



دانشکده مهندسی مواد و متالورژی

بررسی انجماد آلیاژهای Al-Si اصلاح شده با Sr با استفاده از تکنیک

3D-AP

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

فهرست مطالب

۴	۱- مقدمه.....
۴	۲- ساختمان میکروسکپ 3D-AP و نحوه عملکرد.....
۷	۳- نحوه محاسبه نسبت جرم به بار در میکروسکپ‌های 3D-AP.....
۸	۴- آماده سازی نمونه مناسب برای آنالیز 3D-AP.....
۱۰	۵- محدودیت های آنالیز 3D-AP.....
۱۱	۶- مثال‌هایی از از بررسی ساختار با استفاده از تکنیک 3D-AP.....
۱۱	۶-۱- فلزات شیشه‌ای Al89Ni6La5.....
۱۳	۶-۲- آلیاژهای Al-based AW6016.....
۱۴	۷- بررسی آلیاژ Al-Si بهسازی شده با تکنیک 3D-AP.....
۲۲	۸- مراجع.....

۱- مقدمه

در سال ۱۹۶۷ میکروسکپی با قدرت تفکیک در مقیاس اتمی به نام atom probe توسط Erwin Muller و همکارانش اختراع شد [۱]. روش کارکرد این میکروسکپ بسیار شبیه به میکروسکپ یونی که اولین میکروسکپ با قدرت تفکیک اتمی بوده و در سال ۱۹۵۱ اختراع شده است، می باشد [۲].

atom probe به طور گسترده شباهتی به میکروسکپ‌های نوری و میکروسکپ الکترونی معمولی ندارد. این روش آنالیز مواد یک روش مخرب بوده و در واقع یون‌ها برای شناسایی و ایجاد تصویر، از سطح نمونه جدا می‌شوند. در این روش بزرگنمایی به قدری بالا می‌رود تا اتم‌های منتقل شده از سطح قابل مشاهده باشند [۱].

در طی آنالیز با این میکروسکپ لایه‌های اتمی به طور متوالی از سطح نمونه جدا می‌شوند و در نتیجه این فرایند اجازه می‌دهد که نه تنها از سطح بلکه از بالک ماده هم بتوان اطلاعات بدست آورد [۳].

۲- ساختمان میکروسکپ 3D-AP و نحوه عملکرد

تکنیک APT^۱ یکی از روش‌های آنالیز مواد است. از همان اوایل ایجاد تکنیک 3D-AP^۲ به دلیل توانایی این تکنیک در ایجاد تصاویر سه بعدی و همچنین اندازه‌گیری ترکیب شیمیایی در مقیاس اتمی (با تفکیک پذیری حدود ۰/۱ تا ۰/۳ نانومتر در عمق و ۰/۳ تا ۰/۵ نانومتر در عرض) در علم مهندسی مواد به کار گرفته شد. این وسیله از ترکیب یک دستگاه طیف سنج جرمی از نوع زمان پرواز^۳ و یک دتکتور چند آندی از نوع حساس به مکان^۴ ساخته شده است و امکان این را فراهم می‌آورد که ساختار حجم کوچکی از مواد فلزی در حد تفکیک اتمی بازسازی شود. این مهم با مشخص کردن مکان و نسبت جرم به بار (m/q) اتم‌های دریافتی از حجم نمونه قابل دستیابی است [۳و۴].

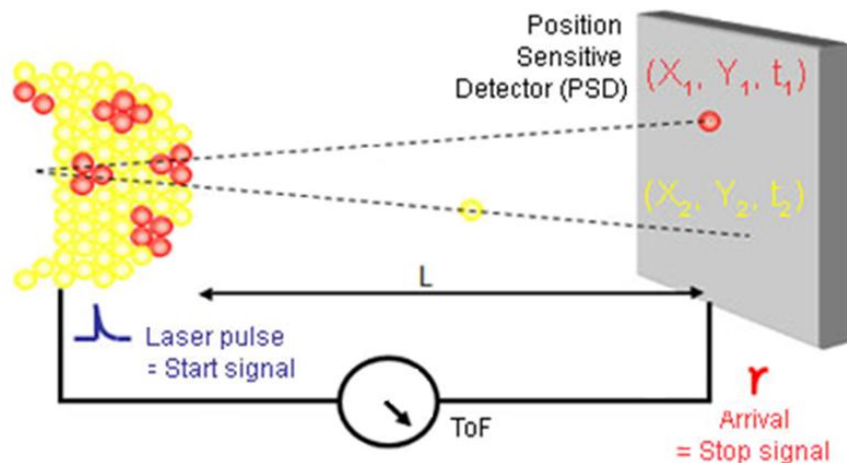
^۱ . Atomic Probe Tomography

^۲ . three dimensional atom probe

^۳ . time of flight

^۴ . position sensitive

نمونه مورد استفاده برای آنالیز، به شکل یک سوزن بسیار نازک آماده سازی می‌شود. شعاع انحنای نوک نمونه آماده شده حدود 50 nm می‌باشد [۴۳]. هر نمونه آماده شده برای آنالیز 3D-AP باید در ابتدا توسط TEM بررسی شود تا این نمونه حتماً قسمتهایی را که قرار است آنالیز شود دارا باشد [۳]. نمونه سوزن شکلی که همزمان خنک می‌شود تحت تأثیر یک ولتاژ بالای DC (20-5 kV) قرار می‌گیرد. شعاع انحنای بسیار کم نوک نمونه و همین‌طور ولتاژ بالا، یک میدان الکترواستاتیک قوی در مقیاس ده‌ها ولت بر نانومتر در سطح نمونه ایجاد می‌کند به طوری که این میدان فقط کمی پایین‌تر از مقدار بحرانی برای فرار اتم‌ها از سطح است. توسط یک لیزر و یا تحت پالس جریان الکتریکی، تعداد کمی از اتم‌ها به فاصله چند نانو ثانیه از هم، از سطح جدا می‌شوند. این اتم‌ها چون یونیزه شده‌اند، تحت تأثیر میدان بوده و به طرف دتکتور پرتاب می‌شوند [۴۳]. کاربرد ولتاژهای پالسی در نمونه این است که اتم‌های منفرد در سطح نمونه تحت میدان الکتریکی قرار گرفته و به طور آنی باندهای اتمی آن‌ها گسیخته می‌شود و این باعث پس زده شدن اتم‌های یونیزه شده از سطح نمونه می‌شود [۵]. با ادامه دادن این روند، اتم‌ها به طور تصاعدی از نمونه خارج شده و در نتیجه شکل سه بعدی ماده در مقیاس اتمی بازسازی می‌شود. در شکل ۱ شماتیکی از دستگاه 3D-atom probe آورده شده است.



