

## مطالعه رفتار مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت‌های میکرونی و نانوساختار آلومینا/تیتانات آلومینیوم تهیه شده به روش زینتر واکنشی درجا

منوچهر سبحانی\*<sup>۱</sup>، تورج عبادزاده<sup>۲</sup> و محمدرضا رحیمی پور<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشگاه سمنان، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، سمنان، ایران.

<sup>۲</sup>پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک، کرج، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۴/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۵/۲۷

**چکیده** در تحقیق حاضر رفتار مقاومت به شوک حرارتی آلومینای تک‌فاز و دو نوع کامپوزیت نانو و میکروساختار از آلومینا/تیتانات آلومینیوم حاوی ۲۰ درصد وزنی فاز ثانویه، به روش تجربی آزمون کوئینچ-استحکام مورد مطالعه قرار گرفته است. کامپوزیت‌ها با افزودن دو نوع  $TiO_2$  در مقیاس میکرو و نانومتر به آلومینا جهت تشکیل فاز ثانویه، ساخته شدند. پودرهای اولیه به صورت دوغاب با هم مخلوط شده و پس از خشک کردن، نمونه‌ها توسط پرس تهیه شدند. فاز تیتانات آلومینیوم طی فرآیند زینتر واکنشی درجا از فازهای  $TiO_2$  و  $Al_2O_3$  حین عملیات زینتریگ در کوره تشکیل شد. کامپوزیت‌های تهیه شده با انجام آزمون مقاومت به شوک حرارتی با نمودارهای  $\sigma$ - $\Delta T$ ، آزمون‌های پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی با گسیل میدانی (FESEM) مورد مطالعه قرار گرفتند. نتایج حاکی از تشکیل کامل فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم ( $Al_2TiO_5$ ) طی افزودن هر دو نوع  $TiO_2$  در زمینه آلومینایی بود. فاز ثانویه در کامپوزیت نانو ساختار به صورت لایه‌های ظریف در محل تقاطع دانه‌های زمینه مشاهده شد. نتایج نشان‌دهنده مقادیر مقاومت به شوک ۲۳۰، ۲۶۵ و  $290^\circ C$  به ترتیب برای نمونه‌های آلومینای تک‌فاز، کامپوزیت میکرونی و نانوکامپوزیت بودند. این افزایش مقدار مقاومت به شوک حرارتی در کامپوزیت‌ها نسبت به آلومینا را می‌توان به بالا بودن مقاومت به شوک فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم نسبت به آلومینا و همچنین رفتار منحنی R در چقرمگی کامپوزیت‌ها و فعال شدن سازوکار میکروترک شدن نسبت داد.

**کلمات کلیدی:** کامپوزیت آلومینا/تیتانات آلومینیوم، شوک حرارتی، زینتر درجا، نانو کامپوزیت.

## Thermal Shock Behavior Study of the Micro and Nano Structured Alumina/Aluminum Titanate Composites Prepared by in-Situ Reaction Sintering

Manoochehr Sobhani<sup>\*1</sup>, Touraj Ebadzadeh<sup>2</sup> and Mohammad Reza Rahimpour<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Semnan University, Faculty of Materials & Metallurgical Engineering, Semnan, Iran.

<sup>2</sup>Material and Energy research Center, Department of Ceramic, Karaj, Iran.

**Abstract** In the present study thermal shock behavior of monolithic alumina and two types of micro and nano aluminum titanate composites have been studied using quench-strength method. The powders were wet mixed and the slurry dried. Then the grinded powders were formed by isostatic pressing. The composites were prepared by in-situ reaction sintering of alumina with nano and micronized  $TiO_2$  addition to formation of 20 wt.% aluminum titanate as secondary phase. Investigations were carried out by  $\sigma$ - $\Delta T$  curves, X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis. The results revealed fully formation of  $Al_2TiO_5$  phases in the both case of micro and nano titania as a result of  $Al_2O_3$  and  $TiO_2$  reaction sintering. The nano layer structure of the  $Al_2TiO_5$  was formed at the triple junction of the alumina grains. Also thermal shock values of the alumina, micro and nano composites were measured about 230, 265 and  $290^\circ C$ , respectively. Thermal shock increment of the composite in the comparison of the alumina can be related to the secondary phase effect on the rising toughness curve (R-curve) and microcracking of the composites.

**Keywords:** Alumina/aluminium titanate, Thermal shock, In-situ sintering, Nano composite.

## ۱- مقدمه

اورتورومبیک دارای ناهمسانگردی حرارتی در جهات مختلف بلورین است. این ویژگی منجر به کاهش شدید ضریب انبساط حرارتی در حالت چندبلوری می‌شود و ضریب انبساط حرارتی بالک آن در حدود  $10^{-6} \times (0.2-1) \text{ K}^{-1}$  می‌باشد [۲ و ۶]. بنابراین مقاومت به شوک حرارتی تیالیت در میان سرامیک‌ها منحصر به فرد است و به راحتی می‌توان پیش‌بینی نمود که افزودن آن به عنوان فاز ثانویه باعث بهبود مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت گردد. هر چند خواص مکانیکی تیتانات آلومینیوم ضعیف است و مقدار  $\sigma_f$  آن حدود 10-20MPa گزارش شده که بسیار کمتر از آلومینا است اما برخی افزودنی‌ها نظیر  $\text{ZrO}_2$  و  $\text{CeO}_2$  می‌توانند خواص مکانیکی این ماده را بهبود بخشند [۷-۹]. مقاومت شیمیایی و نقطه ذوب بالا و عدم ترشوندگی این ماده توسط مذاب فلزات باعث ایجاد کاربردهایی از جمله استفاده در صنایع انرژی اتمی برای ذوب‌ریزی فلزات حساس به ناخالصی، کاربرد در پوشش بخش‌های داخلی راکتورهای شکافت هسته‌ای، ساخت روکش خروجی آگزوز و فیلتر سرامیکی کاتالیزور خودرو، پوشش اجزاء موتور مانند تاج پیستون به‌خصوص در مورد خودروهای دیزلی و همچنین پوشش‌دهی اتصالات توربین برای این ماده شده است [۵ و ۱۰]. از این جهت کامپوزیت‌های  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  با سایر مواد سرامیکی مانند مولایت، کوردیریت و آلومینا مورد توجه محققان قرار گرفته است و ساخت کامپوزیت‌های این ماده با آلومینا می‌تواند منجر به بهبود مقاومت به شوک آلومینا نیز بشود [۱۱-۱۳]. بنابراین در این پژوهش نحوه و سازوکار افزایش مقاومت به شوک حرارتی کامپوزیت آلومینا/تیتانات آلومینیوم که ضمن تشکیل دو نوع تیتانات آلومینیوم، یکی با افزودن  $\text{TiO}_2$  میکرونی و دیگری توسط نوع نانویی به زمینه آلومینایی ساخته می‌شوند، با نمونه آلومینایی بدون فاز تیتانات به عنوان یک نوآوری مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

