

## سنتز و مشخصه‌یابی پوشش کامپوزیتی در سیستم $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$

### اعمال شده به روش ترکیبی سنتز احتراقی و گریز از مرکز

سعید سلطانی، مهدی کلانتر

دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۵/۱۱ - پذیرش مقاله: ۱۴۰۱/۹/۶)

#### چکیده

در این مطالعه با استفاده از سیستم خود احتراقی آلومینوترمیک و دوران یک لوله توخالی از فولاد ساده کربنی (ایجاد نیروی گریز از مرکز)، پوششی از فولاد ضدزنگ بر سطوح داخلی لوله اعمال شد. در این راستا دو نمونه مخلوط‌های پودری به نسبت مورد نظر در سیستم‌های خود احتراقی آلومینوترمیک  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  و  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  نخست همگن‌سازی شده و سپس مورد فرآیند پوشش‌دهی به روش سنتز خود احتراقی گریز از مرکز قرار گرفت. قبل از پوشش‌دهی، به منظور پیش‌بینی دما و فعل انفعالات انجام شده نمونه‌های گفته شده آنالیز حرارتی قرار شدند. نتایج بدست آمده از آنالیز حرارتی نشان‌دهنده امکان شکل‌گیری فازهای آلومیناید آهن، فاز فلزی با ترکیب نزدیک به فولاد ضدزنگ (علاوه بر اکسید آلومینیم بود. نتایج آنالیز فازی و مشاهدات ریزساختاری نمونه‌های پوشش داده شده نشان‌دهنده شکل‌گیری پوشش کامپوزیتی دو لایه‌ای شامل فاز فلزی فولاد ضد زنگ با ترکیب شیمیایی  $\text{Fe-19\%Wt Cr-11\%Wt Ni}$  (مشابه فولاد ضد زنگ ۳۰۴) به عنوان فاز زیرسطحی و فاز سرامیکی آلومینا به عنوان فاز روسطحی بود. در مواردی ترکیبات بین فلزی به عنوان لایه واسطه نیز شکل گرفته که تطابق این دوفاز فلزی و سرامیکی را افزایش داد. به دلیل حضور فاز سرامیکی و ترکیبات بین‌فلزی در پوشش سختی آن به مقادیر بالاتر از ۱۲۶۰ ویکرز رسید.

واژه‌های کلیدی: آلومینوترمیک، پوشش کامپوزیتی، سنتز خوداحتراقی، فولاد ساده کربنی، گریز از مرکز.

## Synthesis and characterization of composite coating in $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ system applied by combined method of combustion and centrifugal synthesis

#### Abstract

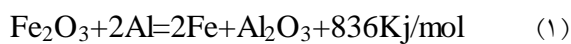
In this study, using aluminothermic auto-combustion system and rotation of a hollow tube of plain carbon steel (centrifugal force), a stainless steel coating was applied on the inner surfaces of the tube. In this regard, the homogenized samples of powder mixtures in the desired ratio in  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-NiO}$  and  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  systems were subjected first, to thermal analysis and then, the centrifugal coating process. The results obtained from the thermal analysis indicated the possibility of the formation of iron aluminide and the metallic phase with composition approximately to stainless steel in addition to aluminum oxide. The results of phase analysis and microstructural observations of coated sample showed the formation of a two-layer composite coating including the metal phase of stainless steel with the chemical composition of  $\text{Fe-19\%Wt Cr-11\%Wt Ni}$  (similar to stainless steel 304) as the underlying phase and alumina ceramic phase as the surface phase. In some cases, intermetallic compounds were also formed as an intermediary layer, which increased the compatibility of these two underlying and surface phases of metal and ceramic. Due to the presence of ceramic phase and intermetallic compounds in the coating, its hardness reached values higher than 1260 HV.

**Key words:** Aluminothermic, composite coating, self-combustion synthesis, plain carbon steel, Centrifugal method.

**E-mail of Corresponding author:** mkalantar@yazd.ac.ir

## مقدمه

در حال غلتیدن در داخل لوله هستند، فعال‌سازی حرارتی هم می‌شوند. در یک روش دیگر مخلوط مواد اولیه به شکل یک ملات با سیالیت مناسب با استفاده از نازل‌های پاششی یا تفنگ‌های پرتابی به دیواره لوله پاشیده شده و سپس با حرارت دادن احتراق مواد اولیه در سطح داخل لوله در حالت ایستایی رخ می‌دهد. یکی از مهمترین سیستم‌های خود احتراقی برای تولید پوشش‌های کامپوزیتی سیستم آلومینوترمیک است، چرا که آلومینیم با اکسید شدن خود گرمای زیادی آزاد می‌کند و از آنجایی که در این مطالعه پوشش بر روی قطعات فولادی انجام می‌گیرد، از اکسید آهن به منبع تامین اکسیژن برای آلومینیم استفاده شده است (واکنش ۱).



بدین ترتیب فازهای اصلی پوشش آهن و آلومینا می‌باشد. در فرآیند گریز از مرکز، نیروی گریز از مرکز (G) اعمال شده بر واحد جرم با سرعت چرخش بر حسب تعداد دور بر ثانیه (n) رابطه مستقیم دارد (رابطه ۲).

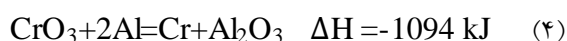
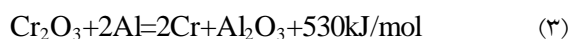
$$G = r_0 \times (2\pi n)^2 / g \quad r_0: \text{ شعاع داخلی لوله} \quad (2)$$

در سرعت چرخش‌های پایین ( $G < 100N$ ) معمولاً لایه‌ی پوششی سست بوده و خلل و فرج زیادی در مقطع عرضی وجود دارد و یا حتی هیچ فصل مشترک مشخصی بین آهن و آلومینا شکل نمی‌گیرد. دلیل وجود خلل و فرج را اینگونه می‌توان توجیه کرد که مقدار مشخصی از گازهای تولید شده در واکنش احتراق نمی‌توانند در این زمان کوتاه از لایه‌ی کامپوزیتی خارج شوند. در ضمن چنانچه نیروی گریز از مرکز کم باشد، جداسازی لایه‌های آهن و آلومینا در سرعت‌های چرخش بسیار پایین دشوار است. معمولاً تجربه نشان داده که در سرعت چرخش‌های بالاتر ( $G > 350N$ ) باز هم لایه‌ی کامپوزیتی ایجاد نمی‌شود. با کنترل مقدار نیروی گریز از مرکز (G) در محدوده‌ی ۲۵۰-۱۵۰ نیوتن، پوشش