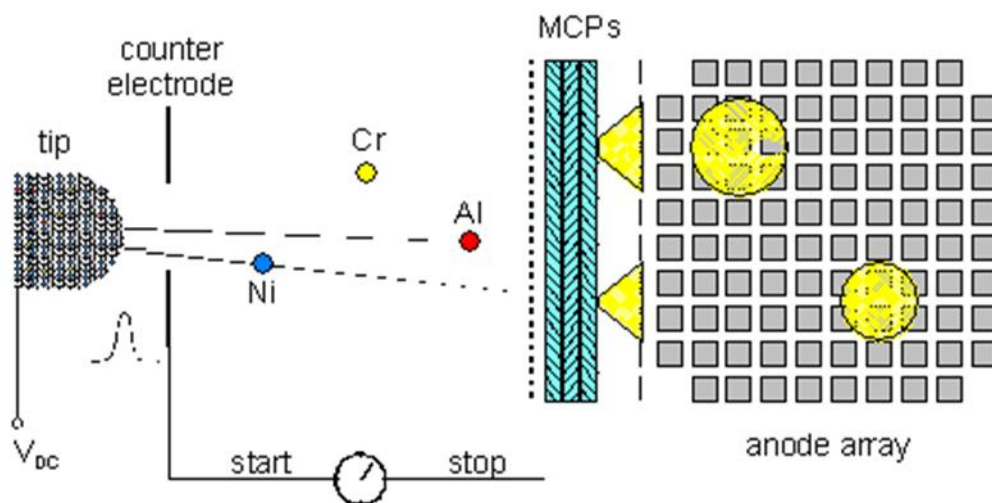
شکل ۱- شماتیکی از دستگاه 3D-atom probe [۴].

در میکروسکوپ‌های 3D-AP موارد زیر قابل اندازه‌گیری است [۳و۴]:

- زمان‌گریز یون‌ها (time of flight): با اندازه‌گیری اختلاف زمانی بین پالس لیزر و ورود یون به دتکتور می‌توان نسبت جرم به بار (m/q) را مشخص نمود.
- مکان‌های (x,y) که در اثر برخورد یون‌ها به دتکتور ایجاد می‌شود: اندازه‌گیری مکان‌های برخورد یون‌ها و سبک ورود آن‌ها به دتکتور، کمک می‌کند تا مکان‌های اصلی اتم‌ها در نمونه را بازسازی کرد.

اطلاعات به صورت متوالی و مستقل از حالت شیمیایی ماده ذخیره می‌شوند و همان‌طور که بیان شد باعث ایجاد بازسازی سه بعدی از حجم ماده تحت آنالیز در مقیاس واقعی می‌شوند.

برای یک آنالیز مشخص، باید حدود 10^6 اتم از نمونه خارج شود. شمارش این اتم‌ها توسط یک شمارش‌گر انجام می‌شود. در شکل ۲ شمایی از دستگاه به همراه شمارش‌گر آن نمایش داده شده است.



شکل ۲- شماتیکی از دستگاه 3D-atom probe به همراه شمارنده [۳].

با استفاده از روش‌های آماری و همچنین بازسازی سه بعدی ساختار، اطلاعات متالورژیکی مهمی قابل دستیابی است.

۳- نحوه محاسبه نسبت جرم به بار در میکروسکپ‌های 3D-AP [۵]

به دلیل این که فاصله‌ای که یون از سطح نمونه تا دتکتور طی می‌کند کوچک است، می‌توان حرکت یون را یک حرکت با سرعت ثابت در نظر گرفت در نتیجه انرژی جنبشی یون برابر خواهد بود با:

$$E = \frac{1}{2} mU_{ion}^2 \quad (1)$$

از طرفی یون از نوک یک سوزن با پتانسیل V_1 (پتانسیل یونیزه شدن یک اتم خاص) به طرف یک دتکتور با پتانسیل صفر (متصل به زمین) حرکت می‌کند در نتیجه انرژی ذخیره شده در یونی که در سطح نمونه قرار دارد برابر است با:

$$E = neV_1 \quad (2)$$

که n تعداد الکترون‌های از دست رفته توسط یون بوده و e بار یک الکترون است.

با مساوی قرار دادن انرژی جنبشی و پتانسیل یون داریم:

$$\frac{1}{2} mU_{ion}^2 = neV_1 \rightarrow \frac{m}{n} = \frac{2eV_1}{U_{ion}^2} \quad (3)$$

از طرفی می‌دانیم اگر فاصله نمونه تا دتکتور f و زمان پرواز یون t باشد سرعت یون به صورت زیر قابل محاسبه است:

$$U_{ion} = \frac{f}{t} \quad (4)$$

با جاگذاری کردن U_{ion} از رابطه ۴ در رابطه ۳ بدست می‌آید که:

$$\frac{m}{n} = 2eV_1 \left(\frac{t}{f}\right)^2 \quad (5)$$

تمام پارامترهای سمت راست معادله بالا برای یک اتم خاص، مشخص و منحصر به فرد است. در نتیجه نسبت جرم به بار برای یک اتم خاص یک عدد خاص بوده و از رابطه ۵ قابل محاسبه است. معمولاً این نسبت را در واحد $amu/charg$ بیان می‌کنند. باید توجه داشت که:

$$1amu = 10^{-27} kg$$

۴- آماده سازی نمونه مناسب برای آنالیز 3D-AP [۶]

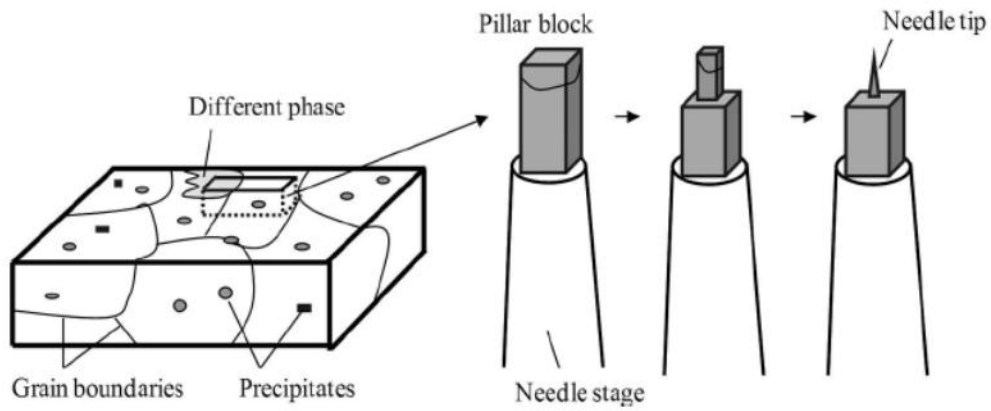
در ساختار فلزات بر خلاف مواد غیر فلزی، عیوب، رسوبات، فازهای مختلف و ... وجود دارد. بنابراین آماده سازی نمونه برای بررسی با تکنیک 3D-AP باید به طور صحیح انجام شود تا نمونه آماده شده دارای ساختارهایی که قرار است مورد مطالعه قرار گیرد، باشد. در گذشته از روش پولیش با الکترولیت^۵ برای ساخت نمونه‌های سوزنی شکل استفاده می‌شد که به آن نمونه سازی رندم می‌گفتند. این روش با ظهور FIB^۶ کنار گذاشته شد. در روش FIB برای آماده سازی نمونه از یون گالیم تابیده و شتاب داده شده در ولتاژ ۳۰ kv استفاده می‌شود.

