



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron & Steel
Society of Iran

Changes in the Oxidation Behavior and Microstructure of FeAl due to Copper Addition and Determination of the Optimal amount of Copper to Achieve the Greatest Increase in Oxidation Resistance

Research Article

Razieh Khoshhal¹ , Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad ²
DOI: 10.22067/jmme.2025.93447.1209

1-Introduction

Iron aluminides have found significant presence in industrial applications such as heat exchangers, construction pipes, transportation industries, furnace manufacturing, filter production, automotive, and aerospace due to their properties such as resistance to oxidation and corrosion, low costs, and easy production methods.

The oxidation resistance of iron aluminides is due to the formation of a resistant alumina layer on their surface. In the Fe-Al system, the oxidation behavior depends on the aluminum content and the oxidation temperature. Additives such as yttrium, chromium, zirconium, titanium and silicon have been used to improve the properties of iron aluminides. Copper is another element that has been used to enhance the oxidation resistance of iron aluminides. For example, three compounds $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$, $\text{Al}_{78}\text{Cu}_7\text{Fe}_{15}$, and $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Fe}_{14}\text{Si}_1$ have been synthesized from elemental raw materials and their corrosion properties have been investigated.

It has been found that $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ has the highest corrosion resistance. Also, the $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$ compound has shown higher hardness than $\text{Al}_{78}\text{Cu}_7\text{Fe}_{15}$ and $\text{Al}_{80}\text{Cu}_5\text{Fe}_{14}\text{Si}_1$. This research has shown that the presence of copper can affect the corrosion behavior of Fe-Al compounds. In the Al-Cu binary phase diagram, various compounds of copper aluminides can be produced by the reaction of aluminum and copper.

Furthermore, it has been observed that the presence of copper in the system reduces the amount of aluminum required to form an Al_2O_3 layer. The presence of copper is effective in reducing the required oxygen concentration, facilitating the diffusion of aluminum outwards, and reducing oxidation at 1000°C.

A review of available research sources showed that researchers have not conducted a coherent study on the effect of different amounts of copper on the oxidation behavior of FeAl. Therefore, the innovation of this research is that it has been observed that the oxidation resistance of FeAl can be increased by using the optimal amount of copper. Therefore,

the aim of this research was to investigate the effect of different copper ratios on the oxidation of iron aluminide at different temperatures.

2- Experimental Method

Initially, equal molar ratios of iron (10 microns, 99.5%) and aluminum (325+ mesh, 99.95%) powders were mixed to produce FeAl.

Then 2%, 7% and 12% mol% copper (relative to the amount of aluminum in the mixture of each sample) were added. The amount of 2% copper was chosen to achieve a state where copper could dissolve into aluminum, 7% copper was chosen to have the sample in the hypoeutectic region and 12% copper was chosen to target the eutectic point (based on the Al-Cu binary phase diagram).

Sample 1 was kept as a witness sample in which only FeAl could be produced. The samples were compressed in a cylindrical mold with a diameter of 1 cm, the pressure of which was 300 psi. This compression was applied to ensure sufficient contact between the powders.

Then, the samples obtained from the pressing stage were synthesized for 5 hours at 950°C in an argon environment. After this process, the samples were oxidized in air at temperatures of 600°C, 700°C, and 800°C for periods of 20, 40, 60, 80, and 100 hours.

3- Results and Discussion

To investigate the oxidation behavior of the samples, the mass changes during the oxidation process were analyzed.

The results showed that at low oxidation temperature (600°C), the presence of copper led to a significant difference in mass gain. By increasing the oxidation temperature to 800°C, a decrease in the difference in mass gain between the sample containing and without copper was observed.

Another difference observed in the results obtained from the three oxidation temperatures is that during 100 hours of oxidation at the high oxidation temperature (800 °C), the

* Manuscript received 2025 May 10, Revised 2025 June 10, Accepted 2025 October 6.

¹ Corresponding author. Associate professor, Department of Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.
Email: rkoshhal@birjandut.ac.ir

² Assistant professor, Department of Civil Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran.

curve has approached the horizontal state, indicating the development of stable oxidation resistance, but at a temperature of 600 °C it seems that the thickness of the protective alumina layer has not yet reached its maximum value and is growing.

The other result that is evident at all three oxidation temperatures is that the sample with 12% copper shows a distinct behavior compared to the samples containing 2% and 7% copper, in such a way that its resistance to oxidation is even lower than the sample without copper.

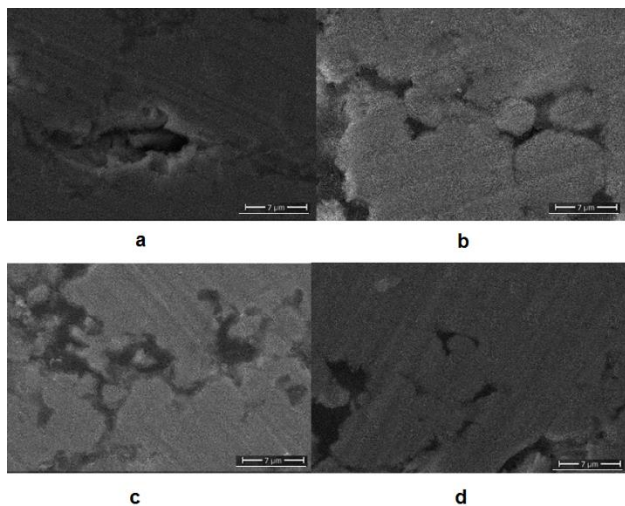


Fig. 1. Scanning electron microscope images of samples subjected to oxidation at 800°C for 100 hours (a. Sample 1, b. Sample 2, c. Sample 3, d. Sample 4).

Further investigations were carried out using an electron microscope (Fig.1). It should be noted that the oxidation study in this study was not conducted by creating a protective layer to the surface oxidation. Rather, the copper element was added to the entire sample and the oxidation resistance of the entire sample was considered. Therefore, the method of studying the progress of oxidation was not to examine the

thickness of the surface layer.

To investigate the protective alumina formed, the internal free surfaces were focused on and these locations were evaluated. In the copper-free sample (Fig. 1a), FeAl is the dominant phase and alumina is formed due to oxidation at the free surfaces.

In the sample containing 2% copper (Fig. 1b), in addition to FeAl, the CuAl_2 phase was also formed, which, according to the previously mentioned research, contributes to oxidation resistance.

In the sample containing 7% copper (Fig. 1c), the formation of this phase is also visible, while the alumina layer is also formed on the free surfaces, as in the previous copper ratio. In the sample containing 12% copper (Fig. 1d), the presence and formation of oxide compounds (such as Fe_2O_3 , and Cu_2O) is visible. This indicates that this sample could not show good oxidation resistance.

The compounds in each sample were finally examined using XRD analysis. As shown in Figure 2, in sample 1 the only visible phases are FeAl and alumina, which indicates that an alumina layer has been formed on it due to the oxidation of FeAl.

