

## مطالعه پراش اشعه ایکس آلیاژ نانوساختار MnNi تهیه شده بوسیله یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای

طاهره جلال\* و سیامک حسین‌نژاد

دانشگاه صنعتی سهند تبریز- دانشکده مهندسی مواد

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۹/۱۹، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۱/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۲/۲۲

### چکیده

در کار حاضر، ترکیبی از پودرهای خالص تجاری نیکل و منگنز با نسبت اتمی Ni-۵۵Mn در یک آسیای سیاره‌ای پراش‌ساز می‌شدند. این فرآیند با سرعت چرخش ۴۰۰ rpm و نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۲ تحت اتمسفر گاز خنثی آرگون انجام شد. سپس پودرهای آسیاکاری شده تحت شرایط دمایی و زمانی مختلف عملیات حرارتی شدند. جهت مطالعه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی از روش پراش پرتو ایکس با تابش اولیه  $CuK_{\alpha}$  استفاده شد. پروفایل پیک‌های پراش اشعه ایکس، محلول جامد به شدت تغییر شکل یافته و نزدیک به فاز آمورف را پس از ۲۰ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهند. پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری تبلور مجدد جزئی همراه با فرآیند نظم‌یابی در ساختار رخ داده است. با انجام عملیات حرارتی، تحولات نظم‌یابی و تبلور مجدد به طور قابل توجهی بهبود یافته است.

**واژه‌های کلیدی:** آلیاژسازی مکانیکی، عملیات حرارتی، آلیاژ نانوساختار، پراش پرتو ایکس.

### ۱- مقدمه

در سنسورهای مقاومت مغناطیسی بکار می‌رود. بر مبنای تحقیقات انجام شده که شامل فرآوری این آلیاژها به روش‌های ریخته‌گری و عملیات حرارتی می‌باشند، این آلیاژها پس از کوئنچ از دماهای بالا در محدوده فاز  $\beta$  تحت استحاله مارتنزیتی قرار می‌گیرند. مارتنزیت تشکیل شده، دارای موفولوژی بشقابی ظریف با دوقلوهای داخلی بوده و ساختار بلوری آن fct است، تحت این شرایط، رفتار ترمودینامیکی آلیاژ، شامل تبدیل فاز  $\beta$  به  $\theta$  پیرامون دمای  $700^{\circ}C$  است. با این وجود این آلیاژها بسیار ترد و شکننده هستند و رفتار تغییر شکل آلیاژهای ترموالاستیک

آلیاژهای Ni-Mn با ترکیب‌های نزدیک به استوکیومتری، در دماهای بالای  $900^{\circ}C$  دارای ساختار بی‌نظم فاز  $\gamma$  با شبکه بلوری تتراگونال سَطوح مرکزدار (full face center tetragonal: fct) بوده و در محدوده دمایی  $700^{\circ}C$  تا  $900^{\circ}C$  دارای فاز منظم  $\beta$  با ساختار نوع CsCl هستند. در دمای اتاق، فاز منظم  $\theta$  با ساختار نوع CuAuI و شبکه بلوری fct، فاز پایدار است. فاز  $\theta$  تنها فاز آنتی فرومغناطیس در بین تمام آلیاژهای Ni-Mn است و

\*عهده‌دار مکاتبات: طاهره جلال

نشانی: تبریز، شهر جدید سهند، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی مواد

