

## اثر توزیع نانوذرات فاز ثانویه بر مکانیزم رشد دانه‌های نانوکامپوزیت‌های ذره‌ای

سید سلمان رضوی طوسی و رحیم یزدانی راد\*

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۷/۱۱/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۸/۰۴/۱۴، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۸/۰۶/۱۲

### چکیده

رشد دانه‌های مواد نانو ساختار، در دمای محیط یا بالاتر به عنوان یکی از مهمترین چالش‌های پیش روی محققین علم مواد در زمینه نانو تکنولوژی مطرح بوده است. یکی از مهمترین روش‌های جلوگیری از رشد دانه‌ها استفاده از توزیع ذرات فاز ثانویه می‌باشد. در این مقاله ابتدا مروری جامع بر تحقیقات متمرکز بر اصول تئوری رشد دانه‌ها انجام شده و سپس با استفاده از محاسبات ریاضی و استفاده از الگوهای ارائه شده تاثیر حضور نانوذرات آلومینا بر اندازه دانه نهایی ترکیب بین فلزی RuAl نانو ساختار مطرح می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که روابط سینتیکی متداول همچون  $D^2 - D_0^2 = kt$  در بسیاری از موارد نمی‌تواند الگوی مناسبی برای پیش‌بینی رفتار رشد دانه زمینه‌های نانو ساختار باشد.

**واژه‌های کلیدی:** رشد دانه، ترمودینامیک، نانوذرات آلومینا، نانوکامپوزیت، نانو ساختار.

### ۱- مقدمه

الگوی فراگیری که قابلیت توجیه رشد دانه از لحاظ ترمودینامیکی را داشته باشد تاکنون ارائه نشده است [۲]. در نتیجه بیشتر تحقیقات صورت گرفته در زمینه رشد دانه‌ها در مقیاس آزمایشگاهی بوده و نتایج صرفاً با الگوهای سینتیکی مقایسه شده است [۳-۵]. در همین راستا تحقیقات گسترده‌ای به منظور بررسی رفتار رشد دانه در مواد نانو ساختار انجام گرفته است [۶-۱۳].

هم‌گام با پیدایش مفاهیم دانه و مرز دانه، همواره محققین رشته مواد به دنبال ارائه الگوهای ریاضی مناسب برای بیان رفتار رشد دانه مواد پلی کریستال از نظر ترمودینامیکی بوده‌اند [۱]. در این میان تلاش‌های علمی بیشتر معطوف به بیان رفتارهای سینتیکی مواد پلی کریستال بوده و

\* عهده‌دار مکاتبات: رحیم یزدانی راد

نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱-۴، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: [ryazdani@gmail.com](mailto:ryazdani@gmail.com)

برای انرژی آزاد شده در اثر حرکت مرز دانه‌ای با سطح  $S$  که با سرعت  $v$  حجم دانه را جاروب می‌کند می‌توان نوشت:

$$-\frac{dG}{dt} = SvP = SMP^2 \quad (3)$$

طبق تعریف تولید آنتروپی برگشت‌ناپذیر ( $\sigma$ ) می‌توان نوشت:

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} \quad (4)$$

معادلات ۲ و ۳ نشان می‌دهند که سطح باید در معادله تولید آنتروپی در اثر حرکت مرز دانه وارد شود لذا فرمول ۴ بر حسب آنتروپی واحد سطح  $\sigma_s$  مجدد نوشته می‌شود [۲]:

$$\sigma_s = -\frac{1}{TS} \frac{dG}{dt} \quad (5)$$

با تعریف سطح مرز دانه بر واحد حجم ( $S_V$ ) و استفاده از فرمول ۱ و ۵ و توجه به این نکته که حجم کل در طول فرایند رشد ثابت است می‌توان نوشت:

$$T\sigma_s = -\frac{\gamma}{S} \frac{dS}{dt} = -\frac{\gamma}{S_V} \frac{dS_V}{dt} \quad (6)$$

چنانچه سطح مرز دانه بر واحد حجم را بر حسب عامل شکل ( $K_{SV}$ ) و شعاع دانه‌ها ( $R$ ) تعریف کنیم خواهیم داشت [۲]:

$$S_V = \frac{k_{SV}}{R} \quad (7)$$

و با ترکیب معادلات ۶ و ۷ تغییرات آنتروپی بر حسب زمان، عامل شکل و شعاع بدست می‌آید:

$$T\sigma_s(R, k_{SV}) = \frac{1}{R} \frac{dR}{dt} - \frac{1}{k_{SV}} \frac{dk_{SV}}{dt} \quad (8)$$

الگوهای ترمودینامیکی ارائه شده پیش‌بینی اندازه نهایی دانه در یک سیستم پلی کریستال در زمان حصول حالت پایا در فرآیند عملیات حرارتی با فرض ثابت بودن تغییرات انرژی سیستم را مد نظر قرار داده‌اند.

