

تحولات ریزساختاری و ترکیبی سیستم نیکل - مس بر حسب سرعت آسیاکاری حین فرآیند پوشش دهی

مکانیکی سطح (SMC)*

ایمان فرح بخش^(۱) علیرضا ذاکری^(۲)

چکیده

در دهه اخیر، عملیات پوشش دهی سطوح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی که در این مقاله "پوشش دهی مکانیکی سطح (Surface Mechanical Coating (SMC))" معرفی شده است، به عنوان روشی نوین و بنیادی مورد توجه برخی از محققین قرار گرفته است. در تحقیق پیش رو، بررسی تاثیر پارامتر سرعت آسیاکاری بر فرآیند پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC) در بازه ۲۰۰ تا ۵۰۰ دور بر دقیقه برای دو مدت زمان ۲۰ و ۶۰ ساعت آسیاکاری مدنظر واقع شده است. از آنجایی که افزایش سرعت آسیاکاری منجر به افزایش انرژی وارد شده به پودر و همچنین افزایش دمای محفظه می گردد، لذا تغییرات ریزساختاری و ترکیبی در پودر و پوشش اجتناب ناپذیر است. بدین منظور جهت بررسی های ساختاری و ترکیبی از آنالیز پراش اشعه ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی و میکرو آنالیزر پروب الکترونی استفاده گردید. لازم به ذکر است که، به منظور انجام عملیات پوشش دهی، از پودر مس به همراه گلوله نیکل استفاده گردید و بررسی ها از چهار منظر مختلف مورد توجه قرار گرفت؛ سطح خارجی پودر و گلوله و سطح مقطع برشی پودر و گلوله. نتایج نشان داد که تکمیل تشکیل محلول جامد Cu-Ni برای نمونه های با مدت زمان ۲۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه و برای نمونه های با مدت زمان ۶۰ ساعت آسیاکاری، در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه حاصل گردیده است. همچنین مشخص گردید که در نمونه با ۶۰ ساعت آسیاکاری در سرعت ۴۰۰ دور بر دقیقه ضخیم ترین پوشش (حدود ۲۲۰ میکرومتر) حاصل گردیده است. ضمناً مکانیزم تشکیل پوشش حین فرآیند SMC با توجه به بررسی های میکروسکوپی استخراج گردید.

واژه های کلیدی پوشش دهی مکانیکی سطح، سرعت آلیاژسازی مکانیکی، محلول جامد مس-نیکل، گلوله نیکلی، نفوذ مکانیکی.

Microstructural and Compositional Evolution of Ni-Cu Solid Solution versus Mechanical Alloying Speed during Surface Mechanical Coating (SMC)

I. Farahbakhsh

A. Zakeri

Abstract

Recently, surface coating process by mechanical alloying method was considered as a new and fundamental method. The method in this paper was introduced as "surface mechanical coating (SMC)". In this research, effect of speed milling parameters on mechanical surface coating process in the range of 200 to 500 rpm for both 20 and 60 hour milling time was considered. Since the milling speed leads to increased energy and higher chamber temperature, then microstructural and compositional changes in the powder and coating are inevitable. X-ray diffraction, electron probe micro analyzer and scanning electron microscope were used to study the structure and composition properties. It should be mentioned that in this research copper powder and nickel ball were used as initial materials. The results showed that the completed formation of Cu-Ni solid solution was acquired after 20 hours of milling at 400 rpm and 60 hours of milling at 300 rpm. It was found that the thickest coating layer of about 220 μm was obtained after 60 hours of milling at 400 rpm. The solid solution formation mechanism during SMC process was extracted according to microscopic examination.

Key Words Surface Mechanical Coating (SMC), Speed of Mechanical Alloying, Cu-Ni Solid Solution, Ni Ball, Mechanical Diffusion.

* نسخه نخست مقاله در تاریخ ۹۳/۹/۱۲ و نسخه پایانی آن در تاریخ ۹۴/۱/۲۶ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشیار، گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران.

Email: ifarahbakhsh@gmail.com

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

مقدمه

در اغلب صنایع خرابی مواد مهندسی، مشکلات و هزینه‌های مالی فراوانی را تحمیل می‌نمایند. اصلاح ساختار و خواص سطح و تولید آلیاژهای جدید می‌تواند در حل این معضل اساسی نقش مهمی داشته باشند. امروزه، مواد با ساختار نانویی به دلیل بهبود کیفیت و ارتقا خواص فیزیکی و شیمیایی مواد نظیر استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و اکسید شدن در دما و فشارهای بالا، هدایت الکتریکی و غیره مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته است [۱،۲]. حال اگر این مواد با ساختار نانوکریستال در سطح ایجاد گردند باعث بهبود خواص سطحی می‌گردند. روش‌های متعددی جهت ایجاد سطوح نانوکریستال وجود دارد که برخی از آنها عبارتند از: تغییر شکل شدید پلاستیکی، رسوب‌گذاری الکتریکی، روش‌های شیمیایی و آلیاژسازی مکانیکی [۳،۴]. اخیراً پوشش دهی سطح با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی جذاب، جهت تولید پوشش‌های آلیاژی همگن و یکنواخت در فاز جامد در دمای اتاق با ساختار نانویی، مورد توجه قرار گرفته است [۵،۶]. در طول این فرآیند، برخوردهای متوالی گلوله‌ها با پودر و سطح نمونه موجب جوش سرد، شکست و جوش سرد مجدد ذرات پودر به یکدیگر و به سطح نمونه می‌شود؛ به عبارت دیگر، نیروی برخورد گلوله‌ها در یک آسیای پر انرژی منجر به ایجاد پوشش‌های با ساختار نانوکریستالی می‌گردد.

خصوصیات مس باعث شده تا این فلز کاربردهای متنوعی در صنایع وابسته به علم مواد و مهندسی متالورژی داشته باشد [۷]. اما می‌توان با فرآیند آلیاژسازی ترکیبات مفیدی ایجاد کرد که از نظر خواص باعث بهبود مس گردد. آلیاژ Cu-Ni علاوه بر اصلاح و بهبود برخی از خواص مس، باعث افزایش کاربرد مس در صنایع مختلف می‌گردد. با توجه به حساسیت کم

آن در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار عالی و ساخت آسان، این آلیاژ در کشتی سازی و لوله آب دریا [۸] و همچنین برای ساخت پمپ، سوپاپ‌ها و برخی از اجزای مبدل‌های حرارتی، در تماس با محصولات اسیدی، مواد و مشتقات آلی نفتی استفاده می‌شود [۹]. عمدتاً روش‌های مورد استفاده جهت سنتز آلیاژ Cu-Ni عبارتند از: روش‌های الکتروشیمیایی [۱۰]، روش‌های احیاء فاز مایع [۱۱]، استحصال از مخلوط اکسیدها و تکنیک‌های احیاء [۹] و روش‌های فیزیکی [۱۲].

بت و همکاران [۱۳] نشان دادند که آلیاژسازی مکانیکی بر روی سیستم Cu-Ni منجر به تغییرات اندازه ذرات و در نتیجه تغییر در دمای کوری این ترکیب می‌گردد. دوریوالت و همکاران [۱۴] دریافتند که خواص نانو ساختارها با عیوب موجود در آنها بسیار به هم مرتبط می‌باشد، همچنین آنها توانستند با استفاده از روش آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni به اندازه کریستالیت در حدود کمتر از ۵۰ نانومتر دست یابند. گروپاز و همکاران [۱۵،۱۶] یافتند که ۷۰٪ کریستالیت‌های سیستم Cu-20%Ni پس از ۱۰۰، ۲۴۰ و ۲۲ ساعت آسیاکاری به ترتیب دارای اندازه کمتر از ۳۵، ۱۶ و ۱۶ نانومتر خواهند داشت. آنها مکانیزم غالب تغییر شکل ذرات را در این سیستم دوتایی، لغزش عنوان کردند، در حالی قبلاً هلسترن [۱۷] این مکانیزم را ناشی از فرآیندهای برشی اعلام کرده بود. کریمیگی و همکاران [۱۸] نشان دادند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای سیستم Cu-Ni اندازه کریستالیت‌ها در زمان‌های اولیه آسیاکاری به شدت کاهش می‌یابند، به این سبب سرعت نفوذ اتمی این دو عنصر در شبکه کریستالی یکدیگر از همان ابتدا آغاز می‌گردد. در حالی که کرنش شبکه به طور پیوسته افزایش می‌یابد. همچنین آنها دریافتند که حین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در سیستم Cu-Ni، تغییرات ساختاری و

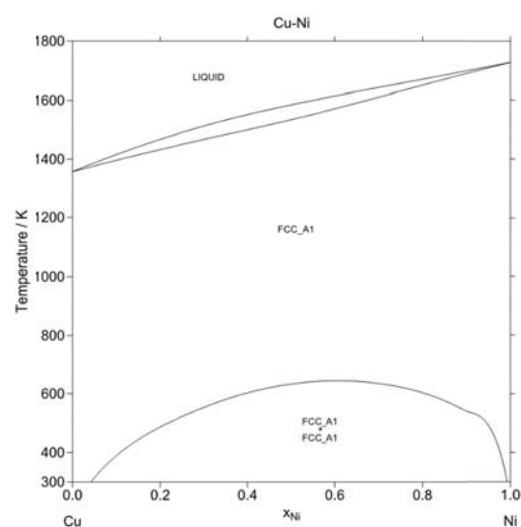
روش آزمایش آماده سازی نمونه

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 میلی‌لیتر انجام شد. ۱۵ عدد گلوله نیکلی با خلوص ۹۹/۹۵٪ و قطر ۹ میلی‌متر 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 نگردید. در حین عملیات آسیاکاری ذرات نیکل در اثر پدیده ی شکست از سطح گلوله های 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 و 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 دستگاہ glove box و در حضور اتمسفر آرگون (با خلوص ۹۹/۹۹٪) شارژ شده و اتمسفر آرگون در درون محفظه توسط واشر اورینگ 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 سرعت‌های ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه، در مدت زمان‌های ۲۰ و ۶۰ ساعت، و با نسبت وزنی گلوله به پودر معادل ۳۰:۱ در نظر گرفته شد. شرایط و پارامترهای مورد بررسی در این آزمایش در جدول (۱) آورده شده است. در انتها بعد از اتمام هر مرحله عملیات آسیاکاری درپوش محفظه در درون گلاو باکس (glove box) در حضور گاز آرگون باز شده و گلوله‌ها و پودر باقیمانده جهت انجام آنالیزهای بعدی از

تغییرات پارامتر شبکه برای فازهای غنی از نیکل به مراتب شدیدتر از فازهای غنی از مس می‌باشد.

