

## بررسی اثر دمای عملیات حرارتی بر ساختار و رفتار خوردگی آلیاژ نانوشبه بلور $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$ تولید شده به روش آلیاژسازی مکانیکی

میثم امینی<sup>۱\*</sup>، رسول امینی<sup>۲</sup>، محمد مهدی سروگلوی حقیقی فرد<sup>۱</sup>، مرتضی علیزاده<sup>۱</sup>، محمد علی زارع<sup>۳</sup> و زهرا نعمتی<sup>۱</sup>

### چکیده

در این مقاله، ترکیبات نانو شبه بلوری آلومینیوم-نیکل-کروم به وسیله آسیا کاری مکانیکی پس از عملیات حرارتی و کوئنچینگ متعاقب، با موفقیت ساخته شدند. اثر دمای عملیات حرارتی بر تشکیل فازهای بلوری و شبه بلوری به وسیله پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ تونلی روبشی مطالعه شد. اندازه بلور فاز شبه بلوری به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری در بزرگنمایی بالا بررسی شد. افزون بر این، رفتار خوردگی ترکیبات تولید شده، به وسیله آزمون پلاریزاسیون با استفاده از پتانسیواستات 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 متاثر 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  $\gamma_2$  (با ساختار هگزاگونال)، دو فاز دوتایی  $\delta$  و  $\gamma_2$  (به ترتیب با ساختارهای رومبوهدرال و هگزاگونال) و فاز شبه بلوری ده وجهی  $D_3$  به ترتیب در دماهای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ 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 خوردگی 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 روبشی، 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- مربی گروه شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

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

## پیشگفتار

ساختار شبه بلوری نخستین بار به وسیله دانیل شخمن<sup>۱</sup> در سال ۱۹۸۲ در آلیاژ آلومینیوم- منگنز مطرح شد [۱]. از آنجایی که شبه بلورها خواص بی نظیری از جمله مقاومت الکتریکی بالا، هدایت حرارتی پایین، ضریب 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 بلورها به عنوان ذرات تقویت کننده در کامپوزیت ها به علت سختی بالای آن ها می باشد [۴]. برای مثال، در کامپوزیت های پایه آلومینیوم استفاده از شبه بلور ها با ۱۰ درصد حجمی به عنوان ذرات تقویت کننده، تنش تسلیم را به گونه قابل توجهی افزایش می دهد [۵].

شبه بلورها به روش های متعددی تولید می شوند که می توان به روش سریع سرد کردن از حالت مذاب به جامد<sup>۲</sup> اشاره کرد. در این روش نرخ سرد شونده گی در تشکیل شبه بلورها بشدت مهم می باشد و می بایست حدود ۱۰<sup>۵</sup> تا ۱۰<sup>۶</sup> کلین بر ثانیه باشد و هر چه نرخ سرد شونده گی کم تر باشد، احتمال تشکیل فازهای بلوری در کنار شبه بلورها بیش تر می شود [۶]. یکی دیگر از روش های تولید شبه بلورها استفاده از کوره های ذوب القایی<sup>۳</sup> و قوس الکتریکی<sup>۴</sup> می باشد. کوره های ذوب القایی بر مبنای میدان های مغناطیسی متغیر کار می کنند بدین معنا که در تمامی انواع این کوره ها یک میدان مغناطیسی قوی متغیر ایجاد می شود و فلزاتی که در داخل این میدان متغیر قرار می گیرند، در آن ها جریان القایی بوجود می آید که این جریان باعث گرم شدن و در نهایت، ذوب شدن فلزات می شود [۷]. در روش قوس الکتریکی از دو یا سه الکتروود استفاده می شود که پس از برقراری جریان الکتریکی بین الکتروود مثبت و منفی در اثر حرارت یک قوس الکتریکی بوجود می آید که باعث ذوب شدن فلز می گردد [۸]. در نهایت، می توان به روش آلیاژ سازی مکانیکی برای تولید شبه بلورها اشاره کرد. آلیاژ سازی مکانیکی یکی از روش های ساخت پودر های فلزی مرکب با ریزساختار

بسیار ریز است. با استفاده از این روش می توان موادی تولید کرد که یکنواختی ساختار آن ها در روش های نظیر ذوب و ریخته گری در عمل، قابل دستیابی نمی باشد. آلیاژ سازی مکانیکی در واقع فرآیند پیچیده ای متشکل از شکست، تغییر شکل، جوش سرد و نفوذ در فواصل کم در بین لایه های پودر است که همگی در یک آسیاب انرژی بالا رخ می دهد. این روش نسبت به سایر روش ها دارای مزایای بسیاری است که از آن جمله می توان به ارتقاء سطح خواص مکانیکی محصول (همچون سختی)، تولید محصول در دمای محیط، عدم نیاز به فرآیند ذوب و ریخته گری، استفاده از تجهیزات ساده و ارزان و حجم بالای ماده تولیدی در حالت جامد اشاره کرد [۹ - ۱۰].