## ۲- روش تحقیق

## ۱-۲ مواد و روش ساخت

فهرست مواد اولیه مورد استفاده به همراه شرکت تولید کننده، اندازه ذرات و خلوص آنها در جدول ۱ آورده شده‌اند. کامپوزیت‌های حاوی ۲۰٪ وزنی فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم با

از عمده‌ترین مشکلات مواد سرامیکی به‌ویژه آلومینا ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) علی‌رغم داشتن برتری‌های مهم نسبت به فلزات در زمینه‌هایی هم‌چون مقاومت به سایش، دیرگدازی بالا و سبک بودن؛ مقاومت کم آنها در مقابل شوک حرارتی است که باعث محدودیت کاربردهای گسترده آنها می‌شود [۱-۳]. پارامتر مقاومت به شوک حرارتی در مواد با استفاده از رابطه تنش حرارتی ایجاد شده در قطعه حین ایجاد اختلاف دما بین سطح و درون نمونه اندازه‌گیری می‌شود. بر این اساس بیشترین مقدار تنش ایجاد شده در نمونه حین اعمال شوک حرارتی که باعث شکست قطعه می‌شود برابر است با [۴]:

$$\sigma_f = K \frac{E\alpha\Delta T_c}{1-2\nu} \quad (1)$$

در این رابطه پارامتر  $\Delta T_c$  که مقدار شوک را بیان می‌کند به‌عنوان عدد مقاومت به شوک حرارتی معرفی می‌شود.  $\nu$  ضریب پواسون،  $E$  مدول یانگ،  $\alpha$  ضریب انبساط حرارتی و  $\sigma_f$  استحکام نمونه است. هم‌چنین  $K$  پارامتر نحوه انتقال حرارت است که با سرعت انتقال حرارت از مرکز به سطح و بیرون از قطعه نسبت معکوس دارد. از آنجایی که اغلب سرامیک‌ها دارای اعداد استحکام کمتر، ضریب انتقال حرارت کمتر و مدول یانگ بیشتری نسبت به فلزات هستند، بنابراین مقاومت به شوک حرارتی آنها نیز کمتر است. از جمله راه‌کارهایی که برای بهبود و افزایش مقاومت به شوک حرارتی سرامیک‌ها وجود دارد ساخت کامپوزیت‌هایی است که فاز ثانویه بتواند پارامترهای ذکر شده را بهبود بخشد [۵]. اعداد گزارش شده برای مقاومت به شوک حرارتی آلومینا در حدود  $200^\circ\text{C}$  گزارش شده است و تاکنون مطالعات زیادی در زمینه افزایش این پارامتر صورت گرفته است. از آنجایی که پارامترهای سمت راست در رابطه بالا برای یک ماده با ترکیب مشخص به‌طور عمده غیر قابل تغییر هستند، بنابراین بهترین راه‌حل افزایش مقاومت به شوک تغییر در ترکیب است [۱]. از جمله مواد سرامیکی که دارای مقاومت به شوک حرارتی بالایی است می‌توان به ترکیب تیتانات آلومینیوم با فرمول شیمیایی  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  اشاره نمود که طبق گزارش‌ها مقاومت به شوک حرارتی این ماده حدود  $1000^\circ\text{C}$  است [۶]. تیتانات آلومینیوم (تیالیت) با ساختار بلوری

آلومینایی بدون افزودنی در دمای  $1550^{\circ}\text{C}$  در اتمسفر هوا با نرخ  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  افزایش دما تا رسیدن به دمای مورد نظر در کوره الکتریکی به مدت زمان سه ساعت زینتر شدند.

## ۲-۲ ارزیابی خواص

شناسایی فاز کامپوزیتها توسط آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) از سطوح پولیش شده نمونهها در بازه زاویهای  $2\theta=5-80^{\circ}$  با استفاده از تابش  $\text{CuK}\alpha$  با طول موج  $1.54$  آنگستروم توسط دستگاه Siemens D-500, Germany انجام شد. نتایج به دست آمده با کارت های مرجع ASTM مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت [۱۷ و ۱۶].

میزان مقاومت به شوک حرارتی نمونهها با استفاده از آزمون کوئینچ سخت و اندازه گیری استحکام صورت پذیرفت. در این روش ابتدا از هر ترکیب به تعداد پنج نمونه در دمای مورد نظر در کوره به مدت زمان  $30$  دقیقه قرار داده شد. سپس نمونهها به طور مستقیم از کوره به آب  $25^{\circ}\text{C}$  با حجم زیاد منتقل شدند. پس از سرد شدن و خشک نمودن مجدد نمونهها، طی آزمون شکست سه نقطه ای، استحکام آنها اندازه گیری شد. این آزمون بر روی نمونه های آلومینای تک فاز و کامپوزیت های نانو و میکروساختار با ترکیب A-20ATN و A-20ATM انجام شد.

