



Ferdowsi
University of
Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

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



Iron & Steel
Society of Iran

Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO System

Research Article

Saed Soltani¹, Mahdi Kalantar², Mohmmad Reza Pahlavan Shamsi³

DOI: 10.22067/jmme.2023.78953.1081

1- Introduction

Using the high temperature of self-progressive combustion synthesis method, especially for aluminothermic systems, is a new approach for making all kinds of intermetallic compounds, ceramics and composites with high melting point and hardness. In this process, due to the self-progressive and exothermic reactions between the components in the initial mixture in liquid state, the matrix metal and reinforcing phases are in situ formed. So that, the phase oxides are placed in the surface layer and a large amount of impurities evaporate resulting a two layer composite with high purity. By combining the mechanical activation and combustion synthesis processes, the chemical reaction takes place at a lower temperature and at a higher speed reaching a composite with nanostructure. In this work, to investigate the possibility of formation of intermetallic compounds such as aluminide, silicide and chromide, the Al-Cr₂O₃-Si, Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO, Al-Fe₂O₃ and Al-Cr₂O₃, Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃ systems, two cases of stoichiometry and excess aluminum content were considered and the synthesis process was studied by thermal analysis and phase composition (X-ray diffraction) investigations.

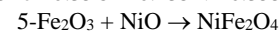
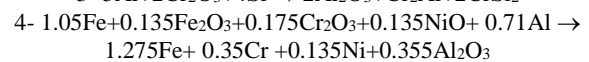
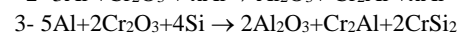
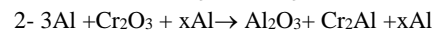
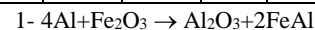
2- Experimental method

The percentage composition of the powder mixtures used in different stages of the research, calculated based on the stoichiometric coefficients of their respective reactions, which is given in Table 1. In order to homogenize and activate mechanically the powder mixture samples, they subjected to the grinding process in a planetary grinding machine (Nanoshot PBM 210 model, teflon chamber with a volume of 300 cm³, weight ratio of alumina balls to powder equal to 5, argon gas atmosphere, planet rotation speed of 80 rpm, and chamber rotation speed of 380 rpm) for 150 minutes. All the samples subjected to differential thermal analysis using the DTA-TG device, STA 504, BAHR, Germany, under argon atmosphere with a heating

rate of 10 °C/min. Phase composition of samples were analyzed using X-ray diffractometer, X'Pert PRO MPD, Cu-Kα with a wavelength of 1.5406 angstroms, accelerating voltage of 40 kV and current intensity of 30 mA, scanning step time of 2 seconds and scanning step size of 0.02 degrees. By using X'Pert High Score software, the types of phases in the diffraction pattern have been identified.

Table 1 Chemical composition (weight percent) of the powder mixture samples studied in the thermal analysis process

sample	Al	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	NiO	Si	Fe	Re.
S1	40	60	-	-	-	-	1
S2	34.7 + 7	-	65	-	-	-	2
S3	25	-	55	-	20	-	3
S4	16.5 + 3.3	15.4	19	7.2	-	41.9	4
S5	-	68	-	32	-	-	5



3. Results and discussion

According to Fig. 1, for the aluminum-iron oxide system, two endothermic peaks are observed at 100°C and 665°C, which are related to moisture evaporation and aluminum melting processes, respectively. By melting aluminum, the aluminothermic self-ignition reaction is intensified, besides iron reduction and aluminum oxide formation increasing the slope of the DTA curve. According to the X-ray diffraction

*Manuscript received: August 26, 2022, Revised, October 25, 2022, Accepted, January 7, 2023.

¹M.Sc. Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

²Corresponding Author: Associate Professor, Department of Mining and Metallurgical Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.

Email: mkalantar@yazd.ac.ir

³Assistant Professor, Meybod Technical University.

results in Fig. 2, the presence of an exothermic peak at 897°C can be related to the aluminothermic reaction and formation of alumina and FeAl intermetallic compound.

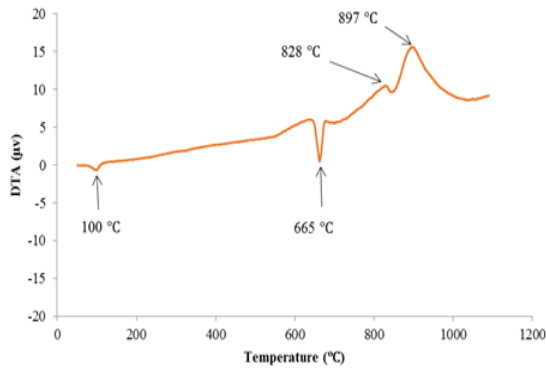


Fig. 1- Thermal analysis curve for sample S1

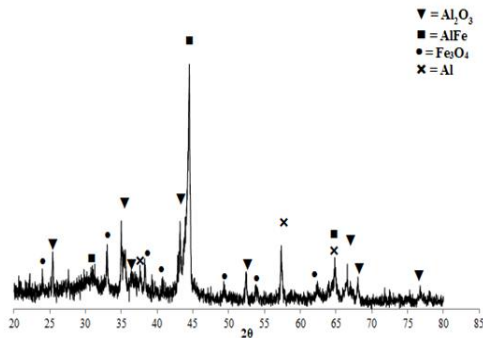
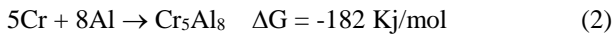
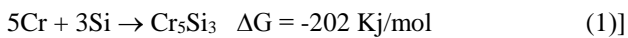


Fig. 2- X-ray diffraction pattern for sample S1 after thermal analysis.

According to the results of thermal analysis and X-ray diffraction, for the aluminum-chromium oxide system, the temperature of combustion peak is 942 °C and the main phases of aluminum oxide and chromium and some dechrome aluminide are formed as secondary phases. For the combustion system of aluminum, silicon and chromium oxide, the results of X-ray diffraction showed the formation of chromium silicides, but chromium aluminides are not observed, which indicates the higher stability of chromium silicide than chromium aluminide.



According to the thermal analysis results for this system, the combustion peak of aluminothermic occurs at the temperature of 1200 °C. Chromium silicides, Cr₅Si₃ and CrSi, are formed at temperatures of 1326 and 1404°C respectively. The formation of chromium silicate phase in this system can be the result of silico-thermic reaction and the reduction of chromium oxide by silicon.

The results of thermal analysis for the system of aluminum, iron oxide-chromium oxide and nickel oxide (Fig. 3) showed three exothermic peaks at temperatures of 315, 864 and 1000°C, which according to the results of X-ray diffraction (Fig. 4), are related to the formation of Al₁₃Fe₄ intermetallic composition, Al₂O₃ formation through aluminothermic reaction and solid solution phase formation with Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} chemical composition

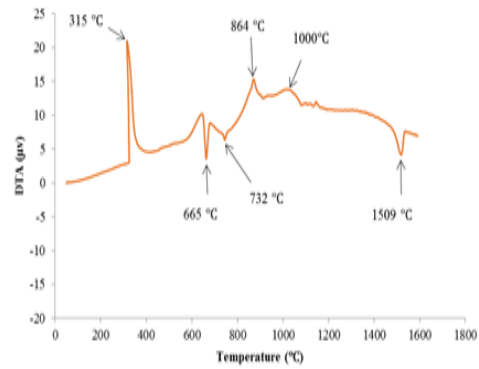


Fig. 3- Thermal analysis curve for sample S4.

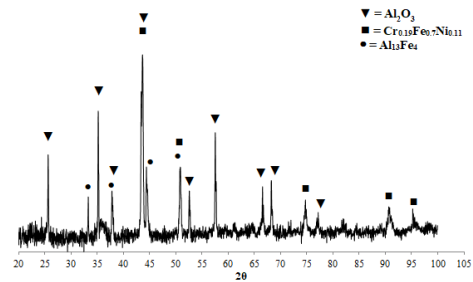


Fig. 4- X-ray diffraction pattern for sample S4 after thermal analysis

The formation of iron aluminide compound can be due to the presence of excess iron and aluminum in the primary system, which strengthens the formation of this compound. The endothermic peak at 1509 °C corresponds to the melting of the metal phase of the solid solution (close to stainless steel).

