

اثر زمان آسیاکاری و بررسی تحلیل ترمودینامیکی بر تشکیل فاز آمورف در آلیاژ Fe-C-Ta تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

احسان بهادری یکتا^۱، امیرحسین تقوایی*^۲ و شهریار شرفی^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۲/۲۹، ش.ص ۱۲۲-۱۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۸/۰۸)

چکیده

امروزه مواد مغناطیسی نرم همچون آلیاژهای نانوساختار و آمورف به دلیل خواص منحصر به فرد فیزیکی، مکانیکی و مغناطیسی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در سال‌های اخیر، آلیاژهای آمورف پایه آهن به دلیل خواص مغناطیسی عالی در کنار هزینه نسبتاً پایین گسترش زیادی یافته‌اند. در این تحقیق، تاثیر زمان آسیاکاری بر روی میکروساختار آلیاژ Fe-C-Ta تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی بررسی شد. همچنین، امکان تشکیل فاز آمورف براساس تحلیل ترمودینامیکی طبق مدل پیشرفته میدما در سیستم آلیاژی فوق بررسی گردید. نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش زمان آسیاکاری تا ۷۰ ساعت، درصد فاز آمورف افزایش یافته و ادامه آسیاکاری تا زمان ۹۰ ساعت منجر به تغییر محسوسی در مقدار این فاز نمی‌شود. همچنین، آنالیز گرماسنجی روبشی افتراقی تشکیل فاز آمورف با دمای تبلور ۶۷۸ K را پس از ۷۰ ساعت آسیاکاری تایید کرد. محاسبات ترمودینامیکی انجام شده براساس مدل پیشرفته میدما نشان داد که تغییرات انرژی آزاد گیبس جهت ایجاد فاز آمورف ($-42/35 \text{ kJ/mol}$) بزرگ‌تر از این تغییرات برای تشکیل محلول جامد ($-28/5 \text{ kJ/mol}$) بوده و در نتیجه تمایل به تشکیل فاز آمورف در سیستم آلیاژی فوق پس از آسیاکاری بیش‌تر است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژهای آمورف پایه آهن، آلیاژسازی مکانیکی، مدل پیشرفته میدما.

^۱ - دانشجوی دکترای رشته مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

^۲ - استادیار، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

^۳ - استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه شهید باهنر کرمان، کرمان، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: Taghvaei@sutech.ac.ir

پیشگفتار

از سال ۱۹۶۷ که نخستین مواد آمورف فرومغناطیس ($Fe_{80}P_{13}C_7$) توسط Duwez گسترش یافت، مواد آمورف مغناطیسی نرم بسیار مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱-۳]. بررسی این مواد جدید و پیشرفته، مرتبط با زمینه‌های کاربردی و پایه‌ای مهندسی می‌باشد. مجموعه‌ای از روش‌ها برای دستیابی به مواد آمورف مانند: ذوب‌ریسی، اتمیزه-کردن گازی، آلیاژسازی مکانیکی، فرآیندهای پلاسما و غیره گسترش یافته‌اند [۴، ۵]. در بین این روش‌ها، روش آلیاژسازی مکانیکی با سرعت بیشتری نسبت به سایر روش‌ها برای تولید پودرهای آمورف مورد استفاده قرار گرفته است. آلیاژسازی مکانیکی، یک فرآیند حالت جامد است که امکان تولید ساختارهای غیرتعادلی همچون آلیاژهای آمورف، محلول‌های جامد، فازهای کریستالی شبه پایدار، مواد نانو کریستالی و همچنین آلیاژسازی عناصر نامحلول در هم که تولید آن‌ها با سایر روش‌ها امکان‌پذیر نمی‌باشد را فراهم می‌آورد [۶، ۷].

طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، ذرات در معرض تغییر شکل پلاستیک شدید و جوش سرد مکرر قرار می‌گیرند. ریزساختار ساندویچ مانند در هر ذره به دست می‌آید و آلیاژ، به علت نفوذ اتم‌ها بین این لایه‌ها تشکیل می‌شود. نفوذ از طریق تعداد زیاد عیوب کریستالی انجام و نهایتاً آلیاژ تشکیل می‌شود. برای انجام یک آزمایش آلیاژسازی مکانیکی موفق، تعادل بین پدیده جوش سرد و شکست باید حاصل گردد [۶]. رسیدن به این تعادل مشکل است به ویژه، هنگامی که پودرهای عناصر انعطاف‌پذیر با یکدیگر تحت فرآیند قرار می‌گیرند.

عدم وجود نظم بلند دامنه اتمی از ویژگی‌های مواد آمورف است که باعث می‌گردد این مواد، خواص فیزیکی فوق‌العاده بهتری در مقایسه با مواد پلی کریستال داشته باشند. استحکام مکانیکی بالا، الاستیسیته زیاد، مدول یانگ پایین، مقاومت به خوردگی و سایش بالای مواد آمورف سبب شده تا این مواد برای استفاده در کاربردهای صنعتی چون انرژی، هوافضا، شیمی و داروسازی مطلوب باشند [۲، ۳، ۸]. از طرفی ناهمسانگردی کریستالی کم که در اثر نبود نظم اتمی بلند دامنه و مقاومت الکتریکی بالای این مواد می‌باشد، باعث شده که این مواد برای کاربردهای پیشرفته AC

و DC نظیر سنسورها و ترانسفورمرهای الکتریکی بسیار مفید و مطلوب باشند [۹].

در دهه‌های گذشته انواع متفاوتی از مواد مغناطیسی شامل آهن و آلیاژهای آهن مورد استفاده قرار گرفته‌اند و محققان مختلفی، کارایی آلیاژسازی مکانیکی بر آمورف-شدن آلیاژهای متفاوت پایه آهن همانند: [۸] Fe-Si-B، [۱۰] Fe-Nb-B، [۱۱] Fe-Ni-Zr-B و [۱۲] Fe-Cu-Nb-Si-B را اثبات کرده‌اند؛ اما امروزه تولید این مواد مغناطیسی بایستی به لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد. در بین سیستم‌های آلیاژی مختلف پایه آهن، سیستم Fe-C به دلیل ارزان بودن مواد اولیه مورد توجه می‌باشد. تلاش زیادی برای آمورف کردن آلیاژ Fe-C صورت گرفته است؛ ولی نتایج نشان می‌دهد حتی در زمان‌های طولانی آسیاکاری، درصد فاز آمورف قابل ملاحظه‌ای مشاهده نشده است [۱۳-۱۵]. محققین نشان دادند که افزودن همزمان شبه فلز و عنصر انتقالی، توانایی آمورف شدن را تسریع می‌بخشد [۱۶]. بنابراین، در این مقاله از عنصر تانتالوم در کنار کربن برای ایجاد فاز آمورف در این سیستم پایه آهن استفاده گردید. از آنجایی که تاکنون گزارشی در مورد شرایط آمورف شدن سیستم Fe-C-Ta در دسترس نمی‌باشد، بنابراین در این مقاله به بررسی تشکیل فاز آمورف در آلیاژ Fe-C-Ta بر اساس مدل ترمودینامیکی میدما و اثر زمان آسیاکاری بر خواص ریزساختاری آلیاژ فوق پرداخته شد.