سایش و خوردگی شیمیایی سازه‌ها، لوله‌ها و مخازن فولادی از جمله مشکلات اساسی و هزینه‌ساز صنایع بزرگ به خصوص صنعت نفت، گاز، پتروشیمی، نیروگاهی و آب و فاضلاب در فرایندهای تولید، انتقال و توزیع به شمار می‌رود. یکی از راهکارها برای حفاظت از لوله‌ها و سازه‌های فولادی استفاده از پوشش‌ها و عایق‌های حفاظتی است. جنس مواد پوششی معمولاً از سرامیک‌ها (اکسیدها، کاربیدها، نیتrideها و ...) یا کامپوزیت‌ها به شکل‌های مختلف سرامت (سرامیک-فلز)، دو لایه‌ای و چند لایه‌ای از فلز، سرامیک و ترکیبات بین فلزی و کامپوزیت‌های با ساختار همگن فلز-سرامیک و یا سرامیک-سرامیک است. در این میان پوشش کامپوزیتی دو لایه‌ای فولاد ضد زنگ + فاز سرامیکی سخت مورد توجه قرار گرفته است. اخیراً استفاده از فرآیند سنتز خود احتراقی جهت اعمال پوشش‌های کامپوزیتی به دلیل مزایا و برتری‌های فراوان آن بر سایر روش‌ها در مقیاس تحقیقاتی و نیمه صنعتی مورد توجه قرار گرفته است. از مهمترین مزایای این روش می‌توان به صرفه جویی در مصرف انرژی، سرعت بالا، زمان کوتاه فرآیند، ساده‌تر بودن از لحاظ تکنیکی و استفاده از مواد اولیه ارزاتر اشاره نمود. در این فرآیند به واسطه واکنش‌های خودبخود و به شدت احتراقی دماهای بسیار بالا ایجاد می‌شود که نتیجه آن تبخیر و خروج تمام ناخالصی‌های فرار در این دماها بوده و حاصل آن پوششی با خلوص بالاتر است. فناوری‌های مختلفی برای ایجاد پوشش بر روی سطوح داخلی لوله‌های فولادی با استفاده از واکنش‌های خود احتراقی و شکل‌گیری لایه پوششی به شکل درجا وجود دارد که از جمله می‌توان به استفاده از نیروی گریز از مرکز به واسطه دوران لوله اشاره نمود (SHS-CT<sup>1</sup>). در این فرآیند درحالی که مخلوط مواد اولیه

<sup>1</sup> Self propagation High temperature combustion Synthesis-Centrifugal-Thermite

سطح فلزپایه با ساختار ستونی ریز به سمت مرکز لوله رشد کرده یک پیوند متالورژیکی قوی با لایه واسط بین‌فلزی برقرار نموده است [۱۰]. با اضافه کردن ترکیبات  $\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{B}_4\text{C}$  به سیستم بر پایه  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$  و ترکیب  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (بوراکس) با نقطه ذوب پایین به میزان ۲-۶٪ به عنوان عامل کمک ذوب به واسطه شکل گرفتن ترکیبات بین‌فلزی  $\text{TiC}, \text{TiB}_2$  و  $\text{AlFe}$ ، یک اتصال بهتری از پوشش به فلز پایه حاصل می‌شود [۱۱]. به طوری که پوشش سه لایه‌ای شامل فلزپایه (فولاد)، لایه‌ی واسطه بین‌فلزی ( $\text{AlFe}, \text{AlCrFe}, \text{NiFe}$ ) و لایه‌ی سرامیکی چندفازی ( $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{TiC}$ ) با اتصال بهم پیوسته شکل می‌گیرد [۱۳-۱۲]. در این سیستم تحت اثر نیروی گریز از مرکز فاز  $\text{TiC}$  در لایه‌ی سرامیکی ترجیحاً در نزدیکی فصل مشترک با لایه‌ی بین‌فلزی قرار دارد که زاویه‌ی تماس کم بین فاز فلزی و  $\text{TiC}$  به شکل‌گیری یک پیوند خوب بین لایه‌ها کمک می‌کند. علاوه بر این خواص فیزیکی  $\text{TiC}$  و  $\text{Al}_2\text{O}_3$  مطابقت خوبی با هم دارند، به طوری که باعث افزایش قدرت پیوند می‌شود [۱۴-۱۳]. با جایگزین کردن مقداری از اکسید کروم شش ظرفیتی در سیستم  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{NiO-Fe}$  با اکسید کروم سه ظرفیتی [۱۵] به دلیل گرم‌زایی بیشتر آن نسبت به اکسید کروم شش ظرفیتی (۱۰۹۴ در برابر ۵۰۳ مطابق واکنش ۳ و ۴) دمای احتراق بالاتری ایجاد نموده و مذاب شکل گرفته در ضمن فرآیند سنتز احتراقی سیالیت بالاتری خواهد داشت و بنابراین قابلیت ترشوندگی و پخش‌شدگی آن بر روی سطح لوله فولادی بهتر بوده و پوشش یکنواخت‌تری خواهد داد.



در این حالت ترکیب فاز فلزی در پوشش کامپوزیتی (لایه‌ی زیرین) نزدیک به فولاد ضدزنگ بوده که مقاومت خوبی در برابر خوردگی خواهد داشت. از مشکل اصلی

کامپوزیتی با لایه‌های مجزا اما فشرده، یکنواخت در ضخامت و سطح داخلی صاف به دست می‌آید [۱]. در تعدادی از کارهای تحقیقاتی که پوشش‌دهی با روش گریز از مرکز برای سیستم آلومینیوم - اکسید آهن انجام گرفته است [۷-۲] محصولات واکنش آلومینوترمیک یعنی آلومینا و آهن به حالت مذاب در آمده و تحت نیروی گریز از مرکز و اختلاف چگالی بین آنها به دیواره‌ی داخلی لوله‌ی فولادی در دو لایه‌ی مختلف می‌چسبند به طوری که لایه زیرین از آهن به شکل کریستال‌های ستونی و لایه سطحی فاز آلومینا بوده و ضخامت کل لایه‌ی کامپوزیتی حدود ۱ mm است. وجود فاز اسپینل  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  در فصل مشترک فاز فلزی و فاز سرامیکی، تطابق و چسبندگی بهتر این دو لایه را به دنبال دارد. سختی لایه‌ی پوشش کامپوزیتی تقریباً ۱۰ برابر بیشتر از خود لوله فولادی است (۱۵۵۰ در برابر ۱۵۵ ویکرز) که بیانگر افزایش مقاومت به سایش لوله‌ی فولادی است. به دلیل پایین تر بودن ضریب انبساط لایه‌ی سرامیکی ( $8.31 \times 10^{-6}$  در برابر  $16.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) برای لایه فلزی، لایه فلزی در ضمن فرایند سرد شدن تحت تنش کششی و لایه سرامیکی تحت تنش فشاری قرار می‌گیرد که این نوع توزیع تنش در هنگام استفاده از لوله‌های کامپوزیتی مفید است [۷]. نتایج تست شوک حرارتی نشان می‌دهد که در درجه حرارت  $1000 \text{ K}$  ترک خوردگی و در دمای  $1200 \text{ K}$  جداشدگی لایه پوششی رخ می‌دهد که نشان دهنده مقاومت حرارتی و مقاومت به شوک حرارتی بسیار خوب این نوع پوشش محسوب می‌شود. با اضافه کردن مواد مختلف در سیستم پایه  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$  و تنظیم ترکیب مواد اولیه می‌توان یک لایه‌ی واسطه با ماهیت ترکیب بین‌فلزی بین فاز سرامیکی و فلزی ایجاد نموده تا به عنوان اتصال دهنده بین این دو فاز عمل نمایند [۹-۸]. نتایج یک کار تحقیقاتی نشان می‌دهد که برای سیستم احتراقی  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Ti} - \text{B}_4\text{C}$ ، کریستال‌های فلزی که از

حاصل شد. ویژگی و خواص پوشش کامپوزیتی ایجاد شده با استفاده از آزمون‌های مختلف تفرق اشعه ایکس، مشاهدات میکروسکوپ الکترونی جاروبی و میکروسختی سنجی مورد ارزیابی قرار گرفت.