4. Conclusions

Adding aluminum in the primary aluminothermic mixture in addition to the stoichiometric amount causes the formation of intermetallic compounds of iron aluminide and chromium aluminide as secondary phases in the sample after thermal analysis. 2. With the presence of silicon in the primary aluminothermic mixture, chromium silicide compounds are formed instead of chromium aluminide. 3- In the Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃-NiO system, the metal phase of stainless steel is formed with the combination of Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11} and Al₂O₃ ceramic phase.



تحلیل حرارتی و فازی فرآیند خود احتراقی آلومینوترمیک در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ *

مقاله پژوهشی

محمد رضا پهلوان شمس^(۳)

مهدی کلانتر^(۲)

سعید سلطانی^(۱)

DOI: 10.22067/jmme.2023.78953.1081

چکیده روش سنتز احتراقی خود پیشرونده‌ی دما بالا به خصوص برای سیستم‌های آلومینوترمیک یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها با نقطه‌ی ذوب و سختی بالا در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این مطالعه نمونه مخلوط‌های پودری همگن سازی شده به نسبت مورد نظر در سیستم‌های آلومینوترمیک $Al-Cr_2O_3-Si$ ، $Al-Cr_2O_3$ ، $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ و Fe_2O_3-NiO مورد آنالیز حرارتی قرار گرفته و سپس تجزیه و تحلیل ترکیب فازی (تفرق اشعه ایکس) نمونه و مقایسه آنها با یکدیگر انجام گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به عنوان فازهای ثانویه در پوشش کامپوزیتی می‌شود. علاوه بر این با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات سیلیساید کروم به جای آلومیناید کروم تشکیل می‌شود. در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ فاز فلزی فولاد ضدزنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می‌گیرند. در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی فرآیند سنتز خوداحتراقی، سیستم آلومینوترمیک $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ ، آنالیز حرارتی، آنالیز فازی

Thermal and Phase Analysis of Aluminothermic Self-Propagation Process in $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ System

Saed Soltani

Mahdi Kalantar

Mohammad Reza Pahlavan Shamsi

Abstract The high temperature self-progressive combustion synthesis method, especially for aluminothermic systems, is a new method for making all kinds of intermetallic compounds, ceramics and composites with high melting point and hardness. In this study, first the homogenized powder mixtures in the desired ratio in aluminothermic systems of $Al-Fe_2O_3$, $Al-Cr_2O_3$, $Al-Cr_2O_3-Si$, $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ and Fe_2O_3-NiO is subjected in differential thermal analysis process and then, the phase composition (X-ray diffraction) of the thermal analyzed samples has been investigated. The obtained results indicate the formation of intermetallic compounds of iron and chromium aluminide as secondary phases with the presence of excess aluminum over the stoichiometric values in the thermally analyzed samples. In addition, with the presence of silicon in the aluminothermic mixtures, chromium silicide compounds are formed instead of chromium aluminide. For the $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ system, the metallic phase of stainless steel with a ratio of $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ and the ceramic phase of Al_2O_3 are formed. For the Fe_2O_3-NiO system, only nickel ferrite is formed.

Key words: Self-combustion synthesis process, Aluminothermic system of $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$, Thermal analysis, Phase analysis

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۷/۴ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱۰/۱۷ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد، دانشکده معدن و متالورژی دانشگاه یزد.

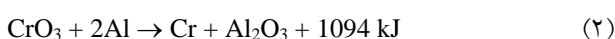
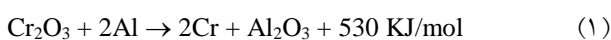
(۲) نویسنده مسئول: دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی، دانشکده معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

(۳) استادیار دانشگاه فنی و حرفه ای، واحد میبد.

مقدمه

روش سنتز احتراقی خود پیشرونده دما بالا که تحت عنوان SHS (Self-propagating high-temperature synthesis) شناخته می‌شود یک روش نوین برای ساخت انواع ترکیبات بین فلزی، سرامیک‌ها و کامپوزیت‌ها با نقطه ذوب و سختی بالا، در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی است. در این فرآیند به واسطه واکنش‌های خود پیشرونده و گرمازا که در حین واکنش بین اجزا در مخلوط اولیه رخ می‌دهد فازهای زمینه و استحکام دهنده به شکل در جا (In situ) شکل می‌گیرند. در این حالت دما می‌تواند به حدی افزایش یابد که فازهای فلزی و حتی سرامیکی شکل گرفته ذوب شوند به طوری که اکسیدهای ناخالصی به شکل سرباره در لایه‌ی سطحی قرار می‌گیرند در ضمن مقدار زیادی از ناخالصی‌ها در این دماها تبخیر و خارج می‌شوند که نتیجه آن محصولی با خلوص بالا می‌باشد [1-5]. علاوه بر این، فرآیند دارای مزایای صرفه جویی در انرژی، سادگی فرآیند، سرعت بالای سنتز و استفاده از مواد اولیه ارزان‌تر است. از مهمترین عیوب روش‌های سنتز احتراقی در مواردی انجام نشدن کامل واکنش‌های گرمازا به دلیل عدم اختلاط کامل مواد اولیه، فعال نبودن آن‌ها از لحاظ ترمودینامیکی، واکنش‌ها و شکل‌گیری ترکیبات ناخواسته، تاول زدن مذاب به واسطه حضور هوای حبس شده در نتیجه تبخیر ناخالصی‌ها و ایجاد محصولی با تخلخل و اعوجاج بالا است [6-10]. برای کاهش عیوب گفته شده لازم است دما و شدت احتراق در این نوع فرآیندها مورد کنترل قرار بگیرد و از افزایش و شدت احتراق خیلی زیاد جلوگیری شود. به عنوان مثال با استفاده از آلومینا در مخلوط مواد اولیه در سیستم $Al-TiO_2-B_2O_3-ZrO_2$ می‌توان شدت واکنش آلومینوترمیک و دمای حاصله را کاهش داد. چرا که آلومینا در واکنش خود احتراقی، $Al + TiO_2 + B_2O_3 + ZrO_2 \rightarrow Al_2O_3 + TiB_2 + ZrB_2$ واکنش دهنده نبوده و به عنوان رقیق کننده عمل می‌کند [11]. از بین واکنش‌های سنتز احتراقی، سیستم‌های آلومینوترمیک علاوه بر مزایا و کاربردهای گفته شده برای فرآیندهای سنتز خوداحتراقی می‌تواند نقش یک احیاء کننده متالوترمیک در فرآیندهای استخراج فلزات، جوشکاری ترمیت (ریل‌های راه آهن)، ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیم و آلیاژهای آن یا ساخت کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی با حضور ترکیبات

