



بررسی استحاله‌های فازی کامپوزیت Al-V₂O₅ ساخته شده با فرآیند زینتر قوس پلاسما

الهه السادات قوام‌الدینی^۱، علیرضا مشرقی^{۲*}، مهدی کلانتر^۳، امیر سیف‌الدینی^۳

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

2- دانشیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

3- استادیار، دانشکده مهندسی معدن و متالورژی، دانشگاه یزد

* صندوق پستی 741-89185، amashreghi@yazd.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: 98/10/11

پذیرش: 99/06/22

کلیدواژگان:

کامپوزیت درجا

متالورژی پودر

روش SPS

کامپوزیت‌های زمینه فازی

سیستم Al-V₂O₅

در این پژوهش تولید کامپوزیت درجا و زینتر شده با قوس پلاسما در سیستم Al-V₂O₅ مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور پودرهای Al و V₂O₅ با سه ترکیب (Al-41.94wt%V₂O₅)، (Al-22.93wt%V₂O₅) و (Al-15.78wt%V₂O₅) به مدت دو ساعت آسیاکاری و سپس به کمک قوس پلاسما در دمای 550 °C تحت تراکم و زینتر قرار گرفت. جهت بررسی دماهای وقوع تحولات فازی از آنالیز حرارتی افتراقی استفاده شد. نمونه‌های زینتر شده با توجه به دمای پیک واکنش‌ها در آنالیز حرارتی افتراقی، به مدت 10 دقیقه از دمای 650 تا 1050 °C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند و سپس درون کوره تا دمای محیط سرد شدند. در بررسی‌های پراش اشعه ایکس مشخص شد که در نمونه‌ها فازهای VO، α-Al₂O₃، Al₃V، Al₆V و Al₁₁V تشکیل شد؛ نمونه‌های پخت‌شده در 650 °C بیشترین چگالی را داشتند. با افزایش دما و همچنین افزایش درصد آلومینیوم در مخلوط پودر اولیه چگالی نمونه‌ها به علت افزایش تخلخل و حفره کاهش یافت. چگالی‌های اندازه گیری شده در محدوده 2.5 تا 3 g/cm³ بود. سختی نمونه‌ها با افزایش دما افزایش و با افزایش درصد آلومینیوم در مخلوط پودر اولیه کاهش یافت. سختی نمونه‌های مورد آزمایش در محدوده 52 تا 123 HV بود.

Study of the phase transformations in Al-V₂O₅ composite fabricated by spark plasma sintering process

Elaheasadat Ghavamaddini, Alireza Mashreghi*, Mehdi Kalantar, Amir Seifoddini

Department of Mineral and Material Engineering, Yazd University, Yazd, Iran.
P.O.B. 741-89185, Yazd, Iran, amashreghi@yazd.ac.ir

Keywords

In-situ composite
SPS method
powder metallurgy
Metal matrix composites
Al-V₂O₅ system

Abstract

In this research, fabrication of an in-situ composite via spark plasma sintering method in an Al-V₂O₅ system was investigated. For this purpose, the powders of Al and V₂O₅ with three combination Al-41.94wt% V₂O₅, Al-22.93wt% V₂O₅ and Al-15.78wt% V₂O₅ were mixed for 2 hours and then compressed and sintered at 550 °C by spark plasma sintering method. To study the temperatures of occurrence of phase changes was used from differential thermal analysis. spark plasma sintering samples with respect to peak reaction temperatures in differential thermal analysis were subjected to heat treatment for 10 minutes at a temperature range from 650 to 1050 °C and then cooled inside the furnace to ambient temperature. According to the X ray diffraction results, it was found that the phases of VO, α-Al₂O₃, Al₃V, Al₆V, Al₁₁V were formed in the samples. Samples sintered at 650 °C have a highest density. With increasing temperature and percentage of aluminum in the initial powder mixture, the density of the samples decreased due to increase of porosity and cavity. Measured densities were in the range of 2.5 -3 g/cm³. The hardness of the samples was increased by an increase in temperature and decreased by an increase in the percentage of aluminum in the mixture of the initial powder. Hardness of the tested specimens was in the range of 52 to 123 HV.

1- مقدمه

روش‌های گوناگون مورد توجه خاص پژوهشگران دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته‌اند [1]. کامپوزیت‌های تولیدشده به روش درجا دسته جدیدی از کامپوزیت‌ها هستند که از پایداری شیمیایی بالایی برخوردار بوده و برای کاربردهای پیشرفته سازه‌ای و سایش بسیار مناسب هستند کامپوزیت‌های زمینه فلزی هستند که از تقویت‌کننده‌های سرامیکی و یا ترکیبات بین فلزی در یک زمینه انعطاف‌پذیر از یک فلز یا آلیاژ تشکیل می‌شوند. در حال حاضر این نوع از کامپوزیت‌ها به دلیل پتانسیل بالایی که برای کاربردهای پیشرفته دارند بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. رایج‌ترین زمینه‌ی

اخیراً کامپوزیت‌ها به دلیل خواص ویژه‌ای مانند استحکام، دمای کاری بالاتر، مقاومت به سایش بالا و درعین حال سبک و انعطاف‌پذیر بودن مورد توجه قرار گرفته‌اند و تولید آن افزایش یافته است این موضوع بدین خاطر است که یک ماده به‌تنهایی عموماً نمی‌تواند همه نیازهای مهندسی را تأمین کند. کامپوزیت‌ها از دهه 60 میلادی به بازارهای جهانی عرضه شدند و در 40 سال گذشته از دیدگاه ساخت و تولید و بهینه‌سازی خواص مهندسی به

Please cite this article using:

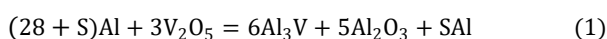
Ghavamaddini. E, Mashreghi. A, Kalantar. M, Seifoddini. A., "Study of the phase transformations in Al-V₂O₅ composite fabricated by spark plasma sintering process", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 2, No.7, pp. 949-960, 2020.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

این پژوهش مقایسه‌ی خواص و ساختار کامپوزیت‌های تولید شده به روش SPS با کامپوزیت‌های تولید شده به روش‌های دیگر است. روش SPS یکی از روش‌های جدید زینترینگ است و مزایای بسیاری دارد از جمله نرخ حرارت دهی بالا، جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته و محصولات نامطلوب، راندمان حرارتی بالا، دانسیته بسیار بالا و... در نتیجه پیش بینی می‌شود کامپوزیت‌های تولید شده به این روش دارای خواص بهتری باشند [17].

2- مواد و روش تحقیق

جهت تولید کامپوزیت Al_2O_3/Al_3V موردنظر با روش درجا از پودرهای آلومینیوم (با خلوص 99.5 درصد و میانگین اندازه ذرات 50-70 میکرومتر) ساخت شرکت متالورژی پودر خراسان و پنتا اکسید وانادیم (با خلوص 99 درصد و میانگین اندازه ذرات 50-100 میکرومتر) ساخت شرکت DAEJUNG CHEMICALS & METALS به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. مقادیر Al و V_2O_5 در سه ترکیب مختلف به ازای مقادیر مختلف S که مول Al اضافه بر ترکیب استکیومتری است مطابق با جدول 1 استفاده شد. نمونه‌ها در آسیای گلوله‌ای سیاره‌ای (مدل PBM-200) با گلوله‌های فولادی، تحت اتمسفر آرگون و به مدت زمان دو ساعت آسیاکاری گردید. نسبت وزنی گلوله به پودر 5 به 1 و سرعت دورانی 400 دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. مخلوط پودری بدست آمده بعد از فرآیند آسیاکاری در قالب گرافیتی استوانه‌ای دستگاه SPS با قطر 20 و ضخامت 20 mm به‌طور همزمان تحت تراکم و زینتر قرار گرفت. فشار تک محوری در این فرآیند 50 MPa بود و زمان نگهداری در دمای مورد نظر 5 دقیقه و نیز سرعت گرمایش در این فرآیند $55^\circ C/min$ در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که هر سه ترکیب پودر در دمای زینترینگ $550^\circ C$ تحت فرآیند SPS قرار گرفتند. نمونه‌های کامپوزیتی به شکل قرص‌هایی با قطر 20 و ضخامت 20 mm بدست آمد.



جدول 1 ترکیب شیمیایی مخلوط‌های پودری آسیاکاری شده

Table 1 Chemical composition of milled powder mixtures

نمونه	مقدار S	درصد وزنی		
		نسبت مولی Al/V2O5	Al	V2O5
S0	0	9.33	58.06	41.94
S40	40	22.66	77.07	22.93
S80	80	36	84.22	15.78

جهت بررسی دمای تحولات و پیش‌بینی دمای انجام واکنش‌ها، آزمون آنالیز حرارتی افتراقی DTA^2 با استفاده از دستگاه Bahr Thermoanalyse (مدل STA 504) از دمای محیط تا دمای $1100^\circ C$ ، تحت اتمسفر آرگون و نرخ گرمایش $10^\circ C/min$ بر روی نمونه‌های SPS شده به وزن 45 میلی‌گرم انجام شد. به منظور تعیین واکنش‌های رخ داده در دماهای مربوط به پیک‌ها، نمونه‌های ساخته شده با روش SPS در داخل کوره با نرخ حرارت‌دهی $10^\circ C/min$ تا دمای موردنظر حرارت داده شدند (منطبق با شرایط آنالیز حرارتی) و جهت کامل شدن واکنش‌ها در نمونه به مدت 10

