

ساخت و بررسی کامپوزیت‌های آلومینا/تیتانات آلومینیوم به روش زینتر واکنشی درجا در حضور پودرهای نانوسایز و میکرونی TiO_2

منوچهر سبحانی^{*}، تورج عبادزاده و محمدرضا رحیمی‌پور

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی کرج

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۳/۰۳/۱۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۳/۰۴/۲۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۳/۰۵/۰۵

چکیده

در این تحقیق کامپوزیت‌های آلومینا/تیتانات آلومینیوم با مقادیر ۲، ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی Al_2TiO_5 به عنوان فاز ثانویه با استفاده از زینتر واکنشی بین آلومینا و TiO_2 تهیه شدند. ساخت کامپوزیت‌ها با افزودن دو نوع TiO_2 ، یکی نانوسایز و دیگری میکرونی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله از آنالیز اشعه X نشان داد که واکنش کامل هر دو نوع تیتانیا با آلومینای زمینه در دمای $1500^\circ C$ منجر به تشکیل کامل فاز تیتانات آلومینیوم شده است. دانسیته نسبی آلومینا از حدود ۹۴٪ دانسیته تئوری برای آلومینای تک فاز و بدون افزودنی به حدود ۹۷٪ در حضور افزودنی TiO_2 برای تمام موارد کامپوزیتی افزایش پیدا کرد. منحنی تغییرات دانسیته در مورد افزودنی نانوسایز در تمام محدوده ترکیب، بالاتر از منحنی افزودنی میکرونی قرار دارد. برای کامپوزیت حاوی ۲۰٪ وزنی فاز Al_2TiO_5 دانسیته از حدود ۹۷٪ برای کامپوزیت میکرونی به ۹۸٪ در نوع تهیه شده با نانوتیتانیا افزایش یافت. در مورد تغییرات استحکام نیز افزایش در استحکام در اثر افزودنی نانوسایز نسبت به نوع میکرونی مشاهده شد. بطوریکه در کامپوزیت با ترکیب ۱۰٪ وزنی فاز ثانویه، استحکام خمشی $2692 MPa$ و $269 MPa$ به ترتیب برای نوع نانو و نوع میکرونی حاصل شد.

واژه‌های کلیدی: زینتر واکنشی، تیتانات آلومینیوم، کامپوزیت آلومینایی، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

قطعات آلومینایی مورد استفاده می‌شود [۱]. بنابراین استفاده از یک فاز ثانویه با قابلیت بالا بردن تافنس و مقاومت به شوک حرارتی آلومینا بسیار مفید و لازم به نظر می‌رسد. تیتانات آلومینیوم یا تیالت با فرمول شیمیایی Al_2TiO_5 یک ماده سرامیکی با ساختار بلورین اورتورومبیک (Orthorhombic) است که از واکنش مول‌های مساوی آلومینا و TiO_2 در دمای ترمودینامیکی حدود $1280^\circ C$ تشکیل می‌شود [۲،۳]. البته بررسی‌های

آلومینا به عنوان یک سرامیک شناخته شده دارای خواصی مانند، نقطه ذوب بالا، استحکام و سختی بالا می‌باشد، که باعث گستردگی کاربردهای آن در زمینه‌های مختلف شده است. از عیوب مهم آن می‌توان زینترینگ در دمای بالا، تافنس پایین و خواص حرارتی ضعیف را نام برد که باعث ایجاد محدودیت در کاربردهای آلومینا و کاهش طول عمر

^{*}عده‌دار مکاتبات: منوچهر سبحانی

نشانی: کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تلفن: ۰۲۶۳-۶۷۰۲۲۸۵، ۰۲۶۳-۶۲۰۴۱۳۹، دورنگار: ۰۲۶۳-۶۲۰۴۱۳۹، پست الکترونیکی: manoochehrsobhani@gmail.com

که در آن D_{gr} سایز بحرانی دانه است که میکروترک شدن خودبخودی روی می‌دهد، γ_f انرژی سطوح شکست، E مدول یانگ نمونه، $\Delta\alpha$ بیشینه اختلاف در ضریب انبساط حرارتی در جهت‌های بلورین و ΔT اختلاف بین دمای زینترینگ تا دمای محیط است. این پدیده افت خواص مکانیکی را به همراه دارد و همچنین گزارش‌ها نشان می‌دهد که حجم اعمال شده توسط میکروترک‌های ایجاد شده باعث کاهش خواص فیزیکی نظیر دانسیته نمونه زینتر شده می‌شود [۱۷]. بنابراین باید از افزایش سایز دانه اجتناب نمود. از آنجائیکه اثر اندازه ذرات فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم در زمینه آلومینایی و همچنین تغییرات در ترکیب این نوع کامپوزیت کمتر مورد توجه قرار گرفته است، لذا در این تحقیق مقایسه‌ای بین کامپوزیت‌های A/AT که بوسیله زینتر واکنشی آلومینای زمینه و TiO_2 افزودنی، که در دو سایز نانو و میکرونی افزوده شده‌اند انجام پذیرفته است. همچنین اثر مقدار فاز ثانویه برای کامپوزیت‌های حاوی ۲، ۱۰، ۲۰٪ وزنی Al_2TiO_5 و آلومینای تک فاز مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- روش انجام آزمایش

