

## بررسی ریزساختاری و خواص نانو کامپوزیت آلومینا/نانولوله‌های کربنی تولید شده به روش پلاسمای جرقه‌ای

صاحبعلی منافی\*<sup>۱</sup>، سید حسین بدیعی<sup>۱</sup>، رضا طاهریان<sup>۲</sup> و ایمان فرح بخش<sup>۳</sup>

۱- دانشکده فنی و مهندسی، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

۲- دانشگاه شاهرود، دانشکده مهندسی مکانیک، گروه مهندسی مواد

۳- گروه مهندسی، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۰۵/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۰۸/۱۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۰۸/۳۰

### چکیده

در این تحقیق، آلومینای تقویت شده با نانولوله‌های کربنی چندجداره از طریق زینترینگ به کمک قوس پلاسما (SPS) ساخته شدند. جهت ارزیابی کامپوزیت‌ها، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی، پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی رامان مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی چندجداره اثر تقویت‌کنندگی قابل قبولی از خود نشان می‌دهند. همچنین مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که نانولوله‌های کربنی چندجداره توزیع مناسبی از خود نشان می‌دهند. نتیجه مقایسه اندازه کریستالیت بدست آمده از آلومینا زینتر شده به روش زینترینگ به کمک قوس پلاسما در تحقیق حاضر نسبت به سایر روش‌ها تایید می‌کند که روش SPS یک روش زینترینگ سریع‌تر است که اندازه کریستالیت کمتری نشان می‌دهد. همچنین، اختلاط‌سازی پودرهای اولیه به دلیل ارزانی، در دسترس بودن و حذف آسان پس از عملیات اختلاط‌سازی در دماهای پایین در آب مقطر انجام شد و همچنین این روش از واکنش‌های پیچیده گروه‌های کربنی با پراکنده‌سازهای مختلف را حذف نمود.

**واژه‌های کلیدی:** نانو کامپوزیت، نانولوله‌های کربنی چندجداره، آلومینا، روش قوس پلاسما، خواص مکانیکی.

### ۱- مقدمه

کربنی تک‌جداره و چندجداره تقسیم می‌شوند و به علت نسبت ابعادی بالا می‌توانند سرامیک‌های عایق را به رساناهای الکتریکی تبدیل کنند که این نوع کامپوزیت‌سازی آلومینا با نانولوله‌های کربنی تک‌جداره بیشترین هدایت حرارتی را ایجاد می‌کند [۳]. به منظور دستیابی به خواص عالی این کامپوزیت‌ها باید به مواردی توجه کرد که از جمله آن می‌توان به عدم آگلومراسیون CNTs و پراکنندگی همگن در زمینه آلومینا، اطمینان عدم

نانولوله‌های کربنی (Carbon Nanotubes: CNTs) در انواع ماتریس سرامیکی پلی کریستالی مانند،  $MgAl_2O_4$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Si_3N_4$  و  $ZrO_2$  می‌توانند به عنوان فاز تقویت‌کننده قرار بگیرند [۱]. CNTs سبب دوام و بهبود خواصی مانند ضریب اصطکاک و سایش آلومینای تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی می‌شود [۲]. این نانولوله‌ها به دو دسته نانولوله‌های

\* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: manafi@iau-shahrood.ac.ir

مکانیکی کامپوزیت‌ها را بازی می‌کند.

در این مقاله، به بررسی خواص ریزساختار همچنین بررسی مورفولوژیکی نانو کامپوزیت آلومینا/نانولوله کربنی چندجداره پرداخته شد که روش زینتر مورد استفاده روش قوس پلاسما (Spark Plasma Sintering: SPS) است. این روش، یک روش سریع زینتر است و قابلیت زینتر کردن انواع پودرهای رسانا و نارسانا را دارد و باعث افزایش دانسیته، ریزدانه‌گی و پراکندگی یکنواخت تر نانولوله‌ها در سطح کامپوزیت می‌شود.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه

در این تحقیق از پودر آلومینا با اندازه دانه ۵ میکرون (پارک علم فناوری خراسان رضوی) استفاده شد (جدول ۱). میانگین قطر خارجی پودر نانولوله‌های کربنی چندجداره (Multi-walled carbon nanotubes: MWCNTs) ۳۷ nm است (تهیه شده تولیدی پژوهشگاه صنعت نفت). پودر PVA مصرفی به مقدار ۱۰ گرم، این پودرها سفید رنگ، حلال در آب، دانسیته ۱/۲ گرم بر سانتی متر مکعب و دارای نقطه ذوب ۲۰۰ °C می‌باشند. طیف‌سنجی رامان مربوط به نانولوله‌های کربنی در شکل ۱ آورده شده است.