In sample 2, where 2% copper was added, the CuAl_2 phase was formed. Earlier, research was mentioned that showed that the presence of this phase has a positive effect on oxidation resistance. This is probably why the oxidation resistance increased in the sample containing 2% copper.

The CuAl_2 phase is also visible in the sample containing 7% copper. Therefore, this sample also shows greater oxidation resistance compared to the sample without copper.

In the sample with 12% copper, in addition to the previous phases, the presence of copper and iron oxide compounds is also evident. A phenomenon that was not observed in the previous samples. This finding confirms the discussions presented earlier. That is, this sample does not have resistance to oxidation, copper and iron oxides were not capable of being produced. The detection of CuAl_2 in the XRD results can be attributed to the formation of this phase during the synthesis stage.

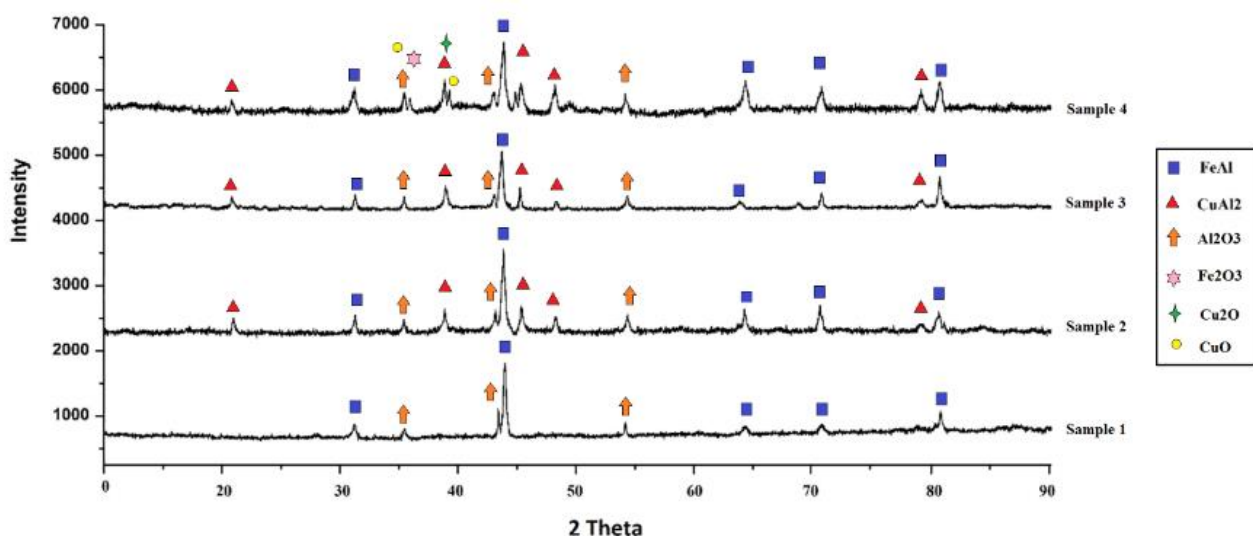


Figure 2: XRD results obtained from samples subjected to oxidation at 800°C for 100 hours.



تغییرات ناشی از افزودن مس در رفتار اکسیداسیون FeAl و میکروساختار آن و تعیین میزان بهینه مس برای رسیدن به بیشترین افزایش در مقاومت به اکسیداسیون*

مقاله پژوهشی

سید وحید علوی نژاد خلیل آباد^(۱) راضیه خوشحال^(۲)

DOI: 10.22067/jmme.2025.93447.1209

چکیده عناصر مختلفی می‌تواند بر افزایش مقاومت اکسیداسیون آلومینیدهای آهن مؤثر باشد. در این راستا، تأثیر مس بر مقاومت اکسیداسیون FeAl مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که استفاده از مقدار بهینه مس به طور قابل توجهی مقاومت به اکسیداسیون این نوع آلومینید آهن را افزایش می‌دهد. بر اساس نمودار تعادلی فاز برای سیستم دوتایی Cu-Al، نمونه‌هایی با ۲٪، ۷٪ و ۱۲٪ مس (با توجه به میزان آلومینیم موجود در هر نمونه) برای ارزیابی نحوه تأثیر مقادیر مختلف مس بر رفتار اکسیداسیون FeAl استفاده شد. نمونه‌های پودری فشرده با نسبت‌های مولی برابر از آهن و آلومینیم و مقادیر مختلف مس فوق‌الذکر در هر نمونه، پس از سنتز در دمای ۹۵۰°C، در دماهای ۶۰۰°C، ۷۰۰°C و ۸۰۰°C برای مدت زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ساعت اکسید شدند. مشاهده شد که در همه دماهای آزمایش شده، نمونه‌های با ۲ و ۷ درصد مس افزایش جرم کمتری نسبت به نمونه‌های فاقد مس پس از اکسیداسیون، از خود نشان دادند. با این حال، افزایش میزان مس به ۱۲٪ منجر به نرخ اکسیداسیون بالاتری شد. شایان ذکر است، عملکرد مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌های دارای ۷ درصد مس از نمونه دارای ۲ درصد مس نیز پیشی گرفت. علاوه بر این، ترکیبات حاصل و ریزساختار به دست آمده نیز به طور کامل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

واژه‌های کلیدی مس، آلومینید آهن، اکسیداسیون، افزایش جرم، ریزساختار.

Alterations in the Oxidation Characteristics and Microstructure of FeAl Resulting from the Addition of Copper, Along with the Identification of the Optimal Quantity of Copper to Achieve the Maximum Enhancement in Oxidation Resistance

Razieh Khoshhal

Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad

Abstract Multiple elements have been shown to enhance the oxidation resistance of iron aluminides. In this context, the influence of copper on the FeAl oxidation resistance was investigated. The findings demonstrated that the oxidation resistance of this kind of iron aluminide is greatly increased when the optimal quantity of copper is used. Samples containing 2 %, 7 %, and 12 % copper (depending on the amount of aluminum in each sample) were used to assess how different copper concentrations impact the oxidation behavior of FeAl. Compacted powder samples with equal molar ratios of iron and aluminum and the above-mentioned amounts of copper in each sample, after synthesis at 950°C, were oxidized at 600°C, 700°C, and 800°C for 20, 40, 60, 80, and 100 hours. It was observed that at all tested temperatures, samples with 2 and 7% copper showed less weight gain than the free copper sample. Nevertheless, a higher rate of oxidation was the outcome of raising the copper content to 12%. It's important to note that the samples with 7% copper outperformed the samples with 2% copper in terms of oxidation resistance. Furthermore, a detailed analysis of the resulting compositions and microstructures was conducted.

Keywords Copper, Iron Aluminide, Oxidation, Weight Gain, Micro-Structure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۲/۲۰ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۷/۱۴ می‌باشد.