بین‌فلزی (به خصوص انواع آلومینایدها) داشته باشد [12-21]. در فرآیندهای سنتز خوداحتراقی می‌توان با تلفیق فرآیند آسیاکاری (فعال‌سازی مکانیکی) و فرآیندهای سنتز احتراقی به ترکیبات نانو ساختار و یا به عبارتی به یک نانوکامپوزیت رسید [22-24]. فعال‌سازی مکانیکی پودر قبل از انجام واکنش آلومینوترمیک به دو علت مورد توجه است. اول اینکه انرژی ذخیره شده در ماده در حین فرآیند آسیاکاری افزایش یافته به طوری که واکنش شیمیایی در مرحله سنتز احتراقی در دمای کمتر و با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. بدین ترتیب فرآیند فعال‌سازی مکانیکی (آسیاکاری) + سنتز احتراقی (عملیات حرارتی) توانایی ایجاد همزمان اجزاء زمینه و استحکام‌دهنده در کامپوزیت را داشته و علاوه بر صرفه‌جویی در زمان و انرژی، محصول نهایی همگنی و ریزدانه‌گی به طور قابل توجهی بالاتر نسبت به روش متالوری پودر را دارا بوده و نانوکامپوزیتی با فازهای مورد نظر و با تراکم و خواص مکانیکی بالا را می‌دهد [25-27]. بر اساس نتایج تعدادی از کارهای تحقیقاتی که در آنها عناصر یا ترکیبات Cr_2O_3, Ni, Ti, B_4C و ... به سیستم پایه $Al-Fe_2O_3$ اضافه شده است، در کامپوزیت‌های حاصله کریستال‌های آهن با ساختار ستونی ریز، ترکیبات بین فلزی، TiB_2 و $AlFe$ ، $AlCrFe$ ، $NiFe$ ، و فازهای سرامیکی، کاربید تیتانیم و آلومینا شکل گرفته است [28-33]. در بعضی از مطالعات انجام شده از اکسید کروم سه‌ظرفیتی (CrO_3) به عنوان جایگزین اکسید کروم شش‌ظرفیتی (Cr_2O_3) در واکنش‌های آلومینوترمیک استفاده نموده‌اند [34]. دلیل آنها برای این جایگزینی گرمایی و دمای احتراق بالاتر (۱۰۹۴ در برابر ۵۰۳ کیلوژول مطابق واکنش ۱ و ۲) است، به عنوان مثال با جایگزینی CrO_3 به جای Cr_2O_3 در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO-Fe$ ، مذاب شکل گرفته در ضمن فرآیند سنتز احتراقی سیالیت بالاتری داشته و در موردی که از آن برای پوشش‌دهی سطوح داخلی یک لوله استفاده شود، ترشوندگی و پخش‌شدگی آن بر روی سطح لوله فولادی بهتر بوده و پوشش یکنواخت‌تری داده است [34].



ضرایب استوکیومتری واکنش‌های مربوط به آنها در جدول (۲) آمده است. البته در مواردی از آلومینیم اضافه استفاده شده که مقادیر آنها در کنار مقادیر استوکیومتری آمده است.

به منظور همگن‌سازی و فعال‌سازی مکانیکی، تمام نمونه‌های مخلوط پودری مورد فرآیند آسیاکاری در یک دستگاه آسیای سیاره‌ای (مدل نانوشتات PBM 210، محفظه تفلونی با حجم 300 cm^3 ، نسبت وزنی گلوله‌های آلومینایی به پودر برابر با ۵، اتمسفر گاز آرگون، سرعت دوران سیاره 80 rpm ، سرعت دوران محفظه 380 rpm) به مدت ۱۵۰ دقیقه قرار گرفتند.

برای بررسی امکان ایجاد فازهای ترکیب بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کروماید در سیستم‌های $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ، در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی نمونه مخلوط پودری همگن‌سازی شده برای هر سیستم مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفته و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته تجزیه و تحلیل شده است. تمامی نمونه‌های آسیاکاری شده به منظور پیش‌بینی دمای تحولات و واکنش‌های انجام شده در آنها، تحت آزمون آنالیز حرارتی افتراقی (Differential Thermal Analysis) و (DTA/Thermal Gravity Analysis) (TGA) با استفاده از دستگاه STA 504، Bahr, Germany، با استفاده از دستگاه STA 504، تحت اتمسفر آرگون و با نرخ گرمایش $10^\circ\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند.

هدف از این تحقیق مطالعه و بررسی آنالیز حرارتی و ترکیب فازی حالت‌های مختلف سیستم آلومینوترمیک ($\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$) به ترتیب با استفاده از آزمایش‌های آنالیز حرارتی (Differential Thermal Analysis- Gravity Thermal Analysis) و آنالیز تفرق اشعه ایکس است. در حقیقت به دنبال ترکیب بهینه‌ای از مخلوط پودری مواد اولیه در سیستم آلومینوترمیک یاد شده بوده تا بتواند کامپوزیت یا پوشش کامپوزیتی با ماهیت فازي شامل ترکیبات بین‌فلزی، فازهای سرامیکی و فلزی مورد نظر را بدهد.

مواد و روش تحقیق

مواد و آماده سازی. برای بررسی امکان شکل‌گیری ترکیبات بین‌فلزی از نوع آلومیناید، سیلیساید و کروماید، سیستم‌های $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ ، $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ ، $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ، در دو حالت استوکیومتری و آلومینیم اضافی مورد مطالعه آنالیز حرارتی قرار گرفت و نوع ترکیبات و فازهای شکل‌گرفته مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. به همین منظور پودرهای آلومینوم، اکسید آهن، اکسید کروم، اکسید نیکل و سیلیسیم به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفت (جدول ۱). ترکیب درصد نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد استفاده در مراحل مختلف تحقیق محاسبه شده بر اساس

جدول ۱ مشخصات مواد اولیه

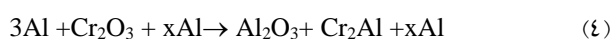
اندازه ذرات (μm)	میزان خلوص (%)	شرکت سازنده	مواد اولیه
۵۰	۹۹/۸	Merck آلمان	آلومینوم (Al)
۲۰	۹۶	Panreac اسپانیا	اکسید آهن (Fe_2O_3)
۲۰	۹۹	Loba هند	اکسید کروم (Cr_2O_3)
۴۵	۹۹/۵	Merck آلمان	اکسید نیکل (NiO)
۴۵	۹۹	Loba هند	سیلیسیم (Si)

جدول ۲ ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد مطالعه در فرآیند آنالیز حرارتی

نمونه	Al	Fe_2O_3	Cr_2O_3	NiO	Si	Fe	شماره واکنش
S1	۴۰	۶۰	-	-	-	-	۳
S2	$34\% + 7\%$	-	۶۵	-	-	-	۴ ۲۰٪ آلومینیم اضافه
S3	۲۵	-	۵۵	-	۲۰	-	۵
S4	$29,30\% + 5,3\%$	۱۵/۴	۱۹	۷/۲	-	۴۱/۹	۸ ۲۱٪ آلومینیم اضافه
S5	-	۶۸	۳۲	-	-	-	۹

اکسید آلومینیم [35] $2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe, \Delta H = -$ (836kJ) شدت گرفته است، زیرا شیب منحنی DTA نسبت به شرایط قبل از ذوب شدن آلومینیم افزایش یافته است. وجود پیک گرمازا در دمای $897^\circ C$ با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس در شکل (۲) می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی $FeAl$ با آنتالپی تشکیل $\Delta H_f = -50/2 \text{ kJ/mol}^{-1}$ باشد [36] برای محدوده دمایی قبل از ذوب آلومینوم شیب منحنی افقی بوده که نشان از عدم فعال‌سازی مکانیکی پودر در حین آسیاکاری است. در محدوده دمایی پس از ذوب آلومینوم با توجه به شیب مثبت منحنی آنالیز حرارتی یک روند گرمایی وجود دارد که به دلیل فعال شدن آلومینیم مذاب بوده و شروع فرآیند آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز Al_2O_3 را به دنبال دارد. وجود فاز آلومینیم آهن نشان از این است که تشکیل آلومیناید آهن محدود بوده و آلومینیم اضافه بر سیستم استوکیومتری به شکل فاز فلزی آزاد ظاهر می‌شود و دیگر اینکه آلومینیم و آهن قابلیت تشکیل محلول جامد با هم را ندارند.

سیستم $Al-Cr_2O_3-xAl$. برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم قابلیت شکل‌گرفتن در سیستم‌های خود احتراقی در ضمن فرآیند پوشش‌دهی دارد یا خیر سیستم خود احتراقی $Al-Cr_2O_3-xAl$ (نمونه S2) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۳) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش ۴ با فرض تشکیل ترکیب بین‌فلزی Cr_2Al و حضور آلومینیم اضافه انتخاب شد.