جدول ۱: آنالیز عنصری آلومینا.

درصد	نوع
۹۹/۵	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۱	SiO <sub>2</sub>
۰/۰۱-۰/۰۳	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۰۳-۰/۰۵	CaO
۰/۰۰۱	TiO <sub>2</sub>
<< ۰/۱	Na <sub>2</sub> O
۰/۰۰۳	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
۰/۰۰۲	ZnO
۰/۲	LOI
۹۵>>	α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

تخریب و آسیب‌دیدگی CNTs در فرآیند تولید [۴]، ترکندگی و چسبندگی مناسب بین CNTs و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> اشاره کرد. قرارگیری نانولوله‌های کربنی در زمینه سرامیکی از اهمیت زیادی برخوردار است. مقدار زیاد نانولوله منجر به آگلومراسیون بیشتر آنها می‌شود که باعث کاهش احتمال تماس بین نانولوله‌ها و زمینه سرامیکی و در نهایت باعث افت خواص مکانیکی می‌شود [۵].

سیگل [۶] و همکارانش در سال ۲۰۰۱ افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت‌های آلومینا با ۱۰ درصد حجمی CNTs تا بیشتر از ۲۴٪ در مقایسه با آلومینای خالص را گزارش کردند. در سال ۲۰۰۵ لیم [۷] و همکارانش میزان سایش کامپوزیت آلومینا/نانولوله‌های کربنی ریخته‌گری نواری بطور پیوسته با افزایش CNTs تا ۱۲ درصد کاهش می‌یابد. Jiang [۳] و همکارانش نیز در سال ۲۰۰۷ اثر دمای زینتر بر نانو کامپوزیت‌های پایه آلومینای تقویت شده با SWCNTs را مورد بررسی قرار دادند که مشخص شد بدنه زینتر شده، حاوی ۱۰ درصد حجمی SWCNTs با استفاده از روش SPS در دمای ۱۱۵۰ °C بالاترین سختی و یکرز، دانسیته و K<sub>IC</sub> را داشتند. احمد [۸] و همکارانش در سال ۲۰۱۰ اثر مقدار CNTs در زمینه آلومینا را بررسی کردند. اگیولر [۹] و همکارانش در سال ۲۰۱۴ رفتار شکست آلومینای تقویت شده با مخلوطی از SWCNTs و MWCNTs را مورد بررسی قرار دادند. سختی و چقرمگی شکست این ترکیب پایین تر از آلومینای خالص و کامپوزیت‌های آلومینای خالص و کامپوزیت‌های ۰/۱ درصد آلومینا/نانولوله تک‌جداره و ۰/۱ درصد آلومینا/نانولوله چندجداره بدست آمد. نانولوله‌های کربنی چندجداره بهترین اثر تقویت در نانو کامپوزیت آلومینا را داشت. با توجه به کار صورت گرفته، خواص مکانیکی بسیار ضعیف مخلوط نانولوله‌های کربنی تک و چندجداره در زمینه آلومینا به پراکندگی ضعیف و ناهمگن CNTs نسبت داده شد و مناسب نبوده و پیشنهاد نمی‌شود. توزیع مناسب فاز تقویت کننده در زمینه نقش کلیدی در خواص فیزیکی و

درون قالب ریخته شد. سنبه از جنس گرافیت بالای قالب و به صورت درزبندی شده روی پودر قرار گرفت. با قرار دادن قالب درون دستگاه، عملیات خلا انجام شد. در ابتدا فشار اولیه تا ۱۰ MPa و نرخ افزایش دما حدود ۵۰ °C/min تنظیم شد. با افزایش دما تا ۱۳۰۰ °C مقدار فشار پرس به ماکزیمم فشار یعنی ۲۰ MPa افزایش یافت و قطعه مورد نظر در دمای ۱۵۰۰ °C، به مدت ۱۰ دقیقه نگه داشته شد. نرخ کاهش دما نیز حدود ۱۰۰ °C/min تنظیم شد. در پایان، قطعه مورد نظر پس از برش و پولیش برای انجام تست‌های استحکام و سختی‌سنجی آماده شد. به منظور حذف شیارهای میکرونی ایجاد شده توسط برشکاری، پولیش از کاغذ سنباده‌های زیرتر تا کاغذ سنباده ۲۰۰۰ و در نهایت پولیش تا ۱ میکرون انجام شد.

