

تحلیل عوامل ترمودینامیکی مؤثر بر تشکیل محلول جامد فوق اشباع نانوساختار در دستگاه آلیاژی مس-آهن با آلیاژسازی مکانیکی*

میلاذ مجتهدی^(۱) مسعود گودرزی^(۲) محمدرضا ابوطالبی^(۳)

چکیده

در این پژوهش، عوامل ترمودینامیکی مؤثر در تشکیل محلول‌های غیرتعادلی در فرایند آلیاژسازی مکانیکی تحلیل شده‌اند. انرژی فصل مشترک، انحنای فصل مشترک و انرژی ذخیره شده در فاز بی‌شکل، عواملی هستند که در این پژوهش بررسی شده‌اند. برای این منظور، ابتدا یک مدل هندسی-آماری برای تحلیل مجموعه‌های نانوساختار دوفازی ارائه شد. سپس، نمونه‌هایی با نسبت وزنی برابر از مس و آهن به روش مکانیکی آلیاژسازی شدند و نتایج بررسی‌های عملی XRD و TEM با مدل‌سازی انجام شده ادغام شدند. به این ترتیب، عوامل فوق‌الذکر در دستگاه آلیاژی مس-آهن تحلیل و مقایسه شدند. نشان داده شد که مقدار بالای حد حلالیت در این دستگاه، با تشکیل مداوم مناطق چند نانومتری بی‌شکل و تبدیل آن‌ها به محلول جامد امکان‌پذیر است.

واژه‌های کلیدی آلیاژسازی مکانیکی، ترمودینامیک، محلول جامد فوق اشباع، فصل مشترک، فاز بی‌شکل.

Analysis of Thermodynamic Factors Affecting the Formation of Nanostructured Supersaturated Solution in Mechanical Alloying of Cu-Fe System

M. Mojtahedi ● M. Goodarzi M.R. Aboutalebi

Abstract

In this study, the thermodynamic factors with effects on the formation of non-equilibrium solutions in mechanical alloying have been investigated. The analyzed factors were the interface energy, the interface curvature and the stored energy of amorphous phase. For this purpose, a geometrical model with statistical considerations was first developed in order to investigate the dual-phase nanostructured systems. The mechanically alloyed Cu-Fe samples with the same weight percents were then prepared. The results of experimental XRD and TEM investigations were combined with those obtained from modeling. A comparative study was conducted for the effects of the mentioned factors. It was shown that the high solubility limit in the Cu-Fe system can be obtained by the continuous formation of amorphous nanometric regions and their subsequent transformation to solid solutions.

Key Word Mechanical alloying, Thermodynamics, Supersaturated solid solution, Interface, Amorphous phase.

* نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۹/۱۱ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱/۱۴ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده‌ی مسئول، دانش آموخته‌ی دکتری مهندسی مواد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۲) دانشیار دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

(۳) استاد دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران.

مقدمه

در چند دهه‌ی گذشته، آلیاژسازی مکانیکی به‌عنوان روشی ساده با قابلیت‌هایی پیچیده شناخته شده است. شکست و جوش سرد پی‌درپی ذرات فلزی در این روش، موجب انباشته شدن تعداد زیادی از عیب‌های ساختاری می‌شود که به نوبه‌ی خود می‌تواند تشکیل فازهای دور از تعادل را تسهیل نماید [1]. اگر چه سنتز مواد دور از تعادل مانند فلزات و آلیاژهای نانوساختار، مواد بی‌شکل و آلیاژهای فوق اشباع با این روش توسعه‌ی قابل توجهی یافته است، اما دلایل و سازوکارهای تشکیل برخی از این مواد همچنان قابل بحث است.

تشکیل محلول جامد در مجموعه‌هایی با انتالپی انحلال مثبت، یکی از پدیده‌هایی است که از نظر ترمودینامیک مواد سؤال برانگیز بوده است. نظرات گوناگونی در باره‌ی دلیل تشکیل محلول‌های جامد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی مطرح شده است. شوارز [2]، ابتدا با بررسی دستگاه آلیاژی Ni-Ti اعلام کرد که تشکیل فاز بی‌شکل در فرایند آسیاکاری موجب تغییر مماس مشترک بین نمودارهای انرژی آزاد فازها می‌شود و به این ترتیب، محدوده‌ی پایداری محلول جامد افزایش می‌یابد. پس از آن، سوربانارایانا [3]، تشکیل محلول جامد فوق اشباع در دستگاه Ti-Mg را ناشی از افزایش عیب‌های ساختاری و انرژی ذخیره شده در ساختار دانست. از سوی دیگر، یآوری [4]، به تشکیل گلوبی‌ها و نقاط تیز از فاز BCC در دستگاه آلیاژی مس- آهن اشاره کرده است و نشان داده است که تأثیر فشار موینگی در نقاطی با شعاع انحنای یک نانومتر می‌تواند دلیل افزایش حد حلالیت باشد. دوروفی‌یف [5,6]، نیز با بررسی روند تغییرات فازی در دستگاه Fe-Sn اعلام نموده است که تشکیل ترکیبات بین فلزی می‌تواند از نقطه نظر ترمودینامیکی به‌عنوان یک مرحله‌ی واسطه برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع عمل کند. در نهایت، کالوشکین [7]، مرزهای دانه را به‌عنوان فاز بی‌شکل در نظر گرفته

است و استدلال کرده است که فرایند انحلال در مرز دانه‌ها و از طریق تبدیل فاز پرانرژی بی‌شکل به محلول جامد انجام می‌گیرد.

می‌توان گفت که برخی از این نظریات، هم‌چون تأثیر ترکیبات بین فلزی، عمومیت ندارند، زیرا در دستگاه‌های آلیاژی که چنین تحولاتی رخ نمی‌دهند نیز افزایش حد حلالیت مشاهده شده است. در مقابل، عواملی هم‌چون انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌ها و تأثیر انحنای ذرات حالت کلی‌تر دارند و می‌توانند در تمامی دستگاه‌های آلیاژی مؤثر باشند، اما در باره‌ی مقدار تأثیر این عوامل، در پژوهش‌های انجام شده اختلاف وجود دارد. بنابراین، نیاز به انجام یک بررسی مقایسه‌ای بین عوامل احتمالی انحلال در یک دستگاه آلیاژی واحد به چشم می‌خورد.