#### مواد و روش تحقیق

##### مواد و آماده سازی

در این تحقیق از پودرهای آلومینیوم، اکسید آهن، اکسید کروم و اکسید نیکل استفاده شد (جدول ۱). در ضمن از لوله با جنس فولاد ساده کربنی St-37-مانیسمان رده ۴۰ با مشخصات ابعادی و ترکیب شیمیایی مطابق جدول ۲ به عنوان فلز پایه برای پوشش‌دهی استفاده شد. ترکیب درصد نمونه‌های مخلوط‌های پودری مورد استفاده در فرآیند پوشش دهی در جدول ۳ آمده است.

جدول ۱. مشخصات مواد اولیه جهت ساخت پوشش

اندازه ذرات ( $\mu\text{m}$ )	میزان خلوص (%)	شرکت سازنده	مواد اولیه
۵۰	۹۹/۸	Merck آلمان	آلومینیوم (Al)
۲۰	۹۶	Panrea c اسپانیا	اکسید آهن ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )
۲۰	۹۹	Loba هند	اکسید کروم ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )
۴۵	۹۹/۵	Merck آلمان	اکسید نیکل (NiO)

جدول ۲. مشخصات ابعادی و ترکیب شیمیایی لوله مورد استفاده

طول (mm)	ضخامت جداره (mm)	قطر داخلی (mm)	قطر خارجی (mm)	مشخصات ابعادی
۱۱۰	۵	۶۳	۷۳	

مربوط به این لایه پوششی ترک خوردن آن به واسطه وجود تنش‌های حرارتی است [۱۵]. ضریب انبساط حرارتی فولاد ضدزنگ بالاتر از فولاد کربنی است لذا لایه‌ی فولاد ضدزنگ در حین سرد شدن بیش‌تر از لایه‌ی سرامیکی و فولاد کربنی منقبض می‌شود که منجر به ایجاد تنش کششی باقیمانده در آن می‌شود. تنش کششی باقیمانده  $513 \text{ MPa}$  است که بالاتر از استحکام کششی بحرانی (استحکام تسلیم) لایه‌ی فولاد ضدزنگ است بنابراین نتیجه می‌شود که تنش حرارتی به اندازه‌ی کافی بالا است و اگر با تغییر شکل پلاستیک مهار نشود باعث می‌شود لایه‌ی ضدزنگ پوشش ترک بخورد [۱۶-۱۷]. از سوی دیگر اگر جدایش سرامیک از فلز به طور کامل صورت نگیرد ذرات سرامیک  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بصورت ناخالصی‌های ترد و شکننده در لایه‌ی فولاد ضدزنگ باقی می‌ماند که باعث کاهش قابلیت تغییر شکل آن شده و منجر به بالا رفتن تنش و شکست ترد می‌شود. در فرآیند SHS-CT حالت مواد مذاب بوده و در مدت کوتاه ۶۰-۱۰ ثانیه طول انجماد انجام می‌گیرد و زمان کافی برای جداسازی ناخالصی‌های اکسیدی از مذاب فولاد وجود ندارد. لازم است که زمان ماندگاری مذاب و سیالیت را افزایش دهیم تا جداسازی فلز و سرامیک راحت‌تر صورت گیرد که با تدابیری مانند پیشگرم کردن لوله‌ی فولادی قبل از انجام فرآیند و افزودن  $\text{CaF}_2$  (فلورین) به عنوان عامل روانساز به مخلوط ترمیت حاصل می‌شود.

هدف از این پژوهش بررسی دو نوع سیستم پوشش کامپوزیتی درجا با استفاده از روش سنتز خود احتراقی بر پایه آلومینیوم و اکسید آهن بر روی سطوح داخلی یک لوله‌ی فولاد ساده کربنی به روش گریز از مرکز است. در اولین فقط اکسید کروم و در دومین با وارد کردن اکسیدهای کروم و نیکل به طور همزمان به سیستم بر پایه  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Al}$  به نسبت استوکیومتری، پوشش کامپوزیتی دو لایه‌ای از فولاد ضد زنگ و اکسید آلومینیم

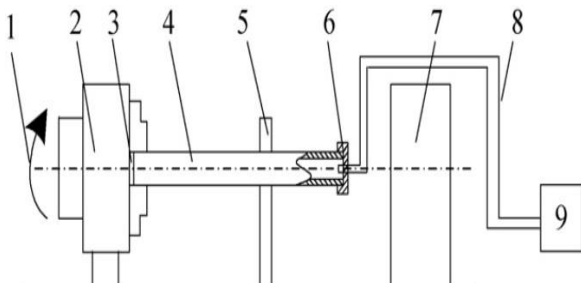
ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	Cr ۰/۲۵ Ni ۰/۲۵ Cu ۰/۲۵
	-۰/۶۵)P ۰/۰۲۵S ۰/۰۲۰
	-۰/۳۷Mn (۰/۳۵
	C۰ ۰/۱۷)Si(۰/۱۷

جدول ۳. ترکیب شیمیایی (درصد وزنی) نمونه های مخلوط های پودری

نمونه	Al	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
C1	۲۶	۶۰	۱۴	-
C2	۲۵	۵۵/۵	۱۴	۵/۵

### فرایند پوشش دهی

جهت فرآیند پوشش دهی، نمونه مخلوط پودر همگن مطابق با ترکیب داده شده در جدول ۳ (C1 یا C2) به درون لوله ریخته شده تا اینکه حداکثر ۵۰٪ حجم فضای داخل لوله را اشغال کند. دو طرف دهانه لوله توسط درپوش فلزی بسته شده و در مرکز درپوش‌ها سوراخ‌هایی تعبیه شد تا امکان اشتعال مخلوط پودری توسط شعله اکسی استیلن از یک طرف و خروج گازهای حاصل از احتراق در طرف دیگر فراهم شود. برای دوران لوله با سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه و ایجاد نیروی گریز از مرکز از سه نظام دستگاه تراش دستی کمک گرفته شد (شکل ۱). بعد از اینکه دوران لوله به سرعت ماکزیمم خود رسید فرایند احتراق رخ داده و در کسری از ثانیه واکنش سنتز در تمام مخلوط ترمیت گسترش یافت. به دلیل گرمای زیاد حاصل از واکنش‌های آلومینوترمیک محصولات واکنش به حالت مذاب در آمد که به دلیل حضور نیروی گریز از مرکز به جداره داخلی لوله به صورت یکنواخت و گاهی غیریکنواخت چسبیده می‌شد. در ضمن به دلیل اختلاف در چگالی محصولات ایجاد شده (فاز فلزی، سرامیکی و فاز بین فلزی) مواد مذاب به شکل سه لایه‌ای بر روی سطح قرار گرفت، به طوری که ترکیبات بین فلزی با چگالی بینابین به عنوان لایه واسطه ظاهر شدند.