### ۳-۲- آنالیزهای میکروساختاری

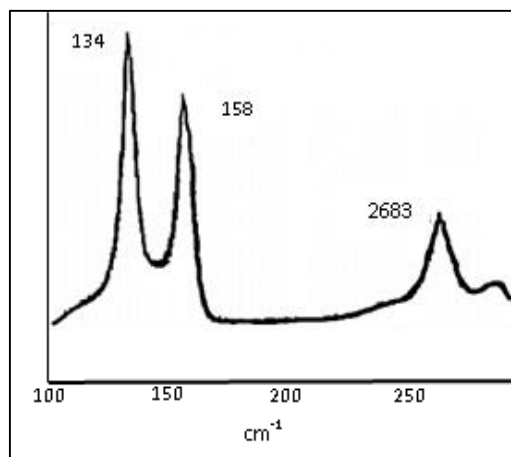
بررسی فازی مواد اولیه با پراش اشعه ایکس (XRD, Philips) با مدل PW3710 تحت ولتاژ ۴۰ کیلوولت و جریان ۳۰ میلی آمپر) صورت گرفت. برای بررسی سائز، مورفولوژی و توزیع فاز تقویت کننده در زمینه آلومینا از میکروسکوپ الکترونی روبشی (با گسیل میدانی ساخت شرکت MIRA3TESCAN و مدل IIXMU) استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- آنالیز فازی

آنالیز پراش اشعه ایکس به منظور بررسی ساختار کریستالی و فازهای موجود انجام شد. شکل ۲ آنالیز فازی آلومینای خالص مصرفی با پودرهای کامپوزیتی را نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های شناسایی شده مربوط به  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  است. سپس به منظور اختلاط‌سازی نانولوله‌های کربنی با آلومینا، آنالیز فازی پودر کامپوزیتی MW-AI انجام شد.

انطباق پراش اشعه ایکس پودر کامپوزیت چندجداره با آلومینا نشان دهنده مقدار ثابت درصد وزنی فاز تقویت کننده



شکل ۱: طیف‌سنجی رامان نانولوله‌های کربنی چندجداره.

### ۲-۲- روش کامپوزیت‌سازی

۱۵۰ گرم آب مقطر درون بشر ریخته شد و سپس به آن، محلول PVA ۱۰٪ اضافه شد و در نهایت به ترتیب پودرهای آلومینا و نانولوله‌های کربنی چند جداره به آن اضافه شدند. پس از اختلاط‌سازی پودرهای اولیه با آب مقطر و ۲ درصد وزنی محلول PVA ۱۰٪، دوغاب کامپوزیتی حاصل شده درون کاپ تفلونی همراه با گلوله‌های آلومینایی با سایزهای مختلف (۱-۱/۵ cm) ریخته شد و درون دستگاه آسیاب سیاره‌ای (شرکت تجهیز سرام با مدل PMV2) روی دور ۱۳۰ و زمان ۱ ساعت در اتمسفر هوای معمولی و دمای اتاق آسیابکاری شدند. با پایان یافتن مرحله آسیاب سیاره‌ای دوغاب کامپوزیتی درون خشک‌کن با دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شد. پس از خشک شدن کامل دوغاب، تمام پودر کامپوزیتی حاصل شده از الک، با شماره مش ۳۲۵ عبور داده شد. قبل از مرحله SPS، از مقدار کمی پودرهای کامپوزیتی، XRD و آنالیز FESEM گرفته شد. سپس توسط دستگاه SPS (از دستگاه SPS-Hot Pressing FashionEasy مدل 20T-10 شرکت Sintering Furnace ساخت کشور چین) همزمان پرس و زینترینگ طی مدت زمان ۱ ساعت انجام شد.

برای آماده‌سازی، ابتدا درون قالب گرافیتی با قطر داخلی ۵ cm پوششی توسط ورقه‌های گرافیت ایجاد و سپس پودر

شدت پیک نسبت به پودر آلومینای خالص ایجاد نشده و در بقیه پیک‌ها کاهش شدت، به دلیل افزودن فاز تقویت کننده MWCNTs و تغییر در درصد فاز آلومینا می‌باشد.