بررسی عواملی از قبیل اثر دما [۱۴]، ذرات فاز دوم [۱۵]، حفره [۱۶] و قفل توسط دانه‌های نانو [۱۷] بر پارامترهای رشد دانه از مهمترین محورهای مورد مطالعه در ارائه الگوهای ترمودینامیکی بوده است. در این مقاله سعی شده است تا دیدگاهی نسبتاً جامع در مورد ترمودینامیک رشد دانه و عوامل موثر بر توقف آن تبیین شود و رابطه بین ترمودینامیک و سینتیک رشد دانه با استفاده از الگوهای ارائه شده شرح داده شود.

### ۱-۱- رشد دانه در مواد خالص

ارائه الگوی ترمودینامیکی برای رشد دانه‌ها در مواد خالص همواره از جهت تطبیق با موارد تجربی دچار مشکل بوده است، چرا که از لحاظ تئوری ماده ۱۰۰٪ خالص در طبیعت وجود ندارد و همانگونه که بحث خواهد شد، ناخالصی حتی به میزان اندک تاثیر زیادی بر رشد دانه‌ها خواهد داشت. Shvindlerman با ترکیب ابتدایی‌ترین فرمول‌های ترمودینامیک سعی در ارائه الگو برای پیش‌بینی زمان پایا در یک سیستم با دانه‌های در حال رشد داشته است [۲]. در یک سیستم بدون کرنش، نیروی پیش‌برنده برای مهاجرت مرز دانه‌ها نسبت مستقیم با انرژی مرز دانه‌ای دارد [۱۸]:

$$\frac{dG}{dt} = \frac{d(\gamma S)}{dt} < 0 \quad (1)$$

که  $G$  انرژی آزاد گیبس،  $S$  نمایانگر سطح دانه و  $\gamma$  انرژی مرز دانه می‌باشد.

از طرف دیگر سرعت حرکت مرز دانه ( $v$ ) متناسب است با نیروی پیش‌برنده مرز [۱۹]:

$$v = MP \quad (2)$$

که  $M$  تحرک‌پذیری مرز دانه و  $P$  نیروی محرکه پیش‌برنده مرز دانه است که بعد آن انرژی بر واحد حجم می‌باشد.

تلاش برای تحقیق اثر Zener توسط مفاهیم ترمودینامیکی توسط گوتستن و همکاران انجام شد [۲۱، ۲۲]. چنانچه تغییر انرژی کل برای حرکت مرز دانه را با GT، انرژی آزاد شده در اثر حرکت مرز بدون مانع را با GM و انرژی مورد نیاز برای عبور از مانع را با GZ نشان دهیم خواهیم داشت:

$$dG^T = dG^M + dG^Z \quad (10)$$

با مشتق‌گیری نسبت به زمان خواهیم داشت [۲]:

$$-\frac{1}{A} \frac{dG^M}{dt} = -\frac{\gamma}{A} \frac{dA}{dt} + \frac{1}{A} \frac{dG^Z}{dt} \quad (11)$$

رشد دانه‌ها زمانی متوقف می‌شود که انرژی لازم برای عبور از ذرات با انرژی آزاد شده در اثر کاهش مرز دانه برابر باشد، پس خواهیم داشت:

$$-\frac{\gamma}{A} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{A} \frac{dG^Z}{dt} \quad (12)$$

چنانچه فشار مورد نیاز برای عبور از مانع را برابر با حاصلضرب انرژی مرز دانه  $\gamma$  در پارامتری به نام Z معرفی کنیم خواهیم داشت [۲۱]:

$$-\frac{1}{A} \frac{dG^Z}{dt} = -\frac{\gamma Z}{A} \frac{dV_s}{dt} \quad (13)$$

که  $V_s$  حجم روبش یافته توسط مرز دانه است. با جایگذاری در معادله (۱۱) داریم:

$$-\frac{1}{A} \frac{dG^M}{dt} = -\gamma \left( \frac{dA}{dV_s} + Z \right) \frac{1}{A} \frac{dV_s}{dt} \quad (14)$$