با این که از زمان ابداع شبه بلورها پژوهش های قابل توجهی روی آن ها صورت پذیرفته است، ولی همچنان ابهامات بسیار زیادی در این زمینه وجود دارد. تولید شبه بلور آلومینیوم-نیکل-کروم نخستین بار به وسیله تیسای<sup>۵</sup> و همکارانش در سال ۱۹۸۹ به روش کوانچینگ از حالت مذاب<sup>۶</sup> گزارش شد [۱۱]. در همان سال ژو<sup>۷</sup> و همکارانش به بررسی ریز ساختار شبه بلور آلومینیوم-نیکل-کروم به کمک آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری پرداختند و اثبات کردند که این فاز در کنار یک فاز بلوری، در این آلیاژ وجود دارد [۱۲]. اینوی<sup>۸</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۶ با روش سریع منجمد کردن از حالت مذاب، شبه بلور آلومینیوم-نیکل-کروم را تولید کردند [۱۳]. در نهایت، در سال ۲۰۰۸ ویتزر<sup>۹</sup> و همکارانش توانستند با روش قوس الکتریکی در سیستم آلیاژی آلومینیوم-نیکل-کروم فاز شبه بلوری را تولید کنند [۱۴]. از آنجایی که پژوهش های اندکی در مورد شبه بلورها بویژه آلومینیوم-نیکل-کروم به روش آلیاژ سازی مکانیکی انجام گرفته است، به پژوهش های گسترده ای در این راستا نیاز است. همچنین، در مورد رفتار خوردگی شبه بلورها داده های اندکی وجود داشته و نیاز به پژوهش های بسیاری احساس می شود.

<sup>5</sup> - Tsai

<sup>6</sup> - Liquid Quenching

<sup>7</sup> - Zhou

<sup>8</sup> - Inoue

<sup>9</sup> - Weitzer

<sup>1</sup> - Daniel Shechtman

<sup>2</sup> - Rapid Solidification

<sup>3</sup> - Rapid Solidification

<sup>4</sup> - Arc Melting

نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به وسیله آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی<sup>۱</sup> 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 خوردگی آلیاژهای عملیات حرارتی شده به وسیله دستگاه پتانسیوستات Autolab مدل PGSTAT128N به وسیله الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره<sup>۲</sup> نقره<sup>۲</sup> و الکتروود کمکی پلاتین با سرعت ۰/۰۲۵ ولت بر ثانیه 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 پسیواسیون 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 ده 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  $\gamma_2$ ،  $\delta$  و  $D_3$  تشکیل شدند.

در این مقاله، تشکیل نانو شبه بلورهای ده وجهی در آلیاژ 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. تاثیر دمای عملیات حرارتی بر تشکیل فازهای شبه بلوری، هگزگونال و رومبوهدرال 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 خوردگی 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 آلومینیوم، نیکل و کروم با خلوص ۹۹/۹٪ با ترکیب آلیاژی  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  (درصد اتمی) در محفظه ای از جنس فولاد کروم سخت شده و گلوله های فولاد سخت با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ با سرعت چرخشی ۴۵۰ دور بر دقیقه، تحت اتمسفر آرگون آسیا کاری شدند. به منظور کاهش فرایند جوش سرد در حین آسیا کاری و کنترل شرایط آلیاژ 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 کوآرتز در شرایط خلأ 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 $\alpha$ ) به وسیله دستگاه Bruker D8 Advance به ترتیب در ولتاژ و آمپراژ 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 X'Pert High Score صورت پذیرفت.

<sup>۱</sup> - Scanning Tunneling Microscope (STM)

<sup>۲</sup> - Ag/AgCl

$\text{AlNi}$ ) $\beta$  را گزارش کردند که در شکل ۲ نشان داده شده است.

در نهایت، در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، فازهای  $\gamma_2$  و  $\delta$  پایداری خود را از دست می دهند و فاز شبه بلوری ده وجهی معروف به  $D_3$  [۱۶] تشکیل می شود (شکل ۱-ج). پیک اصلی فاز شبه بلوری در  $2\theta$ ،  $43/88$  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 تأیید می کند. ویتزر و همکارانش نیز در منبع [۱۴] که این فاز را با  $\tau_2$  نشان داده اند در مورد آلیاژ  $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{10}$  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

منظور اندازه گیری اندازه بلور در آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم از رابطه شرر<sup>۷</sup> 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<sup>۸</sup> که تقریباً برابر واحد می باشد،  $\lambda$  طول موج پرتو ایکس،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک<sup>۹</sup> و  $\theta$  زاویه براگ<sup>۱۰</sup> می باشد.

اندازه بلور فازهای  $\gamma_2$  و  $D_3$  آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد با در نظر گرفتن طول موج  $1/542$  انگستروم ( $\text{CuK}\alpha$ ) و همچنین، احتساب پهنای پیک ناشی از خطای دستگاه<sup>۱۱</sup>، به ترتیب برابر  $242/165$ ،  $113/427$  و  $30/752$  نانومتر و اندازه بلور فاز  $\delta$  نیز در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد  $286/718$  نانومتر، محاسبه گردید.

در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد آلیاژ  $\text{Al}_{72}\text{Ni}_{13}\text{Cr}_{15}$  متشکل از فاز سه تایی  $\zeta$  با ساختار هگزاگونال [۱۵] می باشد (شکل ۱-الف). فاز  $\zeta$  که دارای الگوی پراش پرتو ایکس پیچیده ای می باشد، در دماهای پایین تر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد در طیف وسیعی از ترکیب آلومینیوم، 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  $\tau_1$  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  $\phi$  نشان داده شده است که شامل دو ساختار منوکلینیک<sup>۱</sup> و اورتورومبیک<sup>۲</sup> می باشد. در این پژوهش هیچ کدام از این دو ساختار در دماهای بالاتر از ۹۰۰ درجه سانتی گراد دیده نشد. فاز  $\phi$  در این منبع دارای ترکیب آلیاژی  $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{21}\text{Ni}_9$  می باشد. بر اساس نتایج متالوگرافی و آنالیز حرارتی افتراقی<sup>۳</sup> فاز  $\phi$  در دمای ۸۳۵ درجه سانتی گراد دچار ذوب موضعی می شود [۱۵]. هر دو ساختار فاز  $\phi$  و فاز  $\zeta$  در منبع [۱۶] با  $\lambda$  نشان داده شده است که شامل دو ساختار اورتورومبیک و یا تری کلینیک<sup>۴</sup> می باشد. در منبع [۱۸] فاز  $\text{Al}_4(\text{Cr},\text{Ni})$  با ساختار اورتورومبیک با ترکیب  $\text{Al}_{81.3}\text{Ni}_{6.9}\text{Cr}_{11.8}$  به فاز  $\lambda$  در منبع [۱۷] نسبت داده شده است.

