بررسی مکانیزم واکنش، ساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت درجای تولید شده در سیستم Al-V2O5-NiO

فاطمه میرعربشاهی*، علیرضا مشرقی، مهدی کلانتر و مسعود مصلایی پور دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

> (دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۰۴/۳۱ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۵/۱۳۹۵) DOI: 10.18869/acadpub.jame.35.4.69

چکیده – در این پژوهش تولید کامپوزیت درجا به روش سنتز احتراقی آلومینوترمیک در سیستم NiO مالا-20-NiO مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور مخلوط پودرهای Al، 20⁻⁵ و NiO با نسبت استوکیومتری به تر تیب با درصد مولی ۱:۱:۱ به مدت یک ساعت آسیاب کاری و سپس تحت تراکم قرار گرفتند. برای بررسی دماهای وقوع تحولات فازی از تجزیه حرارتی افتراقی استفاده شد. نمونه های خام با توجه به دمای پیک واکـنشهـا در تجزیه حرارتی افتراقی، تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. بررسی الگوهای پراش پر تو ایکس تشـکیل فازهـایی هماننــد فـاز دماهای مختلف زینترینگ را نشان می دهد. بررسی های ریز ساختاری و فازی نشان داد کـه در طـی زینترینـگ تـا قبـل از دمـای °۷ درجـه سانتی گراد، فاز Val تشکیل نمی شود و در دمای °۸۸ درجه سانتی گراد فاز Al، Ni² تشکیل و بعد از درجه حرارت «۵۰ درجه فاز Al، Ni² و به دارتی می دهد. بررسی مای ریز ساختاری و فازی نشان داد کـه در طـی زینترینـگ تـا قبـل از دمـای °۷ سانتی گراد، فاز Al، N² شکیل نمی شود و در دمای °۸۸ درجه سانتی گراد فاز Al، Al³ می و بعد از درجه حرارت «۵۹ درجه سانتی گراد نیـز بـه فاز Al، N² و بعد از درجه حرارت «۵۹ درجه سانتی گراد فاز Al³ ای Al³ تو درجه حرارت «۵۹ درجه سانتی گراد نیـز نشان داد که این دو متغیر با افزایش درصد تقویت کنندهما، افزایش می بایند.

واژگان کلیدی: کامپوزیت درجا، ترکیبات بین فلزی و سرامیکی، آلومینوترمیک، سنتز احتراقی

Investigation of Reaction Mechanism, Structure and Mechanical Properties of the In-situ Composites Fabricated in AI-V₂O₅-NiO System

F. Mirarabshahi^{*}, A. Mashreghi, M. Kalantar and M. Mosalaei

Department of Mining and Metallergical Engineering, Yazd University, Yazd

Abstract: In this study, fabrication of an in-situ composite through aluminothermic combustion synthesis in An Al–V₂O₅-NiO system was investigated. Therefore, Al, V₂O₅ and NiO powders with stoichiometric ratio of 11:1:1, respectively, were milled for an

^{*} مسئول مكاتبات پست الكترونيكي: f.mirarabshahi23@gmail.com

hour and finally the mixtures were compressed. In order to investigate the temperatures of phase transformations, Differential Thermal Analysis (DTA) was utilized. Heat treatment was applied on the raw samples according to their peak temperatures treated in DTA. X Ray Diffraction (XRD) analysis for the samples shows formation of phases such as Al_3V and Al_3Ni_2 at different sintering temperatures. Microstructure and phase analysis showed that during sintering of this sample, Al_3V phase was not formed below 700 °C, at 880 °C Al_3Ni_2 it was formed and after 950 °C, it was transformed to Al_4Ni_3 phase. In addition, after 950 °C, Al_3V transformed into $Al_{23}V_4$ phase. Analysis of samples density and hardness showed that, due to increase of volume fraction percentages of reinforcing phase, these two parameters increase as well.

Keywords: In-situ composite, Alumiothermic, Intermetallic and ceramic compounds, Combustion synthesis

۱– مقدمه

نیاز محصولات جدید به مواد سبک تر و با خواص بهتر، انگیزهای برای توسعه مواد کامپوزیتی جدید شده است. کامپوزیتهای زمینه سرامیکی به دلیل مقاومت عالی در برابر اکسایش در دمای بالا، با وجود احتمال شکست ترد، یکی از گزینه ها برای استفاده در دمای بالا و تنش های شدید به ویژه در قطعات موتور خودرو و توربین های گازی هواپیما هستند. کامپوزیت های زمینه سرامیکی به واسطه بهبود قابل توجه مقاومت در برابر شکست به نسبت سرامیک های تک ترکیب توجه زیادی را به خود جلب کرده است. از ویژگی های بارز این سیستم ها می توان به خواص مکانیکی بالا، مقاومت خوب در برابر اکسیداسیون و مقاومت به شوک گرمایی آن ها اشاره داشت [۱].

کامپوزیتهای تولید شده به روش درجا دسته جدیدی از کامپوزیتها هستند که از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار و برای کاربردهای پیشرفته سازه ای و سایش بسیار مناسباند [۲-۸].

کامپوزیتهای درجا نسبت بهغیر درجا دارای مزایایی هستند که عبارتند از:

الف- پایداری ترمودینامیکی تقویت کنندهها که منجر به افت کمتر خواص مکانیکی در دماهای بالا می شود.

ب- تمیز بودن فصل مشترک زمینه با تقویت کنندهها که سـبب بهبود استحکام فصل مشترک میشود.

ج- ریز بودن و پراکندگی یکنواخت ذرات تقویت کننده که منجر به خواص مکانیکی برتر در این نوع کامپوزیت می شود. علاوه بر این فرایند درجا از لحاظ جنبه های

اقتصادی یک روش مقرون به صرفه است، بنابراین مزایای قابل توجهی را برای تولید مواد کامپوزیتی ارائه می دهد [۹].