مشخصه‌یابی. آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert PRO MPD، پرتو تکفام $Cu-K\alpha$ با طول موج $1/5406$ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده 40 کیلو ولت و شدت جریان 30 میلی آمپر، زمان هر گام روبشی 2 ثانیه، اندازه هر گام روبشی $0/02$ درجه و محدوده بررسی 1 تا 100 درجه انجام گرفت. با استفاده از نرم‌افزار X'Pert High Score انواع فازهای موجود در الگوی پراش شناسایی شده است.

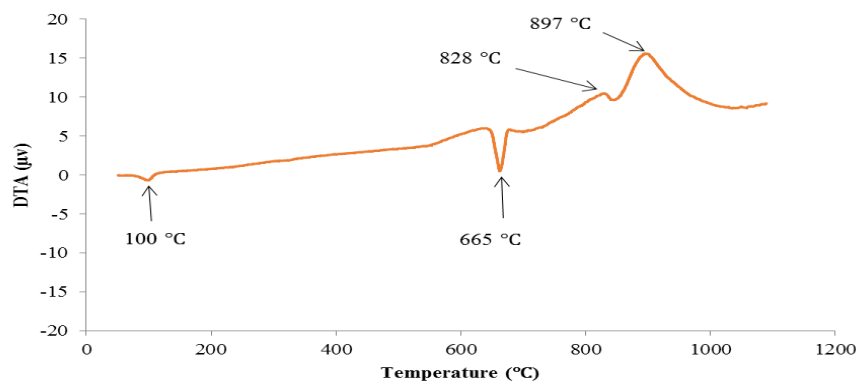
نتایج و بحث

آنالیز حرارتی افتراقی. تا اینجا جهت بررسی دقیق چگونگی وقوع واکنش‌های آلومینوترمیک و مراحل انجام آنها در سیستم‌های مختلف بر پایه آلومینیم-اکسید آهن، تست‌های آنالیز حرارتی افتراقی انجام گرفت که در این قسمت نتایج آنها مورد تجزیه و تحلیل قرار می‌گیرد.

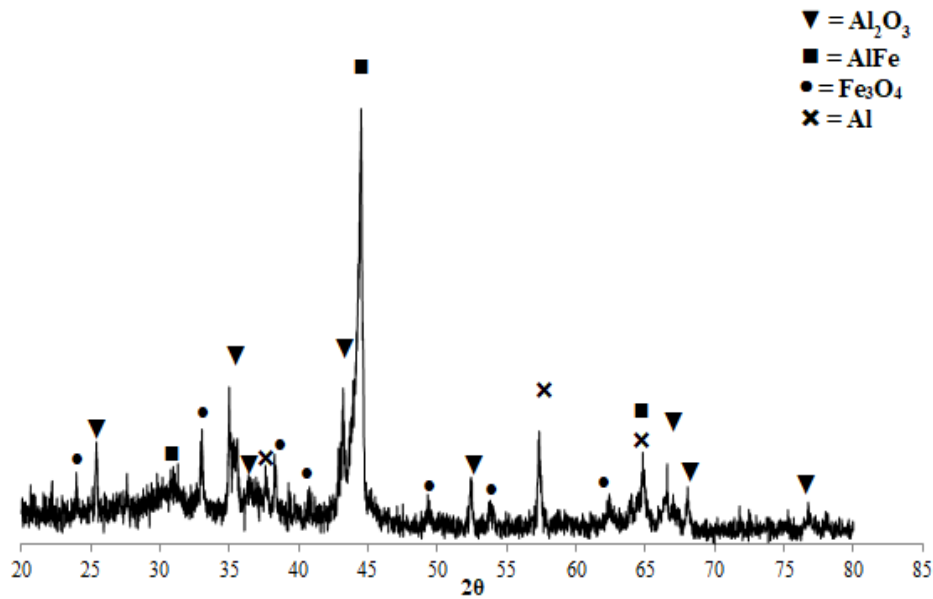
سیستم $Al-Fe_2O_3$ در ابتدا سیستم ساده آلومینیم-اکسید آهن (نمونه S1) در حالت استوکیومتری مورد بررسی تست آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱) آمده است. در اینجا فرض شده که کل آهن احیاء شده تشکیل آلومیناید آهن بدهد (واکنش ۳).



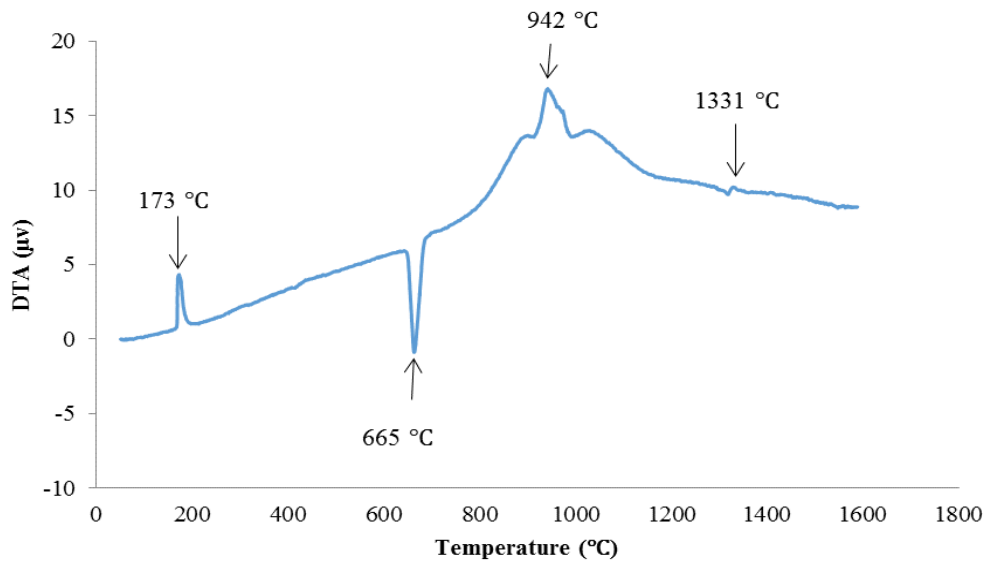
مطابق شکل فوق دو پیک گرماگیر در دماهای $100^\circ C$ و $665^\circ C$ مشاهده شده که به ترتیب مربوط به تبخیر رطوبت و ذوب آلومینیم است. بعد از ذوب شدن آلومینیم واکنش خود احتراقی آلومینوترمیک در راستای احیاء شدن آهن و تشکیل



شکل ۱ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S1



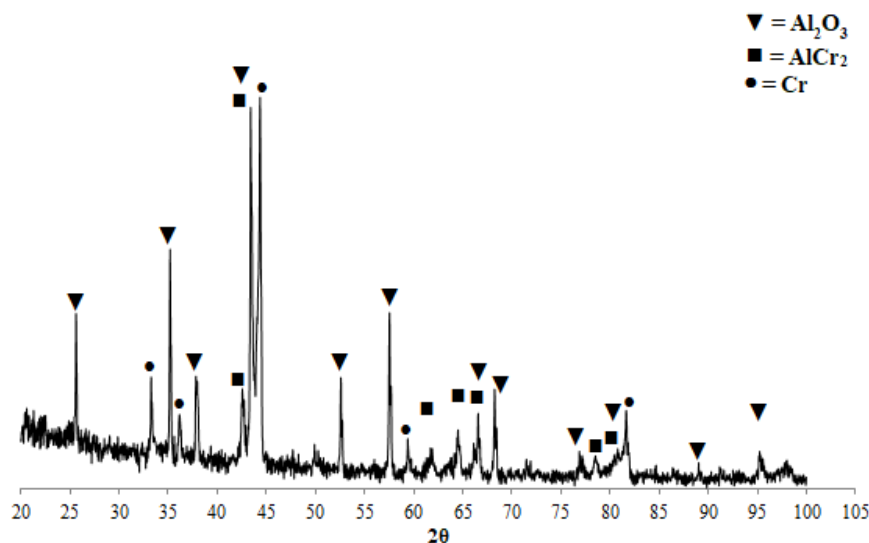
شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S1 بعد از آنالیز حرارتی.



