

## مشخصه‌یابی ترکیب پودری نانوکریستال Mg-6Al-1Zn-1Si در حین آلیاژسازی

### مکانیکی و پس از عملیات آنیل

محمد رجبی\*، روح الامین صدیقی و سید محمود ربیعی

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی نوشیروانی

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱۱/۱۳ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۰۷/۲۳)

**چکیده** - در این پژوهش، اثر آلیاژسازی مکانیکی بر ریزساختار و اجزای فازی سیستم Mg-6Al-1Zn-1Si بررسی شد. برای مطالعه رفتار گرمایی، آنیل هم‌دما در سه دمای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰°C برای یک ساعت انجام شد. نتایج نشان داد که اندازه دانه ابتدا با افزایش زمان آسیاب تا ۳۵ ساعت کاهش و سپس اندکی افزایش می‌یابد. در مقابل، کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب تا ۳۵ ساعت به‌طور محسوسه افزایش و سپس کاهش می‌یابد. فاز ثانویه بین‌فلزی Mg<sub>2</sub>Si در حین آنیل ایجاد می‌شود و مقدار آن با افزایش دمای آنیل افزایش می‌یابد. فرایند آلیاژسازی مکانیکی دمای تشکیل فاز بین‌فلزی Mg<sub>2</sub>Si را کاهش داد.

واژگان کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، آلیاژهای منیزیم، ترکیب بین‌فلزی، آنیل هم‌دما

## Characterization of Nanonano-crystalline Mg-6Al-1Zn-1Si Alloy Powder During Mechanical Alloying and Subsequent Annealing

M. Rajabi\*, R. A. Sedighi and S. M. Rabiee

Department of Mechanical Engineering, Noshirvani University of Technology, Babol, Iran

**Abstract:** *In this study, the effect of mechanical alloying on the microstructure and phase constituents of Mg-6Al-1Zn-1Si system was investigated. To understand the thermal behavior, isothermal annealing was performed at three different temperatures of 350, 400 and 450 °C for 1h. The results showed the grain size initially decreases with increasing the milling time up to 35h and then slightly increases. In contrast, the lattice strain increases sharply with increasing the milling time up to 35h and then decreases. Second-phase intermetallic particle Mg<sub>2</sub>Si was produced during annealing and the amount of this phase was increased with increasing annealing temperature. The mechanical alloying process decreased the formation temperature of Mg<sub>2</sub>Si.*

**Keywords:** *Mechanical alloying, Magnesium alloys, Intermetallic compound, Isothermal annealing*

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: m.rajabi@nit.ac.ir

( $1/k \times 10^6 \times 7/5$ ) از مهمترین ویژگی های این ترکیب بین فلزی شناخته می شود [۷]. حضور این ترکیب بین فلزی در مرزخانه ها از لغزش مرزخانه ای و در درون دانه ها از لغزش نابجایی ها جلوگیری می کند. این ترکیب هم چنین افزون بر بهبود خواص گرمایی، منجر به پراکنده سختی و یا رسوب سختی می شود. گزارش شده است در آلیاژهای Mg-Al-Si، ذرات  $Mg_2Si$  به دست آمده از روش های متداول ریخته گری، به دلیل داشتن ریخت (مورفولوژی) حروف چینی<sup>۱</sup> و اندازه نامناسب، خواص مکانیکی را تضعیف می نماید و نقش قابل توجهی در بهبود خواص گرمایی و خزشی ندارند [۸]. برای اصلاح ریخت این ترکیب، روش های گوناگونی مانند انجماد سریع [۹]، فورج چند جهته<sup>۲</sup> [۱۰]، اکستروژن زاویه ای با کانال برابر<sup>۳</sup> [۱۱] و آلیاژسازی مکانیکی [۱۲] مورد استفاده قرار گرفته اند که هدف از انجام آن ها توزیع یکنواخت این ترکیب بین فلزی در یک زمینه ریزدانه بوده است. ساخت حالت جامد  $Mg_2Si$  در حین آلیاژسازی مکانیکی در سیستم منیزیم- آلومینیم با نسبت ترکیب استوکیومتری  $Mg_2Si$  توسط وانگ و همکارانش [۱۲] مورد بررسی قرار گرفته است. کوندوه و همکارانش [۱۳] نیز ساخت حالت جامد ذرات بین فلزی  $Mg_2Si$  در زمینه آلیاژ AZ31 را بررسی کرده اند. تاکنون ساخت حالت جامد  $Mg_2Si$  در سیستم AZ61 بررسی نشده است. در این پژوهش، ابتدا مشخصه های ساختاری و فازی ترکیب پودری Mg-6Al-1Zn-1Si در حین آلیاژسازی مکانیکی در زمان های مختلف تعیین شد. سپس، تشکیل ترکیب بین فلزی  $Mg_2Si$  در حین عملیات آنیل مخلوط پودری آسیاب شده مورد ارزیابی و تحلیل قرار گرفت.

## ۲- روش پژوهش

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل منیزیم ( $<100 \mu m$ ،  $>97\%$ ، مرک)، آلومینیم ( $<100 \mu m$ ،  $>90\%$ ، مرک)، روی ( $<300 \mu m$ ،  $>99/9\%$ ، مرک)، سیلیسیم ( $<45 \mu m$ ،  $>95\%$ ،

در سال های اخیر، آلیاژهای منیزیم به دلیل دارا بودن خواصی نظیر چگالی پایین و ضریب انبساط گرمایی پایین و استحکام ویژه بالا مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. با این وجود، عواملی چون مدول الاستیک پایین، مقاومت کم در مقابل خوردگی و خزش، هم چنین ناهمسان گردی خواص مکانیکی به عنوان موانع گسترش این آلیاژها شناخته می شوند [۱، ۲]. آلیاژ Mg-6Al-1Zn در سری AZ از آلیاژهای کارپذیر منیزیم است. ریزساختار آلیاژ فوق شامل فازهای محلول جامد آلومینیم در منیزیم (Mg-) و ترکیب بین فلزی  $Mg_{17}Al_{12}$  است که به صورت شبکه ای پیوسته در امتداد مرزخانه ها قرار دارد [۳]. استحکام پایین آلیاژ فوق عمدتاً به دلیل اندازه دانه بالا و تعداد کم سیستم های لغزش گزارش شده است. بر این اساس، روش های متعددی برای ریز کردن دانه ها و افزایش استحکام مورد بررسی قرار گرفته اند. یکی دیگر از نکات قابل توجه در مورد این آلیاژها، خواص گرمایی است به گونه ای که عموماً در دمای بیش تر از  $120^\circ C$  نرم می شوند و استحکام خود را از دست می دهند [۴]. گزارش شده است که عواملی چون نفوذ و حرکت سریع اتم ها، ناپایداری ریزساختار، فعال شدن مکانیزم های برش ذرات، حرکت سریع نابجایی ها و بالا بودن ضریب نفوذ ذاتی در منیزیم در کاهش استحکام با افزایش دما مؤثرند [۴، ۵]. در میان انواع مکانیزم های استحکام دهی در دمای محیط، مکانیزم اوراوان کمترین تأثیرپذیری کاهشی را با افزایش دما دارد و می تواند به عنوان عاملی مؤثر در افزایش قابلیت حفظ استحکام در دماهای بالاتر مطرح باشد. به عبارت دیگر، توزیع یکنواخت رسوب های ناپیوسته، غیرقابل برش و پایدار از دید گرمایی، نقش مهمی در این زمینه ایفا می کند [۵]. افزودن سیلیسیم به منیزیم، موجب تشکیل ترکیب بین فلزی  $Mg_2Si$  می شود [۶]. دمای ذوب بالا ( $1085^\circ C$ )، سختی بالا ( $4/5 \times 10^9 N/m^2$ )، مدول الاستیک به نسبت بالا ( $120 GPa$ )، چگالی پایین ( $1/99 g/cm^3$ ) و ضریب انبساط گرمایی پایین

