

بررسی تاثیر متغیرهای تولید بر رسانایی الکتریکی و ریزسختی آلیاژ نانو کریستالی Cu-5 at. %Ta

سید میثم جاویدان^۱، روح اله رحمانی فرد^{۲*}، محسن اسدی اسدآباد^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه نانوفناوری، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- استادیار، گروه نانوفناوری، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۳- استادیار، پژوهشکده چرخه سوخت و مواد، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، اصفهان، ایران

*rahmanifard@iust.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۴/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۸/۰۴)

چکیده

در پژوهش حاضر از روش آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهای نانو کریستالی Cu-5 at. % Ta استفاده شد. به منظور دستیابی به نمونه‌های با خواص مطلوب اثر تغییر اندازه گلوله‌های آسیا، اتمسفر و دمای تف جوشی بر ریزساختار، رسانایی الکتریکی و ریزسختی نمونه فوق مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی‌های ریزساختاری از دو شرایط گلوله‌های به قطر ۱۰ میلی‌متر و مخلوطی از گلوله‌های ۱۰ و ۵ میلی‌متری نشان داد که نمونه‌ی آسیاشده با استفاده از گلوله‌های مخلوط، متوسط اندازه کریستالیت ریزتری دارد. پس از آسیاکاری، روش پرس سرد و تف جوشی در کوره در اتمسفرهای نیتروژن، آرگون و خلأ در دمای ۵۵۰ °C انجام شد، نمونه‌های تف جوشی شده در شرایط خلأ مجموعه خواص بهتری را از خود نشان دادند. به منظور بررسی اثر دمای تف جوشی بر خواص محصول دماهای ۷۰۰ °C و ۸۵۰ °C نیز در شرایط خلأ مورد بررسی قرار گرفتند، نتایج نشان داد که نمونه‌ی تف جوشی شده در دمای ۸۵۰ °C بیشترین میزان رسانایی الکتریکی و ریزسختی را دارد. در مجموع نمونه‌ی آسیاشده با گلوله‌های مخلوط و تف جوشی شده در دمای ۸۵۰ °C در شرایط خلأ میزان رسانایی الکتریکی برابر ۷/۱۵ IACS و ریزسختی ۱۹۶/۲ HV را نشان داد که بیشترین میزان رسانایی الکتریکی و ریزسختی در بین نمونه‌های مس - تانتالم تولیدشده در این پژوهش بود.

واژه‌های کلیدی:

آلیاژسازی مکانیکی، تف جوشی، آلیاژ نانو کریستالی Cu-Ta، رسانایی الکتریکی، ریزسختی.

۱- مقدمه

این روش با تولید سوپر آلیاژهای پایه نیکلی تقویت شده با ذرات اکسیدی (ODS) به وسیله‌ی آسیاکاری گلوله‌ای پراورزی شناخته شد، که امروزه نیز در امر پژوهش بسیار مورد توجه قرار گرفته، و توسعه یافته است [۷-۱۲].

آلیاژسازی مکانیکی از جمله روش‌های حالت جامد در متالورژی پودر است که قابلیت تولید مواد با ریزساختار نانومتری را داراست [۵-۱] و از طریق وارد آوردن ضربات متوالی به مخلوط ذرات پودری در یک محفظه آسیا انجام می‌گیرد [۶-۷].

نانوکریستالی مس نتایج و خواص مکانیکی مناسبی را نشان داده است. بررسی‌های انجام گرفته بر روی آلیاژهایی نظیر مس-تانتالم نشان می‌دهد که رسوب عناصر محلول در مرز دانه‌ها می‌تواند پایداری ترمودینامیکی قابل توجهی را در ساختار نمونه (جهت حفظ اندازه کریستالیت‌ها در ابعاد نانومتری) ایجاد کند [۱۷-۱۹]. هدف از پژوهش حاضر بررسی شرایط آسیاکاری و دمای تف جوشی برای دستیابی به بهترین ساختار با اندازه دانه ریزتر و در عین حال نمونه ای چگال با خواص مکانیکی و فیزیکی مطلوب است. به همین دلیل نمونه Cu-5 at. % Ta با استفاده از آسیاکاری گلوله‌ای-سیاره‌ای تولید شده و اثر اندازه گلوله‌های آسیاکاری که تاکنون بر روی این آلیاژها مورد مطالعه قرار نگرفته و همچنین اتمسفر و دمای تف جوشی بر پایداری ساختاری و همچنین رسانایی الکتریکی و ریزسختی نمونه‌ها مورد بررسی قرار می‌گیرند.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱- تولید پودر

پودر مس الکترولیتی با خلوص اولیه‌ی بالای ۹۹٪ و اندازه‌ی ذرات کمتر از ۴۵ μm به همراه پودر تانتالم در محفظه‌ی آسیای گلوله‌ای-سیاره‌ای از جنس فولاد سخت کاری شده جهت انجام آسیاکاری به مدت زمان ۴۸ ساعت در شرایط اتمسفر آرگون شارژ شد. از آنجا که به دلیل چسبندگی بسیار بالای نمونه‌های مس-تانتالم به محفظه‌ی آسیا و گلوله‌ها بدون اضافه کردن عامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند، امکان آسیاکاری آن نبود، بنابراین نمونه‌های مس-تانتالم با داشتن ۱٪ وزنی اسید استتاریک به‌عنوان عامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند، آسیاکاری شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰:۱ و سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه بود. گلوله‌های ساینده‌ی مورد استفاده در این پژوهش از جنس فولاد 100Cr-6 بودند. در پژوهش حاضر از دو حالت برای آسیاکاری نمونه‌ها استفاده شد، حالت اول آسیاکاری با استفاده از گلوله‌های ساده ۱۰ میلی‌متری (نمونه‌ی Cu5Ta-Simple) و حالت دوم با استفاده از گلوله‌های مخلوط ۵ و ۱۰ میلی‌متری (نمونه‌ی Cu5Ta-Mix)

آسیاکاری گلوله‌ای پرانرژی یکی از روش‌های آسیاکاری مکانیکی است. در خلال این آسیاکاری، پودرهای فلزی در معرض تغییر شکل شدید پلاستیک قرار می‌گیرند که ناشی از برخوردی زیاد با گلوله‌ها و محفظه‌ی آسیاکاری است. نتیجتاً، تغییر شکل پلاستیک در نرخ کرنش بالا ($10^3-10^4/s$) اتفاق می‌افتد و اندازه دانه مادامی که زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد، کاهش پیدا می‌کند، تا آنجا که به زمان بهینه برسد، که اندازه دانه در کمترین مقدار خود است، ولی پس از آن اندازه دانه افزایش پیدا می‌کند. تغییر شکل تدریجی ذرات پودری در فرآیند آسیاکاری گلوله‌ای پنج مرحله را طی می‌کند. پهن شدن ذرات در اثر تغییر شکل پلاستیک، مرحله‌ی غلبه‌ی جوش سرد، شکستن و تشکیل ذرات هم‌محور، جوش خوردن تصادفی ذرات پودری و حالت پایا، که در این حین کوچک شدن دانه‌های ریزساختار ادامه می‌یابد [۶-۱۳].

نواحی نانوکریستالی در پودرهای تهیه‌شده به روش آسیاکاری مکانیکی توسط مرزهای با چگالی زیاد نابجایی‌ها جدا شده‌اند و خواص نهایی پودرهای نانوکریستالی تهیه‌شده با آسیاکاری مکانیکی نسبت به پودرهای نانوکریستالی به‌دست‌آمده از روش‌های دیگر متفاوت است [۱۴-۱۵].