با استفاده از معادله ۲ و مرجع شماره ۲ خواهیم داشت:

$$\langle v \rangle = -M\gamma \langle \kappa \rangle + Z \quad (15)$$

با توجه به قانون دوم ترمودینامیک حالت تعادل یک سیستم معادل با آنتروپی کمینه در سیستم می‌باشد. در معادله ۸، عبارت سمت راست طرف دوم که تابعی از شکل و توزیع مرز دانه است می‌تواند با ثابت شدن عامل شکل برابر با صفر شود. اما عبارت سمت چپ طرف دوم صرفاً تابعی از اندازه مرز دانه است و نشان می‌دهد که کمینه مقدار آنتروپی با شعاع بینهایت مرز دانه‌ها بدست می‌آید.

با وجود این که معادله ۸ از نظر مفاهیم ترمودینامیکی کاملاً منطقی به نظر می‌آید ولی با نتایج تجربی سازگاری خوبی ندارد. در واقع سیستم قبل از اینکه به تعادل ترمودینامیکی برسد، یعنی تبدیل به یک ماده تک بلور شود، به تعادل شبه ترمودینامیکی می‌رسد و رشد دانه‌ها متوقف می‌شود. توجیه اصلی این نوع تعادل در این نکته نهفته است که در طبیعت ماده ۱۰۰٪ خالص وجود ندارد و در نتیجه حضور اتم‌های ناخالصی در مرز دانه‌ها نیرو محرکه برای حرکت مرز کاهش می‌یابد و رشد دانه قبل از رسیدن به حالت تک کریستال متوقف می‌شود. اثر حضور اتم‌های ناخالصی بر انرژی مرز دانه در قسمت سوم این مقاله به تفصیل توضیح داده خواهد شد.

### ۱-۲- رشد دانه در حضور ذرات فاز دوم

استفاده از ذرات سرامیکی برای جلوگیری از رشد افراطی دانه‌ها در زمینه‌های کریستالی نانوساختار به عنوان روشی شناخته شده جهت پایدارسازی نانومواد مطرح می‌باشد. بررسی اثر ذرات فاز ثانویه بر رشد دانه اولین بار توسط Zener به صورت فرمولی مطرح شد [۲۰]. هرچند در ادامه تحقیقات، تغییراتی در فرمول به وجود آمد ولی صورت کلی فرمول ارائه شده به شکل زیر باقی ماند:

$$D = \frac{4r}{3f} \quad (9)$$

در این فرمول  $r$  شعاع ذرات توزیع شده در زمینه،  $f$  کسر حجمی ذرات فاز دوم و  $D$  اندازه دانه بحرانی را نشان می‌دهد. رابطه ۹ در بسیاری از موارد توافق بسیار خوبی با تحقیقات آزمایشگاهی نشان داده است.

مقدار کاهش آنتروپی ناشی از جدایش اتم‌های محلول از شبکه بیشتر باشد انرژی مرز دانه با اتم‌های محلول نسبت به مرز دانه خالص کمتر است که این حالت تقریباً در تمامی موارد جدایش صادق می‌باشد. حالت مرزی این جدایش زمانی است که [۲۹]:

$$\sigma_0 = \Gamma_{b0} [RT \ln X_0 + \Delta H_{seg}] \quad (18)$$

با تعریف  $D$  به عنوان قطر و  $V_M$  به عنوان حجم مولی آلیاژ و مشتق‌گیری از معادله ۱۸ نسبت به دما خواهیم داشت [۳۰]:

$$\frac{d(1/D)}{d \ln T} = -\frac{X_0 \ln X_0}{3\Gamma_{b0} V_M} \quad (19)$$

رابطه ۱۹ اثر میزان عنصر حل شده و دما را بر اندازه دانه نهایی نشان می‌دهد. در یک دمای ثابت با قرار دادن شرایط مرزی در معادله ۱۹ خواهیم داشت [۳۱]:

$$D = \frac{3\Gamma_{b0} V_M}{X_{total} - \exp\left(\frac{\sigma_0 - \Gamma_{b0} \Delta H_{seg}}{\Gamma_{b0} RT}\right)} \quad (20)$$