نحوه آماده سازی نمونه سوزنی شکل در شکل ۳ به صورت شماتیک قابل مشاهده است. در ابتدا در زیر میکروسکپ، قسمتی که قرار است مورد مطالعه قرار گیرد انتخاب شده و سپس با استفاده از FIB، این قسمت از نمونه اصلی، جدا می‌شود. در مرحله دوم این بلوک ستونی توسط میکرومانیپلاتور^۷ به محفظه‌ای دارای پایه برای قرار دادن نمونه که دمای داخلی آن ۶۰ تا ۷۰ کلوین است، انتقال می‌یابد. این نمونه توسط رسوب بخار تنگستن با استفاده از FIB به پایه فیکس می‌شود. سپس بخش بالایی نمونه توسط پرتو چهار طرفه یون گالیم به مکعب مستطیل کوچک و در نهایت با ساطع کردن حلقه‌ای پرتو یونی به صورت سوزن تغییر شکل می‌دهد.

⁵ . electrolytic polishing

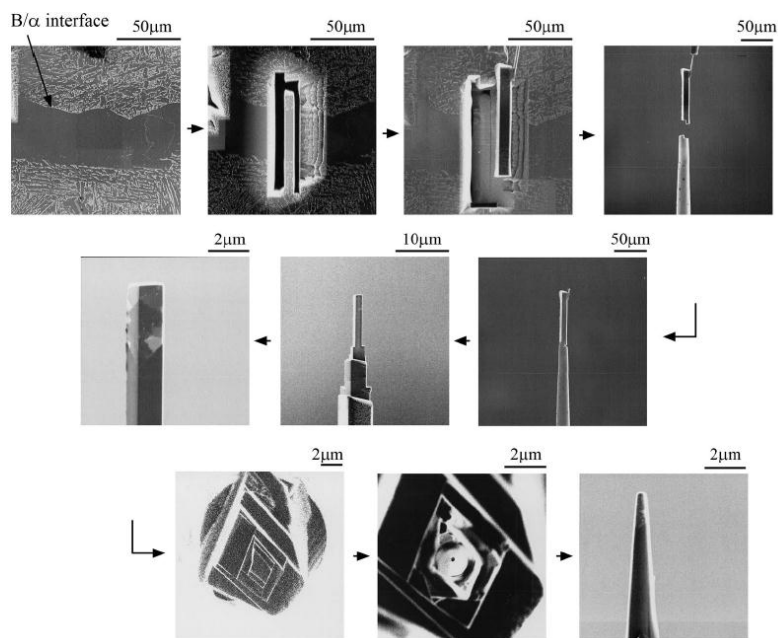
⁶ . Focused Ion Beam

⁷ . micromanipulator



شکل ۳- نمایی از نحوه ایجاد نمونه برای بررسی با تکنیک 3DAP [۶].

در شکل ۴ نمونه واقعی از مراحل آماده سازی نمونه برای آنالیز 3DAP قابل مشاهده است.



شکل ۴- مراحل مختلف آماده سازی نمونه برای آنالیز 3DAP در مرز فریت و بینیت [۶].

۵- محدودیت های آنالیز 3D-AP

همان طور که اشاره شد، 3D-AP وسیله‌ای برای بدست آوردن تصاویر سه بعدی از جایگاه 10^6 اتم یا بیشتر از یک ساختار واقعی در یک ماده فلزی است. قدرت تفکیک پذیری این وسیله در مقیاس فواصل درون شبکه‌ای است. با استفاده از تکنیک 3D-AP می‌توان با دقت بالایی جایگاه و یا درصد موضعی عناصر مختلف موجود در ماده فلزی را بررسی کرد. با این تکنیک می‌توان محلول‌های جامد، رسوبات، توزیع عناصر و جدایش‌های موجود در ساختار را مورد بررسی قرار داد اما این دستگاه محدودیت‌هایی نیز دارد [۶].

در حالی که خطا در محاسبه جرم با روش زمان پرواز در این میکروسکوپ‌ها به مقدار کافی کوچک است که حتی می‌توان ایزوتوپ‌های مختلف یک عنصر را نیز شناسایی کرد، اما هنوز در برخی موارد شناسایی برخی اتم‌ها امکان‌پذیر نیست. به طور مثال اگر یون‌ها پس از تبخیر ترکیبات پیچیده‌ای تشکیل دهند که زمان پرواز این ترکیبات پیچیده با هم و یا با عناصر دیگر موجود در ساختار یکسان باشد، شناسایی قطعی غیر ممکن است [۵]. همچنین محدودیت این روش این است که چون با این روش اتم‌ها مستقیماً مشاهده می‌شوند، حجمی که می‌توان با یک بار آنالیز مشاهده کرد بشدت کوچک و حدود $20\text{ nm} \times 20\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ است. به همین دلیل حوزه کاربرد این روش محدود است. حتی با جدیدترین دستگاه‌ها هم حوزه دید حداکثر $100\text{ nm} \times 100\text{ nm}$ است [۶]. از محدودیت‌های دیگر این روش این است که باید نمونه‌ای که برای آنالیز آماده سازی می‌شود مرتباً با میکروسکپ TEM بررسی شود تا حتماً مناطقی که قرار است بررسی شود را دارا باشد [۳].

این دستگاه چند نقص دیگر نیز دارد که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود.

- آماده سازی نمونه برای آنالیز بسیار زمان‌بر [۵] و پرهزینه است [۷].
- در برخی موارد به علت روی هم افتادن پیک‌های عناصر، شناسایی آنها غیر ممکن است. البته این مشکل با انتخاب صحیح دما و میدان الکتریکی تا حد زیادی رفع می‌گردد [۵].

- گازهایی با جرم مولکولی پایین نظیر هیدروژن و هلیوم حتی در خلاءهای بالا هم به سختی از محفظه خارج می‌شوند و در نتیجه جذب سطح نمونه مورد آنالیز شده و در هنگام آنالیز از سطح نمونه‌ها ساطع می‌شوند در حالی که در نمونه اصلی این عناصر وجود نداشتند و باعث خطا می‌شوند. البته این پدیده باعث می‌شود که شناسایی هیدروژن در برخی نمونه‌ها که در ساختارشان از ابتدا هیدروژن دارند به سختی انجام شود [۵].

