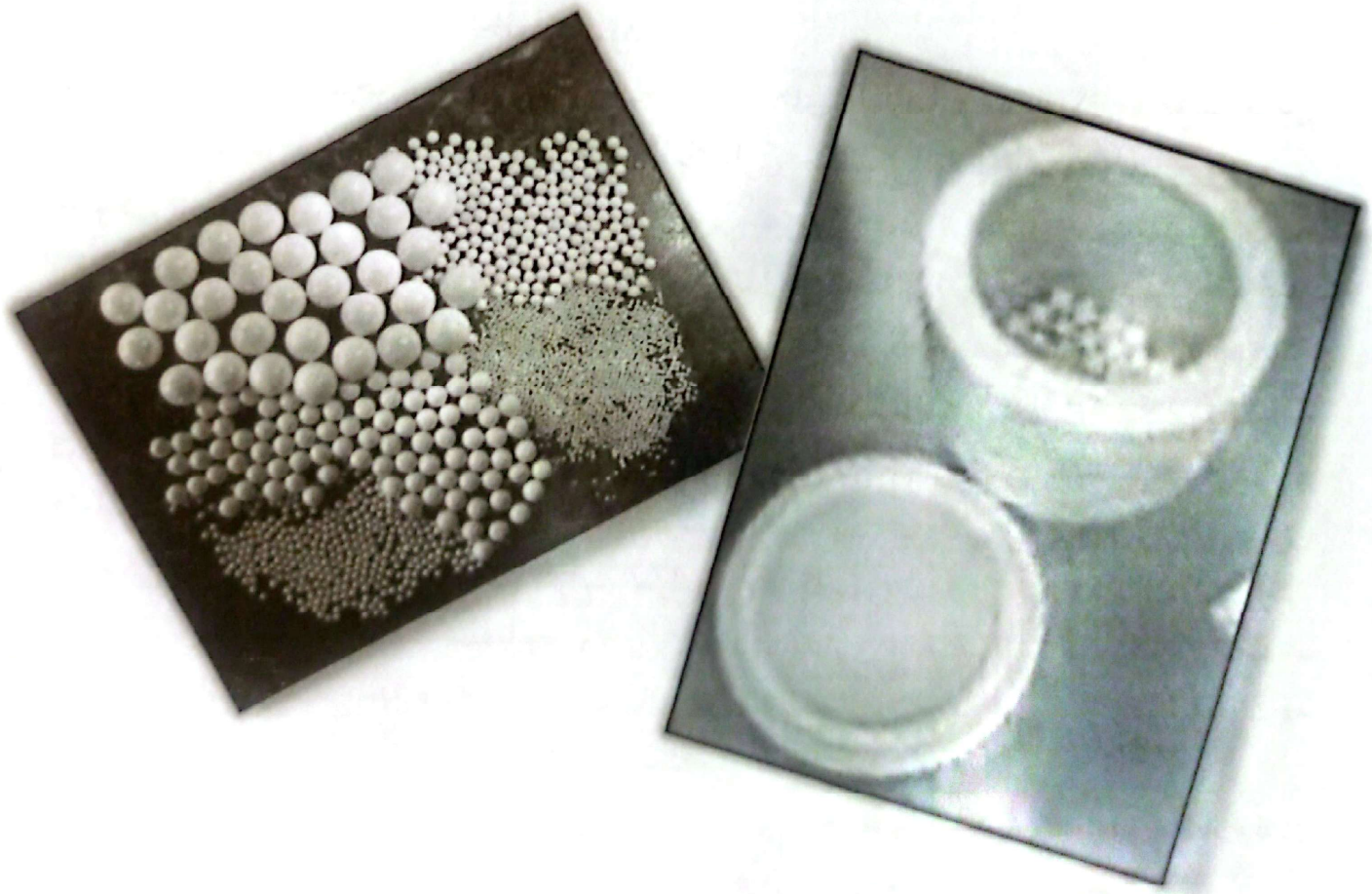


فصل دوم:

ساخت نانومواد به روش‌های مکانیکی

مهم‌ترین روش‌های تولید بالا به پایین روش‌های آلیاژسازی مکانیکی و تغییر شکل پلاستیکی شدید هستند. در روش‌های آلیاژسازی مکانیکی، نقطه شروع یک پودر و یا مخلوطی از چند پودر مختلف می‌باشد و محصول نهایی نیز یک پودر می‌باشد. پودر نهایی اگرچه از نظر ابعاد خارجی در حد نانومتر نیست، ولیکن اندازه دانه‌ها و یا فازهای موجود در ساختار داخلی آن در ابعاد نانومتری خواهد بود.

آسیاکاری از روش‌های قدیمی و متداول تهیه پودرها است. این روش قابلیت استفاده در عملیات آلیاژسازی مکانیکی را نیز دارد و برای بیشتر مواد قابل استفاده است. ابزار مورد استفاده در این روش معمولاً آسیاهای گلوله‌ای هستند. به طور کلی انواع مختلفی از آسیاها وجود دارند، که از لحاظ ظرفیت، بازدهی و تجهیزات اضافی جهت گرم و سرد کردن با یکدیگر متفاوت هستند. اما علی‌رغم وجود این تفاوت‌ها، اصول عملیات در همه آن‌ها یکسان است. در این فصل اصول، ویژگی و روش آلیاژسازی مکانیکی به تفصیل توضیح داده می‌شود.^۱



۱- تصویر چپ) نمونه‌هایی از گلوله‌های مورد استفاده در آسیا. تصویر راست) نمونه‌ی واقعی یک آسیا گلوله‌ای.

۲-۱. مقدمه

به طور کلی اغلب فرایندها و فناوری‌های تولید مواد مهندسی، در فاز مایع و یا گاز انجام می‌شود. چنین فرایندهایی دارای معایب زیر هستند:

۱. بالا بودن مصرف انرژی حین تبخیر، ذوب و یا انحلال

۲. طولانی بودن فرایند به علت دارا بودن مراحل متعدد

۳. مشکلات زیست محیطی ناشی از مرتبط بودن فرایند با مایعات و گازها

تکنولوژی‌های خشک به علت حذف مراحل که در آن مایعات و گازها شرکت می‌کنند، رو به گسترش هستند. در چنین فرایندهایی همه مراحل در حالت جامد و به صورت مراحل زیر انجام می‌شود:

ماده خام اولیه ← واکنش حالت جامد ← محصول جامد مورد نظر

امروزه بکارگیری روش‌های مکانیکی - شیمیایی در انجام واکنش‌ها کاربرد بسیار گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. براساس فعال‌سازی مکانیکی صورت گرفته، این فرایند اغلب در دمای پائین (دمای نزدیک به دمای محیط) انجام می‌شود.

مهم‌ترین روش‌های ساخت بالا به پایین شامل روش‌های آلیاژسازی مکانیکی و تغییر شکل پلاستیکی شدید می‌باشند. در روش‌های آلیاژسازی مکانیکی نقطه شروع یک پودر و یا مخلوطی از چند پودر مختلف است و محصول نهایی نیز یک پودر می‌باشد. پودر نهایی اگر چه از نظر ابعاد خارجی در حد نانومتر نیست، ولیکن اندازه دانه‌ها و یا فازهای موجود در ساختار داخلی آن در ابعاد نانومتری خواهد بود. این پودر برای ساخت قطعات نانو ساختار مورد استفاده قرار می‌گیرد. در روش تغییر شکل پلاستیکی شدید نیز از یک نمونه توده‌ای استفاده می‌شود و در طی چندین مرحله درصد بالایی تغییر شکل پلاستیکی در آن ایجاد می‌شود. محصول نهایی مکانیکی برای مواد گوناگون شامل فلزات، سرامیک‌ها، کامپوزیت‌ها و غیره کاربرد دارد. روش تغییر شکل پلاستیکی شدید عمدتاً به موادی با انعطاف پذیری مناسب (آلیاژهای فلزی) محدود می‌شود. بعلاوه حداقل اندازه دانه قابل دستیابی با روش آلیاژسازی مکانیکی در مقایسه با آنچه در سال‌های اخیر کاربرد این دو روش برای ساخت مواد نانو ساختار و مطالعه مکانیزم‌های

مربوطه سهم عمده و مهمی از تحقیقات در زمینه نانومواد را بخود اختصاص داده است.

این روش برای اولین بار در اواخر دهه ۱۹۶۰ به منظور تولید سوپر آلیاژهای نیکل استحکام یافته با ذرات اکسیدی بکار گرفته شد. در سال ۱۹۸۰ مشخص شد که می‌توان از این روش برای تولید مواد آمورف استفاده کرد. پس از این کشف، روش آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی که در حالت جامد امکان ساخت مواد و آلیاژهای مختلف را فراهم می‌سازد، مورد توجه بسیار زیاد محققین و مهندسين مواد قرار گرفت و زمینه‌های تحقیقاتی جدیدی را در پیش روی آن‌ها باز کرد. جدول (۱-۲) نقاط عطف تحول و پیشرفت فرایند آلیاژسازی مکانیکی را به طور مختصر بیان می‌کند.

جدول ۱-۲. نقاط عطف در پیشرفت و گسترش آلیاژسازی مکانیکی

مرحله	سال وقوع
گسترش آلیاژهای پایه نیکل ODS	۱۹۶۶
غیربلوری کردن ترکیبات بین فلزی	۱۹۸۱
نامنظم کردن ترکیبات منظم	۱۹۸۲
غیر بلوری کردن مخلوط پودری	۱۹۸۳
تهیه مواد نانوبلوری	۱۹۸۸-۱۹۸۷
انجام واکنش‌های جانشینی در حالت جامد	۱۹۸۹
تهیه فرزهای شبه بلوری	۱۹۸۹

اصطلاح آلیاژسازی مکانیکی^۱ معمولاً به فرایندی اطلاق می‌شود که در آن از مخلوط دو یا چند پودر مختلف استفاده می‌شود. در این حالت انتقال جرم بین ذرات پودر مواد اولیه اتفاق می‌افتد و نهایتاً آلیاژی همگن بدست می‌آید. چنانچه پودر اولیه مورد استفاده از نظر ترکیب شیمیایی کاملاً همگن باشد (برای مثال پودر یک عنصر و یا پودر یک آلیاژ) فرایند تحت عنوان آسیاکاری مکانیکی و یا سایش مکانیکی موسوم می‌باشد. در این حالت هیچگونه تغییری در ترکیب شیمیایی پودر اولیه صورت نمی‌گیرد و آسیاکاری، تنها منجر به تغییر در ساختار داخلی ذرات پودر می‌شود.

اگر در حین فرایند آسیاکاری، یک واکنش شیمیایی بین ذرات پودر اولیه و اتمسفر محفظه آسیا و یا بین اجزا مخلوط پودر مواد اولیه رخ دهد، به جای آلیاژسازی مکانیکی از عبارت مکانوشیمیایی^۲ و یا آسیاکاری شیمیایی استفاده می‌شود.

در مواردی که آلیاژسازی مکانیکی در دماهای پایین و یا در محیط نیتروژن مایع انجام شود، به آن فرایند آسیاکاری تبریدی^۳ گفته می‌شود.

امروزه از آلیاژسازی مکانیکی به منظور تولید مواد منحصر به فرد از نظر علمی و تجاری استفاده می‌شود. نکته جالب توجه در مورد فرایند آلیاژسازی مکانیکی، استفاده از آن در مقیاس صنعتی

1- Mechanical Alloying

2- Mechanochemistry

3- Cryogenic Milling

بوده است. سهولت، انعطاف پذیری و اقتصادی بودن فرایند آلیاژسازی مکانیکی باعث گسترش آن در سال‌های اخیر شده و انتشار نوآوری‌های مرتبط با این موضوع در کنفرانس‌ها و مجلات به صورت روز افزون مشاهده می‌شود. در جدول (۲-۲) به برخی از مهم‌ترین کاربردهای این روش اشاره شده است.

جدول ۲-۲. برخی از مهم‌ترین کاربردهای روش آلیاژسازی مکانیکی

ایجاد ساختارهای آمورف (شیشه ای)

تولید مواد نانو کریستال

ایجاد ذرات نانومتری فاز دوم در زمینه آلیاژها

افزایش حد حلالیت در محلول‌های جامد

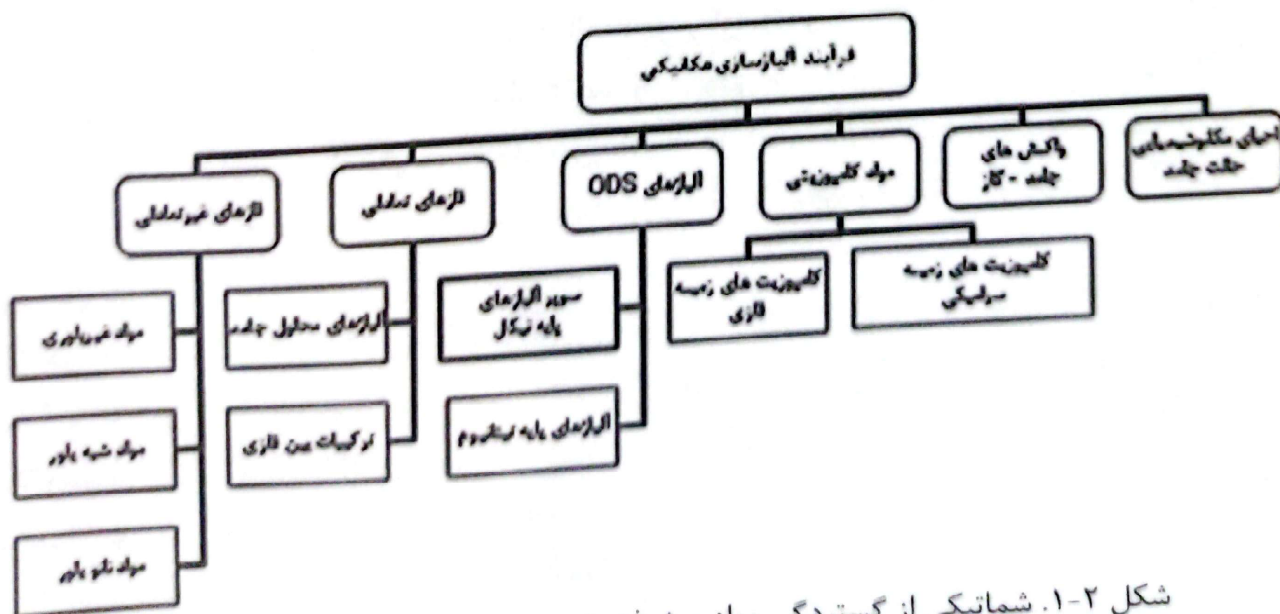
تولید فازهای کریستالی و شبه کریستالی جدید

تبدیل ساختارهای منظم به نامنظم

تولید الیاز از عناصر سخت آلیاژ شونده

تسریع انجام واکنش‌های شیمیایی

در یک تقسیم‌بندی کلی می‌توان گفت که تا کنون از فرایند آلیاژسازی مکانیکی به منظور تهیه بسیاری از مواد پیشرفته مانند آلیاژهای مقاوم شده با ذرات پراکنده اکسیدی (ODS)^۱، مواد تعادلی، مواد غیر تعادلی (مانند مواد نانوبلوری، شبه بلوری و غیر بلوری) و مواد کامپوزیتی استفاده شده است (شکل ۱-۲).



