

بررسی اثر افزودن نانو لوله‌های کربنی بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت آلومینا- زیر کونیا- CNT تهیه شده با روش مکانو شیمیایی

فهمیه خندان^۱، حمیدرضا رضایی^۱، رحیم نقی‌زاده^۱، احمدرضا بهرامیان^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه علم و صنعت ایران

^۲ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

khandan_211@yahoo.com

چکیده: استفاده از نانو لوله‌های کربنی چند جداره (MWCNT) و یا نانو لوله‌های کربنی تک جداره (SWCNT) به عنوان تقویت کننده در زمینه‌های سرامیکی می‌تواند باعث ایجاد خواص الکتریکی و مکانیکی بی‌نظیری شود. هدف از این تحقیق بررسی اثر افزودن نانو لوله‌های کربنی و همچنین فشار پرس ایزواستاتیک سرد بر خواص کامپوزیت آلومینا- زیر کونیا- CNT می‌باشد. به همین منظور نمونه‌های کامپوزیتی ۸۵ درصدوزنی آلفا- آلومینا (α -Al₂O₃) به همراه ۱۵ درصدوزنی زیر کونیا، با افزودنی‌های ۱/۵، ۱ و ۰/۵ درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی چند جداره و تک جداره، توسط آسیاب ماهواره‌ای آماده گردید و سپس با استفاده از فشار پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با مقادیر ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ مگاپاسکال فشرده گردیده و پس از آن پخت معمولی در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد تحت خلاء پخت گردید. ثابت شد که خواص مکانیکی کامپوزیت‌های حاوی CNT وابسته است به: (الف) توزیع نانو لوله‌های کربنی در زمینه و (ب) اتصال بین فازهای سرامیکی و CNTها. نتایج نشان داد که دانسیته‌ی نمونه‌ها با تغییر فشار پرس ایزواستاتیک سرد و درصد نانو لوله‌های کربنی تغییر می‌یابد. همچنین نتایج حاصل از آزمون خمشی سه نقطه‌ای این نمونه‌ها بیانگر این بود که بیشترین مقدار برای استحکام خمشی به دست آمده در این کامپوزیت‌ها در حدود ۷۲ مگاپاسکال بود. علاوه بر این به منظور بررسی فازها و ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده و همچنین تاثیر نانو لوله‌های کربنی در ریزساختار این نمونه‌ها از پراش اشعه ایکس (X-Ray Diffraction) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد.

کلمات کلیدی: کامپوزیت‌های سرامیکی، نانو لوله‌های کربنی، آسیاب ماهواره‌ای، استحکام خمشی.

۱- مقدمه

با کاربردهای بالقوه‌ای که نانو کامپوزیت‌ها در محدوده‌ی الکتریسیته‌ی مولکولی و گسیل میدان از خود نشان می‌دهند، نانو لوله‌های کربنی به‌عنوان فرصتی شگرف در توسعه‌ی سیستم‌های چند منظوره‌ی مواد پیشنهاد می‌شوند [۱]. محققین خواص الاستیک فوق العاده‌ای را برای نانو لوله‌های کربنی در حدود ۱ تراپاسکال (۱۰۰۰ مگاپاسکال) و استحکامی که چندین برابر بیشتر از فولادهای سخت در یک کسر وزنی مشابه است گزارش کرده‌اند. ساختار الیافی شکل نانو لوله‌های کربنی باعث شده که از آن‌ها به‌عنوان تقویت کننده در مواد کامپوزیتی استفاده شود. تحقیقات قبلی نشان دادند که هرگونه تغییر در طول نانو لوله‌های کربنی در مقایسه با الیاف کربنی باعث ایجاد تقویت‌شوندگی ناحیه‌ای در زمینه‌ی پلیمری که یک فیبر کربن را محصور کرده، می‌شود [۲]. سخت‌شدگی‌های موضعی که به‌دلیل حضور نانو لوله‌ی کربن ایجاد می‌شود باعث بهبود انتقال بار در فصل مشترک الیاف/زمینه خواهد شد. نسبت طول به قطر^۱ بالای نانو لوله‌ها قابلیت‌های تحمل بار مؤثری را در آن ایجاد می‌کند [۳].

