

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ





دانشکده شیمی و مواد

رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خصوصیات مکانیکی لایه‌های نازک کامپوزیتی از جنس زیرکونیا- آلومینا تقویت

شده با نانولوله‌های کربنی به روش ریخته‌گری نواری

نگارنده: سید حسین موسوی ریزی

استاد راهنما:

دکتر مجتبی قطعی

شهریور ۱۳۹۵

## تقدیم نامہ

تقدیم بہ پدر نیک و مادر مہربانم۔

## سپاسگزاری

باسپاس از لطف پروردگار مهربان

از استاد گرامی جناب آقای دکتر مجتبی قطعی به خاطر تلاش صمیمانه شان برای به ثمر نشستن این پژوهش تشکر و قدردانی می‌کنم. بدون شک انجام این پژوهش بدون حمایت‌های بی‌دریغ و رهنمودهای عالمانه‌شان میسر نمی‌شد. همچنین از آقایان محمد مطبوع قربانی و علیرضا بدیهی برای همدلی و همکاری‌شان کمال تشکر را دارم.

## تعهدنامه

اینجانب سید حسین موسوی ریزی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی و علم مواد دانشکده‌ی مواد و شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه بررسی خصوصیات مکانیکی لایه‌های نازک کامپوزیتی از جنس زیرکونیا- آلومینا تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش ریخته‌گری نواری

تحت راهنمایی دکتر مجتبی قطعی متعهد می‌شوم:

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است، اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

### تاریخ

### امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم‌افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

## چکیده

آلومینا به عنوان یک سرامیک مهندسی با وجود دارا بودن ویژگی‌های منحصربه‌فردی مثل سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خستگی و مقاومت به خوردگی بالا، چقرمگی پایینی دارد. از روش‌های موثر در بهبود چقرمگی آلومینا، استفاده از فاز ثانویه زیرکونیای فاز تراگونال می‌باشد. با اضافه کردن نانولوله‌های کربنی به مواد سرامیکی انتظار دستیابی به کامپوزیت‌های سرامیکی با پایداری حرارتی، چقرمگی و سختی بالا وجود دارد. از میان روش‌های مختلف ساخت کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا- نانولوله-ی کربنی (ZTA- MWCNT)، روش ریخته‌گری نواری از ارزان‌ترین روش‌های تولید با خواص مطلوب می‌باشد که توانایی تهیه‌ی لایه‌های نازک کامپوزیتی را دارد. هدف از این تحقیق ساخت لایه‌های نازک ZTA- MWCNT و ارزیابی خواص آن می‌باشد. سه پراکنده ساز دولاپیکس (Dolapix PC21)، سدیم دودسیل سولفات (SDS) و پلیویدون (PVP) به طور مجزا مورد استفاده قرار گرفته است. نوارهای خام تهیه شده در دمای ۱۴۰۰ و ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد تفجوشی شده و زمان پخت ۲ و ۷ ساعت بوده است. سختی اندازه‌گیری شده میانگین  $1 \pm 28$  GPa است که افزایش ۶۴٪ را نسبت به بهترین سختی گزارش شده‌ی قبلی نشان می‌دهد. نمونه تهیه شده همچنین دارای بالاترین سختی به دست آمده به مقدار  $47/33$  GPa است که نسبت به بالاترین سختی گزارش شده‌ی این ماده ۱۲۱٪ افزایش نشان می‌دهد. آزمون پراش اشعه‌ی ایکس تایید کننده‌ی وجود فازهای آلومینا و زیرکونیای فاز تراگونال است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ریزدانه شدن، همگن بودن کامپوزیت، چگالی نهایی بالا و تفجوشی مناسب را نشان می‌دهد. همچنین در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست کربن نانولوله-های برون‌زده در اثر شکست نمایان است. آزمون رئولوژی دوغاب آبی تهیه شده نشان دهنده‌ی گرانبوی مناسب دوغاب است. نرخ برشی  $1000 \text{ S}^{-1}$ ،  $1/76 \text{ Pa. s}$ ، به دست آمده است و رفتار دوغاب رقیق شدن برشی است؛ که برای دوغاب ریخته‌گری نواری مناسب است.

**واژگان کلیدی:** آلومینا، زیرکونیا، نانولوله کربنی، پلیویدون، ریخته‌گری نواری

## فهرست مطالب

۱	۱- فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه.....
۳	۱-۲- مروری بر پیشینه‌ی تحقیق.....
۴	۱-۲-۱- توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی.....
۵	۱-۲-۲- فرایند تفجوشی.....
۷	۱-۲-۳- تحلیل ریزساختار.....
۸	۱-۲-۴- خواص مکانیکی.....
۸	۱-۳- دلیل پژوهش حاضر.....
۱۱	۲- فصل دوم: مبانی نظری
۱۲	۱-۲- ریخته‌گری نواری.....
۱۳	۱-۱-۲- معرفی روش ریخته‌گری نواری.....
۱۴	۱-۲- مواد مورد استفاده در ریخته‌گری نواری.....
۲۲	۱-۲- کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی.....
۲۲	۱-۲-۲- مکانیزم چقرمه شدن کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا.....
۲۴	۱-۲-۲- مکانیزم‌های چقرمه شدن کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا با فاز تقویت کننده الیافی...۲۴
۲۷	۳- فصل سوم: روش آزمایشگاهی
۲۸	۱-۳- مواد و تجهیزات.....
۲۸	۱-۱-۳- مواد اولیه.....
۳۱	۲-۱-۳- تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده در تولید نوار کامپوزیتی.....



۳۲	۲-۳-۲-روش تهیه نمونه به روش ریخته‌گری نواری.....
۳۲	۳-۲-۱-روش تهیه دوغاب برای ریخته‌گری نواری.....
۴۲	۳-۲-۲-فرایند ریخته‌گری نواری.....
۴۴	۳-۲-۳-فرآیند پیش پخت و تفجوشی نمونه‌ها.....
۴۷	۳-۳-روش‌های اندازه‌گیری خواص نمونه‌ها.....
۴۷	۳-۳-۱-اندازه‌گیری ابعادی.....
۴۷	۳-۳-۲-آزمون اندازه‌گیری چگالی.....
۵۰	۳-۳-۳-آماده سازی نمونه‌ها جهت پالایش کردن.....
۵۲	۳-۴-آزمون میکرو ویکرز برای تعیین سختی و چقرمگی.....
۵۷	۳-۵-آزمون نانو فرورفتگی.....
۵۸	۳-۵-۱-آزمون پراش اشعه ایکس (XRD).....
۵۹	۳-۵-۲-بررسی تصاویر ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM.....
۶۰	۳-۵-۳-آزمون خواص رئولوژیک نمونه.....
۶۳	۴-فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۴	۴-۱-روشهای مختلف تهیه دوغاب و ریخته‌گری و اثرات آن بر نمونه.....
۶۶	۴-۱-۱-مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با PC21.....
۶۸	۴-۱-۲-مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با SDS.....
۶۹	۴-۱-۳-مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با PVP.....
۷۱	۴-۲-نتایج آزمون چگالی.....
۷۲	۴-۲-۱-نتایج و بررسی ریز سختی سنجی ویکرز.....

۷۶	۳-۴- بررسی نتایج آزمون نانو فرورفتگی.....
۷۹	۴-۴- نتایج و بررسی آزمون پراش اشعه‌ی ایکس.....
۸۱	۵-۴- نتایج و بررسی تصاویر ریز ساختاری SEM.....
۸۵	۶-۴- نتایج و بررسی خواص رئولوژیک دوغاب.....
۸۷	۵- فصل پنجم: نتیجه گیری
۸۸	۵-۱- نتیجه گیری.....
۸۹	۵-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده.....
۹۱	۶- فهرست منابع

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱- آنالیز آماری کاپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربنی (۱۲)..... ۶
- شکل ۱-۲- تاثیر استحاله ی فازی از تتراگونال به مونوکلینیک در زیرکونیا، بر روی پیشروی ترک با اعمال تنش فشاری بر دهانه ی ترک..... ۲۳
- شکل ۱-۳- (الف) پودر آلومینا (ب) پودر 3YSZ..... ۲۹
- شکل ۲-۳- (الف) گلیسیرین (ب) PVP (ج) چسب PVA 15%..... ۳۰
- شکل ۳-۳- دستگاه فراصوت میله ای Qsonica Q700..... ۳۷
- شکل ۴-۳- اجزای تیغه دکتر بلید..... ۴۲
- شکل ۵-۳- شمای کلی روند دوغاب سازی، ریخته گری نواری و آماده سازی نمونه..... ۴۳
- شکل ۶-۳- (الف) کوره ی جعبه ای فرایند پیش پخت (ب) صفحه ی کنترل دیجیتال کوره..... ۴۴
- شکل ۷-۳- نمونه ی خام 7 h- 1600 °C- ZTA- 0.01 wt.% MWCNT..... ۴۶
- شکل ۸-۳- نمونه ی خام 2 h- 1600 °C- ZTA- 0.01 wt.% MWCNT..... ۴۷
- شکل ۹-۳- شماتیک نیروی ارشمیدس..... ۴۸
- شکل ۱۰-۳- تعیین چگالی با استفاده از نیروی ارشمیدس..... ۴۹
- شکل ۱۱-۳- قطعات مانت شده، سمباده خورده و پالیش شده..... ۵۱
- شکل ۱۲-۳- دستگاه پولیش (METCO)..... ۵۱
- شکل ۱۳-۳- (الف) سختی سنج پروفشنیک (ب) قرار گرفتن فرورنده بر روی نمونه..... ۵۳
- شکل ۱۴-۳- (الف) ترک نیم سکه (ب) ترک پالمکوئیست (۶۳)..... ۵۵
- شکل ۱۶-۳- نرم افزار ایندنتیشن..... ۵۸
- شکل ۱۷-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمونه نگهدار آن..... ۶۰
- شکل ۱۸-۳- دستگاه رئومتر Anton-Paar MCR 302 (۷۱)..... ۶۱

- شکل ۴-۱- الف) مکانیزم عملکرد پراکنده‌ساز استریک ب) مکانیزم عملکرد پراکنده‌ساز الکترواستاتیک.....۶۶
- شکل ۴-۲- الف) MWCNT درون اتانول در حال خشک شدن روی همزن مغناطیسی ب) MWCNT درون اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک غلیظ به نسبت مساوی روی همزن مغناطیسی.....۶۷
- شکل ۴-۳- الف) نوار خام ریخته‌گری شده با پراکنده‌سازی PC21 دارای عیب حفره‌های ریز ب) نوار ترک خورده ج) نوار بدون عیب د) نوار بدون عیب با پراکنده‌سازی نامناسب MWCNT.....۶۸
- شکل ۴-۴- الف) نوارهای دارای حفره‌های ریز متعدد ناشی از حباب‌زایی SDS ب) کف کردن دوغاب حاوی SDS.....۶۹
- شکل ۴-۵- شکل شماتیک لفافیچی کرم مانند PVP دور نانولوله‌های کربنی (۷۵).....۷۰
- شکل ۴-۶- الف) نوار خام تهیه شده با PVP آماده‌ی فرایند تفجوشی ب) نوار لایه نازک خام دارای انعطاف پذیری مناسب.....۷۱
- شکل ۴-۷- اثرات فرورونده در تصویر میکروسکوپ نوری نمونه‌ی AT36N-T.....۷۲
- شکل ۴-۸- اثرات فرورونده در تصویر میکروسکوپ نوری نمونه‌ی AT36N-T.....۷۲
- شکل ۴-۹- اثر فرورونده ریزسختی سنج و ترک آن نمونه‌ی AT35N-B.....۷۳
- شکل ۴-۱۰- نمودار نیرو-زمان و جابجایی- زمان.....۷۸
- شکل ۴-۱۱- نمودار نیرو- جابجایی نمونه.....۷۸
- شکل ۴-۱۲- نمودار XRD نمونه‌ی ZTA-0.01wt% MWCNT با نشانه گذاری.....۷۹
- شکل ۴-۱۳- مقایسه‌ی نمودار آلومینای خالص و کامپوزیت آلومینا کربن نانولوله (۵۲).....۸۰
- شکل ۴-۱۴- تصویر SEM نمونه‌ی آلومینای خالص پخت شده در اتمسفر آرگون ۲ ساعت - °C.....۸۱
- شکل ۴-۱۵- تصویر SEM از سطح پالیش شده‌ی نمونه‌ی ZTA- 0.01 wt.% MWCNT.....۸۲

شکل ۴-۱۶- الف) تصویر SEM از سطح شکست نمونه ی کامپوزیت آلومینا کرین نانولوله ب) سطح نمونه ی ZTA- 0.01 wt.% MWCNT حکاکی حرارتی شده(۱۲).....۸۳