آزمون استحکام شکست سه نقطه ای با فاصله تکیه گاهی  $15\text{ mm}$  و سرعت بارگذاری  $0.5\text{ mm}/\text{min}$  بر روی نمونه های آماده شده برای آزمون استحکام که دارای یک سطح پولیش شده و لبه های گرد شده می باشند، انجام شد. حداقل پنج نمونه سالم جهت به دست آوردن مقادیر میانگین و انحراف از میانگین در این آزمون مورد آزمایش قرار گرفتند. پس از رسم منحنی های  $\sigma-\Delta T$  مقادیر مقاومت به شوک حرارتی به دست می آید.

جهت مشاهدات ریزساختاری از سطوح شکست کامپوزیتها، با توجه به نارسا بودن سطوح سرامیکی، ابتدا این سطوح توسط طلا پوشش داده شدند و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, model MIRA3) در بزرگنمایی های مختلف مورد مشاهده و بررسی قرار گرفتند.

افزودنی  $\text{TiO}_2$  نانو (A-20ATN) و میکرونی (A-20ATM) به آلومینا ساخته شدند. نسبت  $\text{TiO}_2$  مورد نیاز به پودر آلومینا برای مقادیر مشخص کسر وزنی فاز تیتانات آلومینیوم در زمینه آلومینایی را براساس مقادیر جرم مولی آلومینا و تیتانیا و فاز تیتانات با استفاده از رابطه زیر می توان به دست آورد:

$$\text{معادله (۲)} \quad \% \text{TiO}_2(\text{wt}) = \frac{\% \text{Al}_2\text{TiO}_5(\text{wt})}{2.275}$$

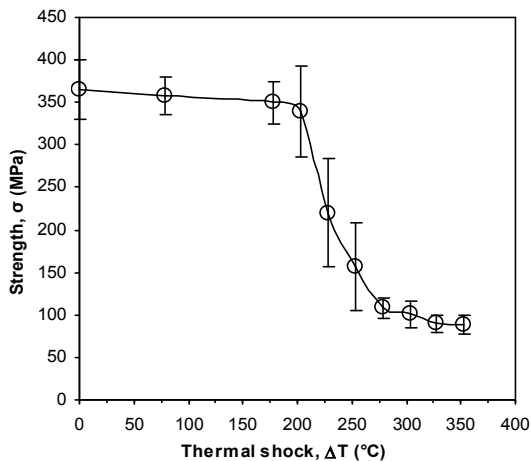
جدول ۱. مشخصات پودرهای اولیه مورد استفاده در این تحقیق.

شرکت تولیدکننده	خلوص	اندازه ذرات	ماده اولیه
Panadyne	$\approx 99.8$	$d_{50}=0.7\ \mu\text{m}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (MR70)
Merck	$\approx 99.5$	$\leq 1\ \mu\text{m}$	$\text{TiO}_2$
Degussa-Evonik	$\approx 99.5$	21-40nm	$\text{TiO}_2$ (P25)

جهت ساخت مخلوطی همگن از ذرات فاز ثانویه پخش شده در زمینه پودر آلومینایی ابتدا مقدار  $0.3\%$  وزنی بر مبنای کل پودر جامد دولاپیکس (Dolapix CE64, Germany) به عنوان پایدارساز در  $100$  میلی لیتر آب مقطر حل شد [۱۴]. سپس پودر  $\text{TiO}_2$  مورد نیاز طبق معادله بالا به محلول از پیش تهیه شده اضافه و دوغاب  $15$  دقیقه تحت همزن مغناطیسی هم زده شد. همچنین به منظور جدا شدن ذرات آگلومره از یکدیگر از هموزنایزر التراسونیک میله ای به مدت زمان دو دقیقه استفاده شد. دوباره پس از  $15$  دقیقه هم زدن مقادیر آلومینای مورد نیاز به صورت تدریجی به دوغاب اضافه شد و در نهایت برای پخش و باز شدن آگلومره های آلومینا، دوغاب دوباره تحت هموزنایزر قرار گرفت. سپس دوغاب نهایی در خشک کن خشک شده و پودر حاصله با افزودن  $5\%$  وزنی رطوبت (محلول آبی حاوی  $2\%$  وزنی PVA) توسط الک با عدد مش  $40$  گرانوله شد. نمونه های چهار گوشه آزمون استحکام خمشی ابتدا توسط قالب فولادی در ابعاد  $25 \times 5 \times 4$  میلی متر شکل دهی و سپس با فشاری معادل  $175$  مگاپاسکال به وسیله پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با چگالی خام (اندازه گیری ابعادی) حدود  $60\%$  چگالی تئوری، تهیه شدند. با توجه به کاهش دمای زینترینگ آلومینا در حضور  $\text{TiO}_2$  طی تشکیل جای خالی اتم های آلومینیومی در اثر جانشینی کاتیون های  $\text{Ti}^{4+}$  به جای  $\text{Al}^{3+}$  [۱۵]، بنابراین جهت زینتر شدن یکسان، کامپوزیتها که حاوی  $\text{TiO}_2$  هستند در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  و نمونه