فلزی برای کامپوزیت‌های زمینه فلزی، آلومینیوم است [2-9]. از آلومینیوم به‌صورت آلیاژی یا به‌عنوان زمینه کامپوزیت استفاده می‌شود؛ زیرا استحکام و سختی و سایر خواص مکانیکی آلومینیوم نسبت به فلزاتی مانند آهن، نیکل و ... ضعیف‌تر می‌باشد [10,11]. معمولاً برای افزایش استحکام و سختی کامپوزیت از کاربید فلزات به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در کنار اکسید آلومینیوم استفاده می‌شود [12]. در میان مواد با کاربردهای دمای بالا، مواد مرکب دارای زمینه‌ی سرامیکی تقویت‌شده با ذرات بین‌فلزی، پیش‌تاز هستند. استحکام بخشی زمینه سرامیکی با ذرات بین فلزی، مقاومت به خزش در دمای بالا را بهبود بخشیده و با کاهش تدری شکست، چقرمگی در دمای محیط را افزایش می‌دهد [13,14]. تحقیقات بسیاری بر روی ترکیبات بین فلزی آلومینیوم- نیکل، آلومینیوم- تیتانیوم، آلومینیوم- زیرکونیوم و آلومینیوم- مس صورت گرفته است، اما مطالعات و تحقیقات در زمینه ترکیبات بین‌فلزی آلومینیوم- وانادیوم به عنوان تقویت‌کننده بسیار محدود است. بر این اساس، اخیراً تولید ماده مرکب Al_3V/Al_2O_3 موردتوجه قرار گرفته است [10,15,16]. در میان روش‌های مختلف زینترینگ، روش زینتر با قوس پلاسما¹ SPS یک فناوری جدید و سریع زینترینگ است که قابلیت اتصال ذرات را در مواد هادی و غیرهادی دارا می‌باشد [17,18]. تئوری‌های مختلفی برای فرآیند SPS پیشنهاد شده است اما متداول‌ترین تئوری پذیرفته شده، تئوری میکرواسپارک/پلاسما می‌باشد این تئوری بر پدیده تخلیه الکتریکی و تولید جرقه استوار است که در آن پالس‌های جریان با آمپر بالا و ولتاژ پایین، به‌طور آنی (لحظه‌ای) جرقه پلاسما با دمای زیاد (بیش از $1000^\circ C$) را در یک ناحیه موضعی کوچک بین ذرات پودر ایجاد می‌کند [19-21]. در پژوهشی یانگ و مک کرمیک احیاء V_2O_5 توسط فلزات فعال مانند Ti, Al, Mg را بررسی کردند و دمای بی‌درو واکنش‌های احیا را تعیین کردند و نیز متوجه شدند که واکنش احیاء V_2O_5 توسط آلومینیوم بعد از 400 ثانیه آسیاکاری در آسیای پر انرژی Spex اتفاق می‌افتد [21]. در پژوهش دیگری ژانگ و همکارانش فازها و تحولات ریزساختاری کامپوزیت تولیدشده از پودرهای Al و V_2O_5 را از طریق آسیاکاری در مدت زمان‌های متفاوت و زینتر بررسی کردند و نتیجه گرفتند که واکنش بین Al و V_2O_5 بعد از حرارت دهی اتفاق می‌افتد و منجر به تشکیل فازهای متفاوت می‌شود و نیز بعد از حرارت دهی پودرهای 2 و 8 ساعت آسیاکاری شده در دمای $1000^\circ C$ $\gamma-Al_2O_3$ به $\alpha-Al_2O_3$ تبدیل می‌شود [22]. در تحقیقی دیگر یزدیان و همکارانش کامپوزیت درجای Al_3V/Al_2O_3 را از طریق آسیاکاری با آسیای پر انرژی و آنیل تولید کردند آنها متوجه شدند که با افزایش زمان آسیاکاری، میزان بیشتری از فازهای Al و V_2O_5 به فازهای Al_3V و Al_2O_3 تبدیل می‌شود [15]. در پژوهشی عبدال- ناصر کامپوزیت درجا با زمینه Al با ترکیب بین‌فلزی Al_3V را از طریق آسیاکاری به مدت 6 ساعت و اضافه کردن مخلوط پودری به مذاب آلومینیوم به صورت درجا تولید کردند. آنها نتیجه گرفتند که با احیاء V_2O_5 و تشکیل یون وانادیوم و واکنش آن با مذاب آلومینیوم، فاز Al_3V تشکیل شده است و نیز واکنش احیاء V_2O_5 توسط آلومینیوم گرمازا است [23]. هدف از این تحقیق تولید کامپوزیت موردنظر در سیستم Al- V_2O_5 به روش SPS (زینترینگ به کمک قوس پلاسما) و بررسی خواص مکانیکی و ساختار و استحاله‌های فازی آن می‌باشد با توجه به تحقیقات تاکنون کامپوزیت موردنظر با این روش تولید نشده است. به عبارت دیگر هدف از

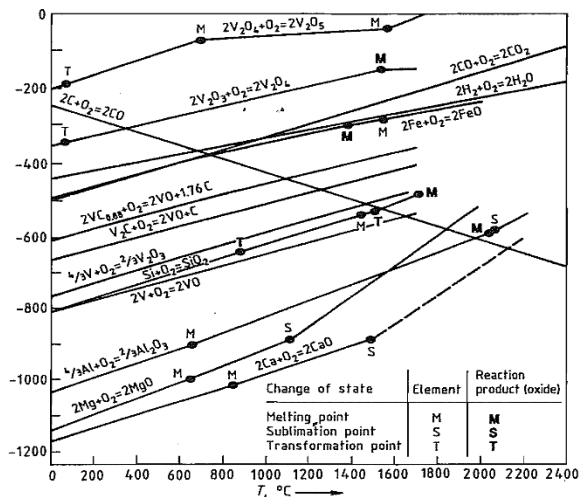


Fig. 1 oxygen potential diagram in vanadium oxides and other elements in terms of temperature changes [24].

شکل 1 نمودار پتانسیل اکسیژن در اکسیدهای وانادیم و عناصر دیگر بر حسب تغییرات دما [24]

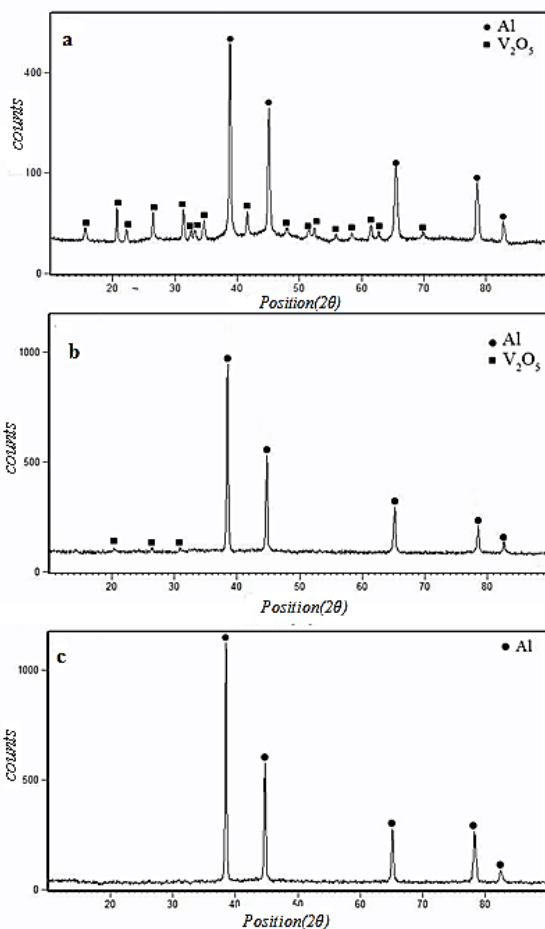


Fig. 2 diagram of XRD analysis of samples a) S₀, b) S₄₀, c) S₈₀ after milling

شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های خام: (a) S₀ (b) S₄₀ (c) S₈₀ پس از آسیاکاری

دقیقه در آن دما نگهداری و سپس تا دمای محیط سرد شدند. نمونه‌ها مورد آنالیز فازی پراش پرتو ایکس¹ XRD قرار گرفتند تا مراحل مختلف تشکیل کامپوزیت بررسی و تحلیل گردد. بر این اساس برای نمونه S₀ پنج دمای 650، 750، 800، 950 و 1050 °C و برای نمونه S₄₀ نیز پنج دمای 650، 740، 800، 950 و 1050 °C و برای نمونه S₈₀ چهار دمای 650، 800، 950 و 1050 °C جهت انجام پخت انتخاب شد. تغییرات فازی نمونه‌ها پس از حرارت دادن در دماهای مختلف با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (مدل Philips PW1730) صورت گرفت. در تمامی آزمون‌ها از پرتو تکفام Cu-ka با طول موج 1.5056 آنگستروم، ولتاژ شتاب‌دهنده 40KW استفاده شد.

نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی و پولیش کاری، با محلول اچ رقیق یک درصد حجمی اسید فلئوئوریک حکاکی شدند. سپس جهت بررسی ریخت‌شناسی و ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی بدست‌آمده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی² SEM مدل FEI ESEM QUANTA 200 مجهز به آنالیزگر طیف سنجی تفکیک انرژی³ EDS استفاده گردید. جهت شناسایی و آنالیز فازیهای مختلف تشکیل شده EDS بکار گرفته شد. از نرم‌افزار آنالیز تصاویر میکروسکوپی⁴ MIP و تصاویر SEM، برای محاسبه کمی مقدار فازها استفاده شد. سختی با فرورونده ویکرز و نیروی اعمالی 10 کیلوگرم و از میانگین 6 اندازه‌گیری برای هر نمونه توسط دستگاه سختی‌سنج مدل Instron تعیین گردید. چگالی نمونه‌ها با استفاده از ترازوی Sartorius مدل CPA 324S به روش غوطه‌وری در آب برحسب قانون ارشمیدس محاسبه شد.

3- نتایج و بحث

همان‌طور که در شکل 1 از نمودار پتانسیل اکسیژن برای اکسیدهای وانادیم برحسب دما استنباط می‌شود آلومینیوم فعال‌تر از وانادیم است و به عبارت دیگر از آنجا که اکسید آلومینیوم پایداری بیشتری در مقایسه با انواع اکسیدهای وانادیم دارد واکنش بین آلومینیوم و اکسیدهای وانادیم از لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام است. در این پژوهش تولید ترکیبات بین‌فلزی آلومینیوم-وانادیم به عنوان یکی از تقویت‌کننده‌ها مدنظر قرار دارد. شکل 2 الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه‌های خام S₀، S₄₀ و S₈₀ پس از آسیاکاری مخلوط پودری را نشان می‌دهد. با توجه به شکل 2 در نمونه S₀ تنها پیک‌های مربوط به Al و V₂O₅ مشاهده می‌شود و پس از دو ساعت آسیاکاری ترکیب جدیدی تشکیل نشده است و این نشان‌دهنده عدم رخ دادن واکنش‌های شیمیایی یا انجام جزئی واکنش‌ها در طول آسیاکاری بین اجزای پودری می‌باشد بطوریکه به دلیل کم بودن محصولات واکنش، قابل اندازه‌گیری نبودند. در نمونه S₄₀ پیک‌های مربوط به V₂O₅ بسیار ضعیف و در نمونه S₈₀ کاملاً محو شده‌اند. این موضوع نشان‌دهنده این است که در حین آسیاکاری در دو نمونه S₄₀ و S₈₀ ترکیب بین‌فلزی از واکنش بین V₂O₅ و Al تشکیل شده و چون مقدار کمی داشته در الگوی پراش پرتو ایکس نشان داده نشده است همچنین این به معنای مصرف شدن تمام پودرهای V₂O₅ در نمونه S₈₀ نمی‌تواند باشد؛ زیرا ممکن است مقداری از آن مصرف شده و مقدار کمی که باقیمانده توسط XRD قابل تشخیص نبوده است.