¹ Aspect ratio



اگرچه روی خواص الکتریکی، حرارتی و مکانیکی استثنایی نانو لوله‌های کربنی تحقیقات فراوانی انجام شده است، هنوز هم انتظار می‌رود پژوهش‌های بیشتری به‌منظور بهبود خواص در کامپوزیت‌های تقویت شده با این مواد را داشته باشیم. یکی از مهمترین چالش‌ها در زمینه بهبود خواص نانو کامپوزیت‌های بر پایه نانو لوله‌های کربنی، دستیابی به پراکندگی یکنواخت نانو لوله‌ها در زمینه است.

به‌دلیل اندازه‌ی بسیار کوچک نانو لوله‌های کربنی، هنگامی که این مواد در یک حلال پراکنده می‌شوند تمایل به آگلومره شدن دارند. به‌منظور بهبود تقویت‌شوندگی در کامپوزیت، دستیابی به پراکندگی یکنواخت نانو لوله‌های کربنی در فاز زمینه یک مسئله‌ی بحرانی است. علاوه بر این، با لغزش نانو لوله‌هایی که به زمینه نچسبیده‌اند و ایجاد توده‌های نانو لوله‌ای، به‌طور مؤثری نسبت طول به قطر تقویت کننده کاهش می‌یابد. مسئله‌ی آگلومراسیون در رشد نانو لوله‌ها به روش رسوب شیمیایی بخار (CVD) نانو لوله‌ها مهم است، به این دلیل که حین رشد نانو لوله‌ها در هم فرو می‌روند و باعث ایجاد خوشه‌های نانو لوله‌ای می‌شود. رفع مشکلات و بدست آوردن پراکندگی مناسب و یکنواخت نانو لوله‌های کربنی بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است. ساندلر^۱ و همکارانش به یک توزیع یکنواخت نانو لوله‌ها در زمینه‌ی اپوکسی بوسیله‌ی همزدن چند باره در سرعت ۲۰۰۰ دور بر دقیقه قبل و بعد از افزودن ماده‌ی عمل آورنده^۲ دست یافتند. دیگر محققین از روش‌های تبخیر حلال^۳ با استفاده از اولتراسونیک و با قدرت بالا [۴]، استفاده از پراکنده‌ساز حین تشکیل محلول کلوئیدی میانی [۵] یا عامل دار کردن نانو لوله‌ها در یک زمینه‌ی پلیمری [۶] استفاده کردند.

۲- فعالیت‌های تجربی

در تحقیق حاضر کامپوزیت‌های آلومینا- زیرکونیا- نانو لوله‌ی کربن تک جداره با استفاده از روش مکانوشیمیایی ساخته شدند. در این روش ابتدا در محیط دی متیل فورامید (DMF) به عنوان حلال ۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله‌ی کربنی تک جداره به مدت یک ساعت در آسیاب ماهواره‌ای با قدرت ۷۰۰ دور بر دقیقه (rpm) عملیات پراکنده‌سازی صورت گرفت. سپس ۸۵ درصد وزنی پودر آلفا- آلومینا (Merck) با خلوص ۹۹٪ و اندازه ذرات ۸۰ نانومتر) به سوسپانسیون حاصل اضافه گردید و عمل آسیاب به مدت ۱۵ دقیقه ادامه یافت. پس از آن ۱۵ درصد وزنی زیرکونیا به صورت محلول استات زیرکونیم را به سوسپانسیون اضافه نموده و عمل آسیاب به مدت ۱۵ دقیقه‌ی دیگر ادامه یافت. سپس سوسپانسیون به دست آمده به مدت ۱۲ ساعت در خشک کن با دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد قرار گرفت تا حلال آن تبخیر گردد و پودر نانو کامپوزیتی حاوی آلومینا، زیرکونیا و نانو لوله‌های کربنی تک جداره باقی بماند. در ادامه پودر نانو کامپوزیتی حاصل پس از این که در هاون ساییده شد، از الک با مش ۳۰۰ (سوراخ‌های به قطر ۰/۰۵ میلی‌متر) عبور داده شد و پس از آن با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۱ گرم به مقادیر حدود ۱ گرم تقسیم گردید. سپس با استفاده از دستگاه پرس تک محوره با فشاری حدود ۸۰ مگاپاسکال و قالبی به قطر ۱ سانتی‌متر قرص‌هایی با ضخامت حدود ۲-۳ میلی‌متر تهیه شد. در ادامه این قرص‌ها با استفاده از پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با فشار ۴۰۰، ۳۰۰ و ۵۰۰ مگاپاسکال فشرده گردیدند. در پایان تمامی قرص‌های به دست آمده در کوره‌ی خلاء با دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پخت شدند.