شکل ۳ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S2.

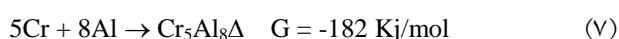
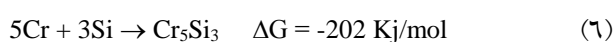
S2 را نشان می‌دهد، تشکیل فاز آلومیناید کروم تأیید می‌شود. وجود فاز فلزی کروم آزاد نشان از این است که تشکیل آلومیناید کروم محدود است. وجود پیک گرمای ۱۷۳ درجه سانتی‌گراد می‌تواند مربوط به سوختن ناخالصی‌های غیرفلزی باشد که در ضمن فرآیند آماده‌سازی یا آسیاکاری وارد نمونه مخلوط پودری شده است.

منحنی DTA برای نمونه S2 دارای ۲ پیک گرمای در دماهای ۹۴۲°C و ۱۳۳۱°C است که به ترتیب مربوط به تشکیل فاز Al_2O_3 و احیاء اکسید کروم به واسطه انجام واکنش الومینوترمیک (واکنش ۱) و در مرحله بعدی تشکیل ترکیب بین فلزی Cr_2Al است [37]. تنها یک پیک گرماگیر در دمای ۶۶۵ °C وجود دارد که مربوط به ذوب شدن آلومینیوم می‌باشد. مطابق شکل (۴) که نتایج آزمون پراش اشعه ایکس برای نمونه



شکل ۴ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S2 بعد از آنالیز حرارتی.

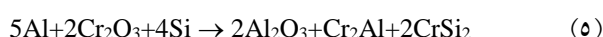
می‌شود آلومیناید کروم در این سیستم احتراقی شکل نگرفته است که نشان از پایدارتر بودن سیلیسیدهای کروم نسبت به آلومیناید‌های کروم می‌باشد. داده‌های ترمودینامیکی داده شده در واکنش‌های ۶ و ۷ این موضوع را تأیید می‌کند [17]. البته باید خاطر نشان کرد که تشکیل سیلیسیدهای کروم نیز محدود بوده و زمانی که سایر ترکیبات مانند اکسید آهن و اکسید نیکل نیز وارد شوند این محدودیت بیشتر شده و می‌توان شکل‌گیری سیلیسیدها را منتفی دانست [37].



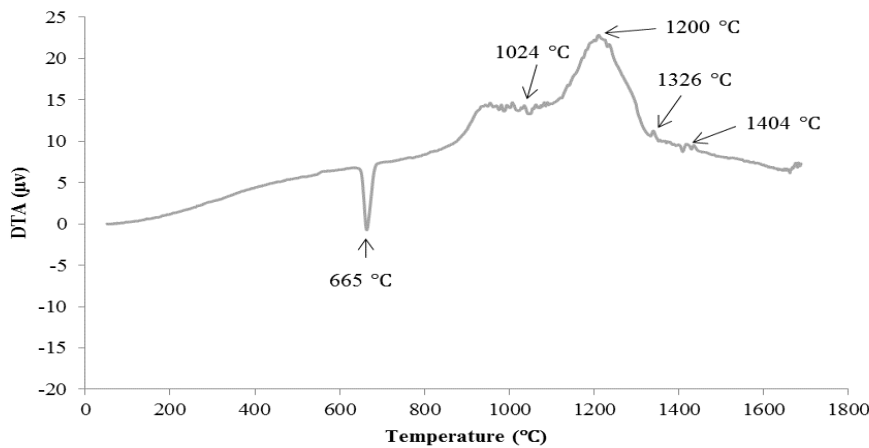
وجود فاز سیلیکات کروم در طیف اشعه ایکس (شکل ۶) می‌تواند در نتیجه واکنش سیلیکوترمیک و احیاء اکسید کروم توسط سیلیسیم باشد (واکنش ۸). که نتیجه آن شکل‌گیری سیلیس است. در مرحله سیلیس با اکسید کروم فاز سیلیکات را شکل می‌دهد.



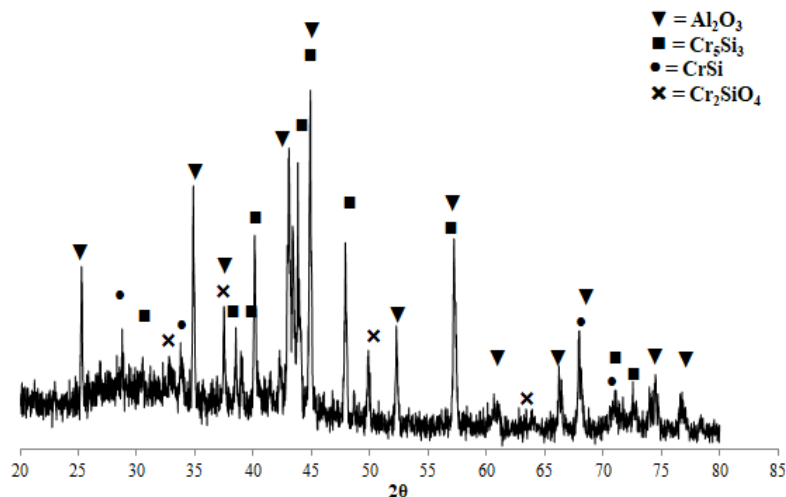
سیستم $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$. برای بررسی اینکه آیا آلومیناید کروم در حضور سیلیسیم قابلیت شکل‌گرفتن دارد یا خیر و اینکه کدامیک از ترکیبات بین فلزی سیلیساید یا آلومیناید کروم ترجیحاً قابلیت شکل‌گیری دارند، سیستم خوداحتراقی $\text{Al-Cr}_2\text{O}_3\text{-Si}$ (نمونه S3) مورد مطالعه و آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۵) آمده است. نسبت مواد اولیه برای نمونه S3 طبق واکنش (۵) با فرض تشکیل ترکیبات آلومیناید کروم و سیلیساید کروم به ترتیب با فرمول شیمیایی Cr_2Al و CrSi_2 انتخاب گردید.



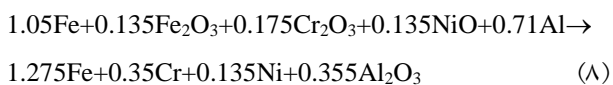
مطابق شکل (۵) یک پیک گرماگیر در دمای 665°C به چشم می‌خورد که در اینجا نیز مربوط به ذوب آلومینیوم است. سه پیک گرمازا در دماهای 1200 ، 1326 و 1404°C در منحنی DTA ظاهر شده که به کمک طیف پراش اشعه ایکس انجام گرفته بر روی نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی (شکل ۶) و داده‌های ترمودینامیکی شناسایی شدند. پیک اصلی که شدت گرمایی نسبتاً بالایی داشته مربوط به تشکیل ترکیب Al_2O_3 و احیاء اکسید کروم (واکنش آلومینوترمیک) است. در مرحله بعدی در دماهای بالاتر ترکیبات CrSi و Cr_5Si_3 به ترتیب در دماهای 1326 و 1404 شکل می‌گیرند [37]. همچنانکه دیده



شکل ۵ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S3.



شکل ۶ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S3 بعد از آنالیز حرارتی.