شکل ۱. شماتیک دستگاهی برای انجام فرایند SHS-CT (۱) جهت چرخش (۲) موتور و چرخ دنده (۳) صفحه‌ی گرافیتی (درپوش) (۴)

به منظور همگن‌سازی و فعال‌سازی مکانیکی، تمام نمونه های مخلوط پودری مورد فرآیند آسیاکاری در یک دستگاه آسیا از نوع سیاره‌ای (مدل نانوشات PBM 210، محفظه تغلونی با حجم  $3 \text{ Cm}^3$ ، نسبت وزنی گلوله-های آلومینایی به پودر برابر با ۵، اتمسفر گاز آرگون، سرعت دوران سیاره  $80 \text{ rpm}$ ، سرعت دوران محفظه  $380 \text{ rpm}$  به مدت ۱۵۰ دقیقه انجام گرفت. به منظور آماده سازی سطوح داخلی نمونه های لوله فولادی برای پوشش، به ترتیب عملیات ماشین‌کاری، پولیش کاری با سمباده ۴۰۰، اسید شویی به مدت ۲ دقیقه در اسید کلریدریک (HCL) رقیق شده، شستشو با الکل و آب مقطر و خشک کردن برای سطوح فولادی انجام گرفت.

### آنالیز حرارتی

به منظور پیش‌بینی دمای تحولات و واکنش‌های انجام شده نمونه همگن‌سازی شده در سیستم  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -NiO تحت آزمون آنالیز حرارتی افتراقی (DTA<sup>۱</sup>) و (TGA<sup>۲</sup>) با استفاده از دستگاه Bahr-1700 - STA 504 Thermo analyse, Germany تحت اتمسفر آرگون و با نرخ گرمایش  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  قرار گرفت.

<sup>۱</sup> - Differential Thermal Analysis  
<sup>۲</sup> - Thermal Gravity Analysis

لوله‌ی فولادی (۵ تکیه‌گاه (۶ حلقه‌ی محافظ (۷ پوشش محافظ (۹) سیستم اشتعال.

### مشخصه‌یابی

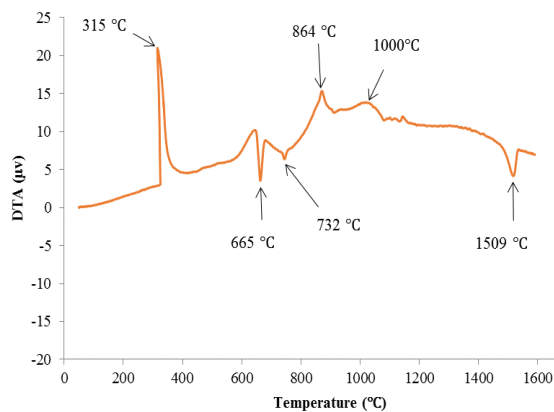
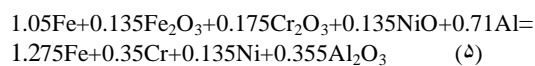
تمامی نمونه‌های اسپاکاری شده به منظور پیش‌بینی دمای تحولات و واکنش‌های انجام شده در آنها، تحت آزمون آنالیز حرارتی افتراقی (DTA<sup>۱</sup> و TGA<sup>۲</sup>) با استفاده از دستگاه Thermo analyse,-BAHR- 1700 Germany - STA 504 تحت اتمسفر آرگون و با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min قرار گرفتند. آنالیز فازی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس مدل X'Pert PRO MPD، پرتو تکفام Cu-K $\alpha$  با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم، ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلو ولت و شدت جریان ۳۰ میلی آمپر، زمان هر گام روبشی ۲ ثانیه، اندازه هر گام روبشی ۰/۰۲ درجه و محدوده بررسی ۱ تا ۱۰۰ درجه انجام گرفت. از نرم افزار X'Pert High Score انواع فازهای موجود در الگوی پراش فاز شناسایی شد. به منظور مشاهده مورفولوژی و ریزساختار پوشش‌های کامپوزیتی از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA 3 مجهز به آنالیزگر EDX استفاده شد. آزمون سختی سنجی با استفاده از فرورونده هرمی شکل ویکرز با نیروی اعمالی ۵ کیلوگرم انجام شد و از میانگین ۵ سختی اندازه‌گیری برای هر نمونه با استفاده از دستگاه ماکرو سختی سنجی اینسترون، مقدار سختی تعیین گردید.

### نتایج و بحث

#### آنالیز حرارتی افتراقی

برای بررسی قابلیت شکل‌گیری فاز محلول جامد آهن-کروم-نیکل و احتمالاً ترکیبات بین فلزی در سیستم پوششی خود احتراقی Al-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiO نمونه‌ای

از این سیستم مورد آنالیز حرارتی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ آمده است. نسبت مواد اولیه مخلوط طبق واکنش (۵) در نظر گرفته شده است که در آن میزان آلومینیم ۲۱٪ وزنی اضافه بر مقدار استوکیومتری بوده و درصدی از Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> با آهن جایگزینی شده است تا افزایش دمای حاصل از احتراقی بودن سیستم کنترل شده و در ضمن حالت انفجاری سیستم نیز محدودتر شود.

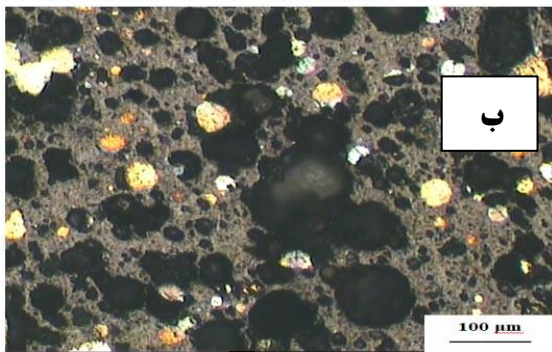
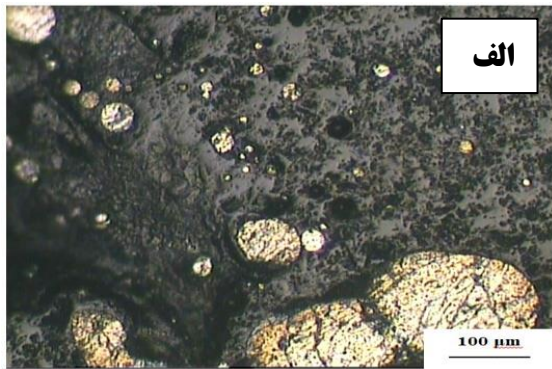


شکل ۲. منحنی آنالیز حرارتی نمونه C2.