پودر به‌دست‌آمده از فرآیند آسیاکاری مکانیکی تحت فشردگی-سازی و یکپارچه‌سازی به شکل توده‌ای و حجیم درمی‌آید و سپس عملیات حرارتی می‌شود تا ریزساختار و خواص مناسبی حاصل شود [۲].

آلیاژهای آمورف و نانوکریستالی پایه مسی ویژگی‌های مکانیکی عالی و رسانایی حرارتی بالایی را از خود نشان می‌دهند که این ویژگی‌ها، آلیاژهای مذکور را در صنایع الکتریکی و جوشکاری کاربردی می‌سازد. این مواد با فنون مختلفی از جمله آلیاژسازی مکانیکی تولید می‌شوند [۱۶].

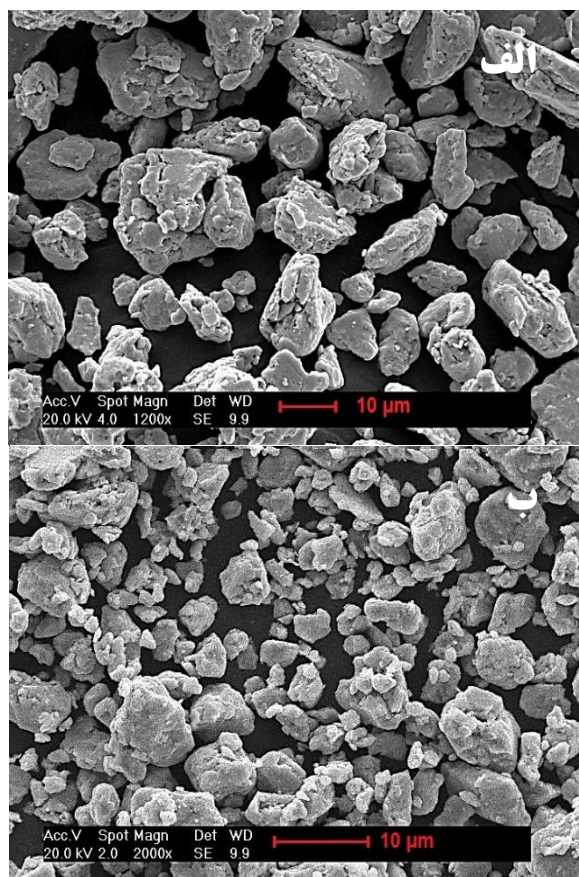
آلیاژهای نانوکریستالی مس-تانتالم با توجه به استحکام و سختی بالای تانتالم، دارای خواص مکانیکی بالا، و درعین حال با توجه به داشتن زمینه‌ی مسی دارای رسانایی مناسبی نیز هستند. در ضمن آزمون‌های سختی و کشش انجام شده روی برخی از آلیاژهای

می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی مورفولوژی و اندازه ذرات پودر

شکل (۱) تصاویر SEM نمونه‌های Cu5Ta آسیاکاری شده با استفاده از گلوله های یکسان و مخلوط را نشان می دهد.



شکل (۱): تصاویر SEM تهیه شده از نمونه‌های: (الف): Cu5Ta-Simple و (ب): Cu5Ta-Mix

با توجه به این شکل می توان دریافت که اندازه متوسط ذرات پودر نمونهی Cu5Ta-Mix کوچک تر از اندازه متوسط ذرات پودر نمونهی Cu5Ta-Simple است. علاوه بر این مورفولوژی ذرات پودر در هر دو نمونهی Cu5Ta-Mix و Cu5Ta-Simple نامنظم و تا حدودی متمایل به کروی بوده گرچه میزان کرویت در نمونه آسیا شده با گلوله ها مخلوط بیشتر است. نتایج فوق به بیشتر بودن تعداد برخورد و انرژی وارده از گلوله ها به پودرها برمی گردد که ناشی از بیشتر شدن میزان اغتشاش گلوله ها در محفظه ی آسیا در

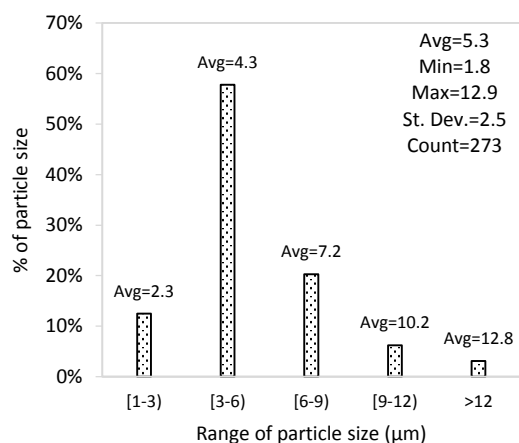
۳-۲- تولید قرص

از پودرهای مس خالص آسیاکاری نشده و نمونه های Cu5Ta قرص های با قطر یک سانتی متر با استفاده از پرس سرد هیدرولیک تولید شدند. در پرس سرد فشاری در حدود $400 \text{ MPa} \pm 5\%$ در حدود یک دقیقه بر روی هر نمونه اعمال می شد. پس از انجام فرآیند پرس سرد، قرص های موجود تحت فرآیند تف جوشی قرار گرفتند. تف جوشی برای همه ی نمونه ها در کوره ی تیوبی، تحت دمای 550°C و شرایط متفاوت اتمسفر گاز آرگون (خلوص ۹۹/۹۹٪، نیتروژن (خلوص ۹۹/۹۹٪) و خلأ 10^{-5} Torr) به مدت یک ساعت انجام شد. پس از تعیین اتمسفر مطلوب تف جوشی به منظور دستیابی به شرایط دمایی مناسب در دو دمای 700°C و 850°C نیز به مدت یک ساعت انجام گرفت.

۳-۲- مشخصه یابی

برای مشخصه یابی هر نمونه پس از انجام آسیاکاری به مدت زمان ۴۸ ساعت، ابتدا الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) با طول موج $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ($\text{CuK}\alpha 1$) از طریق دستگاه Philips-PW1800 و با محدوده ی زاویه ای $2\theta = 30 - 99^\circ$ از نمونه ها تهیه شد. محاسبه ی اندازه کریستالیت ها با استفاده از الگوی پراش اشعه ی ایکس و با روش ویلیامسون- هال [۲۰] صورت گرفت. جهت تعیین اندازه ذرات پودر و مورفولوژی پودرها، تصاویر SEM با استفاده از دستگاه Philips XL 30 با فیلمان LaB₆، از نمونه ها تهیه شد. جهت بررسی ریزساختاری الگوی پراش ناحیه ی انتخابی (SAD) نیز به وسیله ی دستگاه Philips EM-208 S از نمونه های Cu5Ta تهیه شد. آنالیز حرارتی (DSC) نیز جهت تعیین دماهای تف جوشی با استفاده از دستگاه Rheometric Scientific STA بر روی نمونه ی Cu5Ta-Mix انجام شد.

Mix که از تحلیل دو تصویر SEM آن در بزرگنمایی‌های ۵۰۰ و ۲۰۰۰ برابر به دست آمده است و در شکل (۳) نشان داده شده است، میانگین اندازه ذرات پودر در حدود $5/3 \mu\text{m}$ ، با انحراف معیار $2/5$ به دست می‌آید. با توجه به این که میانگین اندازه ذرات پودر و انحراف معیار آن برای نمونه‌ی Cu5Ta-Simple به ترتیب، حدود $2/3$ و $2/1$ برابر نمونه‌ی Cu5Ta-Mix است می‌توان گفت که با استفاده از گلوله‌های ۵ و ۱۰ میلی‌متری، اندازه ذرات پودر و انحراف معیار آن کمتر از نصف شده است که این به میزان بالای اغتشاش در محفظه‌ی آسیا در اثر استفاده از گلوله‌های مخلوط، و افزایش تعداد و انرژی برخورد بین گلوله‌ها و ذرات پودر برمی‌گردد.