Email: rkoshhal@birjandut.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند.

(۲) استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند.

مقدمه

آلومینایدهای آهن به دلیل ویژگی‌هایی چون مقاومت در برابر اکسیداسیون و خوردگی، هزینه‌های پایین و روش‌های تولید آسان حضور چشمگیری در کاربردهای صنعتی مانند مبدل‌های حرارتی، لوله‌های ساختمانی، صنایع حمل و نقل، کوره‌سازی، ساخت فیلترها، اتومبیل‌سازی و هوافضا پیدا کرده‌اند [1]. مقاومت اکسیداسیون آلومینایدهای آهن به دلیل ایجاد یک لایه آلومینای مقاوم در سطح آن‌ها است [2]. در سیستم Fe-Al، رفتار اکسیداسیون به مقدار آلومینیوم [3] و دمای اکسیداسیون [4] بستگی دارد. افزودنی‌هایی مانند ایتیریم [5]، کروم [6,7]، زیرکونیوم [8]، تیتانیوم [7] و سیلیسیم [9,10] برای بهبود خواص آلومینایدهای آهن استفاده شده است. مس نیز از دیگر عناصری است که برای تقویت مقاومت به اکسیداسیون آلومینایدهای آهن مورد استفاده قرار گرفته است. به عنوان مثال سه ترکیب $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ ، $Al_{78}Cu_7Fe_{15}$ و $Al_{80}Cu_5Fe_{14}Si_1$ از مواد خام عنصری سنتز شده و ویژگی‌های خوردگی آن‌ها بررسی شده است [11]. مشخص شده است که $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ بالاترین مقاومت در برابر خوردگی را دارد. همچنین ترکیب $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ سختی بیشتری نسبت به $Al_{78}Cu_7Fe_{15}$ و $Al_{80}Cu_5Fe_{14}Si_1$ از خود نشان داده است. این تحقیق نشان داده که حضور مس می‌تواند بر رفتار خوردگی ترکیبات Fe-Al مؤثر باشد [11]. در نمودار فاز دوتایی Al-Cu ترکیبات مختلفی از آلومینایدهای مس را می‌توان از طریق واکنش آلومینیوم و مس تولید کرد [12]. علاوه بر این، مشاهده شده است که حضور مس در سیستم، باعث کاهش مقدار آلومینیوم مورد نیاز برای تشکیل یک لایه Al_2O_3 شده است. وجود مس بر کاهش غلظت اکسیژن مورد نیاز، تسهیل نفوذ آلومینیوم به بیرون و کاهش اکسیداسیون در دمای $1000^\circ C$ مؤثر است [13]. علاوه بر این، در تحقیقات دیگری نیز به نحوه اثر مس بر خواص ترکیبات حاصل در سیستم Fe-Al پرداخته شده است [14,15]. مشخص شده است که توزیع خاصی از اکسیدهای آهن و مس و نسبت مشخصی از آن‌ها به عنوان یک عامل ضروری برای ایجاد خواص کاتالیزوری مورد نیاز است [16]. دو ترکیب با نسبت‌های مولی استوکیومتری متفاوت Fe، Cu و Al نیز برای تعیین رفتار اکسیداسیون در دمای $800^\circ C$ و $900^\circ C$ نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند. نتایج نشان داده است که نمونه با میزان آهن بالاتر نسبت به نمونه با مس بیشتر، درجه اکسیداسیون بیشتری را از خود نشان می‌دهد [17]. این پدیده با مقدار آلومینیوم مورد نیاز برای تشکیل لایه

محافظ آلومینا قابل توجه است که در نمونه‌هایی با مس بیشتر کاهش می‌یابد. علاوه بر این، اشاره شده است که سرعت نفوذ آلومینیوم در دمای بیش از $475^\circ C$ از اتم‌های مس پیشی می‌گیرد [18]. رفتار اکسیداسیون ترکیبات آلومیناید آهن FeAl و Fe_2Al_5 نیز در مطالعات قبلی مورد بررسی قرار گرفته است [19]. همچنین اثر سیلیسیم بر اکسیداسیون این گروه خاص از آلومینایدها نیز مورد مطالعه واقع شده است [20].

بررسی منابع مطالعاتی در دسترس نشان داد که محققان مطالعه منسجمی بر نحوه تأثیر مقادیر متفاوت مس بر رفتار اکسیداسیون FeAl انجام نداده‌اند. لذا نوآوری این تحقیق این است که مشاهده شده است که می‌توان با به کارگیری میزان بهینه مس، مقاومت اکسیداسیون FeAl را افزایش داد. پس هدف این تحقیق، بررسی اثر نسبت‌های مختلف مس بر اکسیداسیون آلومیناید آهن در دماهای مختلف تعیین شد. برای این منظور از نسبت‌های مولی ۰/۲٪، ۰/۷٪ و ۱۲٪ مس (در مقایسه با میزان آلومینیوم موجود در هر نمونه) استفاده شد. محصولات آلومیناید آهن، پس از سنتز، در دماهای $600^\circ C$ ، $700^\circ C$ و $800^\circ C$ تحت اکسیداسیون قرار گرفت و در نهایت نتایجی که از این تغییرات مورد ارزیابی و بررسی قرار گرفته بود تحلیل شد. از یک طرف میکروساختار نمونه‌ها مورد بحث قرار گرفت و از طرف دیگر با توجه به تغییرات ایجاد شده در میزان جرم نمونه در اثر اکسیداسیون، از لحاظ عملکردی هم نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند.

روش تجربی

در ابتدا نسبت‌های مولی مساوی از آهن (۱۰ میکرون، ۹۹/۵ درصد) و آلومینیوم (مش ۳۲۵، ۹۹/۹۵ درصد) برای تولید FeAl مخلوط شدند. سپس ۰/۲٪، ۰/۷٪ و ۱۲٪ مولی مس (نسبت به مقدار آلومینیوم موجود در مخلوط هر نمونه) اضافه شد. میزان ۰/۲٪ مس برای رسیدن به حالتی انتخاب شد که در آن مس می‌تواند داخل آلومینیوم حل شود، ۰/۷٪ مس به هدف داشتن نمونه در ناحیه هیپو یوتکتیک و ۱۲٪ مس برای هدف قرار دادن نقطه یوتکتیک (بر اساس نمودار فاز دوتایی Al-Cu) انتخاب شد. بر اساس توضیحات بیان شده، درصد مولی هر عنصر در نمونه‌های مختلف در جدول (۱) ارائه شده است.

نمونه ۱ به عنوان یک نمونه شاهد نگهداری شد که در آن فقط FeAl می‌تواند تولید شود [20-23]. نمونه‌ها در قالبی

آلومینیوم به سطح به هدف تشکیل لایه محافظ آلومینا داشته است. اما این تأثیر در دماهای بالا که نفوذ آلومینیم با سهولت بیشتری انجام می‌شود، کاهش یافته است.

