

بررسی اثر دمای عملیات حرارتی بر ساختار و رفتار خودگی آلیاژ نانوشبه بلور $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

میثم امینی^{*}^۱، رسول امینی^۲، محمد مهدی سروگلوی حقیقی فرد^۱، مرتضی علیزاده^۱، محمد علی زارع^۳ و زهرا نعمتی^۱

چکیده

در این مقاله، ترکیبات نانو شبه بلوری آلومینیوم-نیکل-کروم به وسیله آسیا کاری مکانیکی پس از عملیات حرارتی و کوئنچینگ متعاقب، با موقوفیت ساخته شدند. اثر دمای عملیات حرارتی بر تشکیل فازهای بلوری و شبه بلوری به وسیله پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ تونلی روبیشی مطالعه شد. اندازه بلور فاز شبه بلوری به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در بزرگنمایی بالا بررسی شد. افزون بر این، رفتار خودگی ترکیبات تولید شده، به وسیله آزمون پلاریزاسیون با استفاده از پتانسیوستات ۳-الکتروده در دو محلول سولفات سدیم یک مولار و کلرور سدیم ۳/۵٪ وزنی، ارزیابی شد. مشخص شد که ساختار ترکیبات آلیاژی، به گونه قابل ملاحظه ای متأثر از دمای عملیات حرارتی می باشد به این ترتیب که فاز شبه بلوری فقط در دماهای عملیات حرارتی نسبتاً بالا قابل تولید است. بر این اساس، فاز سه تایی (با ساختار هگزاگونال)، دو فاز دوتایی ۶/۲ و ۸ (به ترتیب با ساختارهای رومبوهدرال و هگزاگونال) و فاز شبه بلوری ده وجهی D_{10} به ترتیب در دماهای ۹۰۰ و ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، تشکیل شدند و مشاهده شد که فاز شبه بلوری در مقیاس نانو می باشد. همچنین، مشخص شد که فاز شبه بلوری می تواند مقاومت به خودگی نمونه های تولید شده را در هر دو محلول کلرور سدیم و سولفات سدیم، به گونه چشمگیری بهبود بخشد.

واژه های کلیدی: نانو شبه بلور، فازهای بلوری، آسیا کاری مکانیکی، میکروسکوپ تونلی روبیشی، آزمون پلاریزاسیون، محلول سولفات سدیم یک مولار و محلول کلرور سدیم ۳/۵٪.

۱- دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۲- استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.

۳- مریم گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

* - نویسنده مسئول مقاله: amini.maysam@gmail.com

بسیار ریز است. با استفاده از این روش می‌توان موادی تولید کرد که یکنواختی ساختار آن‌ها در روش‌هایی نظیر ذوب و ریخته‌گری در عمل، قابل دستیابی نمی‌باشد. آلیاژسازی مکانیکی در واقع فرآیند پیچیده‌ای متشكل از شکست، تغییر شکل، جوش سرد و نفوذ در فواصل کم در بین لایه‌های پودر است که همگی در یک آسیاب انرژی بالا رخ می‌دهد. این روش نسبت به سایر روش‌ها دارای مزایای بسیاری است که از آن جمله می‌توان به ارتقاء سطح خواص مکانیکی محصول (همچون سختی)، تولید محصول در دمای محیط، عدم نیاز به فرآیند ذوب و ریخته‌گری، استفاده از تجهیزات ساده و ارزان و حجم بالای ماده تولیدی در حالت جامد اشاره کرد [۹ - ۱۰].

با این‌که از زمان ابداع شبه بلورهای پژوهش‌های قابل توجهی روی آن‌ها صورت پذیرفته است، ولی همچنان ابهامات بسیار زیادی در این زمینه وجود دارد. تولید شبه بلو آلمینیوم-نیکل-کروم نخستین بار به وسیله تیسای^۵ و همکارانش در سال ۱۹۸۹ به روش کوئنچینگ از حالت مذاب^۶ گزارش شد [۱۱]. در همان سال ژو^۷ و همکارانش به بررسی ریز ساختار شبه بلو آلمینیوم-نیکل-کروم به کمک آنالیزمیکروسکوپ الکترونی عبوری پرداختند و اثبات کردند که این فاز در کنار یک فاز بلوی، در این آلیاژ وجود دارد [۱۲]. اینوی^۸ و همکارانش در سال ۱۹۹۶ با روش سریع منجمد کردن از حالت مذاب، شبه بلو آلمینیوم-نیکل-کروم را تولید کردند [۱۳]. در نهایت، در سال ۲۰۰۸ ویتزر^۹ و همکارانش توانستند با روش قوس الکتریکی در سیستم آلیاژ آلمینیوم-نیکل-کروم فاز شبه بلوی را تولید کنند [۱۴]. از آن‌جایی که پژوهش‌های اندکی در مورد شبه بلوهای بویژه آلمینیوم-نیکل-کروم به روش آلیاژسازی مکانیکی انجام گرفته است، به پژوهش‌های گسترده‌ای در این راستا نیاز است. همچنین، در مورد رفتار خوردگی شبه بلوهای داده‌های اندکی وجود داشته و نیاز به پژوهش‌های بسیاری احساس می‌شود.

⁵- Tsai

⁶- Liquid Quenching

⁷- Zhou

⁸- Inoue

⁹- Weitzer

پیشگفتار

ساختار شبه بلوی نخستین بار به وسیله دانیل شخمن^۱ در سال ۱۹۸۲ در آلیاژ آلمینیوم-منگنز مطرح شد [۱]. از آن‌جایی که شبه بلورهای خواص بی‌نظیری از جمله مقاومت الکتریکی بالا، هدایت حرارتی پایین، ضربه اصطکاک کم، سختی بالا و رفتار خوردگی، اکسیداسیون و سایش نسبتاً خوبی دارند، بتازگی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند [۲ و ۳]. یکی از کاربردهای شبه بلورهای به عنوان ذرات تقویت کننده در کامپوزیت‌ها به علت سختی بالای آن‌ها می‌باشد [۴]. برای مثال، در کامپوزیت‌های پایه آلمینیوم استفاده از شبه بلوهای ۱۰ درصد حجمی به عنوان ذرات تقویت کننده، تنفس تسیلیم را به گونه قابل توجهی افزایش می‌دهد [۵].

