Journal of Advanced Materials and Technologies

Journal Homepage: www.jamt.ir

Materials and Energy Research Center
MERC

Original Research Article - Extended Abstract

Study of the Corrosion Behavior of Nano and Amorphous Coatings deposited on Monel 400 Alloy Used in Marine Industries

Farzad Habibi [1*], **Parvaneh Farshbaf** [1]

[1] *Ph. D., Materials Engineering Faculty, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.*

*Corresponding Author's Email: f_habibi96@sut.ac.ir (Farzad Habibi)

Paper History:
Received: 2025-09-13
Revised: 2025-09-26
Accepted: 2025-11-13

Keywords:
High Speed Steel,
Amorphous Titanium,
Monel 400,
ElectroSpark Deposition

Abstract This research investigates and compares the corrosion behavior of nanocrystalline cobalt high-speed steel (HSS M35) and amorphous titanium coatings deposited on a Monel 400 alloy substrate using the Electro-Spark Deposition (ESD) method. The coatings were produced under two different input energy levels (capacitances of 100 and 300 µF). Microstructural analysis revealed that the high-speed steel coating possessed a nanocrystalline structure comprising an austenitic (Ni, 3Fe) phase and carbide nanoparticles, whereas the titanium coating, owing to ultra-rapid cooling and alloying with substrate elements (Ni, Cu), formed an amorphous structure. Potentiodynamic polarization tests in 3.5 wt.% NaCl solution indicated a significant enhancement in corrosion resistance for both coatings compared to the bare Monel 400 substrate. The corrosion current density (icorr) of the amorphous titanium coating (0.006 µA/cm²) was approximately 1.5 times lower than that of the nanocrystalline high-speed steel coating (0.009 µA/cm²) and about 70 times lower than the uncoated substrate (0.42 µA/cm²). The superior performance of the amorphous coating is attributed to the absence of grain boundaries and crystalline defects, as well as its ability to form a uniform and stable passive layer. Additionally, the nanostructured HSS coating, with a thickness of 95 µm, effectively protects the substrate from the aggressive medium, thereby improving corrosion resistance. Considering the superior performance of the amorphous titanium coating in corrosion tests, it is recommended for marine applications where corrosion resistance is a critical requirement.

https://doi.org/10.30501/jamt.2025.544792.1338 URL: https://www.jamt.ir/article_235157.html

1. INTRODUCTION

Monel 400 is a solid-solution Ni–Cu alloy with high strength, toughness over a wide temperature range, and excellent corrosion resistance in seawater, hydrofluoric acid, and many aggressive media. These properties have made it widely used in marine and chemical industries for valves, pumps, fasteners, pipelines, and heat exchangers (Devendranath et al., 2012).

To further improve wear, corrosion, and thermal fatigue resistance, nanostructured and amorphous coatings have been increasingly applied in advanced industries. Among various deposition techniques, Electro-Spark Deposition (ESD) is attractive due to its rapid melting and solidification, localized heat input, and strong metallurgical bonding. The extremely high cooling rate of ESD favors the formation of fine-grained, nanocrystalline, or amorphous coatings with good adhesion and surface properties (Bach et al., 2006; Welsh, 1958).

Previous studies have shown that ESD can produce amorphous, nanocrystalline, or hybrid structures with enhanced hardness, wear, and oxidation resistance, though challenges such as microcracks and porosity remain. Electrode composition and dielectric conditions strongly influence the resulting phases, enabling in-situ formation of nitrides, borides, or amorphous structure.

In this work, titanium and high-speed steel electrodes were used to deposit coatings on Monel 400, aiming to compare the corrosion behavior of amorphous and nanostructured layers.

2. MATERIALS AND METHODS

Electro-spark deposition (ESD) was employed to deposit coatings on Monel 400 substrates (2 × 2 × 0.2 cm³). Commercially pure titanium (grade 2) and cobalt-bearing high-speed steel (HSS M35) electrodes with a diameter of 1 mm were prepared by electrical discharge machining (EDM). The Monel 400 substrates were polished with SiC papers, ultrasonically cleaned in acetone, and used as cathodes, while the electrodes served as anodes. Deposition was performed under an argon shielding gas (99.9% purity, 10 L/min flow) at a constant voltage of 75 V, using two different capacitor discharge energies (100 and 300 µF).

The cross-sectional microstructure of the coatings was examined using SEM and FE-SEM coupled with EDS, and phase identification was conducted by XRD with Cu-Kα radiation. Surface roughness was measured with a Taylor/Hobson profilometer, and microhardness was determined by Vickers indentation under a 50 g load for 15 s. Corrosion behavior of coated and uncoated Monel 400 samples was evaluated by potentiodynamic polarization tests in 3.5 wt.% NaCl solution at room temperature, using a conventional three-electrode cell

Please cite this article as: Habibi, F., & Farshbaf, P. (2025) Study of the Corrosion Behavior of Nano and Amorphous Coatings deposited on Monel 400 Alloy Used in Marine Industries. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 3, 11-26. [in Persian]. https://doi.org/10.30501/jamt.2025.544792.1338

2783-0829/© 2025 The Author(s). Published by MERC.
This is an open access article under the CC BY license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode)

with a platinum counter electrode, a saturated calomel reference electrode, and the coated specimen as the working electrode. Prior to testing, samples were immersed for one hour to stabilize the open-circuit potential, and polarization scans were performed from OCP–200 mV to OCP+1000 mV at a scan rate of 1 mV/s.

3. RESULTS AND DISCUSSION

ESD successfully produced nanocrystalline HSS and amorphous Ti coatings on Monel 400. As shown in Figure 1, increasing the capacitor capacity from 100 to 300 µF raised the energy input, resulting in thicker HSS coatings (up to ~95 µm) with higher hardness (889 HV), but also increasing the risk of defects such as delamination. In contrast, lower energy input favored rapid solidification, promoting the formation of an amorphous structure in Ti coatings, although this was accompanied by the appearance of microcracks (Ivanov, 2018; Kolomeichenko et al., 2015).

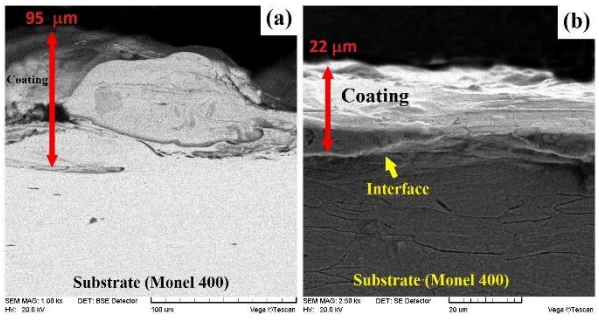


Figure 1. SEM images of HSS coating on the Monel 400 deposited under the voltage of 75 V and capacitance of (a) 300 and (b) 100 µF.

Microstructural analysis (Figure 2) revealed that the HSS coatings consisted of a nanocrystalline Ni–Fe austenitic matrix containing finely dispersed carbide nanoparticles, whereas the Ti coatings exhibited fully amorphous or amorphous/nano-hybrid structures, resulting from rapid quenching and alloying with Ni and Cu from the substrate. Surface roughness measurements indicated that the amorphous Ti coatings had higher roughness compared to the nanocrystalline HSS layers (Li et al., 2019).

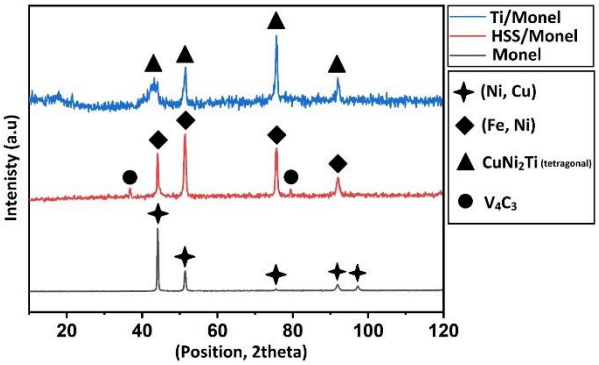


Figure 2. XRD patterns of Monel 400, HSS coating on Monel 400 and Ti coating on Monel 400 deposited under the capacitance of 300 µF.

Potentiodynamic polarization (PDP) curves obtained in 3.5 wt.% NaCl solution (Figure 3) demonstrated a significant improvement in corrosion resistance for both coatings compared to bare Monel 400. The corrosion potential (Ecorr) shifted from –0.30 V for the substrate to –0.18 V for HSS and –0.10 V for Ti. Correspondingly, the corrosion current density (icorr) decreased from 0.42 µA/cm² for the substrate to 0.009 µA/cm² for HSS and 0.006 µA/cm² for Ti. The superior performance of the amorphous Ti coating—approximately 70 times better than the uncoated substrate and notably higher than that of HSS—is attributed to the absence of grain boundaries and crystalline defects, as well as the formation of a uniform, stable, and adherent passive oxide film (Al-Abboodi et al., 2021; Królikowski, 2015; Zander & Köster, 2004).

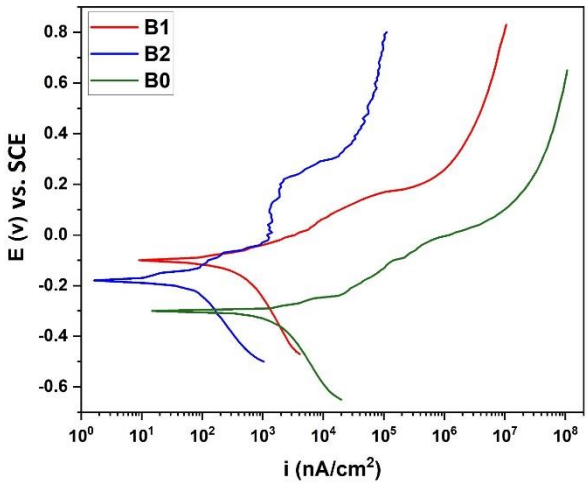


Figure 3. PP curves of Monel 400, HSS coating on Monel 400, and Ti coating on Monel 400 deposited under the capacitance of 300 µF in 3.5 wt.% NaCl solution.

4. CONCLUSION

In this study, nanocrystalline HSS and amorphous Ti coatings were successfully deposited on Monel 400 using electro-spark deposition. Increasing the energy input enhanced the thickness and hardness of HSS coatings, whereas lower energy input promoted the formation of an amorphous phase in Ti coatings. Microstructural analyses confirmed a nanocrystalline Ni–Fe austenitic matrix with dispersed carbides in HSS coatings and fully amorphous structures in Ti coatings, resulting from rapid quenching and alloying with substrate elements. Corrosion tests demonstrated that both coatings significantly improved the corrosion resistance of Monel 400, with the amorphous Ti layer exhibiting the highest performance. Its superior protection—nearly 70 times greater than the uncoated substrate and notably better than HSS—was attributed to the absence of grain boundaries and crystalline defects, as well as the formation of a stable, adherent passive oxide film.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors acknowledge Sahand University of Technology and Dr. Ahad Samadi for providing access to the electro-spark deposition equipment.