مواد اولیه مورد استفاده آلومینای MR70 تجاری موجود با $d_{50}=0.7\ \mu m$ پودر تیتانیای میکرونی (Merck) و تیتانیای نانو سایز (P25, Degussa-Evonik, Germany) با میانگین سایز ذرات ۴۰ nm بودند که تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آنها در شکل ۱ آورده شده است. کامپوزیت‌های زمینه آلومینایی حاوی ۲، ۱۰، ۲۰٪ وزنی فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم ($A/2AT$ ، $A/10AT$ و $A/20AT$) با افزودن مقادیر مورد نیاز TiO_2 (۴/۸۸، ۴/۱۰ و ۸/۸٪ وزنی) که طبق رابطه زیر بر مبنای مقادیر جرم مولی بدست آمده است، تهیه شدند.

$$wt.\%AT=2.275 \times wt.\%TiO_2 \quad (2)$$

برای افزایش همگنی و اختلاط پودرهای اولیه، دوغابی با بارگذاری ۷۵٪ وزنی جامد (حدود ۴۳٪ حجمی) از پودرهای اولیه تهیه شد و از افزودنی دولاپیکس

اخیر قابلیت تشکیل فاز تیتانات آلومینیوم در دماهای کمتر از دمای $1000\ ^\circ C$ را به روش سل-ژل نشان می‌دهد [۴].

این ماده دارای اختلاف شدید ضریب انبساط حرارتی در جهت مختلف بلوری ($\alpha_a \approx 11$, $\alpha_b \approx 21$, $\alpha_c \approx -3 \times 10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$) می‌باشد. این ناهمسانگردی در مجموع سبب کاهش ضریب انبساط حرارتی کلی آن ($\alpha \approx -1 \times 10^{-6}\ ^\circ C^{-1}$) شده است [۵، ۶]. بنابراین حضور این فاز در زمینه آلومینایی می‌تواند باعث بهبود خواص حرارتی از طریق کاهش ضریب انبساط و بهبود تافنس از طریق فعال شدن مکانیسم‌های تافنینگ شود [۵، ۷، ۸]. همچنین تیتانات آلومینیوم دارای خواص: نقطه ذوب نسبتاً بالا ($1860\ ^\circ C$)، مقاومت به خوردگی بالا و عدم واکنش با مذاب فلزات می‌باشد [۹]. بنابراین بررسی‌های متنوعی در زمینه ارزیابی خواص کامپوزیت‌های آلومینا/تیتانات آلومینیوم یا A/AT و اثر فاز Al_2TiO_5 در بهبود مقاومت به رشد ترک کامپوزیت توسط محققین انجام شده است [۷، ۱۰، ۱۱]. به عنوان مثال مقایسه مقاومت به سایش کامپوزیت $A/10AT$ با آلومینای تک فاز، افزایش مقاومت به سایش کامپوزیت را در اثر تغییر مکانیسم شکست سطوح در معرض سایش از نوع درون دانه‌ای در آلومینا به نوع مرزدانه‌ای در نوع کامپوزیتی نشان می‌دهد [۱۲]. کامپوزیت‌های A/AT را علاوه بر تهیه به روش مخلوط پودرهای اولیه آلومینا و تیتالیت سنتز شده می‌توان با مخلوط پودرهای آلومینا و TiO_2 به روش زینتر واکنشی درجا نیز تهیه نمود. همچنین انحلال TiO_2 در ساختار آلومینا باعث بهبود و کاهش دمای زینترینگ آلومینا می‌شود [۱۳، ۱۴]. مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش سایز دانه‌های تیتانات آلومینیوم تنش‌های ایجاد شده در اثر آنیزوتروپی حرارتی به اندازه‌ای بزرگ می‌شوند که باعث ایجاد میکروترک خودبخودی در فصل مشترک دانه‌ها می‌شود.

سایز بحرانی دانه‌ها بر اساس تعادل انرژی کرنشی ایجاد شده و رهایش آن در اثر ایجاد سطوح جدید طی میکروترک شدن به صورت رابطه زیر مطرح می‌شود [۱۵، ۱۶]:

$$D_{gr} = \frac{14.4\gamma_f}{E(\Delta\alpha(\Delta T_{max}))^2} \quad (1)$$

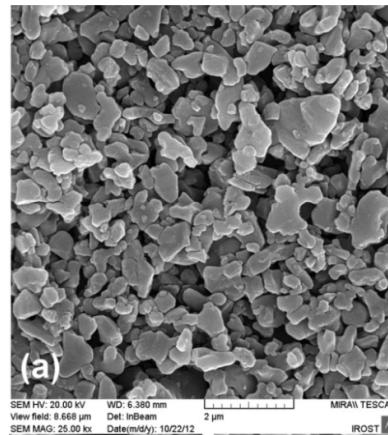
ابتدا مقادیر مورد نیاز دولاپیکس در آب مقطر حل شده و سپس پودر TiO_2 مورد نیاز بدان اضافه و دوغاب ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

