

تولید در جای نانو کامپوزیت $(\text{Cu-Cr})-\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانوشیمیایی

حمید رضا عزت پور^{۱*}، محسن حداد سبزواری^۲، جلیل وحدتی خاکی^۳، حسن حمیدی^۴

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu-Cr}$ به روش مکانوشیمیایی و از مخلوط اولیه‌ی Cu ، Al ، CuO و Cr_2O_3 با درصد‌های گوناگون و با استفاده از آسیاکاری پر انرژی تولید شد. اساس تولید این نانوکامپوزیت واکنش‌های احیایی بود. به گونه‌ای که در حین فرایند اکسیدهای کرم و مس به وسیله‌ی آلومینیوم احیاء شده و محصول نهایی یک کامپوزیت زمینه فلزی شامل محلول فوق اشباع کرم در مس به عنوان زمینه و اکسید آلومینیوم به عنوان فاز تقویت کننده بود. استفاده از مس فلزی اضافی در مخلوط اولیه به عنوان رقیق کننده، امکان کنترل دمای آدیاباتیک و نرخ واکنش را فراهم آورد. نتایج محاسبه‌ی پارامتر شبکه بر اساس داده‌های XRD نشان داد که این پارامتر برای مس در طول فرایند آسیاکاری تغییر نمود. این تغییرات در ثابت شبکه به پدیده‌ی حل شدن کرم و تشکیل محلول فوق اشباع کرم در مس مربوط بود. نتایج XRD هم‌چنین، نشان داد که با تغییر ترکیب اولیه‌ی مخلوط پودری و در نتیجه تغییر دمای آدیاباتیک در نمونه‌های مورد آزمایش، نرخ پیشرفت واکنش‌ها تغییر نمود. نتایج SEM نشان داد که در زمان‌های ۳۰ تا ۴۸ ساعت آسیاکاری، پدیده‌ی شکست ذرات (ریز شدن ذرات) بر جوش سطحی ذرات (پدیده‌ی اگلومره شدن ذرات) غالب بود. پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری، نانوکامپوزیتی حاوی ذرات با اندازه‌ی حدود ۳۰ نانومتر بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، $\text{Cu-Cr}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ، مکانوشیمی.

۱- دانشجوی دکتری گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

۲- دانشیار گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

۳- استاد گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی متالورژی و مواد دانشگاه فردوسی مشهد.

*- نویسنده‌ی مسئول مقاله: k_datam63@yahoo.com

پیشگفتار

در سال‌های اخیر، کامپوزیت‌های فلز-سرامیک به علت کاربردهای فراوان در مواد مهندسی مورد بررسی گسترده‌ی پژوهشگران قرار گرفته‌اند. کامپوزیت‌های فلز-اکسید فلز نیز زیر شاخه‌ای از کامپوزیت‌های فلز-سرامیک بشمار می‌روند. در تولید کامپوزیت‌های فلز-اکسید فلز از Al_2O_3 به دلیل قیمت ارزان، پایداری شیمیایی بالا، مقاومت عالی در مقابل اکسیداسیون و مقاومت دمایی بالای بسیار زیاد به گونه‌ای گسترده استفاده می‌شود که کامپوزیت $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ یکی از آن‌هاست. این کامپوزیت با داشتن زمینه‌ی فلزی از جنس مس-کرم که ذرات سخت Al_2O_3 در آن پخش شده‌اند، تواما ویژگی‌های هدایت حرارتی و الکتریکی عالی مس-کرم را به همراه استحکام و پایداری شیمیایی و حرارتی Al_2O_3 دارا می‌باشد. کامپوزیت $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ به دلیل استحکام بسیار زیاد در دماهای بالا، مقاومت سایشی و ویژگی‌های الکتریکی مطلوب، کاربردی گسترده یافته است [۱ و ۳].

یکی از جنبه‌های مهم و اصلی در فرایند تولید این نوع کامپوزیت‌ها، ریزبودن ذرات اکسیدی تا حد ممکن و توزیع یکنواخت آن‌ها در زمینه‌ی فلزی می‌باشد. روش‌های متداول ذوب و ریخته‌گری توانایی بر آورده کردن این نیاز را به گونه‌ی کامل ندارند. از این رو، از روش متالورژی پودر برای تولید این کامپوزیت‌ها کمک گرفته می‌شود. نخستین مرحله در تولید این گروه از کامپوزیت‌ها به روش متالورژی پودر، تهیه‌ی پودر کامپوزیتی است. پودرهای کامپوزیتی حاوی ذرات اکسیدی را می‌توان به روش اکسیداسیون داخلی تولید نمود، اما پودر کامپوزیتی $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ تولید شده از این روش یکنواخت نبوده و درصد حجمی Al_2O_3 نیز با محدودیت همراه خواهد بود. به همین دلیل روش‌های انجماد سریع و روش‌های مکانوشیمیایی (Mechanochemical Synthesis) برای تولید این نوع پودرهای کامپوزیتی پیشنهاد شده‌اند [۳ و ۴]. اگرچه کاربرد کلاسیک آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهایی از عناصر اولیه بوده است، ولی گزارش‌های متعدد نشان می‌دهد که با کمک آلیاژسازی مکانیکی می‌توان محدوده‌ای گسترده از واکنش‌های شیمیایی را به