REFERENCES

1. Al-Abboodi, H., Fan, H., Mahmood, I. A., & Al-Bahrani, M. (2021). Experimental Investigation and Numerical Simulation for Corrosion Rate of Amorphous/Nano-Crystalline Coating Influenced by Temperatures. *Nanomaterials*, *11*(12). https://www.mdpi.com/2079-4991/11/12/3298
2. Bach, F.-W., Möhwald, K., Laarmann, A., & Wenz, T. (2006). *Modern surface technology*. John Wiley & Sons. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527608818

3. Devendranath, R. K., Arivazhagan, N., Narayanan, S., Narayanan, M., Mondody, A., & Kashyap, R. (2012). Development of defect free Monel 400 welds for marine application. *Advanced Materials Research*, *383*, 4693-4696. https://www.scientific.net/AMR.383-390.4693
4. Ivanov, V. (2018). Reasons for restricting the thickness of electrospark coatings and methods for increasing their thickness. *Welding international*, *32*(1), 40-45. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09507116.2017.1369071
5. Królikowski, A. (2015). Corrosion Behaviour of Amorphous and Nanocrystalline Alloys. *Solid State Phenomena*, *227*, 11-14. https://www.scientific.net/SSP.227.11
6. Kolomeichenko, A., Kuznetsov, I., & Kravchenko, I. (2015). Investigation of the thickness and microhardness of electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline alloys. *Welding International*, *29*(10), 823-825. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09507116.2014.986892
7. Li, B., Qian, B., Xu, Y., Liu, Z., Zhang, J., & Xuan, F. (2019). Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect. *Materials Science and Engineering: A*, *745*, 495-508. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509319300085
8. Welsh, N. (1958). Surface hardening of non-ferrous metals by spark discharge. *Nature*, *181*(4614), 1005. https://www.nature.com/articles/1811005a0
9. Zander, D., & Köster, U. (2004). Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *375*, 53-59. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303012656

فصلنامه مواد و فناوری‌های پیشرفته
Journal Homepage: www.jamt.ir

مقاله کامل پژوهشی

مطالعه رفتار خوردگی پوشش‌های نانو و آمورف ایجادشده بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰ مورداستفاده در صنایع دریایی

فرزاد حبیبی*[۱]، پروانه فرشباف[۱]

[۱] دکتری تخصصی، دانشکده‌ی مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی تبریز (سهند)، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

تاریخچه‌ی مقاله:
ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۶/۲۲
بازنگری: ۱۴۰۴/۰۷/۰۴
پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۸/۲۲

کلیدواژه‌ها:
لایه‌نشانی جرقه‌زنی الکتریکی،
پوشش نانوفولاد تندبر،
پوشش آمورف تیتانیوم،
آلیاژ مونل

چکیده در این پژوهش به بررسی و مقایسه رفتار خوردگی پوشش‌های نانوساختار فولاد تندبر کبالتی (HSS M35) و آمورف تیتانیوم، ایجادشده به‌روش لایه‌نشانی جرقه‌زنی الکتریکی (ESD) بر روی زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ پرداخته شده است. پوشش‌ها تحت دو سطح انرژی ورودی متفاوت (ظرفیت خازن ۱۰۰ و ۳۰۰ میکروفاراد) ایجاد شدند. مطالعات ریزساختاری نشان داد که پوشش فولاد تندبر دارای ریزساختار نانوکریستالی متشکل از فاز آستنیتی (Ni,Fe) و نانوذرات کاربیدی است؛ درحالی‌که پوشش تیتانیوم به‌دلیل نرخ سرمایش فوق‌سریع و آلیاژسازی با عناصر زیرلایه (Ni,Cu)، ساختاری آمورف تشکیل داده است. نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در محلول ۳/۵٪ وزنی NaCl حاکی از بهبود چشمگیر مقاومت به خوردگی هر دو پوشش نسبت به زیرلایه خالص مونل ۴۰۰ بود؛ به‌طوری‌که چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) پوشش تیتانیوم آمورف (۰/۰۰۶ µA/cm²) حدود ۱/۵ برابر کمتر از پوشش نانوکریستالی فولاد تندبر (۰/۰۰۹ µA/cm²) و ۷۰ برابر کمتر از زیرلایه بدون پوشش (۰/۴۲ µA/cm²) بود. این برتری عالی پوشش آمورف ناشی از عدم وجود مرز دانه، عیوب بلوری و توانایی تشکیل یک لایه غیرفعال یکنواخت و پایدار است. همچنین پوشش نانوکریستالی HSS با ضخامت ۹۵ میکرون، زیرلایه را در برابر نفوذ محیط خورنده محافظت می‌کند و مقاومت به خوردگی آن را بهبود می بخشد. باتوجه‌به عملکرد برتر پوشش آمورف تیتانیوم در آزمون خوردگی، این پوشش برای کاربردهای دریایی که مقاومت به خوردگی عامل کلیدی است، پیشنهاد می‌شود.

https://doi.org/10.30501/jamt.2025.544792.1338 URL: https://www.jamt.ir/article_235157.html

۱- مقدمه

آلیاژ مونل ۴۰۰ یک محلول جامد برپایه نیکل- مس است که از خواص آن، می‌توان به استحکام و چقرمگی زیاد در محدودهٔ وسیعی از دما، و مقاومت در برابر خوردگی در اکثر محیط‌های خورنده اشاره کرد. این آلیاژ در بسیاری از زمینه‌ها به‌خصوص در صنایع دریایی و شیمیایی مورداستفاده قرار می‌گیرد. انواع کاربردهای این آلیاژ شامل استفاده در شیرآلات، پمپ‌ها و پروانه پمپ‌ها، بست‌ها و پیچ‌ومهره‌های دریایی، مخازن آب و گازوئیل، مخازن نفت خام پتروشیمی، لوله‌کشی‌ها و مبدل‌های حرارتی است (Devendranath et al., 2012). این آلیاژ، مقاومت به خوردگی عالی در آب دریا، نمک‌های طبیعی و نمک‌های بازی دارد. مقاومت به خوردگی در تماس با اسید هیدروفلئوریک و فلورین، مشخصه منحصربه‌فرد مونل ۴۰۰ است (Nayan et al., 2021). از دیگر مزایای این آلیاژ، حفظ مقاومت مکانیکی آن در گستره وسیع دمایی از فوق‌سرد (کرایوژنیک) تا ۵۵۰ °C است (Küçük et al., 2022). امروزه پوشش‌های نانو و آمورف کاربردهای زیادی در حوزه صنایع دفاعی و دریایی جهت افزایش مقاومت به سایش، خوردگی و خستگی حرارتی پیدا کرده‌اند. در میان روش‌های مختلف پوشش‌دهی، استفاده از فرایند لایه‌نشانی جرقه‌ای[1] (ESD) به‌خاطر ذوب و انجماد بسیار سریع پوشش، مزایای اقتصادی و

1. Electro Spark Deposition

عهده‌دار مکاتبات: فرزاد حبیبی
نشانی: ایران، آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده‌ی مهندسی مواد
پیام‌نگار: f_habibi96@sut.ac.ir

سهولت اعمال پوشش، مورد توجه قرار گرفته است (Welsh, 1958). فرایند لایه‌نشانی با جرقهٔ الکتریکی با نام‌هایی ازقبیل پوشش‌دهی توسط تخلیهٔ الکتریکی[1] و آلیاژسازی سطحی با جرقهٔ الکتریکی[2] نیز شناخته می‌شود. فرایند لایه‌نشانی جرقه‌ای یک فرایند اتصال میکرو است که در آن، مواد برای بهبود خواص سطحی نظیر سایش خستگی، اکسیداسیون و خوردگی و یا برای ترمیم ابعادی قطعات تخریب‌شده روی سطح فلزی زیرلایه رسوب داده می‌شوند (Aylor, 2003; Bach et al., 2006; Barash & Kahlon, 1964; Budinski, 1988; Davis, 2001; Gao et al., 2001; Li et al., 2000). در این روش پوشش‌دهی، ذرات فلزی/ سرمتی یا آلیاژی (با ساختارهای میکرونی، نانو و آمورف) در اثر جریان‌های زیاد با پالس‌های کوتاه‌مدّت از الکترود (قطب مثبت/ آند) به‌صورت گروه‌های اتمی کوچکِ مذاب و بخار (تحت‌عنوان اسپلش[3]) جدا شده و بر اثر جرقه‌زنی در فاصلهٔ کاری مطلوب (چند ده میکرون) بر روی سطح زیرلایهٔ هادی الکتریسیته (قطب منفی/ کاتد) شامل حوضچه‌های مذاب موضعی، لایه‌نشانی می‌شوند (Galinov & Luban, 1996; Johnson, 2002; Lešnjak & Tušek, 2003; Reynolds S et al., 2003). پس از برخورد قطرات مذاب و بخار انتقالی با سطح زیرلایه، به‌دلیل دمای بالای فرایند و کوچک بودن قطرات مذاب، این ذرات قابلیت نفوذ مطلوبی به آن پیدا می‌کنند. نفوذ زیاد قطرات انتقالی به زیرلایه، منجر به افزایش چسبندگی پوشش به زیرلایه می‌شود (Johnson & Sheldon, 1986; Radek, 2013). همچنین به‌دلیل ریز بودن ذرات انتقالی و حرارت ورودی خالص کمِ فرایند، پوشش ایجادشده توسط فرایند ESD از زبری مطلوبی برخوردار بوده و ذرات به‌سرعت دمای خود را از دست می‌دهند؛ این نرخ سرمایش فوق‌سریعِ فرایند، منجر به ایجاد پوششی با ریزساختار ظریف و یکنواخت با ساختارهای مطلوب نانو در سیستم‌های آلیاژی نظیر آلیاژهای آلومینیوم Al-Ni و Al-Si (Heard & Brochu, 2010; Milligan et al., 2010)، ساختار آمورف در سیستم‌های آلیاژی آمورف با آنتروپی زیاد نظیر آلیاژهای پایه آهنی، پایه زیرکونیوم، پایه تیتانیوم، پایه آلومینیوم و ... (Cadney & Brochu, 2008; Cadney et al., 2009; Kolomeichenko et al., 2015; Liu et al., 2007) و یا ترکیبی از ساختارهای نانو/ آمورف (Hasanabadi et al., 2015; Hong et al., 2016; Hong et al., 2015; Kolomeichenko et al., 2015) می‌شود. از پوشش‌های پایهٔ آهنی آمورف مختلف ایجادشده توسط فرایند ESD، برای کاربردهای مقاوم به سایش و خوردگی دمابالا بهره گرفته شده است (Hasanabadi et al., 2015; Liu et al., 2007).