با افزایش دما به ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد بر اساس شکل (۱-ب)، فاز  $\zeta$  پایداری خود را از دست می دهد و فاز  $\text{Al}_9\text{Cr}_5$  رومبوهدرال<sup>۵</sup> معروف به  $\gamma_2$  [۱۵]، در کنار فاز دوتایی  $\text{Al}_3\text{Ni}_2$  هگزاگونال معروف به  $\delta$  [۱۵]، تشکیل می شود. در جدول ۲ موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس این دو فاز نشان داده شده است. گروشکو<sup>۶</sup> و همکارانش در منبع [۱۵] در آلیاژ  $\text{Al}_{56}\text{Ni}_{32}\text{Cr}_{12}$  این دو فاز را تولید و الگوی پراش اشعه ایکس فازهای  $\zeta$ ،  $\delta$ ،  $\gamma_2$  و

<sup>1</sup>- Monoclinic

<sup>2</sup>- Orthorhombic

<sup>3</sup>- Differential Thermal Analysis (DTA)

<sup>4</sup>- Triclinic

<sup>5</sup>- Rhombohedral

<sup>6</sup>- Grushko

<sup>7</sup>- Scherrer Equation

<sup>8</sup>- Dimensionless Crystallite Shape Factor

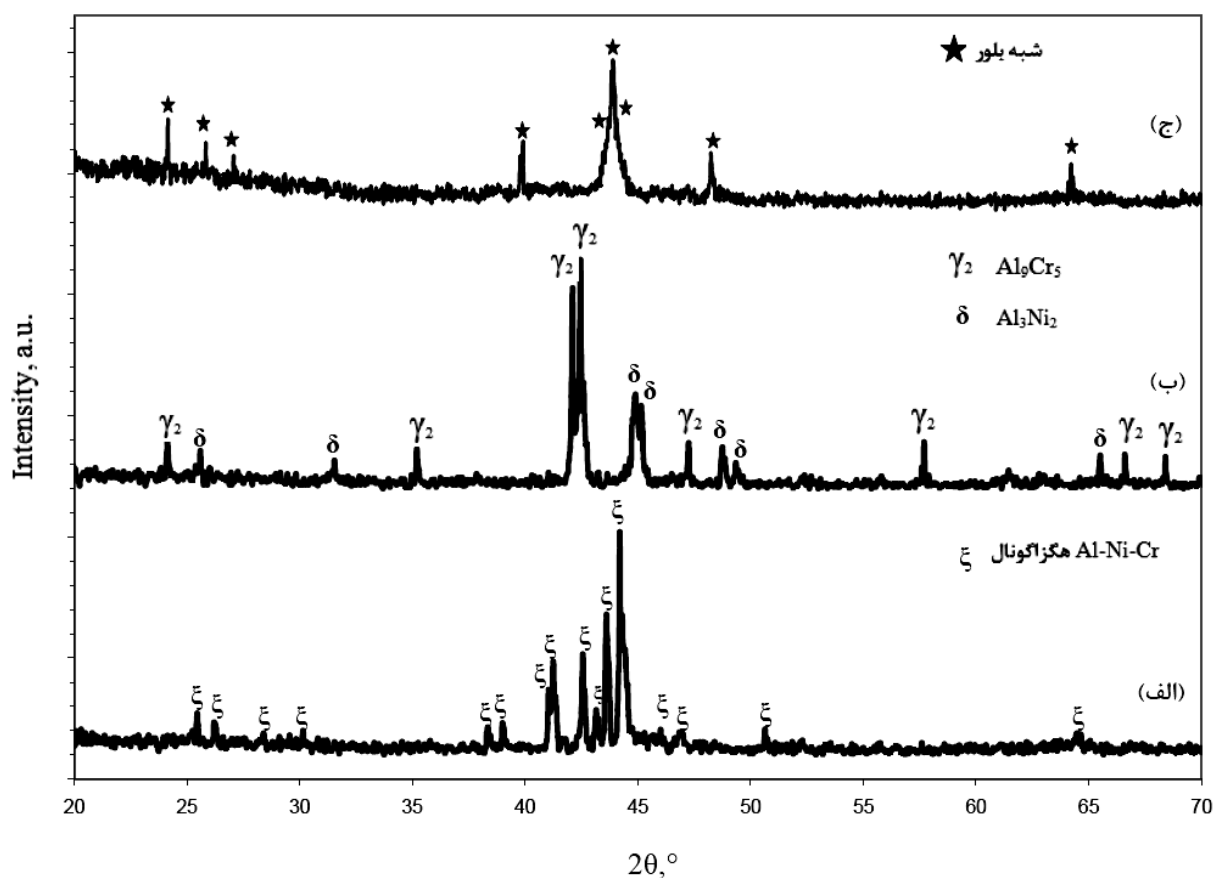
<sup>9</sup>- Full Width at Half Maximum (FWHM)