انجام رسانید. در همین راستا، پژوهشگران بسیاری از آلیاژسازی مکانیکی برای فعال‌سازی واکنش‌های اکسایش-احیا شامل یک اکسید و احیاکننده‌ی مناسب با موفقیت استفاده کرده‌اند [۴]. تولید کامپوزیت $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانو-شیمیایی بر مبنای واکنش زیر انجام می‌شود:

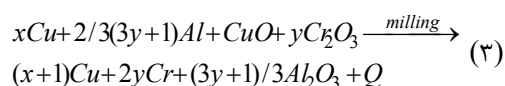
(۱)



محصول واکنش بالا کامپوزیتی با زمینه‌ی مس-کرم و ذرات تقویت‌کننده‌ی پراکنده Al_2O_3 خواهد بود. با توجه به تفاوت بزرگ گرمای تشکیل اکسیدهای Al_2O_3 ، CuO و Cr_2O_3 ، واکنش بین فلز فعال Al ، CuO و Cr_2O_3 به شدت گرمازا بوده و در گروه واکنش‌های خودپیش‌رونده (Self-propagating High-temperature Synthesis) طبقه‌بندی می‌شود. گزارش‌های گوناگون نشان می‌دهد که این واکنش احیایی در سیستم آلیاژسازی مکانیکی در مواردی به صورت خودبه‌خودی و احتراقی یا (Mechanically MSR induced Self-propagating Reaction) انجام شده است. بالا رفتن دما حین آسیاکاری تا نزدیک دمای آدیاباتیک واکنش باعث ذوب‌شدن و در نتیجه درشت شدن ذرات Al_2O_3 می‌شود که ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت را تحت تاثیر قرار می‌دهد [۳ و ۵]. از این رو پژوهش‌های فراوانی در راستای شناخت ساز و کارهای حاکم بر این واکنش [۶ و ۷] و دست‌یابی به روشی برای کنترل واکنش شیمیایی بین Al ، CuO و Cr_2O_3 انجام شده است [۳ و ۸].

هدف از این پژوهش بررسی امکان تولید چنین کامپوزیتی با استفاده از آسیاب پر انرژی بوده و از معیار مرزانونف جهت پیش‌بینی چگونگی انجام واکنش‌ها استفاده شده است. در این پژوهش از مخلوط $\text{Cu-CuO-Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}$ استفاده شده و کامپوزیت $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ حاوی درصد‌های حجمی متفاوت از ذرات Al_2O_3 (۱۶-۲۳ درصد) به روش مکانو-شیمیایی تولید شده است. استفاده از مقادیر گوناگون مس فلزی در مخلوط بالا امکان کنترل دمای آدیاباتیک و در نتیجه کنترل اندازه‌ی ذرات اکسیدی را فراهم می‌کند. افزون بر

فرایند آسیا کاری دشوار می‌سازد [۵]. برای رفع این مشکل، در سیستم مورد مطالعه در این پژوهش، مقادیری متفاوت از مس فلزی به عنوان رقیق‌کننده و کنترل‌کننده‌ی واکنش به ترکیب مواد اولیه افزوده شده و کامپوزیت Cu-Cr-Al₂O₃ بر اساس واکنش زیر در حین آسیا کاری تولید شده است.



مس فلزی افزوده شده به سیستم بالا، با افزایش ظرفیت حرارتی ترکیب پودری، افزایش دمای ناشی از انجام واکنش احتراقی را کاهش داده و با کاهش تماس‌های مستقیم بین ذرات CuO، Cr₂O₃ و Al، سرعت انجام واکنش را کنترل می‌کند. البته، باید توجه داشت که افزودن بیش از حد مس، تمایل سیستم به MSR را کاهش می‌دهد. جهت بررسی این اثر افزودن مس، دمای آدیباتیک سیستم برای مقادیر گوناگون مس اضافی بر اساس رابطه‌ی زیر محاسبه شده و بر پایه‌ی معیار مرزانوف حد مرزی واکنش MSR مشخص گردیده است. محاسبه‌ی دمای آدیباتیک سیستم بر اساس مسیر نشان داده شده‌ی زیر انجام گرفته است.

$$\left(\begin{matrix} \text{Reactants, 298K} \\ xCu + 2/3(3y+1)Al + CuO \end{matrix} \right) + \left(\begin{matrix} \text{Reactants, 298K} \\ 2/3(3y+1)Al + yCr_2O_3 \end{matrix} \right) \Rightarrow \left(\begin{matrix} \text{Products, 298K} \\ (x+1)Cu + 2yCr + Al_2O_3 + Q \end{matrix} \right) \quad (۴)$$

از آن‌جا که واکنش آدیباتیک فرض شده است، می‌توان نوشت:

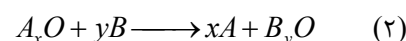
$$\Delta Q = \Delta H_{298}^{\circ}(\text{reaction}) + \int_{298}^{T_{ad}} C_p(\text{products})dT = 0 \quad (۵)$$

جدول ۱ مقادیر محاسبه شده‌ی دمای آدیباتیک را بر حسب مول اضافی مس نشان می‌دهد. همزمان با افزودن مس به مخلوط اولیه، می‌توان با پیش گرم کردن مخلوط اولیه، دمای آدیباتیک را افزایش داد. به این ترتیب، اگر واکنشی در محدوده‌ی (MSR T_{ad}>1800K) قرار نگیرد، می‌توان با پیش گرم کردن ترکیب اولیه امکان انجام فرایند را به صورت MSR فراهم آورد.

