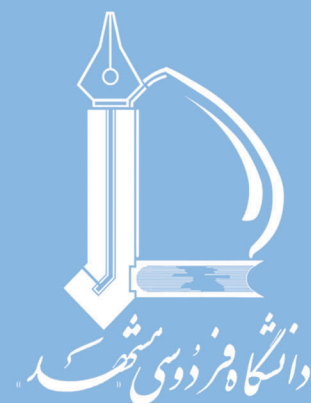




- ۱ تخمین عمر خزشی پره متحرک ردیف اول توربین گازی
V94.2 از جنس IN738LC
علی رضا طوسی - فاطمه سادات سیدان
- ۱۹ بررسی خواص ریزساختاری، مکانیکی، الکتروشیمیایی و سایشی
پوشش نانو کامپوزیت مس نیکل / آلومینا
عرفان بیگدلو و وطن - مهدی سلیمی
- ۳۳ بررسی رسوب گذاری ناشی از کرنش فاز ۷ در سوپرآلیاژ
AD۷۳۰ با استفاده از آزمایش رهایی تنش
زهرا میرزایی - غلامرضا ابراهیمی - حمیدرضا عزت پور
- ۴۷ ارزیابی مقاومت به سایش پوشش های Al_2O_3 و کامپوزیتی Al_2O_3 - Y_2O_3
ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری
حسین آقاجانی - سعید تقی‌رمضانی - ضیاء والفی - مسعود میرجانی
- ۶۳ 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
راضیه خوشحال - سید وحید علوی نژاد خلیل آباد
- ۷۵ ارزیابی میزان سختی و رفتار فشاری فولادهای تقویت شده با
ذرات کاربید تنگستن
هادی نصیری - حمید سازگاران - علی محمد ناصرین نیک
- ۹۱ بررسی الکترولیت هیبریدی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-ACN}$
برای استفاده در باتری روی - یون
فرزاد سلیمانی

نشریه مهندسی

متالورژی و مواد

فصلنامه

سال ۳۶، شماره ۴

زمستان، ۱۴۰۴

شماره پیاپی: ۴۰

فهرست مطالب

- ۱ تخمین عمر خزشی پره متحرک ردیف اول توربین گازی V94.2 از جنس IN738LC
علی رضا طوسی - فاطمه سادات سیدان
- ۱۹ بررسی خواص ریزساختاری، مکانیکی، الکتروشیمیایی و سایشی پوشش نانو کامپوزیت مس نیکل / آلومینا
عرفان بیگدلوی وطن - مهدی سلیمی
- ۳۳ بررسی رسوب گذاری ناشی از کرنش فاز γ' در سوپرآلیاژ AD۷۳۰ با استفاده از آزمایش رهایی تنش
زهرا میرزایی - غلامرضا ابراهیمی - حمیدرضا عزت پور
- ۴۷ ارزیابی مقاومت به سایش پوشش های Al_2O_3 و کامپوزیتی $Al_2O_3-Y_2O_3$ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی
اتمسفری
حسین آقاجانی - سعید تقی رمضانی - ضیاء والفی - مسعود میرجانی
- ۶۳ 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
راضیه خوشحال - سید وحید علوی نژاد خلیل آباد
- ۷۵ ارزیابی میزان سختی و رفتار فشاری فولادهای تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن
هادی نصیری - حمید سازگاران - علی محمد ناصریان نیک
- ۹۱ بررسی الکترولیت هیبریدی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-ACN}$ برای استفاده در باتری روی - یون
فرزاد سلیمانی

CONTENTS

Stage Creep Life Assessment of the IN738LC Superalloy in V94.2 Gas Turbine First Blade	1
Alireza Toosi - Fatemehsadat Sayyedani	
Investigation of Microstructural, Mechanical, Electrochemical and Wear Properties of CuNi/Al₂O₃ Nanocomposite Coating	19
Erfan Bigdeloyevatan - Mehdi Salimi	
Investigation of Strain Induced Precipitation of γ' Phase of AD730 Ni base Superalloy Using Stress Relaxation Technique	33
Zahra Mirzaie - Gholamreza Ebrahimi - Hamid Reza Ezatpour	
Evaluation of the Wear Resistance of Al₂O₃ and Al₂O₃-Y₂O₃ Composite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying	47
Hossein Aghajani - Saeid Taghiramezani - Zia Valefi - Masud Mirjani	
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	63
Razieh Khoshhal - Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad	
Investigation on Compressional Properties and Hardness of WC Reinforced Steels	75
Hadi Nasiri - Hamid Sazegaran - Ali Mohammad Naserian-Nik	
Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN for Use in Zinc-Ion Batteries	91
Farzad Soleymani	



نشریه مهندسی متالورژی و مواد

ISSN: 2008-7462

سر دبیر: جلیل وحدتی خاکی

مدیر مسئول: علی حائریان اردکانی

صاحب امتیاز: دانشگاه فردوسی مشهد

شماره نامه مجوز: ۱۴۸۴۲۳

هیئت تحریریه:

دکتر رسول آذری خسروشاهی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی سهند تبریز
دکتر غلامرضا ابراهیمی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر رضا باقری	استاد	دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر قاسم براتی دربند	استادیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جعفر جوادپور	استاد	دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علی حائریان اردکانی	استاد	مشهد، دانشگاه صنعتی سجاد
دکتر محسن حداد سبزواری	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر ابوالفضل رضائی بزاز	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر سید مجتبی زبرد	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز
دکتر سید عبدالکریم سجادی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مهدی صالحی	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر محمدرضا طرقي نژاد	استاد	دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان
دکتر حسین عربی	استاد	دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران
دکتر علیرضا کیانی رشید	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جلیل وحدتی خاکی	استاد	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر مصطفی میرجلیلی	دانشیار	گروه متالورژی و مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد
دکتر جین یانگ لی	دانشیار	شیمی کاربردی، دانشگاه علم و فناوری، ووهان، چین
دکتر یونلا پونیتا بیرلواگا	دانشیار	دانشگاه لواکوئیل، ایتالیا
دکتر مسعود سکاکی	پسا دکتری	دانشگاه دویسبورگ-اسن، آلمان
دکتر حسین شالچیان	پسا دکتری	دانشگاه لواکوئیل، ایتالیا
دکتر فرهاد صبا	پسا دکتری	دانشکده علوم و مهندسی مواد، دانشگاه شانگهای جیانو تونگ، شانگهای، چین

مسئول دفتر نشریه: تکتیم هوشمند

ویراستار متن: دکتر سحر ملازاده بیدختی - الهام دهقان

ویرایش و صفحه آرایی: عاطفه نوعی باغبان-تکتیم هوشمند

این نشریه در کتابخانه منطقه‌ای علوم و تکنولوژی شیراز (ISC) نمایه می‌شود. <http://www.srlst.com>

نشانی: مشهد - دانشگاه فردوسی مشهد - دانشکده مهندسی - دفتر نشریه - صندوق پستی: ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

تلفن: ۳۸۸۰۶۰۲۴ پست الکترونیکی: jmmme@um.ac.ir وب سایت: <http://jmme.um.ac.ir>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Creep Life Assessment of the IN738LC Superalloy in V94.2 Gas Turbine First Stage Blade*

Research Article

AliReza Tousi¹, Fatemehsadat Sayyedani² 

DOI: [10.22067/jmme.2025.91255.1174](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.91255.1174)

1- Introduction

Today, a significant portion of the country's electrical energy is produced by gas turbines. In the last two decades, with the production of Siemens V94.2 (SGT5-2000E) class E gas turbines, the use of gas turbines has accelerated. Estimating the remaining life of critical components is very important in order to reduce maintenance costs and operational risks. Among the most sensitive components with special operating conditions are the blades in gas turbines. Destructive mechanisms such as creep, fatigue, erosion, hot corrosion, and oxidation can severely affect the life of these components. To investigate the creep life of alloys, various relationships and mechanisms have been proposed that can be used to predict the service life of components using the results of the stress-rupture test. One of the most important relationships for estimating creep life is the use of the Larson-Miller relationship. The purpose of this study is to estimate the remaining life of the first-row blade of the Siemens V94.2 gas turbine made of IN738LC superalloy using the Larson-Miller parameter (computational method) and the results of non-destructive tests of visual inspection and liquid penetrant, microstructural studies, and mechanical properties tests (destructive methods) in order to reduce maintenance costs and reduce operational risk.

2- Materials and methods

In order to estimate the remaining life of the first-row blade made of IN738LC in a Siemens V94.2 class E gas turbine, non-destructive tests including visual inspection and liquid penetrant using MAGNAFLUX brand spray were carried out according to ASTM E1417 standard. Micro-etching of different areas of the tested blade samples of low carbon nickel-based superalloy Inconel 738 was performed by electro-etching in an electrolytic solution containing 12 ml of H_3PO_4 , 40 ml of HNO_3 and 48 ml of H_2SO_4 at a voltage of 5 V, current density of 0.12 - 0.15 A/cm² for 5 s. Microstructural studies were carried out using a field emission scanning electron microscope

(MIRA3) equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy analysis. Mechanical tests including hardness testing according to ASTM E92 standard using a hardness tester (SUH-200B), ambient temperature tensile strength (according to ASTM E8 standard) using a KASON device at a rate of 5 MPa/s, high temperature tensile strength according to ASTM E21 standard using a KASON device at 650°C with a rate of 5 MPa/s, impact according to ASTM E23 standard, and stress-rupture according to ASTM E139 standard were performed on the blade.

3- Results and discussion

In the visual inspection of the first-row blade, no extensive surface degradation effects were observed due to the operation of the part in service conditions. The results of the penetrant liquid inspection indicated the absence of surface defects, cracks, or porosity throughout the outer surface of the tested blade. Figs. 1 (a and b) shows the FESEM image of the blade root and the leading-edge area of the tested specimen, respectively. Figs. 1 (c and d) shows the needle phases of TCP and the microstructure of the trailing edge area, respectively. As can be seen, the microstructure of the tested blade root area includes γ dendrites, a significant volume fraction of primary γ' strengthening precipitates of approximately cubic shape, secondary γ' strengthening precipitates of micro spherical shape, and blocky primary carbides with a stoichiometric composition of MC. No effects of extensive microstructural destruction, such as changes in the morphology of the initial γ' precipitates, the formation of an interconnected carbide network at the grain boundaries, and the formation of grain boundary creep cavities in the root region of the tested blade were observed.

* Manuscript received 2024 December 18, Revised 2025 June 1, Accepted 2025 July 19.

¹ M.Sc. Student, Department of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad.

² Corresponding author: Assistant Professor Department of Metallurgy and Materials, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad. **Email:** sayyedani@um.ac.ir

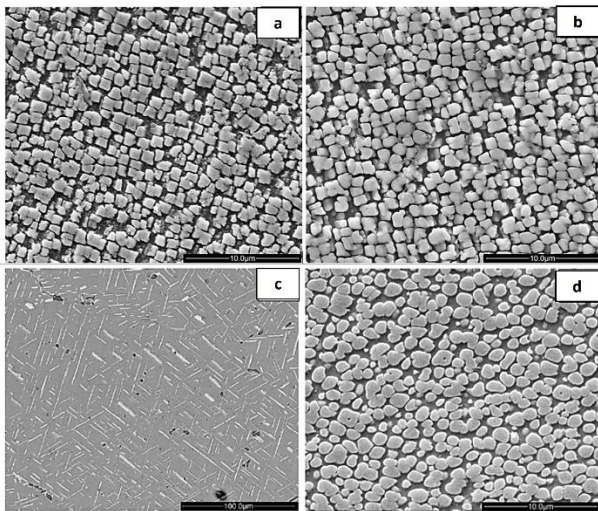


Fig. 1: (a) FESEM images of the microstructure of the root region of the tested blade; (b) Primary and secondary gamma prime deposits in a transverse sample taken from the leading edge at the airfoil tip of the tested blade; (c) TCP phases; (d) gamma prime particles from the trailing edge at the airfoil tip of the tested blade.

The Vickers hardness test results revealed that the hardness at the root and leading-edge regions of the blade airfoil tip is in full compliance with the standard hardness range of heat-treated IN738LC nickel-base superalloy (354-412 Vickers). However, the hardness at the trailing edge of the blade airfoil tip is significantly (291 Vickers) lower than that of the standard hardness range, which is in a good agreement with the microscopic observations presented in the previous sections.

Based on the results obtained from the ambient and high temperature tensile tests, given that the percentage of elongation, yield strength, and maximum tensile strength in the airfoil and root are higher than those of the minimum properties allowed for service, if a proper reconstruction and structural rejuvenation process is performed, the parts will be able to be reused.

The impact test results indicated that the resistance of the two tested areas of the blade to crack growth is almost similar, and no brittle fracture was observed in the airfoil area of the blade relative to its root.

According to the Larson-Miller relationship, at a temperature of 920°C (1193 K) and a stress of 220 MPa, the standard time to failure of a sample made of IN738LC was calculated to be 1.62 h. The results indicate a significant decrease in the stress-rupture properties of the two areas of the blade compared to the minimum serviceable properties and the standard properties of the IN738LC. Considering a 20% safety factor due to the effect of other degradation mechanisms such as thermomechanical fatigue and hot corrosion, the remaining life of the airfoil area of the blade is predicted to be ~10,032 h. This calculated remaining life is significantly different from the future overhaul interval of the blade (~33,000 h). Therefore, further use of the tested blade until the next overhaul (in the next 33,000 h until the service life of 99,000 h) is not recommended without

carefully performing the microstructural regeneration and rejuvenation process and restoring mechanical properties.

4- Conclusions:

Considering the extensive microstructural changes in the blade airfoil area, especially the trailing edge of the blade airfoil tip, as well as the significant reduction in the hardness value in this area of the blade, it can be stated that the reuse of the tested blade in service conditions is not allowed until the microstructural reconstruction and rejuvenation process is accurately implemented using heat treatment. It can also be stated that if the blade is properly operated according to the turbine manufacturer's instructions, the blade can be used for a maximum of 10032 h after the reconstruction process, while maintaining all conservative measures.



تخمین عمر خزشی پره متحرک ردیف اول توربین گازی V94.2 از جنس IN738LC*

مقاله پژوهشی



فاطمه سادات سیدان^(۲)

علی رضا طوسی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.91255.1174

چکیده هدف از این پژوهش، محاسبه و تخمین عمر باقی مانده پره متحرک ردیف اول توربین گازی V94.2 از جنس سوپرآلیاژ اینکونل ۷۳۸ کم کربن با استفاده از روش‌های غیرمخرب، مخرب و محاسباتی می‌باشد. ارزیابی‌های انجام شده شامل بررسی‌های متالوگرافی و ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و آزمون‌های خواص مکانیکی می‌باشد. ابتدا با استفاده از آزمون‌های غیرمخرب بازرسی چشمی و مایع نافذ، بازرسی اولیه روی پره مورد آزمایش انجام شد و سپس ریزساختار قسمت ریشه، لبه حمله و لبه فرار با یکدیگر مقایسه شد. همچنین خواص مکانیکی پره شامل آزمون کشش دمای محیط، کشش دمای بالا، سختی و تنش گسیختگی قسمت میانی پره و ریشه با حداقل خواص مجاز به سرویس مقایسه شد. در نهایت با استفاده از پارامتر لارسون-میلر و رابطه کسر عمر باقی مانده خزشی، عمر پره تخمین زده شد. نتایج نشان داد با توجه به دمای کاری پایین در ریشه پره، این قسمت ساختار اولیه خود را نسبت به لبه‌های حمله و فرار حفظ کرده است. با توجه به بالاتر بودن استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی ایرفویل و پره نسبت به حداقل خواص مجاز به سرویس می‌توان اظهار داشت در صورت احیا و جوان‌سازی ریزساختار، قطعات پره‌های ردیف اول توربین قابلیت استفاده مجدد را خواهند داشت. عمر باقی مانده در حدود ۱۰۰۳۲ ساعت برآورد شد که بسیار کمتر از بازه مورد نیاز برای تعمیرات اساسی یعنی ۳۳۰۰۰ ساعت می‌باشد. بنابراین، اصلاح ساختار و جوان‌سازی پره‌ها الزامی و متعاقباً استفاده از آن به مدت ۱۰۰۳۲ ساعت بلامانع می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: عمر خزشی، پره توربین، سوپرآلیاژ پایه نیکل.

Creep Life Assessment of the IN738LC Superalloy in V94.2 Gas Turbine First Stage Blade

Alireza Toosi

Fatemehsadat Sayyedani

Abstract The aim of this research was to calculate and estimate the creep life of the V94.2 gas turbine first stage blade made of low carbon Inconel 738 superalloy using non-destructive, destructive, and computational methods. The evaluations performed include metallographic and microstructural examinations using field emission scanning electron microscopy (FESEM) and mechanical properties tests. An initial inspection was performed on the blade using non-destructive tests including visual inspection and liquid penetrant followed by comparing the microstructure of the root, leading edge, and trailing edge. The mechanical properties of the blade, including ambient temperature tensile test, high temperature tensile test, hardness, and stress-rupture of the middle part of the blade and the root, were compared with the minimum properties allowed for service. The blade life was assessed using the Larson-Miller parameter and the creep residual life fraction relationship. The results revealed that the blade root has maintained its initial structure compared to the leading and trailing edges due to the low operating temperature at this part. Considering the yield strength and ultimate tensile strength of the airfoil and blade higher than those of the minimum properties allowed for service, the first stage blade of the turbine will be reusable in case of restoration and rejuvenation of the microstructure. The blade life was estimated to be 10032 h, which was much less than the required period for overhaul, i.e. 33000 h. So, structural modification and rejuvenation of the blades are essential and its subsequent use will be unimpeded for 10032 h.

Key words Creep life, Turbine blade, Ni-based Superalloy.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۹/۲۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۴/۲۸ می‌باشد.

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

(۲) نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

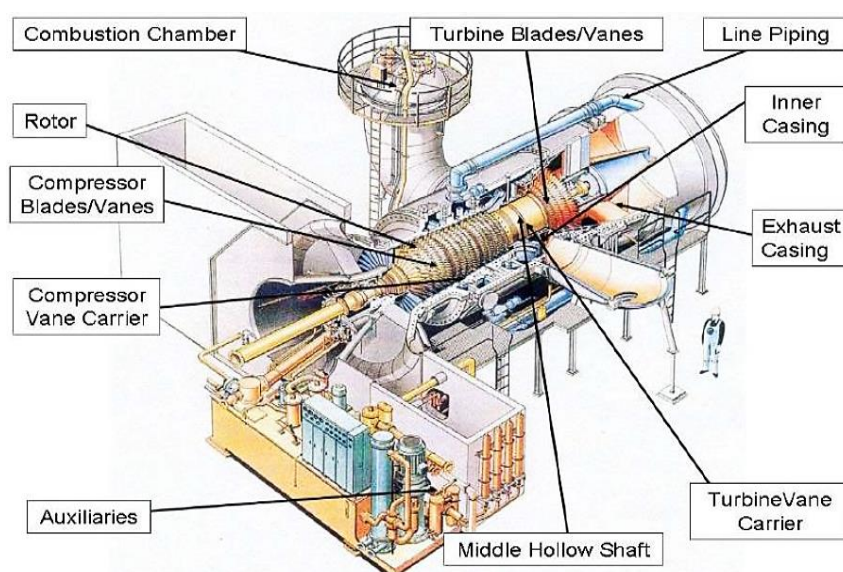
Email: sayyedani@um.ac.ir

مقدمه

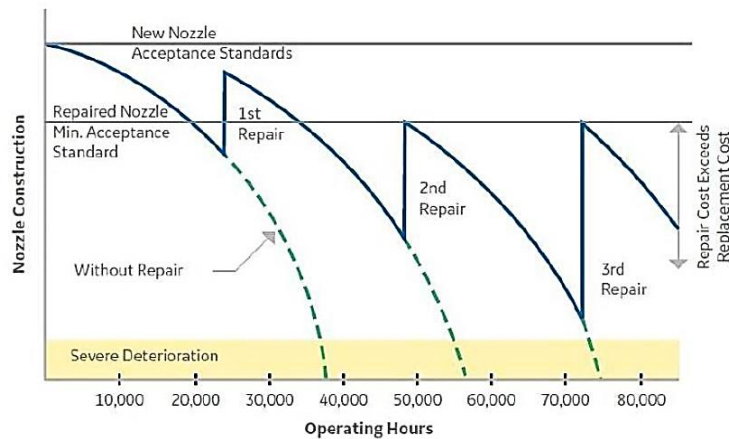
امروزه بخش قابل توجهی از انرژی الکتریکی کشور به وسیله توربین‌های گازی تولید می‌شود. قابلیت و کارایی بالای این توربین‌ها، سازگاری با شرایط و منابع داخلی کشور و امکان استفاده از این توربین‌ها در نیروگاه‌های سیکل ترکیبی از جمله مزایای اصلی آن‌ها است که سبب گسترش روزافزون این توربین‌ها در کشور شده است. به علاوه در دو دهه اخیر، با تولید توربین‌های گازی کلاس E مدل زمینس V94.2 (SGT5-2000E)، استفاده از توربین‌های گازی در کشور شتاب بیشتری پیدا کرده است، به گونه‌ای که طی سال‌های ۱۳۸۶ تا ۱۳۹۶ بیش از ۱۵۰ واحد توربین گازی از این مدل در کشور نصب و راه‌اندازی شده است. از طرفی با توجه به این نکته که توربین‌های گازی تولید شده به منظور استفاده در نیروگاه‌های گازی و سیکل ترکیبی، تماماً از نوع زمینس V94.2 و یا مدل‌های ارتقا یافته آن می‌باشد، این توربین‌های گازی در کشور از اهمیت مضاعفی برخوردار شده است. بنابراین، نظر به تعداد واحدهای V94.2 در حال بهره‌برداری در کشور، موضوع ارزیابی وضعیت و تخمین عمر باقی مانده قطعات بحرانی، به منظور کاهش هزینه‌های نگهداری و

کاهش ریسک بهره‌برداری بسیار حائز اهمیت است. در شکل (۱) تصویر شماتیک از اجزای اصلی توربین گازی زمینی مدل زمینس V94.2 نشان داده شده است.

از جمله حساس‌ترین قطعات با شرایط ویژه کارکرد، پره‌های متحرک در توربین‌های گازی می‌باشند. این قطعات به دلیل شکل و شرایط شدید کاری، همواره در معرض تخریب‌های ناگهانی قرار دارند. مکانیزم‌های تخریبی مانند خزش، خستگی، برخورد ذرات خارجی و یا داخلی، سایش، فرسایش، خوردگی داغ، اکسیداسیون و برهم کنش این عوامل می‌تواند عمر مفید این قطعات را به شدت تحت تأثیر قرار دهد [1] هر چند پیش‌بینی عمر این پره‌ها، معمولاً توسط شرکت سازنده در قالب عمر طراحی صورت می‌پذیرد، اما استفاده غیر استاندارد از توربین‌ها، تغییرات غیر قابل پیش‌بینی در سیکل بهره‌برداری و تغییرات ریزساختاری حین شرایط سرویس که منجر به افت خواص مکانیکی می‌شود، سبب خواهد شد که عمر واقعی این قطعات با عمر اعلام شده توسط سازنده (عمر طراحی) متفاوت باشد. حتی در مواردی ممکن است که این قطعات به عمر پیش‌بینی شده خود دست نیابند. در صورتی که پره‌های توربین‌های گازی دچار تخریب زود هنگام و ناگهانی شوند، ممکن است از جنبه‌های مختلف ضررهای هنگفتی را متوجه نیروگاه‌ها سازند. پس از پایان عمر طراحی پره‌ها، تخمین عمر باقی‌مانده این پره‌ها، به دلیل کاهش هزینه‌های ناشی از بازسازی، تعمیر و تعویض هزینه‌های نگهداری واحد را به میزان قابل توجهی کاهش خواهد داد و منجر به بهره‌برداری از پره‌ها تا حداکثر عمر مفید آن‌ها خواهد شد.



شکل ۱ تصویر شماتیک از اجزای اصلی توربین گازی کلاس E زمینس V94.2 (SGT5-2000E)



شکل ۲ روند زوال طبیعی قطعه بعد از چندین مرحله تعمیرات و بازسازی

شرایط سرویس از نقطه نظر ارزیابی وضعیت و تخمین عمر باقی مانده بسیار حائز اهمیت است.

به دلیل آنکه بیشتر توربین های گازی مورد استفاده در صنعت دارای عمر کاری بیش از ۵۰ هزار ساعت هستند، تخمین عمر باقی مانده آن ها از اهمیت ویژه ای برخوردار است. آنچه در تخمین عمر باقی مانده پره های توربین گازی حائز اهمیت است، تغییرات ریزساختاری در پره ها در اثر کارکرد در دمای بالا به مدت زمان طولانی است که منجر به افت تدریجی خواص مکانیکی خواهد شد. تغییرات مورفولوژی، کسر حجمی و نحوه توزیع فاز استحکام بخش گاما پرایم (γ')، استحاله های فازی رخ داده در ریزساختار نظیر تجزیه کاربیدها و همچنین امکان رسوب تدریجی فازهای مخرب TCP (Topologically Closed Pack) نظیر μ ، σ و Laves از جمله پارامترهایی است که بایستی مورد بررسی قرار گیرند [3]. در اثر کارکرد پره توربین گاز در دمای بالا به مدت طولانی، رسوبات گاما پرایم ثانویه (ریزتر) به تدریج در زمینه آلیاژ انحلال می یابد. نفوذ عناصر آلیاژی تشکیل دهنده این رسوبات در حالت جامد در زمینه منجر به رسوب مجدد آن ها بر روی ذرات گاما پرایم اولیه (درشت تر) خواهد شد. بدین ترتیب، طی شرایط سرویس در دمای بالا، رسوبات استحکام بخش گاما پرایم اولیه درشت می شوند و دچار تغییر مورفولوژی خواهند شد [4]. این پدیده به نام فرایند رشد استوالد (Ostwald ripening process) شناخته می شود که در نهایت منجر به تغییر مورفولوژی گسترده در رسوبات گاما پرایم اولیه و تبدیل آن ها از حالت مکعبی و یا کروی به حالت رشته ای یا الواری خواهد شد. پدیده الواری شدن (Rafting) رسوبات گاما

استفاده روزافزون از توربین های گازی در واحدهای سیکل ترکیبی به صورت بار پایه و یا استفاده از آن ها برای تولید سریع برق و جبران کمبود نیرو، انگیزه برای بهره گیری از روش های متنوع تر و کارتر در زمینه تشخیص شرایط و عمر مفید باقی مانده قطعات حساس توربین های گازی را افزایش داده است. افزایش عمر مفید این قطعات و یا افزایش فواصل زمانی بازرسی و تعمیرات اساسی (Overhaul) موجب صرفه جویی زیادی در هزینه های نگهداری خواهد شد. بنابراین قطعات دما بالای توربین های گازی، به طور معمول در طول عمر خود تحت تعمیر و بازسازی قرار می گیرند. این تعمیرات بیشتر بر روی پوشش قطعات انجام می شود. چرا که عمر مفید پوشش ها بسیار کمتر از عمر طراحی قطعات بوده و در واقع این مواد، مواد فدا شونده محسوب می شوند [2]. پس از انجام هر مرحله از تعمیرات اساسی، خواص از دست رفته ماده تا حدودی بازگردانده می شود، اما باید توجه داشت که این بازگشت خواص قطعه به طور کامل نیست و در نهایت عمر پره پس از چند تعمیر به پایان می رسد. در شکل (۲) روند زوال طبیعی یک پره توربین گازی پس از چندین مرحله تعمیرات و بازسازی نشان داده شده است.

پره های متحرک توربین های گازی، از جمله حساس ترین قطعات داغ در این نوع توربین ها محسوب می شوند که به دلیل شرایط خاص موجود در توربین، حین کار در معرض انواع آسیب قرار می گیرند. از این رو این قطعات دارای عمر محدودی هستند و در طول مدت زمان سرویس تحت زوال های ریزساختاری و خواص مکانیکی قرار می گیرند. بدون شک، آگاهی از روند تغییرات ریزساختاری و خواص مکانیکی در طول قرارگیری در

نیروگاهی با هدف آگاهی از میزان تخریب حین سرویس و بهینه-سازی تعمیرات اساسی آتی واحد صورت می گیرد. احتمال وقوع هر نوع شکست در اجزای داغ توربین های گازی تحت تأثیر عواملی نظیر محیط سرویس، سوخت، پروفیل بهره برداری و سطح نگهداری می باشد. علاوه بر این، سایر عوامل شامل عیوب ذاتی ماده پراکندگی در خواص ماده و عیوب حین ساخت نیز می تواند تأثیر مخربی بر عمر باقی مانده اجزا داشته باشد. وقوع شکست در توربین های گازی عواقب متعددی را در پی خواهد داشت که از آن جمله می توان به فاکتورهای ایمنی و بهداشت، هزینه های تعمیر و تعویض اجزای آسیب دیده و هزینه های ناشی از عدم سرویس دهی واحد اشاره کرد که در بین موارد ذکر شده، هزینه های عدم سرویس دهی واحد چشمگیرتر است و بیشترین خسارت مالی را به نیروگاه تحمیل می کند.

از آنجایی که پره های متحرک توربین های گازی در شرایط تنشی و دمایی بحرانی قرار دارند و شرایط ذکر شده و بر هم کنش آن ها با مکانیزم های خستگی و خوردگی باعث می شود که این قطعات در شرایط کاری پیچیده ای باشند، از این رو ارزیابی عمر باقی مانده پره های متحرک فرایند ساده ای نیست و نیازمند دقت و صرف زمان و هزینه است تا بتوان ارزیابی های قابل اطمینانی را ارائه داد [1]. علاوه بر این، تغییر شرایط کاری توربین های گازی از قبیل تغییر نوع سوخت مصرفی و تغییر شرایط بار اعمالی در طول دوره های مختلف کاری نیز از جمله عواملی هستند که بر پیچیدگی تخمین عمر باقی مانده پره های متحرک می افزایند.

فرایند تخمین عمر به طور معمول از روش های ساده محاسباتی شروع می شود و در نهایت به روش های دقیق مخرب ختم می شود. به طور کلی مراحل تخمین عمر تجهیزات نیروگاهی شامل یک فرایند سه مرحله ای به صورت زیر می باشد:

مرحله اول: روش های محاسباتی.

مرحله دوم: روش های غیرمخرب.

مرحله سوم: روش های مخرب.

در شکل (۳) مراحل تخمین عمر باقی مانده قطعات داغ توربین های گازی آورده شده است. انجام مرحله ای ارزیابی عمر باقی مانده، مزایای قابل توجهی از جمله صرفه جویی در هزینه، کوتاه تر شدن زمان ارزیابی، افزایش دقت و اطمینان از نتایج، حذف فعالیت های غیر ضروری و تقسیم مراحل ارزیابی به

پرایم، نتیجه اعمال تنش در دمای بالا در یک جهت خاص به پره است. از آنجایی که رسوبات گاما پرایم در سوپرآلیاژهای پایه نیکل مهم ترین عامل حفظ استحکام در دمای بالا هستند و نیز به عنوان سدی در برابر حرکت نابه جایی ها عمل می کنند، تغییر در اندازه، توزیع و مورفولوژی این نوع رسوبات تأثیر قابل ملاحظه-ای بر خواص خزشی پره ها دارد. علاوه بر تغییر مشخصات ساختاری فاز گاما پرایم در اثر کارکرد پره در دمای بالا و مدت زمان طولانی ممکن است فازهای مخرب TCP با مورفولوژی صفحه ای شکل نیز در ریزساختار آلیاژ تشکیل شوند. در صورت افزایش بیش از حد کسر حجمی این فازها با مورفولوژی صفحه-ای شکل در زمینه آلیاژ، ریزساختار ماده شکننده می شوند و موجب رشد سریع ترک و در نتیجه کاهش خواص مکانیکی پره خواهد شد [5]. محاسبه عمر باقی مانده خستگی پره های توربین گازی ناشی از اعمال تنش های مکانیکی و حرارتی سیکلی در اثر خاموش و روشن شدن های متوالی و همچنین تغییرات گسترده بار در شرایط سرویس با استفاده از تحلیل های المان محدود و نرم افزارهای مهندسی مورد توجه محققان بوده است. با توجه به آنکه در توربین های گازی زمینی تعداد دفعات خاموش و روشن شدن توربین محدود است، می توان خزش را به عنوان پدیده غالب در زوال پره های متحرک توربین های گازی در نظر گرفت [6]. لذا تخمین عمر باقی مانده خزشی پره های متحرک نسبت به تخمین عمر خستگی آن ها ارجحیت دارد. برای بررسی عمر خزشی آلیاژها، روابط و مکانیزم های مختلفی ارائه شده است که می توان با استفاده از نتایج آزمون تنش گسیختگی، عمر کاری قطعات را پیش بینی کرد. یکی از اصلی ترین روابط برای تخمین عمر خزشی استفاده از رابطه لارسون - میلر مطابق با رابطه (۱) می باشد:

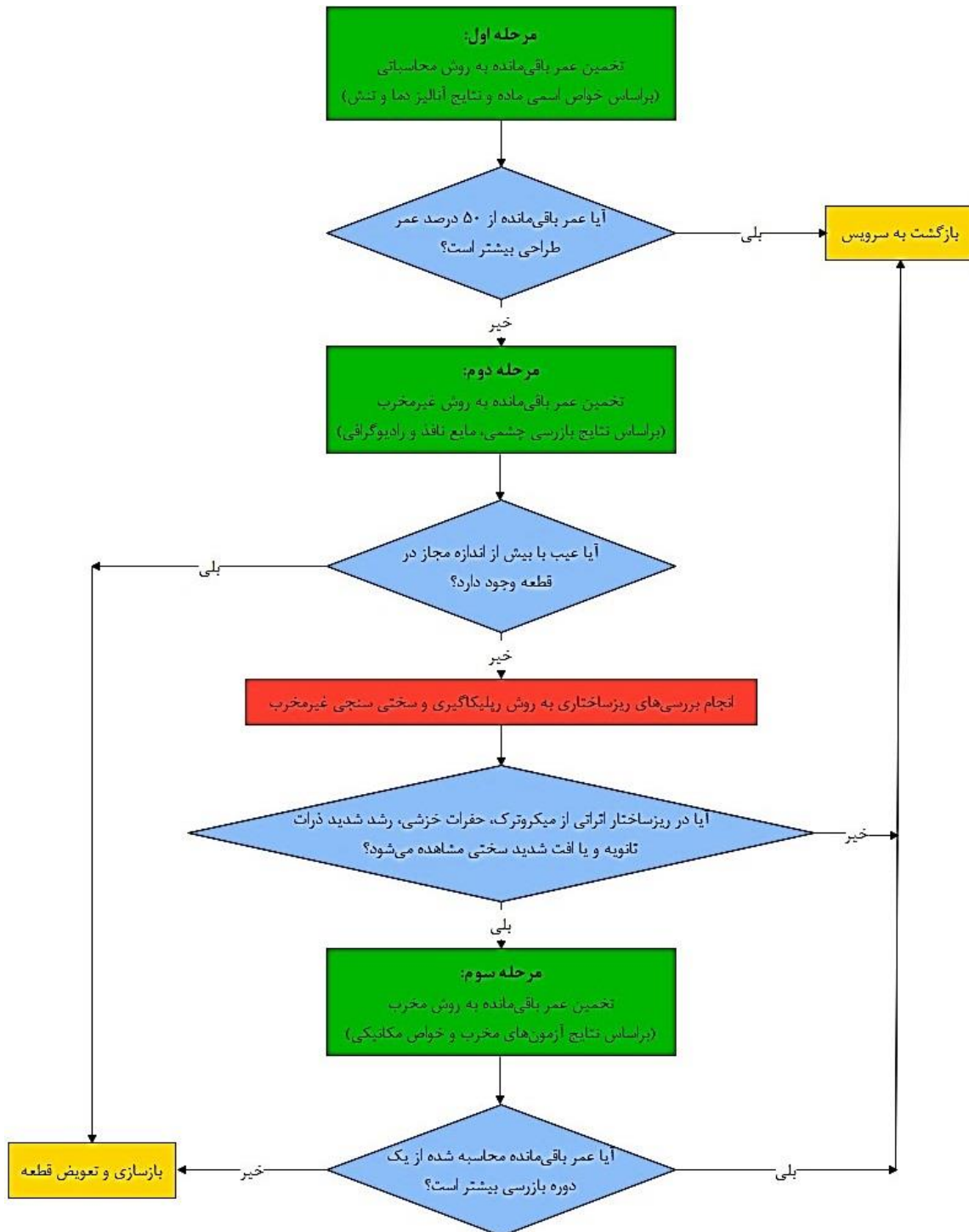
$$LMP = T(C + \log t_R) \quad (1)$$

که در این رابطه، LMP بیانگر پارامتر لارسون - میلر است که تابعی از تنش است و برای مواد مختلف متفاوت است. T دمای کاری قطعه بر حسب کلوین، t_R زمان گسیختگی در قطعه بر حسب ساعت و C ثابتی است که بسته به جنس ماده از ۱۰ تا ۴۰ متغیر است و معمولاً برای فولادها و سوپرآلیاژها ۲۰ فرض می شود [7,8].

ارزیابی وضعیت اجزای توربین های گازی در اکثر واحدهای

و نتایج آزمون‌های غیر مخرب بازرسی چشمی و مایع نافذ و مطالعات ریزساختاری و آزمون‌های خواص مکانیکی (روش‌های مخرب) به منظور کاهش هزینه‌های نگهداری و کاهش ریسک بهره‌برداری است.

فواصل مختلف را به همراه دارد. هدف از پژوهش حاضر، تخمین عمر باقی‌مانده پره متحرک ردیف اول توربین گازی زمینس V94.2 از جنس سوپرآلیاژ IN738LC با استفاده از پارامتر لارسون - میلر (روش محاسباتی)



شکل ۳ دستورالعمل تخمین عمر باقی‌مانده اجزای مسیر گاز داغ در توربین‌های گازی نیروگاهی

مواد و روش تحقیق

مشخصات فنی پره مورد ارزیابی در این پژوهش در جدول (۱) ارائه شده است.

توربین گازی کلاس E مدل زیمنس V94.2 (SGT5-2000E) یک توربین شناخته شده برای تأمین برق شهری ۵۰ هرتز محسوب می‌شود که می‌تواند در سیکل‌های ساده یا ترکیبی مورد استفاده قرار گیرد. این نوع توربین برای همه محدوده‌های بار مناسب است و انعطاف‌پذیری سوخت فوق‌العاده‌ای را ارائه می‌دهد. این توربین تک‌محور (Single shaft) و دارای چهار ردیف پره ثابت و متحرک در قسمت داغ است و سیستم احتراق توربین مشتمل بر دو محفظه سیلویی شکل و دارای ظرفیت نامی ۱۶۲ مگاوات در شرایط ISO می‌باشد [9]. در جدول (۲) مشخصات طراحی توربین گازی زیمنس V94.2 ارائه شده است.

نقشه برش خورده از این مدل توربین گازی و موقعیت پره متحرک ردیف چهارم در توربین در شکل (۴) مشاهده می‌شود.

در شکل (۵) تصاویر شماتیک از پره‌های ثابت و متحرک ردیف‌های ۱ تا ۴ توربین ارائه شده است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که طبق دستورالعمل سازنده توربین، پره‌های متحرک ردیف اول و دوم پس از ۳۳۰۰۰ ساعت کارکرد متحرک ردیف سوم و چهارم پس از ۹۹۰۰۰ ساعت کارکرد معادل (Equivalent Operating Hour (EOH)) پره‌های می‌بایست جایگزین گردند و هیچ گونه عملیات بازسازی برای آن‌ها پس از گذشت زمان‌های کارکرد معادل مذکور توصیه نشده است (جدول ۳) [9].

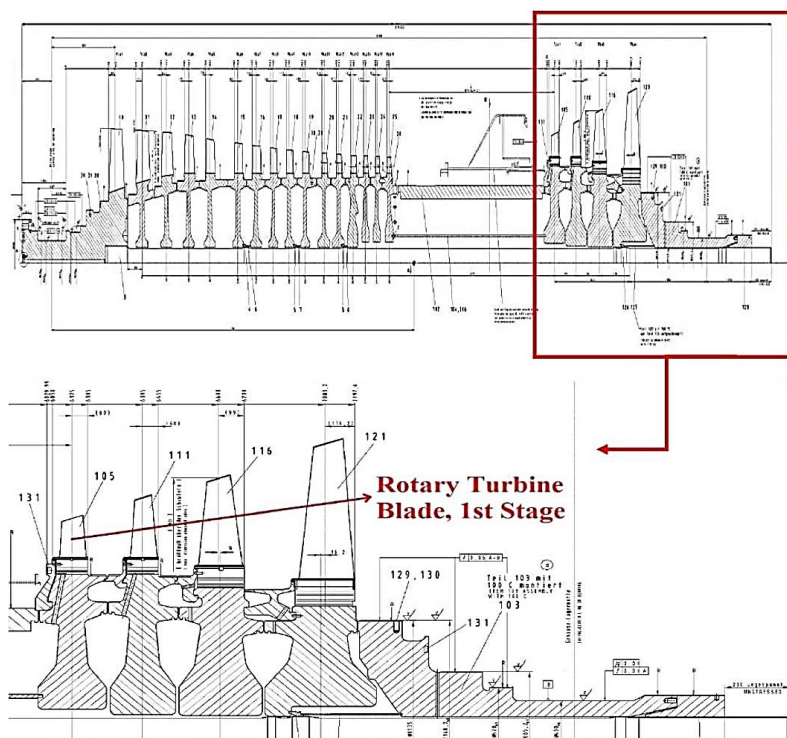
جدول ۱ مشخصات فنی پره مورد ارزیابی در این پژوهش

جنس	موقعیت پره در توربین	تعداد	وزن	شرایط پوشش	کانال هوا خنک	ساعت کارکرد	تعداد دفعات بازسازی
IN738LC	متحرک ردیف اول	پره در هر ست ۸۹ عدد	۳/۵ کیلوگرم	دارد (MCrAlY+TBC)	دارد	۶۶۰۰۰	یک بار بازسازی در ۳۳۰۰۰ ساعت

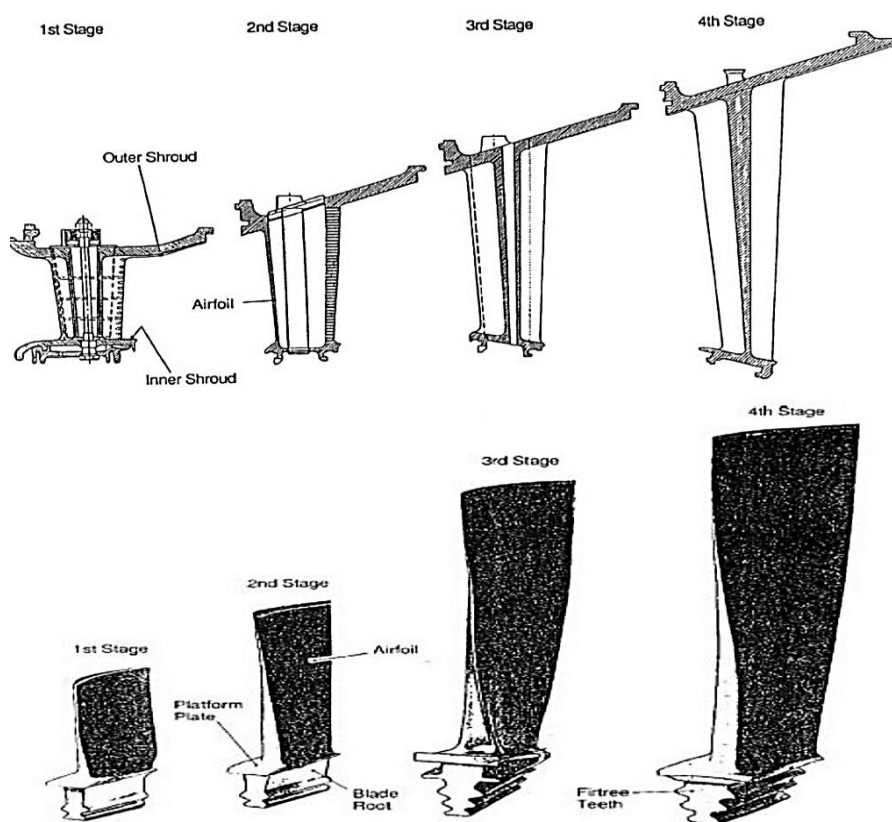
جدول ۲ مشخصات طراحی توربین گازی ساده زمینی زیمنس V94.2 [9]

Design parameter	Value
Nominal output power (Iso condition*)	162 MW
Frequency	50 Hz
Rotational speed	3000 rpm
Efficiency (Simple cycle)	34.5 %
Heat rate	9890 Kj/Kw.h
Exhaust gas flow	391.6 Kg/s
Pressure ratio	1:12
Number of compressor stages (stationary & rotary)	16
Number of turbine stages (stationary & rotary)	4
Turbine inlet temperature (TTT)	1060 °C
Turbine exhaust temperature (TET)	540 °C
No _x emission at full load with natural gas	25 ppm

* Pressure = 1 atm, Temperature = 15 °C, Relative moisture = 60%



شکل ۴ نقشه برش خورده از توربین گازی زیمنس V94.2 و موقعیت پره متحرک ردیف اول در توربین



شکل ۵ تصاویر شماتیک از پره‌های ثابت و متحرک ردیف‌های مختلف ناحیه توربین

جدول ۳ دستور العمل شرکت سازنده در مورد بازه‌های زمانی تعمیر/بازسازی و جایگزینی پره‌های ثابت و متحرک توربین [9]

Type of inspection	Interval ¹ (EOH)
Inspection	4,000-8,000 ²
Hot gas path inspection ³	33,000
Major inspection ³	66,000

- 1) EOH=equivalent operating hours
- 2) The inspection interval can be extended to 8,000 EOH for machines in continuous operation.
- 3) Inspection scope is included in the hot gas path inspection.
The scope of the hot gas path inspection is an integral part of the major inspection.
- 4) Dependent on whether replacement parts are used.

Item	Repair/Refurbishing interval ¹	Replacement interval
Compressor blades	3 HGPI	-
Combustion chamber end plate	1 HGPI	3 HGPI
Combustion chamber tiles	-	Based on inspection findings
Mixing casing	1 HGPI	4 HGPI
Inner casing	1 HGPI	4 HGPI
Stage 1 moving blades		1 HGPI
Stage 2 moving blades		1 HGPI
Stage 3 moving blades	1 HGPI	3 HGPI
Stage 4 moving blades	-	3 HGPI
Stage 1 stationary blades	1 HGPI	3 HGPI
Stage 2 stationary blades	1 HGPI	3 HGPI
Stage 3 stationary blades	-	3 HGPI
Stage 4 stationary blades	-	3 HGPI

- 1) It can be anticipated that inspection findings will require replacement of individual items.

آزمون‌های خواص مکانیکی شامل سختی‌سنجی بر اساس استاندارد ASTM E92 توسط دستگاه سختی‌سنج (SUH-200B)، کشش دمای محیط (بر اساس استاندارد ASTM E8) توسط دستگاه (KASON) با نرخ ۵ مگاپاسکال بر ثانیه، کشش دما بالا بر اساس استاندارد ASTM E21 توسط دستگاه (KASON) در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد و با نرخ ۵ مگاپاسکال بر ثانیه، ضربه بر اساس استاندارد ASTM E23 و تنش گسیختگی بر اساس استاندارد ASTM E139 بر روی پره انجام شد.

نتایج و بحث

بررسی‌های ظاهری

تصاویر ظاهری از پره متحرک ردیف اول دریافت شده جهت بررسی و تخمین عمر باقی‌مانده در شکل (۶) مشاهده می‌گردد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، آثار تخریب گسترده سطحی در اثر کارکرد قطعه در شرایط سرویس مشاهده نمی‌گردد. صرفاً در لبه فرار (Trailing edge) سمت مکش (Suction side) ایرفویل پره در نزدیکی پلتفرم، آثار دفرمگی و ترک‌خوردگی مشاهده می‌شود که می‌بایست در فرایند بازسازی مورد توجه قرار گیرد.

به منظور تخمین عمر باقی‌مانده پره متحرک ردیف اول از جنس IN738LC در توربین گازی کلاس E مدل زیمنس V94.2، ابتدا آزمون‌های غیر مخرب شامل بررسی‌های ظاهری (بازرسی چشمی) و در ادامه، بازرسی به روش مایع نافذ با استفاده از اسپری با برند MAGNAFLUX بر اساس استاندارد ASTM E1417 صورت گرفت.

میکرواچ نواحی مختلف پره مورد آزمایش نمونه‌های سوپرآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ کم کربن به روش الکترواچ در محلول الکترولیتی با ترکیب ۱۲ میلی لیتر فسفریک اسید (H_3PO_4)، ۴۰ میلی لیتر نیتریک اسید (HNO_3) و ۴۸ میلی لیتر سولفوریک اسید (H_2SO_4) در ولتاژ ۵ ولت، دانسیته جریان ۰/۱۵ - ۰/۱۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع و مدت زمان ۵ ثانیه انجام شد [10].

بررسی‌های ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) (MIRA3) مجهز به آنالیز طیف‌سنجی پراکندگی انرژی اشعه ایکس (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) انجام شد.

بررسی‌های ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی رویشی و آنالیز عنصری

بررسی تغییرات ریزساختاری در ذرات استحکام‌بخش گاماپرایم اولیه و ثانویه، رسوب فازهای مخرب TCP، تشکیل شبکه پیوسته کاربیدی در مرزهای دانه و همچنین تخمین میزان پیشرفت واکنش تجزیه کاربیدی به کمک اندازه‌گیری غلظت عناصر آلیاژی در نواحی کاربیدی به عنوان معیارهای ریزساختاری قابل اطمینان برای ارزیابی وضعیت پره تحت سرویس پیشنهاد می‌شود. اگر در ریزساختار قطعه مواردی همچون میکروتترک، حفرات خزشی، رشد محسوس کاربیدها و ذرات ثانویه و... مشاهده شود، ضروری است که ارزیابی‌های مخرب بر روی قطعه صورت گیرد.

شکل (۸) تصویر موقعیت نمونه‌برداری‌های انجام شده از ناحیه ایرفویل پره مورد آزمایش جهت مطالعات ریزساختاری را نشان می‌دهد. در شکل (۹-الف-ب-ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از ناحیه ریشه پره و در شکل (۹-د) در ناحیه لبه حمله (Leading edge) نمونه مورد آزمایش ارائه شده است. همچنین در شکل (۱۰) فازهای سوزنی TCP و ریزساختار در قسمت لبه فرار مشاهده می‌شود. نتایج آنالیز عنصری EDS از نواحی اول و دوم (شکل ۹-ب) نیز در شکل (۱۱) آورده شده است. همان طور که ملاحظه می‌گردد، ریزساختار ناحیه ریشه پره مورد آزمایش شامل دندریت‌های زمینه گاما (۷)، کسر حجمی قابل توجه از رسوبات استحکام‌بخش گاماپرایم (۷') اولیه تقریباً مکعبی شکل، رسوبات استحکام بخش گاماپرایم (۷') ثانویه ریز کروی شکل و کاربیدهای اولیه بلوکی شکل با ترکیب استوکیومتری MC است. هیچ گونه آثاری ناشی از تخریب گسترده ریزساختاری نظیر تغییر مورفولوژی رسوبات گاما پرایم اولیه، ایجاد شبکه به هم پیوسته کاربیدی در مرزها و همچنین تشکیل حفرات خزشی مرزدانه‌ای در ناحیه ریشه پره مورد آزمایش مشاهده نگردید. نتیجه آنالیز عنصری نیمه کمی ناحیه اول حکایت از مطابقت قابل قبول با ترکیب شیمیایی اسمی سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC دارد. کاربیدهای اولیه MC عمدتاً با مورفولوژی‌های منظم با قاعده و بلوکی شکل در نواحی بین دندریتی مشاهده می‌گردند. نتایج آنالیز عنصری ناحیه دوم حاکی از آن است که کاربیدهای اولیه غنی از عناصر Ta، Ni و Nb هستند. مورفولوژی بلوکی شکل منظم و باقاعده کاربیدها نشان می‌دهد که این ذرات مشخصات



شکل ۶ تصاویر ظاهری از پره متحرک ردیف اول از جنس IN738LC در توربین گازی کلاس E مدل زمینس (SGT5-2000E) V94.2

آزمون مایع نافذ

به منظور بررسی عیوب سطحی آزمون مایع نافذ بر روی پره متحرک ردیف اول انجام شد که نتیجه آن در شکل (۷) مشاهده می‌گردد. ابتدا اسپری نفوذ (Penetrant) روی نمونه افشان شد. پس از گذشت ۱۵ دقیقه مایع قرمز به وسیله اسپری تمیز کننده (Cleaner/Remover) تمیز و پس از خشک شدن بلافاصله اسپری آشکارساز (Developer) روی قطعه افشان گردید. نتایج حاصل حاکی از عدم وجود عیوب سطحی ناشی از ترک یا تخلخل در سرتاسر سطوح خارجی پره مورد آزمایش (به غیر از عیب اشاره شده در بازرسی چشمی) بود.



