

## بررسی سنتز احتراقی، ساختار و خواص مکانیکی ماده‌ی مرکب $Al_3V/Al_2O_3$ در مجموعه‌ی $Al-V_2O_5$ تولید شده به روش درجا\*

محمد آشناگر<sup>(۱)</sup>      علیرضا مشرقی<sup>(۲)</sup>      مهدی کلانتر<sup>(۳)</sup>

### چکیده

در این پژوهش، تولید درجای ماده‌ی مرکب به روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک در مجموعه‌ی  $Al-V_2O_5$  مطالعه شد. برای این منظور، مخلوط پودرهای آلومینیم و  $V_2O_5$  با نسبت مولی ۲۸ به ۳ تحت آسیاکاری و تراکم‌سازی بعدی قرار گرفتند. برای بررسی دماهای وقوع تحولات فازی، از آزمون حرارتی افتراقی استفاده شد و با توجه به دمای پیک مربوط به واکنش‌ها، نمونه‌های خام عملیات حرارتی شدند. ثابت شد که واکنش احیای  $V_2O_5$  توسط آلومینیم، فرایندی گام‌به‌گام است که  $V_2O_4$  و  $V_2O_3$  به‌عنوان فازهای میانی اصلی و  $\gamma-Al_2O_3$  و  $Al_2_3V_4$  به‌عنوان فازهای انتقالی، قبل از تشکیل فازهای  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  شکل می‌گیرند. بررسی‌های ریزساختاری و فازی نشان دادند که به‌دنبال تفجوشی تا دمای  $1000^\circ C$ ، فاز  $Al_8V_5$  در فصل مشترک بین  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  به‌دست می‌آید. افزون بر این، نتایج آزمون‌های سختی‌سنجی و فشار نشان دادند که سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، افزایش می‌یابند، اما کرنش فشاری به‌دنبال شکل‌گیری بیش‌تر فاز ترد  $Al_8V_5$  کاهش می‌یابد.

**واژه‌های کلیدی** ماده‌ی مرکب درجا، ترکیبات بین‌فلزی، آلومینوترمیک، آزمون حرارتی افتراقی.

### The Study of Reaction Mechanism, Microstructure and Mechanical Properties of In-Situ Composite Produced In $Al-V_2O_5$ System

M.Ashnagar

A.Mashreghi

M.Kalantar

#### Abstract

In this research, fabrication of an in-situ composite via aluminothermic combustion synthesis in  $Al-V_2O_5$  system has been investigated. For this purpose, the mixed powders of Al and  $V_2O_5$  with molar ratio of 28 to 3 were ball milled and then compressed. Differential thermal analysis was used to evaluate the temperatures of phase transitions. Using the peak temperature of the reactions, the samples were subjected to heat treatment. It was shown that the reduction reaction of  $V_2O_5$  by Al is a stepwise process and  $V_2O_4$  and  $V_2O_3$  as the main intermediate phases and  $\gamma-Al_2O_3$  and  $Al_2_3V_4$  as the transmission phases were formed before the formation of  $Al_3V$  and  $\alpha-Al_2O_3$ . Microstructural studies showed that after sintering at the temperatures up to  $1000^\circ C$ ,  $Al_8V_5$  phase is formed at the interface between the two phases of  $Al_3V$  and  $\alpha-Al_2O_3$ . Hardness and compression test results also showed that the hardness and strength of the samples increase with increasing heating temperature due to the formation of greater volume fraction of intermetallic compounds and ceramic phases, however, the compressive strain decreased because of the formation of a greater amount of the brittle phase  $Al_8V_5$ .

**Key Word** In-Situ Composite, Intermetallic compounds, Aluminothermic, Differential thermal analysis.

\*نسخه‌ی نخست مقاله در تاریخ ۹۲/۵/۱۴ و نسخه‌ی پایانی آن در تاریخ ۹۳/۱۰/۱۵ به دفتر نشریه رسیده است.

(۱) نویسنده مسئول: دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۲) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

(۳) دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد.

## مقدمه

در صنایع پیشرفته، ضرورت تولید قطعاتی با استحکام و مقاومت سایشی بالا و در عین حال سبک و انعطاف پذیر، گرایش به تولید مواد پیشرفته به خصوص مواد مرکب را به شدت افزایش داده است. این موضوع به این دلیل است که معمولاً یک ماده به تنهایی نمی تواند همهی ملزومات مهندسی را برآورده سازد [1]. مواد مرکب تولید شده به روش درجا، دسته ی جدیدی از مواد مرکب هستند که برای کاربردهای پیشرفته ی سازه ای و سایش بسیار مناسبند [2]. مواد مرکب درجا در مقایسه با مواد مرکب معمولی، مزیت های جذابی دارند که عبارتند از:

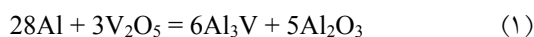
- ۱- پایداری ترمودینامیکی تقویت کننده ها که منجر به افت کم تر خواص مکانیکی در دماهای بالا می شود.
- ۲- تمیز بودن فصل مشترک زمینه و تقویت کننده ها که سبب بهبود استحکام فصل مشترک می شود.
- ۳- ریزبودن و پراکندگی یکنواخت ذرات تقویت کننده که منجر به خواص مکانیکی برتر در این نوع ماده ی مرکب می شود.

افزون بر این، فرایند درجا یک روش مقرون به صرفه از جنبه های اقتصادی است. بنابراین، مزیت های قابل توجهی را برای تولید مواد مرکب ارائه می دهد [3]. مواد مرکب دارای زمینه ی ترکیبات بین فلزی تقویت شده با ذرات سرامیکی، در میان موادی با کاربردهای دمای بالا، پیشتاز هستند [4]. استحکام بخشی زمینه ی بین فلزی با ذرات سرامیکی، مقاومت به خزش در دمای بالا را بهبود می دهد و با ایجاد شکست کم تر ترد، چقرمگی در دمای محیط را افزایش می دهد [5]. بر این اساس، اخیراً تولید ماده ی مرکب  $Al_3V/Al_2O_3$  مورد توجه قرار گرفته است [6,7]. بر اساس مشاهدات ساختاری، آزمون های گرماسنجی و تحلیل الگوهای پراش پرتوی ایکس توسط کارلسون و همکاران در سال ۱۹۵۴ بر روی

مجموعه ی دو تایی  $Al-V$ ، پنج فاز بین فلزی از جمله  $Al_{21}V_2$ ،  $Al_{45}V_7$ ،  $Al_{23}V_4$ ،  $Al_3V$  و  $Al_8V_5$  شناخته شده اند. در مطالعات دیگر، ریچر و ایپسر پی برده اند که تنها دو فاز  $Al_3V$  و  $Al_8V_5$  محدودی یکنواخت کوچکی را از خود نشان می دهند. این دو فاز، دارای نقطه ی ذوب بالا، چگالی پایین، مقاومت به اکسایش و خزش مناسب در دماهای بالا هستند و از پتانسیل بالایی برای کاربرد در صنایع مختلف از جمله هوافضا و صنایع خودرو، برخوردار هستند [8].