این، با استفاده از این روش، میزان فاز اکسیدی پخش شده در زمینه نیز کنترل‌پذیر خواهد بود. ویژگی‌های پودرهای کامپوزیتی تولید شده، به وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تجزیه‌ی پراش پرتوی ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفته است.

بررسی ترمودینامیکی سیستم

واکنش‌های احیای جانیشینی با شکل کلی:



در تهیه‌ی مواد مهندسی و بویژه در تهیه‌ی کامپوزیت‌های فلز-سرامیک کاربردهای فراوانی دارند. یکی از موارد مهم در این دسته واکنش‌ها، واکنش ترمیت است که طی آن اکسید یک فلز کم‌تر فعال با فلز Al احیا شده و Al₂O₃ تشکیل می‌دهد. در صورتی‌که اکسید فلزی مورد نظر، اختلاف آنتالپی تشکیل متوسط به بالایی با Al₂O₃ داشته باشد، واکنش احیای جانیشینی گرمازا بوده و در گروه واکنش‌های SHS قرار می‌گیرد. اگر بتوان انرژی فعال‌سازی مورد نیاز برای رسیدن به دمای اشتعال (T_{ig}) را که برای شروع واکنش لازم است، با آسیاکاری تامین کرد، واکنش در گروه MSR طبقه‌بندی می‌شود. برای دسته‌بندی آسان‌تر این نوع واکنش‌ها از معیار مرزانوف واکنش‌های SHS استفاده می‌شود که در اصل برای واکنش‌های SHS بکار می‌رود. با توجه به معیار مرزانوف واکنشی‌هایی را می‌توان به روش MSR انجام داد که دمای آدیباتیک آن‌ها بیش‌تر از ۱۸۰۰ K باشد. گفتنی است که معیاری مشابه نیز وجود دارد که شرط لازم برای انجام واکنش‌ها به صورت MSR را به شکل ساده‌تر $\frac{\Delta H_{298}}{C_{298}} > 2000K$ معرفی می‌کند. در معیار دوم، ظرفیت حرارتی دمای بالای اجزای واکنش در نظر گرفته نشده‌اند، این معیار دید کلی درباره‌ی لحظه‌ی شروع واکنش می‌باشد [۹].

نتایج پژوهش‌ها در مورد سیستم CuO-Cr₂O₃-Al با آسیای پر انرژی SPEX نشان می‌دهد که واکنش احتراقی، ۱ تا ۲ دقیقه پس از شروع آسیا کاری انجام شده و گرمای آزاد شده به حدی است که به تبخیر مقداری از مس و ذوب Al₂O₃ منجر شده و کنترل واکنش را حین

مواد و روش پژوهش

مواد بکار برده شده در این پژوهش از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه شده و شامل پودر مس با خلوص ۹۹/۷۸ درصد، پودر آلومینیوم با خلوص ۹۹/۱۵ درصد و پودر اکسید مس و اکسید کرم با خلوص بیش تر از ۹۹٪ می باشد. وزن کل مخلوط پودری شامل Cu-Al-Cr₂O₃-CuO در هر آزمایش ۲۰ گرم بوده است. نمونه های S1 تا S4 تا تکمیل واکنش های احیا و در مدت زمان های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۸ ساعت (البته، در صورتی که واکنش احیا تکمیل شود، آسیاکاری متوقف می گردد) آسیا کاری شده اند. آسیا کاری با تعداد ۲۴ گلوله فولاد زنگ نزن با قطر ۱۶-۸mm در محفظه ی آسیاب فولادی در بسته انجام شده است. نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱ بوده و آسیا کاری در آسیابی پر انرژی و بدون توقف انجام شده است. نمونه ها پس از آسیا کاری با میکروسکوپ SEM مجهز به EDX و تجزیه ی فازی XRD مورد بررسی قرار گرفته اند. در جدول ۱ ترکیب مخلوط اولیه و ترکیب محصول نهایی پس از تکمیل واکنش در نمونه های مورد آزمایش نشان داده شده است.