در این تحقیق به چند دلیل از سیستم نیکل-مس استفاده گردیده است:

- همانطور که پیشتر ذکر شد، به دلیل کاربردهای گسترده صنعتی که این سیستم دارد.
- امکان انحلال کامل در گستره‌ی تمام ترکیبات شیمیایی دو عنصر قراهم است (شکل ۱)،
- هزینه‌های تولیدش جهت کاربردهای صنعتی به مراتب کمتر از تولید ترکیبات دیگری شامل عناصر کبالت، تنگستن و مولیبدن و غیره می‌باشد. هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر سرعت آسیاکاری بر نفوذ دو جانبه نیکل و مس در حین فرآیند پوشش دهی مکانیکی سطح (SMC) می‌باشد. بدین منظور ذرات پودر مس توسط گلوله‌های نیکلی در سرعت‌های مختلف آسیاکاری، مخلوط شده و تغییرات ساختاری و ترکیبی آن از سه منظر، ۱. پوشش، ۲. پودر و ۳. سطح گلوله با استفاده از روش آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس و میکروسکوپ الکترون روبشی و همچنین میکروآنالیزور پروب الکترونی مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است.



شکل ۱ دیاگرام فازی مس-نیکل [۱۹]

آن خارج شدند.

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

عبارت اول در سمت راست این رابطه مربوط به اندازه دانه است که مستقل از زاویه پراش می باشد و عبارت دوم آن میکرو کرنش موجود در شبکه را نشان می دهد که به زاویه پراش وابسته است. λ طول موج اشعه ایکس بکار رفته (بر حسب نانومتر)، K ثابت شرر که به شکل کریستالیت و اندیس صفحه پراش بستگی دارد و در بازه $0/87$ تا 1 قرار می گیرد و معمولاً $0/9$ در نظر گرفته می شود. پارامتر A یک ضریب ثابت است و به تابعی که برای تطابق با داده های تجربی پراش استفاده شده وابسته است. پارامتر d اندازه کریستالیت (بر حسب نانومتر) و θ زاویه براگ (بر حسب درجه) می باشد. ϵ بیشترین مقدار کرنش موجود در میکروساختار ماده و β پهن شدگی ناشی از کرنش و اندازه دانه (بر حسب رادیان) است که بر اساس تابع گوسی طبق معادله زیر محاسبه می شود [26-29]:

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

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

روش کوهن: برای محاسبه پارامتر شبکه با کمترین خطا می توان از روش کوهن که حاصل حل دو معادله زیر است، استفاده نمود.

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

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

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.

محاسبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه. متغیرهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مانند، مدت زمان آسیاکاری، سرعت آسیاکاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و عامل کنترل کننده واکنش، بر روی

جدول ۱ شرایط نمونه های مختلف مورد بررسی

سرعت آسیاکاری (rpm)	مدت زمان (h)	نمونه ها	گروه ها
۲۰۰	۲۰	۱	گروه ۱
۳۰۰	۲۰	۲	
۴۰۰	۲۰	۳	
۵۰۰	۲۰	۴	
۲۰۰	۶۰	۵	گروه ۲
۳۰۰	۶۰	۶	
۴۰۰	۶۰	۷	

تجهیزات آنالیز

نمونه ها توسط دستگاه پراش اشعه ایکس مدل JEOL (JDX8030) با استفاده از تشعشع $CuK\alpha$ (0.15405 nm) با اسکن سریع (8 درجه بر دقیقه) بین زوایای $30-100$ درجه و با اسکن آهسته ($0/2$ درجه بر دقیقه) بین زوایای $5/5-41/5$ درجه آنالیز شدند. همچنین جهت بررسی و تعیین اندازه ی ذرات و مورفولوژی پودر از میکروسکوپ الکترون روبشی مدل JEOL (JSM-5700) با ولتاژ 15 الی 20 کیلوولت و از میکروآنالیزور پروب الکترونی (EPMA-1720 Shimadzu) جهت بررسی توزیع عناصر در محلول جامد استفاده گردید.

روش انجام محاسبات

محاسبه اندازه دانه، کرنش شبکه و پارامتر شبکه. روش ویلیامسون-هال: عموماً از پیک های پراش اشعه ایکس جهت بررسی و تحلیل ساختار مواد نانو کریستال خصوصاً تعیین متوسط اندازه دانه و کرنش شبکه استفاده می شود [23, 24]. به منظور بررسی این خواص روابط متعددی تاکنون ارائه شده است که رابطه ی ویلیامسون-هال از مهمترین آنها می باشد [25].

نتایج و بحث

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس

در شکل (۲) الگوهای پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های گروه ۱ و ۲ در دو حالت اسکن سریع (زوایای ۳۰ تا ۱۰۰ درجه) و اسکن آهسته (زوایای ۴۱/۵ تا ۴۵/۵ درجه) ارائه شده است. همانطور که در این تصویر ملاحظه می‌گردد، در نمونه با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه مقدار ناچیزی نیکل از سطح گلوله جدا و وارد پودر شده است، در نمونه با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه مقدار پیک نیکل رشد کرده است، که می‌توان علت آن را به افزایش انرژی وارد به سطح گلوله و در نتیجه جدایش مقادیر بیشتر لایه‌های نیکل از سطح گلوله ارتباط داد. برای هر دو نمونه ۲۰۰ و ۳۰۰ دور بر دقیقه تشکیل محلول جامد جزئی Ni-Cu مشاهده می‌گردد. همچنین در نمونه با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه شدت پیک اصلی کاهش یافته و پهن تر شده است، که می‌تواند نشان دهنده کاهش اندازه دانه و یا آمورف شدن جزئی باشد. کاهش اندازه دانه خود عامل مطلوبی جهت نفوذ عمیقتر و بیشتر اتم‌های نیکل به داخل ساختار کریستالی مس می‌باشد. برای نمونه‌های ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه، پیک اصلی به سمت زوایای بیشتر شیف‌ت کرده است که می‌تواند نشان‌دهنده انحلال مقادیر بیشتر اتم نیکل در داخل شبکه مس و در نتیجه تشکیل و تکمیل محلول جامد Ni-Cu باشد. در شکل (۲-ج) و (د) نیز الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های گروه ۲ ارائه شده است. با توجه به این دو تصویر ملاحظه می‌گردد که تشکیل محلول جامد کامل Ni-Cu در سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه میسر گردیده است.

در ادامه الگوی پراش مربوط به آنالیز پراش اشعه ایکس از سطح گلوله‌ها نیز جهت بررسی تغییرات ترکیبی و ساختاری پوشش و مقایسه آن با آنالیز پراش اشعه ایکس پودر ارائه شده است (شکل ۳). مقایسه شکل (۲) و شکل (۳) نشان دهنده روند نسبتاً یکسان

ساختار و مورفولوژی پودر نهایی تأثیرگذار هستند [۳۰]. در گذشته، تلاش‌های زیادی برای شبیه‌سازی اقلام مختلف فرآیند آسیاکاری از جمله؛ سرعت گلوله، فرکانس برخورد و انرژی جنبشی انتقالی به پودر در حین عملیات آسیاکاری انجام گرفته است [۳۱-۳۵]. ابدلایی و گافت [۳۱،۳۲] معادله‌هایی برای محاسبه سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی انتقال یافته از گلوله به پودر اثبات کرده‌اند. بر اساس مدل و فرضیه آنها، سرعت برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

$$\|\vec{V}_c\|^2 = (R\Omega)^2 + (r-r_b)^2 \omega^2 \left(1 + \frac{2\omega}{\Omega}\right) \quad (5)$$

و انرژی برخورد از رابطه ذیل بدست می‌آید:

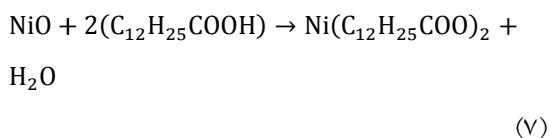
$$E_k = \frac{1}{2} m \|\vec{V}_c\|^2 \quad (6)$$

به طوری که R فاصله بین مرکز دیسک و مرکز محفظه، r شعاع محفظه، r_b شعاع گلوله، Ω سرعت چرخش دیسک، ω سرعت چرخش محفظه و m جرم گلوله می‌باشد [۳۱]. مشخصاً چرخش سریع تر آسیا باعث تحمیل انرژی بیشتر به پودر می‌گردد. لازم به ذکر است که، حرکت چرخشی گلوله‌ها بر روی دیواره داخلی محفظه باعث افزایش دمای محفظه می‌گردد [۳۰]. در جدول (۲) مقادیر سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه برای سرعت‌های مختلف آسیاکاری محاسبه و ارائه شده است.