از سوی دیگر، محاسبات انجام شده در پژوهش‌های موجود حاوی فرض‌های مهم ساده‌کننده هستند. به‌عنوان نمونه، برای محاسبه‌ی مساحت فصل مشترک، دانه‌ها به‌شکل ساده‌ی مکعب [8]، یا کره [9-11]، در نظر گرفته شده‌اند. این موجب ایجاد مقداری خطا نسبت به حالت واقعی شده است. در پژوهش دیگر، انرژی فصل مشترک برابر با انرژی مرز دانه‌ی جزء حلال در نظر گرفته شده است [10,12-14]. از سوی دیگر، مرز دانه‌ها به‌صورت صفحه‌های دو بعدی تصور شده‌اند و به تغییرات ضخامت و حجم فصل مشترک در مواد نانوساختار توجه نشده است. از جنبه‌ی عملی نیز عمدتاً در هر پژوهش از یک روش تحلیل پراش پرتوی ایکس (XRD) برای تعیین اندازه‌ی بلورک‌ها استفاده شده است، در حالی که استفاده از روش‌های گوناگون تحلیل پراش می‌تواند منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفاوتی از بلورک‌های یک ماده‌ی واحد شود. با توجه به وابستگی توانی مساحت مرز دانه به اندازه‌ی بلورک‌ها، تفاوت در اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر مقدار محاسبه شده برای فصل مشترک‌های موجود داشته باشد و در نتیجه، محاسبه‌ی انرژی ذخیره

شده را دچار تغییر کند. در میان دستگاه‌های آلیاژی که از دیدگاه ترمودینامیک انحلال بررسی شده‌اند، دستگاه مس- آهن مورد توجه نسبتاً زیادی بوده است. در این دستگاه آلیاژی، تحولات فازی خاص نظیر تشکیل ترکیبات بین فلزی و فاز بی‌شکل، گزارش نشده است. از سوی دیگر، حلالیت آهن در فاز FCC تا بیش از ۵۰ درصد گزارش شده است [15-17]. بنابراین، این دستگاه آلیاژی به‌عنوان نمونه‌ای جالب توجه برای بررسی افزایش حد حلالیت در دسترس است.

هدف از انجام این پژوهش، بررسی دلایل ترمودینامیکی محتمل برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع در آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای مس- آهن بوده است. برای این منظور، ابتدا انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در این دستگاه آلیاژی با استفاده از روابط و مدل‌های موجود محاسبه شد. سپس، مدلی هندسی- آماری از ذرات پودر و فصل مشترک‌های آنها تهیه شد که فرض‌های ساده‌کننده‌ی پیشین در آن تا اندازه‌ای اصلاح شده است تا مدل به واقعیت نزدیک‌تر باشد. پس از تهیه‌ی محلول جامد فوق اشباع مس- آهن، به‌کمک مدل‌سازی انجام شده و متغیرهای ریزساختاری به‌دست آمده، تأثیرگذاری هر یک از عوامل محتمل برای انحلال تحلیل شد. به‌این ترتیب، دلایل گوناگون برای انحلال در یک دستگاه آلیاژی واحد سنجیده شد و در نهایت، شرایط ترمودینامیکی تشکیل محلول جامد تشریح شد.

روش تحقیق

پودرهای عنصری مس و آهن با خلوص ۹۹/۸ درصد با نسبت وزنی برابر مخلوط و آسیا شدند. عملیات آلیاژسازی مکانیکی در آسیای ماهواره‌ای با محفظه و گلوله‌های فولادی تحت محیط گاز آرگون انجام گرفت. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۲۰/۱

در انتها، از اندازه‌ی بلورک‌های محاسبه شده با تحلیل پراش، برای تعیین سطوح فصل مشترک استفاده شد. برای این منظور، در مدل هندسی- آماری ارائه شده، از اندازه‌ی بلورک‌ها و انرژی فصل مشترک‌های موجود استفاده شد.

جدول ۱ مدت زمان آسیاکاری و اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC به‌دست آمده از چهار روش تحلیل پراش

E96	E48	E24	E12	E6	کد نمونه	
۹۶	۴۸	۲۴	۱۲	۶	مدت زمان آسیاکاری (ساعت)	
۶/۹	۶/۴	۶/۷	۸/۵	۱۱/۳	شرر	اندازه‌ی بلورک
۱۰/۰	۸/۶	۸/۶	۸/۸	۱۳/۷	ویلیامسون- هال	فاز FCC (نانومتر)
۵/۳	۵/۰	۵/۳	۶/۷	۹/۱	ریتولد	اندازه‌ی بلورک
۸/۶	۸/۳	۸/۸	۱۲/۱	۱۵/۷	کیچسر	فاز BCC (نانومتر)
--	۶/۲	۵/۸	۵/۵	۵/۶	شرر	اندازه‌ی بلورک
--	--	۶/۵	۱۱/۲	۱۴/۷	ویلیامسون- هال	فاز BCC (نانومتر)
--	--	۴/۹	۴/۷	۴/۸	ریتولد	اندازه‌ی بلورک
--	--	--	۶/۳	۴/۹	کیچسر	فاز BCC (نانومتر)

واسطه به تبلور در یک شبکه‌ی بلوری است و عمدتاً قابل صرف‌نظر فرض می‌شود.

در مدل میدما [26]، سهم شیمیایی انتالی انحلال در فلزات واسطه برابر است با:

$$\Delta H_C = f(C^S) (X_A H_{A \text{ in } B}^{\text{sol}} + X_B H_{B \text{ in } A}^{\text{sol}}) \quad (۳)$$

$$H_{A \text{ in } B}^{\text{sol}} = \frac{2P(V_A^m)^{2/3}}{\left\{ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right\}}$$

$$\times \left[-(\Delta\phi^*) + \frac{Q}{P} (\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right]$$

$$H_{B \text{ in } A}^{\text{sol}} = \frac{2P(V_B^m)^{2/3}}{\left\{ (n_{WS}^A)^{-1/3} + (n_{WS}^B)^{-1/3} \right\}}$$

$$\times \left[-(\Delta\phi^*) + \frac{Q}{P} (\Delta n_{WS}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right]$$

که در آن‌ها، V_A^m و V_B^m حجم مولی اجزای A و B، ϕ^* تابع کار و n_{WS} چگالی الکترونی است. P، Q و R ثابت‌هایی مرتبط با اجزای تشکیل دهنده‌ی مجموعه هستند [26]. $f(C^S)$ تابع غلظت نام دارد و به‌شکل زیر تعریف می‌شود:

$$f(C^S) = C_A^S C_B^S \quad (۴)$$

محاسبه‌ی انرژی آزاد انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن

به‌منظور بررسی تأثیر انرژی‌های ذخیره شده در ماده بر افزایش حد حلالیت، ابتدا لازم است تا انرژی آزاد تشکیل محلول جامد و فاز بی‌شکل در دستگاه آلیاژی مس-آهن محاسبه شود. در مدل محلول‌های باقاعده، برای محاسبه‌ی انرژی آزاد گیبس انحلال (ΔG^M) در یک دستگاه دوتایی می‌توان نوشت [24]:

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T\Delta S^{\text{ideal}}$$

$$\Delta S^{\text{ideal}} = R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

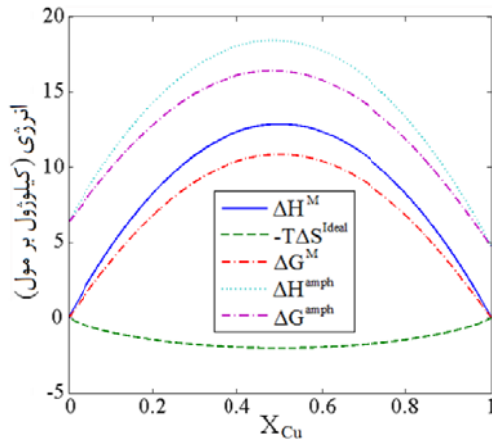
(۱)

که در آن، ΔH^M انتالی انحلال، X_A و X_B به‌ترتیب کسر اتمی اجزای تشکیل دهنده‌ی A و B، R ثابت جهانی گازها و T دمای مطلق می‌باشند. عوامل مؤثر بر مقدار ΔH^M نیز عبارتند از [25]:

$$\Delta H^M = \Delta H_C + \Delta H_E + \Delta H_S \quad (۲)$$

ΔH_C انرژی شیمیایی ناشی از تفاوت در انرژی پیوندها و ΔH_E انرژی کش‌سان ناشی از ناهمخوانی ابعاد اتم‌ها هستند. ΔH_S بخش ساختاری ناشی از تمایل فلزات

استفاده، در جدول (۲) آورده شده‌اند. پیشینه‌ی انتالپی محاسبه شده مربوط به ترکیب ۵۰-۵۰، برابر با kJ/mol ۱۲/۹ می‌باشد. این مقدار با میزان‌های اندازه‌گیری شده توسط تورچانین (۱۰/۶ kJ/mol) به‌ازای ۵۰ درصد آهن) و الکسن (۱۲/۷ kJ/mol) به‌ازای ۴۸ آهن) [28]، تطابق خوبی دارد.