## ۳- نتایج و بحث

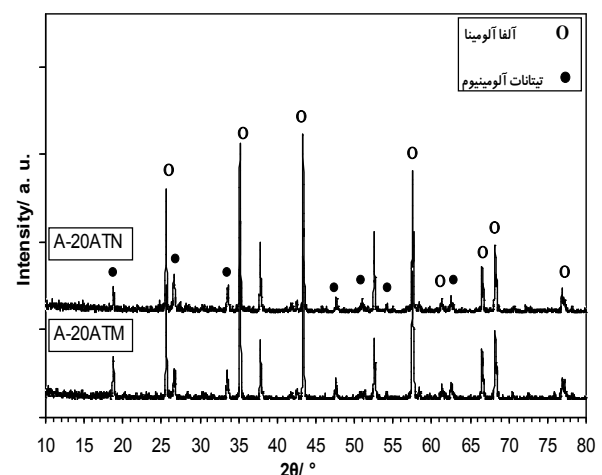
شدن شوک در نتیجه‌ی هم‌دما شدن تمام قطعه، آن را آزاد می‌کند. در نتیجه تنش حرارتی پس از هم‌دما شدن قطعه از بین می‌رود و طی آزمون استحکام قطعه بیشترین استحکام خود را دارا است. مقادیر انحراف داده کم آن نیز در این محدوده نشان‌دهنده عدم ایجاد ترک ناشی از شوک حرارتی است. با افزایش مقادیر شوک در حدود  $210^{\circ}\text{C}$  پراکندگی داده افزایش می‌یابد که ناشی از ایجاد ترک در برخی نمونه‌ها در این دما می‌باشد. در بیشتر از آن کاهش ناگهانی استحکام وجود دارد که این کاهش در دمای حدود  $270^{\circ}\text{C}$  واضح است. همچنین این محدوده بیشترین پراکندگی داده‌ها را نشان می‌دهد. بعد از آن با افزایش بیشتر شوک از استحکام به مقدار ثابتی می‌رسد. بنابراین بیشینه مقدار مقاومت به شوک حرارتی برای آلومینای تک‌فاز، نقطه‌ی با بیشترین شیب (میانگین شروع و پایان کاهش استحکام) مقدار  $230^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آید. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار شوک پس از مقدار  $270^{\circ}\text{C}$  مقدار استحکام نهایی ثابت می‌ماند و کاهش بیشتری نمی‌یابد و رفتار آن مشابه محدوده پایدار قبل از شوک بحرانی می‌باشد.



شکل ۲. منحنی تغییرات استحکام،  $\sigma$ ، با شوک حرارتی،  $\Delta T$ ، برای نمونه آلومینایی تک‌فاز.

در توجیه این رفتار باید به تفاوت تنش حرارتی و تنش اعمالی آزمون شکست توجه نمود. هنگامی که قطعه توسط اعمال نیروی خارجی تحت تنش قرار می‌گیرد بلافاصله پس از قرار گرفتن در شرایط تئوری گریفت و با غلبه انرژی کرنش الاستیکی بر انرژی سطوح ایجاد شده توسط ترک، رشد ناپایدار و شکست قطعه به‌خاطر باقی ماندن نیروی اعمالی خارجی روی می‌دهد. اما در شرایط اعمال شوک حرارتی

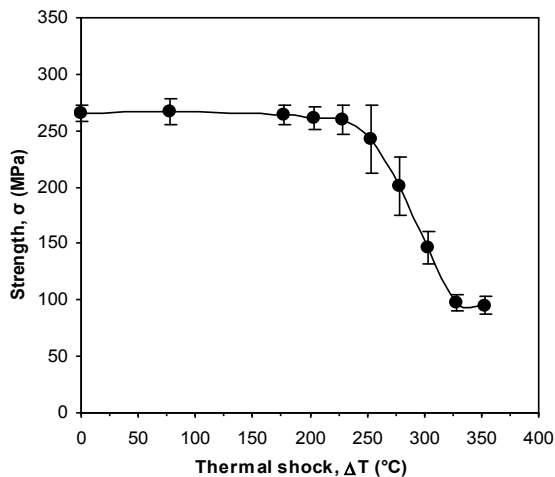
الگوی پراش اشعه ایکس دو نوع کامپوزیت تهیه شده حاوی ۲۰٪ وزنی  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  در زمینه آلومینایی با افزودنی تیتانیای نانو و میکرونی با کدهای A-20ATM و A-20ATN که در دمای  $1500^{\circ}\text{C}$  زیتتر شده‌اند در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی فازها بیان‌کننده تشکیل کامل فاز تیالیت به صورت فاز پایدار  $\beta$  در اثر زیتتر واکنشی افزودنی  $\text{TiO}_2$  با آلومینا برای هر دو نوع افزودنی است. پیک‌های مربوط به فاز تیالیت با دایره سیاه و فاز  $\alpha$ -آلومینا با دایره خالی مشخص شده‌اند. در هیچ‌کدام از الگوها اثری از پیک‌های مشخصه مربوط به فاز تیتانیا به‌صورت روتایل مشاهده نشد. موضوع نحوه و سازوکار تشکیل فاز تیتانات آلومینیوم طی واکنش بین فازهای آلومینا و تیتانیا در دمای بیش از  $1350^{\circ}\text{C}$  قبل‌تر به صورت مفصل مورد بررسی قرار گرفته است [۱۵].



شکل ۱. الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت A-20ATN با افزودنی نانو  $\text{TiO}_2$  و افزودنی میکرونی A-20ATM.

منحنی‌های تغییرات استحکام با  $\Delta T$  (مقدار شوک حرارتی اعمال شده) طی انجام آزمون شوک حرارتی برای آلومینای تک‌فاز در شکل ۲ آورده شده است. استحکام آلومینا تا قبل از رسیدن به شوک بحرانی ایجاد ترک یا  $\Delta T_c$  مقدار ثابتی را نشان می‌دهد. این بدان معنا است که انرژی کرنشی الاستیکی به‌وجود آمده در اثر تنش حرارتی در شوک‌های کمتر از  $\Delta T_c$  توانایی غلبه بر انرژی ایجاد شده در اثر ایجاد سطوح جدید را ندارد و آلومینا در این محدوده با ذخیره کردن انرژی کرنشی به‌وجود آمده و تحمل آن با گذشت زمان و سپری

آلومینای تکفاز و کامپوزیت میکرونی در این منحنی مشهود است. پراکندگی داده‌ها در این نمونه از حدود دمای  $250^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود که در مقایسه، این دما بیشتر از مقادیر به دست آمده برای آلومینای تکفاز و کامپوزیت میکرونی است و تا  $330^{\circ}\text{C}$  ادامه دارد.

