

تحولات ریزساختاری پودرهای نانوساختار آلومینیوم- منیزیم حین فرایند آسیاکاری مکانیکی و عملیات حرارتی ثانویه

سید امین رونقی*

دانشگاه صنعتی بیرجند، گروه مهندسی مواد، بیرجند، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۳/۲۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۹/۲۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۰۳/۰۹

چکیده در پژوهش حاضر، آلیاژسازی مکانیکی سیستم دوتایی آلومینیوم- منیزیم جهت تولید فازهای فوق اشباع و نانوساختار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. برای این منظور، سه سیستم آلیاژی با مقادیر متفاوت منیزیم شامل ۱۰ %wt، ۳۰ %wt و ۵۰ %wt برای زمان های مختلف بین ۲ تا ۱۲ ساعت مورد آسیاکاری قرار گرفتند. مورفولوژی، ترکیب و ساختار فازی پودرهای آسیاکاری شده با درصد های مختلف منیزیم توسط آنالیزهای متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت. بر همین اساس، محصولات آسیاکاری به طور عمده شامل فازهای فوق اشباع و نانوساختار محلول جامد آلومینیوم (α) و فاز غنی از منیزیم $Al_{12}Mg_{17}$ (γ) گزارش شد. علاوه بر این، براساس نتایج هیچ اثری از فاز تعادلی Al_3Mg_2 (β) در محصولات آسیاکاری دیده نشد. به کمک آزمایشات آنالیز حرارتی، پایداری حرارتی و رفتار اکسیداسیون فازهای فوق اشباع و نانوساختار تولید شده طی آسیاکاری مورد مطالعه قرار گرفت و تغییرات فازی پودرهای فوق اشباع سنتز شده حین عملیات تحت اتمسفرهای آرگون و هوا به صورت مجزا بررسی گردید.

کلمات کلیدی: آسیاکاری مکانیکی، پودر نانوساختار، آلیاژ آلومینیوم- منیزیم، پایداری حرارتی.

Microstructural Evolution of Nanostructured Al-Mg Powder System During Ball Milling and Post Heat Treatment Processes

Seyyed Amin Rounghi*

Birjand University of Technology, Department of Materials Engineering, Birjand, Iran.

Abstract In the current study, the mechanical alloying of Al-Mg binary system was investigated to synthesize supersaturated and nanostructured phases. For this, three alloying systems with different Mg contents of 10 %wt, 30 %wt and 50 %wt were milled for various times from 2 to 12 h. The morphology, composition and phase structure of the ball milled powders were studied using different techniques. It was revealed that the milled products are mainly consisted of supersaturated and nanostructured aluminum solid solution (α) and magnesium rich $Al_{12}Mg_{17}$ (γ) phases. While the formation of equilibrium Al_3Mg_2 (β) phase was not observed based on the results. The thermal stability and oxidation behavior of the supersaturated and nanostructured phases was further investigated using distinct thermal analyses under argon and air atmospheres.

Keywords: Mechanical milling, Nanostructured powder, Al-Mg alloy, Thermal stability.

۱- مقدمه

در تحقیق حاضر سیستم آلیاژسازی مکانیکی آلیاژهای

Al-Mg با سه درصد وزنی متفاوت منیزیم (wt% ۱۰، wt% ۳۰ و wt% ۵۰) مورد مطالعه قرار می‌گیرد. هدف از این پژوهش بررسی نقش آسیاکاری مکانیکی در دمای محیط بر تغییرات فازی آلیاژهای فوق است. علاوه بر این، نحوه این تغییرات در زمان‌های مختلف آسیاکاری و هم‌چنین پس از حرارت‌دهی محصولات آسیاکاری مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش تحقیق

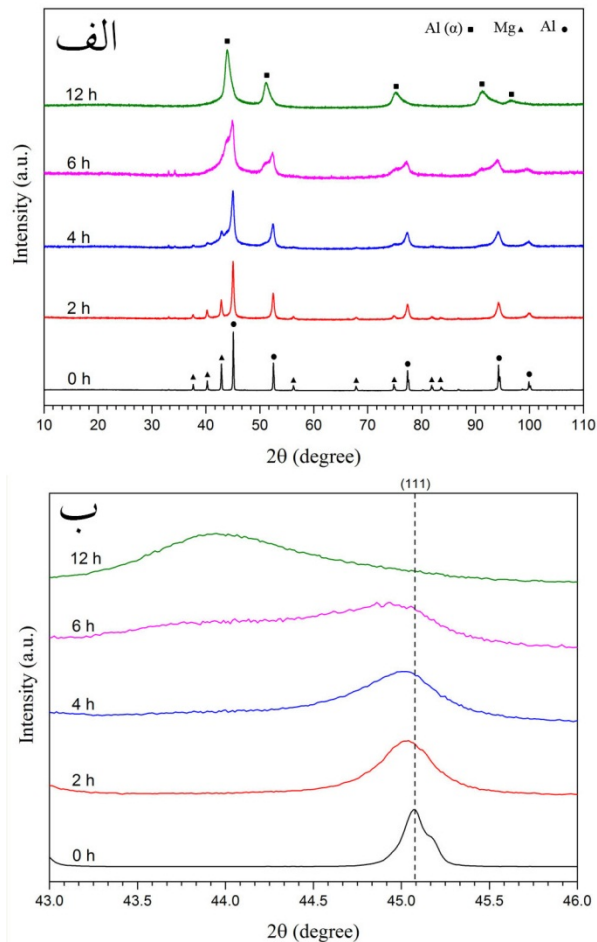
پودرهای آلومینیوم (با خلوص ۹۹/۹٪ و ابعاد کمتر از ۱۲۵ μm) و منیزیم (با خلوص ۹۹/۸٪ و ابعاد کمتر از ۴۴ μm) به ترتیب از شرکت‌های Alfa Aesar و Goodfellow تهیه شدند. جهت جلوگیری از تجمع پودرها از اسید استئاریک (Stearic acid) شرکت مرک (Merck) و با خلوص بالای ۹۷٪ استفاده گردید. پودرهای آلومینیوم و منیزیم با سه نسبت وزنی مختلف، شامل ۱۰، ۳۰ و ۵۰ درصد وزنی منیزیم (سیستم‌های آلیاژی Al-10Mg، Al-30Mg و Al-50Mg) در نظر گرفته شدند. انتخاب این سه ترکیب بر اساس موقعیت فازی کامل متفاوت آن‌ها در نمودار فازی تعادلی Al-Mg صورت گرفت و هدف، پوشش مناسب نواحی مختلف فازی سیستم Al-Mg در محدوده حاوی wt% ۵۰-۰ منیزیم بود.