شکل ۴-۱۷ سطح شکست نمونه ی ZTA-0.01wt% MWCNT- در  $1600^{\circ}\text{C}$  -دانه های ریز 3YSZ در دانه های بزرگ آلومینا-- فاز آلومینا به رنگ تیره، فاز زیرکونیای تتراگونال روشن.....۸۴

شکل ۴-۱۸ تصویر SEM سطح نمونه ی پالیش شده -  $1600^{\circ}\text{C}$ - ZTA- 0.01 wt.% MWCNT- 2h الف) A. 3YSZ. B. Alumina. ب) سطح پالیش شده.....۸۴

شکل ۴-۱۹- تاثیر درصد وزنی مقادیر بالای  $0/1\%$  CNT بر قرارگیری آنها در مرزدانه ها (۷۸).....۸۵

شکل ۴-۲۰- نمودار گرانی و تنش برشی بر حسب نرخ برش.....۸۶

## فهرست جدول‌ها

جدول ۱-۱- جزئیات فرآیند نانو کامپوزیت‌های تقویت شده با CNT	۷
جدول ۲-۱- مشخصات و خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه آلومینا تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی	۸
جدول ۱-۲- سیر توسعه و به‌کارگیری فناوری ریخته‌گری نواری (۳۹)	۱۳
جدول ۱-۳- خصوصیات فیزیکی 3YSZ مورد استفاده در این بررسی	۲۹
جدول ۲-۳- مشخصات فیزیکی چسب PVA و روانساز گلیسیرین	۳۰
جدول ۳-۳- توضیحات مواد پراکنده ساز	۳۱
جدول ۴-۳- روند کلی تهیه دوغاب با استفاده از پراکنده ساز دولاپیکس PC21	۳۵
جدول ۵-۳- ترکیب دوغاب نمونه‌های ۱-۵	۳۵
جدول ۶-۳- درصد وزنی ترکیب دوغاب نمونه‌های ۱-۵	۳۶
جدول ۷-۳- روند تهیه دوغاب با پراکنده ساز SDS	۳۸
جدول ۸-۳- روند ساخت دوغاب با پراکنده ساز PVP	۴۰
جدول ۹-۳- ترکیب دوغاب نمونه‌های ۳۰-۳۵	۴۰
جدول ۱۰-۳- درصد وزنی ترکیب دوغاب نمونه‌های ۳۰-۳۶	۴۱
جدول ۱۱-۳- ترکیب دوغاب و درصد وزنی نمونه خالص با پراکنده ساز PVP	۴۲
جدول ۱۲-۳- خصوصیات دستگاه رئومتر Anton-Paas MCR 302 (۷۱)	۶۱
جدول ۱-۴- چگالی نمونه های مختلف ZTA-MWCNT و $Al_2O_3$ (p): چگالی نظری - cp: چگالی نهایی نمونه).	۷۱
جدول ۲-۴- میانگین سختی ویکرز نمونه های ZTA- MWCNT در شرایط پخت و ترکیب متفاوت	۷۳

جدول ۳-۴- تغییرات سختی با افزایش نیرو در آزمون ریز سختی سنجی و تفاوت میزان آن در

آلومینای خالص و کامپوزیت آلومینا- کربن نانولوله (۳۴)..... ۷۶

جدول ۴-۴- سختی، مدول یانگ و سختی ویکرز نمونه در دو روش محاسباتی مختلف..... ۷۷

جدول ۵-۴- ترکیب دوغاب آزمون رئولوژی..... ۸۶

## فهرست نشانه‌ها

$P$	نیروی وارده از فرورونده الماسی	$B$	نیروی شناوری
$E$	مدول یانگ	$m_a$	جرم ظاهری جسم
$H$	سختی ویکرز	$m_p$	جرم واقعی جسم
$K_{IC}$	چقرمگی شکست	$m_f$	جرم مایع جابجا شده
$E_r$	مدول یانگ کاهش یافته	$\rho_p$	چگالی جسم
$E_i$	مدول یانگ فرورونده الماسی	$\rho_f$	چگالی مایع
$v_i$	ضریب پواسون فرورونده الماسی	$\rho_c$	چگالی نمونه کامپوزیتی
$v$	ضریب پواسون قطعه	$v_p$	حجم جسم
$d$	فاصله صفحه‌های اتمی	$v_f$	حجم مایع جابجا شده
$I/I_0$	شدت نسبی	$a$	نصف قطر اثر فرورونده
$2\theta$	زاویه بین پرتو ورودی و پرتو ابتدایی	$l$	طول ترک از انتهای اثر فرورونده
$\tau$	تنش برشی	$c$	طول ترک از مرکز اثر فرورونده
$N$	شماره‌ی نمونه	$AT$	نمونه‌ی مربوط به تلاش



## ۱- فصل اول: مقدمه

سرامیک‌های مهندسی نسبت به فلزات و پلیمرها خواص مکانیکی و فیزیکی ویژه‌ای دارند که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به بالا بودن سختی، مدول الاستیسیته، مقاومت به سایش، مقاومت به فرسایش و مقاومت به خوردگی اشاره کرد. خاصیت مهم دیگر سرامیک‌های مهندسی، حفظ خواص مکانیکی و الکتریکی خود در دمای بالا است. با توجه به این ویژگی‌ها، سرامیک‌ها کاربردهای ویژه‌ای پیدا کرده‌اند. به عنوان مثال می‌توان به توربین‌های نیروگاه‌های گازی که قطعات می‌بایست در دمای بالا کار آیی خود را حفظ کنند، پره‌های نیروگاه‌های بادی که تحت تنش برشی و گشتاور بالا هستند، کاربردهای هوا-فضا که حفظ خواص و قابلیت اعتماد<sup>۱</sup> بسیار اهمیت دارد و در وسایل الکتریکی و الکترونیکی که نیازمند به عایق الکتریکی یا خواص نیمه‌هادی هستند، اشاره کرد. همچنین سرامیک‌هایی که از نظر شیمیایی خنثی هستند، در کاشتنی‌های<sup>۲</sup> بدن موجودات زنده کاربردهای منحصر به فردی یافته‌اند (۱)، (۲).

سرامیک‌ها در مقایسه با فلزات، اشکالاتی دارند که می‌توان به چقرمگی پایین و تردی بالای آن‌ها که ناشی از محدودیت تغییر شکل پلاستیک است، اشاره کرد. این موضوع کاربرد این مواد را با محدودیت‌هایی مواجه می‌سازد. از این رو یافتن راه‌حلی برای بالا بردن چقرمگی این مواد در صنعت اهمیت به سزایی دارد (۳)، (۴).

سرامیک پایه آلومینا و زیرکونیا دارای خواص قابل توجهی در بین سرامیک‌های مهندسی است. از زیرکونیا به عنوان فاز تقویت کننده در سرامیک زمینه‌ی آلومینایی برای بهبود خواص چقرمگی و استحکام نمونه‌ها استفاده می‌شود و به اسم کامپوزیت آلومینا- زیرکونیای پایدار شده با ایتریا، ZTA<sup>۳</sup> شناخته می‌شود. این کامپوزیت به طور خاص در ابزار برش سرعت بالا، کاشتنی‌های دندان‌ی و بدنی،

---

<sup>۱</sup> Reliability

<sup>۲</sup> Implant

<sup>۳</sup> Zirconia Toughened Alumina

عایق‌های شیمیایی و الکتریکی و قطعات مقاوم به سایش، کاربرد فراوانی دارد (۵)؛ اما چقرمگی شکست پایین این کامپوزیت کاربردش را در صنایع هوا-فضا همچنان محدود کرده است (۶). محققان بسیاری سعی در بررسی خواص کامپوزیت آلومینا و ارتقا آن داشته‌اند. تحقیقات بر روی بهبود این خواص با استفاده از افزودن ذرات ناخالصی<sup>۱</sup> و یا وارد کردن فاز دوم کامپوزیتی با خواص و مورفولوژی مشخص درون سرامیک‌های پایه آلومینا، از تحقیقات جدید و امیدوارکننده است (۷) - (۹). به طور خاص تلاش‌هایی برای افزودن نانولوله‌های کربنی (CNT)<sup>۲</sup> و گرافن جهت بهبود خواص مکانیکی و هدایتی کامپوزیت آلومینا شده است (۱۰).

استفاده از نانوتیوب‌ها برای بهبود خواص مکانیکی ZTA با چالش‌هایی مواجه است که از آن جمله می‌توان دستیابی به پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربن، انتخاب نوع نانولوله‌های کربنی، مقدار و ریزساختار ماده، چگونگی رسیدن به چگالی بالا بدون تخریب ساختار و مورفولوژی نانولوله‌های کربنی اشاره کرد (۱۱). همه این عوامل باعث شده است که خواص مکانیکی و فیزیکی گزارش شده در تحقیقات گذشته، بازه وسیعی داشته و علیرغم تلاش‌های گسترده در دو دهه‌ی اخیر، مکانیزم‌ها و رفتار کامپوزیت‌های سرامیکی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی همچنان به مقدار زیادی ناشناخته باقی بماند و تحقیقات گسترده‌تری بر روی این موضوع را طلب کند (۳).

## ۱-۲- مروری بر پیشینه‌ی تحقیق

سرامیک‌ها به طور ذاتی از تردی زیاد رنج می‌برند، از این رو؛ لازمی توقف بر این اشکال ذاتی، طراحی‌های جدید و مفهومی نو در تولید آن‌ها است. این موضوع از پرچالش‌ترین کارها برای محققان حوزه‌ی سرامیک بوده است. تقویت زمینه‌ی سرامیکی با مواد نانو به خصوص نانولوله‌های کربنی و گرافن برای کاربردهای پیشرفته ضروری شده است. در نتیجه ساخت سرامیک‌هایی با ساختار نانو و یا استفاده از مواد اضافه شونده به زمینه در ابعاد نانو، از موضوعات پیشگامانه‌ی محققان است (۳). تحقیقات گسترده

---

<sup>۱</sup> Impurity

<sup>۲</sup> Carbon Nanotube

توسط گروه‌های مختلف به منظور وارد کردن CNT ها در سرامیک‌های ترد انجام شده است تا آن‌ها به موادی چقرمه، مستحکم و با خاصیت هدایت الکتریکی و گرمایی مناسب تبدیل شوند (۱۹) - (۱۲) با اینکه مقدار زیادی بهبود خواص مکانیکی در این بررسی‌ها نشان داده شده است، با این حال بازه‌ی وسیع تفاوت نتایج به دست آمده مشکل‌ساز است (۳).

در بررسی حاضر از چالش‌ها و پتانسیل‌های کار با نانولوله‌های کربنی در زمینه‌ی کامپوزیت سرامیکی سخن گفته شده است. این چالش‌ها را می‌توان به چگونگی دستیابی به روشی برای توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی، انتخاب فرآیند تفجوشی مناسب، تحلیل ریزساختار و بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های تولید شده دسته‌بندی کرد. لذا پرداختن به پیشینه هر کدام از این موضوعات به صورت مجزا لازم می‌نمود که در ادامه شرح داده خواهند شد.

#### ۱-۲-۱- توزیع مناسب نانولوله‌های کربنی

طی تحقیقاتی که تاکنون انجام شده است در ۸۸٪ موارد از نانولوله‌های کربنی چند لایه و ۱۲٪ از نانولوله‌های کربنی تک لایه استفاده شده است. ۳۳٪ از نانولوله‌های تازه و دست‌نخورده<sup>۱</sup> استفاده کرده بقیه از اکسید کردن از طریق آنیل<sup>۲</sup> بهره برده‌اند. ۴۰٪ برای زدودن ناخالصی‌هایی نظیر کربن فیبرهای آمورف، نانو ذرات کربن و پوشش‌های آمورف کربنی از اکسید کردن تر (اسید شویی با اسید سولفوریک و اسید نیتریک غلیظ به نسبت ۱ به ۳) استفاده کرده‌اند (۲۳) - (۲۰). اسید شویی هم‌چنین باعث به وجود آمدن گروه‌های عاملی کربکسیلی<sup>۳</sup> (COOH) بر سطح CNT می‌شود که باعث تسهیل پراکندگی و همگن شدن CNT ها در زمینه‌ی سرامیکی ماده‌ی نهایی می‌شود. پراکندگی مناسب کربن‌ها و جلوگیری از کلوخه شدن امری ضروری برای رسیدن به چگالی نهایی بالا است (۲۴).