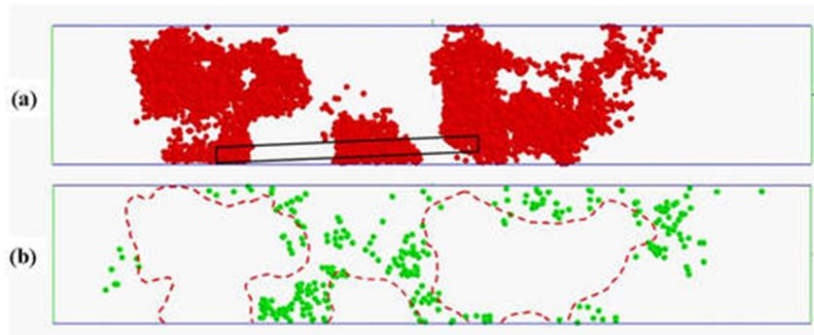
۶- مثال‌هایی از بررسی ساختار با استفاده از تکنیک 3D-AP

۶-۱- فلزات شیشه‌ای $\text{Al}_{189}\text{Ni}_6\text{La}_5$ [۸]

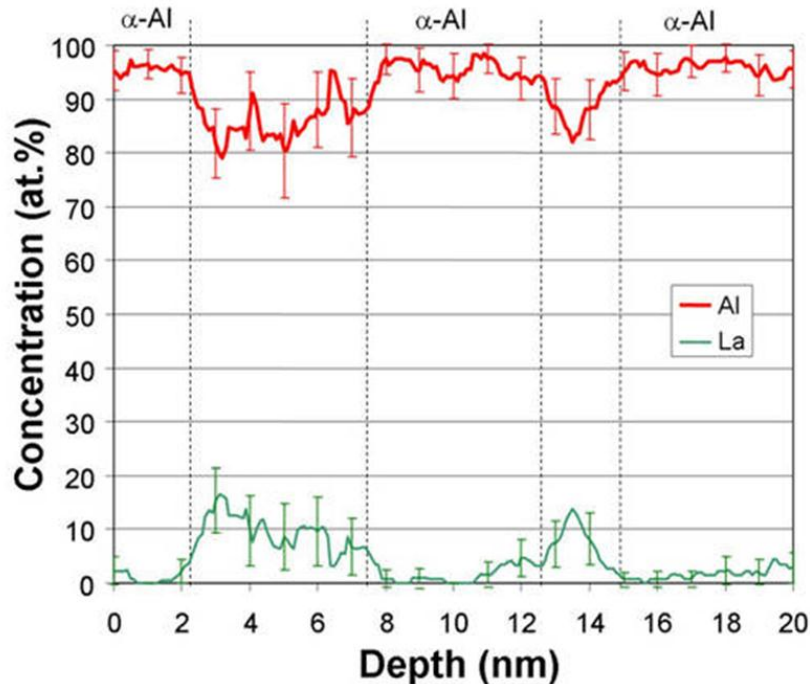
بررسی‌های 3D-AP مراحل اولیه کریستالی شدن فلز شیشه‌ای (آمورف) $\text{Al}_{189}\text{Ni}_6\text{La}_5$ در حین پیرسازی نشان می‌دهد که دو عنصر Ni و La نقش بسیار مهمی در ایجاد نانوکریستال‌های Al در ساختار این فلز شیشه‌ای بازی می‌کنند. همچنین بررسی‌های ساختار این مواد پس از کوئنچ، نشان می‌دهد که اتم‌های Ni و La در مقیاس نانو به شکل غیر همگنی توزیع شده‌اند.

هنگام آنیل نمونه‌ها در دمایی در محدوده دمایی مرحله اول کریستالی شدن، مناطق غنی از آلومینیم به عنوان محل‌هایی برای جوانه زنی نانو کریستال‌های Al ایفای نقش می‌کند. با استفاده از تکنیک 3D-AP مشاهده شده است که در حین تبلور، پوسته‌ای غنی از La اطراف ذرات آلومینیم ایجاد می‌شود. علت این پدیده این است که عنصر La در حین رشد کریستال‌ها که معمولاً Al خالص است، از کریستال پس زده می‌شود. این پوسته ایجاد شده در اطراف ذرات کریستالی نانوسایز، از رشد ذرات جلوگیری کرده و در نتیجه اندازه ذرات نانوکریستالی Al را محدود می‌کند. در شکل ۵ تصویر سه بعدی از ساختار این ماده در شرایطی که به مدت ۲ ساعت در 443K تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است نشان داده شده است.

همچنین در شکل ۶ آنالیز عنصری یک بخش از نمونه که با کادری در شکل ۵ مشخص شده، آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود مناطق کریستالی غنی از Al هستند ولی مناطق آمورف Al کمتری دارند. از سوی دیگر عنصر La در مناطق کریستالی تقریباً وجود ندارد ولی در بخش های آمورف مقداری La حضور دارد. توجه شود که در نمودار بین خط چین ها منطقه آمورف را مشخص می کند.



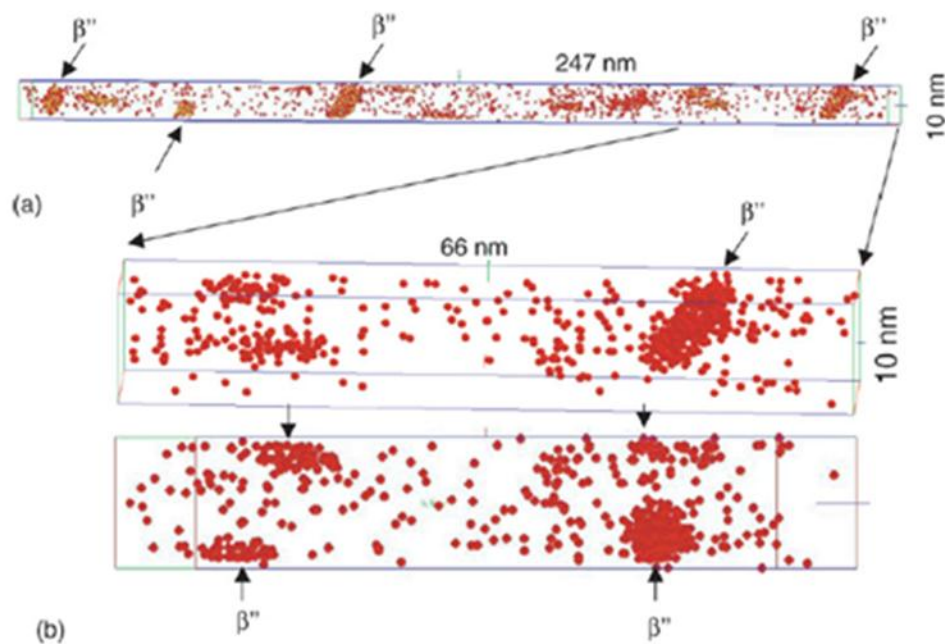
شکل ۵- ساختار سه بعدی از توزیع عناصر در Al89Ni6La5 پس از دو ساعت پیر سازی در ۴۴۳k. (a) توزیع Al (b) توزیع La



شکل ۶- درصد عناصر در ساختار در استوانه مشخص شده در شکل ۵ به قطر ۱nm.

۶-۲- آلیاژهای Al-based AW6016 [۹]

آلیاژهای Al-Mg-Si به دلیل سبکی و استحکام بالا به طور گسترده در ساخت ورقه‌های بدنه خودرو کاربرد دارند. در حین پخت رنگ این ورقه‌ها، به علت رسوب فازهای مختلفی حاوی Mg و Si و مخصوصاً GP-zone ها و فازهای β'' و $\text{pre-}\beta''$ که شکل آن‌ها از محدوده شبه کروی تا سوزنی تغییر می‌کند، استحکام این آلیاژها افزایش می‌یابد. با استفاده از تکنیک 3D-AP می‌توان در این آلیاژها فاز β'' را در ساختار سه بعدی بازسازی شده در مقیاس اتمی، مشاهده کرد. در شکل ۷ نمایی از این ساختارها در آلیاژ AW6016 که به مدت ۹۰ دقیقه در دمای 185°C تحت عملیات پیرسازی قرار گرفته است نمایش داده شده است.