- 1 X Ray Diffraction (XRD)
- 2 Scanning Electron Microscope (SEM)
- 3 Energy dispersive spectroscopy (EDS)
- 4 Microstructural Image Processing (MIP)

الگوی پراش پرتوی ایکس مربوط به این نمونه پیک‌های جدیدی که مربوط به فازهای V_2O_5 ، Al_2O_3 و $Al_{23}V_4$ می‌باشد، نیز دیده شده است.

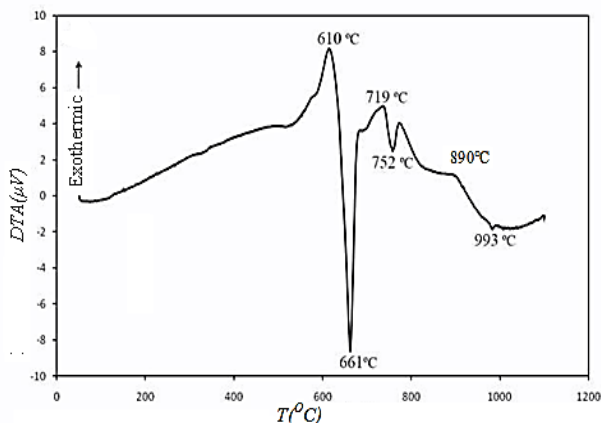


Fig. 4 differential thermal analysis curve for S₄₀ sample

شکل 4 منحنی آنالیز حرارتی نمونه S₄₀.

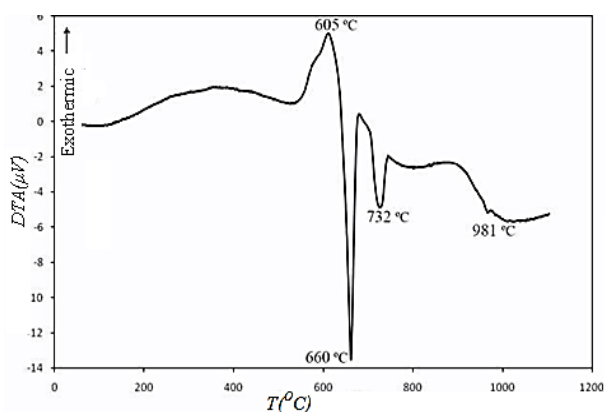
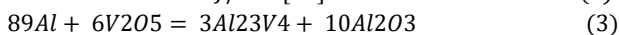
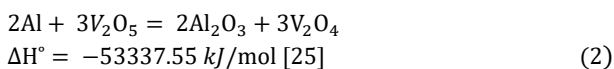


Fig. 5 differential thermal analysis curve for S₈₀ sample

شکل 5 منحنی آنالیز حرارتی نمونه S₈₀.

با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس می‌توان نتیجه گرفت که اولین پیک گرمزای منحنی DTA مربوط به این نمونه که در دمای 569 °C مشاهده شده ناشی از واکنش بین ذرات Al و V_2O_5 بوده که منجر به تشکیل فازهای موجود در الگوی XRD دمای 650 °C شده است. واکنش‌های مربوط به این پیک به صورت زیر پیش‌بینی می‌شود:



با توجه به دو واکنش بالا، وانادیوم احیا شده در اثر واکنش با Al مذاب فاز بین‌فلزی $Al_{23}V_4$ را به وجود می‌آورد و همچنین اکسیژن آزاد شده با Al مذاب واکنش داده و Al_2O_3 تشکیل می‌گردد. واکنش (2) همان واکنش احیای وانادیوم توسط آلومینیوم می‌باشد که گرمزای آن (3) با توجه به تشکیل ترکیب بین‌فلزی در طول واکنش، محتملاً گرمزای آن است. اینک فازهای V_2O_5 و $Al_{23}V_4$ در کنار هم هستند یعنی بخشی از فاز V_2O_5 به صورت جزئی و بخشی به صورت کامل احیا شده است که احتمالاً به دلیل

شکل 3 منحنی آنالیز حرارتی افتراقی مربوط به نمونه پودری S₀ را نشان می‌دهد. در این منحنی دو پیک گرماگیر و چهار پیک گرمزا مشاهده می‌شود، که دو پیک گرماگیر در دماهای 656 °C و 728 °C و چهار پیک گرمزا در دماهای 569، 770 و 863 و 1010 °C می‌باشند. وجود چهار پیک گرمزا نشان‌دهنده وقوع واکنش‌های متعدد و تشکیل فازها و ترکیبات میانی در حین تحولات ساختاری این کامپوزیت می‌باشد. اولین پیک گرماگیر با توجه به مشخصات فیزیکی مخلوط مورد بررسی می‌تواند مربوط به ذوب آلومینیوم باقیمانده بعد از واکنش گرمزای اول باشد. دومین پیک گرماگیر در دمای 728 °C واقع شده و نسبتاً کوچک و ضعیف است که می‌تواند مربوط به ذوب V_2O_5 باشد زیرا دمای ذوب آن 690 °C می‌باشد [15,14] و یا مربوط به ذوب فازی باشد که در اثر واکنش گرمزای اول تشکیل شده است.

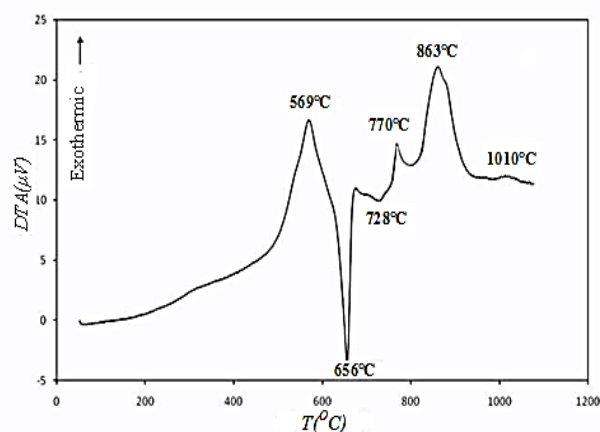


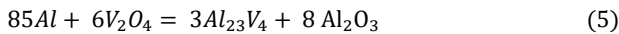
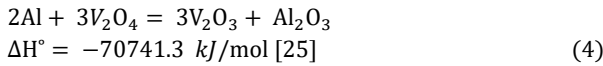
Fig. 3 differential thermal analysis curve for S₀ sample

شکل 3 منحنی آنالیز حرارتی نمونه S₀.

شکل 4 نتایج آنالیز حرارتی نمونه‌ی پودری S₄₀ را نشان می‌دهد. منحنی DTA مربوط به نمونه S₄₀ دارای دو پیک گرمزا در دماهای 610 °C و 719 °C و یک پیک پهن گرمزا در دمای حدود 890 °C، سه پیک گرماگیر در دماهای 569، 752 و 993 °C می‌باشد. منحنی DTA مربوط به نمونه S₈₀ در شکل 5 نشان داده شده است. مطابق این آنالیز این نمونه دارای یک پیک گرمزا در دمای 605 °C و یک پیک پهن گرمزا در دمای حدود 900 °C و سه پیک گرماگیر در دماهای 660، 732 و 981 °C هستند. در هر دو منحنی با توجه به مشخصات فیزیکی مخلوط پودری، اولین پیک گرماگیر مربوط به ذوب آلومینیوم می‌باشد. اینکه چه رخداد فیزیکی یا شیمیایی مربوط به هر کدام از پیک‌ها می‌باشد، بعد از تحلیل الگوی پراش پرتو ایکس بحث و بررسی خواهد شد.

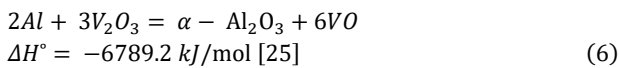
3-1- بررسی تغییرات فازی

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S₀ که در دمای 550 °C تحت زینتر SPS قرار گرفته در شکل 6 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود پس از پخت این نمونه در دمای 650 °C، پیک‌های آلومینیوم باقیمانده قوی هستند. همچنین پیک‌های مربوط به فاز V_2O_5 دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده مصرف شدن آن در اثر انجام واکنش تا قبل از این دما می‌باشد. همچنین با توجه به

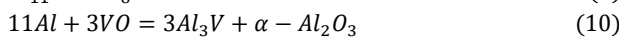


با توجه به نتایج می‌توان پیک گرم‌مازای دوم منحنی DTA را که در دمای 770 °C مشاهده می‌شود مربوط به انجام دو واکنش بالا دانست. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه حرارت‌داده شده در دمای 950 °C در شکل 6 نشان داده شده است و همانطور که دیده می‌شود پیک‌های الگوی XRD در این دما مربوط به فازهای Al, Al₂O₃, VO, Al₃V, Al₁₁V هستند. در این الگو، پیک‌های مربوط به فاز جدید α-Al₂O₃ نیز دیده می‌شود. این فاز به نام کراندوم شناخته می‌شود، پایدارترین شکل بلورین از اکسیدهای آلومینیوم می‌باشد. وجود این فاز، نشان می‌دهد که حین گرمادهی نمونه تا این دما Al₂O₃ به α-Al₂O₃ تبدیل می‌شود. معمولاً α-Al₂O₃ در دماهای نزدیک به 1000 °C تشکیل می‌شود [15,14].

