته باشند، امکان رخداد جدایش عنصری شدید وجود دارد. مثلاً مس با داشتن آنتالپی اختلاط مثبت با بسیاری از عناصر معمول تمایل به جدایش در مناطق بین دندریتی دارد. بر این اساس در این تحقیق آنالیز پراش اشعه ایکس وجود دوفاز تشکیل دهنده FCC+BCC را نشان می‌دهد. همچنین این تحقیق بر اهمیت آنتالپی اختلاط بین جفت‌های اتمی غیرمشابه در تحول ساختاری و خواص آلیاژهای آنتروپی بالا تأکید دارد. آنتالپی اختلاط برای زوج اتمی در ترکیب FeCoNiCuCr در جدول 3 بیان شده است.

آنالیز ترمودینامیکی برای تشخیص فاز پایدار در مقایسه با نتایج آلیاژسازی انجام شد و آنتالپی تشکیل محلول جامد آلیاژ با استفاده از مدل مدیما تخمین زده شد. پارامترهای ترمودینامیکی

¹ Rayan

محلول جامد با افزایش زمان آلیاژسازی بیشتر شده است که به علت افزایش کرنش در سیستم (ناشی از افزایش زمان آسیاکاری) و ایجاد ساختار نانوکریستال است. پس از 50 ساعت آلیاژ سازی مکانیکی، عناصر موجود در سیستم تشکیل محلول جامدی می‌دهند که در آن، عنصر زمینه یا میزبان وجود ندارد. در نتیجه همه اتم‌ها می‌توانند به عنوان حل شونده در نظر گرفته شوند که انتظار می‌رود به صورت تصادفی در شبکه کریستالی توزیع شده باشند. همچنین هیچگونه ترکیب بین فلزی در سیستم تشکیل نشده است. اثر تغییر آنتروپی انحلال بالا و غیرتعادلی بودن فرآیند آلیاژ سازی مکانیکی، دلایل اصلی برای توجیه تشکیل محلول جامد و عدم تشکیل ترکیبات بین‌فلزی هستند. با افزایش تعداد اجزاء، نفوذ تصادفی بین عناصر بیشتر می‌شود و در نتیجه، انحلال‌پذیری افزایش می‌یابد. آنتروپی انحلال بالا می‌تواند تمایل به منظم شدن و جدایش را نیز کاهش دهد. بنابراین، تشکیل محلول جامد را تسهیل می‌کند و آن را نسبت به ترکیبات بین فلزی و سایر فازهای منظم، پایدارتر می‌سازد. همچنین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی باعث افزایش حد حلالیت می‌شود. تغییر آنتروپی انحلال بالا تمایل برای منظم شدن را کاهش می‌دهد و محلول جامد را نسبت به ترکیبات بین فلزی و فازهای منظم، پایدارتر می‌کند.

در ادامه نانو پودر بوسیله میکروسکپ الکترونی روبشی مطالعه گردید. شکل 4 تصویر میکروسکپ الکترونی روبشی آلیاژ بعد از 50 ساعت آلیاژسازی مکانیکی را نشان می‌دهد. در مراحل اولیه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، ذرات خرد شده و بر اثر جوش سرد بین آنها ذرات بزرگتر شکل می‌گیرند. با افزایش زمان آسیاب کاری فرآیند شکسته شدن اتفاق می‌افتد و به تدریج اندازه پودرها ریز شده و نفوذ عناصر فلزی مختلف آسان خواهد شد. پس از 50 ساعت آسیاکاری به علت کاهش فواصل نفوذ، افزایش چگالی عیوب شبکه و هر گونه عملیات حرارتی رخ داده طی فرآیند، آلیاژسازی اتفاق افتاده است و با تشکیل ذرات کروی شکل، محلول جامد تشکیل شده‌اند. در این مرحله آگلومراسیون شدیدی به علت انرژی جنبشی بالا و ماهیت انعطاف پذیر بودن ذرات در این پژوهش رخ داده است.

