

اثر فاز سرامیکی نیتريد آلومینیوم بر رفتار خوردگی کامپوزیت زمینه آلومینیومی تهیه شده به روش متالورژی پودر

احسان صائب نوری^۱، حمید عبدلی^۲، محسن قنبری حقیقی^۳، سید خطیب‌الاسلام صدرنژاد^۴، تقی شهبابی فراهانی^۱
ehsan_2350@yahoo.com

^۱دانشگاه تربیت مدرس، پژوهشگاه مواد و انرژی

چکیده:

در این پژوهش رفتار خوردگی کامپوزیت Al/AIN در یک محلول خنثی و اثر درصد وزنی فاز سرامیکی بوسیله پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و نیز مطالعه سطح خورده شده به کمک SEM مورد بررسی قرار گرفت. پودر نانو ساختار کامپوزیتی Al/AIN با درصدهای وزنی مختلف (۰، ۲، ۵/۵ و ۱۰ درصد وزنی) به روش آسیاب مکانیکی پس از ۲۵ ساعت آسیاب و رسیدن به مرحله پایدار به دست آمد. محصول آسیاب پرس سرد و سپس در اتمسفر نیتروژن زینتر شد. نتایج حاصل از تست‌های الکتروشیمیایی و رسم منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد که با افزایش درصد وزنی فاز سرامیکی نیتريد آلومینیوم در محلول حاوی ۰/۵ مولار از نمک طعام، سرعت خوردگی کم شد اما پتانسیل شکست در ۵ درصد وزنی حداکثر میزان خود را داشت.

کلیدواژه:

خوردگی، کامپوزیت زمینه آلومینیومی، نیتريد آلومینیوم.

۱- مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه آلومینیومی کاربردهای بسیاری در صنایع حمل و نقل، نظامی و هوا-فضا پیدا کرده‌اند. دلیل کاربرد روزافزون این گروه از مواد، خواص قابل توجه آنهاست [۱، ۲]. در مقایسه با تحقیقات گسترده‌ای که در زمینه خواص مکانیکی و فیزیکی این مواد صورت گرفته، مطالعات کمتری بر روی خواص خوردگی آنها انجام شده است [۳]. یکی از مهم‌ترین موانع در هنگام استفاده از کامپوزیت‌های پایه آلومینیومی، اثر تقویت کننده روی مقاومت به خوردگی است. افزودن یک فاز تقویت کننده، می‌تواند فرکانس ناپیوستگی را در فیلم افزایش دهد و به موجب آن مکان‌هایی که خوردگی می‌تواند در آنها آغاز شود را بیشتر کرده و کامپوزیت را در معرض حملات جدی قرار دهد [۴-۶]. برخی محققان پیشنهاد کرده‌اند که ورود فاز تقویت کننده منجر به حملات ترجیحی در فصل مشترک زمینه آلومینیومی/تقویت کننده می‌گردد. برخی نیز بر این عقیده‌اند که خوردگی گالوانیک با ورود فاز تقویت کننده غیرهادی محدود می‌شود [۷، ۸]. لذا توجه پذیر است اگر گفته شود وقوع خوردگی گالوانیک تحت تاثیر طبیعت تقویت کننده و واکنش فصل مشترک است [۹، ۱۰]. AIN ماده‌ای با خواص فیزیکی بسیار عالی نظیر هدایت حرارتی بالا ($320 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)، ضریب انبساط حرارتی پایین ($4/3 \times 10^{-6} / \text{K}$) که نزدیک به سیلیسیم ($3/2 \times 10^{-6} / \text{K}$) است مقاومت الکتریکی بالا ($> 4 \times 10^8 \Omega/\text{cm}$)، ثابت دی الکتریک پایین (۸/۸ در ۱ MHz)، پایداری حرارتی بالا ($> 2750^\circ\text{C}$) و چگالی پایین ($3/26 \text{ g/cm}^3$)، و همچنین خواص مکانیکی مناسبی همچون مقاومت سایشی بالا و سختی قابل قبول است. این ماده نسبت به برخی فلزات نظیر آلومینیوم از نظر شیمیایی بی‌اثر است. این ویژگی سبب شده تا از آن در صنایع مرتبط با آلومینیوم مذاب نظیر ریخته‌گری و ساخت اجزایی که لازم است دارای رفتار مقاوم به خوردگی بالا باشند استفاده گردد، که از آن جمله می‌توان به غلاف‌های حفاظت از المان‌های حرارتی و ترموکوپل، لوله‌های دمش گاز به