جدول ۲ مقادیر سرعت برخورد گلوله و انرژی جنبشی هر ضربه در زمان برخورد برحسب سرعت آسیاکاری

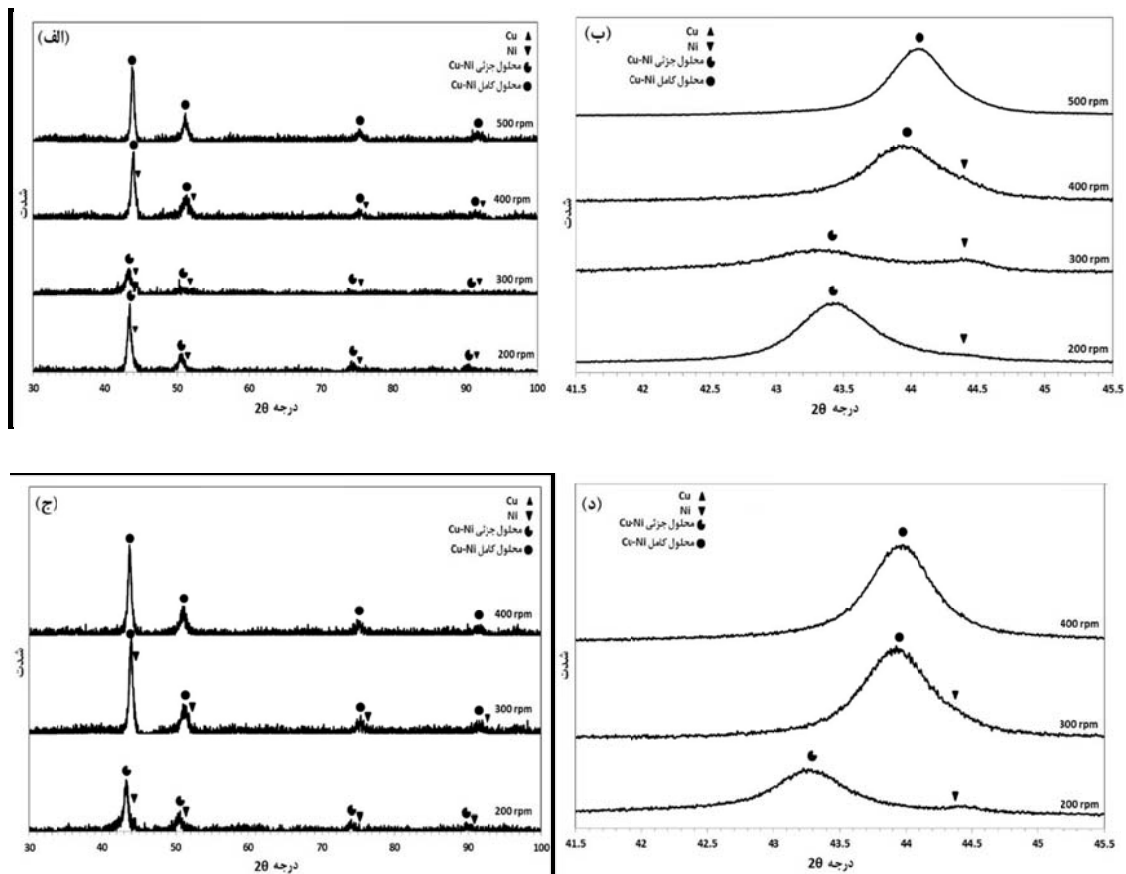
شرایط آسیاکاری (ω/Ω)	سرعت برخورد V_c (m/s)	انرژی جنبشی هر ضربه (J)
۲۰۰/۱۲	۰/۳۶	۰/۳۷
۳۰۰/۱۸	۰/۵۵	۰/۸۴
۴۰۰/۲۴	۰/۷۳	۱/۴۹
۵۰۰/۳۰	۰/۹۱	۲/۳۳

خارج شده باشد. به این صورت که در اثر واکنش بین اسید استتاریک و اکسید نیکل طبق معادله شیمیایی زیر مقداری استتارات نیکل تولید شود:

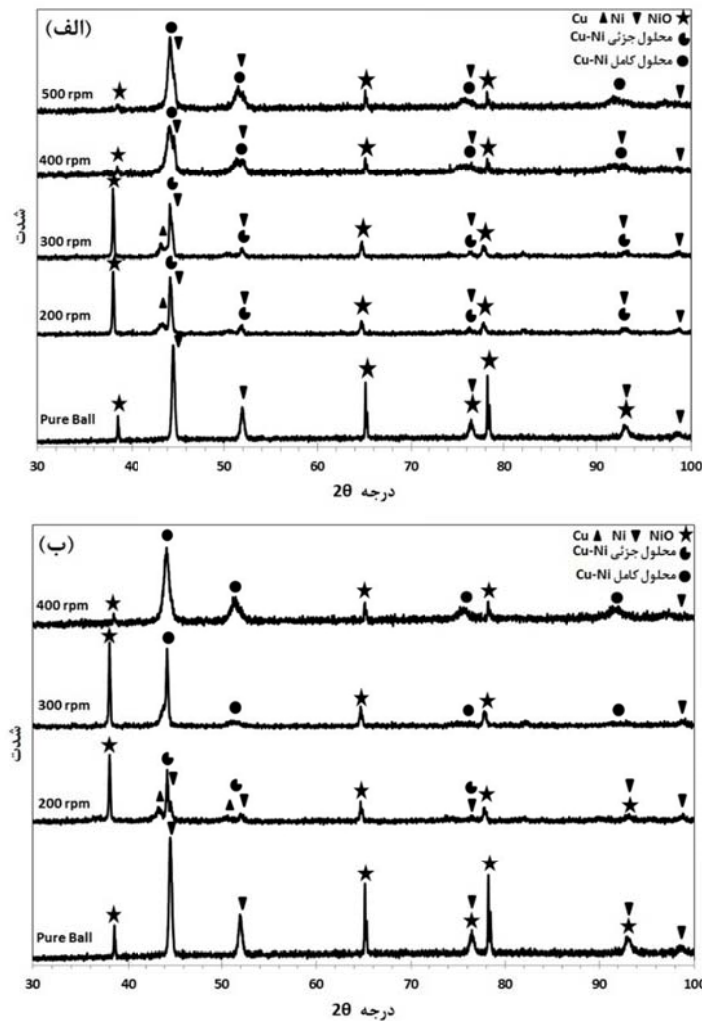


انجام واکنش فوق مستلزم گرفتن یک H^+ از اسید می باشد اسید استتاریک تمایل زیادی برای انجام واکنش فوق ندارد و براحتی H^+ خود را از دست نمی دهد، لذا بایستی واکنش به آرامی و در درجه حرارت بالا صورت گیرد. که این شرایط با توجه به افزایش دما حین فرآیند آسیاکاری قابل دستیابی می باشد.

در هر دو الگوی پراش می باشد. ضمن این که با توجه به این الگوی پراش و محاسبات انجام شده توسط رابطه ویلیامسون- هال ملاحظه می شود که اندازه کریستالیت ها در سطح گلوله به سرعت به سمت ابعاد نانومتری حرکت می کند. در این الگوها پیک مربوط به اکسید نیکل نیز مشاهده می گردد [۳۶]، که مربوط به لایه بسیار نازک (حدود یک میکرومتر) بر روی سطح گلوله های نیکلی می باشد. همانطور که ملاحظه می گردد با افزایش سرعت آسیاکاری این پیک تا حد زیادی حذف گردیده است. با توجه به فرمول شیمیایی اسید استتاریک ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COOH}$) که به عنوان عامل کنترل کننده واکنش مورد استفاده قرار گرفته است، این احتمال وجود دارد که اکسید نیکل توسط اسید استتاریک از حالت اکسیدی



شکل ۲ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به پودرهای باقیمانده در محفظه آسیاکاری بر حسب سرعت آسیاکاری در دو حالت اسکن سریع و آهسته (الف و ب) برای نمونه های گروه ۱ و (ج و د) برای نمونه های گروه ۲



شکل ۳ الگوهای پراش اشعه ایکس مربوط به سطح گلوله برحسب سرعت آسیاکاری (الف) برای نمونه‌های گروه ۱؛ (ب) برای نمونه‌های گروه ۲

آلیاژهای پایه مسی بررسی شده است، که نتایج مطالعات آنها حاکی از آن است که با افزایش مدت زمان و سرعت آسیاکاری، پارامتر اندازه دانه روند کاهشی و پارامتر کرنش شبکه، روند افزایشی دارد. همچنین می‌توان مشاهده کرد که نرخ این تغییرات برحسب مدت زمان برای سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه به مراتب شدیدتر از نرخ تغییرات برای سرعت‌های ۱۰۰ و ۲۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد.