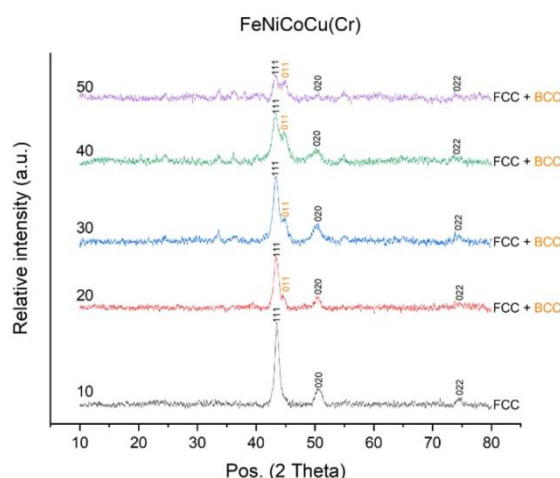
نتایج میکرو آنالیز EDS همگن سازی شیمیایی و ترکیب شیمیایی با نسبت اتمی مورد نظر پودرهای آلیاژ را پس از 50 ساعت آسیاب کاری شده نشان می‌دهد. نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی پرتوی ایکس در شکل 5 نشان داده شده است. بیانگر این است که عناصر به طور مطلوب پراکنده شده‌اند. هیچ تجمعی از یک عنصر مشاهده نشد.

ایکس در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و نمودار کرنش شبکه و اندازه کریستالیت بر حسب زمان را نمایش می‌دهند.

جدول 5 تعیین اندازه کریستالیت و کرنش شبکه

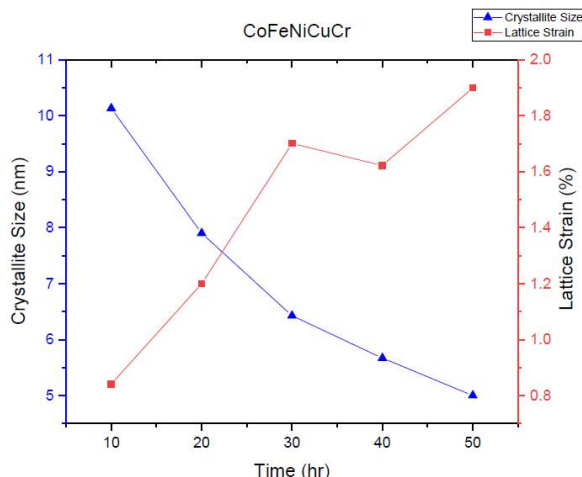
Table 5 Determination of crystallite size and lattice strain

	Crystalline Size (nm)	Lattice Strain (%)
Cr-10	10/1	0/8
Cr-20	7/9	1/2
Cr-30	6/4	1/7
Cr-40	5/7	1/6
Cr-50	5/0	1/9



شکل 2 الگوی پراش پرتوی ایکس بعد از 10، 20، 30، 40 و 50 ساعت آلیاژ سازی مکانیکی

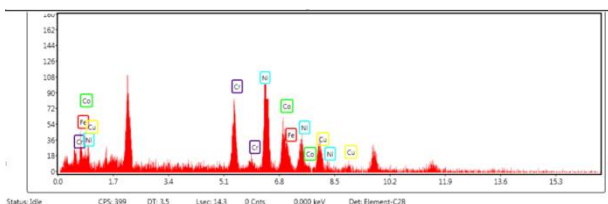
Fig. 2 X-ray diffraction pattern after 10, 20, 30, 40 and 50 hours of mechanical alloying



شکل 3 رسم نمودار کرنش شبکه و اندازه کریستالیت بر حسب زمان

Fig. 3 Plot of lattice strain and crystallite size

بعد از 50 ساعت آلیاژسازی مکانیکی، پیک‌های همه عناصر موجود در سیستم بر پیک باقیمانده منطبق می‌شوند که می‌تواند به معنای تشکیل محلول جامد پنج‌تایی باشد. پهنای پیک