مذاب، مسیرهای انتقال مذاب در ریخته‌گری فشار پایین، پاتیل و نازل تزریق مذاب در ریخته‌گری تحت فشار بالا اشاره کرد [۱۱-۱۴]. هدف از پژوهش حاضر، مطالعه رفتار خوردگی کامپوزیت Al/AlN در محلول خنثی است. همزمان، اثر کسر وزنی ذرات تقویت کننده سرامیکی به وسیله پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و تغییرات پتانسیل با زمان مورد مطالعه قرار گرفت.

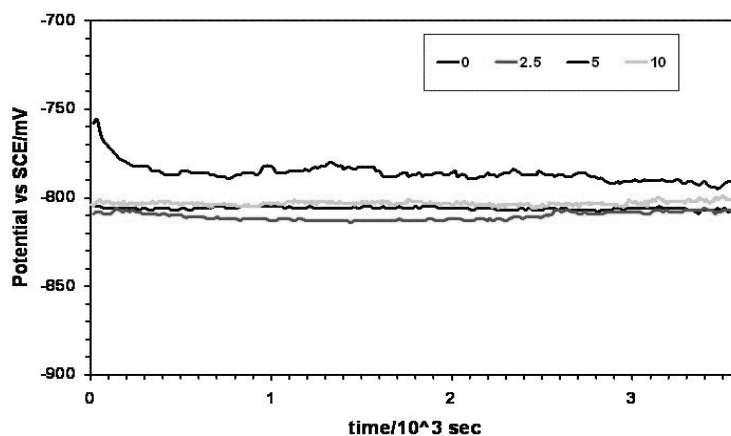
۲- فعالیت‌های تجربی

پودرهای کامپوزیتی Al-AlN با مقادیر AlN صفر، ۲/۵، ۵ و ۱۰ درصد در آسیاب پراثرژی تحت اتمسفر آرگون خالص، به مدت ۲۵ ساعت آسیاب شدند. پودرهای آسیاب شده در دمای ۴۰۰°C برای ۳۰ دقیقه تحت اتمسفر هیدروژن گاززدایی شدند. پس از فشرده‌سازی پودرها در یک قالب فولادی، عملیات زینترینگ در دمای ۶۵۰°C به مدت ۶۰ دقیقه تحت اتمسفر نیتروژن با نرخ گرمایش ۲۰ °C.min⁻¹ انجام پذیرفت. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به وسیله دستگاه مدل Siemens X-ray diffractometer 30Kv, 25mA توسط پرتوافکنی Cu K α انجام شد. تست‌های الکتروشیمیایی در محلول 0.05 mol/L Na₂SO₄ + 0.5 mol/L NaCl با استفاده از یک سلول سه الکتروده کلاسیک با الکتروده مقابل از جنس پلاتین، و الکتروده کاتود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروده مرجع و نمونه‌ها با سطح در معرض ۰/۲۰ cm² به عنوان الکتروده کاری انجام شد. در حین آزمون‌ها، پتانسیواستات EG&G مدل ۲۷۳ با نرخ اسکن ثابت ۱ mV/s انجام شد. آزمایشات پلاریزاسیون پس از غوطه‌ورسازی نمونه در محلول برای ۲ ساعت تحت شرایط مدار باز انجام گرفت. نمونه‌ها از ۲۵۰ mV تا ۱۶۰۰ mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) پلاریزه شده و سپس سطوح خورده شده بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Cambridge S360 بررسی شدند.