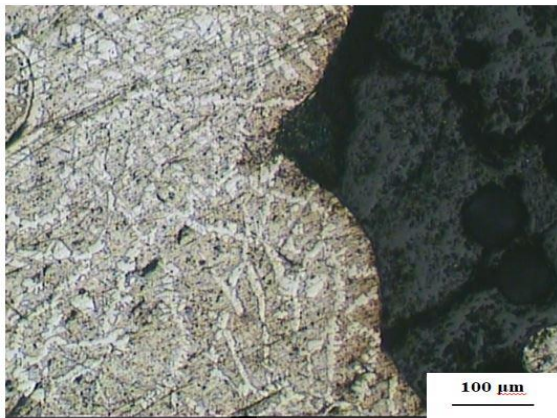
مطابق شکل فوق سه پیک گرمازا در دماهای ۳۱۵ °C و ۸۶۴ °C و ۱۰۰۰ °C مشاهده می‌شود که با توجه به نتایج تفرق اشعه ایکس (شکل ۳) به ترتیب می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین فلزی Al<sub>13</sub>Fe<sub>4</sub>، شکل‌گیری Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به واسطه واکنش آلومینوترمیک و شکل‌گیری فاز محلول جامد با ترکیب شیمیایی Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.19</sub>Ni<sub>0.11</sub> باشد. تشکیل ترکیب آلومیناید آهن می‌تواند به دلیل حضور آهن و آلومینیم اضافی در سیستم اولیه باشد که تشکیل این ترکیب را تقویت می‌نماید. پیک گرماگیر در دمای ۱۵۰۹ °C می‌تواند مربوط به ذوب فاز فلزی محلول جامد باشد.

<sup>۱</sup> - Differential Thermal Analysis

<sup>۲</sup> - Thermal Gravity Analysis

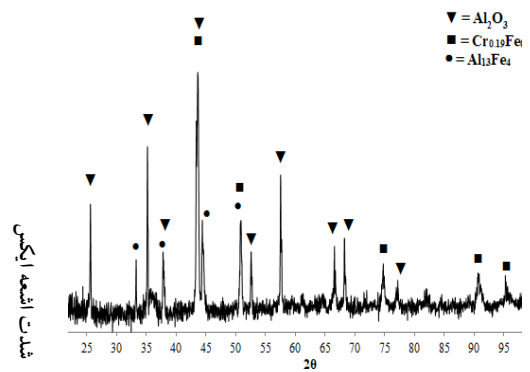


شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ نوری از ریزساختار پوشش الف) نمونه C1 ب) نمونه C2.



شکل ۵. فصل مشترک فاز فلزی و فاز سرامیکی در پوشش کامپوزیتی C1.

شکل ۶ تصاویر SEM در دو حالت الکترون ثانویه (SE) و الکترون برگشتی (BSE) از ساختار پوشش کامپوزیتی را برای نمونه‌های C2 را نشان می‌دهد که تایید کننده نتایج مشاهدات میکروسکوپ نوری (شکل ۲ ب) است.

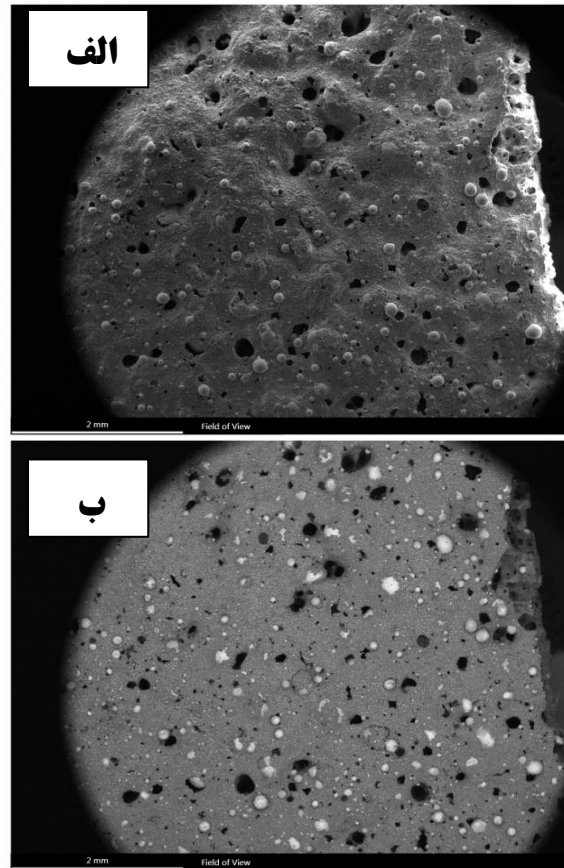


شکل ۳. الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه C2 بعد از آنالیز حرارتی.

### بررسی‌های ریزساختاری و ترکیب فازی

مطابق شکل ۴ که ریزساختار میکروسکوپ نوری نمونه‌های پوشش داده شده را نشان می‌دهد هر دو نمونه پوشش دارای ساختار کامپوزیتی تقریباً مشابه متشکل از فاز تیره رنگ آلومینا و فاز فلزی به رنگ روشن و به شکل گلوله‌های کروی است. ریزساختار نمونه C2 علی‌رغم داشتن تخلخل بالاتر توزیع و اندازه ذرات ریزتر و یکنواخت‌تری از فاز فلزی در فاز زمینه سرامیکی نسبت به ریزساختار نمونه C1 از خود نشان می‌دهد که می‌تواند به دلیل حضور اکسید نیکل در ترکیب اولیه مواد واکنش دهنده باشد. لازم به ذکر است که احیاء اکسید نیکل توسط آلومینیوم گرمایی بالاتری نسبت به سایر اکسید های مورد استفاده یعنی اکسید آهن و اکسید کروم دارد و بنابر این مذاب با سیالیت بالاتری را نتیجه می‌دهد که تر شوندگی و پخش شدگی بالاتری خواهد داشت. ریز شدگی ذرات فلزی در نمونه C2 را می‌توان به دلیل داخل شدن نیکل در ترکیب و کاهش انرژی سطحی ذرات دانست. مطابق شکل ۵ که فاز فلزی و سرامیکی را با بزرگنمایی بالاتری در پوشش C1 نشان می‌دهد مورفولوژی فاز فولادی به دلیل سرعت سرد شدن بالا شامل تشکیل دانه‌های کشیده و تیغه‌ای شکل فریت است.

مقادیری Al و O در نقاط A و C نشان از حضور ذرات سرامیکی  $Al_2O_3$  حبس شده در فاز فلزی دارد که به دلیل سرعت انجماد زیاد فرصت جدایش کامل توسط نیروی گریز از مرکز از فاز فلزی را نداشته‌اند. در ناحیه تیره B دقیقاً برعکس ناحیه A مربوط به فاز سرامیکی  $Al_2O_3$  بوده که ذرات فلزی FeCr در آن پراکنده شده‌اند. بالاتر بودن درصد اتمی بیشتر Al نسبت به O در مقایسه با ترکیب استوکیومتری  $Al_2O_3$  می‌تواند به دلیل حضور ذرات ترکیب بین فلزی  $Al_3Fe_4$  باشد همانطور که طیف اشعه ایکس آن را نشان داده است (شکل ۸). وجود مقدار کمی Cr در ترکیب اکسید آلومینیوم نشان از جایگزینی مقدار کمی از یون‌های آلومینیوم با یون کروم و تشکیل فاز اسپینل  $(Al_{0.948}Cr_{0.052})_2O_3$  می‌باشد. نتایج تفرق اشعه ایکس برای پوشش C1 (شکل ۸) تایید کننده نتایج EDX است. مطابق نتایج تفرق اشعه ایکس برای نمونه C1 ترکیب بین فلزی  $Al_3Fe_4$  شکل گرفته که به عنوان لایه واسطه باعث بهبود پیوند بین لایه سرامیکی با لایه فلزی می‌شود.