شبه بلورهای به روش‌های متعددی تولید می‌شوند که می‌توان به روش سریع سرد کردن از حالت مذاب به جامد^۲ اشاره کرد. در این روش نرخ سرد شوندگی در تشکیل شبه بلورهای بشدت مهم می‌باشد و می‌بایست حدود ۱۰^۵ تا ۱۰^۶ کلوین بر ثانیه باشد و هر چه نرخ سرد شوندگی کم‌تر باشد، احتمال تشکیل فازهای بلوی در کنار شبه بلورهای بیشتر می‌شود [۶]. یکی دیگر از روش‌های تولید شبه بلورهای استفاده از کوره‌های ذوب القایی^۳ و قوس الکتریکی^۴ می‌باشد. کوره‌های ذوب القایی بر مبنای میدان‌های مغناطیسی متغیر کار می‌کنند بدین معنا که در تمامی انواع این کوره‌ها یک میدان مغناطیسی میدان متغیر قرار می‌گیرند، در آن‌ها جریان القایی بوجود می‌آید که این جریان باعث گرم شدن و در نهایت، ذوب شدن فلزات می‌شود [۷]. در روش قوس الکتریکی از دو یا سه الکترود استفاده می‌شود که پس از برقراری جریان الکتریکی بین الکترود مثبت و منفی در اثر حرارت یک قوس الکتریکی بوجود می‌آید که باعث ذوب شدن فلز می‌گردد [۸]. در نهایت، می‌توان به روش آلیاژ سازی مکانیکی برای تولید شبه بلوهای اشاره کرد. آلیاژسازی مکانیکی یکی از روش‌های ساخت پودرهای فلزی مرکب با ریزساختار

¹ - Daniel Shechtman

²-Rapid Solidification

³-Rapid Solidification

⁴ - Arc Melting

نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به وسیله آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی^۱ Nanosurf AG مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که ابتدا سطح نمونه آماده سازی شد و سپس به وسیله چسب نقره، اتصال بین نمونه و محل قرار گیری نمونه در میکروسکوپ تونلی روبشی برقرار شد. آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی در حالت جریان ثابت در دمای اتاق صورت گرفت.

آزمون خودگی آلیاژهای عملیات حرارتی شده به وسیله دستگاه پتانسیومتر Autolab مدل PGSTAT128N به وسیله الکتروود مرجع نقره/کلراید نقره^۲ و الکترود کمکی پلاتین با سرعت ۰/۰۲۵ ولت بر ثانیه نقره^۳ و الکترود کمکی پلاتین با سرعت ۰/۰۲۵ ولت بر ثانیه انجام شد. پیش از انجام آزمون پلاریزاسیون، نمونه های دیسکی شکل به قطر ۷ میلی متر و ضخامت ۳ میلی متر را به یک سیم مسی متصل کرده و سپس عایق کاری به نحوی صورت گرفت که تنها یک سمت نمونه ها در معرض محیط خورنده قرار گیرند. آماده سازی سطح نمونه ها بر اساس استاندارد ASTM-G59 انجام شد. نمونه ها در دو محیط خورنده مورد بررسی قرار گرفتند. نخستین محیط خورنده، محلول سولفات سدیم یک مولار با pH=۲ که یک محلول استاندارد جهت بررسی رفتار پسیو اسیون می باشد، انتخاب گردید. محیط خورنده دیگر محلول سدیم کلراید ۳/۵٪ وزنی با pH=۸/۵ بود که جهت شبیه سازی آب دریا استفاده شد. محلول سولفات سدیم یک مولار تقریباً دارای pH ۵ می باشد و جهت کاهش pH آن به ۲ از اسید سولفوریک ۹۸٪ وزنی استفاده شد.

نتایج و بحث

تغییرات ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تولیدی در سه دمای گوناگون عملیات حرارتی در شکل ۱ نشان داده شده است. بر اساس شکل ۱ با افزایش دمای عملیات حرارتی از ۹۰۰ به ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به ترتیب فازهای γ , δ و D_3 تشکیل شدند.

در این مقاله، تشکیل نانو شبه بلورهای ده وجهی در آلیاز آلومینیوم-نیکل-کروم به وسیله آسیا کاری مکانیکی پودرهای عنصری آلومینیوم، نیکل و کروم پس از عملیات حرارتی و کوئنچینگ متعاقب مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر دمای عملیات حرارتی بر تشکیل فازهای شبه بلوری، هگزاگونال و رومبوهدراال بوسیله پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ تونلی روبشی مطالعه شد. در نهایت، پس از تشخیص فازهای تشکیل شده به وسیله پراش پرتو ایکس، آلیاژهای مورد نظر با ساختارهای متفاوت به وسیله آزمون پلاریزاسیون از لحاظ خودگی در دو محیط سولفات سدیم یک مولار با pH=۲ و سدیم کلراید ۳/۵٪ وزنی با pH=۸/۵ بررسی و مقایسه شدند.

مواد و روش پژوهش

پودرهای عنصری عنصری آلومینیم، نیکل و کروم با خلوص ۹/۹/۹٪ با ترکیب آلیاژی Al₇₂Ni₁₃Cr₁₅ (درصد اتمی) در محفظه ای از جنس فولاد کروم سخت شده و گلوله های فولاد سخت با نسبت ۱:۱۰ با سرعت ۴۵۰ دور بر دقیقه، تحت اتمسفر آرگون آسیا کاری شدند. به منظور کاهش فرایند جوش سرد در حین آسیا کاری و کنترل شرایط آلیاز سازی مکانیکی از دو قطره اتیل الکل، به عنوان عامل کنترل کننده فرایند استفاده شد^[۹]. پس از آسیا کاری به مدت زمان ۴۸ ساعت، پودرهای تولید شده تحت پرس سرد فشرده سازی شد و سپس جهت جلوگیری از اکسیداسیون نمونه ها حین عملیات حرارتی، آن ها در لوله کوارتز در شرایط خلا کپسوله شدند. نمونه های کپسوله شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی و پس از مدت زمان ۲۴ ساعت در آب سرد کوئنچ شدند. روند تحولات فازی و ساختاری پودرهای آسیا کاری شده با دمای عملیات حرارتی به وسیله پراش پرتو ایکس (CuK α) به وسیله دستگاه Bruker D8 Advance به ترتیب در ولتاژ و آمپر از ۴۰ کیلو ولت و ۴۰ میلی آمپر مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز کمی و کیفی نتایج بدست آمده از پراش پرتو ایکس به کمک نرم افزار XPert High Score صورت پذیرفت.

^۱-Scanning Tunneling Microscope (STM)

^۲-Ag/AgCl

(AlNi) β را گزارش کردند که در شکل ۲ نشان داده شده است.

در نهایت، در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، فازهای γ_2 و δ پایداری خود را از دست می دهند و فاز شبه بلوری δ و جهی معروف به D_3 [۱۶] تشکیل می شود (شکل ۱-ج). پیک اصلی فاز شبه بلوری در ۴۳/۸۸ درجه قرار دارد. در جدول ۳ موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس فاز D_3 آورده شده است. نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی افتراقی پودرهای آلومینیوم-نیکل-کروم آسیا شده به مدت ۴۸ ساعت، تشکیل فاز شبه بلوری در محدوده دمایی ۱۰۴۰ درجه سانتی گراد را تائید می کند. ویترز و همکارانش نیز در منبع [۱۴] که این فاز را با γ_2 نشان داده اند در مورد آلیاژ Al₈₀Cr₁₀Ni₁₀ در دمای عملیات حرارتی ۷۵۰ درجه سانتی گراد به این فاز رسیدند که مطابقت شایان توجهی با این نتیجه دارد. الگوی پراش پرتو ایکس این فاز در شکل ۳ نشان داده شده است [۱۴].