۳- نتایج و بحث

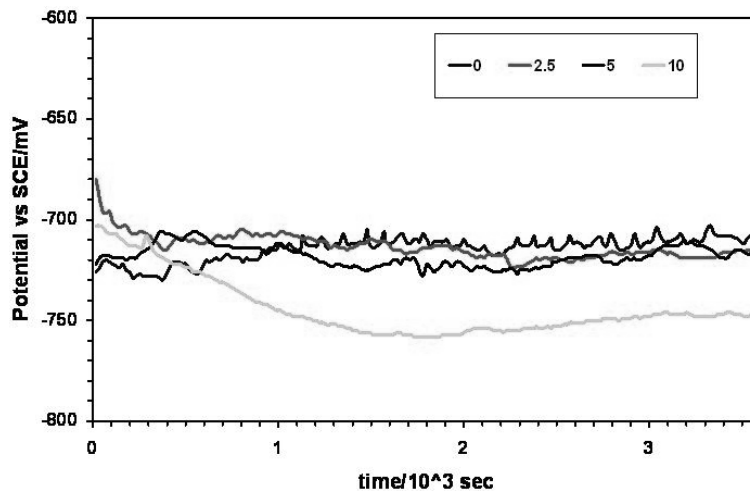
۳-۱- پتانسیل مدار باز

شکل ۱ پتانسیل مدار باز کامپوزیت Al-AlN را با درصدهای مختلف وزنی از فاز تقویت کننده در محلول 0.05 mol/L Na₂SO₄ + 0.5 mol/L NaCl به صورت تابعی از زمان نشان می‌دهد.



شکل ۱- پتانسیل مدار باز کامپوزیت Al-AlN با درصدهای مختلف وزنی از فاز تقویت کننده در محلول 0.05 mol/L Na₂SO₄ + 0.5 mol/L NaCl به صورت تابعی از زمان

ملاحظه می‌شود که E_{corr} نمونه با ۵ درصد وزنی نیتريد آلومینیوم در پتانسیل‌های مثبت تر (۵۰ میلی ولت) از نمونه‌های دیگر رخ می‌دهد که حاکی از قدرت بیشتر تشکیل فیلم محافظ اکسیدی روی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌هاست [۱۵] و نیز برای این نمونه با گذشت زمان نگهداری، پتانسیل مدار باز اندکی در جهت منفی حرکت داشته است و به سایر نمونه‌ها نزدیکتر شده است. این مساله نشان می‌دهد که لایه اکسیدی تشکیل یافته روی آن تا حدی حفاظت خوب خود را از دست می‌دهد [۱۵]. شکل ۲ پتانسیل مدار باز نمونه‌های مشابه در $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ را بر حسب زمان نشان می‌دهد. این محلول نسبت به محلول قبلی حاوی مقادیر بیشتری از نمک طعام و در نتیجه غلظت بالاتری از یون‌های کلر است. یون‌های کلر در حفره زایی و خوردگی آلیاژهای آلومینیوم نقش به‌سزایی ایفا می‌کنند. در شکل ۲ در مقایسه با شکل ۱، نمونه دارای ۱۰ درصد تقویت کننده رفتاری متفاوت نشان می‌دهد. پس از یک ساعت، اگر چه پتانسیل‌های سایر نمونه‌ها به یکدیگر نزدیک می‌شوند، این نمونه دارای پتانسیل ۳۰ تا ۴۰ میلی ولت کمتر از نمونه‌های دیگر است. این نشان می‌دهد که غلظت یون‌های Cl^- دارای اثر قوی روی قدرت حفاظت فیلم اکسیدی دارد [۱۶] و علاوه بر تاثیر گذاری بر رفتار منحنی، پتانسیل تعادلی را تا حدود -750 میلی ولت کاهش می‌دهد.