به منظور جدا شدن ذرات آگلومره از یکدیگر حین آماده‌سازی مخلوط اولیه کامپوزیت‌ها از پروپ سونیکیتور (Sonicator Labsonic P Sartorius Stedim) برای مدت ۱ دقیقه استفاده شد. تنظیمات دستگاه به صورت $Amplitude=60$ و $cycle=0.5$ انجام شد. مجدداً پس از ۱۵ دقیقه همزدن مقادیر آلومینای مورد نیاز نیز به صورت تدریجی به دوغاب اضافه شد و در نهایت برای بهبود وضعیت پخش ذرات و باز شدن آگلومره‌های آلومینا، دوغاب ۲ دقیقه دیگر تحت سونیکیت قرار گرفته و همزده شد. دوغاب نهایی در دمای $140^\circ C$ در خشک‌کن آزمایشگاهی خشک شده و پودر حاصله با عبور از الک در حضور ۵٪ وزنی رطوبت (محلول آبی حاوی ۲٪ PVA) گرانوله شد. نمونه‌های خام چهار گوشه در ابعاد $4 \times 5 \times 25$ میلی‌متر توسط قالب فولادی در فشار ۵۰ مگاپاسکال تهیه شدند. به منظور رفع عیوب ناشی از پرس نمونه‌ها در فشار ۱۷۵ مگاپاسکال تحت پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) قرار گرفتند. دانسیته خام بدست آمده بدین روش حدود ۶۰٪ دانسیته تئوری بود. سپس کامپوزیت‌های خام در دمای $1500^\circ C$ در کوره الکتریکی با نرخ گرمادهی ۳ درجه بر دقیقه و ماندگاری به مدت زمان ۳ ساعت در اتمسفر هوا زینتر شدند.

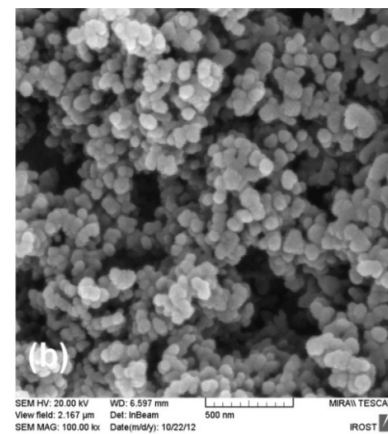
۲-۲- ارزیابی خواص

شناسایی فاز کامپوزیت‌ها توسط آنالیز تفرق اشعه X از سطوح پولیش شده نمونه‌ها در بازه زاویه‌ای ۵-۸۰ درجه با استفاده از تابش $CuK\alpha$ با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم بوسیله دستگاه Siemens D-500, Germany انجام شد. نتایج با کارت‌های شناسایی ASTM مربوطه مورد مقایسه و بررسی قرار گرفت [۱۹-۱۷]. مشاهدات میکروساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, model MIRA TESCAN) بر سطوح پولیش شده (تا ۱ میکرون) و اچ حرارتی شده (در $100^\circ C$ زیر دمای زینترینگ به مدت ۲۰ دقیقه) انجام شد. مقادیر استحکام خمشی نمونه‌ها توسط تست استحکام سه

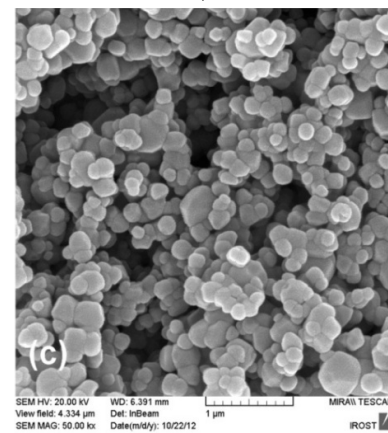
(Dolapix CE64, Germany) به مقدار ۳/۰٪ وزنی بر مبنای پودر جامد، به عنوان عامل دیسپرس کننده استفاده شد [۱۸، ۱۹].



(الف)



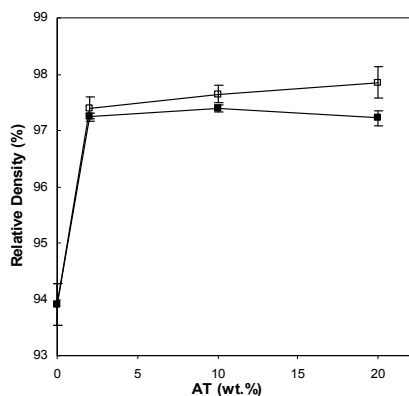
(ب)



(ج)

شکل ۱: تصاویر FESEM پودرهای اولیه استفاده شده، (a) آلومینا، (b) تیتانیای نانوسایز و (c) تیتانای میکرونی.