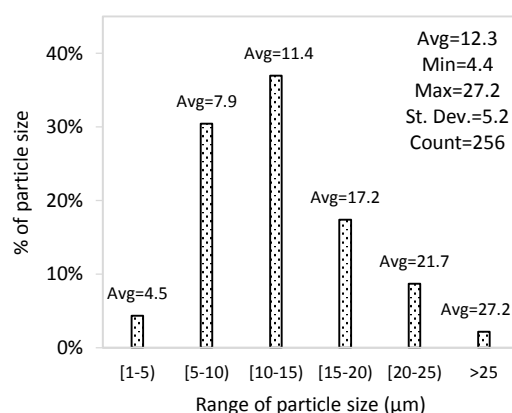
شکل (۳): نمودار ستونی جزئیات اندازه ذرات پودر نمونه‌ی Cu5Ta-Mix به دست آمده از تصاویر SEM آن

۳-۲- بررسی ریزساختاری

شکل (۴) الگوی XRD مربوط به نمونه‌های Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix را پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری نشان می‌دهد. پیک اصلی هر دو نمونه پیک Cu (111) است که برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix نسبت به نمونه‌ی Cu5Ta-Simple شدیداً به سمت راست انتقال یافته است، از آنجا که شعاع اتمی تانتالم بیشتر از مس است [۲۲] و با حل شدن تانتالم در مس انتقال پیک الگوی XRD به سمت چپ و زوایای کمتر [۲۳] اتفاق می‌افتد، لذا می‌توان گفت که این انتقال احتمالاً به حل شدن تانتالم در شبکه‌ی مس برای

اثر اختلاط گلوله‌ها است. در اثر استفاده از گلوله‌های مخلوط میزان تلاطم و اغتشاش در محفظه بالاتر می‌رود، در ضمن احتمال برخورد گلوله‌ها با ذرات پودر نیز افزایش می‌یابد و همچنین انرژی گلوله‌های آسیا در اثر لغزش روی هم و برخورد بیشتر با هم بالاتر می‌رود، در نتیجه تعداد ضربات وارده به پودرها و انرژی وارده به آن‌ها نیز بیشتر می‌شود و لذا پودرهای با میزان کرنش ساختاری بیشتر و با اندازه ذرات ریزتر به دست می‌آید. نکته‌ی قابل توجه دیگر در دستیابی به اندازه ذرات پودر کوچک‌تر پخش شدن همگن عوامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند است. از آنجا که پخش شدن همگن عوامل کنترل‌کننده‌ی فرآیند می‌تواند تابعی از مدت زمان آسیاکاری و اختلاط گلوله‌ها باشد [۲۱]، بنابراین به نظر می‌رسد که آسیاکاری در مدت‌زمان‌های بالا و با استفاده از گلوله‌های مخلوط برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix می‌تواند کاهش محسوسی در اندازه ذرات پودر را در پی داشته باشد.

نمودار ستونی شکل (۲) از تحلیل دو تصویر SEM مختلف نمونه‌ی Cu5Ta-Simple در بزرگنمایی‌های ۳۰۰ و ۱۲۰۰ برابر، توسط نرم‌افزار Clemex image به دست آمده است. با توجه به نمودار، می‌توان دریافت که میانگین اندازه ذرات پودرهای موجود، در حدود $12/3 \mu\text{m}$ ، با انحراف معیار $5/2$ است.



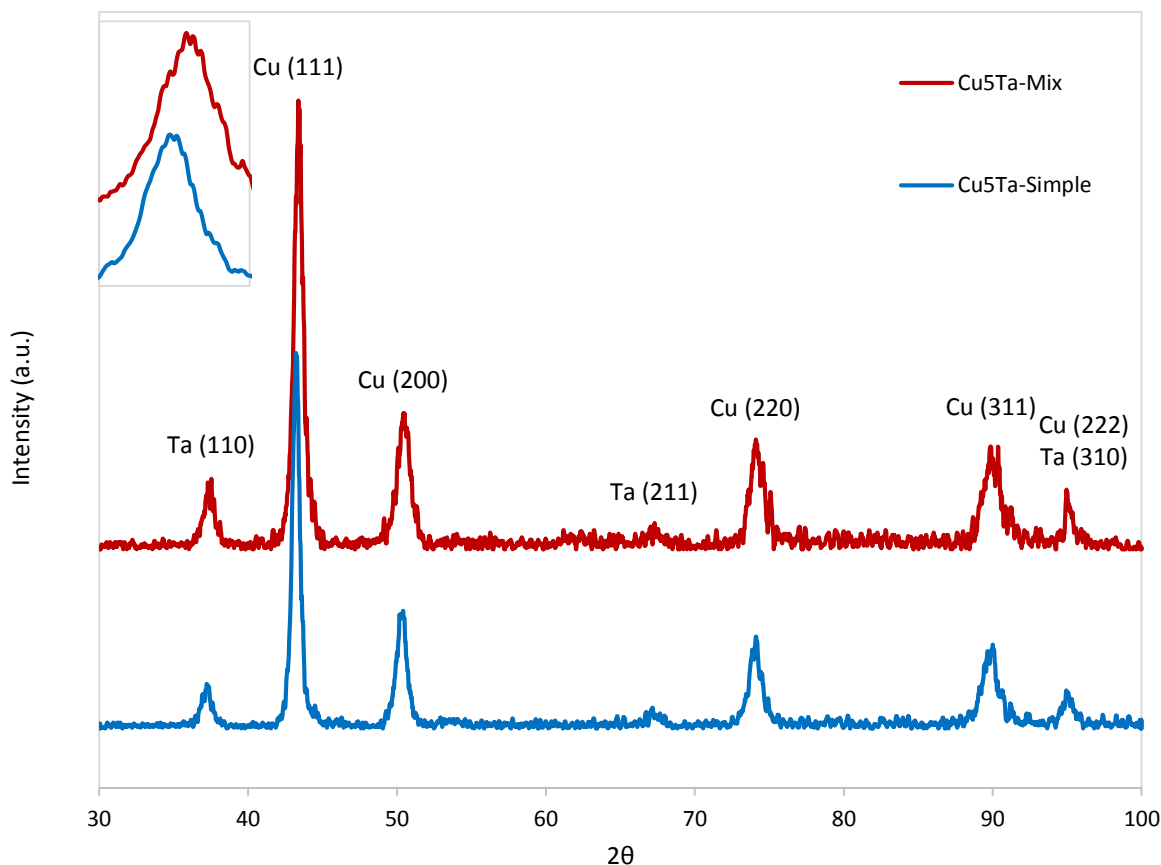
شکل (۲): نمودار ستونی جزئیات اندازه ذرات پودر نمونه‌ی Cu5Ta-Simple به دست آمده از تصاویر SEM آن