نتایج و بحث

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه های با ترکیب اولیه S₁، S₂، S₃ و S₄ پس از زمان های گوناگون آسیاکاری در شکل های ۱ نشان داده شده اند. با توجه به این که در این پژوهش بررسی پیشرفت واکنش ها حین آسیاکاری بر پایه ی نتایج XRD می باشد، در شکل ۱ نتیجه ی XRD نمونه های S₁ تا S₄ ملاحظه می گردد. با بررسی این نتایج می توان مشاهده کرد که واکنش احیا در نمونه های S₁ و S₄ پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری و در نمونه S₂ پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری کامل و کامپوزیت تولید شده است. در نمونه ی S₃ حتی پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری نیز واکنش های احیا کامل نشده است.

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه ی S₂ که برای مدت زمان های متفاوت آسیاکاری شده، در شکل 2b نشان داده شده است. برای نمونه ۵ ساعت آسیاکاری شده، تغییری در ترکیب فازها دیده نمی شود و تنها پدیده ی قابل ملاحظه، کوتاه شدن پیک های Al، CuO و Cr₂O₃ در

اثر کار مکانیکی است. با ادامه ی آسیاکاری پیک های CuO و Cr₂O₃ به تدریج ضعیف شده و در نمونه ی ۴۸ ساعت کاملاً محو می شوند. پیک های Cu{111} و Cu{200} هنگام آسیاکاری عریض و کوتاه شده اند که در اثر ذخیره شدن کرنش در ساختار و کاهش اندازه ی ذرات رخ می دهد. پدیده ی قابل توجه دیگر حرکت پیک های مس طی آسیاکاری است. این جابه جایی به سمت زوایای کوچک تر تا ۲۰ ساعت آسیاکاری ادامه می یابد و در نمونه ۴۸ ساعت به محل مس خالص بر می گردد. پدیده ی جابه جایی پیک های مربوط به مس را می توان به انحلال کرم در مس نسبت داد زیرا همان گونه که در دیگرام فازی تعادلی Cu-Cr می توان مشاهده نمود، کرم تا حدود ۸ درصد اتمی در شبکه ی مس به صورت محلول جامد قابل حل است [۱۰]. دلیل افزایش ثابت شبکه ی مس، اعوجاجی است که اتم های Cr با شعاع اتمی بزرگ تر نسبت به مس حین انحلال جانشینی به سلول واحد مس تحمیل می کنند و ثابت شبکه را افزایش می دهند. بنابراین، حل شدن کرم به صورت محلول جامد در شبکه ی Cu را می توان با اندازه گیری جابه جایی پیک های مس بررسی نمود [۱۱، ۱۲]. افزایش ثابت شبکه را می توان از روی اندازه گیری فاصله ی بین لایه های d و استفاده از ارتباط بین d و ثابت شبکه (a) با کمک روابط (۷) و (۶)، از روی الگوی پراش پرتو ایکس اندازه گیری نمود [۱۳].

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (۶)$$

$$a = d \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۷)$$

از روابط ۶ و ۷ می توان این چنین نتیجه گیری کرد که افزایش ثابت شبکه منجر به جابه جایی پیک به سمت زوایای کوچک تر خواهد شد. با توجه به تصاویر پراش پرتو ایکس در شکل ۱، موقعیت پیک Cu{111} از $2\theta = 43.32$ برای نمونه ی آسیا نشده به $2\theta = 43.12$ پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری تغییر نموده است. این وضعیت نشان دهنده ی تغییر ثابت شبکه از 3.614 به 3.630 برای نمونه ی ۲۴ ساعت آسیاکاری شده می باشد. افزایش ثابت شبکه به میزان 0.45% برای نمونه ی ۲۰ ساعت

است و گزارش‌های متعددی در مورد پیچیدگی‌های سیستم MSR شامل یک فاز خنثی این حقیقت را تایید می‌کند [۹]. در پژوهش پیش رو، حضور مس اضافی در ترکیب اولیه که بمنظور کاهش تمایل سیستم به واکنش احتراقی اضافه شده بود، افزون بر تایید پیش‌بینی‌ها در مورد افزایش زمان لازم برای رسیدن به T_{ig} ، مانع از انجام واکنش به شکل احتراقی شد (نمونه S_1). دلایل این امر را می‌توان این‌گونه توجیه کرد که نخست: مس با ظرفیت حرارتی زیاد خود باعث افزایش ظرفیت حرارتی سیستم و کاهش T_{ad} و نسبت $\frac{\Delta H}{C}$ می‌شود و دوم: حضور ذرات مس در ترکیب مواد اولیه از تماس مستقیم ذرات Al ، CuO و Cr_2O_3 کاسته و با قرار گرفتن بین پودرهای واکنش‌کننده از سرعت انجام واکنش می‌کاهد. روی هم رفته، افزودن ماده‌ی رقیق‌کننده به مواد اولیه، بر نحوه‌ی برخورد و تماس ذرات پودر با گلوله‌ها و دیواره‌ی محفظه‌ی آسیا، ظرفیت حرارتی و فراسنج‌های دیگر تاثیر می‌گذارد. لذا، گرچه استفاده از رقیق‌کننده امکان کنترل ترکیب شیمیایی را در محصول نهایی فراهم می‌کند، ولی از سوی دیگر باعث می‌شود که واکنش از حالت MSR خارج شده و به صورت تدریجی انجام شود.