تلفن: ۰۴۱۲-۳۴۵۹۴۴۹، فاکس: ۰۴۱۲-۳۴۴۳۳۳، پست الکترونیکی: Tahereh\_Jalal@yahoo.com

## ۲- فعالیت‌های تجربی

جهت تهیه ترکیب بین فلزی MnNi به روش آلیاژسازی مکانیکی، از یک دستگاه آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای تحت اتمسفر گاز خنثی آرگون استفاده شد. بدین منظور ۲۰ g مخلوط پودر نیکل با نسبت اتمی ۴۵٪ و منگنز با نسبت اتمی ۵۵٪، به همراه گلوله‌های فولادی ساییده با قطرهای ۶ و ۱۰ میلی‌متر و نسبت ۱ به ۲، به میزان ۱۲ برابر وزنی پودر در محفظه دستگاه قرار داده شدند. همچنین ۲ درصد وزنی متانول به عنوان عامل کنترل فرآیند (Process Control Agent: PCA) به مخلوط اضافه شد. سپس محفظه دستگاه از هوا تخلیه و توسط گاز آرگون با خلوص بالا تا فشار ۱ اتمسفر پر شد. فرآیند آسیاکاری با سرعت گردش ۴۰۰ rpm به ترتیب برای مدت زمان‌های ۵، ۲۰ و ۵۰ ساعت انجام شد. نمونه‌های پودری آسیاکاری شده به مدت ۵۰ ساعت بوسیله یک دستگاه پرس هیدرولیکی در دمای محیط پرس شده و سپس در یک محیط بسته در لوله کوارتز در دمای ۳۵۰ °C به مدت زمان ۵۰ ساعت آئیل شده و در هوا سرد شدند. همچنین عملیات حرارتی نمونه‌های حاصل از ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، در دماهای ۶۰۰ و ۸۰۰ °C درجه و مدت زمان ۵ ساعت در کوره خلأ انجام شده و نمونه‌ها پس از اتمام عملیات، در آب سرد کوئنچ شدند. جهت مطالعه رفتار آلیاژ در طول فرآیند، الگوهای پراش بوسیله دیفراکتومتر تحت تابش  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.1541 \text{ nm}$ )، ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA و طول گام ۰/۰۱ درجه در هر ثانیه بدست آمد. مقادیر دقیق پارامتر شبکه با استفاده از تابع نلسون-ریلی و روش کوهن تعیین شد [۱۳-۱۵].

## ۳- نتایج و بحث

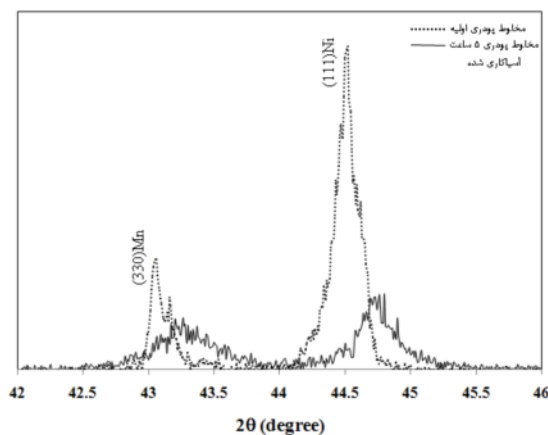
در شکل ۱ الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های پودری اولیه و آسیاکاری شده به مدت زمان‌های ۵، ۲۰ و ۵۰ ساعت نشان داده شده است. الگوی پراش مخلوط پودری اولیه در طیف a، شامل خطوط پراش نیکل با ساختار مکعبی سطوح مرکزدار و منگنز آلفا با ساختار مکعبی ساده می‌باشد. پس از ۵ ساعت آسیاکاری (طیف b)، خطوط پراش عناصر اولیه همچنان مشخص و متمایز هستند. در

در آنها مشاهده نمی‌شود [۷-۱]. بنابراین یک روش فرآوری جدید ممکن است سبب توسعه این آلیاژها با ویژگی‌های بهبود یافته شود. مواد بالک نانو ساختار یکی از انواع نانومواد هستند که به لحاظ خواص فیزیکی و مکانیکی برتر مورد توجه بسیاری از محققین و دانشمندان قرار گرفته‌اند. در این دسته از مواد، چگالی بالای فصل مشترک‌ها و اثرات نقاط سه گانه و نقایص دیگری همچون تخلخل‌های نانومتری، شرایط نفوذ و لغزش مرز دانه‌ای را فراهم می‌سازند و خواص فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و مکانیکی این مواد را به طور قابل توجهی بهبود می‌بخشند. امروزه روش‌های متنوعی جهت فرآوری مواد نانو ساختار در نظر گرفته شده است که خواص و میکروساختار این مواد را به شدت تحت تاثیر قرار می‌دهند [۸،۹].

آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های شناخته شده در تولید ترکیبات بین فلزی نانو ساختار است. این روش، یک روش سنتز جذبی برای تولید آلیاژها و ترکیباتی است که تولید آنها با استفاده از روش‌های معمول ریخته‌گری و سایر روش‌های متداول، مشکل و یا نامطلوب است. برخی از پارامترهای مهم که طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی روی خواص نهایی پودر تأثیر می‌گذارند شامل نوع آسیا، محفظه آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، مدت آسیاکاری، نسبت وزنی گلوله به پودر، میزان پرکردن محفظه، اتمسفر آسیاکاری، دمای آسیاکاری و عامل کنترل فرآیند می‌باشند. مکانیزم اصلی آلیاژسازی مکانیکی پدیده‌های متوالی شکست و جوش سرد بین ذرات پودری است که با افزایش زمان آسیاکاری به نفوذ عناصر ترکیب شده و تشکیل محلول جامد مورد نظر منجر می‌شود. از آنجایی که فرآیند نفوذ سبب تغییر پارامتر شبکه عناصر اولیه می‌شود، میزان پیشروی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی و تشکیل محلول جامد از جابجایی پیک‌های پراش اشعه ایکس و محاسبه تغییرات مقادیر پارامتر شبکه عناصر مورد مطالعه قابل تشخیص است [۱۰-۱۲].