با توجه به نمودار ستونی اندازه ذرات پودر نمونه‌ی Cu5Ta-

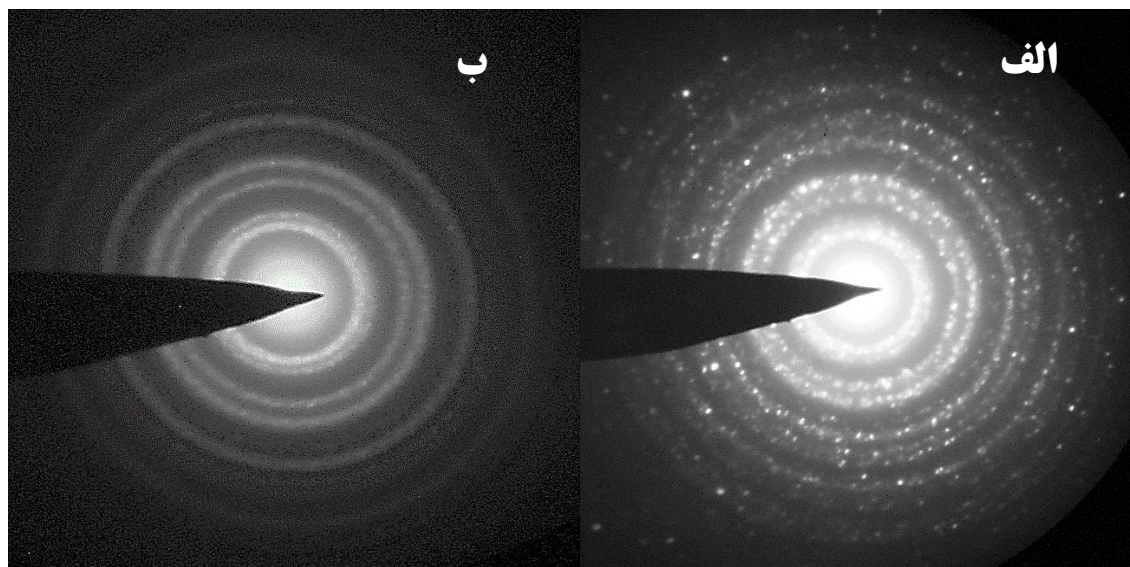
با گلوله‌های ساده به دست می‌آید، که این اثر به بیشتر بودن تعداد و انرژی ضربات وارده از گلوله‌های آسیا به پودرها در حالت استفاده از گلوله‌های مخلوط و در نتیجه افزایش میزان چگالی نابجایی‌ها و ناخالصی وارده از محفظه و گلوله‌های آسیا به پودرها برمی‌گردد. البته افزایش تعداد و انرژی ضربات وارده از گلوله‌های آسیا به پودرها در حالت استفاده از گلوله‌های مخلوط، دمای درون محفظه‌ی آسیا را نیز بالا می‌برد که قاعدتاً منجر به بازیابی ساختاری می‌شود، اما با توجه به نتایج، پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری، اثر افزایش چگالی نابجایی‌ها در کاهش اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه‌ای بیشتر از اثر افزایش دمای محفظه در بازیابی ساختاری است.

شکل (۵) نشان‌دهنده‌ی الگوی پراش ناحیه‌ی انتخابی (SAD) نمونه‌های Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix است.

نمونه‌ی Cu5Ta-Simple و پس‌زده شدن تانتالم حل شده در شبکه‌ی مس برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix برمی‌گردد. در ضمن پهن‌شدگی پیک اصلی برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix بیشتر از نمونه‌ی Cu5Ta-Simple است که اگر پهن‌شدگی پیک اصلی معیاری مناسب برای کاهش اندازه کریستالیت‌ها در نظر گرفته شود [۲۴] می‌توان گفت که نمونه‌ی Cu5Ta-Mix اندازه کریستالیت‌های کوچک‌تری دارد. با استفاده از روش ویلیامسون-هال اندازه کریستالیت‌های نمونه‌های Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix محاسبه شد که به ترتیب برابر ۱۵/۶ و ۱۲ نانومتر به دست آمد. همچنین میزان کرنش شبکه‌ای این دو نمونه به ترتیب برابر ۰/۴۸ و ۰/۹۸٪ محاسبه شد. بنابراین می‌توان گفت که استفاده از گلوله‌های مخلوط نه تنها باعث کاهش اندازه کریستالیت‌ها پس از ۴۸ ساعت آسیاکاری می‌شود بلکه مقدار کرنش شبکه‌ای که در ساختار ایجاد می‌کند نیز بسیار بیشتر از حالتی است که در نمونه‌ی

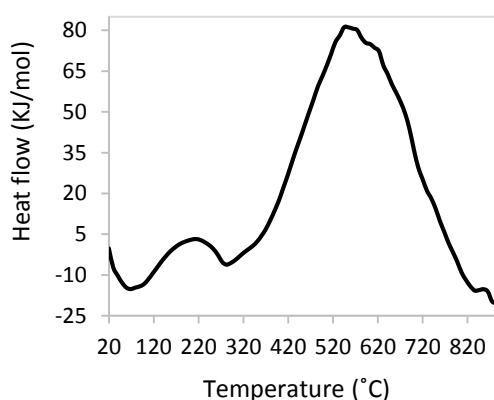


شکل (۴): الگوی XRD مربوط به نمونه‌های Cu5Ta



شکل (۵): الگوی پراش ناحیه‌ی انتخابی (SAD) نمونه‌های: (الف): Cu5Ta-Simple و (ب): Cu5Ta-Mix

انجام آسیاکاری باعث افزایش انرژی درونی ماده می‌شود، که این مورد خود را به صورت پیک گرمازا در اثر رهایش انتالپی در نمودار DSC نشان می‌دهد [۲۶]. با توجه به نمودار شکل (۶) می‌توان گفت که انتالپی زیادی طی پیک‌های دوم و سوم (پیک‌های گرمازا) آزاد شده است.



شکل (۶): نمودار جریان گرمایی برحسب دما برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix

با توجه به نمودار DSC شکل (۶) می‌توان بیان کرد که پیک اول نمودار DSC گرماگیر و مربوط به فرآیند بخار شدن و جدا شدن

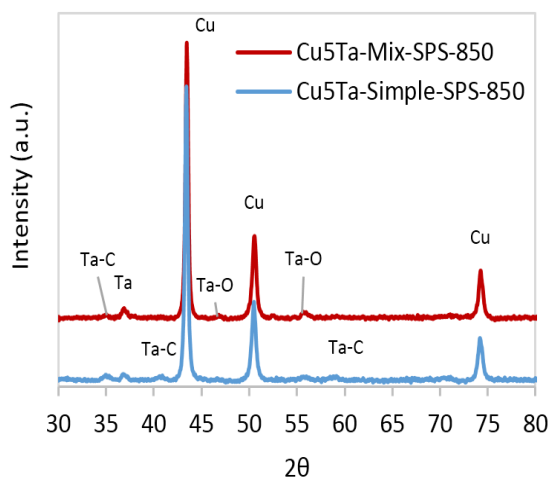
با توجه به شکل دیده می‌شود که نمونه‌ی Cu5Ta-Mix دارای الگوی پراش با حلقه‌های دایره‌ای منظم است، درحالی‌که نمونه‌ی Cu5Ta-Simple دارای الگویی با دایره‌های نامنظم و پر از نقطه‌های پراکنده است. با توجه به شکل می‌توان نتیجه گرفت که نمونه‌ی Cu5Ta-Mix دارای اندازه کریستالیت‌های کوچک‌تر است.

هر چند در مورد آسیاکاری ترکیب مس و تانتالم تاکنون اثر تغییر اندازه گلوله‌های آسیا بر ریزساختار نمونه‌ها مورد بررسی قرار نگرفته است با این حال در کاری مشابه از Vaezi و همکارانش [۲۵] برای آسیاکاری ترکیب مس- آهن استفاده از مخلوط گلوله‌های ۵ و ۱۰ میلی‌متری نسبت به دیگر مخلوط اندازه گلوله‌ها و نیز نسبت به گلوله‌های ساده اثر بهتری بر کاهش اندازه کریستالیت‌ها و افزایش کرنش شبکه‌ای داشته است.

۳-۳- تعیین دمای تف‌جوشی

آزمون حرارتی برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix با نرخ تغییرات دمایی کمتر از ۱۰ درجه بر دقیقه انجام شد. هدف از انجام این آزمون تعیین دمای تف‌جوشی با استفاده از رفتار حرارتی نمونه و پیک‌های موجود در نمودار DSC است.