شکل (۴-الف) تغییرات اندازه‌ی دانه بر حسب سرعت آسیاکاری در سرعت‌های مختلف برای گروه ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. همانطور که در بخش ۲-۳-۲ محاسبه شد، با افزایش سرعت آسیاکاری، انرژی وارده

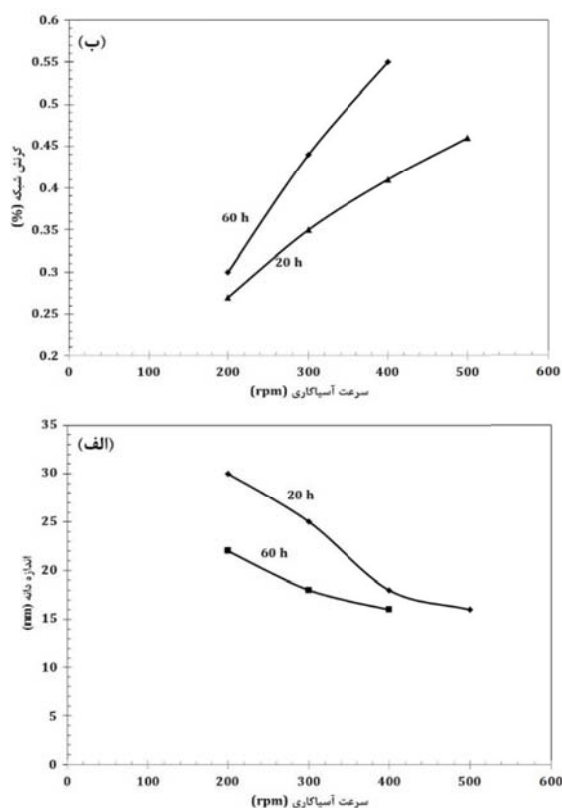
بررسی تغییرات اندازه دانه. در سیستم Cu-Ni تقریباً در کل عملیات آلیاژسازی مکانیکی به خصوص در مراحل نهایی، جوش سرد ذرات فرآیند غالب می‌باشد که به عنوان مکانیزم پیشنهادی توسط هلسترن [۳۷] مطرح شده است. از دیدگاه میکروسکوپی، ساختار لایه لایه ای ایجاد شده توسط فرآیند جوش سرد متشکل از دانه‌های با چیدمان پیچیده نابجایی‌ها می‌باشد که با ادامه عملیات آلیاژسازی مکانیکی، این نوع نقص کریستالی به یک ساختار ریزدانه تبدیل می‌شود. به این صورت که، با تبدیل مرزدانه کم زاویه به مرزدانه زاویه زیاد، دانه‌های اصلی به دانه‌های ریزتر تبدیل می‌شوند [۱۶]. این مطلب توسط کوترش [۳۸] و ژیاو [۳۹] برای

به پودر افزایش یافته، لذا باعث افزایش تعداد نابعجایی‌ها شده و تشکیل مرزهای فرعی و نهایتاً مرزدانه‌های جدید میسر می‌گردد، که نتیجه آن کاهش اندازه دانه می‌باشد. این روند کاهش اندازه دانه برای هر دو گروه نمونه‌ها قابل مشاهده است، با این تفاوت که برای گروه ۲ با نرخ شدیدتری آغاز گردیده است.

نتایج بررسی‌های گروپواز [۴۰] نشان می‌دهد که در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی سیستم‌های نرم فلزی جهت تشکیل محلول جامد، بایستی اندازه دانه به کمتر از ۲۰ نانومتر برسد. که این مطلب با نتایج این مقاله مطابقت دارد. همانطور که در شکل (۴) ملاحظه می‌گردد، اندازه دانه در نمونه‌های ۴۰۰ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ و در نمونه‌های ۳۰۰ و ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، به زیر ۲۰ نانومتر رسیده است و از طرفی تشکیل و تکمیل محلول جامد کامل در این نمونه‌ها در شکل (۲) قابل ملاحظه می‌باشد.

بررسی تغییرات کرنش شبکه. در این تحقیق، کرنش شبکه برای هر نمونه از روی شیب خط راست نمودار حاصله از رابطه ویلیامسون-هال به دست آمده است. شکل (۴-ب) نمودار تغییرات کرنش شبکه بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری را نشان می‌دهد. مطابق بررسی‌های صورت گرفته افزایش سرعت آسیاکاری موجب شده تا انرژی بیشتری به پودر وارد گردد و شدت آسیاکاری بالا رود که این پدیده توسط محققان مختلفی گزارش شده است [۴۱]. در واقع با افزایش شدت آسیاکاری تغییر شکل مکانیکی و عیوب کریستالی به ویژه نابعجایی‌ها و جاهای خالی اتمی تشدید می‌شود [۴۲]؛ بنابراین انتظار می‌رود که با افزایش این پارامتر مقدار کرنش شبکه روند افزایشی داشته باشد. این مطلب در شکل (۴-ب) مشاهده می‌گردد، ضمن اینکه با افزایش مدت زمان آسیاکاری روند افزایش کرنش شبکه بر حسب سرعت آسیاکاری تشدید گردیده است.

بررسی تغییرات پارامتر شبکه. نحوه تغییرات پارامتر شبکه‌ی مس بر حسب سرعت آسیاکاری در شکل (۵-الف) آورده شده است. بر اساس این نمودار، در سرعت‌های کمتر از ۵۰۰ دور بر دقیقه تغییرات چندانی در پارامتر شبکه ملاحظه نمی‌گردد. در واقع با افزایش سرعت آسیاکاری تا ۴۰۰ دور بر دقیقه روند تقریباً ثابتی برای پارامتر شبکه مشاهده می‌گردد؛ که عوامل احتمالی زیر می‌توانند بر این فرآیند حاکم باشند: اولاً، افزایش انرژی ناشی از بالا رفتن سرعت آسیاکاری موجب افزایش شدت آسیاکاری شده و به تدریج در اثر برخورد گلوله‌ها به یکدیگر و دیواره‌ی محفظه، ذرات نیکل از گلوله‌ها جدا و وارد ساختار شبکه‌ی مس شده و به واسطه‌ی شعاع اتمی کوچک‌تر نیکل نسبت به مس، پارامتر شبکه کاهش یافته است. دوماً، افزایش دما حین عملیات آسیاکاری عاملی برای جذب بیش تر اکسیژن محسوب می‌شود (شکل (۵-ب)) و پارامتر شبکه به

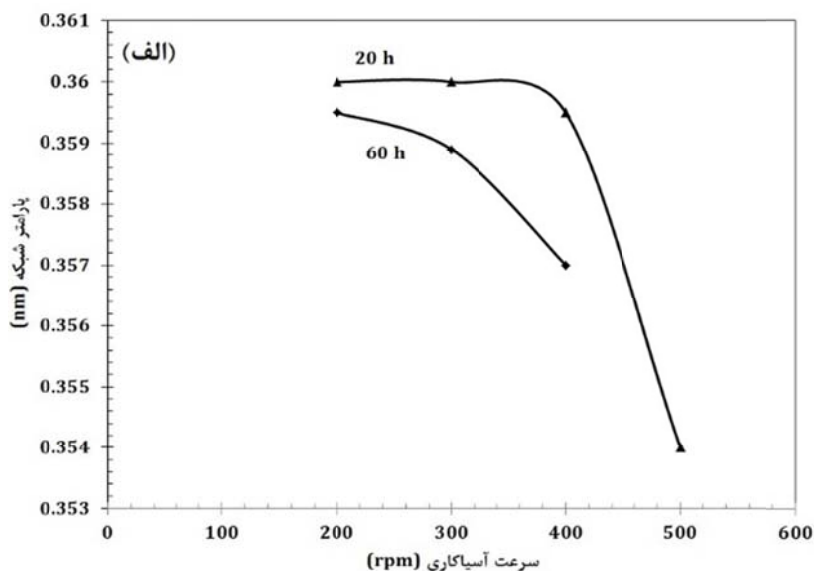
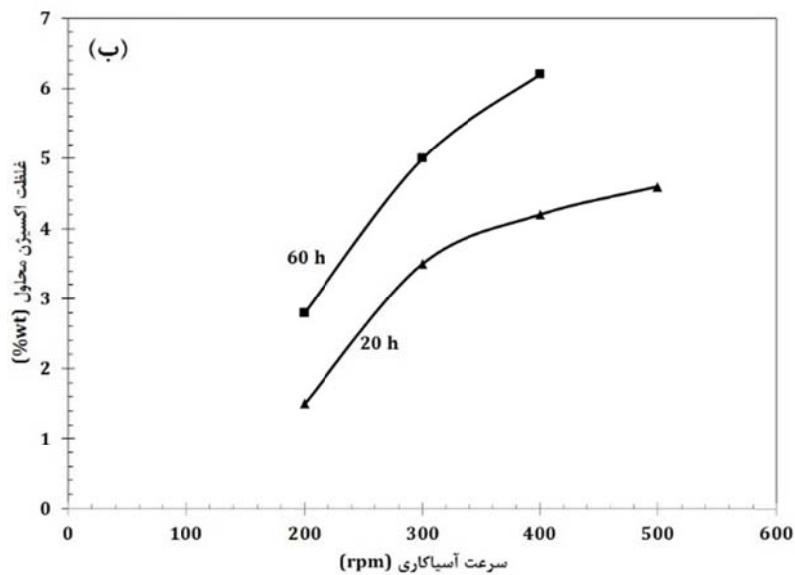


شکل ۴ تغییرات (الف) اندازه‌ی دانه؛ (ب) کرنش شبکه بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه‌های گروه ۱ و ۲

گروه ۲ روند آهسته کاهش پارامتر شبکه قابل ملاحظه می باشد. لازم به ذکر است که دو عامل برای ورود اکسیژن به داخل شبکه کریستالی آلیاژ می توان متصور شد:

۱. به علت استفاده از عامل کنترل کننده واکنش (اسید استناریک) و ۲. وجود لایه نازکی از اکسید نیکل بر روی گلوله های نیکلی.