رابطه ۲۰ صرفاً اندازه دانه نهایی یک پلی کریستال در حال رشد را از لحاظ رسیدن به تعادل شبه ترمودینامیکی مشخص می‌کند و در مورد سینتیک رشد دانه اطلاعاتی نمی‌دهد. با توجه به اینکه در حین رشد دانه در یک زمینه حاوی اتم‌های حل شده با افزایش اندازه دانه‌ها مقدار اتم‌های حل شده در مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد، میزان انرژی فعال‌سازی ( $Q$ ) با توجه به رابطه ۱۷ افزایش می‌یابد. ابتدایی‌ترین رابطه سینتیک برای رشد از مفهوم انرژی سطحی بدست آمد (الگوی برک):

$$D^2 - D_0^2 = kt \quad (21)$$

$K$  ثابتی است وابسته به دما و رابطه‌ای نمایی با انرژی فعال‌سازی دارد:

در این معادله  $K$  عامل دربردارنده تقعر است. معادله ۱۵ نشان می‌دهد که از لحاظ ترمودینامیکی زمانی رشد دانه‌ها متوقف می‌شود که نیروی پیش‌برنده مرز دانه ناشی از تقعر با نیروی مخالف ناشی از حضور ذرات فاز دوم برابر شود.

### ۱-۳- رشد دانه در حضور اتم‌های محلول در شبکه

روش دیگر جهت جلوگیری از رشد دانه‌ها در زمینه‌های نانوساختار استفاده از انحلال عنصری ثانویه در زمینه می‌باشد. با توجه به انرژی بالاتر مرز دانه‌ها نسبت به شبکه، اتم‌های ناخالصی و نقص‌های مختلف شبکه ترجیح می‌دهند تا با مهاجرت به مرز دانه‌ها انرژی کل سیستم را کاهش دهند [۱۹]. مطالعات بسیاری از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی جهت الگوسازی جدایش (Segregation) در مرز دانه‌ها انجام شده است [۲۷-۲۳]. با توجه به برهمکنش اتم‌های مرز دانه با اتم‌های محلول انتظار می‌رود که غلظت اتم‌های محلول در مرز دانه نسبت به شبکه بیشتر باشد [۱۹]:

$$\frac{C_B}{C_0} \cong \exp\left(\frac{Q_0}{RT}\right) \quad (16)$$

که  $C_0$  و  $C_B$  غلظت اتم محلول در مرز و شبکه و  $Q_0$  انرژی برهمکنش اتم‌های محلول با اتم‌های مرزدانه می‌باشد. انتظار می‌رود که حضور اتم‌های محلول در مرز دانه باعث کاهش انرژی مرز شود [۲۸]:

$$\sigma_b = \sigma_0 - \Gamma_{b0} [RT \ln X_0 + \Delta H_{seg}] \quad (17)$$

که  $\sigma_0$  و  $\sigma_b$  به ترتیب انرژی مرز دانه در حالت خالص و در حضور اتم‌های محلول می‌باشد.  $\Gamma_{b0}$  مقدار اتم اضافی محلول در مرز دانه،  $H_{seg}$  آنتالپی انحلال و  $X_0$  مقدار کل اتم محلول در شبکه می‌باشد. جمله اول داخل کروشه نشان‌دهنده کاهش آنتروپی ناشی از جدایش اتم‌های محلول از شبکه می‌باشد و جمله دوم گرمای حل شدن اتم‌های محلول در مرز دانه را نشان می‌دهد. چنانچه مقدار گرمای حل شدن اتم‌های محلول در مرز دانه نسبت به

رابطه ۲۱ به عنوان اولین گام در الگوسازی رفتار سینتیکی شناخته می‌شود. ضعف اساسی این رابطه، عدم دربرداشتن پارامترهایی همچون اثر انحلال و اثر توزیع ذرات فاز دوم می‌باشد. رابطه ۹ نیز اندازه دانه نهایی را در حضور ذرات فاز دوم نشان می‌دهد. اثر عامل محدود کننده در رشد دانه‌ها که طبیعتاً باعث معرفی اندازه دانه نهایی ( $R_{Max}$ ) در رشد می‌شود، توسط Michels و همکاران معرفی شد [۳۴]:

$$R(t) = \left\{ R_{max}^{-2} - (R_{max}^{-2} - R(0)^{-2}) \exp[-2At / R_{max}] \right\}^{1/2} \quad (25)$$

که در این رابطه  $R_t$  اندازه دانه بعد از زمان  $t$ ،  $A_0$  ثابت وابسته به دمای رشد و  $R_0$  اندازه دانه اولیه می‌باشد. همانگونه که این الگو نشان می‌دهد، اندازه دانه نهایی، ( $R_{max}$ ) تاثیر مستقیمی بر رفتار رشد خواهد داشت و رفتار رشد را نسبت به حالت نرمال به کلی تغییر خواهد داد.