هدف از این پژوهش، مطالعه پراش اشعه ایکس (X-ray Diffraction) فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری نیکل و منگنز با ترکیب نزدیک به استوکیومتری در طول فرآیندهای آسیاکاری در یک آسیای سیاره‌ای پر انرژی و عملیات حرارتی پس از آن است.

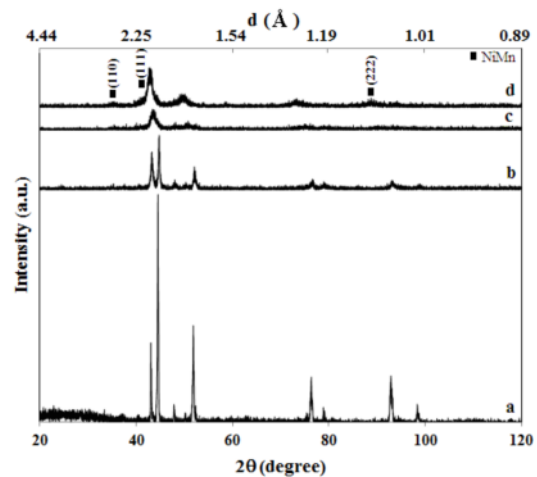
می‌توان گفت، با افزایش زمان آسیاکاری در اثر ضربه‌های دائم گلوله‌ها کرنش‌های شبکه‌ای در ذرات به طور قابل توجهی افزایش یافته است. این تغییر فرم زیاد سبب حضور نواقص بلوری گوناگون در ساختار می‌شود، حضور این ساختار معیوب، فواصل نفوذی را کاهش داده و قابلیت نفوذ عناصر موجود در زمینه را افزایش می‌دهد، علاوه بر این با افزایش زمان آسیاکاری افزایش جزئی درجه حرارت سبب بهبود رفتار نفوذی می‌شود، در نتیجه مجموعه این عوامل منجر به نفوذ اجزاء اولیه و تشکیل محلول جامد پس از ۲۰ ساعت شده است.



شکل ۲: جزئیات پهنا و جابجایی پیکها برای نمونه ۵ ساعت آسیاکاری شده.

مطابق شکل ۱ پس از ۵۰ ساعت آسیاکاری، شدت پیک‌ها افزایش و پهنای پیک‌ها کاهش یافته است و خطوط پراش مربوط به صفحات (۲۲۲) و (۱۱۱) و (۱۱۰) متعلق به فاز MnNi تغییر شکل یافته در الگوی پراش ظاهر شده است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵۰ ساعت، قابلیت نفوذ عناصر اولیه افزایش یافته که در نتیجه آن حلالیت جامد نیکل و منگنز کامل‌تر شده و پیک مربوط به صفحات فاز تغییر شکل یافته MnNi در الگوی پراش ظاهر شده است. بنابراین می‌توان گفت با افزایش زمان آسیاکاری تا ۵۰ ساعت تبلور مجدد جزئی و استحاله نظم‌یابی جزئی نیز رخ داده است. جهت تعیین تغییرات پارامتر شبکه فاز fcc در طول فرآیند آسیاکاری از روش کوهن استفاده شده است. با ترکیب روابط نلسون-ریلی و روش کوهن روابط زیر برای یک سیستم مکعبی بدست می‌آید:

شکل ۲ جزئیات شکل و موقعیت پیک‌های نمونه‌های پودری اولیه و ۵ ساعت آسیاکاری شده، نشان داده شده است. مطابق شکل، در الگوی مربوط به مخلوط پودری اولیه، خطوط پراش صفحات  $(330)_{Mn}$  و  $(111)_{Ni}$  مشخص می‌باشد. پس از ۵ ساعت آسیاکاری پهنای این خطوط به طور قابل توجهی افزایش و شدت آنها کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که نیروی ضربه‌ای اعمال شده از گلوله‌های آسیا به ذرات پودری سبب تغییر فرم مکانیکی ذرات پودری شده که این عامل سبب کاهش اندازه دانه‌ها و کریستالیت‌ها و افزایش میزان کرنش‌های شبکه‌ای در ذرات تغییر شکل یافته نیکل و منگنز شده است و بنابراین شدت پیک‌ها کاهش و پهنای آنها افزایش یافته است.