جهت آسیاکاری از دستگاه آسیای مکانیکی شرکت Retsch مدل PM400 استفاده شد و مخلوط پودری با سه نسبت وزنی متفاوت منیزیم (wt% ۱۰، wt% ۳۰ و wt% ۵۰) مورد آسیاکاری قرار گرفت. برای این منظور هر بار حدود ۳ g پودر در داخل ظرف آسیاکاری قرار داده شد و جهت جلوگیری از تجمع پودر اولیه مقدار wt% ۴ اسید استئاریک به آن اضافه گردید. ظروف و گلوله‌ها از جنس فولاد سخت بوده و با قطر یکسان ۱۰ mm انتخاب شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر ۵۰:۱ و سرعت آسیاکاری نیز برابر ۳۰۰ rpm در نظر گرفته شد. کلیه فرایندهای نمونه‌گذاری، نمونه‌برداری، تخلیه و نگه‌داری پودرها در داخل گلاوباکس انجام گرفت. مقدار اکسیژن و آب درون گلاوباکس همواره کمتر از ۰/۵ ppm نگه داشته شد. آسیاکاری در شرایط دما و فشار محیط و به صورت پیوسته (بدون توقف) برای زمان‌های مختلف از صفر تا ۱۲ ساعت صورت گرفت. پس از اتمام بازه‌های زمانی مشخص،

آلیاژهای آلومینیوم-منیزیم (Al-Mg) با دانه‌بندی ریز و اندازه بلورک‌هایی در ابعاد نانو توجه محققین زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. خواص مکانیکی فوق‌العاده این آلیاژها نظیر استحکام بالا، چقرمگی خوب و چگالی پایین به همراه کاربردهای جدید آنها در مواد منفجره و سوخت‌های نوین، از جمله ویژگی‌هایی هستند که این آلیاژها را به عنوان نسل جدیدی از مواد پیشرفته در صنایع خودروسازی و هوافضا مطرح نموده‌اند [۱، ۲]. در کنار این خصوصیات، مطالعات اخیر حاکی از بهبود خواص این آلیاژها با ایجاد ساختارهای فوق‌اشباع و آمورف است [۲-۴]. روش رایج در تولید آلیاژهای آمورف Al-Mg سرد کردن سریع از فاز مذاب است که به طور معمول افزایش حد انحلال منیزیم در حدود wt% ۳۶/۸ را به دنبال دارد [۵].

در یک دهه گذشته، آلیاژسازی مکانیکی به عنوان یکی از روش‌های مهم در تولید فازهای آمورف و فوق‌اشباع شناخته شده است [۶، ۷]. طی این روش فرایندهای نفوذ و استحاله‌های فازی در حالت جامد و در دمای بسیار پایین به کمک آسیای مکانیکی صورت می‌گیرد [۷]. تاکنون سیستم‌های آلیاژی بسیاری نظیر Al-Ti، Al-Mg، Al-B، Fe-Ni، Fe-Al، Ni-Ti-Cu، Cu و غیره توسط این روش مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۸، ۹]. در این میان سیستم آلیاژی Al-Mg به دلیل کاربردهای مذکور توجه ویژه‌ای را به خود معطوف کرده است. در مورد آلیاژهای Al-Mg بسته به شرایط آسیاکاری مکانیکی و ترکیب پودرهای اولیه، انحلال منیزیم در آلومینیوم تا wt% ۴۵ نیز گزارش شده است [۵] که بسیار بیشتر از حد انحلال تعادلی منیزیم در دمای اتاق می‌باشد (wt% ۰/۲۱) [۱۰]. افزایش حد انحلال منیزیم و هم‌چنین ایجاد ساختارهای فوق‌اشباع محلول جامد توسط روش آلیاژسازی مکانیکی، منجر به ناپایداری این ترکیبات حین عملیات حرارتی بعدی شده و افزایش واکنش‌پذیری آن‌ها را در هوا و در حین فرایند اکسایش در پی دارد [۱۱]. به همین دلیل آسیاکاری مکانیکی، یکی از روش‌های رایج و شناخته شده در تولید آلیاژهای فعال و پرنانرژی Al-Mg در سال‌های اخیر محسوب می‌شود [۳، ۱۲-۱۴].

(مربوط به فاز α) در الگوی پراش مشاهده می‌شوند. شکل ۱- ب تصویر دقیق‌تری از جابجایی مکان قله (۱۱۱) آلومینیوم حین فرایند آسیاکاری ارائه می‌دهد. همان‌طور که توضیح داده شد این تغییر ناشی از انحلال منیزیم در شبکه آلومینیوم بوده که با افزایش ابعاد شبکه و جابجایی قله‌های پراش به زوایای کوچکتر همراه است.



شکل ۱. الف) الگوهای پراش مخلوط پودری Al-30 Mg به همراه ب) قله پراش مربوط به صفحه (۱۱۱) آلومینیوم در این نمونه‌ها پس از آسیاکاری برای زمان‌های مختلف (نقطه‌چین زاویه مربوط به پراش صفحه (۱۱۱) آلومینیوم خالص را نشان می‌دهد).

