

بررسی تشکیل نانوذرات آلومینا در زمینه مس به روش آلیاژسازی مکانیکی مس-۱٪ آلومینیوم و اکسید مس

سمیرا صفی* و غلامحسین اکبری
گروه مهندسی مواد، دانشگاه شهید باهنر کرمان

(دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۸/۰۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۰۳/۲۶)

چکیده - استحکام بخشی مس با توزیع اکسید در آن به عنوان یک روش کارآمد برای افزایش استحکام مس بدون کاهش جدی در هدایت الکتریکی و گرمایی آن، شناخته شده است. چنین کامپوزیتی می تواند دماهای خیلی بالا را تحمل کند و خواص خود را حفظ کند. اینگونه آلیاژها کاربردهای زیادی علی الخصوص در دماهای بالا شامل الکترودهای جوشکاری مقاومتی، موتورهای الکتریکی و سوپر ها دارند. در تحقیق حاضر، ابتدا محلول جامد مس-۱٪ آلومینیوم با آلیاژسازی مکانیکی تحت ۴۸ ساعت آسیاکاری، آماده شد. سپس ۶۶٪ گرم پودر اکسید مس به محلول جامد مس-۱٪ آلومینیوم اضافه شد و در زمانهای ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت مورد آسیاکاری قرار گرفت. مخلوط پودری آسیا شده با تکنیک های پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت؛ پارامتر شبکه مس با افزایش زمان آسیاکاری ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. روند تغییرات کرنش کاملاً افزایشی و روند تغییرات اندازه کریستال کاملاً کاهشی بود. اندازه ذرات روند کاملاً کاهشی نشان داد. میکروسختی نمونه ها با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۴۵۰ درجه سانتی گراد به ۷۵۰ درجه سانتی گراد روند کاهشی - افزایشی نشان داد. مجموعه این نتایج دلیلی بر تشکیل نانوذرات آلومینا در زمینه مس است.

واژگان کلیدی: محلول جامد، مس - آلومینیوم، آلیاژسازی مکانیکی، پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، میکروسختی، آلومینا

Evaluation of Synthesizing Al₂O₃ Nano Particles in Copper Matrix by Mechanical Alloying of Cu-1% Al and Copper Oxide

S. Safi* and G. H. Akbari

Department of Materials Science and Engineerig, Shahid Bahonar, Kerman, Iran

Abstract: Strengthening of copper matrix by dispersion of metallic oxides particles as an efficient way to increase strength without losing thermal and electrical conductivities has been recognized for many years. Such a composite can withstand high temperatures and keep its properties. Such copper alloys have many applications especially in high temperature including resistance welding electrodes, electrical motors and switches. In the present work, at first, the Cu-1%Al solid solution was

* مسئول مکاتبات پست الکترونیکی: meta186_1368@yahoo.com

prepared by the mechanical alloying process via 48 hours of milling. Subsequently, 0.66 gr of copper oxide was added to Cu-1%Al solid solution and mechanically milled for different milling times of 0,16, 32, 48 hours. The milled powder mixtures were investigated by X-Ray Diffraction and scanning electron microscopy techniques. The lattice parameter of Cu increased at first, but then decreased at longer milling times. The internal strain increased and the average Cu crystal size decreased during milling process. The particle size decreased during the whole process. With increasing annealing temperature from 450°C to 750°C, the microhardness values of samples decreased at the beginning but then increased. From these results, it can be concluded that nanosize aluminaparticles are formed in the copper matrix.

Keywords: Solid solution, Cu-Al, Mechanical alloying, X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy (SEM), Microhardness, Alumina

۱- مقدمه

مواد با هدایت الکتریکی و حرارتی زیاد و استحکام دمایی بالا توجه زیادی را در سال‌های اخیر به‌سوی خود جلب کرده‌اند. عنصر مس به‌دلیل هدایت الکتریکی بسیار مطلوب، مقاومت به خوردگی خوب و استحکام خستگی بالا در صنایع الکترونیک کاربرد فراوانی دارد [۱]، با وجود این به‌علت استحکام کم، در صنایع بیشتر از آلیاژها و کامپوزیت‌های پایه مس استفاده می‌شود [۲]. با توجه به اینکه عنصر آلیاژی باعث کاهش هدایت الکتریکی مس می‌شود، می‌بایست راه‌حلی اتخاذ نمود تا علاوه بر افزایش استحکام هدایت الکتریکی این عنصر کاهش نیابد [۳]. تولید کامپوزیت‌ها به‌دلیل خواص مطلوب این دسته از مواد در سال‌های اخیر بسیار رواج پیدا کرده است. کامپوزیت‌های زمینه فلزی از ادغام دو یا چند ماده با خواص سازگار با یکدیگر تشکیل می‌شوند، که مزایای هر دو فاز زمینه فلزی و تقویت کننده را دارند [۴].

کامپوزیت‌های زمینه مسی در صنایع دفاعی، هوا- فضا و حمل‌ونقل مثل بخش‌هایی از سیم‌پیچ‌های موتورهای اتومبیل، الکترودها، ترمینال‌های تماسی و بسته‌بندی الکترونیکی به‌کار می‌روند [۵-۷]. مقاومت سایشی مناسب، پایداری در برابر گرما، رفتار خستگی پرچرخه بهتر نسبت به مس تقویت نشده و سوپرپلاستیسیته در سرعت‌های کرنشی بالا مهم‌ترین دلایل برای این کاربردهاست. از طرفی در کامپوزیت‌ها خواص هر دو ماده مورد استفاده، زمینه و تقویت کننده وجود دارد و امکان بهره‌گیری از خواص مطلوب دو ماده در کامپوزیت‌ها فراهم می‌شود. به عبارت دیگر هدایت الکتریکی و حرارتی بالای مس و استحکام زیاد و پایداری شیمیایی و حرارتی آلومینا در

کامپوزیت حاصل وجود دارد. کامپوزیت‌های زمینه مسی تقویت شده با ذرات آلومینا چقرمگی شکست و پایداری حرارتی بالایی دارند که این ویژگی با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات آلومینا در ساختار مس افزایش می‌یابد [۹ و ۸]. گزارش شده است که این خواص به‌دلیل قفل شدن مرزدانه‌های زمینه مسی با ذرات آلومینا است [۱۰]. آلومینا به‌خاطر خواص منحصر به‌فرد آن مثل نقطه ذوب بالا، سختی بالا و پایداری حرارتی خیلی خوب، شناخته شده است. همچنین، ذرات آلومینا می‌توانند دمای تبلور مجدد را با قفل کردن مرزدانه‌های زمینه مسی و مرزهای فرعی و مختل کردن حرکت نابجایی‌ها افزایش دهند؛ و بنابراین استحکام را در دماهای بالا بهبود می‌بخشند [۱۱]. کامپوزیت‌های مس- آلومینا در الکترودهای جوشکاری [۱۲]، شتاب دهنده‌ها [۱۳]، کلیدهای برق ولتاژ بالا و اتصالات الکتریکی [۱۴]، هادی‌های حرارتی کاربرد دارند [۱۵]. روکش‌های نانوکامپوزیتی اکسید آلومینیوم که در برابر خراش مقاوم هستند، در پرداخت قطعات خودرو مورد استفاده قرار می‌گیرند. زمانی‌که این ذرات با مقادیر کم در حدود ۱/۵ تا ۶ درصد به رزین‌ها و روکش‌ها افزوده می‌شوند، مقاومت آنها در برابر خراش تا حد بسیار زیادی افزایش می‌یابد [۱۶].

برای به‌دست آوردن ذرات ریز در مقیاس نانو از ذرات تقویت کننده، روش اکسیداسیون داخلی بسیار مناسب است [۱۷-۱۹]؛ اما در این روش امکان توزیع غیرهمگن ذرات هم وجود دارد. برای دستیابی به خواص مطلوب در یک کامپوزیت باید توزیع مناسبی از ذرات تقویت کننده را در زمینه ایجاد کرد. روش آلیاژسازی مکانیکی یکی از مناسب‌ترین روش‌ها برای دستیابی به توزیع مناسب ذرات تقویت کننده در زمینه است

[۲۰]. این روش شامل سه مرحله تکرار شونده تغییر فرم پلاستیک، جوش سرد و شکست ذرات پودر است. تشکیل محلول جامد با حد حلالیت بالا را می‌توان به ماهیت غیرتعادلی این فرآیند نسبت داد [۲۱ و ۲۲]. در این فرآیند امکان افزایش حدحلالیت عنصر حل شونده در هنگام تولید محلول جامد هم وجود دارد. که این رخداد به دلیل کسر حجمی بالای مرزدانه‌هاست [۲۳]. بنابراین تولید نانوکامپوزیت مس-آلومینا به‌روش اکسیداسیون داخلی و آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار گرفته است.