تغییرات اندازه‌ی دانه (کریستالیت) مس در نمونه‌های آسیاکاری شده از روی پهنای پیک‌های $Cu(111)$ و به کمک روابط شرر (۸) و ویلیام-هال (۹) برآورد شده است:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (8)$$

$$B \cdot \cos \theta = \frac{0.9\lambda}{d} + \eta \cdot \sin \theta \quad (9)$$

در این رابطه‌ها، d ، اندازه‌ی بلور؛ λ ، طول موج پرتو ایکس؛ B ، پهنای پیک در نصف ارتفاع؛ θ ، زاویه‌ی براگ پیک و η ، میزان کرنش شبکه است. نکته قابل توجه در مورد رابطه‌ی شرر این است که بر اساس این رابطه، تمامی پهن شدگی پیک به ریز شدن بلورها مربوط می‌شود. در صورتی که در فرآیند آسیاکاری که بر خوردن‌های مکانیکی تاثیر زیادی بر ویژگی‌های پودر دارند، کرنش ایجاد شده در ذرات پودر نقشی مهم در پهن شدگی پیک‌ها ایفا خواهد کرد. ملاحظات انجام شده نشان می‌دهند که ترکیبی از دو عامل بالا، یعنی ریز شدن ذرات و

آسیاکاری شده، دلیلی است مبنی بر این‌که Cr در شبکه‌ی Cu حل شده و محلول جامد جانشینی تشکیل شده است (شکل ۲). با توجه به نتایج بدست آمده از بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌های آسیاکاری شده و در نظر گرفتن جابه‌جایی پیک‌های Cu و ناپدید شدن پیک‌های مربوط به CuO ، Cr_2O_3 و Al می‌توان چنین نتیجه گرفت که در ۲۴ ساعت نخستین آسیاکاری، Cr در شبکه‌ی مس به صورت جانشینی حل می‌شود و محلول جامد $Cu(Cr)$ شکل می‌گیرد و به موازات آن خرد شدن و شکست ذرات اکسیدی باعث ضعیف شدن پیک‌های مربوطه می‌شود. ادامه‌ی آلیاژ سازی مکانیکی، ریز شدن ذرات و تجمع عیوب ساختاری را در پی دارد که انرژی سیستم را به مرور افزایش می‌دهند. در این مرحله، یعنی پس از ۲۰ ساعت آسیاب، با فراهم شدن شرایط ترمودینامیکی، واکنش احیای جانشینی شروع می‌شود و ذرات بسیار ریز Al_2O_3 تشکیل می‌شوند. با انجام واکنش احیایی بین آلومینوم اتمی و مس، پیک‌های مس به محل پیک‌های مس خالص باز می‌گردند. با توجه به ساز و کار ارایه شده برای واکنش، Al_2O_3 تشکیل شده بسیار ریز خواهد بود و در الگوهای پراش پرتو ایکس قابل ردیابی نیست. عدم حضور پیک‌های Al_2O_3 در نمونه‌ی نهایی به دلایل مشابه قابل توجیه است [۸ و ۳].

با مقایسه‌ی شکل‌های ۱، تفاوت چندان در نحوه‌ی پیشرفت واکنش در نمونه‌های دارای ترکیب متفاوت مشاهده نمی‌شود. در هر سه نمونه با درصد‌های متفاوت مس اضافی، بنظر می‌رسد که روند انجام واکنش به صورت تدریجی بوده و حتی در نمونه‌ی S_3 با دمای آدیاباتیک ۲۸۷۷ درجه‌ی کلون نیز اثری از انجام واکنش به گونه‌ی ناگهانی و به شکل MSR قابل تشخیص نمی‌باشد. این نتایج نشان می‌دهد که در پیش‌بینی رفتار سیستم و تعیین ساز و کار انجام واکنش‌ها در حین آسیاکاری که دارای پیچیدگی‌های ذاتی بوده و متغیرهای زیادی در آن دخیل هستند، نمی‌توان به سادگی بر اساس معیار مرزاف $(T_{ad} > 1800 \text{ K})$ قضاوت نمود و این معیار، تنها شرط لازم برای وقوع یک واکنش گرمازا به شکل MSR است. این تفاوت در رفتار، هنگام افزودن جزء اضافی و رقیق‌کننده به سیستم با وضوح بیش‌تری قابل مشاهده

Cr_2O_3 و Al و بکار گیری آسیای پر انرژی مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که:

۱- گرچه معیار مرزانوف شرط لازم برای انجام واکنش به شکل MSR را ارایه می‌دهد، اما کافی نیست. در سیستم $\text{Cu}-\text{Al}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CuO}$ که دارای پیچیدگی بوده، با وجود آن که ترکیب به گونه‌ای انتخاب شده است که شرط مرزانوف را ارضاء نماید؛ واکنش به شکل تدریجی در حین آسیاکاری رخ می‌دهد.