نکته جالبی که از شکل ۱- ب قابل استنباط می‌باشد، ایجاد یک برجستگی در سمت چپ قله مربوط به زمان چهار ساعت است. این برجستگی مربوط به شکل‌گیری فاز α است که با ادامه آسیاکاری (نمونه شش ساعت) به صورت یک قله مجزا ظاهر می‌شود. حضور هم‌زمان قله‌های آلومینیوم خالص و فاز α که در تصویر نیز مشخص شده‌اند، حاکی از انحلال منیزیم به صورت ناهمگن در شبکه آلومینیوم است، به‌گونه‌ای که بخشی از آلومینیوم در این زمان‌ها به صورت خالص - و نه

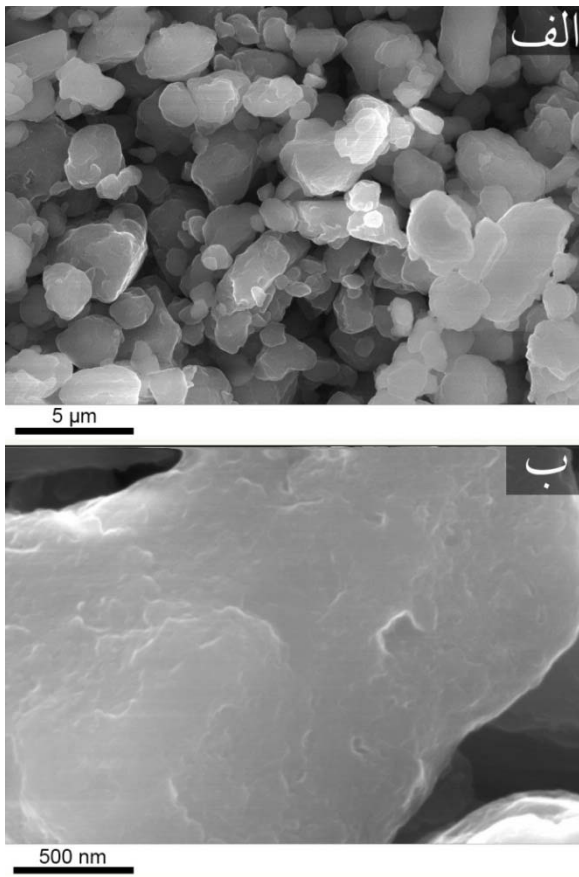
ظرف‌ها به داخل گلاباکس منتقل شده و هر بار بخش بسیار کوچکی از پودر جهت آنالیزهای بعدی برداشته شد.

آنالیز پراش پرتو ایکس (X-ray diffraction - XRD) بر روی نمونه‌ها توسط دستگاه Philips X'Pert مجهز به کاتد مولیبدن با طول موج ۰٫۱۷۸۸۹ nm انجام گرفت. اندازه‌گیری الگوی پراش برای کلیه نمونه‌ها در بازه 10° - 110° و با تفکیک 0.1° انجام شد. اندازه میانگین بلورک‌ها توسط تحلیل الگوهای پراش و به کمک روش ریتولد صورت گرفت. بررسی‌های میکروسکوپی توسط دستگاه FESEM (Field-emission scanning electron microscope) مدل Gemini 1530 (شرکت Zeiss) و تحت ولتاژ ۲۰ kV انجام شد. تصاویر Mapping و تجزیه شیمیایی عنصری نیز به کمک EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) شرکت Bruker بدست آمد. به منظور انجام تجزیه شیمیایی عنصری، نمونه‌ها ابتدا در داخل بستر گرافیتی قالب‌گیری سرد شدند و پس از طی فرایندهای سنباده‌زنی و پولیش، توسط EDX مورد تجزیه شیمیایی قرار گرفتند. آنالیز حرارتی نمونه‌ها تحت دو اتمسفر آرگون خالص (۹۹٫۹۹۹٪) و هوا توسط دستگاه Netzsch DSC 404 با نرخ گرمایش برابر $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ انجام شد. جهت تکمیل آنالیزهای بعدی، کلیه نمونه‌های آسیاکاری شده پس از رسیدن به دمای مورد نظر بلافاصله با نرخ $20 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ تا دمای محیط سرد شدند و از نگهداری نمونه به صورت تک‌دما در دمای خاص اجتناب شد.

۳- نتایج و بحث

تغییرات فازی صورت گرفته در مخلوط پودری Al-Mg با نسبت وزنی متفاوت حین فرایند آسیاکاری مکانیکی توسط XRD مورد بررسی قرار گرفت. به عنوان نمونه، شکل ۱-الف الگوهای پراش مخلوط پودری Al-30Mg را با افزایش زمان آسیاکاری نشان می‌دهد. براساس شکل، تغییرات فازی در مواد اولیه از زمان چهار ساعت شروع شده و با افزایش زمان آسیاکاری ادامه می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش زمان آسیاکاری از شدت قله‌های منیزیم کاسته می‌شود. علت این رفتار، نفوذ تدریجی منیزیم به درون شبکه آلومینیوم و تشکیل محلول جامد (فاز α) است. پس از ۱۲ ساعت، به‌طور عملی منیزیم کامل در آلومینیوم حل شده و تنها قله‌های آلومینیوم

یکنواخت منیزیم در شبکه آلومینیوم نشان می‌دهد. قله اکسیژن در تجزیه شیمیایی EDX ناشی از اکسایش سطحی پودر حین فرایند پولیش و آماده سازی نمونه است (شکل‌های ۳-ب و ۳-و). قله کربن نیز مربوط به رزین کربنی مورد استفاده در قالب‌گیری می‌باشد که ذرات پودر را در بر گرفته است (شکل ۳-ه).



شکل ۲. الف) تصویر SEM از ذرات پودر سیستم Al-30Mg پس از آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت، ب) تصویر با بزرگنمایی بالاتر از همان ذرات.

مشابه با نمونه Al-30Mg، آنالیزهای XRD بر روی مخلوط آسیاکاری شده Al-Mg با سایر نسبت‌های منیزیم نیز صورت گرفت. در اینجا جهت رعایت اختصار آنالیز XRD مربوط به محصول نهایی این سیستم‌ها پس از ۱۲ ساعت آسیاکاری جهت بررسی و مقایسه آورده شده است (شکل ۴). مطابق شکل، با افزایش درصد وزنی منیزیم از ۱۰ تا ۳۰ کلبه فاز منیزیم در درون شبکه آلومینیوم حل می‌شود و در الگوی پراش مربوط به این دو سیستم تنها قله‌های فاز α قابل شناسایی است. البته با افزایش درصد منیزیم میزان انحلال آن در شبکه آلومینیوم طی فرایند آسیاکاری افزایش می‌یابد. از

محلول جامد- به چشم می‌خورد. دلیل بروز این رفتار انرژی بسیار بالای آسیاکاری مکانیکی در تحقیق حاضر است. به عبارتی انرژی بالای دستگاه به‌کار گرفته شده باعث کاهش زمان تولید پودر شده و همین امر مانع از انحلال تدریجی و یکنواخت (همگن) منیزیم در ساختار آلومینیوم می‌شود. در عین حال با ادامه آسیاکاری تا ۱۲ ساعت، زمان مورد نیاز برای نفوذ یکنواخت منیزیم به درون تمام ذرات آلومینیوم فراهم می‌شود و مطابق نتایج XRD، محصول نهایی تشکیل یک ساختار همگن تک‌فاز را نشان می‌دهد.