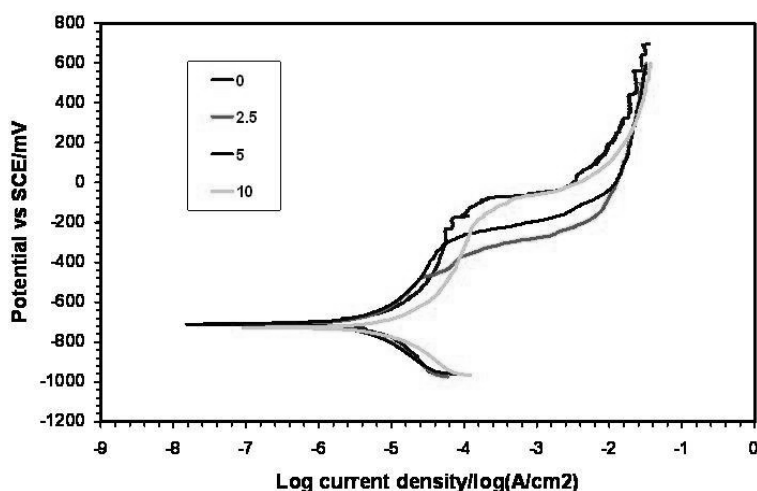


شکل ۲- پتانسیل مدار باز کامپوزیت Al-AIN را با درصد‌های مختلف وزنی از فاز تقویت کننده در محلول $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ به صورت تابعی از زمان

۳-۲- اندازه گیری‌های پتانسیو دینامیک

حساسیت آلومینیوم و آلیاژهای آن (و سایر فلزات فعال نظیر فولاد زنگ نزن) به خوردگی حفره‌ای در محیط‌های کلریدی، به طور معمول با ارزیابی E_{pit} اندازه گیری می‌شود که در پتانسیل‌های بالاتر از آن حفره دار شدن رخ می‌دهد [۱۷]. E_{pit} به میزان یون کلرید محیط بستگی داشته و معمولاً با غلظت یون کلرید رابطه‌ای نیمه لگاریتمی دارد [۶]. E_{pit} همچنین به ترکیب شیمیایی و عملیات حرارتی آلیاژ، حضور سایر مواد به غیر از یون کلرید در محلول (به ویژه یون‌های فلزی) و درجه حرارت نیز بستگی دارد (هر چند دیده شده که دما در محدوده ۰ تا ۳۰ درجه سانتی گراد قابل اغماض است) [۶]. به علاوه، اختلافاتی در میزان E_{pit} بسته به روش الکتروشیمیایی استفاده شده برای ارزیابی (که می‌تواند ریشه در کنترل پتانسیل، کنترل جریان و یا اندازه گیری‌های مدار باز داشته باشد) و پارامترهای وابسته (نظیر سرعت اسکن در تست‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک) می‌تواند ایجاد شود [۱۸]. شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیو دینامیک منحنی‌های

کامپوزیت و آلومینیوم خالص در $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$ را نمایش می‌دهد. نتایج اندازه‌گیری‌های تافل برای نمونه‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است. واضح است که E_{corr} این کامپوزیت‌ها با هم چندان اختلافی ندارند. اگرچه نمونه حاوی ۱۰ درصد نیتريد آلومینیوم مجدداً منفی‌ترین پتانسیل را دارد اما به سایر نمونه‌ها نزدیکتر شده است. این امر می‌تواند به واسطهٔ پلاریزاسیون کاتدی پیش از رسیدن به پتانسیل خوردگی باشد.



شکل ۳- منحنی‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک منحنی‌های کامپوزیت و آلومینیوم خالص در $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.05 \text{ mol/L NaCl}$