صورت گرفته است [۲،۳]. همانطور که الگوی XRD در شکل ۲ نشان می‌دهد واکنش کامل TiO_2 افزوده شده با آلومینای زمينه منجر به حذف فاز تیتانیا و تشکیل کامل ساختار اورتورومبیک Al_2TiO_5 شده است. در نتیجه ترکیب نهایی کامپوزیت شامل آلومینای باقیمانده به عنوان فاز زمينه و تیتانات آلومینیوم به عنوان فاز ثانویه، برای هر دو نوع افزودنی نانو و میکرونی می‌باشد. شکل ۳ بیانگر تغییرات دانسیته کامپوزیت با ترکیب است. دانسیته تئوری کامپوزیت‌ها با استفاده از قانون مخلوط‌ها محاسبه شده و در آن دانسیته‌های تئوری $3/99 \text{ g/cm}^3$ برای آلومینا و $3/7 \text{ g/cm}^3$ برای تیتانات آلومینیوم لحاظ شده است [۱۷،۱۹].



شکل ۳: تغییرات دانسیته کامپوزیت با مقدار تیتانات آلومینیوم افزودنی نانو TiO_2 و افزودنی میکرونی.

همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود دانسیته بلافاصله از مقدار تقریبی ۹۴٪ برای آلومینای تک فاز به بیش از ۹۷٪ دانسیته تئوری در حضور هر دو نوع TiO_2 افزودنی، افزایش پیدا کرده است. مکانیسم بهبود زینترپذیری آلومینا در اثر افزودن تیتانیا به وجود حلالیت کاتیون‌های Ti^{4+} در شبکه آلومینا مربوط می‌شود. اکسید تیتانیوم در دماهای بالا (حدود 1400°C) دارای حد حلالیتی در حدود ۰/۵ درصد وزنی در آلومینا می‌باشد [۱۱،۲۰]. این حلالیت به صورت جانشینی کاتیون‌های Ti^{4+} بجای کاتیون‌های Al^{3+} در شبکه آلومینا (Ti_{Al}) صورت می‌پذیرد [۱۸]. بنابراین با جانشینی ۳ کاتیون Ti^{4+} در شبکه ۱۲ بار مثبت ایجاد می‌شود که با خروج ۴ کاتیون Al^{3+} تعادل بار شبکه حاصل می‌شود. اما از نظر تعادل در تعداد

نقطه‌ای با فاصله تکیه‌گاهی ۱۵ mm و سرعت بارگذاری 0.5 mm/min اندازه‌گیری شدند. حداقل ۵ نمونه سالم جهت بدست آوردن مقادیر میانگین و انحراف از میانگین برای تست استحکام خمشی و دانسیته مورد آزمایش قرار گرفتند. دانسیته نمونه‌ها نیز به روش ارشمیدوس با استفاده از غوطه‌وری در آب مقطر اندازه‌گیری شد.

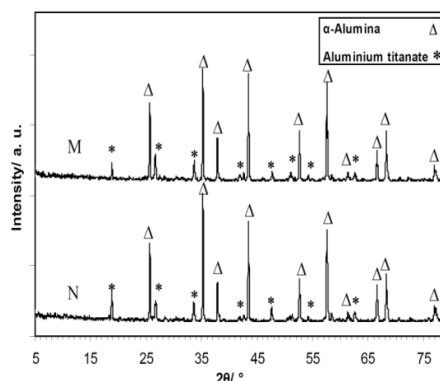
۳- نتایج و بحث

الگوی XRD کامپوزیت‌های حاوی ۲۰٪ وزنی تیتانات آلومینیوم در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که در مقدمه گفته شد دمای ترمودینامیکی واکنش Al_2O_3 و TiO_2 طبق رابطه انرژی آزاد گیبس که از معادله زیر تبعیت می‌کند 1280°C است.

(۳)



$$\Delta G^\circ = 17000 - 10.95T(\text{J/mol})$$

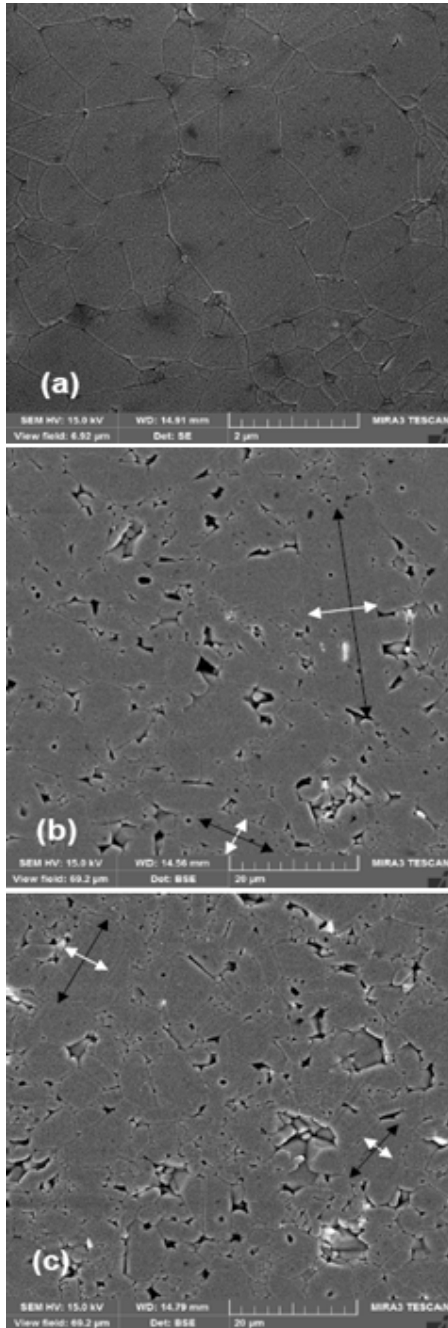


شکل ۲: الگوی پراش اشعه X کامپوزیت A/20AT.