مؤلفه دیگری که از شکل ۱-الف قابل استنباط است، پهن شدن قله‌های آلومینیوم با افزایش زمان آسیاکاری است. پهن‌شدگی قله‌ها با ریز شدن اندازه بلورک‌های آلومینیوم و همچنین ایجاد کرنش شبکه ناشی از آسیاکاری مکانیکی قابل توجیه است. بر همین اساس مقدار ۱۱ nm برای میانگین ابعاد بلورک‌های محلول جامد آلومینیوم پس از ۱۲ ساعت آسیاکاری اندازه‌گیری شد که بیانگر ابعاد نانومتری آنها است.

نتایج فوق توسط مشاهدات میکروسکوپی نیز قابل تحقیق و تایید است. شکل‌های ۲-الف و ب تصاویر SEM در دو بزرگنمایی مختلف از ذرات تولیدشده پس از ۱۲ ساعت آسیاکاری مخلوط پودری را ارائه می‌دهند. براساس تصاویر، ذرات تولید شده دارای ابعاد نسبی کوچک با میانگین $3 \mu\text{m}$ بوده و به لحاظ شکل ذرات، شبه کروی هستند. نکته دیگر که از شکل ۲-ب استنتاج می‌شود، ایجاد بخش‌های چین‌خورده و لایه‌لایه در ابعاد نانو بر روی سطح ذرات پودر می‌باشد که بیانگر ابعاد نانومتری بلورک‌ها در سطح ذرات سنتز شده بوده و منطبق بر نتایج به‌دست آمده از آنالیز XRD است.

علاوه بر این، نفوذ و نحوه توزیع منیزیم در درون شبکه آلومینیوم، توسط تهیه تجزیه شیمیایی عنصری EDX از مقطع پولیش شده محصولات ۱۲ ساعت آسیاکاری شده، بررسی گردید (شکل ۳). مطابق شکل ۳-ب، قله‌های کربن، اکسیژن، آلومینیوم و منیزیم در طیف EDX مربوطه مشاهده می‌شوند. شکل‌های ۳-ج و د، حضور هم‌زمان و توزیع یکنواخت عناصر آلومینیوم و منیزیم در ذرات پودر را تایید کرده و حاکی از تشکیل محلول جامد همگن Al-Mg (فاز α) در محصول آسیاکاری است. این نتیجه انطباق خوبی را با تحلیل الگوی پراش این نمونه (شکل‌های ۱-الف و ب) مبنی بر انحلال

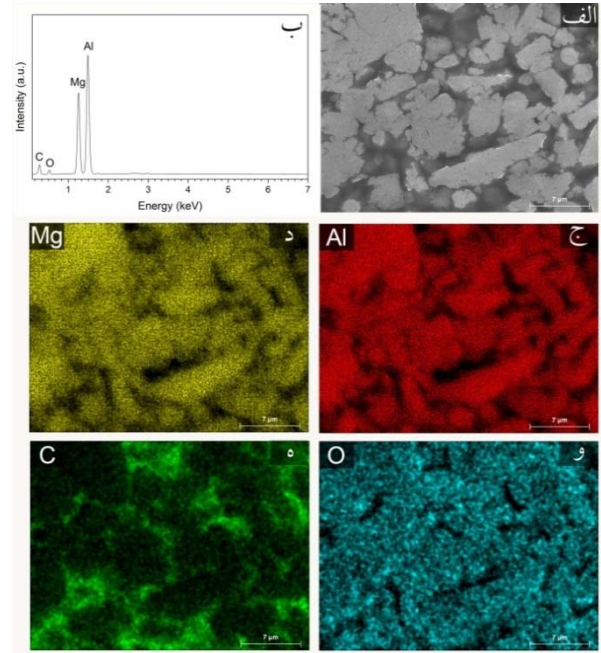
ترتیب برابر با ۴۰ nm و ۱۱ nm اندازه‌گیری شد. دلیل این تغییر براساس میزان بیشتر منیزیم حل شده در فاز α در سیستم Al-30Mg توجه شده که با افزایش میزان تردی این فاز، منجر به تسریع روند ریز شدن اندازه بلورک‌ها حین فرایند آسیاکاری مکانیکی می‌شود.

بررسی آنالیز پراش نمونه حاوی ۵۰ wt% منیزیم (Al-50Mg در شکل ۴) الگوی متفاوتی را در مقایسه با دو نمونه قبلی - با درصدهای منیزیم کمتر- ارائه می‌دهد. به عبارتی، قله‌های الگوی پراش این نمونه انطباق خوبی را با فاز γ (Al₁₂Mg₁₇) نشان می‌دهند. لذا، می‌توان گفت با افزایش میزان منیزیم اولیه، سیستم به سمت تشکیل ترکیبات بین‌فلزی Al-Mg حرکت می‌کند که توان مصرف مقدار بیشتری از منیزیم را در مقایسه با محلول‌های جامد آلومینیوم (فاز α) دارند. البته تشکیل مقادیر جزئی فاز α در نمونه نیز دور از انتظار نیست که به دلیل ساختار آمورف و یا مقدار کم آن می‌باشد و به کمک XRD قابل شناسایی نیست. محاسبه اندازه بلورک‌های فاز γ در سیستم Al-50Mg، مقدار ۱۱ nm را نتیجه می‌دهد که حاکی از نانو ساختار بودن این فاز است.