تف جوشی انتخاب می شوند. شکل ۷ الگوی XRD از نمونه های Cu5Ta تف جوشی شده در دمای ۸۵۰°C را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با انجام عملیات تف جوشی رسوبات اکسیدی و کاربیدی تانتالم تشکیل شده و همچنین انتقال پیک مس به سمت راست و زوایای بیشتر رخ می دهد که می تواند مرتبط با انقباض شبکه ی مس به دلیل پس زده شدن اتم های حل شده ی تانتالم از شبکه ی مس باشد. بر طبق شکل (۷) اندازه کریستالیتها حدود ۵۰ و ۴۰ نانومتر به ترتیب برای دو نمونه تف جوشی شده Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix بدست می آید که نشان دهنده حفظ ساختار نانومتری به دلیل قرارگیری رسوبات تشکیل شده در مرز دانه های مس است.



شکل (۷): الگوی XRD تهیه شده از نمونه های Cu5Ta پس از تف جوشی قوس پلاسما در دمای ۸۵۰°C

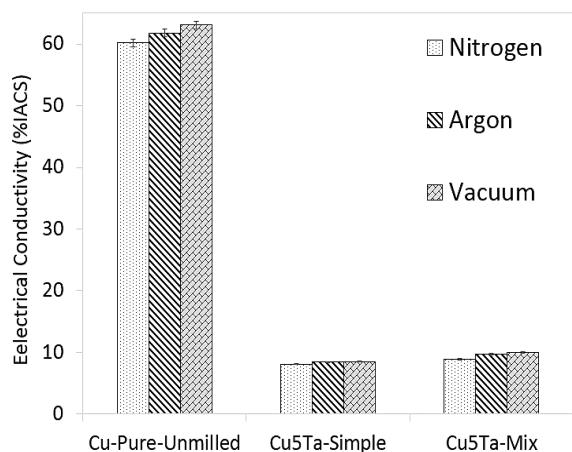
۳-۴- محاسبه ی چگالی قرص ها

اثر تغییر اندازه گلوله های آسیا و افزایش دمای تف جوشی بر چگالی نسبی قرص ها در نمودار شکل (۸) آمده است. با افزایش دمای تف جوشی، چگالی نسبی نمونه ها افزایش می یابد. با تغییر اندازه گلوله های آسیا برای نمونه های Cu5Ta، دیده شد که چگالی نسبی در دمای یکسان تف جوشی برای نمونه ی آسیا شده با گلوله های ۵ و ۱۰ میلی متری (Cu5Ta-Mix) بیشتر از نمونه ی کار شده با گلوله های ۱۰ میلی متری (Cu5Ta-Simple) است.

رطوبت و آب از سطح نمونه است و در محدوده ی دمای اتاق تا حدود ۱۰۰°C رخ می دهد، و قله ی پیک حدوداً دمای ۱۷۰°C است. در اثر فرآیند تبخیر مقدار کمی کاهش جرم نیز در نمونه رخ می دهد. پیک دوم یک پیک گرمازا با انتالپی آزاد شده ی کم و شدت کم، با قله ی در حدود دمای ۲۰۰°C است که وجود این پیک احتمالاً به رهایش کرنش^۲ در ساختار نمونه برمی گردد. اما پیک اصلی مدنظر در این پژوهش پیک گرمایی است که قله ی آن در حدود دمای ۵۵۰°C است و جریان گرمایی تقریباً برابر با ۸۱ KJ/mol را در این دما آزاد می کند. این پیک احتمالاً به تشکیل ترکیبات اکسیدی و کاربیدی، جدایش تانتالم از شبکه ی مس و قرارگیری آن ها در مرز دانه ها و نقاط سه گانه، و نیز به درشت شدن اندازه کریستالیت ها برمی گردد. در تحقیقی بر روی آنیل آلیاژهای مسی حاوی عناصر مختلف کم محلول از جمله Ta گزارش شده است که با افزایش دمای آنیل، Ta از شبکه مس خارج و در مرز دانه ها رسوب می کند [۲۷]. مطالعات TEM و DSC توسط Darling و همکارانش [۱۸] روی ترکیب Cu-Ta نیز نشان دهنده خارج شدن Ta از شبکه مس و رسوب آن عمدتاً در مرز دانه هاست که به صورت یک پیک گرمازا در نمودار DSC مشاهده می شود. این افراد رسوب Ta در مرز دانه را عامل موثری در جلوگیری از رشد موثر دانه های نانومتری مس تا دماهایی حدود ۸۰۰°C گزارش کرده اند [۱۸]. این رفتار توسط Rujhirunsakool و همکارانش [۲۸] نیز گزارش شده است. رسوب عنصر ثانویه از شبکه مس برای ترکیب های نامحلول دیگر نظیر Cu-Mo [۲۵] و Cu-Zr [۲۹] با افزایش دما گزارش شده است که آنرا علتی برای مشاهده پیک بزرگ گرمازا در نمودار DSC بیان کرده اند. با توجه به رفتار حرارتی نمونه ی Cu5Ta-Mix، و نیز در نظر داشتن این که دمای تف جوشی بالاتر، چگالی بالاتر و احتمالاً خواص فیزیکی بهتری را برای قرص های تف جوشی شده در پی دارد، و نیز این که در صورت پایداری حرارتی، نمونه خواص مکانیکی بهتری را نشان می دهد، دمای تف جوشی از محدوده ی پیک گرمازای دوم انتخاب شد. بنابراین دماهای ۷۰۰، ۵۵۰ و ۸۵۰°C که اوج قله، میانه، و پایان پیک بزرگ نمودار DSC هستند برای

۳-۵- رسانایی الکتریکی

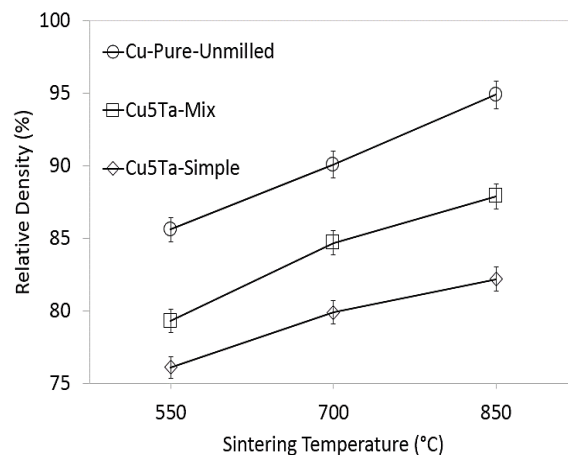
به منظور بررسی اثر شرایط اتمسفر محیط بر رسانایی الکتریکی نمونه‌های تف‌جوشی شده، نمونه‌ها در شرایط خلأ، اتمسفر آرگون و اتمسفر نیتروژن، در دمای 550°C ، در کوره تحت فرآیند تف‌جوشی قرار گرفتند، که نتایج آن در شکل (۹) آمده است، با توجه به این نتایج می‌توان گفت که تف‌جوشی در شرایط اتمسفر نیتروژن کمترین، و در خلأ بیشترین میزان رسانایی الکتریکی را برای نمونه‌های مشابه در پی دارد، مقادیر رسانایی الکتریکی برای تف‌جوشی در اتمسفر آرگون نیز مابین دو حالت مذکور قرار می‌گیرد. کمتر بودن میزان رسانایی در حالت تف‌جوشی در اتمسفرهای آرگون و نیتروژن احتمالاً به بیشتر بودن میزان اکسید یا نیتريد شدن این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های تف‌جوشی شده در خلأ برمی‌گردد. استفاده از مخلوط گلوله‌های ۵ و ۱۰ میلی‌متری به جای گلوله‌های ساده‌ی ۱۰ میلی‌متری در فرآیند آسیاکاری، در شرایط یکسان تف‌جوشی، باعث افزایش میزان رسانایی می‌شود، که این می‌تواند منتج از چگالی بیشتر نمونه‌های آسیا شده با گلوله‌های مخلوط باشد.