۲- با استفاده از مس فلزی به عنوان رقیق کننده در مخلوط اولیه، می‌توان افزون بر پیش‌گیری از وقوع MSR درصد حجمی Al_2O_3 در محصول نهایی را کنترل نمود.

۳- در مراحل اولیه آسیاکاری، پدیده‌ی جوش سرد و آگلومراسیون ذرات اولیه و همچنین، انحلال Cr در شبکه‌ی مس فلزی رخ می‌دهد. در ادامه‌ی آسیاکاری، واکنش احیای CuO و Cr_2O_3 به وسیله‌ی Al حل شده در شبکه‌ی مس اتفاق افتاده و ذرات بسیار ریز Al_2O_3 در زمینه تشکیل می‌شوند. همچنین، پدیده‌ی کارسختی و ریز شدن دوباره‌ی ذرات مشاهده می‌شود. کریستالیت‌های مس پس از پایان آسیاکاری ساختار نانومتری دارند به گونه‌ای که اندازه‌ی آن‌ها پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری به کم‌تر از ۳۰ نانومتر می‌رسد.

منابع

- 1- M. S. Motta., P. K. Jena., E. A. Brocchi., and I. G. Solrzano., "Characterization of Cu-Al₂O₃ nano-scale composites synthesized by in situ reduction", Materials Science and Engineering C, Volume 15, Issues 1-2, 175-177. 2001.
- 2- P. K. Jena., E. A. Brocchi., and M. S. Motta., "In-situ formation of Cu-Al₂O₃ nano-scale composites by chemical routes and studies on their microstructures", Materials Science and Engineering A313, 180-186. 2001.
- 3- D.Y. Ying., and D.L. Zhang., "Solid state reactions between CuO and Cu(Al) or Cu₉Al₄ in mechanically milled composite powders", Materials Science and Engineering A361, 321-330. 2003
- 4- J. R. Gschneidner., and L. Eyring., "Handbook on the Physics and Chemistry of

کریستالیت‌ها و کرنش ذرات ناشی از کار سرد حین آسیا، نقش اساسی در پهن شدگی پیک‌ها در تصاویر پراش پرتو ایکس دارند [۱۳]. حال اگر $B \cdot \cos \theta$ بر حسب $\sin \theta$ رسم شود، یک خط مستقیم بدست می‌آید که شیب خط برابر کرنش شبکه و عرض از مبدا آن $\frac{0.9\lambda}{d}$ خواهد بود. به این ترتیب می‌توان میزان کرنش شبکه را از تغییرات اندازه‌ی بلورها جدا کرد [۱۵]. تغییرات اندازه‌ی دانه و میزان کرنش بر حسب زمان آسیا برای نمونه‌ی S_2 با استفاده از رابطه‌ی (۹) محاسبه شده است. اثر آلیاژ سازی مکانیکی بر ریزساختار و کاهش اندازه‌ی کریستالیت‌ها، همچنین، اثر آسیاکاری بر پدیده‌ی تغییر شکل و کارسختی ذرات که منجر به کرنش شبکه می‌شود در شکل ۳ و ۴ به خوبی مشاهده می‌شود. با افزایش زمان آسیاکاری از ۵ تا ۴۸ ساعت، اندازه‌ی کریستالیت‌ها از ۱۲۰ تا ۴۰ نانومتر کاهش و میزان کرنش شبکه از ۰/۰۲۷ تا ۰/۲۵ افزایش یافته است. به این ترتیب پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری، اندازه‌ی کریستالیت‌های مس نانومتری شده و در نتیجه، کامپوزیت $(\text{Cu-Cr})-\text{Al}_2\text{O}_3$ ساختار نانومتری خواهد داشت. تصاویر SEM از مخلوط پودری با ترکیب S_2 پیش و پس از زمان‌های گوناگون آسیاکاری در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که در زمان‌های اولیه‌ی آسیاکاری، جوش سرد به وقوع پیوسته و باعث به هم چسبیدن ذرات و درشت شدن آن‌ها می‌شود. به گونه‌ای که اندازه‌ی ذرات آگلومره شده پس از ۱۰ ساعت آسیاکاری (شکل 5-c) در محدوده‌ی ۲۰ - ۵۰ میکرون افزایش می‌یابد. با ادامه‌ی آسیاکاری و تغییر شکل مداوم و گسترده‌ی ذرات، کارسختی اتفاق افتاده و به شکست و ریز شدن ذرات می‌انجامد. کاهش قابل ملاحظه اندازه‌ی ذرات دلیلی بر این مدعا است و در نمونه‌ی ۲۰ ساعت آسیاکاری شده (شکل 5-d,e) اندازه‌ی ذرات کم‌تر از ۲۰ میکرون بوده و در نمونه‌ی ۴۸ ساعت آسیاکاری اندازه‌ی ذرات به ۳۰ نانومتر رسیده است.