واکنش‌های احتمالی انجام شده در این دما عبارتند از:



در دمای 950 °C نیز فلز Al اکسید سه ظرفیتی و انادیم را به فاز دو ظرفیتی آن، VO احیا کرده است و چون هنوز در این دما پیک‌های مربوط به آلومینیوم حضور دارند، واکنش احیا کامل نشده است. فاز Al₁₁V اثر واکنش Al₂₃V₄ (که در دمای قبل تشکیل شده بود) با Al تشکیل می‌شود و همانطور که دیده می‌شود پیک‌های مربوط به Al ضعیف‌تر شده است. علاوه بر فاز اشاره شده پیک‌های ضعیفی از فاز Al₃V در الگو پدیدار شدند فاز Al₃V نسبت به فاز Al₁₁V از انادیم غنی‌تری برخوردار است و از واکنش Al با VO به وجود می‌آید. سومین پیک گرم‌مازا در منحنی آنالیز حرارتی مربوط به احیای وانادیوم و تشکیل Al₁₁V و تشکیل Al₃V می‌باشد و نسبت به دو پیک گرم‌مازای دیگر قوی‌تر است که نشان‌دهنده بسیار گرم‌مازا بودن این دو واکنش (واکنش 7 و واکنش 8) است. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی حرارت‌دهی شده در دمای 1050 °C در شکل 6 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود این نمونه دارای فازهای Al, Al₃V, Al₆V و α-Al₂O₃ می‌باشد. با توجه به این الگو هنوز پیک‌های VO دیده می‌شود و واکنش احیا به صورت کامل انجام نشده که به احتمال زیاد به علت استفاده از روش SPS است که باعث کاهش سینتیک واکنش‌ها شده و تا آخرین مرحله هنوز آلومینیوم و اکسید وانادیوم در ترکیب موجود می‌باشد. همچنین شدت پیک‌ها به‌طور نسبی افزایش یافته‌اند. با توجه به واکنش‌های 9 و 10 ابتدا فاز Al₁₁V که در مرحله قبل تشکیل شده مجدداً به Al و Al₆V تجزیه شده و نیز واکنش تشکیل Al₃V هم انجام می‌شود و شدت پیک‌های مربوط به این فاز بیشتر شده چون دما به اندازه کافی بالا بوده است. با توجه به نتایج پیک گرم‌مازای نهایی که به صورت پهن ظاهر شده مربوط به تجزیه فاز Al₁₁V است (واکنش 9)؛ معمولاً تجزیه به صورت پیک پهن ظاهر می‌شود [27]. واکنش‌های مربوط به این دما احتمالاً به صورت زیر است:



تنوع اندازه ذرات این فاز بعد از آسیاکاری می‌باشد؛ ذرات ریز این فاز به‌وسیله آلومینیوم به وانادیوم عنصری احیا شده که این ذرات بعد از واکنش با Al به فاز Al₂₃V₄ تبدیل می‌شود. هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد انرژی اکتیواسیون لازم برای انجام نفوذ کمتر می‌شود زیرا فصل مشترک بین ذره‌ها افزایش یافته است و در نتیجه احیا می‌تواند در دماهای پایین‌تر به صورت کامل انجام شود. در اینجا نیز ذرات ریز فاز V₂O₅ با Al واکنش داده و بطور کامل احیا می‌شود و فازهای Al₂O₃ و Al₂₃V₄ تشکیل می‌گردد. در صورتیکه همه‌ی ذرات پودر دارای اندازه‌ی نزدیک به هم و ریز بود احتمالاً واکنش در یک مرحله می‌توانست کامل شود.

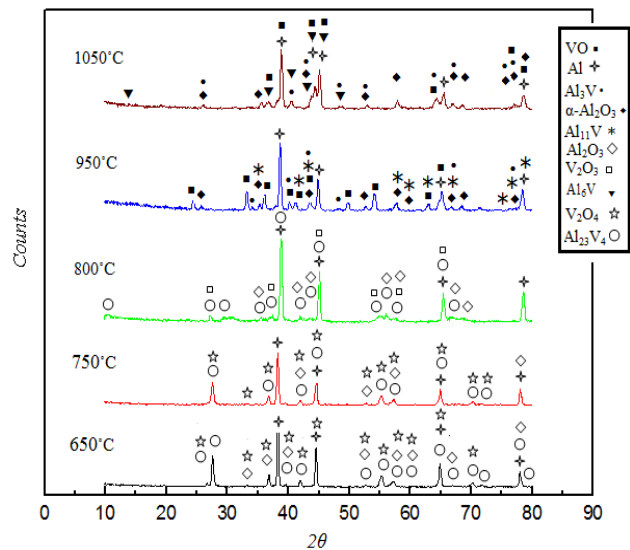
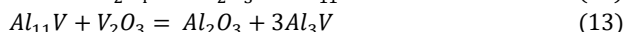
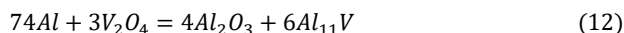


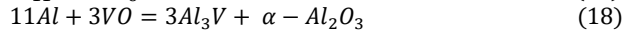
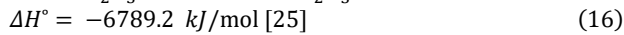
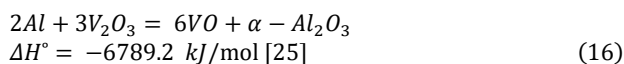
Fig. 6 diagram of XRD analysis for So in different temperatures.

شکل 6 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S₀ پس از حرارت دادن در درجه حرارت‌های مختلف.

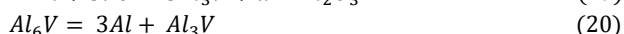
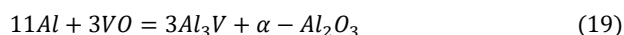
پیک گرم‌گیر که در دمای 656 °C در آنالیز حرارتی افتراقی دیده شده است مربوط به نقطه ذوب آلومینیوم و اکسید وانادیوم می‌باشد. پیک گرم‌مازایی که بعد از این پیک گرم‌گیر دیده شده در واقع ادامه پیک گرم‌مازای اول است که بعد از ذوب آلومینیوم مجدداً دیده شده است. همانطور که در شکل 6 مشاهده می‌شود در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پخت شده در دمای 750 °C هیچ فاز جدیدی نسبت به دمای 650 °C به وجود نیامده و این نشان‌دهنده این است که پیک گرم‌گیر دوم در منحنی DTA مربوط به ذوب فاز Al₂₃V₄ است. همانطور که در دیاگرام Al-V دیده می‌شود نقطه ذوب این فاز نزدیک به همین دما است [26]. پس از پخت نمونه S₀ در دمای 800 °C پیک‌های مربوط به V₂O₃ به الگوی پراش ایکس ظاهر شده است (شکل 6). پخت نمونه در این دما با توجه به الگوی XRD فلز آلومینیوم V₂O₄ را به اکسید سه ظرفیتی وانادیوم (V₂O₃) احیا کرده است که همان واکنش (4) می‌باشد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس در این دما پیک‌های فاز Al, V₂O₃, Al₂₃V₄ دیده می‌شود و نسبت به الگوی پراش پرتو ایکس در دمای 750 °C تنها فاز V₂O₄ توسط آلومینیوم به فاز V₂O₃ تبدیل شده و فاز جدید دیگری به وجود نیامده است. واکنش‌های انجام شده در این مرحله به صورت زیر تخمین زده می‌شود:



شکل 7 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S40 را در دمای 950 °C نشان می‌دهد که با توجه به آن فازهای Al, Al₃V, VO, Al₆V و α-Al₂O₃ در این دما تشکیل شده است. در این دما فاز Al₁₁V به Al₆V و Al تجزیه می‌شود و می‌توان پیک گرمزای نهایی در منحنی DTA که پیک پهنی است را به این واکنش نسبت داد (واکنش 17). آلومینیوم نیز اکسید سه ظرفیتی وانادیوم را به VO احیا می‌کند (واکنش 16) سپس آلومینیوم در اثر واکنش با VO تولیدشده، فاز Al₃V را به وجود می‌آورد (واکنش 18). شدت پیک آلومینیوم به علت وقوع واکنش، در این دما کمتر شده و پیک‌های مربوط به Al₃V شدت بیشتری پیدا کرده‌اند. واکنش‌های احتمالی انجام شده در این دما عبارتند از:

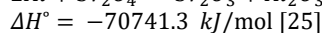
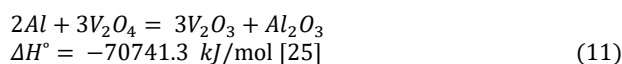


با توجه به الگوی XRD در این دما پیک‌های فاز Al₂O₃ حذف و پیک‌های جدید α-Al₂O₃ نمایان شده‌اند و همانطور که اشاره شد α-Al₂O₃ پایدارترین شکل آلوتروپیک از اکسیدهای آلومینیوم بوده که با گرم کردن Al₂O₃ تا نزدیکی دمای 1000 °C بوجود می‌آید. چون تشکیل فاز Al₂O₃ معمولاً به صورت پیوسته و گرم‌زا می‌باشد در منحنی DTA پیک مربوط به این فاز ظاهر نمی‌شود [15]. نتایج الگوی پراش پرتو ایکس از نمونه S40 که تحت پخت در دمای 1050 °C قرار گرفتند در شکل 7 نشان داده شده است. پیک‌های مربوط به فاز Al, Al₃V و α-Al₂O₃ در این الگو دیده می‌شود. همانطور که مشاهده شده پیک مربوط به اکسید وانادیوم در این دما حذف شده و به این معنا است که چون دما به اندازه‌ی کافی بالا بوده واکنش احیا به صورت کامل انجام شده است. در این دما در اثر واکنش آلومینیوم با اکسید وانادیوم فاز بین‌فلزی Al₃V تشکیل شده است (واکنش 19)؛ درحقیقت تشکیل این فاز در این دما کامل شده است. همچنین پیک‌های مربوط به آلومینیوم در این دما افزایش یافته که به علت این است که فاز Al₆V که در دمای قبل تشکیل شده در این دما به Al و Al₃V تجزیه می‌شود (واکنش 20). واکنش مربوط به این مرحله به صورت زیر است:

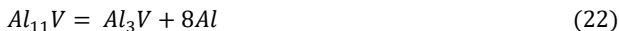


چون در این دما فاز جدیدی تشکیل نشده و تنها فازهای قبلی شدت بیشتری پیدا کرده‌اند پیک گرم‌گیر نهایی در منحنی DTA که پیک پهنی می‌باشد را می‌توان به همین تغییر درصد فازها و نیز انجام پیوسته واکنش‌ها نسبت داد. این اتفاق برای نمونه S₈₀ در دمای 950 °C و 1050 °C نیز صادق است و ترکیب جدیدی تشکیل نشده و پیک‌های پهن موجود در منحنی DTA می‌تواند مربوط به تغییر درصد فازها باشد. تمام موارد ذکرشده در مورد نمونه S₄₀ در دمای 650 °C در مورد نمونه S₈₀ نیز که تحت پخت در دمای 650 °C قرار گرفته صادق است با توجه به شکل 8 پیک‌های فاز Al