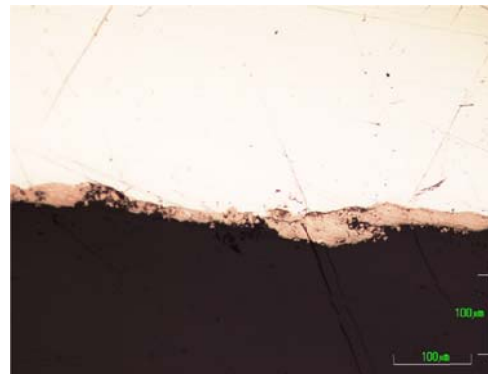
واسطه ی ورود مقدار بیشتر اکسیژن که به صورت بین نشین در ساختار کریستالی مس قرار گرفته اند، افزایش یافته است [۴۳]. در مجموع، برآیند این دو عامل سبب ثابت باقی ماندن پارامتر شبکه شده است (شکل ۵- الف)؛ اما به نظر می رسد در سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه به خاطر ورود مقدار زیاد نیکل در شبکه اتمی مس، پارامتر شبکه به طور محسوسی کاهش می یابد. در مورد



شکل ۵ منحنی تغییرات (الف) پارامتر شبکه؛ (ب) غلظت اکسیژن بر حسب سرعت آسیاکاری برای نمونه های گروه ۱ و ۲

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل (۶) مربوط به سطح مقطع برش عرضی گلوله پوشش دهی شده می باشد، که با استفاده از میکروسکوپ نوری تهیه گردیده است. با توجه به این تصویر می توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ نوری از سطح مقطع برش عرضی گلوله برای نمونه ۱۰ ساعت گروه ۱

در شکل (۷) و (۸) با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سه نمای مختلف به بررسی نمونه های گروه ۱ و ۲ پرداخته شده است، به این صورت که: ۱. تصاویر سمت چپ مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح گلوله های آسیاکاری شده می باشد، به همراه یک تصویر کوچک ماکروسکوپی از سطح گلوله که توسط دوربین عکاسی دیجیتال تهیه گردیده است. ۲. تصاویر وسط مربوط به نمای میکروسکوپی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی لایه پوشش تشکیل شده بر روی گلوله می باشند که به منظور تشخیص بهتر، با استفاده از یک خط عمودی از گلوله مجزا شده است. ۳. تصاویر سمت راست مربوط به تصاویر میکروسکوپی از پودر باقیمانده از فرآیند آسیاکاری می باشند که به منظور بررسی مورفولوژی ذرات پودر ارائه شده است.

با توجه به شکل (۷) موارد ذیل ملاحظه می گردد:

۱. با مقایسه تصویر ذرات پودر مجزا با تصویر ذرات پودری که بر روی سطح گلوله برای هر نمونه می توان دریافت که، ذرات پودر مجزا و ذرات پودر

سطحی از لحاظ مورفولوژی مشابه می باشند. شاید علت آن این گونه باشد که مطابق شکل وسط نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه، قسمتی از پوشش در حال جدا شدن از سطح می باشد، لذا ذرات پودر بعضاً ذراتی هستند که از سطح پوشش جدا شده اند، و بنابراین دارای مورفولوژی مشابه هستند.

۲. مورفولوژی سطح گلوله دارای پستی بلندی های متعددی است که ناشی از برخورد مکرر گلوله ها به یکدیگر و به جداره محفظه می باشد.

۳. همانطور در بند ۱ اشاره شد، در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه محل شکست قابل ملاحظه است، این در حالی است که در تصویر سمت راست این نمونه نیز محل جوش سرد مشاهده می گردد، لذا می توان نتیجه گرفت که در این نمونه پدیده شکست و جوش سرد همزمان شده و احتمالاً به تعادل رسیده اند.

۴. با افزایش سرعت آسیاکاری ملاحظه می گردد که ترک ها و شکست های احتمالی در قسمت پوشش کمتر گردیده و در مجموع پیوستگی پوشش بهبود یافته است.

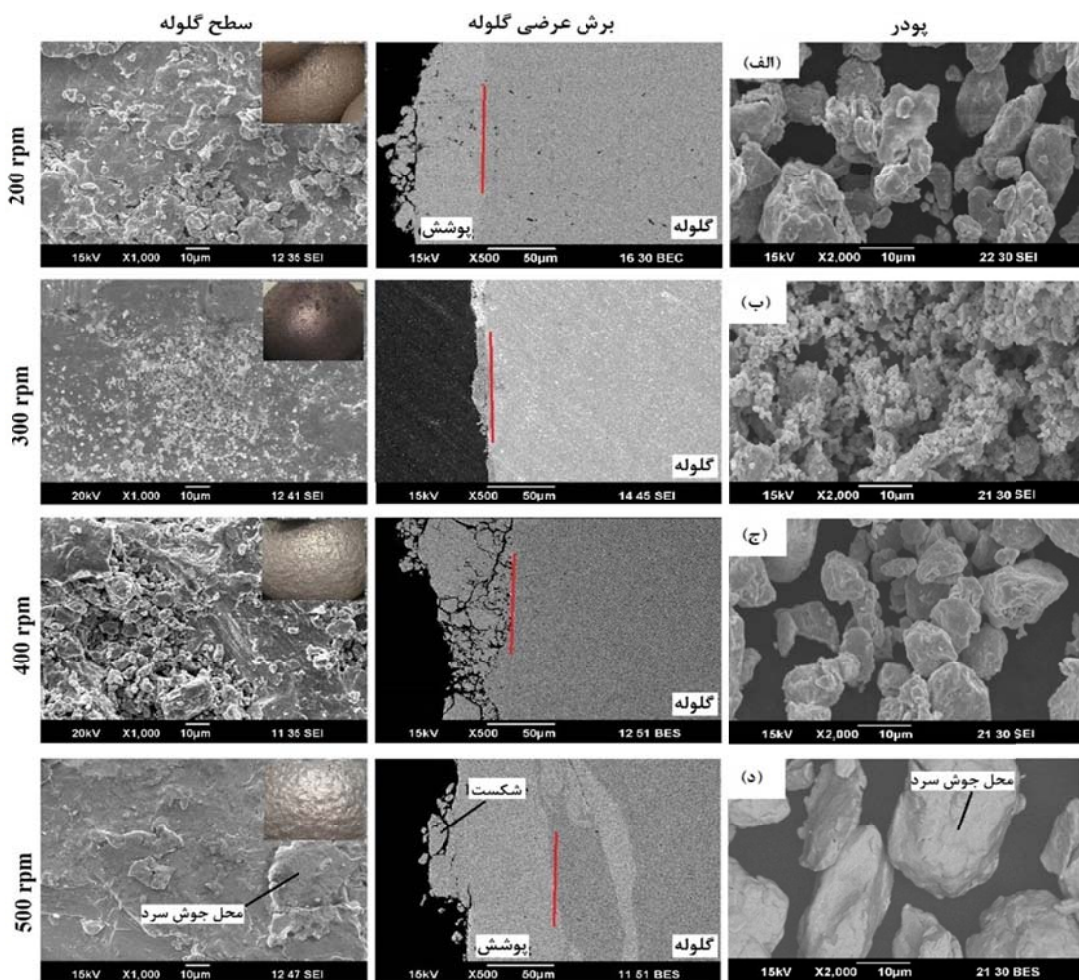
۵. مورفولوژی سطح پوشش در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه یکنواخت تر و هموارتر به نظر می آید. البته تصویر ماکروسکوپی این نمونه هم براق تر از سایر نمونه ها دیده می شود، که علت آن به میزان مسطح و صیقلی بودن سطح مربوط می گردد.

۶. روند تغییرات اندازه ذرات بعد از ۳۰۰ دور بر دقیقه افزایشی بوده که با یکنواختی بیشتر آن همراه است.

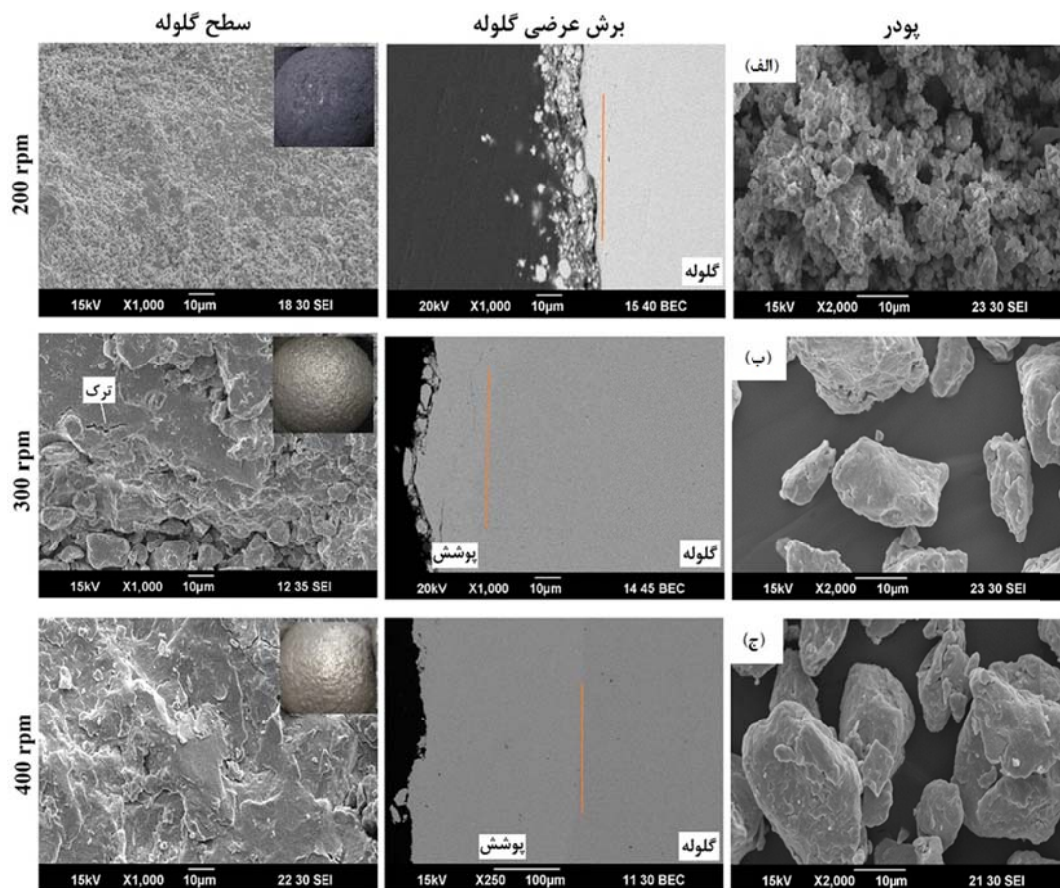
۷. پوشش ایجاد شده بر روی سطح گلوله در سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه ضخامت حدود ۵۰ میکرومتر دارد، این ضخامت برای نمونه ۳۰۰ دور بر دقیقه به حداقل مقدار ممکن رسیده است. اما برای نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه ضخامت مجدداً به حدود ۵۰ میکرومتر رسیده است، ولی با این اختلاف که بخش هایی از پوشش به لایه های زیرین سطح گلوله نیز راه یافته و احتمالاً باعث افزایش چسبندگی به سطح گلوله نسبت به سرعت های کمتر گردیده