اگرچه اغلب پوشش‌های ترمیمی ایجادشده توسط فرایند ESD را می‌توان با روش‌های مختلفی ازقبیل: پاشش‌های حرارتی[4] نظیر سوخت اکسیژن با سرعت بالا[5]، قوس انتقالی پلاسما[6]، جوشکاری قوسی با الکترود تنگستن تحت پوشش گاز محافظ[7] (GTAW) و ... بر روی زیرلایه، پوشش‌دهی کرد (Bell, 1972; Budinski, 1988; Handbook, 1993; O'Brien, 1991; Radek, 2013; Ružbarský & Panda, 2017; Sheldon & Johnson, 1984)؛ اما مزایای اصلی این روش، امکان ایجاد پوشش‌های آلیاژی/ کامپوزیتی (حاوی فاز سرامیکی) با ساختارهای نانو و آمورف با ضخامت گسترده (به‌طور متوسط ۵۰ الی ۲۵۰ میکرون)، در عین صرفه اقتصادی و قابل‌حمل بودن فرایند است (Pawlowski, 2008; Reynolds et al., 2003; Shahroozi et al., 2018). با کاهش حرارت ورودی فرایند، نرخ سرمایش پوشش، افزایش یافته و تمایل به ایجاد ساختار آمورف بیشتر از ساختار نانو می‌شود. برای مثال در فرایند ترکیبی ESD/ فشار تماسی با ساچمه‌های فولادی ازطریق اعمال امواج شوکی فراصوت بر روی زیرلایه تیتانیومی، امکان تشکیل توأمان فازهای نانوساختار ($C_{0.3}N_{0.7}Ti$) و آمورف (Fe_2Ti_4O) در پوشش وجود دارد (Li et al., 2017; Liu et al., 2014; Liu et al., 2015). باتوجه‌به آلیاژسازی در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه، یک لایهٔ نازک آلیاژی در سمت پوشش تشکیل می‌شود که دمای انتقال شیشه‌ای آن کمتر از T_g پوشش است (Hasanabadi et al., 2015). می‌توان با ترکیب ساختارهای ترکیبی آمورف/ نانو مثل ساختار آمورف/ مارتنزیتی، خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش حاصل را به‌صورت قابل‌توجهی بهبود بخشید. عیب شایع فرایند ESD، تشکیل ترکهای رسوبی در پوشش و نیز تورق و اشاعهٔ حفرات موجود در فصل مشترک زیرلایه/ پوشش است (Ebrahimnia et al., 2014). مالک و همکارانش (Hasanabadi

1 .Electro-Discharge Coating
3. Electro Spark Alloying (ESA)
3. Splash
4. Thermal Spray
5. High Velocity Oxygen Fuel
6. Plasma Transferred Arc
7. Tungsten Inert Gas Welding

et al., 2015) با استفاده از الکترود بلوری، پوشش آمورف $Fe_{48}Cr_{18}Mo_7B_{16}C_4Nb_7$ را بر روی زیرلایهٔ فولادی ۳۱۶ L توسط فرایند ESD لایه‌نشانی کردند. نتایج حاکی از آن است که که ساختار پوشش در نمونه‌هایی با حرارت ورودی کم، به‌صورت آمورف و با حرارت ورودی زیاد، به‌صورت نانوکریستال درمی‌آید. با کاهش حرارت ورودی فرایند، نرخ سرمایش پوشش، افزایش یافته و تمایل به ایجاد ساختار آمورف، بیشتر از ساختار نانو می‌شود. باتوجه‌به آلیاژسازی در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه، یک لایهٔ نازک آلیاژی در سمت پوشش تشکیل شده است که دمای انتقال شیشه‌ای[1] آن کمتر از T_g پوشش است؛ ازاین‌رو علی‌رغم ایجاد پوشش آمورف در اثر لایه‌نشانی، این لایهٔ نازک انتقالی در فصل مشترک تشکیل شده است (Hasanabadi et al., 2015). کادنی[2] و همکارانش (Cadney et al., 2009) با استناد به سه شرط مؤثر، شامل: استفاده از عناصر آلیاژی زیاد (حداقل سه جزء آلیاژی)، عدم تطابق زیاد در اندازهٔ اتمی عناصر آلیاژی مورداستفاده، و شدیداً گرماگیر بودن اختلاط عناصر اصلی، توانستند با استفاده از فرایند ESD، یک ساختار آمورف از آلیاژ $Al_{71.2}Co_{12.2}Ce_{16.6}$ را ایجاد کنند. در یک تحقیق (Burkov et al., 2017) با استفاده از الکترودهای بلوری Fe-W-Mo-Cr-C-B تهیه‌شده توسط متالورژی پودر، پوشش‌های آمورف بر روی فولاد AISI 1035 ایجاد شدند. جالب‌توجه است که میزان مقاومت در برابر اکسیداسیون پوشش‌های $Fe_{28.6}W_{11.5}Mo_{5.1}Cr_{23.3}C_{16.8}B_{15}$ حاصل در مقایسه با مقاومت به اکسیداسیونِ زیرلایه فولادی، ۳۶ برابر شده است. در تحقیق انجام‌شده مربوط به ایجاد پوشش ESD با استفاده از الکترود سرمت Mo_2FeB_2/ بایندر آهن بر روی فولاد تندبر (Wei et al., 2016)، ساختار آمورف/ مارتنزیتی به‌همراه ناحیه انتقالی مابین پوشش و زیرلایه تشکیل می‌شود. فازهای Mo_2FeB_2 و فریت (بایندر مورداستفاده در ساخت الکترود)، حین لایه‌نشانی با فرایند ESD به‌ترتیب به فازهای آمورف و مارتنزیتی (با اندازه دانهٔ ۳۰ نانومتر) تبدیل می‌شوند. درصد وزنی فازهای آمورف و مارتنزیتی تشکیل شده در پوشش، به‌ترتیب برابر ۸۲٪ و ۱۸٪ است. با ایجاد ترکیبی از فازهای آمورف و مارتنزیتی در پوشش، میزان سختی و مقاومت به سایش‌خراشان و خستگی بهبود می‌یابد. در راستای بهبود خواص سطحی، حبیبی و صمدی (Habibi & Samadi, 2024) با اعمال پوشش تیتانیومی در محیط‌های مختلف دی‌الکتریک گازی، فولاد را با روش ESD اصلاح سطحی کرده و نشان دادند که استفاده از الکترود تیتانیوم در فرایند ESD قابلیت ایجاد پوشش‌هایی با خواص منحصربه‌فرد دارد. ازاین‌رو در این پژوهش، با استفاده از فرایند ESD، پوشش نانوکریستالی فولاد تندبر کبالتی (HSS) و پوشش آمورف تیتانیوم بر روی زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ اعمال شد. هدف اصلی این تحقیق، بررسی سازوکارهای رفتار خوردگی این دو نوع پوشش با ریزساختارهای متفاوت در محیط کلریدی و ارائه یک راهکار بهینه برای محافظت از آلیاژ مونل ۴۰۰ در کاربردهای دریایی است. نوآوری تحقیق، ایجاد پوشش‌هایی با ساختار نانو و آمورف بر روی زیرلایهٔ مشخص (آلیاژ مونل ۴۰۰) با شرایط لایه‌نشانی یکسان در فرایند ESD است.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد مورداستفاده و لایه‌نشانی

در این تحقیق، از روش آلیاژسازی با جرقه‌زنی الکتریکی برای لایه‌نشانی الکترودهای فولاد تندبر و تیتانیوم خالص تجاری (به‌عنوان آند) بر روی زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ (به‌عنوان کاتد) استفاده شد. در جداول ۱ و ۲، ترکیب شیمیایی زیرلایه و فولاد تندبر ارائه شده‌اند. الکترود استوانه‌ای با قطر ۱ mm به‌عنوان الکترود آند، با استفاده از ماشین‌کاری تخلیهٔ الکتریکی، از میله تیتانیوم خالص تجاری (گرید ۲) و فولاد تندبر کبالتی M35 تهیه شدند. زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ به ابعاد ۲cm×۲cm با ضخامت ۲ mm برش داده شد. زیرلایه‌ها با کاغذهای ساینده SiC سنباده‌زنی شده و سپس در حمام فراصوتِ استون، چربی‌زدایی شدند.

جدول ۱. ترکیب شیمیایی زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ مورداستفاده در تحقیق

ترکیب	Ni	Cu	C	Fe	Mn	Si	S
مونل ۴۰۰	مابقی	۳۱	۰/۳	۲/۵	۲	۰/۵	۰/۰۲۴

1. Glass transition temperature
2. Cadney

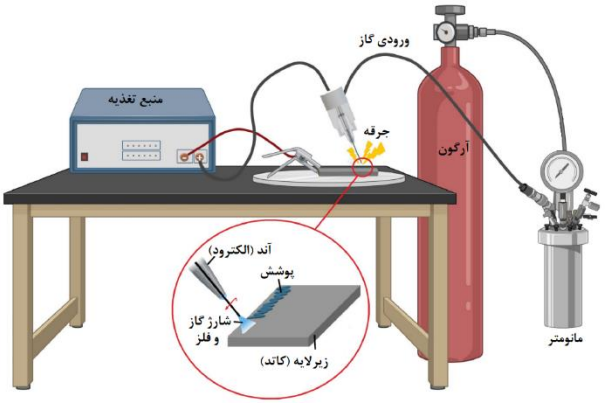
جدول ۲. ترکیب شیمیایی الکترود فولادی HSS (M35) مورداستفاده برای لایه‌نشانی

ترکیب	Fe	C	Cr	Mo	W	Co	V	Si
HSS	مابقی	۰/۹۲	۴/۳	۵	۶/۴	۵	۱/۱۵	۰/۳۵

پارامترهای فرایند لایه‌نشانی جرقه‌زنی الکتریکی در جدول ۳ و طرحواره روش ESD در شکل ۱ نشان داده شده است. گاز آرگون با خلوص ۹۹/۹ درصد با دبی L/min ۱۰ تزریق شد.

جدول ۳. پارامترهای لایه‌نشانی ESD مورداستفاده در تحقیق

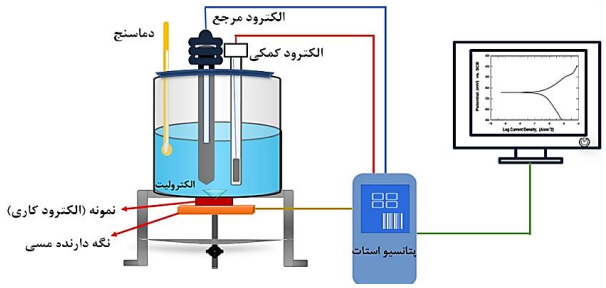
پارامتر	ولتاژ (V)	ظرفیت خازن (μF)	سرعت چرخش (rpm)	بسامد (Hz)	گاز محافظ
مقدار	۷۵	۳۰۰ / ۱۰۰	۱۲۰۰	۱۵۰۰	آرگون



شکل ۱. طرحواره فرایند لایه‌نشانی جرقه‌زنی الکتریکی

۲-۲- روش‌های شناسایی

برای مطالعات ریزساختاری، نمونه‌های سطح‌مقطع عرضی پوشش‌ها با استفاده از ماشین‌کاری تخلیهٔ الکتریکی، برش داده شدند. عملیات متالوگرافی روی نمونه‌های پوشش‌های سنتزشده انجام شد. برای سنباده‌زنی از کاغذهای سنباده SiC و برای پولیش، از خمیر الماس استفاده شد. از یک محلول حکاکی متشکل از HNO_3، HCl و آب‌مقطر برای آشکارسازی ریزساختار بهره گرفته شد. ریزساختار مقاطع عرضی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی[1] (SEM) مدل VEGA TESCAN و گسیل میدانی[2] FE-SEM مدل MIRA3 TESCAN مجهز به طیف‌سنج پراکندگی انرژی[3] (EDS) مدل OXFORD موردبررسی قرار گرفت. شناسایی فازهای موجود در پوشش‌ها توسط پراش پرتو ایکس[4] (XRD) با دستگاه Bruker Axe Advance D8 با پارامترهای تابش ۴۰ kV با استفاده از آند $Cu\text{-}K_\alpha$ (۱/۵۴ آنگستروم) در محدوده زاویه 2θ از ۱۰ تا ۱۲۰ درجه، با گام‌های ۰/۰۲ درجه و زمان ماند ۲ ثانیه در هر گام انجام شد. از دستگاه اندازه‌گیری زبری‌سنجی سطح Taylor/Hobson (مدل Surtronic 25) برای اندازه‌گیری زبری سطح پوشش‌ها استفاده شد. اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز با اعمال نیروی ۵۰ گرم به‌مدت ۱۵ ثانیه با استفاده از دستگاه LECO-M-400-G1 انجام شد. برای بررسی رفتار خوردگی نمونه‌های پوشش داده‌شده و مقایسه آنها با نمونه شاهد مونل ۴۰۰ (نمونه بدون پوشش)، آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک با استفاده از دستگاه پتانسیواستات IviumStat در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی انجام گرفت. برای انجام این آزمون، مطابق با شکل ۲ از سیستم متداول سه‌الکترودی شامل الکترود پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی، الکترود کالومل به‌عنوان الکترود مرجع و نمونه‌های تهیه‌شده در این پژوهش به‌عنوان الکترود کاری استفاده شد. قبل از انجام آزمون خوردگی، برای رسیدن به شرایط پایدار و به‌دست آوردن مقدار پتانسیل مدار باز (OCP[5])، نمونه‌ها به‌مدت یک ساعت در محلول سدیم‌کلرید غوطه‌ور شدند. آزمون پتانسیودینامیک در محدوده پتانسیل E_{OCP}-200 mV تا E_{OCP}+1000 mV با نرخ ۱ mV/s در دمای اتاق انجام شد.