در پژوهش حاضر، با استفاده از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، کامپوزیت مس-آلومینا در ترکیب‌های مختلفی از مخلوط پودر و در دو زمان کاری آسیاکاری تهیه و توسط تکنیک‌های پراش پرتو ایکس^۱ (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ (SEM)، تشکیل کامپوزیت و روند تغییر مشخصه‌های ذرات پودر و کریستال‌های آن در زمان‌های مختلف آسیاکاری بررسی شدند.

۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در این تحقیق شامل پودر مس با خلوص ۹۹/۵ درصد وزنی و میانگین اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ میکرومتر، پودر آلومینیوم با خلوص ۹۴ درصد وزنی و میانگین اندازه ذرات ۶۱ میکرومتر و پودر اکسید مس (CuO) با خلوص ۹۹/۸ درصد وزنی و میانگین اندازه ذرات ۱۰/۸۶ میکرومتر بودند.

آلیاژسازی مکانیکی با آسیاکاری در یک آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (آسیای چهار محفظه‌ای)، انجام شد. محفظه آسیا با حجم داخلی ۱۱۸ میلی‌لیتر با ۱۵ گرم از مخلوط پودرهای مس و آلومینیوم پر گردید. گلوله‌های فولادی با دو قطر ۱ سانتی‌متر و ۲ سانتی‌متر برای آسیاکاری درون محفظه آسیا قرار داده شدند. با انتخاب ابعاد متفاوت، گلوله‌ها بیشتر حرکت تصادفی دارند [۲۴] و انرژی بیشتری به پودر منتقل می‌شود [۲۵]؛ از طرفی ضخامت لایه سطحی پودر روی گلوله‌ها به حداقل می‌رسد و از ناهمگنی در پودرها جلوگیری می‌شود [۲۶]. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۰ انتخاب شد. از اتانول به میزان یک میلی‌لیتر به‌عنوان عامل کنترل‌کننده فرآیند^۳ استفاده شد.

به‌منظور اجتناب از اکسیداسیون پودرها حین آسیاکاری، محفظه آسیا تحت محافظت گاز آرگون قرار گرفت.

در ادامه کار، مخلوط پودرها با ۱ درصد وزنی آلومینیوم با سرعت چرخش محفظه ۲۵۰ دور در دقیقه آسیا شدند. آسیاکاری به‌مدت زمان ۴۸ ساعت انجام گرفت و برای جلوگیری از افزایش دما، به‌ازای هر ۱۵ دقیقه آسیاکاری، وقفه‌ای ۱۵ دقیقه‌ای، اعمال شد.

در مرحله دوم آسیاکاری، پودر اکسید مس با مقدار ۶۶۳۳/۰ گرم به محلول جامد اضافه شد و در زمان‌های ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت تحت آسیاکاری قرار گرفت.

۲-۱- مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش

پرتو ایکس

الگوی پراش پرتو ایکس پودرها با استفاده از دستگاه دیفراکتومتر پرتو ایکس نوع Philips X'pert با تابش تکفام CuK α با طول موج $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$ به‌دست آمد. پراش پرتو ایکس در محدوده ۳۰ تا ۱۱۰ درجه انجام شد. با استفاده از نرم‌افزار X'pert HighScore قله‌ها تعیین و فازهای موجود در الگوی پراش شناخته شدند.

برای محاسبه اندازه متوسط بلورک و کرنش داخلی از معادله ۱ معروف به معادله ویلیامسون- هال استفاده گردید [۲۷]:

$$\beta_r \cos \theta = \frac{k\lambda}{L} + \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

در این معادله β_r پهن‌شدگی در نیم ارتفاع قله پرتو ایکس و ناشی از ریزدانگی و کرنش داخلی است. L اندازه متوسط کریستال، ϵ کرنش داخلی، θ زاویه پراش، λ طول موج تابش CuK α و k ثابت شرر^۴ به مقدار ۰/۹ می‌باشد.

برای تعیین پهنای پیک‌ها در نیم ارتفاع از نرم‌افزار سیگماپلات^۵ که یک نرم‌افزار پیشرفته در رسم و برازش منحنی است؛ استفاده شد.

با استفاده از معادله ۲ پارامتر شبکه مس در سه انعکاس زاویه کم (۲۲۲)، (۳۱۱) و (۲۲۰) که سه خط اول پراش هستند [۲۸]، با

استفاده از معادله ۱ معروف به معادله ویلیامسون- هال [۲۷] محاسبه شد؛ به طوری که پیک‌های $K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}$ در هر انعکاس تفکیک شده بودند. بنابراین پارامتر شبکه در ۶ انعکاس محاسبه شد:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

تعیین پارامتر شبکه، با روش تابع برون‌یاب^۶ انجام گرفت.

به منظور بررسی مورفولوژی و محاسبه اندازه ذرات پودر و آنالیز عنصری، از میکروسکوپ الکترونی روبشی نوع CamScan MV2300 مجهز به طیف نگاری انرژی^۷ (EDS) استفاده شد.

اندازه ذرات پودر با عکس برداری از نقاط مختلف نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی و به صورت تصادفی انجام گرفت. تعیین اندازه ذرات با استفاده از نرم افزار Clemex Image Analyzer صورت گرفت. تغییر مورفولوژی پودرها در تصاویر حاصل بررسی شد.

۲-۲- عملیات حرارتی و آزمون ریزسختی سنجی

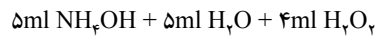
برای تفجوشی پودرها، ابتدا نمونه‌های قرصی شکلی به قطر یک سانتی متر و ضخامت متوسط یک میلی متر قالب زده شدند. تفجوشی قرص‌ها در یک کوره عملیات حرارتی تحت محافظت گاز آرگون انجام گرفت. عملیات تفجوشی در سه دمای ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی گراد و به مدت زمان نیم ساعت، انجام گرفت. عملیات تفجوشی یکسری دیگر از نمونه‌ها، در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد و در زمان‌های ۸، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ دقیقه انجام گرفت.

با توجه به اینکه اندازه گیری سختی معیار خوبی برای بررسی خواص مکانیکی است؛ از اینرو استحکام آلیاژها با اندازه گیری سختی بعد از آسیاکاری و تفجوشی بررسی شد. قبل از آزمون ریزسختی، نمونه‌ها تا سناده ۵۰۰۰ آماده سازی شدند، و در ادامه آزمون ریزسختی ویکرز با استاندارد ASTM E384-89 توسط دستگاه ریزسختی سنج Struers مدل Duramin20 انجام گرفت.

۳-۲- بررسی تصاویر میکروسکوپی نوری

ریزساختار پودرهای آسیا شده و نمونه‌های تفجوشی با

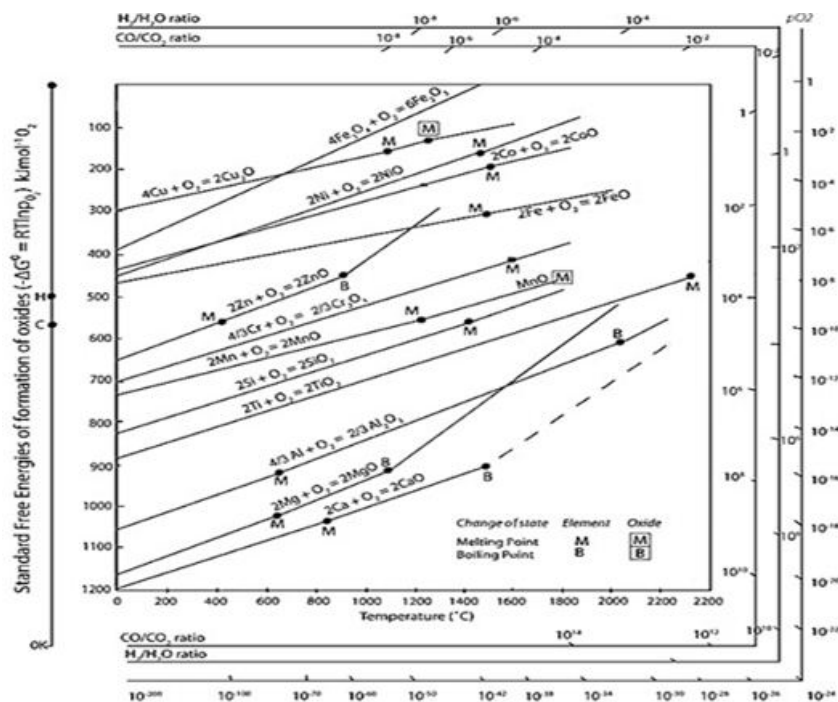
میکروسکوپ نوری مدل Olympus PME3 بررسی شد. آماده سازی نمونه‌ها با سناده زنی تا سناده شماره ۵۰۰۰ و پولیش نهایی انجام گرفت. سپس زیر میکروسکوپ نوری مورد بررسی متالوگرافی قرار گرفتند. نمونه‌ها با محلول اچ مناسب به صورت ترکیب زیر که نسبت استوکیومتری ترکیب به طور تجربی به دست آمده است؛ اچ شدند:



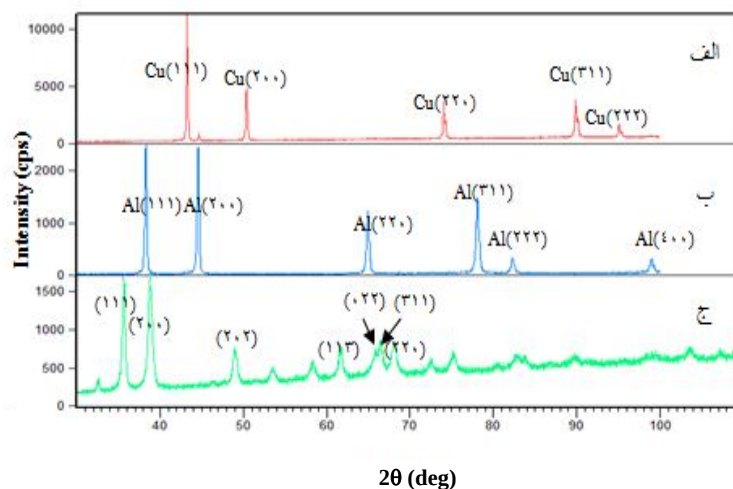
۳- نتایج و بحث

از نمودار الینگهام برای مقایسه پایداری اکسیدهای مس آلومینیم استفاده شده است (شکل ۱). در بررسی پیک‌های مس خالص در شکل ۲- الف، قله کوچکی در زاویه پراش ۴۴/۳۸ درجه دیده می شود که با بررسی پیک‌های آلومینیوم در شکل ۲- ب، می توان گفت که این پیک مربوط به پیک (۲۰۰) از آلومینیوم است. علت وجود این پیک را می توان به محفظه ای که نمونه داخل آن ریخته می شود و در هنگام گرفتن آزمون پراش پرتو ایکس از آن استفاده می شود، نسبت داد. این محفظه فلزی از جنس آلومینیوم است که احتمالاً در هنگام گرفتن آزمون با برخورد پرتو به خود محفظه، این پیک در الگوی پراش مس خالص مشاهده شده است. در آزمون های بعدی با بررسی علت به وجود آمدن این پیک در الگوهای پراش، جهت رفع مشکل از چسب استفاده شد و محفظه به طور کامل با چسب پوشش داده شد و این مشکل رفع شد. به دلیل کم بودن درصد عنصر آلومینیوم، بیشتر احتمال وجود پیک (۱۱۱) و پیک (۲۰۰) از این عنصر، در الگوهای پراش پرتو ایکس وجود دارد. در شکل ۳- د، وجود پیک کوچک در سمت راست پیک اصلی را هم می توان به آلومینیوم نسبت داد چون ممکن است قسمت هایی از محفظه با چسب پوشش داده نشده باشد و این پیک در الگوی پراش ظاهر شده باشد.

شکل ۳ الگوهای پراش پرتو ایکس محلول های جامد مس در حضور اکسید مس با سیکل کاری ۱۵ دقیقه را در زمان های ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت آسیاکاری نشان می دهد. پیک های فاز



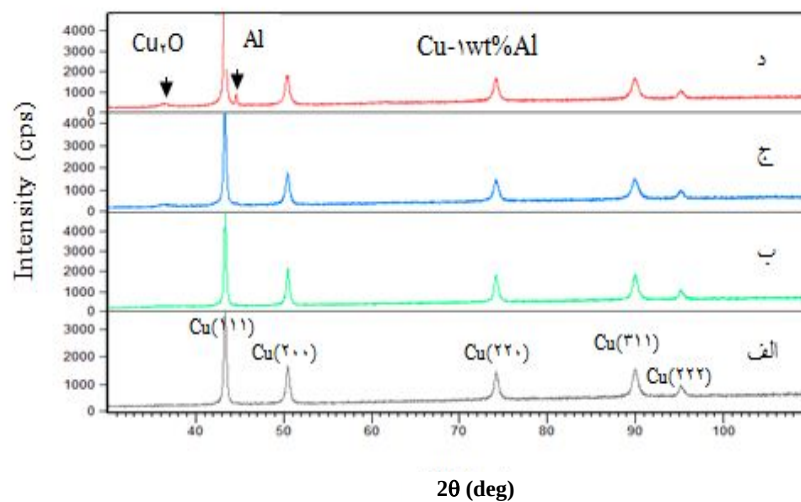
شکل ۱- دیاگرام الینگهام بعضی اکسیدها [۲۹]



شکل ۲- الگوهای پراش پرتو ایکس پودرهای: الف) مس، ب) آلومینیم، ج) اکسید مس

استفاده شد. با افزایش زمان آسیاکاری پیوندهای موجود بین اکسیژن و مس شکسته می شود و اکسیژن به صورت اتمی در می آید؛ در این شرایط، اکسیژن به سرعت با اتم های آلومینیوم و مس واکنش می دهد. البته آلومینیوم میل ترکیبی بیشتری با

مس خالص در ۴۳،۵۰ و ۷۴ درجه شکل می گیرد. پیک جدیدی در زمان های ۳۲ و ۴۸ ساعت مشاهده می شود که مربوط به اکسید مس (Cu_2O) است که با افزایش زمان آسیاکاری شدت این پیک افزایش می یابد. در مرحله دوم آسیاکاری از پودر Cu_2O



شکل ۳- الگوهای پراش پرتو ایکس محلول‌های جامد مس-۱٪ آلومینیوم در حضور اکسید مس با سیکل کاری ۱۵ دقیقه: الف) ۰ ساعت، ب) ۱۶ ساعت، ج) ۳۲ ساعت و د) ۴۸ ساعت آسیاکاری

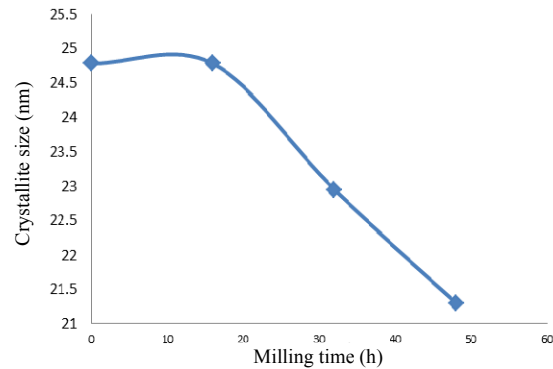
اکسیژن دارد (همان‌طور که در دیاگرام الینگهام (شکل ۱) [۲۹]، هم دیده می‌شود)؛ ولی چون درصد آلومینیوم خیلی کم است، بقیه اتم‌های اکسیژن با اتم‌های مس که درصد زیادی هم درون ساختار دارند، واکنش می‌دهند و اکسیدهای مسی را می‌سازند. بیشتر این اکسیدهای مس Cu_2O هستند. چون طبق دیاگرام الینگهام این اکسیدها نسبت به CuO پایداری بیشتری دارند. از طرفی، با افزایش زمان آسیاکاری شدت این پیک‌ها افزایش می‌یابد؛ دلیل آن این است که با افزایش زمان آسیاکاری، اکسیژن بیشتری در ساختار به صورت اتمی به وجود می‌آید که امکان ترکیب آن با اتم‌های مس بیشتر خواهد بود.