تفاوت دیگری که در نتایج حاصل از سه دمای اکسیداسیون مشاهده می‌شود این است که طی ۱۰۰ ساعت اکسیداسیون در دمای اکسیداسیون بالا (۸۰۰ درجه سانتی‌گراد)، منحنی به حالت افقی نزدیک شده است که نشان دهنده ایجاد مقاومت اکسیداسیون پایدار است، اما در دمای ۶۰۰ °C به نظر می‌رسد که ضخامت لایه آلومینای محافظ ایجاد شده، هنوز به حداکثر مقدار خود نرسیده و در حال رشد است.

نتایج دیگری که در هر سه دمای اکسیداسیون مشهود است این است که نمونه با ۱۲٪ مس رفتار متمایز در مقایسه با نمونه‌های حاوی ۲٪ و ۷٪ مس نشان می‌دهد. به نحوی که حتی مقاومت آن در برابر اکسیداسیون از نمونه فاقد مس هم کمتر شده است. این پدیده ممکن است به دلیل امکان تشکیل اکسیدهای مس و آهن باشد که مقاومت به اکسیداسیون را کاهش می‌دهد.

در نمونه حاوی کمترین مقدار مس (نمونه ۲) امکان حل شدن مس در آلومینیوم وجود دارد. انحلال مقدار کمی مس باعث ایجاد اعوجاج در ساختار آلومینیوم می‌شود که این امر احتمالاً نفوذ اتم‌های آلومینیوم به سطح را تسهیل می‌کند و منجر به تشکیل آلومینای محافظ با کیفیت بهتر در سطح می‌شود.

برای تجزیه و تحلیل بیشتر از نرم‌افزار HSC Chemistry 5.11 استفاده شد. با استفاده از این نرم‌افزار، فازهای تعادلی که می‌توانند، در یک سیستم حاوی تعداد مول برابر از آهن و آلومینیوم که به آن مقادیر از پیش تعیین شده مس اضافه شده و سپس تحت اکسیداسیون قرار گرفته است، مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور فرض شد که اکسیژن در ۲۱ مرحله به سیستم اضافه شود (شکل ۲). قابل ذکر است که این نسخه از نرم‌افزار فاقد اطلاعات مربوط به تشکیل آلومینیدهای آهن بود. تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از اکسیداسیون آهن و آلومینیوم در نسبت‌های مولی مساوی، چه در حضور مس و چه در نمونه‌های فاقد مس، نشان می‌دهد که فاز اکسید اولیه تشکیل شده در حضور مس Al_2O_3 است. برعکس، در غیاب مس، اولین فاز پایدار مشاهده شده $FeAl_2O_4$ بوده است. علاوه بر این، افزایش مقدار مس (همان طور که در نمونه‌های ۳ و ۴ مشاهده می‌شود)، تشکیل فاز $CuO.Al_2O_3$ را تسهیل کرده است.

استوانه‌ای به قطر ۱ سانتی‌متر فشرده شدند که فشار این مرحله ۳۰۰ Psi بود. این فشرده‌سازی به هدف اطمینان از تماس کافی بین پودرها اعمال شد. جنس قالب فولاد بود که به کمک روش کربن‌دهی، سختکاری سطحی شد. فشار به صورت یک‌طرفه اعمال شد. سپس نمونه‌های به دست آمده از مرحله پرس، به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۵۰ °C در محیط آرگون تحت ستنز قرار گرفتند. پس از این فرایند، نمونه‌ها در هوا در دماهای ۶۰۰ °C، ۷۰۰ و ۸۰۰ °C برای مدت زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ساعت اکسید شدند.

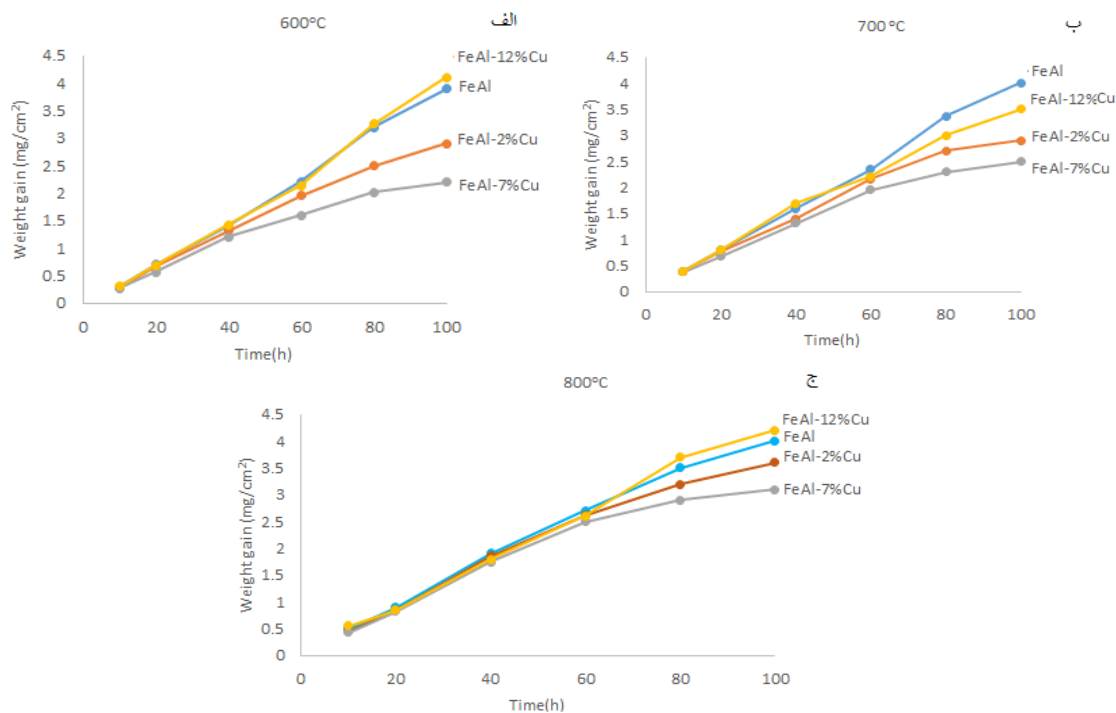
نمونه‌ها قبل از اکسیداسیون جرم شدند و مساحت هر نمونه اندازه‌گیری شد. پس از هر مرحله اکسیداسیون نیز نمونه از کوره خارج شد و مجدد جرم و مساحت آن تعیین شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آنالیز XRD از نمونه‌های به دست آمده، پودر تهیه شد و توسط دستگاه XRD مجهز به آشکارساز LYNXEYE-XE-T نتایج به دست آمد. بررسی میکروساختار هم به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Vega II XMU انجام شد.