برای تولید کامپوزیت به روش درجا از روش های متفاوتی استفاده می شود که یکی از آنها، فرایند سنتز احتراقی است. فرایند سنتز احتراقی که براساس خاصیت واکنش های گرمازا عمل می کند، روشی جدید، اقتصادی و جالب برای تولید محدوده وسیعی از مواد نظیر سرامیکهای پیشرفته، ترکیبات بین فلزی و کامبوزیتها است [۱۰–۱۵].

تا به حال کامپوزیت های درجای آلومینیومی با ذرات تقویت کننده بسیاری از جملهNi₂Al₃ ، Al₃V ، Al₃Zr ، Al₂O3 و TiO₂ به روش های بی شماری به صورت درجا، تولید شدهاند که هرکدام خواص و ویژگی های خاص خود را داشته اند.

ترکیبات آلومیناید نیکل از جمله ترکیباتیاند که بهدلیل نقطه ذوب بالا، چگالی تقریباً پایین، استحکام بالا و همچنین مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون بالا مطرحاند. اولین پژوهش در زمینه تولید ترکیبات آلومیناید نیکل توسط ایوانو و همکارانش انجام شد. که توسط آلیاژسازی مکانیکی فاز NiAl با آزادسازی انرژی ذخیره شده حین آسیابکاری، تولید شد [۱۶].

در تحقیقی دیگر، انوری و همکارانش از آسیاب کاری مخلوط پودری Al,NiO,Ni در مدت زمان های آسیاب کاری متفاوت، فاز Al₂O₃,NiAl را بهدست آوردند. در این پژوهش اثر مدت زمان آسیاب کاری بر اندازه فازهای تشکیل شده بررسی شد و دیده شد که با افزایش مدت زمان آسیاب کاری، اندازه ذرات تشکیل شده کاهش یافته است [۱۷].

کامپوزیت تولید شده از AI و V به دلیل فازهای بین فلزی پایدار مورد توجه است. در پژوهشی یزدیان و همکارانش فاز AI₃V را با استفاده از آسیابکاری پودر AI و V₂O₅ تولید کردند. در این مطالعه اثر مدت زمان آسیابکاری را بر میزان فاز AI₃V و اندازه ذرات این فاز بررسی کردند. آنها با افزایش زمان آسیابکاری فاز V₁AI ریزتری را بهدست آوردند [۸].

در پژوهش دیگری، Abdel-Nasser M. Omran با آسیاب کاری پودرهای Al و V2O5 بهمدت ۶ ساعت و اضافه کردن مخلوط پودری به مذاب آلومینیوم، فاز Al₃V را به صورت درجا تولید کرد. در این تحقیق اثر تغییر دمای مذاب آلومینیوم و همچنین درصد وانادیوم در مخلوط پودری را بررسی شد و نشان داده شد که دماهای بالای مذاب آلومینیوم باعث تشکیل اکسید آلومینیوم و میزان فاز Val3 کم تر می شود. همچنین نتیجه گرفته شد که هرچه درصد وانادیوم در مخلوط پودری آسیا شده افزایش یابد، میزان فاز Val3 و سختی نمونه های تولیدی افزایش می یابد [۹].

در بین پژوهشهای انجام شده، تا بحال درباره مخلوط پودری V2Os، Al و NiO گزارشی داده نشده است، لذا در این پژوهش سعی شده است تا واکنشهایی که در طی گرمادهی به این مخلوط پودری انجام می گیرد و فازهای تشکیل شده بررسی و بحث شوند.

۲- مواد و روش تحقیق

برای تولید کامپوزیت Al₃V/Al₂O₃/AlNi پودرهای آلومینیوم (با خلوص ۹۹/۵ درصد و میانگین اندازه ذرات ۴۵ میکرومتر)، اکسید وانادیوم (با خلوص ۹۹/۲ درصد و میانگین اندازه ذرات ۱۲۰ میکرومتر) بههمراه اکسید نیکل (با خلوص ۹۹/۵ درصد با میانگین اندازه ذرات ۲۰ میکرومتر) با نسبت استوکیومتری بهترتیب با درصد مولی ۱:۱:۱۱ به عنوان مواد خام مورد استفاده قرار گرفت. به منظور ایجاد یک مخلوط همگن و فعالسازی شده، پودرها با نسبت استوکیومتری مطابق با واکنش ۱ در آسیای گلولهای سیارهای (مدل6 Pulverisette Fritsch) با محفظه

 $11Al+V_2O_5+NiO\rightarrow 2Al_2O_3+AlNi+2Al_3V$ (1)

در طی آسیاب کاری نسبت وزنی گلوله به پودر ۴ به ۱ بود و سرعت دورانی ۲۵۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. متغیرهای مؤثر در فرایند آسیاب کاری به گونهای انتخاب شد تا از انجام واکنش احتراق در محفظه آسیاب جلوگیری به عمل آید و تأثیر دما در مراحل مختلف تشکیل این کامپوزیت بررسی شود.

برای بررسی دماهای استحاله و پیش بینی دمای واکنش ها، آزمون تجزیـه حرارتـی بـا اسـتفاده از دسـتگاه ا امدن Thermoanalyse (مدل ۲۵۰۵ STA) از دمای محیط تـا ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد، تحت گاز آرگون و نرخ گرمایش ۱۰ درجـه سانتی گراد در دقیقه بر روی قطعه کوچکی از نمونههای خام بـه وزن ۱۰۰ میلی گرم انجام شد. مخلوط پودر بـهدست آمـده از آسـیابکاری تحت فشار ۳۰۰ مگاپاسکال متـراکم شـد تـا نمونههای استوانه ای باقطر ۱۲ و ضخامت ۵ میلی متـر ساخته شد. نمونههای خام بعد از پرس سرد، در کوره لولـهای تحت اتمسفر آرگون و نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی گراد در دقیقه تا دمای مشخصی بـین محـدوده دمایی ۵۵۰ تـا ۱۳۰۰ درجـه سانتی گراد گرما داده شد و بهمدت ۲۰ دقیقه در آن دما نگهداری شد.