N: افزودنی نانو TiO_2 و M: افزودنی میکرونی.

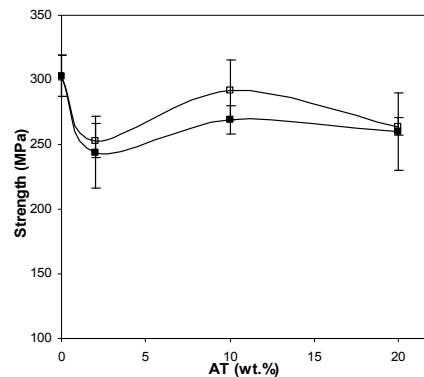
اما مطالعات نشان می‌دهد که جوانه‌زنی سطحی تیالیت بر روی TiO_2 باعث ایجاد یک لایه محافظ بر روی دانه‌های TiO_2 می‌شود. این لایه با ممانعت از نفوذ کاتیون‌های آلومینیومی باعث کاهش رشد بیشتر فصل مشترک فاز ثانویه تشکیل شده و جلوگیری از تکمیل واکنش می‌شود. لذا انتخاب دمای زینترینگ بیشتر (1500°C) به منظور تکمیل واکنش تشکیل فاز ثانویه و بهبود دانسیته نهایی زینترینگ طی افزایش سرعت نفوذ کاتیون‌های آلومینیوم،

روند تغییرات استحکام نمونه‌ها با روند مشاهده شده در تغییرات دانسیته متفاوت است. بلافاصله با حضور افزودنی اکسید تیتانیوم و تشکیل فاز ثانویه Al_2TiO_5 استحکام در ترکیب A/2AT نسبت به نمونه آلومینایی تک فاز کاهش می‌یابد.



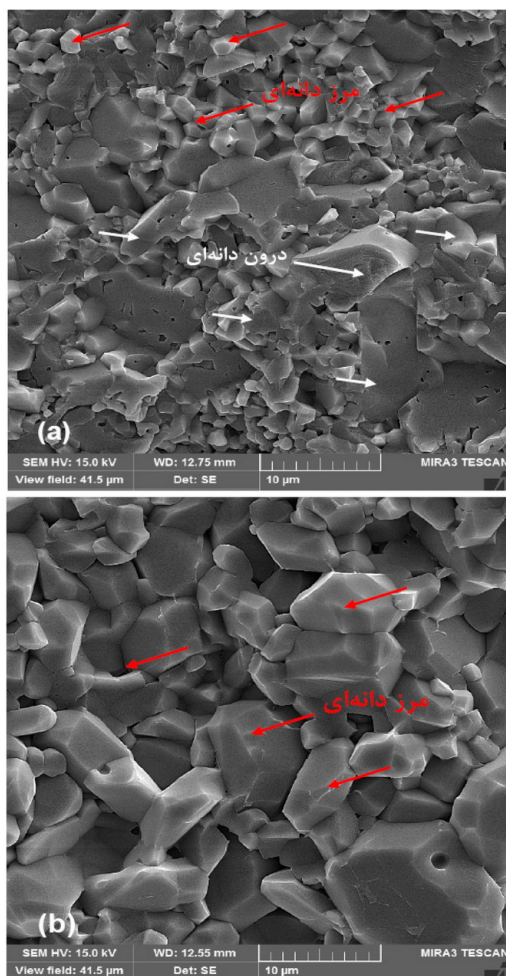
شکل ۵: تصاویر SEM، (a) نمونه آلومینایی، (b) کامپوزیت‌های A-2AT با افزودنی میکرو و (c) نانو TiO_2 .

کاتیون‌های شبکه یک جای خالی اتمی آلومینیومی به صورت V_{Al}^{\bullet} بر جای می‌ماند [۱۵،۲۱]. در نتیجه نفوذ کاتیون‌های آلومینیوم در حضور این جاهای خالی به راحتی انجام می‌پذیرد. این پدیده باعث بهبود زینترینگ و افزایش دانسیته کامپوزیت‌های آلومینایی از ۹۴٪ به ۹۷٪ می‌شود. در ادامه با افزایش بیشتر مقادیر فاز ثانویه، افزایش چندانی در دانسیته کامپوزیت‌های با افزودنی میکرونی حاصل نمی‌شود. اما همانطور که شکل ۳ نشان می‌دهد شاخه مربوط به منحنی دانسیته برای افزودنی نانو TiO_2 از نوع میکرونی جدا شده و بالاتر از آن قرار می‌گیرد. در کامپوزیت با ترکیب A/20AT این اختلاف با افزایش دانسیته در نمونه با افزودنی نانو و کمی کاهش در نمونه با افزودنی میکرونی کاملاً واضح می‌شود. کاهش شدت در شیب منحنی افزایش دانسیته و یا ثابت ماندن آن با افزایش فاز ثانویه را می‌توان به عدم کارایی حضور بیشتر از حد حلالیت TiO_2 و ممانعت از رشد و قفل شدن مرزدانه‌های آلومینایی در اثر قرار گرفتن ذرات فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم در گوشه‌های حاصل از تقاطع دانه‌ها نسبت داد. همچنین با افزایش ذرات فاز ثانویه امکان آگلومراسیون آنها نیز افزایش می‌یابد و شرایط برای افزایش دانسیته و زینترینگ یکنواخت دانه‌های آلومینایی زمینه نامناسب می‌گردد (کامپوزیت میکرونی A/20AT) و در صورت بهبود وضعیت توزیع ذرات فاز ثانویه این افزایش می‌تواند ادامه یابد (کامپوزیت نانویی A/20AT). تغییرات استحکام خمشی اندازه‌گیری شده با ترکیب کامپوزیت‌ها در شکل ۴ به نمایش در آمده است.