جدول ۱ درصد مولی هر عنصر در نمونه‌های مختلف مورد بررسی در این تحقیق

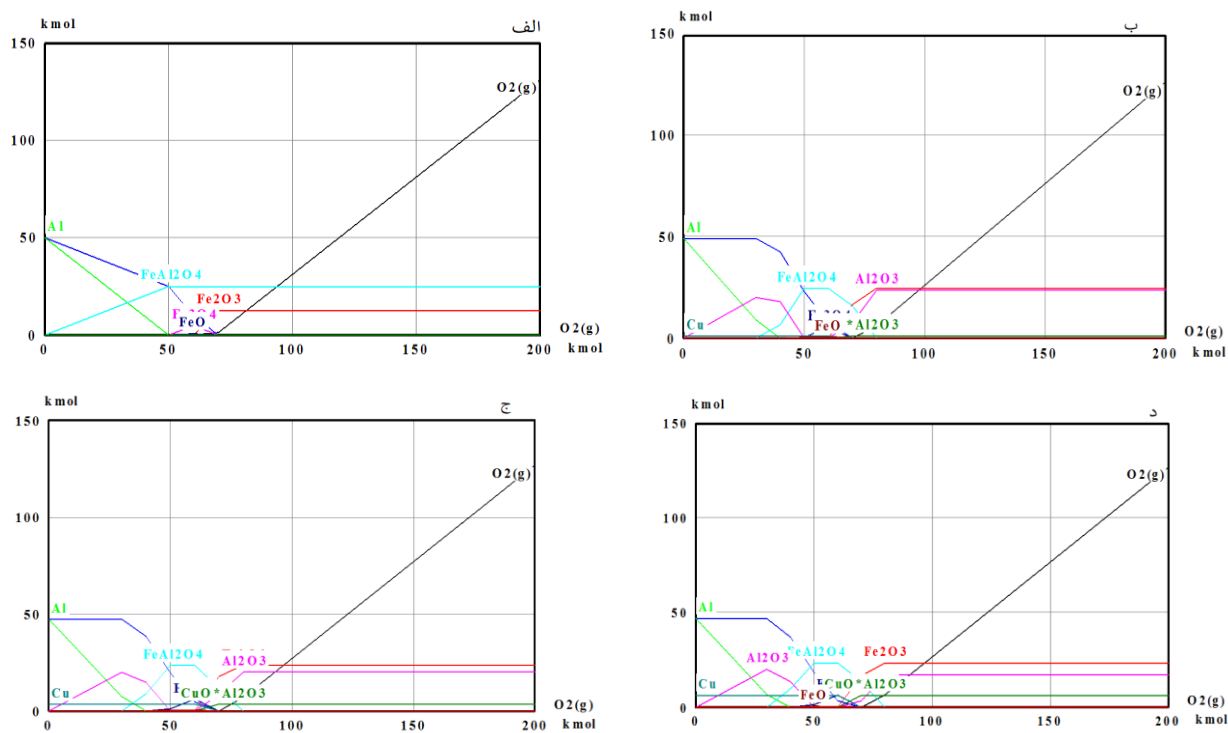
درصد مولی			شماره نمونه
Fe	Al	Cu	
۵۰	۵۰	۰	نمونه ۱ (نمونه فاقد مس)
۴۹	۴۹	۱	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۲٪ مس)
۴۷/۴۳	۴۷/۴۳	۳/۵۷	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۷٪ مس)
۴۶/۸۲	۴۶/۸۲	۶/۳۶	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۱۲٪ مس)

نتایج و بحث

برای بررسی رفتار اکسیداسیون نمونه‌ها، تغییرات جرم در طول فرایند اکسیداسیون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. نتایج این محاسبات در شکل (۱) نشان داده شده است. داده‌های ارائه شده در این شکل نشان می‌دهد که در دمای اکسیداسیون پایین (۶۰۰ °C) وجود مس منجر به اختلاف معناداری در افزایش جرم شده است. با افزایش دمای اکسیداسیون به ۸۰۰ °C، کاهش اختلاف در افزایش جرم ایجاد شده بین نمونه حاوی مس و فاقد آن مشاهده می‌شود. این پدیده را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که در دماهای پایین‌تر، حضور مس، احتمالاً، تأثیر قابل توجهی بر نفوذ



شکل ۱ تغییرات جرم نمونه‌های اکسید شده در دماهای (الف) ۶۰۰ °C (ب) ۷۰۰ °C و (ج) ۸۰۰ °C



شکل ۲ پیش‌بینی فازهای تعادلی که می‌تواند، در یک سیستم حاوی تعداد مساوی مول آهن و آلومینیوم، با نسبت‌های متفاوت مس و اکسیژن وارد شده به سیستم: (الف) نمونه فاقد مس، (ب) نمونه دارای ۲٪ مس، (ج) نمونه حاوی ۷٪ مس و (د) نمونه حاوی ۱۲٪ مس، (پیش‌بینی شده با استفاده از نرم‌افزار (HSC

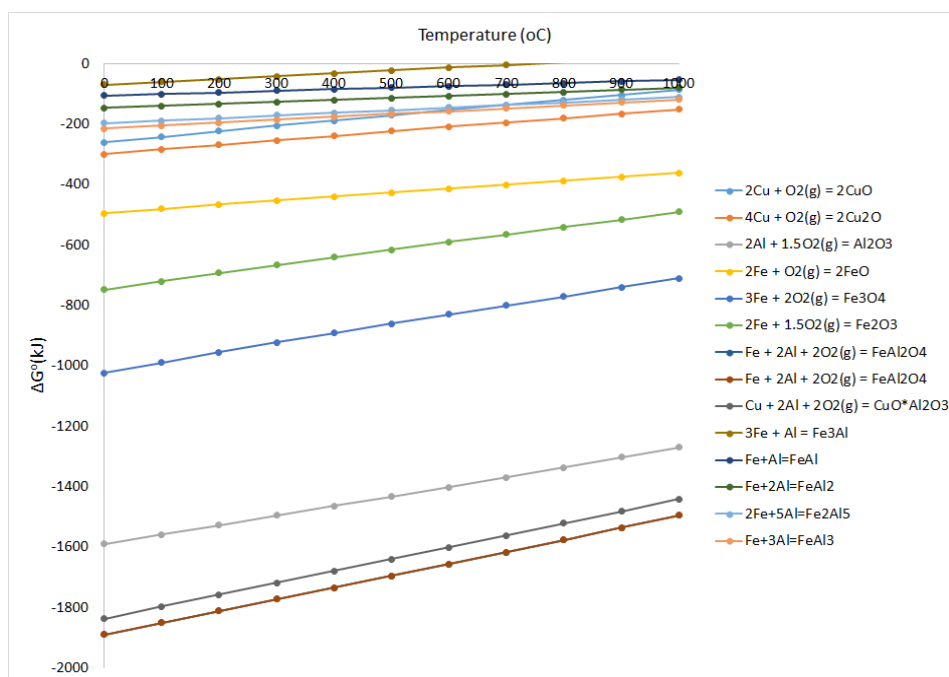
مکان‌ها مورد ارزیابی قرار داده شدند. در نمونه فاقد مس (شکل ۴- الف)، FeAl فاز زمینه و غالب است و در اثر اکسیداسیون در سطوح آزاد، آلومینا شکل گرفته است. در نمونه حاوی ۲٪ مس (شکل ۴- ب)، علاوه بر FeAl فاز CuAl_2 هم شکل گرفته است که با توجه به تحقیقاتی که پیشتر اشاره شد، به مقاومت به اکسیداسیون کمک می‌کند. در نمونه حاوی ۷٪ مس (شکل ۴- ج) نیز تشکیل این فاز قابل مشاهده است، در عین حال که لایه آلومینا نیز در سطوح آزاد مانند نسبت قبلی مس، شکل گرفته است. در نمونه حاوی ۱۲ درصد مس (شکل ۴- د)، حضور و تشکیل ترکیبات اکسیدی (مانند Fe_2O_3 و Cu_2O) قابل مشاهده است. همین امر نشان می‌دهد این نمونه نتوانسته مقاومت خوبی به اکسیداسیون از خود نشان دهد.