اندازه بلور

بمنظور اندازه گیری اندازه بلور در آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم از رابطه شر^۷ بر اساس معادله زیر، استفاده شد [۱۹]:

$$D = k\lambda/\beta \cos\theta \quad (1)$$

در این رابطه D اندازه بلور، k فاکتور بدون بعد شکل بلور^۸ که تقریباً برابر واحد می باشد، λ طول موج پرتو ایکس، β پهنهای پیک در نصف ارتفاع پیک^۹ و θ زاویه براگ^{۱۰} می باشد.

اندازه بلور فازهای γ_2 و D_3 آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد با در نظر گرفتن طول موج ۱/۵۴۲ انجستروم (CuKα) و همچنین، احتساب پهنهای پیک ناشی از خطای دستگاه^{۱۱}، به ترتیب برابر ۲۴۲/۱۶۵، ۱۱۳/۴۲۷ و ۳۰/۷۵۲ نانومتر و اندازه بلور فاز δ نیز در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد ۲۸۶/۷۱۸ نانومتر، محاسبه گردید.

⁷- Scherrer Equation

⁸- Dimensionless Crystallite Shape Factor

⁹- Full Width at Half Maximum (FWHM)

¹⁰- Bragg Angle

¹¹- Instrumental Broadening

در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد آلیاژ Al₇₂Ni₁₃Cr₁₅ مشکل از فاز سه تایی γ با ساختار هگزاگونال [۱۵] می باشد (شکل ۱-الف). فاز γ که دارای الگوی پراش پرتو ایکس پیچیده ای می باشد، در دماهای پایین تر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد در طیف وسیعی از ترکیب آلومینیم، نیکل و کروم پایدار است [۱۶]. در جدول ۱ موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس این فاز مشخص شده است. این فاز که در منبع [۱۴] با γ_1 نشان داده شده است، با درصد کمتری از آلومینیوم گزارش شده است، که مطابقت نسبتاً خوبی با نتیجه پژوهش دارد، ولی با داده های منبع [۱۷] در تقابل است. در این منبع این فاز با ϕ نشان داده شده است که شامل دو ساختار منوکلینیک^۱ و اورتورومبیک^۲ می باشد. در این پژوهش هیچ کدام از این دو ساختار در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد دیده نشد. فاز ϕ در این منبع دارای ترکیب آلیاژی Al₈₀Cr₂₁Ni₉ می باشد. بر اساس نتایج متالوگرافی و آنالیز حرارتی افتراقی^۳ فاز ϕ در دمای ۸۳۵ درجه سانتی گراد دچار ذوب موضعی می شود [۱۵]. هر دو ساختار فاز ϕ و فاز γ در منبع [۱۶] با λ نشان داده شده است که شامل دو ساختار اورتورومبیک و یا تری کلینیک^۴ می باشد. در منبع [۱۸] فاز Al₄(Cr,Ni) با ساختار اورتورومبیک با ترکیب Al_{81.3}Ni_{6.9}Cr_{11.8} به فاز λ در منبع [۱۷] نسبت داده شده است.

با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بر اساس شکل (۱-ب)، فاز γ پایداری خود را از دست می دهد و فاز Al₆Cr₅ رومبودرال^۵ معروف به γ_2 [۱۵]، در کنار فاز دوتایی Al₃Ni₂ هگزاگونال معروف به δ [۱۵]، تشکیل می شود. در جدول ۲ موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس این دو فاز نشان داده شده است. گروشکو^۶ و همکارانش در منبع [۱۵] در آلیاژ Al₅₆Ni₃₂Cr₁₂ این دو فاز را تولید و الگوی پراش اشعه ایکس فازهای γ ، δ و γ_2 دارند.

¹- Monoclinic

²- Orthorhombic

³- Differential Thermal Analysis (DTA)

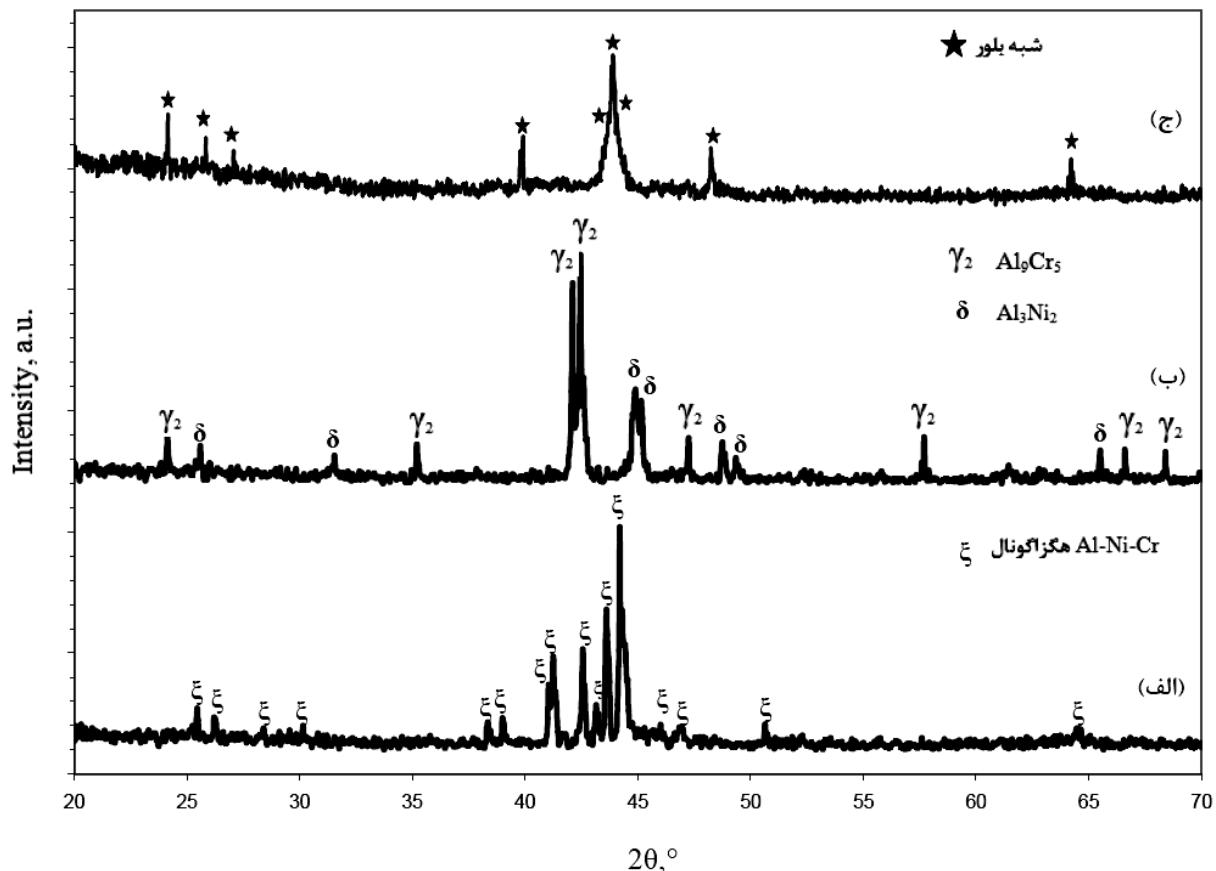
⁴- Triclinic

⁵- Rhombohedral

⁶- Grushko

جدول ۱- موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس فاز ζ در آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