مطابق شکل (۷) سه پیک گرمازا در دماهای 315°C و 864°C و 1000°C مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس (شکل ۸) و همینطور نتایج تحقیقات قبلی [38,39] به ترتیب می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ، شکل‌گیری Al_2O_3 به واسطه واکنش آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز محلول جامد با ترکیب شیمیایی $\text{Fe}_{0.7}\text{Cr}_{0.19}\text{Ni}_{0.11}$ باشد. تشکیل ترکیب آلومیناید آهن می‌تواند به دلیل حضور آهن و آلومینیم اضافی در سیستم اولیه باشد که تشکیل این ترکیب را

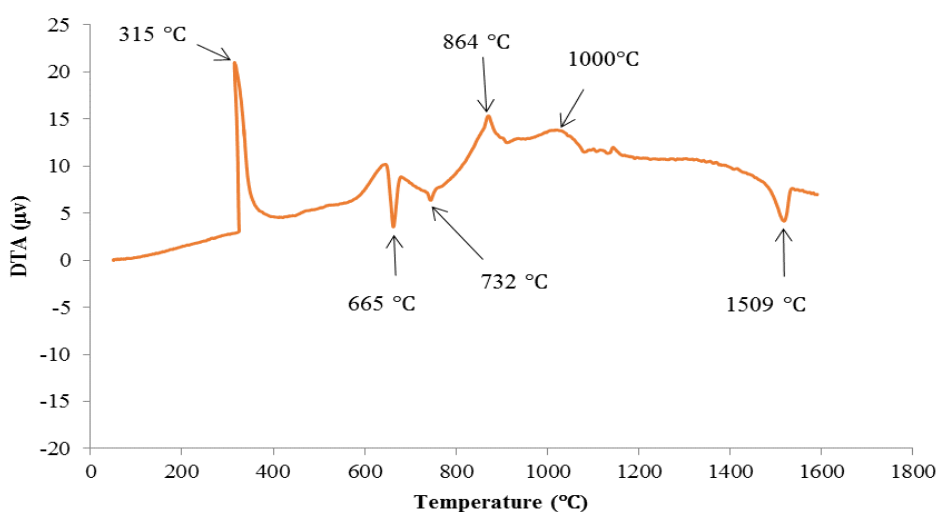
سیستم $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$. برای بررسی قابلیت شکل‌گیری فاز محلول جامد آهن-کروم-نیکل و احتمالاً ترکیبات بین فلزی در سیستم خوداحتراقی $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ نمونه‌ای از این سیستم (نمونه S4) مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۷) آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش (۸) در نظر گرفته شده است که در آن میزان آلومینیم ۲۱٪ وزنی اضافه بر مقدار استوکیومتری بوده و درصدی از Fe_2O_3 با آهن جایگزینی شده است تا افزایش دمای حاصل از احتراقی بودن سیستم کنترل شده و در ضمن حالت انفجاری سیستم نیز محدودتر شود.



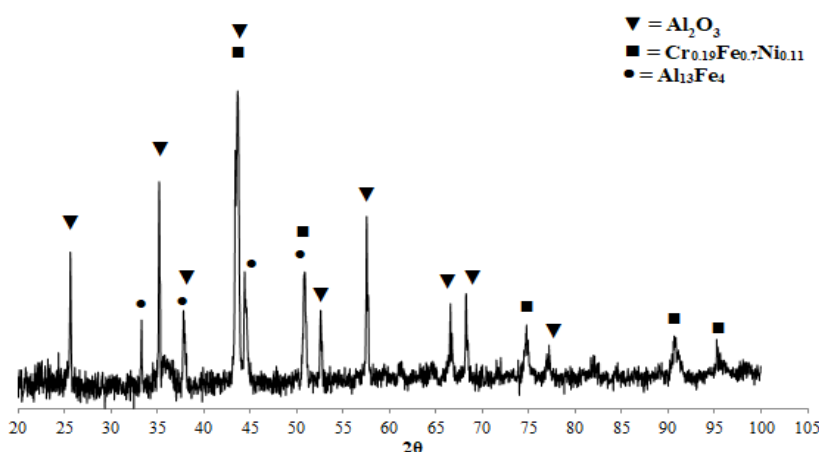
در طیف تفرق اشعه x برای نمونه فوق بعد از آنالیز حرارتی (شکل ۱۰) هیچ‌گونه پیکی از اکسید نیکل و اکسید آهن را نشان نمی‌دهد که نشان‌دهنده شکل‌گیری کامل فریت نیکل بوده و تأیید کننده نتایج مربوط به DTA در شکل است.

تقویت می‌نماید. پیک گرماگیر در دمای 1509°C مربوط به ذوب فاز فلزی محلول جامد (نزدیک به فولاد ضد زنگ) است.

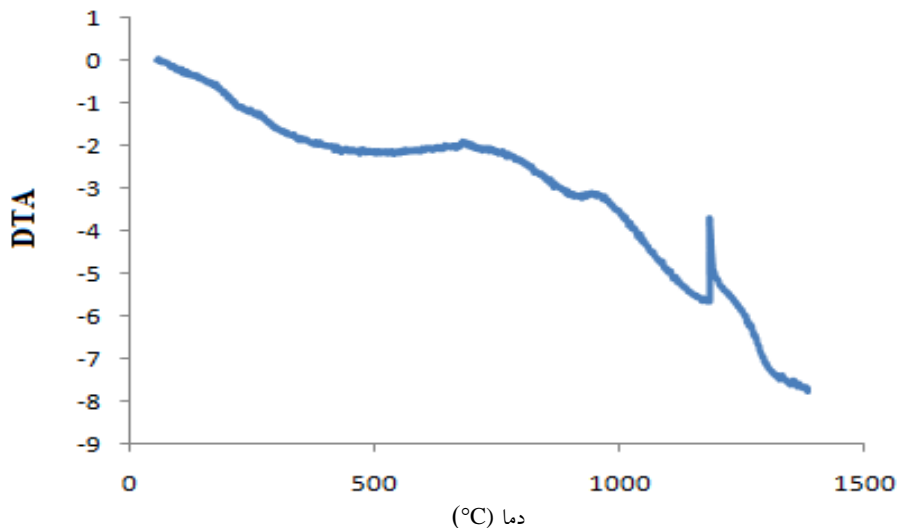
سیستم $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ منحنی DTA (شکل ۹) برای نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت یک ساعت یک پیک گرم‌مازا در دمای 1200°C را نشان داده که می‌تواند مربوط به تشکیل فریت نیکل باشد (واکنش ۹). وجود شیب منفی در منحنی تا 1200°C می‌تواند مربوط به بالا بودن انرژی اکتیواسیون لازم برای دیفوزیون و شکل‌گیری مولکول فریت نیکل باشد.



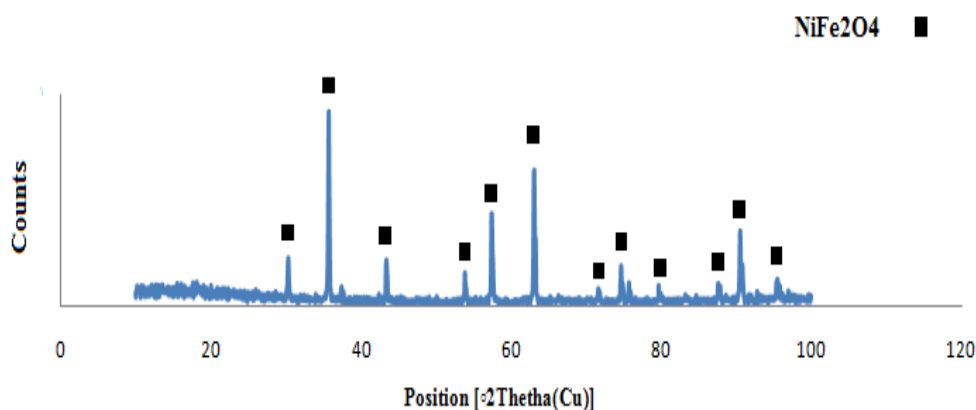
شکل ۷ منحنی آنالیز حرارتی برای نمونه S4.



شکل ۸ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه S4.



