

بررسی تاثیر آسیاب مکانیکی بر ریزساختار و توزیع نانولوله‌های کربنی در ساخت نانوکامپوزیت مس تقویت شده با نانولوله‌های کربنی چند دیواره

اسماعیل صلاحی* و محمدرضا اکبرپور

پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۸/۱۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۱۰/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۱۲/۱۹

چکیده

در این تحقیق، از آسیاب مکانیکی در محیط خشک برای توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی چند دیواره در داخل فلز مس و ساخت نانوکامپوزیت مس-نانولوله‌های کربنی چند دیواره استفاده شد. تغییرات مورفولوژی ذرات و توزیع نانولوله‌های کربنی در داخل پودر مس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، تغییرات اندازه دانه‌های فلز مس توسط پراش اشعه X با استفاده از روش ویلیامسون-هال انجام شد. نتایج نشان داد که مورفولوژی ذرات، اندازه دانه‌های فلز پس از زمان آسیاب مکانیکی ۱۶ ساعت تقریباً ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن پودر به حالت پایدار است. بررسی تغییرات ساختار نانولوله‌ها در هنگام آسیاب مکانیکی، توسط آنالیز رامان نشان داد که در هنگام آسیاب مکانیکی، ساختار نانولوله‌ها مقداری آسیب می‌بینند. بنابراین تغییر شرایط آسیاب مکانیکی برای کوتاه کردن زمان رسیدن به حالت پایدار ضروری است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، مس، نانولوله‌های کربنی، آلیاژسازی مکانیکی.

۱- مقدمه

مغناطیسی $\text{Cu}_{80}\text{Co}_{20}$ با ساختار نانوبلوری [۵-۲]. گروه دوم شامل ساخت کامپوزیت‌های ذره‌ای با زمینه مس می‌باشد. این ذرات، ذرات سرامیکی یا بین فلزی مانند TiC ، SiC ، Al_2O_3 و غیره هستند [۸-۶]. در دهه اخیر برای دستیابی به کامپوزیت‌های با خواص بهتر، از نانولوله‌های کربنی استفاده شده است. نانولوله‌های کربنی، به خاطر پیوند کربن-کربن sp^2 سختی و استحکام بالایی دارند. نانولوله‌های کربنی، سفت‌ترین فیبرهای شناخته شده با ثابت کشسان (E) حدود ۱/۴ TPa می‌باشند.

پیشرفت‌های تکنولوژیکی در این دهه‌ها وابسته به استفاده از مواد پیشرفته مانند فلزات، آلیاژها، کامپوزیت‌ها و دیگر مواد سازه‌ای می‌باشد که بیشتر آنها دارای مس هستند [۱]. تحقیقات انجام شده بر روی سیستم‌های مس را در دو گروه می‌توان معرفی کرد. گروه نخست مربوط به ساخت آلیاژهای کامپوزیتی مس است. به عنوان مثال Cu-Al ، Cu-C ، Cu-W ، Cu-Cr(a) و یا ساخت ترکیب

*عهده‌دار مکاتبات: اسماعیل صلاحی

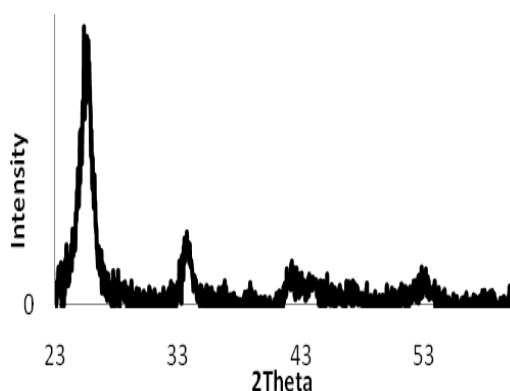
نشانی: کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده سرامیک