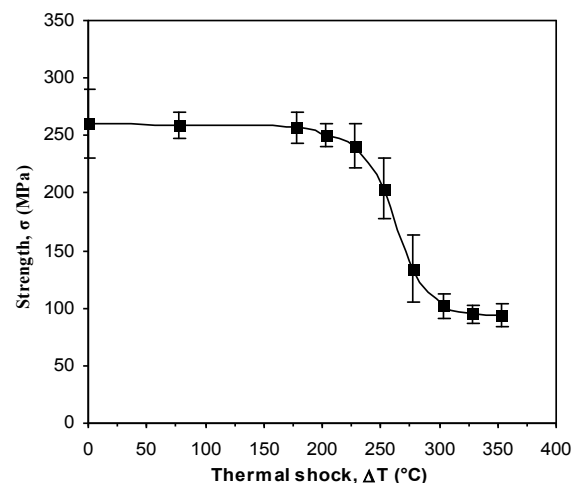


شکل ۴. منحنی تغییرات استحکام،  $\sigma$ ، با شوک حرارتی،  $\Delta T$ ، برای نانوکامپوزیت A-20ATN.

کاهش در استحکام نانوکامپوزیت در محدوده تشکیل ترک‌های ناشی از شوک حرارتی نسبت به نوع میکرونی و آلومینا شیب کمتری دارد که نشان‌دهنده رشد پایدار ترک در این محدوده است. مقدار مقاومت به شوک حرارتی این کامپوزیت در حدود  $290^{\circ}\text{C}$  (میانگین شروع و پایان کاهش استحکام) برآورد می‌شود. همان‌طور که گفته شد برای همه نمونه‌های تحت آزمون شوک یک دمای شروع ایجاد ترک که اندازه این ترک بیشتر از مقدار ترک ذاتی درون قطعه است وجود دارد. در صورتی که اندازه ترک به وجود آمده طی شوک کمتر از ترک یا سایر عیوب داخل قطعه باشد افت استحکام مشاهده نخواهد شد و عدد استحکام براساس رابطه چقرمگی با طول ترک یا عیب ذاتی خواهد بود که همان استحکام واقعی نمونه بدون شوک است. اگر کمترین دمای (شوکی) آغاز ترک را  $\Delta T_i$  و مقدار نهایی آن را که استحکام به کمترین مقدار خود می‌رسد  $\Delta T_f$  بنامیم، آنگاه محدوده رشد پایدار ترک  $\Delta T_s$  که هنوز استحکام به کمترین مقدار خود نرسیده است و ترک می‌تواند به صورت پایدار رشد کند به شکل زیر است:

$$\Delta T_s = \Delta T_f - \Delta T_i \quad \text{معادله (۳)}$$

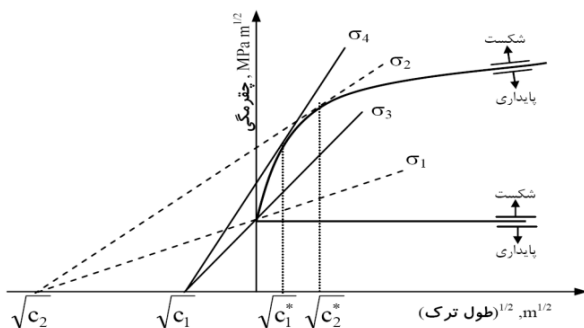
(بیشتر از مقادیر بحرانی) ابتدا قطعه به خاطر افزایش انرژی کرنشی ذخیره شده در اثر کرنش حرارتی (شوکی حرارتی) در شرایط ایجاد و یا رشد ترک طبق تئوری گریفیث قرار می‌گیرد، بلافاصله پس از رشد ترک از مقدار انرژی ذخیره شده کاسته و ترک ایجاد شده متوقف می‌شود و شکست واقعی قطعه تحت تنش خارجی در حضور ترک ایجاد شده در این مرحله انجام می‌گردد. بنابراین حتی پس از اعمال شوک بیشتر، مقدار طول ترک به اندازه بحرانی شکست نمی‌رسد و قطعه استحکام قابل ملاحظه‌ای در حضور نیروی اعمالی خارجی از خود نشان می‌دهد. تغییرات استحکام با شوک حرارتی برای کامپوزیت میکرونی با ترکیب A-20ATM در شکل ۳ به نمایش درآمده است. عمده تفاوت این نمودار با نوع آلومینایی را می‌توان افزایش محدوده پایداری اولیه استحکام و همچنین افزایش محدوده ناپایداری به همراه شیب ملایم‌تر در محدوده کاهش استحکام برشمرد. در این نمودار نیز مانند آلومینا در محدوده تغییر استحکام انحراف داده‌ها افزایش می‌یابد. مشابه قبل، بیشترین مقدار مقاومت به شوک حرارتی برای این کامپوزیت در محدوده کاهش استحکام و در حدود  $265^{\circ}\text{C}$  به دست می‌آید. مقدار نهایی استحکام کامپوزیت نیز مشابه آلومینا و در حدود  $100\text{ MPa}$  است.



شکل ۳. منحنی تغییرات استحکام،  $\sigma$ ، با شوک حرارتی،  $\Delta T$ ، برای کامپوزیت میکرونی A-20ATM.

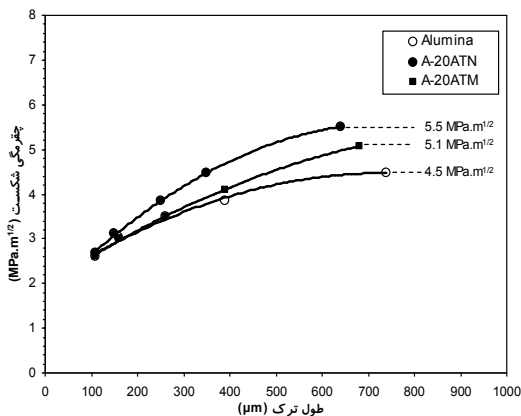
شکل ۴ مقاومت به شوک حرارتی نانوکامپوزیت با ترکیب A-20ATN را طی آزمون شوک حرارتی نشان می‌دهد. افزایش مقاومت به شوک حرارتی نانوکامپوزیت نسبت به

شکست رخ می‌دهد و همچنین رشد پایدار ترک وجود ندارد. حال اگر با ایجاد شوک حرارتی بیشتر طول ترک اولیه به مقدار  $c_2$  افزایش یابد برای هر دو نوع ماده تنش منجر به شکست نسبت به ترک اولیه  $c_1$  کمتر می‌شود. اما مقدار کاهش تنش منجر به شکست در مورد منحنی R کمتر است به طوری که رابطه  $\sigma_2 - \sigma_1 < \sigma_4 - \sigma_3$  برقرار می‌باشد. حالا اگر خط چین  $\sigma_2$  را معادل کمترین مقدار تنش به دست آمده در آزمون مقاومت به شوک در نظر بگیریم،  $c_2^*$  بیانگر مقدار رشد پایدار ترک  $c_2$  است و بزرگی آن نشان‌دهنده میزان گستردگی ناحیه  $\Delta T_S$  در آزمون شوک حرارتی است.