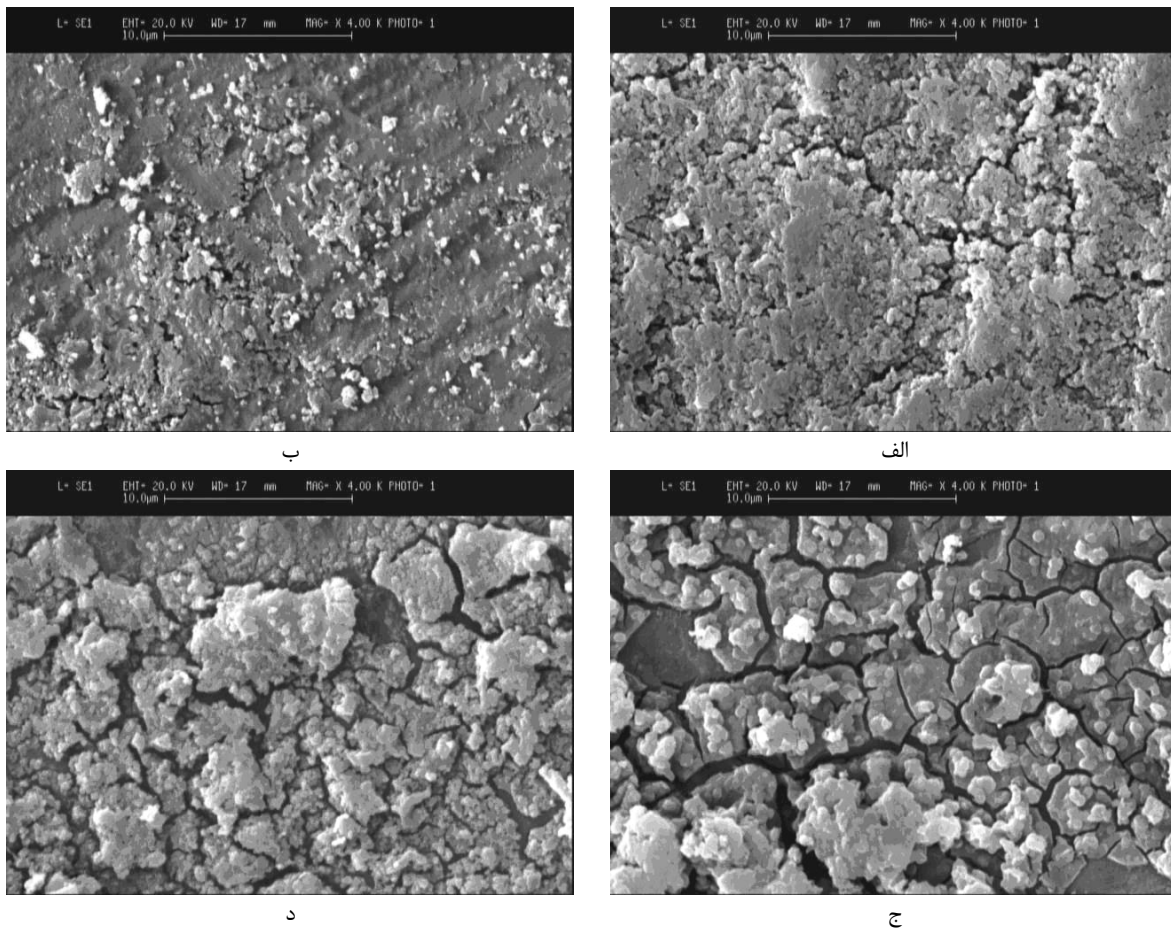
دانشیه‌های جریان خوردگی نمونه‌های دارای ۲/۵ و ۵ درصد، کوچکتر از این مقدار برای نمونه‌های حاوی ۰ و ۱۰ درصد تقویت کننده است. به علاوه، نمونه حاوی ۱۰ درصد تقویت کننده، دانشیهٔ جریان خوردگی بیشتری ($1/76 \mu\text{A cm}^{-2}$) نسبت به ۲/۵ درصد ($0/95 \mu\text{A cm}^{-2}$) و ۵ درصد ($0/84 \mu\text{A cm}^{-2}$) نشان می‌دهد. با توجه به نتایج پلاریزاسیون تافل، مقادیر شیب‌های کاتدی و آندی با افزایش تقویت کننده کاهش می‌یابد. لذا ثابت Steam-Gray با افزایش تقویت کننده کاهش یافته است. کاهش شیب کاتدی می‌تواند به سبب وسعت منطقهٔ خوردگی نمونه به واسطهٔ خورگی شدید باشد، حال آنکه کاهش شیب آندی می‌تواند به علت اثر لایهٔ محافظ جزئی باشد که افزایش شیب را هم تعیین می‌کند [۱۹].