---

<sup>۱</sup> Pristine

<sup>۲</sup> Annealed

<sup>۳</sup> Carboxyl functional groups

برای برطرف کردن مشکل پراکنده‌سازی ۴۰٪ از روش فراصوت استفاده کرده اند که در بیشتر آن ها از پراکنده ساز نیز کمک گرفته شده است. بررسی‌های اخیر نشان می‌دهد که ترکیب روش‌های کلوئیدی و آسیا گلوله‌ای نتیجه‌ی بهتر و تکرارپذیری تری نسبت به روش‌های دیگری نظیر آسیا گلوله‌ای، سل-ژل، آسیا سیاره‌ای گریز از مرکز، همزن مغناطیسی و ریخته‌گری نواری دارند (۲۵). پراکنده ساز مورد استفاده در تحقیقات، اکثراً سدیم دودسیل سولفات<sup>۱</sup> بوده است (۱۶). مواردی از به‌کارگیری روش رسوب بخار شیمیایی CVD به منظور رسوب دادن نانولوله‌های کربنی به طور مستقیم بر پودر سرامیک نیز گزارش شده است که به پوشش با کیفیت بالا دست نیافته‌اند (۱۵). روش ارزیابی چگونگی پراکنده شدن CNT ها در سرامیک به‌وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی و با نمونه‌برداری از محل مورد نظر است؛ اما نگرانی‌هایی وجود دارد که این تصاویر نمی‌توانند گویای پراکنده شدن CNT ها در کل نمونه‌ی مورد نظر باشند (۲۸) - (۲۶).

### ۱-۲-۲- فرایند تفجوشی

خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها به‌شدت از چگالی تأثیر می‌پذیرد، لذا دست‌یابی به چگالی کامل ماده بدون تخریب ساختار CNT و مورفولوژی آن چالشی دیگر در ساخت این نوع کامپوزیت‌ها است. CNT ها با قرارگیری در مرز دانه‌ها از آمیختگی و یکی شدن دانه‌های سرامیک جلوگیری می‌کنند و در نتیجه چگالی پس از پخت را کاهش می‌دهند (۱۱). همان‌طور که در نشان داده شده است برای حل این مشکل از روش‌های متنوع تفجوشی استفاده می‌شود که ۷۶٪ تفجوشی‌ها در این تحقیقات با HP<sup>۲</sup> انجام شده است. ۵۰٪ آن‌ها روش تفجوشی جرقه‌ی پلاسما یا SPS<sup>۳</sup> و ۲۶٪ دیگر HP هستند. مشکل بزرگ روش HP آسیب زدن به CNT ها در اثر فشار در زمان طولانی تحت دمای بالا است (۲۹)، (۳۰). این مشکل در روش SPS به دلیل زمان اندک و دمای پایین‌تر علیرغم رسیدن به چگالی نهایی تقریباً کامل،

---

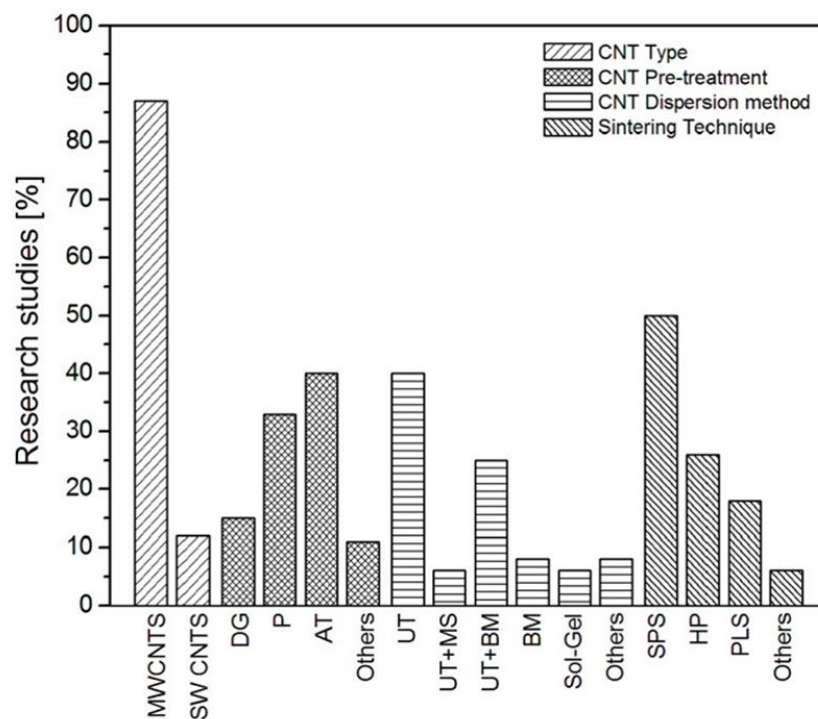
<sup>۱</sup> Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

<sup>۲</sup> Hot Press

<sup>۳</sup> Spark Plasma Sintering

وجود ندارد. تفجوشی بدون فشار تحت اتمسفر محیط یا PLS<sup>۱</sup> ارزان و ساده است اما تفاوت زیاد نتایج به دست آمده از این روش، جذابیت آن را کم کرده است. این تفاوت در نتایج ژان و همکاران (۱۴) و احمد و همکاران (۳۱) که چگالی‌هایی از ۹۰٪ تا ۹۹٪ برای ۱ درصد وزنی<sup>۲</sup> MWCNT<sup>۲</sup>/SWCNT<sup>۳</sup> گزارش داده‌اند قابل مشاهده است. از دیگر سو نمونه‌ی سرکار و همکاران (۳۲) به چگالی بالای ۹۹٪ برای نمونه‌ی حاوی ۳ درصد حجمی MWCNT در دمای ۱۷۰۰ °C رسیده است. قبادی و همکاران نمونه‌ی ۱ درصد وزنی MWCNT تهیه کرده‌اند که ۹۹/۹۹٪ چگالی نظری را دارد. تمام نمونه‌ها در کامپوزیتی با زمینه‌ی آلومینا گزارش شده است (۳۳).

شکل ۱-۱ جدول ۱-۱ نشان‌دهنده‌ی روند تحقیقات انجام شده است (۳).



شکل ۱-۱- آنالیز آماری کاپوزیت های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی (۱۲)

SW: Single-walled CNTs; MW: Multi-walled CNTs; UT: Ultrasonication; BM: Ball milling; HP: Hot-pressing; SPS: Spark plasma sintering; PLS: Pressureless sintering; P: Pristine

<sup>۱</sup> Pressureless Sintering

<sup>۲</sup> Multi wall Carbon Nanotube

<sup>۳</sup> Single wall Carbon Nanotube

جدول ۱-۱- جزئیات فرآیند نانو کامپوزیت‌های تقویت شده با CNT

(P: Pristine, UT: Ultrasonic, CIP: Cold Isostatic Pressure, HP: Hot Press, SPS: Spark Plasma Sintering, PLS: Pressureless Sintering, Eth: Ethanol)

شیوه ی تفجوشی	فرایند پراکنده سازی	روش خالص سازی	نوع نانولوله ی کربنی	زمینه ی سرامیکی
CIP- 150MPa/ PLS- 1500 °C- 1700 °C- 2 h	UT- CNT- 1 h- Eth.	P	MW	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
HP- 1600 °C- 1 h- 40 MPa	UT- CNT+ H <sub>2</sub> O+ SDS	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> )	MW	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SPS- 1300 °C- 5 min- 75 MPa	UT- 24 h	(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> )	SW	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SPS- 1300 °C- 20 min- 90 MPa	UT- 35 h- H <sub>2</sub> O	P	MW	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

### ۱-۲-۳- تحلیل ریزساختار

ریزدانه شدن ساختار به علت قرارگیری CNT در مرزدانه‌ها و جلوگیری از رشد دانه‌ها از مهم‌ترین عوامل بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت است (۱۰). همچنین تغییر مکانیزم شکست از بین دانه‌ای به درون دانه‌ای از تفاوت‌های مهم پس از مقاوم‌سازی با CNT می‌باشد. اگر نانولوله‌های کربنی به خوبی در زمینه‌ی کامپوزیت پراکنده شوند؛ در امتداد مرزدانه‌ها<sup>۱</sup>، از وسط مرزدانه‌ها<sup>۲</sup> و درون تک‌دانه‌های<sup>۳</sup> زمینه قرار می‌گیرند. احمد و همکارانش در بررسی اخیر خود با تزریق ۳۰۰ ppm از Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در زمینه‌ی آلومینا به اندازه دانه‌ای ۵ برابر کوچک‌تر نسبت به آلومینای خالص دست یافته‌اند. این پدیده باعث شکست ترکیبی درون و بین دانه‌ای شده است (۲۴). هرچند پدیده‌ی تغییر نوع شکست همچنان از حوزه‌های مبهم بوده و نیازمند تحقیقات گسترده‌تر است.

<sup>۱</sup> Along Grain boundary

<sup>۲</sup> Across Grain boundary

<sup>۳</sup> Inside single grain

### ۴-۲-۱- خواص مکانیکی

برای کامپوزیت آلومینا- زیرکونیای تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، خواص مکانیکی بسیار متفاوتی گزارش شده است که ناشی از تفاوت در روش پراکنده‌سازی، مقدار و نوع نانولوله‌ی کربنی و روش تفجوشی است. یاماموتو در بررسی اخیر کم شدن سختی و بالا رفتن استحکام خمشی را در کامپوزیت پایه آلومینا با مقدارهای کم (۰/۹ درصد حجمی MWCNT) و کاهش هر دو خاصیت با بالا رفتن مقدار MWCNT نسبت به آلومینای خالص گزارش کرده است (۱۲)؛ اما نتایج سرکار و همکاران در تباین با یاماموتو است. در این گزارش بالا رفتن سختی، چقرمگی شکست و استحکام خمشی با اضافه کردن ۳ درصد حجمی MWCNT به آلومینا، نسبت به آلومینای خالص مشاهده شده است (۳۴). (جدول ۱-۲)

جدول ۱-۲- مشخصات و خواص مکانیکی کامپوزیت زمینه آلومینا تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی

زمینه	مقدار نانولوله‌ی کربنی	چگالی نسبی (%)	سختی (GPa)	استحکام خمشی (MPa)	چقرمگی شکست (MPa. m <sup>1/2</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	95.6	17.3	500	4.4
	0.5 wt% MWCNTs	99.2	16.8	685	5.9
	1 wt% MWCNTs	98.9	15.9	650	5.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	-	-	3.3
	3 wt% SWCNTs	-	-	-	7.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	97.7	-	326	3.08
	6 wt% MWCNTs	95.4	-	314	5.55
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	99.8	16	356	3.5
	2 wt% MWCNTs	99.5	18	402	6.8
	5 wt% MWCNTs	99.1	-	423	5.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	99.5	17.5	222	3.92
	0.15 vol% MWCNTs	98.4	21.4	242	5.27
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	-	16.9	-	5.5
	1 vol% MWCNTs	-	13.5	-	6.0

### ۳-۱- دلیل پژوهش حاضر

علی‌رغم تلاش‌های گسترده در دو دهه‌ی اخیر مکانیزم‌ها و رفتار کامپوزیت‌های سرامیکی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به مقدار زیادی ناشناخته مانده است و نیازمند تحقیقات گسترده‌تری است. گستره‌ی



خواص مکانیکی و فیزیکی گزارش شده در تحقیقات گذشته گواهی بر این مدعا است. دخیل بودن متغیرهای متعدد نظیر نوع و مقدار نانولوله‌های کربنی، نحوه پراکندگی آن‌ها، چگونگی ریزساختار ماده و میزان چگالی را می‌توان دلیل این گستره دانست (۱۱).

بررسی‌هایی که تاکنون درباره‌ی کامپوزیت‌های پایه آلومینا-تقویت شده با نانولوله‌های کربنی انجام شده است، به طور کلی بر مبنای ساخت قرص از پودر مواد اولیه و شکل‌دهی آن تحت فشار و سپس تفجوشی به دو روش HP, SPS انجام شده است. این روش‌ها با وجود مزیت‌های زیاد نظیر چگالی نهایی بسیار نزدیک به چگالی نظری و ریزدانه بودن ساختار، مشکلاتی مانند آسیب دیدن CNT ها و هزینه‌ی زیاد را نیز دارند. همچنین تولید قطعه در مقیاس صنعتی با استفاده از این روش‌ها توجیه اقتصادی ندارد. درحالی‌که تفجوشی بدون فشار در اتمسفر محیط<sup>۱</sup> یا گاز آرگون ارزان و ساده تر است.

در این تحقیق به دلیل رفتار بهتر در دوغاب و نمونه‌ی نهایی از نانولوله‌های کربنی چند لایه به جای نانولوله‌های کربنی تک لایه استفاده شد. MWCNT یکی از آلوتروپ‌های کربن است که از چندین لایه‌ی گرافن لوله شده‌ی هم مرکز ساخته شده است. این کربن‌ها از نوع تک لایه‌ی خود SWCNT به میزان کمتری کلوخه می‌شوند و در مقادیر وزنی بالاتر کلوخه می‌شوند و در تفجوشی، چگالی نهایی را به اندازه‌ی SWCNT تحت تأثیر منفی قرار نمی‌دهند (۳۵). مقدار CNT استفاده شده در کامپوزیت‌ها از ۰/۰۱ تا ۲۰ درصد وزنی به کرات گزارش شده است (۳۶). در بررسی پیش رو از کمترین مقدار استفاده شد تا کران پایین تأثیرپذیری زمینه‌ی کامپوزیت از فاز تقویت کننده شناسایی شده و رفتار آن شناسایی و مورد مطالعه قرار گیرد.