پس از مرحله‌ی پخت به‌منظور تعیین دانسیته به روش ارشمیدس، نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM-C373 ابتدا به مدت ۵ ساعت داخل آب مقطر در حال جوش و سپس به مدت ۲۴ ساعت داخل ظرف آب مقطر قرار گرفت. سپس با توزین نمونه‌ها دانسیته‌ی آن‌ها محاسبه شد.

جهت بررسی و مطالعه‌ی فازهای موجود در نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده از آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس

¹ Sandler

² Curing agent

³ Solution evaporation methods

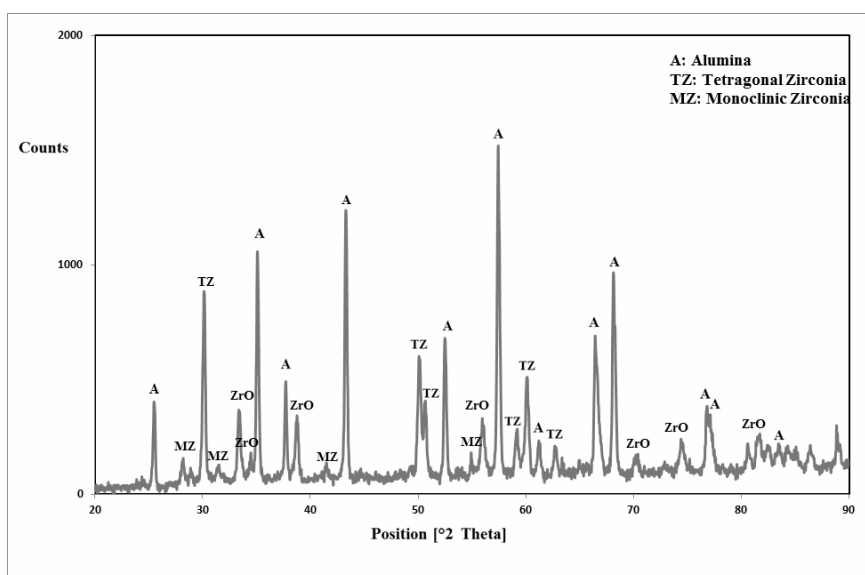


ساخت شرکت PHILIPS مدل PW1800) و همچنین از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM (Tescan مدل vega-xnu) برای بررسی ریزساختار استفاده گردید. همچنین برای اندازه‌گیری استحکام کامپوزیت‌های ساخته شده از آزمون خمش سه نقطه‌ای استفاده شد که دستگاه مورد استفاده UTM مدل Zwick/Roell Z020 بود.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی کامپوزیتی آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله کربنی که با روش آسیاب ماهواره‌ای تهیه گردیده و در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد پخت شده را نشان می‌دهد. در کامپوزیت‌های تقویت شده با ذرات زیرکونیا، افزایش چقرمگی شکست به دلیل ایجاد استحاله‌ی تتراگونال به منوکلینیک ذرات زیرکونیا است و نیازمند حفظ زیرکونیا به صورت فاز تتراگونال می‌باشد [۷]. از این الگوی پراش نتیجه می‌شود که استات زیرکونیم در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به زیرکونیای تتراگونال و مقداری فاز منوکلینیک باقی‌مانده تبدیل شده است.