شکل ۵. شماتیکی از مقایسه رفتار مواد با چقرمگی ثابت و منحنی R در برابر ترک‌ها و تنش‌های متفاوت [۱۹].

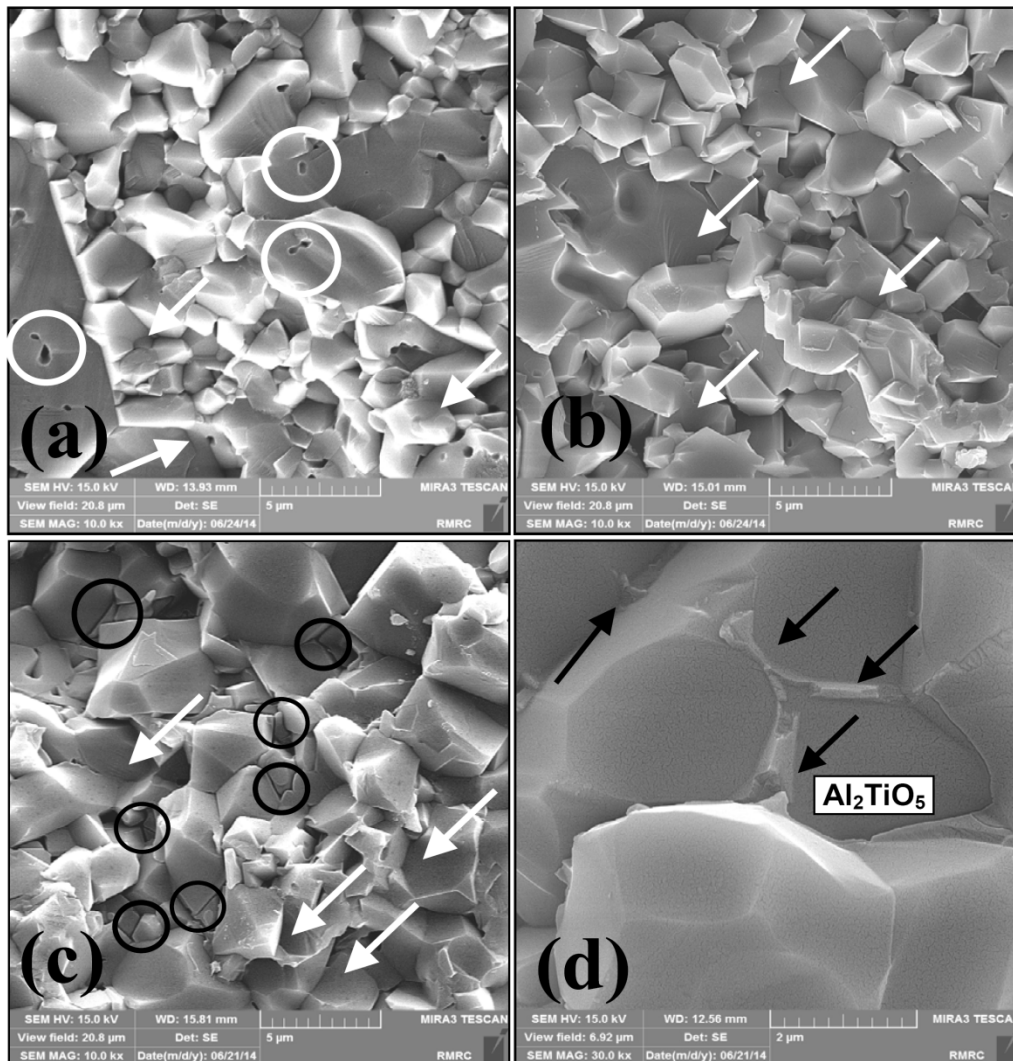
رفتار منحنی R آلومینای تک‌فاز و کامپوزیت‌های مورد مطالعه این تحقیق که به روش ایندنت-استحکام محاسبه شده است در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به اینکه شدت رفتار منحنی R یا میزان افزایش چقرمگی با رشد ترک در نمونه‌های نانوکامپوزیتی بیشتر از آلومینای تک‌فاز و کامپوزیت میکرونی است [۲۰].



شکل ۶. رفتار منحنی R از چقرمگی نمونه‌های آلومینایی و کامپوزیت‌های A-20ATN و A-20ATM [۲۰].