دیگر مشخصه‌ی تحقیقاتی که تاکنون انجام شده، ساخت ماده به صورت بالک<sup>۲</sup> است. تنها مطالعه‌ی انجام شده به صورت لایه نازک و استفاده از روش ریخته‌گری نواری متعلق به لیم و همکاران (۳۷) است

---

<sup>۱</sup> PLS

<sup>۲</sup> Bulk

که این تحقیق دو تفاوت عمده با بررسی پیش رو دارد: کامپوزیت به دست آمده متشکل از دو فاز آلومینا و CNT است و بدون 3YSZ است و تفجوشی ریخته‌گری نواری به روش HP انجام شده است.

با توجه به آنچه بیان شد، روشی که در این پژوهش بدان پرداخت شده، ترکیب ریخته‌گری نواری و تفجوشی در اتمسفر کنترل شده‌ی آرگون و تحت فشار محیط، برحسب دانش موجود نه تنها بدیع بوده و برای اولین بار به آن پرداخته شده است، روشی کم هزینه‌تر و ساده‌تر نیز است.

از مزیت‌های دیگر این روش می‌توان به کیفیت بالای پراکندگی CNT در ریخته‌گری نواری و همگن بودن ساختار نوار و به دست آمدن ریز ساختار مناسب اشاره کرد. همچنین توانایی تولید نوارهای نازک سرامیکی در ابعاد میکرونی وجود دارد. کاربردهای مختلف آن از جمله در زیر لایه‌های الکتریکی، عایق‌های حرارتی و الکتریکی، پوشش‌های مقاوم به سایش، پوشش‌های سد حرارتی و پوشش‌های دی-الکتریک دارای اهمیت بسزایی است (۳۸). ترکیب این روش و تفجوشی تحت آرگون یا اتمسفر محصولی با خواص مکانیکی قابل توجه و ارزان به دست می‌دهد.

ساخت لایه‌های نازک کامپوزیتی سه‌جزئی زیرکونیا-آلومینا تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش ریخته‌گری نواری، مانند هر تحقیق بدیع دیگر، با چالش‌های بسیاری مواجه است که از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به تهیه‌ی دوغاب و نوار نهایی همگن با خواص مناسب و متعادل و چگونگی دستیابی به نوار خام بی‌عیب اشاره کرد. از آنجایی که تاکنون کامپوزیتی سه‌جزئی شامل آلومینا-زیرکونیا-نانولوله‌ی کربنی به این روش ساخته نشده است؛ تهیه‌ی دوغاب همگن با استفاده از نانولوله‌های کربنی مورد نظر چالش برانگیز است.

در این تحقیق در ابتدا در فصل دوم به مبانی نظری پژوهش پرداخته می‌شود. سپس روند آزمایشگاهی، ابزار و مواد استفاده در فصل سوم به تفصیل بیان می‌شود و در فصل آخر به بررسی و ارزیابی نتایج آزمایش‌های انجام شده پرداخته شده است.

## ۲- فصل دوم: مبانی نظری

## مقدمه

در این قسمت به بررسی مباحث نظری تحقیق می‌پردازیم. با توجه به این که در این پژوهش از روش ریخته‌گری نواری برای ساخت کامپوزیت آلومینای-زیرکونیا استفاده شده است، در این فصل در ابتدا این روش تشریح شده و سپس مکانیزم چقرمه سازی این کامپوزیت با استفاده از نانولوله‌های کربنی بررسی خواهد شد.

### ۲-۱- ریخته‌گری نواری

ریخته‌گری نواری روشی ساده و ارزان برای تولید لایه‌های نازک سرامیکی است. شکل‌دهی اجزای تخت، نازک و با سطوح بزرگ فلزی یا سرامیکی مهم‌ترین ویژگی روش ریخته‌گری نواری است. از آنجا که ورق‌های نازک سرامیکی ضخامت کمی دارند، اساساً می‌توان ساختار آن را دو بعدی در نظر گرفت (۳۹). گلن هووات<sup>۱</sup> اولین مقالات را در توصیف روش ریخته‌گری نواری چاپ کرد؛ بدین جهت وی را پدر ریخته‌گری نواری می‌نامند (۳۹). در دهه ۱۹۵۰ شرکت امریکن لاوا<sup>۲</sup> سطح حامل پلیمری متحرک را جایگزین سطح حامل ثابت کرد. به این ترتیب برای اولین بار این فرایند به صورت پیوسته اجرا شده و نوارهای خشک شده‌ی تفجوشی نشده، جهت فرایندهای بعدی بر روی حامل پلیمری غلتک وار پیچیده می‌شد. هرچند در سال‌های اخیر پیشرفت‌های شایانی در سیستم‌های ریخته‌گری نواری پایه آبی به وجود آمده است، اما هنوز در اغلب فرآیندهای ریخته‌گری نواری از حلال‌های غیرآبی استفاده می‌شود. محققان در نیم قرن اخیر تحقیقات زیادی برای تولید نوار نازک سرامیکی به این روش انجام داده‌اند (۳۹). این روند در جدول ۲-۱ نشان داده شده است.

---

<sup>۱</sup> Glenn Howatt

<sup>۲</sup> American Lava

جدول ۱-۲- سیر توسعه و به کارگیری فناوری ریخته‌گری نواری (۳۹)

تاریخ	شرح
۱۹۴۳-۱۹۴۵	اولین کارگاه و اولین ماشین ریخته‌گری نواری در آزمایشگاه مانموت سیگنال <sup>۱</sup> طراحی و ساخته شد.
۱۹۴۷	اولین مقاله چاپ شده درباره‌ی ساخت لایه‌های نازک سرامیکی (۴۰)
۱۹۴۷	اولین کارخانه تولید خازن‌ها توسط ریخته‌گری نواری تأسیس شد.
۱۹۵۲	اولین امتیاز نامه تحت عنوان روش تولید صفحات سرامیکی کاملاً عایق دی‌الکتریک بنام هووات
۱۹۶۱	اولین نمونه از مجموعه سرامیکی چند لایه تولید شده با استفاده از مواد اولیه ریخته‌گری نواری شده (۴۱)
۱۹۶۷	اولین نمونه از فیلم‌های نازک آلومینای تولید شده توسط ریخته‌گری نواری (۴۲)
۱۹۶۷	IBM <sup>۲</sup> گزارشی از ساخت مجموعه چند لایه‌ی سرامیکی با استفاده از روش ریخته‌گری نواری در کاربردهای کامپیوتری ارائه کرد.
۱۹۷۸	اولین مقاله درباره‌ی روش ریخته‌گری نواری (۴۳)
۱۹۸۶	تهیه کامپوزیت ZTA به روش ریخته‌گری نواری توسط دپورتو و فیوری (۴۴)
۱۹۹۲	استفاده از ریخته‌گری نواری برای ساخت اشیاء سه بعدی به وسیله مهندسی لاینیک در ایالت یوتا (ساخته اشیای لایه‌ای)
۱۹۹۶	تولید اولین نوارهای با ضخامت 5 μm برای کاربردهای خازنی آزمایشگاهی در ژاپن
۲۰۰۹	استفاده از روش ریخته‌گری نواری در تهیه لایه‌های نازک SiC با استفاده از محلول آبی

## ۱-۱-۲- معرفی روش ریخته‌گری نواری

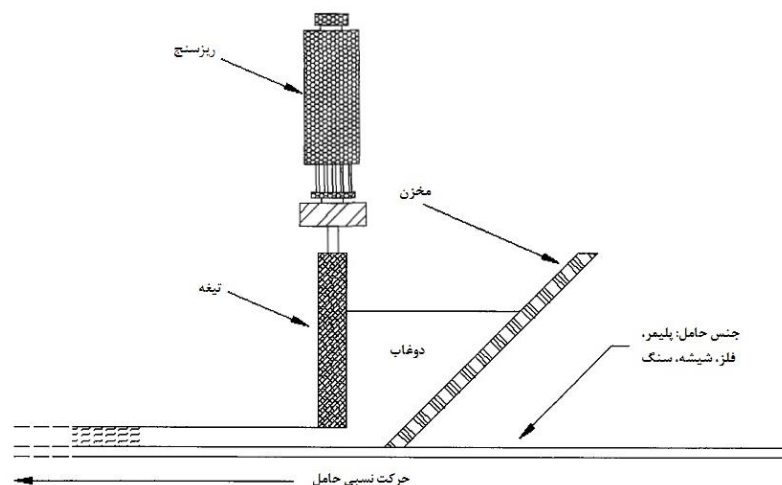
دستگاه ریخته‌گری نواری از تیغه‌ی<sup>۳</sup> قابل تنظیم، ریزسنج<sup>۴</sup> تنظیم‌کننده‌ی ارتفاع تیغه، سطح حامل متحرک و در بعضی موارد ناحیه‌ی خشک‌کننده تشکیل می‌شود. طراحی تیغه و دستگاه‌های ریخته‌گری و ترکیب مناسب دوغاب مورد استفاده از عوامل تولید نوار با خواص مطلوب است (۳۹) شماتیک فرایند در شکل ۱-۲ آمده است.

<sup>۱</sup> Monmouth Signal

<sup>۲</sup> International Business Machines

<sup>۳</sup> Doctor blade

<sup>۴</sup> Micrometer



شکل ۱-۲- شماتیک روش ریخته‌گری نواری

در یک فرایند ریخته‌گری نواری معمولی، دوغاب در مخزن پشت تیغه ریخته می‌شود و سطح حاملی که مواد بر روی آن پهن می‌شوند، حرکت می‌کند. فاصله‌ی بین تیغه و سطح حامل تعیین‌کننده‌ی ضخامت تر<sup>۱</sup> نوار تهیه شده است. متغیرهای مهم این فرایند عبارت‌اند از: ضخامت تر، عمق مخزن، سرعت حرکت حامل و گرانیروی دوغاب و شکل تیغه (۳۹).

## ۲-۱-۲- مواد مورد استفاده در ریخته‌گری نواری

### الف- پودر<sup>۲</sup>

ماده‌ی اصلی استفاده شده در ریخته‌گری نواری پودر است. در این فرآیند، پس از خارج شدن مواد افزودنی پودر سینتر شده باقی می‌ماند که تعیین‌کننده‌ی خواص محصول نهایی است. اجزای دیگر مانند حلال، روان‌سازها و چسب به منظور دستیابی به شکل و چگالی حجمی تر<sup>۳</sup> مورد نظر قطعه‌ی شکل داده شده، استفاده می‌شود. غالباً، پودر یکی از اجزایی است که مهندسی کمترین کنترل مستقیم را بر

<sup>۱</sup> wet thickness

<sup>۲</sup> Powder

<sup>۳</sup> Green bulk density

خواص آن در طی فرآیند دارند؛ بنابراین سعی می‌شود پودر از ابتدا به گونه‌ای انتخاب شود که تا حد ممکن خواص ویژه‌ی محصول نهایی را فراهم کند. مشخصه‌های تعیین‌کننده‌ی پودرها شامل: اندازه متوسط ذرات و توزیع اندازه‌ها، مساحت سطح ویژه پودر<sup>۱</sup>، شکل پودر و مقدار ناخالصی است (۳۹).

آسیا کاری یکی از مهم‌ترین مراحل در عملیات ریخته‌گری نواری است. یکی از دلایل اصلی انجام این عملیات شکستن کلوخه‌های نرم که عمدتاً به دلیل سطح روبه مؤثر بالای ذرات ریز ایجاد شده‌اند، می‌باشد. این کلوخه‌ها به علت نیروهای بین‌ذره‌ای نظیر جاذبه واندروالسی و پیوندهای هیدروژنی ایجاد می‌شوند. به منظور تعیین اندازه و شکل ذرات و هم‌چنین تهیه دوغاب جهت عملیات ریخته‌گری نواری، این کلوخه‌ها می‌بایست شکسته شوند (۴۵).

