

## بررسی تاثیر پارامتر مدت زمان آسیاکاری و قطر گلوله بر تشکیل محلول جامد و پوشش مکانیکی سطح در حضور پودر مسی و گلوله نیکلی

ایمان فرح بخش<sup>۱\*</sup>، مهدی شاهدی اصل<sup>۲</sup>، بهزاد ناییبی<sup>۳</sup>، صاحبعلی منافی<sup>۴</sup>

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۳/۱۲/۱۲، ش.ص ۸۴-۶۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۴/۱۱/۲۵)

### چکیده

بررسی تشکیل محلول جامد از طریق تامین پودر از سطح گلوله و همچنین امکان سنجی پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC)، با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی و تاثیر دو پارامتر مدت زمان آسیاکاری و قطر گلوله‌ها بر این دو مطلب، موارد مورد بررسی در این مقاله می‌باشند. در این راستا، از عملیات آلیاژسازی مکانیکی در حضور پودر مس و گلوله نیکلی استفاده گردیده است. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از: ۱- مدت زمان آسیاکاری (۵، ۱۰، ۲۰، ۶۰ و ۱۲۰ ساعت) و ۲- قطر گلوله‌ها (۵ و ۹ میلی‌متر). جهت دستیابی به نتایج مطلوب از آنالیزهای مختلف شامل آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و میکرو آنالیزور پروب الکترونی (EPMA) استفاده شده است. بررسی‌ها حاکی از آن است که تامین پودر از سطح گلوله با افزایش مدت زمان آسیاکاری و قطر گلوله‌ها، افزایش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که تشکیل پوشش بر روی سطح گلوله در حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی امکان پذیر است. همچنین با استفاده از برش عرضی از سطح مقطع گلوله‌ها و انجام آنالیز عنصری به صورت خطی مشخص گردیده است که در قسمت پوشش ترکیب شیمیایی برای نمونه‌های مختلف، متفاوت می‌باشد و رابطه منطقی با پارامترهای آسیاکاری دارند.

**واژه های کلیدی:** پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC)، پودر مس و گلوله نیکلی، مدت زمان آسیاکاری، قطر گلوله.

۱ - استادیار گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

۲ - استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۳ - دانش آموخته کارشناس ارشد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۴ - دانشیار گروه مهندسی مواد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

\* - نویسنده مسئول مقاله: ifarahbakhsh@gmail.com

## پیشگفتار

در سال‌های اخیر، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی (MA) کاربردهای فراوانی در ساخت مواد جدید داشته است. انرژی بالای گلوله‌های آسیا منجر به ایجاد آلیاژهایی با ساختار همگن، متراکم و یکنواخت می‌شود [۱]. فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شامل تکرار متوالی پدیده‌های جوش سرد، نفوذ مکانیکی و شکست مجدد ذرات پودر در یک آسیای گلوله‌ای می‌باشد [۲-۵]. در واقع ذرات در اثر برخورد گلوله‌ها شکسته شده و سطوح جدیدی ایجاد می‌گردد و ضربات بعدی باعث جوش خوردن سطوح جدید به یکدیگر می‌شود [۶، ۷]. بنابراین، MA به عنوان یک روش فرآوری، توانایی سنتز ترکیبات مختلف تعادلی و غیر تعادلی شامل، محلول‌های جامد فوق اشباع، کریستال‌های نیمه پایدار و ترکیبات شبه کریستالی، نانو ساختارها و آلیاژهای آمورف در حالت جامد و در دمای اتاق را دارد [۸-۱۲].

مس، یکی از مواد پرکاربرد در صنایع مختلف به شمار می‌رود. هنگامی که مس با سایر عناصر تشکیل آلیاژ می‌دهد، ساختار تقویت شده‌ی همگن، با کاربرد گسترده ایجاد می‌گردد [۱۳-۱۵]. ساختار کریستالی نیکل و مس شباهت‌های زیادی به یکدیگر دارند و پارامتر شبکه‌ی آن‌ها بسیار به هم نزدیک می‌باشد [۳]. در واقع به دلیل نزدیک بودن شعاع اتمی این دو عنصر در حین عملیات آلیاژسازی مکانیکی، نفوذ دو جانبه‌ی بین آن‌ها رخ می‌دهد، لذا تشکیل محلول جامد Ni-Cu به راحتی و در زمان‌های کم آسیاکاری میسر است؛ اما در این مقاله به منظور بررسی و امکان سنجی تامین پودر از سطح گلوله، از گلوله‌های نیکلی به جای گلوله‌های فولادی، در حضور پودر مس استفاده گردیده است. به طور قطع این مطلب شرایط حصول محلول جامد را تحت تاثیر قرار خواهد داد.

در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سطوح داخلی محفظه آسیا و سطح گلوله‌ها به طور پیوسته مورد اصابت قرار می‌گیرند و پودر بر روی آن‌ها لایه نازکی ایجاد می‌نماید. بنابراین می‌توان با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، فرآیند پوشش‌دهی مکانیکی بر روی سطوح داخلی محفظه و

گلوله‌ها را مورد بررسی و استفاده قرار داد. همچنین می‌توان از این پدیده جهت پوشش‌دهی یک ورق متصل به دیواره محفظه یا یک ورق معلق داخل محفظه و حتی سطح گلوله‌ها استفاده نمود [۱۶].

روش پوشش‌دهی مکانیکی سطح<sup>۱</sup> SMC جهت ساخت پوشش در سیستم‌های متعددی همچون TiN [۱۷] و ... مورد استفاده قرار گرفته است. تغییر فرم پلاستیک، باعث ظریف شدن اندازه ذرات و کاهش ابعاد کریستالیت هر دو پودر عنصری می‌شود. این فرایند، سبب تولید فصل مشترک‌هایی بین دو پودر عنصری شده و مساحت مرزخانه را افزایش می‌دهد. کاهش اندازه دانه‌ها و افزایش دانسیته فصل مشترک باعث کاهش فواصل نفوذ بین دانه‌ای، افزایش سرعت و تسهیل نفوذ دو عنصر می‌شود. از آن جا که حین فرآیند پوشش‌دهی مکانیکی (SMC)، انواع مختلفی از عیوب کریستالی تولید گردیده و دانسیته آن‌ها با افزایش انرژی اعمالی افزایش می‌یابد، نفوذ بیش‌تری در طول مسیرهای مدار کوتاه، همچون نابجایی‌ها و مرزخانه‌ها، اتفاق خواهد افتاد. به علاوه افزایش موضعی درجه حرارت حین برخورد، به پدیده نفوذ کمک خواهد کرد. تاثیر مرکب تمام این اثرات اجازه نفوذ کافی در محل فصل مشترک دانه‌های فوق ظریف و تشکیل محلول جامد را می‌دهد که در آن عناصر تشکیل دهنده در ابعاد اتمی آلیاژ می‌شوند.

توروسیان و همکارانش [۱۸] نشان دادند که در روش پوشش‌دهی مکانیکی با استفاده از آلیاژسازی مکانیکی، می‌توان با تغییر در اتمسفر محفظه، پوشش‌های متفاوت و البته با خواص و ترکیب‌های متنوعی را ایجاد نمود. گوپتا و همکارانش [۱۹]، در سیستم Fe-Si برای تشکیل پوشش نانو کریستالی سخت و یکنواخت، با چسبندگی مناسب و ضخامت ۲۰۰-۳۰۰ میکرومتر، سرعت rpm200 را مطلوب یافتند.

آنچه در این مقاله مد نظر قرار گرفته است، عبارتند از:

<sup>۱</sup> - Surface Mechanical Coating (SMC)

آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. در انتها بعد از اتمام هر مرحله عملیات آسیاکاری درپوش محفظه در درون Glove Box در حضور گاز Ar باز شده و پودرهای باقی مانده جهت انجام آنالیزهای بعدی از آن خارج شدند.

### تجهیزات آنالیز

نمونه‌های آسیا شده توسط دستگاه پراش اشعه‌ی ایکس (XRD) مدل JEOL (JDX8030) با استفاده از تشعشع  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=0.15405 \text{ nm}$ ) با اسکن سریع (۸ درجه بر دقیقه) بین زوایای ۳۰-۱۰۰ آنالیز شدند. همچنین جهت بررسی و تعیین اندازه‌ی ذرات و مورفولوژی پودر از میکروسکوپ الکترون روبشی SEM مدل JEOL (JSM-5700) با ولتاژ ۱۵ الی ۲۰ kV استفاده شد و از میکرو آنالیزور پروب الکترونی (EPMA-1720 Shimadzu) جهت بررسی توزیع عناصر در محلول جامد استفاده گردید.