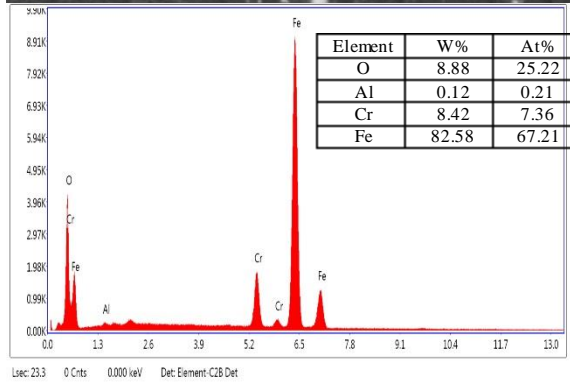
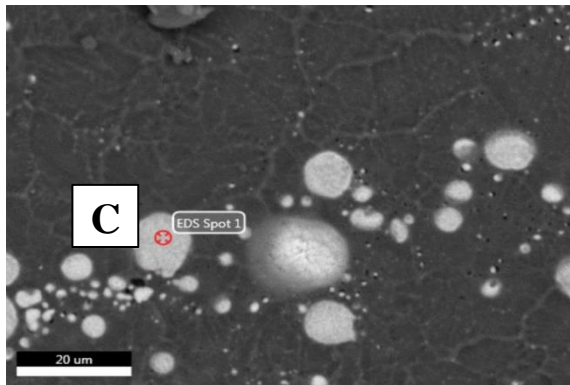


شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پوشش کامپوزیتی C2 در دو حالت الف) BSE و ب) SE.

برای هر دو نمونه C1 و C2 ریزساختار شامل مقادیری حفره و تخلخل می‌باشد که علت آن واکنش‌های شدید احتراقی و عمل تف جوشی و در نتیجه محبوس شدن گازها و آلودگی‌ها می‌باشد. بیشتر بودن این تخلخل‌ها و حفرات گازی در نمونه C2 را می‌توان به دلیل شدیدتر بودن واکنش‌ها و انفجاری‌تر بودن سیستم مورد استفاده برای تولید این نمونه‌ی پوششی با حضور اکسید نیکل دانست.

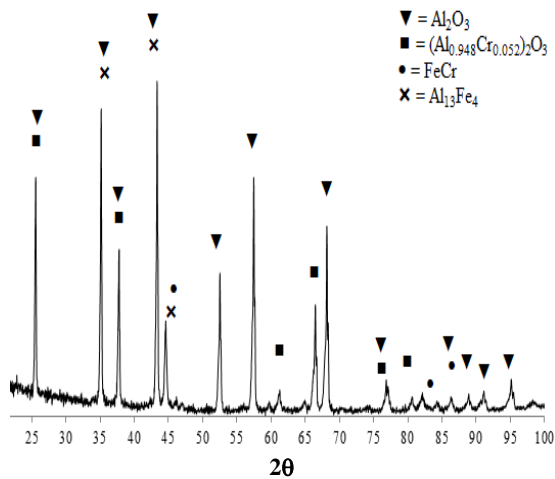
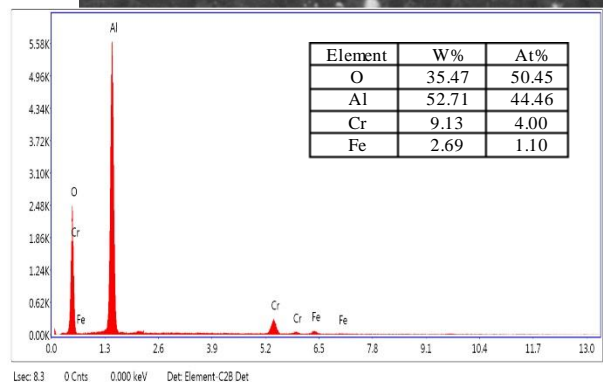
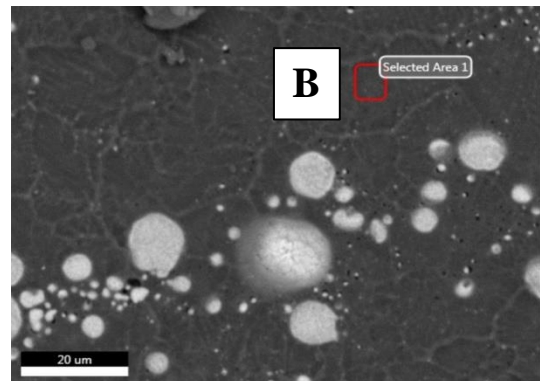
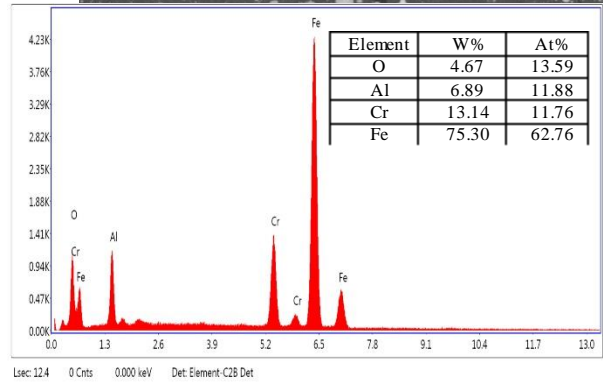
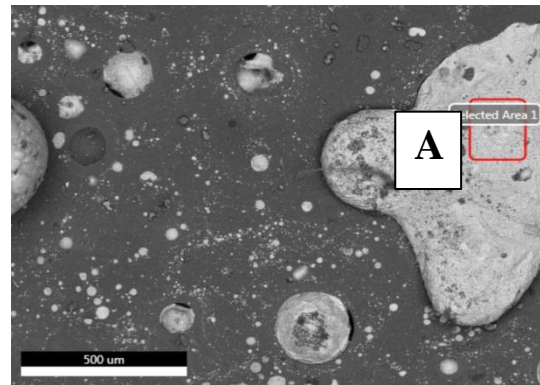
مطابق شکل ۷ که آنالیز نقطه ای EDX از فازهای مختلف در نمونه‌های C1 را نشان می‌دهد وجود فاز فلزی بر پایه آهن که کروم در آن وارد شده  $(Fe_{0.62}Cr_{0.11})$  در محدوده سفید رنگ (نقاط A and C) و فاز اکسید آلومینیوم  $(Al_{0.948}Cr_{0.052})_2O_3$  در محدوده تیره رنگ (نقطه B) تایید می‌شود. وجود