بررسی یانگ و همکارش بر روی احیای مکانوشیمیایی  $V_2O_5$  توسط هر یک از عناصر  $Mg$ ،  $Al$  و  $Ti$  در آسیای Spex 8000 مجهز به محفظه ی فولادی سخت شده و گلوله های فولادی به قطر ۹/۵ میلی متر و نسبت وزنی گلوله به پودر ۷:۱، نشان داده است که فرایند آسیاکاری مخلوط پودری  $Al$  و  $V_2O_5$  بعد از ۴۰۰ ثانیه، منجر به وقوع واکنش احتراقی می شود. پس از واکنش احتراق،  $V_2O_5$  به  $\gamma-Al_2O_3$  شکل و انادیم فلزی احیاء می شود و  $\gamma-Al_2O_3$  شکل می گیرد [9]. در این تحقیق، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به پودرهای واکنش یافته ارائه نشده است و روشن نیست که آیا فازهایی مانند اکسیدهای وانادیم و ترکیبات بین فلزی  $Al_xV_y$  تشکیل شده اند یا خیر. در تحقیق دیگری که توسط یزدیان و همکاران بر روی سنتز مکانوشیمیایی نانوکامپوزیت  $Al_3V/\alpha-Al_2O_3$  صورت گرفته است، این نتیجه حاصل شده است که واکنش احتراقی بین مخلوط پودرهای  $Al$  و  $V_2O_5$  پس از ۳۰ دقیقه آسیاکاری رخ می دهد و به تغییر ناگهانی دمای محفظه ی آسیاب منجر می شود. محصولات واکنش، شامل فازهای  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  هستند. آنها از آسیای سیاره ای با محفظه ی فولادی، گلوله های فولادی به قطر ۲۰ میلی متر، نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۱۰:۱ و سرعت دوران ۵۰۰ دور بر

درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۱۲۰ میکرومتر) به‌عنوان مواد خام استفاده شد. به‌منظور ایجاد یک مخلوط همگن و فعال‌سازی شده، پودرهای آلومینیم و  $V_2O_5$  با نسبت مولی ۲۸:۳ (مطابق با معادله‌ی ۱) در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (مدل 6 Pulverisette Fritsch) با محفظه و گلوله‌های فولادی، در محیط گاز آرگون و به‌مدت زمان یک ساعت آسیا شدند. نسبت وزنی گلوله به پودر برابر با ۴:۱ و سرعت دوران ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. عوامل مؤثر در فرایند آسیاکاری، با توجه به مطالعات صورت گرفته، به‌گونه‌ای انتخاب شدند که از انجام واکنش احتراق در محفظه‌ی آسیاکاری جلوگیری شود تا تأثیر دما در مراحل مختلف تشکیل این ماده‌ی مرکب بررسی شود. مخلوط پودر به‌دست آمده، با فشار ۵۰۰ مگاپاسکال متراکم شد تا نمونه‌های استوانه‌ای به قطر ۱۰ و ضخامت ۵ میلی‌متر ساخته شوند.



برای بررسی دماهای استحاله و پیش‌بینی دمای انجام واکنش‌ها، آزمون تحلیل حرارتی با استفاده از دستگاه (BAHR Thermoanalyse مدل STA 504) از دمای محیط تا دمای  $1100^\circ C$  در محیط گاز آرگون و با نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  بر روی قطعه‌ی کوچکی از نمونه‌های خام به‌وزن ۱۰ میلی‌گرم، انجام شد. نمونه‌های خام پس از فشرده شدن سرد، در کوره‌ی لوله‌ای در محیط گاز آرگون با نرخ گرمایش  $10^\circ C/min$  تا دمایی در گستره‌ی دمایی  $650^\circ C$  تا  $1000^\circ C$  حرارت داده شدند و به‌مدت ۱۰ دقیقه در آن دما نگه‌داشته شدند.

تغییرات فازی در نمونه‌ها پس از گرمادهی در دماهای مختلف، با استفاده از دستگاه پراش پرتوی ایکس (دستگاه مدل Philips PW-3040) مجهز به تولید کننده‌ی پرتوی  $Cu-K\alpha$  و با ولتاژ شتاب‌دهنده‌ی ۴۰ کیلوولت بررسی شد. ریزساختار نمونه‌ها، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (مدل

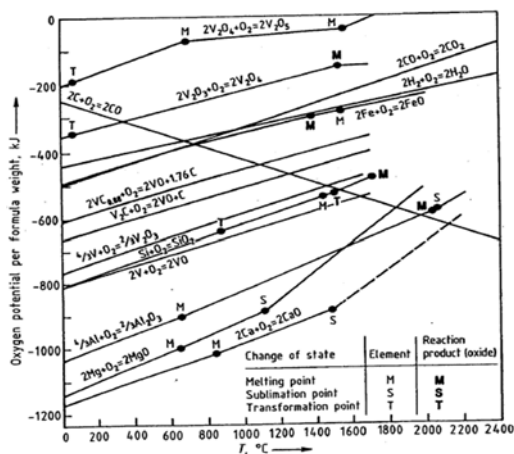
دقیقه بهره برده‌اند [6].

در طول ۲۰ سال گذشته، روش‌های مختلف از نوع درجا هم‌چون سنتز احتراقی، سنتز خود پیش‌رونده‌ی دما بالا و فشردن گرم واکنشی برای تولید درجای مواد مرکب کاربرد بیش‌تری یافته‌اند. اخیراً، سنتز احتراقی آلومینوترمیک برای تولید مواد مرکب و آلیاژهای آلومیناید-آلومینا توسعه یافته است. مبنای این روش، وقوع واکنش‌های گرمای مذاب-جامدی است که منجر به تولید درجای ذرات سرامیکی (کم‌تر از یک میکرون) در زمینه‌ی آلومیناید می‌شود [3,5]. محققین دیگر، از مجموعه‌های واکنشی مانند  $Al-TiO_2$ ،  $Al-ZrO_2$ ،  $Al-ZrO_2-B$  و  $Al-ZrO_2-C$  برای ساخت درجای مواد مرکب به‌کمک این روش، استفاده کرده‌اند [10-17].

در پژوهش حاضر، با توجه به مزیت‌هایی مانند فصل مشترک تمیز و عاری از آلاینده‌ها در مورد مواد مرکب درجا و چگالی پایین و مقاومت به خزش و سایش در دماهای بالا برای ترکیبات بین‌فلزی آلومینیم و وانادیم و فاز سرامیکی  $Al_2O_3$ ، تولید درجای ماده‌ی مرکب  $Al_3V/Al_2O_3$  در مجموعه‌ی  $Al-V_2O_5$ ، با استفاده از روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک بررسی شده است. تغییرات ساختاری و استحاله‌های فازی در نمونه‌ها، با آزمون‌های پراش پرتوی ایکس و حرارتی افتراقی، بررسی‌های ساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی و خواص مکانیکی نمونه‌ها، توسط آزمون سختی سنجی ویکرز و آزمون فشار، بررسی و اندازه‌گیری شدند.