شکل ۱: الگوهای پراش اشعه ایکس، (a) مخلوط پودری اولیه، (b) ۵ ساعت آسیاکاری شده، (c) ۲۰ ساعت آسیاکاری شده و (d) ۵۰ ساعت آسیاکاری شده.

همچنین تحت کرنش‌های فشاری ناشی از ضربات گلوله‌ها و فرآیند نفوذ عناصر اولیه، پارامتر شبکه عناصر اولیه تغییر یافته و موقعیت پیک‌ها به سمت زوایای بیشتر جابجا شده است.

پس از ۲۰ و ۵۰ ساعت آسیاکاری (شکل ۱، طیف‌های c و d)، الگوی پراش کاملاً تغییر یافته است. با توجه به موقعیت پیک‌ها به نظر می‌رسد که الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه‌های ۲۰ و ۵۰ ساعت آسیاکاری شده متعلق به فاز جدید fcc هستند که پارامتر شبکه آن به طور قابل توجهی بیشتر از پارامتر شبکه نیکل است.

جدول ۱: مقادیر  $\alpha$ ،  $\delta$ ،  $\sin^2 \theta$  و  $2\theta$  برای خطوط پراش مربوط به فاز fcc مخلوط پودری اولیه.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\delta$	$\sin^2 \theta$
۱۱۱	۴۴/۵۱	۳	۱/۳۱۹۷	۰/۱۴۳
۲۰۰	۵۱/۸۵	۴	۱/۴۳۸۳	۰/۱۹۱۱
۲۲۰	۷۶/۳۶	۸	۱/۵۵۲۵	۰/۳۸۲۰
۳۱۱	۹۲/۸۷	۱۱	۱/۳۹۸۱	۰/۵۲۵
۲۲۲	۹۸/۳۹	۱۲	۱/۳۱۲۸	۰/۵۷۲۹

جدول ۲: مقادیر  $2\theta$ ،  $\alpha$ ،  $\delta$  و  $\sin^2 \theta$  برای خطوط پراش مربوط به فاز fcc مخلوط پودری ۵ ساعت آسیابکاری شده.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\delta$	$\sin^2 \theta$
۱۱۱	۴۴/۷۲	۳	۱/۳۲۳۶	۰/۱۴۴۷
۲۰۰	۵۲/۰۷	۴	۱/۴۴۱۳	۰/۱۹۲۶
۲۲۰	۷۶/۵۹	۸	۱/۵۵۱۵	۰/۳۸۴۰
۳۱۱	۹۳/۱۲	۱۱	۱/۳۹۴۵	۰/۵۲۷۲
۲۲۲	۹۸/۶۶	۱۲	۱/۳۰۸۳	۰/۵۷۵۲

جدول ۳: مقادیر  $\alpha$ ،  $\delta$ ،  $\sin^2 \theta$  و  $2\theta$  برای خطوط پراش مربوط به فاز fcc مخلوط پودری ۲۰ ساعت آسیابکاری شده.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\delta$	$\sin^2 \theta$
۱۱۱	۴۳/۴۲	۳	۱/۲۹۸۹	۰/۱۳۶
۲۰۰	۵۰/۸۰	۴	۱/۴۲۳۸	۰/۱۸۴
۲۲۰	۷۵/۱۶	۸	۱/۵۵۷۰	۰/۳۷۱
۳۱۱	۹۰/۲۱	۱۱	۱/۴۳۳۷	۰/۵۰۱

جدول ۴: مقادیر  $\alpha$ ،  $\delta$ ،  $\sin^2 \theta$  و  $2\theta$  برای خطوط پراش مربوط به فاز fcc مخلوط پودری ۵۰ ساعت آسیابکاری شده.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\delta$	$\sin^2 \theta$
۲۰۰	۴۹/۵۵	۴	۱/۴۰۵۲	۰/۱۷۵
۲۲۰	۷۳/۲۲	۸	۱/۵۶۲۱	۰/۳۵۵۶
۳۱۱	۸۸/۷۵	۱۱	۱/۴۵۱۷	۰/۴۸۹۰
۲۲۲	۹۴/۲	۱۲	۱/۳۷۸۹	۰/۵۳۶۶