سیگما) و استتاریک اسید (سیگما) است. مخلوط پودری با ترکیب  $Mg-6Al-1Zn-1Si$  (wt/.) به وسیله آلیاژسازی مکانیکی در زمان‌های مختلف تهیه شد. به این منظور، از آسیاب گلوله‌ای مدل PM100 (Retsch, Germany) در سرعت چرخش  $250^\circ$  دور بر دقیقه، نسبت وزنی گلوله به پودر  $20$  به  $1$  و تحت اتمسفر آرگن و دمای اتاق استفاده شد. برای جلوگیری از جوش سرد، از  $3$  درصد وزنی استتاریک اسید به عنوان عامل کنترل کننده فرایند استفاده شد. نمونه برداری در حین فرایند آلیاژسازی در زمان‌های  $7$ ،  $15$ ،  $25$ ،  $35$  و  $50$  ساعت انجام شد. رفتار گرمایی مخلوط پودری حاصل از  $50$  ساعت آلیاژسازی مکانیکی، توسط تحلیل گرماسنجی افتراقی روبشی (DSC, NETZSCH STA 409 PC/PG) بررسی شد. در ادامه، عملیات آنیل هم‌دما در سه دمای  $350^\circ$ ،  $400^\circ$  و  $450^\circ C$  بر روی نمونه پودری آسیاب شده انجام شد. مشخصه‌یابی ساختاری و فازی مخلوط پودری آسیاب شده پیش و پس از عملیات آنیل با تحلیل تفرق اشعه ایکس (XRD, X'Pert Pro MPD, PANalytical) انجام شد. برای تعیین اندازه دانه و کرنش شبکه از رابطه ویلیامسون-هال استفاده شد. تغییرات پارامتر شبکه منیزیم براساس موقعیت قله‌های XRD با استفاده از روش نلسون-رایلی محاسبه شد [۱۴].

مشخصه‌یابی ریزساختار و ریخت نمونه‌های پودری به دست آمده از زمان‌های مختلف آسیاب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. بدین منظور از دستگاه SEM مدل (KYKYEM-3200) در ولتاژ کاری  $25$  کیلو ولت استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

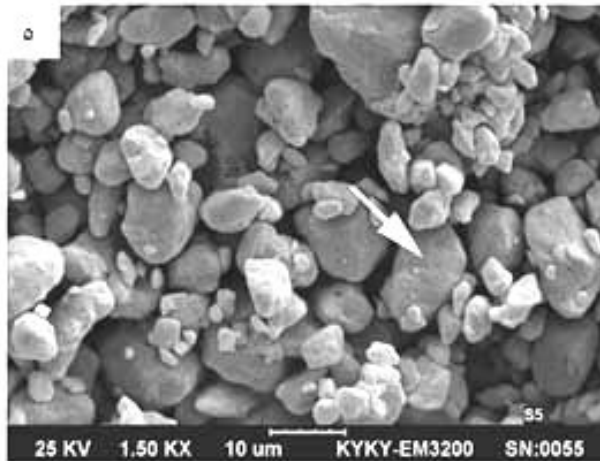
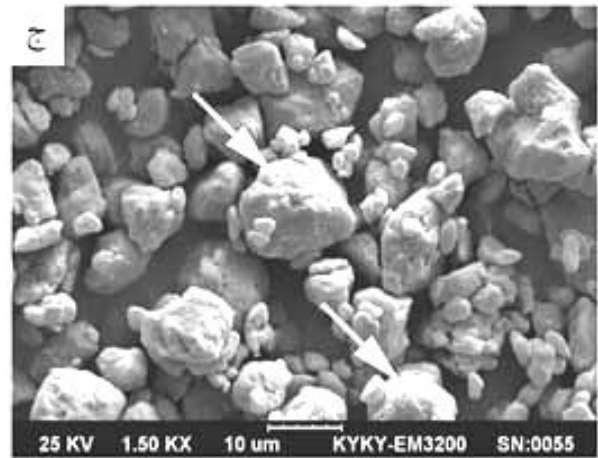
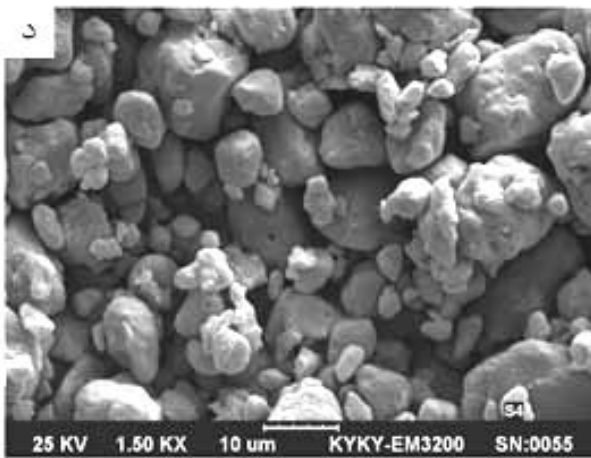
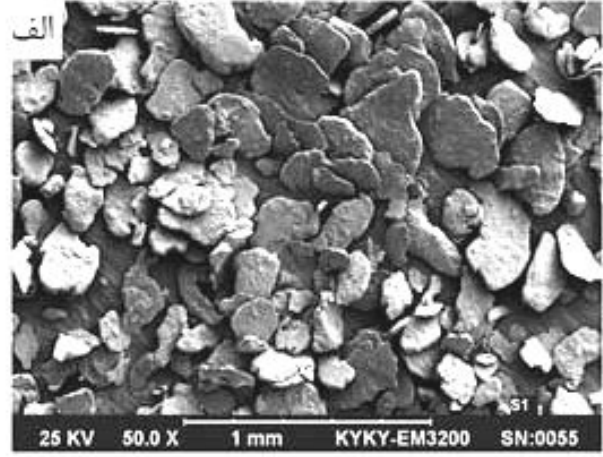
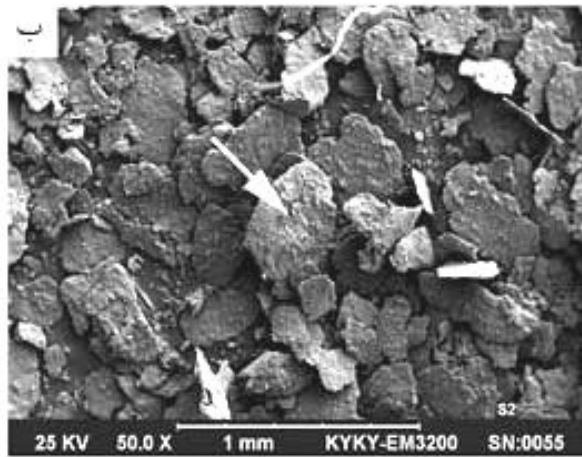
#### ۳-۱- مشخصه‌یابی ریخت در حین آلیاژسازی مکانیکی