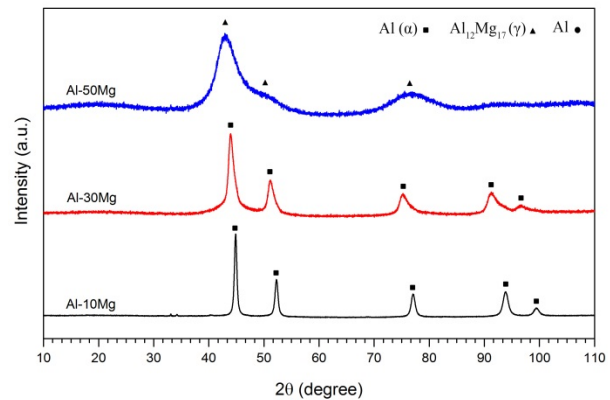
نکته دیگری که از الگوهای پراش شکل ۴ برداشت می‌شود، عدم تشکیل فاز β (Al₃Mg₂) در کلیه این نمونه‌ها است. به عبارت دیگر، در سیستم آسیاکاری مکانیکی آلیاژهای Al-Mg با درصد وزنی متفاوت Mg برخلاف سیستم‌های تعادلی و نمودار تعادلی فازی Al-Mg اثری از فاز β دیده نمی‌شود. این امر ناشی از ساختار بلوری پیچیده فاز β و همچنین شرایط غیرتعادلی آسیاکاری مکانیکی است. به بیان دیگر، تشکیل فاز β اگرچه به لحاظ ترمودینامیکی در سیستم‌های آلیاژی فوق پایدارتر و محتمل‌تر است، با این وجود فرایند غیرتعادلی آسیاکاری مانع از ایجاد شرایط تعادلی لازم جهت جوانه‌زنی و رشد این فاز می‌گردد. در این حالت، فاز فوق‌اشباع α با ساختار بلوری ساده‌تر علی‌رغم اینکه از نظر ترمودینامیکی ناپایدارتر می‌باشد، ولی تشکیل آن محتمل‌تر است [۱۵].

شکل ۵، تصاویر شکل ذرات پودرهای آسیاکاری شده به مدت ۱۲ ساعت با درصدهای مختلف منیزیم، را نمایش می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، ذرات در کلیه نمونه‌ها دارای ابعاد میکرومتری با شکل غیریکنواخت و نامنظم می‌

انجایی که این انحلال با افزایش حجم شبکه آلومینیوم همراه است، لذا جابجایی بیشتر قله‌های فاز α در سیستم Al-30Mg به سمت زاویه‌های پراش کمتر، ناشی از همین مساله بوده و موید افزایش درصد منیزیم حل شده در شبکه آلومینیوم در مقایسه با سامانه Al-10Mg است.



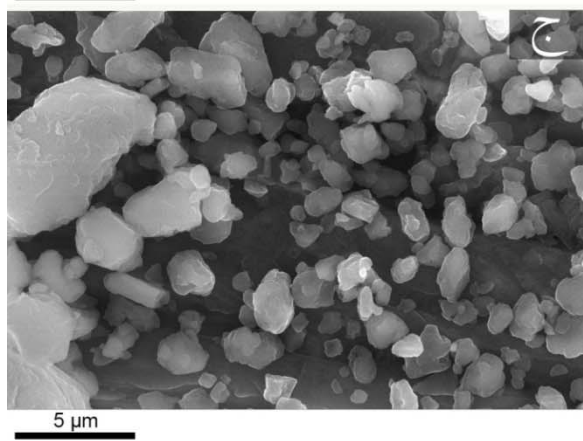
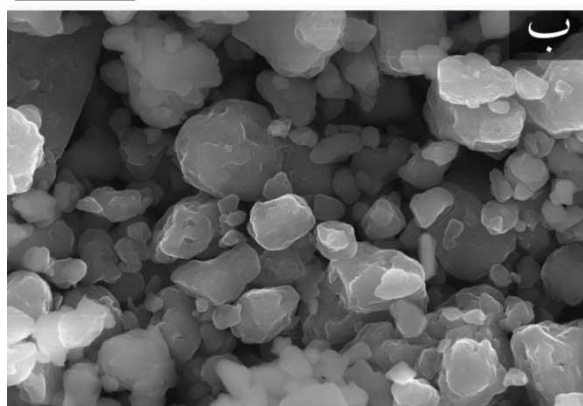
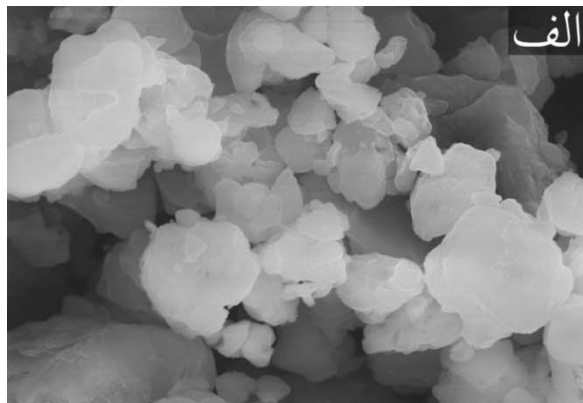
شکل ۳. آنالیز EDX (Map) از مقطع مخلوط پودری Al-30Mg آسیاکاری شده به مدت ۱۲ ساعت، (الف) تصویر SEM نمونه، (ب) طیف EDX، (ج) آنالیز آلومینیوم، (د) منیزیم، (و) اکسیژن و (ه) کربن.



شکل ۴. الگوهای پراش مخلوط پودری Al-Mg با درصدهای مختلف منیزیم پس از آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت.

نکته دیگر که از الگوی پراش نمونه‌های حاوی ۱۰ wt% و ۳۰ wt% منیزیم قابل استنباط است، کاهش قابل ملاحظه اندازه بلورک‌های فاز α در نمونه حاوی منیزیم بیشتر (Al-30Mg) است. به طوری که به کمک روش Rietveld میانگین اندازه بلورک‌ها برای دو سیستم Al-10Mg و Al-30Mg به

(Al-30Mg) محسوب می‌شود [۵، ۱۶] و حضور آن در الگوی پراش نمونه پس از حرارت‌دهی نیز قابل تایید است (شکل ۷).



شکل ۵. تصاویر SEM مخلوط پودری Al-Mg با درصدهای مختلف منیزیم پس از آسیاکاری به مدت ۱۲ ساعت. الف) ۱۰ wt%، ب) ۳۰ wt% و ج) ۵۰ wt% منیزیم.