<sup>10</sup>- Bragg Angle

<sup>11</sup>- Instrumental Broadening

جدول ۱- موقعیت و شدت پیک های پراش پرتو ایکس فاز  $\zeta$  در آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  پس از عملیات حرارتی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

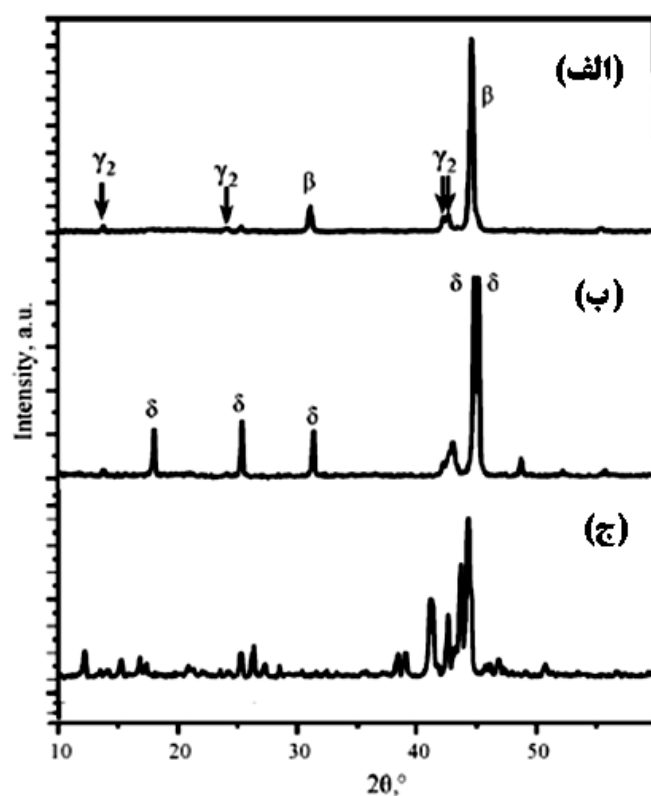
$I_{calc.}$ (cts)	$I_{obs.}$ (cts)	فاز	$2\theta$	$I_{calc.}$ (cts)	$I_{obs.}$ (cts)	فاز	$2\theta$
۵۵	۸۳	$\zeta$	۴۲/۵۲	۲۱	۳۴	$\zeta$	۲۵/۴۴
۳۴	۳۷	$\zeta$	۴۳/۱۳	۲۳	۲۷	$\zeta$	۲۶/۲۱
۱۰۲	۱۱۵	$\zeta$	۴۳/۵۹	۱۳	۱۸	$\zeta$	۲۸/۳۶
۱۰۹	۱۸۴	$\zeta$	۴۴/۱۵	۱۶	۲۰	$\zeta$	۳۰/۱۳
۲۷	۲۱	$\zeta$	۴۵/۹۶	۱۵	۲۳	$\zeta$	۳۸/۲۸
۲۶	۱۸	$\zeta$	۴۶/۸۱	۱۸	۲۶	$\zeta$	۳۸/۹۷
۲۴	۲۱	$\zeta$	۵۰/۶۴	۴۷	۵۴	$\zeta$	۴۱/۰۴
۲۲	۱۸	$\zeta$	۶۴/۴۰	۷۵	۷۷	$\zeta$	۴۱/۲۰



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  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  $\gamma_2$  و  $\delta$  در آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  پس از عملیات حرارتی در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد.

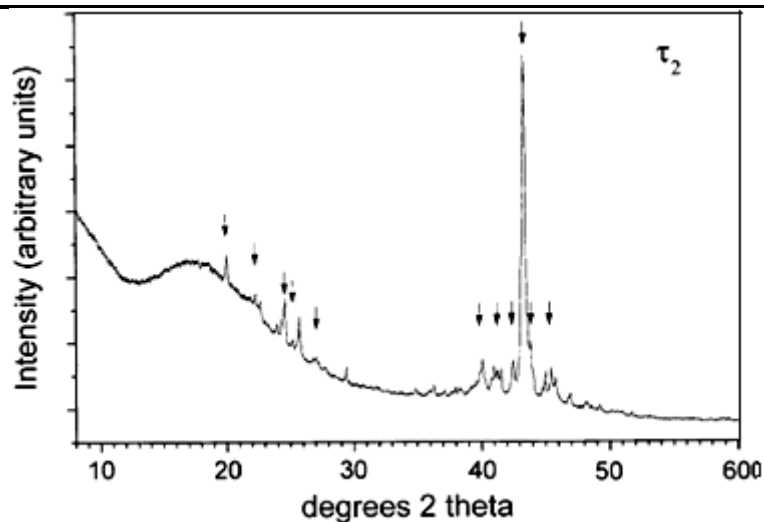
$I_{calc.}$ (cts)	$I_{obs.}$ (cts)	فاز	$2\theta$	$I_{calc.}$ (cts)	$I_{obs.}$ (cts)	فاز	$2\theta$
۱۹	۲۱	$\gamma_2$	۴۷/۲۴	۴۲	۳۸	$\gamma_2$	۲۴/۱۶
۵۱	۳۴	$\delta$	۴۸/۷۴	۵۰	۴۳	$\delta$	۲۵/۴۸
۳۵	۲۵	$\delta$	۴۸/۸۵	۴۷	۴۱	$\delta$	۳۱/۴۲
۱۹	۲۱	$\gamma_2$	۵۷/۶۷	۲۰	۱۹	$\gamma_2$	۳۵/۲۳
۶۱	۵۵	$\delta$	۶۵/۵۰	۲۱۶	۱۹۲	$\gamma_2$	۴۲/۱۰
۶۳	۵۶	$\gamma_2$	۶۶/۶۲	۲۲۸	۲۰۴	$\gamma_2$	۴۲/۴۷
۶۲	۵۵	$\gamma_2$	۶۸/۳۰	۱۳۶	۱۰۲	$\delta$	۴۴/۸۲
				۸۸	۸۹	$\delta$	۴۵/۱۹



شکل ۲- الگوی پراش پرتو ایکس فازهای الف ( $\gamma_2$  و  $\beta$ ، ب)  $\delta$  و ج)  $\zeta$  [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.