تصاویر میکروسکوپ الکترونی از تغییرات ریخت مخلوط پودری  $Mg-6Al-1Zn-1Si$  در زمان‌های مختلف آسیاب در

شکل ۱ نشان داده شده است. در مراحل ابتدایی آسیاب (۷ ساعت)، ذرات به شکل ورقه‌هایی مسطح با اشکال نامنظم دیده می‌شوند (شکل ۱- الف). ورقه‌های آلومینیم عموماً نسبت به منیزیم نازک‌ترند که این نتیجه‌ای از شکل‌پذیری بیش‌تر آلومینیم نسبت به منیزیم است. بعد از  $15$  ساعت آسیاب، هم‌چنان ذرات به صورت مسطح و پهن<sup>۴</sup> مشاهده می‌شوند و ذرات منیزیم در این مرحله خرد و بر روی ورقه‌های منیزیم و آلومینیم قرار گرفته‌اند (شکل ۱- ب). ریخت لایه‌ای ذرات در این مرحله در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش زمان آسیاب تا  $25$  ساعت، به دلیل کارسختی و افزایش تردی، با چیره شدن شکست ذرات بر جوش سرد، ذرات هم‌محور تشکیل می‌شود (شکل ۱- ج). با افزایش زمان آسیاب تا  $35$  و  $50$  ساعت، تغییر قابل توجهی در ریخت ذرات هم‌محور دیده نمی‌شود (شکل‌های ۱- د و ۱- ه). در طی فرایند آلیاژسازی مکانیکی تغییر شکل، جوش سرد و شکست اتفاق می‌افتد و تغییرات ریخت که نتیجه‌ای از عوامل فوق هستند به خواص مکانیکی اجزاء بستگی دارند. سیستم منیزیم-آلومینیم-روی (با صرف نظر کردن از یک درصد وزنی سیلیسیم) جزء سیستم‌های نرم-نرم به حساب می‌آید. بنابراین در مراحل ابتدایی آسیاب، ذرات در اثر فرایند میکروچکش کاری به شکل ورقه‌ای و کشیده تبدیل می‌شوند. در ادامه با جوش خوردن ذرات لایه‌ای به یک‌دیگر، ذراتی با اندازه بزرگتر شکل می‌گیرند. با اعمال تغییر شکل بیش‌تر و کوچک‌تر شدن فواصل بین لایه‌ای و کار سخت شدن ذرات، شکست در آن‌ها اتفاق افتاده، منجر به ایجاد ذرات کوچک‌تر هم‌محور می‌شود [۱۵].

#### ۳-۲- تحلیل تفرق اشعه X

الگوی تحلیل تفرق اشعه ایکس ترکیب پودری در زمان‌های مختلف آسیاب در شکل ۳ والگوهای تفرق مربوط به صفحات (۱۰۱) و (۰۰۲) منیزیم و صفحات (۱۱۱) و (۲۰۰)



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از تغییر ریخت مخلوط پودری در زمان‌های مختلف آسیاب:

الف) ۷ ساعت، ب) ۱۵ ساعت، ج) ۲۵ ساعت، د) ۳۵ ساعت و ه) ۵۰ ساعت

به نمونه آسیاب نشده، قله‌های عنصری منیزیم و آلومینیم دیده می‌شوند. با افزایش زمان آسیاب تا ۱۵ ساعت، همچنان قله‌های عنصری منیزیم و آلومینیم مشاهده می‌شوند. در این

آلومینیم در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاب، به تدریج از شدت قله‌ها کاسته و بر پهنای آن‌ها افزوده شده است. در الگوی مربوط

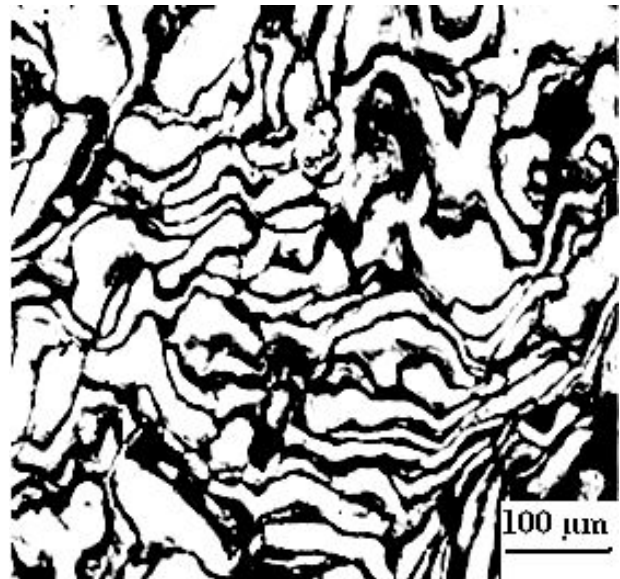
لایه‌های نازکی در جهت نرم موازی صفحات (۰۰۲) تغییر شکل می‌یابد [۱۶]. بنابراین، به دلیل جهت‌گیری ترجیحی ذرات ورقه‌ای در حین آماده‌سازی نمونه‌های XRD، شدت قله (۰۰۲) افزایش می‌یابد. با افزایش زمان آسیاب به ۲۵ و ۳۵ ساعت، از شدت قله‌ها کاسته می‌شود و قله‌های منیزیم به زوایای بالاتر انتقال می‌یابند. این انتقال بیانگر تشکیل محلول جامد منیزیم است. از آنجایی که شعاع اتمی آلومینیم، سیلیسیم و روی از منیزیم کوچک‌تر است، انتظار می‌رود با حل شدن عناصر آلیاژی در زمینه، قله‌های منیزیم به سمت راست و زاویه‌های بالاتر جابجا شوند. با افزایش بیش‌تر زمان آسیاب تا ۵۰ ساعت، موقعیت قله‌های منیزیم نسبت به مرحله قبل اندکی به سمت زوایای کم‌تر انتقال یافته است.