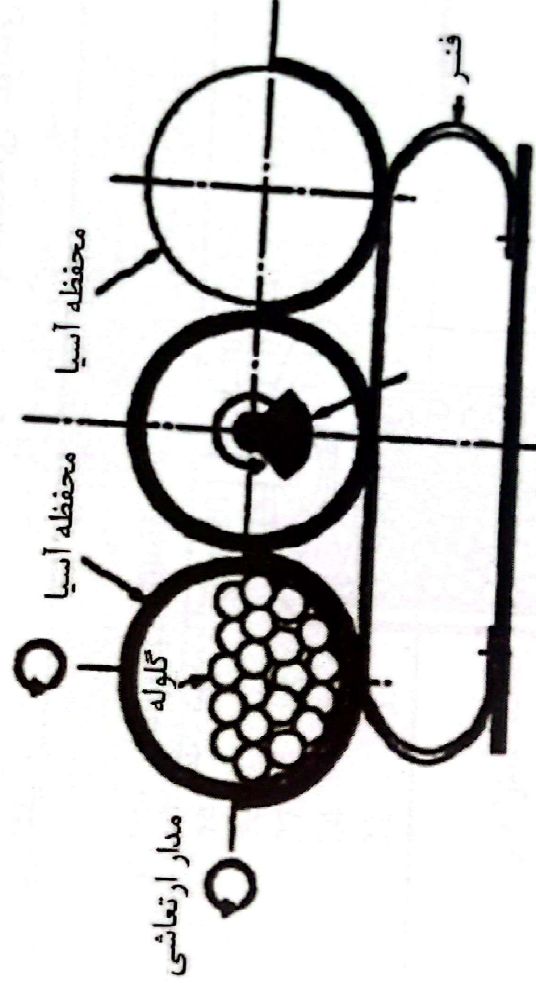
شکل ۱-۲. شماتیکی از گستردگی مواد پیشرفته تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

۲-۲. تجهیزات مورد نیاز در روش آلیاژسازی مکانیکی

آسیا کاری از روش‌های قدیمی و متداول تهیه پودرها است. این روش قابلیت استفاده در عملیات آلیاژسازی مکانیکی را نیز داشته و برای بیشتر مواد قابل استفاده می‌باشد. ابزار مورد استفاده در این روش معمولاً آسیاهای گلوله‌ای هستند. به طور کلی انواع مختلفی از آسیاها وجود دارند، که از لحاظ ظرفیت، بازدهی و تجهیزات اضافی جهت گرم و سرد کردن با یکدیگر متفاوت هستند. اما علی‌رغم وجود این تفاوت‌ها، اصول عملیات در همه آن‌ها یکسان است.

۲-۲-۱. آسیای گلوله‌ای - ارتعاشی^۱

یکی از انواع آسیاهای پر انرژی، آسیای گلوله‌ای - ارتعاشی است. حجم محفظه در این نوع آسیا بسیار کم (۱۰ میلی‌لیتر) بوده و محتویات آن (پودر و گلوله) در سه جهت عمود بر هم با سرعت بسیار بالا حدود ۱۲۰۰ دور در دقیقه نوسان می‌کنند. شکل (۲-۲) به صورت شماتیک نحوه کار این نوع آسیا را نشان می‌دهد.



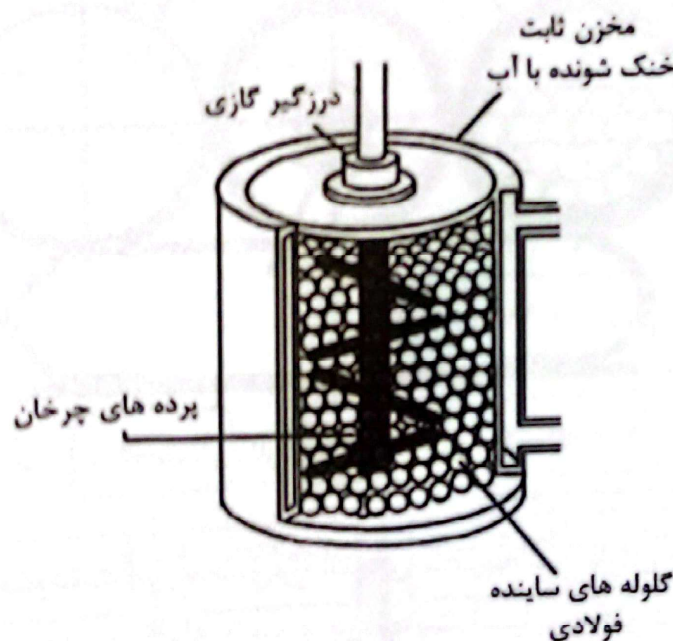
شکل ۲-۲. نحوه کار آسیای گلوله‌ای - ارتعاشی و اجزای آن

همزمان با حرکت جلو و عقب این مجموعه، انتهای محفظه نیز دارای حرکت جانبی است. حرکت محفظه سبب برخورد پودر و گلوله شده و در نهایت آسیا و مخلوط شدن صورت می‌گیرد. به علت دامنه حرکتی در حدود ۵ سانتی‌متر و سرعت چرخشی ۱۲۰۰ دور در دقیقه، سرعت خطی گلوله‌ها بالا بوده (در حدود ۵ متر بر ثانیه) و بنابراین انرژی ناشی از برخورد گلوله‌ها بسیار زیاد است. این موضوع باعث قرار گرفتن این نوع آسیا در گروه آسیاهای پر انرژی شده است. در طراحی‌های جدید، به منظور افزایش ظرفیت این نوع آسیا به طور هم‌زمان از دو محفظه جهت آسیاکاری پودر استفاده می‌شود. محفظه مورد استفاده در این آسیا از جنس فولادهای

سخت شده، اکسید آلومینیم، کاربید تنگستن، اکسیدزیرکونیم، فولاد زنگ نزن، نیتريد سيليكون، پلاستيك، عقيق و متاكريلات^۱ است.

۲-۲-۲. آسیای گلوله‌ای شافتی^۲

آسیای گلوله‌ای شافتی در سال ۱۹۲۲ به منظور دست یابی به توزیع همگنی از ذرات گوگرد برای پخت لاستیک طراحی شد. این آسیا در شکل (۳-۲) نشان داده شده است. این نوع از آسیاها همانند آسیاهای گلوله‌ای غلتان دارای یک محفظه استوانه‌ای و تعداد زیادی گلوله بوده و ظرفیت تولید بالایی نیز دارند. در آسیاهای گلوله‌ای شافتی محفظه آسیا ثابت است و حرکت گلوله‌ها توسط تعدادی بازوی ثانویه که بر روی یک محور عمودی نصب شده‌اند، صورت می‌گیرد. بدلیل عدم دوران محفظه آسیا کنترل درجه حرارت بوسیله عبور یک سیال در فاصله بین دو جداره محفظه به سهولت قابل اجرا است. ولیکن آب‌بندی این گونه آسیاها برای انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی تحت شرایط خلا و یا اتمسفر خنثی مشکل است. این نوع آسیاها همانند آسیاهای غلتان از انرژی کمتری در مقایسه با آسیاهای گلوله‌ای - سیاره‌ای و ارتعاشی برخوردار هستند.



شکل ۳-۲. طرح شماتیکی آسیای شافتی به همراه بخش‌های مختلف آن

همان‌طور که در شکل (۳-۲) دیده می‌شود، این آسیا شامل یک محفظه و همزن است. همزن (محور عمودی) دارای حرکت دورانی بوده و تعدادی پره به آن متصل شده است. حرکت پره‌ها انرژی لازم را به گلوله‌ها داده و کاهش اندازه ذرات پودر در اثر برخورد بین گلوله‌ها، گلوله و جداره محفظه، محور مرکزی و پره‌ها با گلوله‌ها روی می‌دهد. سرعت دوران محور مرکزی این

آسیا حدود ۲۵۰ دور در دقیقه (۴/۲ هرتز) است که در برخی موارد به حدود ۵۰۰ دور در دقیقه نیز می‌رسد. ظرفیت این نوع آسیا بین ۰/۵ تا ۴۰ کیلوگرم بوده و برای فرآوری، محدوده وسیعی از جمله ترکیبات بین فلزی، سرامیک ها، مواد غیر بلوری و کامپوزیت‌ها کاربرد دارد.

۳-۲-۲. آسیای افقی غلتان گلوله ای^۱

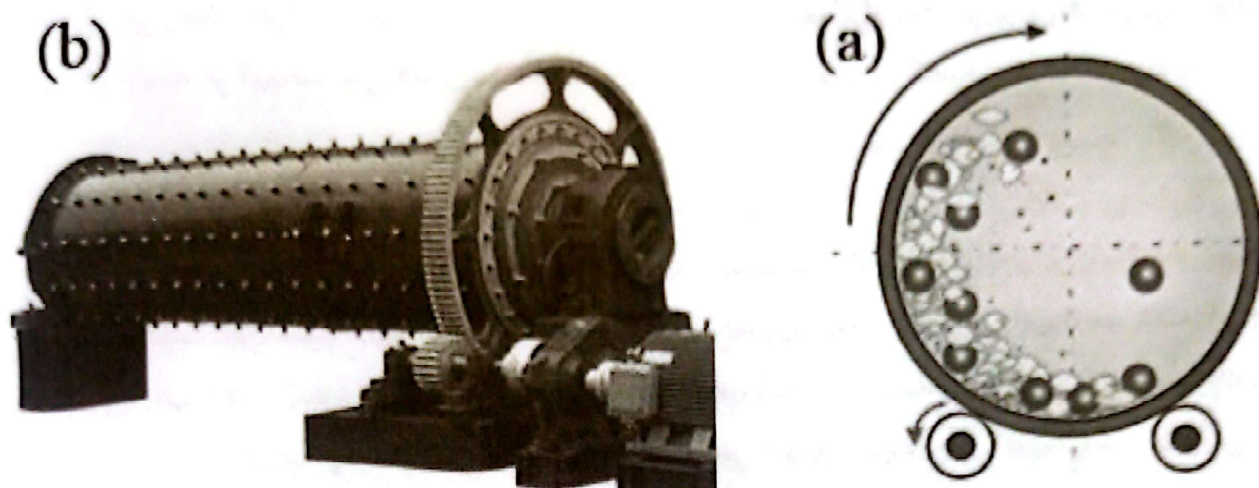
در این نوع آسیا از گلوله‌های فولادی و یا کاربید تنگستن به عنوان اجزای ساینده استفاده می‌شود. ظرفیت این آسیاها به عوامل مختلفی نظیر نسبت طول به قطر آسیا، سرعت چرخش آسیا، اندازه گلوله‌ها و اندازه ذرات بستگی دارد. علی‌رغم این که استفاده از این نوع آسیاهای کم انرژی زمان آسیاکاری را طولانی می‌کند، اما پودر تهیه شده در این روش همگن‌تر و یکنواخت‌تر است. علاوه بر این راه اندازی این نوع آسیا ساده‌تر بوده، هزینه‌های خرید و نگهداری کمتری دارد. در جدول (۳-۲) مدل‌های مختلف این نوع آسیاها با ویژگی‌های مختلف آن نشان داده شده است.

جدول ۳-۲. ویژگی‌های برخی از انواع آسیاها افقی غلتان گلوله‌ای

مدل	سرعت (r/min)	وزن گلوله‌ها	اندازه ذرات اولیه (mm)	اندازه ذرات محصول (mm)	استخراج (T/h)	قدرت (kw)	وزن (T)
Φ900×3000	38	2.7	≤20	0.075-0.89	1.1-3.5	22	4.6
Φ1200×4500	32	7	≤25	0.075-0.4	1.6-5.8	55	13.8
Φ1500×5700	27	15	≤25	0.075-0.4	3.5-6	132	24.7
Φ1830×7000	24	25	≤25	0.075-0.4	7.5-17	245	36
Φ2200×7500	21	33	≤25	0.075-0.4	16-29	475	56

در این نوع آسیا پس از قرارگیری پودر و گلوله در یک محفظه استوانه‌ای شکل، محفظه حول محور مرکزی خود دوران می‌کند. معمولاً قطر محفظه بیشتر از ۱ متر است. هم‌زمان با دوران محفظه گلوله‌ها روی ذرات پودر ریخته و آن‌ها را خرد می‌کنند. با افزایش سرعت دوران نرخ آسیاکاری هم افزایش می‌یابد. اما در سرعت‌های با نیروی گریز از مرکز وارد بر گلوله‌ها بر نیروی وزن آن‌ها غلبه کرده و لذا گلوله‌ها به جداره محفظه می‌چسبند. در این حالت فرایند آسیاکاری متوقف می‌شود. شماتیک عملکرد این آسیا و نمونه صنعتی آن در شکل (۲-۶) نشان داده شده است.

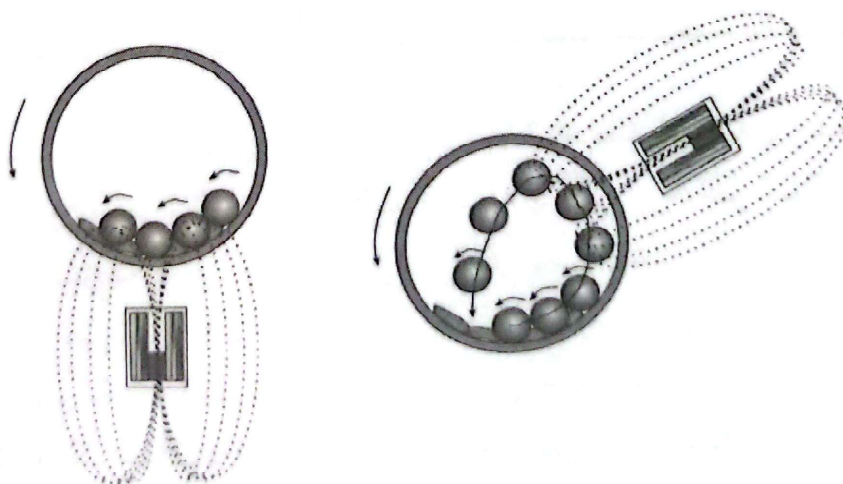
این نوع آسیا برای آلیاژسازی حجم زیادی از پودر به کار می‌رود. بنابراین برای آسیاکاری در مقیاس آزمایشگاهی مناسب نیست. آسیاهای صنعتی مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی از لحاظ اندازه بسیار بزرگ بوده و در هر نوبت کاری صدها کیلوگرم پودر را آسیا می‌کنند (شکل ۲-۴b). ظرفیت این نوع آسیا حدود ۱۲۵۰ کیلوگرم است.