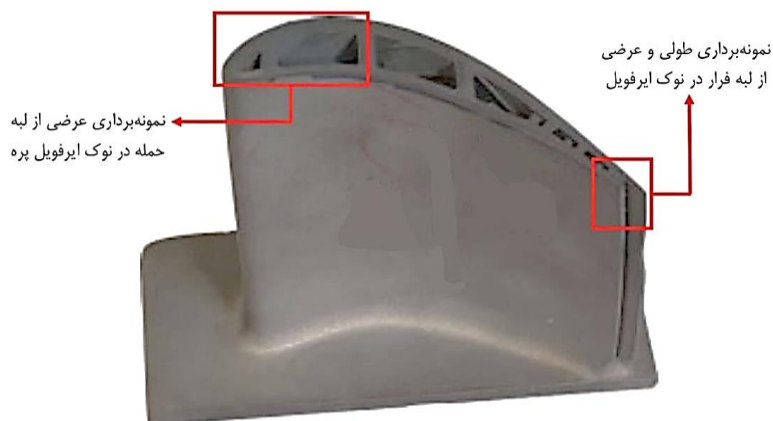
شکل ۷ نتایج آزمون مایع نافذ بر روی پره متحرک ردیف اول از جنس IN738LC در توربین گازی کلاس E مدل زمینس V94.2

ملاحظه‌ای از فازهای سوزنی شکل TCP به همراه تعدادی حفره منفرد است. با توجه به نتایج آنالیز EDS در ناحیه سوم (شکل ۱۱ - ج)، این فازها غنی از عنصر کروم هستند که می‌توانند به فاز مخرب سیگما (σ) نسبت داده شوند. با توجه به مقادیر محدود از عناصر دیرگذار W، Ta و Nb در ترکیب شیمیایی این فازهای مخرب می‌توان امیدوار بود که این فازها در طی فرایند جوان‌سازی پره به کمک عملیات حرارتی بدون ایجاد ذوب موضعی در قطعه به طور کامل انحلال یابند. در این مورد، انجام آنالیز حرارتی افتراقی ((Differential thermal analysis (DTA)) در این ناحیه از قطعه می‌تواند به تعیین دقیق‌تر دمای انحلال کامل فازهای سوزنی شکل TCP و اختلاف این دما با دمای ذوب موضعی ماده (دمایی بسیار نزدیک به دمای سالیدوس ماده) کمک کند. در صورت وجود اختلاف دمای مناسب میان دمای انحلال کامل فازهای سوزنی شکل TCP و دمای موضعی ماده می‌توان با اجرای دقیق یک سیکل عملیات حرارتی جوان‌سازی مناسب به احیای ریزساختاری این ناحیه از پره امیدوار بود که البته با وجود حفره‌های تشکیل شده در ریزساختار این موضوع می‌بایست در فرایند بازسازی پره مورد آزمایش پیش از بهره‌برداری مجدد به صورت ویژه مورد ارزیابی قرار گیرد. علاوه بر این، در نمونه طولی برداشته شده از لبه فرار در نوک ایرفویل پره آثار کاهش شدید کسر حجمی ذرات گاما پرایم ثانویه و تغییر مورفولوژی گسترده در ذرات گاما پرایم اولیه مکعبی به کروی نسبت به ساختار اولیه ماده در ریشه پره به چشم می‌خورد که می‌بایست در فرایند بازسازی پره مورد توجه قرار گیرد.

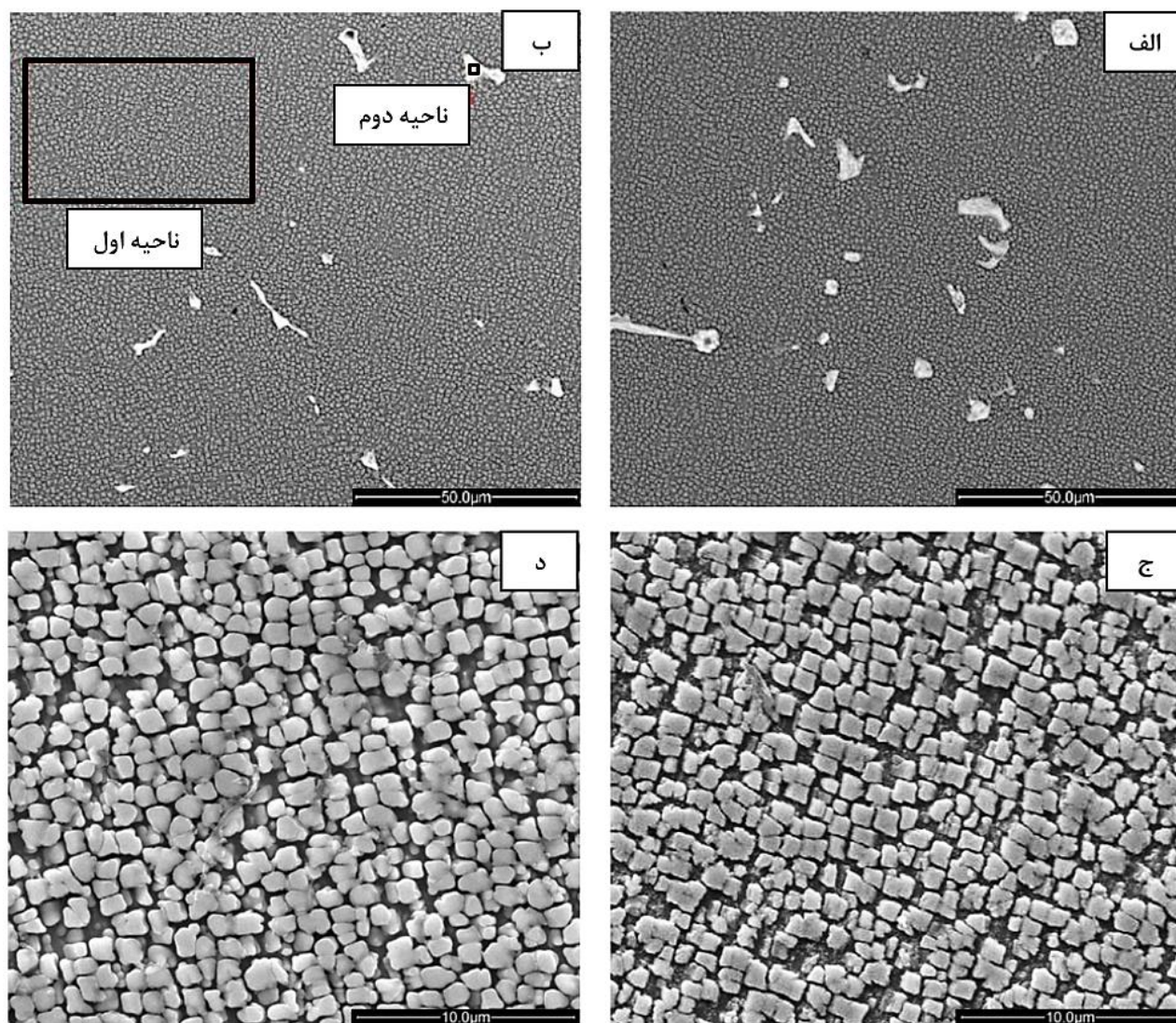
اولیه خود را حفظ کرده‌اند و هیچ گونه تجزیه و یا استحاله فازی حین شرایط سرویس در آن‌ها رخ نداده است. این موضوع به دمای بسیار پایین ناحیه ریشه پره (کمتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) حین کارکرد قطعه در شرایط سرویس نسبت داده می‌شود. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی متوسط اندازه رسوبات گاما پرایم اولیه (با مورفولوژی مکعبی شکل) و ثانویه (ذرات ریز کروی) ناحیه ریشه پره مورد آزمایش به ترتیب ۷۰۰ و ۶۰ نانومتر اندازه‌گیری شد.

بررسی‌های ریزساختاری به کمک میکروسکوپ الکترونی بر روی نمونه عرضی برداشته شده از لبه حمله نوک ایرفویل پره (شکل ۹ - د) نشان داد که ذرات گاما پرایم اولیه مورفولوژی مکعبی شکل با گوشه‌های نوک نیز خود را به واسطه کارکرد بلند مدت قطعه تحت دما و تنش کاری بالا از دست داده است. در این ناحیه کسر حجمی ذرات گاما پرایم ثانویه نیز به واسطه رخداد پدیده رشد استوالد نسبت به ریشه پره به طور محسوسی کاهش یافته است. بر طبق این پدیده، رسوبات گاما پرایم ثانویه (ریزتر) در حین کارکرد بلند مدت قطعه در دمای بالا به تدریج در زمینه آلیاژ انحلال می‌یابد. نفوذ عناصر آلیاژی تشکیل دهنده این رسوبات در حالت جامد در زمینه منجر به رسوب مجدد آن‌ها بر روی ذرات گاما پرایم اولیه درشت‌تر خواهد شد. بدین ترتیب در طی شرایط سرویس در دمای بالا رسوبات استحکام‌بخش گاما پرایم اولیه درشت شده و دچار تغییر مورفولوژی خواهند شد.

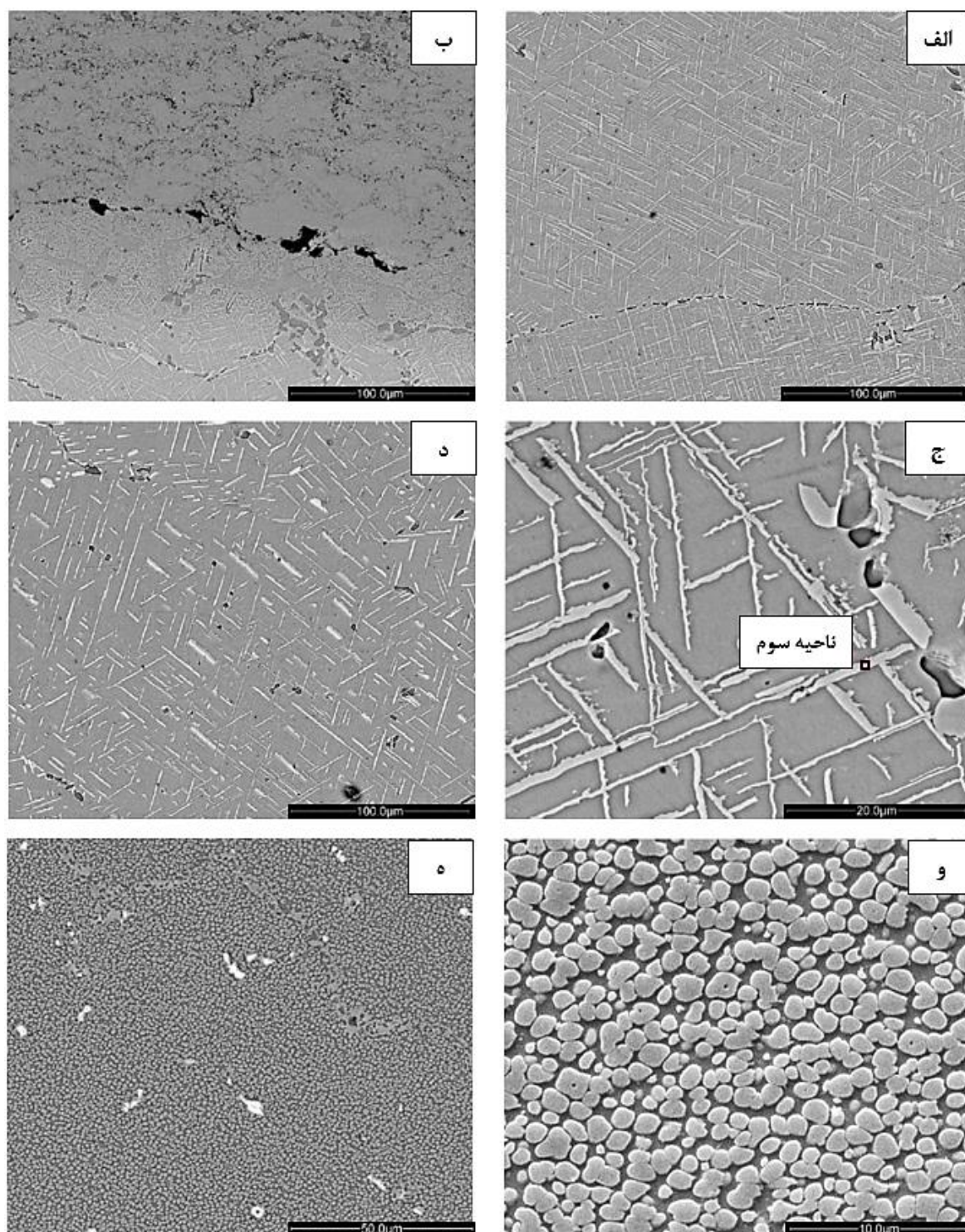
نکته اصلی در بررسی ریزساختاری نمونه طولی برداشته شده از لبه فرار در نوک ایرفویل پره (شکل ۱۰) تشکیل حجم قابل



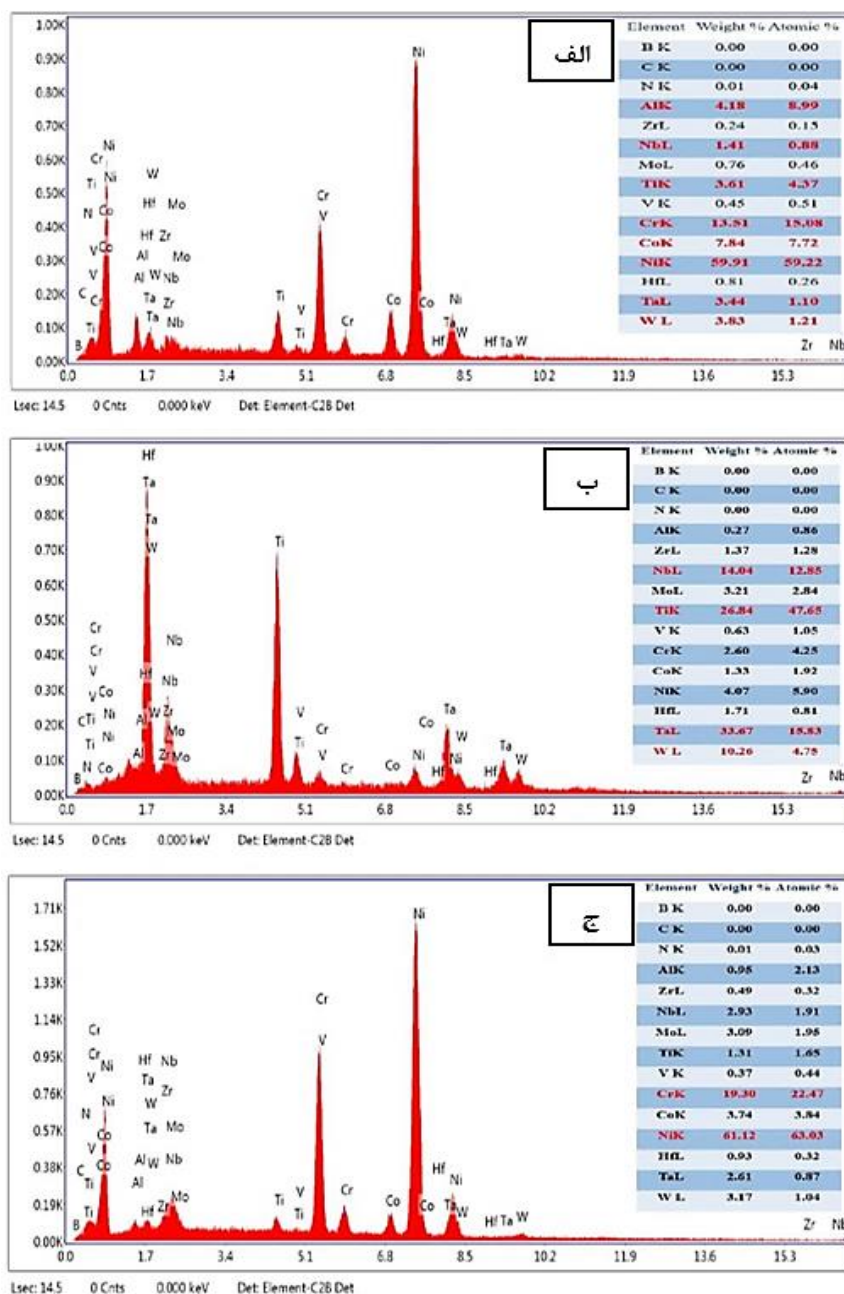
شکل ۸ تصویر از موقعیت نمونه‌برداری‌های انجام شده از ایرفویل پره مورد آزمایش جهت بررسی‌های ریزساختاری



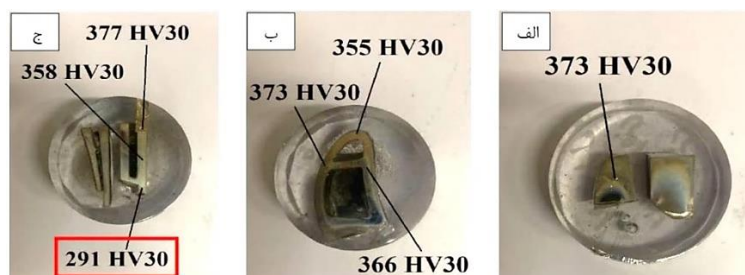
شکل ۹ (الف، ب، ج) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از ریزساختار ناحیه ریشه پره مورد آزمایش، (د) تصویر میکروسکوپ الکترونی از مشخصات رسوبات گاما پرایم اولیه و ثانویه در نمونه عرضی برداشته شده از لبه حمله در نوک ایرفویل پره مورد آزمایش



شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از مشخصات ریزساختاری نمونه طولی برداشته شده: (الف، ب، ج، د) فاز های TCP و (ه) ذرات گاما پرایم از لبه فرار در نوک ایرفویل پره مورد آزمایش



شکل ۱۱ آنالیز EDS از نواحی مشخص شده در شکل ۱۰: (الف) اول، (ب) دوم، (ج) سوم



شکل ۱۲ نتایج سختی سنجی نواحی مختلف پره مورد آزمایش: (الف) ریشه، (ب) نمونه عرضی برداشته شده از لبه حمله در نوک ایرفویل پره و (ج) نمونه طولی برداشته شده از لبه فرار در نوک ایرفویل پره

سختی سنجی

شکل (۱۲) میانگین نتایج سختی سنجی نواحی مختلف پره مورد آزمایش را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که سختی در نواحی ریشه و لبه حمله در نوک ایرفویل پره مطابقت کامل با محدوده سختی استاندارد سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC عملیات حرارتی شده (۴۱۲-۳۵۴ ویکرز) دارد. اما میزان سختی در لبه فرار در نوک ایرفویل پره به میزان قابل توجهی (۲۹۱ ویکرز) کمتر از محدوده سختی استاندارد است که مطابقت قابل قبولی با مشاهدات میکروسکوپی ارائه شده در بخش‌های قبل دارد. در این نمونه با فاصله از نوک پره میزان سختی در لبه فرار به محدوده مورد پذیرش استاندارد باز می‌گردد. بنابراین افت قابل ملاحظه عدد سختی در لبه فرار پره در نوک ایرفویل می‌بایست در فرایند بازسازی مورد توجه قرار گیرد.

آزمون کشش دمای محیط

نتایج آزمون کشش دمای محیط دو نمونه آماده شده از پره مورد آزمایش یک نمونه از ناحیه ریشه و یک نمونه از قسمت میانی ایرفویل پره در سمت مکش در جدول (۴) ارائه شده است. حداقل خواص کششی دمای محیط مجاز به سرویس سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC اقتباس شده از اسپیک تولیدی یک سازنده توربین گازی نیز در جدول (۴) آورده شده است. ذکر این نکته حائز اهمیت است که با توجه به هندسه پره مورد آزمایش، امکان نمونه‌برداری مخرب برای انجام آزمون‌های مکانیکی صرفاً از قسمت یک‌سوم میانی ایرفویل پره در سمت مکش فراهم بود. با توجه به بالاتر بودن درصد ازدیاد طول، استحکام تسلیم و همچنین استحکام کششی حداکثر در ایرفویل و ریشه نسبت به حداقل خواص مجاز به سرویس در دمای محیط، در صورت انجام فرایند بازسازی مناسب و جوان‌سازی ساختاری، قطعات امکان استفاده و بهره‌برداری مجدد خواهند داشت.

جدول ۴ نتایج خواص کششی دمای محیط پره مورد آزمایش و مقایسه با

معیار

Y (MPa)	UTS (MPa)	El. in 4D (%)	Temp. (°C)	
641	714	7/5	25	نمونه ریشه پره
734	881	9	25	نمونه وسط ایرفویل پره در سمت مکش
690	790	4	25	حداقل خواص مجاز به سرویس

آزمون کشش دما بالا

نتایج آزمون کشش دما بالای دو نمونه آماده شده از پره مورد آزمایش (یک نمونه از ناحیه ریشه و یک نمونه از قسمت یک‌سوم میانی ایرفویل پره در سمت مکش) در جدول (۵) ارائه شده است. حداقل خواص کششی دمای بالا مجاز به سرویس سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC (اقتباس شده از اسپیک تولیدی یک سازنده توربین گازی) نیز در جدول (۵) آورده شده است. پراکندگی نتایج خواص کششی دمای محیط و دمای بالا نواحی مختلف پره مورد آزمایش نسبت به حداقل خواص مجاز به سرویس حاکی از آن است که آزمون کشش نمی‌تواند معیار مناسبی برای ارزیابی عمر باقی‌مانده پره مورد آزمایش باشد و صرفاً به منظور مقایسه خواص گزارش شده است. با توجه به بالاتر بودن درصد ازدیاد طول، استحکام تسلیم و همچنین استحکام کششی حداکثر در ایرفویل و ریشه نسبت به حداقل خواص مجاز به سرویس در دمای بالا، در صورت انجام فرایند بازسازی مناسب و جوان‌سازی ساختاری، قطعات امکان استفاده و بهره‌برداری مجدد خواهند داشت.

جدول ۵ نتایج خواص کششی دمای بالا پره مورد آزمایش و مقایسه با

معیار

Y (MPa)	UTS (MPa)	El. in 4D (%)	Temp. (°C)	
۶۵۳	۷۲۹	۸/۲	۶۵۰	نمونه ریشه پره
۷۴۹	۸۸۵	۱۰	۶۵۰	نمونه وسط ایرفویل پره در سمت مکش
۵۸۶	۷۹۰	۵	۶۵۰	حداقل خواص مجاز به سرویس

آزمون ضربه

در جدول (۶) نتایج آزمون ضربه شاربی دو نمونه آماده شده از پره مورد آزمایش (یک نمونه از ناحیه ریشه و یک نمونه از قسمت یک‌سوم میانی ایرفویل پره در سمت مکش) ارائه شده است. نتایج حاکی از آن است که مقاومت دو ناحیه مورد آزمایش از پره منظور در برابر رشد ترک تقریباً مشابه است و هیچ گونه رفتار تردی در برابر شکست در ناحیه ایرفویل پره نسبت به ریشه آن مشاهده نمی‌گردد. ذکر این نکته حائز اهمیت است که به دلیل هندسه پره مورد آزمایش، امکان ساخت نمونه استاندارد آزمون ضربه شاربی مطابق با استاندارد ASTM E23 از ناحیه ایرفویل پره مورد آزمایش وجود نداشت.

جدول ۶ نتایج آزمون ضربه شارپی دمای محیط در نواحی مختلف از پره مورد آزمایش

Notch Type	Dimension (mm)	Impact Energy (J)	Temp. (°C)	
V	5×5×55	5	25	نمونه ریشه پره
V	5×5×55	5	25	نمونه وسط ایرفویل پره در سمت مکش

جدول ۷ نتایج خواص تنش گسیختگی نواحی مختلف از پره مورد آزمایش و مقایسه با معیار

Stress (MPa)	Time to Rupture (Hours)	Larson-Miller Parameter	Temp. (°C)	
220	24/8	۲۵۵۲۳	920	نمونه ریشه پره
220	10/5	۲۵۰۷۸	920	نمونه وسط ایرفویل پره در سمت مکش
220	55	۲۵۹۳۶	920	حداقل خواص مجاز به سرویس
۲۲۰	۶۲/۱	۲۶۰۰۰	۹۲۰	خواص استاندارد IN738LC

آزمون تنش گسیختگی

در جدول (۷) نتایج آزمون تنش گسیختگی دو نمونه آماده شده از پره مورد آزمایش، یک نمونه از ناحیه ریشه و یک نمونه از قسمت یک سوم میانی ایرفویل پره در سمت مکش ارائه شده است. حداقل خواص تنش گسیختگی مجاز به سرویس سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC اقتباس شده از اسپک تولیدی یک سازنده توربین گازی نیز در جدول (۷) آورده شده است. با توجه به رابطه لارسون - میلر (رابطه ۱) که مجدداً در ذیل آورده شده است، در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد و تنش ۲۲۰ مگاپاسکال، زمان منجر به شکست استاندارد نمونه از جنس سوپرآلیاژ پایه نیکل اینکونل ۷۳۸ کم کربن (IN738LC) ۶۲/۱ ساعت محاسبه شد. نتایج حاکی از افت محسوس در خواص تنش گسیختگی دو ناحیه از پره مورد آزمایش نسبت به حداقل خواص مجاز به سرویس و خواص استاندارد سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC است.

$$LMP = T(C + \log t_R)$$

$$LMP = 1193 \times (20 + \log t_R) = 26000 \rightarrow t_R = 62.1$$

با توجه به رابطه کسر عمر باقی مانده خزشی رابطه (۲) مقدار عمر باقی مانده خزشی ناحیه ایرفویل پره به صورت ذیل محاسبه شد:

$$\frac{t_R}{t_{R \min}} + \frac{t_{\exp} - t_{rem}}{t_{\exp}} = 1 \quad (2)$$

که در این رابطه، $t_{R \min}$ حداقل خواص تنش گسیختگی مجاز به سرویس در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد و تنش ۲۲۰ مگاپاسکال (ساعت)، t_R زمان منجر به شکست نمونه برداشته شده از ناحیه ایرفویل پره طی آزمون تنش گسیختگی انجام شده

در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد و تنش ۲۲۰ مگاپاسکال (ساعت)، $t_{\exp}$ زمان تحت سرویس پره (ساعت) و t_{rem} عمر باقی مانده خزشی (ساعت) است. با جای گذاری مقادیر مربوط به پارامترهای رابطه، عمر باقی مانده خزشی ناحیه ایرفویل پره مورد آزمایش به صورت ذیل محاسبه شد:

$$\frac{t_R}{t_{R \min}} + \frac{t_{\exp} - t_{rem}}{t_{\exp}} = 1$$

$$\frac{10.5}{55} + \frac{66000 - t_{rem}}{66000} = 1$$

$$t_{rem} = 12540$$

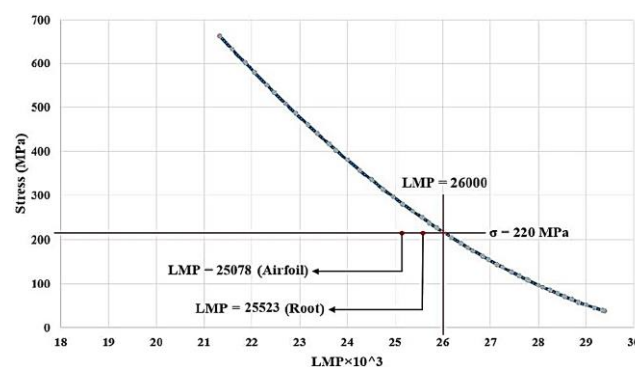
با در نظر گرفتن ضریب اطمینان ۲۰ درصدی به واسطه اثر سایر مکانیزمهای تخریب نظیر خستگی حرارتی - مکانیکی و همچنین خوردگی داغ، عمر باقی مانده ناحیه ایرفویل پره حدوداً ۱۰۰۳۲ ساعت پیش بینی می گردد. این میزان عمر باقی مانده محاسبه شده اختلاف قابل ملاحظه ای نسبت به بازه زمانی تعمیرات اساسی آتی پره (حدوداً) ۳۳۰۰۰ ساعت دارد. بنابراین، استفاده بیشتر از پره مورد آزمایش تا تعمیرات اساسی آتی (به میزان ۳۳۰۰۰ ساعت آینده تا زمان کارکرد تحت سرویس ۹۹۰۰۰ ساعت) بدون انجام دقیق فرایند بازسازی و جوان سازی ریزساختاری و احیای خواص مکانیکی توصیه نمی گردد.

شکل (۱۳) تأثیر تغییر میزان تنش اعمالی را بر زمان شکست نمونه و متعاقباً بر پارامتر لارسون - میلر در دمای ۹۲۰ درجه سانتیگراد نشان می دهد. با توجه به اینکه آزمون تنش گسیختگی برای ریشه و ایرفویل پره مورد آزمایش تنها در یک تنش (۲۲۰ مگاپاسکال) انجام گرفت، تنها دو داده گزارش و با منحنی استاندارد سوپرآلیاژ پایه نیکل IN738LC مقایسه شد.

استفاده مجدد از پره مورد آزمایش در شرایط سرویس تا قبل از اجرای دقیق فرایند بازسازی و جوانسازی ریز ساختاری به کمک عملیات حرارتی مجاز نمی‌باشد. همچنین می‌توان اظهار داشت که در صورت بهره‌برداری مناسب از پره منظور و مطابق دستورالعمل‌های سازنده توربین، پره مذکور می‌تواند پس از اجرای فرایند بازسازی با حفظ تمامی موارد محافظه‌کارانه تا حداکثر 10032 ساعت مورد استفاده قرار گیرد. بنابراین توصیه می‌گردد تمامی پره‌ها با شرایط مشابه با پره مورد آزمایش تحت عملیات بازسازی و جوانسازی ریزساختاری قرار گیرند. پس از احیای ریزساختار و خواص مکانیکی در ناحیه ایرفویل پره خصوصاً لبه فرار نوک ایرفویل پره مورد نظر، استفاده از پره مذکور با حفظ تمامی موارد محافظه‌کارانه تا حداکثر 10032 ساعت بلامانع است.

سپاسگزاری

با تشکر و قدردانی از پژوهشگاه نیرو بابت انجام آزمون‌های خواص مکانیکی.



شکل ۱۳ نمودار تنش گسیختگی استاندارد سوپرالیاژ پایه نیکل IN738LC و خواص تنش گسیختگی دو نمونه آماده شده از پره مورد آزمایش

نتیجه‌گیری

با توجه به تغییرات گسترده ریزساختاری ناحیه ایرفویل پره خصوصاً ناحیه لبه فرار نوک ایرفویل پره و همچنین کاهش قابل ملاحظه عدد سختی در این ناحیه از پره می‌توان اظهار داشت که

مراجع

- [1] T. J. Carter, "Common failures in gas turbine blades," *Engineering Failure Analysis*, vol. 12, no. 2, pp. 237–247, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2004.07.004>
- [2] ASM International, *ASM Metals Handbook*, vol. 1, pp. 1478–1571, ASM International, USA, 2005.
- [3] T. M. Pollock, "Nickel-based superalloys for advanced turbine engines: Chemistry, microstructure, and properties," *Journal of Propulsion and Power*, vol. 22, no. 2, pp. 361–374, 2006. <https://doi.org/10.2514/1.18239>
- [4] S. A. Sajjadi, *Nickel-Based Superalloys*, Ferdowsi University of Mashhad Press, 2013.
- [5] M. Kamaraj, "Rafting in single crystal nickel-base superalloys—An overview," *Sadhana*, vol. 28, pp. 115–128, 2003. <https://doi.org/10.1007/BF02717129>
- [6] M. O. Dedekind, "Implementation of creep-fatigue model into finite element code to assess cooled turbine blade," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 59, no. 1-3, pp. 13–19, 1994. [https://doi.org/10.1016/0308-0161\(94\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0308-0161(94)90137-6)
- [7] G. Marahleh, A. R. I. Kheder, and H. F. Hamad, "Creep life prediction of service exposed turbine blades," *Materials Science and Engineering A*, vol. 42, pp. 476–481, 2006. <https://doi.org/10.1007/s11003-006-0103-8>
- [8] S. A. Sajjadi, S. Nategh, and I. L. Roderick, "Guthrie study of microstructure and mechanical properties of high performance Ni-base superalloy GTD-111," *Materials Science and Engineering A*, vol. 325, no. 1-2, pp. 484–489, 2002. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01709-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01709-9)
- [9] EPRI, *Siemens V94.2 Gas Turbine Repair Guidelines*, Electric Power Research Institute, 2007.
- [10] L. O. Osoba and H. Amuda, "Tracking heat-affected zone cracking susceptibility in standard and modified heat treated IN 738 superalloy welds," *High Performance and Optimum Design of Structures and Materials*, vol. 137, pp. 37–47, 2014.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

Investigation of Microstructural, Mechanical, Electrochemical and Wear Properties of CuNi/Al₂O₃ Nanocomposite Coating

Research Article

Erfan Bigdeloyevatan¹ ; Mehdi Salimi²

DOI: [10.22067/jmme.2025.92920.1202](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.92920.1202)

1- Introduction

Recent advances in coating technologies have enabled multifunctional coatings with improved mechanical and tribological properties. Electroplating is favored for its simplicity, cost-effectiveness, and precise control, making it suitable for metal-ceramic composites. Incorporating alumina nanoparticles into the metallic matrix enhances hardness, strength, and corrosion resistance by acting as barriers to dislocation movement. This study examines how alumina addition affects the microstructure, mechanical properties, and wear behavior of pulse electrodeposited CuNi coatings, aiming to improve corrosion resistance and tribological performance.

2- Experimental

CuNi/Al₂O₃ composite coatings were pulse electrodeposited on carbon steel using an electrolyte containing nickel and copper sulfates, alumina nanoparticles, boric acid, and sodium dodecyl sulfate. Alumina nanoparticles were ultrasonically dispersed for one hour before use. Electrodeposition was conducted at 6 A/dm², pH 4, 25°C, for 18 minutes. The coatings were analyzed for surface morphology, roughness, microhardness, and corrosion resistance using SEM, AFM, microhardness testing, and potentiodynamic polarization in 5% NaCl solution.

3- Results and discussion

Figures 1a and 1b show SEM images of CuNi and CuNi/Al₂O₃ coating thicknesses, while Figure 1c presents EDX analysis of the CuNi/Al₂O₃ cross-section, confirming nickel, copper, and alumina presence. SEM reveals uniform deposition with thicknesses of ~33 μm for CuNi and ~21 μm for CuNi/Al₂O₃. The reduced thickness in the composite is due to alumina nanoparticles acting as grain growth inhibitors, leading to a denser coating and lower deposition rate.

Figure 2 shows potentiodynamic polarization curves of CuNi and CuNi/Al₂O₃ coatings after 1-hour immersion in 3.5% NaCl at room temperature. The composite coating exhibited higher corrosion resistance due to alumina nanoparticles, which act as inert physical barriers that reduce corrosion by blocking corrosive solution penetration.

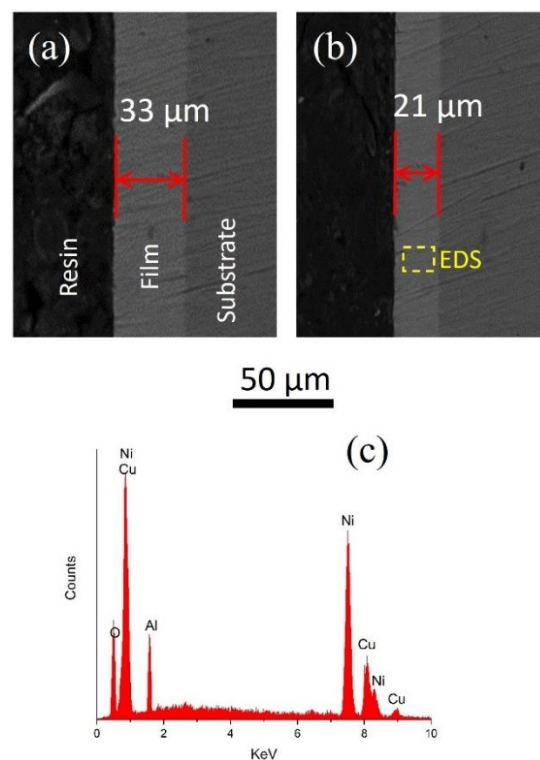


Figure 1: (a) SEM image of the CuNi coating, (b) composite CuNi/Al₂O₃ coating, and (c) EDS analysis of the surface of the composite coating shown in image (b).

*Manuscript received April 7 2025, Revised May 22 2025, Accepted July 20, 2025.

¹ Corresponding author: MSc Student in Metallurgical and Materials Engineering, University of Zanjan.

Email: Erfan8183bigdeli@gmail.com

² Assistant Professor, Department of Materials and Metallurgy, Metallurgical Research Center, Islamic Azad University of Zanjan.

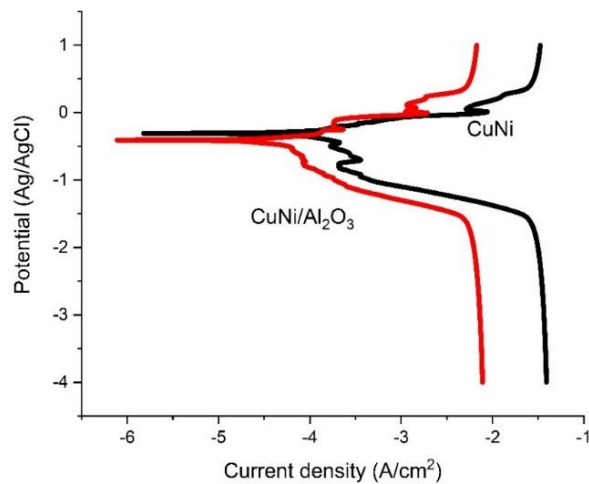


Figure 2: Potentiodynamic polarization of CuNi and CuNi/Al₂O₃ coatings at room temperature.

Figure 3 illustrates the friction coefficient curves of CuNi and CuNi/Al₂O₃ samples under a 4 N load and a sliding distance of 100 m at room temperature against an H13 steel abrasive. The average friction coefficients for CuNi and CuNi/Al₂O₃ were 0.638 and 0.254, respectively, indicating a significant reduction due to the addition of alumina nanoparticles. The nanoparticles reduce direct contact between the pin and the coating surface, thereby decreasing adhesive wear. However, after 55 m of sliding, detachment of alumina nanoparticles may increase vibrations and cause surface scratches on the softer metal. Additionally, the enhanced hardness of the composite coating, attributed to alumina nanoparticles, contributes to improved wear resistance.

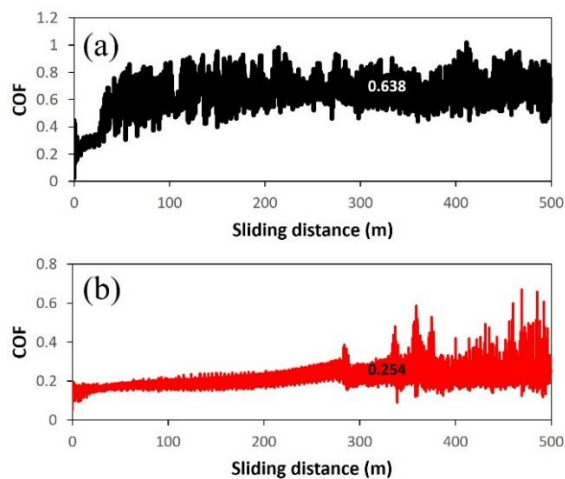


Figure 3: Friction coefficient curves of CuNi (a) and CuNi/Al₂O₃ (b) coatings.

4- Conclusions

The addition of alumina nanoparticles to CuNi coatings resulted in a denser and thinner composite structure due to grain growth inhibition. This composite showed improved corrosion resistance as alumina particles acted as physical barriers against corrosive media. Moreover, the nanoparticles significantly lowered the friction coefficient and enhanced wear resistance by reducing direct contact and adhesive wear. However, after extended sliding, nanoparticle detachment caused increased vibrations and surface scratches. These findings demonstrate that alumina nanoparticles effectively enhance both mechanical and corrosion properties of CuNi coatings for protective applications.



بررسی خواص ریزساختاری، مکانیکی، الکتروشیمیایی و سایشی پوشش نانو کامپوزیت مس نیکل / آلومینا*

مقاله پژوهشی

مهدی سلیمی^(۲)



عرفان بیگدلوی وطن^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.92920.1202

چکیده در این پژوهش، پوشش کامپوزیت $\text{CuNi}/(2\text{g/L})\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش آبکاری الکتریکی پالس تهیه شد و تأثیر حضور نانوذرات آلومینا بر خواص ریزساختاری، الکتروشیمیایی و سایشی پوشش مورد بررسی قرار گرفت. جای‌گذاری نانوذرات آلومینا درون پوشش موجب کاهش ضخامت از ۳۳ به ۲۱ میکرومتر و افزایش فشردگی آن شد. بررسی‌های میکروسختی حاکی از آن بود که ورود نانوذرات آلومینا از طریق مکانیسم پراکنده‌سختی، سبب افزایش ۲۶ درصدی میکروسختی پوشش کامپوزیت نسبت به پوشش آلیاژی شد. نتایج آزمون پلاریزاسیون نشان داد که حضور نانوذرات، با کاهش سطح فعال فلزی و به حداقل رساندن نفوذ مایع خورنده ناشی از پر شدن حفرات سبب کاهش چگالی جریان خوردگی از $1/85 \times 10^{-5}$ به $1/48 \times 10^{-5}$ آمپر بر سانتی‌متر مربع شد و به تبع آن مقاومت در برابر خوردگی افزایش یافت. علاوه بر این، بررسی‌های سایشی نشان دادند که مقاومت در برابر سایش پوشش کامپوزیتی ناشی از کاهش ضریب اصطکاک از ۰/۶۳۸ به ۰/۲۵۴ و عمق سایش از ۱۲ به ۸ میکرومتر افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی آبکاری الکتریکی، کامپوزیت، خوردگی، سایش، سختی.

Investigation of Microstructural, Mechanical, Electrochemical and Wear Properties of $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Nanocomposite Coating

Erfan Bigdeloyevatan

Mehdi Salimi

Abstract In this study, a $\text{CuNi}/(2\text{g/L})\text{Al}_2\text{O}_3$ composite coating was prepared by pulse electroplating and the effect of the presence of alumina nanoparticles on the microstructural, electrochemical and wear properties of the coating was investigated. The inclusion of alumina nanoparticles in the coating reduced the thickness from 33 to 21 μm and increased its compactness. Microhardness studies indicated that the introduction of alumina nanoparticles through the mechanism of dispersed hardness increased the microhardness of the composite coating by 26% compared to the alloy coating. The results of the polarization test showed that the presence of nanoparticles, by reducing the active metal surface and minimizing the penetration of corrosive liquid due to the filling of pores, reduced the corrosion current density from 1.85×10^{-5} to 1.48×10^{-5} A/cm², and consequently increased the corrosion resistance. In addition, abrasion studies showed that the wear resistance of the composite coating increased due to a reduction in the friction coefficient from 0.638 to 0.254 and the wear depth from 12 to 8 μm .

Keywords Electroplating, Composite, Corrosion, Wear, Microhardness.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱/۲۵ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۴/۲۹ می‌باشد.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجو کارشناسی ارشد مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده معدن، دانشگاه زنجان. Email: Erfan8183bigdeli@gmail.com

(۲) استادیار گروه مواد و متالورژی، مرکز تحقیقات متالورژی، دانشگاه آزاد اسلامی زنجان.

مقدمه

با پیشرفت‌های اخیر در فناوری رسوب‌دهی پوشش‌ها، امکان ایجاد مواد پوششی چندمنظوره جدید برای استفاده در تمامی زمینه‌های ممکن فراهم شده است. این پیشرفت‌ها در پوشش‌دهی، نگرش نسبت به حفاظت از سطح مواد را تغییر داده است. امروزه از تکنیک‌های مختلف مهندسی سطح، مانند آبکاری الکتریکی، اسپری حرارتی و رسوب فیزیکی بخار استفاده می‌شود که نقش مهمی در سازمان‌دهی رشد ذرات و تعریف خواص ساختاری، ریزساختاری، مکانیکی و الکتریکی ایفا می‌کنند [1-3]. این تغییرات در ویژگی‌ها، کاربردهای متنوعی را برای این پوشش‌ها به ویژه در زمینه خواص مکانیکی و تریبولوژیکی برای کاربردهای سخت و مقاوم در برابر سایش ایجاد کرده است. تلاش‌های بسیاری برای بهبود ظاهر و خواص سطحی قطعات فلزی از طریق تغییر ترکیب مواد و شرایط رسوب‌دهی صورت گرفته است [4]. این اقدامات به منظور محافظت در برابر سایش، خوردگی و همچنین کاهش هزینه انجام می‌شوند، زیرا تمامی این عوامل بر انهدام و تخریب قطعات صنعتی تأثیرگذار هستند. از میان روش‌های مختلف رسوب‌دهی، آبکاری الکتریکی یکی از ساده‌ترین و مقرون‌به‌صرفه‌ترین روش‌هاست که امکان کنترل دقیق پارامترهای رسوب‌دهی را فراهم می‌کند. این روش قابلیت اعمال پوشش بر روی اشکال با هندسه متفاوت مانند سیم، صفحه و داخل لوله را دارد [5]. در روش آبکاری الکتریکی، با عبور جریان مناسب بین دو الکترود درون محلول الکترولیت، پوششی همگن و متراکم با چسبندگی مناسب به زیرلایه حاصل می‌شود. در این روش، مواد مختلفی از جمله کامپوزیت‌ها، آلیاژها و فلزات خالص می‌توانند برای پوشش‌دهی سطح به کار گرفته شوند. به منظور بهبود خواص مکانیکی، تریبولوژیکی و مقاومت در برابر خوردگی، ترکیب‌های مختلفی از مواد و شرایط رسوب‌دهی مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [6]. هم‌رسوبی کامپوزیت‌های سرامیکی در یک زمینه فلزی برای افزایش خواص مواد به کار گرفته می‌شود. پوشش‌های زمینه فلزی مانند نیکل، مس و نقره با مواد سرامیکی مختلف به عنوان فاز دوم ترکیب می‌شوند تا رفتار مکانیکی و الکتروشیمیایی آن‌ها را ارتقا دهند. ذرات فاز دوم رایج شامل اکسیدها SiO_2 [7]، مانند CeO_2 [8]، MoS_2 [9]، SrSO_4 [10]، کاربیدها مانند SiC [11]، B_4C [12]، نیتrideها مانند Si_3N_4 [13] و حتی پلیمرها [14] نیز هستند. در پوشش‌دهی به روش آبکاری

الکتریکی، به منظور تولید پوشش‌های کامپوزیت، ذرات نامحلول در الکترولیت معلق شده و همراه با کاتیون‌های فلزی از طریق فرایند الکترولیز کامپوزیتی هم‌رسوب می‌شوند. پوشش‌های آلیاژی نیکل کاربرد گسترده‌تری نسبت به پوشش‌های خالص نیکل پیدا کرده‌اند. معمولاً پوشش‌های پایه نیکل از نظر مکانیکی ضعیف هستند اما مقاومت در برابر خوردگی بالایی دارند. افزودن یک فاز دوم به ویژه تقویت‌کننده‌های سرامیکی سخت در زمینه فلزی می‌تواند خواص مکانیکی آن را به طور چشمگیری تغییر دهد [15].

اخیراً ساخت پوشش‌های کامپوزیتی نیکل با هم‌رسوبی ذرات نانو/ میکرومتری در زمینه آلیاژی مانند Ni-W [16]، Zn-Ni [17]، Ni-Fe [15]، Ni-Co [18] و Ni-Cu [19] مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. در پوشش‌های کامپوزیتی زمینه نیکل، برخی گزارش‌ها درباره استفاده از فازهای سخت مانند Al_2O_3 [20]، $2\text{Si}_3\text{N}_4$ [2]، 1SiC [22]، Cr_2O_3 [23]، WC [24]، الماس [25] و گرافیت [26] موجود است. این فازهای سخت به عنوان یک مانع فیزیکی در برابر حرکت نابه‌جایی‌ها و لغزش مرزدهانه‌ای عمل می‌کنند و موجب بهبود ویژگی‌های مکانیکی پوشش‌های کامپوزیتی می‌شوند [27]. دو مکانیسم اساسی در فرایند هم‌رسوبی ذرات شامل پراکندگی فیزیکی ذرات تقویت‌کننده در الکترولیت و مهاجرت الکتروفوریتیک ذرات است. ویژگی‌های رسوب به شدت به نوع ذرات مورد استفاده بستگی دارد. علاوه بر خواص اصلی زمینه، حضور ذرات سرامیکی سخت باعث افزایش استحکام مکانیکی و مقاومت در برابر سایش می‌شود، در حالی که ذرات نرم و روان‌کننده بهبود عملکرد تریبولوژیکی را فراهم می‌کنند. مدل‌های متعددی برای توصیف مکانیسم هم‌رسوبی ذرات در زمینه فلزی در طی فرایند آبکاری الکتریکی پیشنهاد شده است که مدل جامع اولیه توسط گوگلیلمی ارائه شد [28]. در فرایند هم‌رسوبی ذرات، مراحل مختلفی رخ می‌دهد که شامل ایجاد ابرهای یونی اطراف ذرات در الکترولیت، همرفت به سمت کاتد، انتشار از طریق لایه مرزی هیدرودینامیکی، انتشار از طریق لایه مرزی غلظتی و در نهایت جذب بر سطح کاتد است، جایی که ذرات در پوشش فلزی به دام می‌افتند. فرایند هم‌رسوبی تحت تأثیر پارامترهایی مانند مشخصات ذرات (مقدار، بار سطحی، شکل و اندازه)، ترکیب الکترولیت، غلظت، pH، دما، نوع فعال‌کننده سطح، چگالی جریان

pH برابر ۴، دمای ۲۵ درجه سلسیوس و مدت زمان پوشش دهی ۱۸ دقیقه تنظیم شد. پیش از اعمال پوشش، سطح نمونه های فولادی با استفاده از سنباده هایی با شماره های مختلف از ۸۰ تا ۳۰۰۰ پرداخت شده و عملیات چربی زدایی بر روی آن ها انجام گردید. سپس، سطح نمونه ها با آب مقطر و شوینده مناسب شسته شده و برای فعال سازی سطحی در محلول اسید کلریدریک با غلظت ۷/۵ درصد حجمی غوطه ور شدند. در فرایند پوشش دهی، از یک آند نیکلی با خلوص ۹۹/۹ درصد و ابعاد $۵ \times ۳ \times ۰.۲$ سانتی متر مکعب و یک کاتد فولاد کربنی با ابعاد ۲×۲ سانتی متر مربع استفاده شد که با فاصله ۲ سانتی متر از یکدیگر قرار گرفتند. برای اطمینان از یکنواختی پوشش، محلول الکترولیت در طول فرایند با یک همزن مغناطیسی با سرعت ۳۵۰ دور در دقیقه مخلوط گردید. پوشش دهی با استفاده از جریان پالس و دستگاه QTD20.241 انجام شد. به منظور ارزیابی ترکیب شیمیایی و بررسی مورفولوژی سطح پوشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (MIRA 3 LMU) TESCAN استفاده گردید. همچنین، دستگاه FemtoScan برای آنالیز نیروی اتمی جهت اندازه گیری زبری و توپوگرافی سطح به کار رفت. اندازه گیری میکروسختی پوشش در پنج نقطه مختلف با استفاده از دستگاه NOVOTEST/UKRAINE انجام شد و میانگین آن ثبت گردید. آزمون پلاریزاسیون پس از غوطه وری نمونه ها در محلول ۵ درصد وزنی سدیم کلرید به مدت یک ساعت، با دستگاه پتانسیواستات / گالوانوستات Solarton-SI1287 ساخت ایالات متحده انجام شد. این آزمون در یک محفظه استاندارد سه الکترودی شامل نمونه به عنوان الکترود کار، الکترود مرجع $Ag/AgCl$ و الکترود کمکی پلاتینی انجام گردید. سرعت روبش برای اندازه گیری پلاریزاسیون پتانسیودینامیک، ۲ میلی ولت بر ثانیه تنظیم شد.

و شرایط محیطی قرار دارد [29]. در این پژوهش، برای اولین بار اثر افزودن نانوذرات آلومینا در زمینه پوشش $CuNi$ ساخته شده به روش آبرکاری پالسی بر خواص ریزساختاری، مکانیکی، الکتروشیمیایی و رفتار سایشی مورد بررسی قرار می گیرد. هدف از افزودن نانوذرات آلومینا، کاهش سطح فعال فلزی و پر شدن حفرات موجود در زمینه آلیاژ به منظور افزایش مقاومت در برابر خوردگی بود. علاوه بر آن، هدف دیگر افزودن این نانوذرات، بهبود خواص سختی و افزایش خواص تریبولوژیکی ناشی از پراکنده سختی بود.

روش تحقیق

در این پژوهش، پوشش کامپوزیتی $CuNi/Al_2O_3$ بر روی زیرلایه فولاد کربنی با استفاده از روش آبرکاری الکتریکی رسوب گذاری شد. ترکیب الکترولیت در جدول (۱) نشان داده شده است. به منظور تثبیت مقدار pH حمام و دستیابی به پوشش یکنواخت، از اسید بوریک استفاده گردید که علاوه بر کمک به یکنواختی پوشش، چسبندگی لایه ایجاد شده به زیرلایه را نیز بهبود می بخشد. همچنین، سدیم دودسیل سولفات به منظور کاهش کشش سطحی محلول به کار گرفته شد که از تشکیل حباب های گازی بر روی سطح جلوگیری می کند و مانع از ایجاد نقص هایی نظیر حفره ها و لکه های سطحی در پوشش نهایی می شود. نمک های سولفات نیکل و مس به عنوان منابع اصلی یون های فلزی در حمام الکترولیتی مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از نانوذرات آلومینا به عنوان ذرات فاز دوم درون محلول استفاده شد. برای بهبود توزیع یکنواخت نانوذرات آلومینا و جلوگیری از تجمع و کلوخه شدن این ذرات پیش از افزودن درون محلول، تحت امواج فراصوت به مدت یک ساعت پراکنده شدند. پارامترهای عملیاتی شامل چگالی جریان ۶ آمپر بر دسی متر مربع،

جدول ۱ ترکیب حمام آبرکاری کامپوزیت $CuNi/Al_2O_3$ تولید شده به روش آبرکاری پالس

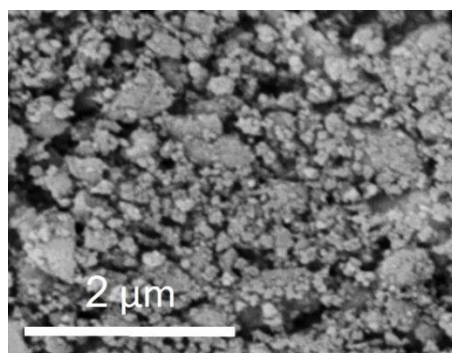
ترکیب	مقادیر (گرم بر لیتر)	خلوص (%)	محل تهیه
سولفات نیکل	۲۰۰	۹۹	مرک آلمان
سولفات مس	۱۰	۹۹/۵	مرک آلمان
بوریک اسید	۴۰	۹۹/۵	مرک آلمان
سدیم دودسیل سولفات	۰/۰۵	۹۹	مرک آلمان
آلومینا	۲	۹۹/۹۹	نانومت

نتایج و بحث

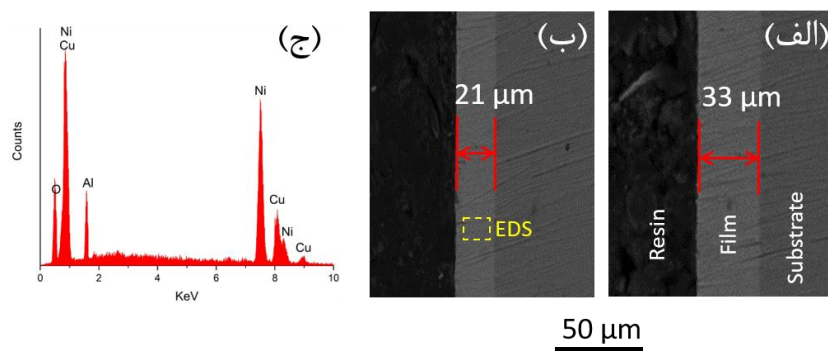
در شکل (۱) تصویر SEM از پودر نانوذرات آلومینا مورد استفاده در پوشش نشان داده شده است. اندازه این ذرات زیر ۵۰ نانومتر بوده است با این حال، به دلیل کلوخه شدن اندازه آن‌ها درشت‌تر مشاهده می‌شود. در شکل (۲-الف) و (۲-ب) به ترتیب تصاویر SEM از ضخامت پوشش‌های CuNi و $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ نشان داده شده است. همچنین آنالیز EDX از ضخامت پوشش $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (مشخص شده بر روی تصویر ۲-ب) در شکل (۲-ج) نشان داده شده است. آنالیز EDX از سطح نمونه کامپوزیت حضور عناصر نیکل، مس و آلومینا را در زمینه پوشش نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر SEM می‌توان مشاهده کرد نرخ رسوب‌گذاری پوشش‌ها بر روی زیرلایه کاملاً یکنواخت است به طوری که ضخامت پوشش در همه قسمت‌ها یکسان می‌باشد. ضخامت مربوط به پوشش‌های CuNi و $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۳۳ و ۲۱ میکرومتر به دست آمده است. به عبارتی نتایج نشان می‌دهد در اثر ورود نانوذرات آلومینا در زمینه پوشش در مدت زمان پوشش‌دهی یکسان، ضخامت پوشش کاهش یافته و پوشش

کامپوزیت فشرده‌تر شده است. مطابق پژوهش‌های پیشین احتمالاً حضور نانوذرات در پوشش به عنوان موانعی در برابر رشد دانه عمل کرده و از این طریق نرخ رسوب‌گذاری کاهش می‌یابد [30,31].