نتایج

در این پژوهش، تولید کامپوزیت $\text{Cu-Cr-Al}_2\text{O}_3$ به روش مکانوشیمیایی با استفاده از مخلوط CuO ، Cu

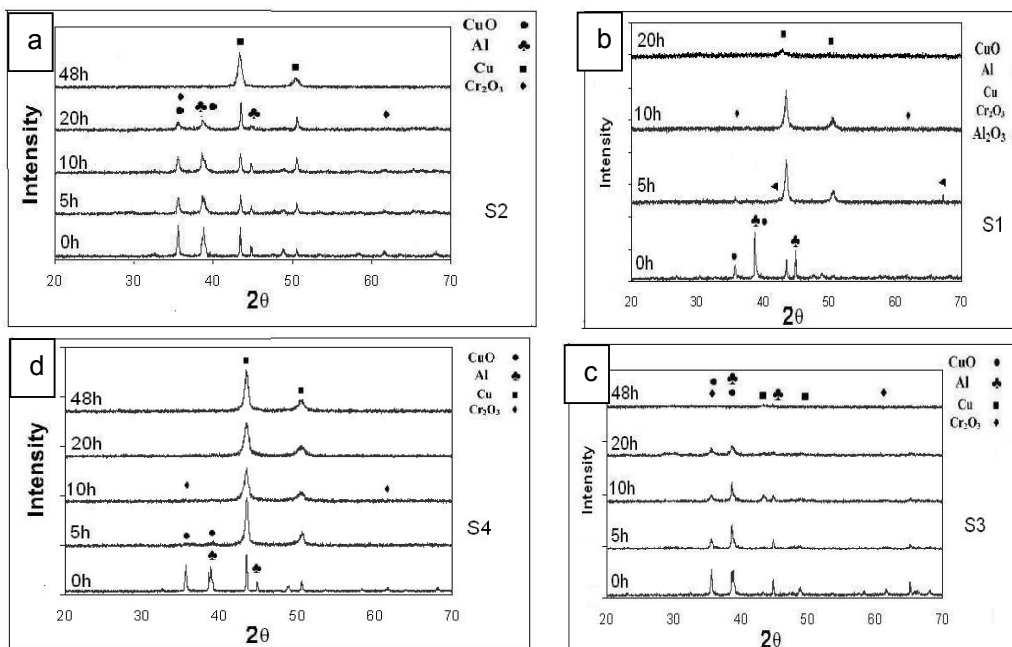
- Alloys and Compounds”, Vol264, 201 –208. 1998.
- 11- D. Das., P. P. Chatterjee., I. Manna., and S. K. Pabi., “A Measure of Enhanced Diffusion Kinetics in Mechanical Alloying of Cu-18 at. % Al by Planetary Ball Milling”, Scripta Mate, Vol41, 861-866. 1999.
- 12- Y. Ying., and D.L. Zhang., “Solid-state reactions between Cu and Al during mechanical alloying and heat treatment”, Journal of Alloys and Compounds, Vol311, 275 –282. 2000.
- 13- B. D. Cullity., “Element of X-Ray Diffraction, second edition”, Department of Metallurgical Engineering and Materials Science University of Notre Dame. 1984.
- 14- C. Suryanarayana., “Mechanical alloying and milling”, Progress in Materials Science, Vol46, 1-184. 2001.
- 15- B. Fogagnolo., M. Ruiz-Navas., H. Robert., and M. Torralba., “The effects of mechanical alloying on the compressibility of aluminium matrix composite powder”, Materials Science and Engineering A, Vol355, 50-55. 2003.
- Rare Earths”. edited by K.A., Elsevier Science B. g All rights reserved, Vol. 24. 1997.
- 5- D. L. Zhang., and J. J. J. Richmond., “Analysis of Compressing and Shearing Behavior of Powders in High-Speed Elliptical-Rotor-Type Powder Mixer (HEM)”. Mater Sci, Vol33. 34-701. 1999.
- 6- D.Y. Ying., and D.L. Zhang., “Processing of Cu–Al₂O₃ metal matrix nanocomposite materials by using high energy ball milling”. Materials Science and Engineering A, 152-156. 2000.
- 7- X. Shengqi., Q. Xiaoyan., M. Mingliang., Zhou Jingen., Z. Xiulin., and W. Xiaotian., “Solid-state reaction of Al/CuO couple by high-energy ball milling”. 1998, Journal of Alloys and Compounds, Volume 268, 211-214.
- 8- S. J. Hwang., and J. Lee., “Mechanochemical synthesis of Cu–Al₂O₃ nanocomposites”, Materials Science and Engineering A, Vol405, 140–146. 2005.
- 9- L. Takacs., “Self-sustaining reactions induced by ball milling”, Progress in Materials Science, Vol405, 140-146. 2005.
- 10- X. J. Liu., I. Ohnuma., R. Kainuma., and K. Ishida., “Phase equilibrium in the Cu-rich portion of the Cu–Al binary system, Journal of