شکل ۲. سیستم سه‌الکترودی مورداستفاده در آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک در این تحقیق

۳- نتایج و بحث

۳-۱- پوشش‌دهی فولاد تندبر کبالتی بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰

فولادهای تندبر کبالتی معمولاً حاوی درصدهای بالایی از

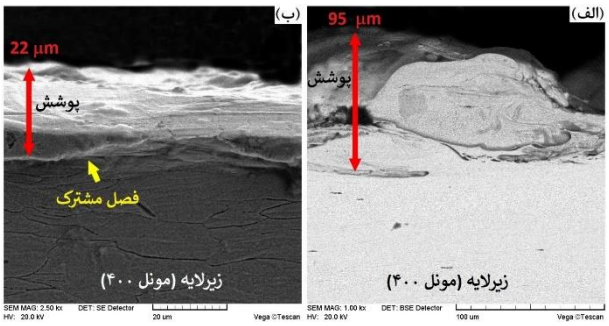
1. Scanning Electron Microscope
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy
3. Energy Dispersive Spectroscopy
4. X-ray diffraction
5. Open circuit potential

کاربیدهای سخت نظیر WC، VC و MoC در یک زمینه فریتی/مارتنزیتی هستند (Toirov et al., 2024). کبالت نیز برای افزایش چقرمگی و مقاومت در برابر حرارت اضافه می‌شود (Chen et al., 2023). در استحاله آستنیت باقی‌مانده به مارتنزیت در اثر سرمایش و رسوب‌گذاری کاربیدها حین گرمایش مجدد، سختی بالایی حاصل می‌شود (Xu et al., 2023).

در شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به پوشش‌دهی الکترود HSS M35 بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰ با ظرفیت‌های مختلف خازن ارائه شده‌اند. لایه‌نشانی با ولتاژ اعمالی ۷۵ V و در دو ظرفیت مختلف خازن (حالت ۱: ۳۰۰ µF و حالت ۲: ۱۰۰ µF) با بسامد جرقه‌زنی ۲۰۰۰ Hz انجام شد. باتوجه‌به شکل ملاحظه می‌شود که با افزایش ظرفیت خازن از ۱۰۰ به ۳۰۰ میکروفاراد، انرژی ورودی به زیرلایه، مطابق معادله (۱) افزایش یافته و تشدید ذوب منجر به افزایش ضخامت پوشش به‌میزان ۴/۳ برابر شده است:

$$E = \frac{1}{2}CV^2 \qquad (۱)$$

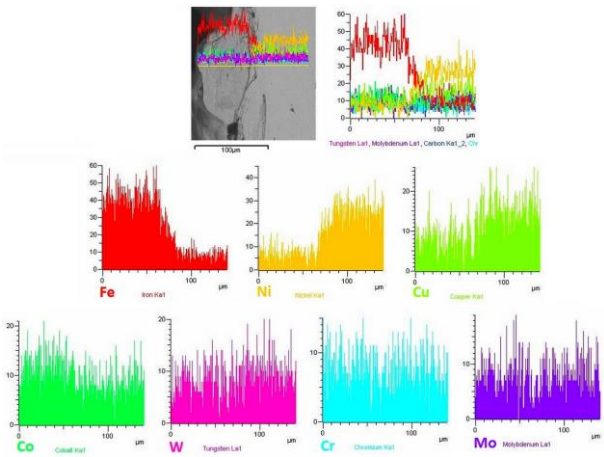
به‌طوری‌که در آن E انرژی ورودی برحسب ژول، C ظرفیت خازن برحسب فاراد و V ولتاژ لایه‌نشانی برحسب ولت است (Johnson, 2002). ملاحظه می‌شود با کاهش میزان حرارت ورودی به زیرلایه و بهینه‌سازی انرژی جرقه‌زنی، احتمال ایجاد عیوب کاهش یافته است؛ هرچند، در تعداد پاس‌های برابر، مقدار ضخامت پوشش نیز کمتر شده است (Ivanov, 2018; Kolomeichenko et al., 2015).



شکل ۳. تصاویر SEM مربوط به پوشش فولادی HSS ایجادشده بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰ با ولتاژ کاری ۷۵ V و ظرفیت‌های خازن (الف) ۳۰۰ و (ب) ۱۰۰ میکروفاراد

فرایند ESD ذاتاً برای ایجاد ریزساختارهای ریز و نانومتری، به‌دلیل نرخ سرمایش فوق‌العاده بالا، اختلاط شدید، آلیاژسازی و ساختار گرادیانی لایه‌ای، مناسب است (Habibi & Samadi, 2024). از مشخصه‌های فرایند الکترواسپارک می‌توان به ذوب و گرمایش فوق‌سریع اشاره کرد. یک نقطه بسیار کوچک (در حد میکرون) از الکترود و زیرلایه در کسری از میکروثانیه ذوب می‌شود و یک حوضچه مذاب ریز ایجاد می‌کند. این حوضچه مذابِ ریز بلافاصله پس از قطع شدن پالس انرژی (که تنها چند میکروثانیه طول می‌کشد)، به‌دلیل تماس با زیرلایه سرد و بزرگ با نرخ‌های سرمایشی در محدوده 10^6–10^8 K/s منجمد می‌شود. چنین نرخ‌های سرمایشی، زمان کافی برای رشد دانه‌های بلوری بزرگ را از اتم‌ها سلب می‌کند. درنتیجه، جوانه‌زنی مرجح رخ داده و تعداد زیادی جوانه بلوری ریز تشکیل می‌شوند که فرصت رشد ندارند. نتیجه نهایی، یک ریزساختار با دانه‌های نانومتری است (Hasanabadi et al., 2015; Heard & Brochu, 2010).

قابل ذکر است که باتوجه‌به شکل‌های سطح‌مقطع عرضی مشخص شد که ظرفیت خازن کمتر، منجر به ایجاد پوشش یکنواخت‌تری شده است. ازاین‌رو، آزمون‌های XRD و خوردگی برای این نمونه‌ها انجام شدند. هرچند باتوجه‌به سختی آنالیز نمونه‌های سطح‌مقطع عرضی با ضخامت کم در آزمون SEM/EDS، از نمونه‌های ۳۰۰ میکروفاراد برای نمایان کردن تغییرات ترکیب شیمیایی بهره گرفته شده است.

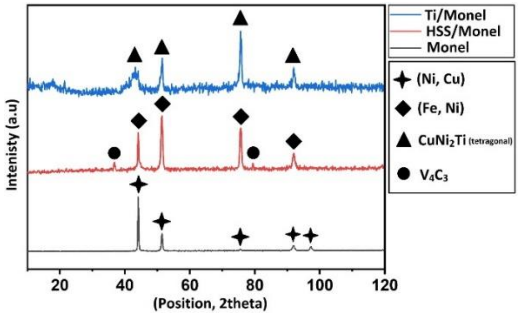


شکل ۴. میکروآنالیز خطی EDS از سطح‌مقطع پوشش فولاد HSS اعمال‌شده بر روی مونل ۴۰۰ با ظرفیت خازن ۳۰۰ µF

در شکل ۴ میکروآنالیز خطی از سطح‌مقطع عرضی پوشش و زیرلایه، ارائه شده است. حین هر جرقه‌زنی، نه‌تنها الکترود، بلکه مقدار کمی از زیرلایه (مونل ۴۰۰) نیز ذوب می‌شود. عناصر Fe، C، Co، W و ... از الکترود و Ni و Cu از زیرلایه با یکدیگر

آلیاژسازی شده و اختلاط می‌یابند. این عناصر حین انجماد فوق‌سریع، فرصت جدایش و تشکیل فازهای تعادلی را ندارند؛ درعوض، فازهای غیرتعادلی، فازهای بین‌فلزی ریز و کاربیدهای بسیار ریز در یک زمینه بسیار ریزدانه تشکیل می‌شوند. در طیف EDS ارائه‌شده، شیب غلظتی برای Ni و Fe در فصل مشترک مشاهده می‌شود که بیانگر نفوذ متقابل آهن و نیکل است. این امر تشکیل یک پیوند متالورژیکی قوی در فصل مشترک را تأیید می‌کند.

حضور عناصر آلیاژی متعدد (مانند W, V, Mo, Ni, Cu) رشد دانه را مطابق اثر قفل شدن زنر[1] مهار کرده و به ریزدانه‌تر شدن ساختار کمک می‌کند (Koju et al., 2016). همچنین، پوشش نهایی ESD از انباشت تعداد بسیار زیادی از نقاط ذوب انجمادیافته که به آنها اسپلت[2] گفته می‌شود، تشکیل می‌شود. مرز بین این اسپلت‌ها می‌تواند به‌عنوان مرزدانه عمل کرده و کل پوشش را به یک ساختار نانوکریستالی یا نانوکامپوزیتی تبدیل کند. در شکل ۵، الگوی XRD مربوط به پوشش‌های ایجادشده بر روی زیرلایهٔ مونل ۴۰۰ ارائه شده است.



شکل ۵. الگوهای XRD مربوط به زیرلایه مونل ۴۰۰، پوشش HSS ایجادشده بر روی مونل ۴۰۰ و پوشش تیتانیوم بر روی مونل ۴۰۰ اعمال‌شده با ظرفیت خازن ۱۰۰ میکروفاراد

مطابق نتایج XRD (شکل ۵) و EDS (شکل ۴)، پوشش آستنیتی غنی از (Ni,Fe)، در اثر نفوذ آهن از الکترود و نیکل از زیرلایه تشکیل شده است که به‌دلیل سرمایش فوق‌سریع، از دمای بالا پایدار شده است. نانوذرات کاربید سخت مانند کاربید وانادیوم (VC) در سراسر فاز زمینه پراکنده شده و به‌طور طبیعی مانع از رشد دانه می‌شوند. این نانوذرات، استحکام پوشش را ازطریق سازوکار توقف حرکت نابجایی‌ها به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهند (Li et al., 2019).