جدول ۱- شرایط نمونه‌های مختلف مورد بررسی

قطر گلوله (mm)	زمان (hr)	نمونه‌ها	گروه‌ها
۹	۵	۱	گروه الف
۹	۱۰	۲	
۹	۲۰	۳	
۹	۶۰	۴	
۹	۱۲۰	۵	
۵	۵	۶	گروه ب
۵	۱۰	۷	
۵	۲۰	۸	
۵	۶۰	۹	

۱. بررسی و امکان سنجی ورود پودر نیکل از سطح گلوله نیکلی به داخل پودر مس جهت تشکیل محلول جامد Ni-Cu؛
۲. بررسی و امکان سنجی تشکیل پوشش بر روی سطح گلوله‌های نیکلی حین فرآیند MA؛
۳. بررسی تاثیر دو پارامتر مدت زمان آسیاکاری و قطر گلوله بر دو هدف فوق الذکر.

## مواد و روش‌ها

### آماده سازی نمونه

آلیاژسازی مکانیکی در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای پر انرژی تک محفظه‌ای (مدل Fritsch P-6) و در محفظه‌ای از جنس فولاد سخت کاری شده با ظرفیت ۱۲۵ mL انجام شد. گلوله‌های نیکلی با خلوص ۹۹/۹۵٪ و قطر ۵ و ۹ میلی‌متر (مرک) و پودر مس با خلوص بیش از ۹۹/۹۹٪ و اندازه ذرات حدود ۲۰۰ میکرومتر به عنوان مواد شارژ استفاده گردید. لازم به ذکر است که در این تحقیق از پودر نیکل استفاده نگردیده است. در حین عملیات آسیاکاری ذرات نیکل در اثر پدیده‌ی شکست از سطح گلوله‌های نیکلی جدا و وارد پودر مس شده که نهایتاً، منجر به تشکیل محلول جامد Ni-Cu گردید. در این تحقیق، به منظور حفظ تعادل بین جوش سرد، شکست و همچنین جلوگیری از به هم چسبیدگی ذرات پودر، یک درصد وزنی اسید استریک به عنوان عامل کنترل کننده فرآیند به پودرهای اولیه اضافه شد [۲۰]. جهت پیشگیری از اکسید شدن نمونه‌ها، محفظه در داخل دستگاه Glove Box و در حضور اتمسفر آرگون شارژ شده و اتمسفر آن توسط اورینگ (O-Ring) کاملاً محفوظ گردید [۲۱]. به منظور جلوگیری از بالا رفتن دمای داخلی محفظه، بعد از هر ۶۰ دقیقه آسیاکاری، ۱۰ دقیقه فاصله زمانی جهت خنک شدن محفظه در نظر گرفته شد [۲۲]. شرایط آسیاکاری در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۶۰ و ۱۲۰ ساعت در حضور گلوله‌هایی با قطر ۹ و ۵ میلی‌متر و پارامتر  $\text{BPR}^1=30:1$  و سرعت آسیاکاری معادل ۳۰۰ rpm در نظر گرفته شد. شرایط و پارامترهای مورد استفاده در این

<sup>1</sup> - Ball To Powder Weight Ratio (BPR)

## روش انجام محاسبات

$$\sum A \sin^2 \theta = A \sum \alpha^2 + C \sum \alpha \delta \quad (3)$$

$$\sum \delta \sin^2 \theta = A \sum \alpha \delta + C \sum \delta^2 \quad (4)$$

## روش ویلیامسون هال

که در آن  $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$  و  $A = \lambda^2 / 4a_0^2$ ، C عددی ثابت و  $\delta = 10 \sin^2 (2\theta)$  می باشد.

## نتایج و بحث

## نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس XRD

شکل ۱ (a) الگوهای پراش اشعه X (XRD) پودرهای آسیا شده توسط گلوله‌های ۹ میلیمتری (گروه الف) برحسب مدت زمان آسیاکاری در دو رنج (۳۰-۱۰۰ درجه و ۴۱/۵-۴۵/۵ درجه) را نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از آنالیز پراش اشعه ایکس ملاحظه می‌گردد که با افزایش زمان آسیاکاری از ۵ تا ۲۰ ساعت، شدت پیک اصلی عنصر مس رو به کاهش و پهن شدن می‌باشد، که دلیل آن را می‌توان به انحلال جزئی عنصر نیکل در داخل مس و در نتیجه تشکیل محلول جامد نیکل-مس مرتبط دانست. پدیده مشابه در مرجع [۳۰] مشاهده می‌گردد. در زمان ۶۰ ساعت پیک مربوط به محلول جامد نیکل-مس ظاهر می‌گردد که شدت آن با افزایش زمان تا ۱۲۰ ساعت کاهش می‌یابد.

با دقت بیشتر در نتایج به دست آمده از آنالیز XRD ملاحظه می‌گردد که در زمان ۶۰ ساعت پیک در محلی بین پیک‌های اصلی نیکل و مس قرار گرفته است که نشانگر تشکیل محلول جامد نیکل مس می‌باشد. نکته جالب دیگر اینکه، با افزایش زمان آسیاکاری به حدود ۱۲۰ ساعت توقع می‌رود، پیک مربوطه نشان دهنده افزایش مقدار درصد نیکل باشد، به عبارت دیگر پیک مربوطه به سمت زوایای بیشتر انتقال یابد، برعکس این پیک به سمت زوایای کمتر حرکت کرده است. دلیل این مطلب را می‌توان احتمالا به متلاشی شدن سطوح مختلف پوشش مربوط دانست چرا که، در لایه‌های پوشش در نزدیکی فصل مشترک پوشش/زمینه که در مراحل اولیه آسیاکاری تشکیل شده‌اند، غلظت Cu بسیار بیشتر از Ni است. در نتیجه با ورود ذرات این لایه‌ها به داخل پودر درصد عنصر Cu در پودر افزایش یافته، در

عموما از پیک‌های پراش اشعه ایکس (XRD) جهت بررسی و تحلیل ساختار مواد نانوکریستال خصوصا تعیین متوسط اندازه‌ی دانه و کرنش شبکه استفاده می‌شود [۲۳، ۲۴]. به منظور بررسی این خواص روابط متعددی تاکنون ارائه شده است که رابطه‌ی ویلیامسون-هال از مهم‌ترین آن‌ها می‌باشد [۲۵].

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{d} + A \varepsilon \sin \theta \quad (1)$$

عبارت اول در سمت راست این رابطه مربوط به اندازه‌ی دانه است که مستقل از زاویه‌ی پراش می‌باشد و عبارت دوم آن میکروکرنش موجود در شبکه را نشان می‌دهد که به زاویه‌ی پراش وابسته است.  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی ایکس به کار رفته (برحسب نانومتر)، K ثابت شرر که به شکل کریستالیت و اندیس صفحه‌ی پراش بستگی دارد که در بازه ۰/۸۷ تا ۱ قرار می‌گیرد و معمولا ۰/۹ در نظر گرفته می‌شود. A یک ضریب ثابت (معمولا A=1) است و به تابعی که برای تطابق با داده‌های تجربی پراش استفاده شده وابسته است. پارامتر d اندازه کریستالیت (بر حسب نانومتر) و  $\theta$  زاویه براگ (بر حسب رادیان) می‌باشد.  $\varepsilon$  بیشترین مقدار کرنش موجود در میکروساختار ماده و  $\beta$  پهن شدگی ناشی از کرنش و اندازه دانه (بر حسب رادیان) است که بر اساس تابع گوسی طبق معادله زیر محاسبه می‌شود [۲۶-۲۹]:

$$\beta^2 = \beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2 \quad (2)$$

که در آن  $\beta_{obs}$  پهنای پیک در نصف شدت بیشینه نمونه و  $\beta_{inst}$  پهن شدگی ناشی از خطای دستگاه است.