شکل ۱ انتالپی و انرژی آزاد تشکیل فازهای بی‌شکل و محلول جامد در دستگاه آلیاژی مس-آهن

جدول ۲ ثابت‌های مورد استفاده در محاسبه‌ی انرژی‌های انحلال و بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن [26,29]

عامل	مس	آهن
$nws^{1/3} (4 \times 10^{22} \text{ el/cm}^3)^{1/3}$	۱/۴۷	۱/۷۷
$\Theta (\text{Volt})^*$	۴/۴۵	۴/۹۳
$V_m (\text{cm}^3)$	۷/۱۱	۷/۰۹
$T_m (\text{K})$	۱۳۵۷/۶	۱۸۱۱/۱
$K (10^{10} \text{ N.m}^2)$	۱۳/۸	۱۷/۰
$G (10^{10} \text{ N.m}^2)$	۴/۸	۸/۲

$$P=14/1 \text{ kJ.V}^{-2}, Q/P=9/4$$

مدل‌سازی مجموعه‌ی نانو ساختار دوفازی

کاهش اندازه‌ی بلورک‌ها تا کم‌تر از ده نانومتر، موجب قرار گرفتن حجم قابل توجهی از ماده در مرز بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، مدلی هندسی-آماري ساخته شد تا بتوان کسر اتم‌های قرار گرفته در فصل مشترک را با در نظر گرفتن شرایطی نزدیک‌تر به

$$C_B^S = \frac{X_B V_B^{m/3}}{X_A V_A^{m/3} + X_B V_B^{m/3}}$$

$$C_A^S = \frac{X_A V_A^{m/3}}{X_A V_A^{m/3} + X_B V_B^{m/3}}$$

برای محاسبه‌ی ΔH_E ، رابطه‌ی (۵) ارائه شده است

[27]:

$$\Delta H_E = X_A X_B (X_A \Delta E_{A \text{ in } B}^{\text{elastic}} + X_B \Delta E_{B \text{ in } A}^{\text{elastic}}) \quad (5)$$

که در آن:

$$\Delta E_{A \text{ in } B}^{\text{elastic}} = \frac{2K_A G_B (V_B^m - V_A^m)^2}{3K_A V_B^m + 4K_B V_A^m} \quad (6)$$

$$\Delta E_{B \text{ in } A}^{\text{elastic}} = \frac{2K_B G_A (V_A^m - V_B^m)^2}{3K_B V_A^m + 4K_A V_B^m}$$

در این رابطه‌ها، K مدول کش‌سان و G مدول برشی هستند.

به‌دلیل نبود نظم بلوری در فاز بی‌شکل، انرژی کش‌سان و انرژی ناهمخوانی شبکه‌ی بلوری در محاسبه‌ی انتالپی بی‌شکل شدن تأثیری ندارند. در مقابل، عبارت دیگری در کنار ΔH_c وارد می‌شود که نشان‌گر بی‌نظمی اتم‌هاست و مقدار آن توسط میدما و همکاران، برابر با ۳/۵ برابر میانگین مولی ذوب عناصر تشکیل دهنده تخمین زده شده است [25]:

$$\Delta H^{\text{amph}} = \Delta H_c + 3.5 T_{\text{fuse}} \quad (7)$$

$$T_{\text{fuse}} = X_A T_{mA} + X_B T_{mB}$$

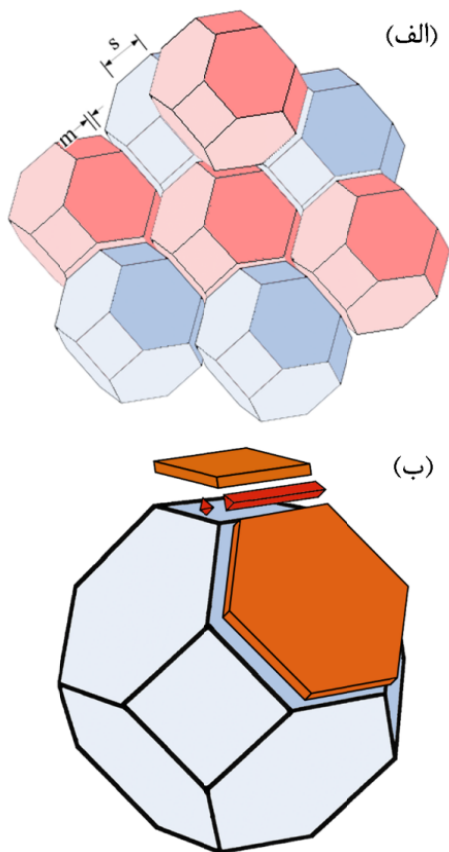
T_{mB} و T_{mA} دماهای ذوب عناصر B و A هستند.

در نهایت، انرژی آزاد بی‌شکل شدن مطابق با رابطه‌ی (۸) محاسبه می‌شود:

$$\Delta G^M = \Delta H^{\text{amph}} - T \Delta S^{\text{Ideal}} \quad (8)$$

با استفاده از رابطه‌های ارائه شده، انرژی آزاد انحلال و انرژی آزاد گیبس بی‌شکل شدن در دستگاه آلیاژی مس-آهن را می‌توان بر حسب ترکیب شیمیایی محاسبه کرد. نمودارهای مربوطه در دمای ۳۵۰ درجه‌ی کلون، در شکل (۱) نشان داده شده‌اند. ثابت‌های مورد

به ترتیب حجم یک بلورک A و B، و V_A^f و V_B^f کسر حجمی این اجزاء هستند.