تلفن: ۰۲۶۱-۶۲۰۴۱۳۱، دورنگار: ۰۲۶۱-۶۲۰۱۸۸۸، پست الکترونیکی: e-salahi@merc.ac.ir

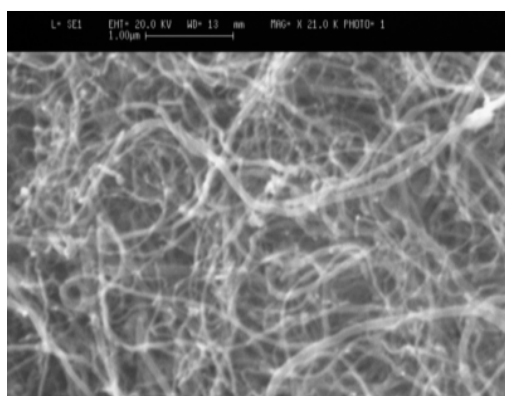
مکانیکی بر ریزساختار فاز زمینه (مس) و توزیع نانولوله‌های کربنی در زمینه مس استفاده شده و تاثیر آن بر میزان همگنی و عیوب ایجاد شده در ساختار نانولوله‌ها مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

مواد مورد استفاده در این پژوهش، شامل پودر مس با مورفولوژی دندریتی، خلوص ۹۹/۷ و اندازه ذرات کمتر از $60 \mu\text{m}$ و نانولوله‌های کربنی با قطر تقریبی $15-14 \text{ nm}$ و طول تقریبی $4-3 \mu\text{m}$ می‌باشند. شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب طیف پراش اشعه X نانولوله‌های کربنی چند دیواره و تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره را نشان می‌دهند.



شکل ۱: طیف پراش اشعه X نانولوله‌های کربنی چند دیواره.



شکل ۲: تصویر SEM نانولوله‌های کربنی چند دیواره.

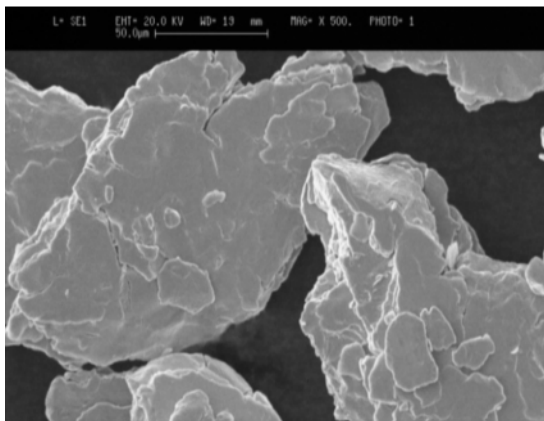
برای تهیه پودر نانوکامپوزیت Cu/CNT، پودر مس به همراه ۱ درصد وزنی CNT پس از مخلوط‌سازی مواد اولیه،

همچنین افزایش طول تا شکست برابر با ۳۰-۲۰ درصد، به همراه سفتی زیاد، استحکام کششی بیشتر از 200 GPa را از خود نشان می‌دهند [۹]. مطالعات تئوری نشان داده است که رسانش گرمایی نانولوله‌های کربنی تک دیواره در دمای اتاق، حدود 6600 تا 11000 W/mK است [۱۰، ۱۱]. به عبارت دیگر، رسانش گرمایی نانولوله‌های کربنی، حداقل دو برابر الماس (رساناترین ماده، پیش از کشف نانولوله‌های کربنی) است. همچنین نانولوله‌های کربنی، خواص الکتریکی منحصر بفردی که بیشتر ناشی از مشخصه یک بعدی و ساختار الکترونی مختص گرافیت است را دارا می‌باشند [۹]. بیشتر تحقیقات انجام شده در مورد استفاده از نانولوله‌های کربنی در تهیه کامپوزیت‌ها، پیرامون زمینه‌های پلیمری و سرامیکی و تحقیقات کمتری در مورد استفاده از نانولوله‌های کربنی در زمینه‌های فلزی مربوط می‌شود. علت این امر، پیچیدگی‌های مباحث مربوط به فصل مشترک فلز و نانولوله، مشکلات همگن‌سازی و توزیع یکنواخت نانولوله‌ها بدون تجمع است. در میان فلزات، بیشترین تحقیقات روی فلز آلومینیم و آلیاژهای آن انجام شده است. کارهای انجام شده در مورد استفاده از نانولوله‌های کربنی در زمینه مس، برای بهتر کردن خواص آن، بیشتر در چند سال اخیر و آن هم خیلی کم و پراکنده است.