شکل ۷- ساختار سه بعدی از توزیع عنصر Mg در آلیاژ AW6016 پس از ۹۰ دقیقه پیرسازی در 185°C .

۷- بررسی آلیاژ Al-Si بهسازی شده با Sr توسط تکنیک 3D-AP

در ادامه بحث، آلیاژ Al-15%Si در نظر گرفته شده و بهسازی این آلیاژ با عنصر استرانسیم در شرایط مختلف بررسی می‌شود. این آلیاژ به این دلیل انتخاب شده است که کسر حجمی بالایی از ساختار انجمادی آن ساختار یوتکتیک است و در نتیجه مطالعه بر روی ساختار یوتکتیک را تسهیل می‌بخشد.

آلیاژهای Al-Si به دلیل دارا بودن چگالی پایین و خواص مکانیکی و عملیاتی خوب، به طور گسترده در کاربردهای تجاری استفاده می‌شوند. برای بهبود خواص مکانیکی، اصلاح ساختارهای یوتکتیک آلیاژهای Al-Si بسیار مهم است [۱۱۰ و ۱۱۱]. اضافه کردن Sr، Na و یا عناصر نادر خاکی دیگر به آلیاژهای Al-Si باعث تبدیل ساختار سیلیسیم یوتکتیک از حالت صفحه‌ای خشن به ساختار فیبری شکل می‌شود [۱۱]. مشخص شده است که بهسازی مذاب با استرانسیم فقط روی مورفولوژی سیلیسیم یوتکتیک تأثیر ندارد بلکه ساختار ترکیبات بین فلزی که توسط ناخالصی‌ها در حین انجماد، ایجاد می‌شوند را نیز دستخوش تغییرات قرار می‌دهد [۱۱۰ و ۱۱۱]. در آلیاژهای Al-Si، رایج‌ترین عنصر ناخالصی آهن است و به همین دلیل ساختارهای مختلفی از ترکیبات بین فلزی غنی از آهن در آلیاژهای ریختگی Al-Si شناسایی شده است که از جمله آنها می‌توان به $\pi\text{Al}_8\text{Mg}_3\text{FeSi}_6$ ، $\delta\text{Al}_4\text{FeSi}_2$ ، $\beta\text{Al}_5\text{FeSi}$ ، $\alpha\text{Al}_{15}(\text{Fe},\text{Mn})_3\text{Si}_2$ ، $\alpha\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$ اشاره کرد [۱۱]. هر یک از این ترکیبات بین فلزی در شرایط خاصی که به شدت به ترکیب آلیاژ وابسته است، ایجاد می‌شود. فازهای β دارای مورفولوژی سوزنی و فازهای α شبیه حروف چینی هستند [۱۱]. با این که تأثیر عناصر بهسازی بر روی مورفولوژی ترکیبات بین فلزی غنی از آهن قطعی است اما تاکنون تأثیر استرانسیم بر تشکیل این ترکیبات بین فلزی در آلیاژهای ریختگی Al-Si به طور دقیق مشخص نیست [۱۱].

اگر چه کشف اثر عناصر بهسازی در آلیاژهای Al-Si به سال ۱۹۲۱ باز می‌گردد اما تا کنون مکانیزم اصلی اصلاح ساختار یوتکتیک به طور دقیق مشخص نیست [۱۰]. یکی از مکانیزم‌های پیشنهادی که مقبولیت بالایی در

میان دانشمندان دارد، تئوری اضافه شدن ناخالصی‌ها به دوقلوهای سیلیسیم^۸ است. بر اساس این تئوری، اتم‌های ناخالصی در مرحله رشد بلورهای سیلیسیم با مکانیزم TPRE^۹ به پله‌های ایجاد شده جذب می‌شوند. چون دانسیته دوقلوها در ساختار سیلیسیم بالا است در نتیجه اگر این مکانیزم، مکانیزم اصلی بهسازی باشد باید اتم‌های استرانسیم به طور نسبتاً یکنواخت در فاز سیلیسیم توزیع شوند [۱۰].

مطالعات اخیر نشان داده که علاوه بر تأثیر استرانسیم در مرحله رشد سیلیسیم یوتکتیک، این عنصر به طور قابل ملاحظه‌ای رفتار جوانه‌زنی فازهای یوتکتیک را تغییر می‌دهد. پیشنهاد شده است که اضافه کردن استرانسیم در ساختار، صفحات AIP و اکسیدهای Bifilm را که محل‌های مناسبی برای جوانه‌زنی سیلیسیم یوتکتیک است، غیر فعال می‌کند. در نتیجه سیلیسیم به اجبار در دماهای پایین‌تر و روی برخی زیرلایه‌های غیر مشخص جوانه زده و به شکل سیلیسیم یوتکتیک فیبری شکل با دانسیته بالایی از دوقلوها رشد می‌کند [۱۰].

برای اثبات یکی از مکانیزم‌های پیشنهاد شده، باید توزیع عنصر بهساز در ساختار یوتکتیک Al-Si و در فصل مشترک Al/Si ساختار یوتکتیک مورد بررسی قرار گیرد. برای این کار دستگاه‌های با مقیاس نانو نظیر SIMA^{۱۰} و TEM به قدر کافی حساس نیستند [۱۰] و باید از میکروسکپ‌های 3D-atom probe استفاده کرد.

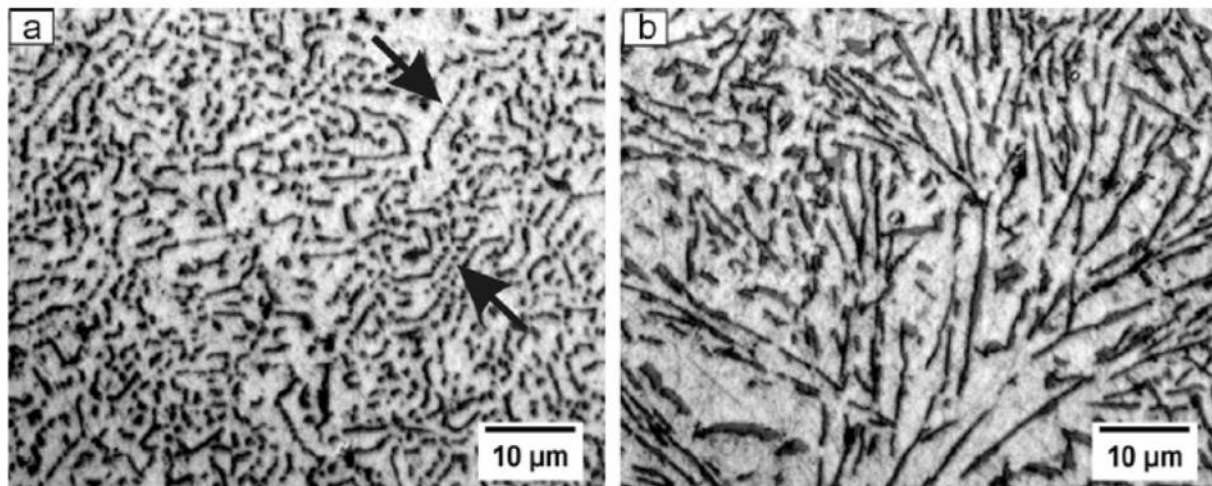
در این تحقیق، توزیع عنصری در آلیاژ Al-15%Si که مذاب آن با استرانسیم بهسازی شده، مورد بررسی قرار می‌گیرد. یکی از نمونه‌های مورد بررسی پس از ۵ دقیقه نگهداری آلیاژ اصلاح شده در حالت مذاب و دیگری پس از ۶۰ دقیقه نگهداری در حالت مذاب ریختگری شده است. برای اصلاح ساختار آلیاژهای Al-Si هایپویوتکتیک مقدار استرانسیم باید ۸۰-۱۲۰ ppm باشد [۱۰] ولی برای نمونه‌های آورده شده در این تحقیق، حدود ۶۲ ppm استرانسیم برای بهسازی استفاده شده است و در نتیجه انتظار می‌رود بهسازی به‌طور جزئی در ساختار رخ دهد.