شکل ۴-۲. (a) شماتیک عملکرد آسیای گلوله‌ای افقی غلتان. (b) نمونه‌ای صنعتی این نوع آسیا

۴-۲-۲. آسیای گلوله‌ای مغناطیسی

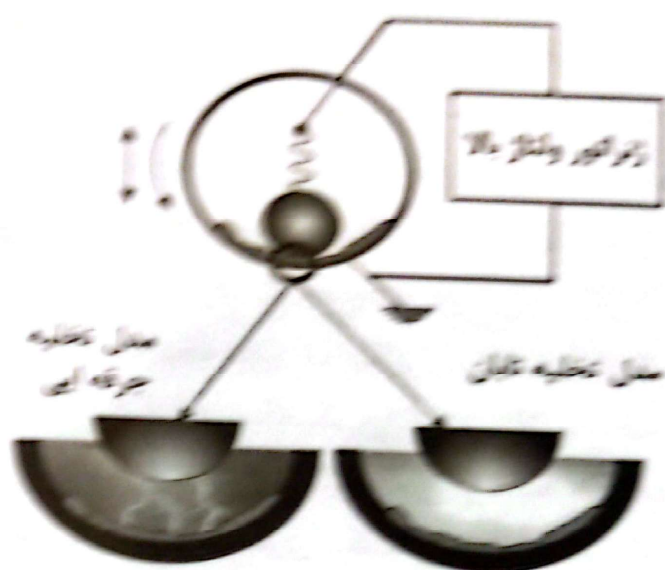
این نوع آسیا که با عنوان تجاری Uni-Ball نامیده می‌شوند. می‌توان این گونه بیان کرد که این آسیا، طراحی جدیدی از آسیای غلتان است به‌همین دلیل، عملکردی مشابهی با آسیاهای غلتان دارند. با این تفاوت که در آسیاهای گلوله‌ای مغناطیسی یک میدان مغناطیسی جایگزین نیروی جاذبه شده است و گلوله‌ها تحت تاثیر این میدان حرکت می‌کنند. این نوع آسیاها برای کاربردهای آزمایشگاهی مفید می‌باشد و در هر مرحله تا ۱۰۰ گرم پودر را آسیا می‌کند. شکل (۵-۲) طرح شماتیکی این آسیا را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۲. طرح شماتیکی آسیای گلوله‌ای مغناطیسی

از دیگر طراحی‌های جدید انواع آسیاها، می‌توان به آسیای مکانیکی با استفاده از تخلیه الکتریکی^۱ اشاره کرد. می‌توان در این روش از انواع آسیاهای ارتعاشی و یا چرخشی استفاده کرد. در این آسیاها میدان الکتریکی، با استفاده از مولدهای ولتاژ بالا ایجاد می‌شود و در نتیجه

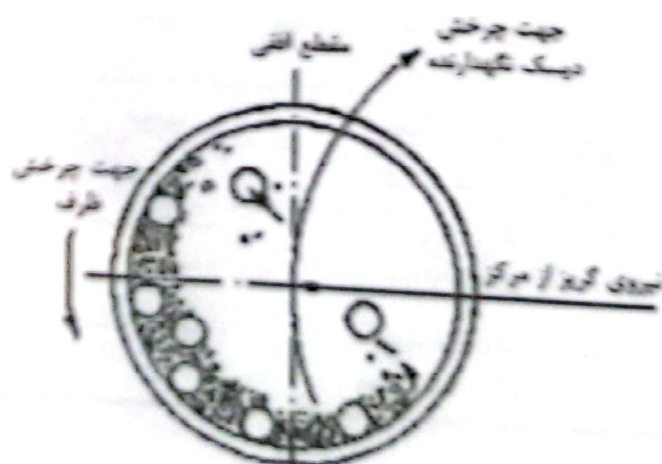
برای تخلیه آن می توان از تخلیه تان و یا حرکتی الکتریکی استفاده نمود. در روش اول از آسیاکاری سرد و در روش دوم از آسیاکاری گرم استفاده می شود. شکل (۶-۲) طرح شماتاتیکی از انواع این آسیا را نشان می دهد.



شکل ۶-۲. طراحی جدیدی از آسیاکاری با استفاده از تخلیه الکتریکی

۵-۲-۲ آسیای سیاره ای^۱

یکی دیگر از انواع آسیاهای مورد استفاده در فرایند آلیاژسازی مکانیکی، آسیای سیاره ای است که در یک مرحله آسیاکاری، فقط چند صد گرم پودر تولید می شوند. بنابراین برای تحقیقات آزمایشگاهی مناسب است. حجم محفظه این نوع آسیا بین ۴۵ تا ۵۰۰ میلی لیتر است. شکل (۷-۲) نمونه ای از این آسیا را نشان می دهد. این آسیا شامل یک صفحه دوار به همراه چهار، دو و یا یک محفظه است.



شکل ۷-۲. آسیای سیاره ای

در این آسیا، صفحه دوار در یک جهت چرخیده و محفظه براساس مکانیزمی در جهت خلاف حرکت صفحه دوار، حرکت دورانی انجام می‌دهد. چرخش محفظه و صفحه دوار به دور یک محور، باعث ایجاد نیروی گریز از مرکز می‌شود که بزرگی این نیرو می‌تواند تا ۲۰ برابر شتاب جاذبه زمین نیز برسد.

مزیت این نوع آسیای گلوله‌ای تنها انرژی بالای ضربه نیست، بلکه فرکانس بالای ضربه است که امکان کاهش زمان فرایند آلیاژسازی مکانیکی را فراهم می‌کند. باید توجه داشت که ضربات با فرکانس بالا باعث افزایش دمای محفظه تا ۳۹۳ درجه کلوین طی زمان ۳۰ تا ۶۰ دقیقه می‌شوند. لازم به ذکر است که در بعضی موارد دمای بالا جهت انجام واکنش ضروری است.

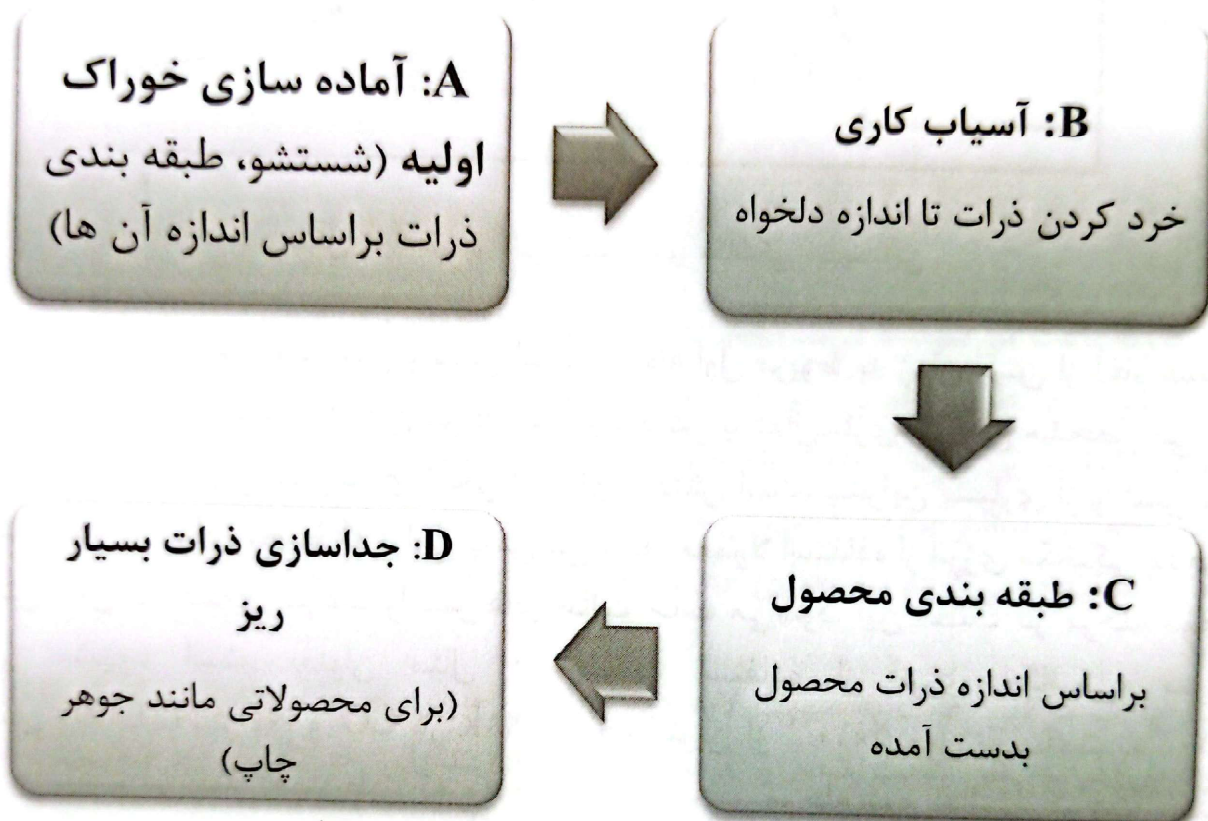
از مواد مختلفی برای ساخت محفظه آسیا استفاده می‌شود که معمول‌ترین آن‌ها فولاد کروم سخت شده، کاربید تنگستن، فولاد زنگ نزن و محفظه‌های سرامیکی از جنس کوراندوم، نیتريد سیلیسیم و اکسید زیرکونیم هستند. در آلیاژسازی مکانیکی با انرژی بالا محفظه‌های فولادی مناسب هستند، زیاده‌تری محفظه‌های سرامیکی باعث آلودگی ناشی از ایجاد تراشه‌های ریز یا ذرات خرد شده گلوله‌ها می‌شود. به طور کلی در آلیاژسازی مکانیکی، محفظه و گلوله‌ها از یک جنس انتخاب می‌شوند. در جدول (۲-۴) خواص سایشی، سختی و چگالی مواد انتخاب شده برای محفظه و گلوله به طور خلاصه آمده است.

جدول ۲-۴. برخی از خواص مواد مورد استفاده در تهیه محفظه و گلوله در آسیای سیاره‌ای.

چگالی (gr.cm^{-3})	سختی	مقاومت به سایش	ترکیب
۲/۶۵	۶/۵-۷ Mohs	خوب	عقیق ($99.9\% \text{SiO}_2$)
۵/۷	۱۰۰۰HV	بسیار خوب	اکسید زیر کونیم ($94\% \text{ZrO}_2$)
۴/۰	۱۵۰۰HV	نسبتاً خوب	کوراندوم سینترینگ شده (Al_2O_3)
۳/۱	۱۵۵۰HV	عالی	نیتريد سیلیسیم ($91\% \text{Si}_3\text{N}_4$)
۷/۹	۶۰HRC	خوب	فولاد سخت شده
۷/۹	۶۰HRC	خوب	فولاد همراه با کروم
۷/۹	۳۰HRC	نسبتاً خوب	فولاد زنگ نزن (Cr-Ni)
۱۴/۷۵	۱۶۲۰HV30	بسیار خوب	کاربید تنگستن + کبالت ($94\% \text{WC} + 6\% \text{Co}$)

می‌توان به طور کلی عملیات آلیاژسازی مکانیکی را به صورت شکل (۲-۸) طبقه‌بندی کرد. در قسمت A، ذرات را تا حد میلی‌متر خرد کرده و آن را از صافی‌های و الک‌های مخصوص عبور می‌دهند، تا تقریباً اندازه ذرات یکسان شود. سپس در قسمت B عملیات آسیاکاری انجام

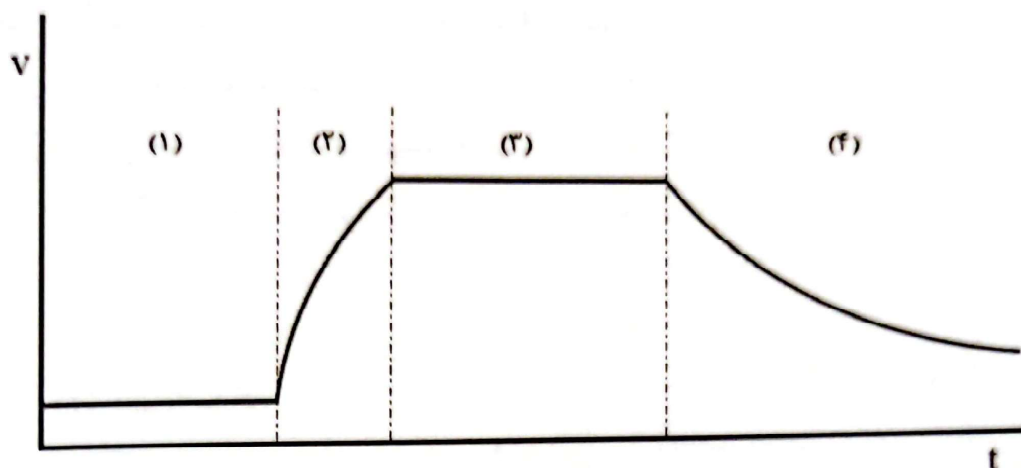
می‌شود. که اندازه ذرات نهایی وابسته به میزان زمان آسیاکاری است. پس از پایان عملیات آسیاکاری می‌توان به‌طور مستقیم پودر خرد شده را به‌کار برد (بعنوان مثال ساخت سیمان) و یا اینکه برای برخی از مصارف (مانند جوهر چاپ) ذرات آن را بوسیله سانتریفوژ طبقه‌بندی کرده (قسمت C) و هر یک از قسمت‌های بدست آمده را برای مصارف خاصی به‌کار برد.



شکل ۲-۸. طرح عمومی عملیات آسیاب کاری

۲-۳. مکانیزم فعال سازی مکانیکی

به طور کلی نتیجه اصلی عملیات مکانیکی روی جامدات تشکیل سطوح جدید است. علاوه بر این ایجاد عیوب، غیربلوری شدن ترکیبات بلوری و واکنش‌های شیمیایی از جمله پیامدهای دیگر محسوب می‌شوند. البته باید توجه داشت که بخش‌های زیادی از انرژی مکانیکی ناشی از برخورد های حین آسیاکاری به حرارت تبدیل شده و ممکن است باعث انجام واکنش‌های شیمیایی و یا تابکاری عیوب موجود گردد. مسیر معمول یک واکنش مکانیکی - شیمیایی در شکل (۲-۹) نشان داده شده است.