شکل 5 نتایج طیف سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس

Fig. 5 X-ray energy dispersive spectroscopy results

4- نتیجه‌گیری

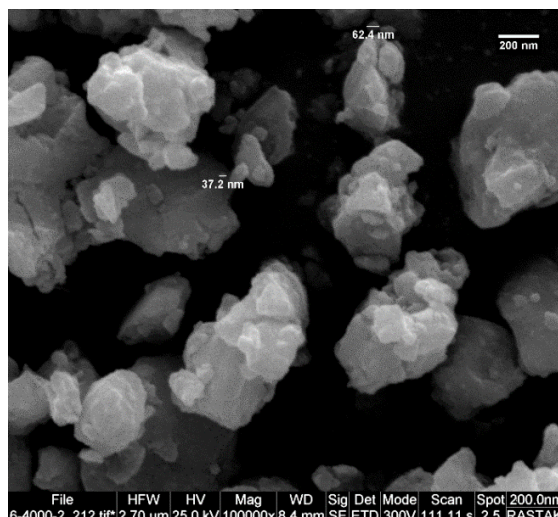
پس از انجام 50 ساعت آسیاب مکانیکی، با نسبت گلوله به پودر 1 به 10 و سرعت 500 RPM سنتر آلیاژ آنتروپی بالا FeCoNiCuCr با اندازه نانو با موفقیت انجام شد.

محاسبات ترمودینامیکی انجام شده به کمک مدل مدیما، تشکیل آلیاژ آنتروپی بالا با ساختار محلول جامد را نشان می‌دهد.

در آلیاژ آنتروپی بالا FeCoNiCuCr فاز اصلی، فاز FCC است که تا حدی به علت عنصری چون آهن فاز BCC نیز بوجود آمده است. علت این امر آن است که ساختار BCC فشردگی کمتری نسبت به ساختار FCC دارد و اصطلاحاً ساختار باز (غیر فشرده) است و می‌تواند عناصر با حجم اتمی بالاتر را بدون اوجاج زیاد در خود جای دهد.

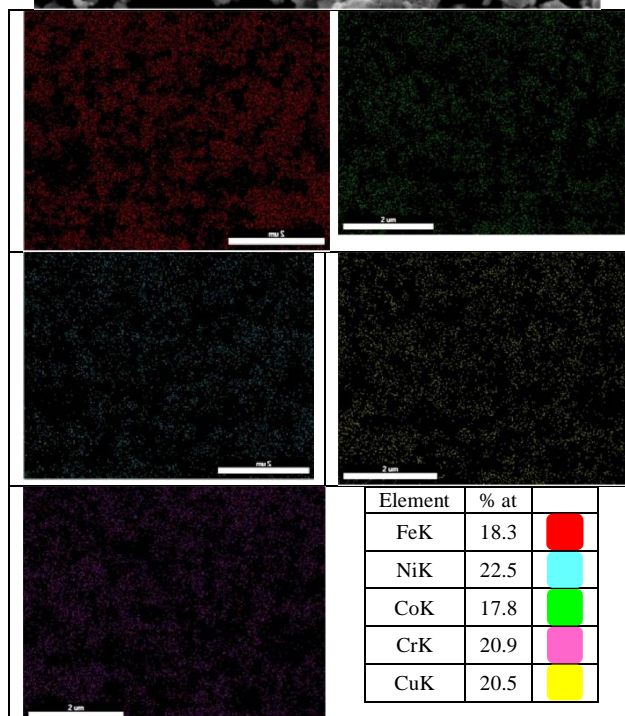
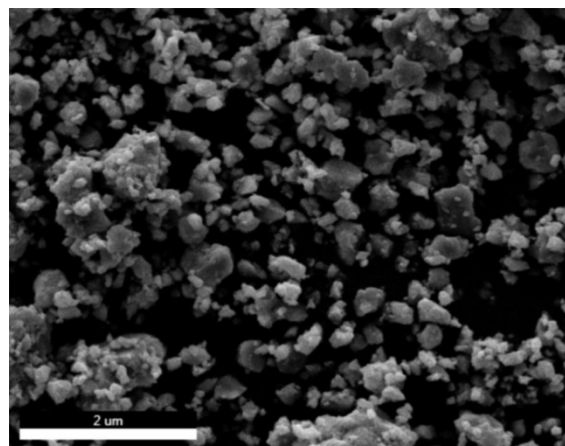
5- مراجع