همچنین آنالیز XRD نمونه‌های کامپوزیتی پخت شده در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد نشان دهنده‌ی آن است که هیچ گونه فاز میانی بین آلومینا، زیرکونیا و نانو لوله‌های کربنی تشکیل نشده است. به‌علاوه، به‌دلیل آن‌که مقدار نانو لوله‌های کربنی موجود در کامپوزیت بسیار کم است، آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس قادر به شناسایی نانو لوله‌ها نیست.



شکل ۱- آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس نمونه‌ی کامپوزیتی آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله‌ی کربنی پخت شده در دمای ۱۷۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

در جدول (۱) دانسیته‌ی نسبی نمونه‌ها (بر حسب درصد) آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود دانسیته‌ی نسبی قطعات با افزایش درصد نانو لوله‌های کربنی کاهش می‌یابد. در مورد چگالش سرامیک‌ها، حذف حفره‌ها و انتقال جرم از طریق نفوذ حجمی یا سطحی، دو فاکتور اصلی موثر در دانسیته‌ی نهایی محسوب می‌شوند. بنابراین اثر CNTها بر خواص پخت کامپوزیت‌های سرامیکی بایستی بر اساس این دو نکته بررسی شود. به نظر می‌رسد که وجود CNTها در مرز دانه‌ها به عنوان مانع فضایی عمل کرده و از نزدیک شدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کنند [۸]. مکانیزم پخت در کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا، پخت در حالت جامد گزارش شده است و بنابراین عواملی چون انرژی سطحی، توزیع ذرات و خلوص بر پخت این کامپوزیت‌ها به شدت مؤثرند. به‌نظر می‌رسد نانو لوله‌ها در زمینه‌ی سرامیکی به‌صورت نوعی ناخالصی جامد عمل کرده و از نفوذ ذرات زمینه در هنگام پخت جلوگیری کرده و مانع چگالش آن‌ها می‌شوند.



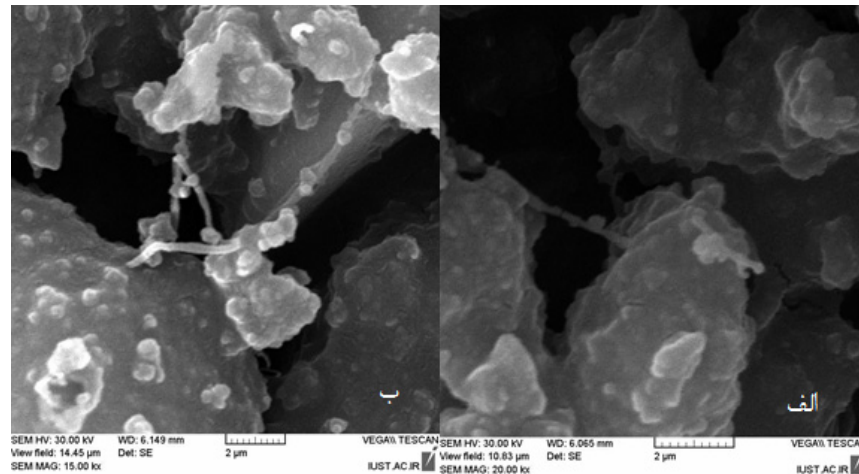
جدول ۱- درصد دانسیته‌ی نسبی نمونه‌های حاوی ۰،۰/۵، ۱ و ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی تک جداره

درصد نانو لوله‌ها	روش آسیاب ماهواره‌ای	SWNT
۰	۹۰/۳۴	
۰/۵	۸۹/۲۵	
۱	۸۸/۸۵	
۱/۵	۸۷/۵۷	