تغییرات فازی نمونه ها پس از گرما دادن در دماهای مختلف با استفاده از دستگاه پراش پرتوایکس (مدل Philips PW-3040) مجهز به تولید کننده پرت و Cu-ka و با ولتاژ شتاب دهنده ۴۰ کیلوولت و جریان ۲۰ میلی آمپر بررسی شد. این آزمون با گام ۲۰/۰ و زمان نگهداری ۱ ثانیه در هر گام در گستره تفرق از زاویه ۱۰ تا ۸۰ درجه بررسی شد. هم چنین ریزساختار نمونه ها نیز با میکروسکوپ های نوری و الکترونی روبشی (مدل Phenom pro X (2013)) مجهز به طیف سنجی

پراکندگی انرژی(EDS) در ولتاژ ۱۵ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت.

آزمون سختی سنجی به روش ویکرز و با نیروی اعمالی ۱۰ کیلوگرم و از میانگین شش اندازهگیری برای هر نمونه توسط دستگاه Instron wolpert تعیین شد. چگالی نمونه ها به روش ارشمیدس مطابق با استاندارد ASTM C 373 اندازه گیری شد [۲۰].

۳– نتایج و بحث ۳–۱– مکانیزم تولید

در شکل ۱، نمودار پتانسیل اکسیژن برای اکسیدهای وانادیوم، نیکل و آلومینیوم دیده می شود [۲۱]. بر اساس این نمودار آلومینیوم فعال تر از دو اکسید نیکل و وانادیوم است. به عبارت دیگر اکسید آلومینیوم پایداری بیش تری نسبت به اکسید وانادیوم و نیکل دارد. از اینرو، واکنش بین دو اکسید وانادیوم و نیکل با آلومینیوم طبق واکنشهای ۲ تا ۵ انجام شده و در طی آن وانادیوم و نیکل احیا می شوند [۱۸، ۲۲، ۲۳]. به علاوه بر طبق شکل ۱، پایداری اکسید نیکل بیش تر از وانادیوم است، لذا احیای وانادیوم زودتر از نیکل صورت می گیرد:

 $\begin{array}{l} 10 \ \mathrm{Al} + 3 \ \mathrm{V_2O_5} \rightarrow 5 \ \mathrm{Al_2O_3} + 6 \ [\mathrm{V}] \\ \Delta \mathrm{G} = -3727 \text{-} \ 0/026 \mathrm{T} \quad \mathrm{KJ/mol} \end{array} \tag{(1)}$

 $3 \text{ Al} + [V] \rightarrow \text{Al}_3 V$ $\Delta G = -20 - 0/015 \text{T} \text{ KJ/mol}$

(٣)

- $2 \text{ Al} + 3 \text{ NiO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ [Ni]}$ $\Delta \text{G}^\circ_{298} = -1249/86 \text{ KJ/mol}$ (*)
- $3 \text{ Al} + 2 [\text{Ni}] \rightarrow \text{Al}_3\text{Ni}_2$ $\Delta G = -282420 + 136/4 \text{ T KJ/mol}$ (&)

منحنی تجزیـه حرارتـی افتراقـی(DTA) بـهدسـت آمـده از گرمادهی نمونه خام تا دمـای ۱۵۰۰ درجـه سـانتیگـراد تحـت اتمسفر آرگون در شکل ۲ نشان داده شده است. در این منحنـی یک پیک گرماگیر و هشت پیک گرمـازا دیـده مـیشـود. پیک گرماگیر در دمای ۶۶۳ سانتیگراد و پیکهای گرمازا در دماهای

۶۰۰ و ۶۳۴ و ۶۸۰ و ۷۰۰ و ۷۴۳ و ۸۶۰ و۹۳۳ و ۱۲۰۰ درجـه سانتیگراد است.

وجود پیکهای گرمازا بیانگر وقوع واکنشهای بیشماری و تشکیل فازها و ترکیبات میانی و انتقالی در حین تحولات ساختاری این کامپوزیت است. پیک گرماگیر را با توجه به مشخصات فیزیکی مخلوط و همچنین پژوهشهای مشابه مورد بررسی می توان به ذوب آلومینیوم [۲۴] و ذوب اکسید وانادیوم باقیمانده بعد از دو واکنش گرمازای قبل نسبت داد. نقطه ذوب آلومینیوم، ۶۶۰ درجه سانتی گراد و نقطه ذوب اکسید وانادیوم ۲۰۰ درجه سانتی گراد است [۲۵].

شکل ۳ مربوط به الگوی پراش پرتوی ایکس برای نمونه آسیابکاری شده و همچنین نمونههای پخت داده شده در دماهای مختلف است. جدول ۱ نیز تمام فازهای مشاهده شده در نمونهها پس از پخت شدن در دماهای مختلف، را نشان میدهد. شکل ۳- الف الگوی پراش اشعه ایکس نمونه پس از آسیابکاری را نشان میدهد. این پراش نشان میدهد که هیچ فازی در حین آسیابکاری تشکیل نشده است که دلیل آن میتواند متغیرهای وابسته به آسیابکاری مانند زمان آسیابکاری، نوع آسیاب، سرعت دورانی، نسبت وزنی گلوله به پودر و درصد نسبی واکنش دهندهها و غیره باشد. فرایند آسیابکاری برای همگن کردن پودر و فعال سازی مخلوط پودرهای واکنش دهنده صورت گرفت، لذا هیچ واکنشی تحت شرایط آسیابکاری رخ نداد و دلیل آن هم مقدار انرژی کم انتقال یافته به ذرات پودر، حین آسیابکاری

مقایسه دو شکل ۳- الف و ۳- ب نشان میدهد که با گرما دادن نمونه تا دمای ۶۰۵ درجه سانتی گراد، اولاً پیکهای آلومینیوم تغییری نکرده است. ثانیا فاز NiO در این دما از بین رفته است و ثالثاً فاز V2O5 بهطور چشم گیری کاهش یافته است. دلیل عدم تغییر پیک آلومینیوم انجام نشدن واکنش بین آلومینیوم و اکسید نیکل و اکسید وانادیوم است. با توجه به اینکه در این نمونه پیکهای مربوط به فاز Ni₂V₂O7 ایجاد