شکل ۲-۹. مسیر کلی واکنش‌های مکانیکی - شیمیایی

در این شکل V سرعت و t زمان واکنش است. مرحله اول مربوط به زمان پیش از آغاز عملیات مکانیکی - شیمیایی است. در این مرحله شروع واکنش با فعال‌سازی حرارتی مشخص می‌شود. طبیعی است که میزان فعال‌سازی تابعی از دمای واکنش است. بنابراین بسیاری از واکنش‌های حالت جامد در دمای محیط به آرامی پیش می‌روند. معمولاً استفاده از انرژی مکانیکی منجر به افزایش قابل ملاحظه‌ی سرعت واکنش‌های حالت جامد می‌شود. این مطلب در مرحله دوم به خوبی مشهود است. بعنوان مثال در صورت استفاده از انرژی مکانیکی، سرعت تشکیل $Ni(CO)_4$ از Ni و CO در $298K$ درجه کلون از 5×10^{-7} مول بر ساعت به 3×10^{-5} مول بر ساعت می‌رسد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در مرحله دوم افزایش سرعت واکنش مکانیکی - شیمیایی دارای روندی غیرپایا است.

مرحله سوم نشان‌دهنده سرعت پایای واکنش در نتیجه شرایط فعال‌سازی مکانیکی پایای حاکم بر سیستم است. در واقع این مرحله با هم‌پوشانی تک واکنش‌ها در محدوده زمانی میکروثانیه (که در اثر برخورد‌های مکانیکی روی می‌دهند) شناخته می‌شود. این روند پایا با توقف عملیات مکانیکی تغییر می‌کند. کاهش سرعت واکنش ناشی از این توقف در مرحله چهارم به ماهیت حرارتی یا غیرحرارتی واکنش مکانیکی - شیمیایی بستگی دارد. به عنوان مثال در یک فرایند با میل ترکیبی منفی (تغییر انرژی آزاد گیبس مثبت) کاهش سرعت به صورت ناگهانی روی می‌دهد.

در حین استفاده از آسیای پرانرژی برای آسیاکاری، ذرات پودر به طور متناوب تحت فرایندهای پهن شدن، جوش سرد و شکست قرار می‌گیرند. طی برخورد دو گلوله با یکدیگر مقداری از پودر (معمولاً حدود ۱۰۰۰ ذره و با وزن تقریبی 0.2 میلی گرم در هر برخورد) بین آن‌ها حبس می‌شود (شکل ۲-۱۰).

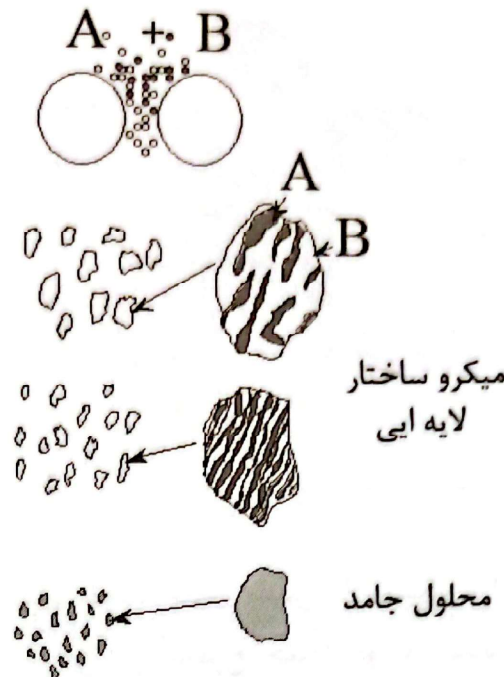


شکل ۲-۱۰. نحوه برخورد بین گلوله‌ها با ذرات پودر در حین فرایند آسیاب‌کاری

نیروی ضربه باعث می‌شود تا ذرات تحت تغییر شکل پلاستیک قرار گرفته و دچار کار سختی و شکست شوند. از طرفی جوش خوردن سطوح جدید تولید شده در ذرات با یکدیگر افزایش اندازه ذرات را در پی دارد. از آنجا که در مراحل اولیه آسیابکاری، ذرات نرم هستند تمایل آن‌ها به جوش خوردن بیشتر بوده و ذرات درشت تشکیل می‌شوند. در این مرحله محدوده وسیعی از اندازه ذرات ایجاد می‌گردد. به طوری که اندازه برخی از ذرات به سه برابر مقدار اولیه افزایش می‌یابد.

ساختار ذرات در این حالت به صورت لایه لایه و شامل اجزای مختلف مواد اولیه است. با ادامه تغییر شکل ذرات کار سخت شده و ورقه‌ها در اثر فرایندهای خستگی و یا شکست، خرد می‌شوند. بنابراین در غیاب نیروی محرکه لازم برای لخته شدن (جوش خوردن سطوح جدید تولید شده با یکدیگر) اندازه ذرات تولید شده کاهش می‌یابد. به علت برخورد مداوم گلوله‌ها، ذرات به صورت پیوسته و یکنواخت ریز می‌شوند. در نتیجه فواصل بین لایه‌ای کاهش یافته و تعداد لایه‌ها در ذره افزایش می‌یابد.

کسر بزرگی از انرژی برخورد به شکل حرارت از بین می‌رود و بخش کمی از آن نیز صرف تغییر شکل الاستیک و پلاستیک ذرات پودر می‌شود. با گذشت زمان مشخص از آسیابکاری، تعادل در حالت پایا حاصل شده و بین نرخ جوش خوردن (افزایش اندازه ذرات) و نرخ شکست (کاهش اندازه ذرات) تعادل برقرار می‌شود. در این حالت ذرات کوچک‌تر قابلیت تغییر شکل بدون شکست را داشته درحالی که ذرات بزرگ‌تر تمایل به جوش خوردن دارند. بنابراین تمایل کلی ذرات بسیار ریز و بسیار درشت آن است که به سمت ذراتی با اندازه میانی پیش روند. در این مرحله هر ذره شامل همه اجزای تشکیل دهنده با نسبت اختلاط اولیه بوده و به علت انباشتگی انرژی کرنشی در ذرات سختی به حد اشباع رسیده است. علاوه بر این توزیع اندازه ذرات در این مرحله از آسیابکاری در محدوده کوچکی قرار دارد، زیرا نرخ کاهش اندازه ذرات بزرگ‌تر از مقدار متوسط و برابر نرخ رشد ذرات ریزتر از مقدار متوسط (به وسیله لخته شدن ذرات ریز) است.



شکل ۲-۱۱. شماتیکی از تغییرات میکروساختاری مخلوط پودری، در حین آسیاکاری

۲-۴. مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی

برخلاف روش‌های معمول تولید مواد که در آن‌ها از فرایند ذوب و یا تفجوشی در دمای بالا استفاده می‌شود تهیه مواد و آلیاژهای گوناگون به روش آلیاژسازی مکانیکی در دمای محیط صورت می‌گیرد. هرچند در بعضی موارد امکان افزایش دما در حین فرایند نیز وجود دارد. در واکنش‌های فعال شدن حرارتی، اتم‌های موجود از طریق نوسان‌های حرارتی بر، سد انرژی غلبه می‌کنند. درحالی که در فرایندهای مکانیکی - شیمیایی اتم‌ها به کمک هر دو عامل نیروی محرکه مکانیکی و فعال‌سازی حرارتی، بر سد انرژی غلبه می‌نمایند. بنابراین تفاوت‌های بسیاری بین فرایند آلیاژسازی مکانیکی و فرایندهای فعال شدن حرارتی وجود دارد. در همین راستا مدل‌های مختلفی برای توصیف مکانیزم‌های فرایند آلیاژسازی مکانیکی ارائه شده است. شکل (۲-۱۱) طرح شماتیکی از نحوه ایجاد آلیاژ با استفاده از این روش را نشان می‌دهد. آلیاژسازی مکانیکی تغییرات عمده‌ای در ساختار داخلی ذرات پودر ایجاد می‌کند که مهمترین تغییرات ایجاد شده عبارتند از:

الف) مخلوط شدن ذرات پودر مواد اولیه

چنانچه پودر مواد اولیه، نرم و انعطاف پذیر باشند (مانند پودرهای فلزی) فرایندهای جوش سرد و شکست سبب تشکیل یک ساختار لایه‌ای می‌شود. با افزایش زمان آلیاژسازی مکانیکی ضخامت لایه‌ها بتدریج کاهش می‌یابد. چنانچه در مخلوط مواد اولیه یک پودر ترد مانند پودرهای سرامیکی حضور داشته باشد، در حین آلیاژسازی مکانیکی ذرات پودر ترد شکسته شده و به صورت ذرات بسیار ریز و یکنواخت در زمینه فاز نرم فلزی پراکنده می‌شود. بدیهی است که اگر همه اجزا مخلوط پودر مواد اولیه ترد و شکننده باشد، هیچگونه اتصالی بین ذرات

پودر ایجاد نمی‌شود. در این حالت آلیاژسازی مکانیکی، تنها سبب ریز شدن اندازه ذرات پودر و مخلوط شدن آن‌ها با یکدیگر می‌شود.

ب) افزایش قابل ملاحظه نواقص کریستالی

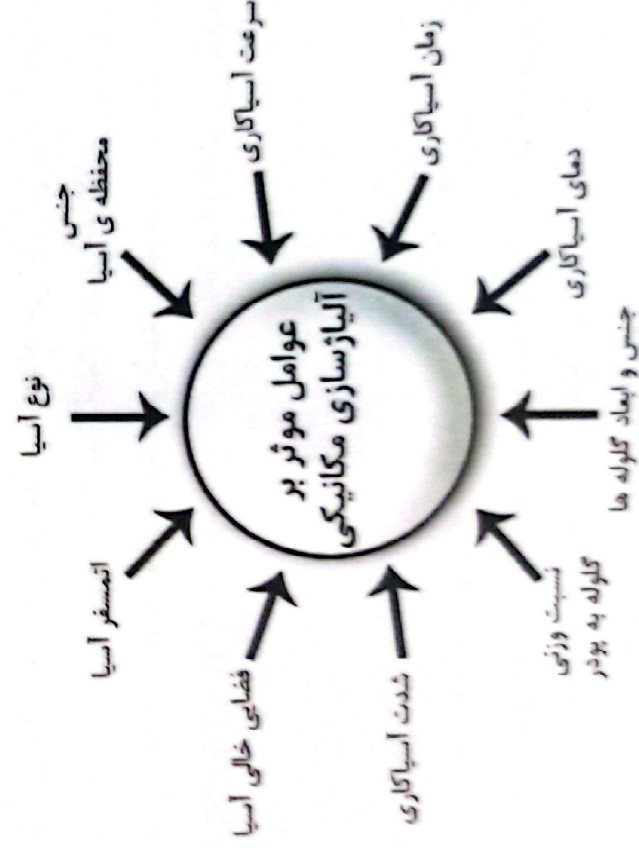
نتایج نشان می‌دهد که در شرایط آلیاژسازی مکانیکی در اثر تغییر شکل پلاستیکی شدید ذرات پودر چگالی بالایی از نواقص کریستالی بویژه نابجایی‌ها حتی در مواد ترد نظیر سرامیک‌ها و ترکیبات بین فلزی بوجود می‌آید.

ج) انتقال جرم بین ذرات پودر

تعداد بسیار زیاد نواقص کریستالی و همچنین افزایش آنی و موضعی درجه حرارت ذرات پودر فرایند نفوذ در طی آلیاژسازی مکانیکی را تسریع می‌کند. برخورد گلوله‌های به یکدیگر و تغییر شکل پلاستیکی ذرات پودر در مدت زمان بسیار کوتاهی (10^{-4} ثانیه) صورت می‌گیرد. پیش‌بینی می‌شود آزاد شدن انرژی جنبشی گلوله‌ها در چنین زمان کوتاهی افزایش موضعی درجه حرارت به میزان $100-200$ درجه سانتی‌گراد را به دنبال داشته باشد. بدیهی است چنانچه آلیاژسازی مکانیکی همراه با انجام یک واکنش شیمیایی گرمازا نیز باشد، افزایش درجه حرارت به مراتب بیشتر از مذکور خواهد بود. نفوذ عناصر در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی می‌تواند منجر به تغییر حالت‌های فازی و ایجاد فازها و ساختارهای ثانویه شود.

۵-۲. عوامل موثر بر آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی

از آنجا که آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی فرایند پیچیده است، بهینه‌سازی عوامل موثر بر فرایند، به منظور تهیه فاز و یا ساختار موردنظر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. به طور کلی عوامل موثر بر ترکیب و ساختار نهایی محصول به صورت شکل (۱۲-۲) تقسیم‌بندی می‌شود.



شکل ۱۲-۲. عوامل موثر بر آلیاژسازی مکانیکی

۲-۵-۱. نوع آسیا

همان‌طور که ملاحظه شد از آسیاهای مختلفی به منظور انجام عملیات آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. این آسیاها از نظر ظرفیت، سرعت عملیات، کنترل دما، میزان انرژی انتقال یافته به پودر و میزان آلودگی پودر تفاوت دارند و بسته به نوع پودر، مقدار پودر و ترکیب نهایی مورد نیاز، انتخاب می‌شوند. نکته مهم در انتخاب نوع آسیا تفاوت در میزان انرژی انتقال یافته در هریک از آنها بوده که این امر بایستی درانتخاب نوع آسیا مدنظر قرار گیرد. بعنوان مثال در آسیای SPEX8000 برای مطالعات آزمایشگاهی، آسیای مقادیر کم پودر (تا ۴۰ گرم در هر نوبت آسیاکاری) و رسیدن به فاز یا ساختار نهایی با کمترین زمان ممکن استفاده می‌شود. همچنین آسیای سیاره‌ای ظرفیت آسیاکاری بیشتری داشته (تا ۱ کیلوگرم در هر نوبت آسیاکاری) و نسبت به آسیاهای کم انرژی، انرژی زیادی تولید می‌کند. از طرف دیگر آسیاهای ساینده نیز جهت تولید حجم زیادی از پودر (بین ۰/۵ تا ۱۰۰ کیلوگرم در هر نوبت آسیاکاری) مناسب هستند.

۶۴

نانوشیمی

۲-۵-۲. جنس محفظه آسیاکاری

انتخاب جنس محفظه اهمیت بسیار زیادی دارد. زیرا در اثر برخورد گلوله‌ها با جداره داخلی ظرف امکان سایش و فرسایش جداره و ورود آلودگی به مخلوط پودر وجود دارد. این مساله منجر به آلودگی و یا تغییر ترکیب شیمیایی پودر می‌شود.