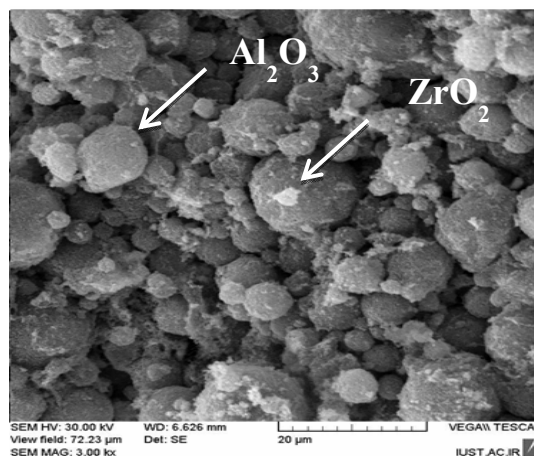
شکل (۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد وزنی نانو لوله‌ی کربنی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود بین ذرات آلومینا، زیرکونیا آگلومراسیون رخ داده و این موضوع باعث شده ابعاد دانه‌ها در محدوده‌ی میکرون باشد. همچنین نانو لوله‌ها بین ذرات آلومینا پل زنی کرده و در مرز دانه‌ها حضور دارند.

آگلومراسیون ایجاد شده در پودر تهیه شده به روش مکانوشیمیایی (آسیاب ماهواره‌ای) روی زیرتتر و دانسیته‌ی نهایی نمونه‌ها تأثیرگذار است.

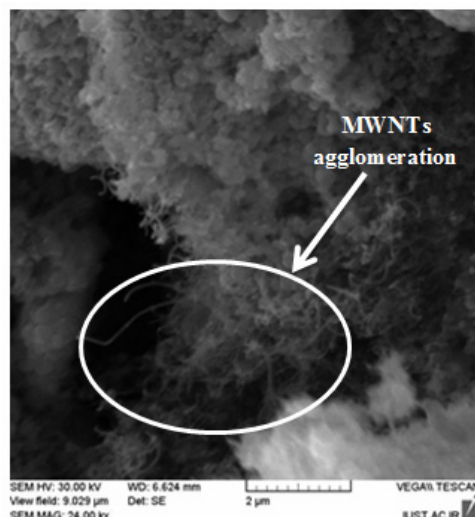


شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر کامپوزیتی حاوی آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد نانو لوله‌ی تک جداره (الف) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰، (ب) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰



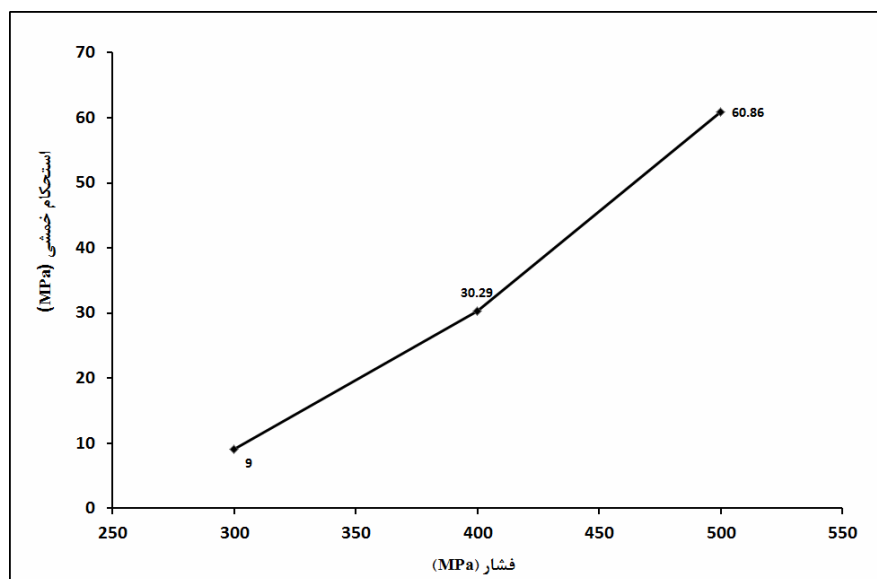
شکل ۳- تصویر SEM پس از پخت نمونه‌ی کامپوزیتی آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد نانو لوله تک جداره

بررسی‌های SEM بیانگر پراکندگی ناکافی توده‌های نانو لوله‌ی کربنی با بزرگی چندین میکرومتر در کامپوزیت است که باعث تضعیف خواص مکانیکی می‌شود.