#### مواد و روش‌های تحقیق

برای سنتز ماده‌ی مرکب  $Al_3V/Al_2O_3$ ، از پودرهای آلومینیم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و اندازه‌ی میانگین ذرات برابر با ۴۵ میکرومتر) و  $V_2O_5$  (با خلوص ۹۹/۲



شکل ۱ نمودار پتانسیل اکسیژن در اکسیدهای وانادیم و عناصر دیگر بر حسب تغییرات دما

شکل (۲- الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به مخلوط پودری آلومینیم و  $V_2O_5$  قبل از فرایند آسیاکاری و شکل (۲- ب)، الگوی پراش به دست آمده پس از متراکم سازی مخلوط پودری که به مدت یک ساعت آسیاکاری شده است را نشان می دهد. در این شکل، پیک های آلومینیم و  $V_2O_5$  شدت کمتری نسبت به شکل (۲- الف) دارند و پیک های مربوط به ترکیبات دیگر در آن مشاهده نمی شود. این بیانگر عدم وقوع واکنش شیمیایی در طول آسیاکاری بین اجزای پودری می باشد. این نتیجه، با نتایج گزارش شده [6,9]، مبنی بر وقوع واکنش سریع بین واکنش دهنده ها در مدت زمانی کم تر تفاوت دارد. دلیل این تفاوت را می توان به نقش متغیرهای آسیاکاری از جمله نوع آسیا، سرعت دورانی، نسبت وزنی گلوله به پودر و درصد نسبی واکنش دهنده ها نسبت داد. علت واکنش احتراقی زود هنگام در مجموعه  $Al-V_2O_5$ ، میزان زیاد انرژی گیبس در مقایسه با برخی مجموعه های دیگر است. در جدول (۱)، به تعدادی از این مجموعه ها اشاره شده است.

در فرایند احتراقی که در پژوهش حاضر استفاده شده است، فرایند آسیاکاری برای همگن سازی و فعال سازی مخلوط پودرهای واکنش دهنده انجام شده

(VEGA\TESCAN) مجهز به تحلیل گر تفکیک انرژی (EDS) بررسی شد.

آزمون سختی سنجی، با فرورونده ی ویکرز و نیروی اعمالی ۱۰ کیلوگرم انجام شد و میانگین ۶ اندازه گیری برای هر نمونه، توسط دستگاه سختی سنجی اینسترون تعیین شد.

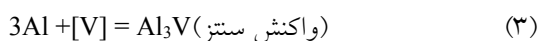
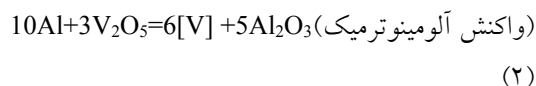
آزمون فشار، توسط دستگاه آزمون فشار تک محوری (مدل SANTAM-STM-150) بر روی نمونه های استوانه ای کوتاه با نسبت تقریبی طول به قطر برابر با ۲ (مطابق با استاندارد ASTM E9-89a) و نرخ کرنش  $S^{-1} \times 10^{-4} / 1/85$  در دمای اتاق انجام شد. به منظور کاهش اصطکاک بین سطوح فک دستگاه و نمونه، از روان ساز گریس استفاده شد.

چگالی نمونه ها با استفاده از ترازوی مدل Sartorius cp3245 به روش غوطه وری در آب مطابق با قانون ارشمیدس، تعیین شد.

## نتایج و بحث

### بررسی سنتز احتراقی

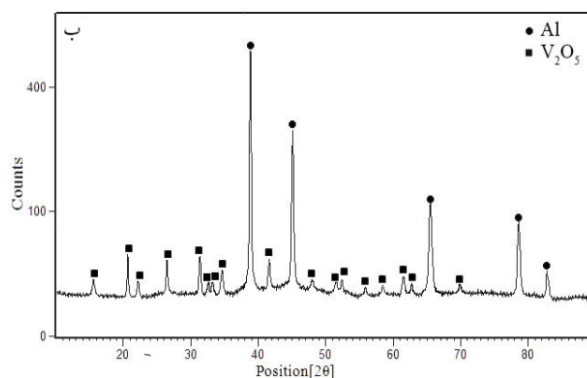
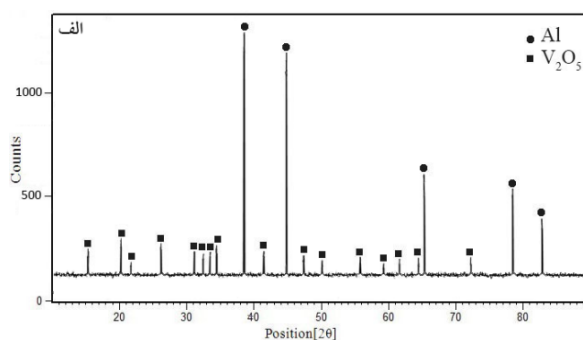
همان طور که در شکل (۱) مربوط به نمودار پتانسیل اکسیژن برای اکسیدهای وانادیم بر حسب دما مشاهده می شود، آلومینیم فعال تر از وانادیم است و از آنجا که اکسید آلومینیم پایداری بیش تری در مقایسه با پنتا اکسید وانادیم دارد، واکنش بین آلومینیم و پنتا اکسید وانادیم مطابق با معادله (۲)، قابل انجام است. در این جا، به جای تولید وانادیم، تولید ترکیب بین فلزی  $Al_3V$  هدف گذاری شده است. از این رو، واکنش سنتز ماده ی مرکب مطابق با واکنش (۱) و مشتمل بر دو واکنش عمده ی (۲) و (۳) است:



دماهای  $569^{\circ}\text{C}$ ،  $770^{\circ}\text{C}$  و  $863^{\circ}\text{C}$  وجود دارند. وجود سه پیک گرمازا، بیانگر وقوع واکنش‌های متعدّد و تشکیل فازها و ترکیبات میانی و انتقالی حین تحولات ساختاری در این ماده‌ی مرکب است. نخستین پیک گرماگیر را با توجه به مشخصات فیزیکی مخلوط مورد بررسی، می‌توان به ذوب آلومینیم باقی‌مانده بعد از واکنش گرمازای اول نسبت داد. دوّمین پیک گرماگیر که در دمای  $728^{\circ}\text{C}$  واقع شده است، نسبتاً ضعیف و کوچک است. دو احتمال برای این پیک در نظر گرفته می‌شود: ۱- مربوط به ذوب پنتاکسیدوانادیم ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) می‌باشد، زیرا دمای ذوب این اکسید، حدود  $690^{\circ}\text{C}$  گزارش شده است و ۲- مربوط به ذوب یک فاز جدید می‌باشد که بعد از واکنش گرمازای اول تشکیل شده است. با توجه به بررسی‌هایی که در ادامه ذکر خواهند شد، پیک گرماگیر دوّم مربوط به ذوب فاز جدید تشخیص داده شده است.

است و هدف، افزایش سرعت و کاهش دمای مورد نیاز واکنش‌ها به‌واسطه‌ی تجمّع انرژی در شبکه‌ی بلوری و کاهش اندازه‌ی ذرات و افزایش سطح تماس آن‌ها بوده است. هیچ واکنشی تحت شرایط آسیاکاری رخ نمی‌دهد و دلیل آن، میزان کم‌تر انرژی انتقال‌یافته به ذرات پودر ناشی از کوچک‌تر بودن انرژی جنبشی گلوله‌ها قبل از برخورد است.