شکل ۲- منحنی آنالیز حرارتی افتراقی نمونه تا دمای ۱۵۰۰ درجه سانتی گراد

NiO با V₂O₅ واکنش داده و مقدار V₂O₅ را نیز کم کرده است. از عدم تشکیل فاز دیگری به جز Ni₂V₂O₇ در این دما می *ت*وان نتیجه گرفت شیب موجود در نمودار تجزیه حرارتی افتراقی از دمای محیط تا ۶۰۵ درجه سانتی گراد بهدلیل گرمای آزاد شده در اثر واکنش ۶ است. مطابق تجزیه حرارتی افتراقی حداکثر شده است، در نتیجه این فاز از واکنش بین دو فاز اکسید نیکل و اکسید وانادیم مطابق واکنش ۶ تشکیل شده است: (۶) Ni₂V₂O₇ (۶) در پراش مربوط به دمای ۶۰۵ درجه سانتی گراد پیکی از NiO وجود ندارد. این نشان میدهد که همه یا مقدار زیادی از



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس از نمونه گرما داده شده در دماهای مختلف

جدول ۱– فازهای مختلف در دماهای مختلف پخت نمونه			
دما (C°)	فازها		
۲۵	$Al + V_2O_5 + NiO$		
۶۰۵	$Al + Ni_2V_2O_7 + V_2O_5$		
۶۵.	$Al + NiV_2O_6$		
٧٠٠	$Al + \gamma \text{-} Al_2O_3 + NiV_2O_6 + Al_3V \text{+} NiO$		
٨٨.	α -Al ₂ O ₃ + Al ₃ Ni ₂ + Al ₃ V		
٩۵٠	$-Al_2O_3+Al_3Ni_2+Al_{23}V_4+VO+Al+Ni\alpha$		
14	$\alpha - Al_2O_3 + Al_4Ni_3 + Al_{23}V_4$		

گرمای ایجاد شده از واکنش ۶ در دمای ۶۰۰ اتفاق میافتد. در شکل ۳- ج الگوی پراش اشعه ایکس نمونه گرما داده شده تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. در ایـن

الگوپیکهای آلومینیوم و پیک مربوط به فاز NiV₂O₆ دیده میشود. در این دما با توجه به حذف V₂O₅ و Ni₂V₂O₇ و Ni₂V₂O₇ احتمالا واکنش بین V₂O₅ و Ni₂V₂O₇ بهصورت واکنش ۷ صورت گرفته است.

$$V_2O_5 + Ni_2V_2O_7 \rightarrow 2NiV_2O_6 \tag{V}$$

بهدلیل اینکه به غیر از فاز NiV₂O6 فاز دیگری در ایـن دما وجود ندارد، می توان متوجه شد که پیک گرمازایی که در دمـای ۶۳۴ درجـه سـانتی گـراد در تجزیـه حرارتـی افتراقـی مشـاهده می شود، مربوط به تشکیل فاز NiV₂O6 است. دلیل تشکیل ایـن فاز را می توان به بیش تر بودن مقدار اکسید وانادیوم نسبت داد. در نمونه شکل ۳- ج هـمچنـین شـدت پیک مربـوط بـه فـاز آلومینیوم کم تر از دمای قبل شده است. این کم تر شدن احتمـالاً به دلیل تشکیل فاز ۲۵-Al₂O یا فازهای بین فلزی است که بـه

دلیل کم بودن مقدار ایـن فازهـای تشـکیل شـده، اثـر اَنهـا در الگوی پراش اشعه ایکس مشاهده نمی شود.

28 Al + 3 NiV₂O₆ \rightarrow 5 γ -Al₂O₃ + 6 Al₃V + 3 NiO (A)

طبق واكنش ٨ اكسيد نيكل از تجزيه NiV2O6 به دليل تشکیل ترکیب بین فلزی Al₃V، ایجاد شده است. همچنین احیای وانادیوم از این ترکیب صورت می گیرد و وانادیوم با آلومینیـوم مـذاب واکـنش و ترکیـب Al₃V کـه دارای شـبکه تتراگونال است، را تشکیل میدهد. اکسیژن احیا شده از NiV₂O₆، نیز با آلومینیوم مذاب تشکیل اکسید آلومینیوم میدهد. بر این اساس شدت پیک آلومینیوم کمتر از دمای قبل دیده می شود که به دلیل انجام واکنش ۸ است. در این دما چـون فـاز دیگری بهجز اکسید آلومینیوم و Al₃V وجـود نـدارد، مـیتـوان گفت که پیک گرمازای مشاهده شده در تجزیه حرارتی افتراقـی در دمای ۷۰۰ درجه سانتی گراد مربوط به تشکیل فاز Al₃V است. نمودار تجزیه حرارتی افتراقی در محدوده دمایی ۶۹۰ تـا ۷۴۳ درجه سانتی گراد آزاد شدن انرژی را نشان میدهد کـه اوج این افزایش در دمای ۷۴۳ درجه سانتی گـراد اسـت و احتمـالاً مربوط به انجام باقیمانده واکنش مربوط به تشکیل فاز Al₃V طبق واکنش ۸ است. تبدیل γ-Al₂O₃ به α-Al₂O₃ یـک واکـنش گرمازای پیوسته است [۲۶] که هرچند دارای پیک در تجزیه حرارتی افتراقی نیست ولی میتواند در تشکیل پیک گرمازای ایجاد شده مؤثر باشد و آن را تشدید کند.