شکل ۲ طرح‌واره‌ای از بلورک‌های هشت‌وجهی پخ‌دار، الف) چیدمان اتفاقی بلورک‌های دو فاز در کنار یکدیگر و ب) مناطق قرارگرفته بین دو یا چند بلورک در فصل مشترک‌های سه‌بعدی

در یک مجموعه‌ی دوفازی، سه نوع فصل مشترک A-A، B-B و A-B وجود دارند. برای محاسبه‌ی انرژی فصل مشترک، ابتدا لازم است تا تعداد هر نوع از فصل مشترک‌های موجود تعیین شود. برای این منظور، نسبت تعداد بلورک‌های A و B به کل بلورک‌های مجموعه را به ترتیب با f_A^{TO} و f_B^{TO} نشان می‌دهیم. می‌توان نوشت:

$$f_A^{TO} = \frac{n_A^{TO}}{n^{TO}}, f_B^{TO} = \frac{n_B^{TO}}{n^{TO}} \quad (10)$$

واقعیت، محاسبه کرد. برای این منظور، بلورک‌های دو جزء A و B به شکل هشت وجهی پخ دار (Truncated octahedral) در نظر گرفته شدند (شکل ۲-الف). در نظر گرفتن مرزها به صورت صفحه‌های دوبعدی یک فرض منطقی در مواد مهندسی متداول است، اما در مواد نانو ساختار کسر قابل توجهی از مرزها به صورت خطوط برخورد سه‌گانه و نقاط گردابی (Vortex points) هستند که در میان لبه‌ها و گوشه‌های وجوه قرار گرفته‌اند و در صورت استفاده از صفحه‌های دو بعدی، در نظر گرفته نمی‌شوند. بنابراین، فضاهای سه‌بعدی فصل مشترک مطابق با شکل (۲-ب) در نظر گرفته شدند.

یک مول ماده متشکل از ذرات A و B که آسیاکاری شده است، به عنوان مجموعه‌ی مورد بررسی در نظر گرفته شد. تعداد کل ذرات هشت‌وجهی پخ‌دار در یک مول ماده، با n^{TO} نشان داده می‌شود. افزون بر این، تعداد ذرات A با n_A^{TO} و تعداد ذرات B با n_B^{TO} مشخص می‌شود. بنابراین، می‌توان نوشت:

$$n^{TO} = n_A^{TO} + n_B^{TO} \quad (9)$$

به منظور محاسبه‌ی تعداد ذرات A یا B در یک مول ماده، لازم است تا حجم اجزاء بر حجم یک بلورک تقسیم شود. حجم یک بلورک هشت‌وجهی با طول ضلع s برابر است با $V^{TO} = 8\sqrt{2}s^3$. از سوی دیگر، اندازه‌ی بلورک در اجزای A و B حین آسیاکاری یکسان نیستند. در صورت استفاده از شکل‌های منظم با اندازه‌ی متفاوت، فضاهایی خالی بین بلورک‌ها ایجاد خواهند شد و امکان محاسبه‌ی صحیح حجم فصل مشترک از بین می‌رود. بنابراین، از یک تقریب استفاده می‌شود و اندازه‌ی بلورک به صورت میانگین حجمی اندازه‌ی بلورک‌های A و B در نظر گرفته خواهد شد. در اینجا، حجم میانگین بلورک به صورت $V_A \cdot V_A^f + V_B \cdot V_B^f$ تعریف می‌شود و در ادامه، از اندازه‌ی بلورکی با این حجم استفاده خواهد شد. V_A و V_B

$$6 \times \frac{1}{2} \times s^2 \frac{2m}{\sqrt{3}} = 2\sqrt{3}s^2m$$

$$8 \times \frac{1}{2} \times \frac{3\sqrt{3}}{2} s^2m = 6\sqrt{3}s^2m$$

$$36 \times \frac{1}{3} \times \frac{0.8165}{\sqrt{3}} m^2s = 3.266\sqrt{3}m^2s$$

$$24 \times \frac{1}{4} \times \frac{1}{2\sqrt{6}} m^3 = \sqrt{\frac{3}{2}}m^3$$

بنابراین، حجم فضای فصل مشترک به ازای یک بلورک هشت وجهی پخدار (V_{is}^{TO})، برابر است با:

$$V_{is}^{TO} = 2\sqrt{3}s^2m + 6\sqrt{3}s^2m + 3.266\sqrt{3}m^2s + \sqrt{\frac{3}{2}}m^3 \quad (12)$$

و حجم کل فضای فصل مشترک ایجاد شده در یک مول ماده (V_i^{TO})، عبارت است از:

$$V_i^{TO} = (n^{TO}) \times \left(2\sqrt{3}s^2m + 6\sqrt{3}s^2m + 3.266\sqrt{3}m^2s + \sqrt{\frac{3}{2}}m^3 \right) \quad (13)$$

پس از محاسبه‌ی حجم فصل مشترک، لازم است تا انرژی فصل مشترک در واحد حجم نیز مشخص شود تا بتوان انرژی ذخیره شده را محاسبه کرد. مقدار انرژی مرز دانه‌های مس و آهن در دمای محیط و مقدار انرژی فصل مشترک مس-آهن به ترتیب برابر با ۷۱۶، ۸۲۶ [30]، و 1370 mJ/m^2 [4]، گزارش شده است. با توجه به آن که این مقادیر به فصل مشترک‌های تعادلی و تاب‌کاری شده مربوطند، و با فرض این که ضخامت فصل مشترک متناظر با آن‌ها معادل 0.5 nm است، انرژی واحد حجم مرز دانه‌های مس و آهن و فصل مشترک مس-آهن به ترتیب برابر با 1.43×10^9 ، 1.65×10^9 و $2.74 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ محاسبه شدند.

در نهایت، با داشتن حجم فصل مشترک، انرژی واحد حجم فصل مشترک و احتمال ایجاد هر یک از

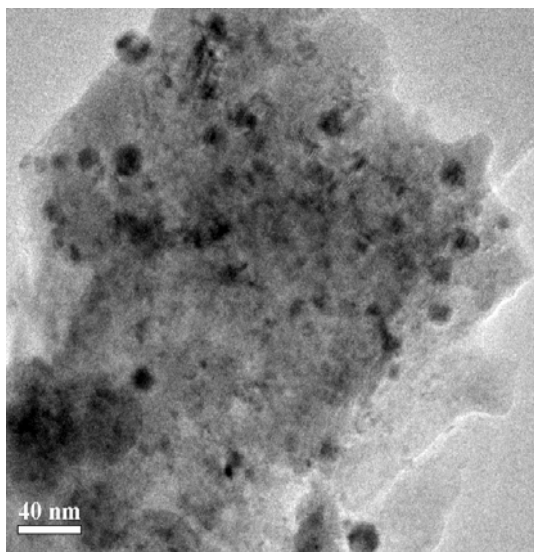
حال، دو مکان مجاور هم را در فضای سه‌بعدی در نظر می‌گیریم. احتمال آن که این دو مکان هم‌زمان توسط بلورک‌های A پر شده باشند، برابر با $f_A^{TO} \cdot f_A^{TO}$ می‌باشد و احتمال آن که هم‌زمان توسط دانه‌های B پر شده باشند، برابر با $f_B^{TO} \cdot f_B^{TO}$ خواهد بود. احتمال آن که یک جفت A-B ایجاد شود، برابر با $2f_A^{TO} \cdot f_B^{TO}$ است.