فازهای موجود پس از ۵۰ ساعت آسیاب کاری شامل محلول جامد منیزیم و مقدار بسیار کمی آلومینیم است. همچنین قله‌های به نسبت ضعیفی مربوط به ترکیب  $MgAl_2O_4$  نیز در نتایج تحلیل دیده می‌شود:

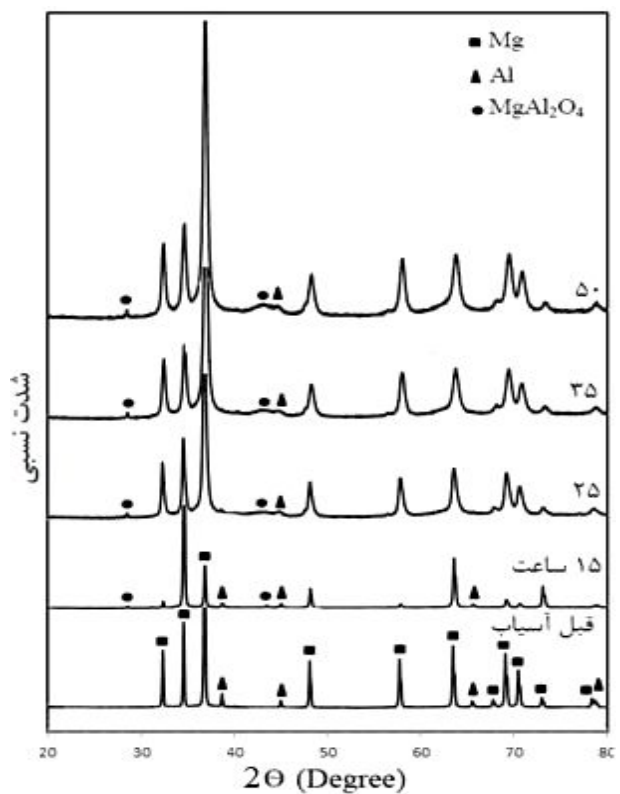
در شکل ۵، تغییرات اندازه دانه منیزیم و کرنش شبکه بر حسب زمان آسیاب کاری نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود اندازه دانه با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳۵ ساعت کاهش و سپس اندکی افزایش یافته است. در مقابل، مقدار کرنش شبکه با افزایش زمان آسیاب کاری تا ۳۵ ساعت افزایش و بعد از آن کاهش یافته است. در ادامه، برای توصیف تشکیل محلول جامد در حین آلیاژسازی مکانیکی، تغییرات پارامتر شبکه منیزیم با استفاده از روش نلسون-رایلی محاسبه شد. در این روش با رسم نمودار پارامتر شبکه بر حسب پارامتر نلسون-رایلی مربوط به زوایای مختلف، خطی به دست می‌آید که عرض از مبدأ آن معادل پارامتر شبکه است. پارامتر نلسون-رایلی به صورت رابطه (۱) بیان می‌شود که در آن بیانگر موقعیت قله است.

$$F(h) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta_h}{\sin \theta_h} + \frac{\cos^2 \theta_h}{\theta_h} \right) \quad (1)$$

نتایج مربوط به تغییرات پارامتر شبکه با استفاده از روش فوق در جدول ۱ آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ نوری از ریخت لایه‌ای مخلوط پودری پس از ۱۵ ساعت آسیاب کاری



شکل ۳- الگوهای XRD در زمان‌های مختلف آلیاژسازی مکانیکی مرحله، شدت قله (۰۰۲) نسبت به (۱۰۱) منیزیم افزایش یافته است. گزارش شده است که به دلیل ناهمسان‌گردی در مدول الاستیک منیزیم، دانه‌های موجود در ذرات پودری به صورت

### ۱- ثابت‌های شبکه و میزان حلالیت بر حسب زمان آسیاب

پارامتر شبکه		حلالیت (%at)	زمان آسیاب (ساعت)
a (nm)	c (nm)		
۰/۳۲۰۴	۰/۵۲۰۳	-	۱۵
۰/۳۲۰۴	۰/۵۲۰۱	-	۲۵
۰/۳۱۸۷	۰/۵۱۹۲	۴/۸۹	۳۵
۰/۳۱۹۲	۰/۵۱۹۴	۳/۴۴	۵۰

توافق با بازگشت قله‌های منیزیم به زوایای کم‌تر است (شکل ۴). این افزایش مقادیر پارامتر شبکه منیزیم در مرحله پایانی آسیاب را می‌توان به خروج عناصر آلیاژی (به‌ویژه آلومینیم) از شبکه منیزیم مرتبط دانست. با تجزیه محلول جامد، انتظار می‌رود که شدت قله‌های عنصری آلومینیم افزایش یابد که چنین افزایشی در شکل ۳ دیده نمی‌شود. دلیل این مساله توسط بوآریچا و همکارانش [۲۰]، جای‌گیری ترجیحی عناصر حل‌شونده در مرزدهانه‌ها در زمان‌های طولانی آسیاب گزارش شده است. افزایش جزئی مقادیر پارامتر شبکه در سیستم Mg-10at%Al پس از ۲۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی در مرجع [۲۱] گزارش شده است.

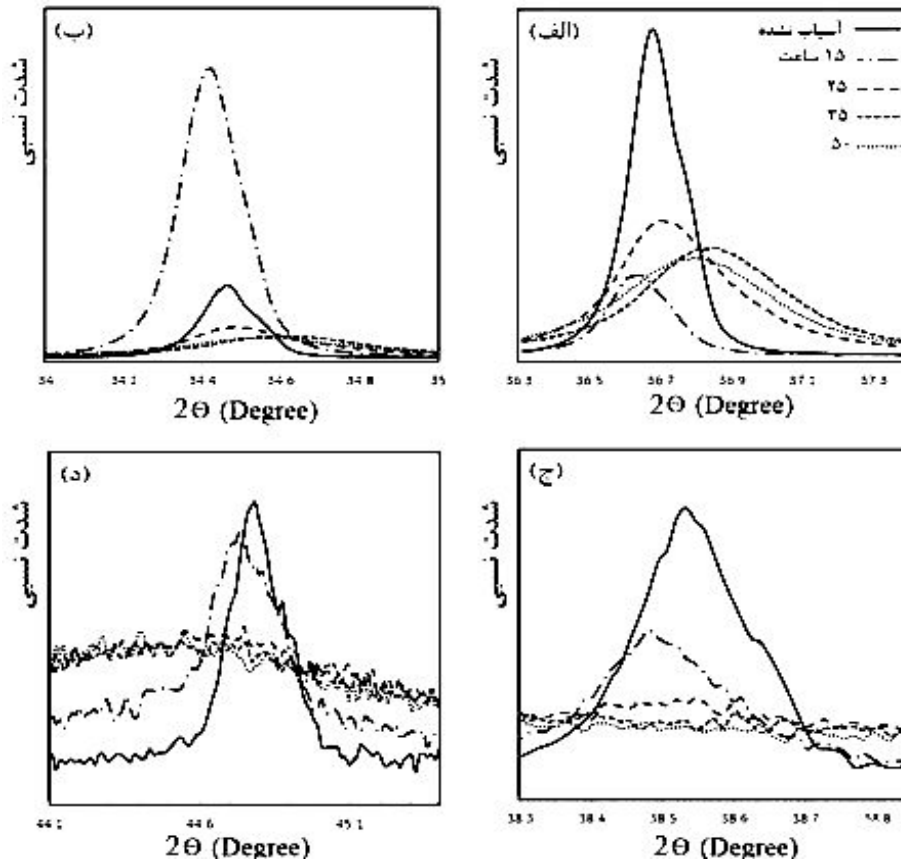
همان‌گونه که پیش‌تر توضیح داده شد اندازه دانه تا ۳۵ ساعت کاهش و سپس اندکی افزایش می‌یابد. براساس منابع، اختلاف در اندازه اجزاء سازنده (سخت‌سازی محلولی)، افزایش کسر حجمی مرزدهانه‌ها، اعمال تغییر شکل مکانیکی، انرژی نقص‌چیده شدن و بازیابی دینامیکی از جمله عوامل مؤثر در تغییر اندازه دانه و کرنش شبکه هستند [۲۲]. اندازه دانه پایانی قابل‌دستیابی، توسط کمترین اندازه دانه‌ای که می‌تواند حاوی تجمع نابجایی‌ها در خود باشد و هم‌چنین سرعت بازیابی دینامیکی در حین آسیاب تعیین می‌شود. نیروی محرکه بازیابی، انرژی ذخیره شده در مرزدهانه‌هاست و بنابراین با کاهش اندازه دانه، نیروی محرکه افزایش می‌یابد. البته عواملی چون انرژی مرزدهانه، اتم‌های حل‌شونده، میدان کرنش الاستیک اتم‌های محلول و قدرت آسیاب نیز در آن مؤثرند [۲۳]. یکی از عوامل بسیار مهم در تعیین میزان قابلیت سیستم در کاهش اندازه دانه،