⁸ . Impurity-induced twinning theory

⁹ . Twin Plane Re-entrant Edge

¹⁰ . Secondary Ion Mass Spectrometry

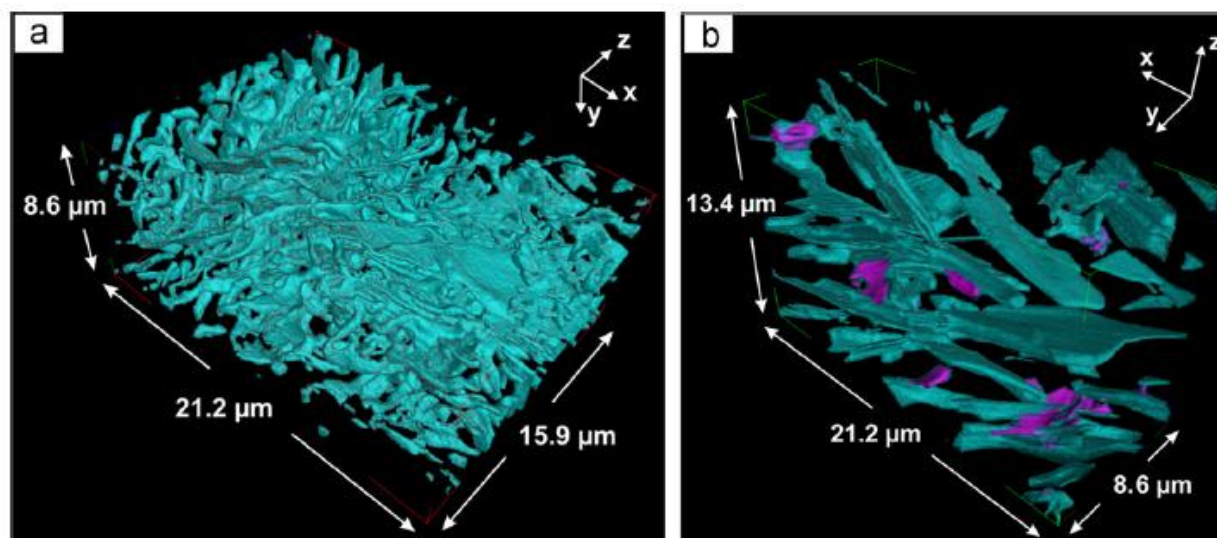
در واقع اصلاح سیلیسیم یوتکتیک با شکستن صفحات سیلیسیم به بخش‌های کوچکتر ایجاد می‌شود و این پدیده به‌طور دقیق در شکل ۸a قابل مشاهده است. در شکل ۸b هم مشاهده می‌شود که مذابی که ۶۰ دقیقه پس از بهسازی همچنان در حالت مذاب نگهداری شده است، دارای ساختار سیلیسیم یوتکتیک با صفحات خشن و اصلاح نشده است. علت این پدیده این است که نگهداشتن مذاب در دمای بالا پس از اضافه کردن استرانسیم، باعث از بین رفتن استرانسیم و رسیدن مقدار آن به زیر ۱ ppm می‌شود. در حقیقت با طولانی کردن زمان نگهداری آلیاژ بهسازی شده در حالت مذاب، استرانسیم موجود در آن اکسید می‌شود.



شکل ۸ - تصویر میکروسکوپی نوری از (سیاه=سیلیسیم، خاکستری=آلومینیم) (a) مورفولوژی فیبری شکل سیلیسیم یوتکتیک در مذابی که پس از بهسازی، ۵ دقیقه در حالت مذاب نگه داشته شده است. (b) صفحات خشن سیلیسیم یوتکتیک در مذابی که پس از بهسازی، ۶۰ دقیقه در حالت مذاب نگه داشته شده است [۱۰].

وجود ساختار مخلوط از صفحات نازک و خشن سیلیسیم و همچنین سیلیسیم با مورفولوژی فیبری شکل در کنار هم که در شکل ۸a مشاهده می‌شود بیان می‌کند که سیلیسیم به‌طور تدریجی از مورفولوژی صفحه‌ای به مورفولوژی فیبری شکل تغییر شکل می‌دهد.

با بررسی تصاویر سه بعدی حاصل از مقطع زنی سریالی^{۱۱} با استفاده از تکنیک FIB-EsB^{۱۲}، مشاهده شده است که در ساختارهای اصلاح نشده، ترکیبات بین فلزی غنی از آهن به صورت چسبیده به صفحات خشن سیلیسیم رشد می‌کنند (شکل ۹b) ولی در ساختارهای اصلاح شده، این ترکیبات بین فلزی در مرز دانه‌های یوتکتیک جوانه زده و رشد می‌کنند و بر روی سیلیسیم‌های یوتکتیک فیبری جوانه نمی‌زنند (شکل ۹a). فازهای بین فلزی غنی از آهن در ساختارهای بهسازی شده نسبت به آلیاژ بهسازی نشده اندازه بزرگ‌تری دارد [۱۱].



شکل ۹ - مشاهده سه بعدی میکرو ساختار یوتکتیک Al-15%Si بدست آمده توسط FIB-EsB tomography [۱۱].

(a) شبکه فیبری Si پس از ۵ دقیقه نگهداری آلیاژ بهسازی شده در حالت مذاب.
 (b) صفحات خشن و متصل به هم Si (رنگ سبز) و ذرات غنی از آهن (رنگ صورتی) پس از ۵ دقیقه نگهداری آلیاژ بهسازی شده در حالت مذاب.