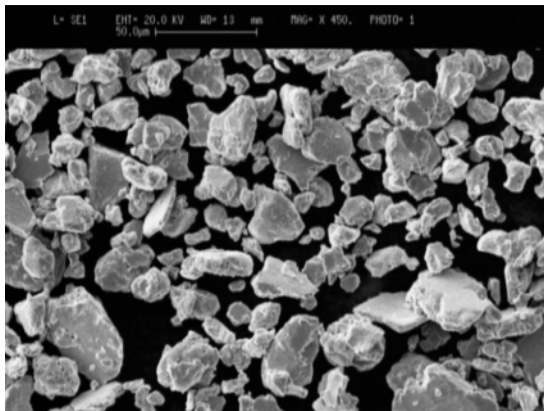
Chen و همکارانش [۱۲] کامپوزیت‌های مس/نانولوله‌های کربنی را با استفاده از روش متالورژی پودر تهیه کردند و نشان دادند که حضور نانولوله‌های کربنی چند دیواره سرعت سایش و ضریب انبساط را بهبود می‌بخشد. این نتایج نشان می‌دهد که کامپوزیت‌های فلز/نانولوله‌های کربنی دارای پتانسیل بالایی در کاربردهای تریبولوژیکی می‌باشند. Carreno-Morelli و همکارانش [۱۳] کامپوزیت CNT/Mg را با مخلوط کردن پودرهای اولیه به مدت ۴ ساعت و سپس پرس گرم و HIP شکل دادند و به توزیع یکنواخت نانولوله‌ها رسیدند. آنها نشان دادند که پوشش‌دهی نانولوله‌های کربنی، استحکام اتصال فصل مشترک را بهبود می‌بخشد. عدم توزیع همگن نانولوله‌ها (به دلیل اختلاف چگالی زیاد بین مس و نانولوله‌ها) یکی از مشکلات اصلی در ساخت نانوکامپوزیت مس-نانولوله‌های کربنی می‌باشد. در این تحقیق، از تاثیر روش آسیاب

انجام آسیاب مکانیکی با گذشت زمان در شکل ۴ نشان داده شده است.

در شکل ۴-الف (زمان آسیاب ۸ ساعت) ذرات پودر، در اثر ضربه و جوش سرد، بزرگ و مسطح شده و اندازه‌های حدود ۸۰ میکرومتر می‌رسد. در زمان‌های بالاتر، بدلیل کارسختی ناشی از ضربه (کار سرد) و حضور نانولوله‌های کربنی داخل ذرات، شکست آنها انجام می‌شود. با وارد شدن به این مرحله، با گذشت زمان، ذرات ریزتر شده، همچنین توزیع نانولوله‌ها همگن‌تر می‌شود. شکل ۴ ب مورفولوژی و اندازه ذرات را در زمان آسیاب ۲۴ ساعت نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۴: تصویر SEM نانوکامپوزیت مس - تقویت شده

با ۱ درصد وزنی نانولوله‌های کربنی پس از آسیاب

مکانیکی به مدت: الف) ۸ ساعت و ب) ۲۴ ساعت.

ذرات تقریباً هم محور (شبه کره) بوده و اندازه ذرات ریز می‌باشد. با گذشت زمان، تغییرات آنچنانی در اندازه و

جهت توزیع همگن نانولوله‌های کربنی و رسیدن به ساختار نانو، فرآیند آلیاژسازی مکانیکی در آسیاب سیاره‌ای به مدت ۲۴ ساعت با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه انجام شد. گلوله‌های مورد استفاده در این فرآیند از جنس فولاد پر کروم بودند. نسبت وزنی گلوله به پودر (BPR) ۱:۲۰ انتخاب شد. برای بررسی مورفولوژی پودرها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Philips XL30 SEM)، برای ارزیابی ریزساختار از پراش اشعه X توسط تابش K_{α} مس استفاده شد. همچنین برای تعیین میزان کیفی تغییرات نانولوله‌ها در هنگام آسیاب مکانیکی از طیف‌سنج رامان استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