مواد و روش‌ها

مخلوطی از پودرهای اولیه آهن، کربن (گرافیت) و تانتالوم با ترکیب $Fe_{75}C_{20}Ta_5$ (at%) و نیز با مشخصاتی که در جدول (۱) آورده شده در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. آلیاژسازی مکانیکی در دمای محیط با آسیاب سیاره‌ای پرانرژی تحت اتمسفر گاز آرگون برای جلوگیری از اکسیداسیون احتمالی سطح پودرها انجام شد. نسبت گلوله به پودر، وزن کل پودر و قطر گلوله‌های مورد استفاده در این تحقیق به ترتیب ۲۰ به ۱، ۱۰ گرم و ۱۰ میلی‌متر (با متوسط وزن تقریباً ۴ گرم) بود. جنس گلوله‌ها و محفظه آسیاکاری، از فولاد با پوشش کروم سخت انتخاب گردید.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سیستم آلیاژی استفاده شده

شرکت سازنده	اندازه ذرات (میکرون)	خلوص (%)	مواد اولیه
مرک آلمان	۴۰	۹۹/۸	آهن
مرک آلمان	<۵۰	۹۹/۸	گرافیت
مرک آلمان	۴۸	۹۹/۸	تانталوم

مکانیکی می‌باشد [۱۹، ۱۸]. همچنین، در این مرحله (آسیاکاری تا ۳۰ ساعت)، محلول جامد bcc-Fe(Ta,C) تشکیل شده که توسط تغییر موقعیت پیک‌های آهن به سمت زوایای کم‌تر (طبق شکل ۱-ب) تایید می‌گردد. با آسیاکاری بیش‌تر تا ۵۰ ساعت، پهنای پیک مشاهده شده در زاویه حدود $2\theta = 44^\circ$ به شدت افزایش پیدا کرده که این پدیده به دلایل زیادی از جمله ریزش اندازه کریستالیت‌ها، افزایش میزان کرنش شبکه‌ای و افزایش میزان آمورف‌شدگی ترکیبات بلوری مربوط است [۱۶]. با توجه به شکل (۱)، پس از افزایش زمان آسیاکاری تا ۷۰ ساعت، تنها پیک قابل مشاهده در الگوی پراش، یک پیک با پهنای زیاد که می‌تواند یکی از نشانه‌های تشکیل فاز آمورف باشد. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۹۰ ساعت، تغییری چندانی در الگوی پراش نسبت به نمونه ۷۰ ساعت مشاهده نمی‌شود که این پدیده بیانگر عدم تغییر در مقدار فاز آمورف ایجاد شده می‌باشد. شکل (۲)، الگوی XRD تصحیح شده با روش ریتولد و نیز توسط نرم‌افزار MAUD برای نمونه آسیا شده به مدت ۱ ساعت را نشان می‌دهد. این الگو وجود فازهای Fe-bcc (COD 4113931, Im-3m) و Ta (COD 1541266, Im-3m) و C (COD 1011060, P63mc) را تایید می‌کند. بنابراین، همان‌گونه که در شکل مشاهده می‌شود، مقدار خطاها و نسبت آن‌ها ($R_{wp}/R_{exp} = 1/0.5$) در محدوده مناسبی بوده که نشان می‌دهد، الگوی پراش نمونه به‌خوبی برازش شده است [۱۷]. جدول (۲) مقادیر اندازه کریستالیت، میکروکرنش و پارامتر شبکه برای عناصر آهن و تانتالوم در زمان‌های مختلف آسیاکاری، براساس آنالیز ریتولد را نشان

پودرهای آسیاکاری شده توسط آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و گرماسنجی روبشی افتراقی (DSC, NETZSCH and Model PC Luxx 409) مورد آنالیز قرار گرفتند. اندازه‌گیری‌های XRD در یک تفرق‌سنج دارای لامپ مسی با طول موج 0.1504 نانومتر در محدوده 2θ ۲۰-۹۰ انجام شد. آنالیز ریتولد^۴ بر روی الگوهای تفرق پراش اشعه ایکس با استفاده از نرم‌افزار MAUD صورت گرفت. مقدار فاز آمورف، پارامترهای اندازه دانه و میکروکرنش در این ترکیب و در زمان‌های مختلف آسیاکاری با آنالیز ریتولد محاسبه گردید. آنالیز DSC پودرهای تولید شده تحت اتمسفر آرگون و با سرعت گرمایش 20 K/min انجام گرفت.

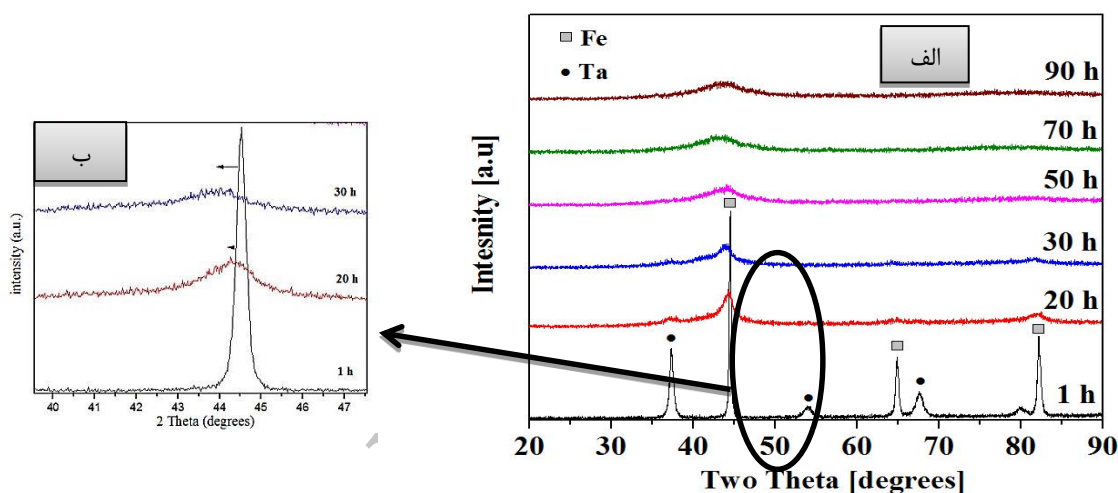
نتایج و بحث

شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به پودرهای آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف آسیاکاری را نشان می‌دهد. در الگوی پراش مربوط به نمونه یک ساعت آسیاکاری شده، تمامی پیک‌ها به جز پیک گرافیت قابل مشاهده می‌باشند. دلیل عدم مشاهده پیک گرافیت، فاکتور پراکندگی اتمی پایین این عنصر می‌باشد [۱۷]. با ادامه عملیات آسیاکاری تا ۳۰ ساعت، پیک‌های تفرق تانتالوم محو شده و همچنین در این مرحله، پهن‌شدگی و کاهش بیش‌تر شدت پیک‌های bcc-Fe مشاهده می‌گردد که این موضوع به دلیل کاهش در اندازه کریستالیت‌ها و ایجاد میکروکرنش‌های ساختاری به‌علت افزایش عیوب کریستالی مانند نابجایی‌ها و نیز مرزدانه‌ها طی فرآیند آلیاژسازی

4- Rietveld refinement

دانیسته نابجایی افزایش یابد، سبب تشکیل سلول‌های نابجایی می‌گردد و مرزهای فرعی توسط مرزخانه‌های کم زاویه جدا می‌شوند (بازیابی). در ادامه آسیاکاری، تبدیل مرزخانه‌های کم زاویه به مرزخانه‌های با زاویه زیاد از طریق چرخش دانه صورت می‌گیرد و ریزدانه‌گی تا زمان برقراری تعادل بین فرآیند سخت شدن و بازیابی ادامه می‌یابد [۲۰-۲۱]. همچنین مطابق جدول ۲، کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاکاری افزایش یافت. دلیل این امر را می‌توان بر اساس افزایش دانیسته نابجایی‌ها در اثر اعمال تغییر شکل پلاستیک شدید و ناهم‌خوانی زیاد اندازه اتمی بین اجزا (ناهم‌خوانی اندازه اتمی بین آهن-کربن ۴۴٪ و آهن-تانتالوم ۱۶٪) توجیه کرد [۲۲].