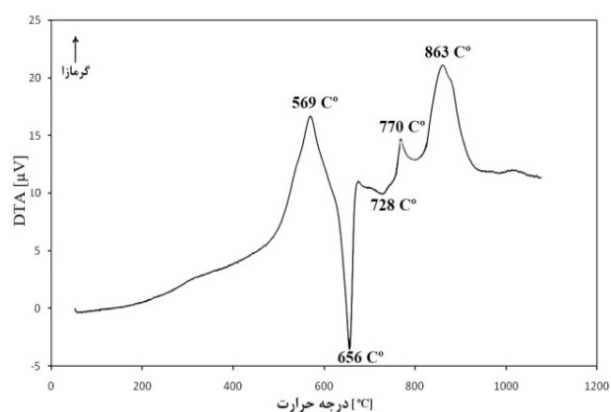
نمودار تحلیل حرارتی افتراقی (DTA) به‌دست آمده از گرمادهی نمونه‌ی خام تا دمای  $1100^{\circ}\text{C}$  در محیط گاز آرگون، در شکل (۳) نشان داده شده است. در این نمودار، دو پیک گرماگیر و سه پیک گرمازا دیده می‌شود. با توجه به این نکته که در زمان مورد نظر واکنش احتراقی رخ نداده است، می‌توان انتظار داشت که مخلوط پودری مورد نظر در حالت فعال‌شده قرار داشته است. در این نمودار، دو پیک گرماگیر در دماهای  $656^{\circ}\text{C}$  و  $728^{\circ}\text{C}$  و سه پیک گرمازا در



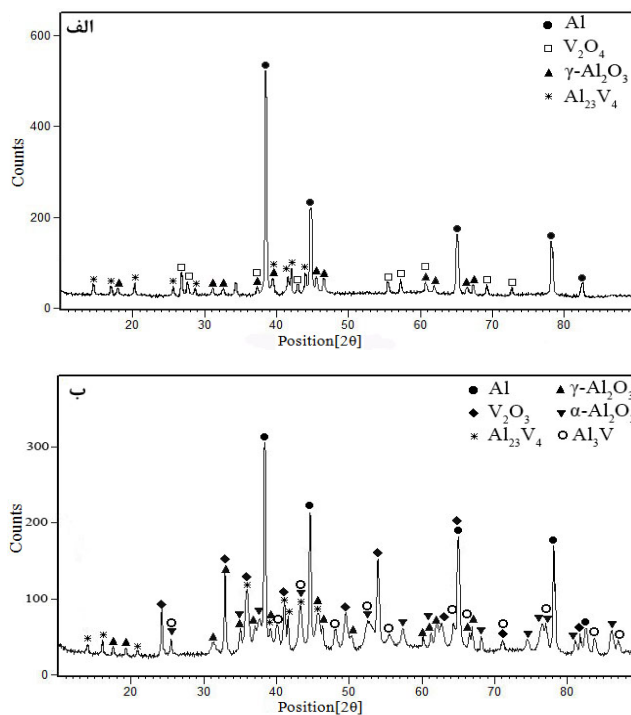
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس؛ الف) مخلوط پودری  $\text{Al-V}_2\text{O}_5$  قبل از آسیاکاری و ب) نمونه‌ی خام بعد از آسیاکاری

جدول ۱ مقادیر  $\Delta G^\circ$  مربوط به مجموعه‌های واکنشی مختلف در دمای ۲۹۸ K [19]

واکنش	$\Delta G^\circ_{298}$ (kJ)
$10 \text{ Al} + 3 \text{ V}_2\text{O}_5 = 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ V}$	-3653.2
$10 \text{ Al} + 3 \text{ Nb}_2\text{O}_5 = 5 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Nb}$	-2613.8
$2 \text{ Al} + 3 \text{ NiO} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ni}$	-974.1
$4 \text{ Al} + 3 \text{ TiO}_2 = 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Ti}$	-496.1
$4 \text{ Al} + 3 \text{ ZrO}_2 = 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ Zr}$	-453.2



شکل ۳ نمودار تحلیل حرارتی نمونه‌ی خام



شکل ۴ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای ۶۵۰ °C (الف) و ۸۰۰ °C (ب)

کاهش می‌یابد و در دماهای پایین‌تر هم می‌توان انجام احیای کامل را انتظار داشت. در حقیقت، برای افزایش ریزش‌دگی ساختار ماده‌ی مرکب، کاهش ملایم دما مورد نیاز است. در این جا هم ذرات بسیار ریز از فاز  $V_2O_5$  با آلومینیم واکنش می‌دهند و به‌طور کامل احیاء می‌شوند و این، منجر به تشکیل فازهای  $Al_2O_3$  -  $Al_{23}V_4$  می‌شود. در پژوهش دیگری که توسط ژانگ و همکاران [18]، در زمینه‌ی احیای  $V_2O_5$  با آلومینیم انجام شده است، تشکیل فاز  $Al_{23}V_4$  در حالت جامد و قبل از ذوب آلومینیم به اثبات رسیده است. اگر همه‌ی انواع پودر مورد استفاده دارای اندازه‌های نزدیک به هم و به‌اندازه‌ی کافی ریز باشند، می‌توان انتظار داشت که واکنش در یک مرحله کامل شود.

با توجه به نتایجی که از الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرماده‌ی شده در دمای  $650^\circ C$  به‌دست آمده است و عدم وجود فاز  $V_2O_5$  از دو احتمالی که در مورد پیک گرم‌گیر دوّم در نمودار تحلیل حرارتی در نظر گرفته شده بود، به احتمال زیاد می‌توان پیک مورد نظر را به ذوب فاز جدید ( $Al_{23}V_4$ ) مربوط دانست. همان‌طور که در نمودار تعادلی  $Al-V$  نیز مشاهده می‌شود، نقطه‌ی ذوب این فاز نزدیک به همین دماست.

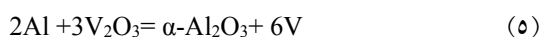
پس از انجام عملیات حرارتی در دمای  $800^\circ C$  پیک‌های مربوط به فاز  $V_2O_3$  در الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به این دما (شکل ۴-ب)) ظاهر شده‌اند. حین واکنشی که می‌توان آن را به پیک گرم‌سازای دوّم نسبت داد، فلز آلومینیم اکسید چهار ظرفیتی وانادیم را به نوع سه ظرفیتی آن احیاء کرده است. این واکنش، کاهش شدت نسبی پیک‌های فاز آلومینیم را نیز به‌دنبال دارد. وجود پیک‌های زیاد و نزدیک به هم در الگوی پراش مربوط به این دما، ناشی از تعدّد فازهای موجود می‌باشد. همان‌طور که دیده می‌شود، به‌غیر از پیک‌های فاز آلومینیم و اکسید سه ظرفیتی وانادیم، پیک‌های

شکل (۴-الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرماده‌ی شده در دمای  $650^\circ C$  را نشان می‌دهد. بعد از گرماده‌ی در این دما، پیک‌های آلومینیم باقی‌مانده قوی ولی نسبت به نمونه‌ی خام، مقداری افت را نشان می‌دهند. افزون بر این، پیک‌های مربوط به فاز  $V_2O_5$  دیگر وجود ندارند و این، بیان‌گر مصرف شدن تمام فاز  $V_2O_5$  در نتیجه‌ی وقوع واکنش تا قبل از این دما است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های جدیدی مربوط به فاز  $V_2O_4$ ،  $\gamma-Al_2O_3$  و  $Al_{23}V_4$  در الگوی پراش مربوط به این دما نمایانند.

در نمودار فازی  $Al-V$  که در شکل (۵) نمایش داده شده است، فازهای غنی از آلومینیم از جمله  $Al_{21}V_2$ ،  $Al_{45}V_7$  و  $Al_{23}V_4$  مشاهده می‌شوند. این فازها، در زیر دمای  $736^\circ C$  و به‌ترتیب با حدود ۱۵، ۲۳ و ۲۵ درصد وزنی وانادیم شکل می‌گیرند و در دماهای بالاتر از  $736^\circ C$ ، ناپایدارند [8]. از بین این سه فاز، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به فاز  $Al_{23}V_4$  تطابق خوبی با برخی از پیک‌های موجود در الگوی شکل (۴-الف) دارند. بنابراین، پیک گرم‌سازای موجود در نمودار تحلیل حرارتی در دمای  $569^\circ C$  را می‌توان ناشی از واکنش حالت جامد بین ذرات آلومینیم و  $V_2O_5$  دانست که منجر به تشکیل فازهای موجود در الگوی پراش در دمای  $650^\circ C$  شده‌اند.