ترکیبات موجود در هر نمونه در نهایت به کمک آنالیز XRD مورد بررسی قرار گرفتند. همان طور که در شکل (۵) نشان داده شده است، در نمونه ۱ تنها فاز قابل مشاهده FeAl و آلومینا است که نشان می‌دهد در اثر اکسید شدن FeAl یک لایه آلومینا روی آن ایجاد شده است که پیش از این نیز به مکانیزم تشکیل این لایه و نحوه نفوذ آلومینیم به سطح خارجی جهت تشکیل لایه مقاوم به اکسیداسیون Al_2O_3 اشاره شد. در نمونه ۲ که میزان ۲ درصد مس به آن اضافه شده است فاز CuAl_2 تشکیل شده است. پیش از این به تحقیقاتی اشاره شد که نشان می‌داد حضور این امر نشان از تأثیر مثبت بر مقاومت به اکسیداسیون دارد، احتمالاً، از این رو که در نمونه حاوی ۲٪ مس، میزان مقاومت به اکسیداسیون افزایش پیدا کرده است. در نمونه حاوی ۷٪ مس نیز فاز CuAl_2 قابل مشاهده است. از این رو، این نمونه هم مقاومت به اکسیداسیون بیشتری در مقایسه با نمونه فاقد مس از خود نشان می‌دهد. در نمونه با ۱۲٪ مس، در کنار فازهای قبلی، وجود ترکیبات اکسید مس و آهن نیز مشهود است. پدیده‌ای که در نمونه‌های قبلی مشاهده نمی‌شد. این یافته، بحث‌هایی را که قبلاً ارائه شد، تأیید می‌کند؛ یعنی این نمونه دارای مقاومت به اکسیداسیون نیست و اکسیدهای مس و آهن قابلیت تولید نداشتند. تشخیص CuAl_2 در نتایج XRD را می‌توان به شکل-گیری این فاز در مرحله سنتز نسبت داد.

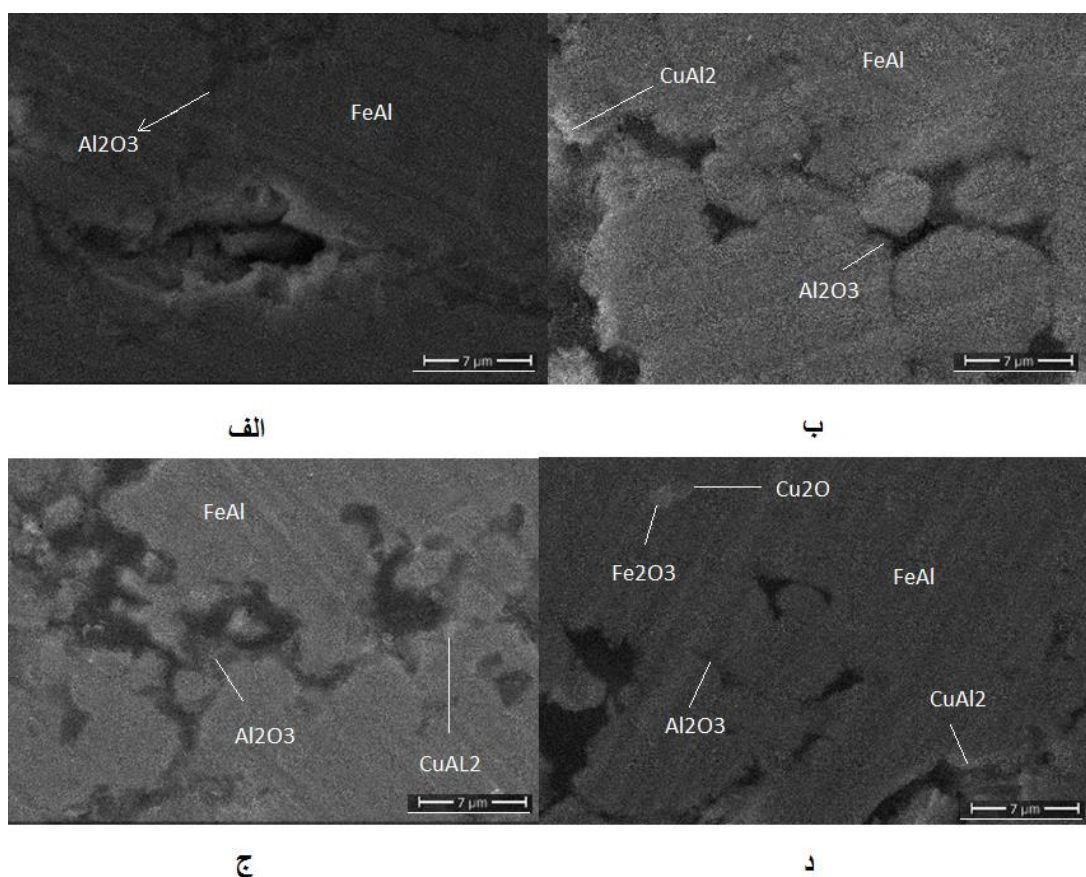
تحقیقات انجام شده توسط محققان قبلی نشان داده است که در سیستم آهن- مس پس از اکسیداسیون در دمای 700°C تشکیل فازهای Fe_2O_3 ، CuO و CuFe_2O_4 محتمل است البته در تحقیق حاضر در نمونه حاوی ۱۲٪ مس، فازهای اکسید مس و آهن مشاهده شد که در قسمت‌های آتی به آن پرداخته خواهد شد [24]. علاوه بر این، بیان شده است که ظهور فاز Al_2Cu در سیستم آلومینیوم و مس به افزایش مقاومت در برابر سایش و بهبود خواص مکانیکی کمک می‌کند [25]. این موضوع در تحقیق حاضر نیز به صورت مستند تأیید شد. پس از افزودن مس و با تشکیل این فاز، مقاومت به اکسیداسیون بیشتری در نمونه‌ها دیده شد. علاوه بر این، گزارش شده است که حضور این فاز، می‌تواند به افزایش مقاومت در برابر خوردگی منجر شود [26].