تجمع و آگلومره شدن نانولوله‌های کربنی یکی از مهمترین معایب آنها می‌باشد که در اثر اختلاف دانسیته زیاد با فاز زمینه ایجاد می‌شود. آزمایش اولیه آمیختن خشک نانولوله‌ها با فلز مس با استفاده از همزن توربولار (Turbula Mixer) نشان داد که تجمعات بزرگ و در حدود ۱۵ میکرومتر از نانولوله‌ها تشکیل می‌شود. شکل ۳ تصویر SEM از یکی از آگلومره‌ها را نشان می‌دهد.



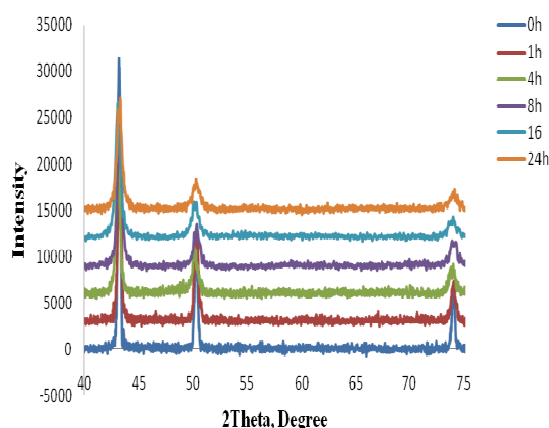
شکل ۳: تصویر SEM نشان دهنده تجمع نانولوله‌های کربنی

در کنار فلز مس بعد از هم زدن به مدت ۱ ساعت.

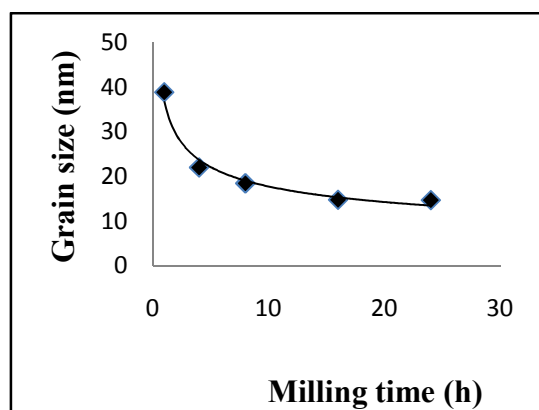
جهت غلبه بر مشکل آگلومره شدن از آسیاب مکانیکی استفاده شد. تغییرات مورفولوژی ذرات نانوکامپوزیت در اثر

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 2\epsilon \sin \theta \quad (1)$$

بنابراین با رسم نمودار $\beta \cos \theta$ بر حسب $\beta \sin \theta$ خطی با شیب 2ϵ و عرض از مبدا $0.9\lambda/D$ بدست می‌آید. تغییرات اندازه دانه‌های مس بدست آمده با استفاده از روش فوق در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان بالمیل اندازه دانه‌ها کاهش یافته و در نهایت به یک مقدار ثابتی می‌رسد.



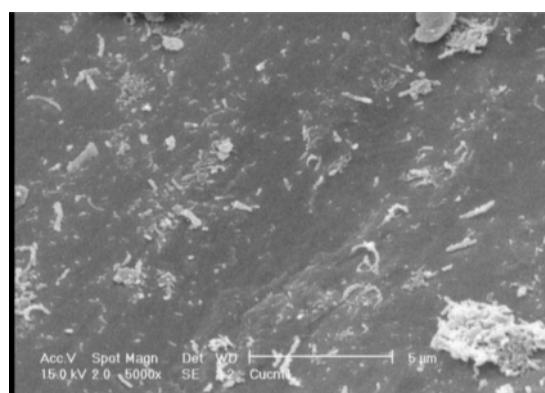
شکل ۶: تغییرات الگوی پراش اشعه X فاز زمینه با تغییر زمان آسیاب مکانیکی.