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه S₄₀ که در دمای 650 °C پخت شده در شکل 7 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌گردد با حرارت دهی این نمونه تا دمای 650 °C، پیک‌های فاز Al و V₂O₄ ظاهر شدند و طبق نتایج هیچ فازی مربوط به ترکیب بین‌فلزی تشخیص داده نشده و چون فاز V₂O₄ در پیک دیده شده می‌توان نتیجه گرفت که آلومینیوم V₂O₅ را به V₂O₄ احیا نموده و این فاز با Al واکنش داده ولی چون در این نمونه نسبت به نمونه S₀ مقدار آلومینیوم بیشتر و مقدار V₂O₅ کمتر شده و نیز دما در این مرحله پایین است احیا به صورت جزئی صورت گرفته است در این شرایط، مقدار وانادیوم احیاشده کم بوده و لذا شدت پیک‌های مربوط به V₂O₄ کم است در نتیجه ترکیب بین‌فلزی از آلومینیوم و وانادیوم تشکیل نشده و یا ترکیب تشکیل شده مقدار کمی داشته که در الگوی پراش پرتو ایکس خود را نشان نداده است. همانند نمونه قبل پیک گرم‌گیر اول در دو نمونه S₄₀ و S₈₀ مربوط به ذوب آلومینیوم و اکسید وانادیوم می‌باشد. همچنین اولین پیک گرمزای موجود در منحنی DTA را می‌توان به احیای V₂O₅ نسبت داد و یا می‌تواند مربوط به تشکیل ترکیب بین‌فلزی آلومینیوم و وانادیوم است که مقدار کمی داشته و در الگوی XRD قابل تشخیص نبوده است. الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه S₄₀ در دمای 740 °C در شکل 7 قابل مشاهده است. همانطور که دیده می‌شود در این دما هیچ فاز جدیدی تشکیل نشده و الگو همانند الگوی پراش پرتو ایکس در دمای قبلی است بنابراین پیک گرمزای دوم همان پیک گرمزای اول است که بعد پیک مربوط به ذوب آلومینیوم مجدداً ظاهر شده است. با پخت نمونه S₄₀ تا 800 °C و با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس نمونه در این دما پیک‌های فاز Al, Al₂O₃, Al₃V, Al₁₁V و V₂O₃ پدیدار شده‌اند (شکل 7). در این دما با توجه به الگوی XRD فلز آلومینیوم، اکسید چهار ظرفیتی وانادیوم (V₂O₄) را به اکسید سه ظرفیتی وانادیوم (V₂O₃) احیا کرده است. در حقیقت ترکیب بین‌فلزی Al₁₁V در اثر واکنش V₂O₄ با آلومینیوم تشکیل شده است (واکنش 12) و همانطور که مشاهده می‌شود شدت پیک‌های آلومینیوم نسبت به قبل کمتر شده است. با اندکی افزایش دما فاز Al₁₁V ناپایدار شده و تنها مدت کمی بعد از تشکیل، در دمای بالاتر شروع به ذوب شدن می‌کند. بعد از آن این فاز با اکسیدهای پایین‌تر وانادیوم (V₂O₃) واکنش داده و فاز Al₃V را تشکیل می‌دهد (واکنش 13). در نتیجه در حین سرد شدن تعادلی نمونه فاز Al₁₁V طی تحول پرتکتیکی مجدداً تشکیل می‌شود و در نهایت ساختار نمونه در این دما متشکل از فازهای اشاره شده است. احتمال دیگری نیز وجود دارد؛ در این ترکیب به نظر می‌رسد حین احیا همچنین وانادیوم اتمی نیز آزاد شده و ترکیب بین‌فلزی Al₁₁V در اثر واکنش وانادیوم با آلومینیوم تشکیل شده است (واکنش 14). با اندکی افزایش دما فاز Al₁₁V ناپایدار شده و تنها مدت کمی بعد از تشکیل، در دمای بالاتر شروع به ذوب شدن می‌کند. بعد از آن این فاز با وانادیوم آزاد شده بیشتر واکنش داده و فاز Al₃V را تشکیل می‌دهد (واکنش 15). بر این اساس می‌توان انجام مجموع این واکنش‌ها را به پیک گرم‌گیر دوم منحنی DTA نسبت داد. در منحنی DTA پیک گرمزای سوم در حقیقت همان پیک گرمزای دوم است که بعد از پیک گرم‌گیر دوم مجدداً ظاهر شده است) با توجه به آنچه گفته شد به احتمال زیاد فاز Al₁₁V در دمای 650 °C نیز تشکیل شده اما مقدار آن کم بوده و توسط XRD قابل تشخیص نبوده است. واکنش‌های مربوط به این دما به صورت زیر است:



Al₁₁V تجزیه شده چون شدت پیک‌های مربوط به این فاز در این دما کمتر شده است. واکنش احتمالی که در دمای 1050 °C انجام شده به صورت زیر است:



2-3- بررسی‌های ریزساختاری

شکل 9 تصویر SEM از نمونه S₀ در دمای 1050 °C را در بزرگنمایی 2000 X به همراه آنالیز فازها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آنالیز EDS نواحی سیاه رنگ (B) فاز α-Al₂O₃ بوده و درصدی از وانادیوم در این آنالیز به علت تاثیر فاز مجاور یعنی VO می‌باشد. نواحی خاکستری پررنگ (C) فاز Al است، نواحی خاکستری کم‌رنگ (E) فاز Al₆V با ساختار مونو کلینیک می‌باشد که در اثر تجزیه فاز Al₁₁V به وجود آمده است و نواحی سفید تیره (A) فاز Al₃V با ساختار کریستالی تتراگونال می‌باشد که در اثر نفوذ بیشتر وانادیوم در آلومینیوم به وجود آمده است. نواحی سفید رنگ (D) که به صورت مرز در شکل نمایان است مربوط به فاز VO است. همانطور که از آنالیز EDS مشخص است، تمام ترکیبات بین‌فلزی موردنظر در این دما همانند پیک‌های نشان داده شده در الگوی پراش پرتو ایکس می‌باشد.

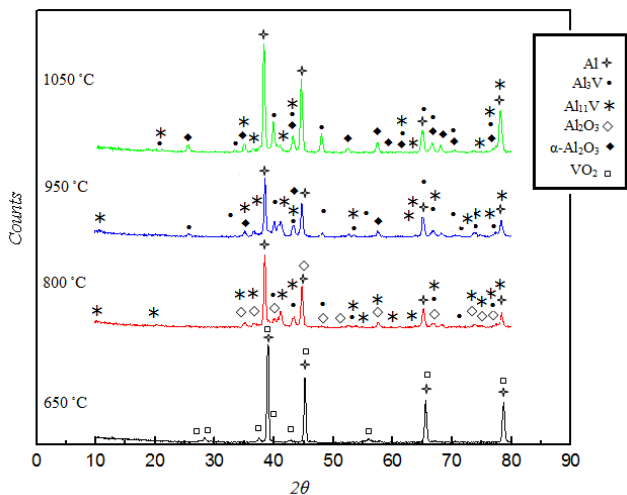


Fig. 8 diagram of XRD analysis for S₈₀ in different temperatures. شکل 8 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S₈₀ زینترشده در درجه حرارت‌های مختلف.

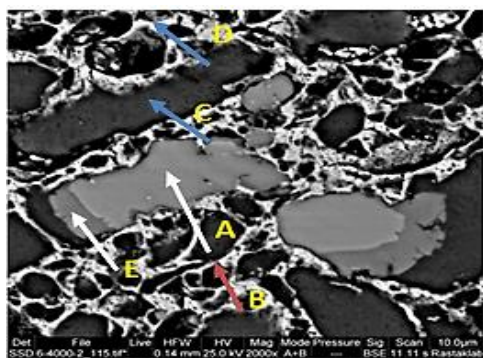


Fig. 9 SEM of S₀ sample at temperature of 1050 °C with EDS analysis A) Al₃V, B) Al₂O₃, C) Al, D) VO, E) Al₆V.

شکل 9 تصویر SEM از سطح نمونه S₀ در دمای 1050 °C به همراه آنالیز EDX. شکل 9 تصویر SEM از سطح نمونه S₀ در دمای 1050 °C به همراه آنالیز EDX. شکل 9 تصویر SEM از سطح نمونه S₀ در دمای 1050 °C به همراه آنالیز EDX.

VO₂ در الگوی پراش دیده می‌شود و چون میزان V₂O₅ در این نمونه بسیار کمتر از نمونه S₄₀ است مطمئناً میزان فاز احیا شده بسیار کم بوده و در الگوی XRD نیز شدت پیک فاز VO₂ کم می‌باشد و لذا ترکیب بین‌فلزی تشکیل نشده و یا اگر تشکیل شده مقدارش کم است.

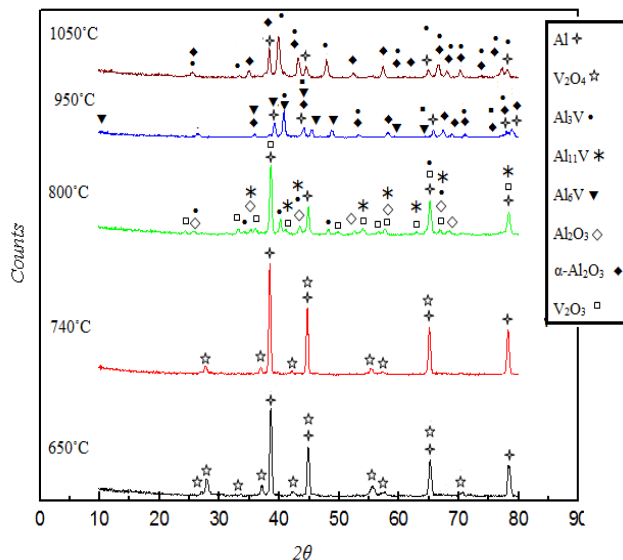
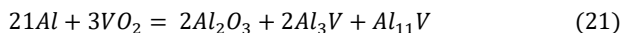


Fig. 7 diagram of XRD analysis for S₄₀ in different temperatures. شکل 7 الگوی پراش پرتو ایکس نمونه S₄₀ زینترشده در درجه حرارت‌های مختلف.