در شکل ۴ هم که تغییرات اندازه متوسط بلورک برای نمونه‌های آسیاکاری شده با سیکل کاری ۱۵ دقیقه است، روند کاهشی در اندازه بلورک در مورد نمونه مشاهده می‌شود. دلیل کاهش اندازه بلورک را می‌توان به مکانیزم تشکیل نانو ساختارها در طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، نسبت داد؛ در واقع به دلیل سرعت تغییر شکل وارده در مراحل ابتدایی آسیاکاری، باندهای برشی با چگالی بالایی از نابعایی‌ها تشکیل می‌شوند. به دلیل افزایش چگالی نابعایی‌ها، میانگین سطح کرنش افزایش یافته و در یک چگالی مشخص (در مناطقی که به شدت کرنش

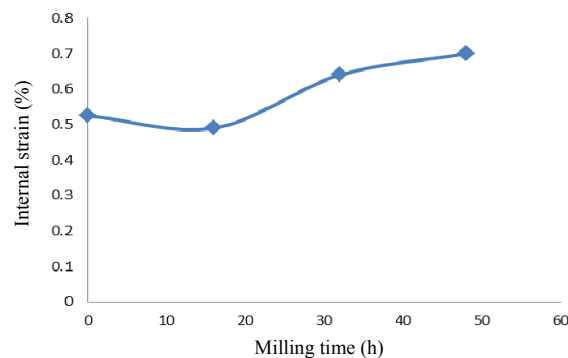
یافته‌اند)، بلورک به دانه‌های فرعی با مرز دانه‌های با زاویه کم تفکیک می‌شود. این روند منجر به کاهش اندازه کریستالی و کرنش شبکه می‌گردد. با ادامه فرآیند، تغییر شکل در باندهای برشی مستقر در مناطق کرنش نیافته قبلی ماده اتفاق می‌افتد و در اثر کار سرد زیاد این مرزها ناپایدار شده و شروع به تبدیل شدن به مرزهای اصلی می‌کنند و با تشکیل مرزهای اصلی اندازه کریستالی کاهش می‌یابد. در واقع به‌طور کلی، در زمان‌های اولیه آسیاکاری تغییرات در کرنش داخلی و اندازه کریستال از شدت بیشتری برخوردار است و در زمان‌های طولانی‌تر از شدت آنها کاسته می‌شود [۳۰]. آنچه که در این نمودار (شکل ۴)، دیده می‌شود مربوط به این است که ۴۸ ساعت اول فرآیند آسیاکاری پشت سر گذاشته شده و تغییرات شدید مربوط به این قسمت انجام شده و در این نمودار روند تغییرات اندازه کریستال در ۴۸ ساعت دوم فرآیند آسیاکاری به همراه اکسیداسیون مشاهده می‌شود. مطابق شکل تغییرات اندازه کریستال با افزایش زمان آسیاکاری کندتر می‌شود و حتی پس از مدت زمانی اندازه کریستالی ثابت می‌شود. به‌طور کلی تشکیل نابعایی‌ها تا حد خاصی می‌تواند ادامه پیدا کند و وقتی به حد اشباع رسید، روند کاهش اندازه کریستال کند یا حتی متوقف می‌شود.

طبق شکل ۵ روند تغییرات کرنش بسیار کم می‌باشد؛ آنچه این نمودار نشان می‌دهد، مربوط به ۴۸ ساعت دوم فرآیند آسیاکاری به‌همراه اکسیداسیون است و نرخ تغییرات کرنش کاهش یافته است. نزدیک بودن مقادیر کرنش، را هم می‌توان به اشباع شدن زمینه از اثرات کار سرد و کاهش یا توقف تشکیل نابجایی‌ها در زمان‌های طولانی نسبت داد.

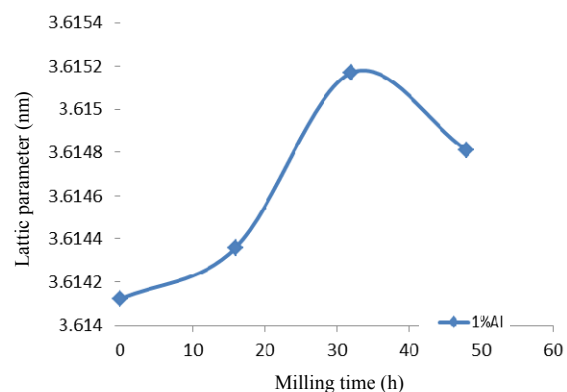
شکل ۶ تغییرات پارامتر شبکه مس برحسب زمان آسیاکاری در محلول جامد Cu-1wt%Al پس از ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت آسیاکاری در مرحله دوم با سیکل کاری ۱۵ دقیقه و در حضور پودر اکسید مس را نشان می‌دهد. در مرحله اکسیداسیون باید پارامتر شبکه روند کاهشی داشته باشد، مشاهده روند افزایشی در پارامتر شبکه در مرحله دوم آسیاکاری، نشان‌دهنده ادامه حل شدن آلومینیوم در مس است، که این روند تا تقریباً ۳۲ ساعت آسیاکاری مشهود است. کاهش پارامتر شبکه در ادامه آسیاکاری در مرحله دوم هم می‌تواند ناشی از اکسیداسیون آلومینیوم باشد (نفوذ اکسیژن زمان‌بر است). با نفوذ اکسیژن به درون ساختار شبکه مس چون اعوجاج زیاد می‌شود، اکسیژن با آلومینیوم که میل ترکیبی زیادی با اکسیژن دارد، ترکیب می‌شود و ذرات آلومینا را می‌سازد که به دلیل پایداری زیاد، این ذرات آلومینا از ساختار خارج می‌شوند و پارامتر شبکه را کاهش می‌دهند. معمولاً در حین آسیاکاری ذرات آلومینای کمی تشکیل می‌شوند؛ چون نفوذ اکسیژن زمان‌بر است و احتیاج به حرارت دارد؛ یعنی باید دما به اندازه کافی بالا باشد تا این نفوذ اتفاق بیفتد؛ که این امر بیشتر در ضمن عملیات حرارتی اتفاق می‌افتد و عمده ذرات آلومینا در مرحله سیتر کردن تشکیل و از ساختار خارج می‌شوند. در سطح ذرات در اثر برخورد گلوله‌ها گرمای لازم تا حدی تأمین شده اتم‌های اکسیژن وارد ساختار شده و با ذرات آلومینیوم واکنش می‌دهد و ذرات آلومینا ساخته می‌شوند. البته این اکسیژن داخل ساختار هم می‌شود و با اتم‌های آلومینیوم موجود در ساختار هم واکنش می‌دهد و از ساختار خارج می‌شود. کاهش کمی که در پارامتر شبکه در مرحله دوم آسیاکاری مشاهده می‌شود، به دلیل این است که هنوز عملیات



شکل ۴- تغییر اندازه بلورک مس برحسب زمان آسیاکاری در مخلوط پودر Cu-1wt%Al در حضور اکسید مس با سیکل کاری ۱۵ دقیقه و ۴۸ ساعت آسیاکاری



شکل ۵- تغییر کرنش داخلی برحسب زمان آسیاکاری در مخلوط پودر Cu-1wt%Al در حضور اکسید مس با سیکل کاری ۱۵ دقیقه و زمان ۴۸ ساعت



شکل ۶- تغییرات پارامتر شبکه مس برحسب زمان آسیاکاری در محلول جامد Cu-1wt%Al پس از ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت آسیاکاری با سیکل کاری ۱۵ دقیقه در حضور پودر اکسید مس

حرارتی انجام نشده و ذرات آلومینای تشکیل شده خیلی کم هستند.

البته در زمان‌های اولیه آسیاکاری در حضور پودر اکسید مس هم، همچنان فرآیند اکسیداسیون و تشکیل ذرات اکسید آلومینیوم (آلومینا) به درون ساختار، وجود دارد؛ اما فرآیند نفوذ آلومینیوم به درون ساختار بر فرآیند تشکیل آلومینا و خروج آن از ساختار غلبه دارد. به همین دلیل روند افزایشی، در مورد پارامتر شبکه مشاهده می‌شود.

در این پژوهش، در طی آسیاکاری در مرحله اکسیداسیون دو واکنش به وقوع می‌پیوندد: واکنش شکسته شدن پیوند اکسید مس و واکنش نفوذ اکسیژن به درون ساختار. اما واکنش تعیین کننده سرعت واکنش، نفوذ اکسیژن به درون ساختار مس است و شکسته شدن پیوند اکسید مس در این پژوهش کنترلی روی سرعت واکنش نداشته است.