می‌دهد. طبق جدول، اندازه کریستالیت‌ها با افزایش زمان آسیاکاری کاهش می‌یابد و در نهایت بعد از ۵۰ ساعت آسیاکاری به حدود ۶ نانومتر می‌رسد. شایان ذکر است که تعیین اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های بالاتر آسیاکاری به دلیل افزایش چشمگیر درصد فاز آمورف امکان پذیر نمی‌باشد. کاهش اندازه دانه‌ها طی آلیاژسازی مکانیکی را می‌توان این گونه تفسیر کرد: ذرات پودر طی آلیاژسازی مکانیکی در معرض تغییر شکل پلاستیک شدید و کار سرد قرار می‌گیرند. تحت این شرایط، دانیسته نابجایی‌ها تا حد قابل توجهی افزایش می‌یابند و باندهای برشی شامل نابجایی‌ها با چگالی بالا در ساختار تشکیل می‌شود. با آسیاکاری بیش‌تر، زمانی که کرنش شبکه از طریق افزایش



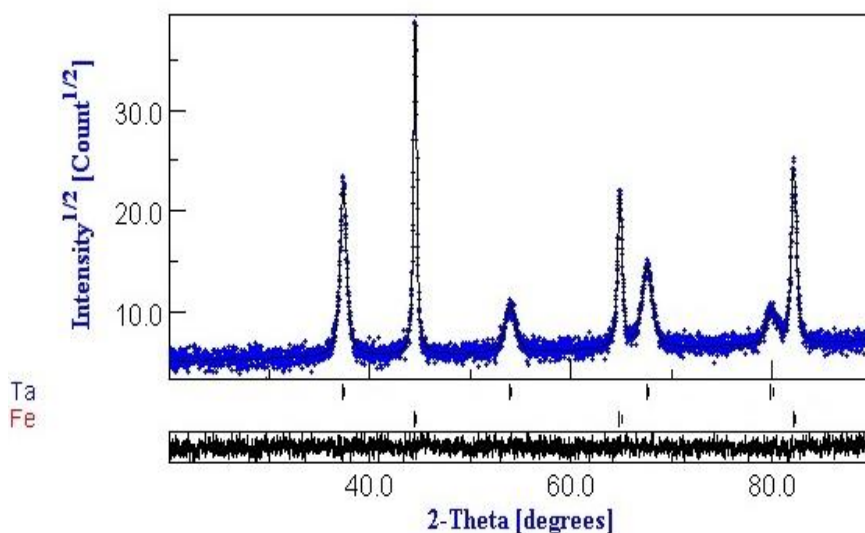
شکل ۱- (الف) الگوی پراش اشعه ایکس برای آلیاژ $Fe_{75}C_{20}Ta_5$ در زمان‌های مختلف آسیاکاری، (ب) تغییر موقعیت پیک آهن برای نمونه‌های آسیا شده به مدت ۱، ۲۰ و ۳۰ ساعت

جدول ۲- پارامتر شبکه، میکروکرنش و اندازه دانه بدست آمده از آنالیز ریتولد

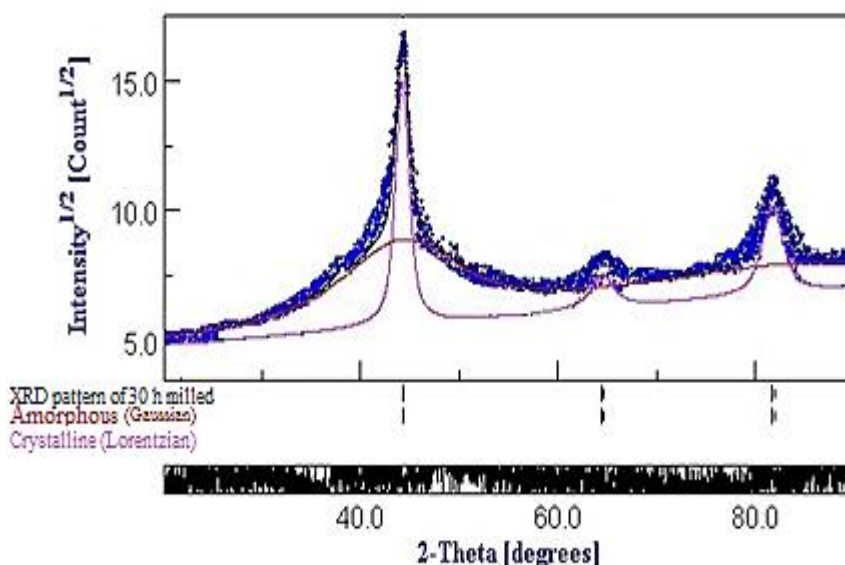
میکروکرنش		اندازه کریستالیت (نانومتر)		پارامتر شبکه (آنگستروم)		زمان آسیاکاری
تانتالوم	آهن	تانتالوم	آهن	تانتالوم	آهن	
۰/۰۰۰۸	۰/۰۰۰۸	۱۰۰	۱۰۰	۳/۳۰۵۸	۲/۸۶۶۵	نمونه استاندارد
۰/۳۵۹۴۴	۰/۲۴۵	۲۰/۳۹۶	۵۳/۷	۳/۳۸۹۵	۲/۸۶۹۵۸	۱ ساعت
۰/۳۵۹۴۹	۰/۷۹	۹/۹۷۸	۱۴/۷۹	۳/۳۸۹۷	۲/۸۷۹۴	۲۰ ساعت
-	۱/۲۰۵	-	۶/۹۳	-	۲/۹۱	۵۰ ساعت
-	-	-	-	-	-	۷۰ ساعت
-	-	-	-	-	-	۹۰ ساعت

افزایش پارامتر شبکه نیز بر اساس اختلاف شعاع اتمی بین عناصر قابل توجه است. با حل شدن کربن در شبکه آهن که به صورت بین نشین در شبکه قرار می‌گیرد، پارامتر شبکه افزایش می‌یابد. همچنین حل شدن تانتالوم با شعاع اتمی (۱۱/۴۷) بزرگ‌تر از شعاع اتمی آهن (۱۱/۲۶) سبب افزایش پارامتر شبکه می‌گردد [۲۳]. شکل (۱-ب) نیز تغییر پیک‌های آهن به سمت زوایای کمتر که نشان‌دهنده افزایش پارامتر شبکه است را نشان می‌دهد. جدول (۳)، درصد فاز برای هر عنصر و درصد فاز آمورف را نشان می‌دهد.

افزایش پارامتر شبکه نیز بر اساس اختلاف شعاع اتمی بین عناصر قابل توجه است. با حل شدن کربن در شبکه آهن که به صورت بین نشین در شبکه قرار می‌گیرد، پارامتر شبکه افزایش می‌یابد. همچنین حل شدن تانتالوم با شعاع اتمی (۱۱/۴۷) بزرگ‌تر از شعاع اتمی آهن (۱۱/۲۶) سبب افزایش پارامتر شبکه می‌گردد [۲۳]. شکل (۱-ب) نیز تغییر پیک‌های آهن به سمت زوایای کمتر که نشان‌دهنده افزایش پارامتر شبکه است را نشان می‌دهد. جدول (۳)، درصد فاز برای هر عنصر و درصد فاز آمورف را نشان می‌دهد.



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۱ ساعت آسیابکاری و برازش شده توسط نرم افزار MAUD با مقادیر $R_{wp}=12/53$ و $R_{exp}=11/93$ که R_{wp} و R_{exp} به ترتیب فاکتور باقیمانده وزن شده و مورد انتظار می‌باشند. اختلاف بین الگوی آزمایشگاهی و آنالیز شده زیر رسم شده است



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نمونه ۳۰ ساعت آسیابکاری شده و برازش آن توسط روش ریتولد

آسیاکاری، مقدار بسیار کم این فاز و یا اندازه بلورک‌های بسیار کوچک آن باشد. مشاهده پیک‌های پراش TaC و bcc-Fe پس از حرارت دهی می‌تواند به دلیل رشد بلورک‌های مربوط به این دوفاز که حین آسیاکاری در کنار فاز آمورف تشکیل شده‌اند باشد. با افزایش دما تا نقطه انتهایی پیک گرمای دوم (۷۳۰ K)، هاله فاز آمورف مطابق شکل ۴- (ب) ناپدید شده و فاز جدید Fe₃C در کنار bcc-Fe(Ta,C) و TaC پدیدار می‌شود. ازین‌رو، تشکیل پیک گرمای دوم در منحنی DSC بیانگر تبلور فاز آمورف تشکیل شده حین فرآیند آسیاکاری می‌باشد. مطابق با شکل ۴- (ب) شدت پیک bcc-Fe(Ta,C) و TaC پس از تبلور فاز آمورف به شدت افزایش یافته و موقعیت پیک bcc-Fe(Ta,C) به میزان اندکی به سمت زوایای پراش بزرگ‌تر (پارامتر شبکه‌ای کوچک‌تر) شیفت پیدا کرده است. دلیل این پدیده می‌تواند با تشکیل فاز TaC و bcc-Fe تفاوتی نسبت به کریستال‌های bcc-Fe(Ta,C) باقیمانده در زمینه آمورف قبل از تبلور داشته باشد، ارتباط داشته باشد.