همچنین پیک گرمای اول این نمونه نیز احتمالاً مربوط به تشکیل ترکیب بین‌فلزی است و یا مربوط به احیای اکسید وانادیوم می‌باشد. الگوی منحنی DTA دو نمونه S₈₀ و S₄₀ رفتار مشابهی دارد و تنها کمی در دماها تفاوت وجود دارد بنابراین می‌توان واکنش‌های انجام شده در نمونه S₄₀ را به نمونه S₈₀ تعمیم داد. نتایج پراش پرتو ایکس نمونه S₈₀ در دمای 800 °C در شکل 8 نشان داده شده است. فازهای تشخیص داده شده عبارتند از: Al₂O₃, Al, Al₁₁V و Al₃V. عدم حضور اکسید وانادیوم نشان‌دهنده کامل شدن واکنش احیای وانادیوم از اکسید آن توسط آلومینیوم است و به دلیل بالا بودن ضریب نفوذ وانادیوم در آلومینیوم، اتم‌های وانادیوم در آلومینیوم نفوذ کرده و ترکیب بین‌فلزی Al₁₁V و Al₃V را تشکیل می‌دهد (واکنش 21).



پیک گرمای دوم در منحنی DTA در واقع همان پیک گرمای اول است که بعد از ذوب آلومینیوم دوباره ظاهر شده است. پیک گرماگیر دوم در این منحنی به احتمال زیاد مربوط به واکنش احیای اکسید وانادیوم توسط آلومینیوم است و همچنین مربوط به تشکیل فازهای Al₃V و Al₁₁V می‌باشد (واکنش 21). همچنین این پیک گرماگیر می‌تواند مربوط به ذوب ترکیبات بین‌فلزی نیز باشد. با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس این نمونه در دمای 950 °C و 1050 °C همانطور که در شکل 8 نیز مشاهده می‌شود پیک‌ها تفاوتی با الگوی پراش این نمونه در دمای 800 °C ندارند و تنها Al₂O₃ به - αAl₂O₃ تبدیل شده است، واکنش انجام شده نیز به همان صورت است. در دمای 1050 °C شدت پیک‌های مربوط به آلومینیوم افزایش یافته که احتمالاً به علت تجزیه یکی از فازهای بین‌فلزی تشکیل شده می‌باشد که احتمالاً فاز

احتمالا چون مقدار آن در نمونه کم و قابل تشخیص برای XRD نبوده الگوی پراش پرتو ایکسی برای آن ظاهر نشده است. انتظار می‌رفت با افزایش دما به علت فراهم بودن شرایط برای انجام واکنش و تشکیل ترکیبات بین‌فلزی میزان آلومینیوم کاهش یابد و با توجه به جدول 3 تغییر نکردن چندان فاز آلومینیوم صحت انجام واکنش 20 را تایید می‌کند که فاز Al₆V به Al₃V و Al₃V به Al تجزیه شده و دوباره آلومینیوم را تولید نموده است با اینکه فازهای بین‌فلزی مثل Al₃V افزایش یافته است.

شکل 12 تصویر SEM از نمونه S₈₀ در دمای 1050 °C را در بزرگنمایی 2000 X به همراه آنالیز فازها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آنالیز EDS نواحی سیاه رنگ (D) فاز α-Al₂O₃ است. نواحی خاکستری پررنگ (C) فاز Al است که بخش زیادی از نمونه را به خود اختصاص داده، نواحی خاکستری کم‌رنگ (A) فاز Al₁₁V با ساختار مکعبی می‌باشد که فاز Al₃V را در بر گرفته و مشخص است که تشکیل فاز Al₃V در اثر نفوذ وانادیوم در فاز Al₁₁V تشکیل شده است و نواحی سفید تیره (B) فاز Al₃V با ساختار کریستالی تتراگونال می‌باشد. همانطور که از آنالیز EDS مشخص است، تمام ترکیبات بین‌فلزی موردنظر در این دما همانند پیک‌های نشان داده شده در الگوی پراش پرتو ایکس می‌باشد.

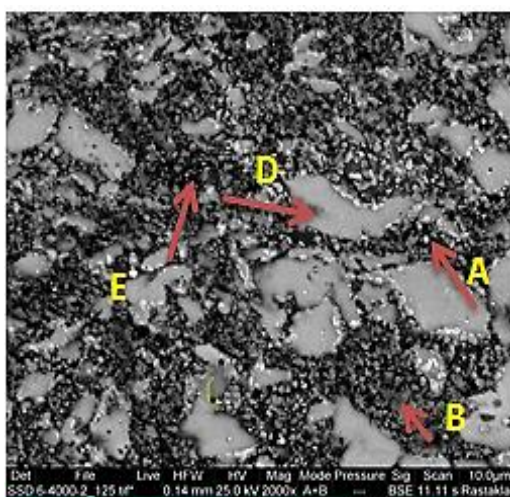


Fig. 11 SEM of S₄₀ sample at temperature of 1050 °C with EDS analysis EDX: (A) Al, (B) Al₆V, (D) Al₃V, (E) Al₂O₃

شکل 11 تصویر SEM از سطح نمونه S₄₀ در دمای 1050 °C به همراه آنالیز EDX: Al (A), Al₆V (B), Al₃V (D), Al₂O₃ (E).

جدول 3 درصد فازهای موجود در نمونه S₄₀ در دمای 1050 °C با استفاده از نرم‌افزار MIP.

Table 3 The percentage of phases present in the sample S₄₀ at 1050 °C using MIP.

فاز Al ₆ V	فاز Al ₃ V	فاز Al ₂ O ₃	فاز Al
4.28%	30.08%	20.65%	36.05%

با توجه به جداول 4 و 5، در اینجا درصد آلومینیوم نسبت به نمونه قبل افزایش یافته و پیک الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به فاز Al نیز در این نمونه افزایش یافته با اینکه مقدار فاز Al₃V افزایش یافته که می‌تواند به علت تجزیه بخشی از فاز Al₁₁V به فاز Al₃V و Al باشد که مقدار این فاز را نیز کاهش داده است.

نتایج نقشه‌برداری عنصری بدست‌آمده برای این نمونه نیز در شکل 10 نشان داده شده است این نقشه‌برداری برای اطمینان یافتن از فازهای موجود در نمونه گرفته شده است و پراکندگی عناصر Al, V و O در آن کاملا مشخص است انباشتگی عنصر وانادیوم در نقاط سفید رنگ که مربوط به فاز VO است کاملا دیده می‌شود. همچنین حضور عنصر اکسیژن در این منطقه مشخص است. مناطق آبی رنگ آلومینیوم خالص هستند و همانطور که مشخص است میزان آن در فاز Al₆V بیشتر از فاز Al₃V است که طبق آنالیز نیز همین گونه بوده است. همانطور که دیده می‌شود تجمع وانادیوم در مناطق مربوط به Al₃V بیشتر از مناطق مربوط به فاز Al₆V می‌باشد. تجمع عنصر آلومینیوم و اکسیژن نیز در مناطقی که به عنوان فاز α-Al₂O₃ تشخیص داده شده مشهود است. طبق این تصاویر درصد عناصر Al, V و O به ترتیب 67%، 28% و 6% می‌باشد. با توجه به جدول 2 با اینکه فازهای بین‌فلزی مثل Al₂O₃ افزایش یافته اما مقدار Al تغییر چندانی نداشته چون فاز Al₁₁V به Al₆V و Al تجزیه شده است و مجددا آلومینیوم در این مرحله تولید شده است. عدم کاهش آلومینیوم در این مرحله با وجود افزایش فاز بین‌فلزی صحت واکنش 9 را تایید می‌کند.

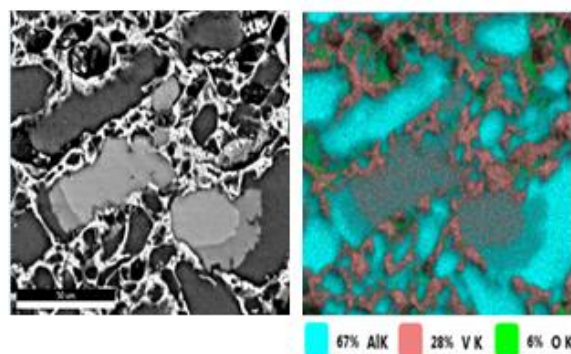


Fig. 10 Map analysis of the S₀ sample after heating at 1050 °C

شکل 10 نقشه‌برداری عنصری از نمونه S₀ پس از حرارت دادن در دمای 1050 °C.

جدول 2 درصد فازهای موجود در نمونه S₀ در دمای 1050 °C با استفاده از نرم‌افزار MIP.

Table 2 The percentage of phases present in the sample S₀ at 1050 °C using MIP.

فاز Al ₆ V	فاز VO	فاز Al ₃ V	فاز Al ₂ O ₃	فاز Al
11.30%	11.05%	12.09%	21.59%	39.14%

شکل 11 تصویر SEM از نمونه S₄₀ در دمای 1050 °C را در بزرگنمایی 2000 X به همراه آنالیز فازها نشان می‌دهد. بر اساس نتایج آنالیز EDS نواحی سیاه رنگ (E) که به صورت پراکنده توزیع شده‌اند فاز α-Al₂O₃ است. نواحی خاکستری پررنگ (A) فاز Al است، نواحی خاکستری کم‌رنگ (B) فاز Al₆V با ساختار مونو کلینیک می‌باشد و نواحی سفید تیره (D) فاز Al₃V با ساختار کریستالی تتراگونال می‌باشد که در اثر نفوذ بیشتر وانادیوم در آلومینیوم به وجود آمده است و همانطور که در تصویر مشخص است این فاز در میان فازهای دیگر تشکیل شده که نفوذی بودن تشکیل آن را تایید می‌کند. همانطور که از آنالیز EDS مشخص است، تمام ترکیبات بین‌فلزی موردنظر در این دما همانند پیک‌های نشان داده شده در الگوی پراش پرتو ایکس می‌باشد به جز فاز Al₆V که در تصاویر SEM دیده و آنالیز شده ولی

بالاتر است. (جدول 6). با افزایش دمای پخت نمونه‌ها در کوره و ایجاد تخلخل و حفره در آنها چگالی نمونه‌ها کاهش یافته است. همچنین چگالی نمونه S₄₀ و S₈₀ نیز در دمای 650 °C نسبت به دماهای دیگر به علت استفاده از روش SPS که همزمان با دما و فشار زینتر را انجام می‌دهد از نمونه‌ها در دماهای بالاتر چگالی بیشتری دارد شکل 14 تصاویر SEM با مد الکترون ثانویه را از سطح نمونه‌ها در دو دمای 950 °C و 1050 °C نشان می‌دهد و همانطور که دیده می‌شود تخلخل‌ها در هر نمونه و با افزایش دما از شکل غیرهندسی و نامنظم و اندازه‌های کوچکتر به تخلخل‌هایی با اندازه بزرگتر و شکل تقریباً کروی تغییر یافته‌اند. نمونه S₈₀ در دمای 1050 °C چگالی بالاتری نسبت به همین نمونه در دمای 950 °C دارد الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که آلومینیم مجدداً در دمای 1050 °C تشکیل شده است. لذا افزایش چگالی می‌تواند به علت تولید آلومینیم در دمای 1050 °C در اثر تجزیه فاز تقویت‌کننده باشد. این آلومینیم مذاب با نفوذ به درون تخلخل‌ها در حین پخت باعث کاهش تخلخل‌ها شده و موجب افزایش چگالی می‌گردد.

