

معرفی آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی مؤثر برای فرآوری نانومواد

امروزه آلیاژسازی مکانیکی به روشی متداول جهت ساخت گستره وسیعی از نانوذرات تبدیل شده است. از جمله مزایای این روش می‌توان به سهولت فرآیند تولید، همراه با تعداد مراحل عملیاتی کم، عدم استفاده از مواد پایدار کننده و حلال‌های گرانقیمت، امکان تولید مقدار زیاد محصول و رعایت مسائل زیست محیطی اشاره نمود. این ویژگی‌ها باعث شده تا آلیاژسازی به عنوان روشی ممتاز مورد توجه قرار گیرد. در این مقاله فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به اختصار معرفی می‌گردد.

۱- مقدمه

تحقیقات و مطالعات علم مواد همواره جهت تولید محصولات با خواص و کارایی مطلوبتر مواد، در حال انجام است. به همین دلیل است که تقاضای روزافزون، جهت دستیابی به مواد سبک‌تر، مستحکم‌تر، سخت‌تر و دارای خواص ویژه در دمای بالاتر؛ منجر به ارائه و طراحی موادی با قابلیت‌های ویژه شده است. در این بین فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، که یکی از روش‌های تولید مواد پیشرفته می‌باشد، توجه تعداد زیادی از محققین را به خود جلب نموده است. آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های فرآوری پودری است که امکان تولید مواد همگن از مخلوط پودری اولیه را فراهم می‌کند. در سال ۱۹۶۶ جان بنجامین (John Benjamin) و همکارانش در آزمایشگاه تحقیقاتی پائول دی مریکا (Paul D. Merica) در کمپانی بین‌المللی نیکل (INCO= International Nickel Company) این فرآیند را معرفی نمودند. این روش نتیجه تحقیقات طولانی مدتی بود که به منظور تولید سوپر آلیاژ پایه نیکل مورد استفاده در توربین گازی انجام می‌گرفت.

عملیات آسیابکاری به عنوان فرآیند مقدماتی آلیاژسازی مکانیکی به شکستن و خردایش مواد درشت به ابعاد ریز اطلاق می‌شود. بیش از چهار دهه است که از آسیای گلوله‌ای به عنوان روشی استاندارد به منظور کاهش ابعاد ذرات در زمینه‌های کانه‌آرایی و متالورژی پودر استفاده شده است. این در حالی است که امروزه از روش آسیابکاری جهت اهداف مهم‌تری یعنی تهیه مواد با خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب‌تر و در واقع مواد جدید مهندسی استفاده می‌شود. بر همین اساس عبارت آلیاژسازی مکانیکی روز به روز در متالورژی و علم مواد رایج‌تر شده است. به طور کلی آلیاژسازی مکانیکی نوعی فرآیند آسیابکاری است که در آن مخلوط پودری تحت تاثیر برخوردهای پرانرژی بین اجزای آسیا (گلوله‌ها و محفظه) قرار می‌گیرد.

این فرآیند به طور معمول در اتمسفر خنثی انجام شده و برای تهیه پودرهای فلزی و سرامیکی در حالت جامد استفاده می‌شود. جوش سرد و شکست دو پدیده عمده در آلیاژسازی مکانیکی هستند. فرآیند آلیاژسازی تنها تا زمانی ادامه می‌یابد که نرخ جوش خوردن با شکست در تعادل باشد. از آنجا که این فرآیند در حالت جامد انجام می‌شود، امکان تولید آلیاژهای جدید از مخلوط مواد اولیه با نقطه ذوب پایین و بالا را فراهم نموده است. هر چند که معمولاً مواد اولیه مورد استفاده در آلیاژسازی مکانیکی بایستی حداقل دارای یک

جزء فلزی نرم به عنوان زمینه و یا عامل پیوند دهنده سایر اجزاء با یکدیگر باشد، اما بسیاری از بررسی‌ها نشان داده است که قابلیت تشکیل محلول جامد از فلزات ترد و همچنین ترکیبات بین‌فلزی و آلیاژهای غیر بلوری با آلیاژسازی مکانیکی وجود دارد.