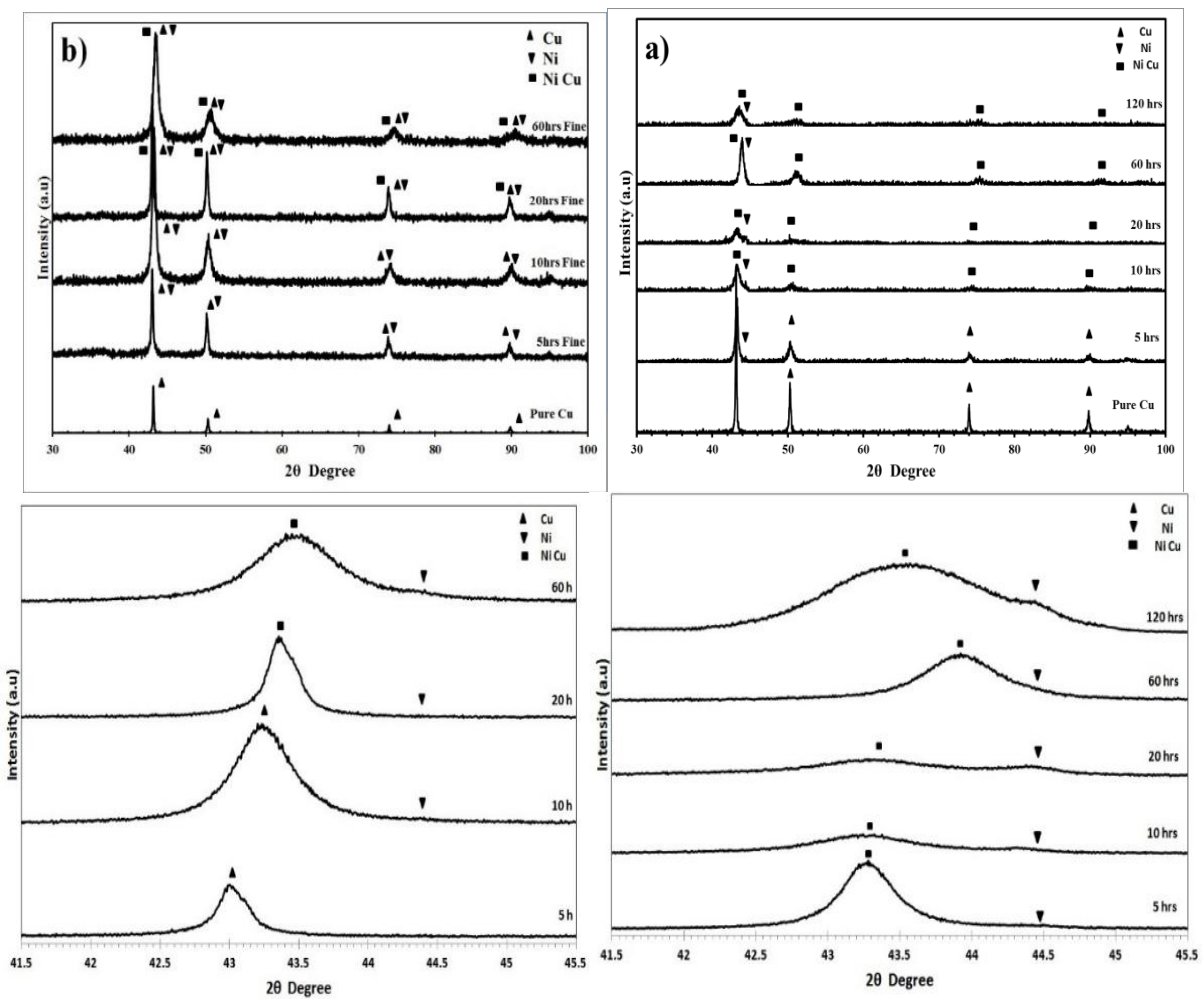
## روش کوهن

اما برای محاسبه پارامتر شبکه با کمترین خطا می‌توان از روش کوهن [۳۰] که حاصل حل دو معادله زیر است، استفاده کرد.

معلق بین گلوله‌ها در معرض نیروهای برشی قرار گرفته و دچار کرنش شدید شبکه‌ای می‌گردند؛ اما بعد از گذشت مدت زمان بیشتری، انرژی مورد نیاز جهت جدا کردن بخش‌هایی از سطح گلوله نیکلی فراهم خواهد شد و این ذرات وارد پودر مسی شده و نهایتاً در اثر ضربات بعدی در یکدیگر حل گردیده که نتیجه آن را به صورت پیک محلول جامد نیکل-مس در نمونه‌های ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاکاری می‌توان مشاهده نمود. این در حالی است که پیک‌های مربوط به Cu حتی در مدت زمان ۶۰ ساعت آسیاکاری دیده می‌شوند که این می‌تواند ناشی از کاهش انرژی وارده به پودر در حین عملیات آسیاکاری توسط گلوله‌هایی با قطر کم‌تر باشد.

نتیجه شاهد حرکت پیک به سمت زوایای کم‌تر می‌باشیم. در عین حال می‌توان پیک مجزا نیکل را نیز ملاحظه نمود که خود حاکی از جدا شدن بخش‌هایی از گلوله Ni در مراحل بسیار طولانی آسیاکاری می‌باشد.

در شکل ۱ (b) الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های گروه ب ارائه شده است. همان گونه که ملاحظه می‌گردد در نمونه ۵ ساعت شکل ۱ (b) پیک اصلی به سمت مقادیر زوایای کم‌تر حرکت کرده است، چرا که با توجه به کم بودن مقدار انرژی تحمیل شده به پودر (هم به علت کم بودن زمان آسیاکاری و هم کم بودن قطر گلوله) امکان چسبیدن پودر به سطح گلوله وجود ندارد، لذا ذرات پودر



شکل ۱- الگوهای پراش اشعه‌ی X در دو رنج (۳۰-۱۰۰ درجه و ۴۱/۵-۴۵/۵ درجه) برای نمونه‌های آسیا شده برحسب پارامتر زمان برای (a) گروه الف و (b) گروه ب

جدول ۲- مشخصه های حاصله از آنالیز XRD برای نمونه های گروه الف و ب

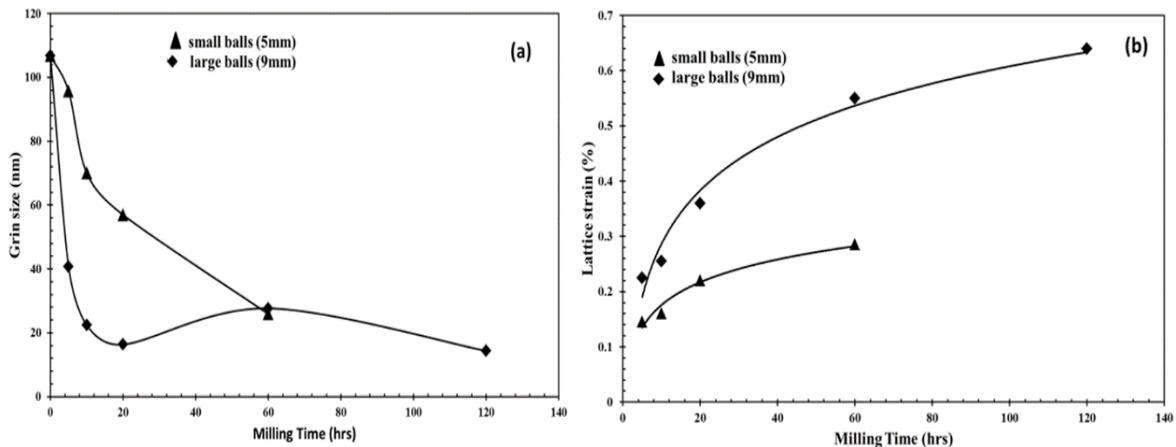
گروه ها	نمونه ها	2θ Cu(111)	اندازه دانه (nm)	d <sub>111</sub> (°A)	کرنش	پارامتر شبکه (°A)
گروه الف	۱	۴۳/۳۰	۴۰	۲/۰۸۸	۰/۲۵	۳/۶۰۱
	۲	۴۳/۳۲	۲۲	۲/۰۸۶	۰/۲۵	۳/۶۰۸
	۳	۴۳/۳۸	۱۶	۲/۰۸۴	۰/۳۶	۳/۶۶۰
	۴	۴۳/۹۰	۲۷	۲/۰۶۱	۰/۵۵	۳/۵۳۶
	۵	۴۳/۵۸	۱۴	۲/۰۷۰	۰/۶۴	۳/۵۰۸
گروه ب	۶	۴۳/۰۲	۹۵	۲/۱۰۱	۰/۱۴	۳/۵۹۸
	۷	۴۳/۲۶	۳۶	۲/۰۸۹	۰/۱۶	۳/۶۰۳
	۸	۴۳/۰۰	۵۶	۲/۱۰۲	۰/۲۲	۳/۶۰۴
	۹	۴۳/۴۴	۲۵	۲/۰۸۱	۰/۲۸	۳/۶۰۰

با انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی، همزمان با کاهش اندازه دانه‌ها، کرنش شبکه افزایش می‌یابد (شکل ۲) و نهایتاً به منظور کاهش کرنش وارده به شبکه پدیده تبلور مجدد اتفاق می‌افتد. بنابراین، کاهش اندازه دانه به خودی خود عامل محدود کننده‌ای برای کاهش بیش از پیش اندازه دانه است [۱۲، ۳۵-۳۷]. در واقع، زمانی تشکیل محلول جامد میسر می‌شود که اندازه دانه‌ها در حد نانومتر باشد. به عبارت دیگر، کاهش اندازه دانه موجب می‌شود تا نفوذ اتم‌های عنصر میهمان در داخل شبکه کریستالی عنصر میزبان راحت‌تر رخ دهد. از طرفی، افزایش قطر گلوله‌ها موجب افزایش انرژی وارده به پودر شده و اندازه دانه را سریع‌تر کاهش داده و نهایتاً نفوذ اتم‌ها را راحت‌تر می‌کند. این امر نه تنها منجر به کاهش انرژی فعال سازی نفوذ می‌شود بلکه مسیرهای با ضریب نفوذ بالا را نیز افزایش می‌دهد و همچنین افزایش نفوذ اولیه موجب کاهش فواصل نفوذ می‌گردد [۳۸].

با توجه به گراف‌های پراش اشعه ایکس و روابط ذکر شده در بخش قبل، مقادیر میکروکرنش، اندازه‌ی دانه، فاصله بین صفحات کریستالی و پارامترهای شبکه برای تمامی نمونه‌ها محاسبه و در جدول ۲ آورده شده است. در این جدول، برای هر نمونه میکروکرنش از روی شیب خط راست نمودار ویلیامسون- هال و اندازه دانه با استفاده از رابطه شرر و پارامتر شبکه با استفاده از رابطه کوهن محاسبه شده است.