تحقیقات پیشین انجام شده نشان داده است که تشکیل CuAl_2O_4 مقاومت به اکسیداسیون را در سیستم $\text{CuO-Al}_2\text{O}_3$ بهبود بخشیده است [27]. از نتایج این تحقیق شاید بتوان این ایده را مطرح کرد که حضور و تشکیل این فاز در سیستم به افزایش مقاومت به اکسیداسیون کمک می‌کند. برای تعیین پایداری فازهایی که ممکن است در سیستم Fe-Al-C-O ایجاد شوند، منحنی تشکیل انرژی آزاد استاندارد گیبس به عنوان تابعی از دما رسم شد (شکل ۳). این منحنی همچنین انرژی آزاد تشکیل آلومینیدهای آهن را در خود جای داده است. بر اساس نتایج این بررسی، فاز FeAl_2O_4 کمترین انرژی آزاد تشکیل را نشان می‌دهد. پس از این ترکیب، $\text{CuO}^*\text{Al}_2\text{O}_3$ ترکیبی است که بیشترین احتمال تشکیل را به خود اختصاص داده است.

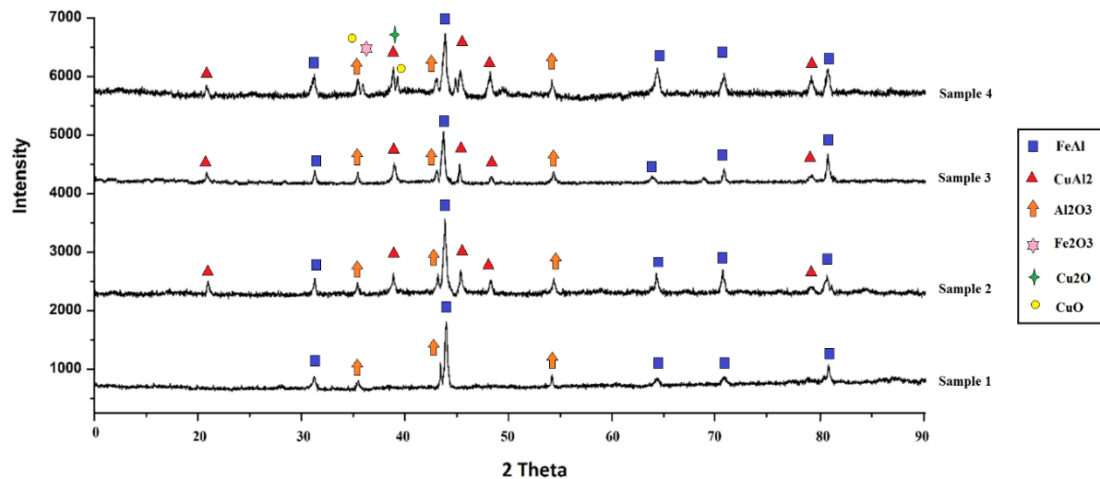
تحقیقات تکمیلی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی انجام شد (شکل ۴). لازم به ذکر است که بررسی اکسیداسیون در این تحقیق به وسیله ایجاد یک لایه محافظ به اکسیداسیون در سطح نبود. بلکه عنصر مس در کل نمونه اضافه شد و مقاومت به اکسیداسیون کل نمونه مد نظر قرار گرفت. لذا روش بررسی میزان پیشرفت اکسیداسیون، بررسی ضخامت لایه سطحی نبود. بلکه از میزان تغییرات جرم نمونه جهت بررسی تغییرات ایجاد شده در مقاومت به اکسیداسیون استفاده شد. برای بررسی آلومینای محافظ ایجاد شده، بر سطوح آزاد داخلی تمرکز صورت گرفت و این



شکل ۳ تجزیه و تحلیل انرژی آزاد گیبس ترکیبات قابل تولید در سیستم آهن - آلومینیوم - مس - اکسیژن



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از نمونه‌های تحت اکسیداسیون قرار گرفته در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ ساعت: (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲، (ج) نمونه ۳ و (د) نمونه ۴



شکل ۵. نتایج XRD به دست آمده از نمونه‌های تحت اکسیداسیون قرار گرفته در دمای 800°C به مدت ۱۰۰ ساعت

و 800°C برای مدت زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ ساعت اکسید شدند. مشاهده شد که در همه دماهای آزمایش شده، نمونه‌های با ۲ و ۷ درصد مس افزایش جرم کمتری نسبت به نمونه‌های فاقد مس پس از اکسیداسیون، از خود نشان دادند. با این حال، افزایش میزان مس به ۱۲٪ منجر به نرخ اکسیداسیون بالاتری شد. شایان ذکر است که عملکرد مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌های دارای ۷ درصد مس از نمونه دارای ۲ درصد مس نیز پیشی گرفت. علاوه بر این، ترکیبات حاصل و ریزساختار به دست آمده نیز به طور کامل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

سپاسگزاری

نتیجه‌گیری

آلومینیدهای آهن به دلیل داشتن مقاومت به اکسیداسیون، کاربردهای وسیعی را در صنعت به خود اختصاص داده‌اند. هر عاملی که بتواند این خاصیت را بهبود بخشد می‌تواند در بهبود عملکرد آن‌ها مؤثر باشد. از این رو در این تحقیق، به بررسی تأثیر مس بر مقاومت اکسیداسیون FeAl پرداخته شد. نتایج به دست آمده از بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی، آنالیز XRD، EDS و بررسی تغییرات وزن ایجاد شده در نمونه‌ها نشان داد که استفاده از مقدار بهینه مس به طور قابل توجهی می‌تواند مقاومت به اکسیداسیون آلومینید آهن را افزایش دهد. برای این منظور بر اساس نمودار تعادلی فاز برای سیستم دوتایی Cu-Al، نمونه‌هایی با ۲٪، ۷٪ و ۱۲٪ مس (با توجه به میزان آلومینیم موجود در هر نمونه) تهیه شد. نمونه‌ها با نسبت‌های یاد شده پس از فشردن-سازی و سنتز در دمای 950°C ، در دماهای 600°C ، 700°C