۲-۵-۳. سرعت آسیاکاری

به طور کلی با افزایش سرعت آسیاکاری، چرخش آسیا انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد. اما بسته به نوع آسیا محدودیت‌هایی درانتخاب حداکثر سرعت وجود دارد. استفاده از سرعت‌های بالا باعث افزایش دمای محفظه می‌شود. البته این مساله در مواردی که جهت همگن‌سازی و یا آلیاژسازی به نفوذ نیاز است، مفید به نظر می‌رسد. از طرف دیگر با افزایش دما امکان آلودگی پودر نیز بیشتر می‌شود. همچنین افزایش دما باعث تسریع فرایندهای تغییر فاز شده و در نتیجه تجزیه محلول‌های جامد فوق اشباع یا دیگر فازهای شبه پایدار را به دنبال دارد.

۲-۵-۴. زمان آسیاکاری

زمان آسیاکاری از پارامترهای مهم فرایندهای آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شود. اگر مخلوط پودری بیش از حد مورد نیاز آسیا شود، از یک طرف میزان آلودگی افزایش یافته و از طرف دیگر امکان تشکیل فازهای ناخواسته وجود دارد. بنابراین بهتر است زمان آسیاکاری از زمان مورد نیاز طولانی‌تر نشود. معمولاً زمان بهینه مربوط به حالتی است که بین دو پدیده شکست و جوش سرد حالتی پایا پدید آمده و یا ترکیب نهایی مورد نظر تشکیل شده

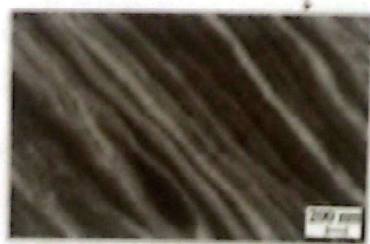
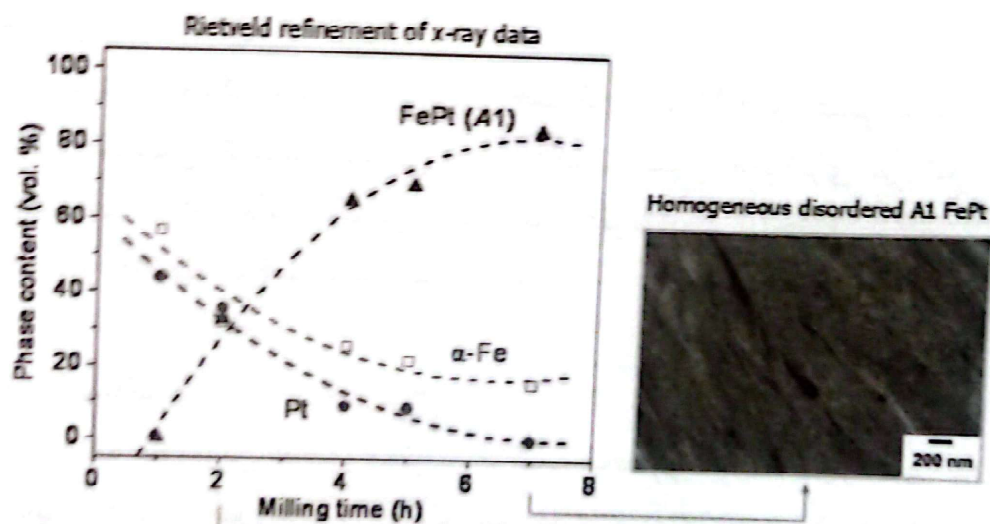
فصل دوم: ساخت نانو مواد به روش مکانیکی

باشد. این زمان خود به نوع آسیای مورد استفاده، شدت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری وابسته است.

۵-۵-۲. جنس، ابعاد و نحوه توزیع گلوله ها

جنس گلوله ها مشابه جنس محفظه بوده و به طور معمول از فولاد سخت شده، فولاد ابزار، فولاد کروم دار سخت شده، فولاد تمپر شده، فولاد زنگ نزن و یا WC-Co است. البته چگالی گلوله ها باید به گونه ای باشد که حین برخورد گلوله ها به ذرات پودر انرژی کافی به آن ها منتقل شود.

ابعاد گلوله نیز به راندمان فرایند آسیاکاری موثر است. به طور کلی انتخاب گلوله بزرگ و یا چگال تر مناسب تر است. زیرا با افزایش وزن گلوله ها میزان انرژی منتقل شده به پودر افزایش می یابد. در همین راستا دیده شده است که ترکیب نهایی پودر به ابعاد گلوله بستگی دارد. بسیاری از محققین در آزمایش های خود از گلوله های با اندازه یکسان استفاده می کنند. اما استفاده از گلوله های با قطرهای مختلف نیز گزارش شده است. پیش بینی می شود که استفاده از گلوله های با قطرهای مختلف افزایش انرژی ناشی از برخورد را به دنبال دارد.



Multilayer-type structure of Fe and Pt



Intermediate structure: fine lamellae of Fe and Pt with A1 FePt at their interfaces

شکل ۵-۱۳. ترکیب فاز فرایند آلیاژی مکانیکی پودر Fe-Pt و وابستگی آن با زمان آسیاکاری به همراه تصاویر HRSEM محصولات بدست آمده در زمان های مختلف

۲-۵-۶. نسبت وزنی گلوله به پودر

نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR^1) که برخی به آن نسبت شارژ (CR^2) نیز می‌گویند، از جمله عوامل مهم در فرایند آسیاکاری است. دیده شده است که این نسبت از ۱ به ۵۰۰ تا ۱ به ۱ تغییر می‌کند. BPR بر روی خواص محصول، اندازه متوسط ذرات و مورفولوژی ذرات موثر است.

۲-۵-۷. میزان فضای خالی محفظه

از آنجا که آلیاژسازی و فعال‌سازی پودر در اثر نیروی حاصل از برخورد گلوله‌ها با ذرات صورت می‌گیرد، بایستی فضای کافی برای حرکت آزاد گلوله‌ها و ذرات پودر در محفظه آسیا وجود داشته باشد. بنابراین میزان پرشدن ظرف با پودر و گلوله‌ها مهم است. اگر تعداد گلوله‌ها و مقدار پودر کم باشد، نرخ تولید هم بسیار کم خواهد بود. از طرف دیگر با افزایش میزان پرشدن محفظه فضای کافی جهت حرکت گلوله‌ها وجود نداشته و لذا انرژی ضربه کمتری توسط گلوله‌ها به ذرات پودر منتقل می‌شود. از این رو معمولاً ۵۰ درصد حجم ظرف را برای حرکت آزاد گلوله‌ها در نظر می‌گیرند.

۲-۵-۸. اتمسفر آسیاکاری

معمولاً جهت کاهش میزان آلودگی پودر، آسیاکاری تحت خلا و یا گازهای خنثی مانند آرگون و هلیوم انجام می‌شود. همچنین اتمسفر نیتروژن نیز از اکسیداسیون جلوگیری می‌کند. این در صورتی است که استفاده از آن بعلت واکنش پذیری با مخلوط پودری چندان مطلوب نیست، مگر در مواردی که نیاز به تولید ترکیبات نیتریدی باشد.

۲-۵-۹. دمای آسیاکاری

دمای آسیاکاری از جمله مهم‌ترین عوامل موثر بر ترکیب محصول فرایند آلیاژسازی مکانیکی است. زیرا فرایند نفوذ که بر تشکیل محصول نهایی بین فلزی و یا غیرفلوری با ساختار نانومتری تاثیر دارد، خود متأثر از دما است. در تحقیقات انجام شده در این زمینه اثر دمای آسیاکاری بر محدوده حلالیت در حالت جامد یا تشکیل فازهای غیرفلوری و فازهای با ساختار نانومتری بررسی شده است. حین تشکیل ترکیبات با ساختار نانومتری با افزایش دما میزان کرنش کم‌تر و اندازه دانه‌ها بزرگ‌تر می‌شود. براین اساس روش آسیاکاری تبریدی برای اولین بار در سال ۱۹۸۶ توسط موسسه تحقیقات و مهندسی اکزون در آمریکا معرفی شد. اساس این روش آسیاکاری در دمای پایین با استفاده از نیتروژن مایع به عنوان خنک‌کننده بوده که به دلیل

دارا بودن قابلیت‌هایی مانند کاهش اندازه و فاصله بین ذرات استحکام دهنده باعث پیشرفت قابل ملاحظه‌ایی در زمینه توسعه آلیاژهای ODS شده است.

۲-۵-۱۰. شدت آسیاکاری

شاید در نظر گرفتن شدت آسیاکاری به عنوان یکی از عوامل موثر بر فرایند آلیاژسازی مکانیکی به علت حساسیت آن در فرایند باشد. زیرا این عامل وابسته به برخی از عوامل مورد بحث در بالا بوده و میزانی است از انرژی آسیاکاری که به‌طور مستقیم با محصول تولید شده در فرایند ارتباط دارد. در واقع هنگامی که شدت آسیاکاری با افزایش وزن و چگالی گلوله‌ها و یا سرعت چرخش بیشتر شود، به دنبال برخوردهای صورت گرفته انرژی بالاتری به پودر منتقل می‌گردد. بنابراین اتلاف انرژی به صورت حرارت به عنوان عاملی موثر بر تشکیل فاز غیربلوری افزایش می‌یابد. یعنی هنگامی که دما به مقدار بحرانی بلوری شدن برسد، بلوری شدن جزئی، در حین آسیاکاری رخ می‌دهد. در نتیجه آسیاکاری شدید، منجر به بلوری شدن جزئی آلیاژهای غیربلوری می‌شود. در حالی که با پایین بودن شدت آسیاکاری، آلیاژسازی و غیربلوری شدن پس از طی زمان طولانی‌تری صورت می‌گیرد.

۲-۶. عوامل کنترل کننده فرایند

به طور کلی از دو روش برای کاهش تمایل به جوش سرد بیش از اندازه و ترغیب پدیده شکست استفاده می‌شود. روش اول آن است که سطح ذرات تغییر شکل داده شده را به وسیله مواد آلی مناسب اصلاح نموده تا از تماس سطوح تمیز ذرات فلز با یکدیگر (شرط لازم برای جوش سرد) جلوگیری شود. روش دوم آن است که نحوه تغییر شکل ذرات پودر به نحوی اصلاح شود تا پیش از آنکه پودر در اثر کرنش‌های فشاری زیاد به حالت صفحه‌ای درآیند و جوش بخورند، شکست صورت گیرد. این روش به آسیاکاری تبریدی معروف است. از دو روش بالا، روش اول کاربرد بیشتری دارد.

عوامل سطحی و روانکار به عنوان عوامل کنترل کننده فرایند شناخته شده و اغلب به منظور خنثی سازی نیروی محرکه جوش سرد حین آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شوند. با جذب این عوامل بر روی سطح ذرات به علت کاهش تنش سطحی مواد جامد، از جوش سرد بیش از حد و لخته شدن ممانعت می‌شود.

به طور کلی انتخاب مقدار عامل کنترل کننده به سه پارامتر زیر وابسته است:

۱. قابلیت جوش سرد ذرات پودر

۲. پایداری حرارتی و شیمیایی عامل کنترل کننده فرایند

۳. مقدار پودر، ابعاد محفظه و تعداد گلوله‌های مورد استفاده

از مواد کنترل کننده فرایند می‌توان به اسید استئاریک، اسیداسترآمید، پلی اتیلن گلیکول، دودکان، هگزان، متانول، و اتانول اشاره کرد.

۷-۲. مشکلات و چالش های موجود در آلیاژهای مکانیکی

علی‌رغم مزایا و سادگی روش آلیاژسازی مکانیکی، این روش با مشکلاتی نیز همراه است. این مشکلات در قالب سه مورد کلی آلودگی پودر، محدودیت‌های عملی و محدودیت‌های کاربردی خلاصه می‌شوند. در این میان آلودگی پودر ناشی از فرایند به علت تاثیر نامطلوب بر خواص محصول پودری، فرایندهای بعدی و حتی مشخصات محصول نهایی به عنوان جدی‌ترین مشکل مطرح است. در حقیقت مساله آلودگی پودر حین آلیاژهای مکانیکی باعث شده تا تولید برخی از پودرها با این روش ممکن نباشد.

یکی از مسایل مهم در فرایند تهیه پودر به روش آلیاژسازی مکانیکی، نوع و مقدار ناخالصی‌هایی است که وارد پودر شده و آن را آلوده می‌کنند. در مجموع منابع ورود آلودگی به سیستم عبارتند از:

۱. ناخالصی موجود در ترکیب پودر اولیه
۲. اجزای در معرض سایش آسیاکاری
۳. اتمسفر آسیاکاری
۴. عوامل کنترل کننده فرایند

۸-۲. تعیین اندازه ذرات پودر

معمولاً اندازه ذرات کروی با قطر آن‌ها مشخص می‌شود از آنجا که ذرات پودر تهیه شده با آسیاکاری مکانیکی شامل ذرات کروی شکل و ذرات با شکل هندسی نامشخص هستند. اندازه ذرات به طریقه متفاوتی تعیین می‌شود. روش‌های مختلفی برای این آنالیز وجود دارد که معمولاً نتایج آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. در اغلب روش‌ها از یک پارامتر هندسی استفاده می‌شود. روش‌های متنوعی جهت اندازه‌گیری ابعاد ذرات وجود دارند که هر یک دارای مزایا و معایبی هستند.

۸-۲-۱. روش ته‌نشین کردن

در صورتی که ذره‌ای با شکل هندسی نامنظم درون مایعی ته‌نشین شود، اگر سرعت حدی ته‌نشین شدن این ذره با سرعت ته‌نشین شدن ذره‌ای کروی با چگالی یکسان در سیالی با شرایط مشابه به عنوان حالت استاندارد مقایسه شود، در صورت برابر بودن دو مقدار اندازه ذره مورد نظر برابر قطر نمونه استاندارد در نظر گرفته می‌شود. روش مذکور از ساده‌ترین روش‌های تعیین اندازه موثر یک ذره است.

۸-۲-۲. الک کردن

الک کردن روشی مناسب برای تعیین اندازه ذره و توزیع اندازه ذرات است و انجام آن نیازمند مقداری پودر و الک‌هایی با روزهایی در محدوده میلی‌متر تا چند میکرون است. به طور

معمول اندازه یک الک با اصطلاح «مش» مشخص شده و معادل تعداد سیم‌ها در اینچ است. اندازه سوراخ هر الک با اندازه مش آن رابطه معکوس دارد. به عنوان مثال پودری که از مش ۳۲۵ عبور می‌کند، به صورت ۳۲۵- مش بیان شده و اندازه ذره معمول با آن، کوچکتر از ۴۵ میکرون است.

۳-۸-۲. اندازه گیری با کمک لیزر

در این روش باریکه لیزر تولید شده توسط یک دیود به صورت دسته‌هایی موازی به سمت نمونه می‌تابد. نمونه پودر مورد نظر درون یک سلول حاوی سیال متحرک به صورت معلق قرار دارد. برخورد باریکه به ذرات باعث پراکنده شدن آن شده که در این صورت توسط سنسورهای مختلف جذب و مورد آنالیز قرار می‌گیرد. از این روش برای تعیین اندازه ذره در محدوده زیر میکرون تا میلی‌متر استفاده می‌شود.