از سوی دیگر، هم‌چنان که در شکل (۲-ب) نشان داده شده است، چهار گونه فضای مختلف در اطراف هر یک از بلورک‌ها وجود دارند که بین بلورک‌های همسایه به اشتراک گذاشته شده‌اند. این فضاها عبارت‌اند از مناطق قرار گرفته بین دو وجه مربعی (شش عدد)، بین دو وجه شش ضلعی (هشت عدد)، بین سه یال (سی و شش عدد) و بین چهار رأس (بیست و چهار عدد). تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده، عبارت است از حجم مولی (V^m) تقسیم بر حجم یک بلورک به علاوه‌ی حجم فصل مشترک مرتبط با آن. در شکل (۲-الف)، مشاهده می‌شود که بین وجه شش ضلعی، فصل مشترکی به ضخامت m ایجاد شده است. در صورتی که بلورک‌های هشت وجهی پخدار کمی بزرگ‌تر شوند و مجدداً با یکدیگر تماس شوند، طول ضلع جدید را می‌توان برابر با $s+m/\sqrt{6}$ محاسبه کرد. بنابراین، تعداد بلورک‌ها در یک مول ماده برابر است با:

$$n^{TO} = \frac{V^m}{8\sqrt{2}(s+m/\sqrt{6})^3} \quad (11)$$

به منظور محاسبه‌ی فضای مرز دانه‌ی قرار گرفته در اطراف هر بلورک، باید تعداد هر یک از فضاهای ذکر شده در حجم آن ضرب شود. افزون بر این، در کسری از هر فضای مرز دانه‌ی که متعلق به هر بلورک است نیز باید ضرب شود. ضرب این سه مقدار برای هر یک از چهار فضای موجود در فصل مشترک‌ها، به صورت زیر انجام می‌گیرد:

نتیجه داده‌اند.



شکل ۳ یک ذره‌ی آلیاژسازی شده به‌روش مکانیکی مربوط به نمونه‌ی E48، شامل نانوذرات باقی‌مانده از آهن که در زمینه پخش شده‌اند

پس از تعیین فازهای موجود و محاسبه‌ی اندازه‌ی بلورک‌های آن‌ها، دلایل احتمالی برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع بررسی خواهد شد.

تأثیر عامل انرژی فصل مشترک. با توجه به تفاوت موجود در مقادیر قابل محاسبه برای اندازه‌ی بلورک‌ها، در مورد هر نمونه از حداقل و حداکثر اندازه‌های محاسبه‌شده استفاده شد. در این شرایط، به ترتیب حداکثر و حداقل مقدار ممکن برای حجم فصل مشترک و انرژی ذخیره‌شده در آن قابل محاسبه بود، اما پیش از محاسبه‌ی انرژی، یک مقدار منطقی را باید برای ضخامت فصل مشترک‌های غیرتعادلی موجود در نمونه‌های آسیاکاری شده در نظر گرفت. ضخامت فصل مشترک در مس نانوساختار با استفاده از شبیه‌سازی چیدمان اتم‌ها، برابر با ۰/۸ nm محاسبه شده است [32]. از سوی دیگر، با استفاده از تحلیل طیف‌سنجی مازباور، ضخامت فصل مشترک در آلیاژ مس-کرم با شبکه‌ی BCC در حالت آلیاژسازی شده

انواع فصل مشترک‌ها، انرژی ذخیره شده را می‌توان در مجموعه‌ی دوفازی A-B را محاسبه کرد.

$$\Delta H_1^{TO} = V_1^{TO} \times \left[(f_A^{TO})^2 \cdot H_{AA} + (f_B^{TO})^2 \cdot H_{BB} + (2f_A^{TO} f_B^{TO}) \cdot H_{AB} \right] \quad (14)$$

به ترتیب انرژی H_{AB} و H_{BB} ، H_{AA} در رابطه‌ی (۱۴)، به ترتیب انرژی واحد حجم برای فصل مشترک‌های A-A، B-B و A-B می‌باشند.

نتایج و بحث

پس از تهیه‌ی نمونه‌های آلیاژسازی شده، از تحلیل نمودارهای XRD و روش‌های تحلیل مبتنی بر TEM به منظور بررسی تشکیل محلول جامد استفاده شد. هم‌چنان که در مقاله‌ی پیشین بررسی شد [31]، عنصر آهن به تدریج در مس حل می‌شود، اما پس از ۹۶ ساعت آسیاکاری هنوز تمامی آهن موجود در نمونه وارد فاز FCC نشده است. در شکل (۳)، تصویری از یک ذره در نمونه‌ی E48 مشاهده می‌شود که در آن، نانوذرات پراکنده و تقریباً هم‌محور از فاز در حال حل شدن به رنگ تیره‌تر مشخص می‌باشند.

به منظور تعیین مشخصات ریزساختاری نمونه‌ها، یک تابع سودو-ویت برای نمودارهای پراش در نظر گرفته شد. به این ترتیب، متغیرهایی مانند زاویه‌های پراش و عرض پیک در نصف ارتفاع با دقت کافی تعیین شدند. هم‌چنان که گفته شد، روش‌های گوناگونی برای تحلیل داده‌های XRD در دسترس است که استفاده از آن‌ها منجر به محاسبه‌ی اندازه‌های متفاوت بلورک‌ها می‌شود. بنابراین، اندازه‌ی بلورک فازهای FCC و BCC با استفاده از چهار روش تحلیل پراش محاسبه شد. نتایج مربوطه در جدول (۱) آورده شده‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، روش ریتولد اندازه‌ی بلورک‌های کوچک‌تر و روش‌های کیچسر و ویلیامسون-هال اندازه‌ی بلورک‌های بزرگ‌تری را

کسر انرژی شیمیایی از فصل مشترک بلورک‌های غیرهم‌جنس شود، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش انرژی ذخیره شده خواهد شد. به منظور محاسبه‌ی این کاهش، مقدار جدید انرژی فصل مشترک را می‌توان با کاهش سهم شیمیایی از مقدار پیشین (1370 mJ/m^2) محاسبه کرد. این مقدار برابر با 990 mJ/m^2 به دست آمد. در مرحله‌ی بعدی، H_{AB} در رابطه‌ی (۱۴) مجدداً محاسبه شد و با استفاده از آن، انرژی فصل مشترک ذخیره شده در ماده پس از تشکیل محلول جامد محاسبه‌ی شد. با کم کردن مقدار این انرژی ذخیره شده‌ی جدید از مقدار پیشین، حداقل و حداکثر مقادیر انرژی آزاد شده در اثر تشکیل محلول جامد قابل محاسبه خواهد بود. مقادیر این انرژی آزاد شده، در جدول (۳) آمده است.

با مقایسه‌ی نتایج در جدول (۳) و شکل (۱)، مشاهده می‌شود که انرژی آزاد شده در اثر تشکیل محلول جامد به اندازه‌ی یک مرتبه‌ی اعشار کم‌تر از انرژی تشکیل محلول جامد است. با فرض مقادیر بیش‌تر برای ضخامت فصل مشترک نیز این انرژی به مقدار کافی افزایش نمی‌یابد. بنابراین، انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌های ماده‌ی نانوساختار نمی‌تواند به عنوان دلیل تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود.

به روش مکانیکی، برابر با $1/2 \text{ nm}$ گزارش شده است [33]. افزون بر این، ضخامت فصل مشترک پس از آلیاژسازی مکانیکی در نمونه‌های Mo-Fe ، Cr-Fe و Fe-Ti(BCC) برابر با $1/2 \text{ nm}$ و در آلیاژهای Ni-Fe و Fe-Mn(FCC) برابر با $0/5 \text{ nm}$ گزارش شده است [34]. در این پژوهش، مقدار $0/8 \text{ nm}$ به عنوان میانگینی برای ضخامت فصل مشترک‌های موجود در نظر گرفته شد. مقادیر محاسبه شده‌ی انرژی ذخیره شده، در جدول (۳) آورده شده‌اند.