شکل (۹): اثر تغییر اتمسفر تف‌جوشی بر رسانایی الکتریکی نمونه‌های Cu5Ta و مس خالص آسیاکاری نشده، تف‌جوشی شده در کوره و دمای 550°C

شکل (۱۰) نمودار اثر افزایش دمای تف‌جوشی از 550°C به 850°C در شرایط خلأ را بر میزان رسانایی الکتریکی نمونه‌های Cu5Ta و

برای نمونه‌ی Cu5Ta-Simple میزان چگالی نسبی قرص‌ها با افزایش دما از 550°C به 700°C تقریباً $1/0.5$ برابر، و از 700°C به 850°C حدوداً $1/0.3$ برابر می‌شود. برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix نیز محاسبات نشان داد که با افزایش دما از 550°C به 700°C و از 700°C به 850°C میزان چگالی نسبی قرص‌های به‌دست‌آمده به ترتیب، تقریباً $1/0.7$ و $1/0.4$ برابر می‌شود. همان‌طور که از نتایج پیداست نه‌تنها چگالی نمونه‌های Cu5Ta-Mix نسبت به نمونه‌های Cu5Ta-Simple، در شرایط دمایی یکسان بیشتر است، بلکه اثر افزایش دما بر افزایش چگالی، در نمونه‌های Cu5Ta-Mix نسبت به Cu5Ta-Simple نیز بیشتر است. از آنجاکه هرچه ذرات پودر ریزتر باشند تأثیر دما بر آن‌ها بیشتر است، می‌توان گفت که کوچک‌تر بودن میانگین اندازه ذرات پودری نمونه‌های Cu5Ta-Mix باعث می‌شود که افزایش دما تأثیر بیشتری بر این نمونه‌ها بگذارد. با افزایش دمای تف‌جوشی میزان حرارتی که سطح پودر می‌بیند بیشتر می‌شود، بنابراین میزان ذوب سطحی پودرها بیشتر شده و تخلخل کمتر می‌شود، در نتیجه چگالی قرص‌ها بالا می‌رود. با افزایش دمای تف‌جوشی از 550°C به 850°C برای مس خالص آسیاکاری نشده و نمونه‌های Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix میزان چگالی نسبی قرص‌ها به ترتیب $1/1$ ، $1/0.8$ و $1/1$ برابر شد.

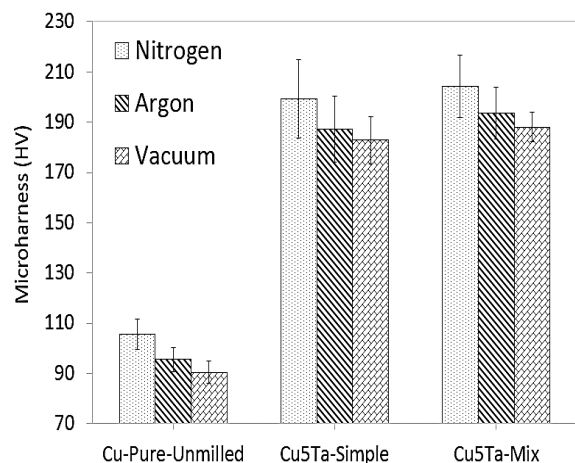


شکل (۸): چگالی نسبی نمونه‌های پرس سرد- تف‌جوشی شده در دماهای 550°C ، 700°C و 850°C

رسوب نایوبیم از مس و قرارگیری آن در مرز دانه‌های مس باعث افزایش میزان رسانایی الکتریکی می‌شود [۳۰]. تلاش‌های Long و همکارانش روی آلیاژهای مس نیز نشان می‌دهد که رسوب NbC از شبکه‌ی مس در دماهای بالای تف‌جوشی، علاوه بر کاهش پراکندگی الکترونی ناشی از کاهش اعوجاج شبکه‌ی ای با رسوب در مرز دانه‌های مس، اثر منفی مرز دانه بر رسانایی نمونه‌ها را کاهش می‌کند [۳۱]. با توجه به شکل برای همه‌ی نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی از ۵۵۰ □ به ۸۵۰ افزایش چشمگیری در میزان رسانایی الکتریکی مشاهده می‌شود که این پدیده به تغییرات ریزساختاری ترکیب در حین فرآیند تف‌جوشی برمی‌گردد.

۳-۶- ریزسختی

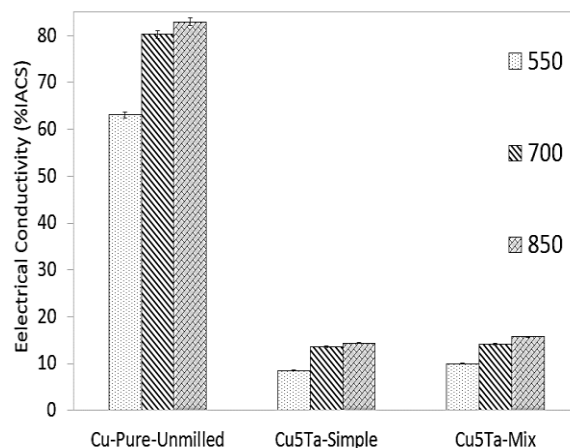
به‌منظور بررسی اثر اتمسفر محیط بر ریزسختی مواد تف‌جوشی شده، نمونه‌های مختلف پس از پرس سرد، تحت اتمسفرهای آرگون، نیتروژن و خلأ، و دمای □ ۵۵۰، در کوره تف‌جوشی شدند. اثر شرایط تف‌جوشی بر میزان ریزسختی نمونه‌های مختلف در شکل (۱۱) آمده است.



شکل (۱۱): نمودار ستونی ریزسختی برای نمونه‌های Cu5Ta و مس خالص آسیاکاری نشده، تف‌جوشی شده در دمای □ ۵۵۰ و شرایط اتمسفری متفاوت

با توجه به شکل می‌توان گفت که در شرایط اتمسفر آرگون، و در نمونه‌های مشابه میزان ریزسختی و انحراف معیار آن نسبت به

مس خالص آسیاکاری نشده، نشان می‌دهد.



شکل (۱۰): اثر دمای تف‌جوشی (۵۵۰، ۷۰۰ و ۸۵۰) بر میزان رسانایی الکتریکی نمونه‌های Cu5Ta و مس خالص آسیاکاری نشده