۴-۸-۲. آنالیز مساحت سطح

مساحت سطح ذرات معیاری است که بیانگر سطح خارجی ذرات تشکیل دهنده پودر است. ارتباط آن با خواص هندسی و سینتیکی پودر اهمیت بسیاری دارد. مقدار کل مساحت سطح نه تنها در کنار دیگر پارامترها به توصیف کامل پودر کمک می‌کند بلکه در برخی مواقع مزایای بیشتری نسبت به تعیین اندازه ذرات دارد. به طول کلی روش جذب سطحی روشی متداول در تعیین مساحت سطح ذرات است. در روش جذب سطحی ابتدا آلودگی‌های موجود در سطح خارجی ذرات از طریق حرارت دادن پودر در خلا یا گازهای خنثی حذف می‌گردند. در ادامه جامد به دست آمده در خلا سرد می‌شود. سطح تمیز ذرات پودر، در مجاورت گازی با فشار جزئی معین قرار گرفته و میزان گاز جذب شده برحسب فشار جزئی اندازه گیری می‌شود. بعد از هر مرحله جذب در فشار ثابت، دفع فاز گازی جذب شده از ذرات در دمای ثابت اندازه گیری می‌شود.

با محاسبه اختلاف بین مقدار اولیه و نهایی گاز، میزان گاز جذب شده توسط ذرات محاسبه شده و در نهایت حجم گاز جذب شده توسط ذرات پودر بر حسب فشار نسبی بیان می‌شود. در این روش معمولاً از نیتروژن به عنوان فاز گازی جذب شونده استفاده می‌شود و برای پودرهایی با سطح کم، گازهای دیگری نظیر کریپتون و آرگون مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۵-۸-۲. آنالیز حرارتی

آنالیز حرارتی به طور گسترده در مطالعه واکنش، پایداری و تبلور مجدد ذرات پودر آسیا شده به روش مکانیکی قابل استفاده است. از دیگر کاربردهای آنالیز حرارتی بررسی سینتیک فرایند است. به منظور تعیین مکانیزم واکنش، مقادیر متفاوت درجه حرارت واکنش روی معادله حاکم بر واکنش اعمال می‌شود.

۹-۲. جنبه‌های کاربردی آلیاژسازی و آسیاکاری مکانیکی در فرآوری نانومواد

۲-۹-۱. مقدمه

ساخت مواد نانوبلوری با این روش برای اولین بار به سال ۱۹۸۷ توسط تامسون و پولیتیس برمی گردد. اما به طور ویژه در سال ۱۹۸۹ به تولید مواد در مقیاس نانومتری به روش آلیاژسازی مکانیکی اشاره شده است.

از مزایای تهیه نانومواد به روش آلیاژسازی مکانیکی می توان به قابلیت این روش در تولید مقدار زیاد ماده به حالت جامد، استفاده از تجهیزات ساده و ارزان، بکارگیری این روش برای مواد مختلف و تولید ماده در دمای محیط اشاره نمود. البته این روش معایبی مانند آلودگی‌های ناشی از محیط ساینده و اتمسفر آسیاکاری و همچنین نیاز به فشردن محصول پودری بدون از دست رفتن ساختار نانومتری دارد. ازجمله قابلیت های ویژه این روش امکان فرآوری محدوده وسیعی از نانومواد است، به نحوی که تولید نانوپودرهای مواد خالص مواد کامپوزیتی، مواد سرامیکی و دیرگداز، مواد غیربلوری، ترکیبات بین فلزی و مواد مغناطیسی را دربر می گیرد. شایان ذکر است که هر چند تولید این مواد همیشه در ابعاد نانومتری انجام نمی‌شود اما به علت خواص ویژه این مواد در مقیاس نانومتری، عمده تلاش‌های صورت گرفته در زمینه دست‌یابی به مواد نانوساختار بوده است.

علاوه بر این علی‌رغم آنکه تولید این مواد اغلب در مقیاس آزمایشگاهی صورت می گیرد اما در برخی موارد نیز از فرایند آلیاژسازی مکانیکی در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به تولید آلیاژهای ODS اشاره نمود که از بدو معرفی روش، در حد تجاری فرآوری شده است.

۲-۹-۲. تهیه پودرهای نانوبلوری خالص

برخلاف سایر روش‌ها در فرایند آلیاژسازی و آسیاکاری مکانیکی مواد نانومتری از تجمع اجزا در کنار یکدیگر به وجود نمی‌آیند بلکه کار سرد اعمالی، منجر به تجزیه ساختار درشت دانه و افزایش بیش از حد نقایص شبکه‌ای می‌شود. بسته به نوع نقص ایجاد شده خواص فیزیکی و مکانیکی محصول نهایی نیز متفاوت خواهد بود. شایان ذکر است که آنتالپی ذخیره شده در ماده به سبب آسیاکاری مکانیکی بسیار بیشتر از کار سرد معمولی است.

عوامل موثر بر تشکیل ساختارهای نانوبلوری با آسیاکاری مکانیکی عبارتند از:

الف) انرژی آسیاکاری: براساس مطالعات انجام شده اندازه دانه نهایی فلزات نانوبلوری تهیه شده با آسیای پرانرژی و آسیای کم انرژی چندان متفاوت نیستند. در نتیجه میزان انرژی ورودی بر واحد زمان، تاثیر زیادی بر ابعاد ساختار نهایی ندارد.

ب) دمای آسیاکاری: به عنوان مثال زمان لازم برای دست یابی به مقداری مشخص از اندازه دانه در ترکیب بین فلزی TiNi به دمای آسیاکاری بستگی دارد. علاوه بر اندازه دانه‌های Cu

آسیا شده در دمای محیط 26 ± 3 نانومتر و در دمای 85 - درجه سانتی‌گراد برابر 17 ± 2 نانومتر بوده است.

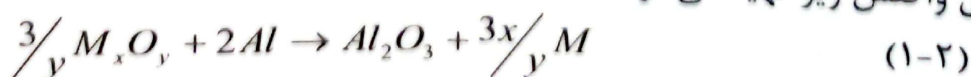
(ج) تاثیر آلیاژی شدن: کاهش اندازه دانه سیستم‌های آلیاژی در غلظتی از عنصر حل شونده مشاهده شده که در آن تشکیل محلول جامد باعث سخت شدن گردیده است. مانند $Cu(Fe)$ ، $Ti(Cu)$ ، $Nb(Cu)$ ، $Cu(Ni)$ و $Cu(Co)$. بر همین اساس در سیستم $Ni(Co)$ نانوبلوری که با تشکیل محلول جامد سختی تغییر چندانی نمی‌کند اندازه دانه مقداری ثابت دارد. اما در سیستم‌های $Ni(Cu)$ ، $Fe(Cu)$ و $Cr(Cu)$ که تشکیل محلول جامد باعث نرم شدن می‌شود، افزایش اندازه دانه در ماده نانوبلوری دیده شده است.

۳-۹-۲. تهیه پودرهای کامپوزیتی

ترکیب خواص فلزی و سرامیکی در کامپوزیت‌های زمینه فلزی منجر به خواص منحصر به فرد فیزیکی و مکانیکی شده است. در کامپوزیت‌های زمینه فلزی از کاربیدها، نیتريد‌ها، اکسیدها و سایر مواد عنصری به عنوان فاز تقویت‌کننده استفاده می‌شود. یکی از مشکلات مهم تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی به روش متالورژی پودر، لخته شدن ذرات تقویت‌کننده به علت تفاوت در اندازه زمینه و فاز تقویت‌کننده است. جهت دستیابی به توزیع همگن ذرات روش‌های مختلفی نظیر انتخاب مناسب اندازه، استفاده از حلال‌های قطبی به منظور خنثی‌سازی بار الکتریکی سطح ذرات و استفاده از فرایند آلیاژسازی و یا آسیاکاری مکانیکی وجود دارند. در این میان روش آلیاژسازی و آسیاکاری مکانیکی از روش‌های تولید پودرهای کامپوزیتی فلز - سرامیک محسوب می‌شود.

در مراحل اولیه آسیاکاری ساختار ذرات پودر کامپوزیتی درحد میکرومتر است. با آسیاکاری بیشتر فاز فلزی تغییر شکل داده و خرد می‌شود. درحالی که خردایش عمده فاز سرامیکی بدون تغییر شکل صورت می‌گیرد. خرد شدن ذرات سرامیکی تا جایی ادامه پیدا می‌کند که استحکام شکست آن‌ها کوچک‌تر، مساوی یا بزرگ‌تر از تنش ناشی از برخورد باشد. معمولاً این حالت تعادلی زمانی حاصل می‌شود که اندازه ذرات سرامیکی در محدوده زیر 100 نانومتر قرار دارد. فرایند آلیاژهای مکانیکی برای تهیه ترکیبات و نانوکامپوزیت‌ها از طریق واکنش‌های مکانیکی - شیمیایی کاربرد دارد. به عنوان مثال می‌توان به تشکیل بوریدها، کاربیدها، فلوریدها، نیتريد‌ها، اکسیدها، سیلیسورها، استانیدها و کامپوزیت‌های مختلف به روش آسیاکاری پودرهای مربوطه برای زمان معین اشاره نمود. از ویژگی‌های مهم فازهای تولید شده با این روش ماهیت نانومتری آن‌هاست که خواص و کارایی بسیار بالاتری را نسبت به فازهای مشابه دانه درشت به همراه دارد.

کامپوزیت‌های حاوی اکسید فلزات به عنوان یک فاز اصلی (در محدوده 48 تا 73 درصد حجمی) و یک فلز طبق واکنش زیر تهیه می‌شوند.



در برخی موارد امکان تشکیل آلیاژ به جای فلز خالص نیز وجود دارد. برای نمونه $\text{Fe-50 at \% Cr}$ و یا $\text{Fe-18 at \% Cr}$ مواردی از این دسته هستند. اندازه بلوری فاز $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ تشکیل شده در همه موارد بین ۱۰ تا ۲۰ نانومتر قرار دارد. مزیت مهم تولید کامپوزیت‌ها با این روش عدم نیاز به اکسید فلزات خالص و یا آلومینیوم خالص است، به طوری که امکان استفاده از آلومینیوم بازیابی شده و یا جایگزینی کانه‌های فلزی به جای آلومینیوم برای تولید در مقیاس صنعتی وجود دارد. علت مشاهده این پدیده مربوط به قابلیت احیای کانه‌های اکسیدی به فلز خالص می‌باشد. این مطلب در مورد کامپوزیت $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$ تایید شده است.

۲-۹-۴. تهیه پودرهای سرامیکی دیرگداز

با توجه به خواص مطلوب ترکیبات سرامیکی دیرگداز، برای تولید آن‌ها در مقیاس صنعتی از انجام واکنش بین فلز خالص با اتمسفر در دما و فشار بالا استفاده می‌شود. این فرایند در دمای ثابت صورت می‌گیرد. همچنین محصول آن به صورت ناهمگن بوده و حاوی مقادیری از فلز واکنش نداده است. به طور کلی روش‌های تولید این ترکیبات اغلب طولانی و پرهزینه هستند. امروزه آلیاژسازی مکانیکی از جمله روش‌های با کارایی بالا و ارزان به منظور تولید این ترکیبات به صورت پودر محسوب می‌شود و تحقیقات گسترده‌ای در مورد فعال‌سازی عناصر تشکیل‌دهنده سرامیک‌ها نظیر انواع کاربیدها، بوریدها و نیتريد‌ها با آسیاکاری صورت گرفته است.

۲-۹-۵. تهیه پودرهای غیربلوری

انجماد سریع مذاب، رسوب‌دهی از فاز بخار، فرآوری با پلاسما و لیزر از روش‌های متداول تهیه آلیاژهای غیربلوری هستند. در این روش‌ها فاز جامد از فاز مذاب و یا بخار تشکیل می‌گردد. در مقابل روش‌های دیگری نیز برای تشکیل فاز غیربلوری وجود دارند که به عنوان واکنش غیربلوری شدن در حالت جامد (SSAR) شناخته می‌شوند. این روش‌ها شامل پرتوافکنی، غیربلوری شدن توسط هیدروژن، نفوذ متقابل عناصر فلزی در یکدیگر، شیشه‌ای شدن ساختار تحت فشار بالا و تغییر شکل مکانیکی هستند. این آلیاژها دو دسته هستند:

۱. آلیاژهای دوتایی از نوع فلز - فلز (انعطاف پذیر - انعطاف پذیر) که از فلزات واسطه مانند $\text{Nb, Zr, Hf, Ti, Fe, Co, Ni}$ و Cu تشکیل شده‌اند.

۲. آلیاژهای دوتایی از نوع فلز - شبکه فلز (انعطاف پذیر - ترد) مانند سیستم‌های Pt-Ni-P ، Pd-N-P و Pd-Si اما به طور کلی فاز غیربلوری به روش آلیاژسازی یا آسیاکاری مکانیکی ترکیبات زیر به دست می‌آید:

۱. مخلوط عناصر پایه

۲. پودرهای از پیش آلیاژ شده و یا ترکیبات بین فلزی

۳. مخلوطی از ترکیبات بین فلزی

۴. مخلوط ترکیبات بین فلزی و پودر عناصر پایه.

نکته حائز اهمیت، تفاوت در مسیر تولید فاز غیربلوری با روش آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری (مثل A و B) و روش آسیاکاری مکانیکی ترکیبات بین فلزی است. به طور کلی دو مسیر زیر جهت تشکیل فاز غیربلوری وجود دارد:



وقتی که ماده اولیه مخلوط پودری از عناصر باشد، حین آلیاژسازی مکانیکی زمان بیشتری لازم است تا پس از آلیاژسازی اولیه فاز غیربلوری تشکیل شود اما هرگاه ماده اولیه ترکیب بین فلزی باشد حین آسیاکاری مکانیکی مرحله آلیاژسازی اولیه حذف شده و تنها فاز غیر بلوری تشکیل می گردد. لذا این حالت به زمان کوتاه تری نیاز دارد. تشکیل ترکیبات بین فلزی قبل از ایجاد فاز غیربلوری در سیستم های Fe-Sn , Nb-Si , Nb-Ge , Ni-Zr , Ni-Fe-Si و Zr-Al غیربلوری شدن پس از تشکیل محلول جامد اتفاق می افتد.