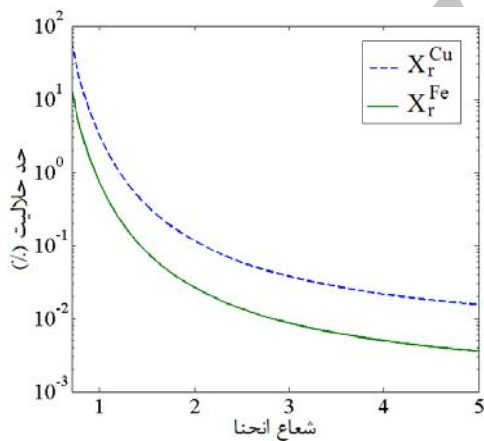
توجه به این نکته لازم است که اگر چه ایجاد یک مخلوط نانوساختار منجر به افزایش سطوح فصل مشترک می‌شود، اما محلول جامد حاصل نیز نانوساختار خواهد بود. بنابراین، تشکیل محلول جامد منجر به کاهش فصل مشترک نمی‌شود و انرژی ذخیره شده در فصل مشترک به خودی خود نمی‌تواند به عنوان نیروی محرکه برای تشکیل محلول جامد در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، انرژی مرزهای بلورک از دو بخش ساختاری و شیمیایی تشکیل شده است. در مرزهای مس-مس و آهن-آهن، تنها جزء ساختاری موجود ناشی از به هم ریختگی اتم‌ها است، اما در مرزهای مس-آهن، سهم شیمیایی نیز موجود است که مقدار آن برابر با 380 mJ/m^2 محاسبه شده است [4]. در صورتی که تشکیل محلول جامد منجر به حذف

جدول ۳ حداقل و حداکثر انرژی ذخیره شده‌ی فصل مشترک به همراه انرژی آزاد شده پس از کسر سهم شیمیایی انرژی مرزدانه (ژول بر مول)

کد نمونه	E6	E12	E24	E48	E96
حداقل ذخیره‌ی انرژی	۲۵۵۰	۳۴۴۷	۳۸۵۶	۳۵۰۷	۳۰۲۲
حداکثر ذخیره‌ی انرژی	۴۱۷۵	۵۰۸۲	۵۴۳۶	۵۱۹۵	۴۸۷۳
حداقل انرژی آزاد شده	۴۴۶	۵۹۶	۶۰۲	۴۳۵	۳۴۹
حداکثر انرژی آزاد شده	۷۳۰	۸۷۸	۸۴۹	۶۴۴	۵۴۹

آهن در این دما، برابر با $4/1 \times 10^{-3}$ درصد اتمی محاسبه شد. در مرحله‌ی بعدی، حد حلالیت غیرتعادلی این دو فلز با در نظر گرفتن عامل انحنا محاسبه شد. تغییرات حد حلالیت بر حسب شعاع انحنا، در شکل (۴) رسم شده است.

همان‌گونه که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، برای آن‌که حد حلالیت تا مقداری که در عمل رخ می‌دهد افزایش یابد، لازم است تا شعاع انحنا کم‌تر از یک نانومتر باشد. این شعاع انحنا، به‌اندازه‌ی سه فاصله‌ی اتمی یا کم‌تر است. بنابراین، هر چند که عامل انحنا همواره وجود دارد، اما در نقاط محدودی از ساختار امکان تأثیرگذاری کافی را خواهد داشت. از سوی دیگر، حد حلالیت غیرتعادلی محاسبه شده برای مس در آهن بیش از حد حلالیت غیرتعادلی آهن در مس است، در حالی‌که در عمل چنین حالتی مشاهده نمی‌شود. بنابراین، تأثیرگذاری این عامل خصوصاً در مقادیر پایین‌تری از حد حلالیت، به‌صورت کامل متفی نیست، اما به‌دلیل دشواری تشکیل نقاطی با انحنا کافی، نمی‌توان آن را به‌عنوان عامل اصلی افزایش حد حلالیت در نظر گرفت.



شکل ۴ تغییرات حد حلالیت مس در آهن (X_r^{Cu}) و آهن در مس (X_r^{Fe}) با تغییر شعاع انحنا

تأثیر تشکیل فاز بی‌شکل در فصل مشترک. در این حالت، ابتدا فرض شده است که لایه‌ای از فاز بی‌شکل در فصل مشترک بین بلورک‌ها تشکیل می‌شود.

تأثیر عامل انحناى فصل مشترک. بلورک‌های ایجاد شده در آلیاژسازی مکانیکی دارای شکل‌های غیرمنظم هستند و می‌توانند دارای گوشه‌های تیز با شعاع انحناى بسیار کوچک باشند. وجود انحنا، موجب افزایش کشش سطحی می‌شود که خود باعث افزایش انرژی اتم‌ها در این نقاط می‌شود. در یک ذره‌ی کروی β غنی از B به شعاع r که در زمینه‌ی α غنی از A قرار گرفته است، مقدار انرژی افزوده شده در نتیجه‌ی انحنا عبارتست از [35]:

$$\Delta G_r = \frac{2\gamma V_B^m}{r} = RT \ln \left(\frac{a_B^a(r)}{a_B^a(\infty)} \right) \quad (15)$$

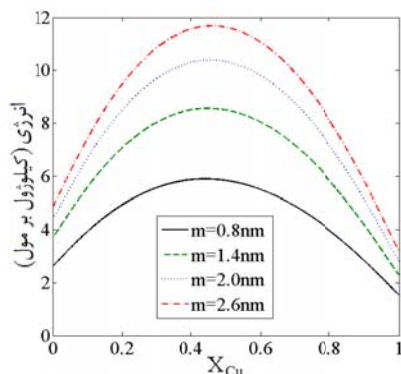
که در آن، γ انرژی فصل مشترک A-B و r شعاع انحنا است. $a_B^a(r)$ اکتیویته‌ی عنصر B در فاز آلفا در مجاورت با یک ذره‌ی B به شعاع r و $a_B^a(\infty)$ اکتیویته‌ی تعادلی B می‌باشد (مربوط به شعاع بی‌نهایت). تغییر اکتیویته منجر به تغییر حد حلالیت می‌شود:

$$\ln \frac{X_B^a(r)}{X_B^a(\infty)} = \frac{2\gamma V_B^m}{RT r} \quad (16)$$

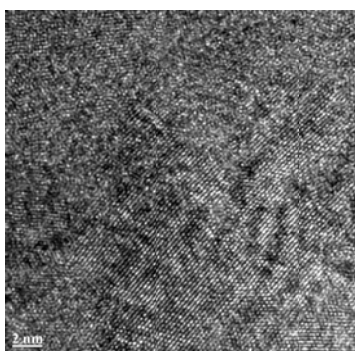
رابطه‌ی (۱۶)، به رابطه‌ی گیبس-تامسون موسوم است و در آن، $X_B^a(r)$ حد حلالیت B در آلفا در مجاورت با ذره‌ای به شعاع r از عنصر B و $X_B^a(\infty)$ حد حلالیت تعادلی B است. این نظریه در مورد تشکیل ذرات فاز دوم (β غنی از B) در فاز زمینه (α غنی از A) به‌کار رفته است. مشابه با چنین انحلالی را می‌توان در مورد نانوبلورک‌های تشکیل شده در آلیاژسازی مکانیکی نیز در نظر گرفت.