## ۲- بررسی اثر حضور نانوذرات آلومینا بر رفتار رشد دانه‌های فاز بین فلزی RuAl

یکی از مسائلی که همواره به عنوان عاملی محدود کننده برای استفاده از مواد نانو ساختار مطرح بوده است، عدم پایداری این مواد در شرایط دمایی بالا و در نتیجه رشد دانه‌ها می‌باشد. استفاده از توزیع یکنواخت نانوذرات سرامیکی، روشی ساده و مقرون به صرفه برای حل این مشکل می‌باشد. فاز آلومینا با توجه به پایداری حرارتی و شیمیایی خوب کاندیدی مناسب برای پایداری سازی زمینه‌های نانو می‌باشد.

استفاده از الگوهای سینتیکی، ابزار مناسبی را در اختیار طراحان قرار می‌دهد تا در شرایط مختلف دمایی و زمانی، تخمین نسبتاً قابل قبولی از شرایط ریزساختار نمونه داشته باشند. در این بخش سعی می‌شود تا با استفاده از الگوهای سینتیکی ارائه شده، رفتار رشد نرمال و رشد در حضور ذرات آلومینا برای فاز RuAl بررسی شود.

چنانچه رشد فاز خالص مدنظر باشد، معادله ۲۱ به خوبی می‌تواند رفتار رشد را پیش‌بینی کند.  $A_0$  برای فاز بین فلزی RuAl در دمای ۱۱۷۳ و ۱۲۷۳ درجه کلوین به

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT}\right] \quad (22)$$

با توجه به اینکه انرژی فعال‌سازی با رشد دانه‌ها تغییر می‌کند، استفاده از یک  $K$  در طول فرآیند رشد صحیح نمی‌باشد. بنابراین بهتر آنست که فرآیند رشد برای اندازه‌های مختلف دانه‌ها تقسیم‌بندی شود [۳۲]:

$$\begin{aligned} \int_{D_0}^{D_n} DdD &= \int_{D_0}^{D_1} DdD + \dots + \int_{D_{n-1}}^{D_n} DdD \\ &= \int_0^{t_1} [A_1 \sigma_{b1}] \exp\left(-\frac{Q_{b1}}{RT}\right) dt + \dots \quad (23) \\ &+ \int_{t_{n-1}}^{t_n} [A_n \sigma_{bn} \exp\left(-\frac{Q_{bn}}{RT}\right)] \end{aligned}$$

بنابراین رابطه (۲۱) به شکل زیر در خواهد آمد [۳۳]:

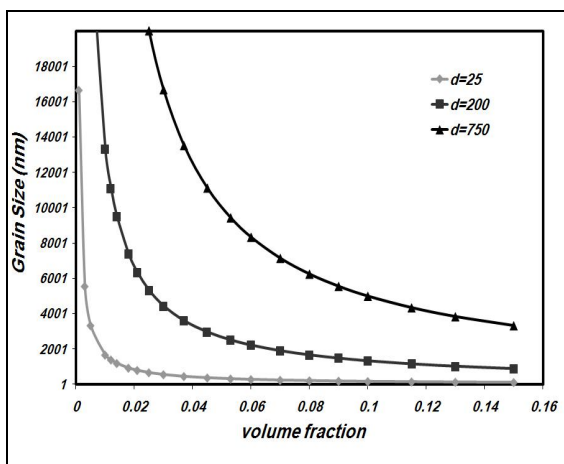
$$D_n^2 - D_0^2 = k_1 t_1 + k_2 (t_2 - t_1) + \dots + k_n (t_n - t_{n-1}) \quad (24)$$

که در این رابطه  $k_1 > k_2 > \dots > k_n$  است؛ این موضوع نتیجه مستقیم تغییر در انرژی فعال‌سازی با رشد دانه‌ها و جدایش اتم‌های محلول در مرز دانه‌ها می‌باشد. رابطه فوق نتیجه مستقیم بهبود دیدگاه ترمودینامیکی در مورد رشد دانه‌ها می‌باشد که به ارتقاء روابط سینتیکی موجود منجر می‌شود. نتایج آزمایشات تجربی به خوبی نشان داده است که رابطه ۲۴ نسبت به رابطه ۲۱ با دقت بالاتری رفتار رشد دانه‌ها را پیش‌بینی می‌کند [۳۳].