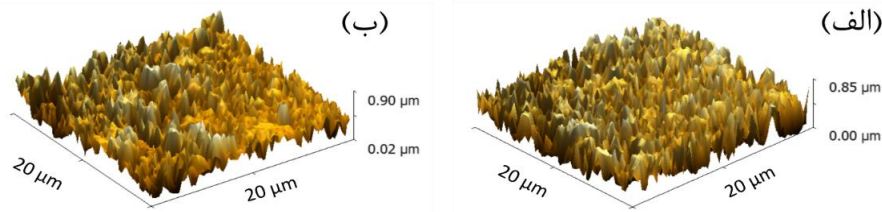
تصاویر سه‌بعدی AFM از سطح پوشش‌های CuNi و $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در مساحت 20×20 میکرومتر به ترتیب در شکل (۳-الف) و (۳-ب) نشان داده شده است. نتایج نشان داد زبری متوسط برای نمونه‌های CuNi و $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترتیب ۴۲ و ۵۶ نانومتر به دست آمده است، به عبارتی زبری سطح برای نمونه کامپوزیت در اثر ورود نانوذرات آلومینا افزایش یافته است. دلیل این امر در طول رسوب‌گذاری الکتریکی می‌تواند به دو عامل نسبت داده شود: (۱) کلوخه شدن نانوذرات آلومینا بر روی سطح پوشش کامپوزیت و (۲) رسوب‌گذاری دو مرحله‌ای یون‌های CuNi به‌گونه‌ای که در حضور نانوذرات آلومینا، در ابتدا یون‌های CuNi بر روی نانوذرات آلومینا رسوب‌گذاری و سپس بر روی زیرلایه رسوب‌گذاری می‌شوند. این دو عامل می‌توانند باعث افزایش زبری سطح پوشش کامپوزیت شوند [31-33].



شکل ۱ تصویر SEM از پودر نانوذرات آلومینا



شکل ۲ (الف) تصویر SEM از پوشش CuNi، (ب) پوشش کامپوزیت $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و (ج) تجزیه و تحلیل EDS از سطح پوشش کامپوزیت تصویر ب

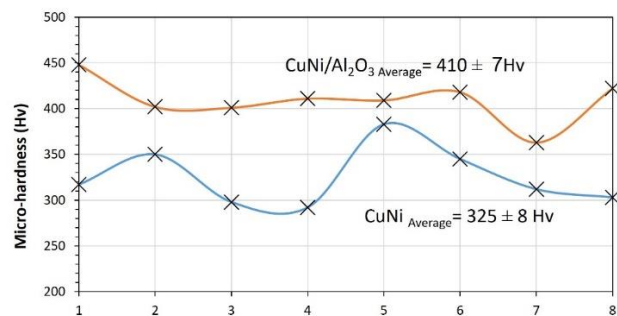


شکل ۳ آنالیز سه بعدی AFM از سطح پوشش های CuNi (الف) و CuNi/Al₂O₃ (ب)

به عنوان موانع فیزیکی عمل می کنند و از ورود مایع خورنده جلوگیری می کنند [36-38].

نمودارهای مربوط به ضریب اصطکاک نمونه های CuNi و CuNi/Al₂O₃ به ترتیب در شکل (۶-الف) و (۶-ب) در دمای اتاق و تحت سایند فولاد H13 بر حسب مسافت لغزشی ۱۰۰ متر تحت نیروی ۴ نیوتن نشان داده شده است. متوسط ضریب اصطکاک مربوط به نمونه CuNi و CuNi/Al₂O₃ به ترتیب ۰/۶۳۸ و ۰/۲۵۴ به دست آمد. نتایج نشان داد افزودن نانوذرات آلومینا در زمینه CuNi منجر به کاهش متوسط ضریب اصطکاک شد. همچنین با توجه به نتایج می توان مشاهده کرد ارتعاشات موجود در نمونه CuNi زیاد هستند و این نشانگر چسبندگی بالای بین پین و جسم مورد سایش است. که احتمالاً اصلی ترین مکانیسم برای این نمونه مکانیسم چسبندگی است. با این حال در مورد نمونه کامپوزیت شاهد ارتعاشات خفیف هستیم، دلیل اصلی این امر حضور نانوذرات آلومینا در زمینه پوشش است. زیرا این نانوذرات با قرار گرفتن بر روی سطح پوشش کامپوزیت و کاهش سطح واقعی تماس از تماس مستقیم پین سایند و جسم و نیز از ایجاد مکانیسم سایش چسبندگی جلوگیری می کنند. با این حال، در نمونه کامپوزیت لغزش بیشتر از متر ۵۵ متر منجر به افزایش ارتعاشات شده است، احتمالاً پس از ۵۵ متر، نانوذرات آلومینا از سطح پوشش جدا می شوند و بین دو جسم (سایند/مورد سایش) قرار می گیرند و از این طریق باعث ایجاد خراش هایی بر روی سطح جسم نرم تر (فلز مورد سایش) می شوند. عامل دیگری که می تواند باعث افزایش مقاومت در برابر سایش نمونه کامپوزیت شود، سختی بالای آن نسبت به نمونه CuNi (مطابق بخش های قبلی) است. زیرا در اثر افزودن نانوذرات آلومینا سختی، بهبود پیدا کرده است که همین امر به نوبه خود منجر به این افزایش می شود. در جدول (۳) نتایج حاصل از متوسط ضریب اصطکاک و عمق سایش نشان داده شده است که این نتایج تطابق کاملی با افزایش مقاومت در برابر سایش برای نمونه کامپوزیت CuNi/Al₂O₃ دارند [39-42]. متوسط ضریب اصطکاک با جمع

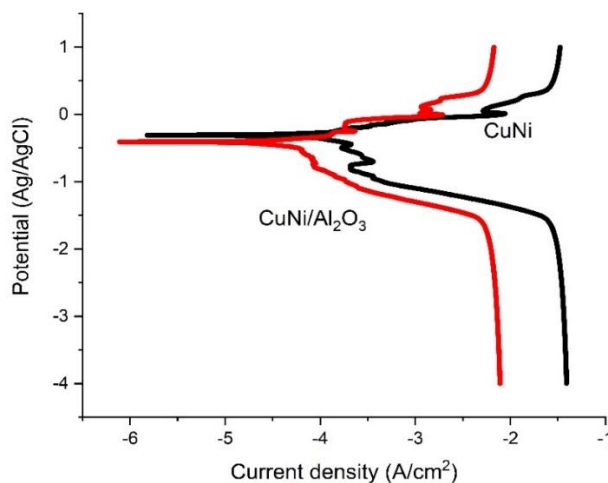
در شکل (۴) نتایج میکروسختی ویکرز مربوط به پوشش های CuNi/Al₂O₃ و CuNi در ۸ نقطه مختلف از سطح نشان داده شده است. می توان مشاهده کرد مقدار سختی برای پوشش کامپوزیت از ۳۲۵ به ۴۱۰ ویکرز افزایش پیدا کرده است. دلیل اصلی این امر می تواند نسبت داده شود به مکانیسم پراکنده سختی ناشی از حضور نانوذرات. به عبارتی نانوذرات توزیع شده بر روی سطح، به عنوان مانعی در برابر تحرک نابه جایی ها قرار می گیرند و با قفل آن ها، میکروسختی مربوط به نمونه کامپوزیت افزایش می یابد [34-35].



شکل ۴ میکروسختی ویکرز مربوط به پوشش های CuNi/Al₂O₃ و CuNi در نقاط مختلف از سطح پوشش

پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش های CuNi و CuNi/Al₂O₃ در دمای اتاق و پس از غوطه وری یک ساعته در محلول ۳/۵ درصد NaCl انجام شد. نتایج پتانسیل خوردگی، چگالی جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون در جدول (۲) گزارش شده است. به طور کلی، مقاومت در برابر خوردگی با چگالی جریان خوردگی رابطه عکس دارد. نتایج نشان داد مقاومت در برابر خوردگی مربوط به نمونه کامپوزیت نسبت به نمونه آلیاژی مقدار بالاتری است. اصلی ترین عامل افزایش مقاومت در برابر خوردگی در نمونه کامپوزیت حضور نانوذرات آلومینا است زیرا این نانوذرات به دلیل ماهیت خنثای خود در واکنش های الکتروشیمیایی شرکت نمی کنند و از این طریق سرعت خوردگی را کاهش می دهند، علاوه بر آن بر روی سطح

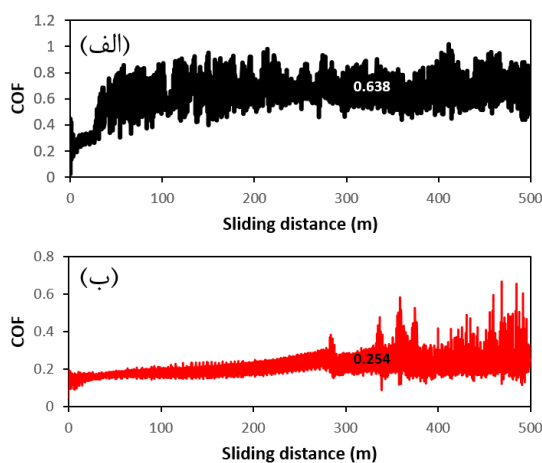
تمامی داده‌های ضریب اصطکاک در مسافت لغزشی ۰ تا ۵۰۰ متر و تقسیم بر تعداد آن به دست آمد.



شکل ۵ پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های CuNi و CuNi/Al₂O₃ در دمای اتاق

جدول ۲ داده‌های حاصل از پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مربوط به پوشش‌های CuNi و CuNi/Al₂O₃

ترکیب	پتانسیل خوردگی (ولت)	مقاومت پلاریزاسیون (اهم)	چگالی جریان خوردگی (آمپر بر سانتی‌متر مربع)
CuNi	-۰/۳۰	۱۵۱۸	$۱/۸۵ \times ۱۰^{-۵}$
CuNi/Al ₂ O ₃	-۰/۴۰	۳۸۴۲	$۱/۴۸ \times ۱۰^{-۵}$



شکل ۶ نمودارهای ضریب اصطکاک مربوط به پوشش‌های CuNi (الف) و CuNi/Al₂O₃ (ب)

جدول ۳ داده‌های به دست آمده از نتایج سایش پین روی دیسک

ترکیب	متوسط ضریب اصطکاک	عمق سایش (میکرومتر)
CuNi	۰/۶۳۸	۱۷
CuNi/Al ₂ O ₃	۰/۲۵۴	۸

نتیجه گیری		
Nanoparticles	نانوذرات	در این پژوهش، پوشش کامپوزیت $\text{CuNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ به روش
Microstructure	ریزساختار	آبکاری الکتریکی پالس ساخته شد و تأثیر حضور نانوذرات
Electrochemical	الکتروشیمیایی	آلومینا با اندازه کمتر از ۵۰ نانومتر بر خواص ریزساختاری،
Microhardness	میکروسختی	میکروسختی، خوردگی و رفتار سایشی مورد بررسی قرار گرفت
Corrosion Current Density	چگالی جریان خوردگی	و نتایج به شرح زیر خلاصه شد:
Corrosion Resistance	مقاومت در برابر خوردگی	۱. جای گذاری نانوذرات آلومینا در زمینه پوشش CuNi منجر به
Coefficient of Friction	ضریب اصطکاک	کاهش ضخامت پوشش از ۳۳ به ۲۱ میکرومتر و افزایش
Wear Depth	عمق سایش	فشرده‌گی آن شد.
Alumina (Al_2O_3)	آلومینا	۲. نتایج میکروسختی نشان داد در اثر ورود نانوذرات آلومینا در
Surface Roughness	زبری سطح	زمینه پوشش ناشی از مکانیسم پراکنده‌سختی، میکروسختی
Pulsed (Method)	پالسی (روش)	۲۶ درصد افزایش پیدا کرد.
Dispersion Hardening Mechanism	مکانیزم پراکنده‌سختی	۳. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک نشان داد به دلیل
Co-deposition	همرسوبی	کاهش سطح فعال فلزی و جلوگیری از نفوذ مایع خورنده
Electrolyte	الکتrolیت	ناشی از پر شدن حفرات توسط نانوذرات، دانسیته جریان از
Alloy	آلیاژ	$10^{-5} \times 1/85$ به $10^{-5} \times 1/48$ برای نمونه کامپوزیت کاهش
Substrate	زیرلایه	یافت. به عبارتی مقاومت در برابر خوردگی برای نمونه
	میکروسکوپ الکترونی روبشی	کامپوزیت افزایش پیدا کرد.
Scanning Electron Microscope (SEM)		۴. مقاومت در برابر سایش برای نمونه کامپوزیت افزایش پیدا کرد
Atomic Force Microscopy (AFM)	آنالیز نیروی اتمی	که این افزایش با کاهش ضریب اصطکاک از ۰/۶۳۸ به ۰/۲۵۴
Polarization Test	آزمون پلاریزاسیون	توجیه می‌شود. علاوه بر آن، عمق سایش برای نمونه
Tribological	تریبولژیکی	کامپوزیت از ۱۲ به ۸ میکرومتر کاهش یافت.
Adhesive Wear Mechanism	مکانیسم سایش چسبنده	
Potentiodynamic Test	آزمون پتانسیودینامیک	

واژه‌نامه

سپاسگزاری

Wear	سایش
Electroplating	آبکاری الکتریکی
Composite Coating	پوشش کامپوزیت

مراجع

- [1] Z. Zhong, G. Lin, T. Hu, Z. Wang, S. Wang, H. Xia, S. Li, and L. Zhang, "A review of external field-enhanced metal electrodeposition: Mechanism and applications," *JOM*, vol. 77, no. 2, pp. 665–685, 2025. <https://doi.org/10.1007/s11837-024-06968-7>
- [2] T. Kopač, "Tailored alginate and chitosan hydrogels: Structural control and functional applications via copper-based electrodeposition," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 308, p. 142476, 2025.

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.142476>

- [3] W. Liu, Q. Zhao, R. Jiang, X. Ni, T. You, C. Li, Y. Deng, B. Xu, Y. Chen, and L. Chen, "Stereoisomeric engineering mediated zinc metal electrodeposition: Critical balance of solvation and adsorption capability," *Advanced Powder Materials*, vol. 4, no. 2, p. 100276, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2025.100276>
- [4] A. Chakraborti, S. K. Das, and P. Sahoo, "Tailoring the tribomechanical and corrosion behavior of reverse pulse deposited Ni–Co–P coating through cobalt content modulation," *Journal of Tribology*, vol. 147, 2025. <https://doi.org/10.1115/1.4067283>
- [5] A. Siddaiah, P. Kumar, A. Henderson, M. Misra, and P. L. Menezes, "Surface energy and tribology of electrodeposited Ni and Ni-graphene coatings on steel," *Lubricants*, vol. 147, no. 7, 2019. <https://doi.org/10.3390/lubricants7100087>
- [6] B. Li, W. Zhang, W. Zhang, and Y. Huan, "Preparation of Ni–W/SiC nanocomposite coatings by electrochemical deposition," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 702, pp. 38–50, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.239>
- [7] R. Li, Y. Hou, B. Liu, D. Wang, and J. Liang, "Electrodeposition of homogenous Ni/SiO₂ nanocomposite coatings from deep eutectic solvent with in-situ synthesized SiO₂ nanoparticles," *Electrochimica Acta*, vol. 222, pp. 1272–1280, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.101>
- [8] L. Zhang, C. Shang, F. Wang, T. Zheng, C. Nie, Y. Qiao, G. Sun, X. Wang, and Y. Liu, "The wear behavior and corrosion resistance properties of Ni-based composite coatings modified with CeO₂ and MoS₂ nanoparticles," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, p. 137017, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137017>
- [9] Y. Zhao, S. Liu, H. Guo, H. Li, J. Zhang, Z. Ma, N. Zhong, W. Li, and V. Ji, "Mechanistic insights on the microstructural evolution and tribological performance of the Ni–MoS₂ composite coatings electrodeposited under different current densities," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 36, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.05.055>
- [10] X.-S. Liang, J.-H. Ouyang, Y.-F. Li, and Y.-M. Wang, "Electrodeposition and tribological properties of Ni–SrSO₄ composite coatings," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 7, pp. 4316–4321, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.11.043>
- [11] T. Cui, M. Cao, H. Li, Y. Zhang, and K. Jiang, "Influence of electrodeposition parameters on the fabrication of Ni–Co/SiC+TiN composite films through pulse current electrodeposition," *Scientific Reports*, vol. 14, p. 13111, 2024. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-64083-8>
- [12] Y. Zhang, S. Zhang, Y. He, H. Li, T. He, Y. Fan, and H. Zhang, "Mechanical properties and corrosion resistance of pulse electrodeposited Ni–B/B₄C composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 421, p. 127458, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127458>
- [13] M. Eslami, H. Saghaian, F. Golestani-Fard, and A. Robin, "Effect of electrodeposition conditions on the properties

- of Cu-Si₃N₄ composite coatings,” *Applied Surface Science*, vol. 300, pp. 129–140, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.021>
- [14] C. Gong, J. Cui, Y. Sun, S. Shen, and J. Li, “Uniform electrodeposition of graphene/polypyrrole conductive coatings promoted by graphene quantum dots,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 204, p. 109269, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109269>
- [15] Y. Li, X. Cai, G. Zhang, C. Xu, W. Guo, and M. An, “Optimization of electrodeposition nanocrystalline Ni-Fe alloy coatings for the replacement of Ni coatings,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 903, p. 163761, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163761>
- [16] M. Ye, T. Ding, Z. Hao, and F. He, “Nucleation and growth mechanism of electrodeposited Ni-W alloy,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 31, pp. 1842–1852, 2021. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65621-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65621-2)
- [17] R. S. Bhat, S. M. Shetty, and N. V. A. Kumar, “Electroplating of Zn-Ni alloy coating on mild steel and its electrochemical studies,” *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 30, pp. 8188–8195, 2021. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06051-1>
- [18] I. M. A. Omar, K. M. Emran, and M. Aziz, “Electrodeposition of Ni-Co film: a review,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 16, p. 150962, 2021. <https://doi.org/10.20964/2021.01.16>
- [19] M. M. Brito, R. A. Artisian, and I. A. Carlos, “The electrodeposition of Ni-Cu and Ni-Cu-P from aspartate-based baths,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 890, p. 161761, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161761>
- [20] M. M. Brito, R. A. Artisian, and I. A. Carlos, “The electrodeposition of Ni-Cu and Ni-Cu-P from aspartate-based baths,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 890, p. 161761, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116052>
- [21] M. Tizgadam, S. Hengsberger, A. Rasooli, and S. Ahmadiyeh, “Influence of Si₃N₄ nanoparticles on morphology, hardness and corrosion resistance of electrodeposited Ni-Co-Si₃N₄,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 17, no. 10, p. 221062, 2022. <https://doi.org/10.20964/2022.10.62>
- [22] C. Ma, H. He, F. Xia, Z. Xiao, and Y. Liu, “Performance of Ni-SiC composites deposited using magnetic-field-assisted electrodeposition under different magnetic-field directions,” *Ceramics International*, vol. 49, no. 22, pp. 35907–35916, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.271>
- [23] S. Marmi, S. Siad, A. Chala, and H. Marmi, “Corrosion behavior of electrodeposited nickel coating reinforced by Cr₂O₃ particles,” in *Defect and Diffusion Forum*, Trans Tech Publications, pp. 203–218, 2021. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.406.203>
- [24] H. Jin, R. Ji, T. Dong, S. Liu, Y. Liu, F. Zhang, C. Ma, and S. Liu, “Fabrication and characterization of WC particles reinforced NiFe composite coating by jet electrodeposition,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 421, p. 127368, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127368>
- [25] B. Li, T. Mei, H. Chu, J. Wang, S. Du, Y. Miao, and W. Zhang, “Ultrasonic-assisted electrodeposition of Ni/diamond

- composite coatings and its structure and electrochemical properties,” *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 73, p. 105475, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2021.105475>
- [26] A. Abdollahi, A. Ghaffarinejad, and M. Arabi, “Electrodeposition of Ni–Fe on graphite rod as an efficient and binder-free electrocatalyst for oxygen and hydrogen evolution reactions,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 937, p. 168400, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168400>
- [27] W. Fei, J. Cui, Y. Sun, J. Yang, S. Gao, and J. Li, “Anti-corrosion and electrically conductive inorganic conversion coatings based on aligned graphene derivatives by electrodeposition,” *Nano Materials Science*, vol. 4, no. 3, pp. 244–250, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.07.011>
- [28] N. Guglielmi, “Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 119, no. 8, p. 1009, 1972. <https://doi.org/10.1149/1.2404383>
- [29] X. Wu, X. Zhao, P. Lin, C. Tan, C. Wang, and W. Chen, “Effects of electrodeposition current density and additives on the microstructure and mechanical properties of copper films,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 36, pp. 1789–1801, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.212>
- [30] P. Jin, C. Sun, Z. Zhang, C. Zhou, and T. Williams, “Fabrication of the Ni–W–SiC thin film by pulse electrodeposition,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 392, p. 127045, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125738>
- [31] T. Borkar and S. P. Harimkar, “Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological properties of nickel composite coatings,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 17-18, pp. 4124–4134, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.02.057>
- [32] R. Karslioglu and H. Akbulut, “Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel–cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition,” *Applied Surface Science*, vol. 353, pp. 615–627, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.161>
- [33] C. R. Raghavendra, S. Basavarajappa, I. Sogalad, and V. K. Saunshi, “Study on surface roughness parameters of nano composite coatings prepared by electrodeposition process,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 38, pp. 3110–3115, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.493>
- [34] C. Sun, H. Fan, J. Jiang, Z. Li, and Y. Zhao, “Effect of current density on microstructure, microhardness, and tribological properties of Cu–Al₂O₃ composite coatings prepared by jet electrodeposition,” *Journal of Electronic Materials*, vol. 51, pp. 6518–6524, 2022. <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09892-1>
- [35] K. Zhan, W. Wang, F. Li, J. Cao, J. Liu, Z. Yang, Z. Wang, and B. Zhao, “Microstructure and properties of graphene oxide reinforced copper-matrix composite foils fabricated by ultrasonic assisted electrodeposition,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 872, p. 144995, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.144995>
- [36] W. Wang, T. Yuan, R. Li, X. Zhu, H. Li, W. Lin, L. Li, and D. Zheng, “Electrochemical corrosion behaviors of Pb–Ag anodes by electric current pulse assisted casting,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, p. 113250, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113250>

- [37] S. Pandiyarajan, S. S. M. Manickaraj, A.-H. Liao, A. Ramachandran, K.-Y. Lee, and H.-C. Chuang, "Recovery of Al_2O_3 from hazardous Al waste as a reinforcement particle for high-performance Ni/ Al_2O_3 corrosion resistance coating via ultrasonic-aided supercritical- CO_2 electrodeposition," *Chemosphere*, vol. 313, p. 137626, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137626>
- [38] R. Zhang, G. Cui, X. Su, X. Yu, and Z. Li, "A novel functionally graded Ni-graphene coating and its corrosion resistance," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 829, p. 154495, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154495>
- [39] R. Karthik, R. Mani, and P. Manikandan, "Tribological studies of Ni-SiC and Ni- Al_2O_3 composite coatings by pulsed electrodeposition," *Materials Today: Proceedings*, vol. 37, pp. 701–706, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.717>
- [40] M. Rezayat, M. S. Yazdi, M. D. Zandi, and A. Azami, "Tribological and corrosion performance of electrodeposited Ni-Fe/ Al_2O_3 coating," *Results in Surfaces and Interfaces*, vol. 9, p. 100083, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.rsurfi.2022.100083>
- [41] Z. Zhang, L. Dai, Y. Yin, Z. Xu, Y. Lv, Z. Liao, G. Wei, F. Zhong, and M. Yuan, "Electrodeposition and wear behavior of NiCoW ternary alloy coatings reinforced by Al_2O_3 nanoparticles: influence of current density and electrolyte composition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 431, p. 128030, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.128030>
- [42] H. Ogihara, H. Wang, and T. Saji, "Electrodeposition of Ni-B/SiC composite films with high hardness and wear resistance," *Applied Surface Science*, vol. 296, pp. 108–113, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.057>



Ferdowsi University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

Investigation of Strain Induced Precipitation of γ' Phase of AD730 Ni base Superalloy Using Stress Relaxation Technique

Research Article

Zahra Mirzaie¹, Gholamreza Ebrahimi² , Hamid Reza Ezatpour³

DOI: [10.22067/jmme.2025.92945.1203](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.92945.1203)

1- Introduction

Precipitation in Ni based superalloys can be changed by the strain induced by deformation at elevated temperatures for different duration times while affected the mechanical properties of the final product. So, the investigation of the effect of deformation on the precipitation kinetics of γ' ($\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$) phase and microstructure evolutions such as DRV and DRX by the stress relaxation tests can be vital. The aim of this project is to examine the effect of deformation on the precipitation of the γ' phase at temperatures below the γ' dissolution temperature (1079 °C) in the new nickel-based superalloy AD730 based on slope variation of the stress relaxation curves, drawing the precipitation-time-temperature (PTT) diagrams and microstructure evolutions.

2- Experimental Procedure

For the stress relaxation tests, the cylindrical specimens were machined of as cast AD730 billet. Then, the specimens were subjected to homogenization heat treatment (1200 °C/100 min) and quenched rapidly in water. To investigate the effect of strain on the γ' precipitation kinetics, the relaxation tests were performed at 950 °C, 975 °C, 1000 °C, 1025 °C and 1050 °C, strain rate of 0.1 s^{-1} , strain of 0.05 for different time durations (up to 2 h).

3- Results and discussion

Fig. 1(a) shows the stress-relaxation curves of AD730 alloy after in the temperature range of 950-1050 °C. The results show that the applied stress decreases with the increase of the relaxation time (stress relaxation) as a result of work softening. Also, PTT diagram (Fig. 1(b)) shows a typical C shape which indicates the precipitation kinetics in AD730 alloy is controlled by the diffusion of the precipitation elements such as Al, Ti and Cr. In the PTT diagram, the shortest start time of precipitation is related

to 1000 °C. At temperatures lower than 1000 °C, the low diffusion of the elements and at temperatures higher than that, lower supersaturation result in lower nucleation rate of the precipitates.

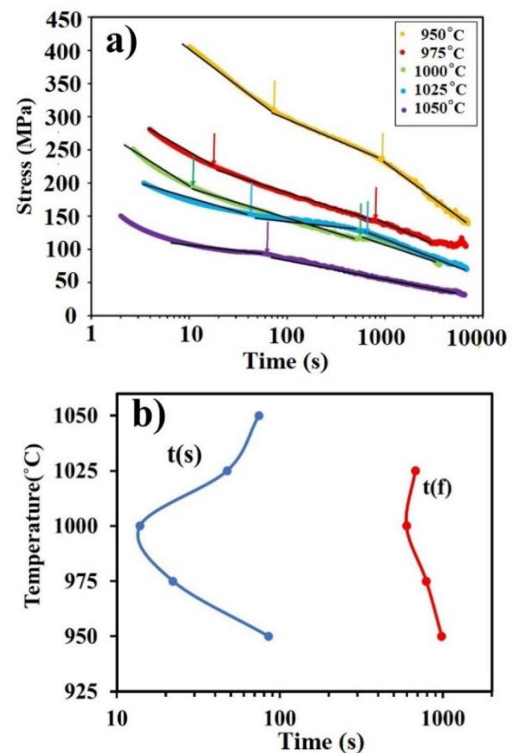


Fig. 1. (a) The stress relaxation curve and (b) PTT diagram in the start (blue curve) and the end (red curve) of the slope variation at 950-1050 °C.

SEM images of the deformed samples at 950 °C in the start and final times of PTT diagram indicate the formation of the fine precipitates when solute elements such as Ti and

*Manuscript received 2025 April 8, Revised 2025 May 11, Accepted 2025 July 22.

¹ PhD graduate, Department of Materials and Polymers Engineering, Faculty of Engineering, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran.

² Corresponding author. Professor, Department of Materials and Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran, **Email:** r.ebrahimi@um.ac.ir

³ Associate Professor, Department of Materials Engineering, Vali-e-Asr University of Rafsanjan, Rafsanjan, Iran.

Al lead to nucleation of the γ' precipitation. At 950 °C, with increasing time duration at a constant strain, the average size of γ' precipitates has increased. In other words, at times of 90 s and 990 s, the size of precipitates has increased from 18 nm to 35 nm from the start to the end of the process. Coarsening of precipitates occurs by two mechanisms of agglomeration and competitive growth.

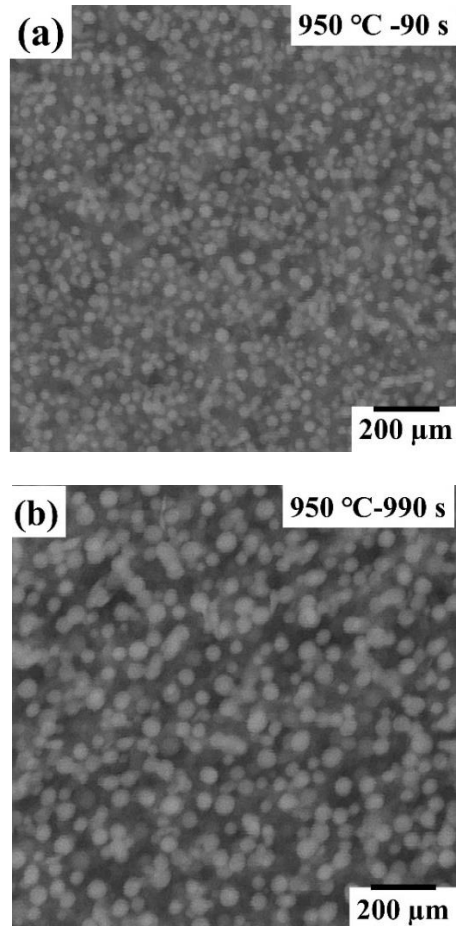


Fig. 2. SEM images of the deformed samples at 950 °C in the times of (a) start and (b) end of the slope variation of PTT diagram.

4-Conclusions

In the present study, the precipitation behavior of the γ' phase of AD730 alloy under the influence of a constant strain of 0.05 and in the temperature range of 950-1050 °C was investigated. The following important results were obtained:

- 1) The stress relaxation curves showed the applied stress decreases with the increase of the relaxation time (stress relaxation) as a result of work softening.
- 2) In the PTT diagram, the shortest start time of precipitation was indicated at 1000 °C. At temperatures lower than 1000 °C, the low diffusion of the precipitation elements and at temperatures higher than that, lower supersaturation resulted in lower nucleation rate of the precipitates.
- 3) The microstructural results showed by increasing the test temperature and/or time duration, the size of γ' precipitates was increased by two mechanisms of agglomeration and competitive growth.



بررسی رسوب گذاری ناشی از کرنش فاز γ' در سوپر آلیاژ AD730 با استفاده از آزمایش رهایی تنش*

مقاله پژوهشی

زهرا میرزایی^(۱) غلامرضا ابراهیمی^(۲) حمیدرضا عزت پور^(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2025.92945.1203

چکیده در پژوهش حاضر، تأثیر تغییر شکل بر رسوب گذاری فاز گاماپرایم γ' در سوپر آلیاژ پایه نیکل ریختگی AD730 با اندازه دانه اولیه درشت (بزرگ تر از یک میلی متر)، در محدوده دمایی $950 - 1050^\circ\text{C}$ و نرخ کرنش 0.1 s^{-1} با استفاده از آزمایش رهایی تنش، بررسی شد. نتایج نشان داد زمانی که رسوب گذاری γ' اتفاق می افتد، تغییر شیب در منحنی های رهایی تنش (منحنی های تنش - زمان) رخ می دهد و رهایی تنش به تأخیر می افتد. منحنی رسوب گذاری - زمان - دما (PTT) نشان داد که با افزایش دمای آزمون رهایی تنش از 950°C به 1000°C ، زمان شروع رسوب گذاری کاهش می یابد و سپس از دمای 1000°C تا دمای 1050°C افزایش می یابد که نشان دهنده تأثیر دما بر سینتیک رسوب گذاری γ' است. بررسی های ریزساختاری نشان داده است که با افزایش دمای آزمون و افزایش مدت زمان اعمال کرنش ثابت، اندازه رسوبات γ' با دو مکانیزم آگلومره شدن و رشد رقابتی، افزایش می یابد. با گذشت زمان و رسیدن به نقطه پایانی تغییر شیب، این رسوبات دیگر نقشی در استحکام بخشی ندارند و شیب منحنی رهایی تنش مجدداً تغییر می کند و میزان کار نرمی افزایش می یابد.

واژه های کلیدی سوپر آلیاژ پایه نیکل AD730، رسوب گذاری دینامیکی، آزمون رهایی تنش، رسوب گاماپرایم γ' .

Investigation of Strain Induced Precipitation of γ' Phase of AD730 Ni base Superalloy Using Stress Relaxation Technique

Zahra Mirzaie Gholamreza Ebrahimi Hamid Reza Ezatpour

Abstract In the present study, the effect of deformation on the precipitation of the γ' -phase in the as cast nickel-based superalloy of AD730 with a coarse initial size is investigated in the temperature range of $950-1050^\circ\text{C}$ and strain rate of 0.1 s^{-1} , using the stress relaxation technique. It is indicated that γ' precipitation leads to a slope change in the stress relaxation curves as a result of retardation of the stress relaxation in AD730. The precipitation-time-temperature (PTT) diagram shows that with increasing the test temperature from 950°C to 1000°C , the start time of precipitation decreases and then increases until the temperature of 1050°C , which confirms the effect of temperature on the precipitation kinetics of γ' phase. Microstructural studies illustrate that by increasing test temperature and duration time at constant strain, the size of γ' precipitates increases with two mechanisms of agglomeration and competitive growth. The slope change at the end of the relaxation curves indicates that these precipitations play no role in strengthening as a result of the increase of softening work.

Keywords AD730 Ni base superalloy, Dynamic precipitation, Stress relaxation test, γ' precipitation.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۴/۳۱ می باشد.

(۱) دکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه حکیم سبزواری، سبزوار.

(۲) نویسنده مسئول، استاد، گروه مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

(۳) دانشیار، گروه مهندسی علم مواد، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، رفسنجان.

مقدمه

سوپرآلیاژ پایه نیکل AD730 به دلیل داشتن مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون و استحکام تسلیم بالا، به عنوان ماده اولیه تولید دیسک در موتورهای جت مورد استفاده قرار می‌گیرد [1-6]. این آلیاژ معمولاً در شرایط فورج شده استفاده می‌شود و خواص مکانیکی عالی آن از طریق رسوبات کوهرنت و منظم γ' با ساختار $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ حاصل می‌شود [7]. در سوپرآلیاژهای پایه نیکل رسوبات γ' از محلول جامد فوق اشباع γ تحت شرایط سرد کردن مناسب حاصل می‌شود. دوکس و همکاران [4,8,9] نشان داده‌اند که با اعمال عملیات حرارتی مناسب، می‌توان فاز رسوبی γ' با کسر حجمی حدود ۳۷٪ در دمای 700°C در ریزساختار ایجاد شود.

مطالعاتی روی رسوب‌گذاری فاز γ' تحت شرایط عملیات حرارتی مختلف و نرخ‌های سرمایش مختلف در سوپرآلیاژ AD730 انجام شده است و مشخصات و سینتیک رسوبات γ' تعیین شده است [3,4,10-12]. با این وجود، تغییر شکل نیز می‌تواند بر رسوب‌گذاری این فاز با کاهش زمان نهفتگی برای جوانه‌زنی تأثیر بگذارد که منجر به شکل‌گیری رسوب‌گذاری ناشی از کرنش یا رسوب‌گذاری دینامیکی شود. از آنجایی که ساختار تغییر شکل می‌دهد یا به بیان دیگر ساختاری که در آن کرنش ذخیره شده وجود دارد، می‌تواند بر نحوه رسوب‌گذاری فاز γ' مؤثر باشد، برخی از محققان از آزمایش‌های تنش برای این منظور استفاده کرده‌اند. آزمایش‌های تنش اولین بار توسط Liu و Jonas برای آشکارسازی رسوبات $\text{Ti}(\text{CN})$ در آستنیت مورد استفاده قرار گرفته است [13]. بدائس [14] نشان داد که آزمون‌های تنش می‌تواند رفتارهای خزشی را به خوبی در سوپرآلیاژهای Waspaloy و IN738LC پیش‌بینی کند. همچنین آزمون‌های تنش به خوبی و در زمان‌های کوتاه‌تری می‌تواند خواص خزشی را شناسایی کند [15,16]. کالوو و همکارانش [17] نشان دادند که اعمال کرنش در محدوده حرارتی 950°C - 850°C در سوپرآلیاژ IN 718 سبب تسریع فرایند رسوب‌گذاری می‌شود. میرزایی و همکاران [18] رفتار رسوب‌گذاری γ' تحت تأثیر کرنش را در سوپرآلیاژ Nimonic80A با استفاده از آزمون‌های تنش در محدوده دمایی 900°C - 1000°C بررسی کردند و نشان دادند که دمای انحلال فاز رسوبی γ' تابع دما و میزان کرنش

اعمالی است، به گونه‌ای که در دمای 1000°C و در کرنش ثابت ۰/۰۵ هیچ گونه رسوب‌گذاری مشاهده نشد و با افزایش میزان کرنش تا ۰/۲، رسوب‌گذاری ابتدا رخ داد و مجدداً با افزایش زمان، رسوبات در زمینه حل شدند.

مناجاتی و همکاران [19,20] در سوپرآلیاژ U720 نشان دادند که حین تغییر شکل گرم در دماهای پایین‌تر از دمای انحلال فاز رسوبی γ' (1155°C)، رسوبات γ' مانع از تبلور مجدد دینامیکی می‌شوند. آن‌ها همچنین در بررسی فرایند رسوب‌گذاری متأثر از کرنش در این محدوده دمایی، با استفاده از آزمایش‌های تنش نشان دادند که منحنی‌های رهایی تنش در محدوده شروع و پایان رسوب‌گذاری به صورت مسطح هستند و با افزایش زمان نگهداری و در پایان رسوب‌گذاری، مجدداً افت تنش ادامه می‌یابد که همراه با درشت شدن و به هم پیوستن رسوبات γ' در ریزساختار است. وی و همکاران [21] فرایند رسوب‌گذاری فاز دلتا را تحت تأثیر کرنش در سوپرآلیاژ IN 718 در محدوده دمایی 850°C تا 950°C و با استفاده از تغییر شیب در منحنی‌های رهایی تنش بررسی کردند و نشان دادند که تغییر شکل سبب افزایش سرعت جوانه‌زنی و کاهش انرژی بحرانی جوانه‌زنی این فاز می‌شود و بر رسوب‌گذاری فازهای ثانویه تأثیرگذار است. همچنین در بررسی فرایند رسوب‌گذاری آلیاژ AD730 در شرایط ترمومکانیکال و استاتیک گزارش شده است که با اعمال کرنش ۰/۲ ضریب سرعت رشد رسوب‌ها ۱/۴۶ برابر شرایط استاتیک در دمای 750°C است. آن‌ها دلیل سرعت رشد بیشتر را افزایش انرژی فصل مشترک رسوب و زمینه و افزایش ضریب نفوذ عناصر سازنده γ' عنوان کردند [22].

بنابراین می‌توان نتیجه گرفت تغییر شکل سوپر آلیاژهای پایه نیکل در محدوده دمایی رسوب‌گذاری، بر تحولات ریزساختاری و سینتیک رسوب‌گذاری فاز γ' تأثیرگذار است و تأثیر رسوبات بر رفتار کارگرم و فرایندهای ترمیم (مانند بازیابی و تبلور مجدد دینامیکی) از اهمیت زیادی برخوردار است. با توجه به اینکه سوپرآلیاژ AD730، سوپرآلیاژ پایه نیکل جدیدی است و در شرایط فورج شده به کار برده می‌شود، مطالعه‌ای روی رسوب‌گذاری فاز γ' حین تغییر شکل گرم، حداقل در مقالات منتشر شده وجود ندارد. بنابراین هدف از پژوهش حاضر بررسی تأثیر تغییر شکل بر رسوب‌گذاری فاز γ' در دماهای زیر دمای انحلال γ' در سوپرآلیاژ پایه نیکل AD730 است.

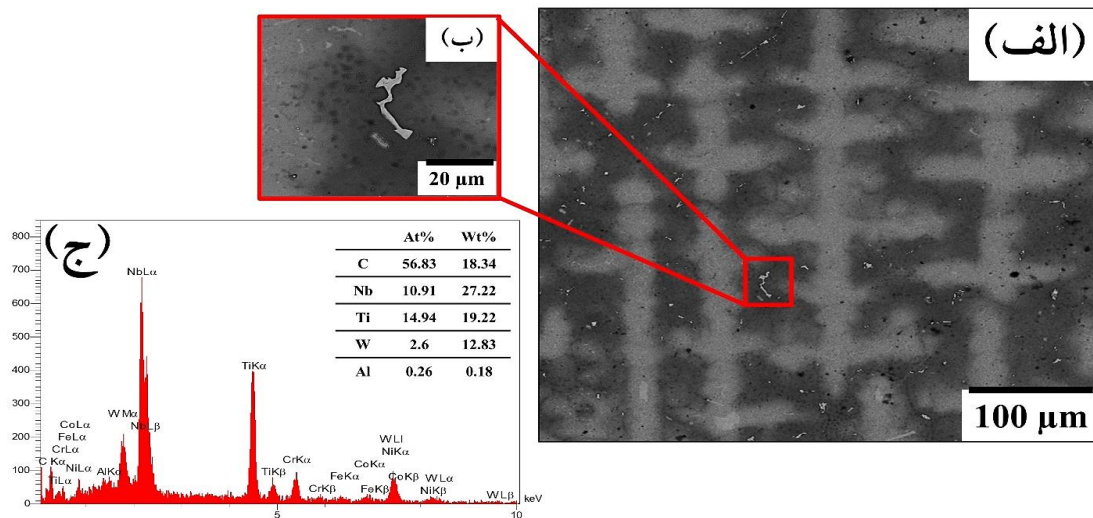
مواد و روش تحقیق

ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ ریختگی مورد پژوهش با استفاده از روش کوانتومتری بر حسب درصد وزنی در جدول (۱) نشان داده شده است. ریزساختار قطعه ریخته‌گری شده، دندریتی است و ریزساختار دندریتی، حاصل انجماد غیرتعادلی است (شکل ۱). تعدادی رسوبات سفید رنگ با مورفولوژی بی‌شکل در بازوهای دندریتی مشاهده شد. نتایج آنالیز EDS بر روی یکی از این رسوبات نشان می‌دهد که رسوبات کاربیدی هستند و غنی از تیتانیوم و نیوبوم و تنگستن می‌باشند (شکل ۱-ج). چهارده نمونه استوانه‌ای با ارتفاع ۱۲ mm و قطر ۸ mm از قطعه ریختگی ماشین‌کاری شد. به منظور حذف ساختار دندریتی و انحلال رسوبات γ' ، نمونه‌های سوپرآلیاژ مورد پژوهش تحت

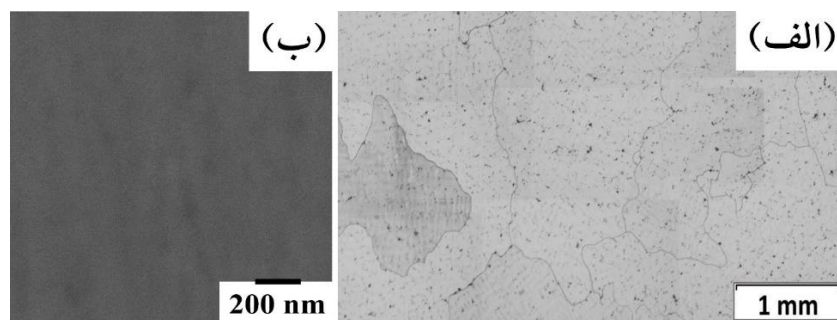
عملیات حرارتی انحلال در کوره الکتریکی تحت گاز محافظ آرگون در دمای 1200°C و به مدت ۱۰۰ دقیقه قرار گرفتند و سپس به سرعت در آب کوئنچ شدند. تصاویر ریزساختاری از نمونه‌های ریختگی - همگن شده در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل (۲) نشان شدند. اندازه دانه نمونه‌های آلیاژ ریختگی - همگن شده، خیلی بزرگ (بیشتر از یک میلی‌متر) است که توسط روش رهگیری خطی اندازه‌گیری شده است و هسته دندریت‌ها در اثر پدیده نفوذ بلند دامنه حذف شده است. تصاویر ریزساختاری در بزرگ‌نمایی‌های بالا، نشان می‌دهند که رسوبات γ' در زمینه حل شده‌اند. این نمونه به عنوان نمونه اولیه قبل از آزمون رهایی تنش در نظر گرفته شد.

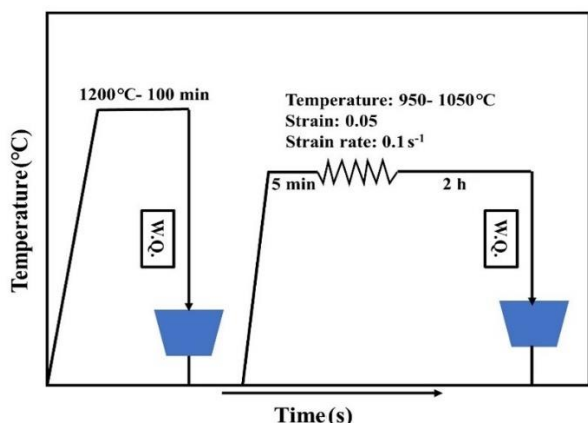
جدول ۱ ترکیب شیمیایی سوپرآلیاژ پایه نیکل AD730 بر حسب درصد وزنی

Ni	Al	Ti	W	Nb	Mo	Cr	Co	Fe	C	B
Bal.	2	2.7	2.8	0.98	3	14.5	9.8	4.8	0.0043	0.008



شکل ۱ (الف، ب) ریزساختار اولیه از آلیاژ ریختگی AD730 ریختگی، (ج) آنالیز EDS از رسوب مشخص شده در شکل ب

شکل ۲ (الف و ب) ریزساختار نمونه‌های ریختگی - همگن شده در دمای 1200°C و مدت زمان ۱۰۰ دقیقه در بزرگ‌نمایی‌های مختلف



شکل ۳ طرح کلی آزمون‌های تنش در پژوهش حاضر

نتایج و بحث

شکل (۴) منحنی‌های رهایی تنش سوپرآلیاژ AD730 را پس از اعمال کرنش ناچیز 0.05 در نرخ کرنش 0.1 s^{-1} و در محدوده دمایی $950 - 1050^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد و کرنش مذکور برای مدت زمان ۲ ساعت روی نمونه‌ها ثابت نگه داشته شد. در واقع منحنی-های رهایی تنش، چگونگی تغییرات تنش را نسبت به زمان در دماهای مختلف نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند که تنش اعمال شده در نقطه انتهایی کرنش، ثابت نمی‌ماند و شروع به کاهش می‌کند و همراه با کار نرمی است که این افت تنش، به رهایی تنش معروف است [19,24]. بعد از اعمال کرنش ثابت اولیه و نگهداری نمونه در دمای ثابت، با گذشت زمان چگالی نابه‌جایی‌ها کاهش می‌یابد و این امر سبب کار نرمی یا افت سطح تنش می‌گردد. همچنین مشاهده شده است که با افزایش دمای آزمون، سطح تنش در منحنی‌های تنش - لگاریتم زمان کاهش می‌یابد. ونگ و همکاران [25] نیز گزارش کردند که رفتار رهایی تنش در آلیاژ FGH96 به صورت قابل ملاحظه‌ای تحت تأثیر دما است. همچنین مشاهده می‌شود با افزایش زمان، شیب منحنی‌های رهایی تنش تغییر می‌کند. با استفاده از پیکان‌هایی، ابتدا و انتهای این تغییر شیب‌ها در منحنی‌های رهایی تنش مشخص شده است. بیشترین نرخ رهایی تنش (تغییر شیب در منحنی رهایی تنش) در دمای 950°C است که علت آن را می‌توان به سرعت نفوذ پایین عناصر محلول در زمینه در دماهای پایین‌تر نسبت داد. همچنین با افزایش دمای آزمون‌های رهایی تنش، محدوده تغییر شیب در منحنی‌های رهایی تنش کمتر قابل تشخیص شده است، به گونه‌ای که در دمای 1050°C نقطه انتهایی تغییر شیب نامشخص

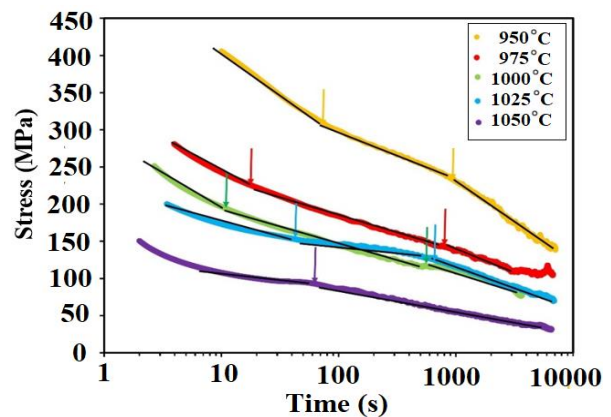
به منظور بررسی تأثیر کرنش بر رسوب‌گذاری فاز γ' ، مقدار محدودی کرنش (کرنش 0.05)، در نرخ کرنش ثابت 0.1 s^{-1} و در دماهای 950°C ، 975°C ، 1000°C و 1025°C و 1050°C بر نمونه‌های اولیه ریختگی - همگن شده اعمال و سپس برای مدت زمان‌های مختلف (حداکثر زمان نگهداری ۲ ساعت) این کرنش بر روی نمونه، ثابت نگه داشته شده است (شکل ۳). لازم به ذکر است که دماهای انتخاب شده برای آزمون‌های رهایی تنش زیر دمای انحلال فاز γ' در سوپرآلیاژ مورد پژوهش است. دمای انحلال فاز γ' در سوپرآلیاژ AD730 ریختگی، در پژوهش دیگری از نویسندگان این مقاله [23]، با استفاده از آنالیز حرارتی اختلافی (DTA)، 1079°C تعیین شده است.

به منظور تغییر شکل هم‌دما و از بین بردن شیب حرارتی، هر نمونه در دمای آزمون به مدت ۵ دقیقه پیش‌گرم شد و سپس تغییر شکل فشاری با استفاده از دستگاه Zwick/Roell Z250 روی نمونه‌ها اعمال گردید. پس از اعمال فشار و نگهداری در کرنش ثابت و دمای مشخص، نمونه‌ها بلافاصله در آب کوئنچ شدند تا ریزساختار ایجاد شده در دماهای بالا حفظ شود. به منظور بررسی ریزساختار نمونه‌های تغییر شکل یافته از آزمون‌های رهایی تنش، هر یک از نمونه‌ها در راستای محور تنش، به دو نیم برش داده شدند. بررسی‌های میکروسکوپ نوری با استفاده از محلول ماربل با ترکیب $50 \text{ ml HCl} + 50 \text{ ml H}_2\text{O} + 10 \text{ gr CuSO}_4$ و بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از اچ الکترولیتی و محلول $170 \text{ ml H}_3\text{PO}_4 + 10 \text{ ml H}_2\text{SO}_4 + 1.6 \text{ gr CrO}_3$ انجام شد. در اچ الکترولیتی، یک نوار فولاد زنگ نزن به عنوان الکتروود کاتد (قطب منفی) و نمونه به عنوان الکتروود آنود در نظر گرفته شده است. ویژگی این محلول این است که زمینه را مورد حمله قرار می‌دهد و رسوبات را به خوبی نمایان می‌سازد. مشاهدات ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مدل GX51 و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Tescan MIRA3 انجام شده است و از نرم‌افزار ImageJ برای اندازه‌گیری‌های کمی از تصاویر ریزساختاری استفاده شد.

است.