می‌شود پارامترهای شبکه تا ۳۵ ساعت آسیاب کاری کاهش و سپس اندکی افزایش می‌یابند. مقادیر ثابت‌های شبکه برای منیزیم خالص برابر  $a=0/3209$  و  $c=0/5210$  nm گزارش شده است. ژنگ و همکارانش [۱۷] مقادیر پارامتر شبکه در سیستم Mg-10at%Al را بعد از ۱۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی توسط آسیاب اسپکس،  $a=0/3193$  و  $c=0/5185$  nm گزارش کردند. در سیستم Mg-7.4at%Al کاهش پارامتر شبکه از مقادیر ابتدایی  $a=0/32002$  nm و  $c=0/51994$  nm به  $a=0/31988$  و  $c=0/51870$  بعد از ۱۰۰ ساعت آسیاب گزارش شده است [۱۲]. مقدار آلومینیم حل‌شده در زمینه منیزیم به‌طور نظری با استفاده از رابطه ویگارد (رابطه ۲) تعیین شد [۱۸] که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

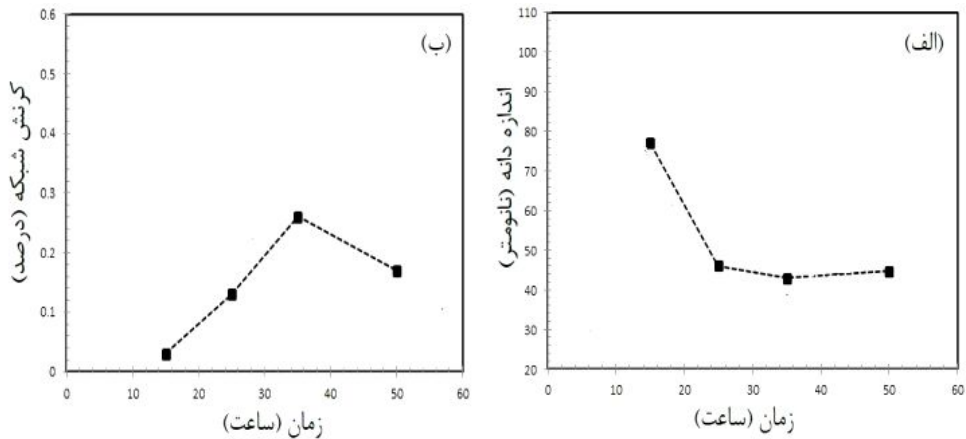
$$(1-x)a_1 + xa_2 = a \quad (2)$$

در این رابطه  $a_1$  و  $a_2$  به ترتیب پارامتر شبکه عناصر حلال و حل‌شونده،  $a$  پارامتر شبکه محلول جامد و  $x$  مقدار انحلال است. بیشینه حلالیت آلومینیم در زمینه منیزیم در دمای اتاق، در حدود یک درصد اتمی است. گزارش شده است که آلیاژسازی مکانیکی، حد حلالیت عناصر آلیاژی در زمینه را افزایش می‌دهد [۱۵]. حلالیت بالاتر عناصر آلیاژی از جمله آلومینیم در منیزیم در حین آلیاژسازی مکانیکی با در نظر گرفتن کسر بالای از مناطق مرزدهانه‌ای و نفوذ عناصر آلیاژی از طریق هسته نابجایی‌ها قابل توجیه است [۱۹]. البته باید توجه کرد که در این پژوهش، بخشی از جابجایی قله‌ها و حلالیت مربوط به عناصر آلیاژی روی و سیلیسیم است.

افزایش مقادیر پارامتر شبکه در زمان ۵۰ ساعت به‌نوعی در



شکل ۴- الگوهای XRD مخلوط پودری در زمان‌های مختلف آسیاب مربوط به قله‌های: الف)  $Mg(101)$ ، ب)  $Mg(002)$ ، ج)  $Al(111)$  و د)  $Al(200)$



شکل ۵- تغییرات الف) اندازه دانه و ب) کرنش شبکه بر حسب زمان آلیاژسازی مکانیکی

حل‌شونده برای حرکت نابجایی‌ها (اثر دراگ<sup>۵</sup> ناشی از اتمسفر کاترل<sup>۶</sup>)، فاصله متوسط حرکت نابجایی‌ها کاهش می‌یابد و این منجر به افزایش نابجایی‌های تولید شده و کاهش نابجایی‌های

چگالی نابجایی است. گزارش شده است که عناصر آلیاژی با نابجایی‌ها بر هم‌کنش دارند، لذا نرخ تولید و از بین رفتن نابجایی‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به دلیل ممانعت اتم‌های

جدول ۲- مقادیر بردار برگرز، اندازه دانه، میزان کرنش و چگالی نابعایی محاسبه شده در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری

زمان آسیاب (ساعت)	بردار برگرز	اندازه دانه (D)	کرنش ( )	چگالی نابعایی ( $10^{10} \text{cm}^{-2}$ )
۱۵	۰/۳۲۰۴	۱۷	۰/۰۳	۴۲/۰۴
۲۵	۰/۳۲۰۴	۴۶	۰/۱۳	۳۰۴/۹۷
۳۵	۰/۳۱۸۷	۴۳	۰/۲۶	۶۵۲/۵
۵۰	۰/۳۱۹۲	۴۴/۷	۰/۱۷	۴۱۰/۴۱