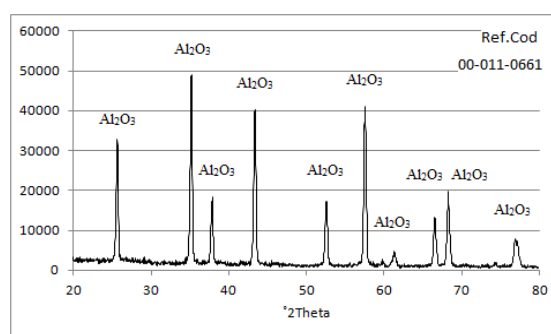
### ۳-۲-۵ دانسیته

فرآیند ساخت نانو کامپوزیت تاثیر زیادی بر دانسیته نسبی و درصد تخلخل قطعات می‌گذارد. بدین منظور از روش SPS استفاده شد. دانسیته نسبی کامپوزیت‌های زینتر شده با استفاده از روش ارشمیدس و وزن خشک، تر و غوطه‌وری محاسبه شد.

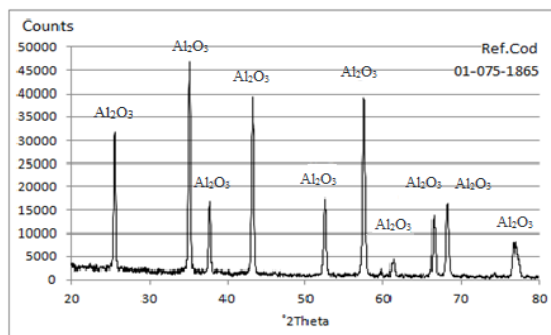
بطور کلی دانسیته نسبی با افزودن نانولوله‌های کربنی کاهش پیدا می‌کند که علت اصلی آن جاساز شدن نانولوله‌های کربنی با دانسیته پایین تر در یک زمینه چگال و ایجاد تخلخل داخلی می‌باشد [۱۲]، اما با افزودن نانولوله‌های کربنی چندجداره دانسیته‌های بالاتری نسبت به نانولوله‌های کربنی تک‌جداره حاصل می‌شود و حداقل تراکم مربوط به کامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های تک‌جداره می‌باشد که می‌تواند به سبب وجود آگلومراسیون نانولوله‌های کربنی تک‌جداره باشد. پراکنده‌سازی نانولوله‌های تک‌جداره دشوارتر بوده، در نتیجه دانسیته نهایی کاهش پیدا می‌کند. با این وجود، حتی اگر نانولوله‌های کربنی به خوبی پراکنده شوند، علاوه بر این می‌توانند اثرات منفی بر روند پخت داشته باشند. از طرفی با توجه به اینکه دانسیته نانولوله‌های تک‌جداره پایین تر از نانولوله‌های کربنی چندجداره بوده که خود سبب کاهش دانسیته نانو کامپوزیت نانولوله‌های کربنی تک‌جداره نسبت به نانو کامپوزیت نانولوله‌های کربنی چندجداره می‌شود [۱۱].

از مقایسه این روش با روش آسیاب ماهواره‌ای توسط مقالات دیگران [۱۳] استفاده از نانولوله‌های کربنی با درصدهای ۰/۵، ۱ و ۱/۵ دریافت شد، استفاده از این روش باعث افزایش دانسیته نسبی کامپوزیت می‌شود که این به علت سریع بودن فرآیند می‌باشد [۱۴، ۱۵].

در زمینه آلومینا می‌باشد. با مقایسه این دو پراش با الگوی پراش پرتو ایکس آلومینای خالص به دلیل افزودن کمتر از ۵ درصد وزنی فاز تقویت کننده CNTs و همچنین پیک بسیار ضعیف نانولوله‌های کربنی در  $2\theta = 30^\circ$  تنها جابجایی جزئی در شدت پیک‌ها مشخص می‌شود. احتمال این جابجایی تغییر در درصد فاز آلومینا و همچنین اثر افزودن نانولوله‌های کربنی می‌باشد [۱۱، ۱۰]. در شکل ۲ (الف) آنالیز فازی از نانو کامپوزیت MW-AI تهیه شده به روش SPS آورده شده است.