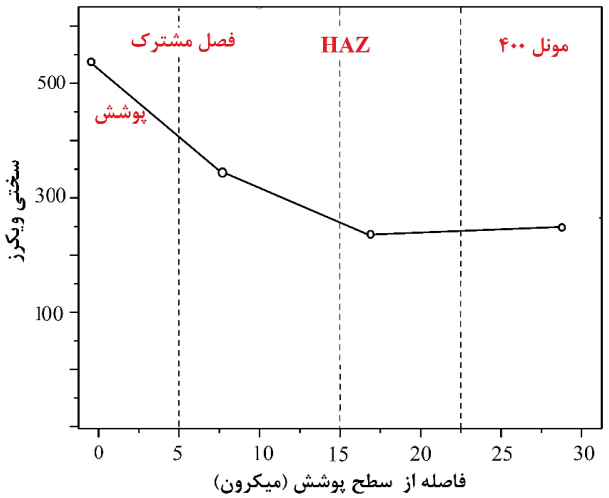
خواص پوشش‌های موردمطالعه در تحقیق، شامل سختی، زبری و ضخامت آنها در جدول ۴ ارائه شده است. باتوجه‌به آنکه پوشش در اثر میکروجوشکاری با زیرلایه تشکیل می‌شود، پیوند متالورژیکی قوی با زیرلایه ایجاد می‌کند که به‌دلیل ریزدانگی شدید (اثر هال-پچ[3]) و حضور ذرات سخت کاربیدی و بین‌فلزی نانومتری، سختی زیاد ۸۸۹ ویکرز را در انرژی ورودی بیشتر به‌دست داده است؛ این در حالی است که با کاهش ظرفیت خازن به ۱۰۰ µF، سختی به ۵۳۳ ویکرز تنزل پیدا کرده است. همچنین ضخامت پوشش و زبری سطحی نیز با افزایش حرارت ورودی افزایش یافته‌اند که در نتیجهٔ تشدید ذوب و آلیاژسازی الکترود با زیرلایه است. قابل ذکر است که عمر مفید پوشش‌ها در شرایط عملی دریایی به عوامل دیگری از جمله مقاومت به سایش و وضعیت سطحی نیز بستگی دارد. نتایج حاصل از آزمون‌های سختی و زبری سطحی (جدول ۴) نشان می‌دهد که پوشش نانوکریستالی فولاد تندبر با سختی بالای خود ۸۸۹ ویکرز می‌تواند در برابر سایش ناشی از ذرات معلق در آب دریا مقاومت خوبی از خود نشان دهد و به همین دلیل می‌تواند به عمر طولانی‌تر در محیط‌های ساینده کمک کند.

جدول ۴. پارامترهای مختلف عملیات ESD به‌کاررفته برای اعمال پوشش‌های مختلف بر روی زیرلایه مونل ۴۰۰ و سختی، ضخامت و زبری سطحی پوشش‌ها

پوشش/ زیرلایه	ولتاژ ورودی (V)	ظرفیت خازن (µF)	سختی بیشینه (HV)	ضخامت پوشش (µm)	زبری سطح پوشش R_a (µm)
فولاد HSS	۷۵	۳۰۰	۸۸۹	۹۵	۱۹
فولاد HSS	۷۵	۱۰۰	۵۳۳	۲۲	۱۱
تیتانیوم	۷۵	۳۰۰	۶۸۵	۱۸	۳۲
تیتانیوم	۷۵	۱۰۰	۷۷۴	۸	۲۲

ملاحظه می‌شود که با افزایش ظرفیت خازن، حرارت ورودی، بیشتر شده و به‌نظر می‌رسد که به‌خاطر تشکیل و توزیع بهتر کاربیدها در پوشش HSS بر روی مونل ۴۰۰، سختی بالاتری در آن حاصل شده است. پروفیل سختی برای پوشش HSS ایجادشده با ظرفیت خازن ۱۰۰ میکروفاراد در شکل ۶ ارائه شده است.

1. Zener Pinning
2. Splat
3. Hall-Petch effect

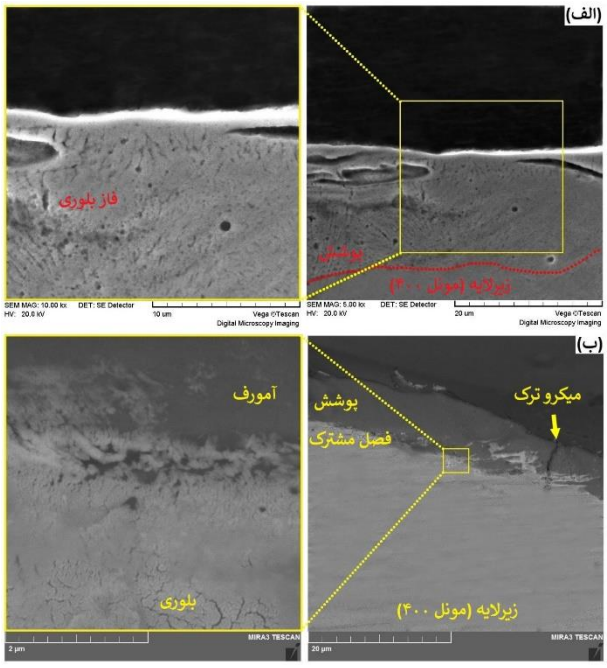


شکل ۶. پروفیل سختی مربوط به پوشش HSS ایجادشده بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰ با ظرفیت خازن ۱۰۰ میکروفاراد

تشکیل ناحیهٔ انتقالی[1] (Ni,Fe) در فصل مشترک پوشش/ زیرلایه، باتوجه‌به پروفیل سختی نیز مشهود است. تشکیل فازهای بین فلزی (Ni, Fe) شامل Ni_3Fe و ... در فصل مشترک (فصل مشترک ماتانو) و کاربیدهای غنی از وانادیوم، کروم، تنگستن و مولیبدن بالا، عامل اصلی افزایش سختی در سطح پوشش است.

۲-۳- پوشش‌دهی تیتانیوم بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح‌مقطع عرضی پوشش تیتانیوم ایجادشده بر روی زیرلایه مونل ۴۰۰ را در حرارت‌های ورودی مختلف نشان می‌دهد. ضخامت حاصل در انرژی ورودی بیشتر، برابر ۱۸ میکرون و ضخامت به‌دست‌آمده در ظرفیت خازن ۱۰۰ میکروفاراد، برابر ۸ میکرون است. در انرژی ورودی بیشتر، مطابق شکل ۷ (الف) عیوبی نظیر ترک[2] و حفره دیده می‌شود. در حرارت ورودی کمتر، نرخ سرمایش افزایش یافته و منجر به ایجاد میکروترک عرضی در پوشش شده است (شکل ۷ (ب)). باتوجه‌به شکل ۵ (الگوی XRD) مشاهده می‌شود که اعمال پوشش تیتانیومی منجر به ایجاد فاز آمورف شده است. ملاحظه می‌شود که با کاهش حرارت ورودی، تمایل به تشکیل فاز آمورف بیشتر شده و ساختار پوشش به‌صورت نانو/ آمورف درآمده است.



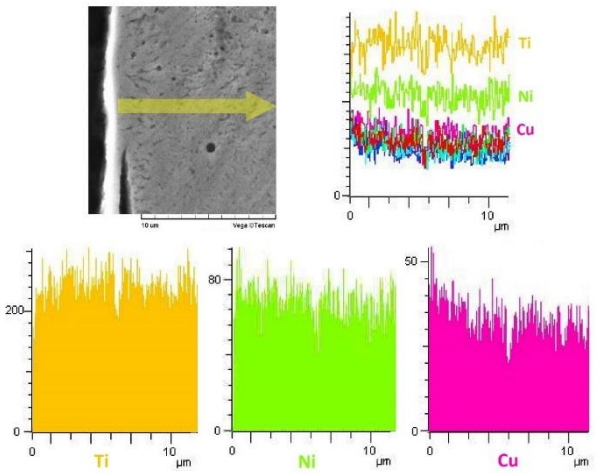
شکل ۷. تصاویر SEM مربوط به پوشش تیتانیوم ایجادشده بر روی آلیاژ مونل ۴۰۰ با ظرفیت‌های خازن (الف) ۳۰۰ و (ب) ۱۰۰ میکروفاراد

تیتانیوم در این شرایط به‌دلیل سرمایش فوق‌سریع از حالت مذاب، زمان کافی برای تشکیل ساختار بلوری و قرار گرفتن اتم‌ها در موقعیت‌های منظم خود را پیدا نکرده است. درنتیجه، اتم‌ها به‌صورت تصادفی و بی‌نظم منجمد می‌شوند که مشخصه اصلی فاز آمورف است. اگر اتم‌های پرانرژی تیتانیوم به سطح سرد زیرلایه مونل ۴۰۰ برخورد کنند، انرژی خود (انرژی جنبشی و گرمایی) را با سرعت بسیار بالا به زیرلایه منتقل می‌کنند. نرخ سرمایش سریع، زمان را از اتم‌ها می‌گیرد. دمای اتم‌ها سریعاً از دمای تبلور آنها عبور کرده و اتم‌ها به‌صورت «درجا» و در موقعیت‌های بی‌نظمی که در لحظه برخورد داشته‌اند، انجماد می‌یابند. به‌عبارت‌دیگر، ویسکوزیته مذاب به‌سرعت افزایش یافته و مانع از آرایش مجدد اتمی می‌شود (Urban et al., 2022). برای مثال، نرخ سرمایش بحرانی برای ایجاد ساختار آمورف آلیاژ پایه تیتانیوم-زیرکونیوم حدود ۱/۷ K/s است؛ این در حالی است که نرخ‌های سرمایش ایجادشده توسط فرایند ESD، بیشتر از 10^6 K/s است. نرخ سرمایش بحرانی کم آلیاژ، عدم تبلور ساختار پوشش را در لایه‌نشانی ESD چندپاسه، تضمین می‌کند (Cadney & Brochu, 2008). باتوجه‌به فاز شناسایی‌شده $CuNi_2Ti$ در شکل ۵، ساختار این فاز در تحقیقات قبلی

1. Transition zone
2. Delamination

به‌صورت فاز BCC شناسایی شده است (Asadi et. al, 2021; Habibi & Samadi, 2023).

در شکل ۸، میکروآنالیز خطی از سطح‌مقطع عرضی پوشش تیتانیوم اعمال‌شده بر روی مونل ۴۰۰ ارائه شده است. ترکیب متوسط پوشش تیتانیوم شامل ۷۹ درصد تیتانیوم، ۱۲/۶ درصد نیکل و ۷/۹ درصد مس، با استفاده از آنالیز عنصری به‌دست آمد.



شکل ۸. میکرو آنالیز خطی EDS از سطح مقطع پوشش فولاد تیتانیوم اعمال‌شده بر روی مونل ۴۰۰ با ظرفیت خازن ۳۰۰ μF

افزوده شدن نیکل و مس از زیرلایه به پوشش تیتانیوم (در اثر آلیاژسازی)، منجر به تشکیل فاز آمورف می‌شود. تشکیل آلیاژهای آمورف به سه عامل کلیدی شامل اختلاف اندازه اتمی[1]، آنتروپی اختلاط منفی[2] و اختلاف الکترونگاتیویته وابسته است (Urban et al., 2022). شعاع اتمی تیتانیوم ۱۴۷ pm، شعاع اتمی نیکل ۱۲۵ pm و شعاع اتمی مس ۱۲۸ pm است. اختلاف قابل‌توجه اندازه اتمی Ti با Ni و Cu، تنش‌های الاستیک زیادی را در شبکه ایجاد می‌کند. تشکیل یک شبکه بلوری منظم که بتواند همه این اتم‌ها را با اندازه‌های مختلف در خود جای دهد، بسیار دشوار است. درمقابل، ساختار آمورف که بی‌نظم است، می‌تواند این تنش‌ها را به‌راحتی تحمّل کند. همچنین آنتروپی اختلاط، نشانگر تمایل اتم‌ها برای جذب یا دفع یکدیگر است. آنتروپی اختلاط برای جفت اتم‌های Ti-Ni و Ti-Cu منفی است؛ ازاین‌رو اتم‌ها تمایل شدیدی به پیوند با یکدیگر و تشکیل ترکیب بین‌فلزی پایدار دارند. بااین‌حال، نرخ سرمایش سریع، به آن‌ها فرصت نمی‌دهد تا به آرایش بلوری صحیح و منظم برای تشکیل آن ترکیب بین‌فلزی برسند؛ درعوض، در یک حالت «نیمه‌پایدار» و بی‌نظم (آمورف) به‌دام می‌افتند. این انرژی پیوند قوی، به پایداری فاز آمورف کمک می‌کند. دراین‌راستا، تفاوت در الکترونگاتیوی بین Ti و Ni/Cu منجر به تشکیل پیوندهای کووالانسی جزئی می‌شود که این پیوندها جهت‌دار هستند و تشکیل یک شبکه بلوری ایزوتروپیک (هم‌سانگرد) را دشوار کرده و ازاین‌رو ساختار آمورف را ترجیح می‌دهند (Liu et al., 2007).