شکل ۷. آنالیز EDX از فازهای موجود در پوشش کامپوزیتی C1

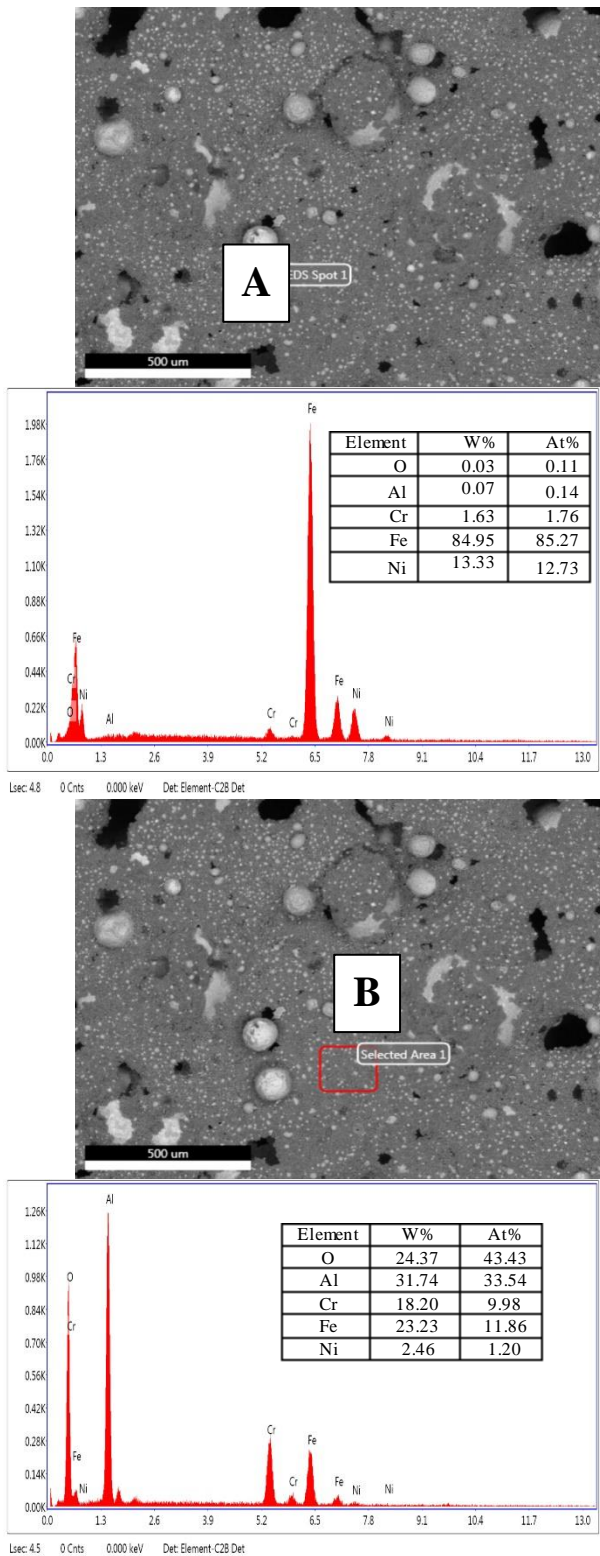
در سه محدوده A, B, و C



شکل ۸. الگوی پراش اشعه ایکس برای پوشش کامپوزیتی C1

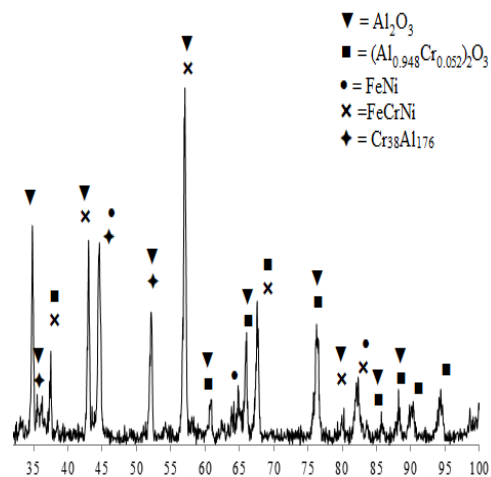
پراش اشعه ایکس نمونه‌ی C2 نشان دهنده حضور ترکیبات  $Al_2O_3$ , FeCrNi, FeNi,  $Al_0.948$  و  $Cr_2Al_9$  در ساختار این نمونه می‌باشد (شکل ۹). حضور ترکیبات  $Cr_{38}Al_{179}$  ( $Cr_2Al_9$ ) و FeNi به عنوان ترکیبات بین فلزی و همینطور ترکیب اسپینل  $Al_0.948$

شکل ۹. الگوی پراش اشعه ایکس برای پوشش کامپوزیتی C2.



$\text{Cr}_{0.052}\text{Al}_{1.76}\text{O}_3$  در پوشش می‌تواند به عنوان لایه واسطه به تقویت پیوند بین لایه فلزی و لایه سرامیکی کمک کند.

طبق نتیجه به دست آمده از آنالیز EDX (شکل ۱۰) برای مناطق سفید رنگ که با حرف A نامگذاری شده است پیک های مربوط به عناصر Fe، Cr، Ni بالاترین درصد اتمی را دارند که نشان از فاز آلیاژی FeCrNi می باشد. مقدار عنصر کروم در آلیاژ خیلی کم تر از مقدار اصلی آن برای یک فولاد زنگ نزن است که می‌تواند به دلیل سرعت بالای واکنش احتراقی و انجماد سریع مذاب آلیاژ باشد. با توجه به نتیجه بدست آمده از آنالیز ناحیه‌ی خاکستری رنگ B در شکل ۱۰، این ناحیه مربوط به فاز سرامیکی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  بوده که ذرات بسیار ریز از فاز فلزی در آن توزیع شده است. در بزرگنمایی های بالاتر ناحیه‌ی B، ذرات ریز پراکنده شده بهتر قابل مشاهده است. آنالیز EDX از یکی از این ذرات که با حرف C نشان داده شده است بیانگر شکل گیری ترکیبی از تمامی عناصر موجود می باشد. اما وجود میزان بالای اکسیژن در ترکیب آن نشان از عدم جدایش کامل فاز فلزی از سرامیکی است و در ضمن فاز اسپینل از آلومینیم، کرم و اکسیژن نیز تشکیل شده است که نتایج تفرق اشعه ایکس نیز حضور آن را تایید می نماید.



در نمونه C1 به دلیل درشت بودن ذرات فاز فلزی و جدایش بهتر فاز فلزی از فاز سرامیکی امکان قرارگیری فرو رونده دقیقاً درون این ذرات فراهم بوده که نتایج با پراکندگی کم و نزدیک به هم حاصل شده است که در نتیجه سختی متوسط  $261/4$  HV حاصل می‌شود. در نواحی تیره رنگ به دلیل حضور فاز سرامیکی  $Al_2O_3$  و ترکیبات بین فلزی شکل گرفته، اعداد سختی بالایی بدست آمده که میانگین آنها  $1686/3$  ویکرز است که با نتایج گزارش شده [۱] (1300-1800HV) مطابقت دارد.