است. خصوص شکل (۷)، می توان دریافت که: ۱. به استثنا نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه در باقی نمونه‌ها، پوشش ایجاد شده در گروه ۲ به مراتب یکنواخت‌تر و ضخیم‌تر از گروه ۱ می‌باشد. ۲. افزایش انرژی آسیاکاری، باعث بهبود یکنواختی مورفولوژی ذرات و سطح پوشش و همچنین افزایش ضخامت پوشش می‌گردد. ۳. افزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقوع یکنواختی اندازه و مورفولوژی ذرات در سرعت‌های پایین‌تر می‌گردد. ۴. از لحاظ ظاهری، صاف‌ترین سطح متعلق به نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ می‌باشد و بیشترین ضخامت پوشش نیز متعلق به نمونه ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ (در حدود ۲۰۰ میکرومتر) می‌باشد.

۸. نتایجی که گروپاز برای سیستم‌های پودری فلزات نرم بدست آورده است، نشان می‌دهد که از شروع فرآیند آلیاژسازی مکانیکی تا مراحل میانی عملیات، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می‌باشد [۱۶]. این مطلب با کاهش اندازه ذرات در گروه ۱ از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقیقه (شکل ۷) و در گروه ۲ از نمونه خام به نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه (شکل ۸) انطباق دارد. شکل (۸) مشابه شکل قبل نشان دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در سه جهت مختلف البته برای نمونه‌های گروه ۲ می‌باشد. با دقت در تصاویر شکل (۸) علاوه بر تائید مطالب مذکور در



شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰؛ ج) ۴۰۰؛ د) ۵۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۱



شکل ۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر بر حسب پارامتر سرعت آسیاکاری: الف) ۲۰۰؛ ب) ۳۰۰ (ج) ۴۰۰ دور بر دقیقه برای گروه ۲

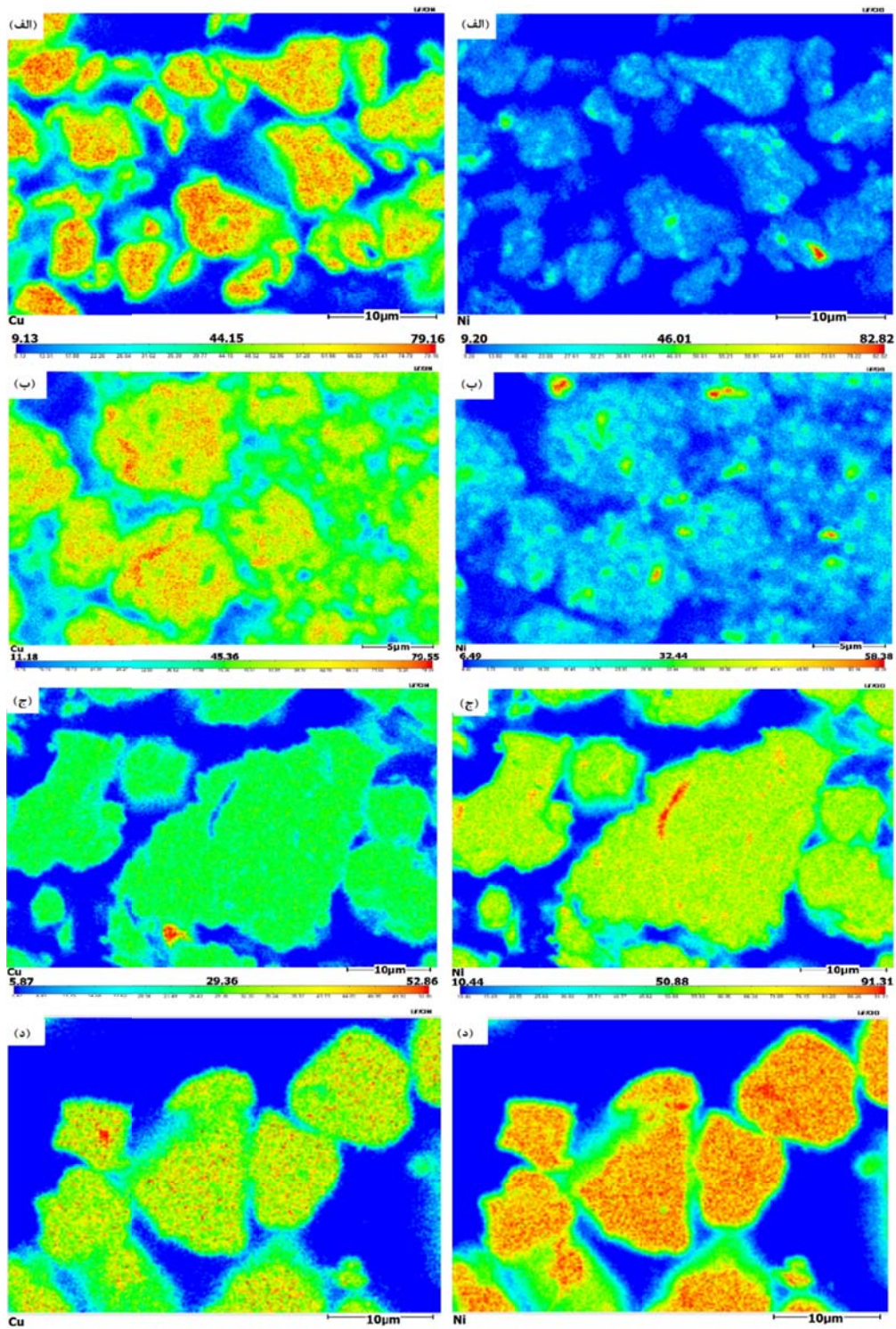
نتایج میکروآنالیز پروب الکترونی

بررسی توزیع عنصری در پودرها. به منظور بررسی نحوه توزیع عناصر نیکل و مس در ذرات پودر و پوشش ایجاد شده بر روی گلوله‌ها از آنالیز پروب الکترونی استفاده گردید. در شکل (۹) و (۱۰) این بررسی برای ذرات پودر قابل مشاهده می باشد. با توجه به این شکل مطالب ذیل استنباط می گردد:

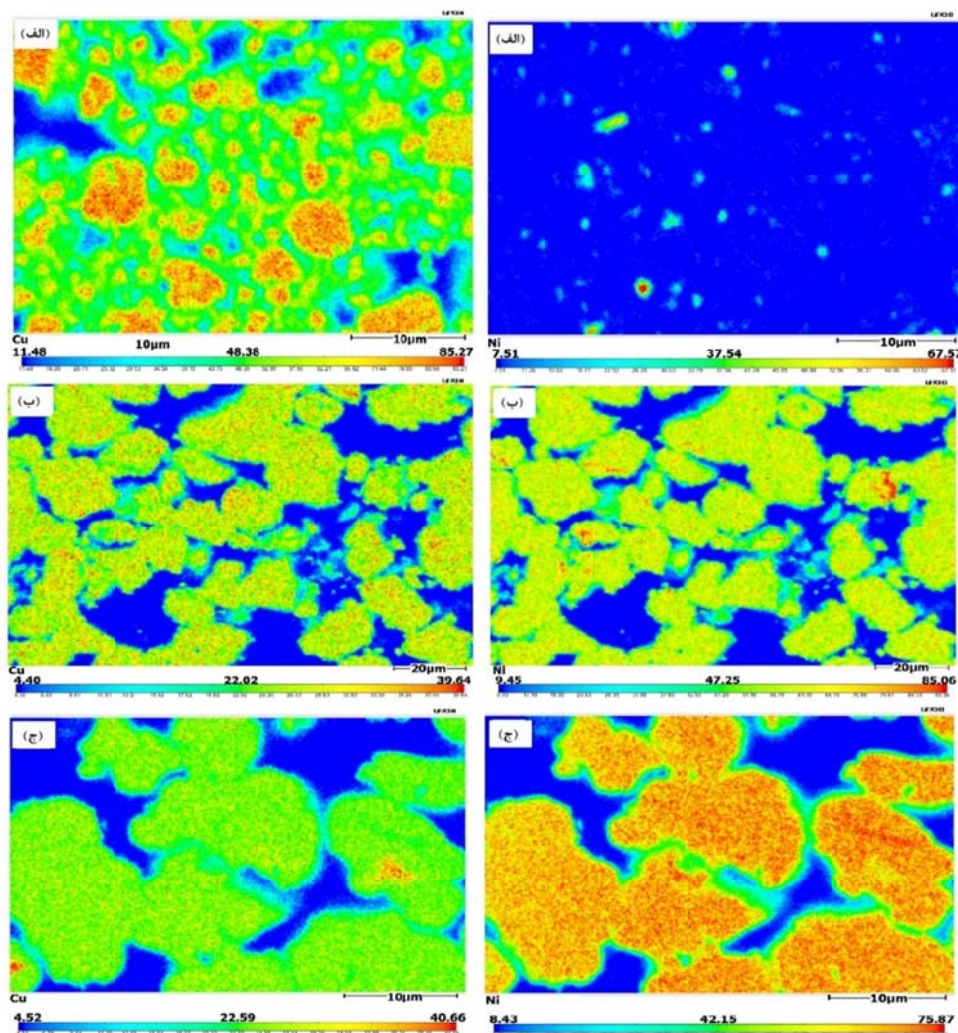
۱. با افزایش سرعت آسیاکاری میزان غلظت نیکل در ساختار کریستالی مس افزایش می یابد.
۲. تقریباً در تمامی نمونه ها رگه ها و ذرات درشتی از نیکل در داخل پودر قابل مشاهده است، که نشان دهنده جدایش لایه های نیکل در شرایط مختلف آسیاکاری از سطح گلوله می باشد.
۳. ملاحظه می گردد که در نمونه های ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ و ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ غلظت نیکل از