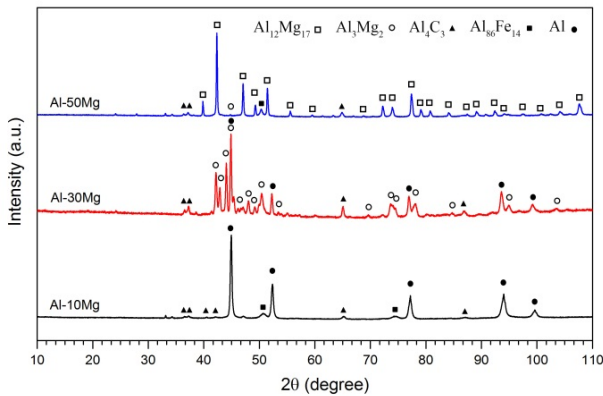
قله ضعیف گرمایی که در حدود 364°C مشاهده می‌شود، به‌طور احتمال مربوط به تشکیل فاز کاربید آلومینیوم (Al_4C_3) است که در الگوی پراش مربوطه نیز به‌چشم می‌خورد (شکل ۷). قله گرماگیری که در دمای 440°C ثبت شده، ناشی از ذوب آلیاژ Al-30Mg است که براساس نمودار تعادلی، ذوب آن در دمای حدود 450°C رخ می‌دهد.

باشند. علاوه بر این، با افزایش درصد وزنی منیزیم، ابعاد ذرات کمی کاهش می‌یابد. دلیل این امر حل شدن مقادیر بیشتر منیزیم در ساختار آلومینیوم است که باعث کاهش شکل‌پذیری ذرات شده و افزایش تردی آن‌ها را در پی دارد. این مساله باعث تسهیل فرایند شکست و ریز شدن حین شکست و اتصال متناوب ذرات حین آسیاکاری می‌شود.

شکل ۶ رفتار حرارتی آلیاژهای فوق تحت محیط آرگون را تا دمای 700°C نشان می‌دهد. هر سه منحنی دارای پشت زمینه منفی در محدوده حرارت‌دهی هستند که ناشی از آزاد شدن تنش‌های پسماند آسیاکاری مکانیکی و حذف عیوب ساختاری نمونه‌ها است. علاوه بر این، آنالیز XRD از کلیه نمونه‌ها پس از فرایند حرارت‌دهی تهیه و در شکل ۷ ارائه شده است. در مورد منحنی DSC سیستم Al-10Mg دو قله ضعیف گرمازا در محدوده $350-500^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شوند که مربوط به تشکیل فازهای Al_3C_4 و $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ بوده و صحت تشکیل آن‌ها توسط الگوی پراش به‌دست آمده از این نمونه تحقیق می‌شود (شکل ۷). فاز Al_3C_4 در اثر واکنش میان آلومینیوم با کربن موجود در اسید استتاریک و فاز $\text{Al}_{86}\text{Fe}_{14}$ طی واکنش ذرات آهن - ناشی از ساییده شدن گلوله‌ها و ظرف آسیاکاری و واکنش آن‌ها با ذرات آلومینیوم شکل گرفته‌اند. قله گرماگیر که در دمای 635°C مشاهده می‌شود نیز مربوط به ذوب فاز α است که به دلیل انحلال منیزیم به صورت محلول جامد در این فاز، نقطه ذوب پایین‌تری در مقایسه با آلومینیوم خالص دارد. علاوه بر این، قله بسیار ضعیف و گرمایی در محدوده $100-200^{\circ}\text{C}$ در منحنی DSC این نمونه به‌چشم می‌خورد که به تشکیل فاز γ ($\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$) نسبت داده می‌شود [۱۰]. عدم مشاهده فاز γ در الگوهای پراش شکل ۷، توسط مقدار ناچیز این فاز و یا انحلال مجدد آن در شبکه آلومینیوم حین فرایند سرد کردن تفسیر می‌شود.

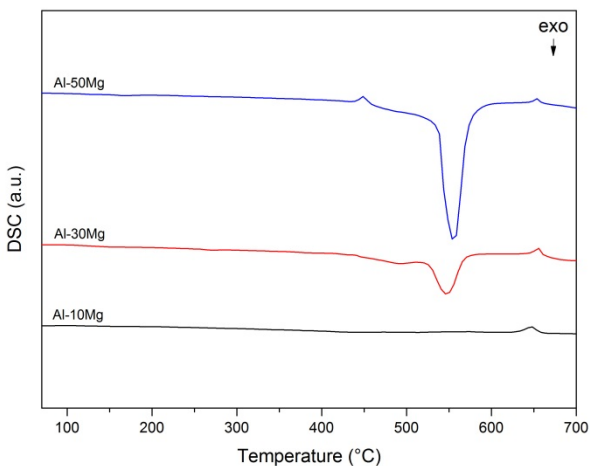
در مورد منحنی DSC نمونه Al-30Mg، سه قله گرمازا به‌ترتیب در دماهای 169°C ، 270°C و 364°C مشاهده می‌شوند. قله گرمازا در 169°C همان‌طور که گفته شد، مربوط به تشکیل فاز γ است که تشکیل آن در این دما توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۵، ۱۰]. قله مشاهده شده در 270°C مربوط به تشکیل فاز β است که براساس نمودار تعادلی Al-Mg فاز پایدار برای ترکیب آلیاژی مورد آزمایش

در ادامه، سیستم آلیاژی Al-Mg با سه درصد وزنی مختلف منیزیم را از دیدگاه میزان انرژی آزاد شده حین اکسیداسیون و سرعت واکنش مورد مطالعه قرار می‌دهیم که در واقع بر خواص احتراقی و انفجاری پودرهای سنتز شده دلالت دارد.



شکل ۷. الگوهای پراش مخلوط‌های پودری آسیابکاری شده Al-Mg با درصد‌های مختلف منیزیم پس از حرارت‌دهی تا 700°C تحت آرگون.

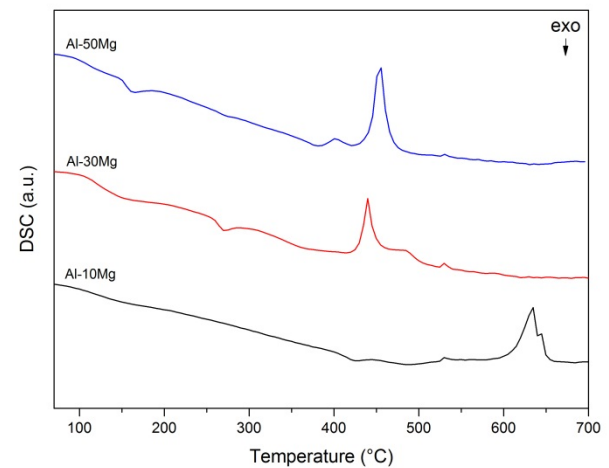
شکل ۸ منحنی‌های DSC مربوط به نمونه‌های آسیابکاری شده را در کنار یک‌دیگر نشان می‌دهد. مشخصات متعلق به قله گرمای مربوط به هر نمونه نیز در جدول ۱ آورده شده است.