چگالی نابعایی بعد از ۳۵ ساعت آسیاب‌کاری قابل توجیه است. از طرف دیگر، از آنجایی که مقادیر اندازه دانه در حد ۴۰-۵۰ نانومتر است، مکانیزم لغزش مرزدانه‌ای که به‌عنوان عامل مؤثر کاهش اندازه دانه در محدوده اندازه دانه‌های پایین است، در مقابل مکانیزم‌های افزایش‌دهنده اندازه دانه چندان کارآمد نیست [۲۶]. گفتنی است که اعمال مقادیر بالای تغییرشکل پلاستیک و کاهش قابل توجه اندازه دانه، خود به‌عنوان نیروی محرکه‌ای برای بازیابی دینامیکی عمل می‌کند و موجب مهاجرت مرزدانه‌ای و افزایش اندازه دانه‌ها می‌شود. کاهش جدایش عناصر آلیاژی در مرزدانه‌ها و حلالیت آن‌ها در شبکه زمینه نیز در افزایش اندازه دانه تاثیرگذار است. گزارش شده است که افزایش قابلیت حرکت مرزدانه در اثر تغییر شکل پلاستیک شدید، مهاجرت مرزدانه‌ای و تمایل به درشت شدن دانه‌ها را افزایش می‌دهد [۲۶]. افزایش اندازه دانه در مراحل پایانی فرایند آلیاژسازی مکانیکی در سیستم‌های دیگر نیز گزارش شده است [۲۷]. کاهش کرنش شبکه در مرحله نهایی را هم می‌توان به خروج عناصر آلیاژی از شبکه منیزیم مرتبط دانست.

### ۳-۳- خواص گرمایی

رفتار گرمایی مخلوط پودری حاصل از ۵۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، با تحلیل گرماسنجی افتراقی روبشی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶). وجود تعدادی قله مشخصه در نمودار DSC بیانگر انجام استحالتهای فازی در حین عملیات حرارتی است. از دمای محیط تا دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، دو قله گرمازا

از بین رفته در اثر یک برخورد می‌شود. در نتیجه انرژی ذخیره شده و به دنبال آن قابلیت سیستم در کاهش اندازه دانه افزایش می‌یابد [۲۴]. برای نمونه‌های آسیاب شده که تحت تغییرشکل شدید قرار می‌گیرند، چگالی نابعایی را می‌توان از رابطه (۳) به‌دست آورد.

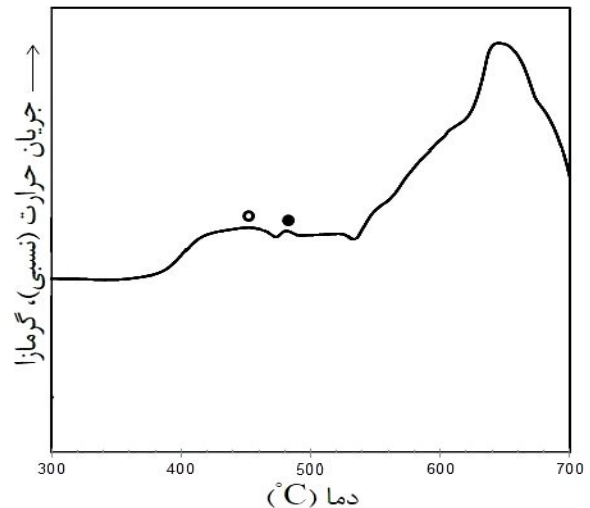
$$\dots = \frac{2\sqrt{3}V}{Db} \quad (3)$$

که در آن b بردار برگرز، کرنش شبکه و D اندازه دانه است [۱۸]. مقادیر بردار برگرز، اندازه دانه، میزان کرنش و چگالی نابعایی محاسبه شده در زمان‌های مختلف آسیاب‌کاری در جدول ۲ نشان داده شده است. گفتنی است که بردار برگرز معادل  $a_0$  در نظر گرفته شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود چگالی نابعایی با افزایش زمان آسیاب تا ۳۵ ساعت افزایش و سپس کاهش یافته است. هم‌چنین باید توجه کرد که میزان تفاوت در مقادیر چگالی نابعایی در زمان‌های بالای آسیاب کاهش یافته است که این می‌تواند به‌دلیل خستگی شدن نابعایی‌ها در مرز دانه‌های فرعی باشد [۲۵]. همان‌گونه که گفته شد، حلالیت عناصر آلیاژی (به‌ویژه آلومینیم) در زمینه منیزیم بعد از ۳۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی کاهش یافت و قله‌های منیزیم اندکی به‌سمت چپ جابجا شدند. با کاهش مقدار آلومینیم، قابلیت شکل‌پذیری سیستم کاهش می‌یابد و تغییر شکل پودرهای نانوبلور با قابلیت تغییرشکل کم، به انرژی بالاتری نیاز دارد. هم‌چنین شکل‌پذیری ذرات پودری به اندازه آن‌ها نیز بستگی دارد و با کاهش اندازه پودر، قابلیت شکل‌پذیری کاهش می‌یابد و در این حالت حتی ممکن است اندازه پودر کمی افزایش یابد [۲۱]. بدین ترتیب کاهش مقدار

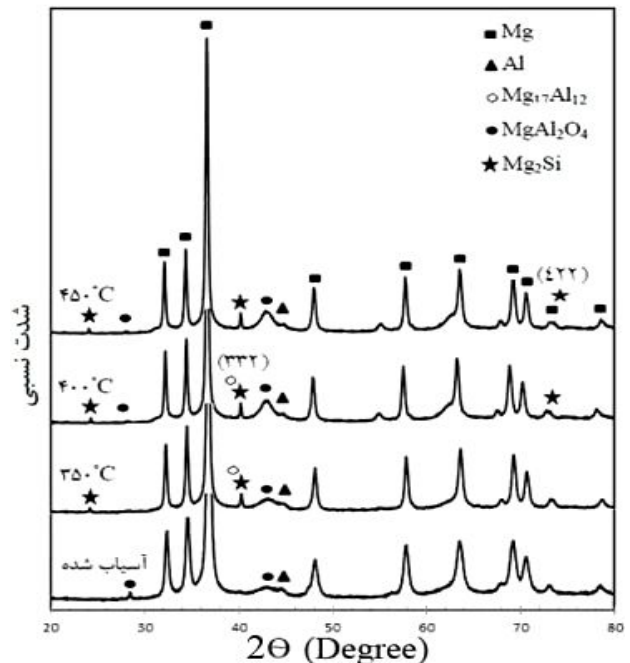


محدوده دمایی  $540^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که منشأ آن ممکن است تجزیه ترکیب  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  باشد. به منظور بررسی منشأ قله‌های مشاهده شده در تحلیل DSC، آنیل هم‌دما در سه دمای  $350^{\circ}\text{C}$ ،  $400^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت انجام شد. الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های عملیات حرارتی شده در دماهای مختلف در شکل ۷ نشان داده شده است. برای مقایسه، نمودار مربوط به نمونه قبل از عملیات حرارتی نیز آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود آنیل در دمای  $350^{\circ}\text{C}$  منجر به تشکیل فازهای  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  و  $\text{Mg}_2\text{Si}$  شده است. با افزایش دمای آنیل به  $400^{\circ}\text{C}$  و  $450^{\circ}\text{C}$ ، قله  $(422)$  از ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  نیز ظاهر می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت مقدار  $\text{Mg}_2\text{Si}$  با افزایش دمای آنیل افزایش یافته است. هم‌چنین قله  $(332)$  از  $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$  پس از آنیل در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  هم‌چنان باقی می‌ماند و با افزایش دمای آنیل به  $450^{\circ}\text{C}$ ، قله‌های مربوط به این ترکیب از بین می‌روند. افزون بر این، با مقایسه شدت نسبی قله‌ها می‌توان نتیجه گرفت که شدت فازهای اکسیدی با افزایش دمای آنیل افزایش یافته است.