به طور کلی، دلیل تشکیل فاز آمورف در سیستم آلیاژی فوق، مربوط به مکانیزم‌های متفاوتی چون تغییر شکل پلاستیک شدید، ریز شدن کریستالیت‌ها، افزایش انرژی کرنشی ناشی از تفاوت قابل توجه اندازه بین اجزا و گرمای اختلاط بسیار منفی عناصر تشکیل دهنده می‌باشد. چنین پارامترهایی می‌تواند انرژی آزاد کریستال‌ها را بالاتر از فاز آمورف قرار دهد و متعاقباً سد انرژی برای تبدیل کریستال به آمورف را کاهش دهد [۲۵]. گزارش شده است که عناصر بین نشین مانند کربن می‌توانند به‌طور قابل توجهی در کاهش اندازه دانه نقش داشته باشند [۱۳]. کاهش اندازه کریستالیت‌ها به زیر اندازه بحرانی (کم‌تر از ۵ نانومتر) سبب ناپایداری آن‌ها و در نتیجه تشکیل فاز آمورف می‌شود [۲۶]. حضور اتم‌ها با اندازه اتمی متفاوت، کرنش قابل توجهی به شبکه اعمال می‌کند که سبب افزایش انرژی آزاد کرنشی و متعاقباً افزایش انرژی آزاد فاز کریستالی می‌گردد.

درصد فاز آمورف بر اساس نسبت مساحت بین قسمت گوسی^۵ و کل مساحت پیک اصلی تفرق محاسبه می‌شود [۲۴] (مطابق شکل ۳). همان‌گونه که در جدول (۳) مشاهده می‌شود، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۷۰ ساعت، درصد فاز آمورف افزایش می‌یابد و سپس با ادامه آسیاکاری تا ۹۰ ساعت درصد این فاز تغییر چندانی نمی‌کند. بنابراین زمان بهینه برای آمورف شدن سیستم آلیاژی Fe₇₅Ta₅C₂₀، زمان ۷۰ ساعت آسیاکاری می‌باشد. شایان ذکر است که علت تفاوت بین ترکیب شیمیایی اولیه (ترکیب اسمی) و نتایج گزارش شده در جدول ۳ می‌تواند به دلیل عدم مشاهده کربن در الگوی پراش به دلیل فاکتور پراکندگی ضعیف این عنصر باشد. همچنین غیریکنواختی مخلوط پودری در ساعت‌های اولیه آسیاکاری و نیز چسبیدن پودرها به گلوله و یا جداره محفظه آسیاکاری، منجر به اختلاف مشاهده شده در ترکیب شیمیایی به ویژه در زمان‌های نخست آسیاکاری می‌شود.

شکل ۴- (الف) منحنی DSC پودرهای آسیا شده به مدت ۷۰ ساعت را که در نرخ گرمایش ۲۰ K/min اندازه گیری شده نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، منحنی DSC یک پیک گرمای بسیار پهن و ضعیف با قله نزدیک به ۵۵۰ K و سپس پیک گرمای دیگری با شدت بیش‌تر و نیز پهنای بسیار کم‌تر که دمای آستانه تشکیل و قله آن به ترتیب ۶۷۸ K و ۷۰۳ K می‌باشد را نشان می‌دهد. تشکیل پیک اول می‌تواند ناشی از فرآیندهای گرمایی چون آزاد شدن تنش‌های پسماند ایجاد شده در ساختار حین آسیاکاری، واهلش ساختاری فاز آمورف به وجود آمده و یا رشد نانوبلورهای باقیمانده در زمینه آمورف باشد. همان‌گونه که در شکل ۴- (ب) مشاهده می‌شود، الگوی XRD پودرهای آسیا شده به مدت ۷۰ ساعت پس از گرمایش تا دمای ۵۵۰ K، حضور پیک‌های فاز bcc-Fe در کنار هاله فاز آمورف را تایید می‌کند. همچنین پیک‌های پراش بسیار ضعیف در محدوده زوایای ۳۵ و ۵۷ درجه نشان دهنده حضور فاز TaC می‌باشد. عدم مشاهده پیک‌های مربوط به ترکیب TaC در الگوهای پراش قبل از عملیات حرارتی (شکل ۱) می‌تواند به دلیل عدم وجود شرایط لازم برای کریستالیزه شدن این فاز در شرایط

5- Gaussian

جدول ۳- درصد فازهای مختلف برای نمونه‌های آسیاکاری شده در زمان‌های مختلف آسیاکاری

زمان آسیاکاری (ساعت)	آهن	تانتالوم	آمورف
۱	۷۸/۲۷۲	۲۰/۰۴۸۵	۱/۶۷۹
۲۰	۶۹/۷۲۲	۰/۹۶۱۳۰	۲۹/۳۱۶
۳۰	۳۳/۰۳۵	۰/۵۳۴۷	۶۶/۴۳
۵۰	۱۵/۲۴	-	۸۴/۷۶
۷۰	۶/۳۷	-	۹۳/۶۳
۹۰	۸/۱۷۱	-	۹۱/۸۲۹

شبکه کریستالی، تغییر عدد همسایگی موضعی و نهایتاً تشکیل فاز آمورف انتظار نمی‌رود که این موضوع با داده‌های تجربی ارایه شده در مقاله (XRD و DSC) که تشکیل فاز آمورف را تایید می‌کنند در تضاد است. البته باید توجه داشت که مدل میراکل صرفاً یک مدل توپولوژیکی بوده و بر هم‌کنش بین عناصر حلال و حل‌شونده که می‌تواند، منجر به تغییرات اساسی در شعاع اتمی عناصر و در نتیجه مقدار کرنش محاسبه شده توسط رابطه (۱) شود را در نظر نمی‌گیرد [۲۹]. ایجاد بر هم‌کنش‌های قوی بین عناصر موجود در سیستم آلیاژی Fe-Ta-C از طریق آنتالپی اختلاط منفی بزرگ بین آن‌ها -۵۰ kJ/mol $\Delta H(\text{Fe-Ta}) = -۱۵$ kJ/mol، $\Delta H(\text{Fe-C}) =$ و $\Delta H(\text{Ta-C}) = -۱۰۱$ kJ/mol [۳۰] امکان پذیر بوده و خود این پدیده تمایل ترمودینامیکی برای ایجاد فاز آمورف را افزایش می‌دهد. به لحاظ ترمودینامیکی گزارش شده که افزودن عنصر سوم به آلیاژ Fe-C با برهم‌کنش قوی با کربن (مانند تانتالوم)، منجر به اختلاط بهتر کربن و آهن در مقیاس اتمی طی آلیاژسازی می‌شود که این پدیده فرآیند تشکیل فاز آمورف را تسریع می‌کند [۳۱]. به عبارت دیگر، اضافه کردن تانتالوم با میل ترکیبی بیش‌تر با کربن نسبت به آهن و نیز با قابلیت انحلال بیش‌تر نسبت به کربن در شبکه آهن، منجر به افزایش حلالیت کربن در آهن شده که این پدیده تشکیل فاز آمورف را تقویت می‌کند. از طرفی، اضافه کردن تانتالوم به دلیل برهم‌کنش قوی با کربن، منجر به کاهش اکتیویته این عنصر جهت نفوذ در فواصل بزرگ و در نتیجه به تاخیر افتادن جوانه زنی فازهای

طبق محاسبات میراکل و همکاران^۶، هنگامی که مقدار کرنش داخلی از مقدار کرنش بحرانی $۰/۰۵۴$ بیش‌تر شود، شبکه کریستالی دچار ناپایداری توپولوژیکی شده و عدد همسایگی آن‌ها به صورت موضعی تغییر می‌کند که این موضوع، سبب پایداری فاز آمورف می‌شود [۲۷-۲۹]. براساس مدل میراکل، کرنش حجمی متوسط (ε_V^A) را از طریق رابطه زیر می‌توان محاسبه کرد [۲۸]:

$$\varepsilon_V^A = \frac{\sum_{j=1}^n C_j \gamma_j \xi [X_{sj} (R_j^3 - 1) + X_{ij} (R_j^3 - \eta^3)]}{1 + \sum_{j=1}^n C_j X_{sj} (R_j^3 - 1)} \quad (1)$$

که اندیس j نشان‌دهنده عناصر آلیاژی حل‌شونده (گرافیت و تانتالوم)، C غلظت اتمی عنصر، R شعاع اتمی، X_{ij} و X_{sj} کسر اتم‌های حل‌شونده در مکان‌های جانشینی و بین‌نشینی، η مقدار ثابتی برابر $۰/۴۱۴$ و ξ ضریب فشردگی شبکه کریستالی است. γ_j نیز از طریق رابطه زیر به دست می‌آید [۲۸]:

$$\gamma_j = \frac{1 + 4\mu_A / 3K_A}{1 + 4\mu_A / 3K_j} \quad (2)$$

که اندیس A نشان‌دهنده عنصر حلال (آهن)، μ و K به ترتیب مدول برشی و مدول بالک می‌باشند.