وجود چندین عنصر، دمایی که در آن تبلور رخ می‌دهد (T_x) را پایین می‌آورد. ازطرفی، نرخ سرمایش سریع، دمای تبدیل شیشه‌ای (T_g) را چندان تغییر نمی‌دهد. برای تشکیل راحت آمورف، باید فاصله بین این دو دما ($\Delta T = T_x - T_g$) که به «محدوده آمورف‌سازی» معروف است، تاحدّامکان بزرگ باشد. آلیاژسازی، این محدوده را گسترده‌تر کرده و شرایط آمورف‌سازی را تسهیل می‌کند (Hasanabadi et al., 2015). اتم‌های نیکل و مس که در زمینه تیتانیوم پراکنده شده‌اند، مانند موانع فیزیکی برای حرکت و بازآرایی اتم‌های تیتانیوم عمل می‌کنند. حتّی اگر یک اتم تیتانیوم انرژی و زمان کافی برای حرکت داشته باشد، با یک اتم نیکل یا مس برخورد می‌کند و مسیر آن مختل می‌شود. این امر، فرایند جوانه‌زنی و رشد دانه‌های بلوری را به‌شدت کند یا کاملاً متوقف می‌کند.

باتوجه‌به جدول ۴، زبری مربوط به پوشش آمورف، بیشتر از پوشش نانو به‌دست آمده است. باتوجه‌به این‌که هیچ ساختار بلوری مشخصی وجود ندارد، ذرات رسوب‌کننده تمایل دارند به هر نقطه‌ای از سطح که انرژی آن مناسب باشد (مثلاً نواحی با پیوند ناقص)، چسبیده و رشد کنند؛ ازاین‌رو، این چسبندگی و رشد تصادفی و غیریکنواخت، منجر به تشکیل توده‌ها و رشد آن‌ها به‌صورت نامتقارن شده و زبری را افزایش می‌دهد. این در حالی است که در پوشش نانو، فرایند رشد با تشکیل جوانه‌های بلوری کوچک و مجزّا روی سطح زیرلایه شروع می‌شود. این جوانه‌ها ترجیحاً در راستای صفحات بلوری خاصی رشد می‌کنند. اگر تعداد این جوانه‌ها زیاد باشد (تراکم جوانه‌زنی بالا)، قبل از این‌که هرکدام فرصت کنند به اندازه‌های بزرگ و نامنظم برسند، با هم برخورد کرده و فضای خالی بین خود را پر می‌کنند.

1. Atomic Size Mismatch
2. Negative Heat of Mixing

باتوجه‌به این‌که دانه‌های بلوری، کوچک هستند و به‌صورت فشرده کنار هم قرار می‌گیرند، سطح حاصل‌شده یکنواخت‌تر خواهد بود.

همچنین مطابق جدول ۴ ملاحظه می‌شود که به‌طور میانگین سختی پوشش نانو بیشتر از پوشش آمورف به‌دست‌آمده است. در مواد بلوری، با کاهش اندازه دانه، مرز دانه‌ها که مانعی در برابر حرکت نابجایی‌ها هستند، افزایش می‌یابند. نابجایی برای حرکت در داخل یک دانه ریز، به‌راحتی به مرز دانه برخورد کرده و متوقف می‌شود. این پدیده (اثر هال-پچ) منجر به افزایش استحکام و سختی می‌شود. بااین‌حال، اگر اندازه دانه به حد بسیار کوچکی (معمولاً زیر ۲۰-۱۰ نانومتر) برسد، اثر معکوس هال-پچ ممکن است رخ دهد. در این ابعاد، نابجایی‌ها دیگر نمی‌توانند به‌راحتی در داخل دانه‌های بسیار کوچک وجود داشته باشند و سازوکار تغییرشکل، به لغزش مرزدانه‌ای تغییر می‌کند که می‌تواند منجر به نرم شدن ماده شود (Guo et al., 2018). سازوکار تغییرشکل در مواد آمورف برمبنای برشی شدن است. تغییرشکل در مواد آمورف ازطریق بازآرائی‌های هماهنگ گروه‌های کوچکی از اتم‌ها (معمولاً ۲۰۰-۱۰۰ اتم) به‌نام نواحی تغییرشکل برشی، صورت می‌گیرد. تحت تنش، این نواحی، فعال شده و مانند نابجایی‌های موضعی عمل می‌کنند و باعث تغییرشکل پلاستیک می‌شوند (Guo et al., 2018).

۳-۳- بررسی رفتار خوردگی پوشش‌های ایجادشده بر روی زیرلایه مونل ۴۰۰

منحنی‌های PDP مربوط به زیرلایه مونل ۴۰۰ بدون پوشش (نمونه B0)، مونل ۴۰۰ با پوشش فولاد تندبر کبالتی (B1) و مونل ۴۰۰ با پوشش تیتانیومی (B2) لایه‌نشانی‌شده، تحت ظرفیت خازنی ۳۰۰ µF در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی در شکل ۹ نشان داده شده است. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از برون‌یابی منحنی‌های تافلی در جدول ۵ ارائه شده‌اند که i_{corr} دانسیته جریان خوردگی، E_{corr} پتانسیل خوردگی، R_p مقاومت پلاریزاسیون و β_a و β_c به‌ترتیب شیب شاخه آندی و کاتدی در منحنی تافلی را نشان می‌دهند. رابطه اشترن-گری (معادله ۲) برای محاسبه R_p مورداستفاده قرار گرفت که با مقدار محاسبه‌شده از روش پلاریزاسیون خطی همخوانی دارد.

$$R_p = \beta_a\beta_c/[2.3i_{corr}(\beta_a+\beta_c)] \quad (۲)$$

رفتار خوردگی پوشش‌های نانوکریستالی و آمورف براساس پارامترهای الکتروشیمیایی به‌دست‌آمده از آزمون PDP موردارزیابی و مقایسه قرار گرفت. معیارهای اصلی عبارتند از: پتانسیل خوردگی (E_{corr}) به‌عنوان شاخصی از تمایل ترمودینامیکی برای شروع خوردگی، چگالی جریان خوردگی (i_{corr}) به‌عنوان معیار سرعت خوردگی، و مقاومت پلاریزاسیون (R_p) محاسبه‌شده براساس رابطه اشترن-گری به‌عنوان مقاومت دربرابر انتقال بار در فصل مشترک فلز/ الکترولیت. درمیان این معیارها، مقدار i_{corr} به‌عنوان معتبرترین شاخص کمی برای مقایسه عملکرد خوردگی در نظر گرفته می‌شود؛ زیرا مستقیماً نرخ خوردگی را نشان می‌دهد. هرچه مقدار i_{corr} کمتر باشد، به معنی پایین‌تر بودن نرخ خوردگی و عملکرد مطلوب آن نمونه است. همچنین مقادیر E_{corr} و R_p بالاتر، به معنی مقاومت بیشتر در برابر خوردگی هستند. همان‌طور که از شکل ۹ و داده‌های جدول ۵ مشخص است، نسبت β_a/β_c در نمونه‌های پوشش داده‌شده برابر با یک است که نشان‌دهنده سرعت برابر فرایند آندی و فرایند کاتدی می‌باشد. به‌عبارت‌دیگر، تغییرات پتانسیل تأثیر مشابهی بر نرخ واکنش انحلال آندی و واکنش کاتدی دارد. پتانسیل خوردگی زیرلایه مونل ۴۰۰ (۰/۳ V-) در اثر پوشش‌دهی با فولاد تندبر کبالتی و تیتانیوم به‌ترتیب به ۰/۱۸V- و ۰/۱V- افزایش یافت. همچنین ایجاد پوشش تیتانیوم و فولاد تندبر روی زیرلایه مونل باعث کاهش چگالی جریان خوردگی زیرلایه مونل ۴۰۰ (۰/۴۲ µA/cm^2) به ۰/۰۰۶ µA/cm^2 و ۰/۰۰۹ µA/cm^2 شد. مقادیر حاصل، بهبود چشمگیر مقاومت در برابر خوردگی آلیاژ مونل ۴۰۰ را پس از پوشش‌دهی نشان می‌دهد که ناشی از محافظت آن در برابر نفوذ محیط خورنده توسط پوشش ایجاد شده است. ازسوی‌دیگر، همان‌طور که مشاهده می‌شود، پوشش تیتانیومی حدود ۱/۵ برابر کندتر از پوشش فولادی، دچار خوردگی می‌شود. علت این امر به آمورف بودن پوشش تیتانیومی مرتبط است که در نتایج آنالیز XRD مشاهده شد (Al-Abboodi et al., 2021). در مواد نانوکریستالی، مرزدانه‌ها به‌عنوان مناطق فعال الکتروشیمیایی عمل می‌کنند و مسیرهای ترجیحی برای نفوذ عوامل خورنده (یون‌های کلر) فراهم می‌کنند؛ بااین‌حال، در مواد آمورف مرزدانه‌ای وجود ندارد و ازاین‌رو، مسیری برای

حملات خوردگی فعال فراهم نمی‌شود (Królikowski, 2015). علاوه‌بر مرزدانه‌ها، عیوب بلوری همچون نابجایی‌ها نیز که به‌عنوان مناطق آندی عمل می‌کنند، در مواد آمورف وجود ندارند؛ ازطرفی، همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، پوشش تیتانیومی، لایه اکسید محافظ و چسبنده‌ای را تشکیل داده است (غیرفعال شدن) که پس از مدتی سطح را در برابر حملات بیشتر محافظت می‌کند (Hoseini et al., 2019). همچنین پوشش‌های آمورف توانایی تشکیل لایه اکسید آمورف دارند که به‌دلیل عدم وجود مرزدانه، نفوذناپذیری بسیار پایینی در برابر یون‌های خورنده دارند. به‌علت تطابق لایه اکسید آمورف با زیرلایه، تنشی در آن ایجاد نشده و ازاین‌رو، دچار شکست نمی‌شود (Zander & Köster, 2004). به‌همین‌علت، پوشش آمورف نسبت به پوشش نانوکریستالی مقاومت بیشتری در برابر خوردگی دارد و نسبت به زیرلایه نیز بهبود ۱/۵ برابری نشان داده است.