در شکل ۳- ه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه گرما داده شده تا دمای ۸۸۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. در

این نمونه به دلیل بالاتر بودن دما، آلومینیوم بیش تری به فاز Al₂O₃ تبدیل می شود. تحول تبدیل فاز Al₂O₃ ج به فاز Al₂O₃ - پیوسته و در دمای ۸۸۰ درجه سانتی گراد قابل تشخیص است. فاز Al₂O₃ - α که با نام کوراندوم نیز شناخته می شود پایدارترین شکل آلوتروپیک از اکسیدهای آلومینیوم است. Al₂O₃ - α که با نام کوراندوم نیز شناخته می گرد پایدارترین شکل آلوتروپیک از اکسیدهای آلومینیوم است. می می می ک - Al₂O₃ - α دماهای پایین راحت تر از Al₂O₁ - α شکل می گیرد که علت آن را می توان به ساختار بلوری مکعبی با متغیر شبکه ک علت آن را می توان به ساختار بلوری مکعبی با متغیر شبکه افاز انتقالی اکسید آلومینیوم، ناپایدار است و به راحتی در دماهای نزدیک ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد به Cl₂A- α تبدیل می شود. اما واز ادیوم، استحاله γ به α در دمای پایین تر (۸۸۰ درجه سانتی گراد) نیز انجام شده است.

در این دما بهدلیل فراهمتر بودن شرایط ترمودینامیکی (دمای بالاتر) تمام باقیمانده فاز NiV2O6 نیز به فازهای Al₂O3، Al₃V و Al₃Ni2 طبق واکنش ۹ تبدیل می شود:

 $23 \text{ Al} + 2 \text{ NiV}_2\text{O}_6 \rightarrow 4 \alpha \text{-Al}_2\text{O}_3 + 4 \text{ Al}_3\text{V} + \text{Al}_3\text{Ni}_2 \qquad (\texttt{A})$

الگوی اشعه ایکس شکل ۳- ه افزایش شدت فاز Al₃V در دمای ۸۸۰ درجه سانتی گراد را نسبت به دمای ۷۰۰ نشان می دهد. این موضوع نشان دهنده تشکیل بیشتر این درجه سانتی گراد فاز در دمای فوق، به دلیل فراهم بودن شرایط سینیتیکی و ترمودینامیکی بیشتر است. توجه به واکنش ۹ سینیتیکی و ترمودینامیکی بیشتر است. توجه به واکنش ۹ روشن می سازد که فاز V₁A دارای نسبت مولی بیشتری از روشن می سازد که فاز V₁A دارای نسبت مولی بیشتری از آزمون پراش پرتو ایکس شکل ۳- ه همچنین نشان می دهد که پیک گرمازای مشاهده شده در تجزیه حرارتی افتراقی در دمای بیری مگرازگی مانا است [۲۸].

شکل ۳- و مربوط به الگوی پراش اشعه ایکس نمونه گرما داده شده تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد است. این پراش نشان میدهد میزان فاز A- Al₂O₃ - ۵ بیش تر از دمای قبلی شده است. همچنین فاز Al₂₃V₄ تشکیل می شود. این فازها از واکنش بین

اکسید آلومینیوم و فاز Al₃V مطابق واکنش ۱۰ بههمـراه اکسـید وانادیوم(VO) تولید میشود.

 $\gamma \text{-} \text{Al}_2\text{O}_3 + 7 \text{ Al}_3\text{V} \rightarrow \text{Al}_{23}\text{V}_4 + 3 \text{ VO} \tag{$1 \circ $}$

 $Al_3Ni_2 \rightarrow 3Al + 2Ni \tag{11}$

در این دما ییک مربوط به تشکیل نیکل نیز دیده می شود که احتمالا از رابطه ۱۱ بهدست می آید. انجام این واکنش باعث کاهش شدت پیک مربوط به فازAl3Ni2 در نمودار ۳- و شده است. در حالیکه بهدلیل تجزیه فازی واکنش ۱۱ گرماگیر بـوده است ولى واكنش ١٠ بهدليل تشكيل فاز بين فلزي گرمازا است، بر این اساس پیک گرمازای مشاهده شده در تجزیه حرارتی افتراقی در دمای ۹۳۳ درجه سانتی گراد به دلیل انجام واکنش ۱۰ است. در صورتی که واکنش تشکیل فاز بین فلـزی Al₂₃V4 بـه تنهایی انجام شده بود، گرمای بیش تـری آزاد مـیشـد و انتظـار میرفت پیک مشاهده شده در تجزیه حرارتی افتراقی در دمای ۹۳۳ درجه سانتی گراد شدت بیشتری داشت، شاید دلیل انجـام واکنش ۱۱ نیز گرمای بسیار زیادی بوده است کـه طـی واکـنش ۱۰ آزاد شده است و این گرما در دماهای دیگر فراهم نشده است. بر اساس نتایج فوق می توان گفت تشکیل فاز بین فلزی Al₂₃V4 با شبکه هگزاگونال در دمای ۹۳۳ درجه سانتی گراد اتفاق می افتد.

در شکل ۳- ز الگوی پراش اشعه ایکس نمونه گرما داده شده تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. الگوی پراش اشعه ایکس فوق فازهای Al₂O3، ۵، Al₄Ni، Al₃Ni₂ را در این دما نشان می دهد. در این دما تنها فاز Al₃Ni₂ به فاز Al₄Ni با شبکه بلوری مکعبی، طی واکنش ۱۲ تبدیل می شود و بقیه فازها با شدت بیش تر به دلیل واکنش آلومینیوم تولیدی از واکنش ۱۱ و اکسید وانادیوم (VO) تولیدی از واکنش ۱۰ در ۹۵۰ درجه سانتی گراد، طبق واکنش ۱۳ به وجود

- $4 \operatorname{Al}_{3}\operatorname{Ni}_{2} + \operatorname{Ni} \rightarrow 3 \operatorname{Al}_{4}\operatorname{Ni}_{3} \tag{11}$
- $77 \text{ Al} + 12 \text{ VO} \rightarrow 3 \text{ Al}_{23}\text{V}_4 + 4 \alpha \text{-Al}_2\text{O}_3 \tag{117}$

در این دما چون فاز جدیدی بے جےز فےاز Al₄Ni₃ تشکیل

نشده است، می توان پیک گرمازای ایجاد شده در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد در تجزیه حرارتی افتراقی را به تشکیل این فاز(Al4Ni3) نسبت داد. همچنین گستردگی این پیک نسبت به دیگر پیکها بهدلیل انجام پیوسته این واکنش ۱۲ و ۱۳ با هم بههمراه این واکنش است که انجام دو واکنش ۱۲ و ۱۳ با هم باعث تشدید پیک گرمازا می شود.