شکل ۴: تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت با مقدار تیتانات آلومینیوم، (□) افزودنی نانو TiO_2 و (■) افزودنی میکرونی).

مورد دانه‌های درشت‌تر، می‌باشد. مناطق شامل شکست درون دانه‌ای و مرزدانه‌ای به ترتیب با فلش‌های سفید و قرمز رنگ مشخص شده‌اند. در حضور اندک مقادیر فاز ثانویه نانوسایز (تصویر b) شکست کاملاً به صورت مرزدانه‌ای است. با بیشتر شدن مقادیر فاز ثانویه Al_2TiO_5 این فاز به صورت دانه‌های روشن‌تر نسبت به آلومینا در تصاویر SEM شکل ۷ قابل مشاهده است.



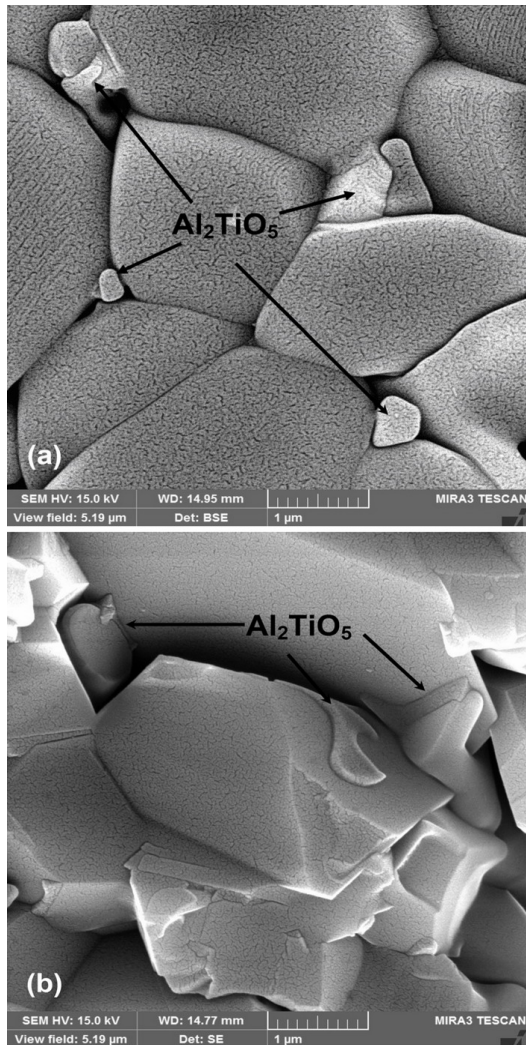
شکل ۶: تصاویر SEM سطح شکست، (a) نمونه آلومینایی و (b) کامپوزیت A-2AT با افزودنی نانو TiO_2 .

تصاویر a و b که به ترتیب مربوط با افزودنی میکرونی و نانو TiO_2 می‌باشد، نشان دهنده کاهش سایز ذرات آلومینایی نسبت به نمونه‌های با ترکیب A/2AT است. این کاهش در رشد بدلیل جلوگیری از حرکت مرزدانه‌های آلومینایی بدلیل قرار گرفتن فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم

مکانیسم این کاهش در واقع بخاطر افزایش دانسیته در حضور عیوب ایجادی در شبکه آلومینا و فراهم شدن امکان رشد دانه‌های آلومینایی زمینه است [۱۴]. در بدنه‌های آلومینایی با افزایش سایز دانه‌ها از استحکام کاسته می‌شود [۲۴-۲۲]. با افزایش مقدار فاز ثانویه تیتانات آلومینیومی پخش شده در زمینه، بخشی از این کاهش جبران می‌شود. زیرا حضور بیشتر ذرات فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم و ایجاد مکانیسم میخکوب شدن مرزدانه‌ها از فرآیند رشد افراطی دانه‌های آلومینا، جلوگیری می‌کند (در کامپوزیت‌های با ترکیب A/10AT). همچنین با دارا بودن مقادیر دانسیته بالا و کاهش تخلخل نسبت به کامپوزیت‌های A/2AT استحکام بهبود می‌یابد. با بیشتر شدن مقدار فاز ثانویه در نمونه‌های با ترکیب A/20AT کاهش استحکام در هر دو نوع کامپوزیت مشاهده می‌شود. این کاهش را می‌توان به افزایش احتمال آگلومراسیون ذرات فاز ثانویه تیتانات آلومینیومی برای هر دو نوع کامپوزیت نانو و میکرونی، نسبت داد. همچنین بطور کلی استحکام فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم نسبت به آلومینا بسیار پایین است، لذا افزایش مقادیر حضور این فاز در کامپوزیت افت استحکام را به همراه دارد [۲۵]. تصاویر SEM نمونه‌های زینتر شده در دمای $1500^\circ C$ در شکل‌های ۵ تا ۸ نشان داده شده‌اند. شکل ۵ تصویر a مربوط به آلومینایی تک فاز است که نشان دهنده رشد دانه‌های درشت و حذف دانه‌های ریزتر است. سایز دانه‌ها در این نمونه در حدود ۳ میکرون است و تقریباً رشد دانه‌ها هم محور می‌باشد. در تصاویر b و c شکل ۵ بلافاصله با حضور اندک مقادیر TiO_2 چه به صورت میکرونی یا نانو، رشد افراطی در دانه‌های آلومینا روی داده است که منجر به تشکیل تخلخل‌های نسبتاً درشت در درون و مرزدانه‌های نیز شده است. همچنین رشد جهت‌دار و افزایش نسبت طول به عرض در دانه‌ها برای هر دو نوع کامپوزیت مشهود است. این شدت رشد بدلیل حضور جای خالی اتمی آلومینیومی، V_{Al} و افزایش شدت نفوذ اتم‌های آلومینیوم است [۲۶].

بررسی سطوح شکست (شکل ۶) نشان می‌دهد که نوع شکست در مورد نمونه آلومینایی تک فاز و بدون افزودنی TiO_2 ، بیشتر از نوع درون دانه‌ای (تصویر a)، مخصوصاً در

نمود [۲۶]. این نانوذرات به صورت نقاط روشن بین دانه‌های آلومینا در تصاویر SEM تهیه شده از الکترون‌های برگشتی شکل ۸ تصویر a و به صورت لایه‌های ظریف نانومتري شکل گرفته در مرز دانه‌های درشت زمینه آلومینایی در تصویر b قابل مشاهده هستند.

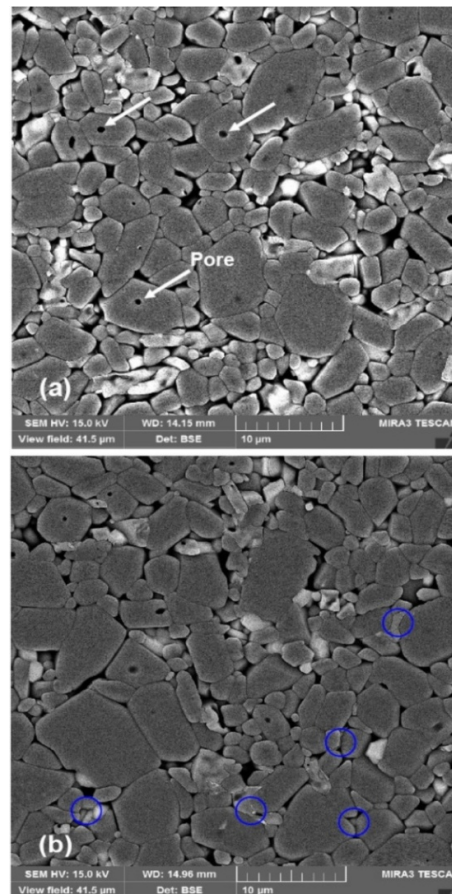


شکل ۸: تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های A-20AT،
(a) سطح پولیش شده و (b) سطح شکست.

۴- نتیجه‌گیری

تشکیل فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم در دمای 1500°C در حضور هر دو نوع افزودنی TiO_2 نانو و میکرونی به صورت کامل انجام می‌شود. حضور اندک مقادیر TiO_2 در آلومینا چه به صورت ذرات نانو سایز و چه به صورت

در نقاط اتصال سه‌گانه دانه‌ها است. همچنین حضور تخلخل‌ها در درون دانه‌های آلومینایی مشاهده می‌شود که با فلش‌های سفید در تصویر a شکل ۷ نشان داده شده‌اند. فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم در نمونه نانوکامپوزیتی A-20AT علاوه بر اینکه به صورت دانه‌های روشن مانند کامپوزیت میکرونی قابل مشاهده است، به صورت لایه‌های نفوذ کرده و نرم نیز در بین دانه‌های آلومینایی تشکیل شده است که برخی در تصویر b با دایره‌های آبی مشخص شده‌اند. دلیل حضور ذرات فاز تیتانات آلومینیوم به شکل تغییر فرم یافته و نرم در بین دانه‌های آلومینایی را می‌توان به ناچیز بودن مدول یانگ، سختی و استحکام فاز Al_2TiO_5 نسبت به آلومینای α (فاز زمینه) نسبت داد.