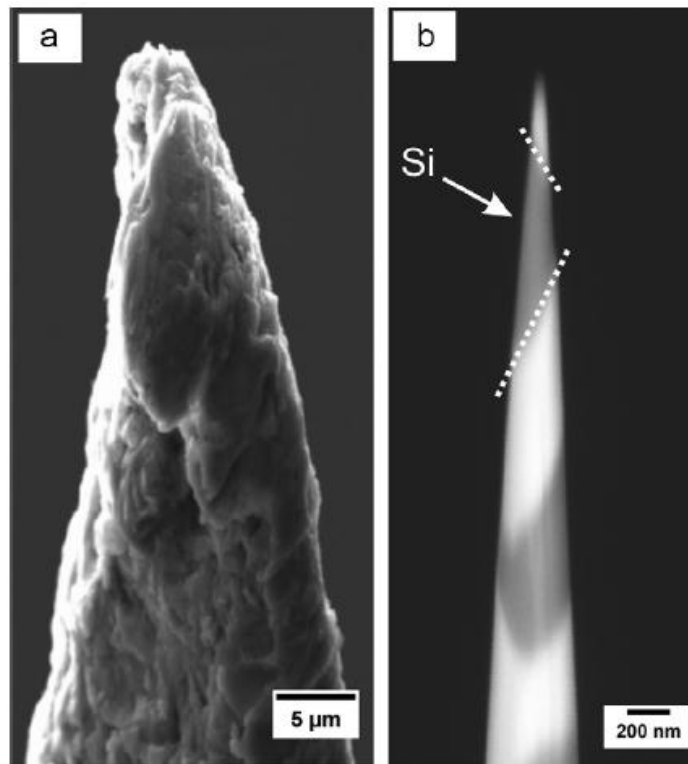
برای آماده‌سازی نمونه برای آنالیز atom probe، در ابتدا نمونه‌ای به ابعاد $10 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ از شمش ریختگری شده برش داده و سپس این نمونه را به طور مکانیکی با استفاده از diamond lapping film پولیش می‌کنند تا نمونه به سوزنی با شعاع انحنای کمتر از $5 \mu\text{m}$ تبدیل شود [۱۰]. در شکل ۱۰a نمونه واقعی از این مرحله نشان

¹¹. Serial sectioning

¹². Focused Ion Beam-Energy Selective Backscattered

داده شده است. با انجام این مرحله نیاز به لایه برداری از نمونه توسط FIB که مرحله بعدی آماده سازی است، کم می‌شود.

باید توجه داشت که نمونه‌های آماده‌سازی شده از این آلیاژ حتماً باید دارای فصل مشترک Al/Si باشد تا بتوان مکان دقیق اتم‌های استرانسیم در فصل مشترک را تشخیص داد. با استفاده از FIB و به طور همزمان مشاهده تصویر SEM سوزن، عمل نازک کردن نمونه انجام می‌شود و به محض این که فصل مشترک Al/Si در نوک سوزن مشاهده شد، نازک کردن سوزن متوقف می‌شود. در این حالت شعاع انحنای سوزن به کمتر از ۵۰ nm می‌رسد. در شکل ۱۰b، تصویر SEM از نمونه نهایی قابل ملاحظه است.



شکل ۱۰ - تصویر SEM از مراحل آماده سازی نمونه برای آنالیز 3D-AP [۱۰].

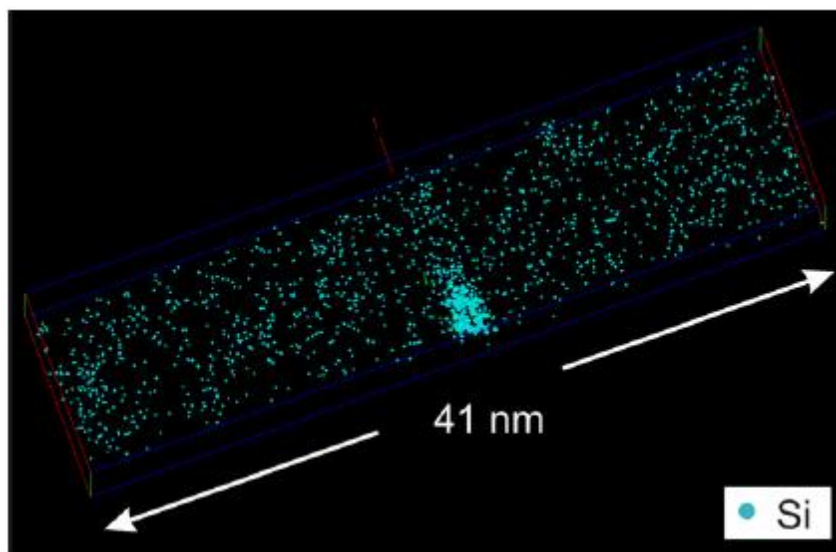
(a) نمونه‌ای که به طور مکانیکی آماده شده است

(b) نمونه نهایی پس از آماده سازی با FIB

همان‌طور که در تصویر ۱۰b مشاهده می‌شود مقطع نمونه آماده شده دارای فصل مشترک Al/Si است.

آنالیز 3D-AP برای نمونه‌ها، تحت خلاء حدود 10^{-8} Pa و در دمای ۶۰k و با سرعت تکرار پالس ۱KHZ انجام می‌شود [۱۰].

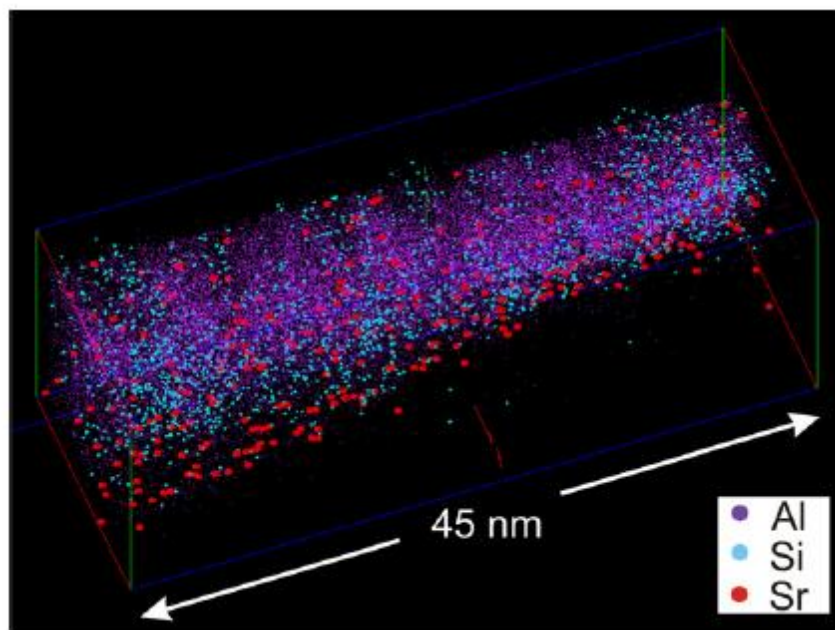
در شکل ۱۱ نقشه اتمی سیلیسیم محلول در آلومینیم یوتکتیک در آلیاژی که ۵ دقیقه در حالت مذاب نگهداری شده است در حجمی معادل $41 \text{ nm} \times 10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ نشان می‌دهد. برای وضوح بیشتر، اتم‌های آلومینیم در این تصویر نشان داده نشده‌اند. در این حجم هیچ عنصر استرانسیمی مشاهده نمی‌شود پس می‌توان نتیجه گرفت که عنصر استرانسیم وارد شبکه آلومینیم نمی‌شود. همچنین در این تصویر یک منطقه غنی از سیلیسیم مشاهده می‌شود. این ذره غنی از سیلیسیم شامل $81/8\%$ اتمی سیلیسیم است (تعداد اتم‌های دریافتی برای این تخمین حدود ۸۸ عدد است).