## ۱-۴- استفاده از الگوهای سینتیکی برای پیش‌بینی رفتار رشد

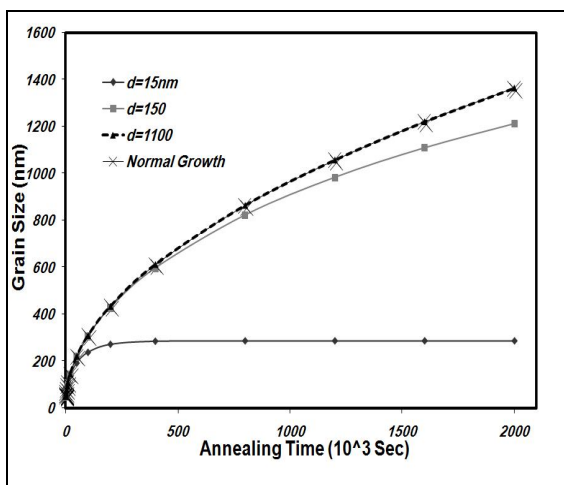
علیرغم اینکه الگوهای ارائه شده ترمودینامیکی تطابق نسبتاً خوبی با نتایج گزارش‌های تجربی در زمینه رشد دانه‌ها داشته است، مشکلات ناشی از اندازه‌گیری برخی از پارامترها همچون انرژی مرز دانه، مقدار فاز محلول در مرز دانه و اندازه‌گیری انرژی ناشی از انحلال در مرز دانه باعث شده است تا الگوهای سینتیکی با استقبال بیشتری جهت پیش‌بینی رفتار رشد مواجه شود.

نانومتر) می‌تواند رفتار رشد را تحت تاثیر قرار دهد. با افزایش اندازه ذرات، فاصله بین ذرات آنقدر بزرگ می‌شود که نمی‌تواند تاثیری بر مهاجرت مرز دانه‌ها داشته باشد و لذا رفتار رشد در حضور ۷٪ حجمی از ذرات ۱۰۰ و ۲۰۰ نانومتری تفاوتی با رشد نرمال ندارد.



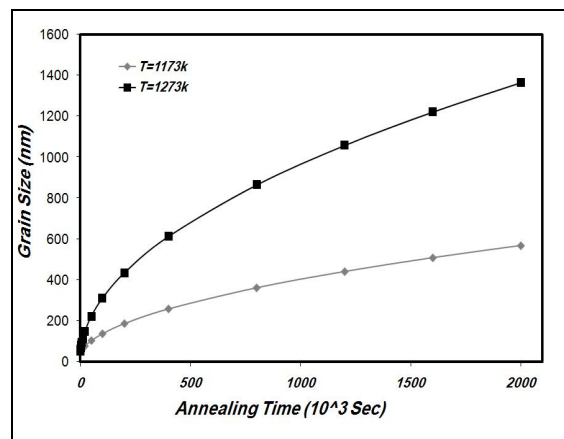
شکل ۲: اثر کسر حجمی و اندازه ذرات تقویت کننده بر اندازه دانه نهایی از رابطه Zener.

افزایش درصد حجمی فاز دوم به میزان ۱۵٪ نیز تاثیر چندانی در جلوگیری از رشد دانه‌ها در حضور ذرات بالای ۱۰۰ نانومتر نخواهد داشت (شکل ۴). مقایسه رفتار رشد در حضور ۷٪ و ۱۵٪ نشان می‌دهد تاثیر کاهش اندازه ذرات فاز آلومینا بسیار بالاتر از تاثیر افزایش کسر حجمی می‌باشد.



شکل ۳: اثر زمان آنبیل بر رفتار رشد در حضور ۷٪ حجمی ذرات آلومینا.

ترتیب  $0.16 \text{ nm}^2/\text{s}$  و  $0.93$  بدست آمده است [۳۵]. با استفاده از معادله ۲۱ رفتار رشد دانه برای فاز پلی کریستال RuAl با اندازه دانه اولیه ۵۰ نانومتر بر حسب زمان رسم می‌کنیم (شکل ۱).



شکل ۱: اثر زمان آنبیل بر رشد دانه‌های RuAl.

همانگونه که دیده می‌شود شکل به خوبی رشد نرمال دانه‌ها (Normal Grain Growth) را در دو دمای مختلف نشان می‌دهد. تاثیر زمان آنبیل بر میزان رشد دانه‌ها در زمان‌های زیاد به خوبی دیده می‌شود.