### بررسی تغییرات اندازه دانه

اندازه دانه برحسب مدت زمان آسیاکاری برای نمونه‌های گروه الف و ب در شکل ۲ (a) آورده شده است. براساس این نمودار، در ابتدای امر اندازه دانه کاهش قابل توجهی دارد. اما به تدریج با افزایش زمان آسیاکاری روند کاهشی آن کند شده که این روند با تحقیقات سایر محققان انطباق دارد [۹، ۳۱-۳۴]. با توجه به شکل ۲ (a) ملاحظه می‌گردد که کاهش اندازه دانه در مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری برای گروه الف، ۲ برابر کاهش اندازه دانه برای گروه ب می‌باشد.



شکل ۲- تغییرات اندازه ی دانه (a) و کرنش شبکه (b) بر حسب مدت زمان آسیاکاری برای نمونه های گروه الف و ب

### بررسی تغییرات پارامتر شبکه

در این مقاله به منظور بررسی تغییرات پارامتر شبکه مس (a0) از روش کوهن استفاده گردید. شکل ۳ (a) ارتباط بین پارامتر شبکه مس با زمان برای دو قطر متفاوت گلوله را نشان می‌دهد. در مراحل ابتدایی آسیاکاری با گلوله‌های ۹ mm، پارامتر شبکه افزایش یافته و بعد از ۱۰ ساعت به حداکثر مقدار یعنی ۳/۶۶۰ nm می‌رسد. به تدریج با افزایش مدت زمان آسیاکاری، پارامتر شبکه به صورت لگاریتمی کاهش می‌یابد تا نهایتاً در ۱۲۰ ساعت آسیاکاری مقدار nm ۳/۵۰۸ برای ثابت شبکه مس به دست می‌آید. در حالی که در مورد نمونه‌های گروه ب تغییرات پارامتر شبکه چندان محسوس نمی‌باشد، که علت آن را می‌توان به پایین بودن انرژی اعمال شده به پودر نسبت داد.

چگونگی افزایش پارامتر شبکه را می‌توان به انبساط شبکه کریستالی مس در مراحل اولیه عملیات آسیاکاری ارتباط دارد [۳۹]. در واقع، افزایش دما در مراحل اولیه آسیاکاری که مس هنوز خالص است و ذرات نیکل در آن نفوذ نکرده است، باعث انبساط ساختار کریستالی و افزایش پارامتر شبکه می‌شود. با این وجود، بعد از مدتی دما به حد ثابتی میرسد و روند افزایشی پارامتر شبکه متوقف می‌گردد. اما کاهش ثابت شبکه مس بعد از ۲۰ ساعت آسیاکاری دلایل مختلفی دارد و فرضیات متفاوتی قابل تصور است: نخست، از یک سو، با ادامه عملیات آسیاکاری به تدریج

### بررسی تغییرات کرنش شبکه

شکل ۲ (b) نمودار کرنش شبکه بر حسب زمان آسیاکاری برای دو گروه الف و ب را نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌گردد، با افزایش مدت زمان آسیاکاری، کرنش شبکه برای هر دو گروه رو به افزایش است. این در حالی است که روند افزایشی در گروه الف به مراتب بیشتر از گروه ب است. دلیل این مطلب را می‌توان در شدت انرژی وارده به پودر از طرف گلوله‌ها جستجو کرد، به این صورت که گلوله‌های درشت‌تر دارای انرژی برخورد بیشتری می‌باشند.

در آسیای گلوله‌ای ماهواره‌ای، چرخش محفظه‌ها حول محور خود و همچنین چرخش همزمان و در خلاف جهت صفحه نگهدارنده آن‌ها حول محور مرکزی دستگاه سبب ایجاد نیروی گریز از مرکز و ضربه می‌شود که در نتیجه اعمال این نیروها به پودر فرآیند آلیاژسازی مکانیکی انجام می‌شود. بنابراین، افزایش وزن گلوله باعث ازدیاد نیروهای وارده به پودر گردیده و لذا استفاده از گلوله‌های با قطر بیشتر، انرژی زیاد تری به پودر وارد می‌کند. به طوری که افزایش کرنش شبکه در مدت زمان ۶۰ ساعت آسیاکاری در گروه الف، دو برابر افزایش کرنش شبکه در گروه ب می‌باشد.

بین شعاع اتمی مس و اکسیژن در مقایسه با شعاع اتمی مس و نیکل، پارامتر شبکه مس به طور قابل توجهی کاهش یابد.

### نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

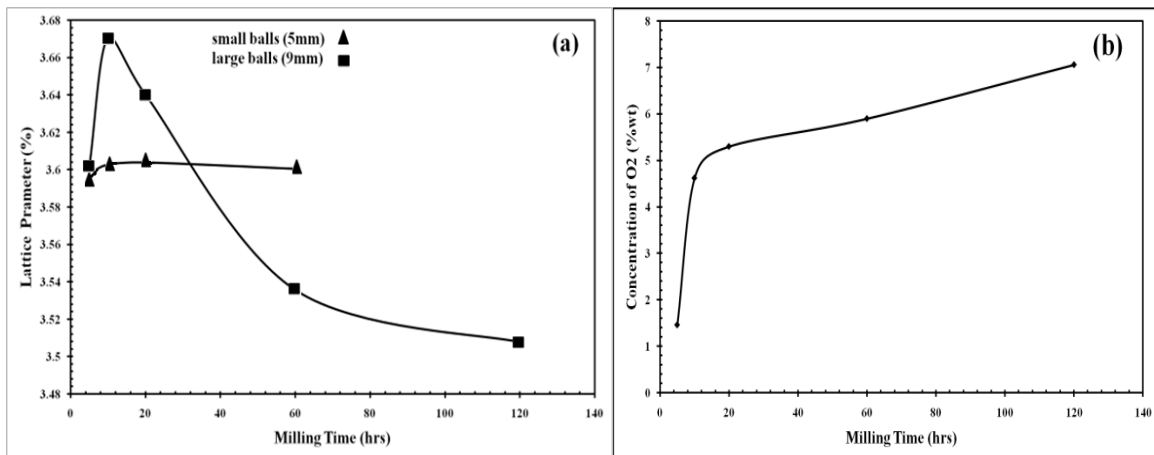
شکل ۴ مورفولوژی پودر باقی مانده از عملیات آسیاکاری در زمان‌های مختلف آسیا با استفاده از گلوله‌های ۹ mm را نشان می‌دهد. در ابتدای عملیات آسیاکاری به علت نرم بودن عنصر مس، پودر ساختار لایه‌ای پیدا کرده است. با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۰ ساعت، به دلیل پدیده شکست ساختار لایه‌ای شکسته و به ذرات کوچک‌تری تبدیل می‌شود و با ادامه عملیات آسیاکاری تا ۲۰ ساعت به دلیل پدیده کار سختی اندازه ذرات کاهش قابل توجهی می‌یابد. با این حال، هنوز تعادلی بین پدیده‌های جوش سرد و شکست رخ نداده است. هنگامی که مدت زمان آسیاکاری به ۶۰ h می‌رسد، تشکیل محلول جامد Ni-Cu تکمیل می‌گردد. در این مرحله، به علت غلبه مجدد پدیده جوش سرد بر شکست، ذرات کوچک به بزرگ تبدیل شده و اندازه ذرات اندکی افزایش می‌یابد. در واقع، مورفولوژی پودرها به مراحل میانی و پایانی عملیات آسیاکاری بستگی دارد [۹، ۳۵]. در صورتی که فرآیند آسیاکاری تا ۱۲۰ h ادامه یابد، با توجه به انرژی بالای وارده بر پودر مجدداً شکست ذرات رخ داده و اندازه آن‌ها کاهش محسوس می‌یابد. به عبارت دیگر، افزایش بیش از حد انرژی وارده به پودر منجر به تلاشی شدن ذرات پودر و افزایش سطح آزاد آن می‌گردد.

در شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های گروه ب ارائه شده است. با توجه به این تصاویر ملاحظه می‌گردد که در زمان ۵ ساعت ورقه‌های پهن شده پودر ایجاد گردیده و سپس در زمان ۱۰ ساعت پودر از حالت ورقه‌ای خارج شده و به صورت لایه لایه و مجتمع درآمده است که این حالت با افزایش زمان آسیاکاری تغییری نکرده است. در صورتی که این حالت پایدار در مورد گلوله‌های ۹ mm تنها در زمان ۱۰ ساعت قابل مشاهده است (شکل ۴).