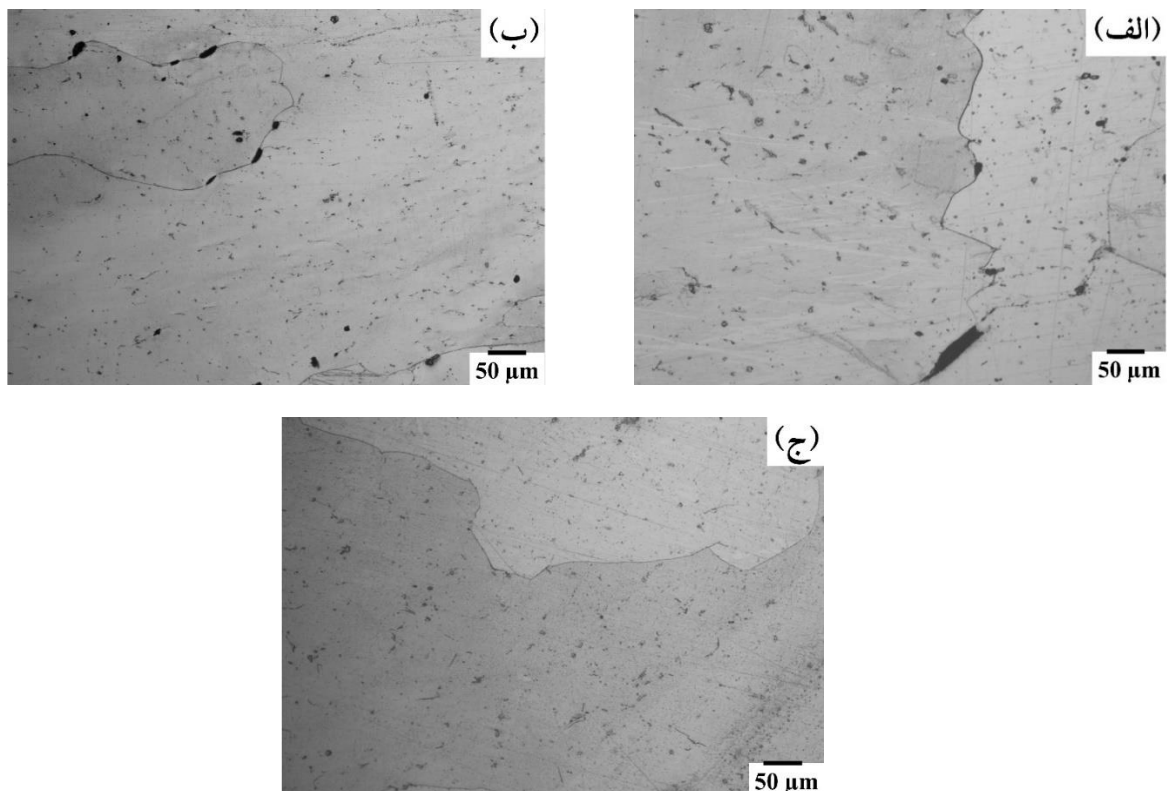
نمونه‌های آزمون رهایی تنش در دماهای 950°C و 1000°C و 1050°C بعد از ۲ ساعت نگهداری در کرنش 0.05 را نشان می‌دهند. تصاویر حاکی از آن است که در این محدوده دمایی دانه‌های ریز حاصل از تبلور مجدد تشکیل نشده و ریزساختار فاقد هر گونه کار نرمی حاصل از پدیده تبلور مجدد است و از آنجایی که کرنش اعمالی کمتر از کرنش بحرانی برای شروع تبلور مجدد بوده، تبلور مجدد در حین آزمون رهایی تنش رخ نداده است.

زمان‌های شروع و پایان تغییر شیب از روی منحنی‌های رهایی تنش (شکل ۴) تعیین شده است و به صورت دیاگرام رسوب‌گذاری - زمان - دما (PTT) در شکل (۶) نشان داده شده است که شکل C گونه کلاسیک دارد. به منظور بررسی تغییرات ریزساختاری در طی فرایند رهایی تنش و علت تغییر شیب در منحنی‌های رهایی تنش، تعدادی از نمونه‌ها با شرایط یکسان آزمون‌های اصلی ولی با زمان‌های رهایی تنش کوتاه‌تر (کمتر از ۲ ساعت) تهیه شدند. زمان‌های انتخاب شده، تقریباً مساوی با زمان‌های شروع و پایان در دیاگرام PTT است.



شکل ۴ منحنی‌های رهایی تنش با اعمال کرنش 0.05 در دماهای مختلف

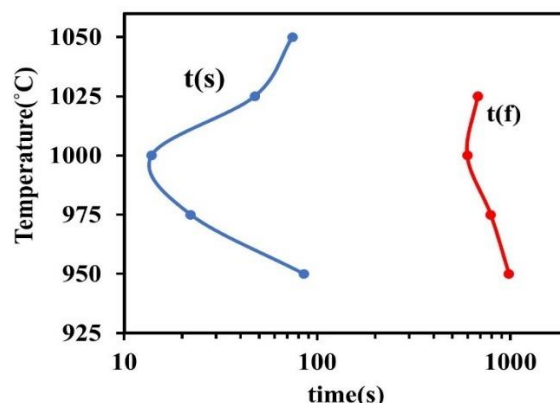
این تغییر شیب در منحنی‌های رهایی تنش، می‌تواند ناشی از پدیده‌هایی مثل رسوب‌گذاری یا فرایندهای ترمیم (بازیابی و تبلور مجدد) باشد که فرایند رهایی تنش یا همان کار نرمی را به تأخیر می‌اندازد [26]. شکل (۵) تصاویر میکروسکوپ نوری از



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های آزمون رهایی تنش بعد از ۲ ساعت نگهداری در کرنش 0.05 در دماهای (الف) 950°C ، (ب) 950°C و (ج) 1050°C

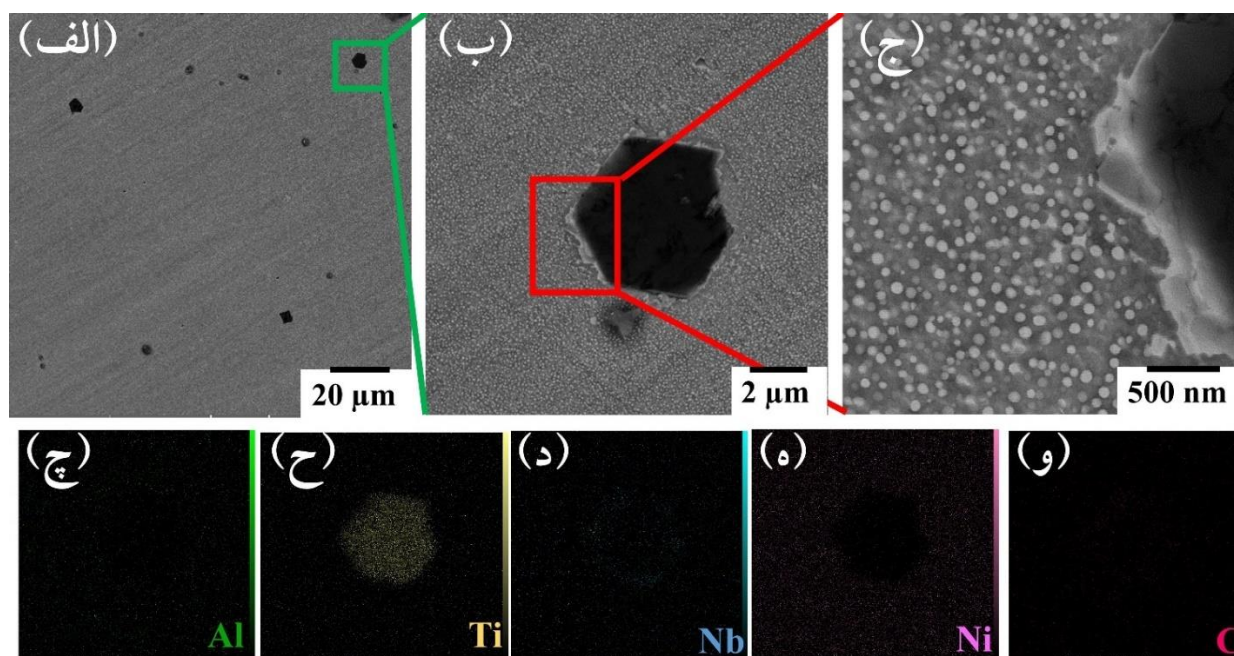
درشت سپاه‌رنگ (شکل ۷ - چ تا و) مشخص شد که این رسوبات، رسوباتی کاربیدی غنی از تیتانیوم و نیوبیوم هستند. اندازه این رسوبات درشت کاربیدی بیشتر از $3 \mu\text{m}$ و کسر حجمی آن در زمینه γ حدود ۵٪ - ۴٪ است. با توجه به حضور عناصر تیتانیوم و نیوبیوم در فاز کاربیدی، این فاز بایستی از نوع MC باشد [10]. نقش این فاز روی استحکام مرزدانه و بهبود داکتیلیتی در سوپرآلیاژها غیر قابل صرف نظر است [27].

بنابراین می‌توان ادعا کرد که علت تغییر شیب و تأخیر در رهایی تنش، رسوب‌گذاری فاز γ' می‌باشد. با قرار گرفتن در محدوده رسوب‌گذاری فاز γ' ، عناصر محلول در زمینه که تشکیل دهنده فاز رسوبی γ' می‌باشند، مانند آلومینیوم و تیتانیوم، شروع به جوانه‌زنی رسوبات γ' می‌کنند. شکل‌گیری رسوبات ریز γ' باعث افزایش استحکام می‌شوند که به اندرکنش رسوبات با حرکت ناب‌جایی‌ها مرتبط است. افزایش استحکام، همراه با کاهش شیب (کاهش نرخ رهایی تنش) در منحنی‌های رهایی تنش و کاهش کار نرمی است. رسوبات γ' پس از مدتی مشخص از رشد و در نقطه پایانی تغییر شیب، قابلیت استحکام‌بخشی آن‌ها کاهش و در نتیجه نرخ رهایی تنش افزایش می‌یابد.



شکل ۶ دیاگرام رسوب‌گذاری - زمان - دما (PTT) بر اساس منحنی‌های رهایی تنش در آلیاژ AD730 (t(s) (منحنی آبی رنگ): شروع تغییر شیب، t(f) (منحنی قرمز رنگ): پایان تغییر شیب)

در شکل (۷) تصاویر SEM در بزرگ‌نمایی‌های مختلف از نمونه رهایی تنش در دمای 1000°C و مدت زمان نگهداری ۶۰۰ ثانیه که تقریباً برابر با نقطه پایان تغییر شیب در منحنی PTT است، نشان داده شده است. ریزساختار شامل زمینه γ ، رسوبات γ' و رسوباتی سپاه‌رنگ است. مشاهده می‌شود که حین آزمایش رهایی تنش، رسوبات ریز γ' در زمینه γ تشکیل شده است. با استفاده از آنالیز نقشه پراکندگی روی یکی از رسوبات

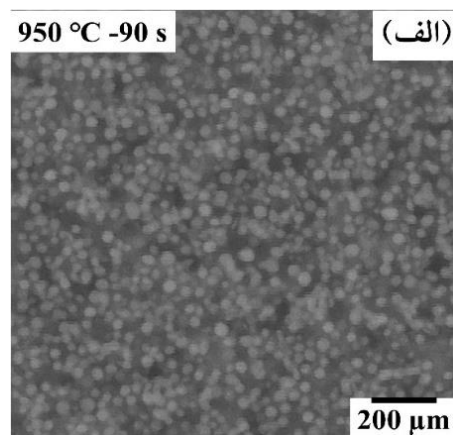
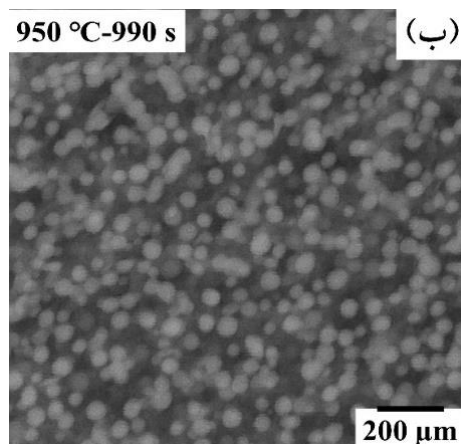


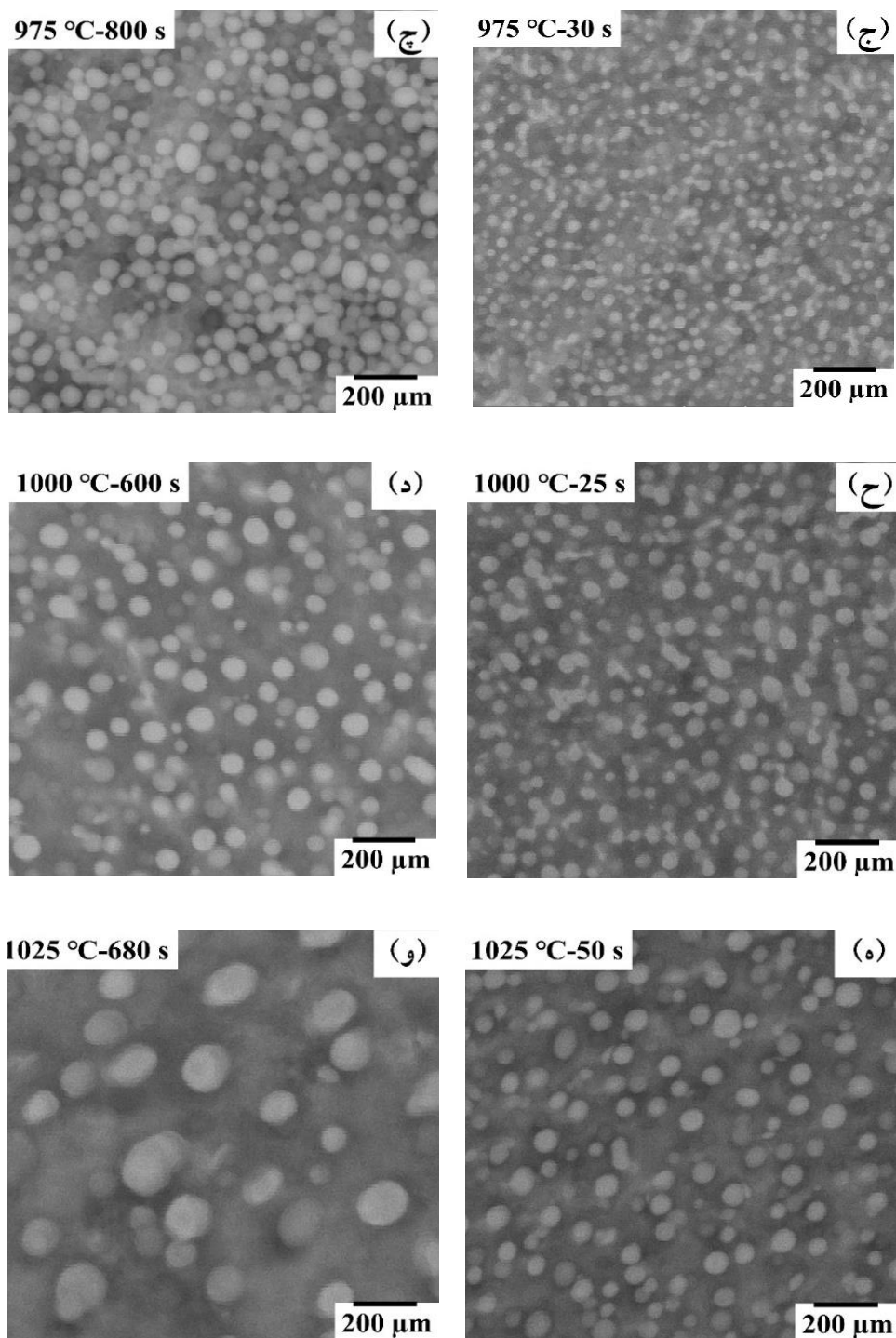
شکل ۷ (الف، ب، ج) ریزساختار SEM در بزرگ‌نمایی‌های مختلف، (چ تا و) EDS X-ray maps از رسوب شکل (ب) از نمونه آزمون رهایی تنش در دمای 1000°C و مدت زمان ۶۰۰ ثانیه

می‌شود در یک دمای مشخص، با افزایش زمان نگهداری نمونه‌ها تحت کرنش ثابت، اندازه متوسط رسوبات γ' افزایش یافته است. برای مثال نتایج آزمون رهایی تنش در دمای 950°C در زمان ۹۰ و ۹۹۰ s نشان می‌دهند که اندازه رسوبات از ابتدا تا انتهای رسوب‌گذاری از ۱۸ nm به ۳۵ nm افزایش یافته است (شکل ۸). در نقطه انتهایی رسوب‌گذاری و تغییر شیب ثانویه در منحنی رهایی تنش، رسوبات شروع به درشت شدن کرده‌اند. درشت شدن رسوبات فرایندی است که نیروی محرکه آن کاهش انرژی سطحی است. درشت شدن رسوبات با دو مکانیزم مصرف رسوبات کوچک‌تر در شرایط مناسب نفوذ در زمینه و دیگری به هم پیوستن رسوبات و تشکیل رسوبات بزرگ‌تر، رخ داده است [10]. به عبارتی درشت شدن به ترتیب، با دو مکانیزم آگلومره شدن و رشد رقابتی اتفاق افتاده است. در مکانیزم آگلومره شدن، ذرات رسوبی با اتصال به یکدیگر و تبدیل شدن به یک رسوب بزرگ‌تر، انرژی سیستم را کاهش می‌دهند. در مکانیزم دوم، ذرات بزرگ در رقابت با ذرات کوچک‌تری که در زمینه حل شده‌اند، رشد می‌کنند. چنین فرایندی را رشد رقابتی می‌نامند [22,29,30]. تأخیر در افت تنش تا زمانی که رسوب‌گذاری تکمیل گردد، ادامه می‌یابد و پس از تکمیل شدن رسوب‌گذاری، روند افت تنش از سر گرفته می‌شود. به عبارتی، با گذشت زمان و با رشد بیشتر رسوبات γ' ، میزان کار نرمی افزایش می‌یابد و این رسوبات دیگر نقشی در استحکام‌بخشی ندارند و شیب منحنی رهایی تنش مجدداً تغییر می‌کند و نرخ کار نرمی افزایش می‌یابد.

در شکل (۶) مشاهده می‌شود که زمان شروع رسوب‌گذاری فاز γ' با افزایش دمای آزمون‌های رهایی تنش تا 1000°C کاهش و در دماهای بالاتر از 1000°C یعنی 1025°C و 1050°C ، زمان شروع رسوب‌گذاری دوباره افزایش می‌یابد که تأثیر دما بر سینتیک رسوب‌گذاری فاز γ' را نشان می‌دهد. نیروی محرکه برای این گونه رسوب‌گذاری‌ها توسط میزان فوق اشباع عناصر رسوب‌زا مانند آلومینیوم، تیتانیوم و کروم کنترل می‌شود که به دما و میزان غلظت عناصر رسوب‌زا بستگی دارد [18,28]. در درجه حرارت‌های کمتر از 1000°C (یعنی در قسمت پایین دماغه) نفوذپذیری کم عناصر رسوب‌زا علت افزایش زمان رسوب‌گذاری است و در دماهای بالاتر از 1000°C (یعنی در قسمت بالای دماغه)، علی‌رغم افزایش نرخ نفوذ عناصر، فوق اشباع کمتر عناصر تشکیل دهنده رسوب γ' ، باعث شده است که نرخ جوانه‌زنی رسوب‌ها کاهش یابد.

تصاویر ریزساختاری مربوط به دماهای مختلف 950°C ، 975°C ، 1000°C و 1025°C در زمان‌های نگهداری مختلف در آزمون رهایی تنش (زمان‌های شروع و پایان تغییر شیب در منحنی‌های رهایی تنش)، در شکل (۸) نشان داده شد. نتایج نشان دهنده پیشرفت رسوب‌گذاری فاز γ' در ریزساختار است. به وضوح مشاهده می‌شود که با افزایش دما در آزمون‌های رهایی تنش، اندازه متوسط رسوبات γ' افزایش یافته است. همچنین با افزایش دمای آزمون‌های رهایی تنش، کسر حجمی رسوبات γ' کاهش یافته است. کاهش نرخ جوانه‌زنی رسوبات γ' در دماهای بالاتر، علت کاهش کسر حجمی رسوبات است. همچنین مشاهده





شکل ۸ تصاویر SEM از تغییرات فاز رسوبی γ' بعد از سرد کردن نمونه‌های آزمون رهایی تنش در دماها و زمان‌های نگهداری مختلف (الف) ۹۵۰ °C-۹۹۰ s، (ب) ۹۵۰ °C-۹۰ s، (ج) ۹۷۵ °C-۸۰۰ s، (چ) ۹۷۵ °C-۳۰ s، (ح) ۱۰۰۰ °C-۶۰۰ s، (ذ) ۱۰۰۰ °C-۲۵ s، (ه) ۱۰۲۵ °C-۶۸۰ s، (و) ۱۰۲۵ °C-۵۰ s

نتیجه‌گیری

AD730 بررسی شده و نتایج مهم زیر حاصل شده است:

۱. منحنی‌های رهایی تنش نشان دادند که تنش اعمال شده بر نمونه در نقطه انتهایی کرنش ثابت نمانده و شروع به افت می‌کند. بیشترین نرخ رهایی تنش در دمای ۹۵۰ °C مشاهده

در پژوهش حاضر رفتار رسوب‌گذاری فاز γ' تحت تأثیر کرنش ۰/۰۵، در دماهای کمتر از دمای انحلال فاز رسوبی γ' و در محدوده دمایی ۹۵۰-۱۰۵۰ °C در سوپرآلیاژ پایه نیکل ریختگی

تغییر شیب در منحنی رهایی تنش، این رسوبات دیگر نقشی در استحکام بخشی ندارند که منجر به افزایش میزان کار نرمی می شوند.

واژه نامه

آزمون رهایی تنش	(Stress relaxation test)
رسوب گذاری دینامیکی	(Dynamic precipitation)
تبلور مجدد دینامیکی	(Dynamic Recrystallization)
دیاگرام رسوب گذاری - زمان - دما	(Precipitation-Time-Temperature diagram (PTT))

سپاسگزاری

شده که علت آن سرعت نفوذ پایین عناصر محلول در زمینه بوده است.

۲. در دیاگرام PTT کوتاه ترین زمان شروع رسوب گذاری در دمای 1000°C است. در درجه حرارت های کمتر از 1000°C (یعنی در قسمت پایین دماغه) نفوذپذیری کم عناصر رسوبزا و در دماهای بالاتر از 1000°C (یعنی در قسمت بالای دماغه) فوق اشباع کمتر و در نتیجه نرخ جوانه زنی کمتر، علت افزایش زمان رسوب گذاری بوده است. این مطلب مؤید این موضوع است که سینتیک رسوب گذاری γ' تحت تأثیر دما بوده است.

۳. نتایج ریزساختاری به دست آمده از میکروسکوپ نوری و SEM نشان دادند که دانه های ریز ناشی از تبلور مجدد در ریزساختار شکل نگرفته است. همچنین با افزایش دمای آزمون رهایی تنش و افزایش مدت زمان اعمال کرنش ثابت 0.05 ، اندازه رسوبات γ' با دو مکانیزم آگلومره شدن و رشد رقابتی افزایش یافته است. با گذشت زمان و رسیدن به نقطه پایانی

مراجع

- [1] T. Konkova, S. Rahimi, S. Mironov, and T. Baker, "Effect of strain level on the evolution of microstructure in a recently developed AD730 nickel based superalloy during hot forging," *Materials Characterization*, vol. 139, pp. 437-445, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.027>
- [2] A. Coyne-Grell, J. Blaizot, S. Rahimi, I. Violatos, S. Nouveau, C. Dumont, A. Nicolaÿ, and N. Bozzolo, "Evolution of γ' precipitation during the early stages of industrial forging of a nickel-based superalloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 54, no. 5, pp. 2022-2036, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11661-022-06878-w>
- [3] F. Masoumi, M. Jahazi, J. Cormier, and D. Shahriari, "Dissolution kinetics and morphological changes of γ' in AD730TM superalloy," in *MATEC Web of Conferences*, 2014, vol. 14: EDP Sciences, p. 13005. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141413005>
- [4] A. Devaux, L. Berglin, L. Thebaud, R. Delattre, C. Crozet, and O. Nodin, "Mechanical properties and development of supersolvus heat treated new nickel base superalloy AD730TM," *MATEC Web of Conferences*, vol. 14, p. 01004, 2014. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20141401004>
- [5] J. Blaizot, L. Finet, A. Chabrier, A. Fornara, M. Fage, R. Remichi, M. Dadé, and M. Perez, "Gamma Prime Precipitation in Cast and Wrought AD730® Superalloy," in *International Symposium on Superalloys*, 2024: Springer, pp. 762-773. https://doi.org/10.1007/978-3-031-63937-1_72
- [6] Q. Zhou, T. An, K. Zhang, C. Zhou, H. Qian, D. Ying, Y. Li, and L. Zhang, "Effect of microstructure on hot corrosion behavior of new superalloy Ad 730 in 75 wt% Na_2SO_4 + 25 wt% NaCl molten salt," *Materials Letters*, vol. 341, p. 134231, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134231>

- [7] S. Tabaie, F. Rézaï-Aria, B. C. Flipo, and M. Jahazi, "Grain size and misorientation evolution in linear friction welding of additively manufactured IN718 to forged superalloy AD730™," *Materials Characterization*, vol. 171, p. 110766, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110766>
- [8] A. Devaux, B. Picqué, M. F. Gervais, E. Georges, T. Poulain, and P. Héritier, "AD730™—A new nickel-based superalloy for high temperature engine rotative parts," in *Superalloys 2012*, TMS, pp. 911–919, 2012. https://doi.org/10.7449/2012/Superalloys_2012_911_919
- [9] A. Devaux, E. Georges, and P. Héritier, "Development of New C&W Superalloys for High Temperature Disk Applications," *Advanced Materials Research*, vol. 278, pp. 405-410, 2011. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.278.405>
- [10] F. Masoumi, M. Jahazi, D. Shahriari, and J. Cormier, "Coarsening and dissolution of γ' precipitates during solution treatment of AD730™ Ni-based superalloy: Mechanisms and kinetics models," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 658, pp. 981-995, 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.002>
- [11] A. Devaux, A. Helstroffer, J. Cormier, P. Villechaise, J. Douin, M. Hantcherli, and F. Pettinari-Sturmle, "Effect of Aging Heat-Treatment on Mechanical Properties of AD730™ Superalloy," in *8th International Symposium on Superalloy 718 and Derivatives*: John Wiley & Sons, Inc., 2014, pp. 521-535.
- [12] A. Coyne-Grell, M. Pérez, I. Violatos, J. Blaizot, C. Dumont, and S. Nouveau, "Precipitation of γ' in Two γ - γ' Ni-Based Superalloys During the Solvus Transition Stage of Ingot to Billet Conversion: Effects on γ Grain Structure and Implications for Open Die Forging," in *International Symposium on Superalloys*, 2024: Springer, pp. 727-740. https://doi.org/10.1007/978-3-031-63937-1_69
- [13] W. J. Liu and J. J. Jonas, "Nucleation kinetics of Ti carbonitride in microalloyed austenite," *Metallurgical transactions A*, vol. 20, no. 4, pp. 689-697, 1989. <https://doi.org/10.1007/BF02667586>
- [14] J. Beddoes, "Prediction of creep properties for two nickel-base superalloys from stress relaxation testing," *The Journal of Strain Analysis for Engineering Design*, vol. 46, no. 6, pp. 416-427, 2011. <https://doi.org/10.1177/0309324711407707>
- [15] G. R. Ebrahimi, A. Momeni, M. Jahazi, and P. Bocher, "Dynamic recrystallization and precipitation in 13Cr supermartensitic stainless steels," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45, no. 4, pp. 2219-2231, 2014. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-2119-7>
- [16] Z. Zhu, L.-W. Zhang, and S. Gu, "Stress relaxation test of Hastelloy C-276 alloy and its creep constitutive equation," *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, vol. 22, no. 4, pp. 1063-1067, 2012.
- [17] J. Calvo, M. Penalva, and J. M. Cabrera, "Characterization of strain-induced precipitation in Inconel 718 superalloy," *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 25, pp. 3409-3417, 2016. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2154-9>

- [18] M. Mirzaee, A. Khodabade, H. Najafi, and G. R. Ebrahimi, "Investigation of gamma precipitation process under effect of strain in Nimonic80A nickel base superalloy," *Journal of New Materials*, vol. 12, no. 43, pp. 36-55, 2021. <https://dx.doi.org/10.30495/jnm.2021.4677>
- [19] H. Monajati, F. Zarandi, M. Jahazi, and S. Yue, "Strain induced γ' precipitation in nickel base superalloy Udimet 720 using a stress relaxation based technique," *Scripta Materialia*, vol. 52, no. 8, pp. 771-776, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.12.006>
- [20] H. Monajati, A. Taheri, M. Jahazi, and S. Yue, "Deformation characteristics of isothermally forged UDIMET 720 nickel-base superalloy," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 36, no. 4, pp. 895-905, 2005. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0284-z>
- [21] X.-p. Wei, W.-j. Zheng, Z.-g. Song, T. Lei, Q.-l. Yong, and Q.-c. Xie, "Strain-induced Precipitation Behavior of δ Phase in Inconel 718 Alloy," *Journal of Iron and Steel Research, International*, vol. 21, no. 3, pp. 375-381, 2014. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(14\)60058-3](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(14)60058-3)
- [22] N. Mrozowski, G. Hénaff, F. Hamon, A.-L. Rouffié, J.-M. Franchet, J. Cormier, and P. Villechaise, "Aging of γ' precipitates at 750° C in the nickel-based superalloy AD730TM: a thermally or thermo-mechanically controlled process?," *Metals*, vol. 10, no. 4, p. 426, 2020. <https://doi.org/10.3390/met10040426>
- [23] Z. Mirzaie, G. R. Ebrahimi, H. Ezatpour, and S. Ali Akbari Sani, "Hot Deformation Behavior and Development of Constitutive Equations on a Novel γ - γ' /Ni-base Superalloy: AD730," *Iranian Journal of Materials Forming*, vol. 8, no. 3, pp. 4-17, 2021.
- [24] L. Li, E. Sun, and S. Tin, "Microstructure dependence of stress relaxation behavior of powder-processed Ni-base superalloys," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 814, p. 141146, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141146>
- [25] H. Wang, F. Fei, S. Liu, J. Li, R. Tong, S. Yang, and L. Song, "Effect of temperature on the stress relaxation behavior of the powder metallurgy superalloy FGH96," *Materials Today Communications*, vol. 43, p. 111736, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2025.111736>
- [26] A. Harte, M. Atkinson, A. Smith, C. Drouven, S. Zaefferer, J. Quinta da Fonseca, and M. Preuss, "The effect of solid solution and gamma prime on the deformation modes in Ni-based superalloys," *Acta Materialia*, vol. 194, pp. 257-275, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.04.004>
- [27] M. M. Barjesteh, S. M. Abbasi, K. Z. Madar, and K. Shirvani, "The effect of heat treatment on characteristics of the gamma prime phase and hardness of the nickel-based superalloy Rene® 80," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 227, pp. 46-55, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.01.038>
- [28] R. Sharghi-Moshatghin and S. Asgari, "The effect of thermal exposure on the γ' characteristics in a Ni-base superalloy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 368, no. 1-2, pp. 144-151, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00699-6](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00699-6)
- [29] Y. Wu, C. Li, X. Xia, H. Liang, Q. Qi, and Y. Liu, "Precipitate coarsening and its effects on the hot deformation

behavior of the recently developed γ' -strengthened superalloys," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 67, pp. 95-104, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.025>

- [30] L. Ge, X. N. Zhang, W. G. Guo, P. Dong, T. Yu, C. P. Liu, Y. Yuan, C. Y. Wang, and Z. Zhang, "The coarsening behavior of γ' phases in Ni-Al binary model single crystal superalloy at 1000 °C," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 911, p. 164989, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164989>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Evaluation of the wear resistance of Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ composite coatings deposited by atmospheric plasma spraying

Research Article

Hossein Aghajani¹, Saeid Taghiramezani² , Zia Valefi³, Masud Mirjani⁴

DOI: [10.22067/jmme.2025.92886.1200](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.92886.1200)

1- Introduction

Wear in tribological systems causes problems such as fracture, dimensional inaccuracy, and surface degradation. Thermal spraying is one of the most effective methods to enhance wear resistance by depositing suitable materials onto metallic substrates. These coatings are also used for oxidation and corrosion protection, and can be produced from metals, alloys, ceramics, cermet materials, polymers, and composites. Ceramic thermal spray coatings, particularly alumina (Al_2O_3), are widely applied due to their high hardness, chemical stability, wear resistance, and excellent dielectric properties. They are used in components such as bearings, valves, pump seals, engine parts, nozzles, and railway equipment operating under severe conditions. A major challenge is stabilizing the desirable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase. Additives such as TiO_2 , Cr_2O_3 , ZrO_2 , and Y_2O_3 are commonly used for this purpose. Yttria, a rare-earth oxide, improves microstructure, reduces porosity, increases thermal conductivity and adhesion strength, and enhances α -phase content. Its distribution at grain boundaries hinders grain movement, reducing wear and material loss. This study examines the influence of yttria addition on the microstructure, adhesion, hardness, and wear properties of plasma-sprayed alumina coatings.

2- Experimental Study

Carbon steel (St37) substrates were prepared for microstructural, adhesion, and wear tests in cylindrical forms of various dimensions. Surfaces were grit-blasted with alumina (mesh 24, 4 bar) and cleaned with acetone and compressed air before coating. Micron-sized alumina (Metco 105NS) and yttria (Metco 6035A) powders (Fig. 1) were deposited by atmospheric plasma spraying (APS) using identical parameters (Table 1) for pure Al_2O_3 (m-A) and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ (m-AY) coatings. Characterization included SEM/EDS, XRD, Vickers microhardness, ASTM C633 adhesion testing, and ASTM G99 pin-on-disk wear tests at 2, 10, and 20 N against a tungsten carbide pin. Wear resistance was evaluated by weight loss and SEM

examination of wear tracks.

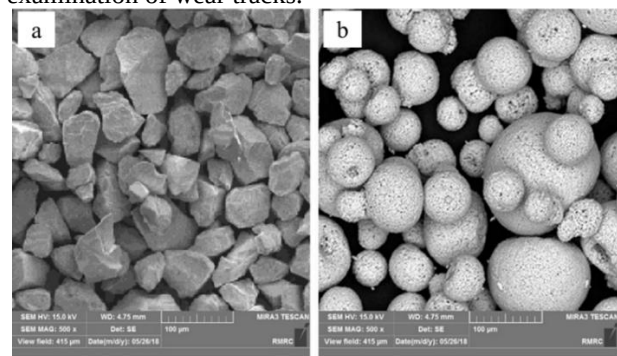


Figure 1- SEM image of the thermal spray powder: (a) Al_2O_3 , and (b) Y_2O_3 powder.

Table 1: Parameters of plasma spraying.

Spray parameters	Al_2O_3 and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20}\%\text{Y}_2\text{O}_3$
Current (A)	600
Primary gas, Ar (SLPM*)	45
Secondary gas, H_2 (SLPM)	12
Carrier gas, Ar (SLPM)	3
Powder feed rate (g/min)	25
Spray distance (mm)	100

*Standard Liter Per Minute

3-Result and discussion

The elemental distribution maps of Y, Al, and O for plasma-sprayed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-20}\%\text{Y}_2\text{O}_3$ coatings in Fig. 2 show a well-formed particle composite structure, with a uniform distribution of 80% Al_2O_3 and 20% Y_2O_3 . Due to its higher atomic mass, yttria appears as brighter phases evenly dispersed within the darker alumina matrix, with

*Manuscript received 2025 April 5. Revised 2025 May 11, Accepted 2025 August 16..

¹ M.Sc. Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar university of Technology, Iran.

² Corresponding author. Assistant Professor Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar university of Technology, Iran. **Email:** s.ramezany2013@gmail.com

³ Associate Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar university of Technology, Iran.

⁴ M.Sc. Faculty of Materials and Manufacturing Technologies, Malek Ashtar university of Technology, Iran.

good interfacial bonding and no visible cracks or delamination. Backscattered electron imaging and EDS analysis reveal, besides bright yttria and dark alumina phases, an additional light-gray phase containing oxygen, aluminum, and yttrium.

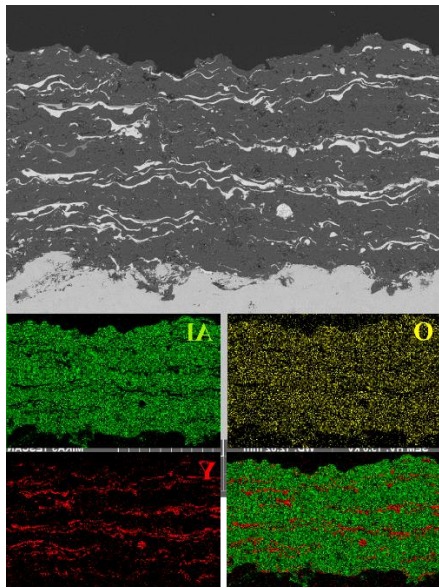


Figure 2. Cross-sectional SEM micrograph of the Al_2O_3 –20% Y_2O_3 coating, accompanied by the corresponding elemental distribution maps.

The results showed that the pure alumina coating exhibited higher hardness (by approximately 110 HV) compared to the composite coating (Fig. 3). This was attributed to the inherently higher hardness of α - Al_2O_3 grains and the absence of a softer secondary phase. However, the Al_2O_3 –20% Y_2O_3 composite displayed a significantly higher adhesion strength, exceeding that of pure alumina by about 4.6 MPa (Fig. 4). This improvement was linked to enhanced splat cohesion and inter-lamellar bonding promoted by chemical interactions between alumina and yttria during plasma spraying.

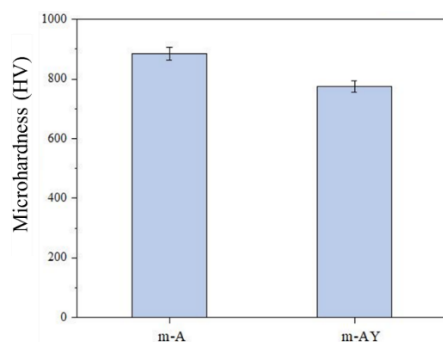


Figure 3. Micro-hardness of the alumina (m-A) and composite (m-AY) coatings.

Although the addition of yttria led to a slight decrease in hardness, the composite coating demonstrated superior wear resistance. This was explained by its higher fracture toughness and a more homogeneous, refined microstructure, which reduced crack propagation and material removal during sliding contact.

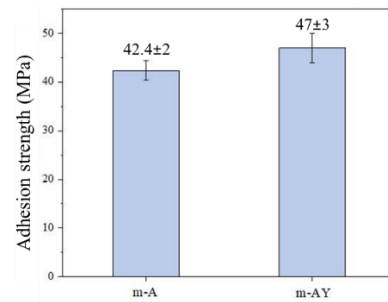


Figure 4. Adhesion strength of alumina (m-A) and composite (m-AY) coatings.

Across all test loads, weight loss data (Fig. 5) confirmed that the composite coating maintained better wear resistance than the pure alumina coating. The performance advantage was most notable at higher loads, where toughness and microstructural integrity became more critical than absolute hardness.

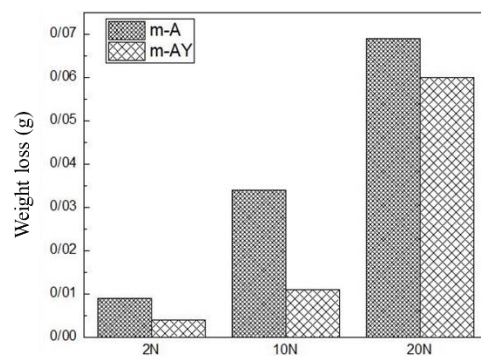


Figure 5. Column chart showing the weight loss of m-A and m-AY coatings after a 1000 m sliding distance under loads of 2, 10, and 20 N.

Overall, the study concluded that incorporating yttria into alumina coatings modifies the microstructural and mechanical balance in a way that enhances adhesion strength and wear resistance despite a modest reduction in hardness. These findings indicate that Al_2O_3 – Y_2O_3 composite coatings, produced via APS, offer a promising route for improving the durability of tribological components operating under high-load, abrasive environments.

4- Conclusion

1. Short particle flight time, non-equilibrium conditions, and thermal gradients in the plasma jet prevented yttria particles from fully dissolving in the alumina lattice, limiting solid solution formation.
2. Due to yttria's higher melting point and identical spray parameters for both coatings, more semi-molten and unmelted particles appeared in the composite.
3. Composite coating (m-AY) hardness was 110 HV lower than pure alumina (m-A) due to combined phase and microstructural effects.
4. Adding 20% yttria slightly improved adhesion strength through better splat bonding from chemical interactions.
5. Yttria addition enhanced wear resistance at all loads; at 10–20 N, plastic deformation was the dominant wear mechanism.



ارزیابی مقاومت به سایش پوشش های Al_2O_3 و کامپوزیتی $Al_2O_3-Y_2O_3$ ایجاد شده به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری*

مقاله پژوهشی

حسین آقاجانی^(۱) سعید تقی رمضانی^(۲) ضیاء والفی^(۳) مسعود میرجانی^(۴)

DOI: 10.22067/jmme.2025.92886.1200

چکیده در این پژوهش، پوشش های آلومینای میکرونی و کامپوزیت $Al_2O_3-20\%Y_2O_3$ به روش پاشش پلاسمایی اتمسفری اعمال شدند. هدف از این کار بررسی تأثیر افزودن فاز ثانویه ایتریا بر ریزساختار، سختی و استحکام چسبندگی پوشش های آلومینایی بود. ارزیابی پوشش ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش سنجی پرتو ایکس، آزمون ریزسختی و استحکام چسبندگی انجام شد. همچنین به منظور بررسی رفتار سایشی پوشش ها از آزمون سایش پین روی دیسک از نیروهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتن استفاده شد. نتایج نشان دادند سختی پوشش آلومینا ۱۱۰ ویکرز از کامپوزیت آن با اکسید ایتریم بیشتر است در حالی که استحکام چسبندگی پوشش کامپوزیتی $Al_2O_3-20\%Y_2O_3$ ۴/۶ MPa بیشتر از پوشش آلومینای خالص است و دلیل این امر، چسبندگی بهتر اسپلت ها ناشی از اتصالات شیمیایی ایتریا و آلومینا در پوشش های کامپوزیتی است. همچنین پوشش کامپوزیتی، اگرچه سختی کمتری نسبت به پوشش تک جزئی آلومینا داشت، اما مقدار تافنس بالاتر در آن و ریزساختار بهتر آن اثر غالبی دارد و منجر به بهبود عملکرد مقاومت به سایش آن در برابر ساینده کاربید تنگستن شد. علاوه بر این داده های کاهش وزن نیز نشان داد که پوشش کامپوزیتی عملکرد بهتری را در مقاومت به سایش در تمام نیروهای آزمون دارد.

واژه های کلیدی آلومینا، فاز ثانویه ایتریا، پاشش پلاسمایی اتمسفری، مقاومت به سایش، ریزسختی، چسبندگی.

Evaluation of the Wear Resistance of Al_2O_3 and $Al_2O_3-Y_2O_3$ Composite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying

Hossein Aghajani Saeid Taghiramezani Zia Valefi Masud Mirjani

Abstract In this study, microni alumina and $Al_2O_3-20\%Y_2O_3$ composite coatings were applied by atmospheric plasma spraying. The aim of this work was to investigate the effect of adding a secondary phase of yttria on the microstructure, hardness and adhesion strength of alumina coatings. The coatings were evaluated using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, microhardness testing and adhesion strength testing. Also, in order to investigate the wear behavior of the coatings, pin-on-disk wear test was used with forces of 2, 10 and 20 N. The results showed that the hardness of the alumina coating was 110 Vickers higher than its composite with yttrium oxide, while the adhesion strength of the $Al_2O_3-20\%Y_2O_3$ composite coating was 4.6 MPa higher than that of the pure alumina coating, and the reason for this is the better adhesion of the splats due to the chemical bonding of yttria and alumina in the composite coatings. Also, in the composite coating, although it had a lower hardness than the single-component alumina coating, its higher toughness and better microstructure had a dominant effect and led to improved wear resistance performance against tungsten carbide abrasive. In addition, the weight loss data also showed that the composite coating had a better performance in wear resistance at all test forces.

Keywords Alumina, Yttria secondary phase, Atmospheric Plasma Spraying, Wear resistance, Micro-hardness, Adhesion.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۱/۱۶ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۵/۲۵ می باشد.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

(۲) نویسنده مسئول، دکترای مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

(۳) دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

(۴) کارشناس ارشد مهندسی خوردگی و حفاظت از مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران.

مقدمه

آسیب‌ها و خسارت‌های سطحی در سامانه‌های تریبولوژیکی که تحت عنوان سایش از آن یاد می‌شود باعث ایجاد مشکلاتی از قبیل شکست و انهدام مستقیم، کاهش دقت ابعادی و یا از بین رفتن پرداخت نهایی سطح می‌شود [1]. در حال حاضر، یکی از مهم‌ترین رویکردها برای بهبود ویژگی مقاومت به سایش قطعات، به‌کارگیری روش‌های پاشش حرارتی برای پوشش‌دهی مواد با خواص سایشی مطلوب، روی زیرلایه‌های فلزی است [2]. امروزه پوشش‌های پاشش حرارتی در انواع کاربردهای مقاومت به سایش، مقاومت به اکسیداسیون، مقاومت به خوردگی و... مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین انواع مواد مهندسی از قبیل فلزات خالص، آلیاژهای فلزی، سرامیک‌ها، سمرت‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها توسط فرایندهای پاشش حرارتی، قابل لایه‌نشانی هستند [3]. پوشش‌های سرامیکی پاشش حرارتی به طور گسترده برای اصلاح خواص سطحی اجزا در محدوده وسیعی از کاربردهای صنعتی برای تأمین مقاومت به سایش استفاده می‌شوند [4-6]. پاشش پلاسمایی یکی از پرکاربردترین روش‌ها در مهندسی سطح است که برای لایه‌نشانی انواع سرامیک‌ها توسعه یافته است. سختی بالا، خنثی بودن از نظر شیمیایی، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر خوردگی و اکسیداسیون، مقاومت در دماهای بالا و دانسیته پایین سرامیک‌های اکسیدی از مهم‌ترین دلایل استفاده از آن‌ها به عنوان پوشش است [7].

در میان پوشش‌های سرامیکی اکسیدی، پوشش‌های آلومینایی یکی از پرکاربردترین پوشش‌ها برای استفاده در سیستم‌های تریبولوژیکی هستند. این پوشش با توجه به ویژگی‌هایی مانند استحکام بالا، سختی زیاد، خاصیت دی‌الکتریک عالی، مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون و خوردگی داغ و عملکرد ضد سایشی خوب بسیار مورد توجه است و به طور گسترده روی قطعاتی مانند یاتاقان‌ها، شیرها، درزبند پمپ‌ها، قطعات موتور، غلاف لوله‌های خلأ، نازل‌ها، اجزای راه‌آهن، مدارهای مجتمع و سطح سایر اجزای فلزی که در شرایط سخت کار می‌کنند، اعمال می‌شود [8]. یکی از مهم‌ترین چالش‌های استفاده از پوشش‌های پاشش حرارتی آلومینایی، یافتن راهکاری مناسب برای پایداری فاز مطلوب $\alpha-Al_2O_3$ است. تیتانا (TiO_2)، کرومیا (Cr_2O_3)، زیرکونیا

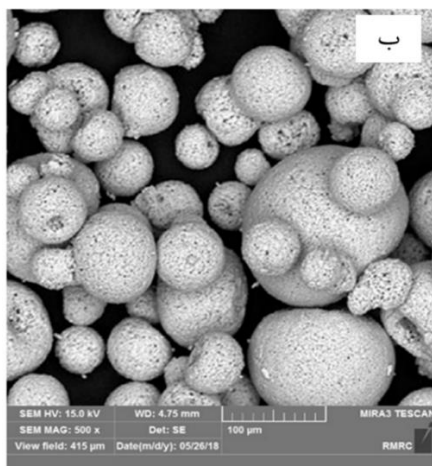
(ZrO_2) و ایتریا (Y_2O_3) از جمله شناخته‌شده‌ترین سرامیک‌های اکسیدی هستند که به منظور پایداری فاز آلفا و بهبود خواص پوشش‌های آلومینایی پاشش حرارتی به آن‌ها اضافه می‌شود [9-11]. در بین اکسیدهای مذکور، Y_2O_3 به عنوان اکسیدی از یک عنصر نادر خاکی به دلیل فعالیت شیمیایی بالای خود، به منظور تقویت ریزساختار، به صورت افزودنی در روش‌های مهندسی سطح و پوشش به کار گرفته می‌شود. پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهند که افزودن ایتریا به پوشش‌های آلومینایی باعث کاهش میکروتخلخل‌ها، افزایش هدایت حرارتی پوشش، افزایش استحکام پیوستگی و نیز افزایش قابل توجه کسر حجمی فاز مطلوب $\alpha-Al_2O_3$ می‌شود. همچنین مشخص شده است که اکسیدهای عناصر نادر خاکی به صورت نامنظم در مرز دانه‌ها توزیع شده و به عنوان مانعی در برابر حرکت مرزدانه‌ها عمل می‌کند و از تغییر فرم سطح که منجر به سایش و از دست رفتن مواد می‌شود، جلوگیری می‌کند [11]. در این پژوهش تأثیر افزودن اکسید ایتریا بر ریزساختار، استحکام چسبندگی، سختی و خواص سایشی پوشش‌های آلومینایی ایجاد شده با روش پاشش پلاسمایی اتمسفری مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه و آماده‌سازی

در پژوهش حاضر، به منظور اعمال پوشش‌ها، از فولاد ساده کربنی St 37 استفاده شد. زیرلایه‌های فولادی برای آزمون سایشی پین روی دیسک، به شکل استوانه‌ای با قطر ۲۵ و ارتفاع ۱۰ mm بودند. لازم به ذکر است که به منظور انجام بررسی‌های ریزساختاری و فازی، این استوانه‌های فولادی به چهار قسمت مساوی تقسیم شدند. همچنین زیرلایه‌های فولادی برای آزمون استحکام چسبندگی به شکل استوانه بود و قطر و ارتفاع آن‌ها به ترتیب برابر با ۲۵ و ۴۰ mm بود. نمایی از نمونه‌های مورد استفاده، در شکل (۱) آورده شده است. مکانیزم پیوند پوشش به زیرلایه در پوشش‌های پاشش حرارتی، ایجاد قفل‌های مکانیکی (Mechanical Interlockings) بین ذرات پوشش و برآمدگی‌های (Asperites) سطح زیرلایه است؛ بنابراین به منظور افزایش زبری سطح زیرلایه‌ها و بهبود چسبندگی پوشش به زیرلایه، پیش از پوشش‌دهی عملیات ذره‌پاشی توسط ذرات

یا کامپوزیتی بودن پوشش‌ها صورت گرفت به این ترتیب که از حرف A برای پوشش آلومینای خالص و از حرف AY برای پوشش کامپوزیتی $Al_2O_3-Y_2O_3$ در لایه‌نشانی پوشش استفاده شد و m نیز نمایانگر میکرونی بودن اندازه پودرهاست.

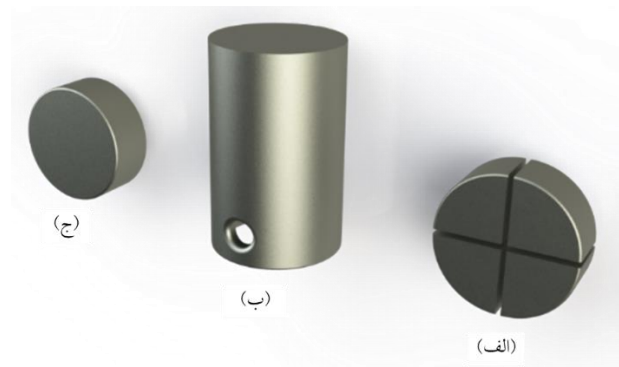


شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی رویشی از مورفولوژی پودرهای مورد استفاده: (الف) پودر $Metco\ 105NS\ (Al_2O_3)$ ، (ب) پودر $Metco\ (Y_2O_3)\ 6035A$

جدول ۱ پارامترهای پاشش مورد استفاده در لایه‌نشانی پوشش‌ها

پوشش‌های Al_2O_3 و $Al_2O_3-20\%Y_2O_3$	پارامترهای پاشش
۶۰۰	جریان قوس (A)
۴۵	نرخ سیلان گاز اولیه پلاسما (l/min)(Ar)
۱۲	نرخ سیلان گاز ثانویه پلاسما (l/min) (H_2)
۳	نرخ سیلان گاز حامل پودر (l/min)(Ar)
۱۰۰	فاصله‌ی پاشش (mm)
۲۵	نرخ تغذیه پودر (g/min)

آلومینای خاکستری با مش ۲۴ و تحت فشار کاری ۴ bar روی آن‌ها انجام شد. سپس به منظور ایجاد فرایند پوشش‌دهی، زیرلایه روی یک نگه‌دارنده استوانه‌ای جاسازی شدند. همچنین پس از آن به منظور پاک‌سازی هرگونه آلودگی باقی‌مانده روی سطح زیرلایه‌ها از جمله ذرات آلومینای ناشی از فرایند ذره-پاشی، از محلول استون و نیز از جریان هوای فشرده استفاده شد. به منظور جلوگیری از آلودگی دوباره سطح زیرلایه‌ها، پوشش‌دهی بلافاصله پس از آماده‌سازی سطح زیرلایه‌ها انجام شد.