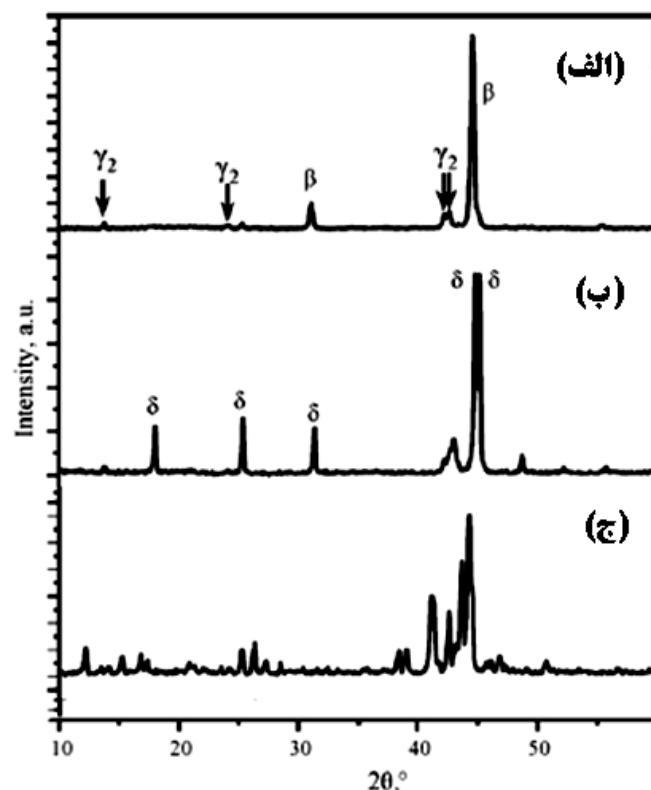
$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	2θ	$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	2θ
۵۵	۸۲	ζ	۴۲/۵۲	۲۱	۳۴	ζ	۲۵/۴۴
۳۴	۳۷	ζ	۴۳/۱۳	۲۳	۲۷	ζ	۲۶/۲۱
۱۰۲	۱۱۵	ζ	۴۳/۵۹	۱۳	۱۸	ζ	۲۸/۳۶
۱۰۹	۱۸۴	ζ	۴۴/۱۵	۱۶	۲۰	ζ	۳۰/۱۳
۲۷	۲۱	ζ	۴۵/۹۶	۱۵	۲۳	ζ	۳۸/۲۸
۲۶	۱۸	ζ	۴۶/۸۱	۱۸	۲۶	ζ	۳۸/۹۷
۲۴	۲۱	ζ	۵۰/۶۴	۴۷	۵۴	ζ	۴۱/۰۴
۲۲	۱۸	ζ	۶۴/۴۰	۷۵	۷۷	ζ	۴۱/۲۰



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ پس از مدت زمان ۲۴ ساعت عملیات حرارتی در دمای (الف) ۹۰۰ درجه سانتی گراد، (ب) ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد، (ج) ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۲- موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس دو فاز γ_2 و δ در آلیاژ $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد.

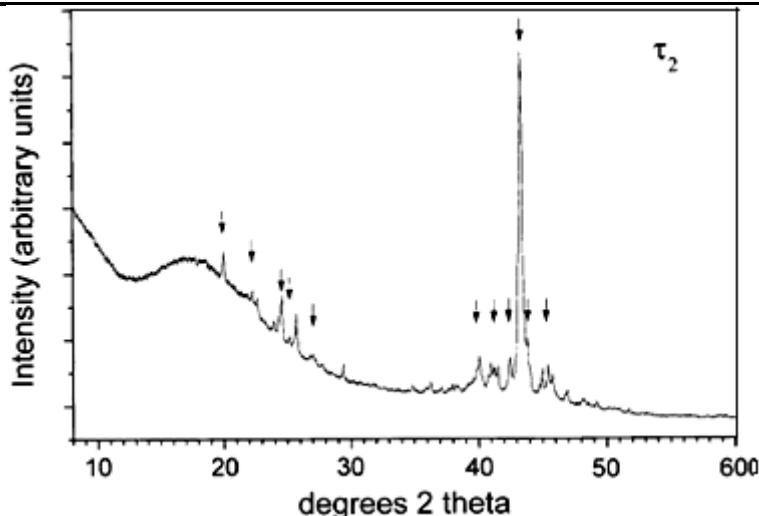
$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	2θ	$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	2θ
۱۹	۲۱	γ_2	۴۷/۲۴	۴۲	۳۸	γ_2	۲۴/۱۶
۵۱	۳۴	δ	۴۸/۷۴	۵۰	۴۳	δ	۲۵/۴۸
۳۵	۲۵	δ	۴۸/۸۵	۴۷	۴۱	δ	۳۱/۴۲
۱۹	۲۱	γ_2	۵۷/۶۷	۲۰	۱۹	γ_2	۳۵/۲۳
۶۱	۵۵	δ	۶۵/۵۰	۲۱۶	۱۹۲	γ_2	۴۲/۱۰
۶۳	۵۶	γ_2	۶۶/۶۲	۲۲۸	۲۰۴	γ_2	۴۲/۴۷
۶۲	۵۵	γ_2	۶۸/۳۰	۱۳۶	۱۰۲	δ	۴۴/۸۲
				۸۸	۸۹	δ	۴۵/۱۹



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس فازهای (الف) γ_2 و β ، (ب) δ و (ج) ζ [۱۵].

جدول ۳- موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس فاز شبه بلوری D_3 در آلیاژ $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد.

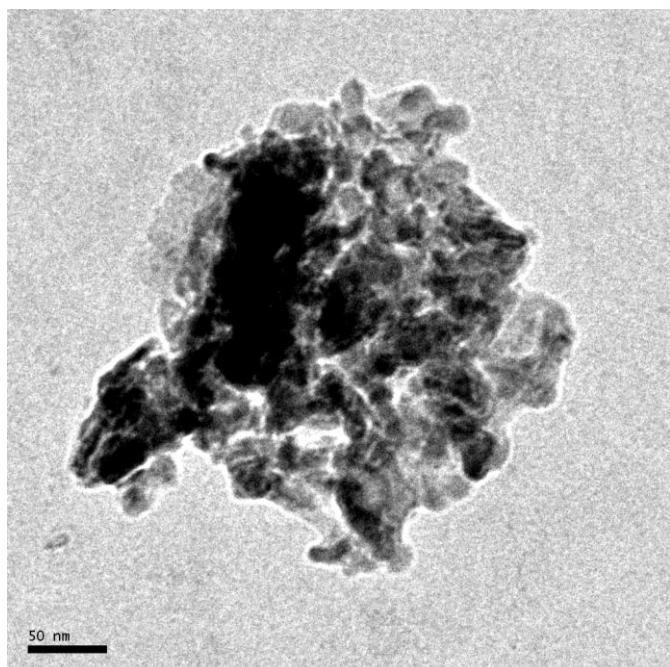
I _{calc.} (cts)	I _{obs.} (cts)	فاز	۲θ	I _{calc.} (cts)	I _{obs.} (cts)	فاز	۲θ
۱۵۹	۱۲۲	D ₃	۴۳/۸۸	۶۵	۴۹	D ₃	۲۴/۸۴
۵۹	۴۳	D ₃	۴۴/۷۷	۳۹	۲۹	D ₃	۲۵/۵۷
۴۶	۴۵	D ₃	۴۸/۲۴	۳۰	۲۲	D ₃	۲۶/۰۲
۳۴	۳۴	D ₃	۶۵/۶۷	۴۲	۳۵	D ₃	۳۹/۸۸
				۴۰	۳۷	D ₃	۴۳/۱۵



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس فاز شبیه بلور ۱۰ و جهی τ_2 (فاز شبیه بلوری) به همراه فاز Al₃Ni در ترکیب آلیاژی Al₈₀Cr₁₀Ni₁₀ پس از عملیات حرارتی در دمای ۷۵۰ درجه سانتی گراد [۱۴].