ذرات نیکل از گلوله جدا و وارد پودر مس شده و انحلال اتم‌های نیکل در شبکه کریستالی مس رخ می‌دهد و به خاطر کم‌تر بودن شعاع اتمی نیکل در مقابل مس، پارامتر شبکه اندکی کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، با افزایش شدت آسیاکاری، عیوب کریستالی از جمله جاهای خالی اتمی، نابجایی‌ها، مرزهای دانه و غیره افزایش یافته که این خود عاملی جهت افزایش نفوذ نیکل و در نتیجه کاهش پارامتر شبکه تلقی می‌گردد [۹، ۳۹]. دوم، احتمال دیگری که می‌تواند عامل کاهش پارامتر شبکه مس باشد به اکسیژن موجود در پودر حین فرآیند آسیاکاری مربوط می‌باشد، به این صورت که هر چند کل عملیات آسیاکاری تحت اتمسفر آرگون انجام شده است؛ اما نفوذ اکسیژن در حین فرآیند آسیاکاری اجتناب ناپذیر است و اکسیژن موجود در پودر به طور دائم با افزایش مدت زمان آسیاکاری، افزایش می‌یابد (شکل ۳ (b) [۹]. در زمان‌های اولیه آسیاکاری، هنگامی که درصد اتم‌های اکسیژن در شبکه اتمی مس اندک است، پارامتر شبکه مس با توجه به دلایل احتمالی ذکر شده به آرامی افزایش و سپس با افزایش درصد اکسیژن، به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد.

شکل ۳ (b) بر اساس نتایج حاصل از میکروآنالیز پروب الکترونی EPMA تغییرات غلظت اکسیژن بر حسب مدت زمان آسیاکاری را نشان می‌دهد. نظر به حضور اکسیژن در پودر، ممکن است سازوکار انحلال اتم‌های اکسیژن بعد از اشباع شبکه کریستالی مس تغییر کند که این پدیده توسط محققان پیشین بیان شده است [۹]. در واقع، می‌توان استنباط کرد که در ابتدا مقدار کمی از اتم‌های اکسیژن در فضای خالی شبکه کریستالی مس به صورت بین نشین قرار می‌گیرند. در ادامه، پس از اشباع فضاهای خالی بین اتم‌های مس، مکانیسم جانشینی اتم‌های اکسیژن در شبکه کریستالی مس آغاز می‌گردد. به دلیل اختلاف محسوس شعاع اتمی اکسیژن در مقایسه با مس و نیکل و فاصله‌های نفوذی کم بین اتم‌ها در حین فرآیند آسیاکاری و در نتیجه نفوذ راحت‌تر اتم‌ها در ساختار کریستالی یکدیگر، پارامتر شبکه مس به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین بعد از ۱۰ ساعت آسیاکاری می‌توان انتظار داشت که به علت پدیده انحلال و جانشینی اتم‌های اکسیژن در شبکه مس و اختلاف





شکل ۳- تغییرات پارامتر شبکه (a) و غلظت اکسیژن برای گروه الف (b) بر حسب مدت زمان آسیابکاری

آسیابکاری استدلالی که برای هر یک از موارد فوق می‌توان داشت عبارتند از:

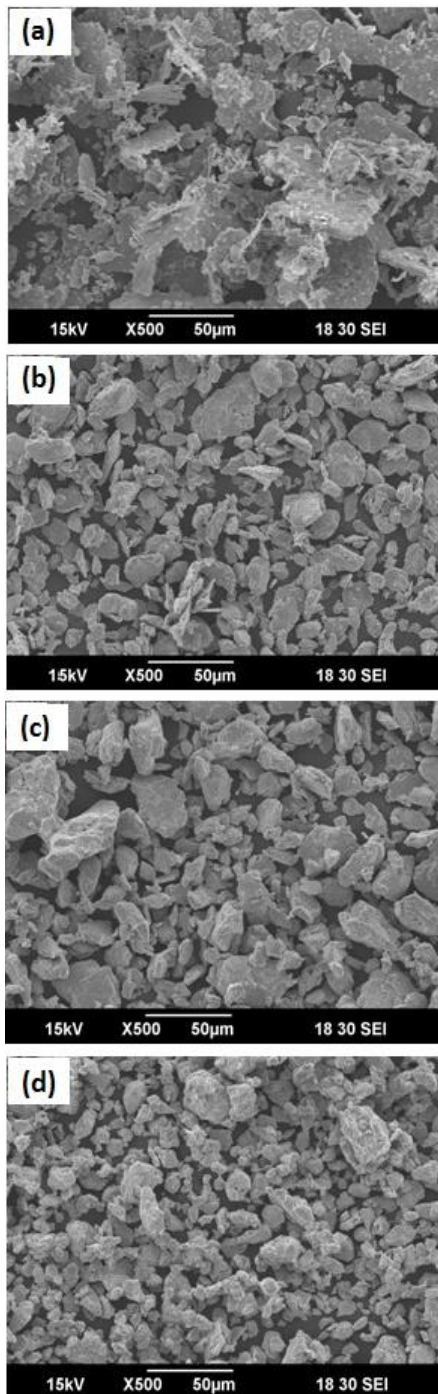
- با افزایش مدت زمان آسیابکاری، به علت افزایش تعداد ضربات برخوردی در سطح گلوله‌ها، مقدار بیش‌تری از ذرات و لایه‌های سطحی گلوله‌ها جدا و وارد پودر می‌گردد.
  - از آنجایی که در گروه الف قطر گلوله‌ها بیش‌تر از گروه ب می‌باشد، بنابراین وزن هر گلوله به تناسب بیش‌تر بوده، لذا در زمان برخورد گلوله انرژی بیش‌تری را دریافت می‌نماید، در نتیجه ذرات و لایه‌های سطحی بیش‌تری از سطح گلوله‌ها جدا و وارد پودر می‌گردد.
  - وجود ذرات درشت و لایه‌ای نیکل در داخل پودر مس به طور قطع نشان دهنده این مطلب است که این ذرات از سطح گلوله نیکلی جدا شده‌اند.
  - در اثر ادامه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی شرایط جهت نفوذ اتمی فراهم گردیده و در نتیجه توزیع عنصری یکنواخت‌تر می‌گردد.
  - به طور قطع رابطه قطر گلوله و انرژی وارده به پودر در این مطلب نقش دارد.
- نهایتاً با توجه به تصاویر شکل ۶ می‌توان مراحل ذیل را در مورد ساز و کار فرآیند استخراج نمود: ۱- جدا شدن لایه‌های نیکل از سطح گلوله، ۲- ورود لایه‌های نیکل به داخل پودر مس، ۳- ریز شدن لایه‌های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ۴- حل شدن آن‌ها در ساختار کریستالی مس و ۵- نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

### نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی EPMA

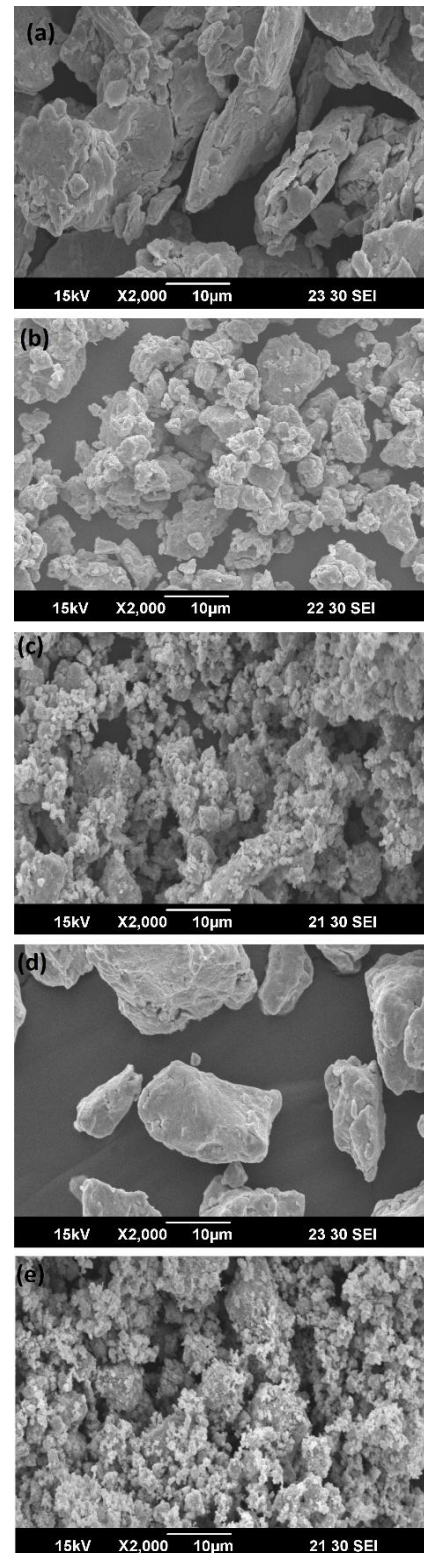
#### بررسی توزیع عنصری در پودرها

در این مقاله، به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر مس و نیکل در یکدیگر از دستگاه میکروآنالیز پروب الکترونی (EPMA) استفاده گردید. تصاویر ارائه شده در شکل‌های ۶ و ۷ توسط دستگاه EPMA تهیه شده و مربوط به توزیع دو عنصر نیکل و مس در حضور گلوله‌های ۹ میلی‌متری (گروه الف، تصاویر شکل ۶) و ۵ میلی‌متری (گروه ب، تصاویر شکل ۷) برای مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیابکاری می‌باشند. لازم به ذکر است که در این تصاویر طیف رنگ بیانگر تغییر غلظت عنصر مربوطه می‌باشد. با توجه به تصاویر شکل ۶ و ۷ مطالب ذیل قابل استنباط می‌باشند:

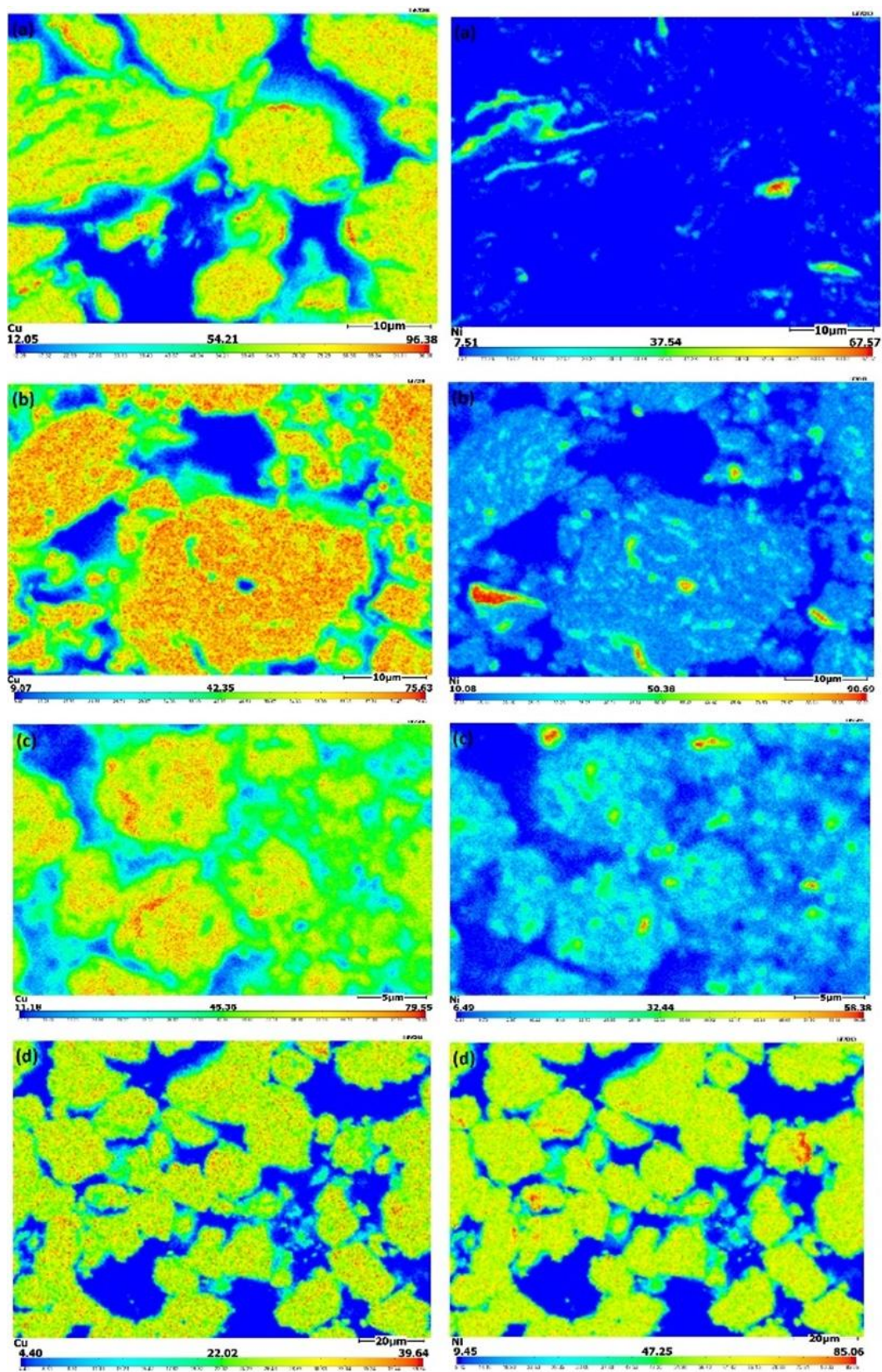
- با افزایش مدت زمان آسیابکاری، غلظت عنصر نیکل در پودر مس برای هر دو گروه نمونه‌ها در حال افزایش است.
- روند افزایش غلظت عنصر نیکل در پودر مس در نمونه‌های گروه الف به مراتب بیش‌تر از گروه ب است.
- ذرات درشت نیکل و بعضاً لایه‌ای شکل در داخل پودر مس در زمان‌های مختلف آسیابکاری قابل رویت است.
- توزیع عنصر نیکل در داخل پودر مس با افزایش مدت زمان آسیابکاری یکنواخت می‌گردد.
- شروع تشکیل محلول جامد در گروه الف در زمان ۵ ساعت آسیابکاری و برای گروه ب در زمان ۲۰ ساعت



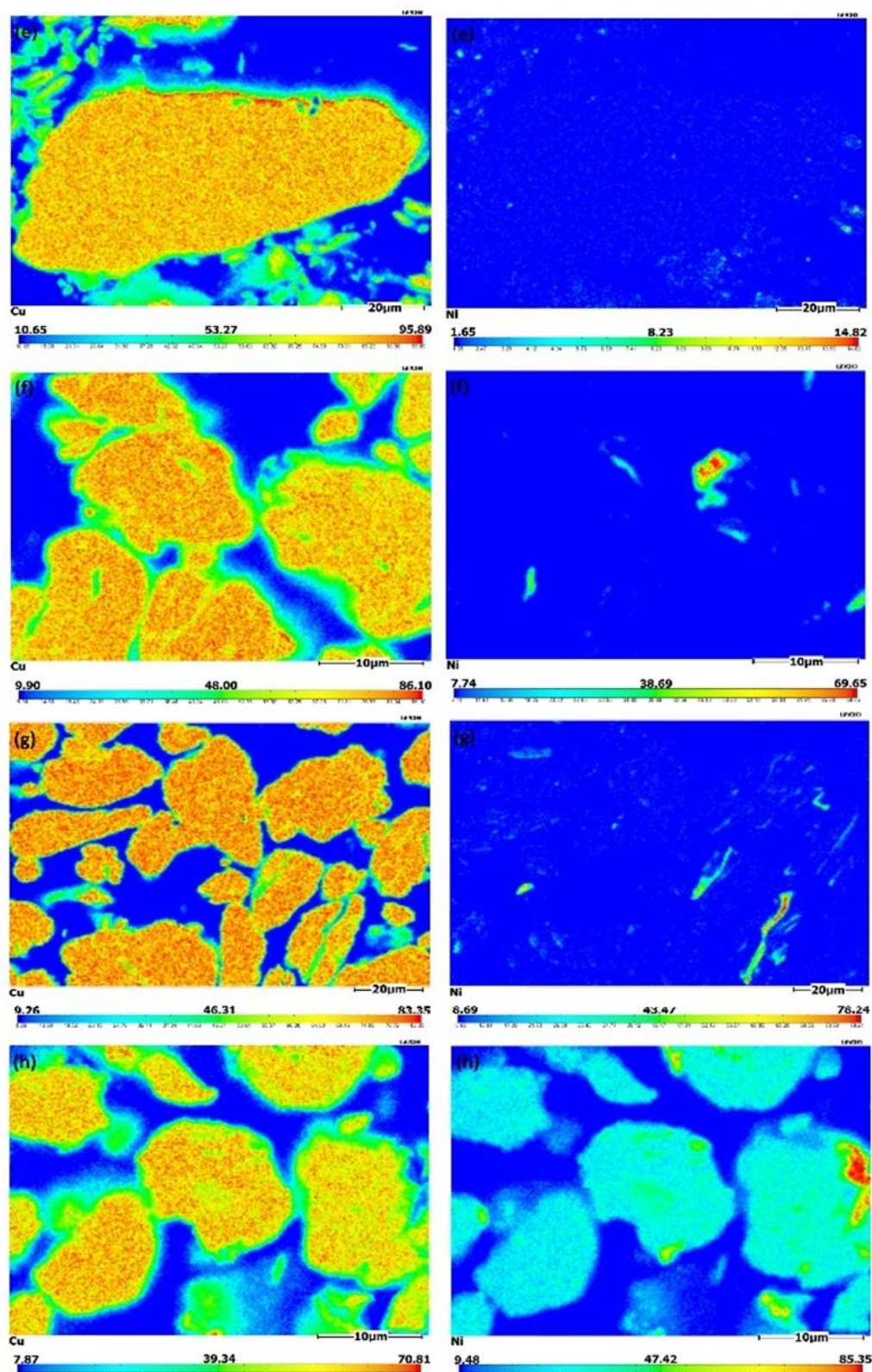
شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب مدت زمان آسیاکاری: (a) ۵ ساعت، (b) ۱۰ ساعت، (c) ۲۰ ساعت و (d) ۶۰ ساعت برای گروه ب