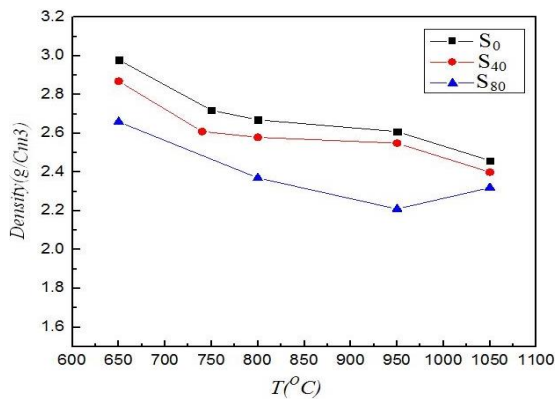


Fig. 13 Samples density changes at temperature of sintering.

شکل 13 تغییرات چگالی نمونه‌ها برحسب دمای پخت.

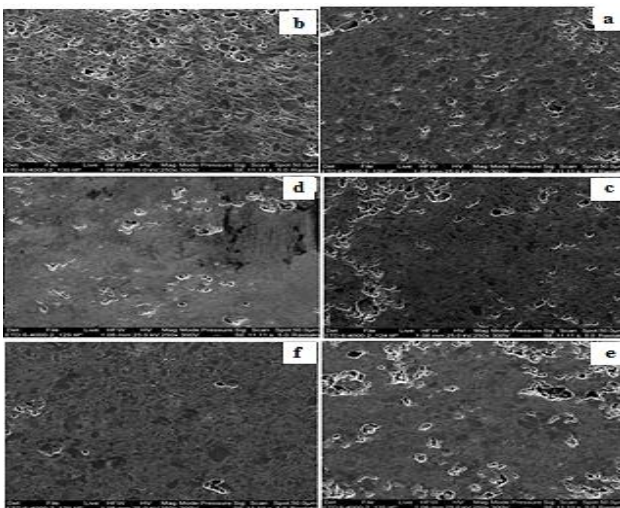


Fig. 14 SEM images with secondary electron for show of porosity distribution at S₀, S₄₀ and S₈₀ samples. a) S₀-950 °C, b) S₀-1050 °C, c) S₄₀-950 °C d) S₄₀-1050 °C, e) S₈₀-950 °C, f) S₈₀-1050 °C.

شکل 14 تصاویر SEM با روش الکترون ثانویه برای نشان دادن نحوه توزیع تخلخل‌ها در نمونه‌های S₀ و S₄₀ و S₈₀ (a) S₈₀ و S₄₀ و S₀ (b) S₀-950 °C (c) S₄₀-950 °C (d) S₄₀-1050 °C (e) S₈₀-950 °C (f) S₈₀-1050 °C.

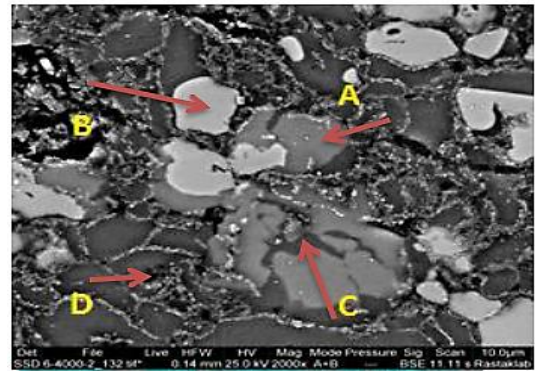


Fig. 12 SEM of S₈₀ sample at temperature of 1050 °C with EDS analysis EDX A) Al₁₁V, B) Al₃V, C) Al, D) Al₂O₃.

شکل 12 تصویر SEM از سطح نمونه S₈₀ در دمای 1050 °C به همراه آنالیز EDX: Al₁₁V (A) , Al₃V (B) , Al (C) , Al₂O₃ (D).

جدول 4 درصد فازهای موجود در نمونه S₈₀ در دمای 950 °C با استفاده از نرم‌افزار MIP.

Table 4 The percentage of phases present in the sample S₈₀ at 950 °C using MIP.

فاز Al ₁₁ V	فاز Al ₃ V	فاز Al ₂ O ₃	فاز Al
16.92%	13.35%	25.04%	39.44%

جدول 5 درصد فازهای موجود در نمونه S₈₀ در دمای 1050 °C با استفاده از نرم‌افزار MIP.

Table 5 The percentage of phases present in the sample S₈₀ at 1050 °C using MIP.

فاز Al ₁₁ V	فاز Al ₃ V	فاز Al ₂ O ₃	فاز Al
13.52%	17.57%	19.87%	45.66%

3-3- بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی

3-3-1- چگالی سنجی

عوامل مؤثر بر چگالی خام قطعات عبارتند از: مورفولوژی و خصوصیات ذاتی پودرها، اندازه و چگونگی توزیع ذرات و فشار پرس. نتایج آزمون چگالی نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف در نمودارهای شکل 13 نشان داده شده است. برای بررسی نتایج چگالی باید به بررسی پارامترهای مهم بر نتایج چگالی مانند کسر حجمی و چگالی فاز تقویت‌کننده و همچنین میزان تخلخل موجود در نمونه اهمیت داد. چون با افزایش دما کسر حجمی تقویت‌کننده‌ها افزایش یافته است انتظار می‌رود چگالی با افزایش دما بیشتر شود اما به علت افزایش تخلخل در نمونه‌هایی که در دمای بالاتر پخت شدند، با افزایش دما چگالی کاهش یافته است و نیز با افزایش آلومینیوم در هر نمونه چگالی کاهش یافته است چون در نمونه‌هایی که آلومینیومی بیشتری وجود دارد فاز تقویت‌کننده با چگالی کمتری ایجاد شده است.

نمونه در هر دما نسبت به دو نمونه دیگر بالاترین چگالی را دارد و نمونه S₈₀ کمترین چگالی را به خود اختصاص داده است. با توجه به این اطلاعات بیشترین چگالی نمونه S₀ در دمای 650 °C می‌باشد این چگالی حتی نسبت به نمونه‌هایی که در پژوهش‌های دیگر [12,2] با روش پرس سرد تولید شدند

3-3-2-آزمون سختی

بین‌فلزی بخصوص فاز Al₃V افزایش می‌یابد، سختی نمونه‌ها نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد. بیشترین سختی مربوط به نمونه S₀ در دمای 1050 °C می‌باشد که به علت کسر حجمی ترکیبات بین‌فلزی بیشتر است. وجود تخلخل نیز در میزان سختی نمونه‌ها موثر است و با توجه به آنچه در قسمت چگالی ذکر شد زمانیکه تخلخل در نمونه افزایش می‌یابد بسته به کسر حجمی تقویت‌کننده‌ها سختی نمونه کاهش می‌یابد. چون در نمونه S₈₀ فاز آلومینیوم زمینه بیشتر است کسر حجمی تقویت‌کننده‌ها کمتر بوده و در هر دما سختی کمتری دارد اما سختی این نمونه در دمای 1050 °C نسبت به سختی آن در دمای 950 °C کمتر بوده و این به علت تولید آلومینیوم بیشتر در این نمونه می‌باشد و در بخش‌های قبل توضیح داده شد، Al فاز نرمی است و سختی را کاهش داده است و تاثیر این فاز روی سختی بیشتر از فاز تقویت‌کننده بوده است. لازم به ذکر است که سختی یک نمونه آلومینیومی خالص نیز پس از پخت (دمای 650 °C به مدت 60 دقیقه) اندازه‌گیری شد و مقدار 28.4 ویکرز بدست آمد.

جدول 7 مقایسه سختی نمونه‌های تهیه‌شده به روش پرس سرد با نمونه‌های تهیه‌شده به روش SPS در دمای 650 °C [12,2].

Table 7 Comparison of hardness of samples prepared by cold press method with samples prepared by SPS at 650°C [12,2].

سختی نمونه	سختی نمونه	ترکیب
(SPS) شده	(پرس سرد)	نمونه
(VH)	(VH)	
92	58.4	S ₀
86	46.5	S ₄₀
52.3	44.7	S ₈₀

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش تولید کامپوزیت درجا به روش SPS در سیستم Al-V₂O₅ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. مهم‌ترین نتایج حاصل از آزمون‌های گرماسنجی، پراش پرتو ایکس، چگالی‌سنجی، سختی‌سنجی و بررسی‌های متالوگرافی نمونه‌ها عبارتند از:

1- در نمونه‌ی کامپوزیتی با ترکیب (S₀:Al-41.94wt% V₂O₅) فازهای α-Al₂O₃, Al₃V, Al₆V, Al₂₃V₄, Al₁₁V تشکیل شده و فازهای V₂O₄, VO, V₂O, V₂O₃ از احیای V₂O₅ توسط آلومینیوم در هر مرحله به وجود آمدند.

2- طبق بررسی‌های انجام‌شده، فازهای تقویت‌کننده تشکیل‌شده در نمونه کامپوزیتی با ترکیب (S₄₀:Al-22.93wt% V₂O₅) عبارتند از: α-Al₂O₃, Al₃V که از واکنش احیای V₂O₅ توسط آلومینیوم در هر دما به ترتیب فازهای VO, V₂O₃, V₂O₄ به وجود آمدند.

3- در نمونه کامپوزیتی با ترکیب (S₈₀:Al-15.78wt% V₂O₅) فازهای α-Al₂O₃, Al₃V, Al₁₁V به عنوان فازهای تقویت‌کننده تشکیل شدند و فازهای احیا شده از V₂O₅ توسط آلومینیوم تنها فاز VO₂ می‌باشد.