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پس از پخت نمونه‌ی کامپوزیتی آلومینا- زیرکونیا- ۱/۵ درصد نانو لوله‌ی کربنی

شکل (۵) نمودار تأثیر میزان فشار پرس ایزواستاتیک سرد بر استحکام خمشی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش فشار پرس ایزواستاتیک سرد به دلیل افزایش دانسیته‌ی خام نمونه میزان استحکام خمشی افزایش می‌یابد.

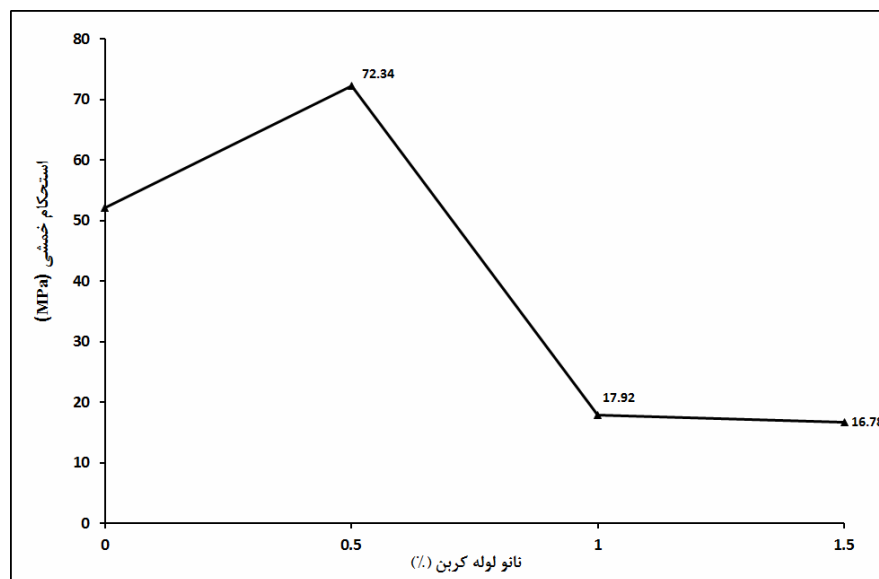


شکل ۵- نمودار تأثیر میزان فشار پرس ایزواستاتیک سرد بر استحکام خمشی

ثابت شد که خواص مکانیکی وابسته است به: (الف) توزیع نانو لوله‌های کربن در شبکه و (ب) اتصال بین فازهای سرامیکی و CNTها. رفتار فصل مشترک سرامیک-CNT، یک فاکتور کلیدی در کنترل خواص فیزیکی و مکانیکی این نانو کامپوزیت‌ها است. عدم سازگاری و ترشوندگی ضعیف بین نانولوله‌های کربنی و سرامیک‌ها باعث ایجاد استحکام ضعیف در فصل مشترک آن‌ها می‌شود. در صورت پایین بودن استحکام برشی، فصل مشترک نمی‌تواند بار اعمالی را بطور مؤثر منتقل سازد. بنابراین، اتصال قوی‌تر بین نانولوله‌های کربنی و زمینه سرامیکی برای انتقال بار مؤثر، مورد نیاز است [۹]. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، خوشه‌های نانو لوله‌های کربنی مشاهده شد. این خوشه‌ها مکانیزم‌های بیرون‌زنی و پل زنی ترک را به صورت قابل ملاحظه‌ای کاهش و باعث تضعیف خواص مکانیکی می‌شوند.

شکل (۶) نمودار تأثیر نوع نانو لوله‌های کربنی بر میزان استحکام خمشی را برای نانو لوله‌های تک جداره نشان می‌دهد.