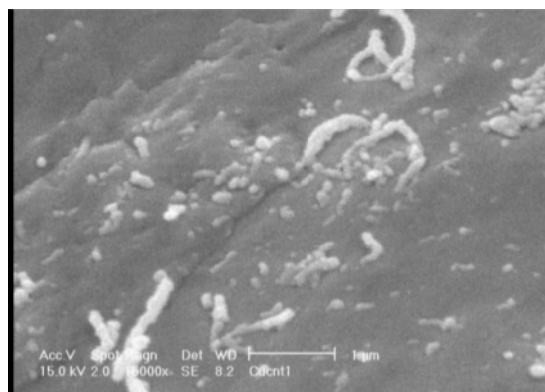
شکل ۷: تغییرات اندازه دانه فاز زمینه با تغییر زمان آسیاب مکانیکی.

شکل ۸ طیف رامان باندهای G و D نانولوله‌های کربنی چند دیواره (بدون آسیاب) و Cu/CNT (پس از ۲۴ ساعت آسیاب) را نشان می‌دهد. خط G ویژگی مشخصه لایه‌های گرافیت و منطبق بر ارتعاش مماسی اتم‌های کربن است. دومین حالت یعنی خط D ویژگی مشخصه معمول برای ساختار گرافیتی معیوب است. مقایسه نسبت شدت‌های دو

مورفولوژی ذرات رخ نمی‌دهد. به نظر می‌رسد که زمان آسیاب ۲۴ ساعت، زمان مناسبی برای پودر از نظر همگن شدن، شکل، اندازه ذرات و میزان عیوب نانولوله‌ها برای شکل‌دهی می‌باشد. توزیع نانولوله‌ها بعد از ۱۵ دقیقه آسیاب در شکل ۵ (الف و ب) در دو بزرگنمایی نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، توزیع یکنواختی از نانولوله‌ها بوجود آمده است. مشاهده می‌شود که در دقایق اولیه آسیاب، نانولوله‌ها توسط لایه نازکی از پودرهای مس خیلی ریز پوشیده شده‌اند. این حالت مانع از آسیب دیدگی نانولوله‌ها در هنگام آسیاب کردن می‌شود.



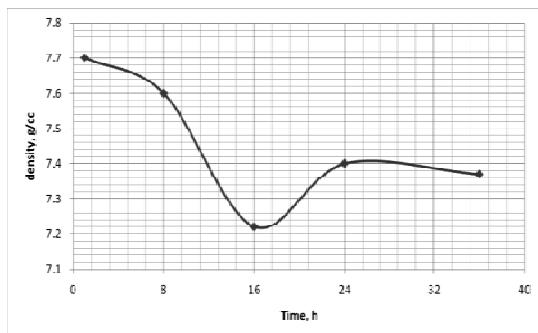
(الف)



شکل ۵: تصویر SEM پودر نانوکامپوزیت Cu-1wt.%CNT پس از ۱۵ دقیقه آسیابکاری مکانیکی در دو بزرگنمایی متفاوت.

شکل ۶ طیف پراش اشعه X را برای کامپوزیت Cu/CNT در زمان‌های مختلف بالمیل نشان می‌دهد. بدلیل مقدار اندک CNT پیک مشخصه‌ای برای CNT دیده نمی‌شود و تمامی پیک‌ها مربوط به مس می‌باشند. با استفاده از روش Williamson-Hall [۱۴] اندازه دانه‌های فاز زمینه از طیف پراش اشعه X محاسبه شد. رابطه ویلیامسون-هال (Williamson-Hall) بدین صورت می‌باشد:

ارشمیدس اندازه‌گیری شد. شکل ۹ تغییرات چگالی را با زمان آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. زمان آلیاژسازی مکانیکی تاثیر زیادی بر چگالی خام دارد. این تغییرات متناسب با اندازه و مورفولوژی ذرات تهیه شده به روش آلیاژسازی مکانیکی است. همانطور که دیده می‌شود اندازه ذرات بزرگ و با مورفولوژی ورقه‌ای قابلیت پرس پذیری نامناسبی دارند. البته کاهش جزئی چگالی خام در زمان ۳۶ ساعت آسیاکاری، می‌تواند مرتبط با سختی ذرات در اثر انجام آلیاژسازی باشد.