بررسی اثر افزودن فاز دوم به زمینه توسط روابط ۹ و ۲۵ انجام می‌شود. با استفاده از معادله ۹ به خوبی می‌توان اثر کسر حجمی و اندازه نانوذرآلومینا را بر اندازه دانه نهایی مشاهده نمود.

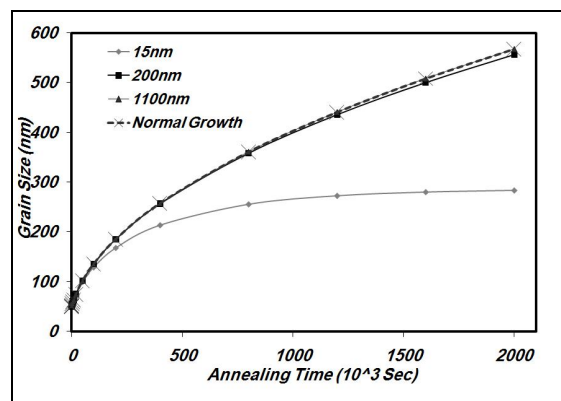
همانگونه که مشاهده می‌شود کسر حجمی تاثیر بسزایی در اندازه دانه نهایی دارد اما در درصدهای حجمی پایین، کاهش اندازه ذرات آلومینا به مقادیر نانومتری تاثیر بسیار بالایی بر اندازه دانه نهایی خواهد داشت. با استفاده از مقادیر بدست آمده در شکل ۲ می‌توان اثر اندازه ذرات و کسر حجمی ذرات آلومینا را بر رفتار رشد دانه‌ها بررسی کرد.

با قرار دادن اندازه دانه نهایی بدست آمده از شکل ۲ در معادله ۲۵، می‌توان اثر زمان آنبیل بر رشد دانه‌ها را در حضور ذرات آلومینا را بررسی کرد. شکل ۳ رفتار رشد فاز RuAl در حضور ۷٪ حجمی از ذرات فاز ثانویه در دمای  $1273 \text{ K}$  درجه کلویین را نشان می‌دهد. همانگونه که مشاهده می‌شود، تنها حضور ذرات با ابعاد نانومتری (۱۵)

محلول به طور کامل رفتار رشد را تحت تاثیر قرار می دهد. سپس با استفاده از روابط سینتیکی سعی شد تا اثر حضور نانوذرات آلومینا بر رفتار رشد ترکیب RuAl بررسی شود. نتایج نشان دادند که کاهش اندازه ذرات آلومینا تاثیر بسیار بیشتری نسبت به افزایش کسر حجمی بر جلوگیری از رشد دانه در سیستم های نانوساختار خواهد داشت.