دلیل این که بخشی از  $V_2O_5$  به‌صورت کامل و بخشی دیگر به‌صورت جزئی احیاء شده است (فاز  $V_2O_4$  و  $Al_{23}V_4$  در کنار هم موجودند) را می‌توان به تنوع اندازه‌ی ذرات این فاز پس از فرایند آسیاکاری نسبت داد. ذراتی از  $V_2O_5$  که بسیار ریز هستند، توسط آلومینیم به وانادیم عنصری احیاء می‌شوند و این ذرات تازه تشکیل شده، با آلومینیم زمینه واکنش داده و فاز غنی از آلومینیم  $Al_{23}V_4$  تشکیل می‌شود. هر چه اندازه‌ی ذرات کوچک‌تر باشد، فصل مشترک بین ذرات بیش‌تر می‌شود و انرژی فعال‌سازی لازم برای نفوذ

است. افزون بر این، شدت نسبی فاز  $Al_3V$  افزایش چشم‌گیری داشته است. در این مرحله، این فاز از واکنش اتم وانادیم احیاء شده با آلومینیم باقی‌مانده شکل گرفته است. بنابراین، می‌توان پیک گرمای سوّم در نمودار تحلیل حرارتی که از تداخل دو پیک در کنار هم شکل گرفته است را به دو واکنش زیر مربوط دانست:



مطابق با آنچه که در الگوی پراش مشاهده می‌شود، پیک‌های فاز وانادیم در محصولات حضور دارند و وجود این فاز، وقوع واکنش ۵ را تأیید می‌کند. افزون بر فازهای اشاره شده، پیک‌های ضعیفی از فاز  $Al_8V_5$  نیز در الگو پدیدار شده‌اند. فاز  $Al_8V_5$  نسبت به  $Al_3V$  از وانادیم غنی‌تر است و از واکنش  $Al_3V$  با وانادیم تشکیل می‌شود. این واکنش، به آرامی رخ می‌دهد و هیچ‌گونه پیک گرمایی در نمودار تحلیل حرارتی پدیدار نمی‌شود. روشن است که برای تشکیل فاز  $Al_8V_5$  غنی از وانادیم، به دماهای بالا نیاز است.

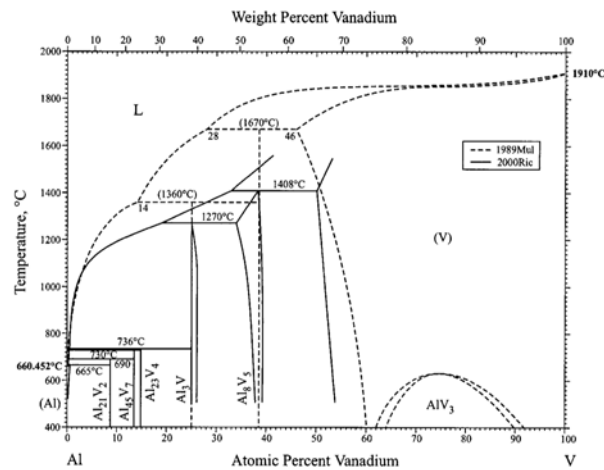
الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای  $1000^\circ C$  (شکل ۶-ب)، شبیه به الگوی شکل ۶-الف) می‌باشد، با این تفاوت که پیک‌های فاز وانادیم حضور ندارند و شدت پیک‌ها به‌طور نسبی افزایش یافته‌اند. دلیل عدم حضور وانادیم در این نمونه را می‌توان به مدت زمان و دمای کافی به‌منظور کامل شدن واکنش  $Al_3V$  با وانادیم و تشکیل  $Al_8V_5$  نسبت داد.

فازهای  $\alpha-Al_2O_3$ ،  $\gamma-Al_2O_3$ ،  $Al_3V$  و  $Al_{23}V_4$  نیز حضور دارند.

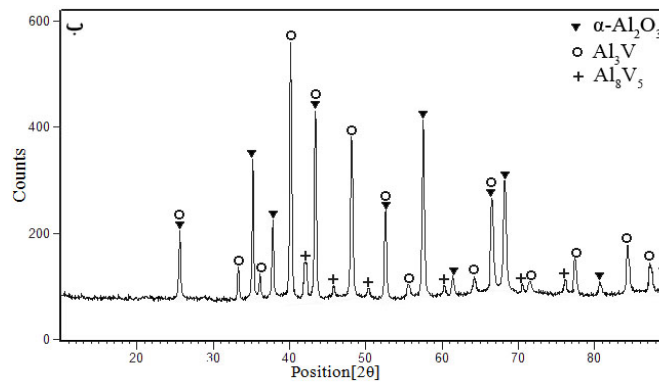
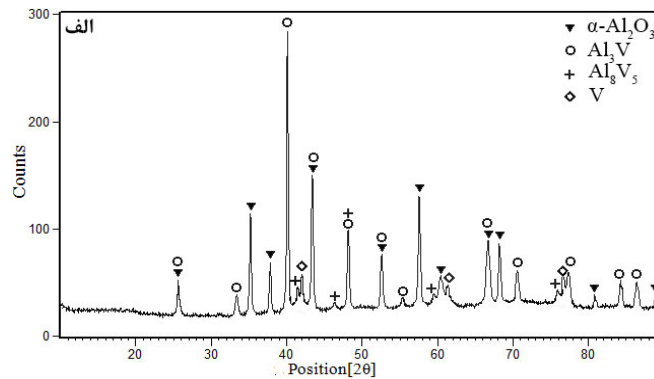
وجود فاز  $Al_3V$  در الگوی پراش فوق‌الذکر، به دلیل تحوّل پریتهکتیکی است که در نمودار فازی  $Al-V$  در دمای  $736^\circ C$  رخ می‌دهد. البته، حین سرمایش غیرتعادلی نمونه، مقداری از فاز مذاب و  $Al_3V$  موجود طی تحوّل پریتهکتیک مجدداً به  $Al_{23}V_4$  تبدیل می‌شود. نکته‌ی قابل توجه دیگر در الگوی پراش شکل (۴-ب)، حضور پیک‌های جدید  $\alpha-Al_2O_3$  است. این فاز که به‌نام گراندم شناخته می‌شود، پایدارترین شکل بلورین از اکسیدهای آلومینیم می‌باشد. وجود این فاز، نشان می‌دهد که حین گرمادهی نمونه تا دمای  $800^\circ C$ ، افزون بر وقوع واکنش گرمای اشاره شده، مقداری از  $\gamma-Al_2O_3$  به  $\alpha-Al_2O_3$  تبدیل می‌شود. در حقیقت،  $\gamma-Al_2O_3$  در دماهای پایین راحت‌تر از  $\alpha-Al_2O_3$  شکل می‌گیرد. سهولت شکل‌گیری  $\gamma-Al_2O_3$  را می‌توان به ساختار بلوری مکعبی آن با ثابت شبکه‌ی  $7/9$  آنگستروم نسبت داد [9].  $\gamma-Al_2O_3$  فاز انتقالی اکسید آلومینیم ناپایدار است و به راحتی در دماهای نزدیک به  $1000^\circ C$  به  $\alpha-Al_2O_3$  تبدیل می‌شود. به دلیل ماهیت گرمای واکنش آلومینیم با اکسید چهار ظرفیتی وانادیم، این انتقال در نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای  $800^\circ C$  نیز مشاهده شد.