شکل ۹: تغییرات چگالی خام با زمان آسیاکاری مکانیکی.

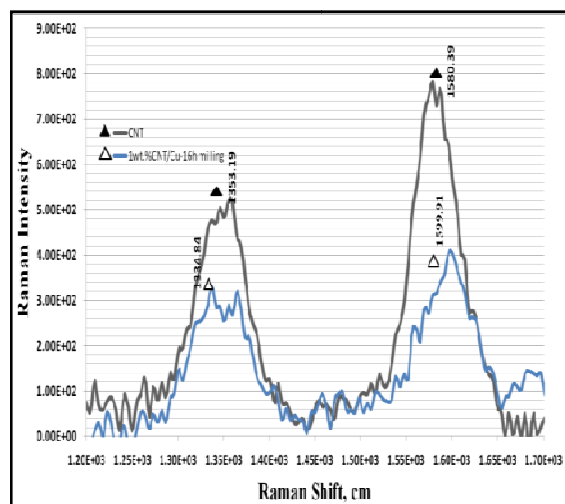
تاثیر زمان آلیاژسازی، بر سختی ذرات نانوکامپوزیت تهیه شده در جدول ۱ نشان داده شده است. سختی توسط دستگاه سختی سنجی مدل MVK-H21 تحت نیروی ۱۲ گرم و زمان ماندگاری ۱۵ ثانیه، به طور متوسط از ۱۲ ذره اندازه‌گیری شده است.

جدول ۱: تاثیر زمان آلیاژسازی بر سختی ذرات نانوکامپوزیت Cu/1 wt.% CNT.

سختی بر حسب Kg/cm^3	زمان آسیاکاری بر حسب ساعت
$117/8 \pm 10$	۸
$241/7 \pm 6/2$	۱۶
$261/6 \pm 2/0$	۲۴
$262/4 \pm 1/5$	۳۶

اطلاعات این جدول نشان می‌دهد که کاهش پرس‌پذیری، در زمان‌های زیاد آسیاب کردن، مرتبط با سختی ذرات است و با افزایش آن، قابلیت پرس‌پذیری کاهش می‌یابد.

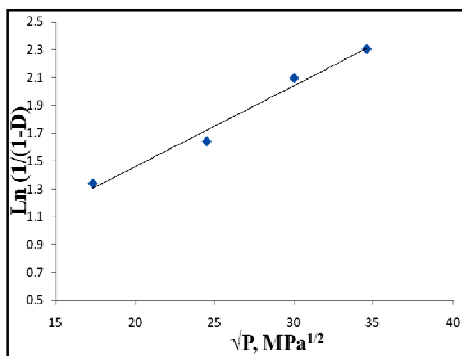
پیک، میزانی برای کیفیت نمونه‌هاست. برای نانولوله‌های کربنی بدون آسیاب، محل باندهای D و G برای برانگیختگی $514/5 \text{ nm}$ به ترتیب برابر $1850/39$ و $1353/9 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. حضور باندهای D و G بعد از ۲۴ ساعت آسیاب مکانیکی نشان می‌دهد ساختار نانولوله‌ها در هنگام آسیاب مکانیکی حفظ می‌شود. در اثر آسیاب، مراکز باندهای D و G در نانوکامپوزیت به ترتیب به $1599/91$ و $1334/48 \text{ cm}^{-1}$ تغییر می‌کند. در شکل ۸ دیده می‌شود که شدت پیک D، که معمولاً مرتبط با کربن بی‌نظم است در اثر آسیاب مکانیکی کم شده است. باند D در نانولوله‌های کربنی ممکن است ناشی از عیوب دیواره و در برخی موارد ناشی از کربن آمورف باشد [۱۵]. یک مورد دیگر اینکه شدت هر دو باند در اثر آسیاب مکانیکی کاهش یافته است. I_D/I_G از حدود $1/48$ به $1/23$ کاهش یافته است. کاهش در نسبت شدت‌ها نشان دهنده کاهش کمتر شدت باند G نسبت به D است. این نسبت بیانگر کیفیت نمونه‌هاست. شدت مشابه این دو پیک نشان دهنده مقدار بالای عیوب ساختاری است. بر اساس شکل ۵ می‌توان گفت در اثر آلیاژسازی مکانیکی، عیوب اندکی افزایش یافته و اندازه نانولوله‌ها کاهش می‌یابد [۱۵].