حد حلالیت تعادلی مس و آهن در یک‌دیگر در دماهای نزدیک به دمای محیط در منابع در دسترس نیست و عمدتاً نزدیک به صفر فرض شده است. بنابراین، برای به‌دست آوردن تخمینی از حد حلالیت این دو عنصر، کلیه‌ی اطلاعات در دسترس از حد حلالیت مس در آهن [36-40]، و آهن در مس [36,37,41]، تا دمای محیط برون‌یابی شد. به‌این ترتیب، حد حلالیت تعادلی آهن در مس در دمای K ۳۵۰ برابر با $9/5 \times 10^{-4}$ و حد حلالیت تعادلی مس در

جلوگیری شده است. این نقطه نظر با بحث تشکیل محلول جامد از فاز بیشکل مطابقت دارد.



شکل ۵ تغییرات انرژی ذخیره شده در فصل مشترک بی شکل بر حسب تغییر ضخامت این ناحیه



شکل ۶ در هم ریختگی خطوط شبکه و تشکیل فاز بی شکل در نمونه E48 (ناحیه‌ی سمت چپ و بالای تصویر)

نتیجه گیری

در این پژوهش، عوامل ترمودینامیکی احتمالی برای تشکیل محلول جامد فوق اشباع در دستگاه آلیاژی مس- آهن بررسی شدند. از آنجا که در این دستگاه آلیاژی، عوامل خاصی مانند ترکیبات بین فلزی تأثیرگذار نمی باشند، عوامل کلّی موثر در انحلال با یکدیگر مقایسه شدند. برای این منظور، یک مدل هندسی- آماری ارائه شد. نشان داده شد که انرژی مرز دانه‌های ایجاد شده در ماده‌ی نانساختار نمی تواند به عنوان نیروی محرکه‌ی انحلال عمل کند. با وجود آن که انحنا‌ی فصل مشترک می تواند موجب ایجاد محلول جامد فوق اشباع شود، اما رسیدن حد حلالیت

بنابراین، به جای انرژی‌های فصل مشترک قبلی، از انرژی آزاد تشکیل فاز بی شکل به عنوان انرژی فصل مشترک استفاده شد. به این ترتیب، انرژی ذخیره شده در فصل مشترک‌های بی شکل یک مول پودر مس- آهن محاسبه شد و نتایج در شکل (۵) نشان داده شده است. از اندازه‌ی بلورک‌های فرضی هفت و پنج نانومتر به ترتیب برای فازهای FCC و BCC استفاده شد.

با رسیدن ضخامت میانگین فصل مشترک به مقدار نسبتاً زیاد $2/6 \text{ nm}$ ، انرژی ذخیره شده به بیش از انرژی تشکیل محلول جامد می‌رسد، اما در این حالت حدود ۷۰ درصد از ماده در فصل مشترک قرار می‌گیرد که عملاً به معنی بی شکل شدن پودر می‌باشد. بنابراین، هر چند که تشکیل فاز بی شکل امکان ایجاد نیروی محرکه‌ی انحلال را فراهم می‌کند، امکان ایجاد این فاز به مقدار مورد نظر در تمامی فصل مشترک‌ها وجود ندارد. از سوی دیگر، در برخی از بررسی‌های XRD و TEM، به تشکیل مقادیر اندکی از فاز بی شکل اشاره شده است [42-44]. در تصویرهای HRTEM در گزارش‌های منتظر شده نیز می‌توان تشکیل مناطق بی شکل چند نانومتری را مشاهده کرد. یک نمونه از این مناطق، در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به آن که انرژی آزاد فاز بی شکل بیش از انرژی آزاد محلول جامد است، در هر منطقه‌ی موضعی بی شکل، مقدار انرژی بیش از انرژی تشکیل همان مقدار محلول جامد نهفته است و تبدیل این مناطق به محلول جامد از نظر ترمودینامیکی قابل توجیه است. بنابراین، تشکیل محلول جامد با مقادیر بالای حلالیت را می‌توان ناشی از تبدیل مناطق بی شکل موضعی به محلول جامد دانست.

از سوی دیگر، اگر چه که تشکیل فاز بی شکل در این دستگاه آلیاژی قابل مشاهده است، ولی افزایش زمان آسیاکاری منجر به ایجاد مقدار قابل توجهی از آن نمی‌شود. این موضوع می‌تواند نشان‌گر آن باشد که مناطق بی شکل تشکیل شده به فاز پایدارتری تبدیل شده‌اند و به این ترتیب، از انباشت و افزایش فاز بی شکل

عبوری با بزرگ‌نمایی بالا مشاهده شد. از آنجا که تشکیل فاز بی‌شکل به محلول جامد بلورین، از نظر ترمودینامیکی قابل توجیه است، پیشرفت فرایند انحلال تا مقادیر بالای حد حلالیت می‌تواند به صورت موضعی و با تشکیل و تبدیل مداوم مناطق بی‌شکل انجام شود.

به مقادیر مشاهده شده در عمل دشوار است. بنابراین، این عامل در مراحل ابتدایی تشکیل محلول جامد مؤثر است، اما نمی‌تواند به‌عنوان دلیل اصلی در افزایش قابل توجه حد حلالیت در این دستگاه در نظر گرفته شود. از سوی دیگر، تشکیل مناطق بی‌شکل در حد چند نانومتری، در بررسی‌های میکروسکپ الکترونی

مراجع

1. Suryanarayana, C., "Mechanical alloying and milling", Marcel Dekker, New York, (2004).
2. Schwarz, R.B., Petrich, R.R. and Saw, C.K., "The synthesis of amorphous NiTi alloy powders by mechanical alloying", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 76, pp. 281-302, (1985).
3. Suryanarayana, C. and Froes, F.H., "Nanocrystalline titanium-magnesium alloys through mechanical alloying", *Journal of Materials Research*, Vol 5, pp. 1880-1886, (1990).
4. Yavari, A.R., Desré, P.J. and Benameur, T., "Mechanically driven alloying of immiscible elements", *Physical Review Letters*, Vol 68, pp. 2235-2238, (1992).
5. Dorofeev, G.A. and Elsukov, E.P., "Thermodynamic modeling of mechanical alloying in the Fe-Sn system", *Inorganic Materials*, Vol 36, pp. 1228-1234, (2000).
6. Dorofeev, G.A., Yelsukov, E. P., Ulyanov, A. L. and Konygin, G. N., "Thermodynamic simulation of mechanically alloyed solid solution formation in Fe-Sn system", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 585-590, Trans Tech Publ, (2000).
7. Kaloshkin, S., "Thermodynamic description of the phase transformation mechanism during mechanical alloying process", *Proceedings of the Materials Science Forum*, Vol 343, pp. 591-596, Trans Tech Publ, (2000).
8. Aguilar, C., Martínez, V., Navea, L., Pavez, O. and Santander, M., "Thermodynamic analysis of the change of solid solubility in a binary system processed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 471, pp. 336-340, (2009).
9. Aguilar, C., Martínez, V. P., Palacios, J. M., Ordoñez, S., Pavez, O., "A thermodynamic approach to energy storage on mechanical alloying of the Cu-Cr system". *Scripta Materialia*, Vol 57, pp. 213-216, (2007).
10. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Structural investigation on nano-crystalline Cu-Cr supersaturated solid solution prepared by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 495 pp. 59-62, (2010).
11. Mula, S., Bahmanpour, H., Mal, S., Kang, P. C., Atwater, M., Jian, W., Scattergood, R. O. and Koch, C. C., "Thermodynamic feasibility of solid solubility extension of Nb in Cu and their thermal stability", *Materials Science and Engineering A*, Vol 539, pp. 330-336 (2012).
12. Xi, S., Zuo, K., Li, X., Ran, G. and Zhou, J., "Study on the solid solubility extension of Mo in Cu by