- [1] C. Pandey VK, Shadangi Y, Shivam V, Basu J and et al. K, Majumdar B, "Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Nanocrystalline MgAlMnFeCu Low-Density High- Entropy Alloy.," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, pp. 33-74, 2020.
- [2] M. B. Vaidya M, Muralikrishna GM, "High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*.,," pp. 664-86., 2019.
- [3] S. O. Miracle DB, "A critical review of high entropy alloys and related concepts," *Acta Materialia*, pp. 448-511, 2017.
- [4] R. R. George EP, Raabe D, "High-entropy alloys," *Nature Reviews Materials*., pp. 515-34, 2019.
- [5] M. N. Pandey VK, Shivam V, Sarma BN, "Phase evolution and thermal stability of mechanically alloyed CoCrCuFeNi high entropy alloy," *Materials Research Express*., 2020.
- [6] L. CT. Guo S, Ng C, Lu J, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys.," *Journal of Applied Physics*., p. 109(10):103505, 2011.
- [7] M. N. Shivam V, Sanjana V, "Phase Evolution and Thermal Stability of Mechanically Alloyed AlCrFeCoNiZn High-Entropy Alloy," *Transactions of the Indian Institute of Metals*., pp. 73(3):821-30, 2020.



شکل 4 تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه FeCoNiCuCr بعد از 50 ساعت آلیاژسازی مکانیکی

Fig. 4 Scanning electron microscope image of FeCoNiCuCr sample after 50 hours of mechanical alloying