۳-۲- بررسی ساختاری

شکل ۴ تصویر میکروسکوپی نوری نمونه گرما داده شده تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد را در دو بزرگنمایی نشان می دهد. در این تصویر زمینه به رنگ سیاه و رسوبها به صورت سفید دیده می شود. فازهای سفید ترکیبات بین فلزی بوده که درون فاز سیاه پخش شده است. توزیع این فازهای سفید یکنواخت نیست که ممکن است به علت عدم یکنواخت مخلوط شدن آنها در طی آسیابکاری باشد. در ساختار مقادیری حفره و تخلخل(نواحی سیاه) نیز مشاهده می شود که علت آن را می توان محبوس شدن آلودگی ها در نمونه متراکم شده و هم چنین عدم وجود زمینه نرم و انعطاف پذیر دانست.

شکل ۵ تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی ساختار کامپوزیت بهدست آمده در دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد را در دو بزرگنمایی مختلف نشان می دهد. در این تصویر زمینه خاکستری رنگ همراه با فاز سیاه و فاز سفیدی دیده می شود. فاز سیاه رنگ همان تخلخلها هستند که در تصویر میکروسکوپ نوری نیز به شکل نواحی سیاه رنگ دیده می شد. فاز سفید دارای طیفی از رنگ از خاکستری تا کاملاً سفید است که به دلیل وجود فازهای متفاوت با عدد اتمی متفاوت در کنار هم است. درون زمینه نیز فازهای خیلی ریزی (در حد یک میکرومتر)، تشکیل شده است که این فازها به صورت پراکنده پخش شدهاند.

آزمون EDS (شکل ۶) نشان داد که فازهای سفید و خاکستری رنگ، بهترتیب همان فازهای بین فلزی و اکسید آلومینیوم هستند. در این تصویر تشکیل اکسید آلومینیوم در اندازه



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی نوری نمونه گرما داده شده تا ۹۵۰ درجه سانتی گراد با بزرگنمایی الف) ۲۰۰ برابر و ب) ۵۰ برابر



شکل ۵– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نمونه حرارت داده شده در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد در دو بزرگنمایی الف)۰۰۰۰ و ب)۸۰۰۰ برابر



شکل ۶– تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برگشتی به همراه ارزیابی ترکیب شیمیایی نقاط مختلف سطح (۱ تا ۶) با استفاده از طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDX). نقطهها بهترتیب نشاندهنده فازهای ۱) Al₂Ni₂ ۲) Al₂Ni₂ ۳، Al₃Ni₂ ۴، Al₃Ni₂ ۵) Al₂V₄ + Al₂O₃ ۶) Al₂O₄ + Al₂O₃ ۹ است.)

جدول ۲- تجزیه و فاز مشاهده شده پس از آزمون EDS نمونه

درما داده شده با دمای ۱۵۰ درجه سانتی دراد			
.1.		شماره	
فار	نجزيه(درصد ورنی)	نقطه	
a-Al ₂ O ₃	52/2 Al + 47/8 O	١	
Al ₂₃ V ₄	75/4 Al + 24/6 V	۲	
Al ₃ Ni ₂	41/3 Al + 58/8 Ni	٣	
Al ₃ Ni ₂	42/2 Al + 57/8 Ni	۴	
$\alpha\text{-}Al_2O_3+Al_{23}V_4$	55/6 Al + 38/1 O + 6/3 V	۵	
α -Al ₂ O ₃ + Al ₂₃ V ₄	59/1 Al + 6/6 V + 32/1 O	۶	

گرما داده شده تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد

یک میکرومتر و کوچکتر دیده می شود. تغییر رنگ در تصویر میکروسکوپی، تغییر فاز را به همراه دارد. تشکیل فازها در کنار هم و با شکل های نامنظم در تصویر دیده می شود. در نقطه ۲ از آزمون EDS ترکیبی از آلومینیوم و وانادیوم دیده می شود، این فاز سفیدتر از فاز کناری خود که آلومینیوم و نیکل است، است. دلیل سفیدتر بودن ترکیب آلومینیوم وانادیوم نسبت به آلومینیوم نیکل را می توان به اختلاف عدد اتمی آن ها نسبت داد.

نق اط مختلف تصویر آزمون EDS در جدول ۲ دیده می شود. نقاط ۵ و ۶ ترکیبی از چند فاز است که باید گفت دلیل آن قرار گرفتن فازها در کنار هم است. نقاط ۵ و۶ فصل مشترک فاز زمینه و بین فلزی است پس دو فاز در ایس آزمون دیده می شود. همین طورکه در آزمون EDS تصویر مشخص است، زمینه دارای ساختار مورد نظر اکسید آلومینیوم و ترکیبات بین فلزی مورد نظر در این دما همانند پیکهای نشان داده شده در الگوی پراش اشعه ایکس فازهای Al₂₃V₄ و Al₃Ni2 است.

۳-۳- خواص مکانیکی
معمولاً مواد ساخته شده به روش متالورژی پودر دارای مقادیری
تخلخلاند که باعث سختی پایین تر آنها نسبت به نمونه بالک
و پراکندگی زیاد در نتایج سختی سنجی میشود. نمودار
تغییرات سختی برحسب دمای زینترینگ نمونه ای آزمایش
شده در این تحقیق در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور





که از شکل ۷ مشخص است با افزایش درجـه گرمـا پخـت بـه دلیل افزایش فازهای تقویت کننده و کمتر شدن تخلخل، سختی در حال افزایش است.