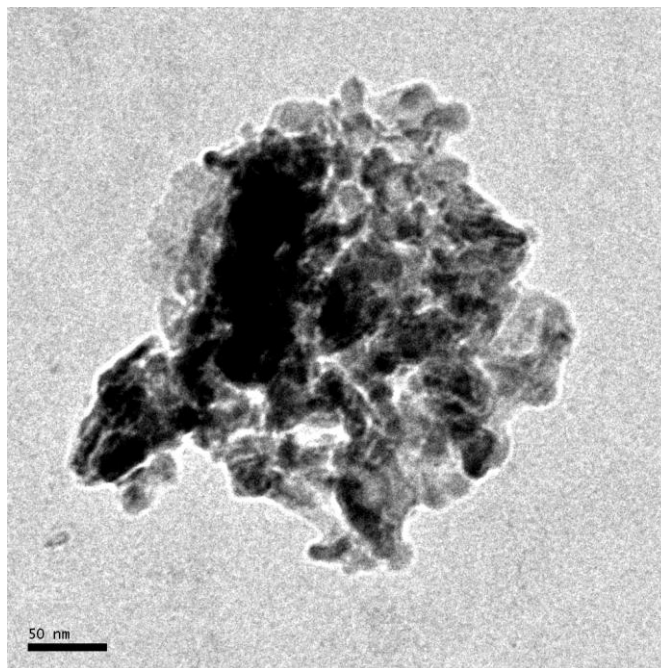
$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	$2\theta$	$I_{\text{calc.}}$ (cts)	$I_{\text{obs.}}$ (cts)	فاز	$2\theta$
۱۵۹	۱۲۲	$D_3$	۴۳/۸۸	۶۵	۴۹	$D_3$	۲۴/۸۴
۵۹	۴۳	$D_3$	۴۴/۷۷	۳۹	۲۹	$D_3$	۲۵/۵۷
۴۶	۴۵	$D_3$	۴۸/۲۴	۳۰	۲۲	$D_3$	۲۶/۰۲
۳۴	۳۴	$D_3$	۶۵/۶۷	۴۲	۳۵	$D_3$	۳۹/۸۸
				۴۰	۳۷	$D_3$	۴۳/۱۵



شکل ۳- الگوی پراش پرتو ایکس فاز شبه بلور  $10^\circ$  وجهی  $\tau_2$  (فاز شبه بلوری) به همراه فاز  $\text{Al}_3\text{Ni}$  در ترکیب آلیاژی  $\text{Al}_{80}\text{Cr}_{10}\text{Ni}_{10}$  پس از عملیات حرارتی در دمای  $750^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد [۱۴].

جدول ۴- اندازه بلور فازهای  $\zeta$ ،  $\delta$ ،  $\gamma_2$  و  $D_3$  در سه دمای  $900^\circ\text{C}$ ،  $1000^\circ\text{C}$  و  $1100^\circ\text{C}$  درجه سانتی گراد.

اندازه بلور (نانومتر)	فاز	دما
۲۴۲/۱۶۵	$\zeta$	۹۰۰
۱۱۳/۴۲۷	$\gamma_2$	۱۰۰۰
۲۸۶/۷۱۸	$\delta$	
۳۰/۷۵۲	$D_3$	۱۱۰۰



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آلیاژ Al-Ni-Cr 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<sup>۳</sup> اشاره کرد. در سال ۱۹۷۴ پنروز با یک سری کایت<sup>۴</sup> و دارت<sup>۵</sup> 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<sup>۶</sup> درون آن می‌باشد. یک طرح متقارن (همانند ساختار بلوری) معمولاً با فاصله‌های معین و نسبتاً کوتاه تکرار می‌شود، در صورتی که در مدل پنروز این گونه نمی‌باشد و این مدل فاقد تکرار شونده‌گی یک سلول واحد می‌باشد. نمونه‌ای از این مدل در شکل ۵ نشان داده شده است.

پس می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اندازه بلور فاز شبه بلوری  $D_3$  در مقیاس نانو می‌باشد. اندازه بلور فازهای  $\gamma_2$  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<sup>۱</sup> 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 روبشی

شبه بلورهای ده وجهی یک چند وجهی با ۱۰ جداره و ۱۰ گوشه می‌باشند و معمولاً اگر تمام جداره هم اندازه باشند به آن‌ها شبه بلورهای ده وجهی منظم<sup>۲</sup> 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