۲- تاریخچه فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

شاید بتوان ادعا نمود که منشاء تاریخی استفاده از عملیات مکانیکی به برخی از اثرات بسیار ساده آن در کشف آتش توسط انسان‌های ماقبل تاریخ به کمک اصطکاک و تسهیل انحلال نمک به وسیله ساییدن برمی‌گردد. کری لی (Carey Lea) در سال‌های ۱۸۸۲ تا ۱۸۸۴ طی مقالاتی که ارائه کرد، نشان داد که میزان تفکیک و تصعید هالیدهای طلا، نقره، پلاتین و جیوه تحت شرایط حرارتی و سایش در هاون متفاوت است. بر اساس نظرات او این تجزیه به سبب افزایش دما نبوده است، زیرا این ترکیبات از پایداری حرارتی بالایی برخوردار هستند. این مطالعه، مکانوشیمی را به عنوان موضوعی متمایز برگزید و نشان داد که گرم شدن موضعی تنها مکانیزم ممکن برای شروع تغییرات شیمیایی به وسیله عملیات مکانیکی نیست. از آن پس اثرات شیمیایی عملیات مکانیکی روی تعداد زیادی از سیستم‌ها بررسی و عبارت مکانوشیمی توسط استوالد (Ostwald) در سال ۱۸۸۷ ارائه شد.

در سال ۱۹۷۱ تعریف دیگری نیز توسط بنجامین به صورت زیر ارائه شد: مکانوشیمی علمی مبتنی بر تسریع و آغاز واکنش‌ها در گازها، مایعات و جامدات بر اثر انرژی پلاستیکی است. در همین راستا هینایک (Heinicke) در سال ۱۹۸۴ نشان داد بسیاری از واکنش‌ها که از نظر ترمودینامیک تعادلی امکان‌پذیر نیستند، با تاثیرگذاری انرژی مکانیکی انجام می‌شوند.

هم اکنون نیز تعریف ارائه شده توسط هینایک در سال ۱۹۸۴ به طور گسترده پذیرفته شده است. یعنی مکانوشیمی شاخه‌ای از شیمی است که با استحالتهای شیمیایی و فیزیکی - شیمیایی مواد، ناشی از اثر انرژی مکانیکی مرتبط است.

هر چند که آلیاژسازی مکانیکی را می‌توان به عنوان زیرمجموعه‌ای از مکانوشیمی در نظر گرفت، اما در ابتدای معرفی این فرآیند، تغییرات شیمیایی مدنظر نبوده و تنها هدف آسیاکاری پراکنده نمودن ذرات ریز اکسیدی در زمینه نیکل بوده است. از لحاظ تاریخی نقاط عطف و پیشرفت فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به صورت خلاصه در جدول ۱ آورده شده است.

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

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

در اوایل دهه ۱۹۶۰، کمپانی بین المللی نیکل فرآیندی را به منظور تولید آلیاژهای آلومینیوم - گرافیت به روش تزریق ذرات نیکل پوشش داده شده با گرافیت، به درون حمام مذاب آلومینیوم با دمش گاز آرگون طراحی نمود. به دنبال آن فرآیند اصلاح شده مشابهی به منظور تهیه آلیاژهای پایه نیکل با ذرات اکسید دیرگداز پوشش داده شده با نیکل مورد استفاده قرار گرفت. در این روش هدف از پوشش دهی با نیکل نیز افزایش ترشوندگی ذرات اکسیدی با آلیاژ نیکل - کروم بود. این موضوع به این دلیل بود که ذرات اکسیدی به طور معمول ترشوندگی مناسبی ندارند. در مطالعات اولیه از ذرات اکسید زیرکونیم پوشش داده شده استفاده شد که نتیجه مطلوبی حاصل نشد. زیرا بر اساس آنالیزهای صورت گرفته مشخص شد که به جای اکسید زیرکونیم پوشش داده شده با نیکل، پودر نیکل پوشش داده شده با اکسید زیرکونیم ایجاد شده است. پس از آنکه تلاش‌های متعدد صورت گرفته به منظور دستیابی به نتیجه مورد نظر، مفید واقع نشد، از آسیاب کاری استفاده شد. کاربرد اصلی این فرآیند در آن زمان پوشش دهی اکسیدها با فلزات بوده است. این عمل با فرآیندهای معمول شیمیایی به علت واکنش پذیری بالای ذرات ممکن نبود. تا اواسط سال ۱۹۶۶ از فرآیند آسیاب کاری تنها به منظور پوشش دهی پودرهای فلزی تهیه شده به روش مرسوم متالورژی پودر و افزایش ترشوندگی آنها در تهیه آلیاژها استفاده می‌شد. تا اینکه در سال ۱۹۷۰، بنجامین فرآیندی را با استفاده از آسیای گلوله‌ای معرفی نمود که با کمک آن آلیاژهای پراکنده سختی با ذرات اکسیدی (ODS= Oxide Dispersion Strengthened) برای کاربردهای دما بالا مانند قطعات موتور جت تهیه شدند. این روش منحصر به فرد قابلیت تولید سوپر آلیاژهای پایه نیکل را با پراکندگی یکنواخت از ذرات ریز ThO_2 ، Y_2O_3 و Al_2O_3 داشت. شایان ذکر است که این مواد با روش‌های معمول متالورژی پودر قابل تولید نبودند. طی دهه ۱۹۷۰ اغلب تحقیقات در ارتباط با ماهیت و مکانیزم آلیاژسازی مکانیکی و طراحی تجهیزات ویژه برای انجام فرآیند صورت گرفت. در آن زمان آلیاژسازی مکانیکی به عنوان فرآیندی جهت تهیه برخی از آلیاژهای ODS شناخته می‌شد. به دنبال این موفقیت، کارهای زیادی به منظور تولید آلیاژ نیکل - کروم - آلومینیوم - نیتانیم حاوی ذرات پراکنده ThO_2 صورت گرفت. این فرآیند ابتدا در آسیای گلوله‌ای ارتعاشی انجام شد و در