## مراجع

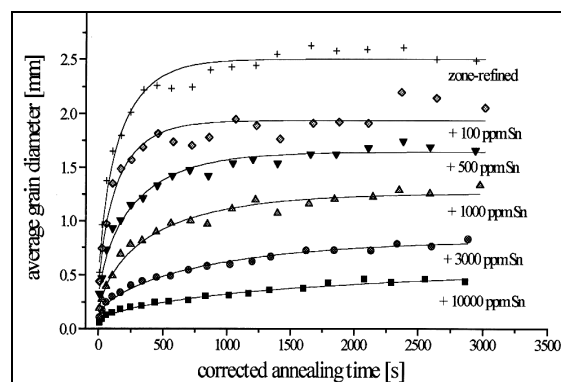
- [1] X. Tingdong, C. Buyuan, *Progress in materials science*, **49**, 2004, 109.
- [2] P.R. Rios, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, *Scripta Materialia*, **44**, 2001, 893.
- [3] S. Okuda, M. Kobiyama, T. Inami, S. Takamura, *Scripta Materialia*, **44**, 2001, 2009.
- [4] G. Hibbard, K.T. Aust, G. Palumbo, *Scripta Materialia*, **44**, 2001, 513.
- [5] L. Wang, X.Y. Qin, W. Xiong, *Materials Science and Engineering A*, **434**, 2006, 166.
- [6] G.D. Hibbard, K.T. Aust, U. Erb, *Acta Materialia*, **54**, 2006, 2501.
- [7] R.S. Qid, S.X. Sd, *Nanostructured Materials*, **10**, 1998, 71-76.
- [8] A.J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, *Acta Materialia*, **51**, 2003, 2097.
- [9] P.C. Millett, R. Panneer Selvam, A.Saxena, *Acta Materialia*, **55**, 2007, 2329.
- [10] V. Yamakov, D. Moldovan, K. Rastogi, D. Wolf, *Acta Materialia*, **54**, 2006, 4053.
- [11] P.H. Mayrhofer, H. Willmann, C. Mitterer, *Thin Solid Films*, **440**, 2003, 174.
- [12] A. Inoue, A. Takeuchi, *Materials Science and Engineering A*, **16**, 2004, 375.
- [13] E. Bonetti, L. Del Binaco, E. Sampaolesi, *NanoStructured Materials*, **12**, 1999, 685.
- [14] X. Song, J. Zhang, L. Li, K. Yang, *Acta Materialia*, **54**, 2006, 5541.
- [15] L.S. Shvindlerman, E. Jannot G. Gottstein, *Acta Materialia*, **55**, 2007, 3397.
- [16] Y. Estrin, G. Gottstein, E. Rabkin, L.S. Shvindlerman, *Scripta material*, **43**, 2000, 141.
- [17] L.S. Shvindlerman, E. Jannot, G. Gottstein, *Scripta material*, **41**, 1999, 385.
- [18] G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, "Grain Boundary Migration in Metals", CRC Press, 1999.
- [۱۹] ادوین ایسترلینگ، دیوید پورتر، "دگرگونی فازها در فلزات و آلیاژها"، ترجمه محمدرضا افضل، انتشارات جهاد دانشگاهی شیراز، ۱۳۷۶، ص ۱۸۱-۱۸۴.
- [20] C. Zener, *Trans AIME*, **175**, 1948, 15.
- [21] P.R. Rios, G. Gottstein, L.S. Shvindlerman, *Materials Science and Engineering A*, **332**, 2002, 231.
- [22] L.S. Shvindlerman, E. Jannot, G. Gottstein, *Acta Materialia*, **55**, 2007, 3397.
- [23] D. Volf, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, 2001, 435.
- [24] M.C. Iordache, S.H. Whang, Z. Jiao, Z.M. Wang, *Nano Structured Materials*, **11**, 1999, 1343.
- [25] P. Wynblatt, G.S. Rohrer, F. Papillon, *Journal of the European Ceramic Society*, **23**, 2003, 2841.
- [26] J.S. Braithwaite, P. Rez, *Acta Materialia*, **53**, 2005, 2715.
- [27] Q.P. Meng, Y.H. Rong, T.Y. Hsu, *Materials Science and Engineering A*, **471**, 2007, 22.



شکل ۴: اثر زمان آنبیل بر رفتار رشد در حضور ۱۵٪ حجمی ذرات آلومینا.

## ۳- مقایسه مدل با نتایج تحقیقات عملی

با توجه به این که در مورد زمینه بین فلزی RuAl فعالیت تجربی قابل قیاس با مدل مورد نظر وجود نداشت، از نتایج تحقیقات J.P. Drolet بر فلز روی تخلیص شده توسط فرآیند ذوب منطقه ای استفاده می شود [۲۵]. شکل ۵ به خوبی سازگاری رابطه ۲۵ را با نتایج تجربی نشان می دهد. نقاط نشان دهنده نتایج تجربی و خطوط ممتد حاصل مدل می باشند.



شکل ۵: مقایسه مدل با نتایج حاصل از رشد دانه های فلز روی با درصدهای مختلف از ناخالصی قلع.

## ۴- نتیجه گیری

با استفاده از الگوهای مختلف رفتار رشد دانه در ماده نانوکریستال خالص، در حضور ذرات ثانویه یا در حضور اتم های محلول تبیین شد. نتایج نشان می دهد که حضور ناخالصی در زمینه، به صورت ذرات فاز دوم یا اتم های

- [32] F. Liu, G. Yang, H. Wang, *Thermochimica Acta*, **443**, 2006, 212.
- [33] F. Liu, R. Kirchheim, *Thin Solid Films*, **466**, 2004, 108.
- [34] A. Michels, C.E. Krill, H. Hrhardt, R. Birringer, D.T. Wu, *Acta Materialia*, **47**, 1999, 2143.
- [35] K.W. Liu, F. Mücklich, *Acta Materialia*, **49**, 2001, 395.
- [28] R. Kirchheim, *Acta Materialia*, **50**, 2002, 413.
- [29] F. Liu, G. Yang, R. Kirchheim, *Journal of Crystal Growth*, **264**, 2004, 392.
- [30] F. Liu, R. Kirchheim, *Acta Materialia*, **51**, 2004, 521.
- [31] F. Liu, R. Kirchheim, *Journal of Crystal Growth*, **264**, 2004, 385.