شکل پودرهای به کار رفته در عملیات ریخته‌گری نواری نیز بر روی کیفیت نمونه‌های تولیدی اثر دارد. معمولاً شکل ذرات پودر به صورت نامنظم است و به همین علت بین ذرات پلهایی ایجاد می‌شود که مانع کنار هم قرار گرفتن مطلوب ذرات پودر و دستیابی به بالاترین چگالی‌تر ممکن می‌شود (۴۵). مطالعات تئوری نشان داده است که اگر ذرات کروی و توزیع ذرات پودر مناسب باشد، می‌توان به چگالی در حدود ۹۵ درصد دست یافت. در عمل، ممکن است بتوان چنین توزیع اندازه ذراتی را به صورت مصنوعی تولید کرد؛ اما این نوع توزیع اندازه ذرات تأثیر زیادی بر روی رفتار تفجوشی و رشد دانه در حین تفجوشی خواهد داشت که می‌تواند باعث اثرات مخرب بر روی خواص مورد انتظار گردد. با استفاده از پراکنده سازهای مناسب و آسیا کاری مطلوب می‌توان اثر توزیع نامطلوب ذرات پودر در عملیات ریخته‌گری نواری را کاهش داد (۴۵).

از دیگر عامل مهم در خواص پودر می‌توان به مساحت روبه<sup>۲</sup> سطح پودرها اشاره کرد. میزان مساحت سطح پودرها در واقع میزان فضای اندرکنش این افزودنی‌ها با سطح پودرهای مورد استفاده را نشان می‌دهد و لذا این فاکتور مهم‌ترین عامل در زمینه‌ی برهم‌کنش بین افزودنی‌های آلی مثل چسب‌ها و

---

<sup>۱</sup> Specific Surface Area

<sup>۲</sup> Surface Area

پراکنده سازها و پودر هستند. معمولاً این افزودنی‌ها به صورت درصدی از وزن پودر موجود در سیستم، اضافه می‌شوند (۴۵).

## ب - حلال<sup>۱</sup>

ریخته‌گری نواری را می‌توان به نوعی، فرایند شکل‌دهی یک سیال دانست زیرا شکل‌دهی پودر به ورق‌های دو بعدی مستلزم آن است که پودر مانند یک سیال رفتار کند. برای رسیدن به چنین درجه‌ای از شکل‌پذیری، پودر در یک مایع معلق می‌شود. این مایع، حلال نامیده می‌شود. از آن جهت این مواد حلال نامیده می‌شوند که باید عناصر سازنده‌ی دوغاب به غیر از پودر را در خود حل کنند و توزیع یکنواختی از اجزای دیگر در سراسر دوغاب بدهد و مخلوطی همگن بسازند. اجزای دیگر محلول چسب، روان‌ساز، پراکنده‌ساز و کاتالیزها می‌باشد. حل کردن عناصر سازنده دوغاب، توزیع یکنواخت ذرات پودر و دیگر افزودنی‌ها، تبخیر سریع، عدم وارد کردن آسیب‌های جانی به افراد و عدم آسیب‌رسانی به محیط‌زیست از مهم‌ترین وظایف یک حلال مناسب هستند. آب، اتانول<sup>۲</sup>، متانول<sup>۳</sup>، تولوئن<sup>۴</sup>، متیل اتیل کتون<sup>۵</sup>، زیلنز<sup>۶</sup> و تری کلرواتیلن<sup>۷</sup> برخی از حلال‌های متداول مورد استفاده در ریخته‌گری نواری هستند (۳۹). انتخاب یک حلال تا حد زیادی، توسط افزودنی‌های انتخاب شده‌ی دیگر محدود می‌شود. زمانی که دستورالعمل تهیه‌ی یک دوغاب طرح‌ریزی می‌شود، ابتدا پودر انتخاب می‌شود، سپس چسب و در مرحله بعد حلالی که بتواند چسب را در خود حل کند، انتخاب می‌شود. معمولاً بیش از یک ماده به عنوان حلال استفاده می‌شود تا گستره‌ی وسیعی از مواد مورد نیاز را در خود حل کند. استفاده از چند حلال در یک دوغاب ریخته‌گری مزایای بسیاری دارد؛ از این رو در ریخته‌گری نواری با حلال ارگانیک، سیستم‌های دو یا چند

---

<sup>۱</sup> Solvent

<sup>۲</sup> Ethanol

<sup>۳</sup> Methanol

<sup>۴</sup> Toluene

<sup>۵</sup> Methyl ethyl ketone

<sup>۶</sup> Xylenes

<sup>۷</sup> 1,1,1 trichloroethylene



حلالی معمول است. مزیت اصلی استفاده از چند حلال، افزایش توانایی حل کردن عناصر سازنده‌ی دوغاب است. کنترل بهتر سرعت خشک شدن، کنترل رئولوژیکی، هزینه و ایمنی از مزایای دیگر استفاده از چند حلال هستند (۳۹).

حلال‌های مورد استفاده در ریخته‌گری نواری، غالباً حلال‌های ارگانیک می‌باشند. با توجه به این که سرعت خشک شدن یک نوار ریخته شده، عامل تعیین‌کننده‌ی سرعت ریخته‌گری و در نتیجه ظرفیت تولید است، دلیل اصلی عدم تمایل در تغییر سیستم ریخته‌گری نواری از حلال ارگانیک به حلال آبی، کاهش سرعت خشک شدن و در نتیجه کاهش ظرفیت تولید است. از دیگر عیوب سیستم‌های آبی؛ محدود بودن چسب‌های مناسب قابل حل در آب است، اما حلال‌های آبی سازگاری بیشتری با محیط زیست و امنیت انسانی را دارد (۳۹).

### ج- پراکنده ساز<sup>۱</sup>

زمانی که ذرات پودر در نزدیکی هم قرار داشته باشند تمایل به تشکیل کلوخه<sup>۲</sup> دارند. نیروی جاذبه و نیروی چسبندگی به‌وسیله‌ی نیروی واندروالس<sup>۳</sup> به این امر کمک می‌کند. در یک سوسپانسیون مایع ذرات، خصوصاً زمانی که ذرات پودر میل کمی به تر شوندگی دارند، کلوخه‌ها برای کاهش انرژی کلی سوسپانسیون از طریق کاهش سطح تماسی جامد-مایع، ایجاد می‌شوند. در طول سالیان متمادی مواد زیادی به منظور جدا نگه‌داشتن ذرات از یکدیگر ساخته شده‌اند که پراکنده ساز نامیده می‌شوند. پراکنده ساز به عنوان ماده افزودنی به دوغاب اضافه می‌شود تا ذرات را از هم جدا نگه دارد تا چسب بتواند هرکدام از ذرات را به‌خوبی پوشش دهد و یک دوغاب پایدار تشکیل دهد.

دوغاب پایدار، فاز پیوسته‌ای دارد که همه‌ی ذرات پودر را کاملاً احاطه کرده است و ذرات کاملاً در آن پراکنده شده‌اند. چنین دوغابی در مقایسه با دوغاب بدون پراکنده ساز، گرانی کمی دارد. پراکنده

---

<sup>۱</sup> Dispersant

<sup>۲</sup> Flocc

<sup>۳</sup> Van der Waals forces

ساز عمل جداسازی ذرات را به طور کلی با استفاده از دو مکانیزم مانع استریک<sup>۱</sup> و دافعه یونی<sup>۲</sup> انجام می‌دهد. دافعه یونی اصطلاحی است که برای توصیف باردار کردن سطوح ذرات استفاده می‌شود، به طوری که ذرات از طریق دافعه الکتریکی یکدیگر را دفع می‌کنند. مانع استریک نیز به جداسازی ذرات از طریق پوشش دهی سطح ذرات و ایجاد مانع فیزیکی اطلاق می‌شود که مانع از چسبیدن سطوح ذرات به یکدیگر می‌شود. به صورت خلاصه می‌توان گفت که پراکنده ساز اولین عامل افزودنی به دوغاب است. استفاده از پراکنده ساز مناسب توانایی اضافه کردن مقدار بیشتری پودر در سوسپانسیون ایجاد می‌کند که برای حفظ و بهبود چگالی متوسط بعد از افزودن چسب ضروری است. پراکنده ساز همچنین مقدار حلال مورد نیاز را کاهش می‌دهد و باعث کاهش انقباض و بالا رفتن سرعت خشک شدن در نوار خام می‌شود. از آنجایی که نسبت پراکنده ساز به حلال پایین است، استفاده از پراکنده ساز مناسب باعث صرفه‌جویی در هزینه‌ی حلال مصرفی می‌شود. چسب‌های پلیمری نیز گاهی به عنوان پراکنده‌ساز قوی عمل می‌کنند. در بعضی موارد مشاهده شده است که اثر چسب در پراکنده‌سازی ذرات از پراکنده‌ساز اولیه بسیار قوی‌تر است (۳۹).

## د- چسب<sup>۳</sup>

چسب از تعیین‌کننده‌ترین ماده‌ی افزودنی فرایند است که با ایجاد شبکه‌ی پلیمری کل نمونه را حین فرایند شکل دادن در کنار هم نگه می‌دارد. در واقع می‌توان نوار تر سرامیک را زمینه‌ای پلیمری دانست که مقدار زیادی سرامیک در آن تزریق شده است (۳۹). چسب مهم‌ترین اثر را بر خواص نوارتر دارد. خواصی از قبیل استحکام، انعطاف‌پذیری، نرمینگی<sup>۴</sup>، قابلیت ورقه ورقه شدن<sup>۵</sup>، دوام، چقرمگی و همواری<sup>۶</sup>

---

<sup>۱</sup> Steric hindrance

<sup>۲</sup> Ionic repulsion

<sup>۳</sup> Binder

<sup>۴</sup> Plasticity

<sup>۵</sup> Laminatability

<sup>۶</sup> Smoothness

نوارتر تحت تأثیر نوع چسب استفاده شده هستند. عوامل مهم انتخاب چسب، حلالیت، چگالی، هزینه، استحکام، اتمسفر پخت پودر، دمای خروج چسب و نوع محصولات جانبی هستند (۳۹).

برای ساخت نوارتر سرامیکی مناسب، در طول سال‌ها، چسب‌های متفاوت زیادی استفاده شده‌اند. اغلب این چسب‌ها در قالب دو خانواده تقسیم می‌شوند. خانواده‌ی پلی‌وینیل‌ها<sup>۱</sup> و خانواده‌ی پلی‌اکریلات‌ها<sup>۲</sup> که هر کدام مزایا و معایب خاص خود را دارند. تفاوت اصلی این دو گروه در خواص فرایند خروج چسب و باقیمانده‌ی فرایند خروج چسب، در اتمسفرهای متفاوت است (۳۹).

پلی‌وینیل کلرات<sup>۳</sup> که به اختصار PVC خوانده می‌شود، معروف‌ترین چسب خانواده پلی‌وینیل‌ها است. در اغلب صنایع غذایی و نساجی از پلی‌وینیل الکل<sup>۴</sup> یا همان PVA استفاده می‌شود. هر دو این چسب‌ها در ساخت نوارهای سرامیکی کاربرد دارند؛ اما پرکاربردترین چسبی که در ریخته‌گری نواری استفاده می‌شود پلی‌وینیل بوتیرال<sup>۵</sup> است که تحت عنوان PVB شناخته می‌شود. با توجه به این که PVA در آب حل می‌شود، تمایل زیادی به استفاده از این چسب به جای چسب‌های ارگانیکی که قابل اشتعال هستند، وجود دارد؛ اما از طرفی روان‌سازهای بسیاری برای PVB وجود دارد اما برای PVA و PVC روان‌سازهای معدودی گزارش شده است (۳۹).

چسب‌های اکریلات نیز به صورت گسترده در ریخته‌گری نواری استفاده می‌شوند. هزینه، پسماند با آلودگی کمتر در اتمسفر طبیعی یا احیا کننده، استحکام و قابلیت انحلال از مزایای این چسب‌ها است. هر چند بعضی از این مزایا با مزایای چسب‌های پلی‌وینیل یکسان هستند، اما این دو در مکانیزم تجزیه با یکدیگر تفاوت دارند. چسب‌های پلی‌وینیل می‌سوزند و اکسید می‌شوند، در حالی که پلیمرهای اکریلات در فرایند تجزیه از حالت شبکه‌ای خود خارج شده و تبخیر می‌شوند. تجزیه شدن چسب‌های پلی‌وینیلی، خارج کردن چسب را در محیط احیا کننده تسهیل می‌کند؛ زیرا خاکستر و پسماند کربنی کمتری باقی

---

<sup>۱</sup> Polyvinyls

<sup>۲</sup> Polyacrylates

<sup>۳</sup> Polyvinyl chloride or PVC

<sup>۴</sup> Polyvinyl alcohol or PVA

<sup>۵</sup> Polyvinyl butyral

می‌گذارد. برای پودرهایی مثل کاربید سیلسیم و پودرهای فلزی که اتمسفر احیا کننده نیاز دارند، اغلب چسب‌های اکریلات استفاده می‌شود (۳۹).