<sup>3</sup>- Penrose

<sup>4</sup>- Kite

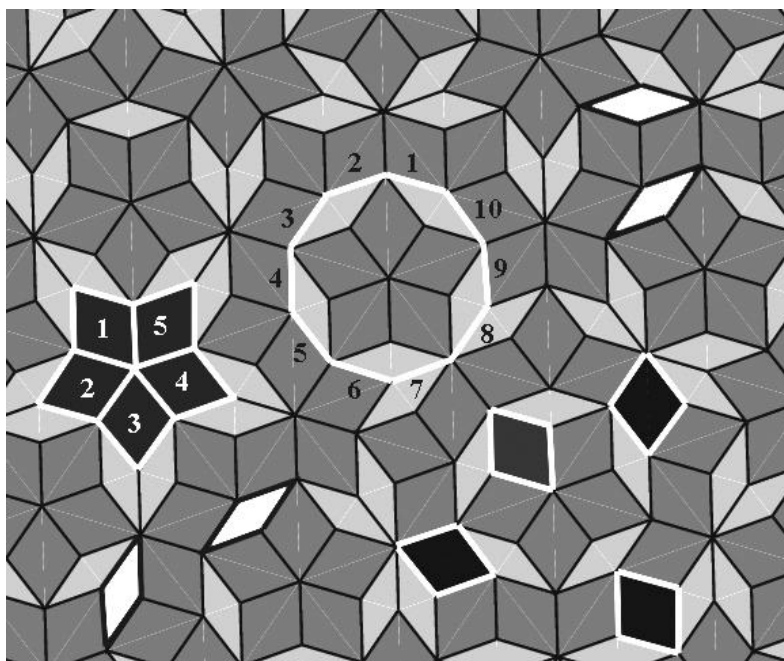
<sup>5</sup>- Dart

<sup>6</sup>- Symmetric

<sup>1</sup>- High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM)

<sup>2</sup>- Regular Decagon

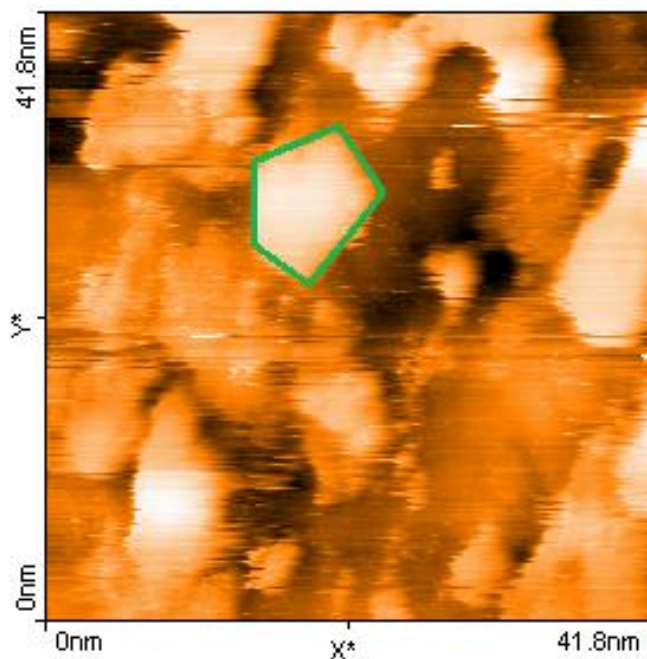




شکل ۵- نمونه ای از مدل پنروز برای توصیف شبه بلورها در دو بعد با تقارن‌های درجه ۵ و ۱۰ [۲۱].

شکل ۶ نشان داده شده است. در این شکل ساختار شبه بلوری به شکل ۵ وجهی مشاهده می‌شود که وجود شبه بلور در این آلیاژ را پس از عملیات حرارتی آن در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، تایید می‌کند. آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم مستعد به تشکیل شبه بلورهای ۱۰ وجهی با تقارن‌های درجه ۵ و ۱۰ می‌باشد که تقارن درجه ۵ به خوبی در شکل ۶ دیده می‌شود.

یکی از راه‌های شناسایی تقارن‌های موجود در شبه بلورها، بررسی سطح آلیاژهای شبه بلوری به وسیله میکروسکوپ تونلی روبشی می‌باشد. بدین منظور، پس از آماده‌سازی سطح نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد که حاوی فاز شبه بلوری می‌باشد، این آلیاژ مورد آنالیز میکروسکوپ تونلی روبشی قرار گرفت. تصویر میکروسکوپ تونلی روبشی این آلیاژ در