از طرف دیگر مقایسه الگوهای مربوط به دماهای مختلف آنیل نشان می‌دهد که ترکیب جدیدی در دماهای بالاتر از  $350^{\circ}\text{C}$  تشکیل نشده است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که قله گرمای دوم در تحلیل DSC مربوط به تشکیل ثانویه ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  باشد. به عبارت دیگر، این احتمال وجود دارد که سیلیسیم باقی‌مانده با مقداری از منیزیم برای تشکیل ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  واکنش دهد. دمای این قله گرمای در سرعت گرمادهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  برابر  $482^{\circ}\text{C}$  به دست آمده است. مشاهده قله‌های گرمای مربوط به تشکیل ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  توسط پژوهشگران در محدوده‌های دمایی متفاوتی گزارش شده است. وانگ و همکارانش [۲۹] با انجام تحلیل DSC بر روی ترکیب  $\text{Mg}/33\text{Si}$  پس از آلیاژسازی مکانیکی به مدت  $20-60$  ساعت، دو قله گرمای در بازه دمایی  $180-250^{\circ}\text{C}$  و  $370-450^{\circ}\text{C}$  مشاهده کردند که آن‌ها را به تشکیل ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  مرتبط دانستند. در پژوهشی دیگر، دمای قله مربوط به تشکیل ترکیب  $\text{Mg}_2\text{Si}$  از مخلوط پودرهای عنصری منیزیم و سیلیسیم برابر



شکل ۶- الگوی DSC مخلوط پودری آسیاب شده به مدت ۵ ساعت در نرخ گرمایش  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$



شکل ۷- الگوهای XRD مربوط به نمونه‌های آنیل شده در دماهای مختلف

مشاهده می‌شود. یکی از قله‌های گرمای در محدوده دمایی  $360-470^{\circ}\text{C}$  دیده می‌شود. پیدایش این قله را می‌توان به عواملی چون آزادسازی کرنش‌های تجمع یافته و یا نظم‌یابی کوتاه دامنه نسبت داد [۲۸]. قله گرمای دیگر در دمای  $480/8^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود. گفتنی است که یک قله گرماگیر در

می‌شود [۳۲].

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان داد که با افزایش زمان آسیاب تا ۳۵ ساعت اندازه دانه کاهش و میزان کرنش شبکه افزایش می‌یابد در حالی که با افزایش بیش‌تر زمان آسیاب از ۳۵ به ۵۰ ساعت، اندازه دانه اندکی افزایش و کرنش شبکه کاهش می‌یابد که این مساله می‌تواند مربوط افزایش مقادیر پارامتر شبکه منیزیم در مرحله پایانی آسیاب ناشی از خروج عناصر آلیاژی (به‌ویژه آلومینیم) باشد. بعد از انجام عملیات آنیل هم‌دما به مدت یک ساعت در سه دمای ۳۵۰، ۴۰۰ و ۴۵۰ °C ترکیب بین فلزی  $Mg_2Si$  تشکیل می‌شود که شدت قله‌های مربوط به آن با افزایش دمای آنیل افزایش می‌یابد. نتایج تحلیل گرمایی نشان می‌دهد انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی دمای تشکیل ترکیب  $Mg_2Si$  را کاهش داده است. دلیل این مساله می‌تواند ایجاد کرنش و افزایش عیوب شبکه در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی همراه با توزیع یکنواخت ذرات ریز سیلیسیم در زمینه منیزیم گفته شود که منجر به کوتاه‌تر شدن مسیر نفوذ و در نهایت تسهیل انجام واکنش می‌شود.

۵۴۵°C گزارش شده است [۳۰]. کندوه و همکارانش [۳۱] دمای مربوط به تشکیل ترکیب  $Mg_2Si$  را در مخلوط پودری با ترکیب AZ31+0.5Si برابر ۵۴۰°C گزارش کردند. آن‌ها هم‌چنین نشان دادند پس از انجام ۵۰ چرخه فرایند کار پلاستیک، دمای تشکیل فاز  $Mg_2Si$  به ۴۷۰°C کاهش می‌یابد. نتایج به دست آمده در این پژوهش مبنی بر تشکیل دو مرحله‌ای  $Mg_2Si$  در دمای کمتر از ۴۸۰°C در توافق نسبی با نتایج برخی از مراجع اشاره شده است. در حقیقت، انجام فرایند آلیاژسازی مکانیکی موجب کاهش دمای تشکیل ترکیب  $Mg_2Si$  شده است. بر این اساس، به نظر می‌رسد که توزیع یکنواخت ذرات ریز سیلیسیم در زمینه منیزیم در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی، موجب کاهش دمای تشکیل ترکیب  $Mg_2Si$  در طی عملیات حرارتی بعدی شده است. از دیدگاه سینتیکی، ایجاد مقادیر بالایی از کرنش و عیوب در فرایند آلیاژسازی مکانیکی از یک طرف و افزایش تعداد جاهای خالی و ضرایب نفوذ با افزایش دما از طرف دیگر، منجر به افزایش نفوذ سیلیسیم و منیزیم، کوتاه‌تر شدن مسیر نفوذ و در نهایت تسهیل انجام واکنش شده است. هم‌چنین بی‌نظم‌سازی ساختاری تحت تنش‌های مکانیکی ناشی از آلیاژسازی مکانیکی که همراه با اعوجاج و تغییر طول پیوندها است منجر به تسریع جدا شدن اتم‌ها از زمینه و نفوذ آن‌ها در عملیات حرارتی بعدی

#### واژه‌نامه

- |                              |                                    |                        |
|------------------------------|------------------------------------|------------------------|
| 1. chine script              | 3. equal channel angular extrusion | 5. dragging effect     |
| 2. multi-directional forging | 4. pancake                         | 6. Cottrell atmosphere |