## ه- روان‌ساز<sup>۱</sup>

اغلب دوغاب‌های ریخته‌گری نواری حداقل یک افزودنی به عنوان روانساز دارند. روانساز انعطاف‌پذیری نوار را افزایش می‌دهد. روان‌سازها از شکنندگی و ترک برداشتن نوار پس از خشک شدن جلوگیری می‌کنند و مانند دیگر اجزای محلول، واکنش شیمیایی با سایر اجزا نمی‌دهند. روانسازها به دودسته‌ی کلی تقسیم می‌شوند. دسته‌ی اول دمای شیشه‌ای شدن یا  $T_g^2$  را اصلاح کرده، زنجیره‌های پلیمری بین ذرات را نرم می‌کنند و کمک می‌کنند تا زنجیره‌های پلیمری راحت‌تر کشیده شوند.  $T_g$  دمایی است که پلیمر از حالت سخت و شیشه‌ای خود به حالت نرم و لاستیک مانند تبدیل می‌گردد. نوع دوم از طریق روان‌کاری سطوح بین ذرات پودر، حرکت زنجیره‌های پلیمری را آسان‌تر کرده و انعطاف‌پذیری لازم را در نوار ایجاد می‌کنند (۳۹).

روانساز نوع اول از طریق کوتاه کردن طول زنجیره‌های پلیمری و حل کردن جزئی آن‌ها، دمای  $T_g$  را اصلاح کرده، نوار را در دمای خاص انعطاف‌پذیرتر می‌کنند. با پایین آمدن دمای  $T_g$  زنجیره‌های پلیمری بدون شکسته شدن، راحت‌تر کشیده شده و بازآرایی می‌شوند. افزودن مقدار زیاد روانساز نوع اول استحکام تسلیم نوار را کاهش داده، چسبندگی نوار به سطح حامل را افزایش می‌دهد. از روان‌سازهای نوع اول می‌توان پروپیلن کربنات<sup>۳</sup>، دی‌اکتیل فتالات<sup>۴</sup> و بوتیل بنزیل فتالات<sup>۵</sup> را نام برد (۳۹).

---

<sup>۱</sup> Plasticizer

<sup>۲</sup> Glass Transition Temperature

<sup>۳</sup> Propylene carbonate

<sup>۴</sup> Dioctyl phthalate

<sup>۵</sup> Butyl benzyl phthalate

روانساز نوع دوم نه تنها از طریق روان کاری، حرکت زنجیره‌های پلیمری را در نوار خشک تسهیل می‌کند، بلکه از ایجاد اتصالات عرضی<sup>۱</sup> بین زنجیره‌ها نیز جلوگیری می‌کند. افزایش قابلیت تحرک زنجیره‌ها، کرنش شکست را افزایش داده، استحکام تسلیم نوار را کاهش می‌دهد. این امر از ایجاد ترک در حین خشک شدن در نوارهای تر ضخیم‌تر جلوگیری می‌کند. با توجه به این که سطح زیرین نوار توسط سطح حامل مقید شده است و حلال از سطح بالایی نوار تبخیر می‌شود، تنش‌های داخلی باعث به وجود آمدن عیب پیچش<sup>۲</sup>، ترک و جدا شدن زود هنگام ورق از سطح حامل می‌شود. روانساز نوع دوم قابلیت تسلیم شدن تحت تنش‌های ناشی از خشک شدن را در نوارهایی تا ضخامت "۰/۰۱۵" ایجاد می‌کند. روان‌سازی نوع دوم به جریان دوغاب زیر تیغه کمک کرده و از به وجود آمدن رگه و شیار در نوارتر جلوگیری می‌کند. استفاده از این روانسازها در ترکیب دوغاب، جدا شدن نوارتر از سطح زیرین را بهبود می‌بخشد؛ زیرا به عنوان لایه‌ی جداکننده در قسمت زیرین نوار قرار گرفته و سطح مشترک نوار و سطح ریخته‌گری زیرین را که می‌تواند از جنس پلیمر، استیل، شیشه یا گرانیات باشد را روان کاری می‌کند. این امر در تولید محصولات تک لایه مفید است؛ اما مانع فرایند لایه گذاری در تولید محصولات چند لایه می‌شود باید توجه داشت که مقدار بهینه‌ی روانساز مهم است زیرا استفاده بیش از اندازه از روانساز نوع دوم، ممکن است باعث شود که استحکام تسلیم نوار از تنش‌های کششی ناشی از نیروی وزن و تنش‌های به وجود آمده در حین جابجا کردن نوار تولیدی، کمتر شود و جابجایی نوارها را با مشکل روبرو کند (۳۹).

## و- آسیا

آسیاهای مختلفی به منظور پراکنده‌سازی ذرات سرامیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند که به طور معمول محفظه مورد استفاده از جنس پلی‌امید است. آسیاکاری مکانیکی علاوه بر پراکنده‌سازی ذرات باعث مخلوط شدن اجزاء موجود در سیستم شده و ترکیب همگن‌تری را فراهم می‌کند. وجود حالت اغتشاش در دوغاب حین آسیاکاری به پراکنده شدن بیشتر ذرات و شکستن کلوخه‌ها کمک می‌کند (۳۹).

---

<sup>۱</sup> Cross-linking

<sup>۲</sup> Curling

## ۲-۲- کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی

ZTA<sup>۱</sup> یا همان کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا پایدار شده با ایتریا، از سرامیک‌های قابل توجه در بین سرامیک‌های مهندسی است که در آن از زیرکونیا به عنوان فاز تقویت کننده در سرامیک زمینه‌ی آلومینایی برای بهبود خواص چقرمگی و استحکام نمونه‌ها استفاده می‌شود. هرچند این کامپوزیت کاربردهای فراوانی دارد، اما چقرمگی شکست پایین یکی از عیوب اساسی آن به حساب می‌آید (۶). ساختار ترد و شکننده سرامیک‌ها را می‌توان به دلایل کلی زیر دانست (۴۶):

- پیوند یونی-کووالانسی شبکه کریستالی سرامیک‌ها عمدتاً غیرممتقارن بوده و تعداد محدود سیستم‌های لغزش، حرکت نابجایی‌ها در سرامیک‌ها را به شدت محدود می‌کند.
- ترک‌های ریز که طی فرایند ساخت مواد سرامیکی وارد شده‌اند، به عنوان محل‌های تمرکز تنش عمل نموده و به شکست ترد کمک می‌کنند.

تاکنون تحقیقات بسیاری برای بررسی خواص ZTA و یافتن راه‌حلی برای ارتقا خواص آن انجام شده است که می‌توان به طور خاص به افزودن نانولوله‌های کربن و گرافن و جهت بهبود چقرمگی شکست و بالا بردن هدایت الکتریکی و گرمایی ZTA؛ اشاره کرد (۱۰). در ادامه به مکانیزم‌های چقرمه شدن این کامپوزیت اشاره می‌شود.

## ۲-۲-۱- مکانیزم چقرمه شدن کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا

زیرکونیا در دمای بالا به صورت تتراگونال و در دمای محیط به صورت مونوکلینیک شبه پایدار است. مکانیزم مهم چقرمه شدن شناخته شده در زیرکونیا استحاله‌ی فازی از شبکه‌ی بلوری تتراگونال<sup>۲</sup> به مونوکلینیک<sup>۳</sup> در دمای محیط بر اثر اعمال تنش داخلی است. این استحاله می‌تواند بر اثر تنش ناشی از حرکت نوک ترک ایجاد شود. استحاله‌ی تتراگونال به مونوکلینیک باعث ۴٪ افزایش حجم و ۷٪ کرنش

<sup>۱</sup> Zirconia Toughened Alumina

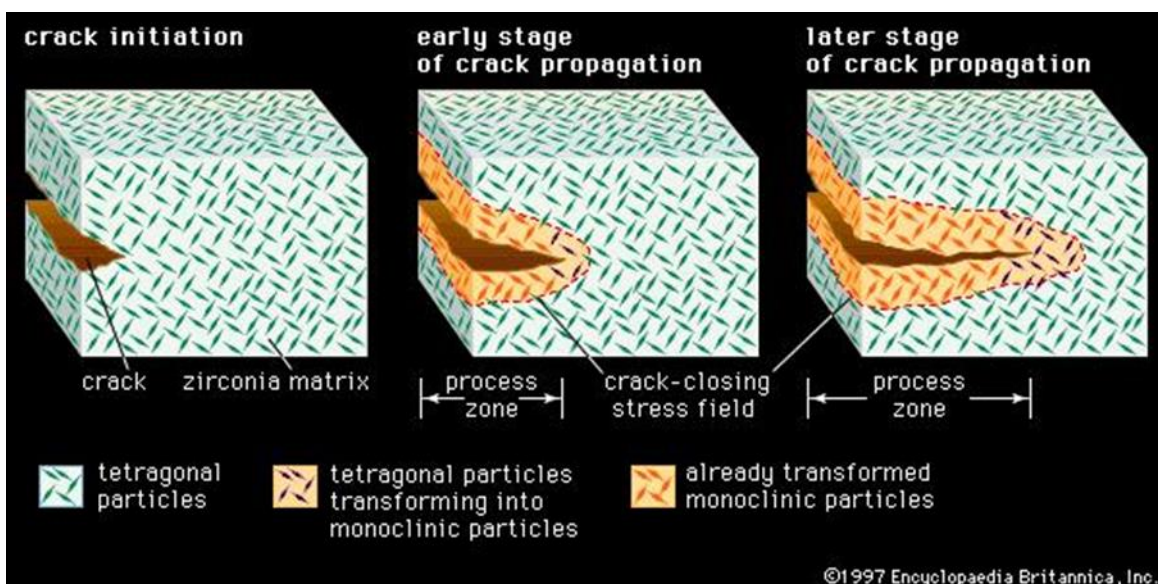
<sup>۲</sup> Tetragonal

<sup>۳</sup> Monoclinic

برشی می‌شود. این افزایش حجم با اعمال تنش فشاری ناشی از تنش پسماند، دهانه‌ی ترک را بسته‌تر کرده و از پیشروی ترک جلوگیری می‌کند. این استحاله انرژی زیادی جذب می‌کند و سبب افزایش چقرمگی ماده می‌شود (۴۷).

شرط مهم شرایط شبه پایدار بودن فاز تتراگونال در دمای محیط، ریزدانه بودن زیرکونیا است که این اندازه در حدود  $0.06 \mu\text{m}$  محاسبه شده است (۴۸). یکی از روش‌های رسیدن به چنین اندازه دانه‌ای، تزریق مقدار کمی ایتریا به زیرکونیا است (۴۹). شکل ۱-۲ مکانیزم چقرمه شدن و بسته شدن دهانه‌ی ترک پس از استحاله‌ی فازی را نمایش می‌دهد.

مکانیزم شناخته شده دیگر، چقرمگی به وسیله‌ی ریزترک‌ها<sup>۱</sup> است. هنگام سرد شدن زیرکونیا استحاله فازی تتراگونال به مونوکلینیک، تنش‌های مماسی ایجاد شده، باعث ایجاد ریزترک‌ها در فصل مشترک ذره-زمینه می‌شود. این ریزترک‌ها می‌توانند ترک اصلی را منحرف کنند و یا با اعمال تنش به ماده، گسترش یافته و انرژی بیشتری جذب کنند (۵۰).



شکل ۱-۲- تاثیر استحاله‌ی فازی از تتراگونال به مونوکلینیک در زیرکونیا، بر روی پیشروی ترک با اعمال تنش فشاری بر دهانه‌ی ترک

<sup>۱</sup> Micro crack

## ۲-۲-۲- مکانیزم‌های چقرمه شدن کامپوزیت آلومینا- زیرکونیا با فاز تقویت کننده الیافی

چقرمه کردن سرامیک‌ها با استفاده از کامپوزیت سازی یکی از معمول‌ترین روش‌های بالا بردن خواص مکانیکی مواد سرامیکی از جمله آلومینا است. سه مکانیزم کلاسیک برای تقویت کامپوزیت‌های سرامیکی با الیاف وجود دارد. چقرمه سازی ناشی از انحراف ترک، پل زدن روی ترک و بیرون زدن الیاف که در بسیاری موارد هر سه مکانیزم در یک زمان، در ترک یا شکست مشاهده می‌شوند (۳).

مکانیزم انحراف ترک غالباً در سرامیک‌های چند بلوری شکل می‌گیرد. اول، ترک در برخورد با مرزدانه‌ها منحرف شده و مسیر بیشتری را برای پیشروی باید طی کند، از این جهت انرژی بیشتری برای پیشروی لازم دارد. این اتفاق باعث جذب انرژی وارد شده به ماده و بالا رفتن چقرمگی شکست می‌شود. دوم در کامپوزیت‌هایی که با الیاف تقویت شده‌اند، فصل مشترک ضعیف زمینه- فاز تقویت کننده و کرنش پسماند می‌تواند ریزترک‌هایی در اطراف ترک اصلی ایجاد کند که باعث چقرمگی می‌شود. تفاوت مدول الاستیک<sup>۱</sup> و ضریب انبساط حرارتی<sup>۲</sup> بین زمینه و فاز تقویت کننده از دلایل به وجود آمدن کرنش پسماند می‌باشد (۵۱).