شکل ۱ تصاویر نمونه‌های مورد استفاده در پژوهش: (الف) مطالعات ریزساختاری، بررسی‌های فازی و آزمون ریزسختی، (ب) آزمون استحکام چسبندگی، (ج) آزمون سایش

به منظور ایجاد پوشش‌های آلومینای خالص و کامپوزیت $Al_2O_3-Y_2O_3$ از پودرهای تجاری در دسترس Al_2O_3 با نام تجاری $Metco\ 105NS$ و Y_2O_3 با نام $Metco\ 6035A$ استفاده شد. مورفولوژی پودر آلومینای میکرونی به صورت گوشه‌دار (نامنظم) و پودر Y_2O_3 دارای مورفولوژی کروی بود. (شکل ۲) تصاویر میکروسکوپی الکترونی پودرهای Al_2O_3 و Y_2O_3 را نشان می‌دهد.

فرایند لایه‌نشانی پوشش‌ها توسط دستگاه پاشش پلاسمایی پلاسماتکنیک مدل A-3000 S مجهز به تفنگ پلاسما F4 و سیستم تزریق پودر Twin 10 ساخت شرکت Sulzer انجام شد. حرکت قطعه و تفنگ پلاسما به ترتیب توسط یک میز دوار و یک سیستم رفت و برگشتی قابل کنترل بود. پارامترهای پوشش‌دهی به روش APS برای هر دو پوشش یکسان در نظر گرفته شد و در جدول (۱) آورده شده است. در جدول (۲) نیز نام‌گذاری استفاده شده برای نمونه‌های آزمایشی موجود برای پژوهش آورده شده است. نام‌گذاری نمونه‌ها با توجه به خالص

جدول ۲ نام‌گذاری و کدهای پوشش‌های مورد بررسی در پژوهش

کد نمونه	نمونه‌های پوشش
m-A	پوشش آلومینای میکرونی خالص
m-AY	پوشش کامپوزیتی آلومینای میکرونی و ایتریا

آزمون کشش تک‌محوری ساخت شرکت Zwich، نمونه‌های استحکام چسبندگی با سرعت یک میلی‌متر بر دقیقه تحت نیروی کششی قرار گرفتند. آزمون استحکام چسبندگی برای هر نمونه سه بار تکرار شد. مقدار میانگین سه عدد استحکام به عنوان مقدار استحکام چسبندگی پوشش گزارش شد.

آزمون ریزسختی

اندازه‌گیری ریزسختی پوشش‌ها، با استفاده از دستگاه OSK ساخت کشور ژاپن صورت گرفت. برای این کار از فرورونده ویکرز تحت بار ۱۰۰ گرم و زمان اعمال بار ۳۰ ثانیه استفاده شد. در هر نمونه، سه اثر روی سطح مقطع پرداخت‌شده پوشش (در وسط ضخامت پوشش) ایجاد شد و سرانجام میانگین این سه اثر به عنوان عدد ریزسختی پوشش گزارش شد.

آزمون سایش

به منظور مطالعه و ارزیابی عملکرد سایشی و مقایسه مقاومت سایشی پوشش‌ها، آزمون سایش پین روی دیسک مطابق با استاندارد ASTM G99-95 انجام شد. از زیرلایه‌های فولادی دارای پوشش به شکل استوانه به ارتفاع ۱۰ و قطر ۲۵ میلی‌متر به عنوان دیسک و پین استوانه‌ای از جنس کاربید تنگستن (۱۵۰۰.HV) با قطر ۶ mm در آزمون سایش استفاده شد. سه نیروی عمودی ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتون انتخاب شد. سرعت چرخش پین روی دیسک و نیز مسافت کلی لغزش به ترتیب برابر با ۰/۱ m/s و ۱۰۰۰ m بود. قبل و پس از انجام آزمون، نمونه‌ها توسط استون شسته و خشک شده و وزن آن‌ها اندازه‌گیری شد. تفاوت وزن نمونه‌ها قبل و پس از آزمون سایش به عنوان معیاری برای مقاومت سایشی پوشش‌ها ارزیابی شد. همچنین شکل رد سایشی ایجاد شده پوشش‌ها به منظور بررسی مکانیزم‌های سایشی توسط SEM مطالعه شد.

نتایج و بحث

بررسی‌های ریزساختاری

در شکل (۳) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پولیش شده پوشش آلومینا نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، اتصال پوشش به زیرلایه در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه به خوبی صورت گرفته و ریزساختار

ارزیابی خواص پوشش‌ها

برای ارزیابی و بررسی خواص پوشش‌ها از مشاهدات ریزساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، فازبندی به روش پراش‌سنجی پرتوایکس ((X-Ray-Diffraction (XRD)، آزمون ریزسختی، آزمون استحکام چسبندگی و آزمون سایش استفاده شد.

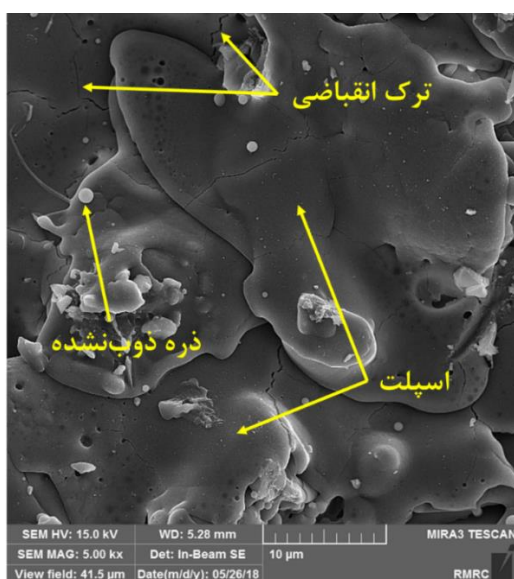
بررسی‌های ریزساختاری و فازی

برای مطالعه و بررسی مورفولوژی سطح رویی و سطح مقطع پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA3 XMU مجهز به آنالیزگر EDS استفاده شد. به منظور بررسی‌های ریزساختاری سطح مقطع پوشش‌ها، نمونه‌های دارای پوشش از مقطع بریده شده و پس از نصب در رزین اپوکسی سرد، سطح مقطع آن‌ها تا رسیدن به یک سطح آینه‌ای تحت آماده‌سازی سراموگرافی قرار گرفت. پیش از مشاهده پوشش‌ها توسط SEM، به منظور تهیه تصاویری با وضوح بالا، یک‌لایه نازک طلا توسط دستگاه کند و پاش مغناطیسی روی پوشش‌ها اعمال شد. به منظور شناسایی و بررسی میزان فازهای موجود در پوشش‌ها پراش‌سنجی پرتوایکس با استفاده از دستگاه XRD مدل PW1800 ساخت شرکت Philips با تابش $CuK\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم انجام شد. همچنین برای تحلیل نتایج آزمون XRD، نرم‌افزار Xpert High Score Plus مورد استفاده قرار گرفت.

آزمون استحکام چسبندگی

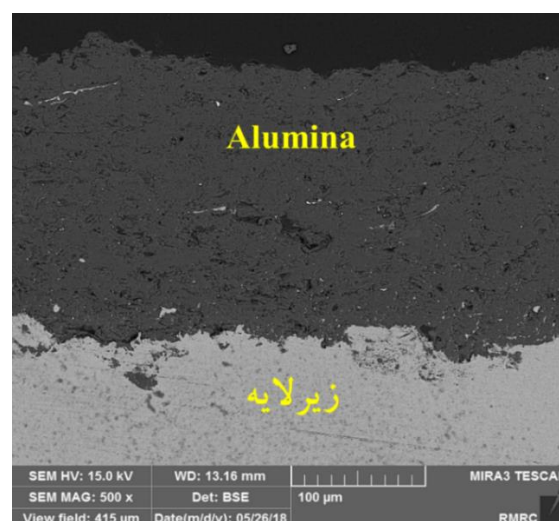
برای اندازه‌گیری استحکام چسبندگی پوشش به زیرلایه و گزارش آن به صورت کمی، آزمون استحکام چسبندگی مطابق استاندارد ASTM-C633 انجام شد. برای این منظور نمونه‌های استاندارد فولادی پوشش داده شده، برای آزمون استحکام چسبندگی با استفاده از یک چسب استحکام بالا به یک نمونه مشابه و بدون پوشش چسبانده شدند. با استفاده از دستگاه

میزان ذرات ذوب شده نهایی تغییر ایجاد کند [13]. همچنین وجود تخلخل‌ها در ساختار پوشش می‌تواند به دلیل انرژی جنبشی پایین ذرات باشد که باعث کاهش تغییر شکل پلاستیک ذرات می‌شود و ایجاد تخلخل در ساختار پوشش می‌کند [14]. نکته دیگری که در شکل (۴) می‌توان به آن اشاره کرد، اندازه و مورفولوژی ذرات ذوب نشده کروی موجود در این پوشش است. همان طور که مشاهده می‌شود، اندازه ذرات ذوب نشده کروی در این شکل دیده می‌شوند که اندازه آن‌ها به مراتب کوچک‌تر از پودر تغذیه آلومینای میکرونی است و نیز مورفولوژی کروی آن‌ها نیز با مورفولوژی چند گوشه پودر تغذیه متفاوت است. در توضیح این پدیده باید گفت که دما و سرعت جت پلاسما در نواحی مختلف شعله حاصل از تفنگ پاشش پلاسمایی متفاوت است. به نظر می‌رسد بخشی از ذرات پودر تغذیه آلومینای میکرونی به واسطه ورود به بخش مرکزی یا هسته جت پلاسما که دارای بیشترین دما و سرعت است، پس از ذوب به ذرات کوچک‌تری متلاشی شوند و توزیع اندازه ریزتری را به دست آورند [15]. قطرات مذاب یا نیمه‌مذاب به ذرات کوچک‌تر توسط شعله به عنوان اتمایزینگ ثانویه شناخته می‌شود که منجر به افزایش سطح تماس ذرات می‌شود. این ذرات اتمیزه شده به واسطه سطح تماس بالایی که دارند، پیش از رسیدن به زیرلایه منجمد می‌شوند و در نهایت به صورت ذرات ذوب‌نشده کروی در پوشش باقی می‌مانند [16].



شکل ۴ تصویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از آخرین لایه منجمد شده در پوشش حاصل از رسوب‌دهی پوشش آلومینا

پوشش در سرتاسر ضخامت آن یکنواخت می‌باشد. ناهمواری‌هایی در سطح پوشش وجود دارد که این ناهمواری‌ها می‌تواند ناشی از سطح ذره‌پاشی شده و یا درجه پهن‌شدگی متفاوت ذرات باشد. در واقع مورفولوژی سطح یک بستر ذره‌پاشی شده در سراسر آن متفاوت است و ناهمواری‌های موجود در سطح بستر زیرلایه با اعمال پوشش به لایه‌های بالاتر انتقال پیدا کرده است. این ناهمواری‌ها در ایجاد قفل مکانیکی و بهبود چسبندگی لایه‌های پوشش حائز اهمیت است [12].

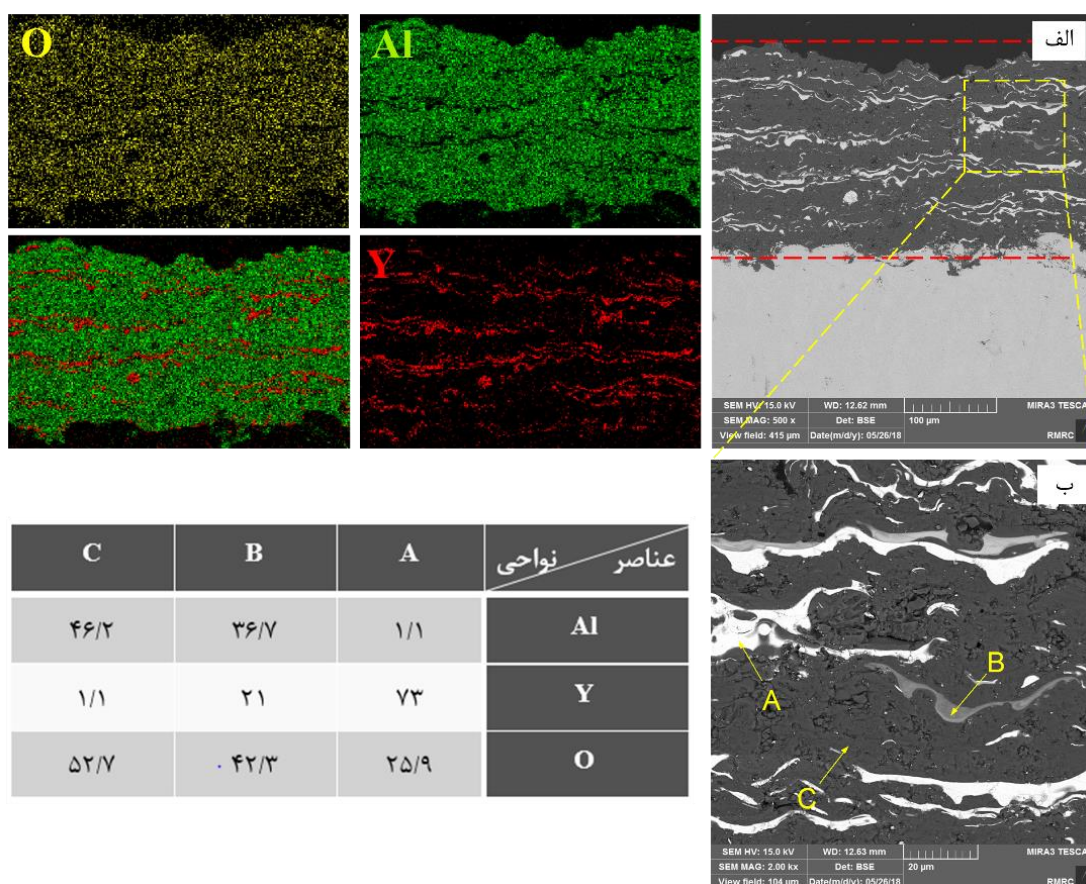


شکل ۳ تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع پولیش شده پوشش آلومینا

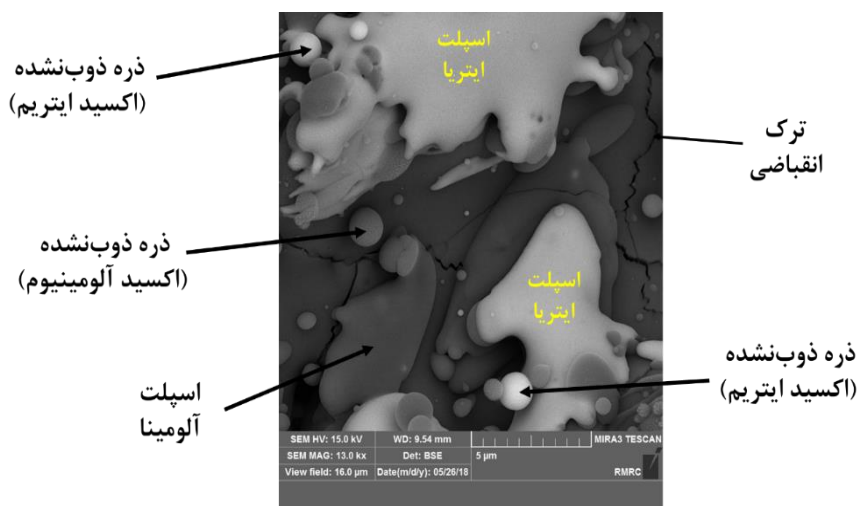
شکل (۴) تصویر میکروسکوپی الکترون ثانویه از آخرین لایه منجمد شده در پوشش حاصل از رسوب‌دهی پوشش آلومینا را نشان می‌دهد. در ساختار پوشش اسپلت‌های ذوب‌شده، ذرات کروی و حفرات انقباضی و ترک را می‌توان مشاهده کرد. در واقع یکی از ویژگی‌های پاشش پلاسمایی وجود گرادیان دمایی از مرکز به سمت نواحی جانبی است، لذا پلاسما در راستای جهت‌های شعاعی و محوری دارای دماهای متفاوتی است. از سوی دیگر، ذرات پودر مورد استفاده از توزیع اندازه گسترده‌ای دارند؛ بنابراین روشن است که ذرات تزریق شده به درون جت پلاسما، بسته به اندازه و خط سیری که در درون مشعل پلاسما طی می‌کنند حالت‌های مختلف ذوب، از ذوب کامل تا درجه‌های مختلف ذوب جزئی را تجربه خواهند کرد. از این رو، هر عاملی که سبب تغییر در میزان انرژی گرمایی منتقل شده به ذرات گردد و یا منجر به منحرف شدن ذرات به سمت نواحی بیرونی و سرد پلاسما شود، می‌تواند در

نشان دهنده سازگاری مناسب لایه‌های بین آلومینا - ایتریا است. شکل (۵ - ب) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه Al_2O_3 -20% Y_2O_3 در بزرگ‌نمایی بالاتر به همراه درصدهای تعیین شده عناصر از آنالیز EDS را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود علاوه بر فاز روشن (ایتریا) و فاز تیره که مربوط به آلومینا می‌باشد یک فاز به رنگ خاکستری روشن نیز در ساختار پوشش وجود دارد. این لایه خاکستری روشن دارای هر سه عنصر اکسیژن، آلومینیوم و ایتریم است و مشاهده چنین لایه‌هایی در پوشش کامپوزیتی آلومینا - ایتریا توسط رانگ و همکاران [11] نیز گزارش شده است. آن‌ها گزارش کردند که این لایه‌ها می‌توانند ناشی از واکنش آلومینا و ایتریا باشند و محصول‌های این واکنش می‌تواند ترکیباتی مانند $Y_3Al_5O_{12}$ و $YAlO_3$ ، $Y_4Al_2O_3$ باشند [11].

در شکل (۵ - الف) نقشه توزیع عناصر Y ، Al و O برای پوشش کامپوزیت ذره‌ای Al_2O_3 -20% Y_2O_3 لایه‌نشانی شده با استفاده از پاشش پلاسمایی نشان داده شده است. پراکندگی ذرات در نقشه نمایانگر تشکیل کامپوزیت ذره‌ای است و همان طور که از نقشه توزیع عناصر Y ، Al و O مشخص است، توزیع عناصر به صورت ۸۰ درصد Al_2O_3 و ۲۰ درصد Y_2O_3 در پوشش‌ها به صورت مطلوب ایجاد شده است. همچنین با توجه به اینکه عنصر اکسید ایتریم سنگین‌تر از اکسید آلومینیوم است می‌توان مشاهده کرد که لایه‌های ایتریا به صورت فاز روشن‌تر دیده می‌شوند و به صورت یکنواخت در زمینه پوشش (آلومینای تیره‌رنگ) جای گرفته‌اند. یکی از نکات قابل توجه در این شکل پیوستگی خوب بین لایه‌های ایتریا و زمینه آلومینای پوشش است به گونه‌ای که هیچ نوع ترک و جدایش در فصل مشترک بین لایه‌های ایتریا و زمینه آلومینایی دیده نمی‌شود که



شکل ۵ (الف) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه Al_2O_3 -20% Y_2O_3 به همراه نقشه توزیع عناصر پوشش، (ب) تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح مقطع نمونه Al_2O_3 -20% Y_2O_3 در بزرگ‌نمایی بالاتر به همراه درصدهای تعیین شده عناصر از آنالیز EDS



شکل ۶ تصویر میکروسکوپی الکترون برگشتی از سطح پوشش کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Y}_2\text{O}_3$

نظر گرفتن نواحی حرارتی مختلف در جت پلاسما، پودرها نمی‌توانند در ناحیه مرکزی جت (ناحیه داغ) در ساختار شبکه حلال به دام افتند [17] و در نتیجه محلول جامد کامل تشکیل نمی‌دهند؛ از این رو با توجه به اینکه ۲۰ درصد از مواد اولیه پوشش کامپوزیتی را اکسید ایتريوم تشکیل داده و نقطه ذوب آن (۲۴۲۵) درجه سانتی‌گراد) بیشتر از اکسید آلومینیوم است و ثابت بودن پارامترهای پاشش برای هر دو پوشش آلومینایی و کامپوزیتی باعث شده است ذرات نیمه مذاب و ذوب نشده در پوشش کامپوزیتی افزایش یابد. برای اینکه بتوان اسپلت‌ها و ذرات ذوب نشده آلومینا و ایتريا را از هم تشخیص داد، در این شکل از تصویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی استفاده شده است. با توجه به اینکه در تصاویر تهیه شده توسط الکترون‌های برگشتی فازهای سنگین‌تر روشن‌تر دیده می‌شوند پس می‌توان گفت که اسپلت‌های روشن در شکل (۶) مربوط به ایتريا و اسپلت‌های خاکستری تیره مربوط به آلومینا هستند. یکی از نکات قابل توجه در این شکل وجود ترک در اسپلت‌های آلومینا و عدم وجود آن در اسپلت‌های ایتريا است. پیش از این، وجود ترک در اسپلت‌های آلومینا در پوشش آلومینایی میکرونی نیز مشاهده شده بود (شکل ۴). مطالعات انجام‌گرفته نشان می‌دهند ایجاد ترک در آلومینا به توزیع تنش در حین برخورد ذرات مذاب به زیرلایه اتفاق می‌افتد. در واقع با توجه به اینکه ضریب انبساط حرارتی آلومینا بیشتر از ایتريا است، در اثر سرمایش سریع اسپلت‌ها، تنش پسماند در اسپلت‌های آلومینایی

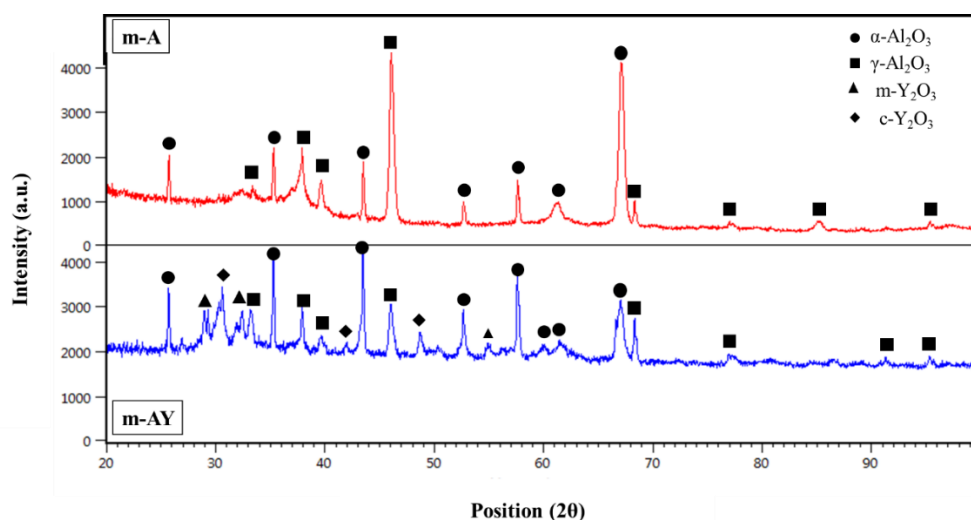
تصویر میکروسکوپی الکترونی از سطح پوشش کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Y}_2\text{O}_3$ در شکل (۶) نشان داده شده است. اسپلت‌ها، نواحی نیمه ذوب شده، ذرات ذوب نشده و تخلخل‌ها را می‌توان در شکل مشاهده کرد. نکته قابل توجه در شکل (۶) در مقایسه با شکل (۴) مربوط به پوشش آلومینایی این است که مقدار ذرات ذوب نشده و نواحی نیمه ذوب شده در پوشش کامپوزیتی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\%\text{Y}_2\text{O}_3$ بیشتر از پوشش آلومینایی است. در واقع مطابق با دیاگرام تعادلی فاز دوتایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ، دو جزء Al_2O_3 و Y_2O_3 توانایی تشکیل محلول جامد دارند به طوری که با افزودن هرچه بیشتر اکسید ایتريوم تا حد بهینه، دمای ذوب ترکیب حاصل کاهش می‌یابد. پس انتظار می‌رود ذوب‌شوندگی پوشش با افزایش میزان اکسید ایتريوم بهبود پیدا کند. این بدان معنی است که افزودن Y_2O_3 به Al_2O_3 باعث تشکیل فاز مایع در دمای یوتکتیک حدود 1810°C می‌شود. یوتکتیک ترکیبی با کمترین نقطه ذوب است و با افزایش مقدار Y_2O_3 ، مقدار فاز مایع تشکیل شده در 1810°C افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث بهبودی قابلیت پاشش پودرها می‌گردد؛ ولی تشکیل محلول جامد مطابق با دیاگرام دوتایی $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ در شرایط تعادلی است؛ در حالی که ذرات در فرایند پاشش پلاسمایی علاوه بر دمای شعله به مدت زمانی که هر یک از ذرات در معرض این درجه حرارت قرار می‌گیرند، بستگی دارد [17]. با توجه به کوتاه بودن زمان پرواز ذرات و عدم فرصت کافی برای ذوب ذرات و همچنین با در

منطقی و مورد انتظار است. در پژوهش‌های مختلفی حضور فازهای نیمه‌پایدار $\gamma-Al_2O_3$ به جای فاز پایدار $\alpha-Al_2O_3$ در پوشش‌های پاشش حرارتی گزارش شده است [۱۱]. با توجه به الگوی XRD پوشش کامپوزیتی میکرونی (m-AY) می‌توان دید که فازهای $\alpha-Al_2O_3$ ، $\gamma-Al_2O_3$ ، $c-Y_2O_3$ (ایتريای مکعبی) و $m-Y_2O_3$ (ایتريای مونوکلینیک) در این پوشش حضور دارند. در واقع در مقایسه با پوشش تک‌جزئی آلومینای میکرونی (m-A)، فازهای جدید ایتريای مکعبی و ایتريای مونوکلینیک در این پوشش ظاهر شده‌اند. هدف از این مقایسه، بررسی تأثیر افزودن ایتريا به پوشش آلومینای میکرونی بر پایداری فاز $\alpha-Al_2O_3$ است. نسبت شدت بلندترین پیک $\alpha-Al_2O_3$ به شدت بلندترین پیک $\gamma-Al_2O_3$ (I_α/I_γ) در پوشش‌های آلومینای میکرونی (۰/۲۵) و کامپوزیت میکرونی (۰/۶۵)، نشان می‌دهد که مقدار فاز α در پوشش m-AY بیشتر از پوشش m-A است. به بیان دیگر، کامپوزیت کردن پوشش آلومینای میکرونی به کمک ایتريا نقش مؤثری در پایداری فاز $\alpha-Al_2O_3$ دارد. افزودن Y_2O_3 ، شرایط مثبتی برای هسته‌گذاری غیر همگن $\alpha-Al_2O_3$ فراهم می‌کند که می‌توان گفت باعث کاهش انرژی هسته‌گذاری آن می‌شود [۱۸]. همچنین همان‌طور که در بخش قبلی گزارش شد، ممکن است ترکیباتی از آلومینیوم و ایتريم مانند $YAlO_3$ ، $Y_4Al_2O_3$ و $Y_3Al_5O_{12}$ در ساختار پوشش وجود داشته باشند که عدم مشاهده این ترکیبات در آنالیز XRD می‌تواند به دلیل مقدار کم آن‌ها در پوشش باشد.

کششی و تنش ناشی از انجماد اسپلت‌های ایتريا فشاری خواهد بود و برای رهاسازی تنش‌های کششی در اسپلت‌های ترد آلومینایی ترک‌هایی ایجاد می‌گردد. ترک در پوشش آلومینای میکرونی توسط رانگ و همکاران [11] نیز گزارش شده است. در مورد ذرات ذوب نشده، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، با توجه به اینکه دمای ذوب ایتريا بالاتر از آلومینا است؛ بنابراین انتظار می‌رود که عمده ذرات ذوب نشده مربوط به ایتريا باشد و با توجه به رنگ روشن بیشتر ذرات ذوب نشده این چنین است. علاوه بر این با توجه به اینکه شکل اولیه ذرات آلومینا مطابق با شکل (۲-الف) گوشه‌دار است؛ از این رو ذرات ذوب نشده کروی آلومینا در پوشش نشان دهنده این است که ذرات بعد از ذوب شدن و قبل از برخورد به زیرلایه منجمد و به شکل ذرات کروی در پوشش مشارکت کرده‌اند.

آنالیز فازی

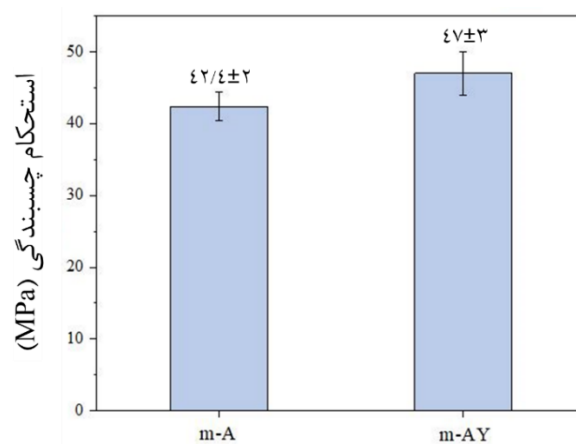
الگوهای XRD مربوط به پوشش‌های آلومینای میکرونی (m-A) و کامپوزیتی میکرونی (m-AY) در شکل (۷) نشان داده شده است. الگوی XRD پوشش آلومینای میکرونی نشان می‌دهد که فازهای $\alpha-Al_2O_3$ و $\gamma-Al_2O_3$ با ساختار مکعبی در این پوشش حضور دارند. با توجه به سرعت سرمایش بسیار بالای قطرات پاشش در فرایند پاشش پلاسمایی (حدود 10^6 K/s) و نیز انرژی آزاد بحرانی مورد نیاز کمتر برای جوانه‌زنی فاز شبه‌پایدار $\gamma-Al_2O_3$ نسبت به فاز پایدار $\alpha-Al_2O_3$ ، تشکیل فاز $\gamma-Al_2O_3$



شکل ۷ الگوهای XRD مربوط به پوشش‌های آلومینای میکرونی (m-A) و کامپوزیتی میکرونی (m-AY)

استحکام پیوند پوشش‌ها

نتایج استحکام پیوند پوشش‌های m-A و m-AY در شکل (۸) نشان داده شده است. بر اساس اصول آزمون استحکام چسبندگی، چنانچه شکست از فصل مشترک پوشش - زیرلایه رخ دهد مقدار استحکام به دست آمده در آزمون کشش، به عنوان استحکام چسبندگی (Adhesive Strength) پوشش در نظر گرفته می‌شود و در صورتی که شکست در داخل پوشش اتفاق بیفتد، استحکام هم‌چسبی (Cohesive Strength) پوشش تعیین می‌گردد [19]. در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش، شکست در فصل مشترک پوشش - زیرلایه اتفاق افتاد و در نتیجه مقادیر به دست آمده، استحکام چسبندگی هستند. با افزودن ۲۰٪ ایترا به آلومینا در پوشش‌های کامپوزیتی افزایش اندک در مقادیر استحکام چسبندگی مشاهده می‌شود که به دلیل چسبندگی بهتر اسپلت‌ها ناشی از اتصالات شیمیایی ایترا و آلومینا در پوشش‌های کامپوزیتی است. در واقع، ترک‌های حاصل از تنش کششی حین آزمون کشش، تمایل به اشاعه در ضعیف‌ترین مسیرهای موجود در پوشش یعنی مرز بین اسپلت‌ها را دارند. در نتیجه هر چه چسبندگی بین اسپلت‌ها بالاتر باشد، مقاومت بیشتری به رشد ترک ایجاد شده و در نتیجه تنش بیشتری برای جدا کردن لایه‌ها از هم مورد نیاز است و استحکام چسبندگی پوشش بیشتر می‌شود.

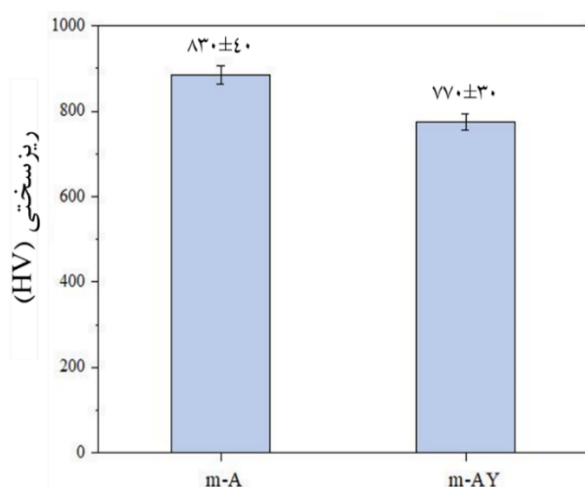


شکل ۸ استحکام پیوند پوشش‌های آلومینای میکرونی (m-A) و کامپوزیتی میکرونی (m-AY)

آزمون ریزسختی

شکل (۹) نتایج ریزسختی پوشش‌های آلومینای میکرونی (m-)

A) و کامپوزیتی میکرونی (m-AY) را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود ریزسختی پوشش m-AY نسبت به پوشش آلومینای خالص (m-A) به میزان ۱۱۰ ویکرز کاهش یافته است. در این مورد، سه عامل مشخص را می‌توان مورد بررسی قرار داد. گزارش شده است که سختی ذاتی پوشش ایترای خالص به میزان دو برابر کمتر از پوشش آلومینای خالص است [11]؛ بنابراین هنگام افزودن Y_2O_3 به Al_2O_3 و تشکیل پوشش کامپوزیتی، انتظار می‌رود ریزسختی ذاتی پوشش کامپوزیتی تا حدی کاهش یابد. از طرفی همان طور که در بخش بررسی‌های فازی دیده شد، افزودن Y_2O_3 به پوشش Al_2O_3 باعث پایداری فاز $\alpha-Al_2O_3$ و افزایش مقدار این فاز در پوشش کامپوزیتی شده است؛ بنابراین با توجه به سختی بیشتر این فاز نسبت به فاز $\gamma-Al_2O_3$ ، انتظار می‌رود که سختی پوشش کامپوزیتی افزایش یابد. از طرفی با افزودن ایترا، اتصال مناسب بین اسپلت‌ها در پوشش کامپوزیتی حاصل می‌شود؛ بنابراین یک عامل سختی ذاتی منجر به کاهش سختی پوشش و دو عامل ترکیب فازی و ریزساختار منجر به افزایش سختی پوشش کامپوزیتی می‌شوند. با توجه به مقادیر به دست آمده از آزمایش ریزسختی نتیجه می‌شود که تأثیر سختی ذاتی بر دو عامل ترکیب فازی و ریزساختاری غالب بوده است و بنابراین، در این آزمایش، سختی پوشش کامپوزیتی میکرونی (m-AY) کمتر از پوشش آلومینای خالص (m-A) اندازه‌گیری شده است.



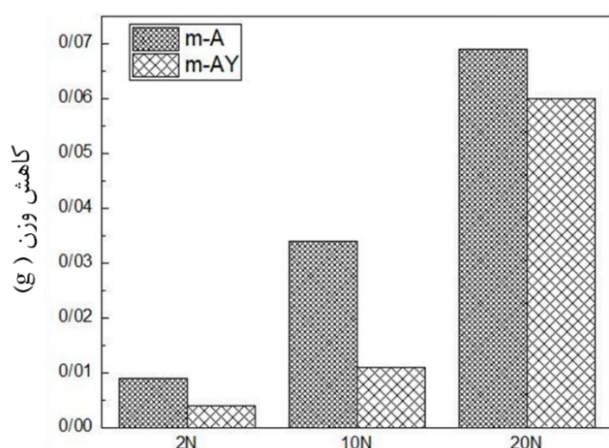
شکل ۹ ریزسختی پوشش‌های آلومینای میکرونی (m-A) و کامپوزیتی میکرونی (m-AY)

سایش

کاهش وزن پوشش‌های m-A و m-AY پس از طی مسافت ۱۰۰۰ متر برای بارهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتون در شکل (۱۰) آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در تمامی پوشش‌ها با افزایش نیروی اعمالی، میزان سایش افزایش یافته است. در مورد پوشش تک‌جزئی آلومینا (m-A)، در نیروهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتون به ترتیب ۰/۰۰۹، ۰/۰۳۴ و ۰/۰۶۹ گرم کاهش وزن رخ داده است. پوشش کامپوزیتی میکرونی (m-AY) در نیروهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتون به ترتیب ۰/۰۰۴، ۰/۰۱۱ و ۰/۰۶۰ گرم کاهش وزن نشان داده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزودن ایتريا به پوشش آلومینا، مقاومت به سایش پوشش در تمام بارهای اعمالی بهبود یافته است. همان طور که پیش از این ذکر شد، پوشش m-AY از نظر ترکیب فازی و ریزساختار و همچنین مقاومت به رشد ترک بهتر از پوشش m-A، اما مقدار سختی آن کمتر از پوشش تک‌جزئی بود. در واقع در پوشش کامپوزیتی با حفظ میزان سختی مناسب ($775HV_{0.3}$) افزایش تراکم ریزساختار و چقرمگی شکست منجر به بهبود مقاومت به سایش نسبت به پوشش تک‌جزئی میکرونی شده است. تصویر ماکروسکوپی سطح نمونه‌های پوشش پس از انجام آزمون سایش تحت نیروی ۱۰ نیوتن در شکل (۱۱) آورده شده است.

در این بخش، نتایج ارزیابی‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی صورت گرفته پس از آزمون سایش بر روی پوشش‌های m-A و m-AY آورده شده‌اند. همان طور که پیش از این ذکر شد، آزمون سایش با استفاده از دستگاه پین روی دیسک با سرعت ۰/۱ m/s و در نیروهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتون در مسافت ۱۰۰۰ متر روی نمونه‌ها انجام شد و پین ساینده از جنس کاربید تنگستن بود. همان طور که از تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها پس از آزمون سایش تحت نیروی ۲ نیوتون مشاهده می‌شود، در تمامی شکل‌ها اثر چشمگیری از آسیب سایش مشاهده نمی‌شود و تنها مقداری ذرات سایشی قابل مشاهده هستند. به نظر می‌رسد مکانیزم غالب سایش در بار ۲ نیوتون روی پوشش‌ها، درگیر شدن زبری‌های دو سطح با هم و برش ناهمگونی‌های سطح پوشش و سطح ساینده بوده است.

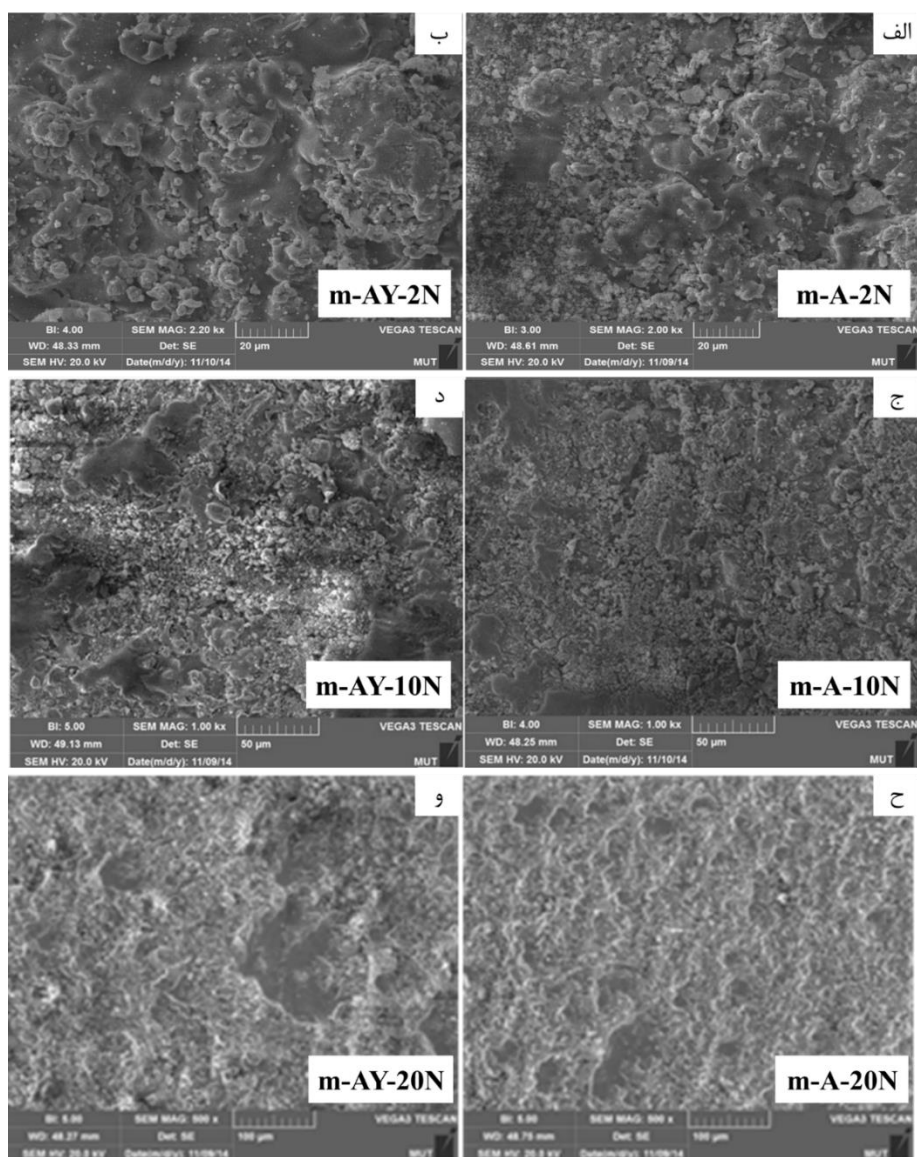
تصاویر SEM از سطح سایش پوشش‌های m-A و m-AY در بار ۱۰ و ۲۰ نیوتن نشان می‌دهد که سایش شدیدتری نسبت به نیروی ۲ نیوتون ایجا شده است. در بارهای ۱۰ و ۲۰ نیوتن، علاوه بر حضور ذرات سایشی بیشتر روی پوشش‌ها، در مناطقی از سطح پوشش تغییر فرم پلاستیک مشاهده می‌شود. میزان این آسیب‌ها در سطح پوشش تک‌جزئی بیشتر از پوشش کامپوزیتی به نظر می‌رسد. در واقع پوشش کامپوزیتی اگرچه سختی کمتری نسبت به تک‌جزئی داشت، اما مقدار تافنس بالاتر و ریزساختار بهتر آن اثر غالبی دارد و منجر به بهبود عملکرد مقاومت به سایش آن در برابر ساینده کاربید تنگستن شده است. نواحی تغییر فرم پلاستیک یافته در بارهای ۱۰ و ۲۰ نیوتن، مکانیزم غالب سایش در این حالت را تغییر فرم پلاستیک معرفی می‌کند. تغییر فرم پلاستیک ناشی از تماس موضعی زیاد تنش‌های چشمگیری در نقاط تماس ایجاد می‌کند. از طرفی به واسطه اصطکاک سطوح تماسی و هدایت حرارتی ضعیف مواد سرامیکی باعث ایجاد دماهای موضعی بالا می‌شود که تغییر فرم پلاستیک را تسهیل می‌سازد [20,21]. همچنین افزایش بار از ۱۰ به ۲۰ نیوتن منجر به تشدید تغییر فرم پلاستیک و در نتیجه افزایش میزان سایش در پوشش‌ها شده است. با توجه به داده‌های کاهش وزن و مشاهدات میکروسکوپی، پوشش کامپوزیتی عملکرد بهتری را در مقاومت به سایش در تمام نیروهای آزمون داشت.



شکل ۱۰ نمودار ستونی کاهش وزن پوشش‌های m-A و m-AY پس از طی مسافت ۱۰۰۰ متر برای بارهای ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتن



شکل ۱۱ تصویر سطح نمونه‌ها پس از انجام آزمون سایش تحت نیروی ۱۰ نیوتن: (الف) آلومینای میکرونی، (ب) کامپوزیت Al_2O_3 -20% Y_2O_3 میکرونی



شکل ۱۱ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش‌ها پس از آزمون سایش تحت نیروی ۲، ۱۰ و ۲۰ نیوتن

نتیجه‌گیری

شد که تأثیر سختی ذاتی بر دو عامل ترکیب فازی و ریزساختاری غالب بوده است و در نتیجه سختی پوشش کامپوزیتی میکرونی (m-AY) ۱۱۰ ویکرز کمتر از پوشش آلومینای خالص (m-A) اندازه‌گیری شد.

۵. افزودن ۲۰٪ ایتريا به آلومینا در پوشش‌های کامپوزیتی باعث افزایش اندک در مقادیر استحکام چسبندگی شد که علت آن چسبندگی بهتر اسپلت‌ها ناشی از اتصالات شیمیایی ایتريا و آلومینا در پوشش‌های کامپوزیتی بود.

۶. کامپوزیت‌سازی آلومینا با فاز ثانویه ایتريا باعث بهبود مقاومت سایشی در تمام بارهای اعمالی شد. نواحی تغییر فرم پلاستیک یافته در بارهای ۱۰ و ۲۰ نیوتن، مکانیزم غالب سایش را تغییر فرم پلاستیک معرفی کرد.

سپاسگزاری

۱. کوتاه بودن زمان پرواز ذرات و عدم فرصت کافی برای ذوب ذرات (تعادلی نبودن فرایند) و همچنین با در نظر گرفتن نواحی حرارتی مختلف در جت پلاسما باعث می‌شود ذرات پودری ایتريا نتوانند در ساختار شبکه حلال (آلومینا) به دام افتند و در نتیجه محلول جامد کامل تشکیل نمی‌دهند.
۲. با توجه به اینکه نقطه ذوب اکسید ایتريم بیشتر از اکسید آلومینیوم است و با توجه به ثابت بودن پارامترهای پاشش برای هر دو پوشش آلومینایی و کامپوزیتی باعث شده است ذرات نیمه مذاب و ذوب نشده در پوشش کامپوزیتی افزایش یابد.
۳. مقایسه نسبت شدت بلندترین پیک $\alpha-Al_2O_3$ به شدت بلندترین پیک $\gamma-Al_2O_3$ نشان داد که افزودن ایتريا باعث پایداری فاز مطلوب α شده است.
۴. با توجه به مقادیر به دست آمده از آزمون ریزسختی نتیجه

مراجع

- [1] G. Straffelini, "Friction and Wear," Methodologies for Design and Control. Switzerland: Springer International Publishing AG Switzerland, 2015.
- [2] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals*, 2014.
- [3] P. J. Blau et al., *ASM Metals Handbook: Friction, Lubrication, and Wear Technology*, vol. 18, ASM International, 1992.
- [4] Y. C. Dong, D. R. Yan, J. N. He, X. Z. Li, W. R. Feng, and H. Liu, "Studies on composite coatings prepared by plasma spraying Fe_2O_3 -Al self-reaction composite powders," *Surface and Coatings Technology*, vol. 179, pp. 223-228, 2004. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00815-6](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00815-6)
- [5] S. O., "Effect of some parameters on microstructure and hardness of alumina coatings prepared by the air plasma spraying process," *Surface and Coatings Technology*, vol. 190, pp. 388-393, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.02.007>
- [6] Z. J. Yu, S. Y. Tong, X. M. Zhang, and C. X. Ding, "Particle in-flight behavior and its influence on the microstructure and mechanical properties of plasma-sprayed Al_2O_3 coatings," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 1143-1148, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.09.050>
- [7] M. A. Zavareh, A. A. D. M. Sarhan, B. B. Abd Razak, and W. J. Basirun, "Plasma thermal spray of ceramic oxide coating on carbon steel with enhanced wear and corrosion resistance for oil and gas applications," *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, pp. 14267-14277, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.06.017>
- [8] J. Fernandez, R. Rodriguez, Y. Wang, R. Vijande, and A. Rincon, "Sliding wear of a plasma-sprayed Al_2O_3 coating," *Wear*, vol. 181, pp. 417-425, 1995. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)90050-0](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)90050-0)

- [9] N. Dejang, A. Watcharapasorn, S. Wirojupatump, P. Niranatlumpong, and S. Jiansirisomboon, "Fabrication and properties of plasma-sprayed Al₂O₃/TiO₂ composite coatings: A role of nano-sized TiO₂ addition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 9-10, pp. 1651-1657, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.10.052>
- [10] A. Rico, A. Salazar, M. Escobar, J. Rodriguez, and P. Poza, "Optimization of atmospheric low-power plasma spraying process parameters of Al₂O₃-50wt% Cr₂O₃ coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 354, pp. 281-296, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.032>
- [11] J. Rong, K. Yang, H. Zhao, C. Liu, Y. Zhuang, and S. Tao, "Tribological performance of plasma sprayed Al₂O₃-Y₂O₃ composite coatings," *Surface and Coatings Technology*, vol. 302, pp. 487-494, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.053>
- [12] S. Taghi-ramezani, Z. Valefi, N. Ehsani, and M. Mirjani, "Comparison of Oxidation and Thermal Shock Properties of YSZ/NanoAl₂O₃ Composite Thermal Barrier Coatings Made By Plasma Spraying of Un-Pyrolyzed Precursor and Agglomerated Nanocrystalline Alumina Powder," *Advanced Processes in Materials Engineering*, vol. 15, no. 3, pp. 1-15, 2021.
- [۱۳] R. Saharkhiz, Z. Valefi, M. Mirjani, and S. Taghi-Ramezani, "Comparison of microstructure and high-temperature oxidation resistance of NiCrAlY coatings formed by atmospheric plasma spraying (APS) and solid shielding shrouded plasma spraying (SSPS)," *Advanced Processes in Materials Engineering*, vol. 15, no. 2, pp. 65-82, 2021.
- [14] A. S. M. Ang and C. C. Berndt, "A review of testing methods for thermal spray coatings," *International Materials Reviews*, vol. 59, no. 4, pp. 179-223, 2014. <https://doi.org/10.1179/1743280414Y.0000000029>
- [15] M. I. Boulos, P. L. Fauchais, and E. Pfender, "Plasma-Particle Interactions in Thermal Plasma Processing," in *Handbook of Thermal Plasmas*: Springer, 2023, pp. 1217-1309. https://doi.org/10.1007/978-3-319-12183-3_31-1
- [16] J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*. ASM international, 2004.
- [17] S. A. Deshpande, *Thermal spray coatings: Insights into microstructural evolution and high temperature behavior across length scales*. State University of New York at Stony Brook, 2004.
- [18] N. A. Toropov, I. A. Bondar, F. Y. Galadhov, K. S. Nikogosyan, and N. V. Vinogradova, "Phase equilibria in the yttrium oxide-alumina system," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 13, no. 7, pp. 1076-1081, 1964. <https://doi.org/10.1007/BF00863104>
- [19] P. L. Fauchais, J. V. Heberlein, and M. I. Boulos, *Thermal spray fundamentals: from powder to part*. Springer Science & Business Media, 2014.
- [20] G. Stachowiak and A. W. Batchelor, *Engineering tribology*. Butterworth-heinemann, 2013.
- [21] I. Hutchings, "Tribology: friction and wear of engineering materials: Edward Arnold,(Fax:+ 44 (0) 732 461321) 1992, 352pp, £19. 95 paperback, ISBN 0 340 56184," ed: Elsevier, 1992.



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](https://doi.org/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.

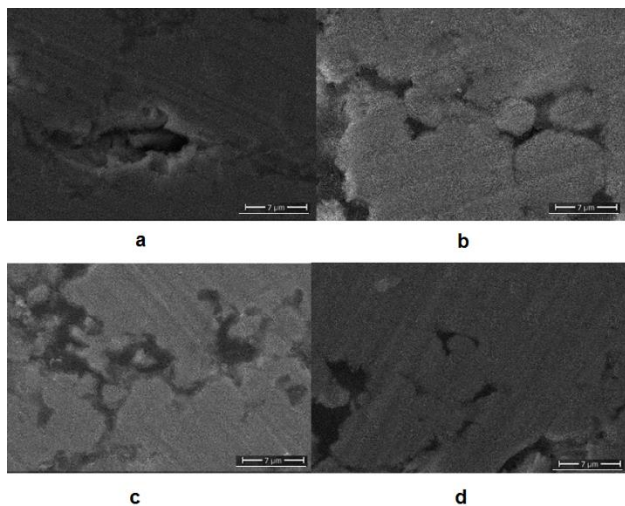


Fig. 1. Scanning electron microscope images of samples subjected to oxidation at 800°C for 100 hours (a. Sample 1, b. Sample 2, c. Sample 3, d. Sample 4).

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.

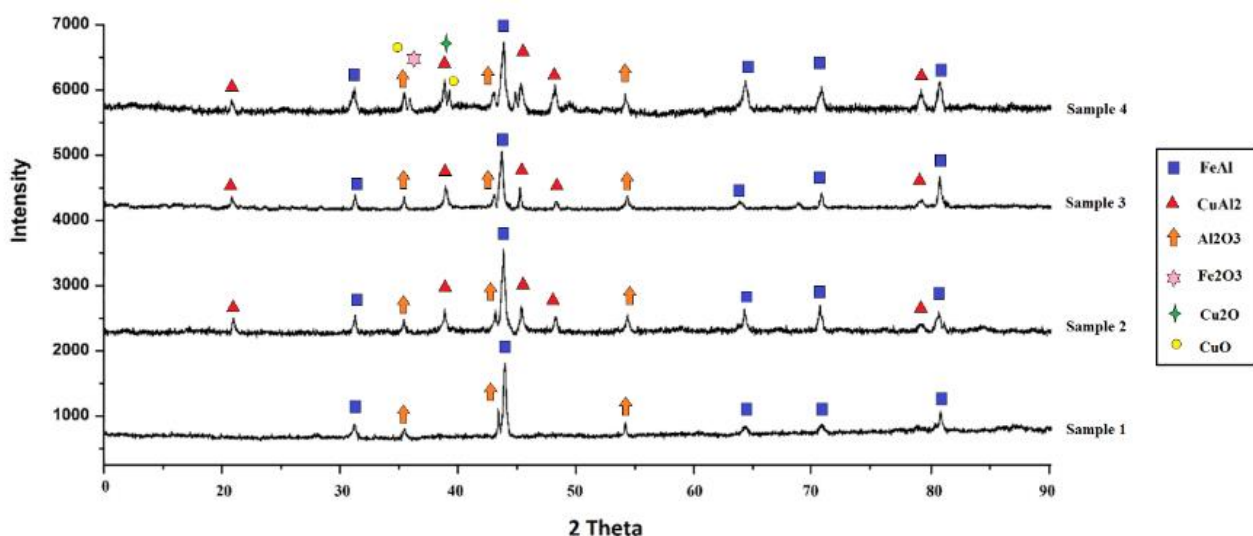


Figure 2: XRD results obtained from samples subjected to oxidation at 800°C for 100 hours.