شکل (۶-الف)، الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرمادهی شده در دمای  $900^\circ C$  را نشان می‌دهد. در این شکل، پیک‌های مربوط به آلومینیم و اکسیدهای با ظرفیت پایین‌تر وانادیم دیده نمی‌شوند و این، بیان‌گر کامل شدن واکنش احیای اکسیدهای وانادیم توسط آلومینیم و مصرف شدن کامل این فازهاست. در این الگو، پیک‌های مربوط به فاز  $\gamma-Al_2O_3$  نیز به چشم نمی‌خورد. به عبارت دیگر، تبدیل فاز  $\gamma-Al_2O_3$  به  $\alpha-Al_2O_3$ ، به‌طور کامل صورت گرفته





شکل ۵ نمودار فازی دوتایی Al-V



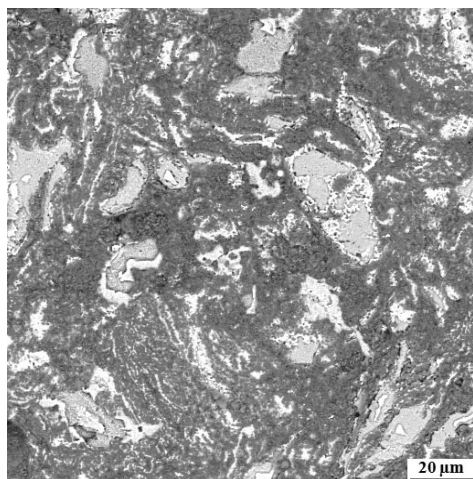
شکل ۶ الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به نمونه‌ی گرماده‌ی شده در دمای ۹۰۰°C (الف) و ۱۰۰۰°C (ب)

می‌شود، ریزساختار این ماده از سه ناحیه‌ی تیره، خاکستری روشن و سفید رنگ تشکیل شده است که حضور سه نوع فاز در آن را تأیید می‌کند. در ریزساختار به‌دست آمده، حفره و تخلخل هم مشاهده

### بررسی ساختار

شکل (۷)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به ریزساختار ماده‌ی مرکب به‌دست‌آمده در دمای ۱۰۰۰°C را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده

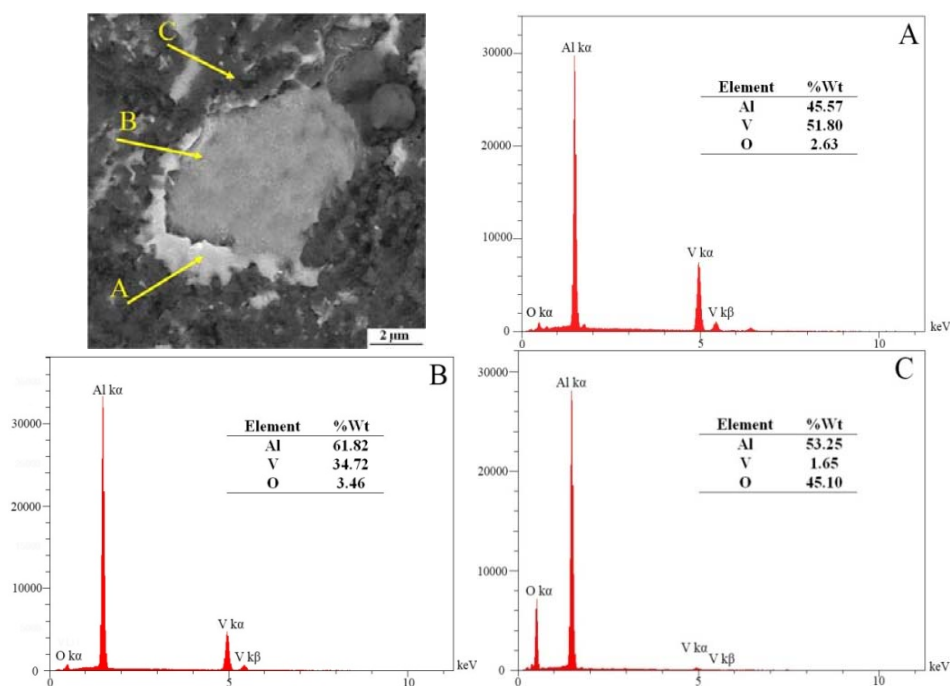
باریک سفید رنگی در تصویر مربوط به این دما را می توان دید که به دلیل فاصله های کم تر نفوذ وانادیم در فاز  $Al_3V$ ، به طور کامل به فاز  $Al_8V_5$  تبدیل شده اند.



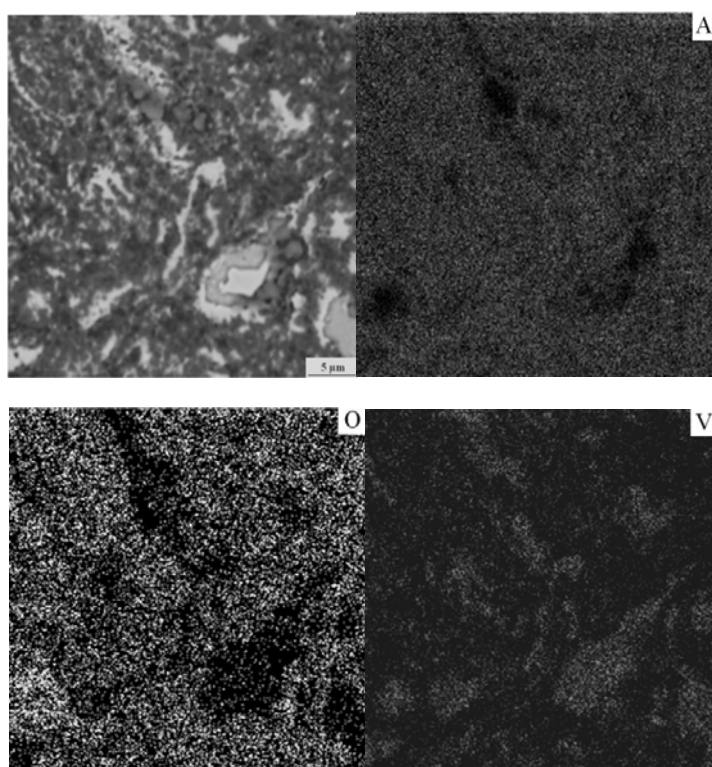
شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی از ماده ی مرکب به دست آمده در دمای  $1000^{\circ}C$ . فاز تیره رنگ، آلومینا و فازهای روشن تر، ترکیبات بین فلزی هستند.

می شود که علت تشکیل آن ها را می توان ماهیت احتراقی واکنش های انجام شده و حبس گازها و آلودگی ها در نمونه ی متراکم شده و عدم وجود زمینه ی نرم و انعطاف پذیر دانست.