به‌طورکلی می‌توان گفت باتوجه‌به جدول ۵، باوجوداینکه ضخامت پوشش فولادی (≈۹۵ µm) بسیار بیشتر از پوشش تیتانیومی (≈۱۸ µm) است، نتایج الکتروشیمیایی نشان می‌دهد پوشش تیتانیومی آمورف، عملکرد خوردگی بهتری دارد که به عوامل ریزساختاری و شیمیایی زیر مربوط است:

۱- عدم وجود مرزدانه‌ها و عیوب بلوری در ساختار آمورف: پوشش‌های آمورف فاقد مرزدانه‌های کریستالی هستند؛ درنتیجه، نقاط فعال الکتروشیمیایی که معمولاً در مرزدانه‌ها و نابجایی‌ها یافت می‌شوند، حذف یا به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابند. این عامل، نفوذ یون کلراید و تشکیل حفره‌ای را محدود می‌کند.

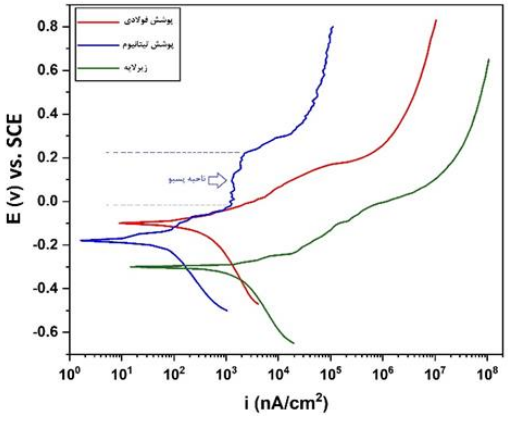
۲- ویژگی لایهٔ غیرفعال تیتانیوم: تیتانیوم به‌طور طبیعی می‌تواند یک لایهٔ اکسیدی متراکم، چسبنده و پایدار (TiO_2) تشکیل دهد که نسبت به اکسیدهای آهنی از نفوذپذیری و چسبندگی بهتر برخوردار است. حتی در حضور آلیاژسازی سطحی با Ni و Cu (مورد مشاهده در آنالیز خطی شکل ۷)، لایه اکسیدی ایجادشده برپایه Ti احتمالاً پیوستگی و حفاظت موثرتری نسبت به لایه‌های اکسیدی تولیدشده در پوشش‌های پایهٔ آهن دارد.

۳- توزیع فازی و خوردگی میکروگالوانیک در پوشش فولادی: پوشش HSS، حاوی نانوذرات کاربیدی و فازهای بین‌فلزی است که توزیع ناهمگن این فازها می‌تواند موجب تشکیل زوج‌های میکرو-گالوانیک بین کاربیدها/ فازهای سخت و زمینه شود. این فازها می‌توانند نقاط آندی موضعی ایجاد کنند و نرخ خوردگی را افزایش دهند؛ حتی اگر ضخامت کلی پوشش بیشتر باشد.

۴- نقش نقص‌ها و پیوستگی لایه: پارامترهای فرایند ESD منجر به تشکیل ساختار اسپلت‌مانند و مرزهای بین اسپلت‌ها می‌شود؛ هرچند ضخامت بیشتر می‌تواند مزیت مکانیکی داشته باشد، اما اگر پوشش ضخیم حاوی تخلخل یا تورق باشد، الکترولیت می‌تواند از طریق این مسیرها به زیرلایه نفوذ کند و حفاظت واقعی کاهش یابد. در نمونه‌های ما شواهدی از افزایش عیوب در پوشش‌های با انرژی بالاتر (HSS) دیده شد که با کاهش اثربخشی محافظتی این پوشش‌ها سازگار است.

درنتیجه، محافظت الکتروشیمیایی مؤثر بیشتر، به کیفیت و پیوستگیِ لایه غیرفعال و نبود مسیرهای فعال موضعی بستگی دارد تا صرفاً به ضخامتِ مطلق پوشش؛ به‌طوری‌که پوشش تیتانیوم به‌طور معنی‌داری عملکرد را نسبت به زیرلایه بهبود داده و اندکی از پوشش HSS نیز برتر است.

لازم به ذکر است که پوشش‌های ایجادشده در این پژوهش (دانسیته جریان ۰/۰۰۶ µA/cm² و پتانسیل خوردگی ۰/۱۸ V) در مقایسه با پوشش‌های پایه تیتانیومی ایجادشده در سایر مطالعات (دانسیته جریان ۰/۱۹ µA/cm² و پتانسیل خوردگی ۰/۱۸- V) از مقاومت به خوردگی بالاتری برخوردارند (Kalnina et al, 2021).



شکل ۹. منحنی‌های پلاریزاسیون زیرلایه بدون پوشش مونل ۴۰۰، زیرلایه مونل ۴۰۰ با پوشش فولاد تندبر و زیرلایه مونل ۴۰۰ با پوشش تیتانیومی لایه‌نشانی‌شده تحت ظرفیت خازنی ۱۰۰ µF در محلول NaCl ۳/۵ درصد وزنی

جدول ۵. پارامترهای الکتروشیمیایی حاصل از برون‌یابی منحنی‌های تافلی

نمونه	$R_p \times 10^3$ ($\Omega.cm^2$)	β_a (V/decade)	β_c (V/decade)	β_a/β_c	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
زیرلایه	۱۴	۰/۲	−۰/۶	۰/۳۳	−۰/۳	۰/۴
پوشش فولاد	۴۷/۴	۰/۴	−۰/۴	۱	−۰/۱۸	۰/۰۰۹
پوشش تیتانیوم	۸۶۰	۰/۲	−۰/۲	۱	−۰/۱	۰/۰۰۶

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، پوشش‌های نانوکریستالی فولاد تندبر و آمورف تیتانیوم با موفقیت توسط فرایند لایه‌نشانی جرقه‌زنی الکتریکی (ESD) بر روی زیرلایه آلیاژ مونل ۴۰۰ ایجاد شدند. نتایج مهم به‌دست‌آمده را می‌توان به شرح زیر خلاصه کرد:

- افزایش انرژی ورودی (ظرفیت خازن از ۱۰۰ به ۳۰۰ میکروفاراد) منجر به افزایش ضخامت و سختی پوشش فولادی شد؛ اما همزمان احتمال تشکیل عیوبی مانند تورق را افزایش داد. ظرفیت خازن کمتر، پوشش یکنواخت‌تری را ایجاد کرده است.
- کاهش انرژی ورودی، نرخ سرمایش را افزایش داد و تشکیل ساختار آمورف در پوشش تیتانیوم را تسهیل کرد.
- پوشش فولاد تندبر دارای ریزساختار نانوکریستالی متشکل از یک زمینه آستنیتی (Ni,Fe)، غنی‌شده از عناصر زیرلایه و نانوذرات کاربیدی بود که منجر به افزایش سختی تا ۸۸۹ ویکرز شد. در مقابل، پوشش تیتانیوم به‌دلیل نرخ سرمایش فوق‌سریع (10^6 K/s) و وجود اختلاف اندازه اتمی و آنتروپی اختلاط منفی بین Ti و عناصر زیرلایه (Ni,Cu)، ساختاری کاملاً آمورف تشکیل داد.
- ایجاد پوشش‌های فولادی و تیتانیومی با ایزوله کردن سطح زیرلایه در برابر محیط خورنده، باعث کاهش چشمگیر سرعت خوردگی و بهبود مقاومت به خوردگی زیرلایه مونل ۴۰۰ شدند.
- هر دو پوشش نانو و آمورف، مقاومت به خوردگی آلیاژ مونل ۴۰۰ را به‌طور قابل‌توجهی بهبود بخشیدند. بااین‌حال، پوشش آمورف تیتانیوم با چگالی جریان خوردگی، عملکردی برتر (حدود ۱/۵ برابر بهتر) نسبت به پوشش نانوکریستالی فولاد تندبر از خود نشان داد.

برتری عملکرد خوردگی پوشش آمورف را می‌توان به عدم وجود مرز دانه و عیوب بلوری که به‌عنوان مسیرهای ترجیحی برای نفوذ عامل خورنده عمل می‌کنند، نسبت داد.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه صنعتی سهند و جناب آقای دکتر احد صمدی بابت در اختیار قرار دادن دستگاه لایه‌نشانی جرقه‌ای، کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

1. Al-Abboodi, H., Fan, H., Mahmood, I. A., & Al-Bahrani, M. (2021). Experimental Investigation and Numerical Simulation for Corrosion Rate of Amorphous/Nano-Crystalline Coating Influenced by Temperatures. *Nanomaterials*, *11*(12). 3298. https://www.mdpi.com/2079-4991/11/12/3298
2. Asadi, S., Saeid, T., Kim, Y., Habibi, F., Jang, M. H., Sugiarto, A., ... & Park, N. (2021). Microstructural evolution in the heat-affected zone of laser-welded superelastic NiTi alloy wire. *Materials Letters*, *304*, 130606. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X21013033
3. Aylor, D. A. (2003). Electrospark Deposited Coating Technology for Naval Applications. In CORROSION 2003 (pp. 1-13). Association for Materials Protection and Performance. https://content.ampp.org/nace/proceedings-abstract/CONF_MAR2003/2003/1/51715
4. Bach, F.-W., Möhwald, K., Laarmann, A., & Wenz, T. (2006). *Modern surface technology*. John Wiley & Sons. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527608818
5. Barash, M. M., & Kahlon, C. S. (1964). Experiments with electric spark toughening. *International Journal of Machine Tool Design and Research*, *4*(1), 1-8. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0020735764900058
6. Bell, G. (1972). Surface coatings 3—Gas-welded coatings. *Tribology*, *5*(5), 215-219. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0041267872901613
7. Budinski, K. G. (1988). *Surface engineering for wear resistance*. Prentice Hall. https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282269048324096
8. Burkov, A. A., Pyachin, S. A., Ermakov, M. A., & Syuy, A. V. (2017). In situ synthesis and characterization of Fe-based metallic glass coatings by electrospark deposition technique. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *26*(2), 901-908. https://link.springer.com/article/10.1007/s11665-016-2493-6
9. Cadney, S., & Brochu, M. (2008). Formation of amorphous Zr41. 2Ti13. 8Ni10Cu12. 5Be22. 5 coatings via the ElectroSpark Deposition process. *Intermetallics*, *16*(4), 518-523. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979508000034
10. Cadney, S., Goodall, G., Kim, G., Moran, A., & Brochu, M. (2009). The transformation of an Al-based crystalline electrode material to an amorphous deposit via the electrospark welding process. *Journal of alloys and compounds*, *476*(1-2), 147-151. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583880801476X
11. Chen, D., Xu, X., Zhao, Y., Fu, X., Wei, L., Zhou, Y., & Wu, Z. (2023). Superior mechanical properties of M35 high-speed steel obtained by controlling carbide precipitation and distribution via electropulsing treatment. *Materials Science and Engineering: A*,