شکل ۹ آنالیز حرارتی افتراقی مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل به نسبت استوکیومتری و آسیابکاری شده در یک ساعت



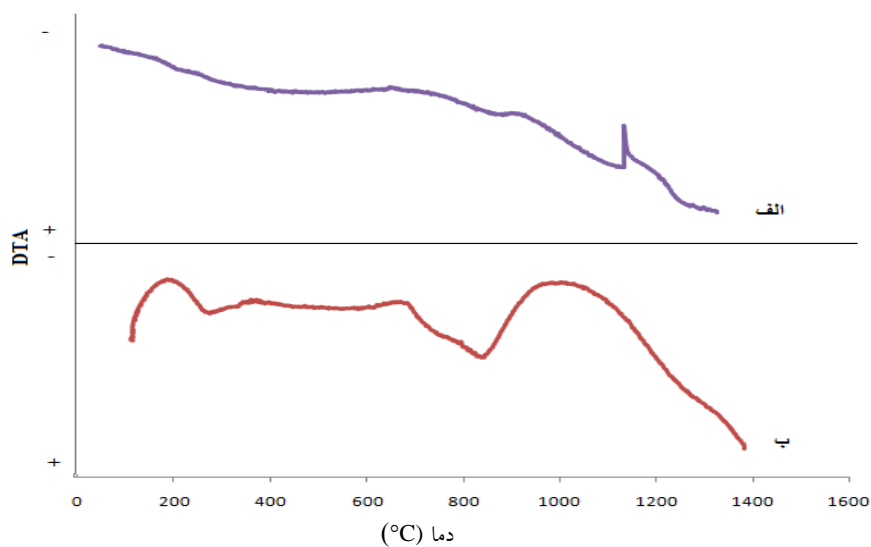
شکل ۱۰ الگوی تفرق اشعه X مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل بعد از آنالیز حرارتی

برای تشکیل NiFe_2O_4 است.

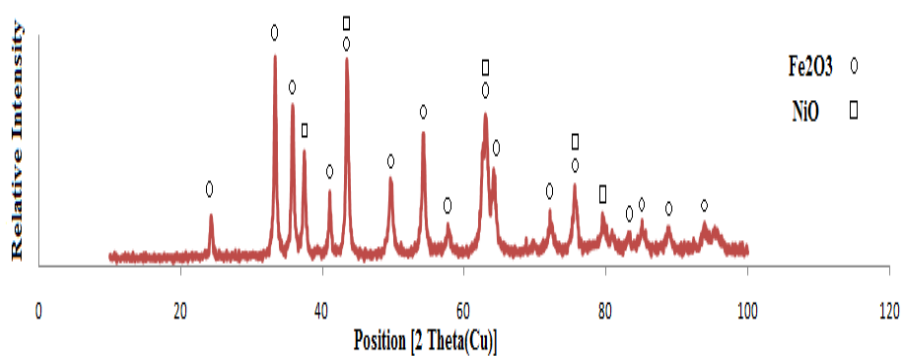
آنالیز TG (شکل ۱۳) برای کلیه نمونه‌ها کاهش وزن را نشان می‌دهد که می‌تواند نشان‌دهنده خروج مواد فرار، رطوبت و احتمالاً مواد قابل احتراق باشد؛ از طرفی می‌توان گفت عوامل محیطی مثل اکسیژن، دخالتی در ایجاد واکنش‌های اضافی نداشته است.

مطابق شکل (۱۱) با افزایش زمان آسیابکاری از یک ساعت به ۵ ساعت دمای تشکیل فریت نیکل از 1200°C به 1000°C می‌رسد که می‌تواند به دلیل فعال شدن ذرات پودر با افزایش زمان آسیابکاری باشد. درحقیقت به واسطه افزایش تنش‌های پسماند ناشی از انرژی کرنشی الاستیکی، ناپایداری پودر افزایش یافته و تمایل به تشکیل فریت نیکل با آزاد شدن انرژی افزایش می‌یابد و در نتیجه انرژی اکتیواسیون لازم برای تشکیل فریت نیکل کاهش می‌یابد.

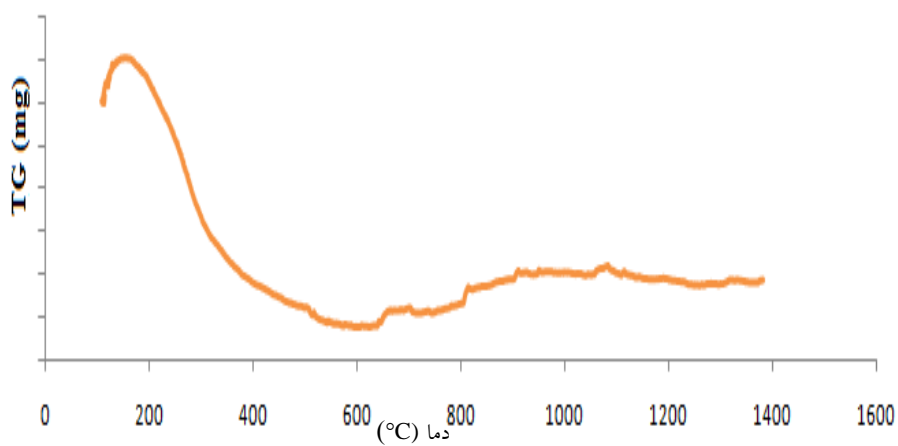
آنالیز XRD برای نمونه مخلوط پودری آسیابکاری شده به مدت ۵ ساعت نشان می‌دهد که هیچ‌گونه فاز جدیدی شکل نمی‌گیرد (شکل ۱۲) که نشان‌دهنده بالا بودن انرژی اکتیواسیون



شکل ۱۱ منحنی‌های DTA برای مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاکاری شده به نسبت استوکیومتری به مدت الف) یک ساعت ب) ۵ ساعت.



شکل ۱۲ الگوی تفرق اشعه X نمونه خام مخلوط پودری Fe_2O_3 و NiO به نسبت استوکیومتری آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت.



شکل ۱۳ منحنی TG مخلوط پودری اکسید آهن و اکسید نیکل آسیاکاری شده به مدت ۵ ساعت

نتیجه گیری

در پژوهش حاضر شکل گیری انواع کامپوزیت به روش سنتز خود-احتراقی در سیستم آلومینوترمیک بر پایه آلومینیم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ مورد بررسی قرار گرفته است. مهمترین نتایج به دست آمده در زیر به طور خلاصه فهرست شده اند:

- ۱- وارد کردن آلومینیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک اضافه بر مقدار استوکیومتری باعث تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به عنوان فازهای ثانویه در نمونه بعد از آنالیز حرارتی می شود.
- ۲- با حضور سیلیسیم در مخلوط اولیه آلومینوترمیک ترکیبات

سیلیساید کروم به جای آلومیناید کروم تشکیل می شود.
 ۳- در سیستم $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$ فاز فلزی فولاد ضد زنگ با ترکیب $Fe_{0.7}Cr_{0.19}Ni_{0.11}$ و فاز سرامیکی Al_2O_3 شکل می گیرند.
 ۴- در صورتی که فقط اکسید نیکل و اکسید آهن در مخلوط پودری اولیه وجود داشته باشند فریت نیکل شکل به طور کامل شکل می گیرد.

تقدیر و تشکر

مراجع

- [1] R. Tomoshige, A. Mumyama, T. Matsushita, "Production of TiB-TiN composites by combustion synthesis and their properties," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 3, pp. 761-764, 1997.
- [2] J. N. Reddy, "Mechanics of laminated composite plates and shells," *Theory and Analysis*, vol. 2, pp. 856, 1997.
- [3] J. Lapin, S. Štambor, M. Pelachov, O. Bajana, "Fracture behavior of cast in-situ TiAl matrix composite reinforced with carbide particles," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 721, no. 1, pp. 1-7, 2018.
- [4] A. G. Merzhanov, "Combustion processes for Synthesize Materials," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 56, pp. 222-241, 1996.
- [5] Z. A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, "Self-propagating high-temperature synthesis of hard materials," *Handbook of Ceramic Hard Materials*. vol. 1, no. 1, pp. 322-373, 2000.
- [6] T. U. Anselmi, F. Maglia, G. Spinolo, Z.A. Munir, "Combustion synthesis an effective tool for the synthesis of advanced materials," *Science and Technology: Chimica & Industria*. vol. 1, no. 1, pp. 1-10, 2000.
- [7] C. Yang, H. Guo, D. Mo, S. Qu, X. Li, W. Zhang, L. Zhang, "Bulk TiB₂-based ceramic composites with improved mechanical property using Fe-Ni-Ti-Al as a sintering aid," *Materials*, vol. 7, no. 10, pp. 7105-7117, 2014.
- [8] A. Mukhopadhyay, T. Venkateswaran, B. Basu, "Spark plasma sintering and mechanical properties a case study with TiB₂," *Scripta Materialia*, vol. 69, no. 2, pp. 159-164, 2013.
- [9] A. Turan, F.C. Sahin, G. Goller, O. Yucel, "Spark plasma sintering of monolithic TiB₂ ceramics," *Journal of Ceramic Processing Research*, vol. 15, no. 6, pp. 464-468, 2014.
- [10] M.İ. Terzioğlu, S. Acar, M. Elmadağlı, J. Hennicke, O. Ö. Balç, M. Somer, "Production of TiB₂ by SHS and HCl leaching at different temperatures: Characterization and investigation of sintering behavior by SPS," *Ceramics International*, vol. 43, no. 2, pp. 2039-2045, 2017.
- [11] T. Hungria, T. Galy, A. Castro, "Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials," *Advanced Engineering Materials*, vol. 11, no. 8, pp. 615-631, 2009.