باید توجه داشت که رشد پایدار ترک به معنی شکست قطعه در تنش‌های بالاتر از مقدار تنش مورد انتظار است. از آنجا که مقدار تنش نهایی برای تمامی کامپوزیت‌ها (بخش انتهایی سه منحنی قبل) حدود ۱۰۰ مگاپاسکال است، بنابراین شکست قطعه در بالاتر از این مقدار تنش در حضور ترکی که طول آن بزرگ‌تر از عیب ذاتی داخل نمونه است، به معنی رشد پایدار ترک است که همان محدوده  $\Delta T_S$  می‌باشد. محدوده  $\Delta T_S$  در مواد ایده‌آل که از تئوری شکست گریفیث پیروی می‌کند وجود ندارد و بلافاصله پس از ایجاد ترک در اثر شوک حرارتی، استحکام قطعه به کمترین مقدار خود کاهش می‌یابد. در توجیه وجود این ناحیه باید به رفتار R-Curve (منحنی R) که در چقرمگی مواد وجود دارد اشاره نمود. در مواد دارای رفتار منحنی R چقرمگی یا مقاومت در برابر رشد ترک ماده حین رشد ترک افزایش می‌یابد. این افزایش چقرمگی مانع کاهش بیشتر استحکام حین رشد ترک می‌شود و باعث وابستگی چقرمگی به مقدار طول ترک موجود می‌شود [۱۸]. شکل ۵ شماتیکی از یک ماده با رفتار منحنی R و یک ماده با عدد چقرمگی ثابت را نشان می‌دهد. در بالاتر از هر دو خط (چقرمگی ثابت) و منحنی (رفتار R) به دلیل بیشتر بودن فاکتور تمرکز تنش اعمالی نسبت به چقرمگی یا  $K_{IC}$  ماده، رشد ناپایدار ترک و شکست اتفاق می‌افتد و در زیر آنها محدوده پایداری قطعه در حضور ترک و تنش اعمالی است [۱۹]. هم چنین با توجه به اینکه در این دیاگرام محور افقی برحسب جذر طول ترک رسم شده (تمام مقادیر این محور به صورت مثبت و از مبدا سنجیده می‌شوند)، بنابراین شیب خط مماس بر خط یا منحنی چقرمگی بیانگر مقدار تنش اعمالی است  $(\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3 < \sigma_4)$ . طبق نتایج مطالعات قبلی هر سه ترکیب آلومینای تک‌فاز و دو نوع کامپوزیت آن دارای رفتار منحنی R هستند و چقرمگی آنها ثابت نیست. البته این رفتار در نانو کامپوزیت شدیدتر از نوع میکرونی است و آلومینا نیز رفتار R بسیار اندکی دارد. اگر ماده با رفتار R دارای طول ترک اولیه  $c_1$  (که در اثر شوک حرارتی یا هر عامل دیگری در قطعه می‌تواند ایجاد شود) باشد، آنگاه شکست تنها در تنش‌های بالاتر از  $\sigma_4$  روی می‌دهد و در کمتر از این مقدار علاوه بر پایداری، رشد پایدار ترک به اندازه  $c_1^*$  از مقدار اولیه  $c_1$  وجود دارد. در حالی که برای ماده با چقرمگی ثابت در تنش کمی بیشتر از  $\sigma_3$

بنابراین گستردگی ناحیه  $\Delta T_s$  در نمودار مقاومت به شوک حرارتی آن نیز بیشتر است.



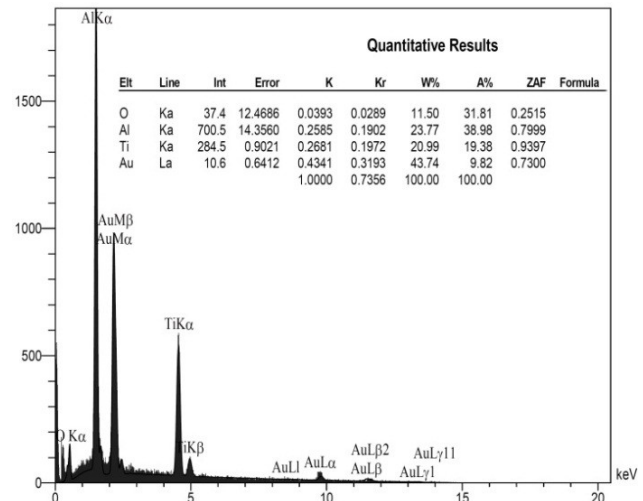
شکل ۷. تصاویر FESEM مربوط به (a) نمونه آلومینایی، (b) کامپوزیت میکرونی A-20ATM و (c)، (d) نانوکامپوزیت A-20ATN.

همین خاطر است. در این کامپوزیت در مقایسه با آلومینای تکفاز سطوح شکست درون‌دانه‌ای مشاهده نمی‌شود. هم‌چنین این تغییر در سازوکار شکست باعث افزایش مقاومت به شوک حرارتی در نمونه کامپوزیت میکرونی نسبت به آلومینای تکفاز است. تصویر (c) نیز نشان‌دهنده وقوع پدیده میکروتترک شدن بین دانه‌ها (دایره‌های سیاه رنگ) در نمونه A-20ATN علاوه بر شکست مرزدانه‌ای در این نمونه است. از آنجا که این ترک‌های میکرونی باعث جذب انرژی می‌شوند، بنابراین خواص مکانیکی چقرمگی و مقاومت به شوک حرارتی این نمونه بهبود یافته است. تصویر (d) نیز نشان‌دهنده تشکیل لایه نانو ساختار تیتانات آلومینیوم (فلش‌های سیاه) در محل تقاطع دانه‌های آلومینا برای نمونه نانوکامپوزیتی است. این دانه‌ها توسط فاز مرزدانه‌ای  $Al_2TiO_5$  به یکدیگر متصل شده‌اند که حضور این

شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسیل میدانی (FESEM) از سطوح شکست نمونه‌های این مطالعه را نشان می‌دهد. تصویر (a) سطح مقطع شکست آلومینای تکفاز است و نشان‌دهنده وجود شکست درون‌دانه‌ای (سطوح جدید دانه‌های شکسته شده از محل تخلخل درون دانه‌ای) و مرزدانه‌ای (کنده و جدا شدن دانه‌ها از یکدیگر) است که وجود شکست مرزدانه‌ای توجیه اندک رفتار منحنی R در آلومینای تکفاز می‌باشد. دایره‌های سفید رنگ سطوح شکسته دانه‌ها و فلش‌های سفید محل دانه‌های کنده شده را که نشان‌دهنده شکست مرزدانه‌ای است مشخص می‌کنند. تصویر (b) سطح شکست نمونه کامپوزیتی A-20ATM است که نشان‌دهنده شکست از نوع مرزدانه‌ای است و افزایش در شدت منحنی R این کامپوزیت نسبت به نمونه آلومینای تکفاز به