- [20] M. Vaidya, A. Karati, A. Marshal, K. G. Pradeep, and B. S. Murty, "Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 770, pp. 1004–1015, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.08.200.
- [21] C. C. Koch, "Nanocrystalline high-entropy alloys," *Journal of Materials Research*, Vol. 32, No. 18, pp. 3435–3444, 2017, doi: 10.1557/jmr.2017.341.
- [22] D. Oleszak, A. Antolak-Dudka, and T. Kulik, "High entropy multicomponent WMoNbZrV alloy processed by mechanical alloying," *Materials Letters*, Vol. 232, No. August, pp. 160–162, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.08.060.
- [23] V. Shivam, J. Basu, V. K. Pandey, Y. Shadangi, and N. K. Mukhopadhyay, "Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy," *Advanced Powder Technology*, Vol. 29, No. 9, pp. 2221–2230, 2018, doi: 10.1016/j.apt.2018.06.006.
- [24] Y. Shadangi *et al.*, "Mechanically driven structural transformation in Sn reinforced Al–Cu–Fe quasicrystalline matrix nanocomposite," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 834, p. 155065, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155065.
- [25] Ł. Rogal, D. Kalita, and L. Litynska-Dobrzynska, "CoCrFeMnNi high entropy alloy matrix nanocomposite with addition of Al₂O₃," *Intermetallics*, Vol. 86, pp. 104–109, 2017, doi: 10.1016/j.intermet.2017.03.019.
- [26] Y. Xie *et al.*, "Grain growth and strengthening mechanisms of ultrafine-grained CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix nanocomposites fabricated by powder metallurgy," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 819, p. 152937, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152937.
- [27] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang, and P. K. Liaw, "Refractory high-entropy alloys," *Intermetallics*, Vol. 18, No. 9, pp. 1758–1765, 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
- [28] D. Patel, M. D. Richardson, B. Jim, S. Akhmaliev, R. Goodall, and A. S. Gandy, "Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy V_{2.5}Cr_{1.2}W_{1.2}Mo_{1.2}Co_{0.4}," *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 531, p. 152005, 2020, doi: 10.1016/j.jnucmat.2020.152005.
- [29] L. Liliensten *et al.*, "Study of a bcc multi-principal element alloy: Tensile and simple shear properties and underlying deformation mechanisms," *Acta Materialia*, Vol. 142, pp. 131–141, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2017.09.062.
- [30] B. Kang, J. Lee, H. J. Ryu, and S. H. Hong, "Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process," *Materials Science and Engineering A*, Vol. 712, pp. 616–624, 2018, doi: 10.1016/j.msea.2017.12.021.
- [31] O. A. Waseem and H. J. Ryu, "Powder Metallurgy Processing of a Wx TaTiVCr High-Entropy Alloy and Its Derivative Alloys for Fusion Material
- [8] C. TH. Maurice D, "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. A," *Metallurgical and Materials Transactions*, pp. 26(9):2437-44, 1995.
- [9] S. A. Amiri Talischi L, "Structural characterization and ordering transformation of mechanically alloyed nanocrystalline Fe-28Al powder.," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials.*, pp. 1:49(2):112-9., 2016.
- [10] E. M. H. Adabavazeh Z., Karimzadeh F., "Thermodynamic analysis of (Ni, Fe)₃Al formation by mechanical alloying," *J. Chem. Thermodyn*, pp. 406–411, 2012.
- [11] F. Salemi, M. H. Abbasi, and F. Karimzadeh, "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, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.274.
- [12] H. Jain, Y. Shadangi, V. Shivam, D. Chakravarty, N. K. Mukhopadhyay, and D. Kumar, "Phase evolution and mechanical properties of non-equiatomic Fe–Mn–Ni–Cr–Al–Si–C high entropy steel," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 834, p. 155013, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.155013.
- [13] H. Mirzadeh and A. Zomorodian, "Ball milling criteria for producing nano intermetallic compounds," *Materials Science and Technology*, Vol. 26, No. 3, pp. 281–284, 2010, doi: 10.1179/174328409X412023.
- [14] M. Rabiee, H. Mirzadeh, and A. Ataie, "Unraveling the Effects of Process Control Agents on Mechanical Alloying of Nanostructured Cu-Fe Alloy," *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, Vol. 49, No. 1, pp. 17–21, 2016, doi: 10.7508/jufgmsm.2016.01.03.
- [15] Suryanarayana C., "Mechanical Alloying and Milling Marcel Dekker. EE. UU.," 2004.
- [16] V. Shivam, Y. Shadangi, J. Basu, and N. K. Mukhopadhyay, "Alloying behavior and thermal stability of mechanically alloyed nano AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy," *Journal of Materials Research*, Vol. 34, No. 5, pp. 787–795, 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.5.
- [17] Y. Qiao *et al.*, "Preparation of TiZrNbTa refractory high-entropy alloy powder by mechanical alloying with liquid process control agents," *Intermetallics*, Vol. 126, No. June, p. 106900, 2020, doi: 10.1016/j.intermet.2020.106900.
- [18] Y. Tong, P. Qi, X. Liang, Y. Chen, Y. Hu, and Z. Hu, "Different-shaped ultrafine MoNbTaW HEA powders prepared via mechanical alloying," *Materials*, Vol. 10, No. 7, pp. 1–8, 2018, doi: 10.3390/ma11071250.
- [19] S. Varalakshmi, M. Kamaraj, and B. S. Murty, "Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 460, No. 1–2, pp. 253–257, 2008, doi: 10.1016/j.jallcom.2007.05.104.

- No. 35, pp. 9076–9088, 2015, doi: 10.1039/c5tc01753j.
- [35] A. Takeuchi and A. Inoue, "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, No. 12, pp. 2817–2829, 2005, doi: 10.2320/matertrans.46.2817.
- [36] P. M. Kibasomba *et al.*, "Strain and grain size of TiO₂ nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method," *Results in Physics*, Vol. 9, pp. 628–635, 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.03.008.
- Applications," *Scientific Reports*, Vol. 7, No. 1, pp. 1–14, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-02168-3.
- [32] C. Suryanarayana, "*Mechanical alloying and milling*," Vol. 46, 2001.
- [33] Y. Tang, Y. Zhang, P. Du, and W. Deng, "Direct control of defects on positron lifetimes and dielectric constant of microwave ceramics," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 96, No. 8, pp. 2537–2543, 2013, doi: 10.1111/jace.12354.
- [34] Y. Tang, Y. Zhang, N. Ma, and P. Du, "Control of the nanostructure in percolative multiferroic composites on the dielectric loss and magnetism threshold," *Journal of Materials Chemistry C*, Vol. 3,