چنین به نظر می رسد که تحت شرایط مناسب آسیاکاری، امکان تشکیل فاز غیربلوری از هر آلیاژی وجود دارد، اما این روش به علت تاثیرگذاری متغیرهایی نظیر انرژی آسیاکاری، دمای آسیاکاری و آلودگی ها برمحصول نهایی همواره مورد استفاده قرار نمی گیرد. تاثیر متغیرهای فرایند بر رفتار غیربلوری شدن تعدادی از سیستم های آلیاژی بررسی شده است. مهم ترین این متغیرها شدت آسیاکاری (نسبت گلوله به پودر) و دمای آسیاکاری هستند.

۶-۹-۲. تهیه ترکیبات بین فلزی

ترکیبات بین فلزی به دلیل ساختار منظم و داشتن پیوندهای کوالانسی از ویژگی های منحصر به فردی نظیر مدول الاستیک بالا، استحکام زیاد در دماهای بالا، مقاومت در برابر خزش، تبلور مجدد و خوردگی برخوردار هستند. در بین این ترکیبات، آلومینیدهای تیتانیوم گزینه ای مناسب برای کاربردهای دما بالایی هستند که در آن ها سبک بودن آلایز، اهمیت زیادی دارد. از آلیاژسازی مکانیکی در تخلیه آلومینیدهای تیتانیوم مانند $\alpha\text{-Ti}_3\text{Al}_2$, $\gamma\text{-TiAl}$ و $\text{Al}_3(\text{Ti})$ استفاده می شود. چگالی پائین هر سه ترکیب مذکور باعث کاربرد ویژه آن ها در صنایع هوافضا شده است.

۷-۹-۲. تهیه پودرهای مغناطیسی

ممکن است فرایند مکانیکی یکی از فرایندهای مورد استفاده در تهیه نانوپودر دلخواه باشد و یا اینکه این فرایند یکی از فرایندهای اصلی باشد.

فرایند آسیاکاری به صورت بسیار گسترده در تهیه انواع نانوپودرها و نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی کاربرد دارد. به عنوان مثال آسیاکاری میانی موجب کاهش دمای تشکیل فاز مغناطیسی و لذا جلوگیری از رشد ذرات حین عملیات حرارتی می‌شود.

اخیراً مارتینز^۱ و همکارانش روش بهبود یافته سل - ژل را در تهیه هگزا فريت باریم گزارش کرده‌اند. در این روش از یک مرحله آسیاکاری میانی استفاده می‌شود. بدین صورت که ژل حرارت داده شده در دمای 450°C تحت آسیاکاری پرانرژی قرار می‌گیرد. نتایج بیانگر بهبود مغناطش اشباع و وادارندگی مغناطیسی پودر، کاهش اندازه ذرات به علت کاهش‌های تشکیل هگزا فريت، همگنی بیشتر و توزیع اندازه ذره باریک در نمونه‌های تهیه شده با این روش در مقایسه با نمونه‌های ساخت به روش‌های متداول است. در برخی مواقع آسیاکاری باعث ایجاد فاز غیربلوری می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به غیربلوری شدن مخلوط اکسید روی و هماتیت حین آسیاکاری اشاره نمود.

مثال دیگر در مورد ساخت کامپوزیت‌های مغناطیسی حاوی هگزا فريت باریم است که برای تولید این کامپوزیت‌ها از روش‌های احیای هگزا فريت باریم توسط هیدروژن و آلیاژهای مکانیکی استفاده شده است. البته از میان دو روش فوق روش آلیاژسازی مکانیکی متداول بوده و ۹۰ درصد این مواد به همین روش تولید می‌شوند. در روش آسیاکاری ابتدا پودرهای خالص آهن و هگزا فريت بایم به نسبت مطلوب انتخاب شده و سپس توسط آسیای گلوله‌ای پرانرژی به طور مکانیکی آلیاژسازی می‌شوند.

برخی از کامپوزیت‌ها دارای مواد مغناطیسی سخت در سیستم آلیاژی Sm-Co-Fe وجود دارند. به عنوان مثال می‌توان به ترکیباتی نظیر:

$\text{Sm}_2(\text{Co,Fe})_{7-\alpha}(\text{Fe,Co})$ و $\text{Sm}(\text{Co,Fe})_5-\alpha(\text{Fe,Co})$ و $\text{Sm}-\alpha(\text{Fe,Co})_7$ و $\text{Fe}-\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ اشاره نمود. در این ترکیبات Sm فاز سخت و Fe یا $\alpha(\text{Fe,Co})$ فاز نرم هستند. ساخت آلیاژهای فوق تنها به روش آلیاژهای مکانیکی و عملیات حرارتی امکان پذیر است.

۲-۹-۸. کاربردهای صنعتی آلیاژسازی و آسیاکاری مکانیکی

از روش آلیاژسازی مکانیکی به منظور تولید مواد مختلف استفاده می‌شود. در آغاز مهم‌ترین دلیل ابداع و پیشرفت فرایند مذکور، استحکام‌دهی ناشی از فاز اکسیدی پراکنده بوده که در آن ذرات Y_2O_3 و یا ThO_2 به صورت یکنواخت در سوپرآلیاژ پایه نیکل یا پایه آهن توزیع شده‌اند. در اواسط دهه ۱۹۸۰ مشخص گردید که روش آلیاژسازی مکانیکی قابلیت تولید آلیاژهای حقیقی را از عناصری دارد که با روش‌های مرسوم، آلیاژسازی آن‌ها مشکل بوده و یا در حالت تعادلی در هم امتزاج‌ناپذیر هستند.

مواد تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی کاربردهای مختلفی در صنایع دارند. این کاربردها شامل تهیه و فرآوری مواد پیشرفته (مواد مغناطیسی، ابررساناها، سرامیک‌های کاربردی) ترکیبات بین فلزی، نانوکامپوزیت‌ها، کاتالیست‌ها، مواد ذخیره کننده هیدروژن و جاذب گرما هستند. البته استفاده از این مواد در فرآوری حرارتی، فرآوری شیشه، تولید انرژی و در صنایع هوافضا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. این کاربردها بر اساس استحکام‌دهی ناشی از فاز اکسیدی پراکنده در آلیاژهای پایه نیکل، آهن و آلومینیم به دست می‌آیند. آلیاژهای ODS تهیه شده با این روش در محدوده دمای محیط تا دمای بالا از استحکام بالایی برخوردار هستند.

به طور کلی بیش از یک مکانیزم بر روی استحکام این مواد در دمای بالای موثر است. اولین مکانیزم به توزیع یکنواخت (با فاصله در حدود ۱۰۰ نانومتر) ذرات اکسیدی بسیار ریز (۵ تا ۵۰ نانومتر) برمی‌گردد. این ذرات معمولاً ThO_2 , Y_2O_3 و La_2O_3 هستند که در دمای بالا پایدار بوده و به علت ممانعت از حرکت نابجایی‌ها در زمینه فلزی باعث افزایش مقاومت خزشی می‌شوند. عملکرد دیگر این ذرات پراکنده جلوگیری از بازیابی و تبلور مجدد دانه‌ها است. لذا دانه‌های بسیار پایداری حاصل شده که در برابر چرخش مقاوم هستند. همچنین مواد تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی نسبت به اکسیداسیون و خوردگی داغ مقاومت بالایی دارند.

۲-۱۰. فشرده‌سازی و تفجوشی پودرهای نانوساختار

در روش آلیاژسازی مکانیکی محصول نهایی یک پودر نانوساختار می‌باشد. تولید قطعه و یا نمونه‌های آزمایشگاهی مستلزم فشرده‌سازی و تفجوشی این پودر می‌باشد. در مراحل فشرده‌سازی و تفجوشی پودرهای نانوساختار سه موضوع حائز اهمیت است:

✓ ساخت قطعه با حداقل تخلخل و ترک

✓ عدم رشد دانه‌ها و فازها

✓ عدم وقوع تغییرات فازی نامطلوب

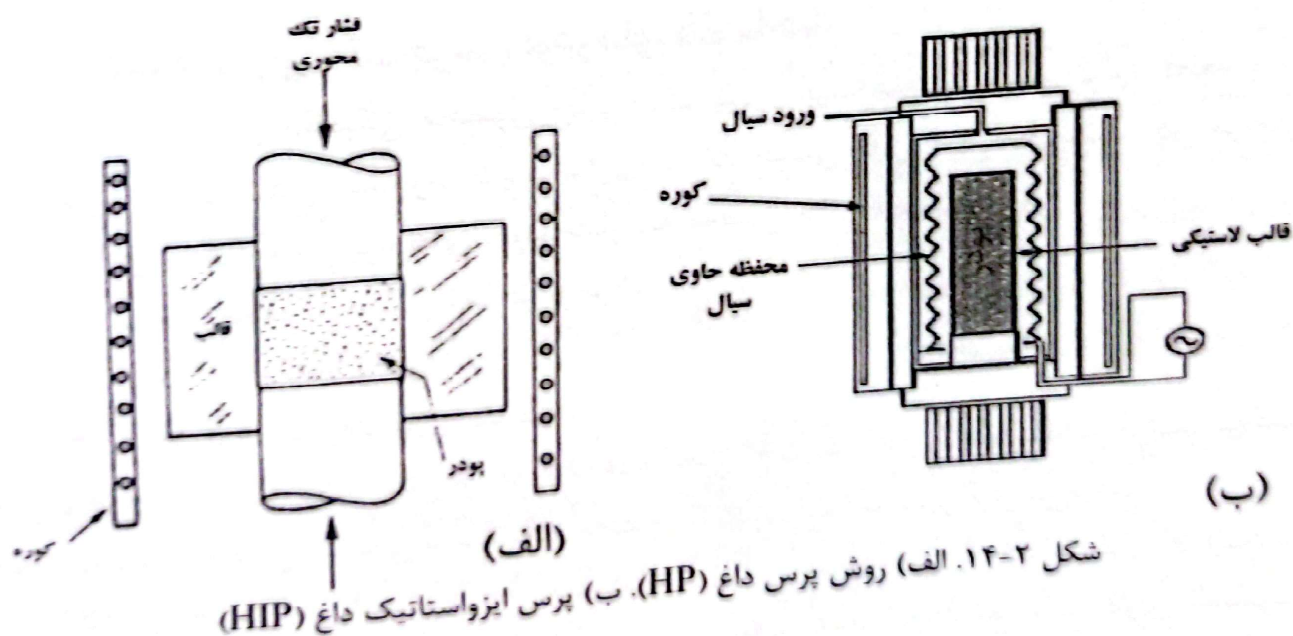
خلل و فرج باقیمانده، رشد بیش از حد دانه‌ها و ایجاد تغییرات فازی ناخواسته در فرایند ساخت قطعه به شدت خواص فیزیکی و مکانیکی محصول نهایی را تحت تاثیر قرار می‌دهد.

برای کاهش تخلخل می‌بایست درجه حرارت و یا زمان تفجوشی تا حد ممکن بالا انتخاب شود. از طرف دیگر برای داشتن حداقل رشد دانه‌ها و عدم ایجاد تغییرات فازی نامطلوب تفجوشی می‌بایست در درجه حرارت‌های پائین و یا زمان‌های کوتاه صورت گیرد. با روش‌های متعارف متالورژی پودر نمی‌توان به مشخصات مطلوب بویژه از نظر حذف کامل خلل و فرج دست یافت. در این ارتباط استفاده از روش‌هایی که مبتنی بر اعمال همزمان فشار و افزایش درجه حرارت (تفجوشی تحت فشار) هستند نتایج بسیار بهتری را به دنبال دارد.

چندین روش تفجوشی تحت فشار وجود دارد. در همه این روش‌ها فشار اعمالی بر روی پودر در حین تفجوشی باعث تغییر شکل پلاستیکی و در نتیجه در هم‌رفتگی ذرات پودر می‌شود

که کاهش قابل ملاحظه خلل و فرج را به دنبال دارد. بعلاوه فشار اعمالی باعث پارگی لایه‌های اکسیدی روی سطح ذرات پودر شده و اتصال ذرت پودر به طور کامل‌تر و موثرتری برقرار می‌شود. در صورت بکارگیری فشار بالا می‌توان درجه حرارت و یا زمان تفجوشی می‌شود. تفجوشی تحت فشار می‌توان به صورت اعمال فشار تک محوری بر روی ذرات پودر در درون یک قالب انجام شود. این روش به نام پرس داغ موسوم می‌باشد (شکل ۲-۱۴ الف). در صورتی که اعمال فشار به ذرات پودر با استفاده از یک سیال انجام شود، فرایند پرس ایزواستاتیک داغ نامیده می‌شود (شکل ۲-۱۴ ب). در روش پرس ایزواستاتیک داغ، پودر مواد در داخل یک قالب لاستیکی ریخته شده و در درون سیال قرار می‌گیرد.

روش اکستروژن داغ نیز یکی دیگر از روش‌های تفجوشی تحت فشار است که می‌تواند بدین منظور مورد استفاده قرار گیرد. با استفاده از روش‌های فوق می‌توان نمونه‌های نانوساختار با تخلخل کم تهیه کرد. اما در همه این روش‌ها اندازه دانه‌ها در قطعه نهایی بیشتر از اندازه دانه‌ها در پودر مواد اولیه است. بعلاوه همواره مقداری تخلخل در نمونه باقی می‌ماند. در بهترین شرایط مقدار تخلخل باقیمانده در نمونه‌های فلزی در حدود ۵ درصد و برای نمونه‌های سرامیکی ۱۵ تا ۲۵ درصد می‌باشد. روش دیگر برای متراکم کردن پودرهای نانوساختار استفاده از روش تفجوشی مایکروویو است. در این روش از امواج مایکروویو برای گرم کردن پودرهای سرامیکی و فلزی استفاده می‌شود.