بنابراین با انجام محاسبات، مقدار کرنش حجمی برای سیستم آلیاژی $\text{Fe}_{75}\text{C}_{20}\text{Ta}_5$ به دست آمد که این مقدار کم‌تر از مقدار کرنش حجمی بحرانی است و مطابق با مدل توپولوژیکی ارایه شده توسط میراکل، ناپایداری

⁶ Egami and Miracle

ساختاری می‌باشند. آنتالپی کل، شامل مجموع آنتالپی شیمیایی، الاستیک و ساختاری می‌باشد.

ترم شیمیایی آنتالپی برای یک آلیاژ دو جزئی مطابق فرمول زیر محاسبه می‌شود [۳۵]:

$$\Delta H_{AB}^{Chemical} = X_A X_B [f_A^B \Delta H_{BinA}^{(sol.)} + f_B^A \Delta H_{AinB}^{(sol.)}] \quad (۶)$$

که X_B و X_A به ترتیب کسر مولی اتم‌های A و B، f_A^B و $\Delta H_{B.in.A}^{(sol.)}$ به ترتیب درجه احاطه شدن اتم‌های A توسط اتم‌های B و آنتالپی محلول برای اختلاط B در A می‌باشند که به صورت زیر تعریف می‌شوند [۳۴]:

$$f_A^B = X_A^S [1 + \gamma (X_A^S X_B^S)^2] \quad (۷)$$

$$\Delta H_{B.in.A}^{(sol.)} = \left[\frac{V_A^{\frac{2}{3}}}{\left(\frac{1}{n_{ws}^{\frac{1}{3}}}\right)_w} \left\{ -p (\Delta\phi^*)^2 + Q \left(\Delta n_{ws}^{\frac{1}{3}} \right) - R^* \right\} \right] \quad (۸)$$

که در این رابطه، V حجم مولار اتم‌ها، ϕ^* تابع کار، $n_{ws}^{\frac{1}{3}}$ دانسیته الکترون، p ، Q و R^* ثوابت تجربی و γ برای محلول جامد ۰، برای فاز آمورف ۵ و برای ترکیب بین‌فلزی ۸ است [۳۵]. پارامترهای مورد نیاز برای محاسبه مقادیر ترمودینامیکی، در جدول (۴) آورده شده است. همچنین جدول (۵) مقادیر P ، Q و R^* برای آلیاژهای مختلف شامل فلزات انتقالی و غیر انتقالی را نشان می‌دهد [۳۲].

لازم به ذکر است که مدل میدما که برای آلیاژهای دوتایی ارایه شده، قابل گسترش به آلیاژهای چند عنصری می‌باشد. به عنوان مثال، برای یک آلیاژ سه تایی مانند سیستم آلیاژی این مقاله، می‌توان برهم کنش‌های دوتایی را جهت محاسبه تغییرات آنتالپی مطابق با رابطه زیر در نظر گرفت [۳۷]:

$$\Delta H_{ABC} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{AC} + \Delta H_{BC} \quad (۹)$$

پایداری چون کاربرد آهن که در رقابت با فاز شبه پایدار آمورف حین آلیاژسازی مکانیکی ایجاد می‌شوند می‌گردد [۳۱]. ذکر این نکته ضروریست که تشکیل مقدار بسیار جزئی فاز TaC در حین آسیاکاری که در قسمت قبل به آن اشاره شد می‌تواند به دلیل برهم کنش قوی تانتالوم و کربن باشد.

ازین رو، آنتالپی اختلاط منفی بین عناصر، علاوه بر اختلاف اندازه بزرگ در تشکیل فاز آمورف از اهمیت ویژه‌ای برخوردارست [۳۱].

با توجه به مطالب گفته شده، ارائه یک مدل ترمودینامیکی جهت پیش‌بینی تشکیل فاز آمورف که هم شرایط توپولوژیکی و هم برهم کنش بین عناصر را از لحاظ شیمیایی در نظر می‌گیرد می‌تواند مفید باشد. در ادامه، از مدل ترمودینامیکی پیشرفته میدما [۳۲] به منظور پیش‌بینی ایجاد فاز آمورف استفاده می‌شود.

تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (۳)$$

که ΔH تغییر آنتالپی اختلاط، T دمای محیط و ΔS تغییر آنتروپی اختلاط می‌باشد. تغییر آنتروپی محلول جامد یا فاز آمورف را می‌توان از رابطه محلول جامد ایده‌آل محاسبه کرد [۳۳]. آنتروپی محلول جامد ایده‌آل دوتایی، ΔS را می‌توان به صورت رابطه زیر نوشت:

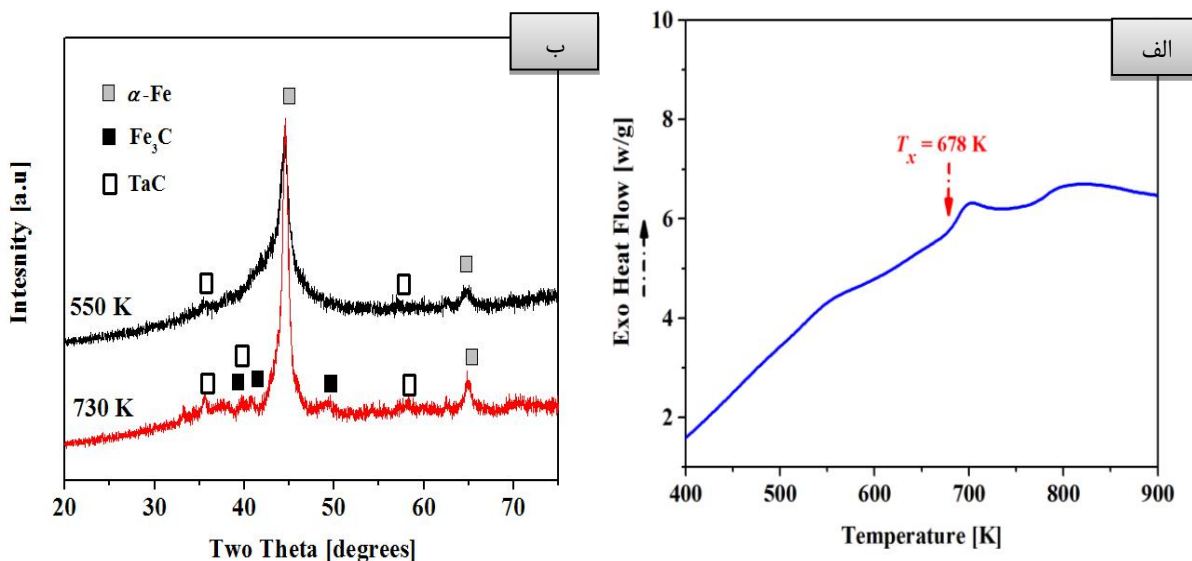
$$\Delta S = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (۴)$$

که R ثابت گازها، X_A و X_B غلظت اتمی در محلول جامد می‌باشند.