جدول ۴. نتایج و میانگین سختی نمونه‌های پوشش C1 و C2

نمونه	میانگین سختی ناحیه روشن (HV)	میانگین سختی ناحیه تیره (HV)
C1	۲۶۱/۴	۱۶۸۶/۳
C2	۱۵۶/۵	۵۱۵/۶

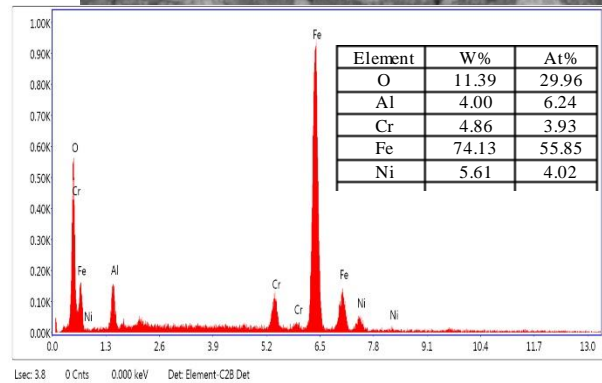
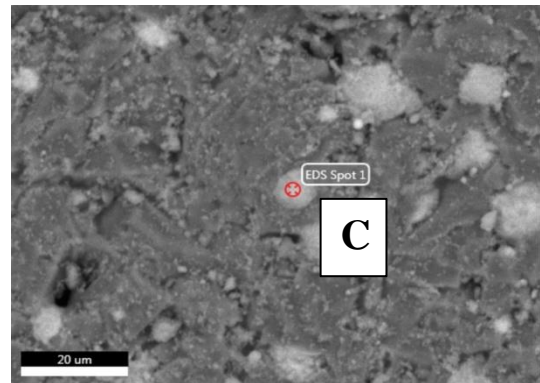
### نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر تشکیل پوشش کامپوزیتی به روش سنتز خود احتراقی با نیروی گریز از مرکز (SHS-CT) در سیستم  $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$  مورد بررسی قرار گرفت. مهمترین نتایج حاصل از آزمون‌های پراش پرتو ایکس، بررسی‌های ساختاری و سختی سنتزی نمونه‌های ساخته شده عبارتند از:

۱- حضور آلومینیم اضافه بر مقدار استوکیومتری در سیستم آلومینوترمیک  $Al-Fe_2O_3-Cr_2O_3-NiO$  باعث تشکیل ترکیبات بین فلزی آلومیناید آهن و آلومیناید کروم به عنوان فازهای ثانویه در پوشش کامپوزیتی شد.

۲- برای نمونه پوششی 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  $Al_2O_3$  به شکل لایه‌ای در پوشش کامپوزیتی ظاهر شد.

۳- اختلاف چگالی و اعمال نیروی گریز از مرکز باعث جدایش فاز فلزی و سرامیکی و لایه‌ای شدن پوشش شد.



شکل ۱۰. آنالیز EDX از فازهای موجود در پوشش کامپوزیتی C2

برای سه محدوده A, B و C

### سختی‌سنجی

مطابق جدول ۴ که نتایج میانگین سختی برای دو نمونه پوشش C1 و C2 را آورده است برای نمونه پوششی C2 عدد سختی برای هر دو فاز فلزی و سرامیکی در مقایسه با C1 پایین تر است که می‌تواند به دلیل سرعت بالاتر تشکیل ترکیبات و فازها به شکل مذاب در پوشش و ایجاد دمای بالا در نتیجه واکنش‌های خود پیش رونده آلومینوترمیک با حضور اکسید نیکل و به دنبال آن سرعت بالای انجماد مذاب باشد. به طوری که گازها و بخارات ایجاد شده فرصت خروج به طور کامل را نداشته و به صورت حفره و تخلخل در پوشش ظاهر می‌شوند که نتیجه آن پایین آمدن عدد سختی است. از طرفی برای این نمونه پوششی عدم جدایش کامل فاز فلزی و سرامیکی در ضمن فرایند شکل گرفتن پوشش سختی فاز سرامیکی از  $1686$  ویکرز برای نمونه C1 به عدد  $515$  ویکرز برای نمونه C2 می‌رسد

8. K. Karczewski, S. Jozwiak, M. Chojnacki, etc. *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, 18 (2010) 1401-1404.

9. 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-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Ceram. Int. 43 (2017) 11078-11082.

10. P. Kerkkoola and S. Niyomwasb, *Preparation of steel pipe lined Fe-Al intermetallic-TiB<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite by Centrifugal-SHS Process*, Procedia Engineering, 32 (2012) 642 – 648

11. X. Hou, J. Yu, *Effect of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> addition on the structure and properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic-lined steel pipe prepared by the GS-SHS method*, Ceramics-Silikáty, 62.1 (2018): 74-80.

12. S. E. Shakib, R. Raiszadeh, J. Vahdati KhakiSelf, *A propagating high-temperature synthesis process for the fabrication of Fe(Cr)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite*, International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 26.6 (2019) 775-786.

13 X. Hou, J. Yu, *Phase and structure formation mechanisms of SHS synthesized composite coatings*, Ceramics International, 44.7 (2018) 8012-8017

14. B.S Reddy, K Das and S Das, *A review on the synthesis of in-situ aluminum based composite by thermal,mechanical and mechanical-thermal activation of chemical reaction*, J Mater Sci, 42(2007), 9366-9378

15. W. XI, S. Yin, S. Guo, H. Lai, *Stainless steel lined composite steel pipe prepared by centrifugal-SHS process*, J. of Mat. Sci. 35 (2000) 45- 48

16. H. X. Hui, *Study on the Structural Analysis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic-Lined Steel Pipe Prepared with the Gravitational Separation SHS Method*, Key Engineering Materials, Trans Tech Publications Ltd, 759 (2018)

17. R. Costa, A. Santos, O. Correia, *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/aluminum thermite reaction intermediate and final products characterization*, I. Lu, A.Dur, F.O Benilde.

فاز فلزی با چگالی بیشتر در لایه‌ی زیرین پوشش قرار گرفت که اختلاف ضریب انبساط حرارتی کمتری نسبت به فاز سرامیکی با جنس فولادی لوله دارد

۴- دو لایه ای شدن پوشش باعث شده تا فاز سرامیکی بر روی سطح لوله قرار بگیرد که سختی میانگین تا ۱۷۰۰ ویکرز را در پی داشت و نقش مهمی در افزایش مقاومت به سایش سطح داخلی لوله دارد

### مراجع

1. Q.S. Meng S.P. Chen, J.F. Zhao, *Microstructure and mechanical properties of multilayer- lined composite pipes prepared by SHS centrifugal-thermite process*, Materials Science and Engineering A 456 (2007)332-336.

2. Z.G. Zhou, *SHS techniques and appliance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiC/Fe composite material*, Metallurgical Industry Press, Beijing, (2002)124-131.

3. J. Feizabadi, J. Vahdati Khaki, *Fabrication of in situ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reinforced nanostructure 304 stainless steelmatrix composite by self-propagating high temperature synthesis process*, Materials and Design 84 (2015) 325-330.

4. D.S. Gowtam, M. Ziyauddin, M. Mohape, S.S. Sontakke, V.P. Deshmukh, A.K. Shah, *In situ TiC-reinforced austenitic steel composite by self-propagating high temperature synthesis*, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 16 (2007) 70-78.

5. M. Sharifitabar, J. Vahdati Khaki, M. Haddad Sabzevar, *Effects of Fe additions on self propagating high temperature synthesis characteristics of TiO<sub>2</sub>-Al-C-Fe system*, Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 47 (2014) 93-101.

6. J. Deng, X. AI, *Friction and wear behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based ceramic materials*, Chinese Journal of Materials Research, 11(3)(1997)252-258.

7. W. Xi, S. Yin, H. Lai, *Microstructure and mechanical properties of stainless steel produced by centrifugal-SHS process*, Journal of Materials Processing Technology 137 (2003)1-4.