در نگاه اول به نظر می‌رسد که استفاده از امواج مایکروویو تنها برای سرامیک‌ها قابل کاربرد باشد زیرا این امواج توسط فلزات منعکس می‌شود. اما این مشکل تنها برای فلزات متراکم وجود دارد. در حقیقت فلزات متخلخل و یا پودرهای فلزی امواج مایکروویو را جذب کرده و به سرعت گرم می‌شوند. در روش تفجوشی مایکروویو گرم شدن ذرات پودر در اثر تبدیل انرژی الکترومغناطیسی به انرژی حرارتی به طور کاملاً یکنواخت و در تمام حجم نمونه صورت

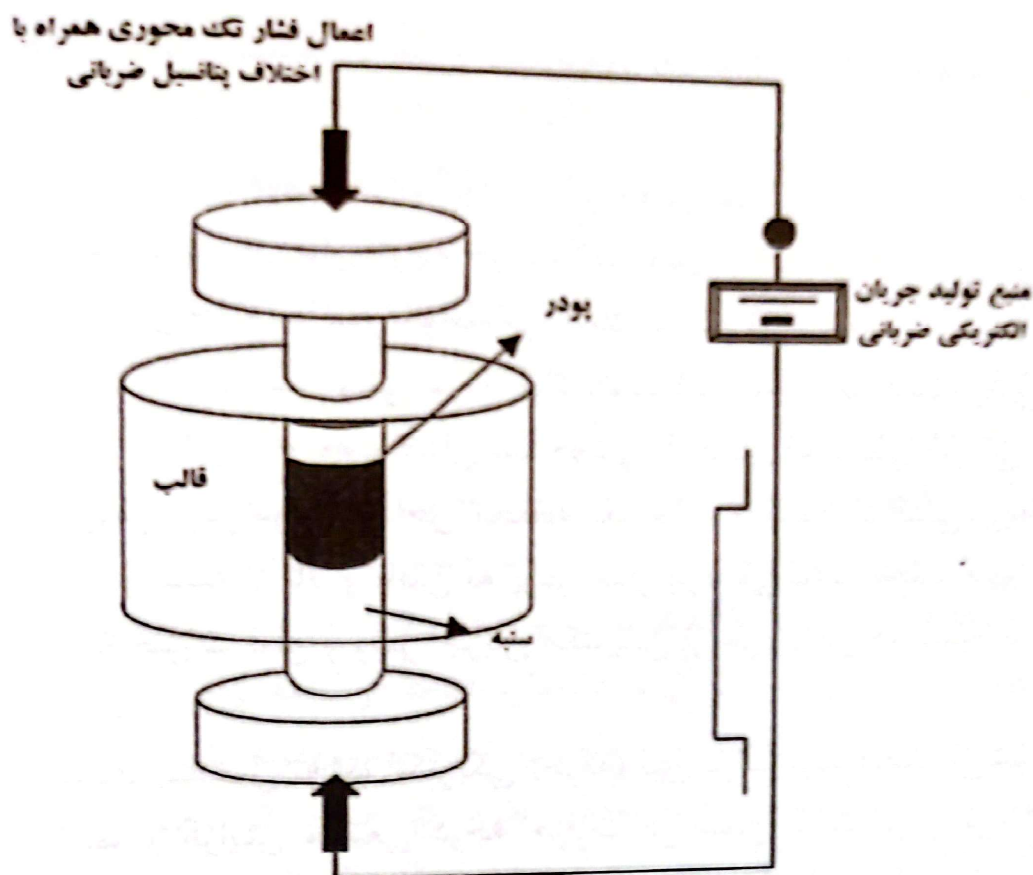
می‌گیرد. به همین دلیل استفاده از امواج مایکروویو، تفجوشی را تا پنجاه برابر سریع‌تر از روش‌های سنتی می‌سازد.

بعلاوه نرخ نفوذ اتم‌ها و تفجوشی ذرات پودر را در حضور میدان‌های الکتریکی قوی سریع‌تر خواهد بود و به این ترتیب می‌توان درجه حرارت تفجوشی را کاهش داد. این ویژگی‌ها باعث می‌شود که بتوان ضمن حفظ ساختار نانوقطعاتی کاملاً متراکم تهیه نمود.

روش جدید دیگری که برای تفجوشی سریع مواد نانوساختار ابداع شده است، روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای نام دارد که تحت عنوان تفجوشی با جریان الکتریکی ضربانی نیز شناخته می‌شود. در این روش پودر مواد در داخل محفظه یک قالب (معمولاً گرافیتی) ریخته می‌شود شکل (۲-۱۵)، و دو سنبه از بالا و پایین به پودر فشار وارد می‌کنند. به‌طور هم‌زمان اختلاف پتانسیل ضربانی به صورت قطع و وصل جریان الکتریکی از طریق این دو سنبه در دو قسمت نمونه ایجاد می‌شود.

در اثر اعمال اختلاف پتانسیل تخلیه الکتریکی (جرقه) بین ذرات پودر ایجاد می‌شود که نتیجه آن تشکیل پلازما و افزایش موضعی درجه حرارت در سطح ذرات پودر می‌باشد. افزایش موضعی درجه حرارت تا چند هزار درجه سانتیگراد می‌رسد و در اثر آن سطح ذرات پودر ذوب و تبخیر می‌شود. این پدیده در کنار اعمال فشار تک‌محوری باعث تفجوشی سریع نمونه‌ها در زمان ۵ تا ۲۰ دقیقه می‌شود.

درجه حرارت تفجوشی در این روش ۲۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتیگراد کمتر از روش‌های تفجوشی متداول می‌باشد. این موضوع به همراه زمان کوتاه عملیات تفجوشی باعث می‌شود که امکان رشد دانه‌ها و تغییر ساختار ماده را نداشته باشند. از مزیت‌های روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای می‌توان به ایمنی و سهولت کار با دستگاه، کنترل دقیق درجه حرارت، نرخ تولید بالا، مصرف انرژی کمتر (۲۰ تا ۳۰ درصد کمتر از روش پرس داغ) نام برد. این روش برای تولید بسیاری از مواد پیشرفته مانند کامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی و سرامیکی، ترکیبات بین فلزی، مواد آمورف و مواد نانوساختار به‌طور موفقیت‌آمیز به کار گرفته شده است.



شکل ۲-۱۵. طرح ساده‌ای از روش تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای (SPS)

۲-۱۱. تولید مواد نانو ساختار با تغییر شکل پلاستیکی شدید

در روش آلیاژسازی مکانیکی ایجاد ساختار نانوکریستال مبتنی بر تغییر شکل پلاستیکی شدید ذرات پودر در اثر برخورد گلوله‌ها می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تغییر شکل پلاستیکی شدید با هر روش دیگری که در یک ماده ایجاد شود، می‌تواند اندازه دانه‌های آن را تا ابعاد نانومتر کاهش دهد.

روش‌های متعدد شکل‌دهی فلزات مانند نورد یا کشش، اگرچه منجر به ریزش ساختار مواد می‌گردد ولیکن میزان تغییر شکل پلاستیکی در این روش‌ها در حدی نیست که اندازه دانه‌ها را تا مقیاس نانومتر کاهش دهد. برای ایجاد ساختار نانوکریستال روش‌های جدیدی ابداع شده‌اند که قادرند تغییر شکل پلاستیکی بسیار زیادتری در مقایسه با روش‌های متداول در ماده ایجاد کنند.

همه این روش‌ها تحت عنوان روش‌های تغییر شکل پلاستیکی شدید نام برده می‌شوند. مکانیزم تشکیل ساختار نانومتری در روش‌های تغییر شکل پلاستیکی ساختار سلولی، ایجاد مرز دانه‌های فرعی و نهایتاً تبدیل مرز دانه‌های فرعی به مرز دانه‌ها با زاویه زیاد می‌باشد. چنانچه تغییر شکل پلاستیکی بر روی ماده چندین بار تکرار شود، دانه‌های اولیه به‌طور مکرر به دانه‌های کوچک‌تر تقسیم و تا مقیاس نانومتری کوچک می‌شوند.

بنابراین روش‌های تغییر شکل پلاستیکی شدید همانند روش آلیاژسازی مکانیکی جز روش‌های ساخت بالا به پایین می‌باشد. مزیت عمده روش‌های تغییر شکل پلاستیکی شدید نسبت به روش آلیاژسازی مکانیکی در این است که ماده اولیه و مهم‌تر از آن محصول نهایی به شکل یک قطعه

می باشد و لذا نیاز به عملیات بعدی مانند فشردن و تف جوشی نیست. علاوه بر این، خلوص محصول نهایی بالاتر است.

برای ایجاد ساختار نانودر یک قطعه با روش های تغییر شکل پلاستیکی شدید اهداف زیر می بایست مدنظر قرار داشته باشد:

الف) دانه های نانومتری با مرز زاویه زیاد به وجود می آید. زیرا تنها در چنین حالتی است که خواص برتر ساختار نانو بروز می کند.

ب) ساختار نانو در تمام نقاط قطعه همگن باشد تا یکپارختی و پایداری خواص حاصل شود.

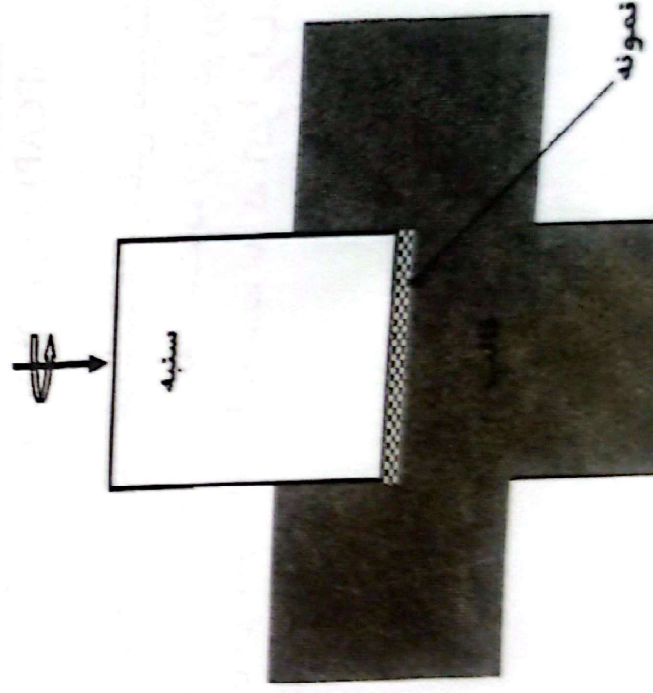
ج) قطعه نهایی عاری از هرگونه ترک، عیب و نقص باشد.

بنابراین می بایست در هر روش متغیرهای فرایند به خوبی شناخته و مقادیر بهینه آن ها مشخص شود. چندین روش برای ایجاد تغییر شکل پلاستیکی شدید وجود دارد که عبارتند از:

الف) روش پیچش تحت فشار بالا

در این روش نمونه اولیه قرصی با قطر ۱۰ تا ۲۰ میلی متر و ضخامت ۰/۲ تا ۰/۵ میلی متر می باشد. همانطور که در شکل نشان داده شده است، این قرص در داخل یک قالب قرار می گیرد و یک سنبه بر روی آن قرار می گیرد. سنبه تحت فشار بالا (در حد چندین مگاپاسکال) به آرامی بر روی نمونه می چرخد. در اثر اعمال فشار بالا اصطکاک زیادی بین سطح نمونه و سنبه ایجاد می شود که در نتیجه آن با چرخش سنبه در نمونه تغییر شکل پلاستیکی برشی به وجود می آید. علی رغم کرنش بسیار زیاد، اعمال نیروی فشاری بسیار بالا از شکست نمونه جلوگیری می کند (شکل ۲-۱۶).

اعمال فشار تک محوری
همراه با پیچش

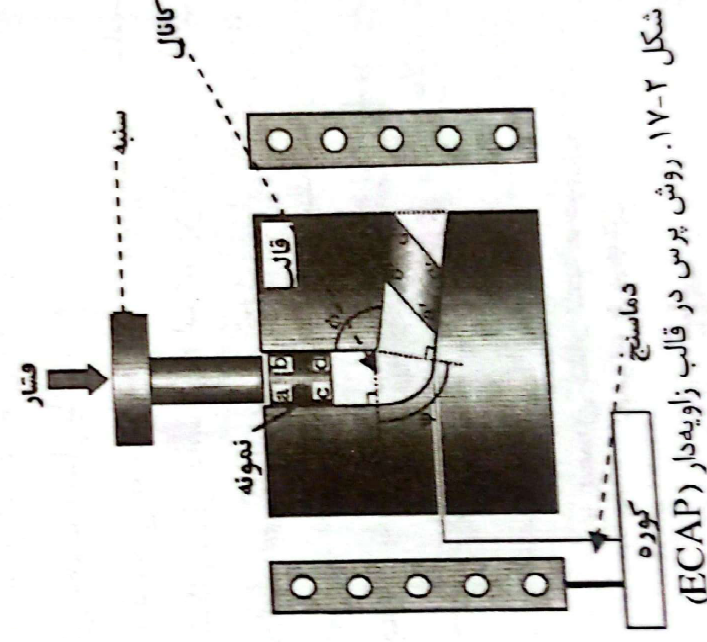


شکل ۲-۱۶. روش پیچش تحت فشار بالا (HPT)

(ب) روش پرس در قالب زاویه دار

در این روش نمونه اولیه به شکل یک میله با مقطع دایره و یا مربع به قطر ۲۰ میلی‌متر و طول ۷۰ تا ۱۰۰ میلی‌متر می‌باشد. این نمونه از داخل یک قالب که محفظه آن کانالی زاویه‌دار می‌باشد، توسط یک سنبه عبور داده می‌شود (شکل ۲-۱۷). قطر کانال در دو قسمت یکسان است و به همین دلیل سطح مقطع نمونه در اثر عبور از قالب تغییر نمی‌کند و لیکن به علت زاویه زیاد دو قسمت کانال تغییر شکل پلاستیکی شدیدی در نمونه ایجاد می‌شود.

برای دستیابی به ساختاری به اندازه کافی ریز، نمونه می‌بایست چندین بار از قالب عبور داده شود. اجرای این روش برای مواد سخت ممکن است افزایش درجه حرارت قالب را ضروری سازد. برای کاهش اصطکاک بین نمونه و قالب از مواد روانکار استفاده می‌شود.



شکل ۱۷-۲. روش پرس در قالب زاویهدار (ECAP) دماسنج کوره

دو روش فوق مهم‌ترین روش‌های تولید نانو ساختارها براساس تغییر شکل پلاستیکی شدید می‌باشند و اکثر کارهای تحقیقاتی در این زمینه با استفاده از این دو روش انجام شده است. روش‌های دیگر نیز برای ریزکردن ساختار ارائه شده اند که اکثراً براساس روش‌های متفاوت شکل دهی فلزات می‌باشند.

۲-۱۲. مراجع:

- 1- El-Eskandarany, M.S.E, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, William Andrew Publications, 2001.
- 2- Wang, Z.L, Liu. Y, Zhag.Z, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers Tsinghua University Press.
- 3- Kong LB, Ma J, Huang HT, Zhu W, Tan OK. *Mater Lett*.2001,50,129.
- 4- Kong, L.B. Zhang, T.S. Ma b, J and Boey F. *Progress in Materials Science*.2008,53,207-322.

۸۱

- ۵- عطائی ابولقاسم، شیبانی سعید، خیاطی غلامرضا، اسدی کوهنجانی سعید، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی شعبه واحد تهران، ۱۳۸۵
- ۶- عنایتی محمدحسین، مواد نانو ساختار، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۶.
- ۵- کریم زاده فتح اله، قاسمعلی احسان، سالمی زاده سامان، نانومواد خواص، تولید و کاربرد، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.

8- www.ifw-dresden.de

9- www.pauloabbe.com

10- www.Ball MillBall Mill For SaleBall MillingGrinding Ball Mills-Zenith.htm

11- www.malvern.co.uk

12- www.nature.com

13- ww.anu.edu.au

14- www.ilpi.com