غلظت مس بیشتر شده است. به طوری که غلظت نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ از حدود ۱۵٪ در نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه به حدود ۷۰٪ در نمونه ۴۰۰ دور بر دقیقه رسیده است. نهایتاً با توجه به تصاویر شکل (۹) و (۱۰) می توان مکانیزمی با مراحل ذیل برای این فرآیند متذکر شد:

۱. جدا شدن لایه های نیکل از سطح گلوله، ۲. ورود لایه های نیکل به داخل پودر مس، ۳. ریز شدن لایه های نیکل و تبدیل به ذرات میکرونی، ۴. حل شدن آنها در ساختار کریستالی مس و ۵. نهایتاً تکرار متوالی و همزمان این چرخه.



شکل ۹ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۱ (الف) ۲۰۰؛ (ب) ۳۰۰؛ (ج) ۴۰۰؛ (د) ۵۰۰ دور بر دقیقه



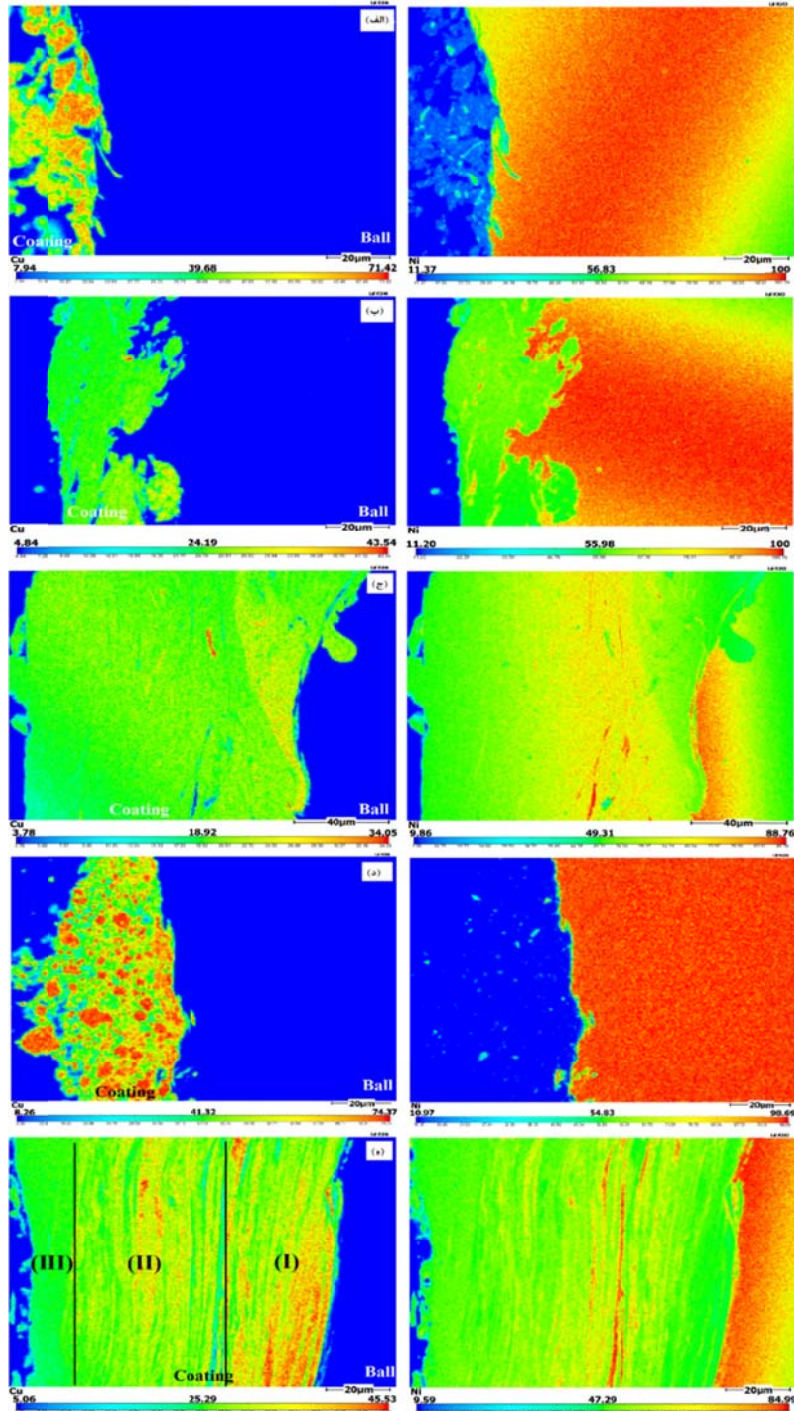
شکل ۱۰ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در ذرات پودر برای گروه ۲ (الف) ۲۰۰؛ (ب) ۳۰۰؛ (ج) ۴۰۰ دور بر دقیقه

های نزدیک به سطح گلوله) مخلوط غنی از مس وجود دارد، در لایه‌های قسمت دوم مخلوط متناسبی از مس و نیکل و نهایتاً در قسمت سوم ترکیب محلول جامد نیکل و مس قابل مشاهده است. که این روند، مکانیزم پیشنهادی جهت تشکیل پوشش در این سیستم را (بخش ۳-۳-۱، بند ۳) تقویت می نماید. ضمناً با توجه به لایه های متناوب غنی از مس در سطح گلوله در تصویر (ه) شکل (۱۱)، این فرضیه نیز محتمل است که فرآیند چسبیدن مس به گلوله به صورت لایه ای بوده است؛ به طوری که احتمالاً در هر بار ضربه گلوله، مقداری از ذرات مس روی سطح گلوله فشرده شده است و به مرور زمان تحت تاثیر دمای موضعی بالا،

بررسی سطح مقطع برش عرضی گلوله ها. در شکل (۱۱) نتایج آنالیز پروب الکترونی از سطح مقطع برش عرضی گلوله جهت بررسی توزیع عنصری پوشش برای هر دو گروه ۱ و ۲ ارائه گردیده است. با عنایت به این تصاویر مطالب ذیل استخراج می گردد: ۱. در هر دو گروه با افزایش سرعت آسیاکاری ضخامت پوشش و یکنواختی توزیع عناصر در منطقه پوشش افزایش یافته است. ۲. در نمونه‌های ۲۰۰ دور بر دقیقه در هر دو گروه، ذرات درشت مس در قسمت پوشش قابل مشاهده است. ۳. در نمونه‌ی ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲، روند منطقی در قرارگیری لایه‌های پوشش به نظر می‌رسد، به این صورت که در لایه های اولیه پوشش (لایه

و (۱۱) می توان دریافت که توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر برای هر نمونه از انطباق بالایی برخوردار است.

نفوذ نموده است. لذا بخشی از محلول جامد مس-نیکل در اثر چسبیدن و نفوذ تدریجی مس به سطح گلوله صورت گرفته است. از مقایسه تصاویر شکل (۹)، (۱۰)



شکل ۱۱ تصاویر پروب الکترونی جهت بررسی چگونگی توزیع عناصر مس و نیکل در برش عرضی از سطح مقطع گلوله‌ها برای گروه ۱ (الف؛ ۲۰۰؛ ب؛ ۴۰۰؛ ج؛ ۵۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲ (د؛ ۲۰۰؛ ه؛ ۴۰۰ دور بر دقیقه

نتیجه گیری

۶. از لحاظ ظاهری، صاف ترین سطح متعلق به نمونه ۵۰۰ دور بر دقیقه گروه ۱ و بیشترین ضخامت پوشش متعلق به نمونه ۴۰۰ دور بر دقیقه گروه ۲ (در حدود ۲۲۰ میکرومتر) می باشد.

۷. با توجه به آنالیزها می توان دریافت که در تمامی نمونه ها، پوشش ایجاد شده و در برخی از نمونه ها پوشش از چسبندگی بالایی برخوردار می باشد، بدین مفهوم که احتمالاً در محل اتصال پوشش به زمینه و خود پوشش، تخلخل و ترک میکروسکوپی دیده نمی شود. همچنین با توجه به تصویر میکروسکوپ نوری از برش عرضی گلوله می توان دریافت که تمامی سطح توسط پوشش با ضخامت نسبتاً یکنواخت پوشانده شده است.