4- با افزایش دما به‌علت افزایش تخلخل علاوه بر افزایش کسر حجمی تقویت‌کننده‌ها چگالی کاهش و نیز با افزایش آلومینیوم در هر نمونه به‌علت فاز تقویت‌کننده با چگالی بالای کمترچگالی نمونه‌ها کاهش یافته است. بیشترین چگالی مربوط به نمونه S₀ در دمای 650 °C به مقدار 3 g/cm³ و

معمولا مواد ساخته شده به روش متالورژی پودر دارای مقادیری تخلخل هستند که باعث سختی پایین‌تر آنها نسبت به نمونه بالک و پراکندگی در نتایج سختی‌سنجی می‌شود [14] اما روش پرس مواد نیز روی تخلخل و نهایتاً روی نتایج سختی‌سنجی اثر دارد و طبق تحقیقات انجام شده روش SPS به‌جای پرس مواد باعث تخلخل کمتر نمونه‌ها و در نتیجه سختی بالاتر آنها شده است. در این تحقیق برای بدست‌آوردن سختی، بر روی هر نمونه به تعداد 6 سختی‌سنجی انجام شده‌است تا نتایج از صحت قابل‌قبولی برخوردار باشند. نتایج آزمون سختی نمونه‌های پخت شده در دماهای مختلف برای هر سه نمونه S₀ و S₄₀ و S₈₀ در شکل 15 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای پخت در هر نمونه سختی افزایش و با اضافه شدن آلومینیوم در ترکیب نمونه‌ها در هر دما سختی کاهش یافته است.

جدول 6 مقایسه چگالی نمونه‌های تهیه‌شده به روش پرس سرد با نمونه‌های تهیه‌شده به روش SPS در دمای 650 °C [12,2].

Table 6 Comparison of density of samples prepared by cold press method with samples prepared by sps at 650°C [12,2].

چگالی نمونه	چگالی نمونه پرس	ترکیب
شده (SPS)	سردشده	نمونه
(g/Cm ³)	(g/Cm ³)	
2.98	2.54	S ₀
2.87	2.53	S ₄₀
2.66	2.53	S ₈₀

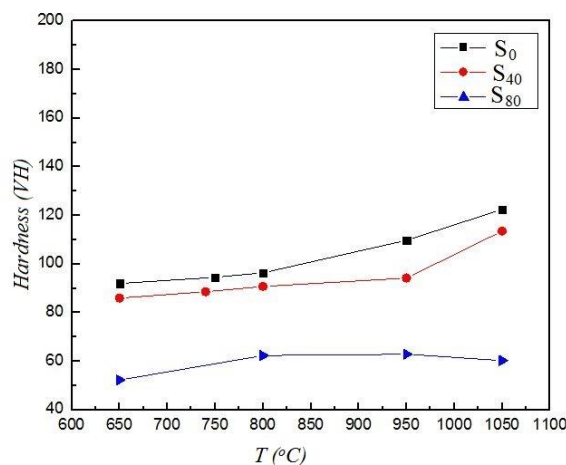


Fig. 15 Diagram of samples S₀, S₄₀, S₈₀ hardness according of sintering temperature.

شکل 15 نمودار سختی نمونه‌های S₀, S₄₀, S₈₀ برحسب دمای زینت

سختی نمونه‌ها که با روش SPS در دمای 650 °C تولید شدند نسبت به همین نمونه‌ها که با روش پرس سرد در پژوهش‌های دیگر تولید شدند (جدول 7) بیشتر است و این به علت استفاده همزمان از دما و فشار و کاهش تخلخل در نمونه‌ی تولید شده به روش SPS است. اما در دماهای بالاتر بدلیل بوجود آمدن حفرات و افزایش تخلخلها تاثیر فرایند SPS کاهش یافته در نتیجه این اختلاف ناچیز است. از آنجا که با افزایش دما فاز نرم آلومینیوم کاهش یافته و نیز اکسیدهای وانادیوم بیشتر احیا شده و کسر حجمی ترکیبات سرامیکی و

- [14] Mirarabshahi, F. Mashreghi, A.R., "Fabrication and phases study in Al/(Al₂O₃ + Al_xV_y + Al_nNi_b) in situ composite", *Iranian Journal of Science and Technology*, Vol. 4, pp. 303–310, 2017.
- [15] Yazdian, N. Karimzadeh, F. 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.
- [16] Anvari, S.Z. Karimzadeh, F. Enayati, M.H., "Synthesis and characterisation of nanostructured Al–Al₃V and Al–(Al₃V–Al₂O₃) composites by powder metallurgy", *Materials Science and Technology*, Vol. 0836, pp. 1–12, 2017.
- [17] Holland, T.B. Anselmi-Tamburini, U. Mukherjee, A.K., "Electric fields and the future of scalability in spark plasma sintering", *Scripta Materialia*, Vol. 69, pp. 117–121, 2013.
- [18] Sulima, I. Putyra, P. Hyjek, P. Tokarski, T., "Effect of SPS parameters on densification and properties of steel matrix composites", *Advanced Powder Technology*, Vol. 26, pp. 1152–1161, 2015.
- [19] Zhang, Z. Shen, X. Wang, F. Wei, S. Li, S. Cai, H., "Microstructure characteristics and mechanical properties of TiB/Ti-1.5Fe-2.25Mo composites synthesized in situ using SPS process", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 23, pp. 2598–2604, 2013.
- [20] Zhang, J. Hu, W. Zhang, F. Fu, Z., "(AlN)_xMo_{1-x} (x=0.5) composite fabricated by spark plasma sintering (SPS)", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 54, pp. 378–382, 2016.
- [21] Yang, H. McCormick, P.G., "Mechanochemical reduction of V₂O₅", *Journal of solid state chemistry*, Vol. 110, pp. 136–141, 1994.
- [22] Zhang, D.L. Adam, G. Langdon, A.G., "Phase and microstructural evolution during heating of mechanically milled Al/V₂O₅ composite powders", *Materials science and technology*, Vol. 18, pp. 901–907, 2002.
- [23] Omran, A.N.M., "Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al₃V intermetallic compounds", *E3 J. Sci. Res.*, Vol. 2, pp. 26–34, 2014.
- [24] Habashi, F., "Principle of Extractive Metallurgy", New York, vol. 3, p. 1479, 1997.
- [25] Wagman, D.D. et al., *The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units*, Journal of physical and chemical reference data 1982.
- [26] Murray, J.L., "Al-V (Aluminum-Vanadium)", *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, Vol. 10, pp. 351–357, 1989.
- [27] Klancnik, G. Medved, J. Mrvar, P., "Differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) as a method of material investigation", *Materials and Geoenvironment*, Vol. 57, pp. 127–142, 2010.
- کمترین چگالی مربوط به نمونه S₈₀ در دمای 950 °C به مقدار 2.5 g/cm³ است.
- 5- نمونه S₈₀ در دمای 1050 °C چگالی بالاتری نسبت به همین نمونه در دمای 950 °C داشت که می‌تواند به علت تولید آلومینیوم در این دما در اثر تجزیه فاز تقویت‌کننده باشد و باعث شده مذاب آلومینیوم به درون تخلخل‌ها در حین پخت نفوذ کند و در نهایت تخلخل‌ها کمتر شود و چگالی افزایش یابد.
- 6- با افزایش درصد وزنی آلومینیوم در ترکیب نمونه‌ها در هر دما سختی کاهش و با افزایش دما سختی نمونه‌ها افزایش یافته است. حداقل سختی برای نمونه S₈₀ در دمای پخت 650 °C به میزان 52 HV بود و حداکثر سختی مربوط به نمونه S₀ پخته شده در دمای 1050 °C به میزان 123 HV بود.

5- مراجع

- [1] Pramod, S. L. Bakshi, S.R. and Murty, B.S. "Aluminum-based cast in situ composites: a review." *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 24, 2185-2207, 2015..
- [2] Ashnagar, M. Mashreghi, A.R. Kalantar, M., "Production of Al/ (Al₂O₃+Al_xV_y) Composite", *Iranian Journal of Science and Ceramic Engineering*, Vol. 2, No 3, pp. 57-72, 2014.
- [3] Koczek, M.J. Premkumar, M.K., "Emerging technologies for the in-situ production of MMCs", *Jom*, Vol. 45, pp. 44–48, 1993.
- [4] Mamnooni, S., Borhani, E., Bovand, D., "In - Situ Synthesis of Aluminum Matrix Composite from Al – NiO System by Mechanical Alloying", *Metals and Materials International*, Accepted, 2019.
- [5] Alizadeh, A., Geraei, M., & Mahoodi, M. R., "In situ fabrication of Al-Al₂O₃-TiB₂ hybrid nanocomposite; Evaluating the effect of TiO₂ and B₂O₃ mechanical milling time on properties of composite created through vortex casting", *Materials Research Express*, Accepted, 2018.
- [6] Chen, C., Lin, C., "In-situ dispersed La oxides of Al₆₀₆₁ composites by mechanical alloying Depa", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 775, pp. 1156-1163, 2019.
- [7] Caballero, E. et al., "In Situ Synthesis of Al-Based MMCs Reinforced with AlN by Mechanical Alloying under NH₃ Gas", *materials*, Vol. 11 (823), pp. 1–9, 2018.
- [8] Alipour, M. and Eslami-Farsani, R., "Investigation of the microstructure and hardness of cast AA7068 nanocomposite reinforced with SiC nanoparticles", In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. 5, No. 4, pp. 461-468, 2019
- [9] Arik, H., "Production and characterization of in situ Al₄C₃ reinforced aluminum-based composite produced by mechanical alloying technique", *Materials & Design*, Vol. 25, pp. 31–40, 2004.
- [10] Jawalkar, C.S. Verma, A.S. and Suri, N.M., "Fabrication of Aluminium Metal Matrix Composites with Particulate Reinforcement: A Review", *Materials Today: Proceedings*, Vol. 4, pp. 2927–2936, 2017.
- [11] Singla, A. Garg, R. Saxena, M., "Microstructure and wear behavior of Al-Al₂O₃ in situ composites fabricated by the reaction of V₂O₅ particles in pure aluminum", *Green Processing and Synthesis*, Vol. 4, pp. 487–497, 2015.
- [12] Ashnagar, M. "Study on effective parameters in combustion synthesis process and properties of fabricated composites in an Al-V₂O₅ system", MSc Thesis, Yazd University, Iran, 2013.
- [13] Ren, S. He, X. Qu, X., Humail, I.S. Li, Y., "Effect of Mg and Si in the aluminum on the thermo-mechanical properties of pressureless infiltrated SiCp/Al composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 67, pp. 2103-2113, 2007.