در مدل نیمه تجربی میدما، ΔH_{AB} مربوط به تشکیل یک محلول جامد، شامل سه قسمت می‌باشد [۳۴]:

$$\Delta H_{Total} = \Delta H_{Chemical} + \Delta H_{Elastic} + \Delta H_{Structure} \quad (۵)$$

که در این رابطه، $\Delta H_{Chemical}$ آنتالپی شیمیایی، $\Delta H_{Elastic}$ آنتالپی الاستیک و $\Delta H_{Structure}$ آنتالپی



شکل ۴- الف) منحنی DSC پودرهای آسیاشده به مدت ۹۰ ساعت در نرخ گرمایش ۲۰ K/min (ب) الگوی XRD پودرهای آسیاشده به مدت ۹۰ ساعت پس از گرمایش در دمای ۵۵۰ K و ۷۳۰ K [۳۸]

جدول ۴- داده‌های مورد نیاز برای تخمین پارامترهای ترمودینامیکی [۳۲]

ک/GPa (مدول توده)	G/GPa (مدول برشی)	ϕ^* / V	$\frac{1}{n_{ws}^3} / (d u.)^{\frac{1}{3}}$	$V_A / (cm^3.mol^{-1})$	عناصر
۱۷۰	۸۲	۴/۹۳	۱/۷۷	۷/۰۹	آهن
۲۰۰	۶۹	۴/۰۵	۱/۶۳	۱۰/۸۵	تانталوم
۱۵/۳	۱۱/۴	۶/۲۰	۱/۹۰	۲/۴	گرافیت

جدول ۵- ثوابت تجربی برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی [۳۲]

$R^* / P (V^2)$	$(kJ.V^{-1}) Q$	$(kJ.V^{-2}.cm^{-1}) P$	سیستم
.	۱۳۲/۵۴	۱۴/۱	آهن- تانتالوم
۲/۱	۱۱۵/۶۲	۱۲/۳	آهن- گرافیت
۲/۱	۱۱۵/۶۲	۱۲/۳	گرافیت- تانتالوم

$$X_A^S = \frac{X_A V_A^{\frac{2}{3}}}{X_A V_A^{\frac{2}{3}} + X_B V_B^{\frac{2}{3}}} \quad (10)$$

$$X_B^S = \frac{X_B V_B^{\frac{2}{3}}}{X_A V_A^{\frac{2}{3}} + X_B V_B^{\frac{2}{3}}} \quad (11)$$

که هر کدام از قسمت های این رابطه برای آلیاژهای دوتایی مربوطه مطابق رابطه ۵ محاسبه می گردند. همچنین کسر اتمی هر کدام از عناصر در سیستم های دوتایی معادل توسط روابط زیر تعریف می شود [۳۷]:

تغییر آنتالپی الاستیک برای یک ماده کریستالی در سیستم دوتایی شامل A و B مطابق رابطه زیر محاسبه می‌گردد [۳۶]:

$$\Delta H_{AB}^{Elastic} = X_A X_B [X_A \cdot \Delta H_{BinA}^{el} + X_B \cdot \Delta H_{AinB}^{el}] \quad (۱۳)$$

در این رابطه، ΔH_{BinA}^{el} و ΔH_{AinB}^{el} تغییر آنتالپی برای حل شدن A در B و B در A می‌باشند که از طریق روابط زیر به دست می‌آیند [۳۴]:

$$\Delta H^{AinB} = \frac{2K_A G_B (\Delta V)^2}{3K_A V_B + 4G_B V_A} \quad (۱۴)$$

$$\Delta H^{BinA} = \frac{2K_B G_A (\Delta V)^2}{3K_B V_A + 4G_A V_B} \quad (۱۵)$$

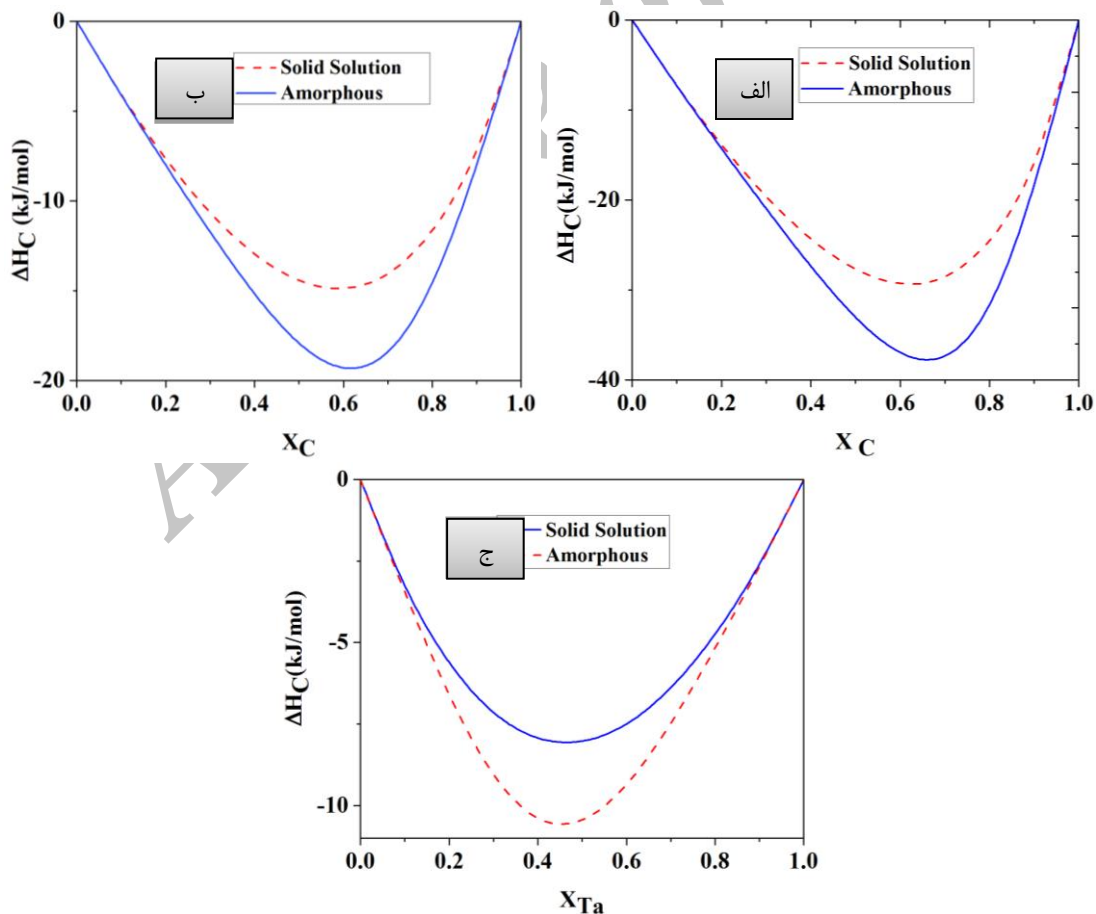
که در این روابط، V ، ΔV ، K و G به ترتیب حجم مولار اتم‌ها، تغییر حجم مولار برای اتم‌های A و B، مدول بالک و مدول برشی می‌باشند.

جهت محاسبه آنتالپی شیمیایی سیستم‌های دوتایی معادل از روابط ۶-۸ و به منظور محاسبه کسر اتم‌ها در هر کدام از این سیستم‌ها از روابط ۹ و ۱۰ استفاده می‌گردد. شکل (۵) تغییرات آنتالپی شیمیایی محلول جامد و فاز آمورف محاسبه شده براساس معادله (۶) برای سیستم‌های آلیاژی Fe-Ta، Fe-C و Ta-C را نشان می‌دهد.

همان‌گونه که در شکل دیده می‌شود، مقدار آنتالپی شیمیایی فاز آمورف در سیستم آلیاژی فوق از مقدار مربوط به محلول جامد منفی‌تر است.

تغییر آنتالپی الاستیک نیز مربوط به عدم تطابق اندازه اتمی دو عنصر هنگام تشکیل محلول جامد می‌باشد. برای آلیاژ سه تایی، مانند تغییر آنتالپی شیمیایی، تغییر آنتالپی الاستیک به سه سیستم دوتایی تقسیم‌بندی می‌شود و بنابراین:

$$\Delta H_{ABC}^{elastic} = \Delta H_{AB}^{el} + \Delta H_{AC}^{el} + \Delta H_{BC}^{el} \quad (۱۲)$$



شکل ۵- تغییرات آنتالپی شیمیایی برای سیستم‌های دوتایی الف (Fe-C، ب) Ta-C و ج) Fe-Ta

گرفته نمی‌شوند. بنابراین آنتالپی اختلاط برای آلیاژ آمورف به صورت زیر تعریف می‌شود [۳۷]:

$$\Delta H^{Amorph} = \Delta H^{Chem} + 3.5 \sum (X_i T_{m,i} + X_j T_{m,j}) \quad (17)$$

که تغییرات آنتالپی شیمیایی حین تشکیل فاز آمورف مشابه با آنتالپی شیمیایی محاسبه شده برای فاز بلوری مطابق با رابطه (۶) محاسبه می‌شود. در این حالت مقدار اختلاف تغییرات آنتالپی کل برای تشکیل محلول جامد و فاز آمورف به بی نظمی توپولوژیکی فاز آمورف مربوط شده که این مقدار متناسب با درصد اتمی هر عنصر و نقطه ذوب آن مطابق با رابطه (۱۷) می‌باشد. شایان ذکر است که تغییرات آنتروپی برای تشکیل فاز آمورف برابر با تغییرات آنتروپی تشکیل محلول جامد (رابطه (۴)) به علاوه آنتروپی‌ای معادل با $3/5 \text{ J/mol.K}$ به دلیل ماهیت بی نظم فاز آمورف می‌گردد [۳۶].