نمونههای پخت شده در دمای کمتر از ۸۸۰ درجه سانتی گراد دارای سطحی تیره رنگ بودند که باعث شد امکان گرفتن عکس از سطح اثر به دلیل نداشتن انعکاس نور و مشخص نبودن سطح اثر، فراهم نباشد.

۳-۴- خواص فیزیکی چگالی نمونههای آزمایش شده در این پژوهش در شکل ۸ نشان داده شده است. این نمودار نشان میدهد که با افزایش

دمای زینتر چگالی نیز افزایش مییابد. دلیل آن میتواند اولاً تشکیل فاز چگال تر و ثانیاً پرکردن تخلخلها توسط مذاب آلومینیوم باشد.

۴- نتیجه گیری

- ۱- بررسی نتایج آنالیز حرارتی، آزمونهای XRD و XRD و SEM نشان می دهد که در طی پخت نمونه به دلیل آزادسازی انرژی هایی که در اثر یک ساعت آسیاب کاری در نمونه ذخیره شده بود، انرژی لازم برای تشکیل فازها فراهم می شود. هرچند در حین آسیاب کاری، به دلیل مناسب نبودن شرایط آسیاب کاری، هیچ فازی تشکیل نشده است ولی با افزایش دمای زینتر نمونه ها، فازهای بیش تری تشکیل می شوند. می شوند و میزان فازها نیز افزایش می یابد.
- Al₃V, α-Al₂O₃,AlNi فازهای Al₃V, α-Al₂O₃,AlNi را داریـم درصـورتی کـه در عمـل بـهعلـت سـینیتیک و ترمودینامیک تشکیل این فازها، فازهای دیگری تشکیل شـد که در دماهای مختلف نیز این فازهای بین فلزی تغییر کرد.
- ۳- بررسی تجزیه حرارتی افتراقی نمونه یک پیک گرماگیر در ۶۶۳ درجه سانتی گراد و هشت پیک گرمازا در ۵۰۶، ۶۳۴، ۶۸۰، ۷۲۳، ۶۸۰، ۹۳۸ و ۱۲۰۰ درجه سانتی گراد نشان می دهد. پیک گرماگیر نشان دهنده ذوب شدن دو فاز آلومینیوم و اکسید وانادیوم است. همچنین پیکهای گرمازا نشان دهنده تشکیل فازهای بین فلزی است که در پژوهش اشاره شده است.
- ۴- بررسی های الگوی پراش اشعه ایکس نشان می دهد که بر اثر زینتر نمونه بعد از دمای ۵۰۵ درجه سانتی گراد، فاز Ni2V2O7 تشکیل شده است و در دمای ۵۵۰ درجه سانتی گراد این فاز به فاز NiV2O6 تبدیل شده است. در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد فاز NiV2O6 به دو فاز دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد فاز NiV2O6 به دو فاز مربوطه هنوز در این دما وجود دارد. در دمای ۵۸۰ درجه سانتی گراد تمام فاز NiV2O6 مصرف و طی واکنش هایی

که ذکر شده است، به فازهای α-Al₂O₃ و Al₃V و Al₃Ni2 تبدیل می شود. در دماهای بالاتر فازهای بین فلزی به هم تبدیل می شوند که در ۹۵۰ درجه سانتی گراد، فاز فاز Al₃V به فاز Al₂3V4 و در ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد، فاز Al₃Ni₂ به فاز Al₄Ni₃ تبدیل می شود. این تبدیل های فازی و واکنش ها به دلیل کاهش انرژی سیستم و افزایش پایداری آن صورت می گیرد.

- ۵- از بررسیهای الگوی پراش اشعه ایکس، متوجه کاهش میزان شدت پیک آلومینیوم با افزایش دمای زینتر نمونهها می میزان شدت پیک آلومینیوم با افزایش دمای زینتر نمونهها می شویم که به دلیل واکنشهای اشاره شده در مقاله و
 دمای زینتر نمونهها از دمای ذوب آلومینیوم در نمونه (۶۹۳ درجه سانتی گراد) بیش تر می شود، میزان فاز ها مدایل واکنش بیش تر آلومینیوم افزایش می یابد که به دلیل واکنش بیش تر آلومینیوم با اکسیدهای نیکل و وانادیوم و فازهای ترکیبی و تشکیل فاز اکسید آلومینیوم افزایش می ابد که ایم دادیوم و فازهای ترکیبی و تشکیل فاز اکسید آلومینیوم است.
- ۶-هیچ گونه فاز ترکیبی از سه فاز Ni ،Al و V در بررسیهای الگوی پراش اشعه ایکس دیده نشد که احتمالاً به دلیل بالا بودن انرژی لازم برای تشکیل این فازها و یا فراهم نبودن سینیتیک فازهاست.
- ۷- از بررسی تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه گرما داده شده تا دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد، فازهای Al₃Ni₂ و Al₃V به عنوان فاز تقویت کننده با زمینه سفید و فاز Al₃Q₃
 می شود که ایس فازها در الگوی پراش اشعه ایکس نیز دیده می شود.
- ۸- با افزایش دمای زینترینگ، بهدلیل افزایش درصد حجمی فازهای تقویت کننده و کاهش تخلخل، سختی افزایش مییابد.
- ۹- با افزایش دمای پخت نمونه ها به دلیل تشکیل فازهای تقویت کننده و پر شدن تخلخل ها، افزایش چگالی دیده می شود.