(الف)

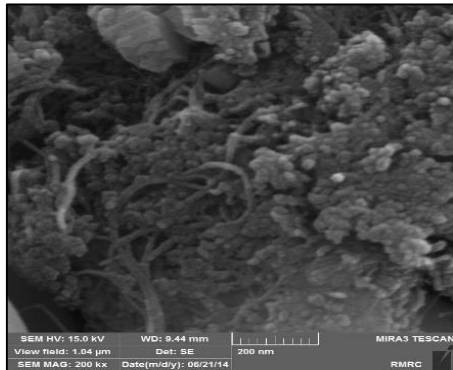


(ب)

شکل ۲: مقایسه پراش اشعه ایکس (الف) پودر کامپوزیت MW-AI و (ب) آلومینای خالص.

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، در پیک‌های  $2\theta$ ،  $34/5^\circ$  و  $77/5^\circ$  و  $61^\circ$  شدت پیک‌ها نسبت به آلومینای خالص (شکل ۲ ب) و پودر کامپوزیتی MW-AI افزایش یافته است که انتظار می‌رود، رشد ترجیحی مربوط به صفحات کریستالی باشد. در زاویه  $57/5^\circ$ ،  $2\theta$  هیچ تغییری در

دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب تر [۱۸، ۱۹]، از نسبت بهینه نانولوله‌های کربنی استفاده شد.

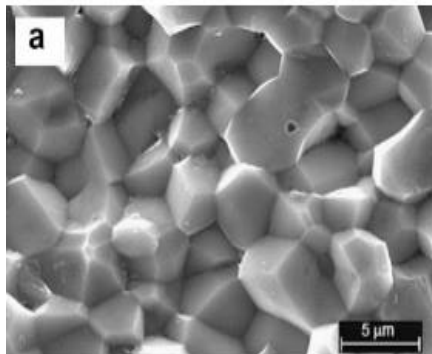


شکل ۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ترکیب پودر MW-Al.

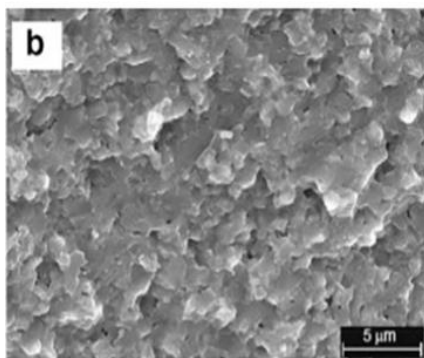
در کامپوزیت MW-Al افزایش استحکام، رابطه مستقیم با افزایش دانسیته تئوری و کاهش تخلخل داشته که بدیهی می‌باشد. از دیگر عوامل کاهش استحکام با توجه به ایجاد خوشه‌های نانولوله‌های تک‌جداره در حفرات، به جای مرزدانه و سطح دانه‌های آلومینا بدلیل پایین بودن دانسیته تئوری و اندازه نسبتاً بالای دانه‌های آلومینا تا حدود  $4/5 \mu\text{m}$  را می‌توان عنوان کرد [۱۵، ۱۶].

### ۳-۳- بررسی میکروساختار

به منظور بررسی نوع پراکندگی نانولوله‌های کربنی قبل و بعد از زینترینگ و همچنین میزان رشد دانه‌های آلومینا، نقاط مختلف قطعات با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت و تصاویر در شکل ۳ آورده شده است. توزیع همگن نانولوله‌های کربنی از مشکلات اساسی در مطالعات مشابه می‌باشد.

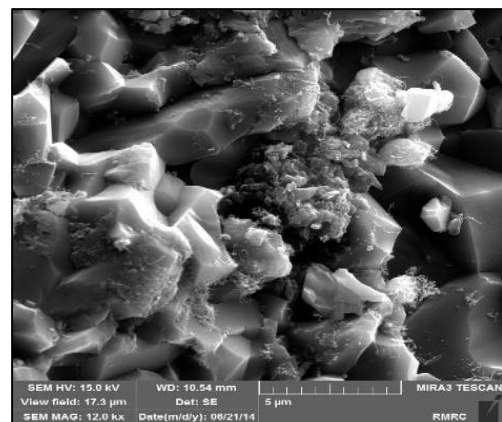


(الف)



(ب)

شکل ۵: تصویر SEM (الف) آلومینا و (ب) کامپوزیت آلومینا/ ۲ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی چندجداره [۸].



شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از کامپوزیت‌های زینتر شده MW-Al.

با توجه به نسبت طول به قطر MWCNTs انتظار می‌رود که اتصال سطحی بیشتری ایجاد شود. پیوند سطحی می‌تواند یک عامل مهم برای افزایش چقرمگی در کامپوزیت‌ها به حساب آید [۱۷]. با این حال، اتصال سطحی بیش از حد خوب، سرامیک را بسیار شکننده خواهد ساخت که می‌تواند به دلیل جلوگیری از انسجام مرزدانه آلومینا در کامپوزیت‌های با غلظت‌های بالاتر CNTs، مضرتر باشد. بدین منظور جهت

MW-Al می‌تواند تنها عامل غلبه بر این موضوع باشد (شکل ۴) [۲۰]. همچنین بدیهی است که با افزایش دانسیته تئوری کامپوزیت MWCTs-Al تمایل قرارگیری نانولوله‌ها در حفرات کاهش می‌یابد و در نتیجه باعث بهبود خواص

زینتر سریع موجب شد اندازه دانه‌ها نسبت به سایر روش‌ها ریزتر شود که باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود.

## مراجع

- [1] G. Yamamoto, *Nanotechnology*, **19**, 2008, 708.
- [2] E. Zapata-Solvas, D. Gomez-Garcia, *Journal of the European Ceramic Society*, **32**, 2012, 3001.
- [3] D. Jiang, *Scripta Materialia*, **56**, 2007, 959.
- [4] M. Tabatabaei, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44**, 2011, 401.
- [5] J. Koohsorkhi, **44**, 2006, 2797.
- [6] R. Siegel, *Scripta Materialia*, 2001, **44**, 2061.
- [7] D.S. Lim, *Wear*, **259**, 2005, 539.
- [8] I. Ahmad, *Composites Science and Technology*, **70**, 2010, 1199.
- [9] A. Aguilar-Elguezabal, *Composites Part B: Engineering*, **60**, 2014, 463.
- [10] C. Laurent, E. Flahaut, *Carbon*, **48**, 2010, 2994.
- [11] J. Sun, L. Gao, X. Jin, **31**, 2005, 893.
- [12] E. Frei, M. Schnitzer, S.U. Khan, "Soil organic matter: Developments in soil science", Elsevier, New York, 1978.
- [13] R.J. Donahoe, L. Yang, *Acta*, **69**, 2005, 616.
- [14] F. Inam, T. Peijs, M.J. Reece, *Journal of the European Ceramic Society*, **31**, 2011, 2853.
- [15] M. Bocanegra-Bernal, *Carbon*, **49**, 2011, 1599.
- [16] A.C. Zaman, *Ceramics International*, **38**, 2012, 1287.
- [17] J.W. An, D.H. You, D.S. Lim, *Wear*, **255**, 2003, 677.
- [18] S. Costa, *Mater Science-Poland*, **26**, 2008, 433.
- [19] L. Bokobza, *Express Polymer Letter*, **6**, 2012, 601.
- [20] Z. Ren, *Science*, **282**, 1998, 1105.

می‌گردد. شکل ۵ (الف و ب) تصویر SEM نانو کامپوزیت آلومینا/MWCNTs به روش پرس گرم را نشان می‌دهد. این روش دارای اندازه دانه‌های بیشتر از روش قوس پلاسما است و اندازه آن ۴۰ nm است که این اندازه کریستالیت بیشتر به علت سرعت کمتر این روش است. ولی در روش SPS به علت سرعت بالای زینتر، دانه‌ها زمانی برای رشد ندارند و اندازه آنها کوچک‌تر از سایر روش‌های زینتر است.

## ۴- نتیجه گیری

نانولوله‌های کربنی چندجداره بهترین اثر تقویت‌کنندگی در زمینه آلومینا از نظر استحکام کششی دارند. در پراش پرتو ایکس (XRD) مشاهده شد که پیک‌های نانولوله‌های کربنی چندجداره کاملاً یکسانی داشتند. تصاویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی SEM نشان داد که نانولوله‌های کربنی چندجداره پراکندگی خوبی نشان می‌دهند. این عامل باعث بهبود خواص مکانیکی آن می‌شود. همچنین در آنالیز فازی فقط فاز  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  مشاهده شد. استفاده از روش SPS یا