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 ۲٪، 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 ۲٪، ۷٪ و ۱۲٪ مولی مس (نسبت به مقدار آلومینیوم موجود در مخلوط هر نمونه) اضافه شد. میزان ۲٪ مس برای رسیدن به حالتی انتخاب شد که در آن مس می‌تواند داخل آلومینیوم حل شود، 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.

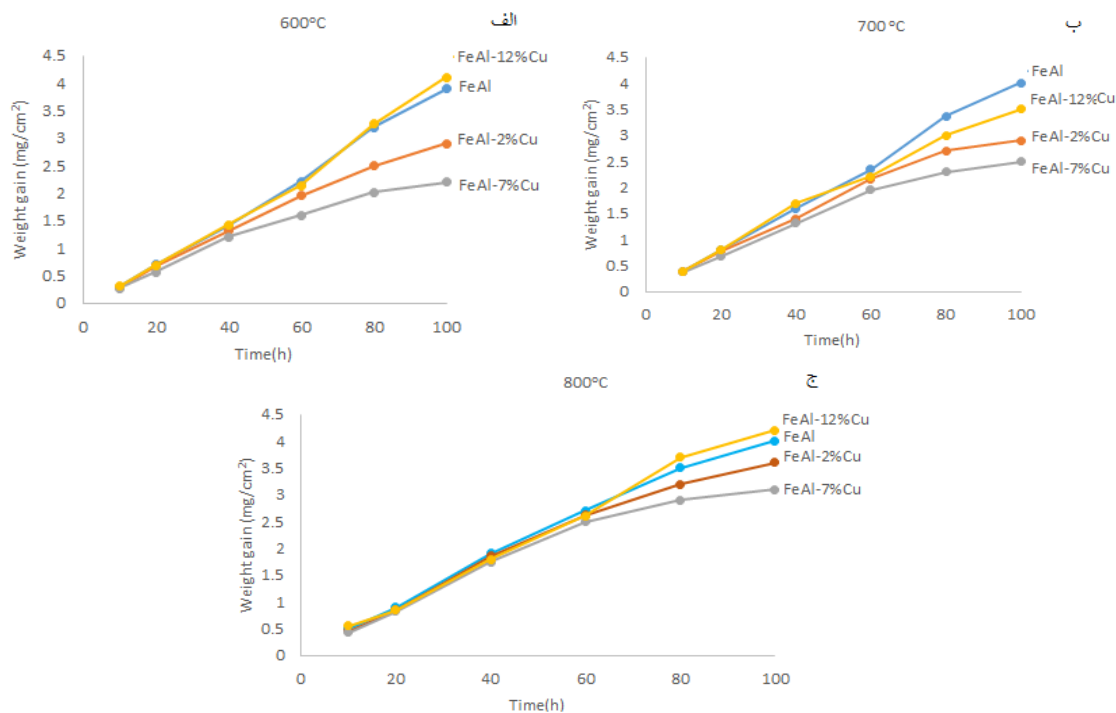
نمونه‌ها قبل از اکسیداسیون جرم شدند و مساحت هر نمونه اندازه‌گیری شد. پس از هر مرحله اکسیداسیون نیز نمونه از کوره خارج شد و مجدد جرم و مساحت آن تعیین شد. برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام آنالیز XRD از نمونه‌های به دست آمده، پودر تهیه شد و توسط دستگاه XRD مجهز به آشکارساز LYNXEYE-XE-T نتایج به دست آمد. 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

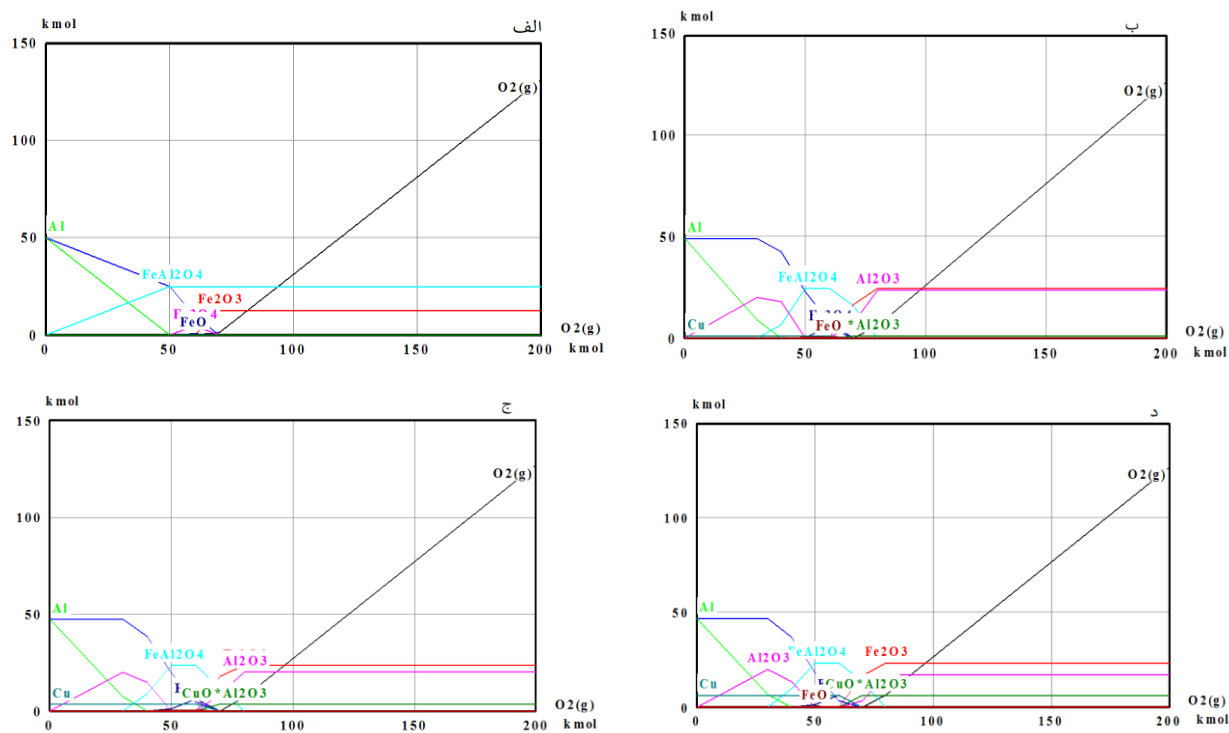
درصد مولی			شماره نمونه
Fe	Al	Cu	
۵۰	۵۰	۰	نمونه ۱ (نمونه فاقد مس)
۴۹	۴۹	۱	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۲٪ مس)
۴۷/۴۳	۴۷/۴۳	۳/۵۷	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۷٪ مس)
۴۶/۸۲	۴۶/۸۲	۶/۳۶	نمونه ۲ (نمونه حاوی ۱۲٪ مس)

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

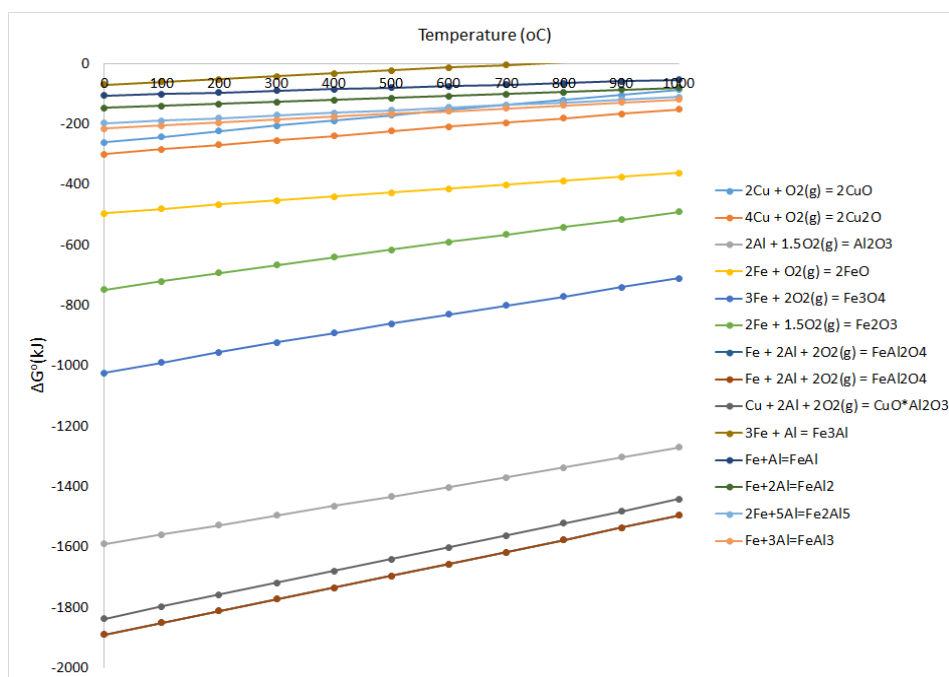
مکان‌ها مورد ارزیابی قرار داده شدند. در نمونه فاقد مس (شکل ۴- الف)، FeAl فاز زمینه و غالب است و در اثر اکسیداسیون در سطوح آزاد، آلومینا شکل گرفته است. در نمونه حاوی ۲٪ مس (شکل ۴- ب)، علاوه بر FeAl فاز CuAl_2 هم شکل گرفته است که با توجه به تحقیقاتی که پیشتر اشاره شد، به مقاومت به اکسیداسیون کمک می‌کند. 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.

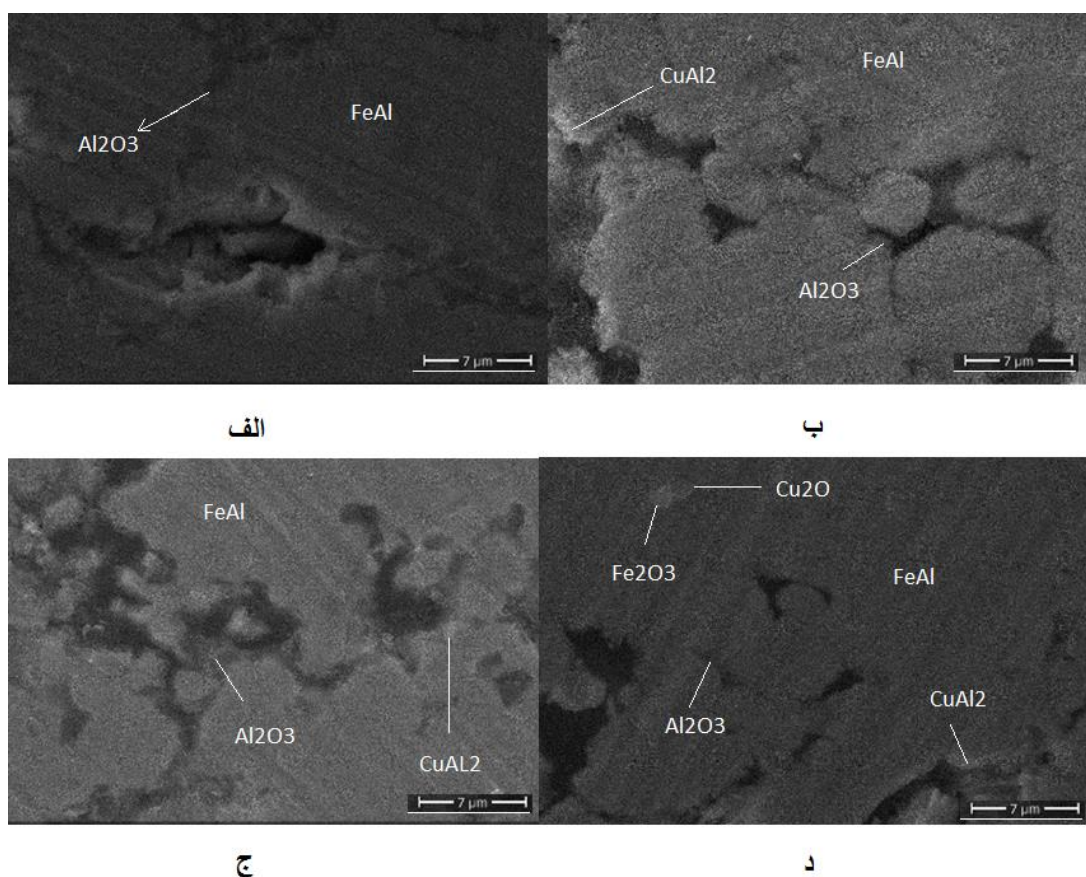
تحقیقات انجام شده توسط محققان قبلی نشان داده است که در سیستم آهن- مس پس از اکسیداسیون در دمای 700°C تشکیل فازهای Fe_2O_3 ، CuO و CuFe_2O_4 محتمل است البته در تحقیق حاضر در نمونه حاوی ۱۲٪ مس، فازهای اکسید مس و آهن مشاهده شد که در قسمت‌های آتی به آن پرداخته خواهد شد [24]. علاوه بر این، بیان شده است که 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، $\text{CuO*Al}_2\text{O}_3$ ترکیبی است که بیشترین احتمال تشکیل را به خود اختصاص داده است.

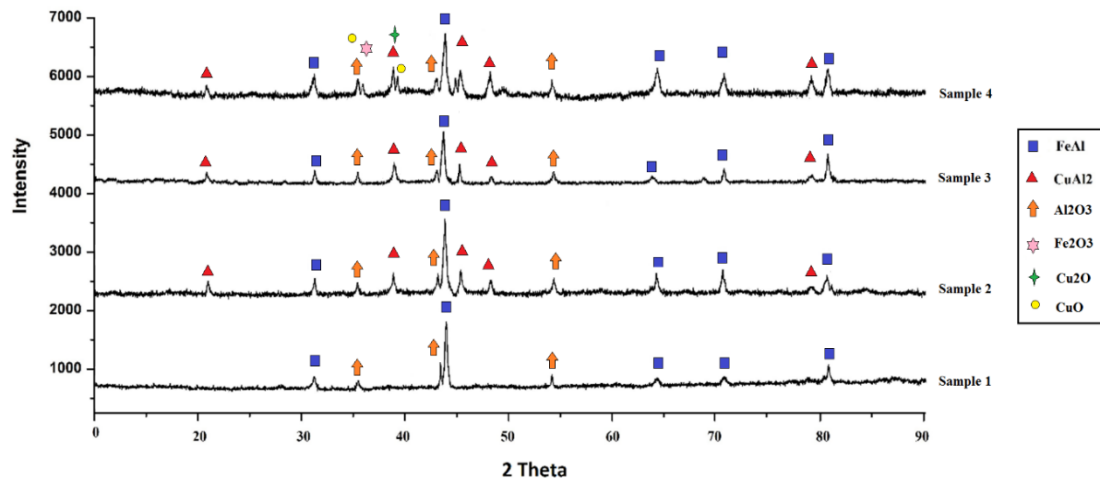
تحقیقات تکمیلی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی انجام شد (شکل ۴). لازم به ذکر است که بررسی اکسیداسیون در این تحقیق به وسیله ایجاد یک لایه محافظ به اکسیداسیون در سطح نبود. بلکه عنصر مس در کل نمونه اضافه شد و مقاومت به اکسیداسیون کل نمونه مد نظر قرار گرفت. لذا روش بررسی میزان پیشرفت اکسیداسیون، بررسی ضخامت 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.



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Investigation on Compressional Properties and Hardness of Tungsten Carbide-Reinforced Steels

Research Article

Hadi Nasiri¹, Hamid Sazegaran² , Ali Mohammad Naserian-Nik³

DOI: [10.22067/jmme.2025.90424.1163](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.90424.1163)

1. Introduction

Steels are versatile engineering alloys widely used in industrial applications due to their adaptable mechanical properties. The introduction of ceramic reinforcements like tungsten carbide (WC) via powder metallurgy (PM) offers a promising route to enhance steel performance while avoiding melting-related defects. Prior studies have explored WC reinforcement in high concentrations (>10 wt.%), however, the effects of low WC additions (<4 wt.%) on compressional behavior remain unclear. This research addresses this gap by investigating how trace WC additions (0–4 wt.%) influence density, porosity, microstructure, hardness, and compressive properties of PM-processed steels. The study aims to identify the optimal WC concentration that maximizes mechanical performance while mitigating agglomeration and porosity challenges.

2. Materials and Method

Iron powder (99.9% purity, 65 μm), graphite (0.5 wt.%), iron phosphide (2 wt.% for liquid-phase sintering), and WC particles (0–4 wt.%, 10 μm , 99% purity, Fig.1) were used as raw materials. Powders were mixed at 250 rpm for 30 min, compacted via a hydraulic pressing (30 tons), and sintered in an ammonia-based atmosphere (90% H_2 , 10% N_2) at 1120°C for 60 min.

Density and porosity of steel specimens were measured. The microstructure analyzed using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM; LEO 1450VP) after nital etching. In addition, Vickers hardness (20 kg load, 5 indents/specimen) and universal compressive test (Zwick Z250, 2 mm/min strain rate) were used to investigate the mechanical behavior of composite steels.

3. Results and Discussion

The density of sintered steel specimens ranged from 6927.9 to 7101.1 kg/m^3 , with porosity levels

between 17.21% and 19.41%. Increasing WC content to 2 wt.% reduced density and increased porosity due to hindered particle compaction during pressing (Fig. 2). At 4 wt.% WC, however, density increased despite higher porosity attributed to WC's intrinsic high density (15,800 kg/m^3) compared to the steel matrix (7850 kg/m^3).

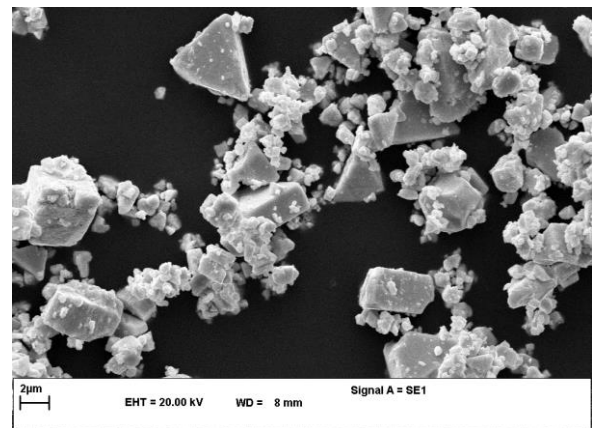


Fig 1- SEM micrograph of WC particles.

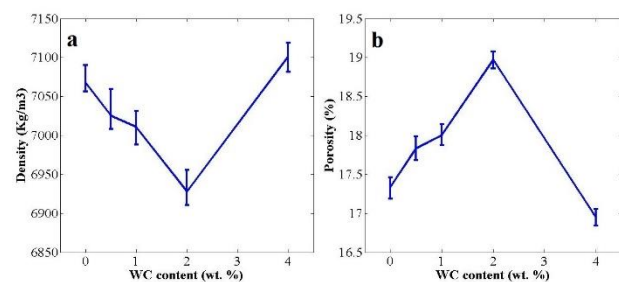


Fig 2- a) density and b) porosity of sintered specimens.

Microstructural studies confirmed polygonal ferrite and pearlite phases in all specimens. While WC

* Manuscript received: 2024 October 23, Revised 2024 December 10, Accepted 2025 September 6.

¹ Assistant Professor, Department of Materials Engineering, Faculty of Mechanics and Materials Engineering, Birjand University of Technology, Birjand, Iran

² Corresponding authors: Assistant Professor, Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering Science, Quchan University of Technology, Quchan, Iran: **Email:** h.sazegaran@qiet.ac.ir

³ Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, Faculty of Advanced Technologies, Quchan University of Technology, Quchan, Iran

particles were uniformly distributed at ≤ 2 wt.%, severe agglomeration occurred at 4 wt.%, observable in SEM micrographs (Fig. 3). These clusters exhibited interfacial pores at particle-matrix boundaries, indicating weak bonding and potential stress-concentration sites. Mechanically, Vickers hardness increased by up to 30% (peak: 442 HV at 2 wt.% WC), attributable to WC particles obstructing dislocation motion and plastic deformation. At 4 wt.% WC, hardness enhancement dropped to 17% above unreinforced steel (Fig. 4). Compressive stress-strain curves revealed concurrent increases in the elastic modulus, yield strength, and compressive strength up to 2 wt.% WC, followed by reductions at 4 wt.% (Fig. 5). This decline correlated with particle clustering, non-uniform distribution, and interfacial porosity, which promoted stress concentration and crack initiation. Fracture strain and energy absorption decreased progressively with WC content, reflecting reduced ductility and toughness. This contrasts with cast WC/steel composites where liquid-phase wetting improves interfacial cohesion and simultaneous strength-toughness enhancement.

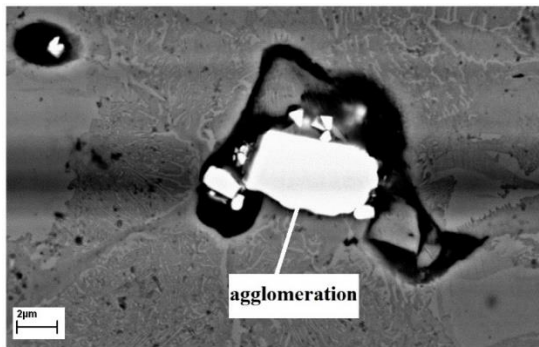


Fig 3- Agglomeration of WC particles.

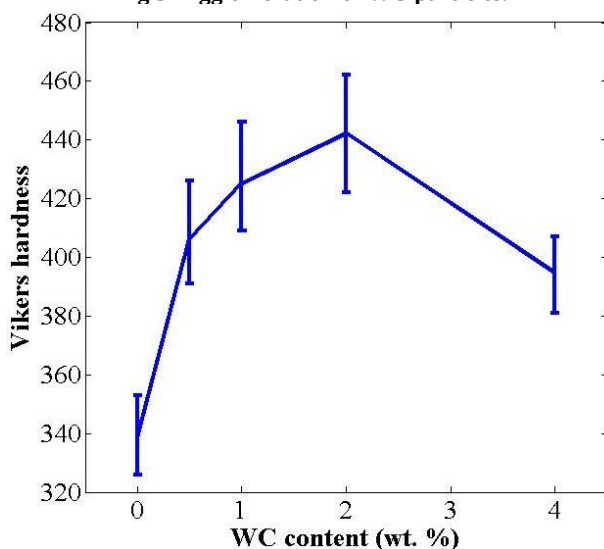


Fig 4- Vickers hardness of sintered specimens.

In conclusion, 2 wt.% WC delivered optimal mechanical performance: 30% hardness increases and 25% compressive strength gains without agglomeration defects. Higher concentrations (e.g., 4 wt.%) degraded properties due to microstructural heterogeneity, suggesting

that advanced processing (e.g., spark plasma sintering) is essential for effective high-load WC reinforcement in powder metallurgy steels.

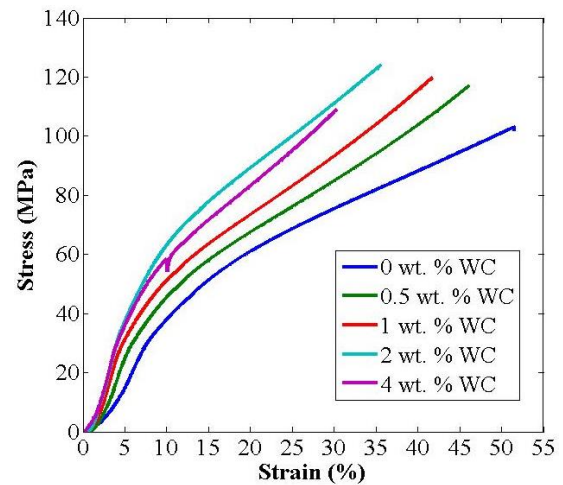


Fig 5- Stress-strain curves of composite specimens.

4- Conclusion

- 1- WC additions ≤ 2 wt.% enhance hardness (442 HV) and compressive strength via dislocation obstruction and load transfer.
- 2- At 4 wt.%, agglomeration and interfacial porosity degrade mechanical properties despite WC's high density.
- 3- Compaction and liquid-phase sintering mitigate but cannot eliminate porosity at high WC loads.



ارزیابی میزان سختی و رفتار فشاری فولادهای تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن*

مقاله پژوهشی

هادی نصیری^(۱) حمید سازگار^(۲) علی محمد ناصریان نیک^(۳)

DOI: 10.22067/jmme.2025.90424.1163

چکیده در این پژوهش، با استفاده از روش متالورژی پودر، ذرات کاربید تنگستن به عنوان تقویت کننده (۰، ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) به فولاد حاوی ۰/۵ درصد وزنی کربن اضافه شدند. شایان توجه است که ۲ درصد وزنی فسفید آهن به منظور ایجاد سازوکار تفجوشی حالت ذوبی به مخلوطهای پودری تهیه شده اضافه شد. میزان چگالی، درصد تخلخل، رفتار فشاری و میزان سختی نمونه‌های فولاد تقویت شده اندازه‌گیری گردید. در ادامه، ریزساختار فولادهای تفجوشی شده توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی مطالعه شد. نتایج حاکی از آن است که میزان چگالی نمونه‌های تفجوشی شده بین ۶۹۲۷/۹ تا ۷۱۰۱/۱ kg/m³ و درصد تخلخل بین ۱۷/۲۱ تا ۱۹/۴۱ درصد است. علاوه بر این، ریزساختار نمونه‌های فولادی حاوی فریت چندوجهی و پرلیت است. در نمونه فولادی حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن، کلوخه‌ای شدن ذرات تقویت کننده درون فاز زمینه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد. همچنین میزان سختی، ضریب کشسانی، استحکام تسلیم و استحکام فشاری فولادهای تقویت شده با افزایش مقدار کاربید تنگستن تا ۲ درصد وزنی افزایش و سپس، روند کاهشی نشان می‌دهند که به تغییرات درصد تخلخل، بروز پدیده کلوخه‌ای شدن و همچنین ممانعت ذرات تقویت کننده از متراکم شدن در طی فرایند فشردن در نمونه فولادی حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن ارتباط دارد.

واژه‌های کلیدی متالورژی پودر، ذرات کاربید تنگستن، رفتار فشاری، سختی، ریزساختار.

Investigation on Compressional Properties and Hardness of WC Reinforced Steels

Hadi Nasiri Hamid Sazegaran Ali Mohammad Naserian-Nik

Abstract In this work, using the powder metallurgy method, tungsten carbide particles (0, 0.5, 1, 2, and 4 wt.%) were added as reinforcement to the steel containing 0.5 wt.% of carbon. It is worth noting that 2 wt.% of iron phosphide was added to the prepared powder mixture in order to create a liquid phase sintering mechanism. Density, porosity content, compressive properties, and hardness of reinforced specimens were experimentally examined. In addition, the microstructure of sintered steels was studied using optical and scanning electron microscopes. The obtained results indicate the density is between 6927.9 to 7101.1 kg/m³ and the porosity is between 17.21 to 19.41%. The microstructure of the steel specimens contains ferrite and pearlite. In the specimen containing 4 wt.% of tungsten carbide, the agglomeration of reinforcing particles in the steel matrix was observed in the SEM micrographs. Also, it can be seen, the hardness, elasticity coefficient, yield strength and compressive strength of reinforced steels increased by adding the amount of tungsten carbide up to 2 wt.%. After that the mentioned properties showed a decreasing trend, which is due to changes in the percentage of porosity and occurrence of agglomeration phenomenon. Another reason for such effect is the prevention of reinforcement particles from condensing during the compression process for specimen with 4 wt.% of tungsten carbide.

Keywords Powder metallurgy, WC particles, Compressional properties, Hardness, Microstructure.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۸/۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۶/۱۵ می‌باشد.

(۱) استادیار گروه مهندسی مواد، دانشکده مکانیک و مواد، دانشگاه صنعتی بیرجند، بیرجند.

Email: h.sazegaran@qiet.ac.ir

(۲) نویسنده مسئول، استادیار گروه مهندسی صنایع، دانشکده علوم مهندسی، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

(۳) استادیار گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه صنعتی قوچان، قوچان.

مقدمه

فولادها دسته‌ای از آلیاژهای مهندسی هستند که به دلیل داشتن ویژگی‌های جالب توجه و منحصر به فرد قابلیت به کار گرفته شدن در صنایع مختلف را دارند [1]. میزان کربن، افزودن سایر عناصر آلیاژی، نحوه فولادسازی، فرایندهای متنوع تولید و نوع عملیات حرارتی نهایی از جمله مهم‌ترین عوامل مؤثر بر رفتار مکانیکی فولادهای صنعتی هستند [2,3]. در این میان، فرایند تولید می‌تواند تأثیر فراوانی بر روی ریزساختار و در نتیجه، ویژگی‌های مکانیکی و همچنین مشخصه‌های عملکردی فولادها در شرایط کاری گوناگون داشته باشد [4,5]. شایان توجه است که با تغییر عوامل تولید می‌توان به بهینه ویژگی‌های مکانیکی محصولات فولادی دست یافت. افزودن ذرات تقویت کننده و تولید مواد مرکب زمینه فولادی با تقویت کننده ذره‌ای یکی از شیوه‌های ارتقای ویژگی‌های مکانیکی فولادهاست [6,7]. هر چند که عناصر آلیاژی و ریزساختار زمینه در مواد مرکب زمینه فولادی حائز اهمیت هستند، اما ویژگی‌های مکانیکی شدیداً تحت تأثیر اندازه، شکل، توزیع و جنس ذرات تقویت کننده است [8].

فرایندهای تولید مواد مرکب زمینه فولادی تقویت شده با ذرات به دو دسته کلی متالورژی ذوبی و متالورژی پودر دسته‌بندی می‌شود که روش متالورژی پودر به علت سهولت در اختلاط، توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات و همچنین عدم بروز مشکلات ناشی از ایجاد مذاب (همانند تشکیل اکسیدها و انحلال گازها) بسیار پُر کاربرد است. در روش متالورژی پودر، ذرات تقویت کننده اغلب به مخلوط پودرهای آهن به همراه سایر عناصر آلیاژی و یا به پودرهای پیش‌آلیاژی افزوده می‌شوند و توزیع یکنواخت این ذرات در حین فرایند اختلاط می‌تواند ویژگی‌های مکانیکی همسانگرد را بعد از فرایند تفجوشی در قطعات تولیدی به ارمغان بیاورد [9]. ذرات مختلفی به عنوان تقویت کننده در تولید مواد مرکب زمینه فولادی به کار گرفته می‌شوند که مهم‌ترین مشخصه آن‌ها سختی بالا است. اغلب کاربید تیتانیوم [10,11]، کاربید سیلیسیم [12]، نیتريد سیلیسیم [13] و کاربید تنگستن [14,15] به عنوان ذرات تقویت کننده در مواد مرکب زمینه فولادی به کار گرفته می‌شوند و دارای سختی نسبتاً بالایی هستند.

در مطالعه دنگ و همکارش [16]، فولاد زنگ‌نزن تقویت شده با کاربید تنگستن با استفاده از نورد و تفجوشی تولید شده است و نتایج نشان می‌دهد که عوامل تولید و مقدار کاربید تنگستن بر روی ویژگی‌های مکانیکی مؤثر است. بهترین رفتار

کششی در نمونه تفجوشی شده در دمای 1200°C با ۳۵ درصد نورد که حاوی ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن می‌باشد، گزارش شده است. در روش رسوب‌دهی مستقیم با انرژی، تا حدود ۵۰ درصد وزنی کاربید تنگستن در ریزساختار پوشش ایجاد شده بر روی فولاد ابزار گرم‌کار کروم‌دار H13 مشاهده شده است که بهینه عملکرد این پوشش در ۴۰ درصد وزنی کاربید تنگستن می‌باشد [17]. نتایج لیو و همکارانش [18] حاکی از آن است که افزودن کاربید تنگستن به شدت سبب بهبود میزان سختی و مقاومت به سایش فولاد AISI 1045 شده است. علاوه بر این، در مقادیر بالای کاربید تنگستن (بیشتر از ۲۰ درصد وزنی)، تشکیل فاز $(\text{Fe,W})_6\text{C}$ در مواد مرکب زمینه فولادی تولید شده به روش ساخت افزایشی گزارش شده است و با افزایش درصد وزنی کاربید تنگستن، شکست ترد رخ می‌دهد [18].

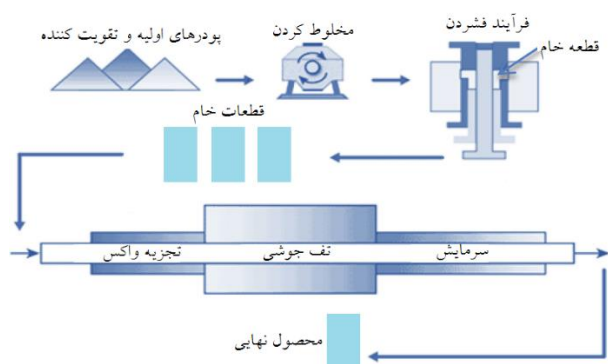
بهبود استحکام و چقرمگی به صورت توأمان در فولادهای تقویت شده با کاربید تنگستن که به روش فلزخورانی و نفوذ فاز جامد به صورت درجا تولید شده‌اند، توسط بای و همکارانش [19] نشان داده شده است. قابل ذکر است که افزودن عناصر خاکی کمیاب تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی ریزساختار فولاد تقویت شده با کاربید تنگستن تولید شده به روش متالورژی پودر و تفجوشی شده در خلأ ندارد. این در حالی است که بهبود ویژگی‌های مکانیکی با افزودن عناصر خاکی کمیاب مشاهده شده است [20]. هر چند مطالعات فراوانی بر روی مواد مرکب زمینه فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن که به روش‌های متنوعی تولید شده‌اند، صورت گرفته است [21-24]، اما تأثیر مقادیر نسبتاً پایین کاربید تنگستن (کمتر از ۴ درصد وزنی) بر روی رفتار مکانیکی فولاد تولید شده به روش متالورژی پودر مطالعه نشده است. هدف اصلی این پژوهش، تولید و ارزیابی میزان تخلخل، ریزساختار، رفتار فشاری و میزان سختی فولاد تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن (۰، ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) است.

مواد و روش انجام آزمون‌ها

مواد و فرایند تولید

به منظور تولید نمونه‌های فولاد تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن از پودرهای آهن (تهیه شده از شرکت متالورژی پودر مشهد، با میزان خلوص ۹۹/۹ درصد و میانگین ذرات ۶۵ میکرون)، کربن (۰/۵ درصد وزنی)، فسفید آهن (۲ درصد وزنی) به منظور ایجاد یک فاز یوتکتیک مذاب در دمای فرایند

استفاده برای فشرده‌سازی از جنس فولاد ابزار گرم‌کار H13 هستند که فرایند فشردن را از دو طرف انجام می‌دهند. شایان توجه است که فشردن از دو طرف از بروز پدیده پافیلی در نمونه‌های اولیه ممانعت می‌کند. در ادامه، نمونه‌های خام تولید شده با ارتفاع ۲۰ میلی‌متر به منظور انجام فرایند تف‌جوشی درون یک کوره تونلی سه مرحله‌ای قرار داده شدند. در مرحله اول، خروج واکس (همان استئارات روی) در دمای حدود ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان ۳۵ دقیقه صورت گرفت. در مرحله دوم، تف‌جوشی در دمای ۱۱۲۰ °C و در مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد. در آخرین مرحله، فرایند سرد شدن تا دمای محیط در مدت ۲۵۰ دقیقه به تدریج صورت گرفت. قابل توجه است که محیط کوره، آمونیاک شکسته است و مقداری هیدروژن به آن اضافه می‌شود تا اتمسفر کوره به ترکیب شیمیایی ۹۰ درصد حجمی هیدروژن و ۱۰ درصد حجمی نیتروژن برسد. مراحل تولید نمونه‌ها به روش متالورژی پودر در شکل (۲) به صورت شماتیک نشان داده شده است.

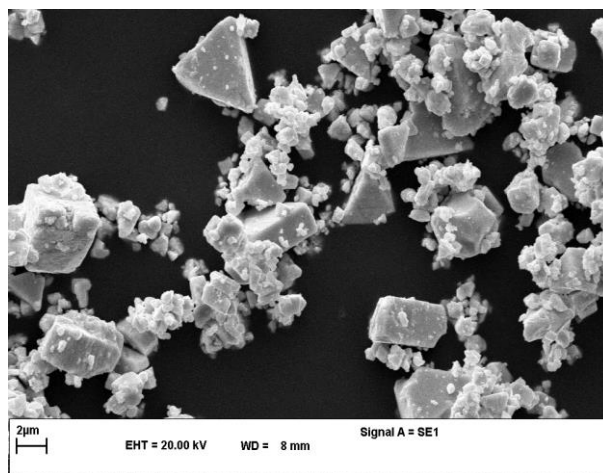


شکل ۲ نمایش شماتیک شیوه تولید مواد مرکب زمینه فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن

تعیین چگالی و درصد تخلخل

عملیات پلیسه‌گیری بعد از فرایند تف‌جوشی بر روی نمونه‌های فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن درون یک محفظه استوانه‌ای دوار با سرعت چرخش ۱۵۰ rpm به مدت ۱۰ دقیقه که حاوی گوه‌های پلیسه‌گیر است، صورت گرفت. شایان توجه است که انجام این عملیات تأثیری بر روی ابعاد نمونه‌های تولیدی ندارد. در نهایت، نمونه‌هایی با قطر ۱۲ میلی‌متر و ارتفاع ۱۸ میلی‌متر توسط برش با دستگاه وایرکات (DK7735) تهیه گردید. مقدار چگالی و درصد تخلخل نمونه‌های تولیدی به روش

تف‌جوشی و تهیه شده از شرکت متالورژی پودر مشهد، با میزان خلوص ۹۸ درصد و میانگین ذرات ۲۵ میکرون) و کاربید تنگستن (۰، ۵/۰، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی به عنوان تقویت‌کننده سرامیکی و تهیه شده از شرکت متالورژی پودر مشهد، با میزان خلوص ۹۹ درصد و میانگین ذرات ۱۰ میکرون) استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات کاربید تنگستن به عنوان تقویت‌کننده سخت و مستحکم در شکل (۲) نشان داده شده است. علاوه بر این، ۱ درصد وزنی استئارات روی به عنوان روان‌کار حالت جامد به همه مخلوط‌های پودری اضافه شد تا سبب تراکم‌پذیری بیشتر مخلوط‌های پودری در طی مرحله فشردن شود [25]. باید در نظر داشت که پودرهای مورد استفاده از شرکت متالورژی پودر خراسان تهیه شدند. پودرهای تهیه شده بعد از توزین توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم، با یک مخلوط‌کن مخصوص متالورژی پودر با سرعت چرخش rpm ۲۵۰ و به مدت ۳۰ دقیقه مخلوط شدند و توزیع کاملاً یکنواخت ذرات پودری حاصل شد. بر اساس مقدار کاربید تنگستن اضافه شده به مخلوط‌های پودری، پنج نوع مخلوط پودری تهیه شد که تفاوت آن‌ها فقط در مقدار کاربید تنگستن افزوده شده است.



شکل ۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ذرات کاربید تنگستن مورد استفاده به عنوان تقویت‌کننده

پس از انجام فرایند اختلاط و تهیه مخلوط‌های پودری، فرایند فشرده‌سازی توسط یک دستگاه پرس هیدرولیک دو طرفه (۳۰ تُن) و درون یک قالب از جنس فولاد زنگ‌نزن 316L صورت گرفت. قالب مورد استفاده دارای یک حفره استوانه‌ای شکل با طول ۲۰۰ میلی‌متر و قطر ۱۲ میلی‌متر است و سمبه‌های مورد

شدند. نیروی اعمالی در این آزمون برابر ۲۰ کیلوگرم انتخاب شد و نتایج بر اساس میانگین ۵ اندازه‌گیری ارائه گردید. آزمون فشار یونیورسال توسط دستگاه Zwick مدل Z250 بر روی نمونه‌های برش داده شده با قطر ۱۲ mm و ارتفاع ۱۸ mm صورت گرفت و نتایج بر اساس میانگین ۳ آزمون ارائه شد. سرعت حرکت فک‌ها در آزمون فشار برابر ۲ mm/min انتخاب گردید. به منظور کاهش اصطکاک و همچنین کاهش تشکیل نواحی مرده، روان‌کاری بین فک و نمونه‌ها توسط روغن مخصوص صورت گرفت. قابل ذکر است که سطوح نمونه‌ها که توسط وایرکات برش داده شده‌اند، کاملاً مسطح است. این در حالی است که سطوح همه نمونه‌های مرکب قبل از انجام آزمون سختی‌سنجی پولیش شد تا میزان خطای اندازه‌گیری کاهش یابد.

نتایج و بحث چگالی و تخلخل

همان طور که می‌دانیم، میزان چگالی (و یا به صورت معکوس درصد تخلخل) تأثیر قابل توجهی بر روی رفتار مکانیکی قطعات فولادی تولید شده به روش متالورژی پودر دارد [27,28]. این قبلاً مشاهده شده است که علاوه بر ترکیب شیمیایی آلیاژ، درصد تخلخل نیز بر روی دگرگونی‌های فازی و همچنین بر روی رفتار مکانیکی فولادهای تولید شده به روش متالورژی پودر مؤثر است [29]. در شکل (۳) میزان چگالی و درصد تخلخل مواد مرکب زمینه فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، میزان چگالی بین ۶۹۲۷/۹ تا ۷۱۰۱/۱ kg/m³ و درصد تخلخل بین ۱۷/۲۱ تا ۱۹/۴۱ درصد اندازه‌گیری شده است. مطابق با شکل، میزان چگالی نمونه‌های تف‌جوشی شده تا ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن کاهش پیدا می‌کند و به تبعیت از آن، درصد تخلخل آن‌ها افزایش نشان می‌دهد. احتمالاً کاهش میزان چگالی و افزایش درصد تخلخل به اثر ذرات کاربید تنگستن بر روی ممانعت از متراکم شدن ذرات آهن در مرحله فشردن ارتباط پیدا می‌کند [30].

اندازه‌گیری ابعادی و توزین (توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم) تعیین شد. از رابطه (۱) برای تعیین مقدار چگالی و از رابطه (۲) برای تعیین درصد تخلخل استفاده شد [26]. باید در نظر داشت که برای تعیین درصد تخلخل نمونه‌های تف‌جوشی شده، چگالی جامد (همان چگالی فولاد کاملاً متراکم) برابر ۷/۸۵ g/cm³ در نظر گرفته شده است.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

$$P = \left[1 - \left(\frac{\rho_{PM}}{\rho_S} \right) \right] \times 100 \quad (2)$$

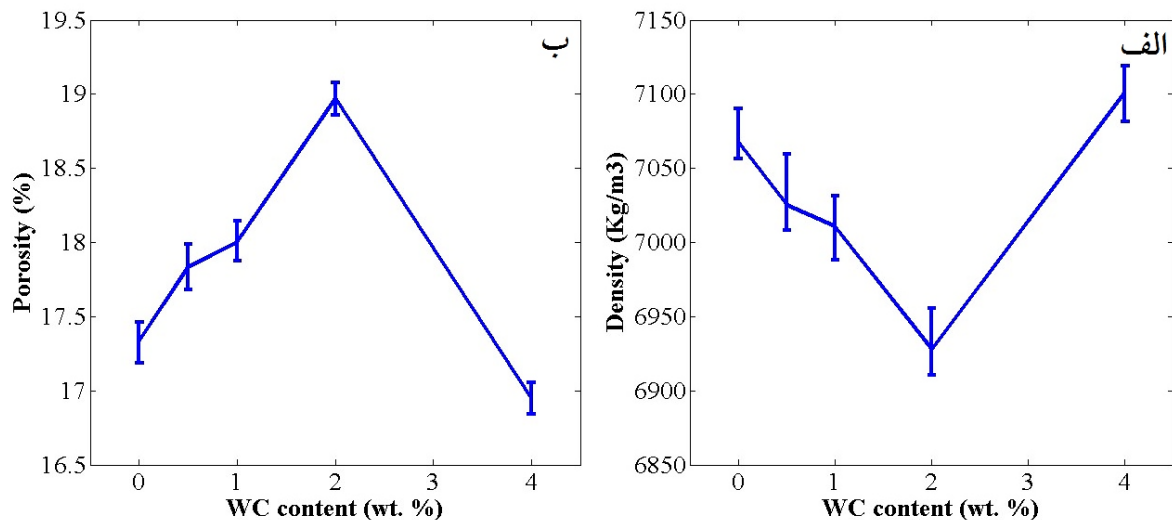
که در روابط فوق، ρ میزان چگالی، m جرم، V حجم، P درصد تخلخل، ρ_{PM} چگالی قطعه فولادی تولید شده به روش متالورژی پودر و ρ_S چگالی جامد یا چگالی فولاد کاملاً متراکم است.

مطالعات میکروسکوپی

برای مطالعه ریزساختار نمونه‌های فولاد تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن و همچنین ارزیابی و مشاهده فازهای موجود در ریزساختار از میکروسکوپ نوری (LM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل LEO 1450VP) استفاده شد. ابتدا، قطعات تف‌جوشی شده توسط دستگاه وایرکات (DK7735) در جهت عمود به محور استوانه برش داده شدند و سپس، فرایندهای مانیت گرم، سمباده‌زنی و پولیش‌کاری به ترتیب بر روی آن‌ها انجام شد. در ادامه، فرایند حکاکی (اچ) در محلول نایتال صورت گرفت. قابل ذکر است که ابتدا نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نوری و سپس، توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفتند. باید خاطرنشان کرد که نرم‌افزار پردازش تصویر MIP برای تجزیه و تحلیل تصاویر میکروسکوپی مورد استفاده واقع شد.

رفتار مکانیکی

برای تعیین رفتار مکانیکی مواد مرکب زمینه فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن آزمون‌های سختی و فشار به کار گرفته شد. سختی توسط دستگاه ویکرز به کمک فرورونده الماسی هرمی شکل انجام شد. قابل ذکر است که قبل از انجام آزمون سختی‌سنجی ویکرز، سطوح نمونه‌هایی که توسط وایرکات مسطح بریده شده‌اند، کاملاً تمیز و عاری از هر گونه آلودگی



شکل ۳ (الف) میزان چگالی و (ب) درصد تخلخل نمونه‌های تفجوشی شده

دلیل داشتن سطوح صاف و یا باقی ماندن قسمت‌هایی از کاربید تنگستن احتمالاً به وجود ذرات کاربید تنگستن در مواد مرکب زمینه فولادی تفجوشی شده ارتباط دارند. باید در نظر داشت که اغلب از ذرات کاربیدی به خاطر اینکه سختی بالایی دارند، در طی فرایند سمباده‌زنی و پولیش‌کاری از محل خود جدا و خارج می‌شوند. شایان توجه است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به دلیل بالا بودن عمق میدان، احتمال مشاهده شدن قسمتی از ذرات کنده شده در قسمت انتهایی حفرات خیلی بیشتر است.

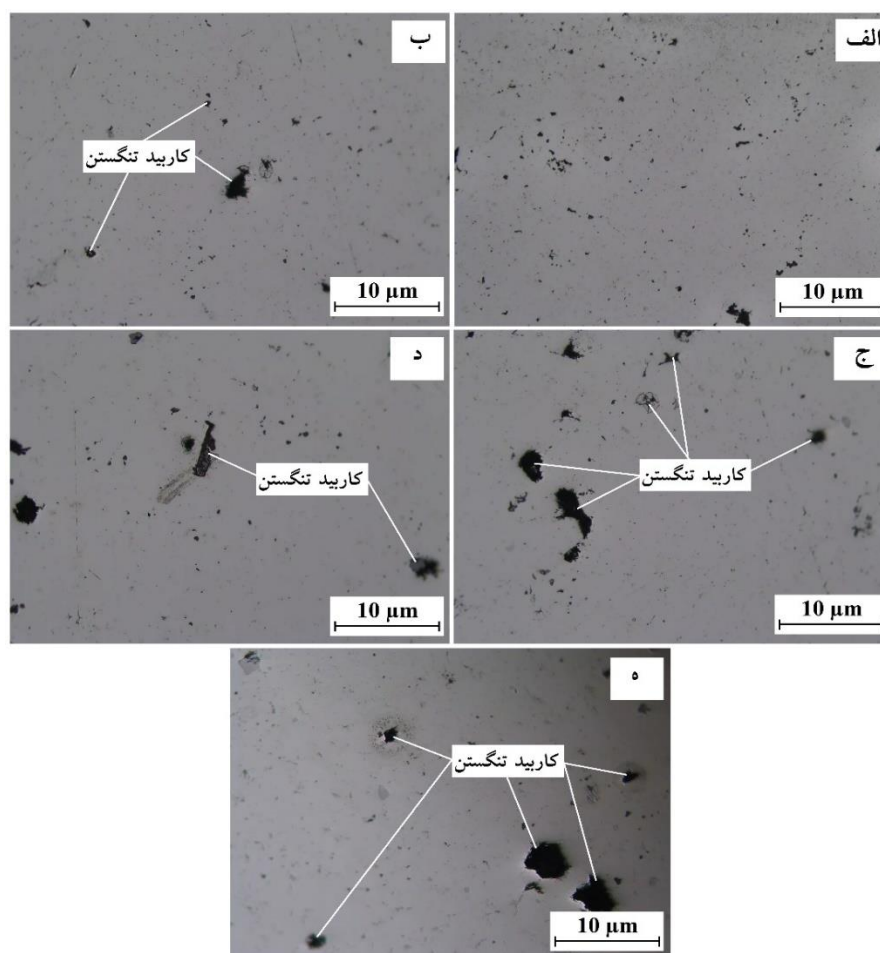
کسر سطحی نواحی سیاه رنگ در ۱۰ تصویر میکروسکوپ نوری از فولادهای حاوی مقادیر گوناگون کاربید تنگستن توسط نرم‌افزار MIP اندازه‌گیری شده است. در صورتی که مقادیر کسر سطحی به دست آمده برای نمونه‌های مختلف از کسر سطحی نواحی سیاه رنگ موجود در تصاویر نمونه بدون کاربید تنگستن کم شود، می‌توان کسر سطحی مربوط به ذرات کاربید تنگستن را به دست آورد. کسر سطحی نواحی سیاه رنگ (که توسط نرم‌افزار پردازش تصویر اندازه‌گیری شده‌اند) و کسر سطحی ذرات کاربید تنگستن (که بر اساس نتایج محاسبه شده‌اند) در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، کسر سطحی نواحی سیاه رنگ و کسر سطحی کاربید تنگستن با افزایش درصد وزنی کاربید تنگستن افزایش می‌یابد. البته باید خاطر نشان کرد که شیب نمودارها در مقادیر بالاتر از ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن کاهش می‌یابد که این نیز می‌تواند به دو عاملی که در

این در حالی است که میزان چگالی در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن افزایش چشمگیر نشان می‌دهد و به تبع آن کاهش در درصد تخلخل محاسبه شده در این نمونه رخ می‌دهد. احتمالاً این افزایش در میزان چگالی و کاهش در درصد تخلخل به بالا بودن چگالی کاربید تنگستن (15800 kg/m^3) در مقایسه با چگالی فولاد (7850 kg/m^3) مرتبط می‌گردد. بنابراین می‌توان بیان کرد که دو عامل مؤثر بر روی میزان چگالی و درصد تخلخل فولادهای تولید شده به روش متالورژی پودر که توسط ذرات کاربید تنگستن تقویت شده‌اند، شامل میزان اثرگذاری ذرات تقویت کننده بر روی متراکم شدن در مرحله فشردن و میزان چگالی ذرات تقویت کننده است. بر این اساس، عامل اول تا ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن نسبت به عامل دوم تأثیر بیشتری دارد و در نمونه فولادی حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن، عامل دوم اثر بیشتری از خود نشان می‌دهد.

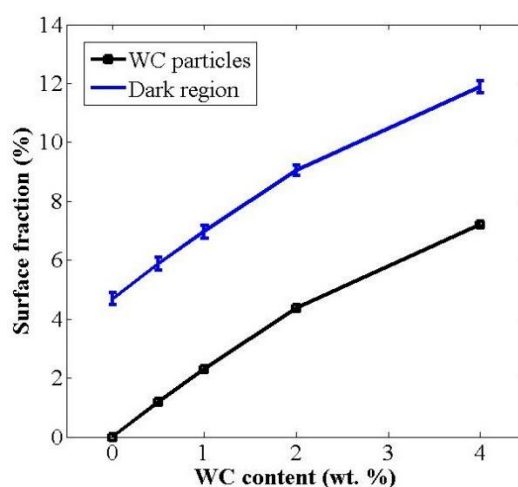
ریزساختار

در شکل (۴) تصاویر میکروسکوپ نوری قبل از انجام فرایند حکاکی بر روی نمونه‌های فولادی حاوی مقادیر مختلف کاربید تنگستن نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، در فولاد بدون کاربید تنگستن نیز نواحی سیاه رنگ مشاهده می‌شود که به تشکیل حفرات در میان ذرات آهن تفجوشی شده به یکدیگر ارتباط پیدا می‌کند [31,32]. در سایر تصاویر علاوه بر این نواحی، نواحی سیاه رنگ دیگری نیز مشاهده می‌شوند که به

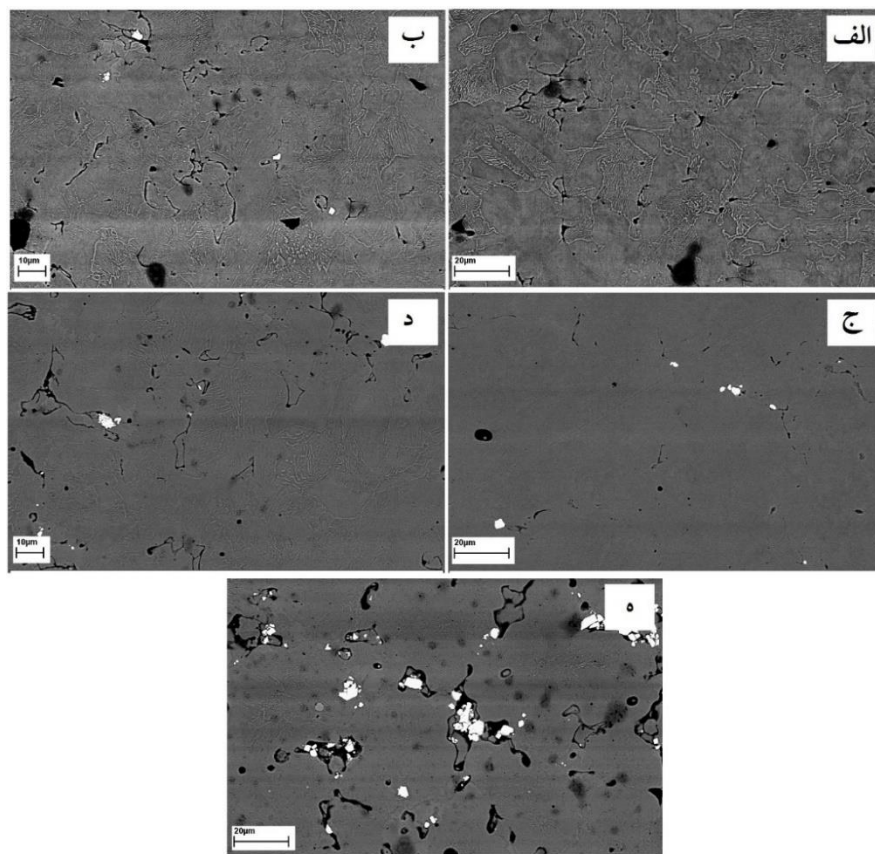
بخش قبل بررسی شد، یعنی اثر کاربید تنگستن بر ممانعت از متراکم شدن در مرحله فشردن و اختلاف زیاد چگالی کاربید تنگستن با آهن، مربوط باشد.



شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ نوری قبل از حکاکی از سطوح فولادهای حاوی (الف) ۰ درصد وزنی کاربید تنگستن، (ب) ۰/۵ درصد وزنی کاربید تنگستن، (ج) ۱ درصد وزنی کاربید تنگستن، (د) ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن و (ه) ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن



شکل ۵ کسر سطحی نواحی سیاه رنگ و کسر سطحی کاربید تنگستن موجود در تصاویر میکروسکوپ نوری بر حسب درصد وزنی کاربید تنگستن افزوده شده که توسط نرم افزار MIP پردازش شده است



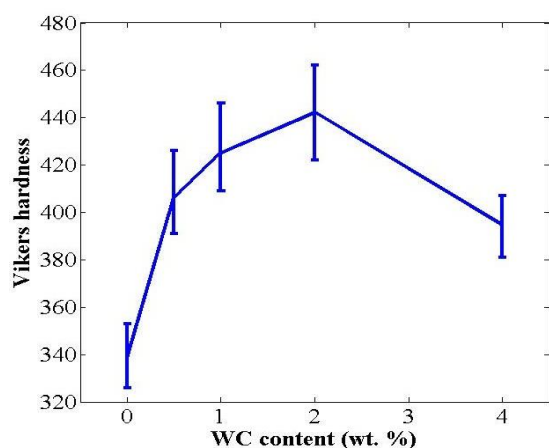
شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی بعد از انجام فرایند حکاکی از سطوح فولادهای حاوی با (الف) ۰ درصد وزنی کاربید تنگستن، (ب) ۰/۵ درصد وزنی کاربید تنگستن، (ج) ۱ درصد وزنی کاربید تنگستن، (د) ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن و (ه) ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن

فاز فریت با ریخت چند وجهی (پلی گونال) مشاهده می شود. در اثر درگرونی یوتکتوئید در اندکی پایین تر از دمای یوتکتوئید، فاز آستنیت به لایه های متناوب فریت و سمانتیت (یا همان پرلیت) تبدیل می گردد [35] که فریت چندوجهی و لایه های متناوب پرلیت در همه تصاویر میکروسکوپی به وضوح دیده می شود.

علاوه بر این، در نمونه های فولادی حاوی کاربید تنگستن (تا حداکثر ۲ درصد وزنی)، پراکندگی ذرات با توزیع نسبتاً یکنواخت در زمینه مشاهده می شود که اثبات می کند که فرایند اختلاط ذرات پودر با یکدیگر به صورت مناسب صورت گرفته است. توزیع نسبتاً یکنواخت ذرات تقویت کننده سرامیکی می تواند سبب ارتقای ویژگی های مکانیکی ماده مرکب زمینه فولادی نهایی گردد [36]. این در حالی است که با افزایش درصد وزنی فاز تقویت کننده، امکان کلوخه ای شدن (آگلومره شدن) ذرات در زمینه وجود دارد. در نمونه های فولادی حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن، پدیده کلوخه ای شدن ذرات تقویت کننده درون زمینه فولادی رخ می دهد که نمونه ای از آنچه در تصاویر

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطوح نمونه های فولادی حاوی مقادیر مختلف کاربید تنگستن بعد از فرایند حکاکی توسط محلول نایتال در شکل (۶) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، ریزساختار همه نمونه ها شامل فریت و پرلیت است. خاطر نشان می گردد که مقدار گرافیت اضافه شده به مخلوط پودری مورد استفاده برای همه نمونه های فولادی تفجوشی شده برابر ۰/۵ درصد وزنی است که منبع تشکیل کاربید آهن خواهد بود. علاوه بر این، شرایط مناسب برای انجام پدیده نفوذ اتم های کربن در دمای تفجوشی (یعنی دمای °C ۱۱۲۰) فراهم است [33,34]. بنابراین، با نفوذ اتم های کربن به حفرات اکتاهدرال و تراهدرال بین نشینی در ساختار اتم های آهن در شرایط مناسب دما و زمان تفجوشی، فاز فریت که محلول جامد کربن در آهن آلفا با ساختار مکعبی مرکز پُر (BCC) است و همچنین فاز آستنیت که محلول جامد کربن در آهن گاما با ساختار مکعبی با سطوح مرکز پُر (FCC) است، تشکیل می گردد. شایان توجه است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی،

اندازه‌گیری شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد، مقادیر سختی با افزودن ذرات تقویت کننده کاربید تنگستن به زمینه فولاد افزایش قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد. البته، بهبود میزان سختی با افزودن ذرات تقویت کننده سخت (همانند کاربید سیلیسیم) به زمینه نرم فلزی (همانند آلومینیوم) قبلاً نیز گزارش شده است [39]. با افزودن ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن به ترتیب حدوداً ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۱۷ درصد بهبود در مقدار سختی نمونه‌های فولاد تقویت شده رخ می‌دهد. علاوه بر این مشاهده می‌شود که تا ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن، میزان سختی و یکرز افزایش می‌یابد و پس از آن، شیب افزایش سختی در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن اُفت می‌کند. البته، این در حالی است که نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن در حدود ۵۶ و یکرز در مقایسه با نمونه تقویت نشده سخت‌تر است. بهبود میزان سختی در نمونه‌های تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن احتمالاً به اثر ممانعت‌کنندگی ذرات بر روی حرکت ناب‌جایی‌ها و جلوگیری از ایجاد تغییر شکل پلاستیک ارتباط می‌یابد [40]. این در حالی است که احتمالاً پدیده کلوخه‌ای شدن ذرات تقویت کننده در فولاد حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن سبب کاهش میزان سختی در این ماده مرکب می‌گردد. باید در نظر داشت که کلوخه‌ای شدن از توزیع یکنواخت ذرات تقویت کننده درون زمینه فولادی ممانعت می‌کند و علاوه بر این، تشکیل حفرات در نواحی کلوخه‌ای شدن منجر به کاهش میزان سختی خواهد شد.



شکل ۸ میزان سختی و یکرز نمونه‌های فولادی تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن بر حسب درصد وزنی کاربید تنگستن افزودنی

منحنی‌های تنش - کرنش فشاری نمونه‌های فولاد تقویت شده با مقادیر مختلف کاربید تنگستن در شکل (۹) نمایش داده

میکروسکوپ الکترونی روبشی نمایان شده بود، در شکل (۷) به تصویر کشیده شده است. جالب توجه است که در اطراف نواحی کلوخه‌ای شده، اتصال ذرات کلوخه‌ای به زمینه فولادی بسیار ضعیف است و اغلب حفرات فراوانی در اطراف ناحیه کلوخه‌ای مشاهده می‌گردد. تشکیل چنین حفراتی در اطراف نواحی کلوخه‌ای می‌تواند تأثیر منفی چشمگیری بر روی رفتار مکانیکی و همچنین عملکرد فولاد تقویت شده داشته باشد. از طرف دیگر، این احتمال می‌رود که وجود این حفرات و بروز پدیده کلوخه‌ای شدن می‌تواند کاهش ویژگی‌های مکانیکی در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن را نتیجه دهد.

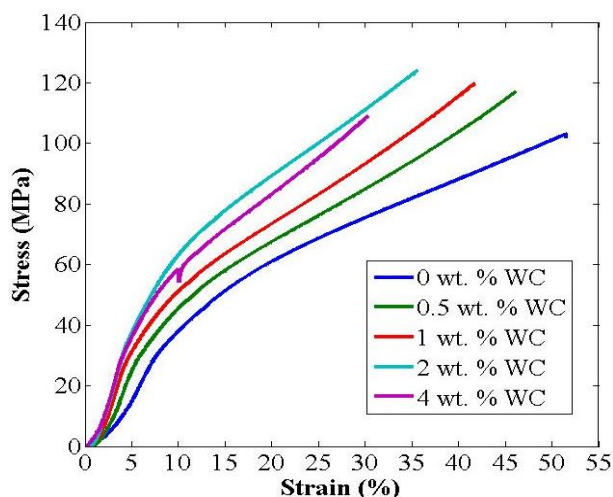


شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه فولادی حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن که نمایش دهنده کلوخه‌ای شدن ذرات تقویت کننده در زمینه فولادی است

رفتار مکانیکی

سازوکارهای استحکام‌بخشی در فلزات و آلیاژها شامل کاهش اندازه دانه، کارسختی، افزایش سختی با عناصر آلیاژی، رسوب‌سختی، بهبود سختی با ذرات تقویت کننده یا تولید مواد مرکب، استفاده از عملیات حرارتی و دگرگونی‌های فازی است. در مواد مرکب، با وجود اینکه افزودن تقویت کننده‌های سخت به شکل ذره می‌تواند بر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نیز مؤثر باشد [37,38]، اما اغلب بهبود رفتار مکانیکی محصول نهایی هدف غایی است. در پژوهش حاضر، میزان سختی و رفتار فشاری نمونه‌های فولادی تقویت شده با مقادیر مختلف ذرات کاربید تنگستن ارزیابی شده است. در شکل (۸) اثر افزودن ذرات کاربید تنگستن بر روی میزان سختی و یکرز نمونه‌های فولادی تولید شده به روش متالورژی پودر به تصویر کشیده شده است. میزان سختی و یکرز نمونه‌های تولید شده بین ۳۳۸/۶۶ و ۴۴۲/۳۳

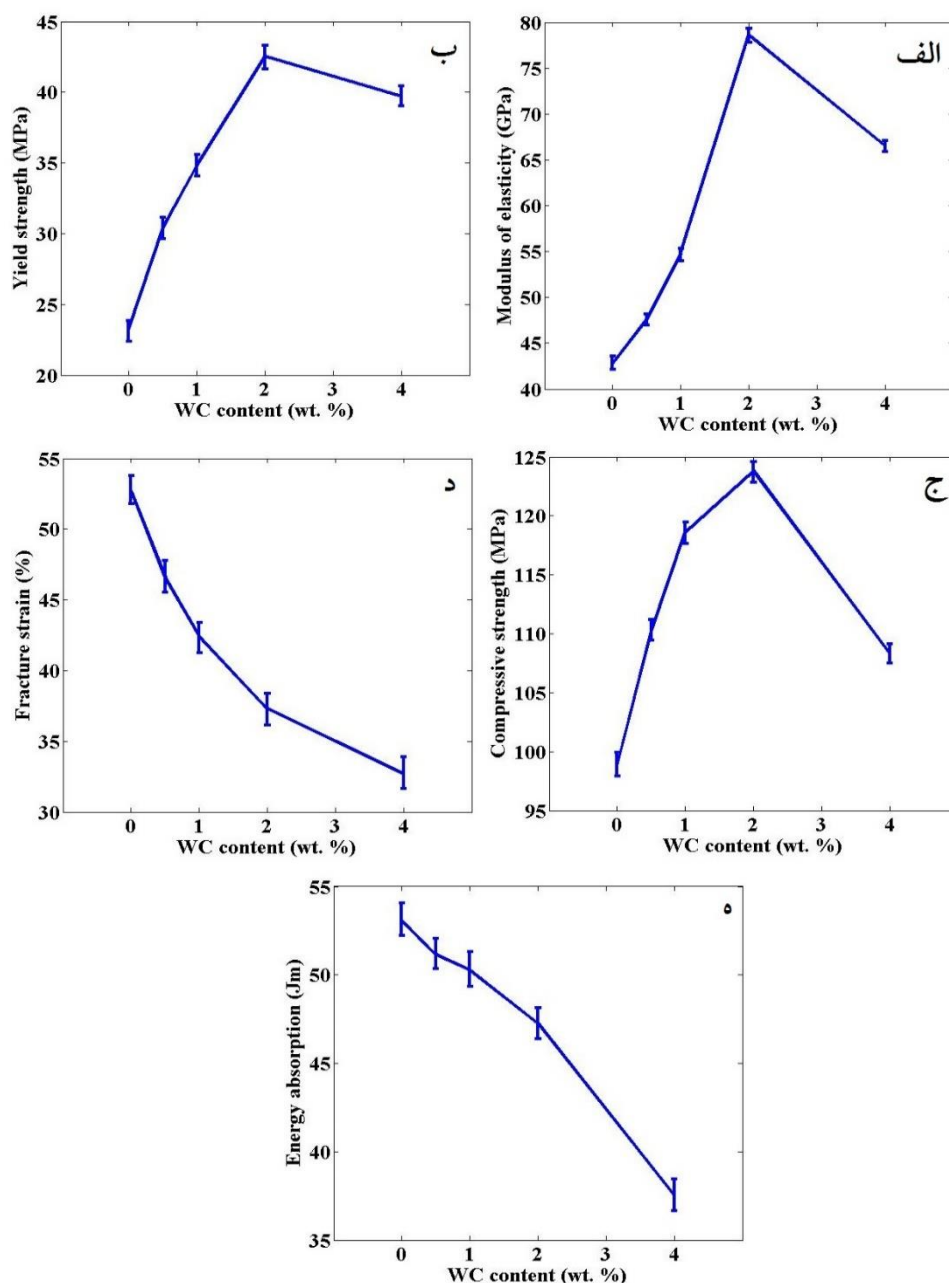
سبب کاهش ضریب کشسانی، استحکام تسلیم و استحکام فشاری در فولاد تقویت شده با ۴ درصد وزنی ذرات تقویت کننده می‌گردد. این در حالی است که افزایش کاربید تنگستن تأثیر منفی بر روی کرنش نقطه شکست و میزان انرژی جذب شده ایجاد کرده است. به بیان دیگر، با افزایش درصد وزنی ذرات کاربید تنگستن، استحکام فولاد تولید شده افزایش می‌یابد و این در حالی است که شکل‌پذیری و چقرمگی آن کاهش می‌یابد. باید خاطرنشان کرد که در مطالعه کونگ‌کونگ و همکارانش [42] بهبود هم در استحکام و هم در چقرمگی با افزودن ذرات کاربید تنگستن به کلاف آهنی تولید شده به روش ریخته‌گری توپ‌گزارش شده است. احتمالاً این اختلاف در نتایج به ترشوندگی بهتر ذرات تقویت کننده در روش ریخته‌گری ارتباط پیدا کند. علاوه بر این، در پوشش تولید شده به روش ذوبی نیز ذرات کاربید تنگستن بعد از دگرگونی‌های مختلف می‌توانند سبب بهبود توأمان استحکام و چقرمگی شوند [43]. این احتمال می‌رود که در روش‌های ذوبی در مقایسه با روش متالورژی پودر که در این پژوهش بررسی شده است، ذرات تقویت‌کننده بیشتر توسط مذاب احاطه شوند و چسبندگی بهتر بین ذرات و زمینه سبب بهبود در استحکام و چقرمگی شود.



شکل ۹ منحنی‌های تنش - کرنش فشاری فولادهای مرکب تفجوشی شده با مقادیر گوناگون تقویت کننده

شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد، همه منحنی‌های تنش - کرنش فشاری به دست آمده یک روند تقریباً مشابه را نشان می‌دهند که شامل دو بخش مجزای ناحیه الاستیک و ناحیه پلاستیک است. علاوه بر این، منحنی‌ها با افزایش مقدار کاربید تنگستن به سمت بالا و به سمت چپ شیفت پیدا می‌کنند. بهبود رفتار فشاری مواد مرکب تولید شده می‌تواند به فعال شدن مکانیزم استحکام‌بخشی توسط ذرات سخت ارتباط پیدا کند [41]. البته، در مورد منحنی نمونه فولاد حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن، اُفت تنش و کرنش به صورت توأمان در مقایسه با نمونه فولادی حاوی ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن دیده می‌شود. بروز چنین رفتاری احتمالاً به بیش از حد بودن ذرات سخت و مستحکم کاربید تنگستن ارتباط می‌یابد. این امر سبب تشکیل کلوخه‌هایی از ذرات تقویت کننده در زمینه فولادی می‌شود. تشکیل نواحی کلوخه‌ای و همچنین ممانعت از متراکم شدن در طی مرحله فشردن در مقادیر زیاد کاربید تنگستن می‌تواند از دلایل اصلی اُفت رفتار فشاری در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن در مقایسه با سایر فولادهای تقویت شده باشد. به بیان دیگر، مقادیر زیاد تقویت کننده از توزیع یکنواخت آن جلوگیری می‌کند. تشکیل تخلخل در نواحی کلوخه‌ای نیز می‌تواند سبب تمرکز تنش، جوانه‌زنی و رشد ترک گردد. علاوه بر این، مقادیر زیاد کاربید تنگستن سبب کاهش میزان تراکم‌پذیری در طی مرحله فشردن می‌گردد که کاهش ویژگی‌های مکانیکی نهایی را نتیجه می‌دهد.

نتایج به دست آمده از تجزیه و تحلیل منحنی‌های تنش - کرنش فشاری فولادهای تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن شامل ضریب کشسانی، استحکام تسلیم، استحکام فشاری، کرنش نقطه شکست و میزان انرژی جذب شده در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، ضریب کشسانی، استحکام تسلیم و استحکام فشاری با افزایش مقدار ذرات کاربید تنگستن تا ۲ درصد وزنی افزایش و بعد از آن کاهش نشان می‌دهند. تشکیل کلوخه‌های ذرات تقویت کننده در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن می‌تواند این رفتار را توجیه کند. علاوه بر این، با افزایش مقدار کاربید تنگستن، فرایند متراکم شدن در مرحله فشردن احتمالاً به خوبی صورت نمی‌گیرد. توزیع غیر یکنواخت ذرات تقویت کننده و تجمع آن‌ها در محل‌های مشخصی سبب کاهش میزان تراکم‌پذیری می‌گردد. این عوامل



شکل ۱۰ (الف) ضریب کشسانی، (ب) استحکام تسلیم، (ج) استحکام فشاری، (د) کرنش نقطه شکست و (ه) میزان انرژی جذب شده بر حسب درصد وزنی کاربید تنگستن به عنوان تقویت کننده در فولادهای مرکب

نتیجه گیری

در این پژوهش، فولادهای تقویت شده با ذرات کاربید تنگستن به روش متالورژی پودر تولید شده‌اند و تأثیرات افزودن ذرات کاربید تنگستن (۰، ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی) بر روی میزان تخلخل، ریزساختار و رفتار فشاری ارزیابی شده و نتایج زیر به دست آمده است:

۱. میزان چگالی نمونه‌های فولادی تفجوشی شده بین ۶۹۲۷/۹

تا ۷۱۰۱/۱ kg/m^3 و درصد تخلخل آن‌ها بین ۱۷/۲۱ تا ۱۹/۴۱ درصد اندازه‌گیری شد.

۲. میزان چگالی نمونه‌های تولید شده تا ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن کاهش پیدا کرد و سپس، در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی تقویت کننده افزایش یافت. این مسئله را می‌توان به بالا بودن چگالی کاربید تنگستن (۱۵۸۰۰ kg/m^3) در مقایسه با چگالی فولاد (۷۸۵۰ kg/m^3) مرتبط دانست.

فشاری نمونه‌های تقویت شده مشاهده می‌شود. کاهش تنش و کرنش به صورت همزمان در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی ذرات تقویت کننده نسبت به نمونه حاوی ۲ درصد وزنی تقویت کننده، به بیش از حد بودن ذرات سخت و مستحکم کاربید تنگستن و همچنین تشکیل نواحی کلوخه‌ای این ذرات باز می‌گردد.

سپاسگزاری

۳. در نمونه‌های حاوی ۰ تا ۲ درصد وزنی کاربید تنگستن، میزان متراکم شدن در طی فرایند فشردن و در نمونه حاوی ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن، چگالی ذرات تقویت کننده عوامل مؤثر اصلی بر روی میزان تخلخل به شمار می‌روند.

۴. افزودن ۰/۵، ۱، ۲ و ۴ درصد وزنی کاربید تنگستن به ترتیب حدوداً ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۱۷ درصد بهبود در مقدار سختی نمونه‌های فولاد تقویت شده را نشان داد. این رفتار را می‌توان مرتبط با اثر ممانعت کنندگی ذرات کاربیدی بر روی حرکت ناب‌جایی‌ها و جلوگیری از ایجاد تغییر شکل پلاستیک دانست.

۵. با افزایش کاربید تنگستن تا ۲ درصد وزنی، بهبود در رفتار

مراجع

- [1] M. Otto, J. Freudenberger, L. Giebler, A. Weidner, and J. Hufenbach, "Developing austenitic high-manganese high-carbon steels for biodegradable stent applications: Microstructural and mechanical studies," *Materials Science and Engineering, A*, vol. 892, p. 145998, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2023.145998>
- [2] Y. Cao, Z. D. Wang, J. Kang, D. Wu, and G. D. Wang, "Effects of tempering temperature and Mo/Ni on microstructures and properties of lath martensitic wear-resistant steels," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 20, no. 4, pp. 70–76, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(13\)60085-0](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(13)60085-0)
- [3] S. Z. Wei and L. J. Xu, "Review on research progress of steel and iron wear-resistant material," *Acta Metall Sin*, vol. 56, no. 4, pp. 523–538, 2020.
- [4] H. Cheng, X. Luo, and X. Wu, "Recent research progress on additive manufacturing of high-strength low-alloy steels: Focusing on the processing parameters, microstructures and properties," *Materials Today Communications*, vol. 36, p. 106616, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.106616>
- [5] K. Li, T. Yang, N. Gong, J. Wu, X. Wu, D. Z. Zhang, and L. E. Murr, "Additive manufacturing of ultra-high strength steels: A review," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 965, p. 171390, 2023.
- [6] S. Cao, N. Ma, Y. Zhang, R. Bo, and Y. Lu, "Fabrication, mechanical properties, and multifunctionalities of particle reinforced foams: A review," *Thin-Walled Structures*, vol. 186, p. 110678, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.110678>
- [7] R. Chen, B. Li, and K. Xu, "Effect of particle morphology on fatigue crack propagation mechanism of TiB₂-reinforced steel matrix composites," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 274, p. 108752, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108752>
- [8] D. Kumar, R. Seetharam, and K. Ponappa, "A review on microstructures, mechanical properties and processing of high entropy alloys reinforced composite materials," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 972, p. 172732, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.172732>
- [9] F. L. Han, *Handbook of powder metallurgy*. Beijing, China: Metallurgical Industry Press, 2012, pp. 987–1019.
- [10] A. Muthuchamy and A. R. Annamalai, "Effect of TiC Addition and Heating Mode on the Electrochemical Response

- of Powder Metallurgy Processed Corrosion-Resistant Austenitic and Ferritic Steels," *Metal Science and Heat Treatment*, vol. 60, pp. 121–127, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11041-018-0249-7>
- [11] Y. Zhang, B. Wang, F. Qiu, H. Yang, and G. C. Barber, "Superior wear resistance of dual-phased TiC–TiB₂ ceramic nanoparticles reinforced carbon steels," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 24, pp. 653–662, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.03.061>
- [12] C. Tan, W. Ma, C. Deng, D. Zhang, and K. Zhou, "Additive manufacturing SiC-reinforced maraging steel: Parameter optimisation, microstructure and properties," *Advanced Powder Materials*, vol. 2, no. 1, p. 100076, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2022.100076>
- [13] A. Saxena, K. K. Saxena, V. K. Jain, S. K. Rajput, and B. N. Pathak, "A review of reinforcements and process parameters for powder metallurgy-processed metal matrix composites," *Materials Today: Proceedings*, 2023, Art. no. 124568. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.227>
- [14] L. B. Niu, X. G. Wang, and Z. M. Fan, "Tribology characteristics of ex-situ and in-situ tungsten carbide particles reinforced iron matrix composites produced by spark plasma sintering," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 28, pp. 449–454, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.003>
- [15] B. Li, J. H. Yao, Q. L. Zhang, Z. H. Li, and L. J. Yang, "Microstructure and tribological performance of tungsten carbide reinforced stainless composite coating by supersonic laser deposition," *Surface and Coatings Technology*, vol. 275, pp. 58–68, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.05.040>
- [16] J. Deng and Z. Zhou, "Fabrication, Tensile, and Hardness Properties of Novel Cast WC-Reinforced 304 Stainless Steel Composites," *JOM*, vol. 75, pp. 1294–1305, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05661-x>
- [17] X. Yan, Y. Zheng, Y. Qiu, G. Qiao, W. Du, H. He, and Q. Bai, "Role of reinforcement on the microstructure of WC reinforced Fe-based composite coating prepared by direct energy deposition," *Materials Characterization*, vol. 209, p. 113731, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113731>
- [18] X. Yu, X. Bai, X. Shi, X. Zhou, and H. Zhang, "Microstructures and properties of wire and arc additively manufactured steel matrix composites with addition of WC by gravity-driven side powder feeding," *Journal of Manufacturing Processes*, vol. 81, pp. 236–249, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.07.004>
- [19] H. Bai, L. Kang, W. Zhuang, J. Liu, L. Zhong, and Y. Xu, "Microstructure and mechanical properties of W-WC/Fe composite fiber-reinforced Fe matrix composite prepared by combination of infiltration and in-situ solid phase diffusion," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 27, pp. 5305–5314, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.241>
- [20] F. Zhang, W. Zhao, W. Zhang, Z. Liao, X. Xiang, H. Gou, Z. Li, H. Wei, X. Wu, and Q. Shan, "Microstructure, mechanical properties and wear resistance of rare earth doped WC/steel matrix composites: Experimental and calculations," *Ceramics International*, vol. 49, no. 2, pp. 2638–2647, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.244>
- [21] A. Guo, R. Tang, S. Guo, Y. Hu, X. Sheng, Y. Zhang, M. Zhang, P. Qu, and S. Wang, "Acoustic field-assisted powder bed fusion of tungsten carbide-reinforced 316L stainless steel composites," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 26, pp. 5488–5502, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.271>

- [22] I. D. Olumor, M. Wiśniewska, E. Torresani, and E. A. Olevsky, "Additive manufacturing and spark plasma sintering as effective routes for manufacturing of AISI 316L austenitic stainless steel - WC composites," *Journal of materials research and technology*, vol. 26, pp. 3234–3244, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.125>
- [23] Z. Liao, X. Huang, F. Zhang, Z. Li, S. Chen, and Q. Shan, "Effect of WC mass fraction on the microstructure and frictional wear properties of WC/Fe matrix composites," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 114, p. 106265, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2023.106265>
- [24] X. Yan, C. Chen, R. Zhao, W. Ma, R. Bolot, J. Wang, Z. Ren, H. Liao, and M. Liu, "Selective laser melting of WC reinforced maraging steel 300: Microstructure characterization and tribological performance," *Surface and Coatings Technology*, vol. 371, pp. 355–365, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.033>
- [25] H. Sazegaran, "Investigation on Production Parameters of Steel Foam Manufactured Through Powder Metallurgical Space Holder Technique," *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 3371–3384, 2021. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00659-z>
- [26] H. Sazegaran and M. Hojati, "Effects of copper content on microstructure and mechanical properties of open-cell steel foams," *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, vol. 26, pp. 588–596, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12613-019-1767-z>
- [27] J. Park, S. Lee, S. Kang, J. Jeon, S. H. Lee, H. Kim, and H. Choi, "Complex effects of alloy composition and porosity on the phase transformations and mechanical properties of powder metallurgy steels," *Powder Technology*, vol. 284, pp. 459–466, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.029>
- [28] V. S. Warke, R. D. Sisson, and M. M. Makhlof, "The effect of porosity on the austenite to ferrite transformation in powder metallurgy steels," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 528, no. 10-11, pp. 3533–3538, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.01.092>
- [29] J. Park, S. Lee, S. Kang, J. Jeon, S. H. Lee, H. Kim, and H. Choi, "Complex effects of alloy composition and porosity on the phase transformations and mechanical properties of powder metallurgy steels," *Powder Technology*, vol. 284, pp. 459–466, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.07.029>
- [30] H. Sazegaran, Z. Valipour, and F. Khorramshahi, "The Effect of Tungsten Carbide Amount on Porosity Percentage, Microstructure and Mechanical Behavior of Steel Foam Produced by Powder Metallurgy Using Space Holder," *Metallurgical Engineering*, vol. 23, no. 2, pp. 142–153, 2020. (In Persian)
- [31] M. Hojati, C. Gierl-Mayer, and H. Danninger, "Impact Fracture Behaviour of Powder Metallurgy Steels Sintered at Different Temperatures," *BHM Berg-und Hüttenmännische Monatshefte*, vol. 169, pp. 132–139, 2024. <https://doi.org/10.1007/s00501-024-01428-w>
- [32] B. S. Rao and T. B. Rao, "Effect of Process Parameters on Powder Bed Fusion Maraging Steel 300: A Review," *Lasers in Manufacturing and Materials Processing*, vol. 9, pp. 338–375, 2022. <https://doi.org/10.1007/s40516-022-00182-6>
- [33] Y. G. Dorofeev, V. V. Mural', V. T. Prutsakov, et al., "Diffusion of carbon in iron specimens produced by dynamic hot pressing," *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, vol. 11, pp. 792–795, 1972. <https://doi.org/10.1007/BF00844703>

- [34] A. Wanalerkngam et al., "The effect of sintering temperature on properties of Fe-Cr-C alloy," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 1137, p. 012029, 2021. <https://doi.org/10.22067/jmme.2025.90424.1163>
- [35] H. Palmour, I. Simonsen, and H. Stadelmaier, "The Eutectoids in Iron-Carbon Alloys Prepared by Powder Metallurgy," *International Journal of Materials Research*, vol. 80, no. 8, pp. 563–565, 1989. <https://doi.org/10.1515/ijmr-1989-800806>
- [36] E. Pagounis and V. K. Lindroos, "Processing and properties of particulate reinforced steel matrix composites," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 246, no. 1-2, pp. 221–234, 1998. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00710-7](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00710-7)
- [37] A. Saxena, K. K. Saxena, V. K. Jain, S. K. Rajput, and B. N. Pathak, "A review of reinforcements and process parameters for powder metallurgy-processed metal matrix composites," *Materials Today: Proceedings*, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.227>
- [38] F. Velasco, N. Antón, and J. M. Ruiz-Prieto, "Mechanical and corrosion behaviour of powder metallurgy stainless steel based metal matrix composites," *Materials science and technology*, vol. 13, no. 10, pp. 847–856, 1997. <https://doi.org/10.1179/mst.1997.13.10.847>
- [39] A. M. Sankhla, K. M. Patel, M. A. Makhesana, K. Giasin, D. Y. Pimenov, S. Wojciechowski, and N. Khanna, "Effect of mixing method and particle size on hardness and compressive strength of aluminium based metal matrix composite prepared through powder metallurgy route," *journal of materials research and technology*, vol. 18, pp. 282–292, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.094>
- [40] S. Jeon, X. Liu, C. Azersky, J. Ren, S. Zhang, W. Chen, R. W. Hyers, K. Costa, M. Kolbe, and D. M. Matson, "Particle size effects on dislocation density, microstructure, and phase transformation for high-entropy alloy powders," *Materialia*, vol. 18, p. 101161, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101161>
- [41] B. Niu, J. Chen, Y. Yi, L. Pan, X. Zou, J. Yi, and Y. Hu, "The Effect of Thermal Inputs on Microstructure and Corrosion Resistance of WC Particle-Reinforced High Chromium Wear-Resistant Steel," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 16, no. 7, p. 210766, 2021. <https://doi.org/10.20964/2021.07.08>
- [42] C. Ren, N. Zhao, M. Li, R. Shan, Y. Xu, Z. Cui, and L. Zhong, "Preparation and formation mechanism of (W) WC/Fe bundle reinforced iron matrix composites," *Ceramics International*, vol. 50, no. 11, pp. 19 573–19 582, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.027>
- [43] X. Yan, Y. Zheng, Y. Qiu, G. Qiao, W. Du, H. He, and Q. Bai, "Role of reinforcement on the microstructure of WC reinforced Fe-based composite coating prepared by direct energy deposition," *Materials Characterization*, vol. 209, p. 113731, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2024.113731>



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron&Steel
Society of Iran

Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -ACN for Use in Zinc-Ion Batteries

Research Article

Farzad Soleymani¹

DOI: [10.22067/jmme.2025.92130.1187](https://doi.org/10.22067/jmme.2025.92130.1187)

1- Introduction

In response to global efforts to mitigate greenhouse gas emissions and combat climate change, countries are increasingly adopting renewable energy technologies such as solar and wind power, along with electric vehicles that rely on energy storage systems. This has led to a significant rise in demand for rechargeable batteries, with current research focused on reducing battery size, extending cycle life, ensuring safety, and lowering costs. Lithium-ion batteries are widely used due to their high energy density and chemical stability, but issues related to cost, resource limitations, and safety concerns have prompted the exploration of alternative options.

Among these, multivalent ion-based batteries, particularly zinc-ion batteries, have garnered attention due to the abundance and low cost of zinc, along with environmentally friendly and inexpensive electrolytes. The performance of zinc-ion batteries is heavily influenced by the electrolyte type, which can be aqueous or non-aqueous, each with its advantages and limitations. Recent innovations include “saltwater” electrolytes, hybrid electrolytes, and the use of various solvents like ethylene glycol and acetonitrile, aiming to improve electrochemical stability, ionic conductivity, and safety. Additionally, additives and electrode modifications are being explored to optimize zinc deposition, prevent unwanted reactions, and enhance overall battery performance.

2- Experimental

The $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ mixtures are not fully soluble at all ratios, and increasing the ACN content above 20 wt% causes the solution to become cloudy or biphasic. Therefore, in this study, six aqueous/organic electrolytes were prepared by dissolving 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at different ACN wt% (0, 3, 7, 10, 14, 17, and 20). All solutions were stirred for 5 hours to ensure homogeneity.

For the synthesis of the CuHCF electrode, a co-precipitation method was used. First, 0.65 g of copper nitrate ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) was dissolved in 27 mL of water, and

separately, 0.45 g of potassium hexacyanoferrate ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) was also dissolved in 27 mL of water. After stirring both solutions at room temperature, they were simultaneously added to 100 mL of deionized water at a rate of 1.0 mL/min. The resulting brown precipitate was filtered, washed with water, and dried at room temperature for 48 hours.

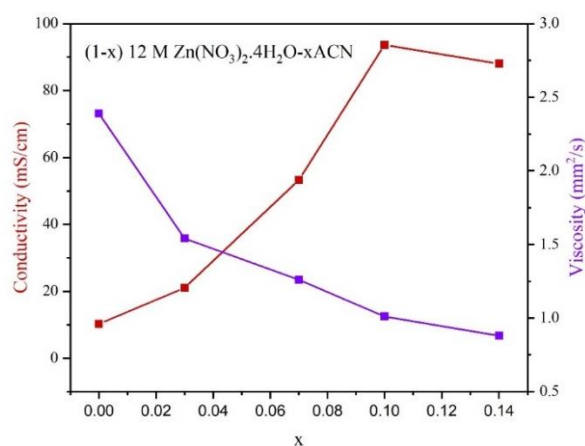


Fig. 1. Changes in viscosity and electrical conductivity as a function of acetonitrile weight percentage.

3- Results and Discussion

Given the crucial role of acetonitrile concentration in determining the electrical conductivity of the hybrid electrolyte, conductivity tests were performed on nonflammable samples, as shown in Fig. 1. Results showed that adding acetonitrile increased conductivity, reaching maximum 6.93 mS/cm at 10 wt%. Beyond this concentration, conductivity declined, likely due to phase paration or a reduced number of effective ions, as will be further discussed based on Raman spectroscopy results.

* Manuscript received: 2025 February 10, Revised 2025 April 7, Accepted 2025 August 29.

¹ Assistant professor, Department of Metallurgy Engineering, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Email: F.soleymani52@pnu.ac.ir

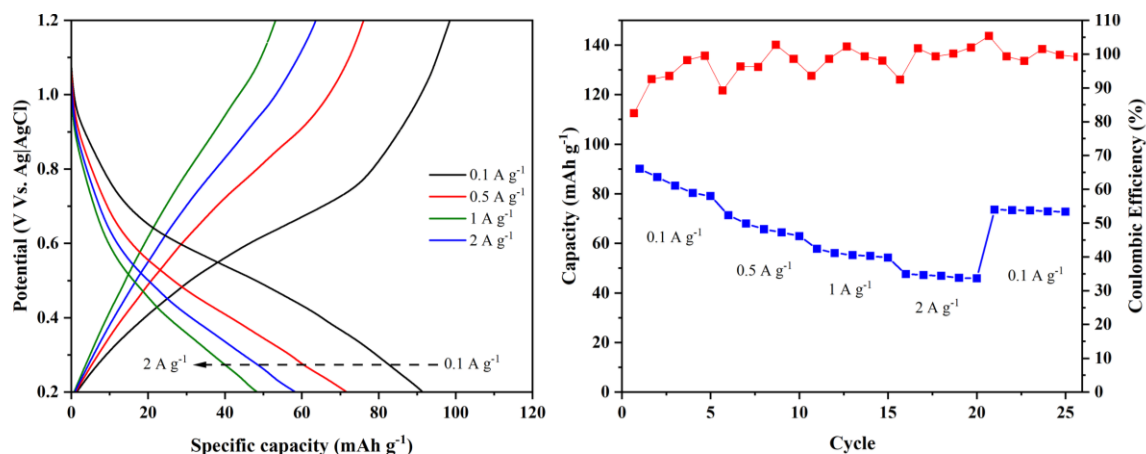


Fig. 3. (a) Rate capability plot and (b) corresponding charge–discharge profiles for the CuHCF cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte.

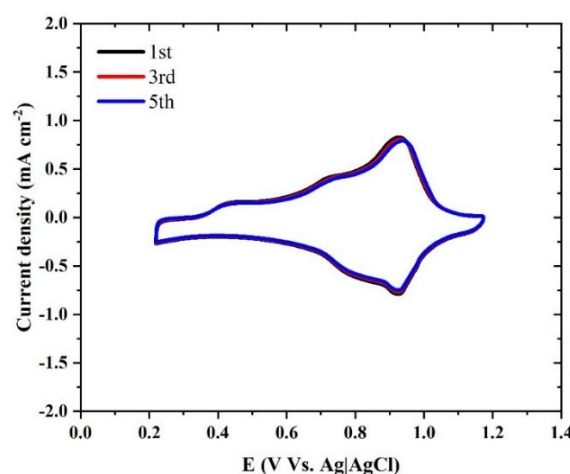


Fig. 2. Cyclic voltammetry (CV) curve of the copper hexacyanoferrate (CuHCF) cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte.

Figure 2 displays the cyclic voltammetry (CV) curves for the CuHCF cathode in the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN hybrid electrolyte for the first, third, and fifth cycles. The tests, performed between 0.2 V and 1.2 V (vs. Ag/AgCl) at a scan rate of 1 mV/s, showed highly consistent cycle profiles and peak positions, indicating excellent cycling stability. The CV also reveals symmetric redox peaks at approximately 0.85 V (cathodic) and 0.89 V (anodic), confirming good electrochemical stability and reversibility for the CuHCF electrode in this electrolyte.

To evaluate rate capability, charge/discharge tests were conducted for the CuHCF electrode in the same electrolyte at current rates from 0.1 to 2 A/g, with results shown in Figure 3. The battery's capacity decreased from 91 mAh/g to 48 mAh/g as the charge rate increased twentyfold, but recovered to 73 mAh/g when the rate returned to 0.1 A/g, maintaining about 80% of its original capacity. This demonstrates excellent rate performance and capacity retention, as illustrated in the corresponding charge–discharge profiles.

4-Conclusion

In this study, the hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte (1-x) 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -xACN was investigated for zinc-ion batteries. Electrolytes with various acetonitrile

concentrations ranging from 3 wt% to 18 wt% were prepared. Flammability tests revealed that increasing the acetonitrile content above 14 wt% significantly increased electrolyte flammability. Characterization tests identified the optimal, nonflammable electrolyte as the one containing 10 wt% acetonitrile, which exhibited an electrical conductivity of 6.93 mS/cm, a viscosity of 0.98 mm²/s, and an improved solvation structure. The electrochemical performance of this electrolyte was then evaluated using a CuHCF electrode. The results for the 0.9 12 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -0.1ACN electrolyte showed outstanding rate capability, desirable charge–discharge performance with more than 80% capacity retention, high cycling stability with an initial capacity of 91 mAh/g, and enhanced reaction kinetics. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements indicated that the zinc ion (Zn^{2+}) diffusion coefficient in the hybrid electrolyte was nearly 20 times higher than in the aqueous electrolyte.



بررسی الکترولیت هیبریدی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN برای استفاده در باتری روی - یون *

مقاله پژوهشی

فرزاد سلیمانی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2025.92130.1187

چکیده الکترولیت‌های «آب در نمک» به دلیل پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده، گامی مهم در پیشرفت باتری‌ها و ابرخازن‌های آبی به شمار می‌آیند. با این حال، کارایی این الکترولیت‌ها به دلیل سینتیک پایین نفوذ یون‌های فلزی مانند لیتیم یا روی بسیار محدود شده است. برای حل این چالش، می‌توان با اضافه کردن یک کمک‌حلال آلی به الکترولیت آبی، یک الکترولیت هیبریدی آب/ غیر آبی تولید کرد. این رویکرد باعث افزایش سرعت نفوذ یون‌های فلزی و غلبه بر مشکلات سینتیکی آن‌ها می‌شود. در این پژوهش، ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی سیستم الکترولیت هیبریدی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-xACN (1-x) بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودن ۱۰ درصد وزنی استونیتریل به الکترولیت آبی 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O، ساختار حل‌شوندگی را بهبود می‌بخشد، پیوندهای O-H را محدود می‌کند، تعداد پیوندهای Free O-H را کاهش می‌دهد و یون Zn²⁺ را به شدت هیدراته می‌کند. این تغییرات منجر به افزایش رسانایی الکتریکی شده است. آزمون‌های الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروکد شناخته شده CuHCF انجام گرفت. این ارزیابی‌ها نشان دهنده بازگشت‌پذیری بالا با ظرفیت اولیه 91 mAh/g و حفظ بیش از ۹۰٪ ظرفیت پس از ۱۰۰ چرخه بود. بررسی‌های قابلیت نرخ‌پذیری نیز بهبود چشمگیر در سینتیک واکنش‌ها و حفظ ظرفیت ۸۰٪ پس از افزایش ۲۰ برابری نرخ شارژ را در الکترولیت‌های حاوی ۱۰ درصد وزنی استونیتریل نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از افزایش ۲۰ برابری ضریب نفوذ یون Zn²⁺ در مقایسه با الکترولیت آبی بود.

واژه‌های کلیدی باتری روی - یون، الکترولیت هیبریدی، ساختار حل‌شوندگی، سینتیک واکنش الکتروشیمیایی.

Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN for Use in Zinc-Ion Batteries

Farzad Soleymani

Abstract "Water-in-salt" electrolytes, with their wide electrochemical stability window, are a significant advancement in aqueous batteries and supercapacitors. However, their efficiency is often hindered by the slow diffusion kinetics of metal ions like lithium or zinc. To overcome this limitation, a hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte can be formed by introducing an organic co-solvent into the aqueous solution. This approach accelerates the diffusion of metal ions and resolves kinetic challenges. In this study, the physicochemical characteristics of the hybrid electrolyte system (1-x) 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-xACN were examined. The addition of 10 wt% acetonitrile to the aqueous 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O improved the solvation structure, restricted O-H bonding, reduced the number of free O-H bonds, and strongly hydrated Zn²⁺ ions, leading to enhanced electrical conductivity. Electrochemical tests with CuHCF electrodes showed high reversibility, an initial capacity of 91 mAh/g, and over 90% capacity retention after 100 cycles. Rate capability analysis revealed significant kinetic improvements, with 80% capacity retention even after a 20-fold charge rate increase in the presence of 10 wt% acetonitrile. Furthermore, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) confirmed a 20-fold increase in the Zn²⁺ ion diffusion coefficient compared to the aqueous electrolyte.

Keywords Zinc-Ion Battery, Hybrid Electrolyte, Solvation Structure, Electrochemical Reaction Kineti.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۳/۱۱/۲۲ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۷/۷ می‌باشد.

Email: F.soleymani52@pnu.ac.ir

(۱) نویسنده مسئول، استادیار، دانشکده مهندسی متالورژی، دانشگاه پیام نور، تهران.

مقدمه

کشورهای جهان با هدف کاهش اثرات گازهای گلخانه‌ای بر تغییرات اقلیمی، به بهره‌گیری از فناوری‌هایی همچون انرژی خورشیدی و بادی و خودروهای الکتریکی با استفاده از تجهیزات ذخیره‌سازی انرژی روی آورده‌اند. این رویکرد باعث افزایش چشمگیر تقاضا برای باتری‌های قابل شارژ شده است. هرچند پیشرفت‌های اخیر بر بهبود عملکرد این باتری‌ها متمرکز بوده است، اهداف اصلی پژوهشگران شامل کاهش ابعاد باتری، افزایش طول عمر چرخه‌ای، اطمینان از ایمنی و کاهش هزینه‌ها همچنان ثابت است [1].

باتری‌های لیتیوم - یونی به دلیل چگالی انرژی بالا و پایداری شیمیایی، در بسیاری از وسایل از گوشی‌های هوشمند گرفته تا خودروها به کار می‌روند. با این وجود، به خاطر هزینه زیاد، محدودیت منابع لیتیوم و برخی نگرانی‌های ایمنی، پژوهشگران به دنبال گزینه‌های جایگزین هستند [2]. در این میان، باتری‌های مبتنی بر یون‌های چند ظرفیتی به ویژه باتری‌های روی - یونی توجه بیشتری جلب کرده‌اند. این باتری‌ها به دلیل فراوانی و هزینه پایین روی نسبت به لیتیوم و استفاده از الکترولیت‌های ارزان و غیر سمی، گزینه مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی در مقیاس بزرگ به نظر می‌رسند. با این حال، بهره‌برداری کامل از ظرفیت و کاربردپذیری این نوع باتری‌ها همچنان نیازمند بررسی‌های بیشتری است [3,4].

از میان اجزای باتری، انتخاب الکترولیت تأثیر زیادی بر عملکرد باتری‌های روی - یونی دارد، اما سایر عوامل نیز بر عملکرد این باتری‌ها مؤثرند. به طور کلی، الکترولیت‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: آبی و غیر آبی (که شامل الکترولیت‌های آلی و مایعات یونی است). الکترولیت‌های غیر آبی با اینکه پایداری الکتروشیمیایی بیشتری را فراهم می‌کنند، ولی از نظر ایمنی چالش‌هایی مانند اشتعال‌پذیری، سمیت و ناپایداری دارند. در مقابل، الکترولیت‌های آبی گزینه‌ای ایمن‌تر و سازگار با محیط زیست با رسانایی بهتر هستند. با این حال، این الکترولیت‌ها نیز محدودیت‌هایی مانند پنجره پایداری الکتروشیمیایی پایین (حدود $1/23\text{ V}$) دارند که این محدودیت، میزان انرژی ذخیره‌شده را کاهش می‌دهد و مانعی برای افزایش چگالی انرژی به شمار می‌آید [3,5].

نوآوری‌های اخیر در تلاشند تا بر این محدودیت‌ها فائق آیند؛ به عنوان مثال، سو و همکارانش [6] الکترولیت‌های «آب

در نمک» را معرفی کردند که در آن غلظت نمک بیشتر از حلال است؛ این حالت موجب کاهش فعالیت آب و گسترش پنجره پایداری الکتروشیمیایی می‌شود. برای نمونه، یک الکترولیت آبی حاوی 21 M LiTFSI پنجره پایداری الکتروشیمیایی وسیع نزدیک به 3 V را از خود نشان می‌دهد. همچنین، کاهش محتوای آب در الکترولیت‌های آب در نمک به عنوان روشی مؤثر برای کاهش فعالیت مولکول‌های آب و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی مطرح شده است [7]. با این حال، هزینه بالای نمک‌های روی و کمبود دسترسی به آن‌ها، به همراه سینتیک پایین انتقال یون‌ها در این الکترولیت‌ها، مانع استفاده گسترده از آن‌ها شده است.

در سال‌های اخیر، الکترولیت‌های هیبریدی، که ترکیبی از اجزای آبی و آلی هستند، به عنوان یک راه‌حل امیدوار کننده مطرح شده‌اند. با افزودن یک حلال آلی، این الکترولیت‌ها می‌توانند باعث افزایش هدایت یونی، کاهش ویسکوزیته و افزایش پنجره پایداری الکتروشیمیایی شوند؛ این عوامل به نوبه خود موجب بهبود عملکرد باتری‌ها می‌شود [8]. به عنوان مثال، حلال‌های آلی دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) به عنوان حلال‌های کمکی گزارش شده‌اند [9-11] تا ویژگی‌های الکترولیت‌ها را بهبود بخشند و دامنه دمای قابل استفاده آن‌ها را بیشتر گسترش دهند. علاوه بر این، برخی از محققان روی الکترولیت‌های با غلظت بالا [12,13] و الکترولیت‌های هیدروژلی [14-16] تمرکز داشته‌اند. همچنین حلال‌های پروتیک با گروه‌های هیدروکسیل نیز می‌توانند به الکترولیت آبی اضافه شوند تا تعامل پیوند هیدروژنی مولکول‌های آب را تنظیم کند. در این راستا، اتیلن گلیکول (EG) که در هر مولکول دارای دو گروه هیدروکسیل است، به عنوان یک حلال کمکی برای الکترولیت هیبریدی استفاده شده است. EG دارای مزایایی از جمله هزینه پایین، فراریت کم، نقطه اشتعال بالا و قابلیت انحلال عالی برای یون‌های روی (Zn) نیز می‌باشد [10].

برخی پلیمرها و مولکول‌های آلی می‌توانند بر سطح آند روی جذب شوند تا جریان الکتروود را یکنواخت کنند و در نتیجه رسوب روی را منظم‌تر سازند [17-20]. علاوه بر این، افزودنی‌ها ترجیحاً به نوک برجستگی‌ها، یعنی نقاط فعال رشد دندریت، جذب می‌شوند و یون‌های روی را مجبور می‌کنند در مناطق غیر فعال هسته‌زایی کنند [21,22]. افزودنی‌های جذبی نه

الکترولیت‌ها به منظور دستیابی به محلول یکنواخت به مدت h ۵ به هم زده شدند.

مطابق با مطالعات پیشین [4] برای سنتز الکتروکود $CuHCF$ از روش هم‌رسوبی استفاده شد. ابتدا 0.65 gr نترات مس $(Cu(NO_3)_2)$ در 27 mL آب و به طور جداگانه، 0.45 gr هگزاسیانوفریت پتاسیم $(K_3Fe(CN)_6)$ نیز در 27 mL آب حل گردید. پس از هم زدن هر دو محلول در دمای محیط، با سرعت 0.1 میلی‌لیتر در دقیقه به طور همزمان به 100 mL آب دیونیزه اضافه شدند. رسوب قهوه‌ای به دست آمده فیلتر، با آب شست‌وشو داده شده و به مدت 48 h در دمای محیط خشک شد.

به منظور ساخت الکتروکود از روش دوغابی برای پوشش‌دهی $CuHCF$ روی فویل مسی استفاده شد. ابتدا، دوغابی با نسبت وزنی $8:1:1$ از بایندر پلی‌وینیلیدن فلوئوراید ($PVDF$)، کربن بلک رسانا و ماده فعال $CuHCF$ تهیه گردید که در این ترکیب، از N - متیل - 2 - پیرولیدون (NMP) به عنوان حلال استفاده شد. این ترکیب وزنی به طور گسترده در تهیه الکتروکودهای مبتنی بر Prussian Blue Analogue از جمله $(CuHCF)$ به کار رفته است و تعادل مناسبی میان ظرفیت، رسانایی و استحکام فیزیکی ایجاد می‌کند [27-30]. سهم بالای ماده فعال در این دوغاب باعث افزایش ظرفیت ویژه و عملکرد الکتروشیمیایی الکتروکود می‌شود. همچنین، اضافه کردن کربن بلک به منظور تأمین رسانایی الکتریکی کافی در شبکه الکتروکود است و مقدار 10% معمولاً برای ایجاد مسیرهای مؤثر انتقال الکترون بدون کاهش قابل توجه ظرفیت بهینه در نظر گرفته می‌شود [31]. در ادامه، دوغاب با استفاده از تیغه دکتر بلیید روی فویل مس پوشش داده شد. فویل مس پوشش داده شده، به مدت 12 h در دمای 60°C خشک گردید. در نهایت، الکتروکودها به شکل ویفرهایی با مساحت تقریبی 1 cm^2 پانچ شدند.

به منظور مشخصه‌یابی الکترولیت‌ها، آزمایش‌های مختلفی انجام شد. برای اندازه‌گیری هدایت الکتریکی نمونه‌ها از دستگاه Metrohm (مدل ۹۱۲) استفاده گردید. ویسکومتر Petrotest (مدل N22) نیز برای سنجش ویسکوزیته جنبشی الکترولیت‌ها به کار رفت. طیف‌سنجی رامان با دستگاه Thermo Scientific Nicolet در محدوده 4000 تا 400 cm^{-1} برای بررسی پیوند

تنها پخش یون‌های روی را در فصل مشترک جامد - مایع تنظیم می‌کنند، بلکه واکنش بین آب و آند روی را نیز جلوگیری می‌کنند [23]. افزون بر این، معرفی حلال‌های مختلف مانند اتیلن گلیکول و دی‌متیل سولفوکساید به الکترولیت سبب وابستگی Zn^{2+} و H_2O در ساختار حل‌شوندگی می‌شود و فعالیت آب را محدود می‌کند. در نتیجه مانع تولید گاز H_2 می‌شود [24,25]. با این حال، این الکترولیت‌های ویسکوز به طور اجتناب‌ناپذیری باعث کاهش چگالی توان می‌شوند.