- Thermal Shock Resistance of Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 86(5) (2003) 846-850.
- Nieto, M.I., Baudin, C., Santacruz, I., Reaction sintering of colloidal processed mixtures of sub-micrometric alumina and nano-titania, *Ceramics International*, 37 (2011) 1085-1092.
  - Bennison, S.J., Padture, N.P., Runyan, J.L., Lawn, B.R., Flaw-insensitive Ceramics, *Philosophical Magazine Letters*, 64(4) (1991) 191-195.
  - Barsoum, M.W., *Fundamentals of Ceramics in Materials Science and Engineering*, Bristol and Philadelphia Institute of Physics Publishing, (2003).
  - Wang, Y., Yang, Y., Zhao, Y., Tian, W., Bian, H., He, J., Sliding wear behaviors of in situ alumina/aluminum titanate ceramic composites, *Wear*, 266 (2009) 1051-1057.
  - Bueno, S., Moreno, R., Baudin, C., Reaction sintered  $Al_2O_3/Al_2TiO_5$  microcrack-free composites obtained by colloidal filtration, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 2785-2791.
  - Arenas, I. B., Gil, O., Synthesis and properties of in situ  $Al_2TiO_5/Al_2O_3$  composite, *Journal of Materials Processing Technology*, 143 (2003) 838-842.
  - Wahsh, M.M.S., Khattab, R.M., Zawrah, M.F., Sintering and technological properties of alumina/zirconia/nano- $TiO_2$  ceramic composites, *Materials Research Bulletin*, 48 (2013) 1411-1414.
  - Tarasovskii, V.P., Lukin, E.S., Aluminum titanate - Methods of production, microstructure and properties (Review), *Refractories and Industrial Ceramics*, 26(5-6) (1985) 285-294.
  - Park, S.Y., Jung, S.W., Chung, Y.B., The effect of starting powder on the microstructure development of alumina-aluminum titanate composites, *Ceramics International*, 29 (2003) 707-712.
  - Hu, Y., Li, M., Shen Q., Xu, W., Thermal Shock-Resistance Performance of  $Al_2TiO_5/Al_2O_3$  Composites, *Advanced Materials Research*, 66 (2009) 108-111.
  - Ferrari, B., Bartret, A., Baudin, C., Sandwich materials formed by thick alumina tapes and thin-layered alumina-aluminium titanate structures shaped by EPD, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 (2009) 1083-1092.
  - Jayasankar, M., Hima, K.P., Ananthakumar, S., Mukundan, P., Pillai, P.K., Warriar, K.G.K., Role of particle size of alumina on the formation of aluminium titanate as well as on sintering and microstructure development in sol-gel alumina-aluminium titanate composites, *Materials Chemistry and Physics*, 124 (2010) 92-96.
  - Rao, S.P., Tripathy, S.S., Raichur, A.M., Dispersion studies of sub-micron zirconia using Dolapix CE 64, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302 (2007) 553-558.
  - Sobhani, M., Ebadzadeh, T., Rahimpour, M.R., Formation and densification behavior of reaction sintered alumina-20 wt.% aluminium titanate nanocomposites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 47 (2014) 49-53.
  - ASTM File 42-1468, Database PDF (Powder Diffraction File).
  - ASTM File 26-0040, Database PDF (Powder Diffraction File).
  - Bueno, S., Micele, L., Baudin, C., Portu, G., Reduced strength degradation of alumina-aluminium titanate composite subjected to low-velocity impact loading,

فاز در مرز دانه باعث ایجاد رفتار شکست مرزدانه‌ای و هم چنین تشکیل میکروتکرک‌ها می‌شود. با توجه به آنالیز عنصری (EDAX) انجام شده برای این ساختار که نتیجه آن در شکل ۸ آمده است، نسبت دو به یک برای اتم‌های Al به Ti، بیان‌کننده ترکیب شیمیایی تیالتی این نانو ساختار مرزدانه‌ای است.



شکل ۸. آنالیز عنصری EDAX از فاز مرزدانه‌ای تیالتی.

#### ۴ - نتیجه گیری

حضور فاز ثانویه تیتانات آلومینیوم باعث افزایش میزان مقاومت به شوک حرارتی فاز زمینه آلومینایی می‌شود. فاز ثانویه به صورت نانو ساختار تاثیر بیشتری نسبت به نوع میکرونی دارد به طوری که مقاومت به شوک حرارتی به دست آمده برای آلومینا، کامپوزیت میکروساختار و نانو ساختار به ترتیب برابر ۲۳۰، ۲۶۵، و ۲۹۰°C ارزیابی شد. گستردگی ناحیه کاهش تنش شکست در دیاگرام آزمون شوک حرارتی ناشی از رفتار منحنی R در چقرمگی کامپوزیت‌ها است. افزایش مقاومت به شوک در کامپوزیت میکرونی نسبت به آلومینا در اثر تغییر در رفتار شکست از درون‌دانه‌ای برای آلومینا به مرزدانه‌ای در کامپوزیت میکرونی است. این افزایش برای نانو کامپوزیت نسبت به نوع میکرونی به دلیل رفتار شکست مرزدانه‌ای و هم‌چنین پدیده میکروتکرک شدن در نقاط اتصال دانه‌ها می‌باشد.

#### مراجع

- Uribe, R., Baudin C., Influence of a Dispersion of Aluminum Titanate Particles of Controlled Size on the



- Journal of the European Ceramic Society*, 28 (2008) 2923-2931.
19. Wachtman, J.B., Cannon, W.R., Matthewson, M.J., Mechanical properties of ceramics (Second Edition), John Wiley & Sons, (2009).
  20. Sobhani, M., Ebadzadeh, T., Rahimipour, M.R., A comparison study on the R-curve behavior of alumina/aluminum titanate composites prepared with different TiO<sub>2</sub> powders, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 85 (2016) 159-163.