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات Cu-1wt%Al پس از زمان‌های مختلف آسیاکاری ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت در مرحله دوم با سیکل کاری ۱۵ دقیقه و با مقیاس ۵۰ میکرومتر در حضور پودر اکسید مس نشان می‌دهد. با بررسی شکل ۶ می‌توان مشاهده کرد که مورفولوژی ذرات به صورت پهن و پولکی در آمده است. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری، چون ذرات پودر در مرحله اکسیداسیون هستند و مراحل ابتدایی فرآیند آسیاکاری را پشت سر گذاشته‌اند، فقط فرآیند شکست و ریزش ذرات پودر مشاهده می‌شود.

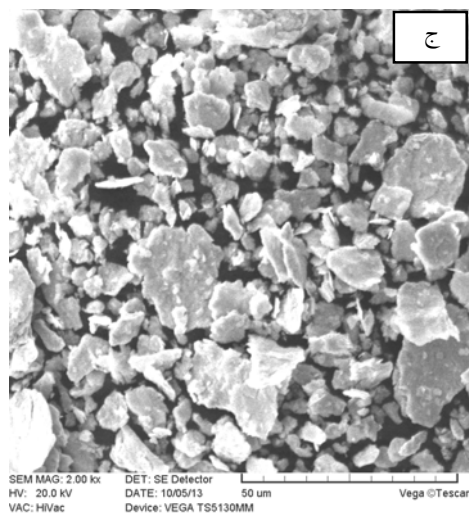
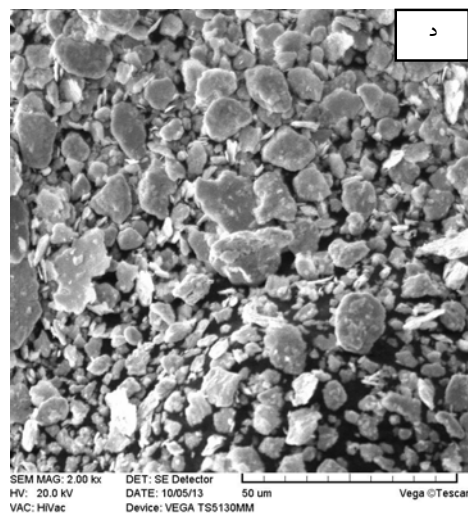
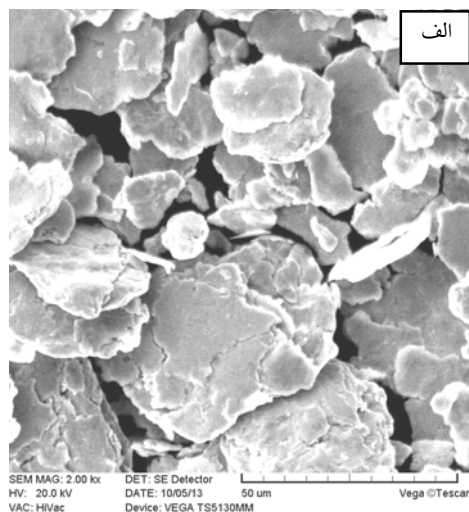
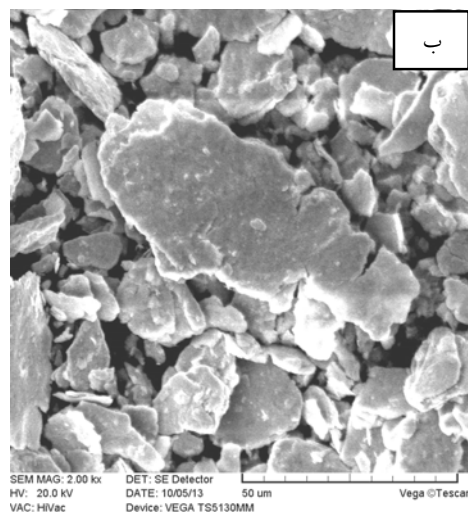
پهن‌شدگی ذرات پودر با شروع آسیاکاری، نتیجه ضربه‌های وارده بر ذرات پودر در اثر برخورد گلوله‌ها با یکدیگر یا برخورد گلوله‌ها و دیواره محفظه آسیا و محبوس شدن ذرات پودر بین آنها می‌باشد. با اعمال ۱۵ دقیقه توقف بعد از هر ۱۵ دقیقه آسیاکاری و پایین نگه داشتن دمای داخل محفظه و پودرها، تغییر شکل در پودرها در دمای پایین انجام می‌شود و لذا ذرات پودر فقط تحت عملیات کار سرد قرار می‌گیرند.

اگر دانه‌ها خرد شوند ولی شکل آنها پهن بماند نشان‌دهنده این است که افزایش دما در محفظه آسیا اتفاق نیفتاده است. ورقه‌ای و نازک شدن ذرات، امکان نفوذ ذرات آلومینیوم را به داخل ساختار مس فراهم می‌سازد (البته تا حدی که فراتر از حد حلالیت نباشد) و این پدیده راحت‌تر رخ می‌دهد.

در مراحل نخستین آسیاکاری ذرات نرم هستند و بنابراین تمایل آنها به جوش سرد و تشکیل ذرات درشت بیشتر است؛ در نتیجه دامنه وسیعی از ذرات در ابعاد مختلف به وجود خواهند آمد. در این مرحله ذرات تشکیل ساختاری لایه لایه را می‌دهند. به منظور به حداقل رساندن جوش سرد بعضی از عوامل کنترل فرایند نیاز است که افزوده شود. با ادامه فرآیند آسیاکاری تمایل به شکست بر جوش سرد غلبه می‌کند. در ادامه آسیاکاری مورفولوژی و اندازه ذرات یکپناخت می‌شوند که نشان دهنده تعادل بین جوش سرد و شکست است.

شکل ۸ میانگین اندازه ذرات پودر را در طی فرآیند آسیاکاری برای مس با ۱ درصد وزنی آلومینیوم نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود اندازه ذرات کاملاً روند کاهشی دارد که این امر حاکی از شکست ذرات پودر با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد. روندی که در مورد این نمودار مشاهده می‌شود مربوط به مرحله دوم فرآیند آسیاکاری به همراه اکسیداسیون است.

در زمان‌های اولیه آسیاکاری (مرحله اول فرآیند آسیاکاری) که غلبه جوش سرد بر شکست و در نتیجه کارسرد انجام شده بر روی ذرات، در مورد ذرات پودر وجود دارد، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. در زمان‌های طولانی‌تر آسیاکاری اندازه متوسط ذرات روند نزولی پیدا می‌کند؛ که این امر در نتیجه انباشته شدن کارسختی در ذرات پودر، ترد شدن ذرات و شکست آنها رخ می‌دهد. بعد از رسیدن به حالت تعادل در مورد ذرات پودر و برابری سینتیک شکست

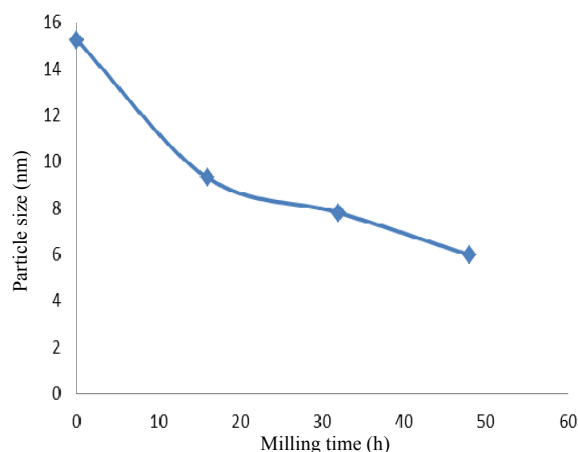


شکل ۷- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ذرات Cu-1wt%Al پس از زمان‌های مختلف آسیاکاری؛ الف) ۰ ساعت، ب) ۱۶ ساعت و ج) ۳۲ ساعت و د) ۴۸ ساعت در مرحله دوم با سیکل کاری ۱۵ دقیقه در حضور پودر اکسید مس

به پایداری می‌رسند و اندازه آنها ثابت می‌شود. در واقع اندازه ذرات اولیه در بازه ۱۰۰-۱۰ میکرومتر که در طی دو مرحله آسیاکاری (مرحله اول ۴۸ ساعت و مرحله دوم در بازه های ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت)، به حد نانومتر رسیدند. به‌طورکلی در این پژوهش از دو روش عملیات حرارتی استفاده شده: عملیات حرارتی در دماهای مختلف و عملیات حرارتی در یک دما (۴۵۰ درجه سانتی‌گراد) و در زمان‌های مختلف. به‌دلیل اینکه هدف از انجام عملیات حرارتی، علاوه بر تأیید سختی بیشتر مس آلیاژی نسبت به مس خالص،

و جوش سرد اندازه ذرات به پایداری می‌رسد و تقریباً ثابت می‌شود.