چقرمه سازی ناشی از پل زنی الیاف<sup>۳</sup> در ترک‌ها بر مبنای تغییر شکل کشسان فاز تقویت کننده در دو طرف ترک در حال پیشروی، توضیح داده می‌شود. تنش اعمالی به ترک، الیاف باقی مانده شکسته نشده در دو طرف طول ترک را، با کرنش کشسان مواجه می‌کند. این حرکت کشسان می‌تواند انرژی وارد شده را جذب کند و با برگشت به حالت اولیه موجب کاهش طول ترک و بسته شدن ترک شده و تنش اعمالی به نوک ترک را کاهش دهد (۵۲).

---

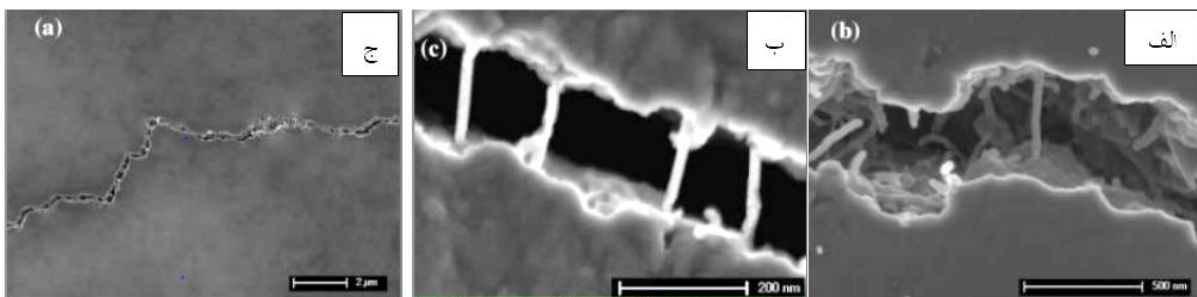
<sup>۱</sup> Elastic Modulus

<sup>۲</sup> Thermal expansion coefficient

<sup>۳</sup> Bridging mechanism



چقرمه سازی ناشی از بیرون زدن الیاف<sup>۱</sup>، سومین مکانیزم مطرح است. کنتول<sup>۲</sup> با انتشار مقاله‌ی مروری در سال ۱۹۹۱ این مکانیزم را در زمینه‌های مختلف و به‌خصوص در مورد تقویت کننده‌ی کولار<sup>۳</sup> مورد بررسی قرار داد. این مکانیزم بر اساس انرژی مصرف شده هنگام بیرون کشیده شدن فاز دوم الیافی از زمینه بر اثر تنش اعمالی بنا شده است. به این دلیل سطح مشترک بین الیاف و زمینه و میزان استحکام بین آن‌ها اهمیت ویژه دارد. این استحکام نباید به حدی زیاد باشد که تنش اعمالی الیاف را بشکند و نه آن قدر کم باشد که انرژی جذب شده را کاهش دهد (۵۳). شکل ۲-۲ این مکانیزم‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- تصویر SEM از ترکی ناشی از فرورونده‌ی نانوسختی سنج روی سطح 3YSZ- 5 wt.% MWCNT  
 شکل گرفته است. الف (انحراف ترک ب) بیرون زدن ج) پل زدن (۵۳)

<sup>۱</sup> Pull out mechanism

<sup>۲</sup> Cantwell

<sup>۳</sup> Kevlar



### ۳- فصل سوم: روش آزمایشگاهی

## مقدمه:

در این فصل به بررسی مواد و وسایل استفاده شده در آزمایش، بررسی تهیه نمونه به روش ریخته‌گری نواری و همچنین روش‌های ارزیابی خواص نمونه‌ها پرداخته شده است.

### ۳-۱- مواد و تجهیزات

انتخاب مواد اولیه مناسب و تعیین تجهیزات لازم برای آزمایش، اولین گام هر فرآیند تحقیقاتی می‌باشد. در این قسمت در ابتدا مواد به کار رفته در تهیه لایه کامپوزیت آلومینا-زیرکونیایی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی و سپس تجهیزات آزمایشگاهی استفاده شده، شرح داده می‌شود.

#### ۳-۱-۱- مواد اولیه

در این آزمایش از آب دیونیزه شده به عنوان حلال استفاده شده است. ترکیب اصلی پودر متشکل از پودر آلومینا<sup>۱</sup>  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  به اندازه ذره  $0.5\ \mu\text{m}$  متوسط  $0.5\ \mu\text{m}$  زیرکونیایی پایدار شده با ایتریا<sup>۲</sup> (3YSZ) برند توسو<sup>۳</sup> ژاپن و نانولوله کربنی چند لایه<sup>۴</sup> (MWCNT) برند واکو<sup>۵</sup> ساخت ژاپن می‌باشد (جدول ۳-۱) و (شکل ۳-۱). از پلی وینیل الکل<sup>۶</sup> (PVA) (چسب)، گلیسرین<sup>۷</sup> (روان ساز) و آمونیاک (تنظیم کننده pH) در عملیات دوغاب سازی استفاده شده است (شکل ۳-۲) و (جدول ۳-۲). همچنین از سه پراکنده ساز آمونیوم پلی اکریلات<sup>۸</sup> (Dolapix PC21) شیمر اند شوارتس<sup>۹</sup> ساخت آلمان، سدیم دودسیل سولفات<sup>۱۰</sup>

---

<sup>۱</sup> Aluminum oxide

<sup>۲</sup> 3mol.% Yttria stabilized zirconia

<sup>۳</sup> Tosoh

<sup>۴</sup> Multi wall carbon nanotube

<sup>۵</sup> Wako Chemical k.k.

<sup>۶</sup> Polyvinyl alcohol

<sup>۷</sup> Glycerin

<sup>۸</sup> Ammonium polyacrylate

<sup>۹</sup> Zschimmer and Schwarz

<sup>۱۰</sup> Sodium dodecyl sulfate

(SDS) ساخت شرکت مرک<sup>۱</sup> و پلی وینیل پیرولیدون<sup>۲</sup> (PVP) ساخت شرکت مرک نیز در ترکیبات متفاوت دوغاب استفاده شده است (جدول ۳-۳).

جدول ۳-۱- خصوصیات فیزیکی 3YSZ مورد استفاده در این بررسی

عدد	خصوصیات
۱۲۵۰	عدد سختی (HV 10)
۱۱۰۰±۱۰۰	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)
۱۳۰۰	دمای تفجوشی (°C)
<۲۵۰	قطر دانه (nm)
۶/۰۵	چگالی (g/cm <sup>۳</sup> )



شکل ۳-۱- الف) پودر آلومینا ب) پودر 3YSZ

<sup>۱</sup> Merck

<sup>۲</sup> Polyvinylpyrrolidone (Polyvidone)

جدول ۲-۳- مشخصات فیزیکی چسب PVA و روانساز گلیسرین

مشخصه	گلیسرین	PVA
شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ	پودر سفید رنگ
جرم مولی ( $\text{gr.mol}^{-1}$ )	۹۲/۱	-
چگالی ( $\text{gr.cm}^{-3}$ )	۱/۲۳ - ۱/۲۱۹	۰/۴۰ - ۰/۶۷
درصد خلوص	۸۷	-
pH	۵	۵-۶/۵ (۴٪ در آب)
دمای جوش ( $^{\circ}\text{C}$ )	۲۹۰	-
دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	۱۶۰-۲۴۰



شکل ۲-۳- الف) گلیسرین ب) PVP ج) چسب 15% PVA

جدول ۳-۳- توضیحات مواد پراکنده ساز

مشخصه	PC21	SDS	PVP
شکل ظاهری	مایع زرد درنگ	پودر سفید رنگ	پودر سفید رنگ
قابلیت انحلال	قابل حل در آب	قابل حل در آب	قابل حل در آب
چگالی در دمای ۲۰°C (g.cm <sup>-3</sup> )	۱/۱	۰/۳۷۰	-
pH	۸/۵	۹/۱	۵-۸
فرمول شیمیایی	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S	(C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO) <sub>x</sub>

### ۳-۱-۲- تجهیزات و دستگاه‌های مورد استفاده در تولید نوار کامپوزیتی

تجهیزات آزمایشگاهی استفاده شده در این تحقیق عبارت‌اند از: ترازوی دیجیتال، حمام فراصوت، همزن،

کوره حرارتی و القایی و تیغه دکتر بلید که مشخصات آن‌ها در زیر آمده است:

- ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم ساخت شرکت ردوگ<sup>۱</sup>
- دستگاه حمام فراصوت و فراصوت میله‌ای ساخت شرکت کیوسونیکا<sup>۲</sup> آمریکا
- دستگاه همزن مغناطیسی
- کوره‌ی حرارتی القایی آذر ۱۵۰۰ درجه سانتیگراد و کوره‌ی القایی کربولایت ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد ساخت انگلستان
- تیغه‌ی دکتر بلید و سطح شیشه‌ای

<sup>۱</sup> Radwag

<sup>۲</sup> Qsonica Q700

### ۳-۲- روش تهیه نمونه به روش ریخته‌گری نواری

فرآیند عمومی، ساخت یک نمونه‌ی کامپوزیت آلومینا-زیرکونیایی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش ریخته‌گری نواری شامل این مراحل است: تهیه دوغاب، ریخته‌گری نواری، عملیات پیش پخت و تفجوشی. در این قسمت این مراحل به جزئیات شرح داده خواهند شد.

### ۳-۲-۱- روش تهیه دوغاب برای ریخته‌گری نواری

ریخته‌گری نواری روشی متداول و پرکاربرد و ارزان در تولید قطعات سرامیکی است. در این پژوهش برای تهیه دوغاب حاوی آلومینا و زیرکونیای پایدار شده از روش‌های مرسوم آزمایشگاهی استفاده شده است. چالش مهم در تهیه این دوغاب چگونگی پراکنده‌سازی کربن نانولوله است زیرا کربن نانولوله-ای تمایل زیادی به تشکیل کلوخه دارد و در محلول آبی پراکنده نمی‌شود. برای حل این مشکل از پراکنده‌سازهای مختلف (دولاپیکس، سدیم دو دسیل سولفات و پلی‌ویدون) استفاده شد و روش‌های مختلف پراکنده‌سازی موردبررسی قرار گرفت که در این قسمت به بررسی آن‌ها خواهیم پرداخت.

### ۳-۲-۱-۱- دوغاب سازی با استفاده از پراکنده ساز دولاپیکس (PC21)

در ابتدا پودر آلومینا و زیرکونیای پایدار شده وزن می‌شوند و پس از مخلوط کردن آن‌ها، آب مقطر به مقدار لازم به آن اضافه می‌شود. سپس دو قطره آمونیاک برای تنظیم pH به مخلوط اضافه می‌شود. بعد از آن دولاپیکس به عنوان پراکنده ساز به ترکیب اضافه می‌شود. این دوغاب در ظرف پلی آمیدی ساخته می‌شود. در ادامه گلوله‌های زیرکونیایی به قطر دو میلی‌متر و ده میلی‌متر و از هر کدام سه عدد به دوغاب اضافه می‌شود و در دستگاه آسیاب گلوله‌ای با سرعت و مدت‌زمان مختلف آسیاب می‌شود. باید توجه شود که اضافه کردن پودر به منظور جلوگیری از کلوخه شدن و همچنین رسیدن به بالاترین نسبت پودر به حلال باید در چند مرحله انجام شود؛ که در این تحقیق سه مرحله در نظر گرفته شد. در این پژوهش با توجه به نتایج حاصل از تحقیقات و همچنین تجربیات آزمایشگاهی، از سه روش متداول پراکنده‌سازی برای پراکنده ساز دولاپیکس استفاده شد.



روش اول: نانولوله‌های کربنی به صورت خالص و پس از مخلوط کردن در هاون به دوغاب اضافه می‌شود (۵۴)، (۳۲) روش دوم از اسید شویی برای خالص‌سازی<sup>۱</sup> و همچنین عامل‌دار کردن سطح کربن نانولوله‌های چند لایه استفاده شده است. اسیدهای مورد استفاده در این بررسی شامل اسید نیتریک و اسید سولفوریک داغ به نسبت یک‌به‌یک بوده‌اند (۵۶)، (۵۵)، (۲۹). روش پرکاربرد دیگر، استفاده از اتانول به عنوان حلال و پراکنده ساز کربن نانولوله‌ها است (۵۷)، (۵۴)

**روش اول:** نانولوله‌های کربنی با مقداری پودر سرامیکی در هاون، آسیاب می‌شوند، سپس پودر مخلوط شده، در محلول آب مقطر و پراکنده ساز PC21 ریخته شده و در حمام فراصوت به مدت ۵ دقیقه کربن پراکنده شده و به دوغاب اضافه می‌شود.