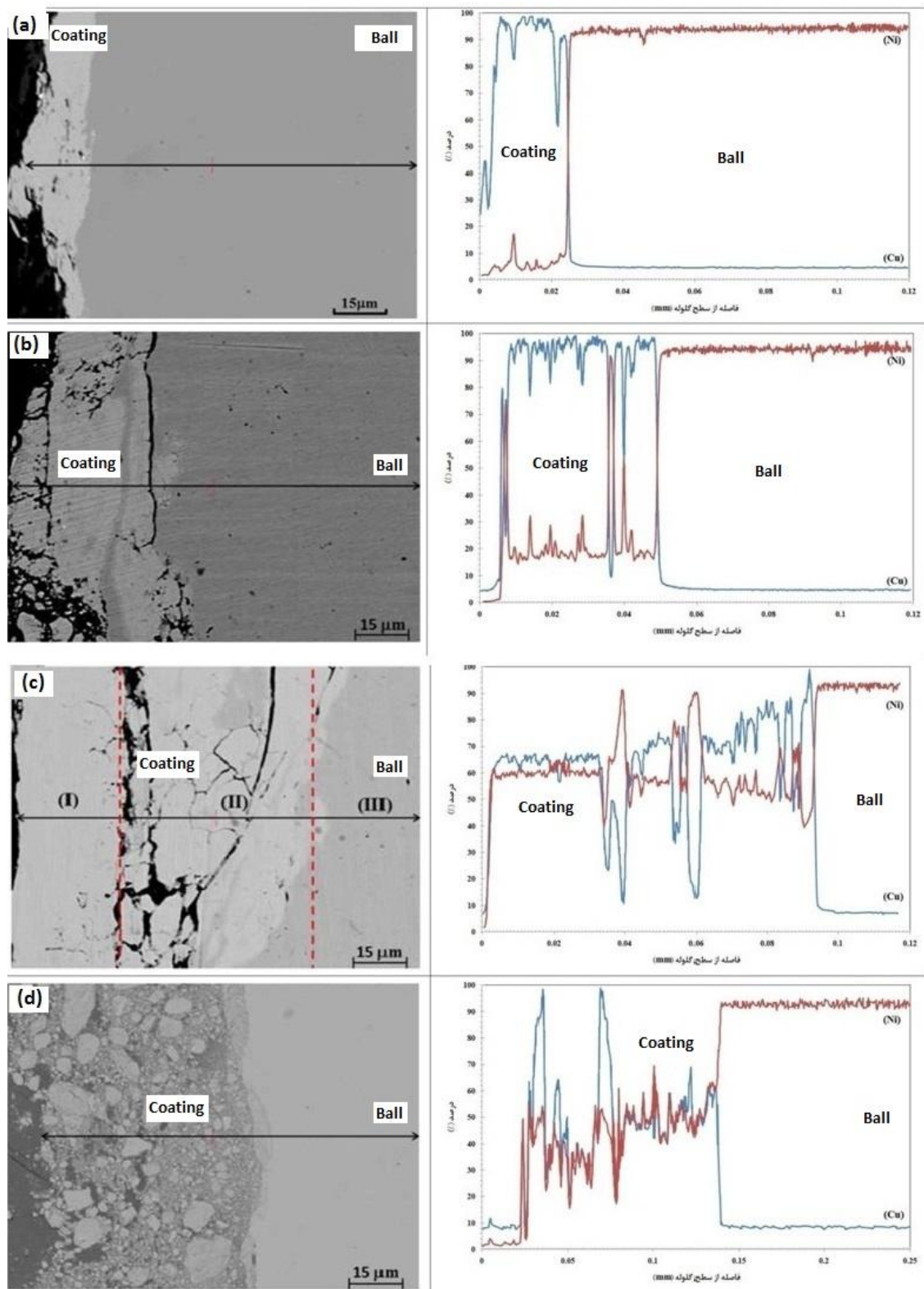
شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مورفولوژی پودرهای آسیا شده بر حسب زمان آسیاکاری a. ۵ ساعت، b. ۱۰ ساعت، c. ۲۰ ساعت، d. ۶۰ ساعت و e. ۱۲۰ ساعت برای گروه الف



شکل ۶- چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل برای گلوله های ۹ میلیمتری (گروه الف) (a) ۵ ساعت، (b) ۱۰ ساعت، (c) ۲۰ ساعت، (d) ۶۰ ساعت (آنالیز دستگاه EPMA)



شکل ۷- چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در گلوله های ۵ میلیمتری (گروه ب) (e) ۵ ساعت، (f) ۱۰ ساعت، (g) ۲۰ ساعت، (h) ۶۰ ساعت (آنالیز دستگاه EPMA)



شکل ۸- تصاویر میکروسکوپی از سطح مقطع برش عرضی گلوله‌ها (تصاویر سمت چپ) و نمودار تغییرات غلظت عناصر نیکل و مس از سطح به سمت مرکز گلوله‌ها (تصاویر سمت راست) برای مدت‌های مختلف آسیابکاری (a) ۵ ساعت، (b) ۱۰ ساعت، (c) ۶۰ ساعت و (d) ۱۲۰ ساعت (مربوط به نمونه‌های گروه الف)

### بررسی سطح مقطع برش عرضی گلوله‌ها

به منظور بررسی و امکان سنجی تشکیل پوشش Ni-Cu و تعیین ترکیب شیمیایی لایه پوشش ایجاد شده بر سطح گلوله‌های نیکلی از دستگاه EPMA استفاده گردید. نتایج اسکن خطی و تصاویر میکروسکوپی به دست آمده از دستگاه EPMA در شکل ۸ ارائه گردیده است. با توجه به نتایج حاصله ملاحظه می‌گردد که در زمان ۵ ساعت پوشش تشکیل شده تنها حاوی مس بوده، که با افزایش زمان تا ۱۰ ساعت علاوه بر افزایش ضخامت پوشش، غلظت نیکل در آن نیز افزایش یافته است. با افزایش زمان آسیابکاری تا حدود ۶۰ ساعت غلظت نیکل در پوشش تقریباً برابر با غلظت مس گردیده و پوشش به حداکثر ضخامت خود (حدود ۶۰ میکرومتر) رسیده و نهایتاً در زمان ۱۲۰ ساعت پوشش ایجاد شده متلاشی گردیده است.

نکته قابل توجه اینکه، در نمونه ۶۰ ساعت (شکل ۸c)، می‌توان تغییرات غلظت عناصر نیکل و مس را به سه قسمت تقسیم نمود: (۱) منطقه مربوط به گلوله (منطقه III) و دو منطقه دیگر مربوط به پوشش که عبارتند از: (۲) منطقه I که حاوی پوشش محلول جامد با توزیع یکنواخت و همگن عناصر نیکل و مس در یکدیگر، و (۳) منطقه II که حاوی پوشش غیر یکنواخت و ناهمگن نیکل و مس می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آنالیزهای XRD، SEM و EPMA و تحلیل‌های ارائه شده در متن، می‌توان موارد ذیل را استنباط نمود:

۱. تشکیل محلول جامد Ni-Cu از طریق سیستم پودر مس و گلوله نیکلی، که نشان دهنده جدایش ذرات نیکل از سطح گلوله‌ها و ورود آن به داخل پودر مس می‌باشد.
۲. شروع تشکیل محلول جامد Ni-Cu بعد از ۵ ساعت آسیابکاری برای گروه الف و بعد از ۲۰ ساعت آسیابکاری برای گروه ب.
۳. تاخیر در تشکیل محلول جامد به علت زمان بر بودن تامین نیکل از سطح گلوله‌ها و در نتیجه تکمیل تشکیل محلول جامد در زمان ۶۰ ساعت آسیابکاری.
۴. افزایش انحلال نیکل در داخل شبکه کریستالی مس با افزایش مدت زمان آسیابکاری.

۵. کاهش اندازه دانه در مدت زمان ۲۰ ساعت آسیابکاری برای گروه الف، ۲ برابر کاهش اندازه دانه برای گروه ب می‌باشد.

۶. افزایش کرنش شبکه در مدت زمان ۶۰ ساعت آسیابکاری در گروه الف، ۲ برابر افزایش کرنش شبکه در گروه ب می‌باشد.

۷. تغییرات پارامتر شبکه می‌تواند ناشی از سه عامل کلیدی باشد: ۱. افزایش عیوب کریستالی، ۲. افزایش غلظت اکسیژن محلول در شبکه کریستالی (به صورت بین نشین و جانشین)، ۳. ورود اتم‌های نیکل به داخل شبکه کریستالی مس.

۸. خردایش ذرات تحت تاثیر پارامتر قطر گلوله‌ها بوده، به طوری که اندازه ذرات در نمونه‌های گروه ب تغییر محسوسی ملاحظه نمی‌شود.

۹. تشکیل پوشش از جنس محلول جامد Ni-Cu بر سطح گلوله‌های نیکلی.