https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215020577

25. Hoseini, A., Yarmand, B. & Kolahi, A. (2019). Evaluating the Properties of Protective Coating Prepared on Titanium Using Plasma Electrolytic Oxidation in Potassium Phosphate Electrolyte. *Journal of Advanced Materials and Technologies:8*(1), 23-33 (In Persian). https://www.sid.ir/paper/252351/en
26. Ivanov, V. (2018). Reasons for restricting the thickness of electrospark coatings and methods for increasing their thickness. *Welding international*, *32*(1), 40-45. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09507116.2017.1369071
27. Johnson, R. (2002). Electrospark deposition: principles and applications. In *Proceedings of The Annual Technical Conference-Society of Vacuum Coaters* (pp. 87-92). https://www.svc.org/clientuploads/directory/resource_library/02_087.pdf
28. Johnson, R. N., & Sheldon, G. (1986). Advances in the electrospark deposition coating process. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *4*(6), 2740-2746. https://pubs.aip.org/avs/jva/article-abstract/4/6/2740/101656
29. Kalnina, R., Priednieks, V., Lukins, K., Gasparjans, A., & Rijkure, A. (2021). Corrosion and electrochemical impedance spectroscopy of thin TiALN and TiCN PVD coatings for protection of ballast water screen filters. *Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 58(2)*, 64-78. https://sciendo.com/2/v2/download/article/10.2478/lpts-2021-0012.pdf
30. Koju, R. K., Darling, K. A., Kecskes, L. J., & Mishin, Y. (2016). Zener pinning of grain boundaries and structural stability of immiscible alloys. *Jom*, *68*(6), 1596-1604. https://link.springer.com/article/10.1007/s11837-016-1899-9
31. Kolomeichenko, A. V., Kuznetsov, I. S., & Kravchenko, I. N. (2015). Investigation of the thickness and microhardness of electrospark coatings of amorphous and nanocrystalline alloys. *Welding International*, *29*(10), 823-825. https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09507116.2014.986892
32. Królikowski, A. (2015). Corrosion Behaviour of Amorphous and Nanocrystalline Alloys. *Solid State Phenomena*, *227*, 11-14. https://www.scientific.net/SSP.227.11
33. Küçük, Y., Döleker, K. M., Gök, M. S., Dal, S., Altınay, Y., & Erdoğan, A. (2022). Microstructure, hardness and high temperature wear characteristics of boronized Monel 400. *Surface and Coatings Technology*, *436*, 128277. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897222001980
34. Lešnjak, A., & Tušek, J. (2003). Some characteristics of electrospark deposition *International Journal of Materials Research*, *94*(11), 1260-1266. https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/ijmr-2003-0227/html
35. Li, B., Qian, B., Xu, Y., Liu, Z., Zhang, J., & Xuan, F. (2019). Additive manufacturing of ultrafine-grained austenitic stainless steel matrix composite via vanadium carbide reinforcement addition and selective laser melting: Formation mechanism and strengthening effect. *Materials Science and Engineering: A*, *745*, 495-508. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509319300085
36. Li, Y., Wang, D., Gong, B., & Deng, C. (2017). Enhanced wear resistance by combined ultrasonic impact and electro-spark melting. *Surface Engineering*, *33*(12), 903-910. https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1080/02670844.2016.1242881
37. Li, Z., Gao, W., Kwok, P., Li, S., & He, Y. (2000). Electro-spark deposition coatings for high temperature oxidation resistance. *High Temperature Materials and Processes*, *19*(6), 443-458. https://www.degruyterbrill.com/document/doi/10.1515/HTMP.2000.19.6.443/html
38. Liu, D., Gao, W., Li, Z., Zhang, H., & Hu, Z. (2007). Electro-spark deposition of Fe-based amorphous alloy coatings. *Materials Letters*, *61*(1), 165-167. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X06004903
39. Liu, Y., Wang, D., Deng, C., Huo, L., Wang, L., & Cao, S. (2014). Feasibility study on preparation of coatings on Ti–6Al–4V by *888*, 145691. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509323011152
12. Davis, J. R. (2001). *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM international. https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=Lt7WBiILHpYC&oi=fnd&pg=PR7&dq=12.%09Davis,+J.+R.+(2001).+Surface+engineering+for+corrosion+and+wear+resistance.+ASM+international.+&ots=phSjjGLl6D&sig=YU_2h8n2bEto15Cy3aual3cAYNs
13. Devendranath, R. K., Arivazhagan, N., Narayanan, S., Narayanan, M., Mondody, A., & Kashyap, R. (2012). Development of defect free Monel 400 welds for marine application. *Advanced Materials Research*, *383*, 4693-4696. https://www.scientific.net/AMR.383-390.4693
14. Ebrahimnia, M., Ghaini, F. M., & Shahverdi, H. (2014). Hot cracking in pulsed laser processing of a nickel based superalloy built up by electrospark deposition. *Science and Technology of Welding and Joining*, *19*(1), 25-29. https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1179/1362171813Y.0000000157
15. Galinov, I. V., & Luban, R. B. (1996). Mass transfer trends during electrospark alloying. *Surface and Coatings Technology*, *79*(1-3), 9-18. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0257897295024344
16. Gao, W., Li, Z. W., & He, Y. D. (2001). High temperature oxidation resistant coatings produced by electro-spark deposition. In *Materials science forum* (Vol. 369, pp. 579-586). Trans Tech Publications Ltd. https://www.scientific.net/MSF.369-372.579.pdf
17. Guo, D., Song, S., Luo, R., Goddard III, W. A., Chen, M., Reddy, K. M., & An, Q. (2018). Grain boundary sliding and amorphization are responsible for the reverse Hall-Petch relation in superhard nanocrystalline boron carbide. *Physical review letters*, *121*(14), 145504. https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.121.145504
18. Habibi, F., & Samadi, A. (2023). Interfacial reactions in actively brazed Cu-Al2O3 composites and copper using a newly developed Cu-Sn-Ag-Ti filler alloy. *Science and Technology of Welding and Joining*, *28*(6), 444-454. https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1080/13621718.2023.2173878
19. Habibi, F., & Samadi, A. (2024). In-situ formation of ultra-hard titanium-based composite coatings on carbon steel through electro-spark deposition in different gas media. *Surface and Coatings Technology*, *478*, 130472. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897224001026
20. Handbook, A. (1993). Welding. *Brazing and Hardfacing*, *6*. https://dl.asminternational.org/handbooks/edited-volume/61/chapter-abstract/708721/Procedure-Development-and-Practice-Considerations
21. Hasanabadi, M. F., Ghaini, F. M., Ebrahimnia, M., & Shahverdi, H. (2015). Production of amorphous and nanocrystalline iron based coatings by electro-spark deposition process. *Surface and Coatings Technology*, *270*, 95-101. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897215002169
22. Heard, D., & Brochu, M. (2010). Development of a nanostructure microstructure in the Al–Ni system using the electrospark deposition process. *Journal of materials processing technology*, *210*(6-7), 892-898. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013610000348
23. Hong, X., Tan, Y., Wang, X., Xu, T., & Gao, L. (2016). Microstructure and wear resistant performance of TiN/Zr-base amorphous-nanocrystalline composite coatings on titanium alloy by electrospark deposition. *Surface and Coatings Technology*, *305*, 67-75. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216306806
24. Hong, X., Tan, Y., Zhou, C., Xu, T., & Zhang, Z. (2015). Microstructure and tribological properties of Zr-based amorphous-nanocrystalline coatings deposited on the surface of titanium alloys by Electrospark Deposition. *Applied Surface Science*, *356*, 1244-1251.

combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition. *Materials & Design*, *63*, 488-492. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306914005160

40. Liu, Y., Wang, D., Deng, C., Huo, L., Wang, L., & Fang, R. (2015). Novel method to fabricate Ti–Al intermetallic compound coatings on Ti–6Al–4V alloy by combined ultrasonic impact treatment and electrospark deposition. *Journal of Alloys and Compounds*, *628*, 208-212. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814030722
41. Milligan, J., Heard, D. W., & Brochu, M. (2010). Formation of nanostructured weldments in the Al–Si system using electrospark welding. *Applied surface science*, *256*(12), 4009-4016. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433210000954
42. Nayan, N., Singh, G., Souza, P.M., Murty, S. N., Venkatesh, M., Shivram, B. R. N. V., Narayanan, P. R., Mohan, M., & Jha, S. K. (2021). Hot workability and microstructure control in Monel® 400 (Ni–30Cu) alloy: An approach using processing map, constitutive equation and deformation modeling. *Materials Science and Engineering: A*, *825*, 141855. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509321011217
43. O'Brien, R. L. (1991). Welding Handbook. Volume 2: Welding Processes.(Retroactive Coverage). *American Welding Society, 1991*, 955. https://dl.ojocv.gov.et/admin_/book/Welding%20Handbook%2C%20Volume%202%20-%20Welding%20Processes%2C%20Part%201%20%28%20PDFDrive%20%29.pdf
44. Pawlowski, L. (2008). *The science and engineering of thermal spray coatings*. John Wiley & Sons. https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=firIir6iX_AC&oi=fnd&pg=PR7&dq=44.%09Pawlowski,+L.+(2008).+The+science+and+engineering+of+thermal+spray+coatings.+John+Wiley+%26+Sons.+&ots=GVBy6wfVTi&sig=O8JuqCp-kqTaxkBg_PT47BjCKNw
45. Radek, N. (2013). *Welding technologies in surface engineering* (No. M37). Wydawnictwo Politechniki Świętokrzyskiej. http://bc.tu.kielce.pl/87/1/Monografia_37.pdf
46. Reynolds Jr, J. L., Holdren, R. L., & Brown, L. E. (2003). Electro-spark deposition: electro-spark deposition is a viable process suitable for applying overlays and restoring part dimensions with little effect on the substrate microstructure. *Advanced materials & processes*, *161*(3), 35-38. https://go.gale.com/ps/i.do?id=GALE%7CA99124048&sid=googleScholar&v=2.1&it=r&linkaccess=abs&issn=08827958&p=AONE&sw=w
47. Ružbarský, J., & Panda, A. (2017). *Plasma and Thermal Spraying*. Springer International Publishing. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-3-319-46273-8.pdf
48. Shahroozi, A. B. A. A., Afsari, A., Khakan, B., & Khalifeh, A. R. (2018). Microstructure and mechanical properties investigation of stellite 6 and Stellite 6/TiC coating on ASTM A105 steel produced by TIG welding process. *Surface and Coatings Technology*, *350*, 648-658. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897218307436
49. Sheldon, G. L., & Johnson, R. N. (1984). *Electro-spark deposition: a technique for producing wear resistant coatings* (No. HEDL-SA-3244; CONF-850415-10). Hanford Engineering Development Lab., Richland, WA (USA). https://www.osti.gov/biblio/7268768
50. Toirov, M., Mardonov, B., Asatov, S., Karimov, K., & Akhmedov, A. (2024). Applications of HSS alloys for the production of planetary core cutting heads for tapping holes. In *E3S Web of Conferences* (Vol. 525, p. 05007). EDP Sciences. https://www.e3s-conferences.org/articles/e3sconf/abs/2024/55/e3sconf_geotech2024_05007/e3sconf_geotech2024_05007.html
51. Urban, P., Astacio, R., Ternero, F., Náhlík, L., & Cintas, J. (2022). Amorphous Phase Formation and Heat Treating Evolution in Mechanically Alloyed Ti–Cu Alloy for Biomedical Applications. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, *75*(12), 3039-3046. https://link.springer.com/article/10.1007/s12666-022-02697-0
52. Wei, X., Chen, Z., Zhong, J., & Xiang, Y. (2016). Feasibility of preparing Mo2FeB2-based cermet coating by electrospark deposition on high speed steel. *Surface and Coatings Technology*, *296*, 58-64. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897216302328
53. Welsh, N. C. (1958). Surface hardening of non-ferrous metals by spark discharge. *Nature*, *181*(4614), 1005-1006. https://www.nature.com/articles/1811005a0
54. Xu, G., Huang, P., Wei, Z., Feng, Z., & Zu, G. (2023). Multiphase Microstructure Optimization to Enhance the Mechanical Properties of AISI M35 High-Speed Steel. *steel research international*, *94*(10), 2300021. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/srin.202300021
55. Zander, D., & Köster, U. (2004). Corrosion of amorphous and nanocrystalline Zr-based alloys. *Materials Science and Engineering: A*, *375*, 53-59. https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509303012656