شکل ۱۱- تصویر 3D-AP از توزیع عنصر سیلیسیم در آلومینیم یوتکتیک [۱۰].

(برای وضوح بیشتر عنصر آلومینیم در بازسازی سه بعدی ساختار نمایش داده نشده است)

در شکل ۱۲ تصویر 3D-AP از همین آلیاژ پس از ۵ دقیقه نگهداری در حالت مذاب آورده شده است. در این تصویر نقشه عنصری آلومینیم، سیلیسیم و استرانسیم در حجم $45 \text{ nm} \times 14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$ که شامل فصل مشترک است مشاهده می‌شود.



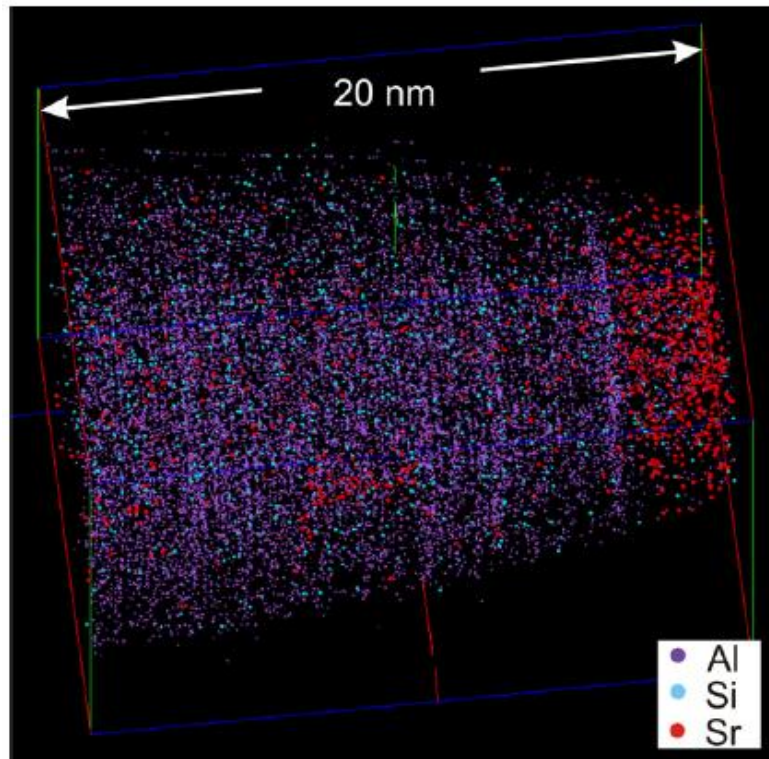
شکل ۱۲ - بازسازی ساختار سه بعدی توسط 3D-AP و توزیع Al، Si و Sr در حجمی شامل فصل مشترک Al/Si برای آلیاژی که ۵ دقیقه در حالت مذاب نگهداری شده است [۱۰].

همان‌طور که مشاهده می‌شود تراکم توزیع استرانسیم در فصل مشترک Al/Si است.

در شکل ۱۳ تصویر سه بعدی حاصل از 3D-AP برای آلیاژی که ۶۰ در حالت مذاب نگهداری شده، نمایش داده شده است. در این تصویر هم مشاهده می‌شود که استرانسیم در فصل مشترک Al/Si متمرکز می‌شود.

با توجه به نوع آماده سازی انتظار می‌رفت که هر دو عنصر آلومینیم و سیلیسیم بتوانند از سطح نمونه به راحتی جدا شوند ولی با توجه به نتایج 3D-AP تراکم عنصر سیلیسیم کمتر از حد انتظار است. علت این پدیده این است که عناصری مانند سیلیسیم که مقاومت ویژه بالایی دارند، به علل مختلفی که یکی از آنها محدودیت دتکتور است، قابل شناسایی نبوده و به همین دلیل سیلیسیم در تصاویر تراکم کمی دارد. بنابراین نمی‌توان در مورد سیلیسیم، اطلاعات کمی میکروشیمیایی و اطلاعات مکانی دقیقی در حجم مورد مطالعه بدست آورد. با این

حال با توجه به شکل ۱۲ و ۱۳، باز هم جدایش استرانسیم در فصل مشترک Al/Si قابل اثبات است. همواره استرانسیم در فصل مشترک Al/Si و در سمت ناحیه آلومینیم یوتکتیک تجمع می‌یابد و در نتیجه نمی‌توان انتظار داشت که مقدار قابل توجهی Sr در درون سیلیسیم یوتکتیک باشد.



شکل ۱۳ - بازسازی ساختار سه بعدی توسط 3D-AP و توزیع Al، Si و Sr در حجمی شامل فصل مشترک Al/Si برای آلیاژی که ۶۰ دقیقه در حالت مذاب نگهداری شده است [۱۰].

- [1] Erwin W. Müller, John A. Panitz, McLane, S. Brooks "The Atom-Probe Field Ion Microscope", *Review of Scientific Instruments*, No.39 (1) , 1968, pp:83–86.
- [2] T. Tsong, "Atom probe field Ion Microscopy: Field Ion emission and Surfaces and Interfaces at atomic resolution", *Cambridge University Press*, 1990.
- [3] An article in [Hahn Maitner institute](#) website.
- [4] An article in [CAMECA \(science and metrology solution\)](#) website.
- [5] www.wikipedia.com
- [6] J.Takahashi, K. Kawkami, Y. Kobayashi, J.Yamada, "Progress of Three-dimensional Atom Probe Techniques for Analysis of Steel Materials-Development of Atom Probe Specimen Preparation Techniques for Site-specific Regions" , *Nippon Steel Technical Report*, No. 100, 2011, pp: 19-26.
- [7] George Y. Liu, "Effect of Ageing Heat Treatment on the Hardness and Tensile Properties of Aluminum A356.2 Casting Alloy" *Open Access Dissertations and Theses*,2009, chapter 1.
- [8] B. Radiguet, D. Blavette, N. Wanderka, J. Banhart, and K. L. Sahoo, "Segregation-controlled nanocrystallization in an Al–Ni–La metallic glass", *Applied Physics Letters*, No. 92, 2008.
- [9] N. Wanderka, R. Schiffmann and J. Banhart, "Characterization of precipitates in aluminum-based alloy AW 6016", *Surface and Interface Analysis*, No. 39, 2007, pp:221-226.
- [10] M. Timpel, N.Wanderka, G.S.Vinod Kumar, J.Banhart, "Microstructural investigation of Sr-modified Al–15 wt%Si alloys in the range from micrometer to atomic scale", *Ultramicroscopy*, No. 111, 2011, pp: 695–700.
- [11] M. Timpel, N. Wanderka, B.S. Murty, J. Banhart, "Three-dimensional visualization of the microstructure development of Sr-modified Al–15Si casting alloy using FIB-EsB tomography", *Acta Materialia*, No.58, 2010, PP: 6600–6608.