۱۰. متلاشی شدن پوشش در زمان ۱۲۰ ساعت نشان دهنده عدم استحکام کافی پوشش ایجاد شده بر سطح گلوله است. لذا این‌گونه استنباط می‌گردد که روش SMC روش مناسبی جهت پوشش دهی نمی‌تواند تلقی گردد.

۱۱. با توجه به ورود ذرات نیکل از سطح گلوله به داخل پودر می‌توان این‌گونه استنباط نمود که پوشش ایجاد شده بر سطح گلوله‌ها از استحکام کافی برخوردار نیستند. البته قطعاً استحکام پوشش به جنس گلوله و پودر وابسته است.

۱۲. از انطباق و کنار هم قرار دادن نتایج آنالیزهای مختلف (SEM، XRD و EPMA) برای هر یک از نمونه‌ها، استنباط می‌گردد که تشکیل محلول جامد برای نمونه‌های با اندازه دانه کم‌تر از ۶۰ نانومتر اتفاق افتاده است (برای گروه الف بعد از ۵ ساعت آسیابکاری و برای گروه ب بعد از ۲۰ ساعت آسیابکاری).

۱۳. مراحل ۵ گانه مکانیزم تشکیل محلول جامد در سیستم پودر مس-گلوله نیکل عبارتند از: ۱- جدا شدن لایه‌های نیکل از سطح گلوله، ۲- ورود لایه‌های نیکل به داخل پودر مس، ۳- ریز شدن لایه‌های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ۴- حل شدن آن‌ها در ساختار کریستالی مس و ۵- نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.

### تشکر و قدردانی

نویسنده از مسئولین آزمایشگاه مرکزی دانشگاه Kumamoto ژاپن به خاطر حمایت بی دریغشان در انجام آنالیزهای مربوط به این تحقیق نهایت سپاسگذاری را دارد. milling," Progress in Materials Science, vol. 49, pp. 537-560, 2004.

9-M. S. El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials: William Andrew, 2001.

10-J. S. Benjamin, "Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying," Metallurgical and Materials Transactions B, vol. 1, pp. 2943-2951, 1970.

11-C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," Progress in Materials Science, vol. 46, pp. 1-184, 2001.

12-Z. Luo and Z.Q. Li, "A W-In solid solution synthesized by mechanical alloying", Materials Science and Engineering A, vol. 459, pp. 47-51, 2007.

13-D. Morris and M. Morris, "Antiphase domain boundaries and their importance for dislocation behaviour in Ni<sub>3</sub>Al based alloys," Philosophical Magazine A, vol. 61, pp. 469-491, 1990.

14-L. Fritzemeier, "High strength, high conductivity composites," Nanostructured Materials, vol. 1, pp. 257-262, 1992.

15-J. W. T. Heemskerk, Y. Noat, D. J. Bakker, J. M. Van Ruitenbeek, B. J. Thijsse, and P. Klaver, "Current-induced transition in atomic-sized contacts of metallic alloys," Physical Review B, vol. 67, p. 115416, 2003.

16-L. Takacs and A. Revesz, "Preparation of Coatings by Mechanical Alloying". Chemistry for Sustainable

### References:

1-P. Gilman and J. Benjamin, "Mechanical alloying," Annual review of materials science, vol. 13, pp. 279-300, 1983.

2-I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, and K. Hokamoto, "Evaluation of Nanostructured coating layers formed on Ni balls during mechanical alloying of Cu powder," Applied Surface Science, vol. 257, pp. 2830-2837, 2011.

3-I. Farahbakhsh, A. Zakeri, P. Manikandan, and K. Hokamoto, "Structural Evolution of the Cu-Ni Solid Solution Formed by Ball Mechanical Alloying Treatment (BMAT)," in Materials Science Forum, 2011, pp. 279-284.

4-G. Schaffer and P. McCormick, "Combustion synthesis by mechanical alloying," Scripta metallurgica, vol. 23, pp. 835-838, 1989.

5-M. Abdelaoui and E. Gaffet, "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill," Acta Metall. Mater, vol. 43, pp. 1087-1098, 1995.

6-R. Hamzaoui, O. Elkedim, and E. Gaffet, "Milling conditions effect on structure and magnetic properties of mechanically alloyed Fe-10% Ni and Fe-20% Ni alloys," Materials Science and Engineering: A, vol. 381, pp. 363-371, 2004.

7-C. Suryanarayana, Non-equilibrium processing of materials vol. 2: Pergamon, 1999.

8-D. Zhang, "Processing of advanced materials using high-energy mechanical

- Development, vol.15, pp. 231-235, 2007.
- 17-S. Romankov, S. V. Komarov, E. Vdovichenko, Y. Hayasaka, N. Hayashi, S. D. Kaloshkin, and E. Kasai, "Fabrication of TiN coatings using mechanical milling techniques," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 27, pp. 492-497, 2009.
- 18-A. R. Torosyan, J. R. Tuck, A. M. Korsunsky, and S. A. agdasaryan, "A new mechanochemical method for metal coating," *Materials Science Forum*, vol. 386, pp. 251-256, 2002.
- 19-G. Gupta, K. Mondal, and R. Balasubramaniam, "In situ nanocrystalline Fe Si coating by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, pp. 118-122, 2009.
- 20-J. R. Weertman, *Mechanical behavior of nanocrystalline metals*: Noyes Publications: Norwich, NY, 2002.
- 21-K. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys," *Acta Materialia*, vol. 51, pp. 5743-5774, 2003.
- 22-M. A. Meyers, A. Mishra, and D. J. Benson, "Mechanical properties of nanocrystalline materials," *Progress in Materials Science*, vol. 51, pp. 427-556, 2006.
- 23-W. M. Kuschke, R. M. Keller, P. Grahle, R. Mason, and E. Arzt, "Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 86, pp. 804-813, 1995.
- 24-H. Kaffash, A. Shokuhfar, H. R. Rezaie, E. Mostaed, and A. Mostaed, "Effects of Milling Time and Impact Force on the Mutual Diffusion of Cu and Fe during Synthesis of Nanostructured Fe-50% Cu Alloy via Mechanical Alloying Process," in *Defect and Diffusion Forum*, 2010, pp. 1262-1266.
- ۲۵- ا. شیرانی، ع. شکوه فر و م. عنایتی، "اثر آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بر تغییر فاز مخلوط پودرهای Cr-Al-Ni"، نشریه مواد نوین، سال ۱ شماره ۱، ص ۳۱-۴۰، مهر ۱۳۸۹.
- 26-C. Suryanarayana and M. G. Norton, "X-ray diffraction: a practical approach," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 4, pp. 513-515, 1998.
- 27-S. Pabi, J. Joardar, I. Manna, and B. Murty, "Nanocrystalline phases in Cu-Ni, Cu-Zn and Ni-Al systems by mechanical alloying," *Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 149-152, 1997.
- 28-R. J. D. Tilley, *Crystals and crystal structures*: Wiley, 2006.
- 29-O. Lemine, "Microstructural characterisation of nanoparticles using, XRD line profiles analysis, FE-SEM and FT-IR," *Superlattices and Microstructures*, vol. 45, pp. 576-582, 2009.
- 30-V. Glibin, B. Kuznetsov, and T. Vorobyova, "Investigation of the thermodynamic properties of CuNi alloys obtained by electrodeposition or by casting," *Journal of alloys and compounds*, vol. 386, pp. 139-143, 2005.
- 31-M. Enayati, Z. Sadeghian, M. Salehi, and A. Saidi, "The effect of milling parameters on the synthesis of Ni<sub>3</sub>Al intermetallic compound by mechanical alloying," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 375, pp. 809-811, 2004.
- 32-S. Benhaddad, S. Bhan, and A. Rahmat, "Effect of ball milling time on Ti-Al and Ni-



- Al powder mixtures," *Journal of materials science letters*, vol. 16, pp. 855-857, 1997.
- 33-T. Nieh, J. Wadsworth, T. Mukai, and C. Liu, "Superplastic behavior of a Zr-10Al-5Ti-17.9 Cu-14.6 Ni metallic glass in the supercooled liquid region," *Scripta materialia*, vol. 40, 1999.
- 34-J. Shackelford and W. Alexander, "Electrical properties of materials," ed: *Materials Science and Engineering Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- 35-C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling* vol. 180: CRC, 2004.
- 36-J. Eckert, J. Holzer, C. Krill, and W. Johnson, "Mechanically driven alloying and grain size changes in nanocrystalline Fe-Cu powders," *Journal of applied physics*, vol. 73, pp. 2794-2802, 1993.
- 37-L. Lu, M. Lai, and S. Zhang, "Diffusion in mechanical alloying," *Journal of materials processing technology*, vol. 67, pp. 100-104, 1997.
- 38-X. Sauvage, F. Wetscher, and P. Pareige, "Mechanical alloying of Cu and Fe induced by severe plastic deformation of a Cu-Fe composite," *Acta Materialia*, vol. 53, pp. 2127-2135, 2005.
- 39-V. Shabashov, A. Mukoseev, and V. Sagaradze, "Formation of solid solution of carbon in BCC iron by cold deformation," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 307, pp. 91-97, 2001.