با توجه به داده‌های لیست شده در جداول ۱-۴ و با بکاربردن معادلات ۳ و ۴ مقادیر مختلف پارامتر شبکه برای فاز fcc در طول فرآیند آسیابکاری بدست آمد. در شکل ۳ نمودار مربوط به تغییرات پارامتر شبکه نشان داده شده است. مطابق شکل، مقادیر پارامتر شبکه پس از ۵۰ ساعت

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a^2} [(h^2 + k^2 + l^2)] = -\frac{k}{2} \left( \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right) \quad (1)$$

که در این رابطه،  $a$  مقدار صحیح پارامتر شبکه،  $\theta$  زاویه براگ،  $hkl$  اندیس میلر و  $K$  یک کمیت ثابت می‌باشد. با تعریف کمیت‌های جدید زیر:

$$C = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (2)$$

$$\alpha = h^2 + k^2 + l^2 \quad (3)$$

$$A = -\frac{K}{2} \quad (4)$$

$$\delta = \left( \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right) \quad (5)$$

رابطه ۱ به صورت زیر بازنویسی می‌شود:

$$\sin^2 \theta = C\alpha + A\delta \quad (6)$$

در رابطه ۶، مقادیر تجربی  $\sin \theta$ ،  $\alpha$  و  $\delta$  برای هر خط بازتاب از الگوی پراش اشعه ایکس بدست می‌آید. جهت محاسبه ثوابت نامشخص  $A$  و  $C$  از روش کوچکترین مربعات استفاده می‌شود که با استفاده از این روش معادلات نرمال زیر بدست می‌آیند:

$$\sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + A \sum \alpha \delta^2 \quad (7)$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + A \sum \delta^2 \quad (8)$$

در نهایت پارامتر دقیق شبکه ( $a$ ) مستقیماً از رابطه  $C = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  بدست می‌آید. در جدول‌های ۱-۴ مقادیر  $2\theta$ ،  $\sin^2 \theta$ ،  $\alpha$  و  $\delta$  برای خطوط پراش مربوط به فاز fcc نمونه‌های اولیه و آسیابکاری شده در زمان‌های مختلف لیست شده است.

علاوه بر این خطوط پراش مربوط به فازهای اکسیدی MnO و  $MnO_{1.88}$  نیز در الگوی پراش ظاهر شده است. از آنجاییکه دما و زمان دو پارامتر مهم در فرآیند نفوذ هستند، لذا عملیات آنیل، سبب افزایش قابلیت نفوذ و انحلال پذیری نمونه‌های حاصل از فرآیند آسیاکاری شده و علاوه بر این فرآیند تبلور مجدد نیز بهبود یافته است. جهت بدست آوردن مقادیر دقیق پارامترهای شبکه برای فاز تتراگونال MnNi در شرایط مختلف عملیات حرارتی از روش کوهن استفاده شد. مشابه روند بیان شده برای فاز fcc با ترکیب تابع نلسون-ریلی و روش کوهن برای یک شبکه تتراگونال داریم:

$$\sin^2 \theta - \frac{\lambda^2}{4a^2} \left[ (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \right] = -\frac{K}{2} \left( \frac{\sin^2 2\theta}{\sin^2 \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right) \quad (9)$$

که در این رابطه a و c مقادیر صحیح پارامتر شبکه می‌باشند. رابطه فوق را می‌توان به صورت زیر بازنویسی نمود:

$$\sin^2 \theta = C\alpha + B\gamma + A\delta \quad (10)$$

بطوریکه:

$$C = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad (11)$$

$$\alpha = h^2 + k^2 \quad (12)$$

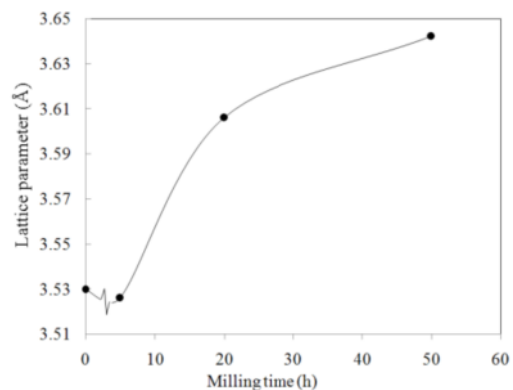
$$B = \frac{\lambda^2}{4c^2} \quad (13)$$