#### مراجع

1. Sun, B., Li, S. Imai, H., Umeda, J. and Kondoh, K., "Synthesis Kinetics of  $Mg_2Si$  and Solid-state Formation of Mg- $Mg_2Si$  Composite", *Powder Technology*, Vol. 217, pp. 157-162, 2012.
2. Wen-Bin, F., Wa, F. and Hong-Fei, S., "Preparation of High-strength Mg-3Al-Zn Alloy with Ultrafine-grained Microstructure by Powder Metallurgy", *Powder Technology*, Vol. 212, pp. 161-165, 2011.
3. Ping, R.Y., Wu, Q.G., Wen-li, P., Song, L., Yun, G. and Hong-da, Z., "Phase Equilibria of Mg-Rich Corner in Mg-Zn-Al Ternary System at 300 °C", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, pp. 241-245, 2012.
4. Li, Y.Y., "The Present and Future of the Magnesium Alloy Researches", *China foundry*, pp. 1-6, 2004.
5. Mabuchi, M. and Higashi, K., "Strengthening Mechanisms of Mg-Si Alloys", *Acta Materialia*, Vol. 44, pp. 4611-4618, 1996.
6. Sanschagrin, A., Tremblay, R., Angers, R. and Dube, D., "Mechanical Properties and Microstructure of New Magnesium-Lithium Base Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 220, pp. 69-77, 1996.
7. Pan, Y., Liu, X. and Yang, H., "Microstructural Formation in a Hypereutectic Mg-Si Alloy", *Materials Characterization*, Vol. 55, pp. 241-247,

- 2005.
8. Mingbo, Y. and Jia, S., "Modification and Refinement Mechanism of Mg<sub>2</sub>Si Phase in Sr Containing AZ61-0.7Si Magnesium Alloy", *China Foundry*, Vol. 6, pp. 37-42, 2009.
  9. Dinda, G.P., *Nonequilibrium Processing of Amorphous and Nanostructured Materials*, Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe, 2006.
  10. Miura, H., Yui, G., Yang, X. and Sakai, T., "Microstructure and Mechanical Properties of AZ61 Mg Alloy Prepared by Multi Directional Forging", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20, pp.1294-1298, 2010.
  11. Yoshida, Y., Arai, K., Itoh, S., Kamado, S. and Kojima, Y., "Realization of High Strength and High Ductility for AZ61 Magnesium Alloy by Severe Warm Working", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 6, pp. 185-194, 2005.
  12. Wang, L. and Qin, X.Y., "The Effect of Mechanical Milling on the Formation of Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Si through Solid-State Reaction", *Scripta Materialia*, Vol. 49, pp. 243-248, 2003.
  13. Kondoh, K., Oginuma, H., Tuzuki, R. and Aizawa, T., "Magnesium Matrix Composite with Solid-State Synthesized Mg<sub>2</sub>Si Dispersoids", *Materials Transactions*, Vol. 44, pp. 611-618, 2003.
  14. Fogagnolo, J.B., Velasco, F., Robert, M.H. and Torralba, J.M., "Effect of Mechanical Alloying on the Morphology, Microstructure and Properties of Aluminium Matrix Composite Powders", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 342, pp. 131-143, 2003.
  15. Suryanarayana, C., "Mechanical Alloying and Milling", *Progress in Materials Science*, Vol. 46, pp. 1-184, 2001.
  16. Madaah Hosseini, H.R. and Bahrami, A., "Preparation of Nanocrystalline Fe-Si-Ni Soft Magnetic Powders by Mechanical Alloying", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 123, pp. 74-79, 2005.
  17. Zhang, Y.F., Lu, L. and Yap, S.M., "Prediction of the Amount of PCA for Mechanical Milling", *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 89-90, pp. 260-265, 1999.
  18. Wen-Ming, T., Zhi-Xiang, Z., Yu-Cheng, W., Jian-Min, W., Jun, L. and Jun-Wu, L., "Synthesis of TiB<sub>2</sub> Nanocrystalline Powder by Mechanical Alloying", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 16, pp. 613-617, 2006.
  19. Botcharovaa, E., Heilmaiera, M., Freudenbergera, J., Drewa, G., Kudashowb, D., Martinb, U. and Schultz, L., "Supersaturated Solid Solution of Niobium in Copper by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 351, pp. 119-125, 2003.
  20. Bouarichaa, S., Dodeleta, J.P., Guaya, D., Huotb, J., Boilyb, S. and Schulzb, R., "Hydriding Behavior of Mg-Al and Leached Mg-Al Compounds Prepared by High-Energy Ball-Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 297, pp. 283-293, 2000.
  21. Xia, Z.P., Li, Z.Q., Lu, C.J., Zhang, B. and Zhou, Y., "Structural Evolution of Al/BN Mixture during Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 399, pp. 139-143, 2005.
  22. Eckert, G., "Relationships Governing the Grain Size of Nanocrystalline Metals and Alloys", *Nano Structured Materials*, Vol. 6, pp. 413-416, 1995.
  23. Aguilar, C., Martinez, V., Navea, L., Pavez, O. and Santander, M., "Thermodynamic Analysis of the Change of Solid Solubility in a Binary System Processed by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 471, pp. 336-340, 2009.
  24. Hidaka, H., Kawasaki, K., Tsuchiyama, T. and Takaki, S., "Effect of Carbon on Nano-Crystallization in Steel during Mechanical Milling Treatment", *Materials Transactions*, Vol. 44, pp. 1912-1918, 2003.
  25. Somekawa, H., Hirai, K., Watanabe, H., Takigawa, Y. and Higashi, K., "Dislocation Creep Behavior in Mg-Al-Zn Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 407, pp. 53-61, 2005.
  26. Liu, X., Liu, Y., Ran, X., An, J. and Cao, Z., "Fabrication of the Supersaturated Solid Solution of Carbon in Copper by Mechanical Alloying", *Materials Characterization*, Vol. 58, pp. 504-508, 2007.
  27. Martínez, V.De P., Aguilar, C., Marín, J., Ordoñez, S. and Castro, F., "Mechanical Alloying of Cu-Mo Powder Mixtures and Thermodynamic Study of Solubility", *Materials Letters*, Vol. 61, pp. 929-933, 2007.
  28. Abdoli, H., Ghanbari, M. and Baghshahi, S., "Thermal Stability of Nanostructured Aluminum Powder Synthesized by High-Energy Milling", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 528, pp. 6702-6707, 2011.
  29. Wang, L., Qin X.Y., Xiong, W., Chen, L. and Kong, M.G., "Thermal Stability and Grain Growth Behavior of Nanocrystalline Mg<sub>2</sub>Si", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 434, pp. 166-170, 2006.
  30. Khadem, S.A., Nategh, S. and Yoozbashizadeh, H., "Structural and Morphological Evaluation of Al-5vol.%SiC Nanocomposite Powder Produced by Mechanical Milling", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 509, pp. 2221-2226, 2011.
  31. Kondoh, K. and Luangvaranunt, T., "New Process to Fabricate Magnesium Composites using SiO<sub>2</sub> Glass Scraps", *Materials Transactions*, Vol. 44, pp. 2468-2474, 2003.
  32. Gupta, R., Singh Raman, R.K. and Koch, C.C., "Grain Growth Behaviour and Consolidation of Ball-Milled Nanocrystalline Fe-10Cr Alloy", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 494, pp. 253-256, 2008.