جدول ۴- اندازه بلور فازهای γ , δ , γ_2 و D₃ در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد

اندازه بلور (نانومتر)	فاز	دما
۲۴۲/۱۶۵	ζ	۹۰۰
۱۱۳/۴۲۷	γ_2	۱۰۰۰
۲۸۶/۷۱۸	δ	
۳۰/۷۵۲	D ₃	۱۱۰۰



عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد. چرخشی در بسیاری از آلیاژهای شبه بلوری از جمله آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم موجود می‌باشند. برای توصیف این گونه تقارن‌ها از مدل‌های متعددی استفاده شده است که می‌توان به مدل معروف پنروز^۳ اشاره کرد. در سال ۱۹۷۴ پنروز با یک سری کایت^۴ و دارت^۵ توانست توانست تمام صفحه را پر کند و یک سال پس از آن نیز با یک سری لوزی‌های پهن و باریک این کار را انجام داد. در این طرح، مناطقی با تقارن درجه ۵ و ۱۰ دیده می‌شود [۲۱]. این مدل، طرحی نسبتاً نامتعارف به لحاظ عناصر متقارن^۶ درون آن می‌باشد. یک طرح متقارن (همانند ساختار بلوری) معمولاً با فاصله‌های معین و نسبتاً کوتاه تکرار می‌شود، درصورتی که در مدل پنروز این گونه نمی‌باشد و این مدل فاقد تکرار شوندگی یک سلول واحد می‌باشد. نمونه ای از این مدل در شکل ۵ نشان داده شده است.

پس می‌توان نتیجه گیری کرد که اندازه بلور فاز شبه بلوری D_3 در مقیاس نانو می‌باشد. اندازه بلور فازهای ۱، ۲ و D_3 در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در جدول ۴ نشان داده شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در بزرگنمایی بالای^۱ آلیاژ عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در شکل ۴ نشان داده شده است. همان گونه که قابل مشاهده است اندازه ذرات آلیاژ شبه بلوری آلومینیوم-نیکل-کروم در مقیاس نانو و نزدیک به ۳۰ نانومتر می‌باشد که نتایج بدست آمده از آنالیز پراش پرتو ایکس را تایید می‌کند.

آنالیز میکروسکوپ تونلی روبیشی

شبه بلورهای ده وجهی یک چند وجهی با ۱۰ جداره و ۱۰ گوشه می‌باشد و معمولاً اگر تمام جداره هم اندازه باشند به آن‌ها شبه بلورهای ده وجهی منظم^۲ گفته می‌شود [۲۰]. این شبه بلورها برخلاف ساختارهای بلوری با تقارن‌های چرخشی درجه ۱، ۲، ۳، ۴ و ۶، دارای تقارن‌های چرخشی درجه ۵ و ۱۰ می‌باشند که در ساختارهای بلوری امکان‌پذیر نمی‌باشد [۳]. این گونه تقارن‌های

^۳- Penrose

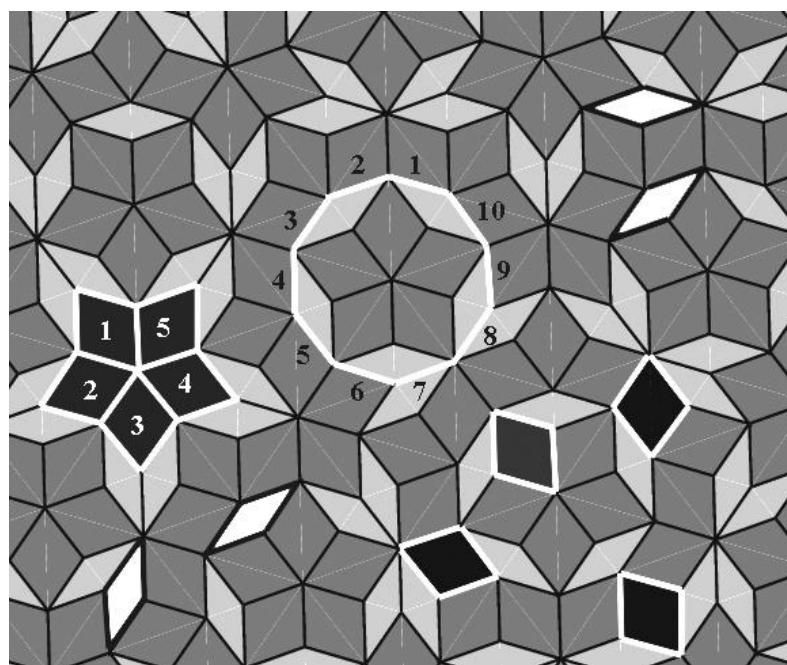
^۴- Kite

^۵- Dart

^۶- Symmetric

^۱- High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM)

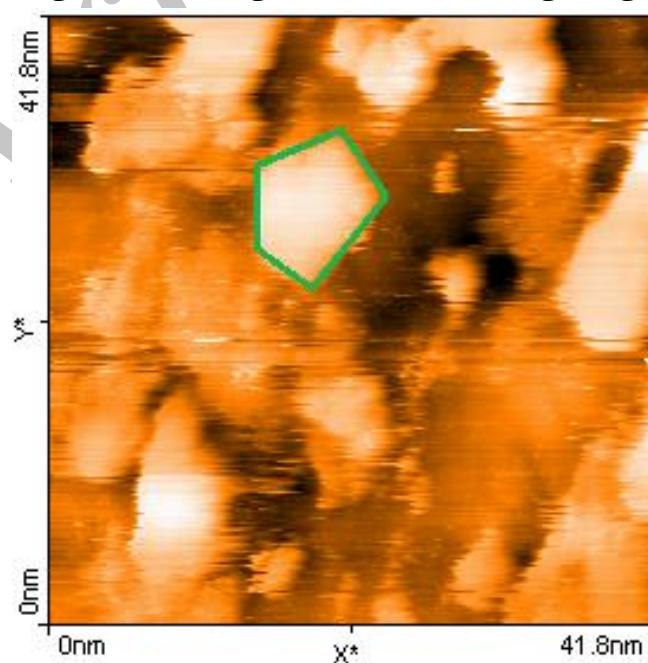
^۲- Regular Decagon



شکل ۵- نمونه ای از مدل پنروز برای توصیف شبه بلورها در دو بعد با تقارن های درجه ۵ و ۱۰ [۲۱].

شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل ساختار شبه بلوری به شکل ۵ وجهی مشاهده می شود که وجود شبه بلور در این آلیاز را پس از عملیات حرارتی آن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، تایید می کند. آلیاز آلومینیوم-نیکل-کروم مستعد به تشکیل شبه بلورهای ۱۰ وجهی با تقارن های درجه ۵ و ۱۰ می باشد که تقارن درجه ۵ به خوبی در شکل ۶ دیده می شود.

یکی از راههای شناسایی تقارن های موجود در شبه بلورها، بررسی سطح آلیازهای شبه بلوری به وسیله میکروسکوپ تونلی روبشی می باشد. بدین منظور، پس از آماده سازی سطح نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد که حاوی فاز شبه بلوری می باشد، این آلیاز مورد آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی این آلیاز در



شکل ۶- آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی: فاز شبه بلوری با تقارن درجه ۵.

آلیاژی که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، به دلیل ساختار بلوری و دانسیته کمتر آن، در محیط سولفات سدیم (شکل ۷) مقاومت به خوردگی ضعیفتری نسبت به آلیاژ عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، از خود نشان می دهد. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن به ترتیب

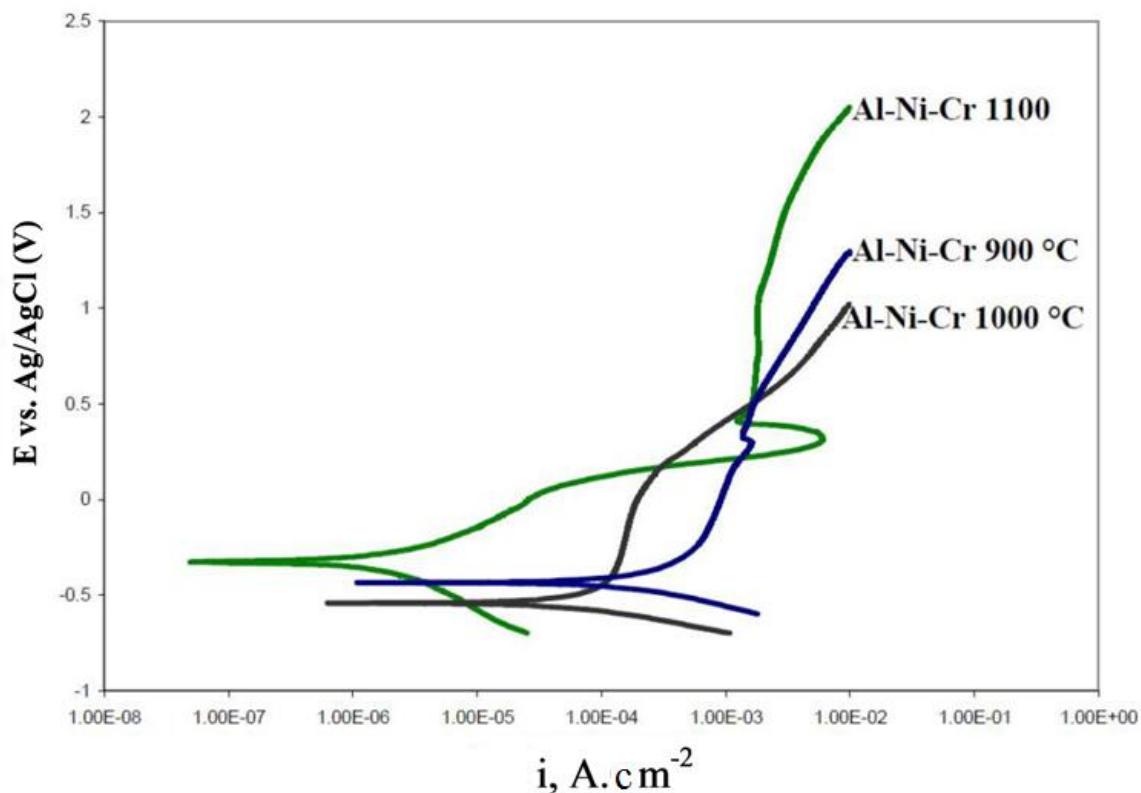
رفتار خوردگی

بمنظور بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم، آزمون خوردگی در محلول سولفات سدیم یک مolar با $pH=2$ جهت بررسی رفتار روئین شدن^۱ و محلول سدیم کلراید $pH=8/5$ با $3/5\%$ ، جهت بررسی نرخ خوردگی این آلیاژ در یک محیط خورنده، انجام گرفت.

محلول سولفات سدیم یک مolar با $pH=2$

رفتار خوردگی پودرهای آلیاژی پس از پرس هیدرواستاتیکی و عملیات حرارتی در محلول سولفات سدیم یک مolar با $pH=2$ بررسی شد. بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط سولفات سدیم که در شکل ۷ مشخص شده است، در سه دمای عملیات حرارتی ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، کمترین نرخ خوردگی و بهترین رفتار پسیواسیون متعلق به آلیاژ است که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است. این امر می تواند ناشی از دو عامل باشد؛ نخستین عامل، ساختار ایجاد شده آلیاژ در این دما می باشد. به این علت که شبه بلورها مقاومت به خوردگی و رفتار پسیواسیون مطلوبی دارند [۲۲ و ۲۳]. عامل دیگر، دانسیته بیشتر این آلیاژ در دمای عملیات حرارتی ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد نسبت به دو آلیاژ دیگر است که مقاومت به خوردگی را بهبود می بخشند. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب $1/27$ میکرو آمپر بر مجذور سانتی متر و $-0/32$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد. بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون، این آلیاژ پس از دانسیته جریان بحرانی $5/41$ میلی آمپر بر مجذور ثانیه، در دانسیته جریان $1/23$ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل $0/45$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو و در نهایت، در دانسیته جریان $2/78$ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل $1/44$ نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره لایه پسیو دچار شکست می شود.

^۱- Passivation



شکل ۷- آزمون پلاریزاسیون آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ عملیات حرارتی شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در محیط سولفات سدیم یک مolar با $\text{pH}=2$

دانسیته کم آن ارزیابی می شود. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب ۱۴۰/۰۰ میکرو آمپر بر مجذور ثانیه و -۰/۴۶ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد. این آلیاژ با آنچه که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، وضعیت بهتری دارد و پتانسیل خوردگی آن به دلیل فازهای تشکیل شده در این دما، مثبت تر می باشد. این آلیاژ در جریان ۰/۶۵ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل -۰/۲۰ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو شده و در جریان ۱/۵۶ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل -۰/۳۶ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره دچار شکست لایه پسیو می شود. در جدول ۵ پارامترهای خوردگی این آلیاژها در محیط سولفات سدیم به اختصار آورده شده است.