شکل ۸. منحنی‌های DSC تحت محیط هوا برای نمونه‌های آسیابکاری شده با درصد‌های وزنی مختلف منیزیم به مدت ۱۲ ساعت.

منحنی DSC نمونه Al-10Mg تنها یک قله گرماگیر در دمای 645°C نشان می‌دهد که ناشی از ذوب محلول جامد آلومینیوم ($\alpha\text{-Al}$) است. این قله در منحنی DSC سایر نمونه‌ها بسیار ضعیف بوده و در دمای 655°C مشاهده می‌شود. علاوه بر این دو قله شدید گرمازا که در دماهای 548°C و 556°C به ترتیب در نمونه‌های Al-30Mg و Al-50Mg ملاحظه

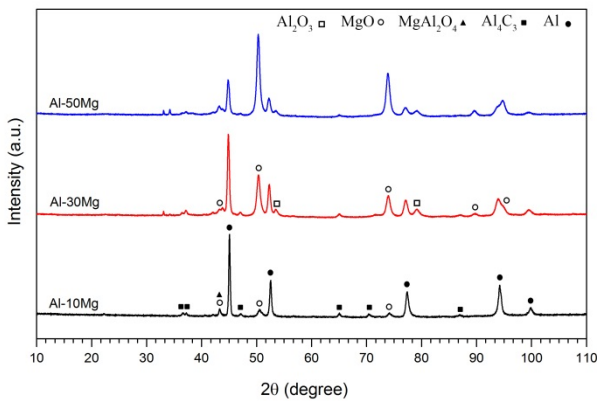
جایابی اندک نقطه ذوب آلیاژ در مقایسه با نمودار فازی تعادلی را می‌توان براساس تاثیر آسیابکاری مکانیکی بر ساختار ماده توجیه نمود. قله‌های گرماگیری که در دمای بالاتر از نقطه ذوب آلیاژ مورد نظر ($480\text{--}500^\circ\text{C}$) قرار دارند، مربوط به دمای ذوب تعادلی آلیاژ Al-30Mg بوده و حاکی از این واقعیت است که بخشی از فرایند ذوب ذرات پودر در دمای تعادلی تعیین شده توسط نمودارهای فازی صورت می‌گیرد.



شکل ۶. منحنی‌های DSC تحت محیط آرگون برای نمونه‌های آسیابکاری شده با درصد‌های وزنی مختلف منیزیم به مدت ۱۲ ساعت.

منحنی DSC نمونه Al-50Mg مشابه با نمونه قبلی، دو قله گرمازا را در 162°C و 275°C به ترتیب مربوط به تشکیل فازهای β و γ نشان می‌دهد. البته، شدت قله واقع شده در دمای 275°C بسیار ضعیف است که ناشی از درصد بسیار پایین فاز β تشکیل شده در این نمونه است. الگوی پراش به دست آمده از این نمونه پس از حرارت‌دهی نیز این مطلب را تایید می‌کند (شکل ۷). به عبارت دیگر، شدت قله‌های مربوط به فاز β در الگوی پراش این نمونه بسیار ضعیف بوده و حاکی از تشکیل فاز γ به عنوان فاز اصلی پس از حرارت‌دهی نمونه است. علاوه بر این، با افزایش دما، فازهای با درصد منیزیم کم نظیر فاز β براساس نمودار تعادلی در درون فاز γ حل می‌شود. قله گرماگیر کوچکی در حدود 400°C ، این تحولات را نشان می‌دهد. قله گرماگیر نسبی شدید که در دمای 455°C ملاحظه می‌شود نیز انطباق خوبی را با نقطه ذوب فاز γ در نمودار فازی تعادلی Al-Mg دارد [۵، ۱۶]. لذا، براساس منحنی‌های DSC، با افزایش درصد وزنی منیزیم نقطه ذوب آلیاژ تولیدشده به کمک آسیابکاری مکانیکی نیز به دماهای کمتر کاهش می‌یابد.

۴) فاز نانو ساختار γ محصول غالب در حین فرایند آسیابکاری این نمونه‌ها به‌شمار می‌رود. همین امر باعث افزایش چشمگیر انرژی آزاد شده توسط نمونه‌های این سیستم در مقایسه با سایر نمونه‌ها طی فرایند اکسیداسیون می‌شود.



شکل ۹. الگوهای پراش مخلوط‌های پودری آسیابکاری شده Al-Mg با درصد‌های مختلف منیزیم پس از حرارت‌دهی تا 800°C تحت هوا.

۴- نتیجه‌گیری

تغییرات فازی در سیستم آلیاژی Al-Mg طی آسیابکاری مکانیکی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده از آسیابکاری مخلوط پودر اولیه با درصد‌های وزنی متفاوت منیزیم، حاکی از تشکیل نانو ساختارهای فوق‌اشباع، همگن و α و γ پس از ۱۲ ساعت آسیابکاری بود. با این وجود اثری از تشکیل فاز تعادلی β در پودرهای آسیابکاری شده مشاهده نشد. با بررسی پایداری حرارتی محصولات آسیابکاری مشخص شد که در محدوده دمایی $100-200^\circ\text{C}$ ابتدا، فاز γ از محلول فوق‌اشباع تشکیل و سپس، با افزایش دما تا 270°C فاز β شکل می‌گیرد. علاوه بر این، با افزایش درصد وزنی منیزیم از صفر تا ۵۰٪، نقطه ذوب آلیاژ تا دمای 455°C کاهش می‌یابد. مجموع این تحولات افزایش واکنش‌پذیری پودرهای Al-Mg با درصد بالای منیزیم را تحت اتمسفر هوا به دنبال داشته به‌گونه‌ای که نمونه Al-50Mg به دلیل ایجاد فاز نانو ساختار γ و اندازه ذرات کوچک، بیشترین بازدهی اکسیداسیون و احتراق را در مقایسه با سایر نمونه‌ها از خود نشان داد.