- 1. Sabrahmanyam, J., and Vijayakumar, M., "Self-Propagating High-Temperature Synthesis", *Journal of Material Science*, Vol. 27(23), pp. 6249-6273, 1992.
- Schaffer, G.B., and Hall, B.J., "The Influence of The Atmosphere on the Sintering of Aluminum", *Metallurgical and Materials Transactions*; Vol. 33 (10)A, pp. 3279, 2002.
- Bin, Y., Guoxiang Ch., and Jishan Z., "Effect of Ti/C Additions on the Formation of Al₃Ti Of In Situ TiC/Al Composite", *Materials and Design*, Vol. 22, pp. 645-650, 2001.
- Zhao, D., Liu, P., Bian, X., and Liu, X., "Microstructure and Mechanical Properties of In Situ Synthesized (TiB₂+Al₂O₃)/Al-Cu Composites", *Journal Of Materials Processing Technology*, Vol. 189, pp. 237–241, 2007.
- Zhou, Y., Zhenyang, Y., Zhao, N., and Chunsheng, Sh., "Microstructure and Properties of In Situ Generated MgAl₂O₄ Spinel Whisker Reinforced Aluminum Matrix Composites", *Materials and Design*, Vol. 46, pp. 724-730, 2013.
- Ruixiao, Zh., Han, Y., and Tong, L., "Microstructure and Mechanical Properties of Aluminum Alloy Matrix Composites Reinforced with Fe-Based Metallic Glass Particles", *Materials and Design*, Vol. 53, pp. 512–518, 2014.
- Zhang, L., Gan, G.S., and Yang, B., "Microstructure and Property Measurements on In Situ TiB₂/70Si–Al Composite for Electronic Packaging Applications", *Materials and Design*, Vol. 36, pp. 177-181, 2012.
- Lekatou, A., Karantzalis, A.E., Evangelou, A., and Gousia, V., "Aluminum Reinforced by WC and TiC Nanoparticles (Ex-Situ) and Aluminide Particles (In-Situ): Microstructure, Wear and Corrosion Behavior", *Materials and Design*, Vol. 65, pp. 1121-1135, 2014.
- 9. Chen, Z.C., Takeda, T., and Ikeda, K., "Microstructural Evolution of Reactive-Sintered Aluminum Matrix Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 2245-2253, 2008.
- 10. Woo, K., Kim, J., and Kwon, E.P., "Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometer-Sized Al₂O₃ Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V₂O₅ Composite Particles during Sintering", *Mettalurgy Material*, Vol. 16(2), pp. 213-218, 2010.
- Taherzadeh, R.T., Mousavian, Sharafi, S., and Shariat, M.H, "Microwave-Assisted Combustion Synthesis in A Mechanically Activated Al–TiO₂– H₃BO₃ System", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 29, pp. 281-288,

2011.

- Rosenband, V., Torkar, M., and Gany, A., "Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Complex Nitrides of Intermetallics", *Intermetallics*, Vol. 14, pp. 551-559, 2006.
- Wang, L., and Arsenault, R.J., "Interfaces in XD Processed TiB₂/NiAl Composites", *Metallurgical Transactions A*, Vol. 22(12), pp. 3013-3018, 1991.
- 14. Samuel, J., Dilip, J., and Reddyb, B.S.B., "Mechanical Thermal Synthesis of In Situ Al Based Hybrid Nanocomposites in Al–Ni–Ti–O System", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 490, pp. 103-109, 2010.
- Ai, T.T., "Microstructures and Mechanical Properties of In-Situ Al₂O₃/TiAl Composites by Exothermic Dispersion Method", *Acta Metallurgica Sinica*(*English Letters*), Vol. 21, Number 6, pp. 437-443, Dec. 2008.
- Ivanov, E., Grigorieva, T., Golubkova, G., and Boldyrev, V., "Synthesis of Nickel Aluminides by Mechanical Alloying", *Materials Letter*, Vol. 7, Issue 51, 1988.
- Anvari, S.Z., Karimzadeh, F., and Enayati, M.H., "Synthesis and Characterization of NiAl-Al₂O₃ Nanocomposite Powder by Mechanical Alloying", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 477, pp. 178-181, 2009.
- Yazdian, N., Karimzadeh, F., and Enayati, M.H., "In-Situ Fabrication of Al₃V/Al₂O₃ Nanocomposite through Mechanochemical Synthesis and Evaluation of its Mechanism", *Advanced Powder Technology*, Vol. 24, pp. 106-112, 2013.
- Omran, A., "Fabrication and Characterization of Al-Based in Situ Composites Reinforced by Al₃V Intermetallic Compounds", *Journal of Scientific Research*, Vol. 2(2), pp. 26-34, 2014.
- 20. Delgado, J., "Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products", ASTM C373-88, 2006.

.177

22. Bahrami Motlagh, E., Nasiri, H., Vahdati Khaki, J., and Haddad Sabzevar, M., "Formation of Metal Matrix Composite Reinforced with Nano Sized Al₂O₃+Ni–Al Intermetallics during Coating of Al Substrate via Combustion Synthesis", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 205, pp. 5515-5520, 2011.

- 23. Zhu, H., Ai, Y., and Li, J., "In Situ Fabrication of A-Al₂O₃ and Ni₂Al₃ Reinforced Aluminum Matrix Composites in an Al–Ni₂O₃ System", *Advanced Powder Technology*, Vol. 22, pp. 629-633, 2011.
- 24. Zhu, H., Min, J., Ai, Y., Chu, D., and Wang, H., "The Reaction Mechanism and Mechanical Properties of The Composites Fabricated in an Al-Zro₂-C System", *Materials Science and Engineering* A, Vol. 527, pp. 6178-6183, 2010.
- 25. Baker, H., ASM Metals Handbook, "Alloy Phase Diagrams", Vol. 3, pp. 282 and 1262.
- 26. Hossein-Zadeh, M., Mirzaee, O., and Saidi, P.,

"Structural and Mechanical Characterization of Al-Based Composite Reinforced with Heat Treated Al₂O₃ Particles", *Materials and Design*, Vol. 54, pp. 245-250, 2014.

- Yang, H., and Mccormic, P.G., "Mechanochemical Reduction of V₂O₅", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 110, pp. 136-141, 1994.
- Zhu, H.X., and Abbaschian, R., "In-Situ Processing of NiAl–Alumina Composites by Thermite Reaction", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 282, pp. 1-7, 2000.