در تحقیق حاضر مشاهده می‌شود (شکل ۸) که در مرحله اکسیداسیون، روند کاهشی در اندازه ذرات پودر ادامه پیدا می‌کند و حتی در ۴۸ ساعت آسیاکاری به‌همراه اکسیداسیون هم ذرات به پایداری کامل نمی‌رسند؛ اما با افزایش زمان آسیاکاری در این مرحله اندازه ذرات پودر به هم نزدیک‌تر می‌شود و آهنگ تغییرات اندازه ذرات کمتر می‌شود و می‌توان انتظار داشت در زمان اکسیداسیون بیشتر، ذرات پودر



شکل ۸- میانگین اندازه ذرات پودر طی فرآیند آسیاکاری

اثبات به وجود آمدن ذرات آلومینا در زمینه مسی بود، از روش دوم عملیات حرارتی استفاده شد.

سختی نمونه‌های بدون عملیات حرارتی Cu-1%Al (شکل ۸)، با افزایش زمان آسیاکاری روند افزایشی نشان می‌دهد که این امر در توافق با نتایج پارامتر شبکه، کرنش و اندازه کریستال است. در زمان‌های اولیه آسیاکاری به همراه اکسیداسیون، همان‌طور که در نتایج پارامتر شبکه هم مشاهده شد، همچنان ورود اتم‌های آلومینیوم به داخل کریستال مس و تشکیل محلول جامد تا زمان ۳۲ ساعت مشاهده شد. تشکیل محلول جامد علاوه بر کارسرد عامل دیگری برای افزایش سختی است. با نفوذ آلومینیوم به داخل شبکه مس و افزایش غلظت آن در محلول جامد (طبق مکانیزم استحکام‌دهی با محلول جامد)، سختی زیاد خواهد شد و این حالت همراه با افزایش کرنش و کاهش اندازه کریستال است. علت احتمالی افت سختی در زمان‌های طولانی آسیاکاری، فرآیندهای نرم‌کاری است. این پدیده‌ها در اثر افزایش دما اتفاق می‌افتد. درواقع هنگامی که کرنش به حد خاصی برسد، به سرعت ساختار سلولی ایجاد می‌شود و کرنش نسبت به مقادیر کمتر کارسرد، کمتر می‌شود و این پدیده‌ها اتفاق می‌افتد.

عملیات تف‌جوشی بر روی پودرهای آسیاکاری شده،

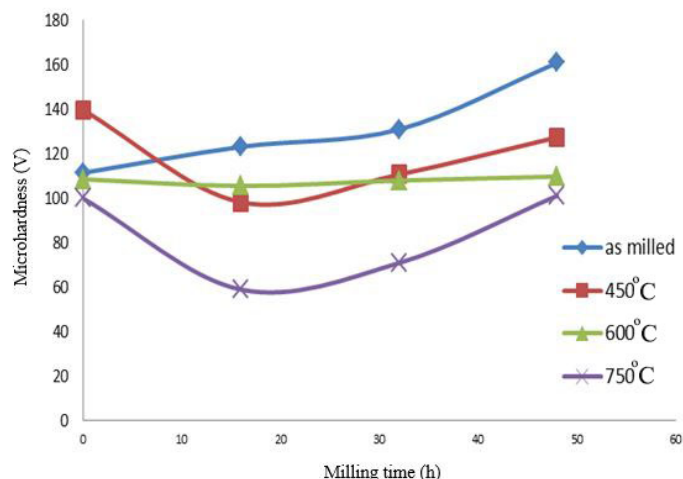
تأثیر محسوسی بر سختی آنها گذاشته است. به‌طور کلی در حین تف‌جوشی نمونه‌ها، دو عامل به‌طور همزمان روی سختی تأثیر می‌گذارند:

- ۱- عامل اول بازیابی و تبلور مجدد است؛ که این عامل باعث نرم شدن ذرات پودر و افت سختی آنها می‌شود.
- ۲- عامل دوم که همزمان با فرآیند نرم‌سازی پودرها اتفاق می‌افتد، تشکیل رسوبات بسیار ریز غنی از آلومینیوم، از محلول جامد فوق اشباع است.

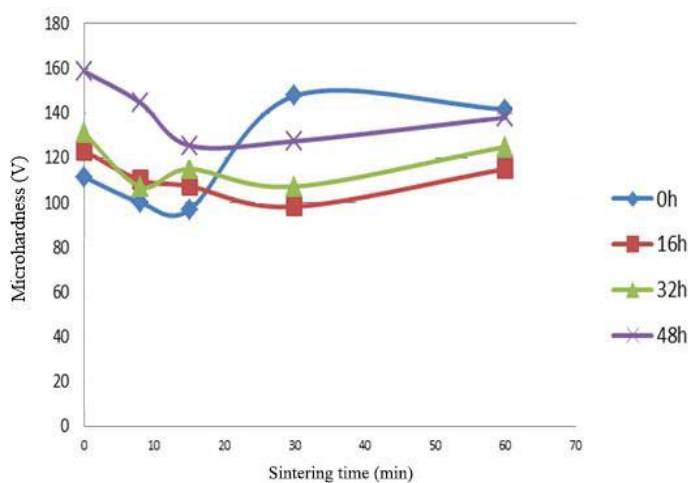
مطابق شکل ۸، در مقدار کم آلومینیوم (Cu-1%Al)، میزان تشکیل ذرات آلومینا به دلیل وجود آلومینیوم پایین است. در نتیجه فرآیندهای نرم‌کاری، کارسختی زمینه را آنقدر کاهش می‌دهند که نهایتاً سختی نمونه‌های تف‌جوشی شده نسبت به حالت آسیا شده افزایشی نشان نمی‌دهد و سختی در دماهای بالاتر کمتر است. از اینرو به نظر می‌رسد دمای مناسب تف‌جوشی در مدت زمان نیم ساعته در این آلیاژ زیر ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد باشد.

مشاهده روند کاهش - افزایش - کاهش در میکروسختی نمونه‌های Cu-1%Al برحسب زمان عملیات حرارتی در زمان‌های مختلف آسیاکاری (شکل ۹) را می‌توان اینگونه توجیه کرد؛ که در زمان‌های اولیه عملیات حرارتی بازیابی ممکن است اتفاق بیفتد و باعث می‌شود سختی افت پیدا کند؛ دلیل کاهش سختی همه نمونه‌ها در زمان‌های اولیه عملیات حرارتی در این است که در این زمان‌ها غلظت اتم‌های آلومینای تشکیل شده، کم است (چون نفوذ اکسیژن به درون ساختار زمان‌بر است) و فرآیند بازیابی در نمونه‌ها اتفاق می‌افتد با افزایش زمان عملیات حرارتی ذرات آلومینا تشکیل می‌شوند و به دلیل اینکه در ابعاد نانو هستند، سختی زیادی دارند؛ در زمان‌های طولانی‌تر که ذرات آلومینای بیشتری تشکیل می‌شوند، سختی به مرور افزایش می‌یابد. کاهش سختی در زمان‌های پایانی عملیات حرارتی را می‌توان به وقوع فرآیندهای نرم‌سازی نسبت داد.