۵۶/۹۰ میکرو آمپر بر مجذور ثانیه و -۰/۵۳ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد. این آلیاژ با پسیواسیون تک مرحله ای پس از دانسیته جریان ۰/۱۳ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل -۰/۳۸ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو شده و در دانسیته جریان ۰/۲۱ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل -۰/۰۳ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره، لایه پسیو دچار شکست می شود. این آلیاژ در مقایسه با آلیاژی که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، دانسیته جریان خوردگی بیشتر و پتانسیل خوردگی اکتیویر و در نتیجه، مقاومت به خوردگی کمتری دارد.

بیشترین نرخ خوردگی در این محیط متعلق به آلیاژی است که در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است. دلیل این موضوع ساختاری بلوری این آلیاژ و

جدول ۵- پارامترهای خوردگی آلیاژهای $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ در محیط سولفات سدیم یک مolar با $pH=2$

دماهی عملیات حرارتی (°C)	۱۱۰۰	۱۰۰۰	۹۰۰
دانسیته جریان خوردگی ($\mu A.cm^{-2}$)	۱/۲۷	۵۶/۹۰	۱۴۰/۰۰
پتانسیل خوردگی (V)	-۰/۳۲	-۰/۵۳	-۰/۴۶
دانسیته جریان بحرانی ($mA.cm^{-2}$)	۰/۴۱	-	-
دانسیته جریان پسیو اسیون اولیه ($mA.cm^{-2}$)	۱/۲۳	۰/۱۳	۰/۶۵
پتانسیل پسیو اسیون اولیه (V)	۰/۴۵	-۰/۳۸	-۰/۲۰
دانسیته جریان شکست لایه پسیو ($mA.cm^{-2}$)	۱/۹	۰/۲۱	۱/۵۶
پتانسیل شکست لایه پسیو (V)	۱/۰۷	۰/۰۳	۰/۳۶

پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب $75/20$ میکرو آمپر بر مجدور سانتی متر و $-0/59$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره اندازه گیری شده است. از لحاظ پتانسیل خوردگی این آلیاژ نسبت به آلیاژی که در دمای 1000 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شد، وضعیت بهتری داشته و پتانسیل خوردگی آن مثبت تر است که می توان به ماهیت فازهای موجود در این دما و تفاوت ساختاری با آلیاژی که در دمای 1000 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، نسبت داد. جدول ۶ پارامترهای خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم $pH=2/5$ با $3/5\%$ دمای عملیات حرارتی 900 ، 1000 و 1100 درجه سانتی گراد، آلیاژی که در دمای 1100 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، کمترین دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه، بهترین رفتار خوردگی را از خود نشان داده که به دلیل ساختار شبه بلوری و دانسیته بالاتر این آلیاژ ارزیابی می شود. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب برابر $1/13$ میکرو آمپر بر مجدور سانتی متر و $-0/52$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد.

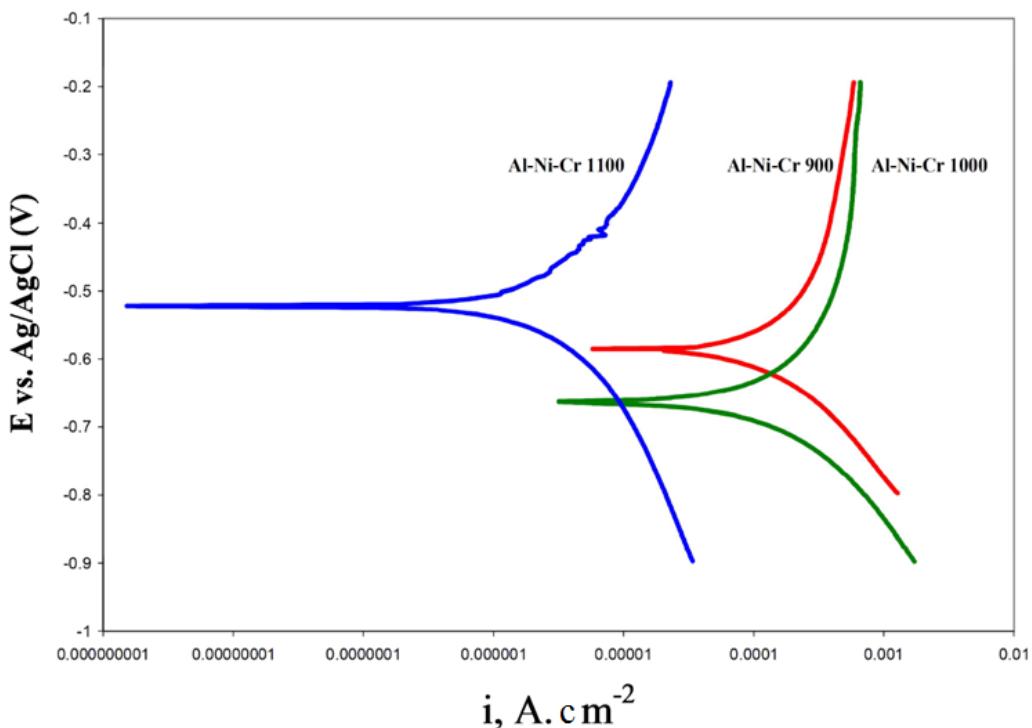
در این مقاله ترکیبات بین فلزی $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ به وسیله آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی بعدی تولید و بررسی ساختار و رفتار خوردگی روی آن ها انجام شد که نتایج به شرح زیر بدست آمد.

(۱) بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس پس از عملیات حرارتی آلیاژهای $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ در دماهای متناظر و کوئنچینگ متعاقب، در دمای 900 درجه سانتی گراد فاز ۲ با ساختار بلوری هگزاگونال، در دمای 1000 درجه سانتی گراد فازهای γ و δ به ترتیب با ساختارهای بلوری رومبودرال و هگزاگونال و در دمای 1100 درجه سانتی گراد فاز شبه بلوری D_3 تشکیل شدند.

نتایج آزمون خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم $2/5\%$ با $pH=2/5$ در شکل (۸) آورده شده است. بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم $2/5\%$ در سه دمای عملیات حرارتی 900 ، 1000 و 1100 درجه سانتی گراد، آلیاژی که در دمای 1100 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، کمترین دانسیته جریان خوردگی و در نتیجه، بهترین رفتار خوردگی را از خود نشان داده که به دلیل ساختار شبه بلوری و دانسیته بالاتر این آلیاژ ارزیابی می شود. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب برابر $1/13$ میکرو آمپر بر مجدور سانتی متر و $-0/52$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد.

آلیاژی که در دمای 1000 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، به دلیل ساختار بلوری و دانسیته کمتر خود، در محیط سدیم کلراید $3/5\%$ (شکل ۸) دانسیته جریان خوردگی بیشتر و پتانسیل خوردگی اکتیوتری نسبت به آلیاژ 1100 درجه سانتی گراد دارد. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن به ترتیب $77/40$ میکرو آمپر بر مجدور سانتی متر و $-0/66$ ولت نسبت به الکترود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد.