باتوجه به معادلات ذکر شده و انجام محاسبات بر روی سیستم آلیاژی فوق، تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد برای تشکیل محلول جامد ۳ تایی به ترتیب $30/5 \text{ kJ/mol}$ و $31/5 \text{ kJ/mol}$ - به دست آمد. همچنین، مقادیر تغییرات آنتالپی و انرژی آزاد تشکیل فاز آمورف نیز $43/03 \text{ kJ/mol}$ و $45/35 \text{ kJ/mol}$ - محاسبه گردید. با توجه به اعداد ذکر شده، مقدار منفی‌تر تغییرات انرژی آزاد برای ایجاد فاز آمورف ثابت می‌کند که تمایل سیستم آلیاژی مورد نظر برای ناپایداری توپولوژیکی و در نتیجه تشکیل فاز آمورف طبق مدل ترمودینامیکی میدما بیش‌تر است. ذکر این نکته ضروریست که مقدار تغییر آنتالپی و انرژی آزاد برای تشکیل محلول جامد حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی کم‌تر (مثبت‌تر) از مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل میدما بوده که این موضوع به دلیل افزایش مقدار عیوب شبکه‌ای مانند مرزدانه و یا نابجایی‌ها و یا بی‌نظم‌سازی مکانیکی^۸ ترکیبات بین فلزی حین آلیاژسازی مکانیکی می‌باشد [۶]. در نتیجه، علاوه بر فاکتورهای توپولوژیکی و شیمیایی ارائه شده در مدل میدما، افزایش چگالی عیوب حین فرآیند آسیاکاری منجر به اختلاف بیش‌تر تغییر انرژی آزاد تشکیل فاز آمورف و محلول جامد شده و نیروی محرکه مورد نظر برای ایجاد فاز شیشه‌ای افزایش می‌یابد.

شکل (۶) تغییرات آنتالپی الاستیک در سیستم‌های دوتایی Fe-Ta, Fe-C, و Ta-C را که بر اساس روابط (۱۲) تا (۱۴) محاسبه شده‌اند نشان می‌دهد. مطابق این شکل، مقدار آنتالپی الاستیک سیستم Ta-C، به دلیل اختلاف زیاد در اندازه اتم‌های تانتالوم و کربن از دو سیستم Fe-Ta و Fe-C بیش‌تر است.

تغییرات آنتالپی ساختاری حین تشکیل فاز کریستالی، ناشی از این حقیقت بوده که فلزات واسطه، با توجه به تعداد الکترون‌های لایه ظرفیتشان (مجموع الکترون‌های نوار s و d) تمایل به ایجاد یکی از ساختارهای باوری FCC, BCC و یا HCP را دارند. این سهم از آنتالپی کل در واقع فقط برای تشکیل یک محلول جامد بین فلزات واسطه (Fe-Ta) که نوار مشترک دارند برقرار بوده و مقدار آن با توجه به مقدار متوسط الکترون‌های لایه ظرفیت (Z_{avg}) که مطابق با رابطه زیر تغییر می‌کند تعیین می‌گردد [۳۶]:

$$Z_{avg} = X_A Z_B + X_B Z_A \quad (16)$$

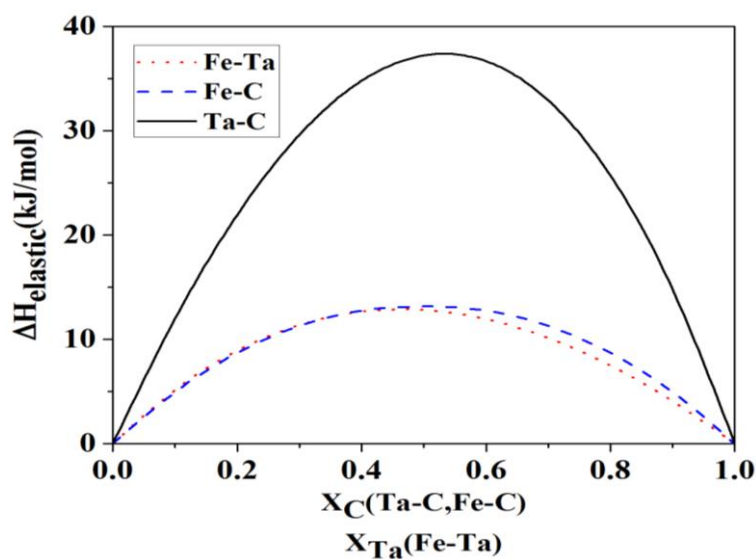
که در رابطه فوق Z_B و Z_A به ترتیب تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت دو عنصر A و B می‌باشند. تغییرات آنتالپی ساختاری برای یک آلیاژ دوتایی بر حسب مقدار متوسط تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت در شکل (۷) نشان داده شده است [۳۸]. مطابق با این شکل، آنتالپی ساختاری یک محلول دوتایی از تفاضل آنتالپی فاز پایدار (دارای کم‌ترین آنتالپی) مورد نظر در Z_{avg} و مقدار آنتالپی مرجع که از درون‌یابی خطی آنتالپی هر کدام از عناصر در مقدار Z آن‌ها به دست آمده، محاسبه می‌گردد.

تغییرات انرژی آزاد گیبس و آنتالپی آمورف‌شدن برای

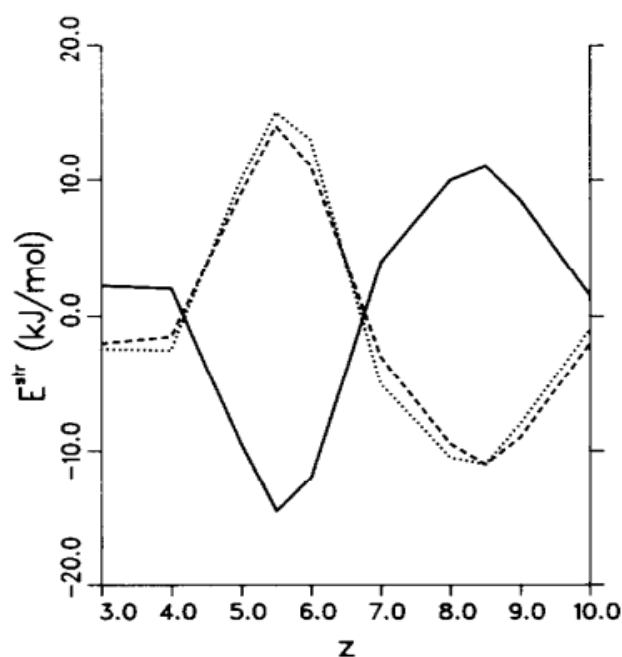
سیستم آلیاژی $\text{Fe}_{75}\text{C}_{20}\text{Ta}_5$

در سیستم آلیاژی سه‌تایی همان‌گونه که در معادله (۹) نشان داده شد، تنها برهمکنش دوتایی بین اجزا در نظر گرفته می‌شود که برای هر برهمکنش دوتایی، سه ترم آنتالپی شیمیایی، ساختاری و الاستیک در نظر گرفته می‌شود. برای فاز آمورف، تغییرات آنتالپی ساختاری و الاستیک به دلیل عدم وجود ساختار کریستالی ناچیز است و در نظر

8 - Mechanical disordering



شکل ۶- تغییرات آنتالپی الاستیک در سیستم‌های دوتایی Fe-C، Ta-C و Fe-Ta



شکل ۷- تغییرات آنتالپی شبکه برحسب تعداد الکترون‌های لایه ظرفیت برای سه نوع ساختار کریستالی: bcc (منحنی توپر)، fcc (منحنی خط تیره) و hcp (منحنی نقطه‌ای)

نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پودرهای آمورف به‌وسیله روش آلیاژسازی مکانیکی تولید شد و نتایج زیر به‌دست آمد:

- ۱- با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵۰ ساعت، اندازه کریستالیت‌ها کاهش و کرنش شبکه افزایش یافت.
- ۲- نتایج XRD به کمک آنالیز ریتولد نشان داد که با افزایش زمان آسیاکاری تا ۷۰ ساعت، درصد فاز

آزاد برای تشکیل فاز آمورف نسبت به محلول جامد در آلیاژ مورد نظر منفی تر و در نتیجه تمایل به ایجاد فاز آمورف پس از آسیاکاری بیش تر است.