هنگام فشرده‌سازی قرص‌های کامپوزیتی با روش CIP و در فشار ثابت ۵۰۰ مگاپاسکال، با افزایش نانو لوله‌های کربنی از صفر تا ۱/۵ درصدوزنی، استحکام خمشی تا ۰/۵ درصدوزنی افزایش می‌یابد و به مقدار ماکزیمم خود می‌رسد، ولی از ۰/۵ درصدوزنی به بعد کاهش استحکام خمشی در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. همچنین نانو لوله‌های کربنی از فشرده‌گی نانو کامپوزیت حین شکل‌دهی جلوگیری می‌کنند، در نتیجه با افزایش درصد نانو لوله‌ها دانسیته کاهش می‌یابد اما در یک مقدار بهینه مکانیزم‌های افزایش استحکام بر کاهش دانسیته غلبه می‌کند. این بدان معناست که علی‌رغم کاهش دانسیته با افزایش نانو لوله‌ها استحکام خمشی در ۰/۵ درصدوزنی CNT افزایش یافته است. دلیل این افزایش، فعال شدن مکانیزم‌های استحکام‌دهی ناشی از حضور زیرکونیا و CNT در زمینه است.



شکل ۶- نمودار تأثیر نوع نانو لوله بر میزان استحکام خمشی (■) نانو لوله تک جداره، (▲) نانو لوله چند جداره

۴- نتیجه‌گیری

با افزایش درصد نانو لوله‌ها میزان تخلخل‌ها افزایش یافته و دانسیته کاهش پیدا می‌کند. استحکام خمشی در نمونه‌های کامپوزیتی با افزایش درصد نانو لوله‌های کربنی افزایش می‌یابد و در ۰/۵ درصدوزنی CNT به مقدار ماکزیمم می‌رسد که نسبت به حالت بدون CNT افزایش یافته است. این افزایش ناشی از مکانیزم استحکام‌دهی نانو لوله‌ها و ذرات زیرکونیا است. این در حالی است که با افزایش کسر وزنی نانو لوله‌ها، استحکام خمشی کاهش می‌یابد و به مقداری کمتر از نمونه‌های بدون نانو لوله‌های کربنی می‌رسد.

بررسی‌های SEM بیانگر پراکندگی ناکافی توده‌های نانو لوله‌های کربنی با بزرگی ۵۰ میکرومتر است که باعث تضعیف خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود.

مراجع

- [1] R. Z. F. a, C. T. W. Thostenson E T, "Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review Composites," *Sci. Technol.*, vol. 61, 2001.
- [2] L. W. Z. Thostenson E T, Wang D Z, Ren Z F and Chou T-W, "Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multi-scale composites," in *J. Appl. Phys.* vol. 91, 2002.
- [3] C. T-W, "Microstructural Design of Fiber Composites," 1992.



- [4] D. E. C. Qian D, Andrews R and Rantell T, "Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, 2000.
- [5] S. M. S. P. a. A. H, "Fabrication and characterization of carbon nanotube/poly (vinyl alcohol) composites," *Adv. Mater.*, vol. 11, 1999.
- [6] G. B. Bratcher M, Ji H and Mays J, "Study in the dispersion of carbon nanotubes," *Materials Research Society Proceedings*, vol. 706, 2001.
- [7] Evans A G, "Toughening mechanism in zirconia alloys". In: Claussen N, R. uhl eM, Heuer A H, (eds.) *Advances in Ceramics: Science and Technology of Zirconia II*, American Ceramic Society, Columbus, OH, Vol. 12, pp. 193–212, 1984.
- [8] Siegel RW, Chang SK, Ash BJ, et al. "Mechanical behaviour of polymer and ceramic matrix nanocomposites". *Scripta Mater*; 44: 2061-2064, 2001.
- [9] Zhan GD, Kuntz JD, Wan J, Mukherjee AK. "Single wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina based nanocomposites". *Nat Mater*, 2: 38-42, 2003.