۸. با توجه به آنالیزهای انجام گرفته، می توان برای این فرآیند مکانیزمی با مراحل ذیل پیشنهاد نمود: (۱) جدا شدن لایه های نیکل از سطح گلوله، (۲) ورود لایه های نیکل به داخل پودر مس، (۳) ریز شدن لایه های 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 دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان به علت حمایت مالی و از آزمایشگاه مرکزی دانشگاه Kumamoto ژاپن به خاطر حمایت در انجام آنالیزهای مربوط به این تحقیق نهایت سپاسگزاری را دارد.

نتایج قابل استنباط از این مقاله عبارتند از:

۱. با افزایش سرعت آسیاکاری، سرعت برخورد گلوله ها افزایش، انرژی جنبشی هر ضربه افزایش، اندازه دانه کاهش، کرنش شبکه افزایش و پارامتر شبکه کاهش می یابد.
۲. با توجه به نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه های پودری مشخص شد که تکمیل تشکیل محلول جامد برای گروه ۱ در ۴۰۰ دور بر دقیقه و برای گروه ۲، در ۳۰۰ دور بر دقیقه حاصل شده است.
۳. با توجه به روند کاهش اندازه ذرات در گروه ۱ از ۲۰۰ به ۳۰۰ دور بر دقیقه و در گروه ۲ از نمونه خام به نمونه ۲۰۰ دور بر دقیقه می توان نتیجه گرفت که، در عملیات آلیاژسازی مکانیکی سیستم نیکل-مس، از شروع فرآیند تا مراحل میانی، پدیده شکست ذرات پدیده غالب می باشد.
۴. افزایش انرژی آسیاکاری، باعث بهبود یکنواختی مورفولوژی ذرات و سطح پوشش و همچنین افزایش ضخامت پوشش و یکنواختی آن از لحاظ توزیع عناصر می گردند. همچنین افزایش مدت زمان آسیاکاری باعث وقوع این مطالب در سرعت های پایین تر می گردد.
۵. مقایسه نتایج آنالیز پروب الکترونی مشخص می نماید که برای هر نمونه توزیع عنصری و ترکیب شیمیایی در قسمت پوشش و پودر از انطباق بالایی برخوردار هستند.

مراجع

1. Suryanarayana C.K., "Nanocrystalline materials-Current research and future directions", *Hyperfine Interactions*, Vol. 130, pp. 5-44, (2000).
2. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J., "Mechanical properties of nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 51, pp. 427-556, (2006).
3. Gleiter H., "Nanocrystalline materials", *Progress in Materials Science*, Vol. 33, pp. 223-315, (1989).
4. Fecht H., "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition", *Nanostructured Materials*, Vol. 1, pp. 125-130, (1992).

5. Takacs L., Baláz P., Torosyan A., "Ball milling-induced reduction of MoS₂ with Al", *Journal of materials science*, Vol. 41, pp. 7033-7039, (2006).
6. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
7. Bateni M., Mirdamadi S., Ashrafizadeh F., Szpunar J., Drew R., "Oxidation behaviour of titanium coated copper substrate", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 139, pp. 192-199, (2001).
8. Shams El Din A., El Dahshan M., Taj El Din A., "Dissolution of copper and copper-nickel alloys in aerated dilute HCl solutions", *Desalination*, Vol. 130, pp. 89-97, (2000).
9. Jena P., Brocchi E., Motta M., "Preparation of Cu-Ni alloys through a new chemical route", *Metallurgical and Materials Transactions B*, Vol. 35, pp. 1107-1112, (2004).
10. Glibin V., Kuznetsov B., Vorobyova T., "Investigation of the thermodynamic properties of Cu-Ni alloys obtained by electrodeposition or by casting", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 386, pp. 139-143, (2005).
11. Chatterjee J., Bettge M., Haik Y., Jen Chen C., "Synthesis and characterization of polymer encapsulated Cu-Ni magnetic nanoparticles for hyperthermia applications", *Journal of magnetism and magnetic materials*, Vol. 293, pp. 303-309, (2005).
12. Niu H., Chen Q., Lin Y., Jia Y., Zhu H., Ning M., "Hydrothermal formation of magnetic Ni-Cu alloy nanocrystallites at low temperatures", *Nanotechnology*, Vol. 15, pp. 1054, (2004).
13. Bettge M., Chatterjee J., Haik Y., "Physically synthesized Ni-Cu nanoparticles for magnetic hyperthermia", *Biomagnetic research and technology*, Vol. 2, pp. 4, (2004).
14. Durivault L., Brylev O., Reyter D., Sarrazin M., Bélanger D., Roué L., "Cu-Ni materials prepared by mechanical milling: their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium", *Journal of alloys and compounds*, Vol. 432, pp. 323-332, (2007).
15. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Comparison of grain size distributions obtained by XRD and TEM in milled FCC powders", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1195-1204, (1999).
16. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Nanometric grain formation in ductile powders by low-energy ball milling", *Nanostructured materials*, Vol. 11, pp. 1123-1132, (1999).
17. Hellstern E., Fecht H., Garland C., Johnson W., McCandish L., Polk D., et al., "Multicomponent ultrafine microstructures", *Proceedings of Materials Research Society*, pp. 137-142, (1989).
18. Karimbeigi A., Zakeri A., Sadighzadeh A., "Effect Of Composition And Milling Time On The Synthesis Of Nanostructured Ni-Cu Alloys By Mechanical Alloying Method", *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, Vol. 10, (2013).
19. Subramanian P.R., Phase diagrams of binary copper alloys, Vol. 10: Asm Intl, (1994).
20. Weertman J.R., "Mechanical behavior of nanocrystalline metals", William Andrew Publishing, 13 Eaton Avenue, Norwich, NY 13815, USA, pp. 397-421, (2002).

21. Kuschke W.M., Keller R.M., Grahle P., Mason R., Arzt E., "Mechanisms of powder milling investigated by X-ray diffraction and quantitative metallography", *Zeitschrift für Metallkunde*, Vol. 86, pp. 804-813, (1995).
22. Kaffash H., Shokuhfar A., Rezaie H.R., Mostaed E., Mostaed A., "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", *Defect and Diffusion Forum*, pp. 1262-1266, (2010).
23. Lü L., Lai M., Zhang S., "Fabrication of NiAl intermetallic compound using mechanical alloying technique", *Journal of materials processing technology*, vol. 48, pp. 683-690, (1995).
24. Suryanarayana C., Norton M.G., "X-ray diffraction: a practical approach", *Microscopy and Microanalysis*, Vol. 4, pp. 513-515, (1998).
25. Pabi S., Joardar J., Manna I., Murty B., "Nanocrystalline phases in CuNi, CuZn and NiAl systems by mechanical alloying", *Nanostructured Materials*, vol. 9, pp. 149-152, (1997).
26. Barret C.S., "Structure of Metals: Crystallographic Methods, Principles, and Data", McGraw-Hill book Company, (1952).
27. Lemine O., Alyamani A., Sajieddine M., Bououdina M., "Characterization of α -Fe₂O₃ nanoparticles produced by high energy ball milling", *Proceedings of the 1st WSEAS international conference on Nanotechnology*, pp. 66-69, (2009).
28. Suryanarayana C., Norton M.G., "X-ray diffraction: a practical approach", Springer, (1998).
29. Tilley R.J., "Crystals and crystal structures", John Wiley & Sons, (2006).
30. Suryanarayana C., "Mechanical alloying and milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, (2001).
31. Abdellaoui M., Gaffet E., "A mathematical and experimental dynamical phase diagram for ball-milled NiZr", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 209, pp. 351-361, (1994).
32. Abdellaoui M., Gaffet E., "The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment", *Acta Metallurgica et Materialia*, Vol. 43, pp. 1087-1098, (1995).
33. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2437-2444, (1995).
34. Maurice D., Courtney T.H., "Modeling of mechanical alloying: Part II. development of computational modeling programs", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 26, pp. 2431-2435, (1995).
35. Maurice D.R., Courtney T.H., "The physics of mechanical alloying: a first report", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 21, pp. 289-303, (1990).
36. Cangiano M.A., Ojeda M.W., Carreras A.C., González J.A., Ruiz M.C., "A study of the composition

- and microstructure of nanodispersed Cu–Ni alloys obtained by different routes from copper and nickel oxides", *Materials Characterization*, Vol. 61, pp. 1135-1146, (2010).
37. Fecht H., Hellstern E., Fu Z., Johnson W., "Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 21, pp. 2333-2337, (1990).
38. Kotresh M., Benal M., "Review: Copper Based Shape Memory Alloy For Reinforcing Into Adaptive Composites", (2014).
39. Xiao Z., Li Z., Fang M., Xiong S., Sheng X., Zhou M., "Effect of processing of mechanical alloying and powder metallurgy on microstructure and properties of Cu–Al–Ni–Mn alloy", *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 488, pp. 266-272, (2008).
40. Guerrero-Paz J., Jaramillo-Vigueras D., "Particle size evolution in Cu-15at% Al mechanically alloyed", *Nanostructured Materials*, Vol. 10, pp. 1209-1222, (1998).
41. Farahbakhsh I., Zakeri A., Manikandan P., Tanaka S., Hokamoto K., "Effect of Mechanical Alloying Parameters on the Formation of Ni–Cu Solid Solution Coating on the Ni Balls", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 50, pp. 01BE06-01BE06-7, (2011).
42. Eckert J., Holzer J.C., Krill C.E., Johnson W.L., "Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition", *Journal of Materials Research*, Vol. 7, pp. 1751-1761, (1992).
43. El-Eskandarany M.S., "Mechanical Alloying For Fabrication Of Advanced Engineering Materials", Noyes Publications, (2001).