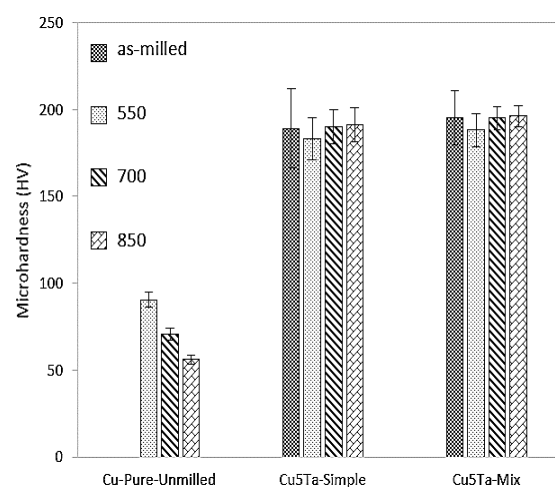
با توجه به شکل می‌توان گفت که در شرایط و دمای یکسان تف‌جوشی، مس خالص آسیاکاری نشده نسبت به دو نمونه‌ی دیگر رسانایی بسیار بیشتری دارد. در ضمن مقایسه‌ی دو نمونه‌ی Cu5Ta-Simple و Cu5Ta-Mix نشان می‌دهد که در حالت یکسان تف‌جوشی، نمونه‌ی Cu5Ta-Mix رسانایی بهتری خواهد داشت. علاوه بر این دیده می‌شود که برای یک نمونه‌ی مشخص با افزایش دمای تف‌جوشی، میزان رسانایی افزایش می‌یابد، که این احتمالاً به چگال‌تر شدن قرص‌ها، بازیابی ساختاری و رسوب فاز ثانویه در مرز دانه‌های مس در اثر افزایش دمای تف‌جوشی برمی‌گردد. پس‌زده شدن تانتالم حل‌شده در مس، از شبکه‌ی مس، و رسوب آن در مرز دانه‌های مس از طرفی باعث کاهش میزان اعوجاج شبکه‌ی مس، در نتیجه کاهش میزان پراکندگی الکترون‌ها و افزایش میزان رسانایی می‌شود. از طرف دیگر با توجه به این که مرز دانه‌ها نقش اساسی در کاهش میزان رسانایی دارند، رسوب تانتالم در مرز دانه‌ها و عمل کردن آن به‌عنوان یک واسطه برای انتقال الکترون‌ها باعث کم کردن اثر منفی مرز دانه‌ها بر رسانایی و در نتیجه افزایش میزان رسانایی نمونه‌ها می‌شود. این مکانیسم توسط Botcharova و همکارانش نیز در بررسی خواص رسانایی آلیاژ مس- نایوبیم نیز گزارش شده است. آنان بدست آوردند که

همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش دمای تف‌جوشی در مورد مس خالص آسیا نشده منجر به کاهش ریزسختی شده، ولی در مورد نمونه‌های Cu5Ta افزایش دمای تف‌جوشی از ۵۵۰ به ۸۵۰ \square افزایش ریزسختی را به دنبال خواهد داشت که این احتمالاً به رسوب تانتالم در مرز دانه‌های مس نانوکریستالی، و یا احیاناً تشکیل ترکیبات اکسیدی یا کاربیدی از آن حین تف‌جوشی برمی‌گردد. همان‌طور که دیده می‌شود میزان انحراف معیار سختی برای پودرهای نمونه‌های Cu5Ta پس از آسیا بسیار بیشتر از نمونه‌های تف‌جوشی شده است که این به ناهمگن بودن پراکندگی ریزسختی پس از آسیا‌کاری، و پیش از تف‌جوشی برمی‌گردد. در ضمن با توجه به نتایج می‌توان گفت که با افزایش دمای تف‌جوشی میزان انحراف معیار کاهش می‌یابد بدین معنا که محدوده‌ی تغییرات میزان ریزسختی اندازه‌گیری شده کاهش می‌یابد، یا به بیان دیگر نمونه از نظر پراکندگی ریزسختی همگن‌تر می‌شود.

با تغییر شرایط اتمسفر تف‌جوشی از نیتروژن به خلأ و از آرگون به خلأ برای نمونه‌ی Cu5Ta-Simple میزان ریزسختی به ترتیب ۸/۲ و ۲/۳٪ کاهش یافت. برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix نیز این کاهش به ترتیب برابر ۷/۹ و ۲/۸٪ بود. همچنین با تغییر شرایط اتمسفر تف‌جوشی میزان رسانایی الکتریکی نیز تغییر کرد. برای نمونه‌ی Cu5Ta-Simple با تغییر اتمسفر تف‌جوشی از نیتروژن به خلأ و از آرگون به خلأ، به ترتیب افزایش ۴/۹ و ۱/۲٪ در میزان رسانایی الکتریکی دیده شد. برای نمونه‌ی Cu5Ta-Mix نیز این افزایش به ترتیب برابر با ۱۲/۴ و ۳/۱٪ بود. همان‌طور که از نتایج می‌توان دریافت با تغییر شرایط اتمسفر تف‌جوشی، نمونه‌ی Cu5Ta-Mix نسبت به Cu5Ta-Simple نرخ افزایش بیشتری در میزان رسانایی الکتریکی، همچنین نرخ کاهش کمی (در مورد تغییر از نیتروژن به خلأ) در میزان ریزسختی دارد، لذا می‌توان گفت که در مجموع این نمونه رفتار بهتری را از نظر فیزیکی و مکانیکی حین روند تغییر اتمسفر تف‌جوشی نشان می‌دهد.

نمونه‌های تف‌جوشی شده در اتمسفر نیتروژن کمتر و نسبت به نمونه‌های تف‌جوشی شده در خلأ بیشتر است. با توجه به حضور نیتروژن و اکسیژن بیشتر در اتمسفرهای نیتروژن و آرگون، می‌توان گفت که افزایش میزان ریزسختی احتمالاً به نیتروژن شدن یا اکسید شدن نمونه‌ها برمی‌گردد، زیرا سختی اکسید یا نیتريد فلزی طبیعتاً از میزان سختی فلز بیشتر است. از طرفی، با توجه به امکان تشکیل کاربید فلزی از تانتالم و مس با کربن حاصل از تجزیه‌ی اسید استناریک موجود در اثر آسیا‌کاری [۳۲]، می‌توان گفت که در صورت تشکیل کاربید نیز به افزایش میزان ریزسختی کمک می‌شود. همچنین از طرفی می‌توان گفت که بالا بودن میزان انحراف معیار ریزسختی نشان‌دهنده‌ی پراکندگی زیاد ریزسختی نمونه، و همگن نبودن نمونه از نظر سختی است. بنابراین در مجموع می‌توان گفت که انجام فرآیند تف‌جوشی در شرایط خلأ نسبت به نیتروژن و آرگون، در نمونه‌های مشابه، میزان سختی کمتر و همگن‌تری می‌دهد.

در شکل (۱۲) میانگین ریزسختی و انحراف معیار آن برای نمونه‌های مس خالص آسیا‌کاری نشده و Cu5Ta، پس از آسیا‌کاری (نمونه‌های as-milled)، و پرس سرد و تف‌جوشی در دماهای ۵۵۰، ۷۰۰ و ۸۵۰ \square در کوره آمده است.



شکل (۱۲): نمودار ستونی ریزسختی برای نمونه‌های Cu5Ta و مس خالص آسیا‌کاری نشده، بعد از آسیا‌کاری (as-milled) و تف‌جوشی شده در شرایط خلأ و دماهای ۵۵۰، ۷۰۰ و ۸۵۰ \square

۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر پودر نانو کریستالی آلیاژ Cu-5 at. % Ta با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی در دو حالت آسیابکاری (گلوله‌های ساده ۱۰ میلی متری و گلوله‌های مخلوط ۱۰ و ۵ میلی متری) تولید شد. قرص این نمونه‌ها و نمونه‌ی مس خالص آسیابکاری نشده با پرس سرد تولید شده و در شرایط متفاوت (خلأ، نیتروژن و آرگون) در دمای ۵۵۰ °C در کوره تف‌جوشی شدند. در زیر به برخی از نتایج این تحقیق اشاره شده است:

۱- بررسی‌های ریزساختاری با استفاده از تصاویر SEM و TEM و تحلیل الگوی XRD نشان داد که نمونه‌ی کار شده با گلوله‌های مخلوط علاوه بر اندازه ذرات پودر ریزتر دارای اندازه کریستالیت کوچکتری نیز می‌باشند.

۲- نتایج مربوط به آزمون‌های ریزسختی سنجی و رسانایی الکتریکی نشان می‌دهد که برای نمونه‌های Cu5Ta تف‌جوشی در دمای ۵۵۰ °C و شرایط خلأ در مجموع خواص بهتری را نسبت به نیتروژن و آرگون نشان می‌دهد.