- [12] D. Ovali, M. Lütfi, "Investigation of mechanochemical synthesized tungsten silicides from WO_3 , SiO_2 and Mg blends," *Solid State Phenomena*, vol. 257, no. 1, pp. 47-51, 2017.
- [13] T. Ebadzadeh, M. E. Ebrahimi, M. Zorah Sayedi, Eds., *Carbidha*, Danesh Pouyan Javan Institute, 1385 (In persian).
- [14] M. S. Marashi, J. Vahdati Khaki, "The effect of aluminothermic reaction on the progress of carbothermic reaction in simultaneous mechanochemical reduction of CuO and ZnO ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 482, no. 1, pp. 525-527, 2009.
- [15] D. pzechki, M. Rajabi, S. M. Rabiei, G. Khayati, "The effect of alumina as a diluent on the combustion synthesis of Al_2O_3 - ZrB_2 composite," *Advanced Materials in Engineering*, vol. 34, no. 4, pp. 1-8, 2016.
- [16] Ö. Balci, "Carbothermal production of ZrB_2 - ZrO_2 ceramic powders from ZrO_2 - B_2O_3/B system by high-energy ball milling and annealing assisted process," *Ceramics International*, vol. 38, no. 3, pp. 2201-2207, 2012.
- [17] B. Prabhu, C. Suryanarayana, L. Ana, R. Vaidyanathan, "Synthesis and characterization of high volume fraction Al - Al_2O_3 nanocomposite powders by high-energy milling," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 425, pp. 192-200, 2006.
- [18] M.O. Lai, L. Lu, W. Laing, "Formation of magnesium nanocomposite via mechanical milling," *Composite Structure*, vol. 66, no. 3, pp. 301-304, 2004.
- [19] J.S. Benjamin, M.J. Bamford, "Dispersion strengthened aluminum made by mechanical alloying," *Metal, Trans. A*, vol. 8, no. 3, pp. 1301-1305, 1997.
- [20] E.M. Ruiz-Navas, J.B. Fogagnolo, F. Velasco, L. Froyn, "One step production of aluminium matrix composite powders by mechanical alloying," *Comp. Part A.*, vol. 37, pp. 2114-2120, 2006.
- [21] C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling," *Prog.*, vol. 46, pp. 1-184, 2001.
- [22] S. Mishra, S.K. Das, P.P. Rupa, V.A. Shcherbakov, "Effect of alumina diluent on the fabrication of in-situ Al_2O_3 - Ti - ZrB_2 composite by self propagating high temperature synthesis dynamic compaction," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 37, no. 4, pp. 641-647, 2006.
- [23] H. Roghani, S.A. Tayebifard, A. Kazemzadeh, L. Nikzad, "Phase and morphology studies of B_4C - SiC nanocomposite powder synthesized by MASHS method in B_2O_3 , Mg, C and Si system," *Advanced Powder Technology*, vol. 26, no. 4, pp. 1116-1122, 2015.
- [24] B. Nasiri Tabrizi, R. Ebrahimi Kahrizangi, M. Bahrami Karkevandi, "Effect of excess boron oxide on the formation of tungsten boride nanocomposites by mechanically induced self-sustaining reaction," *Ceramics International*, vol. 40, no. 9, pp. 14235-14246, 2014.
- [25] S.M. Zebarjad, S.A. Sajjadi, "Dependency of physical and mechanical properties of mechanical alloyed Al - Al_2O_3 composite on milling time," *Mater. Design*, vol. 28, pp. 2113-2120, 2007.
- [26] H. C. Yi, J. J. Moore, "Review Self-Propagating High temperature combustion synthesis (SHS) of compacted materials," *Journal of Materials Science*, vol. 25, pp. 1159-1168, 1990.
- [27] M. A. Korchagin and N.Z. Lyakhov, "Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Mechano activated Compositions," *Russian Journal of Physical Chemistry B*, vol. 2, no. 1, pp. 77-82, 2008.

- [28] N.A. Kochetov, N.F. Shkodich, and A.S. Rogachev, "Effect of some mechanical activation parameters on the SHS characteristics," *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, vol. 72, no. 8, pp. 1059-1061, 2008.
- [29] J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, "Fabrication of in situ Al₂O₃ reinforced nanostructure 304 stainless steel matrix composite by self-propagating high temperature synthesis process," *Materials and Design*, vol. 84, pp. 325-330, 2015.
- [30] Q.S. Meng, S.P. Chen, F. J. Zhao, H.X. Zhang, Z.A. Munir, "Microstructure and mechanical properties of multilayer-lined composites pipes prepared by SHS centrifugal-thermit process," *Mat. Sci and Eng. A.*, vol. 456, pp. 332-336, 2007.
- [31] M. Sharifitabar, M. J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, "Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO₂-Al-C-Fe system," *Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth.* vol. 47, pp. 93-101, 2014.
- [32] H. Xinghui, Y. Jingkun, "Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings," *Ceramics International*, vol. 44, no. 7, pp. 8012-8017, 2018.
- [33] K. Karczewski, S. Jozwiak, M. Chojnacki, "The influence of different additives on the kinetics of self-propagating high-temperature synthesis during the sintering process of Fe and Al elemental powders," *Intermetallics*, vol. 18, pp. 1402-1404, 2010.
- [34] X. H. Hou, J. K. Yu, M. K. Sheng, "Study on the preparation of the ceramic composite-lined steel pipe with the SHS reaction system of Al-Fe₂O₃-Cr₂O₃," *Ceram. Int.*, vol. 43, pp. 11078-11082, 2017.
- [35] X. Wenjun, Y. Sheng, L. Hoyi, "Microstructure and mechanical properties of stainless steel produced by centrifugal-SHS process," *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 137, pp. 1-4, 2003.
- [36] S. Mohammadkhani, E. Jajarmi, H. Nasiri, J. Vahdati-Khaki, M. Haddad-Sabzevar, "Applying FeAl coating on the low carbon steel substrate through self-propagation high temperature synthesis (SHS) process," *Surface & Coatings Technology*, vol. 286, pp 383-387, 2016.
- [37] C.L. Yeh., J.Z. Lin, "Combustion synthesis of Cr-Al and Cr-Si intermetallics with Al₂O₃ additions from Cr₂O₃-Al and Cr₂O₃-Al-Si reaction systems," *Intermetallics*, vol. 33, pp 126-133, 2013
- [38] W. Xi, S. Yin, S. Guo., H. Lai, "Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process," *J. of Mat. Sci.*, vol. 35, pp 45-48, 2000.
- [39] C. Chen, J. Yang., S. Guo., C. Chu, G. Qiao and C. Bao, "Porous nano-Al₂O₃/Fe-Cr-Ni composites fabricated by pressure less reactive sintering," *Mat. Chem. and Phy.*, vol. 128, no. 1-2, pp. 24-27, 2011.