- mechanical alloying Cu with amorphous Cr(Mo)". *Acta Materialia*, Vol 56, pp. 6050-6060, (2008).
13. Sheibani, S., Heshmati-Manesh, S. and Ataie, A., "Influence of Al₂O₃ nanoparticles on solubility extension of Cr in Cu by mechanical alloying", *Acta Materialia*, Vol 58, pp. 6828-6834, (2010).
 14. Shi, K., Shen, T., Xue, L., Chen, C. and Yan, Y., "Thermodynamic analysis of the extension of solid solubility of the Cu-Cr system processed by mechanical alloying", *Advanced Materials Research*, Vol 311-313, pp. 392-39, (2011).
 15. Huang, J.Y., He, A. Q., Wu, Y. K., Ye, H. Q. and Li, D. X., "Structure evolution in the Cu-Fe system during mechanical alloying", *Journal of Materials Science*, Vol 31, pp. 4165-4169, (1996).
 16. Yang, Y., Ma, X. and Dong, Y., "Extension of Solid Solubility by Mechanical Alloying in Fe-Cu System", *Acta Metallurgica Sinica-Chinese Edition*, Vol 28, pp. 403-403 (1992).
 17. Huang, X. and Mashimo, T., "Metastable BCC and FCC alloy bulk bodies in Fe-Cu system prepared by mechanical alloying and shock compression", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 288, pp. 299-305, (1999).
 18. Caglioti, G., Paoletti, A. and Ricci, F.P., "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction", *Nuclear Instruments*, Vol 3, pp. 223-228 (1958).
 19. Halder, N.C. and Wagner, C.N.J., "Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements", *Acta Crystallographica*, Vol 20, pp. 312-313, (1966).
 20. Langford, J.I. and Wilson, A.J.C., "Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size", *J. Appl. Cryst.*, Vol 11, p p. 102-113, (1978).
 21. Williamson, G.K. and Hall, W.H., "X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram", *Acta Metallurgica*, Vol 1, pp. 22-31, (1953).
 22. Rietveld, H.M., "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement", *Acta Crystallographica*, Vol 22. pp. 151-152, (1967).
 23. de Keijser, T., Mittemeijer, E.J. and Rozendaal, H.C.F., "The determination of crystallite-size and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures", *Journal of Applied Crystallography*, Vol 16, p. 309-316, (1983).
 24. Gaskell, D.R., "Introduction to the Thermodynamics of Materials", Taylor & Francis Group, (2003).
 25. Loeff, P.I., Weeber, A.W. and Miedema, A.R., "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).
 26. Miedema, A., De Chatel, P. and De Boer, F., "Cohesion in alloys-fundamentals of a semi-empirical model", *Physica B+C*, Vol 100, pp. 1-28, (1980).
 27. Bakker, H., Zhou, G. and Yang, H., "Mechanically driven disorder and phase transformations in alloys", *Progr. Mater. Science*, Vol 39, pp. 159-241 (1995).
 28. Turchanin, M.A., Agraval, P.G. and Nikolaenko, I.V., "Thermodynamics of alloys and phase equilibria in the copper-iron system", *Journal of Phase Equilibria*, Vol 24, pp. 307-319, (2003).

29. Mohamed, F.A., "A dislocation model for the minimum grain size obtainable by milling.", *Acta Materialia*, Vol 51, pp. 4107-4119 (2003).
30. Zhao, Y.H., "Thermodynamic model for solid-state amorphization of pure elements by mechanical-milling", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol 352, pp. 5578-5585, (2006).
31. Mojtahedi, M., Goodarzi, M., Aboutalebi, M. R., Ghaffari, M. and Soleimanian, V., "Investigation on the formation of Cu-Fe nano crystalline super-saturated solid solution developed by mechanical alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 550, pp. 380-388 (2013).
32. Li, M. and Xu, T., "Topological and atomic scale characterization of grain boundary networks in polycrystalline and nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol 56, pp. 864-899 (2011).
33. Kuwano, H., Ouyang, H. and Fultz, B., "A Mössbauer spectrometry study of nanophase Cr-Fe synthesized by mechanical alloying: A measurement of grain boundary width", *Nanostructured Materials*, Vol 1, pp. 143-148, (1992).
34. Fultz, B. and Frase, H.N., "Grain boundaries of nanocrystalline materials - Their widths, compositions, and internal structures", *Hyperfine Interactions*, Vol 130, pp. 81-108 (2000).
35. Cahn, R.W. and Haasen, P., "Physical metallurgy" 4th ed. Vol. 1, North-Holland, (1996).
36. Chen, Q. and Jin, Z., "The Fe-Cu system: A thermodynamic evaluation", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol 26, pp. 417-426, (1995).
37. Turchanin, M., "Thermodynamics of Liquid Alloys, and Stable and Metastable Phase Equilibria in the Copper-Iron System", *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol 40, pp. 337-353, (2001).
38. Kaufman, L., "Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems-III", *Calphad*, Vol 2, pp. 117-146, (1978).
39. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of copper in iron", *Journal of Applied Physics*, Vol 48, pp. 1833-1839, (1977).
40. Perez, M., Perrard, F., Massardier, V., Kleber, X., Deschamps, A., De Monestrol, H., Pareige, P and Covarel, G., "Low-temperature solubility of copper in iron: experimental study using thermoelectric power, small angle X-rayscattering and tomographic atom probe", *Philosophical Magazine*, Vol 85, pp. 2197-2210, (2005).
41. Salje, G. and Feller-Kniepmeier, M., "The diffusion and solubility of iron in copper", *Journal of Applied Physics*, Vol 49, pp. 229-232 (1978).
42. Jiang, J.Z., Gente, C. and Bormann, R., "Mechanical alloying in the Fe-Cu system", *Materials Science and Engineering A*, Vol 242, pp. 268-277, (1998).
43. He, L. and Ma, E. "Processing and microhardness of bulk Cu-Fe nanocomposites", *Nanostructured Materials*, Vol 7, pp. 327-339 (1996).
44. Huang, J.Y., Yu, Y. D., Wu, Y. K., Li, D. X. and Ye, H. Q., "Microstructure and nanoscale composition analysis of the mechanical alloying of Fe_xCu_{100-x} ($X = 16, 60$)", *Acta Materialia*, Vol.45, pp. 113-124, (1997).