جدول ۱- پارامترهای خوردگی استخراج شده از شکل ۳

کسر وزنی ذرات مقاوم ساز	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A/cm}^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	B (mV/decade)
0	-705	-231	1.39	0.30	0.35	0.071
2.5	-713	-454	0.95	0.33	0.27	0.064
5	-709	-300	0.84	0.30	0.26	0.060
10	-728	-161	1.65	0.20	0.23	0.046

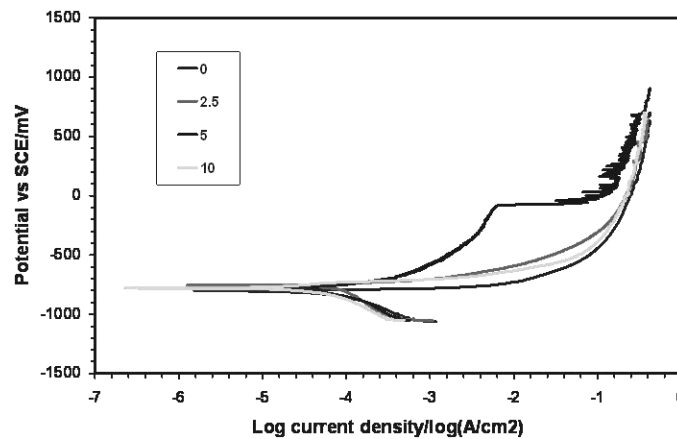
در شکل ۳ دیده می‌شود که E_{pit} با کاهش میزان تقویت کننده کم شده است. پتانسیل شکست (E_{br}) یا پتانسیل حفره دار شدن (E_{pit}) بیان کنندهٔ پتانسیلی است که بالای آن یک فیلم غیر فعال از پیش بوجود آمده، می‌شکند و حفره‌هایی بر روی سطح آزاد نمونه تشکیل می‌شوند. با اضافه شدن فاز ثانویه به یک فلز یا آلیاژ، سل میکروگالوانیک تشکیل و شکست در پتانسیل‌های منفی‌تر رخ می‌دهد. اما، در اینجا، افزودن ذرات تقویت کننده در اولین مرحله، پتانسیل شکست را بطور ناگهانی از -231 میلی ولت برای آلومینیوم تقویت نشده به -454 میلی ولت برای نمونه حاوی ۲/۵ درصد زیاد می‌کند، اما با افزایش

میزان ذرات تقویت کننده، پتانسیل شکست کاهش می‌یابد. این می‌تواند به علت رسانایی الکتریکی نیتريد آلومینیوم است. شکل ۴ تصاویر SEM نمونه را پس از تست‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان می‌دهد. پس از تست‌های پلاریزاسیون، خوردگی حفره‌ای موضعی روی سطح نمونه‌ها دیده شد. حفرات کوچک روی نمونه در این محلول دیده شد. نمونه‌های تست شده در محلول 0.05 M NaCl ترک‌های منظمی را به طور پخش شده در سراسر سطح نشان داده و محصولات خوردگی سطح را پوشانده‌اند. شکل ۴c ترک موجود در لایه غیر فعال (ترک خوردگی در طی خشک شدن) را نشان می‌دهد که تسهیل کننده رسیدن یون‌های مهاجم و بالارفتن سرعت خوردگی است. محصولات خوردگی سفید رنگ در تصویر تهیه شده با الکترون برگشتی مشاهده می‌شود.



شکل ۴- تصاویر SEM نمونه پس از تست پلاریزاسیون پتانسیودینامیک (a) ۰، (b) ۲/۵(c) ۵ و (d) ۱۰ درصد وزنی مقاوم ساز

شکل ۵ منحنی‌های پلاریزاسیون کامپوزیت را در $0.05 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ mol/L NaCl}$ و جدول ۲ پارامترهای خوردگی نمونه‌های استخراج شده از شکل ۵ را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی (i_{corr}) با افزایش تقویت کننده کم شد. برای نمونه ۵ درصد، با افزایش ولتاژ اضافی، جریان با یک شیب کم خطی زیاد شده و نهایتاً در شکست و افت مقاومت به خوردگی به اوج رسید. در مقابل پتانسیل شکست بالا و تغییر شدید شیب این نمونه، در سایر نمونه‌ها یک تغییر کم در دانسیته جریان با افزایش پتانسیل مشاهده شد که ناشی از نقاط ضعیف روی سطح بود.



شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون کامپوزیت در 0.05 mol/L Na₂SO₄ + 0.5 mol/L NaCl

در مقایسه با منحنی پلاریزاسیون در محلول‌های حاوی کلرید کمتر (شکل ۲)، E_{corr} نمونه‌ها به سمت جهت منفی شیفت پیدا کرد. شیب‌های آندی (β_a) تمام کامپوزیت‌ها بطور قابل ملاحظه‌ای زیاد شدند و بخش کاتدی شیبها زیاد شدند. دانسیته‌های جریان خوردگی (i_{corr})، محاسبه شده از منحنی‌های پلاریزاسیون، در محلول‌های حاوی کلرید بالا بیشتر است.

جدول ۲- پارامترهای خوردگی استخراج شده از شکل ۵

کسر وزنی ذرات مقاوم ساز	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decade)	β_c (mV/decade)	B (mV/decade)
0	-808	-729	16.60	0.01	0.29	0.006
2.5	-759	-592	15.83	0.03	0.47	0.014
5	-783	-77	15.04	0.15	0.34	0.045
10	-779	-633	11.12	0.16	0.36	0.049

۴- نتیجه گیری

در این مقاله رفتار خوردگی کامپوزیت زمینه‌آلومینیومی تقویت شده با درصد‌های مختلف فاز نیتريد آلومینیوم بررسی شد. دیده شد که E_{corr} نمونه با ۵ درصد نیتريد آلومینیوم در پتانسیل‌های مثبت بالاتر (۰ میلی ولت) از نمونه‌های دیگر رخ می‌دهد که حاکی از قدرت بیشتر تشکیل فیلم محافظ اکسیدی روی این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها بود. سرعت خوردگی در محلول حاوی ۰/۵ مولار از نمک طعام با افزایش درصد وزنی فاز تقویت کننده کم شد اما پتانسیل شکست در ۵ درصد وزنی حداکثر میزان خود را داشت.

مراجع

1. H. Abdoli, E. Salahi, H. Farnoush, K. Pourazrang, Journal of Alloys and Compounds 461 (2008) 166-172.
2. M. E. Smagorinski, P. G. Tsantrizos, S. Grenier, A. Cavasin, T. Brzezinski, G. Kim, Materials Science and Engineering A 244 (1998) 86-90.
3. K. Lucas, H. Clarke, Corrosion of aluminum-based metal matrix composites, Research Studies Press LTD, 1993.
4. A. J. Griffiths, A. Turnbull, Corrosion Science 36 (1994) 23-35.
5. A. K. Mishra, R. Balasubramaniam, S. Tiwari, Anti-Corrosion Methods and Materials 54 (2007) 37-46.
6. A. J. Trowsdale, B. Noble, S. J. Harris, I. S. R. Gibbins, G. E. Thompson, G. C. Wood, Corrosion Science 38 (1996) 177-191.
7. M. M. Buarzaiga, S. J. Thorpe, Corrosion 50 (1994) 176-185.

8. P. P. Trzaskoma, Corrosion 46 (1990) 402-409.
9. Y. Cheng, W. Cai, H. T. Li, Y. F. Zheng, L. C. Zhao, Surface and Coatings Technology 186 (2004) 346-352.
10. D. Yang, C. Liu, X. Liu, M. Qi, G. Lin, Current Applied Physics 5 (2005) 417-421.
11. D. K. Gaskill, L. B. Rowland, K. Doverspike, EMIS Datarev. Series 11 (1994) 101-116.
12. G. A. Slack, Journal of Physics and Chemistry of Solids 34 (1973) 321-335.
13. S. Strite, H. Morkoc, Journal of Vacuum Science and Technology 10 (1992) 1237-1266.
۱۴. ح. عبدلی، ح. فرنوش، س. خ. ا. صدرنژاد، همایش ملی دیرگداز (۱۳۸۸).
15. H. J. Greene, F. Mansfeld, Corrosion (Houston) 53 (1997) 920-927.
16. D. G. Kolman, D. P. Butt, Journal of the Electrochemical Society 144 (1997) 3785-3791.
17. Z. Feng, C. Lin, J. Lin, J. Luo, Journal of Materials Science 33 (1998) 5637-5642.
18. Z. Szklarska-Smialowska, Pitting Corrosion of Metals NACE, Houston, TX, 1986.
19. F. Zucchi, G. Trabanelli, V. Grassi, A. Frignani, Corrosion 60 (2004) 362-368.