با دقت در شکل ۹، مشاهده می‌شود که سختی نمونه‌های



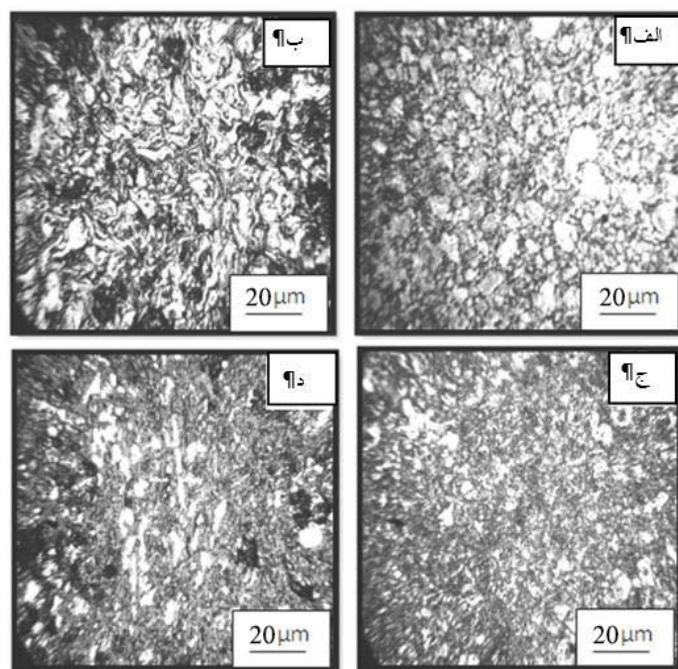
شکل ۹- تغییرات ریزسختی Cu-1%Al برحسب زمان آسیاکاری در حالت بدون عملیات حرارتی و دماهای ستر مختلف ۴۵۰، ۶۰۰ و ۷۵۰ درجه سانتی گراد



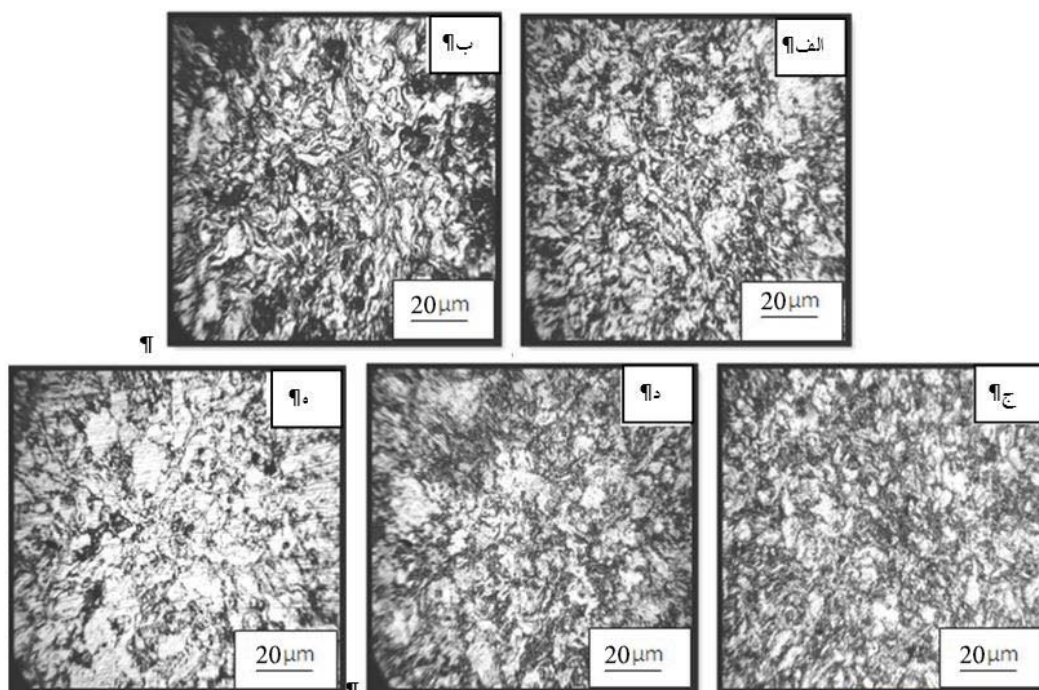
شکل ۱۰- تغییرات ریزسختی برحسب زمان زینترینگ در زمان‌های آسیاکاری ۰، ۱۶، ۳۲ و ۴۸ ساعت

و زمان‌های مختلف بود (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) اثری از تبلور مجدد مشاهده نشد؛ همان‌طور که در قسمت قبل هم بحث شد، تشکیل ذرات نانومتری آلومینا در زمینه مس در عملیات تف‌جوشی، همزمان با فرایندهای نرم‌سازی بازیابی و تبلور مجدد و تداخل این فرایندها با هم، باعث توقف یا تأخیر فرایندهای بازیابی و تبلور مجدد می‌شود. پس نتایج متالوگرافی هم دلیل دیگری بر تشکیل ذرات آلومینا در زمینه مسی هستند.

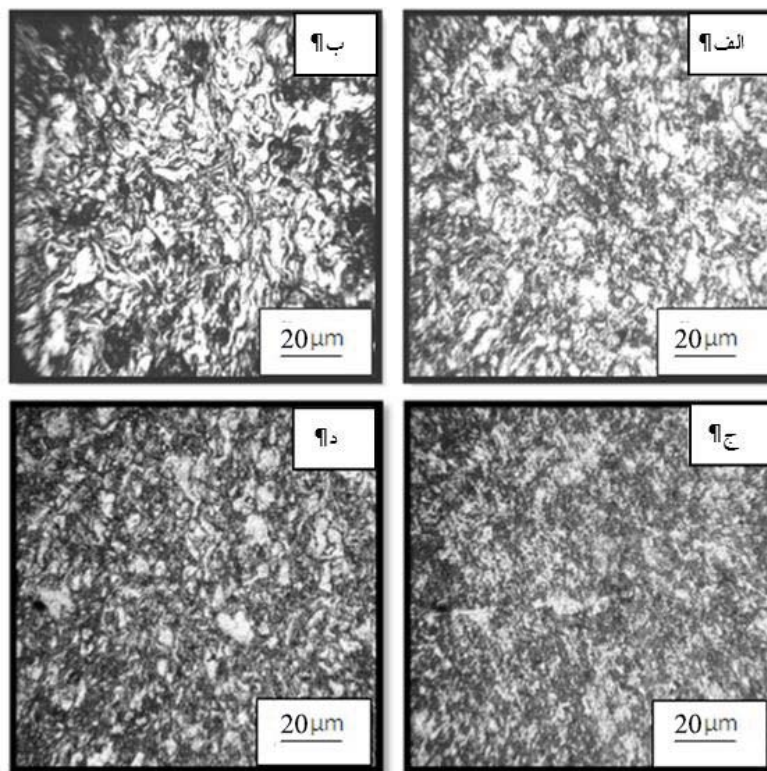
۴۸ ساعت آسیا شده در نمونه Cu-1%Al بیشتر از نمونه‌های آسیا شده با زمان‌های آسیاکاری ۱۶ و ۳۲ ساعت می‌باشد. این نتیجه با نتایج پارامتر شبکه و اندازه کریستال در توافق است. در شکل ۱۰ که تصاویر متالوگرافی مربوط به نمونه‌های بدون عملیات حرارتی می‌باشد، ریز شدن ذره‌ها با افزایش زمان آسیاکاری مشاهده می‌شود که کاملاً بدیهی است. در مورد نمونه‌های دیگر که مربوط به عملیات حرارتی در دماها



شکل ۱۱- ریزساختار نوری نمونه Cu-1%Al در زمان‌های مختلف آسیاکاری در سیکل کاری ۱۵ دقیقه:
الف) ۰، ب) ۱۶، ج) ۳۲ و د) ۴۸ ساعت آسیاکاری



شکل ۱۲- ریزساختار نوری نمونه Cu-1%Al در زمان آسیاکاری ۱۶ ساعت و در سیکل کاری ۱۵ دقیقه
در زمان‌های عملیات حرارتی مختلف: الف) ۰، ب) ۸، ج) ۱۵، د) ۳۰ ساعت و ه) ۶۰ دقیقه



شکل ۱۳- ریزساختار نوری نمونه Cu-1%Al در زمان آسیاکاری ۱۶ ساعت و سیکل کاری ۱۵ دقیقه؛
الف) بدون عملیات حرارتی، ب) ۴۵۰، ج) ۶۰۰ و د) ۷۵۰ درجه سانتی گراد

۴- نتیجه گیری

- ۱- کاهش پارامتر شبکه در زمان‌های طولانی آسیاکاری نشان از به وجود آمدن ذرات آلومینا در زمینه مسی و به وجود آمدن آلیاژ پراستحکام است.
- ۲- طبق نتایج حاصل از اندازه کریستال اندازه کریستال‌های ایجاد شده در حد نانومتر است و در استحکام بخشی زمینه تأثیر به سزایی خواهد داشت.
- ۳- آسیاکاری به دلیل انجام کارسرد موجب افزایش در کرنش می‌شود.
- ۴- افزایش سختی در نمونه‌ها احتمالاً ناشی از اکسید شدن آلومینیوم موجود در محلول جامد است.
- ۵- عدم وجود تبلور مجدد در تصاویر متالوگرافی نشان از به وجود آمدن ذرات آلومینا است.