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

رفتار خوردگی

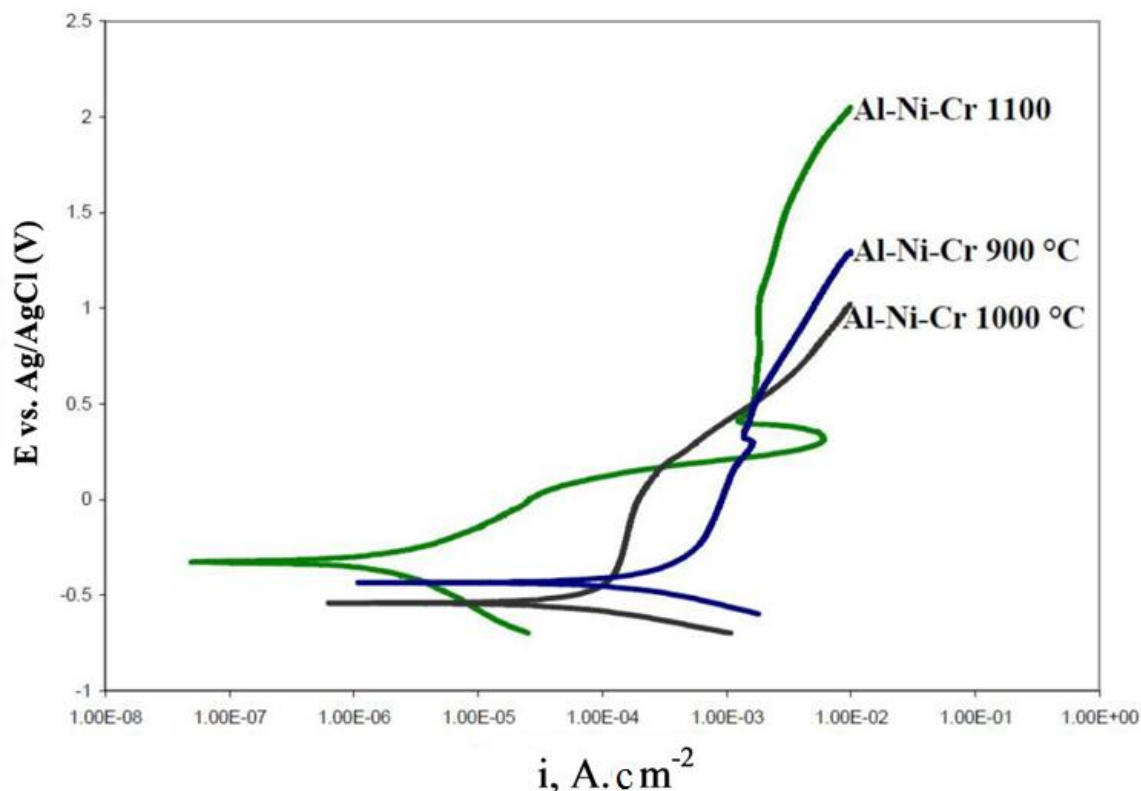
بمنظور بررسی رفتار خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم، آزمون خوردگی در محلول سولفات سدیم یک مولار با  $\text{pH}=2$  جهت بررسی رفتار روئین شدن<sup>۱</sup> و محلول سدیم کلراید ۳/۵٪ با  $\text{pH}=8/5$ ، جهت بررسی نرخ خوردگی این آلیاژ در یک محیط خورنده، انجام گرفت.

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 می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن به ترتیب

محلول سولفات سدیم یک مولار با  $\text{pH}=2$

رفتار خوردگی پودرهای آلیاژی پس از پرس هیدرواستاتیکی و عملیات حرارتی در محلول سولفات سدیم یک مولار با  $\text{pH}=2$  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 آلیاژی است که در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است. این امر می‌تواند ناشی از دو عامل باشد؛ نخستین عامل، ساختار ایجاد شده آلیاژ در این دما می‌باشد. 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 می‌بخشد. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب ۱/۲۷ میکرو آمپر بر مجذور سانتی متر و ۰/۳۲- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره می‌باشد. بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون، این آلیاژ پس از دانسیته جریان بحرانی ۵/۴۱ میلی آمپر بر مجذور ثانیه، در دانسیته جریان ۱/۲۳ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل ۰/۴۵ ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو و در نهایت، در دانسیته جریان ۲/۷۸ میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل ۱/۴۴ نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره لایه پسیو دچار شکست می‌شود.

<sup>۱</sup> - Passivation



شکل ۷- آزمون پلاریزاسیون آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  عملیات حرارتی شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در محیط سولفات سدیم یک مولار با  $pH=2$

دانسیتیه کم آن ارزیابی می شود. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب  $140/00$  میکرو آمپر بر مجذور ثانیه و  $0/46$  - ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد. از لحاظ پتانسیل خوردگی این آلیاژ نسبت به آلیاژی 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  $0/65$  میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل  $0/20$  - ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو شده و در جریان  $1/56$  میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل  $0/36$  - ولت نسبت به الکتروود 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.

$56/90$  میکرو آمپر بر مجذور ثانیه و  $0/53$  - ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد. این آلیاژ با پسیواسیون تک مرحله ای پس از دانسیته جریان  $0/13$  میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل  $0/38$  - ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره وارد منطقه پسیو شده و در دانسیته جریان  $0/21$  میلی آمپر بر مجذور ثانیه و پتانسیل  $0/03$  ولت نسبت به الکتروود 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 بیش تر و پتانسیل خوردگی اکتیوتر 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 مولار با  $pH=2$ .

دمای عملیات حرارتی ( $^{\circ}C$ )			
۱۱۰۰	۱۰۰۰	۹۰۰	
۱/۲۷	۵۶/۹۰	۱۴۰/۰۰	دانسیتته جریان خوردگی ( $\mu A.cm^{-2}$ )
-۰/۳۲	-۰/۵۳	-۰/۴۶	پتانسیل خوردگی (V)
۵/۴۱	-	-	دانسیتته جریان بحرانی ( $mA.cm^{-2}$ )
۱/۲۳	۰/۱۳	۰/۶۵	دانسیتته جریان پسیواسیون اولیه ( $mA.cm^{-2}$ )
۰/۴۵	-۰/۳۸	-۰/۲۰	پتانسیل پسیواسیون اولیه (V)
۱/۹	۰/۲۱	۱/۵۶	دانسیتته جریان شکست لایه پسیو ( $mA.cm^{-2}$ )
۱/۰۷	۰/۰۳	۰/۳۶	پتانسیل شکست لایه پسیو (V)

پتانسیل خوردگی این آلیاژ به ترتیب ۷۵/۲۰ میکرو آمپر بر مجذور سانتی متر و ۰/۵۹- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره اندازه گیری شده است. از لحاظ پتانسیل خوردگی این آلیاژ نسبت به آلیاژی که در دمای ۱۰۰۰ 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 ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، نسبت داد. جدول ۶ پارامترهای خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم ۳/۵٪ با  $pH=8/5$  را نشان می دهد.