مراجع

- [1] S. C. Deevi and W. J. Zhang, "Intermetallics: applications," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 4165–4173, 2001.
- [2] C. Houngniou, S. Chevalier, and J. P. Larpin, "High-Temperature-Oxidation Behavior of Iron–Aluminide Diffusion Coatings," *Oxidation of Metals*, vol. 65, no. 5, pp. 409-439, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11085-006-9033-y>
- [3] V. Shankar Rao, R. G. Baligidad, and V. S. Raja, "Effect of Al content on oxidation behaviour of ternary Fe–Al–C alloys," *Intermetallics*, vol. 10, no. 1, pp. 73-84, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00106-6](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00106-6)
- [4] J. Takada, S. Yamamoto, S. Kikuchi, and M. Adachi, "Internal oxidation of Fe-Al alloys in the α -phase region," *Oxidation of Metals*, vol. 25, no. 1, pp. 93-105, 1986. <https://doi.org/10.1007/BF00807998>

- [5] X. Xu *et al.*, "Oxidation mechanism of three Fe-Al alloys with and without addition of 0.1 at% yttrium at 800 °C," *Journal of Rare Earths*, vol. 38, no. 10, pp. 1126-1130, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.10.007>
- [6] V. L. Syrovatka, A. P. Umanskiy, M. S. Yakovlieva, I. S. Martsenyuk, and V. F. Labunets, "Oxidation Resistance of Iron Aluminide Materials," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 58, no. 1, pp. 29-35, 2019. <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00044-5>
- [7] N. Babu, R. Balasubramaniam, and A. Ghosh, "High-temperature oxidation of Fe₃Al-based iron aluminides in oxygen," *Corrosion Science*, vol. 43, no. 12, pp. 2239-2254, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00035-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00035-X)
- [8] F. H. Stott, K. T. Chuah, and L. B. Bradley, "Oxidation-Sulphidation of iron aluminides at high temperature," *Materials and Corrosion*, vol. 47, no. 12, pp. 695-700, 1996. <https://doi.org/10.1002/maco.19960471206>
- [9] R. Khoshhal, A. Masjedi, and S. V. A. N. K. Abad, "The effect of silicon on the oxidation behavior of iron aluminide produced using powder metallurgy," *Silicon*, vol. 16, no. 7, pp. 3181-3189, 2024. <https://doi.org/10.1007/s12633-024-02911-2>
- [10] P. Novák and K. Nová, "Oxidation Behavior of Fe–Al, Fe–Si and Fe–Al–Si Intermetallics," *Materials*, vol. 12, no. 11, p. 1748, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12111748>
- [11] R. Babilas, A. Bajorek, M. Spilka, A. Radoń, and W. Lonski, "Structure and corrosion resistance of Al–Cu–Fe alloys," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 30, no.3, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.06.002>
- [12] P. Riani, L. Arrighi, R. Marazza, D. Mazzone, G. Zanichchi, and R. Ferro, "Ternary rare-earth aluminum systems with copper: A review and a contribution to their assessment," *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, vol. 25, no. 1, pp. 22-52, 2004. <https://doi.org/10.1007/s11669-004-0169-7>
- [13] S. Hayashi, D. Kudo, R. Nagashima, and H. Utsumi, "Effect of Cu on oxidation behaviour of FCC Fe–Ni–Cr–Al and Ni–Cr–Al based alloys," *Corrosion Science*, vol. 163, p. 108273, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108273>
- [14] A. Fedorov *et al.*, "Kinetic and mechanistic study of CO oxidation over nanocomposite Cu–Fe–Al oxide catalysts," *ChemCatChem*, vol. 12, no. 19, pp. 4911-4921, 2020. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000852>
- [15] A. V. Fedorov *et al.*, "Structure and Chemistry of Cu–Fe–Al Nanocomposite Catalysts for CO Oxidation," *Catalysis Letters*, vol. 148, no. 12, pp. 3715-3722, 2018. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2539-5>
- [16] T. Žumbar *et al.*, "Influence of Alumina Precursor Properties on Cu-Fe Alumina Supported Catalysts for Total Toluene Oxidation as a Model Volatile Organic Air Pollutant," *Catalysts*, vol. 11, no. 2, p. 252, 2021. <https://doi.org/10.3390/catal11020252>
- [17] J. H. Xiang, Y. Niu, and F. Gesmundo, "The oxidation of two ternary Fe–Cu–10 at.% Al alloys in 1atm of pure O₂ at 800–900°C," *Corrosion Science*, vol. 47, no. 6, pp. 1493-1505, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.040>
- [18] M. V. Yarmolenko, *Copper, Iron, and Aluminium Electrochemical Corrosion Rate Dependence on Temperature*. 2021.
- [19] R. Khoshhal, "Investigation of oxidation behavior of synthesized Fe₂Al₅ and FeAl," *Metal Powder Report*, vol. 74, no. 1, pp. 30-34, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.03.053>

- [20] R. Khoshhal, H. Mirzaei-Ghasabe, and A. Hosseinzadeh, "Synthesis of a pure FeAl with a density greater than 95% of theoretical density by optimizing effective factors," *AUT Journal of Mechanical Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 329-340, 2021. <https://doi.org/10.22060/ajme.2021.18021.5881>
- [21] R. Khoshhal and A. Hosseinzadeh, "Investigation of the mechanism of Fe₂Al₅ powder into FeAl powder transformation," *Metal Powder Report*, vol. 74, no. 1, pp. 25-29, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2018.06.001>
- [22] R. Khoshhal and A. H. zadeh, "The Formation Mechanism of Iron Aluminide Phases in Fe-Al System with Different Raw Materials Ratio," *AUT Journal of Mechanical Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 407-414, 2020. <https://doi.org/10.22060/ajme.2019.16739.5831>
- [23] R. Khoshhal and A. Vahid, "Effect of Silicon on the Synthesis of Iron Aluminides from Elemental Powders," *Silicon*, vol. 16, pp. 1-6, 2023. <https://doi.org/10.1007/s12633-023-02739-2>
- [24] N. S. Yüzbaşı *et al.*, "The effect of copper on the redox behaviour of iron oxide for chemical-looping hydrogen production probed by in situ X-ray absorption spectroscopy," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 18, pp. 12736-12745, 2018.
- [25] W. Dai *et al.*, "Effect of Cu on microarc oxidation coated Al-xCu alloys," *Surface Engineering*, vol. 37, no. 9, pp. 1098-1109, 2021/09/01 2021. <https://doi.org/10.1080/02670844.2021.1942413>
- [26] P. Kwolek, M. Wojnicki, and E. Csapó, "Mechanism of corrosion inhibition of intermetallic Al₂Cu in acidic solution," *Applied Surface Science*, vol. 551, p. 149436, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149436>
- [27] C. Sánchez-Trinidad *et al.*, "Effect of the CuAl₂O₄ and CuAlO₂ Phases in Catalytic Wet Air Oxidation of ETBE and TAME using CuO/ γ -Al₂O₃ catalysts," *ChemistryOpen*, vol. 8, no. 8, pp. 1143-1150, 2019.