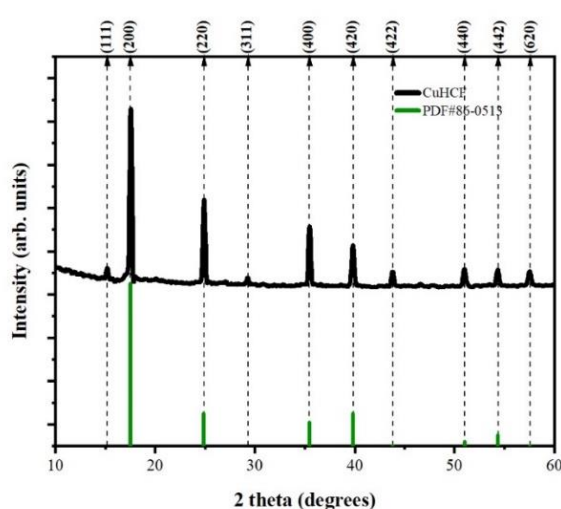
شیا و همکارانش به بررسی ویژگی‌های الکترولیت‌های هیبریدی پرداختند و دریافتند که استونیتریل (ACN) به دلیل قابلیت ترکندگی بالا، پنجره پایداری الکتروشیمیایی گسترده و هدایت یونی بالا به عنوان حلال آلی بهینه برای الکترولیت‌های آبی/ غیر آبی شناخته می‌شود. این تحقیق تأیید کرد که نوع و مقدار حلال‌های آلی تأثیر قابل توجهی بر ویژگی‌های الکترولیت‌های «آب در نمک» دارند [26].

از این رو، این مقاله به بررسی و شناسایی عملکرد الکتروشیمیایی الکترولیت‌های هیبریدی آبی/ غیر آبی در باتری‌های روی - یونی می‌پردازد. در این راستا برای اولین بار از استونیتریل (ACN) به عنوان حلال آلی و از نمک نترات روی هیدراته $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ به عنوان حل‌شونده استفاده شده است. الکترولیت در غلظت‌های مختلف تهیه شده و خواص آن از جمله هدایت الکتریکی، هدایت یونی، ویسکوزیته، وضعیت پیوند $O-H$ در الکترولیت مورد ارزیابی قرار گرفته است. همچنین، ویژگی‌های الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها با استفاده از الکتروکدهای پلاتین، $Ag/AgCl$ و الکتروکود شناخته شده هگزا سیانوفریت مس ($CuHCF$) به ترتیب به عنوان الکتروکدهای شمارنده، مرجع و کاری بررسی شده است.

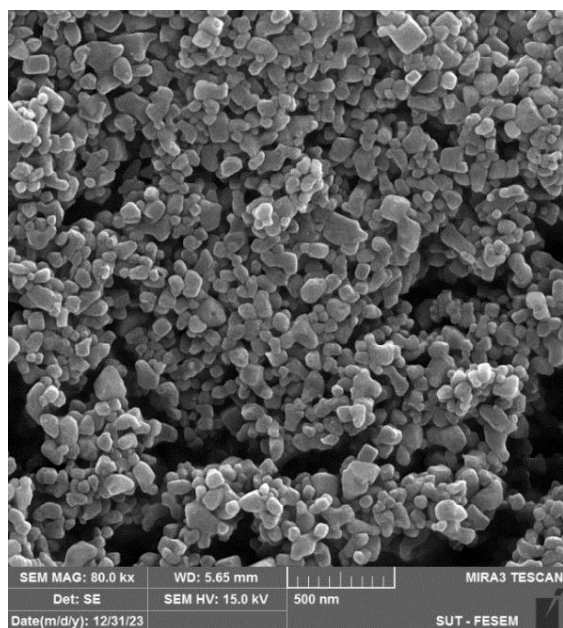
روش تحقیق

مطالعات نشان می‌دهند که ترکیب $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O/H_2O/ACN$ در هر نسبتی به طور قابل انحلال نمی‌باشند و با افزایش غلظت ACN به بالای $20 \text{ wt}\%$ ، محلول به حالت ابری یا دو فازی درمی‌آید. از این رو، در این پژوهش ۶ الکترولیت آبی/ آلی از طریق انحلال الکترولیت مرسوم 12 M $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ با 0 ، 3 ، 7 ، 10 ، 14 ، 17 و $20 \text{ wt}\%$ ACN تهیه شد. تمامی

اشتعال‌پذیری به دو گروه قابل اشتعال و غیر قابل اشتعال تقسیم‌بندی می‌شوند. با توجه به اشتعال‌پذیری بالای ACN، با افزایش درصد وزنی آن، شدت و سرعت شعله‌ور شدن الکترولیت نیز افزایش می‌یابد. مطابق با تصاویر ارائه شده در شکل (۳) افزودن بیش از ۱۴ wt% ACN منجر به اشتعال‌پذیری چشمگیر الکترولیت می‌شود. بنابراین، برای انجام آزمایش‌های مشخصه‌یابی و الکتروشیمیایی، الکترولیت‌هایی با کمتر از ۱۴ wt% ACN انتخاب شدند تا ایمنی باتری تضمین شود.



شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) الکتروود CuHCF سنتز شده



شکل ۲ تصویر SEM الکتروود CuHCF سنتز شده در مقیاس ۵۰۰ nm

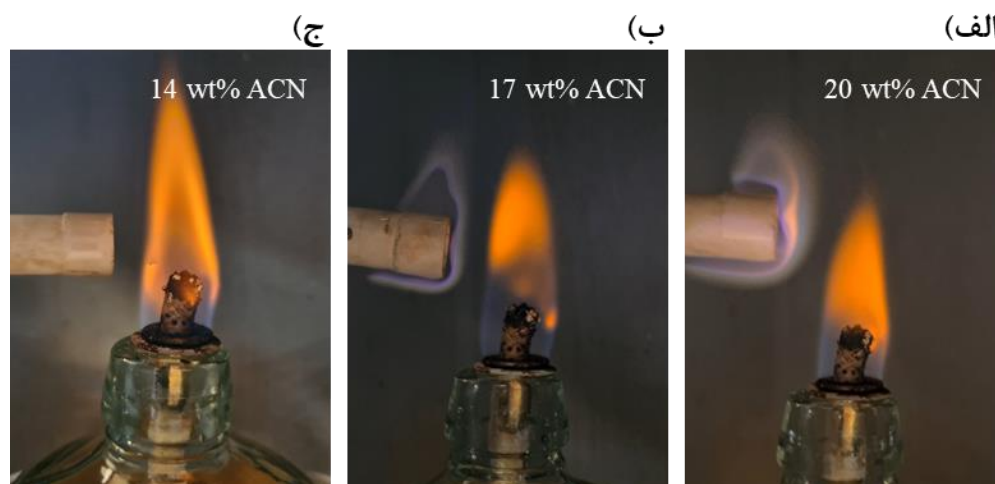
کششی O-H در الکترولیت‌های هیبریدی انجام شد. همچنین، به منظور ارزیابی ایمنی الکترولیت‌ها از نظر اشتعال‌پذیری، تست اشتعال‌پذیری با قرار دادن قطعه سرامیکی آغشته به الکترولیت در معرض شعله و تصویربرداری از آن صورت گرفت. در نهایت، عدد انتقال و هدایت یونی نیز با بهره‌گیری از تکنیک پلاریزاسیون پتانسیواستاتیک طبق روش مائورو و همکاران [32] تعیین گردید.

برای تعیین پنجره پایداری الکتروشیمیایی (ESW) الکترولیت‌های هیبریدی از تست ولتامتری روبشی خطی (LSV) استفاده گردید. این اندازه‌گیری در محدوده ولتاژی بین ۷- تا ۳ با نرخ اسکن ۱۰ mV/s و در سیستم سه‌الکترودی شامل الکتروود کربن شیشه‌ای ۲ mm (GC CS920) به عنوان الکتروود کاری، الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع، و الکتروود پلاتین ۲ mm (CS922) به عنوان الکتروود شمارنده انجام شد. همچنین، برای بررسی عملکرد چرخه‌ای و بازگشت‌پذیری باتری، آزمون ولتامتری چرخه‌ای (CV) با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) انجام شد. این آزمایش، با نرخ اسکن ۱ mV/s و با استفاده از الکتروود CuHCF به عنوان الکتروود کاری، الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع و مش پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده انجام شد. آزمایش‌های شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک نیز به منظور ارزیابی عملکرد چرخه‌ای و قابلیت نرخ‌پذیری کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی انجام شد. این آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه Metrohm Autolab (مدل PGSTAT302N) و در نرخ‌های مختلف جریان از ۰/۲ تا ۵ با به‌کارگیری الکتروود نقره کلرید (Ag/AgCl) به عنوان الکتروود مرجع و توری پلاتین به عنوان الکتروود مقابل انجام گرفتند.

نتایج و بحث

شکل (۱) و (۲) به ترتیب الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و تصویر SEM الکتروود CuHCF سنتز شده را نمایش می‌دهد. پیک‌های XRD به خوبی با استاندارد JCPDS (-86-PDF#0513) همخوانی داشته‌اند.

مقدار آب و ACN نقش مهمی در میزان اشتعال‌پذیری الکترولیت ایفا می‌کنند. الکترولیت‌های هیبریدی مایع از نظر

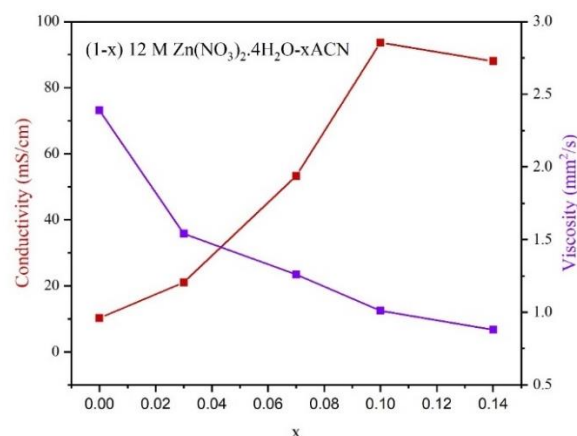


شکل ۳ اشتعال‌پذیری الکترولیت‌های هیبریدی در غلظت‌های استونیتریل متفاوت

طبق نتایج نشان داده شده در شکل (۴) افزایش درصد وزنی استونیتریل موجب کاهش تدریجی ویسکوزیته می‌شود و این کاهش تا رسیدن به حداقل مقدار $0.88 \text{ mm}^2/\text{s}$ ادامه می‌یابد. در مقابل، مطابق با پژوهش چانگ و همکاران استفاده از کمک حلال اتیلن گلیکول (EG) موجب افزایش ویسکوزیته الکترولیت شده و آن را به بیش از $172 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (معادل حدود $5.1 \text{ mm}^2/\text{s}$) می‌رساند [10]. یکی از نقش‌های کلیدی الکترولیت در باتری، پر کردن منافذ و تخلخل‌های موجود در الکترودها و همچنین تر کردن جدا کننده است. در صورتی که این فرایندها به درستی انجام نشوند، عملکرد باتری و سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی به شدت افت خواهند کرد. از این رو، بررسی ویژگی ویسکوزیته الکترولیت که تأثیر مستقیمی بر توانایی آن در تر کردن جدا کننده و الکترود دارد، برای بهینه‌سازی عملکرد باتری‌های آبی و هیبریدی ضروری است. کاهش ویسکوزیته منجر به کاهش زاویه تماس الکترولیت با سطح الکترود و جدا کننده می‌شود و در نتیجه، کیفیت ترشوندگی و نفوذپذیری بهبود می‌یابد.

مطابق داده‌های جدول (۱) و شکل (۵)، نتایج اندازه‌گیری زاویه تماس (Contact Angle) برای کاتد CuHCF که بر روی فویل مس پوشش داده شده است، نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی استونیتریل در الکترولیت، زاویه تماس از 79° به 58° کاهش می‌یابد. این تغییر، نشانگر بهبود قابل توجه در خاصیت ترشوندگی و اثربخشی الکترولیت در پر کردن منافذ است.

با توجه به نقش مهم غلظت استونیتریل در تعیین میزان رسانایی الکتریکی الکترولیت هیبریدی، آزمایش رسانایی روی نمونه‌های غیر قابل اشتعال انجام شد و در شکل (۴) نشان داده شده است. نتایج نشان داد که افزودن استونیتریل باعث افزایش رسانایی می‌شود و این افزایش تا غلظت $10 \text{ wt}\%$ ادامه دارد و به حداکثر مقدار $93/6 \text{ mS/cm}$ می‌رسد. پس از این نقطه، کاهش رسانایی مشاهده شد. این رفتار را می‌توان به تعامل میان غلظت استونیتریل و ویژگی‌های یونی الکترولیت نسبت داد. به طور خاص، استونیتریل تا غلظت مشخصی با تضعیف پیوندهای O-H و افزایش تحرک یون‌ها، رسانایی را بهبود می‌دهد. اما در غلظت‌های بالاتر، پدیده‌هایی نظیر جدایش فازی یا کاهش غلظت یون‌های مؤثر می‌تواند عملکرد رسانایی را مختل کنند که در ادامه از طریق طیف‌سنجی رامان بیشتر توضیح داده خواهد شد.



شکل ۴ تغییرات ویسکوزیته و هدایت الکتریکی بر حسب درصد وزنی استونیتریل

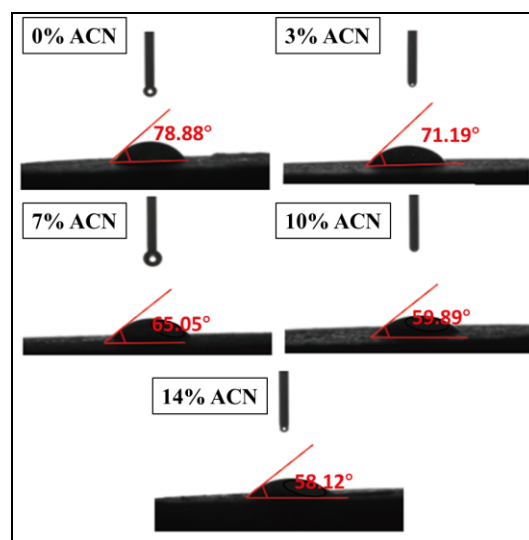
پیوندهای هیدروژنی قوی ساختاری منظم و شبکه‌ای محکم اطراف یونها ایجاد می‌کند که حرکت آن‌ها را محدود می‌سازد. با ضعیف‌تر شدن این پیوندها، ساختار حل‌شوندگی تضعیف می‌شود و یونها می‌توانند آزادانه‌تر در الکترولیت حرکت کنند. این کاهش در موانع ساختاری موجب بهبود تحرک یونی و در نتیجه افزایش هدایت یونی می‌شود. بنابراین، پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر، معمولاً تحرک یونی بیشتر و هدایت یونی بهتری را فراهم می‌کنند.

برای بررسی تأثیر درصد وزنی ACN بر ساختار حل‌شوندگی الکترولیت آبی/غیر آبی، طیف‌سنجی رامان در بازه 2700 تا 4000 cm^{-1} انجام شد (شکل ۶). طیف رامان آب خالص سه پیک مشخص را نشان می‌دهد که به ترتیب در طول موج‌های 3283 ، 3430 ، و 3611 cm^{-1} مشاهده می‌شوند. پیک در 3283 cm^{-1} به کشش ارتعاشی متقارن پیوند $(DDAA-OH)$ $O-H$ مربوط است. طبق تحقیقات شرر و همکارانش [36]، پیک موجود در 3430 cm^{-1} به حالت کشش ارتعاشی متقارن مرتبط با پیوند نامتقارن مولکول‌های آب $(DA-OH)$ مربوط است، جایی که دو مولکول آب با مولکول‌های همسایه پیوند هیدروژنی برقرار کرده‌اند. شدت این پیک همچنین نشان دهنده میزان بی‌نظمی پیوند در مولکول آب است [37]. پیک در 3611 cm^{-1} نیز به پیوند $Free-OH$ مربوط می‌شود.

پیک‌های مرتبط با کشش ارتعاشی متقارن $DAA-OH$ و $DDA-OH$ به دلیل شدت کم آن‌ها در طیف رامان آب قابل تشخیص نیستند [38]. شکل (۶) طیف رامان الکترولیت هیبریدی $12 M Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ -xACN را نشان می‌دهد. افزودن استونیتریل به الکترولیت آبی، شدت پیک کشش ارتعاشی پیوند $O-H$ را کاهش می‌دهد و منجر به کاهش قابل توجه قله مربوط به $Free-OH$ در شانه راست طیف می‌شود. این تغییرات نشان دهنده تضعیف پیوندهای هیدروژنی بین مولکول‌های آب و کاهش تشکیل خوشه‌های آبی است.

با افزایش درصد وزنی استونیتریل، قله مربوط به پیوند $O-H$ به طور کامل از طیف ناپدید می‌شود، صرف نظر از نسبت آب به نمک، این پدیده را می‌توان با کاهش حضور مولکول‌های آب، عدم همسایگی مولکول‌های آب و هیدراتاسیون قوی یون‌های کلسیم (Zn^{2+}) توضیح داد [39].

در مطالعه منگ و همکاران [40] که از کمک حلال AN در



شکل ۵. نتایج تست زاویه تماس بر حسب تغییرات درصد وزنی استونیتریل

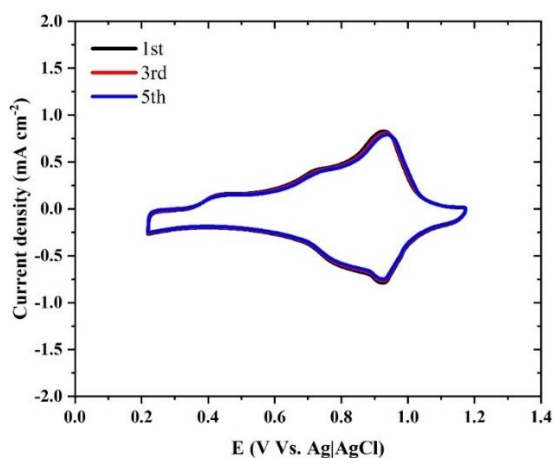
جدول ۱. نتایج تست زاویه تماس (Contact Angle) بر حسب تغییرات درصد وزنی استونیتریل

درصد وزنی استونیتریل	۰	۳	۷	۱۰	۱۴
زاویه تماس (°)	۷۹	۷۱	۶۵	۶۰	۵۸

مطابق شکل (۶) مولکول‌های آب در حالت خالص، چهار ساختار متفاوت کششی ارتعاشی را نشان می‌دهند: $DA-OH$ ، $DAA-OH$ ، $DDA-OH$ و $DDAA-OH$. در این ساختارها، نماد D نشان دهنده یک دهنده پروتون و A نشان دهنده یک گیرنده پروتون است. حالت‌های $DA-OH$ (یک دهنده - یک گیرنده) و $DDA-OH$ (یک دهنده - دو گیرنده) که به پیوندهای هیدروژنی ضعیف‌تر مربوط می‌شوند، شیفتهای رامان بالاتری را نشان می‌دهند. در مقابل، حالت‌های $DAA-OH$ (دو دهنده - یک گیرنده) و $DDAA-OH$ (دو دهنده - دو گیرنده) که نمایانگر پیوندهای هیدروژنی قوی‌تر هستند، شیفتهای رامان پایین‌تری دارند. از سوی دیگر، مولکول‌های آبی که در حالت کشش ارتعاشی قرار ندارند به عنوان $Free-OH$ شناخته می‌شوند [5,33-35].

پیوندهای هیدروژنی قوی حرکت مولکول‌های آب و یونها را محدود می‌کنند، که این امر منجر به کاهش تحرک یونی و در نتیجه کاهش هدایت یونی می‌شود. با تضعیف این پیوندهای قوی، تحرک یونی به طور کلی افزایش می‌یابد.

و بازده مناسب در واکنش‌های الکتروشیمیایی با الکترولیت 0.9 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-0.1ACN برخوردار است.

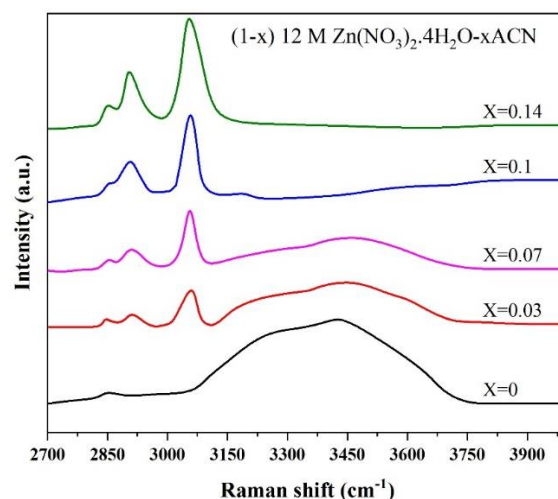


شکل ۷ نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-0.1ACN

در منحنی ولتاژ چرخه‌ای مربوط به ترکیب CuHCF، چندین واکنش الکتروشیمیایی مهم رخ می‌دهد که هر یک از آن‌ها با پیک‌های مشخصی در نمودار نمایان می‌شوند. پیک کاتدی در حدود ۰/۸۵ ولت و پیک آنودی در حدود ۰/۸۹ ولت عمدتاً به جفت واکنش‌های اکسایش و کاهش یون‌های Cu²⁺/Cu⁺ در ساختار CuHCF نسبت داده می‌شوند، که در آن یون مس با دریافت الکترون از حالت اکسایش ۲⁺ به ۱⁺ کاهش یافته و در پیک آنودی مجدداً به حالت ۲⁺ اکسایش می‌یابد. علاوه بر این، حضور پیک‌های کاتدی دیگر در حدود ۰/۴۲ ولت و ۰/۷۳ ولت به واکنش‌های جانبی یا واکنش‌های مرتبط با یون‌های دیگر موجود در ساختار و محیط الکترولیت مربوط است. معمولاً پیک حوالی ۰/۴۲ ولت به فرایند کاهش یون‌های Fe³⁺ به Fe²⁺ نسبت داده می‌شود که در ساختار Prussian Blue رخ می‌دهد. پیک مشاهده شده در ناحیه ۰/۷۳ ولت نیز می‌تواند به عوامل دیگری نظیر واکنش‌های سطحی، جذب یا دفع یون H⁺، یا تغییرات ساختاری موضعی در شبکه CuHCF وابسته باشد.

پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-0.1ACN حدود ۰/۸۷V اندازه‌گیری شد که در مقایسه با پتانسیل فرمال CuHCF در الکترولیت‌های آب در نمک (WIS) با غلظت ۱۲M روی نترات مقدار بیشتری را

الکترولیت آبی حاوی Zn(OTf)₂ استفاده کردند، رفتار مشابه در طیف‌سنجی رامان زمانی مشاهده شده است که نسبت AN حدود ۵۰٪ بوده است. این در حالی است که در پروژه حاضر، رفتار مشابه با همین ویژگی‌ها در نسبت بسیار پایین‌تر، یعنی حدود ۱۰٪ مشاهده شده است.

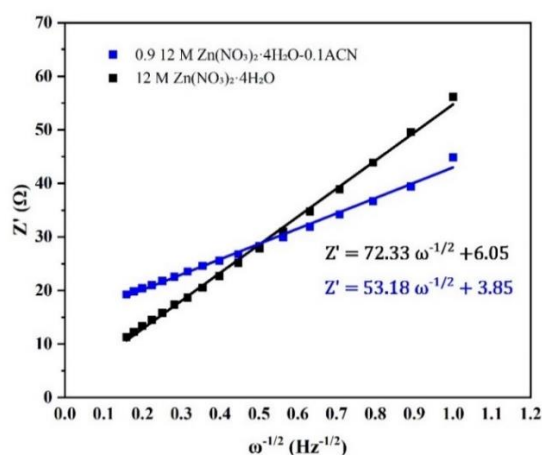


شکل ۶ طیف رامان الکترولیت هیبریدی (1-x) 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-xACN

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از ۱۰٪ تأثیر قابل توجهی بر بهبود ساختار ندارد. علاوه بر این، افزودن مقادیر بیشتر استونیتریل منجر به کاهش هدایت الکتریکی نیز می‌شود. بنابراین، ترکیب 0.9 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-0.1ACN به عنوان مناسب‌ترین گزینه برای انجام تست‌های الکتروشیمیایی انتخاب شد.

شکل (۷) نمودار ولتامتری چرخه‌ای (CV) کاتد هگزاسیانوفرات مس (CuHCF) را در الکترولیت هیبریدی 0.9 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-0.1ACN برای چرخه‌های اول، سوم و پنجم نشان می‌دهد. این آزمایش در بازه پتانسیلی ۰/۲ V تا ۱/۲ ولت نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl و با نرخ اسکن ۱ mV/s انجام شده است. همان‌طور که مشخص است، پروفایل‌های ولتامتری چرخه‌ای در هر سه چرخه از نظر ظاهر و موقعیت پیک‌ها تطابق قابل توجهی دارند، که بیانگر پایداری بالای ماده در فرایند چرخه‌پذیری است. همچنین، نمودار CV نشان دهنده حضور پیک‌های متقارن اکسایش - کاهش است که پیک کاتدی در حدود ۰/۸۵V و پیک آنودی در حدود ۰/۸۹V مشاهده می‌شوند. این نتایج تأیید می‌کند که CuHCF از پایداری

نشان می‌دهد [41]. همچنین در مطالعه ليو و همکاران مقدار پتانسیل فرمال برابر با $1/1\text{ V}$ اندازه‌گیری شده است [42]. این افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش در الکترولیت هیبریدی حاکی از آن است که یون Zn^{2+} ، به دلیل شعاع کوچک‌تر و عدد هیدراسیون کمتر، به آسانی به ساختار CuHCF نفوذ می‌کند. بر اساس رابطه نرنست (معادله ۱) این افزایش پتانسیل بیانگر تأثیر فعالیت بالاتر کاتیون در ورود و خروج آن به ساختار است، که خود نقشی کلیدی در بهبود عملکرد این ماده در چنین سیستم‌های هیبریدی ایفا می‌کند.



شکل ۹ نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$ در بازه 40 Hz تا 1 kHz الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) را می‌توان با استفاده از شیب نمودار ارائه شده در شکل (۹) و استفاده از معادله (۲) محاسبه کرد. این محاسبه بر اساس داده‌های به دست آمده از آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام می‌شود، که اطلاعات دقیقی در مورد انتقال یون‌ها در محیط الکترولیت فراهم می‌کند [43]. این روش نشان دهنده ارتباط مستقیم بین خواص الکترولیت و سرعت نفوذ یون‌ها در سیستم است و نقش کلیدی در بهینه‌سازی عملکرد الکتروشیمیایی دارد [44].

$$D_{\text{Zn}^{2+}} = \frac{R^2 T^2}{4 n^2 F^2 A^2 C} \quad (2)$$

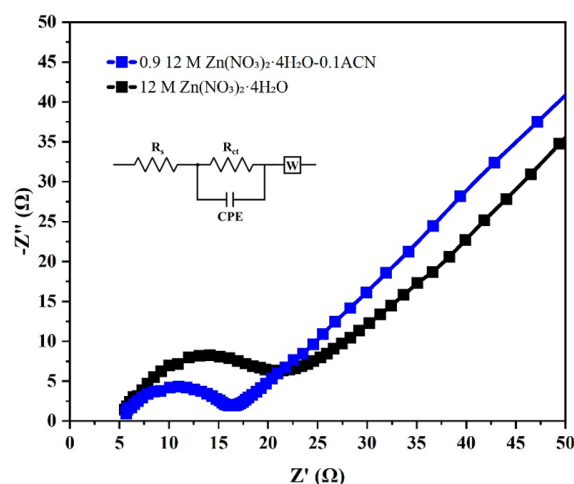
در معادله (۲) $D_{\text{Zn}^{2+}}$ برابر با ضریب نفوذ کلسیم، R برابر با ثابت گازها، T برابر با دمای مطلق، F برابر با ثابت فارادی (C 96485 mol^{-1})، n برابر با تعداد الکترون انتقال یافته به ازای هر مولوکول ($n = 2$)، A برابر با سطح مقطع الکتروود و C برابر با غلظت یون روی است. جدول (۲) نتایج نهایی تست EIS را نشان می‌دهد.

پتانسیل فرمال برابر با $1/1\text{ V}$ اندازه‌گیری شده است [42]. این افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش در الکترولیت هیبریدی حاکی از آن است که یون Zn^{2+} ، به دلیل شعاع کوچک‌تر و عدد هیدراسیون کمتر، به آسانی به ساختار CuHCF نفوذ می‌کند. بر اساس رابطه نرنست (معادله ۱) این افزایش پتانسیل بیانگر تأثیر فعالیت بالاتر کاتیون در ورود و خروج آن به ساختار است، که خود نقشی کلیدی در بهبود عملکرد این ماده در چنین سیستم‌های هیبریدی ایفا می‌کند.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF \ln a_{\text{red}}} = E^\circ + \frac{RT}{nF \ln (c_{\text{[cation]}} \gamma_{\text{[cation]}})} \quad (1)$$

همان‌طور که در معادله (۱) مشاهده می‌شود، افزایش ضریب و غلظت باعث افزایش پتانسیل اکسایش / کاهش خواهند شد.

برای ارزیابی تأثیر افزودن استونیتریل بر عملکرد الکتروشیمیایی و نفوذ یون‌های Zn^{2+} ، آزمایش طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) بر روی دو نوع الکترولیت انجام شد: الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. این آزمایش در محدوده فرکانسی در بازه 100 KHz تا 1 Hz انجام گرفت که نتایج آن در شکل (۸) ارائه شده است. در این تحلیل، مقاومت مجموع جدا کننده، الکترولیت و الکتروود با R_s و مقاومت انتقال بار با R_{ct} مشخص شد.

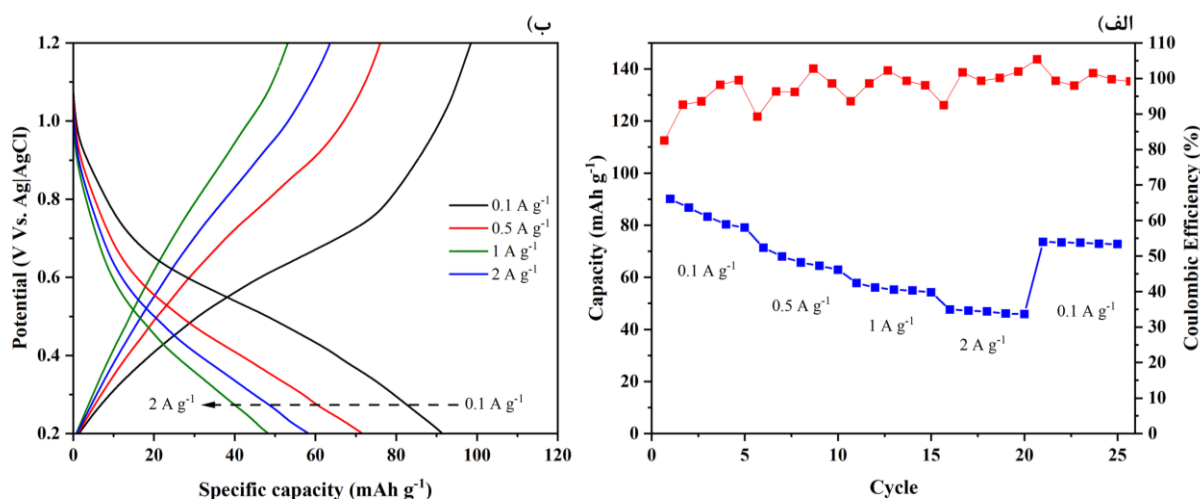


شکل ۸ نمودار نایکوئیست الکترولیت هیبریدی $0.9\text{ 12 M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ و الکترولیت آبی $12\text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

مقاومت انتقال بار (R_{ct}) در الکترولیت هیبریدی حدود

جدول ۲ نتایج نهایی تست EIS الکترولیت هیبریدی الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ و الکترولیت آبی $12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

نمونه	پارامتر	
Rs (Ω)	۵/۵۳	۵/۲۸
Rct (Ω)	۱۰/۵۶	۱۹/۰۶
شیب نمودار Z' بر حسب $\omega^{-0.5}$	۵۳/۱۸	۷۲/۳۳
$D_{Zn^{2+}}$ ($cm^2\ s^{-1}$, $\times 10^{-14}$)	۱۳۸/۵۱	۷/۰۱



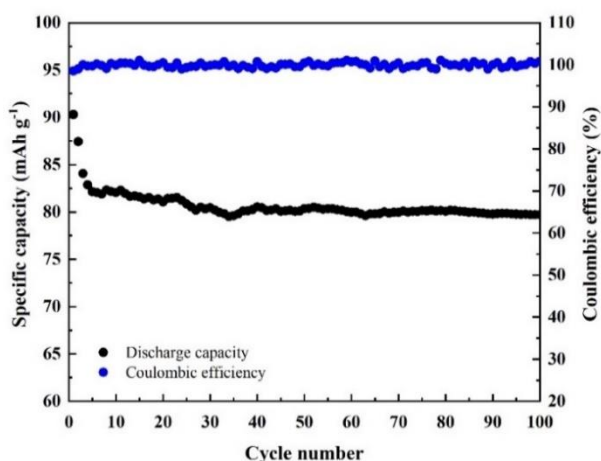
شکل ۱۰ (الف) نمودار قابلیت نرخ‌پذیری و (ب) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر با آن مربوط به کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$

جدول (۲) به وضوح نشان دهنده بهبود قابل توجه سینتیک در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ در مقایسه با الکترولیت آبی $12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ است. به طوری که ضریب نفوذ یون روی در الکترولیت هیبریدی، بیش از ۱۹/۷۶ برابر بیشتر شده است. بنابراین، همان طور که نتایج آزمون‌های رامان نیز تأیید می‌کند، افزودن ۱۰ wt% استونیتریل به الکترولیت آبی تأثیر چشمگیری بر بهبود سینتیک و عملکرد باتری دارد.

آزمون شارژ/دشارژ قابلیت نرخ‌پذیری الکتروکود CuHCF در الکترولیت $0.9\ 12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ به عنوان یکی از آزمایش‌های کلیدی در این پژوهش در نرخ‌های شارژ مختلف از ۰/۱ A/g تا ۲ انجام شده است و نتایج آن در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش ۲۰ برابری نرخ شارژ، ظرفیت باتری از ۹۱ mAh/g به ۴۸ mAh/g کاهش یافته است. در ادامه با بازگشت نرخ شارژ به

ظرفیت ۰/۱ A/g ظرفیت ۷۳ mAh/g حاصل شده است که نشان دهنده حفظ ظرفیت حدود ۸۰٪ است. این حفظ ظرفیت، بیانگر قابلیت نرخ‌پذیری بسیار خوب این باتری است. همچنین، شکل (۱۰ - ب) پروفایل شارژ/دشارژ متناظر با نمودار نرخ‌پذیری را نشان می‌دهد.

شکل (۱۱) نمودار مربوط به تست شارژ/دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF را در ۱۰۰ چرخه اولیه با نرخ شارژ ۰/۱ A/g را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که کاتد CuHCF در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ M\ Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O - 0.1ACN$ با ظرفیت بازگشت‌پذیر اولیه ۹۱ mAh/g از پایداری قابل توجهی برخوردار است و توانسته در طول ۱۰۰ چرخه ابتدایی، حدود ۹۰٪ ظرفیت اولیه خود را حفظ کند. این عملکرد پایدار، بیانگر مناسب بودن این الکترولیت برای استفاده در سامانه‌های ذخیره انرژی است.



شکل ۱۱ نمودار تست شارژ/دشارژ چرخه‌ای کاتد CuHCF در ۱۰۰ چرخه اولیه با نرخ شارژ ۰/۱ A/g در الکترولیت هیبریدی $0.9\ 12\ \text{M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$

جدول ۳ خلاصه نتایج تأثیر کمک حلال ACN بر خواص الکترولیت هیبریدی (مقادیر نشان داده شده در پرانتز مقدار افزایش نسبت به نمونه اولیه، بدون کمک حلال، را نشان می‌دهد)

ضریب نفوذ یون Zn^{2+} ($\text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$, $\times 10^{-12}$)	تأثیر بر ساختار حل‌شوندگی	زاویه تماس ($^\circ$)	هدایت الکتریکی (mS/cm)	ویسکوزیته (mm^2/s)	قابلیت اشتعال‌پذیری	پارامتر محتوی ACN
$7/01$ (۰٪)	✓	79 (۰٪)	$10/2$ (۰٪)	$2/4$ (۰٪)	×	۰٪
–	✓	71 (–۱۰٪)	$21/1$ (۱۰۶٪)	$1/5$ (–۳۷٪)	×	۳٪
–	✓	65 (–۱۸٪)	$53/3$ (۴۲۲٪)	$1/3$ (–۴۶٪)	×	۷٪
$138/51$ (۱۸۰۰٪)	✓	60 (–۲۴٪)	$93/6$ (۸۱۷٪)	$1/0$ (–۵۸٪)	×	۱۰٪
–	×	58 (–۲۷٪)	$88/0$ (۷۶۲٪)	$0/9$ (–۶۲٪)	×	۱۴٪
–	–	–	–	–	✓	۱۷٪
–	–	–	–	–	✓	۲۰٪

نتیجه‌گیری

الکتروشیمیایی الکترولیت $0.9\ 12\ \text{M Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-0.1ACN}$ قابلیت نرخ‌پذیری فوق‌العاده، نرخ شارژ/دشارژ مطلوب با حفظ بیش از ۸۰٪ ظرفیت اولیه، پایداری چرخه‌ای بالا با ظرفیت اولیه ۹۱ mAh/g و بهبود سینتیک واکنش‌ها را نشان داد. علاوه بر این، اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) حاکی از افزایش تقریباً ۲۰٪ برابری ضریب نفوذ یون روی (Zn^{2+}) در الکترولیت هیبریدی در مقایسه با الکترولیت آبی است. جدول (۳) خلاصه نتایج حاصل از پژوهش را نشان می‌دهد.

واژه‌نامه

Doctor Blade	دکتر بلیید
Transference number	عدد انتقال

در این مطالعه، الکترولیت هیبریدی آب/غیر آبی $12\ \text{M (1-x)}$ $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O-xACN}$ برای باتری‌های یون روی مورد بررسی قرار گرفت. به همین منظور، الکترولیت‌هایی با غلظت‌های مختلف استونیتریل در محدوده ۳ wt% تا ۱۸ wt% وزنی انتخاب شدند. نتایج تست اشتعال نشان داده که افزایش درصد وزنی استونیتریل به بیش از ۱۴٪ باعث افزایش چشمگیر اشتعال‌پذیری الکترولیت می‌شود. با استفاده از آزمون‌های مشخصه‌یابی، الکترولیت بهینه و غیر قابل اشتعال حاوی wt% ۱۰ استونیتریل با هدایت الکتریکی $93/6\ \text{mS/cm}$ ، ویسکوزیته $0/98\ \text{mm}^2/\text{s}$ و ساختار حل‌شوندگی بهبود یافته شناسایی شد. در ادامه عملکرد الکتروشیمیایی این الکترولیت با استفاده از الکتروکود CuHCF ارزیابی شد. نتایج به دست آمده از تست‌های

مراجع

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, and K. Amine, "30 years of lithium - ion batteries," *Advanced Materials*, vol. 30, no. 33, p. 1800561, 2018. <https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [2] H. Li *et al.*, "Advanced rechargeable zinc-based batteries: Recent progress and future perspectives," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 550-587, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.059>
- [3] M. Adil, A. Sarkar, A. Roy, M. R. Panda, A. Nagendra, and S. Mitra, "Practical aqueous calcium-ion battery full-cells for future stationary storage," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 12, no. 10, pp. 11489-11503, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.059>
- [4] S. Gheytani *et al.*, "An aqueous Ca - ion battery," *Advanced Science*, vol. 4, no. 12, p. 1700465, 2017. <https://doi.org/10.1002/advs.201700465>
- [5] X. Liu *et al.*, "Exploration in materials, electrolytes and performance towards metal ion (Li, Na, K, Zn and Mg)-based hybrid capacitors: A review" *Nano Energy*, vol. 86, p. 106070, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.106070>
- [6] L. Suo *et al.*, "'Water-in-salt' electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries," *Science*, vol. 350, no. 6263, pp. 938-943, 2015. <https://doi.org/10.1126/science.aab1595>
- [7] L. Suo *et al.*, "'Water - in - salt' electrolyte makes aqueous sodium - ion battery safe, green, and long - lasting," *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 21, p. 1701189, 2017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701189>
- [8] F. Wang *et al.*, "Hybrid aqueous/non-aqueous electrolyte for safe and high-energy Li-ion batteries," *Joule*, vol. 2, no. 5, pp. 927-937, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.02.011>
- [9] Q. Dou *et al.*, "Safe and high-rate supercapacitors based on an 'acetonitrile/water in salt' hybrid electrolyte," *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 11, pp. 3212-3219, 2018. <https://doi.org/10.1039/C8EE01040D>
- [10] N. Chang *et al.*, "An aqueous hybrid electrolyte for low-temperature zinc-based energy storage devices," *Energy & Environmental Science*, vol. 13, no. 10, pp. 3527-3535, 2020. <https://doi.org/10.1039/D0EE01538E>
- [11] J. Chen *et al.*, "Improving electrochemical stability and low - temperature performance with water/acetonitrile hybrid electrolytes," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 3, p. 1902654, 2020. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902654>
- [12] X. Dong *et al.*, "All - organic rechargeable battery with reversibility supported by 'water - in - salt' electrolyte," *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 11, pp. 2560-2565, 2017. <https://doi.org/10.1002/chem.201700063>
- [13] T. Deng, W. Zhang, H. Zhang, and W. Zheng, "Anti - Freezing Aqueous Electrolyte for High - Performance Co (OH) 2 Supercapacitors at- 30° C," *Energy Technology*, vol. 6, no. 4, pp. 605-612, 2018. <https://doi.org/10.1002/ente.201700648>

- [14] Q. Rong, W. Lei, L. Chen, Y. Yin, J. Zhou, and M. Liu, "Anti - freezing, conductive self - healing organohydrogels with stable strain - sensitivity at subzero temperatures," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 56, no. 45, pp. 14159-14163, 2017. <https://doi.org/10.1002/anie.201708614>
- [15] F. Mo *et al.*, "A flexible rechargeable aqueous zinc manganese-dioxide battery working at -20°C ," *Energy & Environmental Science*, vol. 12, no. 2, pp. 706-715, 2019. <https://doi.org/10.1039/C8EE02892C>
- [16] X. Jin *et al.*, "A cross-linked polyacrylamide electrolyte with high ionic conductivity for compressible supercapacitors with wide temperature tolerance," *Nano Research*, vol. 12, pp. 1199-1206, 2019. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2382-z>
- [17] A. Naveed, H. Yang, J. Yang, Y. Nuli, and J. Wang, "Highly reversible and rechargeable safe Zn batteries based on a triethyl phosphate electrolyte," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 58, no. 9, pp. 2760-2764, 2019. <https://doi.org/10.1002/anie.201813223>
- [18] Z. Yi, G. Chen, F. Hou, L. Wang, and J. Liang, "Strategies for the stabilization of Zn metal anodes for Zn - ion batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 11, no. 1, p. 2003065, 2021.
- [19] S. Guo *et al.*, "Fundamentals and perspectives of electrolyte additives for aqueous zinc-ion batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 34, pp. 545-562, 2021.
- [20] Q. Han *et al.*, "An inorganic salt reinforced Zn $^{2+}$ -conducting solid-state electrolyte for ultra-stable Zn metal batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 39, pp. 22287-22295, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.10.019>
- [21] Y. Li *et al.*, "A progressive nucleation mechanism enables stable zinc stripping-plating behavior," *Energy & Environmental Science*, vol. 14, no. 10, pp. 5563-5571, 2021. <https://doi.org/10.1039/D1EE01861B>
- [22] W. Xu *et al.*, "Diethyl ether as self-healing electrolyte additive enabled long-life rechargeable aqueous zinc ion batteries," *Nano Energy*, vol. 62, pp. 275-281, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.05.042>
- [23] M. Wu *et al.*, "Aqueous Zn - based rechargeable batteries: recent progress and future perspectives," *InfoMat*, vol. 4, no. 5, p. e12265, 2022. <https://doi.org/10.1002/inf2.12265>
- [24] L. Cao *et al.*, "Solvation structure design for aqueous Zn metal batteries," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 51, pp. 21404-21409, 2020. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09794>
- [25] H. Dai *et al.*, "Cobalt - phthalocyanine - derived molecular isolation layer for highly stable lithium anode," *Angewandte Chemie*, vol. 133, no. 36, pp. 20005-20012, 2021. <https://doi.org/10.1002/ange.202106027>
- [26] D. Xiao *et al.*, "Optimization of organic/water hybrid electrolytes for high - rate carbon - based supercapacitor," *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 42, p. 1904136, 2019. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904136>
- [27] T. Yuan *et al.*, "Research Progress of Prussian Blue and Its Analogs as High - Performance Cathode Nanomaterials for Sodium - Ion Batteries," *Small Methods*, vol. 8, no. 8, p. 2301372, 2024. <https://doi.org/10.1002/smt.202301372>
- [28] B. Wang *et al.*, "Intercalation pseudocapacitance boosting ultrafast sodium storage in Prussian blue analogs," *ChemSusChem*, vol. 12, no. 11, pp. 2415-2420, 2019. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900582>
- [29] M. Choi, H. Shin, D. Kim, and W. Choi, "Compensating effect of self-assembled capsule towards enhanced

- structural stability of prussian blue cathodes for sodium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 615, p. 235066, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2024.235066>
- [30] L. Shi *et al.*, "Co-precipitation synthesis control for sodium ion adsorption capacity and cycle life of copper hexacyanoferrate electrodes in battery electrode deionization," *Chemical Engineering Journal*, vol. 435, p. 135001, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135001>
- [31] C. Liang, Z. Wang, L. Wu, X. Zhang, H. Wang, and Z. Wang, "Light and strong hierarchical porous SiC foam for efficient electromagnetic interference shielding and thermal insulation at elevated temperatures," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 35, pp. 29950-29957, 2017. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07735>
- [32] V. Mauro, A. D'Aprano, F. Croce, and M. Salomon, "Direct determination of transference numbers of LiClO₄ solutions in propylene carbonate and acetonitrile," *Journal of power sources*, vol. 141, no. 1, pp. 167-170, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.09.015>
- [33] K. A. See, J. A. Gerbec, Y. S. Jun, F. Wudl, G. D. Stucky, and R. Seshadri, "A high capacity calcium primary cell based on the Ca-S system," *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 8, pp. 1056-1061, 2013. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300160>
- [34] A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, and M. R. Palacín, "Towards a calcium-based rechargeable battery," *Nature materials*, vol. 15, no. 2, pp. 169-172, 2016. <https://doi.org/10.1038/nmat4462>
- [35] S. Noorsina, M. R. Esmaeili, and S. K. Sadrnezhad, "Advancements in aqueous/nonaqueous hybrid electrolytes for next-generation Ca-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 101, p. 113958, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113958>
- [36] G. J. Kearley, L. Oxtan, R. Clark, and R. Hesters, "Recent advances in the vibrational spectroscopy of ammonium ion in crystal," *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, vol. 10, no. 2, 1983. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.113958>
- [37] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, "Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces," *Physical Review Letters*, vol. 72, no. 2, p. 238, 1994. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.238>
- [38] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li, and C. Sun, "Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 189, pp. 621-624, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.08.077>
- [39] H. Tomiyasu, H. Shikata, K. Takao, N. Asanuma, S. Taruta, and Y.-Y. Park, "An aqueous electrolyte of the widest potential window and its superior capability for capacitors," *Scientific reports*, vol. 7, no. 1, p. 45048, 2017. <https://doi.org/10.1038/srep45048>
- [40] C. Meng *et al.*, "Multifunctional water-organic hybrid electrolyte for rechargeable zinc ions batteries," *Chemical Engineering Journal*, vol. 450, p. 138265, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138265>
- [41] Z. Khan, D. Kumar, and X. Crispin, "Does water - in - salt electrolyte subdue issues of Zn batteries?," *Advanced Materials*, vol. 35, no. 36, p. 2300369, 2023. <https://doi.org/10.1002/adma.202300369>
- [42] Y. Liu *et al.*, "Copper hexacyanoferrate solid - state electrolyte protection layer on Zn metal anode for high - performance aqueous zinc - ion batteries," *Small*, vol. 18, no. 38, p. 2203061, 2022. <https://doi.org/10.1002/sml.202203061>

- [43] S.-q. Yang *et al.*, "Li₄V₂Mn (PO₄)₄-stabilized Li [Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}] O₂ cathode materials for lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 63, p. 103889, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103889>
- [44] M. R. Esmaili, S. Noorsina, and S. K. Sadrnezhad, "High-entropy spinel-structured (VCrNiCoMn)₃O₄ anode for Li-ion batteries," *Journal of Energy Storage*, vol. 105, p. 114796, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114796>

CONTENTS

Stage Creep Life Assessment of the IN738LC Superalloy in V94.2 Gas Turbine First Blade	1
Alireza Toosi - Fatemehsadat Sayyedani	
Investigation of Microstructural, Mechanical, Electrochemical and Wear Properties of CuNi/Al₂O₃ Nanocomposite Coating	19
Erfan Bigdeloyevatan - Mehdi Salimi	
Investigation of Strain Induced Precipitation of γ' Phase of AD730 Ni base Superalloy Using Stress Relaxation Technique	33
Zahra Mirzaie - Gholamreza Ebrahimi - Hamid Reza Ezatpour	
Evaluation of the Wear Resistance of Al₂O₃ and Al₂O₃-Y₂O₃ Composite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying	47
Hossein Aghajani - Saeid Taghiramezani - Zia Valefi - Masud Mirjani	
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	63
Razieh Khoshhal - Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad	
Investigation on Compressional Properties and Hardness of WC Reinforced Steels	75
Hadi Nasiri - Hamid Sazegaran - Ali Mohammad Naserian-Nik	
Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN for Use in Zinc-Ion Batteries	91
Farzad Soleymani	



JOURNAL OF METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING FERDOWSI UNIVERSITY OF MASHHAD

Ferdowsi University of Mashhad

ISSN 2008-7462

General Director: A. Haerian Ardakani
Editor-Chief : J. Vahdati Khaki
Published: Ferdowsi University of Mashhad

Editorial Board:

R. Azari khosroshahi	Associate Professor	Sahand University of Technology
G. R. Ebrahimi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
R. Bagheri	Professor	Sharif University of Technology
J. Javadpour	Professor	Iran University of Science & Technology
G. Barati Darband	Assistant Professor	Ferdowsi University of Mashhad
A. Haerian Ardakani	Professor	Sadjad University of Technology
M. Haddad Sabzevar	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
S. M. Zebarjad	Professor	Shiraz University
S. A. Sajjadi	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Salehi	Professor	Isfahan University of Technology
M. R. Torroghinejad	Associate Professor	Isfahan University of Technology
H. Arabi	Professor	Iran University of Science & Technology
A. R. Kiani Rashid	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
J. Vahdati Khaki	Professor	Ferdowsi University of Mashhad
M. Mirjalili	Associate Professor	Ferdowsi University of Mashhad
Jinyang Li	Associate Professor	Applied Chemistry, Huazhong University of Science and Technology (HUST), Wuhan, China
Ionela Poenita Birloaga	Associate professor	Chemical Engineering at University of L'Aquila
M. Sakaki	Postdoctoral Researcher	University of Duisburg-Essen, Germany
H. Shalchian	Postdoctoral Researcher	Laboratory of Integrated Treatment of Industrial Waste and Wastewater, University of L'Aquila, Italy
F. Saba	Postdoctoral Researcher	School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China

Text Editor: A. Dehghan - S. Mollazadeh Beidokhti
Typist: A. Noie – T. Hooshmand

Administrative Director: T. Hooshmand

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

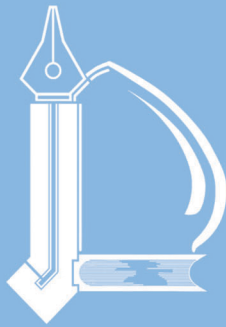
Department of Materials Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad,

P. O. Box. 91775-1111, Mashhad, I.R.IRAN

Tel: +98 51 38763301; Fax: +98 51 38806024; Email: jmme@um.ac.ir

Web site: <http://jmme.um.ac.ir>

ISSN 2008 -7462



Ferdowsi University
of Mashhad

**JOURNAL OF
METALLURGICAL
AND MATERIALS
ENGINEERING**

Serial No. 40



Iron&Steel Society of Iran

- Creep Life Assessment of the IN738LC Superalloy in V94.2 Gas Turbine First Stage Blade** 1
Alireza Toosi - Fatemehsadat Sayyedani
- Investigation of Microstructural, Mechanical, Electrochemical and Wear Properties of CuNi/Al₂O₃ Nanocomposite Coating** 19
Erfan Bigdeloyevatan - Mehdi Salimi
- Investigation of Strain Induced Precipitation of γ' Phase of AD730 Ni base Superalloy Using Stress Relaxation Technique** 33
Zahra Mirzaie - Gholamreza Ebrahimi
HamidReza Ezatpour
- Evaluation of the Wear Resistance of Al₂O₃ and Al₂O₃-Y₂O₃ Composite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying** 47
Hossein Aghajani - Saeid Taghiramezani
Zia Valefi - Masud Mirjani
- 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** 63
Razieh Khoshhal - Seyed Vahid Alavi Nezhad Khalil Abad
- Investigation on Compressional Properties and Hardness of WC Reinforced Steels** 75
Hadi Nasiri - Hamid Sazegaran
Ali Mohammad Naserian-Nik
- Investigation of the Hybrid Electrolyte 12 M Zn(NO₃)₂·4H₂O-ACN for Use in Zinc-Ion Batteries** 91
Farzad Soleymani

**Vol. 36, No. 4
Winter, 2025**