طبق تحقیقات انجام شده، ریزسختی نمونه‌های مس-آلومینیوم در صورت تشکیل و یا وجود ذرات آلومینا ثابت باقی مانده و یا حتی افزایش خواهد داشت. تأثیرات سختی‌سازی در طی عملیات حرارتی در صورتی وجود خواهد داشت که ذرات آلومینا در حد نانو باشند در غیراین صورت تأثیر چندانی در ریزسختی نمونه‌ها نخواهند داشت [۳۱ و ۳۲].

به طور کلی در این پژوهش با استفاده از نتایج پارامتر شبکه و ریزسختی و همچنین نتایج متالوگرافی اثبات شد که ذرات آلومینا به وجود آمدند و با استفاده از پاراگراف قبل اثبات شد که اندازه این ذرات در حد نانومتر است. در الگوی پراش پرتو ایکس به دلیل اینکه ذرات آلومینا در حد نانومتر هستند پیک قابل مشاهده‌ای تشخیص داده نشد ولی با استفاده از نتایج پراش پرتو ایکس پارامتر شبکه رسم شد و وجود احتمالی ذرات آلومینا اثبات شد.

1. x-ray diffraction (XRD)
2. scanning electron microscopy (SEM)
3. process control agent (PCA)
4. Scherrer constant

5. Sigma Plot
6. Extrapolation function
7. energy dispersive spectroscopy

مراجع

1. ASM International Handbook Committee, Metals Handbook, "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials", Metals park, ohio, Vol. 2, pp. 217, 280-281, 1993.
2. Lopez, M., Corredor, D., and Raman, K., "Performance of new Dispersion-Precipitation Strengthened Copper-Ceramic Materials Made by Mechanical Alloying Method", *Physica Status Solidi*, pp. 4248-4253, 2007.
3. Rajkovic, V., Bozic, D., Devecerski, A., and Jovavic, M. T., "Characteristics of Copper Matrix Reinforced with Nano and Micro-Sized Al₂O₃ Particles", *Materials Characterization*, Vol. 67, pp.129-137, 2012.
4. Rajkovic, V., Bozic, D., and Jovnovic, M. T., "Effects of Copper and Al₂O₃ Particles on Characteristics of Cu-Al₂O₃ Composites", *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 1962-1970, 2010.
5. Schaffer, G. B., and McCormick, P. G., "Reduction of Tantalum Chloride by Magnesium During Reaction Milling", *Material Transition*, Vol. 22A, pp.3019-3024, 1991.
6. Zhang, D. L., and Richmond, J. R., J., "Processing of Cu-Al₂O₃ Metal Matrix Nanocomposite Materials". *Material Science*, Vol. 34, pp.701, 1999.
7. Cao, G., *Synthesis, Properties and Applications Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London, 2004.
8. Schaffer, G. B., and McCormick, P. G., "Anomalous Combustion Effects During Mechanical Alloying", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 22, No. 12, pp. 3019-3024, 1991.
9. Zhang, D. L., and Richmond, J. R., "Microstructural Evolution During Combustion Reaction between CuO and Al Induced by High Energy Ball Milling", *Journal. of Materials Science*, Vol. 34, pp. 701-706, 1991.
10. Zhong, Z., and Chen, L. D., "Consideration of Orowan Strengthening Effect in Particulate-Reinforced Metal Matrix Nanocomposites A Model for Predicting their Yield Strength". *Scripta Mater*, Vol. 54, pp.1321-1326, 2006.
11. Korac, M., Kamberovic, Z., Andjic, Z., Filipovic, M., and Tasic, M., "Sintered Materials Based on Copper and Alumina Powders Synthesized by a Novel Method", *Science of Sintering*, Vol. 42, pp. 81-90, 2010.
12. Nadkarani, A., *Copper and Copper Alloys*. In: ASM handbook, vol. 7. Metals Park (OH): ASM International, pp. 869-873, 1990.
13. Valdiviez, R., Schrage, D., Martinez, F., and Clark, W., "The Use of the Dispersion Strengthened Copper in Accelerator Design", *Processing of the 20th international Linac conference*, Monterey (CA), pp. 956-958, 2000.
14. Motta, S. M., Jena, K. P., Brocchi, A. E., and Solorzano, G. I., "Characterization of Cu-Al₂O₃ Nano-Scale Composites Synthesized by in Situ Reduction", *Material Science Engineering*, C(15), pp. 175-177, 2001.
15. Groza, J. R., and Gibeling, J. C., "Principles of Particle Selection for Dispersion-Strengthened Copper", *Material Science and Engineering*. A171, pp. 115-125, 1993.
۱۶. علی عباسی، "فناوری نانو و نانومواد در صنعت خودرو". استاد ویژه توسعه فناوری نانو، تهران، ص. ۲۲، ۱۳۹۱.
17. Jianyi, C., Mingpu, W., and Yanhui, L. Z. W., "Nano-Scale Al₂O₃ Dispersion-Strengthened Copper Alloy Produced by Internal Oxidation", In: China-EU Forum on Nanosized Technology, Beijing, P.R. China, pp. 93-101, 2002.
18. Tiang, B., Liu, P., Song, K., Li, Y., and Ren, F., "Microstructure and Properties at Elevated Temperature of Nano-Al₂O₃ Particles Dispersion-Strengthened Copper Base Composite", *Material Science Engineering*, Vol. 435-436, pp. 705-710, 2006.
19. Rajkovic, M. V., and Mitkov, V. M., "Dispersion Hardened Cu-Al₂O₃ Produced by High-Energy Milling", *International. Journal of Powder Metallurgy*, Vol. 36, pp. 45-49, 2000.
20. Lee, W. D., Ha, H. G., and Kim K. B., "Synthesis of Cu-Al₂O₃ Nano Composite Powder", *Scripta Material*, Vol. 44, pp. 2137-2140, 2001.
21. Mobasherpour, I., Tofigh, A. A., and Ebrahimi M., "Effect of Nano-Size Al₂O₃ Reinforcement on the Mechanical Behavior of Synthesis 7075 Aluminum Alloy Composites by Mechanical Alloying", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 138, pp. 535-541, 2013.
22. Azimi, A., Shokuhfar, A., and Zolriasatein, A. "Nanostructured Al-Zn-Mg-Cu-Zr Alloy Prepared by

- Mechanical Alloying Followed by Hot Pressing”, *Materials Science & Engineering A*, Vol. 595, pp.124-130, 2014.
23. Youssef, K. M., Scattergood, R. Q., Murty, K. L., Kock, C. C., “Nanocrystalline Al-Mg Alloy with Ultrahigh Strength and Good Ductility”, *Scripta Material* Vol. 54, pp. 251-256, 2006.
 24. Rajcovic, V., Bozic, D., A. Devecerski, A., and Jovanovic, M. T., “Characteristic of Copper Matrix Simultaneously Reinforced with Nano and Micro-Sized Al_2O_3 Particles”, *materials characterization*, Vol. 67, pp. 129-137, 2012.
 25. Williamson, G. K., and Hall, W. H., “X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram”, *acta metallurgica*, Vol. 1, pp. 22-31, 1953.
 26. L. Takacs, *Ball Milling-Induced Combustion in Powder Mixtures Containing*, In *Processing and Properties of Nanocrystalline Materials*, C. Suryanarayana, Ed., pp. 453-464, TMS, Warrendale, Pa, USA, 1996.
 27. Takacs, L., and Pardavi-Horvath, M. J., “Nanocomposite Formation in the Fe_3O_4 -zn System by Reaction Milling”, *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, pp. 5864-5866, 1994.
 28. Gavroliv, D., Vinogradov, O., and Shaw, W. J. D., In: A. Poursartip, K. Street, eds, *10th Processing International Conference. on Composite Materials*, pp. 11, 1995.
 ۲۹. سعیدی، ع. (مترجم) *مقدمه‌ای بر ترمودینامیک مواد*، جلد ۲، مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، چاپ هفتم، ۱۳۸۷.
 30. Suryanarayana, C., *International Journal of Non-equilibrium Processing*, Vol. 11, The University of Virginia pp. 325-345, 2002.
 31. Rajkovic, V., Bozic, D., and Jovanovic, M. T., “Effects of Copper and Al_2O_3 Particles on Characteristics of Cu- Al_2O_3 Composites”, *Materials and Design*, Vol. 31, pp. 1962-1970, 2010.
 32. Rajkovic, V., Bozic, D., and Jovanovic, M. T., “Properties of Copper Matrix Reinforced with Various Size and Amount of Al_2O_3 Particles”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 200, pp.106-114, 2008.