References:

1- P. Duwez, S.C.H. Lin, "Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys", *Journal of Apply& Physics*, vol. 38, pp. 4096-4097, 1967.

2- C. Suryanarayana, A. Inoue, *Bulk Metallic Glasses*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, 2010.

3- A. Inoue, A. Takeuchi, "Recent development and application products of bulk glassy alloys", *Acta Material*, vol. 59, pp. 2243-2267, 2011.

4- P. Yu, et al., "Achieving an enhanced magneto-caloric effect by melt spinning a $Gd_{55}Co_{25}Al_{20}$ bulk metallic glass into amorphous ribbons", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 65, pp. 353-356, 2016.

5- Y.J. Liu, I.T.H. Chang, M.R. Lees, "Thermodynamic and magnetic properties of multicomponent $(Fe,Ni)_{70}Zr_{10}B_{20}$ amorphous alloy powders made by mechanical alloying", *Journal of Material Science& Engineering. A* vol. 304-306, pp.992-996, 2001.

6- C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, vol. 46, pp. 1-84, 2001.

7- M.H. Enayati and F.A. Mohamed, "Application of mechanical alloying/milling for synthesis of nanocrystalline and amorphous materials", *International Materials Reviews*, vol.59, pp. 394-416, 2014.

آمورف افزایش یافته و ادامه فرآیند تا ۹۰ ساعت، تغییری در مقدار فاز شیشه‌ای ایجاد نمی‌کند.
۳- آنالیز DSC تشکیل فاز آمورف را با توجه به تشکیل پیک گرمزای ناشی از تبلور این فاز تایید کرد.

۴- محاسبات ترمودینامیکی انجام گرفته بر اساس مدل پیشرفته میدما نشان داد که تغییرات انرژی

8- B.V. Neamțu, et al., "Preparation and soft magnetic properties of spark plasma sintered compacts based on Fe-Si-B glassy powder", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 600, pp. 1-7, 2014.

9- H. Kronmuller, et al., "Magnetic properties of amorphous ferromagnetic alloys", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 13, pp. 53-70, 1979.

10- Ipus, J.J., et al., "Microstructural evolution characterization of Fe-Nb-B ternary systems processed by ball milling", *Philosophical Magazine*, Vol. 89(17), pp.1415-1423, 2009.

11- S. Sharma, C. Suryanarayana, "Effect of Nb on the glass-forming ability of mechanically alloyed Fe-Ni-Zr-B alloys", *Journal of Scripta Material*, vol. 58, pp. 508-511, 2008.

12- B. Neamțu, et al., "Structural, magnetic and thermal characterization of amorphous FINEMET powders prepared by wet mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 626, pp. 49-55, 2015.

13- E. Yelsukov, et al., "Initial stage of mechanical alloying in the Fe-C system", *Materials Science and Engineering: A*, vol.369(1), pp. 16-22, 2004.

14- T. Ogasawara, A. Inoue, and T. Masumoto, "Amorphization in Fe-metalloid systems by mechanical alloying", *Materials Science and Engineering: A*,

1991. vol.134, pp. 1338-1341, 1991.
- 15- T. Nasu, et al., "EXAFS study of the solid state amorphization process in an Fe-C alloy", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 134, pp. 1385-1388, 1991.
- 16- McHenry, Michael E., Matthew A. Willard, and David E. Laughlin. "Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets." *Journal of Progress in Materials Science*, vol. 44.4, pp. 291-433, 1999.
- 17- L. Dekhil, et al., "Phase transformations and magnetic properties of ball-milled Fe-6P-1.7 C powders" *Advanced Powder Technology*, vol.26(2), pp. 519-526, 2015.
- 18- C. Yang, et al., "Microstructure evolution and thermal properties in FeMoPCB alloy during mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol.358(12), pp. 1459-1464, 2012.
- 19- F. Sánchez-De Jesús, et al., "Structural Analysis and Magnetic Properties of FeCo Alloys Obtained by Mechanical Alloying", *Journal of Metallurgy*, 2016.
- 20- Z. Bensebaa, et al., "Magnetic and structural characterizations of Fe₈₀Cr₁₀Si₁₀ alloy obtained by mechanical alloying.", *Physics Procedia*, vol. 2(3), pp. 649-654, 2009.
- 21- A.H. Taghvaei, J. Bednarc and J. Eckert, "Influence of annealing on microstructure and magnetic properties of cobalt-based amorphous/nanocrystalline powders synthesized by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.632, pp. 296-302, 2015.
- 22- H. Moumeni, et al., "Hyperfine interactions and structural features of Fe-44Co-6Mo (wt.%) nanostructured powders" *Materials Chemistry and Physics*, vol. 138, pp. 209-214, 2011.
- 23- R. Hamzaoui et al., "Structure and magnetic properties of nanocrystalline mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20%Ni" , *Materials Science and Engineering: A*, vol. 360(1), pp. 299-305, 2003.
- 24- J.J. Ipus, et al, "Role of starting phase of boron on the mechanical alloying of FeNbB composition", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 553, pp. 119-124, 2013.
- 25- A.H. Taghvaei, et al., "Microstructure and magnetic properties of amorphous /nanocrystalline Co₄₀Fe₂₂Ta₈B₃₀ alloy produced by mechanical alloying", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 134, pp. 1214-1224, 2012.
- 26- R. Amini, et al., "Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe-Cr-Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process", *Journal of materials science*, vol. 44(1), pp. 136-148, 2009.
- 27- S. Sharma, S., R. Vaidyanathan, and C. Suryanarayana, "Criterion for predicting the glass-forming ability of alloys", *Applied physics letters*, vol. 90(11), pp. 111915, 2007.
- 28- D. Miracle and O. Senkov, "Topological criterion for metallic glass formation", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 347(1), pp. 50-58, 2003.
- 29- D. Miracle, "The efficient cluster packing model-An atomic structural model for metallic glasses", *Acta Materialia*, vol. 54(16), pp. 4317-4336, 2006.
- 30- A. Takeuchi, 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", *J. Mater Trans*, vol. 46, pp. 2817–2829, 2005.

31- K. Omuro and H. Miura, "Chemical effect of ternary additions on amorphization in Fe-C systems by mechanical alloying", *Applied physics letters*, vol. 64(22), pp. 2961-2963, 1994.

32- A. Miedema, P. De Chatel, and F. De Boer, "Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model. *Physica B+ C*", vol. 100(1), pp. 1-28, 1980.

33- T. Wang and B. Liu, "Glass forming ability of the Fe–Zr–Cu system studied by thermodynamic calculation and ion beam mixing", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 481(1), pp. 156-160, 2009.

34- A.R. Shirani Bidabadi, M.H. Enayati, E. Dastanpoor, R.A. Varin, M. Biglari, "Nanocrystalline intermetallic compounds in the Ni–Al–Cr system synthesized by mechanical alloying and their thermodynamic analysis", *Journal of*

Alloys and Compounds, vol. 581, pp. 91–100, 2013.

35- B. Liu, W. Lai, and Q. Zhang, "Irradiation induced amorphization in metallic multilayers and calculation of glass-forming ability from atomistic potential in the binary metal systems", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 29(1), pp. 1-48, 2000.

36- Z. Adabavazeh, F. Karimzadeh, and M. Enayati, "Thermodynamic analysis of (Ni, Fe)₃Al formation by mechanical alloying", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, vol. 54, pp. 406-411, 2012.

37- B. Zhang and W. Jesser, "Formation energy of ternary alloy systems calculated by an extended Miedema model", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 315(1), pp. 123-132, 2002.

38- Loeff, P. I., A. W. Weeber, and A. R. Miedema. "Diagrams of formation enthalpies of amorphous alloys in comparison with the crystalline solid solution." *Journal of the Less common Metals*, vol. 140, pp. 299-305, 1988.