$$\gamma = l^2 \quad (14)$$

$$A = -\frac{K}{2} \quad (15)$$

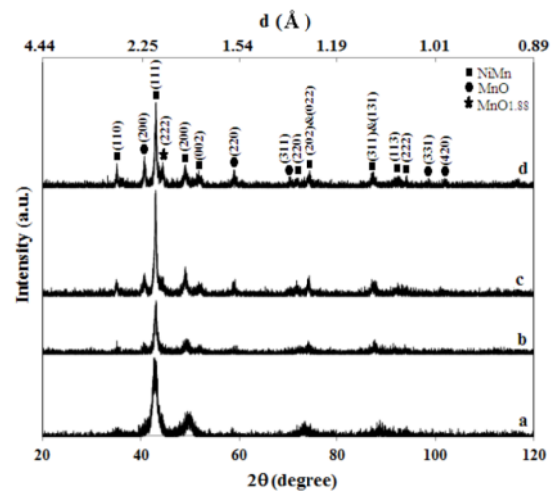
$$\delta = \left( \frac{\sin^2 2\theta}{\sin \theta} + \frac{\sin^2 2\theta}{\theta} \right) \quad (16)$$

آسیاکاری به مقادیر ایده آل پارامتر شبکه فاز MnNi نزدیک شده است [۲].



شکل ۳: منحنی تغییرات پارامتر شبکه فاز fcc با افزایش زمان آسیاکاری.

در شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری شده و آنیل شده در دماهای مختلف نشان داده شده است. عملیات آنیل در دمای  $350^\circ C$  و مدت زمان ۵۰ ساعت (طیف ۴b)، سبب افزایش شدت پیک‌ها و کاهش پهنای آنها شده است همچنین خطوط پراش مربوط به فاز تتراگونال MnNi در الگوی پراش ظاهر شده است که نشان دهنده انجام واکنش نظم‌یابی در حین فرآیند آنیل است. الگوی پراش نمونه‌های آنیل شده در دماهای بالاتر، طیف‌های c و d نشان دهنده افزایش میزان کریستالی شدن با افزایش دمای آنیل است.



شکل ۴: الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری شده: (a) قبل از آنیل، (b) آنیل شده در دمای  $350^\circ C$  و مدت زمان ۵۰ ساعت، (c) آنیل شده در دمای  $600^\circ C$  و مدت زمان ۵ ساعت و (d) آنیل شده در دمای  $800^\circ C$  و مدت زمان ۵ ساعت.

با استفاده از داده‌های لیست شده در جداول ۷-۵ و روابط ۷-۹، برای نمونه آنیل شده در دمای  $350^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵۰ ساعت مقادیر دقیق پارامتر شبکه  $a = 3/73 \text{ \AA}$  و  $c = 3/602 \text{ \AA}$  و برای نمونه آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت،  $a = 3/739 \text{ \AA}$  و  $c = 3/537 \text{ \AA}$  و برای نمونه آنیل شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت،  $a = 3/734 \text{ \AA}$  و  $c = 3/529 \text{ \AA}$  می‌باشند. این مقادیر نشان می‌دهند که نسبت  $c/a$  نمونه‌های آنیل شده با افزایش دمای آنیل به مقادیر ایده‌آل برای فاز تتراگونال MnNi با ساختار منظم نوع CuAuI نزدیک شده است. با مقایسه الگوی پراش مربوط به نمونه‌های ۵۰ ساعت آسیاکاری شده و آنیل شده، می‌توان گفت که با تغییر از وضعیت نامنظم به منظم، ساختار بلوری فاز MnNi از مکعبی سطوح مرکز دار به تتراگونال سطوح مرکزدار تغییر یافته است [۲].

جدول ۷: مقادیر  $2\theta$ ،  $\alpha$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\sin^2\theta$  برای خطوط پراش متعلق به فاز تتراگونال MnNi در الگوی نمونه آنیل شده در دمای  $800^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\gamma$	$\delta$	$\sin^2\theta$
۱۱۰	۳۵/۰۹	۲	۰	۱/۱۱۰۵	۰/۰۹۰۸
۱۱۱	۴۳/۰۱	۲	۰	۱/۲۹۰۹	۰/۱۳۴۳
۲۰۰	۴۸/۸۷	۴	۱	۱/۳۹۴۷	۰/۱۷۱۱
۰۰۲	۵۱/۷۵	۰	۴	۱/۴۳۷۰	۰/۱۹۰۴
۲۲۰	۷۱/۴۳	۸	۰	۱/۵۶۴۴	۰/۳۴۰۷
۲۰۲	۷۳/۹۱	۴	۴	۱/۵۶۰۵	۰/۳۶۱۴
۳۱۱	۸۷/۱	۱۰	۱	۱/۴۷۰۵	۰/۴۷۴۷
۱۱۳	۹۱/۹۳	۲	۹	۱/۴۱۱۱	۰/۵۱۶۸
۲۲۲	۹۳/۹۱	۸	۴	۱/۳۸۳۱	۰/۵۳۴۰