پیوست‌ها

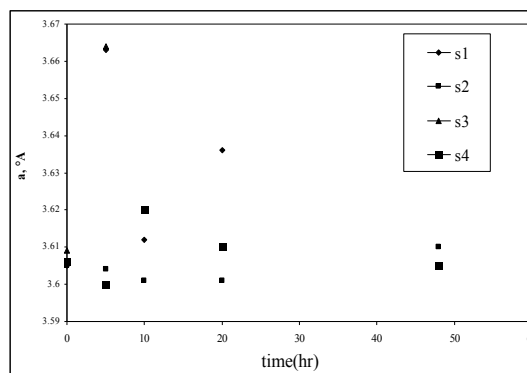
جدول ۱- ترکیب پودر اولیه و تولید شده (درصد وزنی) و دمای آدیاباتیک محاسبه شده.

$$X \text{ Cu} + \text{CuO} + y \text{ Cr}_2\text{O}_3 + 2/3(3y+1) \text{ Al} \rightarrow (3y+1)/3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + (X+1) \text{ Cu} + 2y\text{Cr}$$

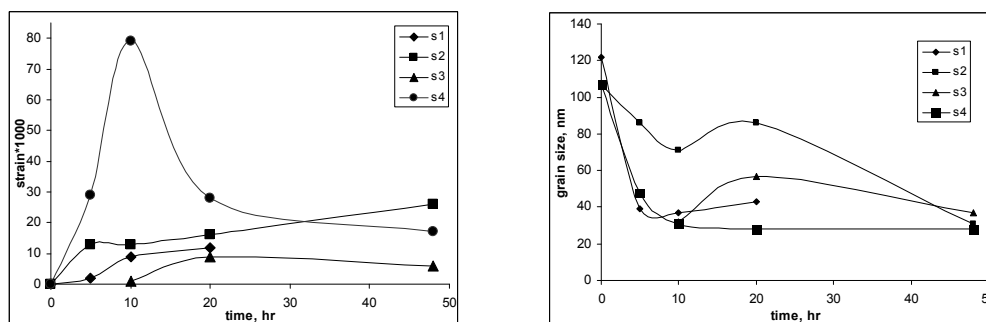
Sample	Primary composition (%Wt)					Fabricated composition (%Wt)				Adiabatic temperature
	X	Y	%Cu	%CuO	%Cr ₂ O ₃	%Al	%Al ₂ O ₃	%Cu	%Cr	
S1	1.5	1	24	20	38	18	34	40	26	2034
S2	2.18	0.283	47	27	15	11	21	69	10	2480
S3	0	1	0	26	50	24	45	21	34	2877
S4	6	0.2	73	15	6	6	10	86	4	1604



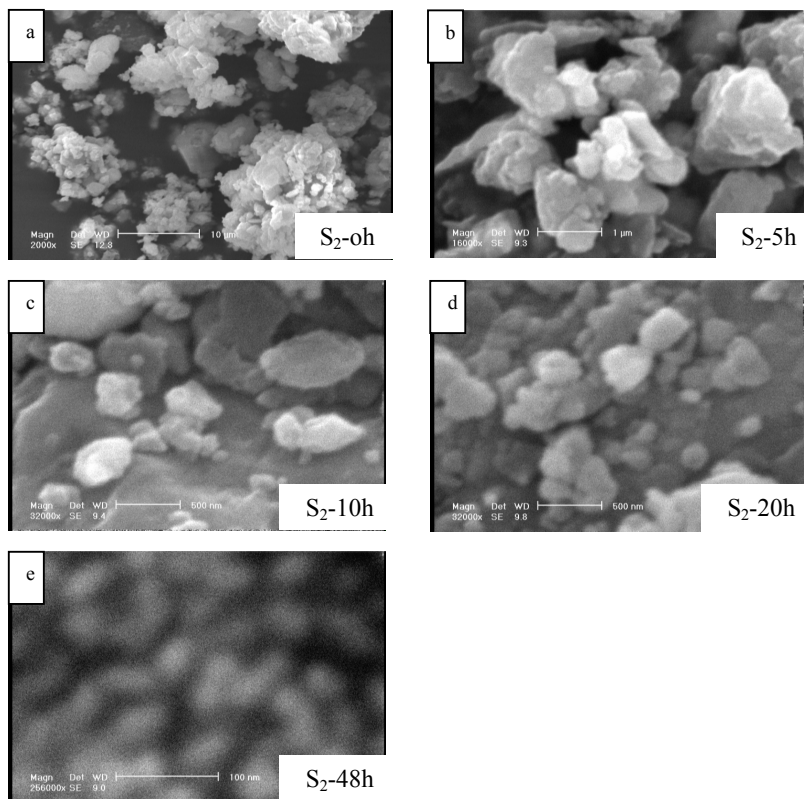
شکل ۱- الگوی پراش در نمونه‌های (a) S₁ (b) S₂ (c) S₃ (d) S₄.



شکل ۲- تغییرات فراسنج شبکه‌ی مس بر اساس زمان آسیاکاری.



شکل ۳ و ۴- تغییر اندازه‌ی بلور با تغییر زمان آسیاکاری و تغییر کرنش شبکه بر اساس تغییر زمان آسیاکاری.



شکل ۵- تصاویر SEM از نمونه‌ی S₂ در زمان‌های آسیاکاری گوناگون، (a) (b) (c) (d) (e) و ۴۸ ساعت.