در نتایجی که در آزمون EDS به دست آمده است (شکل ۸)، نواحی تیره رنگ ذرات در کنار هم قرار گرفته ی  $\alpha-Al_2O_3$  هستند. نواحی خاکستری رنگ که مطابق با نتایج آزمون EDS، میزان وانادیم کمتری نسبت به نواحی سفید رنگ دارند، فاز  $Al_3V$  و نواحی سفید رنگ،  $Al_8V_5$  می باشند. حضور پیک ضعیف اکسیژن، فازهای خاکستری و سفید رنگ، به دلیل وجود علائمی ناشی از اکسید آلومینیم در مجاورت محل مورد مطالعه می باشد. ساختار نمونه ی مورد نظر به گونه ای است که ناحیه ی خاکستری رنگ توسط ناحیه ی سفید رنگ احاطه شده است. این، نشان می دهد که وانادیم احیاء شده از اکسیدهای با ظرفیت پایین تر که در فصل مشترک فاز  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  قرار گرفته اند، با فاز  $Al_3V$  واکنش می دهد و فاز  $Al_8V_5$  را تشکیل می دهند. افزون بر این، مناطق



شکل ۸ نتایج آزمون EDS از فازهای موجود در نمونه ی گرمادهی شده در دمای  $1000^{\circ}C$ .



شکل ۹ نقشه برداری عنصری از نمونه‌ی گرماده‌ی شده در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ .

دمای گرماده‌ی، در شکل (۱۰) نشان داده شده است. بین سختی نمونه‌ی گرماده‌ی شده در دمای  $650^{\circ}\text{C}$  و سختی نمونه‌ی خام، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود و علت آن، کسر بالای زمینه‌ی آلومینیمی و مقدار کم فازهای تقویت کننده در زمینه هستند که کمک چندانی به افزایش سختی ماده‌ی مرکب نمی‌کنند. از دمای  $800^{\circ}\text{C}$  تا  $1000^{\circ}\text{C}$ ، به علت تشکیل ترکیبات بین فلزی مانند  $\text{Al}_3\text{V}$  و ترکیبات سرامیکی مانند  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ، سختی نمونه به میزان چشم‌گیری افزایش یافته است. این افزایش تا جایی است که در نمونه‌ی گرماده‌ی شده تا دمای  $1000^{\circ}\text{C}$ ، به دلیل تشکیل کسر قابل توجهی از فاز  $\text{Al}_8\text{V}_5$ ، سختی تا  $230/3$  ویکرز رسیده است. با توجه به دمای ذوب بالای دو فاز بین فلزی  $\text{Al}_3\text{V}$  و  $\text{Al}_8\text{V}_5$  و فاز سرامیکی  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  و سخت و ضدسایش بودن هر سه آن‌ها، می‌توان این ماده‌ی مرکب را در شرایطی که سختی و مقاومت به سایش در دماهای بالا نیاز است، به کار گرفت.

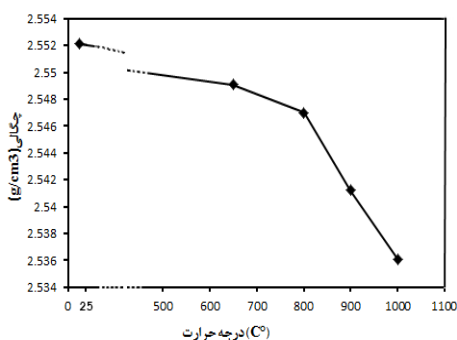
نتایج حاصل از نقشه برداری عنصری به دست آمده برای نمونه‌ی ماده‌ی مرکب در شکل (۹)، پراکندگی اتم‌های Al، V و O را نشان می‌دهند و انباشتگی بیش‌تر عنصر وانادیم در نواحی سفید و خاکستری رنگ، به خوبی مشهود است. به نظر می‌رسد که توزیع اکسیژن به طور کلی یکنواخت‌تر از توزیع وانادیم است و این، نشان‌دهنده‌ی حضور یکنواخت ذرات  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  در زمینه‌ی بین فلزی است.

### خواص مکانیکی

مواد ساخته شده به روش متالورژی پودر، معمولاً دارای تخلخل هستند که باعث رسیدن به سختی کم‌تر در آن‌ها نسبت به نمونه‌های غیرمتالورژی پودر و پراکندگی زیاد نتایج سختی‌سنجی آن‌ها می‌شود. بنابراین، در این تحقیق، برای به دست آوردن سختی هر نمونه، ۶ بار سختی‌سنجی انجام شد تا نتایج قابل اعتمادی به دست آیند. نمودار تغییرات سختی بر حسب

داد. در واقع، این فاز به دلیل داشتن نقطه ذوب و استحکام بالا، این افزایش را به همراه دارد. اما، به دنبال تشکیل این فاز در فصل مشترک دو فاز  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  و ترد بودن آن، پیوندهای موجود در فصل مشترک شکننده هستند و در نتیجه، تغییر شکل کمتری از نمونه‌ی به دست آمده در دمای بالاتر مشاهده می‌شود.

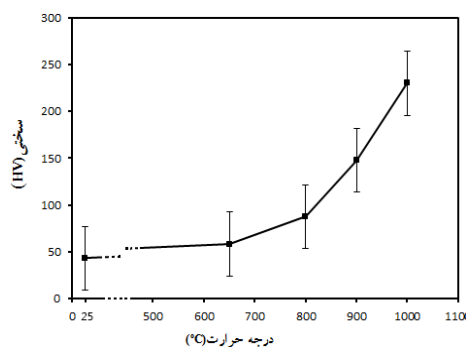
نتایج حاصل از اندازه‌گیری چگالی نمونه‌ها در دماهای گرمادهی، در شکل (۱۲) ارائه شده‌اند. کاهش چگالی نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، شاهدی بر رشد و افزایش تخلخل در نمونه‌ها است و دلیل آن را می‌توان خروج بیش‌تر گازهای حبس شده در نتیجه‌ی تجزیه و تبخیر ناخالصی‌ها حین وقوع واکنش‌های سنتز احتراقی با گرم‌زایی بیش‌تر دانست. با وجود افزایش تخلخل با افزایش دمای گرمادهی، سختی و استحکام نمونه‌ها به دلیل تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فازهای تقویت کننده و کم‌تر شدن زمینه‌ی نرم آلومینیمی، افزایش می‌یابد. در حقیقت، تأثیر تشکیل هر چه بیش‌تر فازهای سرامیکی و بین‌فلزی بر روند افزایشی میزان تخلخل غلبه دارد، اما پراکندگی در نتایج سختی‌سنجی نیز بیش‌تر به چشم می‌خورد.



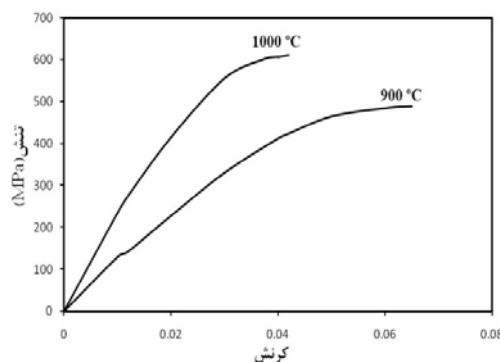
شکل ۱۲ نمودار تغییرات چگالی بر حسب دمای گرمادهی

### نتیجه‌گیری

۱- بررسی نتایج آزمون تحلیل حرارتی و پراش پرتوی ایکس نشان دادند که تولید درجای ماده‌ی مرکب



شکل ۱۰ نمودار تغییرات سختی بر حسب دمای گرمادهی



شکل ۱۱ نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی برای نمونه‌های گرمادهی شده تا دمای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C.