۳- افزایش دمای تف‌جوشی از ۵۵۰ تا ۷۰۰ °C و ۸۵۰ باعث بهبود خواص الکتریکی و سختی نمونه‌ها می‌شود به گونه‌ای که در شرایط خلأ و دمای ۸۵۰ °C بهترین مجموعه خواص از نظر رسانایی و سختی برای نمونه‌های Cu5Ta بدست می‌آید.

۵- مراجع

- [۵] ا. احمدی، م. ملک زاده و س. خ. ا. صدرنژاد، "بررسی پارامترهای مؤثر بر سنتز نانو کامپوزیت تنگستن- مس به روش آسیابکاری مکانیکی و احیاء هیدروژنی"، فرایندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۹، شماره ۴، صفحه ۹۳-۱۰۶، زمستان ۱۳۹۴.
- [6] M. a. Tschopp, H. a. Murdoch, L. J. Kecskes & K. a. Darling, "Bulk nanocrystalline metals: Review of the current state of the art and future opportunities for copper and copper alloys", JOM, Vol. 66, pp. 1000-1019, 2014.
- [7] H. Masuda, K. Higashitani & H. Yoshida, Powder Technology: CRC Press, 2007.
- [8] J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying", Metallurgical transactions, Vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.
- [9] M. S. El-Genk & J.-M. Tournier, "A review of refractory metal alloys and mechanically alloyed-oxide dispersion strengthened steels for space nuclear power systems", Journal of Nuclear materials, Vol. 340, pp. 93-112, 2005.
- [10] V. Rajković, O. Erić, D. Božić, M. Mitkov & E. Romhanji, "Characterization of dispersion strengthened copper with 3wt% Al₂O₃ by mechanical alloying", Science of Sintering, Vol. 36, pp. 205-211, 2004.
- [11] J. P. Stobrawa & Z. M. Rdzawski, "Dispersion-strengthened nanocrystalline copper", Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Vol. 24, pp. 35-42, 2007.
- [12] R. Rahmanifard, H. Farhangi & A. J. Novinrooz, "Optimization of mechanical alloying parameters in 12YWT ferritic steel nanocomposite", Materials Science and Engineering, Vol. 527A, pp. 6853-6857, 2010.
- [13] H. Bahmanpour, "Synthesis and Deformation Behavior of Nanocrystalline Copper Alloys", PHD Thesis, North Carolina State University, 2012.
- [14] C. Suryanarayana, E. Ivanov & V. V. Boldyrev, "The science and technology of mechanical alloying", Materials Science and Engineering, Vol. 304A, pp. 151-158, 2001.
- [1] S. Mathur, S. S. Ray & T. Ohji, "Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic", Engineering and Science Proceedings, Vol. 31, Wiley, 2010.
- [2] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", Progress in Materials Science, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [3] T. P. Yadav, R. M. Yadav & D. P. Singh, "Mechanical milling: a top down approach for the synthesis of nanomaterials and nanocomposites", Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 2, pp. 22-48, 2012.
- [۴] د. داوودی، س. ا. ح. امامی و ع. سعیدی، "تولید و بررسی خواص مکانیکی پودر نانو کامپوزیت آلومینیم ۱۴/۷۰ آلومینا به روش آلیاژسازی

- strain, and atomic diffusion on Cu-Fe nanocrystals produced by mechanical alloying”, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, Vol. 6, pp. 1-7, 2012.
- [26] C. Aguilar, S. Ordonez, J. Marín, F. Castro & V. Martinez, “Study and methods of analysis of mechanically alloyed Cu–Mo powders”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 464A, pp. 288-294, 2007.
- [27] K. Barmak, G. A. Lucadamo, C. Cabral Jr, C. Lavoie, J. M. E. Karper, “Dissociation of Dilute immiscible copper alloy thin film”, *Journal of Applied physics*, Vol. 87, pp. 2204, 2000.
- [28] T. Rojhirunsakool, K. A. Darling, M. A. Tschopp, G. P. P. Pun, Y. Mishin, R. Banerjee & et al., “Structure and thermal decomposition of a nanocrystalline mechanically alloyed supersaturated Cu–Ta solid solution”, *MRS Communications*, Vol. 5, pp. 333-339, 2015.
- [29] S. T. Zhang, Q. Wang, T. T. Liu & J. J. Liu, “Controlling crystallization process and thermal stability of a binary Cu–Zr bulk metallic glass via minor element addition” *International Journal of Modern Physics*, Vol. 29B, p. 1550178, 2015.
- [30] E. Botcharova, J. Freudenberger & L. Schultz, “Mechanical and electrical properties of mechanically alloyed nanocrystalline Cu–Nb alloys”, *Acta materialia*, Vol. 54, pp. 3333-3341, 2006.
- [31] B. Long, R. Othman, M. Umemoto & H. Zuhailawati, “Spark plasma sintering of mechanically alloyed in situ copper–niobium carbide composite”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, pp. 510-515, 2010.
- [32] S. Kleiner, F. Bertocco, F. A. Khalid & O. Beffort, “Decomposition of process control agent during mechanical milling and its influence on displacement reactions in the Al–TiO₂ system”, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 89, pp. 362-366, 2005.
- [15] C. Suryanarayana & C. C. Koch, “Nanocrystalline materials - Current research and future directions”, *Hyperfine Interactions*, Vol. 130, pp. 5-44, 2000.
- [16] M. Gogebakan, C. Kursun & J. Eckert, “Formation of new Cu-based nanocrystalline powders by mechanical alloying technique”, *Powder Technology*, Vol. 247, pp. 172-177, 2013.
- [17] T. Frolov, K. A. Darling, L. J. Kecskes & Y. Mishin, “Stabilization and strengthening of nanocrystalline copper by alloying with tantalum”, *Acta Materialia*, Vol. 60, pp. 2158-2168, 2012.
- [18] K. A. Darling, A. J. Roberts, Y. Mishin, S. N. Mathaudhu & L. J. Kecskes, “Grain size stabilization of nanocrystalline copper at high temperatures by alloying with tantalum”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 573, pp. 142-150, 2013.
- [19] K. A. Darling, M. A. Tschopp, R. K. Guduru, W. H. Yin, Q. Wei & L. J. Kecskes, “Microstructure and mechanical properties of bulk nanostructured Cu–Ta alloys consolidated by equal channel angular extrusion”, *Acta Materialia*, Vol. 76, pp. 168-185, 2014.
- [20] G. K. Williamson & W. H. Hall, “X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram”, *Acta metallurgica*, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
- [21] Y. F. Zhang, L. Lu & S. M. Yap, “Prediction of the amount of PCA for mechanical milling”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 89, pp. 260-265, 1999.
- [22] J. Xu, J. H. He & E. Ma, “Effect of milling temperature on mechanical alloying in the immiscible Cu-Ta system”, *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 28A, pp. 1569-1580, 1997.
- [23] B. Hornbuckle, T. Rojhirunsakool, M. Rajagopalan, T. Alam, G. P. Pun, R. Banerjee & et al., “Effect of Ta Solute Concentration on the Microstructural Evolution in Immiscible Cu-Ta Alloys”, *JOM*, Vol. 67, pp. 2802-2809, 2015.
- [24] T. Ungár, “Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening”, *Scripta Materialia*, Vol. 51, pp. 777-781, 2004.
- [25] M. R. Vaezi, S. H. M. S. Ghassemi & A. Shokuhfar, “Effect of different sizes of balls on crystalline size,

۶- بی نوشت

- [1] Oxide-Dispersion Strengthened
[2] Strain relaxation