می‌شود، ناشی از اکسیداسیون پودرهای مربوطه می‌باشد. مطابق داده‌های ارائه شده در جدول ۱، با افزایش درصد وزنی منیزیم طی فرایند آلیاژسازی مکانیکی، دمای اکسیداسیون پودر کاهش یافته و انرژی احتراق به میزان قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. این مساله از الگوی پراش این نمونه‌ها پس از حرارت‌دهی در هوا نیز قابل استنباط است.

جدول ۱. مشخصات قله گرمازا مستخرج از منحنی‌های DSC شکل ۸.

سیستم آلیاژی	دما ($^\circ\text{C}$)	پهنای قله ($^\circ\text{C}$)	انرژی قله (J/g)
Al-30Mg	۵۴۸	۲۹/۳	-۹۲۸
Al-50Mg	۵۵۶	۲۶	-۳۰۷۱

مطابق شکل ۹، با افزایش میزان منیزیم، شدت قله‌های فازهای اکسیدی نظیر Al_2O_3 و MgO به‌صورت قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که بر اکسیداسیون شدیدتر این نمونه‌ها دلالت دارد. بررسی هم‌زمان پهنای و سطح زیر قله گرمازای مربوط به این نمونه‌ها در جدول ۱، حاکی از سرعت و شدت بالاتر اکسیداسیون نمونه Al-50Mg بوده و بر افزایش بازدهی احتراق این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها دلالت دارد. این مساله توسط مقادیر زیاد منیزیم در نمونه‌های Al- و Al-30Mg و 50Mg توجیه می‌شود. به‌عبارت دیگر با انحلال منیزیم در شبکه آلومینیوم و تشکیل فازهای ترد نظیر $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ (γ) اندازه ذرات پودر - در اثر شکسته شدن این فازها- حین آسیابکاری مکانیکی بسیار کاهش می‌یابد. به‌عبارت دیگر در این سیستم‌ها اندازه ذرات پس از آسیابکاری در حدود $2-3\ \mu\text{m}$ اندازه‌گیری شد که کاهش شدید ابعاد ذرات را نشان می‌دهد. شکل‌گیری این ذرات کوچک باعث افزایش سطح آزاد سیستم و همچنین سطح تماس پودر با هوا شده که در نهایت افزایش بازدهی و کاهش زمان اکسیداسیون را به دنبال دارد. علاوه بر این در سیستم‌های حاوی ۳۰ wt% و ۵۰ wt% منیزیم، شکل‌گیری فازهای نانو ساختار α و γ با نقطه ذوب پایین و واکنش‌پذیری بالا حین فرایند آسیابکاری کاهش دمای اکسیداسیون را در مقایسه با نمونه‌های آلومینیوم با درصد وزنی پایین منیزیم (۱۰ wt%) را به دنبال دارد (شکل ۸). تاثیر مثبت و هم‌زمان دو عامل اخیر (ایجاد فازهای نانو ساختار به همراه کاهش اندازه ذرات)، با افزایش درصد منیزیم تشدید شده و همان‌طور که از الگوی پراش در سیستم آسیابکاری Al-50Mg نتیجه شد (شکل

مراجع

1. Roberts, T.A., Burton, R.L., Krier, H., Ignition and Combustion of Aluminum/Magnesium Alloy Particles in O₂ at High Pressures, *Combustion and Flame*, 92 (1993) 125-143.
2. Youssef, K.M., Scattergood, R.O., Murty, K.L., Koch, C.C., Nanocrystalline Al-Mg Alloy with Ultrahigh Strength and Good Ductility, *Scripta Materialia*, 54 (2006) 251-256.
3. Aly, Y., Schoenitz, M., Dreizin, E.L., Ignition and Combustion of Mechanically Alloyed Al-Mg Powders with Customized Particle Sizes, *Combustion and Flame*, 160 (2013) 835-842.
4. Chen, R.H., Suryanarayana, C., Chaos, M., Combustion Characteristics of Mechanically Alloyed Ultrafine-Grained Al-Mg Powders, *Advanced Engineering Materials*, 8 (2006) 563-567.
5. Calka, A., Kaczmarek, W., Williams, J.S., Extended Solid Solubility in Ball-Milled Al-Mg Alloys, *Journal of Materials Science*, 28 (1993) 15-18.
6. Suryanarayana, C., Mechanical Alloying and Milling, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
7. Enayati, M.H., Mohamed, F.A., Application of Mechanical Alloying/Milling for Synthesis of Nanocrystalline and Amorphous Materials, *International Materials Reviews*, 59 (2014) 394-416.
8. Dreizin, E.L., Metal-Based Reactive Nanomaterials, *Progress in Energy and Combustion Science*, 35 (2009) 141-167.
9. Rogachev, A.S., Mukasyan, A.S., Combustion of Heterogeneous Nanostructural Systems (Review), *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 46 (2010) 243-266.
10. Schoenitz, M., Dreizin, E.L., Structure and Properties of Al-Mg Mechanical Alloys, *Journal of Materials Research*, 18 (2003) 1827-1836.
11. Shoshin, Y.L., Mudryy, R.S., Dreizin, E.L., Preparation and Characterization of Energetic Al-Mg Mechanical Alloy Powders, *Combustion and Flame*, 128 (2002) 259-69.
12. Zhou, F., Liao, X.Z., Zhu, Y.T., Dallek, S., Lavernia, E.J., Microstructural Evolution During Recovery and Recrystallization of a Nanocrystalline Al-Mg Alloy Prepared by Cryogenic Ball Milling, *Acta Materialia*, 51 (2003) 2777-2791.
13. Gubicza, J., Kassem, M., Ribárik, G., Ungár, T., The Microstructure of Mechanically Alloyed Al-Mg Determined by X-Ray Diffraction Peak Profile Analysis, *Materials Science and Engineering: A*, 372 (2004) 115-22.
14. Scudino, S., Sakaliyska, M., Surreddi, K.B., Eckert, J., Mechanical Alloying and Milling of Al-Mg Alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 483 (2009) 2-7.
15. Zhang, D.L., Massalski, T.B., Paruchuri, M.R., Formation of Metastable and Equilibrium Phases During Mechanical Alloying of Al and Mg Powders, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 25 (1994) 73-79.
16. Saunders, N., A Review and Thermodynamic Assessment of the Al-Mg and Mg-Li Systems, *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, 14 (1990) 61-70.