به‌علت تخلخل موجود در قطعات متالورژی بود، این قطعات خواص فشاری بهتری را در مقایسه با خواص کششی از خود نشان می‌دهند. از آنجا که دو فاز مورد نظر  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$  در دماهای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C به دست آمده‌اند، خواص فشاری در این دو دما بررسی شدند و نمودار تنش- کرنش فشاری مهندسی در دمای محیط برای نمونه‌های به دست آمده در دو دمای ۹۰۰°C و ۱۰۰۰°C رسم شد. شکل (۱۱)، نمودارهای تنش- کرنش را برای این دو نمونه نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش دما از ۹۰۰°C به ۱۰۰۰°C، استحکام نهایی از ۴۸۹ به ۶۱۱ مگاپاسکال افزایش یافته است، در حالی که میزان تغییر شکل همگن، از ۴/۹ به ۳/۲ درصد کاهش یافته است. علت افزایش استحکام را می‌توان به تشکیل کسر حجمی بیش‌تری از فاز  $Al_8V_5$  در دمای بالاتر نسبت

عنصری شد و از واکنش هم‌زمان وانادیم به‌وجود آمده با آلومینیم موجود در زمینه،  $Al_3V$  شکل گرفت.

۵- با افزایش بیش‌تر دما، فاز انتقالی  $\gamma-Al_2O_3$  به‌طور کامل به فاز پایدار  $\alpha-Al_2O_3$  تبدیل شد و از واکنش وانادیم باقی‌مانده در فصل مشترک بین  $Al_3V$  و  $\alpha-Al_2O_3$ ، فاز  $Al_8V_5$  به‌صورت لایه‌ای در اطراف فاز  $Al_3V$  به‌وجود آمد.

۶- سختی و استحکام نمونه‌ها با افزایش دمای گرمادهی، به‌دلیل تشکیل کسر حجمی بالاتری از ترکیبات بین‌فلزی و سرامیکی، بیش‌تر شد، اما به‌دنبال افزایش مقدار فاز ترد  $Al_8V_5$ ، نمونه‌ی به‌دست آمده، تغییر شکل کم‌تری از خود نشان داد.

$Al_3V/Al_2O_3$  در فرایند سنتز احتراقی آلومینوترمیک، فرایندی گام‌به‌گام است که در آن، دو اکسید  $V_2O_4$  و  $V_2O_3$  به‌عنوان فازهای میانی اصلی و دو فاز  $\gamma-Al_2O_3$  و  $Al_{23}V_4$  به‌عنوان فازهای انتقالی، به‌وجود می‌آیند.

۲- واکنش اولیه‌ی آلومینیم و  $V_2O_5$  قبل از ذوب شدن آلومینیم، در دمای  $569^\circ C$  و در حالت جامد رخ داد. در این واکنش، فاز میانی  $V_2O_4$  و فاز انتقالی  $\gamma-Al_2O_3$  و کسر کمی از فاز  $Al_{23}V_4$  شکل گرفتند.

۳- در گام بعدی، با ذوب شدن آلومینیم، فاز مذاب به‌دلیل نیروی موینگی ذرات  $V_2O_4$  را احاطه کرد و این، منجر به وقوع واکنش گرمازا شد و به‌این ترتیب، فازهای  $V_2O_3$  و  $\gamma-Al_2O_3$  تشکیل شدند.

۴- با افزایش دما تا  $900^\circ C$ ، واکنش بین مذاب آلومینیم باقی‌مانده و  $V_2O_3$  منجر به احیای وانادیم

## مراجع

1. Chawla, K., "Composite Materials Science and Engineering", 4<sup>th</sup> Edition, Dep. of Materials and Metallurgical Engineering, New Mexico Socorro, pp. 4-24, (1989).
2. Schaffer, G.B., Hall, B. J, "The Influence of the Atmosphere on the Sintering of Aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions*, Vol. 33, 3279-3284, (2002).
3. Zhong-Chun, C., Takenobu, T., Keisuke, I., "Microstructural evolution of reactive-sintered aluminum matrix composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 2245–2253, (2008).
4. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp.3422– 3426, (2003).
5. Ai, T.T., "Microstructure and mechanical properties of in-situ  $Al_2O_3/TiAl$  composites by exothermic dispersion method", *Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.)*, Vol. 21, pp.437-443, (2008).
6. Yazdian, N., Karimzadeh, F., Enayati, M.H., "In-situ fabrication of  $Al_3V/Al_2O_3$  nanocomposite through mechanochemical synthesis and evaluation of its mechanism", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 106-112, (2013).
7. Woo, K., Kim, J., Kwon, E., "Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized  $Al_2O_3$  Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and  $V_2O_5$  Composite Particles during Sintering", *Met. Mater. Int*, Vol. 16, pp. 213-218, (2010).
8. Huber, B., "Phase Diagram Investigations in the Ternary Systems Al-Co-Si and Al-Si-V ", Ph.D.

- Thesis, Vienna university, Germany, pp. 26-27, (2010).
9. Yang, H., McCormic, P.G., "Mechanochemical Reduction Of  $V_2O_5$ ", *journal of solid state chemistry*, Vol. 110, pp. 136-141, (1994).
  10. Travitzky, N., Gotman, I., Claussen, N., "Alumina–Ti Aluminide interpenetrating composites; microstructure and mechanical properties", *Materials Letters*, Vol. 57, pp. 3422–3426, (2003).
  11. Shengzhong, K., Guangji, X., Yutian, D., "Effect of high-energy Ball Milling on Synthetic Reaction in Al-  $TiO_2$ - C System", *Journal of Wuhan University of Technology*, Vol. 20, pp. 50-54, (2005).
  12. Zhu, H., Min, M., Li, J., Ai, J., Ge, L., Wang, H., "In situ fabrication of ( $\alpha$ - $Al_2O_3$  +  $Al_3Zr$ )/Al composites in an Al– $ZrO_2$  system", *Composites Science and Technology*, Vol. 70, pp. 2183–2189, (2010).
  13. Zhu, H., Jar, J., Song, J., Zhao, J., Li, J., Xie, Z., "High temperature dry sliding friction and wear behavior of aluminum matrix composites ( $Al_3Zr$ - $\alpha$ - $Al_2O_3$ )/Al", *Tribology International*, Vol. 48, pp. 78–86, (2012).
  14. Zhu, H., Yao, Y., Li, J., Chen, S.H., Zhao, J., Wang, H., "Study on the reaction mechanism and mechanical properties of aluminum matrix composites fabricated in an Al– $ZrO_2$ –B system", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 127, pp. 179–184, (2011).
  15. Zhu, H., Min, J., Li, J., Chen, J., Zhao, J., Yao, Y., "Influence of B/ $ZrO_2$  molar ratios on the ambient temperature wear properties of composites made by an Al– $ZrO_2$ –B system", *Wear*, Vol. 271, pp. 635–639, (2011).
  16. Zhu, H., Min, J., Ai, Y., Chu, D., Wang, H., "The reaction mechanism and mechanical properties of the composites fabricated in an Al– $ZrO_2$ –C system", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 527, pp. 6178–6183, (2010).
  17. Zhu, H., Ai, Y., Min, J., Wu, Q., Wang, H., "Dry sliding wear behavior of Al-based composites fabricated by exothermic dispersion reaction in an Al– $ZrO_2$ –C system", *Wear*, Vol. 268, pp. 1465–1471, (2010).
  18. Zhang, D. L., Adam, G., Langdon, A. G., "Phase and microstructural evolution during heating of mechanically milled Al/ $V_2O_5$  composite powders", *Materials Science and Technology*, Vol. 18, pp. 901-907, (2002).
  19. [http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs\\_reaction.php](http://www.crct.polymtl.ca/factsage/fs_reaction.php)
-