آلیاژی که در دمای 900 درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، دارای کمترین دانسیته بوده و بیشترین دانسیته جریان خوردگی را در این محیط به خود اختصاص داده است. دانسیته جریان خوردگی و



شکل ۸- آزمون پلاریزاسیون آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ عملیات حرارتی شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با $\text{pH}=8/5$

جدول ۶- پارامترهای خوردگی آلیاژهای $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با $\text{pH}=8/5$

پتانسیل خوردگی (V)	دانسیته جریان خوردگی ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	دمای عملیات حرارتی (°C)
-۰/۵۹	۷۵/۲۰	۹۰۰
-۰/۶۶	۷۷/۴۰	۱۰۰۰
-۰/۵۲	۱/۱۳	۱۱۰۰

۴) بر اساس آزمون پلاریزاسیون آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ در محیط سولفات سدیم یک مولار با $\text{pH}=2$ ، مشخص شد که کمترین نرخ خوردگی و تمایل به خوردگی و بهترین رفتار پسیواسیون متعلق به آلیاژ نانو شبکه بلوری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد می باشد.

۵) بر اساس آزمون پلاریزاسیون آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با $\text{pH}=8/5$ ، کمترین نرخ خوردگی و تمایل به خوردگی را آلیاژ نانو شبکه بلوری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد از خود نشان داد.

۲) اندازه بلور فاز شبکه بلوری D_3 در آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به وسیله رابطه شر و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بررسی گردید و مشخص شد که این آلیاژ در این دما در مقیاس نانو می باشد.

۳) بر اساس آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی، شبکه بلور ۱۰ وجهی تشکیل شده در آلیاژ $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$ با تقارن ۵ درجه مشاهده شد.

References

- 1- D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J.W. Cahn., "Metallic Phase with Long Range Orientational Order and No Translation Symmetry", *Physical Review*, Vol. 53, 1951-1954, 1984.
- 2- D. Rouxel and P. Pigeat, "Surface Oxidation and Thin Film Preparation of AlCuFe Quasicrystals", *Progress in Surface Science*, Vol. 81, pp. 488-514, 2006.
- 3- S. Ranganathan, K. Chattopadhyay, A. Singh and K.F. Kelton, "Decagonal Quasicrystals", *Progress in Materials Science*, Vol. 41, pp. 195-240, 1997.
- 4- Y.H. Qi, Z.P. Zhang, Z.K. Hei and C. Dong, "The Microstructure Analysis of Al-Cu-Cr Phases in Al₆₅Cu₂₀Cr₁₅ Quasicrystalline Particles /Al base Composites", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 285, pp. 221-228, 1999.
- 5- S.M. Lee, J.H. Jung, E. Fleury, W.T. Kim and D.H. Kim, "Metal Matrix Composites Reinforced by Gas-atomised Al-Cu-Fe Powders", *Materials Science and Engineering*, Vol. 294-296, pp. 99-103, 2000.
- 6- C. Zhenhua, Q. Chongliang, W. Yun, J. Xiangyang and Z. Duosan, "Preparation and Study of Al-Cr, Al-Cr-Mn Quasicrystalline Powders", *Journal of Materials Science*, Vol. 26, pp. 6496-6500, 1991.
- 7- B. Grushko and D. Holland-Moritz, "Decagonal Quasicrystals in Al-Co, Al-Ni and in their Ternary Alloys", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 226-228, pp. 999-1003, 1997.
- 8- M. Ohtsuki, N. Koshikawa, S. Yoda, R. Tamura, K. Edagawa and S. Takeuchi, "Icosahedral Quasicrystal in the Al-Rh-Si Ternary System", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, pp. 42-44, 2002.
- 9- C.C. Koch and J.D. Whittenberge, "Review Mechanical Milling/Alloying of Intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 4, pp. 339-355, 1996.
- 10- F. Talatori, M.J. Hadiyan Fard, R. Amini and M. Alizadeh, "Characterization and Dielectric Properties of Nanocrystalline NiO-based Electroceramics Prepared by Mechanical Alloying", *Journal of New Materials*, Vol. 4, pp. 41-54, 2013.
- 11- A.P. Tsai, A. Inoue and T. Masumoto, "New Decagonal Al-Ni-Fe and Al-Ni-Co Alloys Prepared by Liquid Quenching", *Materials Transactions, JIM*, Vol. 30, pp. 150-154, 1989.
- 12- W.L. Zhou, X.Z. Li, and K.H. Kuo, "A New Hexagonal Metastable Phase Coexisting with the Decagonal Quasicrystal in Al-Cr-Ni and Al-Mn-Ni Alloys", *Scripta Metallurgica*, Vol. 23, pp. 1571-1574, 1989.
- 13- A. Inoue, H.M. Kimura, K. Sasamori and T. Masumoto, "High Mechanical Strength of Al-(V, Cr, Mn)-(Fe, Co, Ni) Quasicrystalline Alloys Prepared by Rapid Solidification", *Materials Transactions, The Japan Institute of Metals and Materials*, Vol. 37, pp. 1287-1292, 1996.
- 14- F. Weitzer, W. Xiong, N. Krendelsberger, S. Liu, Y. Du and J.C. Schuster, "Reaction Scheme and Liquidus Surface in the Al-Rich Section of the Al-Cr-Ni System", *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol. 39A, pp. 2363-2369, 2008.
- 15- B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, S. Mi and M. Surowiec, "Al-rich region of the Al-Ni-Cr alloy system below 900 °C", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485, pp. 132-138, 2009.
- 16- B. Grushko, W. Kowalski, D. Pavlyuchkov, B. Przepiorzynski and M. Surowiec, "A Contribution to the Al-Ni-Cr Phase Diagram", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 460, pp. 299-304, 2008.
- 17- E. Rosell-Laclau, M. Durand-Charre and M. Audier, "Liquid-solid Equilibria in the Aluminium-rich Corner of the Al-Cr-Ni System", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 233, pp. 246-263, 1996.
- 18- D.W. Deng and K.H. Kuo, "Crystal Structure of the b.c.o. Al (Cr, Ni) Decagonal Approximant", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 342, pp. 101-104, 2002.
- 19- V. Drits, J. Srodon and D.D. Eberl, "XRD Measurement of Mean Crystallite Thickness of Illite and Illite/Smectite: Reappraisal of the Kubler Index and the Scherrer Equation", *Clays and Clay minerals*, Vol. 45, pp. 461-475, 1997.
- 20- R.K. Mandal and S. Lele, "Periodic pentagonal and decagonal quasicrystals", *Physical review letters*, Vol. 62(23), pp. 2695, 1989.
- 21- M. Audier and P. Guyot., "Al₄Mn quasicrystal atomic structure, diffraction data

and Penrose tiling", Philosophical Magazine B, Vol. 53(1), pp. L43-L51, 1986.
22- E. Ura-Binczyk, N. Homazava, A. Ulrich, R. Hauert, M. Lewandowska, K.J. Kurzydlowski and P. Schmutz, "Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr Complex Metallic Alloys in 1 M H₂SO₄ and 1 M NaOH

Solutions", Corrosion Science, Vol. 53, pp. 1825-1837, 2011.

23- A. Rudiger, U. Koster, "Corrosion of Al-Cu-Fe Quasicrystals and Related Crystalline Phases", Journal of Non-Crystalline Solids, Vol. 250-252, pp. 898-902, 1999.

Archive of SID