شکل ۷: تصاویر SEM، (a) کامپوزیت‌های A-20AT میکرو و (b) نانو (دانه‌های روشن Al_2TiO_5 و تیره‌تر آلومینا).

نانوذرات تشکیل شده فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم را به صورت لایه‌ای نازک در سطوح شکست می‌توان مشاهده

- [7] J.L. Runyan, S.J. Bennison, *Journal of the European Ceramic Society*, **7**, 1991, 93.
- [8] N.P. Padture, J.L. Runyan, S.J. Bennison, L.M. Braun, B.R. Lawn, *Journal of the American Ceramic Society*, **76**, 1993, 2241.
- [9] I.J. Kim, *Journal of Ceramic Processing Research*, **11**, 2010, 411.
- [10] S.J. Bennison, N.P. Padture, J.L. Runyan, B.R. Lawn, *Philosophical Magazine Letters*, **64**, 1991, 191.
- [11] Y. Yang, Y. Wang, W. Tian, Z. Wang, C.G. Li, Y. Zhao, H.M. Bian, *Scripta Materialia*, **60**, 2009, 578.
- [12] C. Baudin, A. Tricoteaux, H. Joire, *Journal of the European Ceramic Society*, **34**, 2014, 69.
- [13] E.R. Winkler, J.P. Sarver, I.B. Cutler, *Journal of the American Ceramic Society*, **49**, 1966, 634.
- [14] R.W. Grimes, *Journal of the American Ceramic Society*, **77**, 1994, 378.
- [15] J.A. Kuszyk, R.C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society*, **56**, 1973, 420.
- [16] J.J. Cleveland, R.C. Bradt, *Journal of the American Ceramic Society*, **61**, 1987, 478.
- [17] Y. Ohya, Z. Nakagawa, *Journal of Materials Science*, **31**, 1996, 1555.
- [18] S. Fazio, J. Guzman, M.T. Colomer, A. Salomoni, R. Moreno, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 2171.
- [19] S. Bueno, R. Moreno, C. Baudin, *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 2004, 2785.
- [20] T. Kolodiazhnyi, G. Annino, M. Spreitzer, T. Taniguchi, R. Freer, F. Azough, A. Panariello, W. Fitzpatrick, *Acta Materialia*, **57**, 2009, 3402.
- [21] M.M. Wahsh, R.M. Khatatb, M.F. Zawrah, *Materials Research Bulletin*, **48**, 2013, 1411.
- [22] C.J. Wang, C.Y. Huang, *Materials Science and Engineering A*, **492**, 2008, 306.
- [23] P. Chantikul, S.J. Bennison, B.R. Lawn, *Journal of the American Ceramic Society*, **73**, 1990, 2419.
- [24] S. Bueno, R. Moreno, C. Baudin, *Journal of the European Ceramic Society*, **25**, 2005, 847.
- [25] M. Nath, S. Sen, K. Banerjee, A. Ghosh, H.S. Tripathi, *Ceramics International*, **38**, 2013, 227.
- [26] A. Borrell, M.D. Salvador, V.G. Rocha, A. Fernandez, T. Molina, R. Moreno, *Composites: Part B*, **47**, 2013, 255.

میکرونی، اثر مشابهی در بهبود رفتار زینترپذیری آلومینا دارد و مقادیر دانسیته بلافاصله در اثر این افزودن، افزایش چشمگیری می‌یابد. افزایش دانسیته با افزایش مقدار ذرات فاز ثانویه تا ۲۰٪ وزنی، برای کامپوزیت با افزودنی TiO_2 نانوسایز ادامه دارد اما در نوع میکرونی به مقدار ثابتی می‌رسد. مقادیر استحکام خمشی برای کامپوزیت‌های نانو و میکرونی، در کامپوزیت A/20AT یکسان و در حدود ۲۶۰ MPa می‌باشد، اما در کامپوزیت A/10AT این مقدار برای نوع افزودنی نانو ۲۹۲ MPa و برای نوع میکرونی ۲۶۹ MPa است. باعث تغییر شکست از نوع درون دانه‌ای برای آلومینا در حضور فاز ثانویه به مرزدانه‌ای در کامپوزیت‌ها تغییر می‌کند. نانوذرات فاز ثانویه در نانوکامپوزیت‌های A/AT در نقاط اتصال دانه‌های زمینه و یا در مرزدانه‌ها به صورت لایه‌ای قرار می‌گیرند.

مراجع

- [1] T. Molina, M. Vicent, E. Sanchez, R. Moreno, *Materials Research Bulletin*, **47**, 2012, 2469.
- [2] S.J. Kalita, V. Somani, *Materials Research Bulletin*, **45**, 2010, 1803.
- [3] B. Freudenberg, A. Mocellin, *Journal of the American Ceramic Society*, **70**, 1987, 33.
- [4] M. Sobhani, A. Sedaghat, T. Ebadzadeh, M. Ebrahimi, *Ceramics International*, **39**, 2013, 6899.
- [5] S. Bueno, M.H. Berger, R. Moreno, C. Baudin, *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 2008, 1961.
- [6] R.D. Skala, D. Li, I.M. Low, *Journal of the European Ceramic Society*, **29**, 2009, 67.