شکل ۵a، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه ۵۰ ساعت آسیاکاری شده را نشان می‌دهد. در این تصویر ذرات پودری آگلومره و تقریباً تک فاز با میکروساختار لایه‌ای مشاهده می‌شود. در شکل ۵b، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه پس از آنیل در دمای  $800^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت نشان داده شده است. مطابق این تصاویر، عملیات آنیل منجر به فرایند تف‌جوشی و اتصال جزئی ذرات پودری شده و بالطبع آن میزان تخلخل در زمینه کاهش یافته است. بر مبنای مطالعات پراش اشعه

مقادیر A و C از معادلات نرمال زیر بدست می‌آیند:

$$\sum \alpha \sin^2 \theta = C \sum \alpha^2 + B \sum \alpha \gamma + A \sum \alpha \delta \quad (17)$$

$$\sum \gamma \sin^2 \theta = C \sum \alpha \gamma + B \sum \gamma^2 + A \sum \gamma \alpha^2 \quad (18)$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = C \sum \alpha \delta + B \sum \delta \gamma + A \sum \delta^2 \quad (19)$$

در نهایت مقادیر پارامتر شبکه a و c به ترتیب از روابط  $C = \frac{\lambda^2}{4a^2}$  و  $B = \frac{\lambda^2}{4c^2}$  بدست می‌آیند. در جدول‌های ۷-۵ مقادیر  $2\theta$ ،  $\alpha$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\sin^2\theta$  برای خطوط پراش متعلق به فاز تتراگونال MnNi در نمونه های آنیل شده لیست شده است.

جدول ۵: مقادیر  $2\theta$ ،  $\alpha$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\sin^2\theta$  برای خطوط پراش متعلق به فاز تتراگونال MnNi در الگوی نمونه آنیل شده در دمای  $350^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵۰ ساعت.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\gamma$	$\delta$	$\sin^2\theta$
۱۱۰	۳۵/۵	۲	۰	۱/۱۲۵۱۱	۰/۰۹۲۹
۱۱۱	۴۲/۷۱	۲	۱	۱/۲۸۴۹۸	۰/۱۳۲۶
۲۰۰	۴۹/۳۲	۴	۰	۱/۴۰۱۷۲	۰/۱۷۴۰
۰۰۲	۵۱/۸۴	۰	۴	۱/۴۳۸۲	۰/۱۹۱۰
۰۲۰	۷۳/۸۴	۴	۴	۱/۵۶۰۷	۰/۳۶۰۸
۳۱۱	۸۷/۸۵	۱۰	۱	۱/۴۶۲۲	۰/۴۸۱۲
۲۲۲	۹۳/۱۷	۸	۴	۱/۳۹۳۸	۰/۵۲۷۶

جدول ۶: مقادیر  $2\theta$ ،  $\alpha$ ،  $\gamma$ ،  $\delta$  و  $\sin^2\theta$  برای خطوط پراش متعلق به فاز تتراگونال MnNi در الگوی نمونه آنیل شده در دمای  $600^\circ\text{C}$  و مدت زمان ۵ ساعت.

hkl	$2\theta$	$\alpha$	$\gamma$	$\delta$	$\sin^2\theta$
۱۱۰	۳۴/۹۸	۲	۰	۱/۱۱۲۳	۰/۰۹۰۳
۱۱۱	۴۲/۸۹	۲	۱	۱/۲۸۸۵	۰/۱۳۳۶
۲۰۰	۴۸/۹۴	۴	۰	۱/۳۹۵۸	۰/۱۷۱۵
۰۰۲	۵۱/۷۱	۰	۴	۱/۴۳۶۴	۰/۱۹۰۱
۲۲۰	۷۱/۷۹	۸	۰	۱/۵۶۴۴	۰/۳۴۱۲
۲۰۲	۷۳/۸۵	۴	۴	۱/۵۶۰۷	۰/۳۶۰۹
۳۱۱	۸۷/۱۵	۱۰	۱	۱/۴۷۰۰۴	۰/۴۷۵۱
۱۱۳	۹۱/۸۴	۲	۹	۱/۴۱۲۳۶	۰/۵۱۶۰
۲۲۲	۹۳/۶۲	۸	۴	۱/۳۸۷۳	۰/۵۳۱۵