### نتیجه گیری

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.

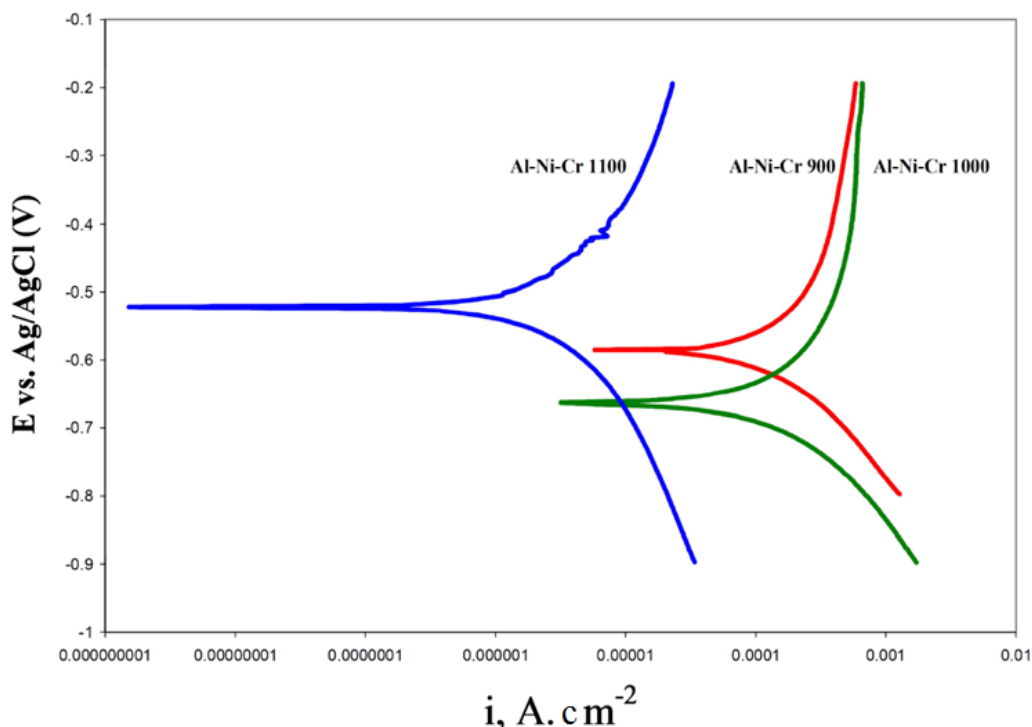
(۱) بر اساس الگوی پراش پرتو ایکس پس از عملیات حرارتی آلیاژهای  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  در دماهای متناظر و کوئچینگ متعاقب، در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد فاز  $\gamma_2$  با ساختار بلوری هگزاگونال، در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد فازهای  $\delta$  و  $\gamma_2$  به ترتیب با ساختارهای بلوری رومبوهدرال و هگزاگونال و در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد فاز شبه بلوری  $D_3$  تشکیل شدند.

### محلول کلرور سدیم ۳/۵٪ با $pH=8/5$

نتایج آزمون خوردگی آلیاژهای آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم ۳/۵٪ با  $pH=8/5$  در شکل (۸) آورده شده است. بر اساس نمودارهای پلاریزاسیون آلیاژ آلومینیوم-نیکل-کروم در محیط کلرور سدیم ۳/۵٪ در سه دمای عملیات حرارتی ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، آلیاژی که در دمای ۱۱۰۰ 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 ۱/۱۳ میکرو آمپر بر مجذور سانتی متر و ۰/۵۲- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد.

آلیاژی که در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد عملیات حرارتی شده است، به دلیل ساختار بلوری و دانسیته کم تر خود، در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ (شکل ۸) دانسیته جریان خوردگی بیش تر و پتانسیل خوردگی اکتیوتری نسبت به آلیاژ ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد دارد. دانسیته جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی آن به ترتیب ۷۷/۴۰ میکرو آمپر بر مجذور سانتی متر و ۰/۶۶- ولت نسبت به الکتروود مرجع نقره/کلرید نقره می باشد.

آلیاژی که در دمای ۹۰۰ 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  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  عملیات حرارتی شده در سه دمای ۹۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با pH=۸/۵

جدول ۶- پارامترهای خوردگی آلیاژهای  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با pH=۸/۵

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

(۴) بر اساس آزمون پلاریزاسیون آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  در محیط سولفات سدیم یک مولار با pH=۲، مشخص شد که کمترین نرخ خوردگی و تمایل به خوردگی و بهترین رفتار پسیواسیون متعلق به آلیاژ نانو شبه بلوری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد می باشد.

(۵) بر اساس آزمون پلاریزاسیون آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  در محیط سدیم کلراید ۳/۵٪ با pH=۸/۵، کمترین نرخ خوردگی و تمایل به خوردگی را آلیاژ نانو شبه بلوری در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد از خود نشان داد.

(۲) اندازه بلور فاز شبه بلوری  $D_3$  در آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی گراد به وسیله رابطه شرر 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، شبه بلور ۱۰ وجهی تشکیل شده در آلیاژ  $Al_{72}Ni_{13}Cr_{15}$  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 Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Cr<sub>15</sub> 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. Kurzydowski and P. Schmutz, "Passivation of Al-Cr-Fe and Al-Cu-Fe-Cr Complex Metallic Alloys in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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.