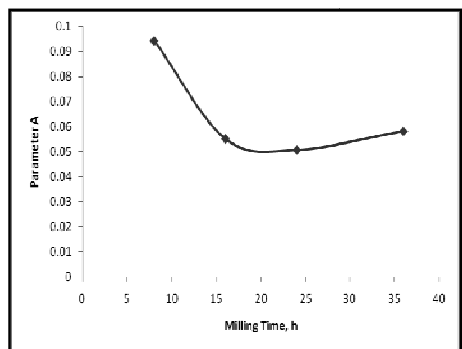
شکل ۸: طیف رامان نانولوله‌های کربنی خالص بدون آسیاب مکانیکی و پودر نانوکامپوزیت Cu-1wt.%CNT.

پودر نانوکامپوزیت Cu/1wt.%CNT تهیه شده در زمان‌های آسیاب گوناگون، به کمک پرس تک محور شکل داده شد. چگالی خام قرص‌های تهیه شده، به روش

در شکل ۱۱، $\ln(1/(1-D))$ برحسب $\ln P$ برای پودر نانوکامپوزیت آسیاب شده به مدت ۲۴ ساعت رسم شده است. شیب خط موردنظر، همان عامل A بوده که شاخصی برای قابلیت تغییر شکل دائم پودر در هنگام پرس است. برای زمان‌های مختلف آسیاکاری، این منحنی رسم شد. تغییر عامل A با زمان آسیاب در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشخص است، با افزایش زمان آسیاکاری تا ۱۶ ساعت، عامل A کاهش می‌یابد و پس از ۱۶ ساعت تقریباً ثابت می‌ماند. ثابت ماندن به همراه نتایج توزیع اندازه دانه و مورفولوژی پودر نشان دهنده رسیدن به حالت پایا پس از زمان ۲۴ ساعت آسیاکاری است.



شکل ۱۱: تغییرات $\ln(1/(1-D))$ با \sqrt{P} .



شکل ۱۲: تغییرات عامل A با زمان آسیاکاری.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پودر نانوکامپوزیت مس- نانولوله‌های کربنی چند دیواره توسط آسیاب مکانیکی تهیه شد. تغییرات مورفولوژی و اندازه ذرات پودرهای بدست آمده توسط SEM و تغییرات اندازه دانه‌های فاز زمینه با استفاده از پراش اشعه X و روش Williamson-Hall مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که مورفولوژی ذرات، اندازه

برای بررسی تاثیر فشار پرس بر تراکم پودر، کامپوزیت مورد نظر آسیاب شده، به مدت ۲۴ h در فشارهای گوناگون توسط روش پرس شکل داده شدند. تاثیر فشار پرس بر چگالی خام در شکل ۱۰ آورده شده است. سازگار بهتر شدن چگالی خام، تحت تاثیر دو عامل است:

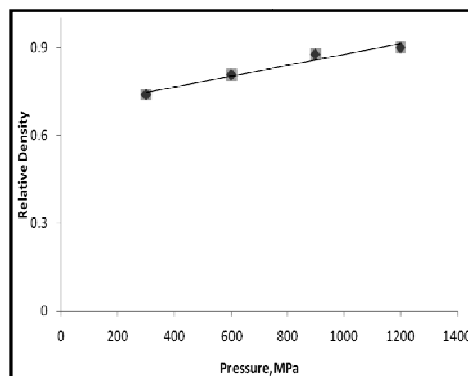
- سر خوردن ذرات و قفل شدن درونی

- تغییر شکل مومسان و خرد شدن

مرحله اول متراکم کردن پودر، باعث آرایش دوباره ذرات از حالت شل، به فشردگی نزدیک به هم می‌شود. وقتی فشار پرس افزایش پیدا می‌کند، ناحیه تماس میان ذرات زیاد شده و ذرات، شروع به تغییر شکل و شکست می‌کنند. تلاش‌های زیادی برای شناسایی رفتار تراکم مواد توسط معادله فشار انجام شده است. چندین معادله برای مدل‌سازی رابطه بین عامل‌های ماکروسکوپی اصلی ارائه شده است. یکی از معادلات پدیده شناختی که برای متراکم‌سازی ارائه شده، به صورت زیر است:

$$\ln\left(\left[\frac{1}{1-D}\right]\right) = A\sqrt{P} + B \quad (3)$$

که در این معادله D چگالی نسبی و P فشار بکار رفته است. عامل A مرتبط با ظرفیت تغییر شکل پودر در هنگام فشردن بوده و عامل B بیانگر چگالی بدون فشار یا چگالی ظاهری است.



شکل ۱۰: تغییرات چگالی نسبی کامپوزیت Cu/1wt.%CNT با فشار پرس.

معادله ۳ قابلیت متراکم شدن پودر را با تغییر شکل نشان می‌دهد. شکل ۱۰ تغییرات چگالی خام را با فشار نشان می‌دهد.

- [3] V.A. Ivchenko, M.A. Uimin, A.Y. Yermakov, *Surface Science*, **440**, 1999, 420.
- [4] S.B. Li, J.X. Xie, *Mater. Sci. Tech.*, **20**, 2004, 1345.
- [5] M.T. Marques, J.B. Correia, O. Conde, *Scripta Materialia*, **50**, 2004, 963.
- [6] M.T. Marques, V. Livramento, J.B. Correia, A. Almeida, *Materials Science and Engineering: A*, **399**, 2005, 382.
- [7] J.M. Wu, *Journal of Alloys and Compounds*, **299**, 2000, 9.
- [8] E. Bobrova, *Powder Metall. Tech.*, **6**, 1994, 7.
- [9] R. Khare, S. Bose, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **4**, 2005, 31.
- [10] S. Berber, Y.K. Kwon, D. Tomanek, *Physical Review Letters*, **84**, 2000, 4613.
- [11] W.X. Chen, J.P. Tu, L.Y. Wang, H.Y. Gan, Z.D. Xu, X.B. Zhang, *Carbon*, **41**, 2003, 215.
- [12] E. Carreno-Morelli, J. Yang, E. Couteau, K. Hernadi, J.W. Seo, C. Bonjour, L. Forro, *Phys. stat. sol.*, **8**, 2004, 53.
- [13] C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science*, **46**, 2001, 1.
- [14] S. Osswald, E. Flahaut, H. Ye, Y. Gogotsi, *Chemical Physics Letters*, **402**, 2005, 422.
- [15] S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszynska, A. Bachmatiuk, *Materials Science-Poland*, **26**, 2000, 2.

دانه‌های فلز و اندازه دانه‌های فاز زمینه پس از زمان آسیاب مکانیکی ۱۶ ساعت تقریباً ثابت می‌ماند که نشان دهنده رسیدن پودر به حالت پایدار است. بررسی تغییرات ساختار نانولوله‌ها در هنگام آسیاب مکانیکی، توسط آنالیز رامان نشان داد که در هنگام آسیاب مکانیکی ساختار نانولوله‌ها مقداری آسیب می‌بیند. بنابراین تغییر شرایط آسیاب مکانیکی برای کوتاه کردن زمان رسیدن به حالت پایدار ضروری است.

مراجع

- [1] S.N. Bhattacharya, "*Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*", Hanser Verlag, Monich, 2008.
- [2] S. Bhargava, *Powder Technology*, **189**, 2009, 433.