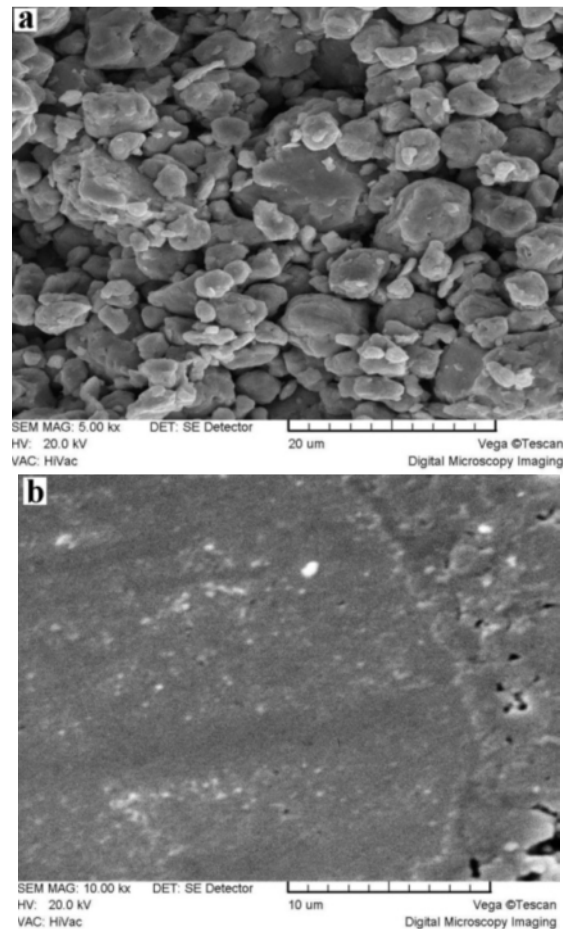
#### ۴- نتیجه گیری

- ترکیب بین فلزی MnNi با موفقیت در یک دستگاه آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای سنتز شد. افزایش زمان آسیاکاری تا ۵۰ ساعت مقادیر پارامتر شبکه آن به مقادیر ایده‌آل فاز MnNi نزدیک شده است. - عملیات آنیل منجر به بهبود فرآیند نظم‌یابی و تبلور مجدد شده و فاز منظم MnNi با ساختار تتراگونال سطوح مرکزدار در حین آن تشکیل شده است.

#### مراجع

- [1] E. Kren, E. Nagy, I. Nagy, L. Pal, P. Szabo, *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 1968, 101.
- [2] A.V. Ryazhkin, T. Miyanaga, T. Ogasawara, A.M. Patselov, E.G. Chernyshev, Y.A. Babanov, V.P. Pilyugin, *The Physics of Metals and Metallography*, **107**, 2009, 179.
- [3] T. Okazaki, T. Miyanaga, Y. Sakisaka, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **6**, 2004, 150.
- [4] Y.A. Babanov, E.D. Croizier, R.A. Gordon, T. Miyanaga, T. Okazaki, V.P. Pilugin, A.V. Ryazhkin, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, A*, **470**, 2001, 367.
- [5] I. Baele, G. Van Tendeloo, *Acta Metal*, **35**, 1987, 401.
- [6] K. Adachi, *Metallurgical Transaction A*, **16**, 1985, 1567.
- [7] L. Ding, P.F. Ladwig, X. Yan, Y.A. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 2002, 1186.
- [8] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Progress in Materials Science*, **51**, 2006, 427.
- [9] M. Zehetbauer, R.Z. Valiev, *Proceedings of the Conference Nanomaterials by Severe Plastic Deformation – NANOSPD2*, 2002.
- [10] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.*, **46**, 2001, 45.
- [11] R.A. Dunlap, D.A. Small, G.R. MacKay, J.R. Dahn, Z.H. Cheng, *Can. J. Phys.*, **78**, 2000, 211.
- [12] P. Soni, "Mechanical alloying", Cambridge International Science publishing, 1998.
- [13] B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction", Addison-Wesley, 1978.
- [14] C. Suryanarayana, M. Grant Norton, "Plenum", New York, 1998.
- [15] A.R. Abbasi, M. Shamanian, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 2011, 329.

ایکس، فاز زمینه در شکل‌های a و b فاز MnNi و ذرات ریز سفید رنگ توزیع شده در زمینه شکل b، فازهای اکسیدی MnO و  $MnO_{1.88}$  می‌باشند.



شکل ۵: تصویر SEM مخلوط پودری، (a) ۵۰ ساعت آسیاکاری شده و (b) ۵۰ ساعت آسیاکاری شده و آنیل شده در دمای ۸۰۰ °C و مدت زمان ۵ ساعت.