ادامه استفاده از آسیای گلوله‌ای سایشی به عنوان سرآغاز فرآیند آلیاژسازی مکانیکی برای تولید آلیاژهای ODS در مقیاس صنعتی محسوب مرسوم شد. از این فرآیند در ابتدا به عنوان آسیاکاری - اختلاط (Milling-Mixing) یاد می‌شد، اما پس از آن توسط ایوان سی مک کوئین (Ewan C. MacQueen) به عنوان آلیاژسازی مکانیکی نام‌گذاری تا به امروز نیز به همین نام شناخته می‌شود.

۳- زمینه‌های کاربردی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی

در یک تقسیم‌بندی کلی می‌توان کاربرد آلیاژسازی مکانیکی را به صورت شکل ۱ دسته‌بندی نمود.



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

همان طور که در این شکل نیز ملاحظه می‌شود تولید آلیاژهای ODS مهمترین کاربرد این روش محسوب می‌شود. این دسته از آلیاژها شامل آلیاژهای پایه تیتانیوم و سوپر آلیاژهای پایه نیکل است. همچنین به سبب مصرف ترکیبات بین‌فلزی در کاربردهای دما بالا، تحقیقات زیادی روی تولید آنها با آلیاژسازی مکانیکی صورت گرفته است. به عنوان مثال تشکیل ترکیبات بین‌فلزی در سیستم Ni-Al و Ti-Al به طور بسیار گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است.

از جمله سایر کاربردهای مهم این روش تهیه آلیاژهای جدیدی است که بر اساس دیاگرام تعادلی در یکدیگر انحلال‌ناپذیر بوده و با سایر روش‌ها مانند انجماد سریع قابل تولید نیستند. همچنین با توجه به انجام کامل فرآیند در حالت جامد، محدودیت‌های موجود در دیاگرام‌های فازی در این روش وجود ندارد. البته با توجه به سیستم مورد استفاده، همه آلیاژها با روش آلیاژسازی مکانیکی قابل تهیه نیستند. به عنوان مثال با آسیاکاری Fe و Nd هیچ اتفاقی از نظر آلیاژسازی روی نمی‌دهد. همچنین با آسیاکاری Al و Fe مقدار کم Fe ترکیب بین‌فلزی جدیدی تشکیل نشده و Fe به طور یکنواخت در زمینه Al توزیع می‌شود. یعنی برای تهیه ترکیب بین‌فلزی Al-Fe نیاز به عملیات حرارتی پودر پس از آلیاژسازی مکانیکی است.

تهیه مواد با ساختار نانومتری از جمله مهم‌ترین کاربردهای فرآیند آسیاکاری و آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شوند. در حال حاضر تحقیقات و مطالعات بسیار زیادی در ارتباط با صنعتی کردن این شاخه از فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در جریان است. شاید نتوان این جنبه کاربردی را تحت مجموعه‌ای جداگانه مجزا نمود، زیرا ممکن است هر یک از کاربردهای ذکر شده در بالا در این حیطه قرار گیرند. این مطلب بیانگر گستردگی و اهمیت نانوتکنولوژی در کاربردهای فرآیند آلیاژسازی مکانیکی به منظور فرآوری مواد نوین و پیشرفته است. به طور کلی به سبب تغییر شکل پلاستیکی شدید انجام شده روی ذرات پودر حین آلیاژسازی مکانیکی بلورها به شدت کرنش‌دار شده و با ادامه آسیاب‌کاری در نهایت ذرات پودر به دانه‌های فرعی (Sub-Grains) با ابعاد نانومتری تبدیل می‌شوند. در مقایسه با پودرهای نانوبلوری تهیه شده با روش‌های معمول، هرگاه این ذرات پودر به روش‌های گرم فشرده شوند، ساختار نهایی قطعه حاوی دانه‌های نانومتری تقریباً عاری از نابجایی‌ها است. به عبارت دیگر نواحی نانوبلور در پودرهای تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی توسط مرزهای با دانسیته زیاد نابجایی‌ها جدا شده‌اند و خواص نهایی نانوپودرهای تهیه شده با آلیاژسازی مکانیکی نسبت به نانوپودرهای به دست آمده از روش‌های معمول متفاوت است. زیرا با توجه به اینکه تقریباً ۵۰ درصد اتم‌ها در مرزدانه‌ها واقع شده‌اند، تغییرات زیاد خواص مکانیکی و فیزیکی را به دنبال دارد. در این راستا مواد نانوبلوری متعددی نظیر عناصر Nb, Cr, Fe, W, Co, Zr, Hf, Ru, Al, Cu, Pd, Ni, Rh و Ir همچنین ترکیباتی با ساختار نانومتری مانند CsCl, NiTi, CuEr, SiRu, AlRu و $MoSi_2$ به روش آلیاژسازی مکانیکی تهیه شده‌اند. علاوه بر این تولید نانوپودر در سیستم‌های دوتایی Al-Fe, Ag-Fe, W-Fe, Al-Ti, Ti-Mg, Ni-Al و بسیاری از سیستم‌های دیگر نیز گزارش شده است.

تهیه مواد سخت مانند نیتrideها، کاربیدها، بوریدها و اکسیدها از دیگر زمینه‌های تحقیقاتی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی است. مثلا بوریدهای تیتانیم (TiB_2) و (TiB)، کاربیدهای تیتانیم و SiC از نمونه‌های مورد بررسی در این زمینه هستند. از آنجا که نیتrideهای فلزی و شبه‌فلزی دارای سختی زیاد، پایداری در دمای بالا، هدایت حرارتی بالا و مقاومت به خوردگی بالایی هستند، از جمله مواد مهم قابل تولید به روش آلیاژسازی مکانیکی محسوب می‌شوند. به عنوان مثال می‌توان به TiN ، Mg_3N_2 ، Cu_3N ، Si_3N_4 ، BN ، Mo_2N ، VN و ZrN اشاره نمود. این مواد به سادگی با آسیاکاری فلز مناسب در اتمسفر نیتروژن یا آمونیاک قابل تولید هستند.

همچنین این روش در زمینه مکانوشیمی برای احیای برخی از اکسیدها به کمک آسیاکاری پودرهای اکسیدی با عامل احیا کننده در دمای اتاق به کار گرفته می‌شود. در حقیقت، این روش به عنوان روشی منحصر به فرد برای انجام واکنش‌ها در حالت جامد بین سطوح تازه ذرات مواد واکنش دهنده در دمای محیط محسوب می‌گردد، لذا روشی مناسب برای تهیه آلیاژها و ترکیباتی است که دستیابی به آنها از روش‌های معمول ذوب و ریخته‌گری غیر ممکن است.

۴- نتیجه‌گیری

در مقاله حاضر روش آلیاژسازی مکانیکی به عنوان روشی موثر جهت فرآوری نانوذرات در حجم زیاد، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تعارف، تاریخچه و کاربردهای فراوان این روش ارائه گردید. قابلیت‌های منحصر به فرد این روش باعث گسترده‌تری زمینه تحقیقاتی فراوری محققان گشته است.

منابع و مراجع

1. Suryanarayana. C, Ivanov. E, Boldyrev. V.V. The science and technology of mechanical alloying, Materials Science and Engineering A, Vol:304–306;pp. 151–158,(2001).

۲. ابوالقاسم عطائی، سعید شیبانی، غلامرضا خیاطی، سعید اسدی کوهنجانی، آلیاژسازی و فعال‌سازی مکانیکی، فناوری تهیه نانومواد، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تهران.