**روش دوم:** اسید شویی نانولوله‌های کربنی از اسید سولفوریک داغ و اسید نیتریک استفاده می‌شود پس از آن به مدت دو ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  روی همزن مغناطیسی قرار می‌گیرد. سپس با ۵۰۰ ml آب مقطر در سه مرحله رقیق می‌شود و به تدریج خشک می‌شود. اکنون پودر پس از آسیاب دستی شدن مجدد آماده‌ی اضافه کردن به دوغاب شده است.

**روش سوم:** کربن نانولوله‌ها با ترازوی با دقت  $0.001\text{ gr}$  توزین می‌شوند و سپس به وسیله قاشق استیل به ۵۰ ml اتانول اضافه می‌شوند. پراکنده‌سازی به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت با فرکانس ۲۰ kHz انجام می‌گیرد. کربن‌ها روی همزن مغناطیسی خشک شده و پس از ساییدن دوباره در هاون به دوغاب اضافه می‌شوند.

گلیسرین را به عنوان روان‌ساز به دوغاب اضافه و دوباره در آسیاب گلوله‌ای آسیاب می‌شود. بزرگ‌ترین چالش این مرحله از تهیه‌ی دوغاب، جلوگیری از کلوخه شدن می‌باشد. با کنترل عامل‌هایی نظیر سرعت و زمان آسیاب گلوله‌ای، بستن صحیح درب ظرف پلی آمیدی و جلوگیری از ورود هوا به آن، بهینه کردن

---

<sup>۱</sup> Purifying

نسبت آب، پراکنده ساز و روان ساز نسبت به مقدار پودرهای استفاده شده از مهم ترین عامل های تعیین کننده ی کیفیت دوغاب و نوار نهایی ریخته شده می باشد.

مرحله ی بعدی اضافه کردن چسب PVA است. این چسب با درصد های مختلف وزنی تهیه شده تا دوغابی با مناسب ترین گرانی و کمترین مقدار حباب تهیه شود. چسب PVA با درصد های وزنی ۱۰، ۱۵ و ۱۸ تهیه شدند.

برای تولید چسب مقدار ۲۵۰ میلی لیتر آب مقطر را درون بشر ریخته و بر روی همزن مغناطیسی تا دمای ۸۵ °C حرارت داده می شود. سپس PVA به تدریج به آب اضافه شده تا حل شود و این روند ادامه پیدا می کند. برای انتقال حرارت بهتر، بشر توسط ورق آلومینیومی پوشانده می شود. این کار از یک سو سرعت حل شدن را افزایش می دهد و از سوی دیگر به انتقال یکنواخت حرارت کمک می کند. گذاشتن درپوش بر روی بشر از تبخیر حلال و ایجاد فیلم نازک از PVA روی سطح جلوگیری کرده و همچنین مانع جذب ناخالصی از محیط می شود. باید توجه داشت که تشکیل فیلم نازک روی سطح از دقت درصد وزنی مورد نظر کم می کند. پس از اینکه چسب به غلظت مناسب رسید، سرد شده تا حباب های آن از بین برود، سپس از صافی عبور داده شده و در ظرف در بسته ای نگهداری می شود.

پس از اضافه شدن چسب به دوغاب مدت معینی با سرعت کمتر از قبل آسیاب کاری ادامه می یابد. مرحله ی بعدی هوا زدایی از دوغاب می باشد. در این تحقیق، به منظور حباب زدایی، دوغاب بدون گلوله در سرعت های گردش بسیار پایین برای مدت طولانی، آسیاب شد. این کار سبب می شود که دوغاب نهایی بدون حباب باشد و در نتیجه نوار خام مورد نظر و نوار نهایی بعد از پخت عاری از عیوب حفره داشتن<sup>۱</sup> و چروکیدگی<sup>۲</sup> (۳۹) باشد. جدول ۳-۴ نشان دهنده ی روند کلی دوغاب سازی با پراکنده ساز دولاپیکس PC21 می باشد.

---

<sup>۱</sup> Pinhole

<sup>۲</sup> Crows foot crack

جدول ۳-۴- روند کلی تهیه دوغاب با استفاده از پراکنده ساز دولایکس PC21

مرحله	مشخصات آسیاکاری	روند کار
۱	۲ ساعت (۳۰ rpm)	مخلوط کردن: ۵ گرم آب، ۷ گرم پودر، ۰/۱۲ گرم PC21، ۲ قطره آمونیاک
۲	۱ ساعت (۳۰ rpm)	اضافه کردن پودر (۷ گرم)
۳	۵/۵ ساعت (۱۵ rpm)	اضافه کردن ۲/۷ گرم پودر، ۰/۰۲۰ گرم CNT، ۵ گرم آب به مدت ۳۰ دقیقه در اتانول هم زده شده و آسیاکاری در هاون
۴	۱۴ ساعت (۱۰ rpm)	اضافه کردن ۱/۷ گرم گلیسیرین
۵	۱۶ ساعت (۷ rpm)	اضافه کردن ۸/۵ گرم PVA
۶	۱۳ ساعت (۵ rpm)	هوا زدایی با خارج کردن گلوله های سرامیکی

جدول ۳-۵ نشان دهنده ی کلیات مقدار مواد استفاده شده در مهم ترین نمونه سازی است که از دولایکس به عنوان پراکنده ساز استفاده شده است. در جدول ۳-۵ مواد به کار رفته در یک دوغاب، درصد پودرهای آلومینا- زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا و کربن نانولوله نسبت به کل پودر موجود در دوغاب و نوار پخته شده ی نهایی نشان داده شده است.

جدول ۳-۵- ترکیب دوغاب نمونه های ۱-۵

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)	3YSZ (gr)	MWCNT (gr)	P <sup>۱</sup> (gr)	H <sub>2</sub> O (gr)	PC21 (gr)	AMM <sup>۲</sup> (Drop)	Glyc. (gr)	PVA (10%) (gr)
۱	۱۴/۴	۳/۶	—	۱۸	۵	۰/۰۹	۲	۱	—
۲	۱۷	۲	۰/۰۲۰	۱۹	۷/۷	۰/۰۹	۲	۱/۷	۸/۵
۳	۱۷/۱۶	۳	۰/۰۳۳	۲۰/۱۶	۷/۴	۰/۱۲	۲	۱/۷	۸/۶
۴	۱۷	۳	۰/۰۰۵	—	۵/۲۲	۰/۱۰	۲	—	—
۵	۱۷/۹۳	۲/۰۷	۰/۰۰۵	—	۵/۴	۰/۱۲	۲	۱/۹۵	۸/۵

<sup>۱</sup> Powder

<sup>۲</sup> Ammunition

جدول ۳-۶- درصد وزنی ترکیب دوغاب نمونه‌های ۱-۵

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %wt /Tp	3YSZ %wt /Tp	MWCNT %wt /Tp	P %wt /SL	H <sub>2</sub> O %wt	PC21 %wt	AMM	Glyc. %wt	PVA 18% %wt
۱	۸۰	۲۰	-	۷۴	۲۰	۰/۳۰	-	۴	-
۲	۸۹	۱۱	۰/۱۰	۵۱	۴۱/۵	۰/۲۴	-	۴/۵۹	۲/۲۹
۳	۸۵	۱۴	۰/۱۶	۵۳	۴۰	۰/۳۱	-	۴/۴۷	۲/۲۶
۵	-	-	-	۵۵	۳۶	۰/۳۳	-	۵/۴۱	۲/۳۶

### ۳-۲-۱-۲-۳- دوغاب‌سازی با استفاده از پراکنده ساز سدیم دودسیل سولفات

#### (SDS)

ساخت دوغاب سرامیکی آلومینا- زیرکونیای پایدار شده با ایتریا با پراکنده ساز SDS فرآیندی متفاوت با روش اول است. در این روش ابتدا کربن نانولوله‌های توزین شده به صورت خالص آسیا می‌شوند و سپس به محلول آب و SDS اضافه می‌شود. در این روش از دستگاه فراصوت میله‌ای شرکت Qsonica مدل Q700 ساخت آمریکا استفاده شده است. این دستگاه می‌تواند با دامنه‌های متفاوتی نوسان کند که با تنظیم این دامنه و زمان توقف پالس فراصوت، می‌توان انرژی وارد شده به ماده را تنظیم کرد. این دستگاه فراصوت در تصویر شکل ۳-۳ درآورده شده است.



شکل ۳-۳- دستگاه فراصوت میله‌ای Qsonica Q700

محلول آب و SDS و کربن نانولوله به مدت ۷ دقیقه در دو نوبت تحت عملیات فراصوت میله‌ای قرار می‌گیرد. سپس کربن پراکنده شده در آب مقطر توسط پیپت به پودر سرامیکی اضافه شده و در چند مرحله آسیاب گلوله‌ای شد. در مرحله‌ی بعد گلیسیرین به عنوان روان‌ساز اضافه شده و دوباره آسیاب شده تا به گراندروی مطلوب برسد. پس از آن چسب اضافه شده و مدت معین با سرعت کم آسیاب کاری انجام می‌شود. عملیات هوا زدایی با خارج کردن گلوله‌های سرامیکی انجام شد تا دوغاب آماده‌ی عملیات ریخته‌گری نواری شود. مشکل بزرگ SDS حباب‌زایی شدید آن است که ساخت نوار بدون عیب را بسیار مشکل خواهد کرد. داده‌های مربوط به این روش در آورده شده است. نمونه‌های ۱۰ و ۱۳ مناسب‌ترین دوغاب و نوار خام حاصل از پراکنده ساز SDS است که در جدول ۳-۷ نشان داده شده است.

جدول ۳-۷- روند تهیه دوغاب با پراکنده ساز SDS

نمونه ۱۰	مشخصات آسیاکاری	روند کار
۱	۱/۵ ساعت (۱۴rpm)	مخلوط کردن: ۵ گرم آب، SDS، CNT (JP) ۳YSZ ۴/۲ گرم آب، ۸/۷ گرم آلومینا، ۱/۵ گرم 3YSZ
۲	۱۷/۵ ساعت (۸rpm)	اضافه کردن ۱۰ گرم آلومینا، ۱/۸ گرم 3YSZ
۳	۷ ساعت (۸rpm)	اضافه کردن ۲ گرم گلیسیرین
۴	۱۶ ساعت (۵rpm)	اضافه کردن ۱۰ گرم PVA
۵	۲۳ ساعت (۳rpm)	هوا زدایی با خارج کردن گلوله‌های سرامیکی
۶		ریخته‌گری نواری

جدول ۳-۸- فرآیند ریخته‌گری نواری نمونه ۱۳

نمونه ۱۳	مشخصات آسیاکاری	روند کار
۱	۱/۵ ساعت (۱۷rpm)	اضافه کردن پودرها
	۱۳/۵ ساعت (۱۰rpm)	۵ گرم آب، SDS، CNT (JP)
۲	۶ ساعت (۲۶rpm)	اضافه کردن ۱/۷۲ گرم گلیسیرین
۳	۳ ساعت (۲/۶rpm)	اضافه کردن ۱۲/۵ گرم PVA(15%)
۴	۱۴ ساعت (۲/۶rpm)	هوا زدایی با خارج کردن گلوله‌های سرامیکی
۵		ریخته‌گری نواری

نشان‌دهنده‌ی کلیات مقدار مواد استفاده شده در مهم‌ترین آزمایش‌های نمونه‌سازی با استفاده از SDS به عنوان پراکنده‌ساز است. در جدول ۳-۹ درصد مواد به کار رفته در یک دوغاب و درصد پودرهای آلومینا، زیرکونیای پایدار شده توسط ایتریا و کربن نانولوله در آن به کل پودر موجود در دوغاب و نوار پخته‌شده‌ی نهایی نشان داده شده است.

جدول ۳-۹- ترکیب دوغاب نمونه‌های ۹-۲۹

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)	3YSZ (gr)	MWCNT (gr)	P (gr)	H <sub>2</sub> O (gr)	SDS (gr)	Gly. (gr)	PVA (10%) (gr)
۹	۲۱	۳	۰/۰۵۰	۲۴	۹	۰/۰۳۷۵	۲/۳	۱۰/۲
۱۰	۱۸/۷	۳/۳	۰/۰۰۲	۲۲	۹/۲	۰/۰۰۲۰	۲	۱۰
۱۳	۲۱/۷	۳	۰/۰۰۲	۲۳/۷	۸/۷	۰/۰۰۲۰	۲/۸	۱۰
۱۴	۲۱/۷	۳	۰/۰۰۲	۲۳/۷	۸/۷	-	۱/۷۲	۱۲/۵ (۱۵٪)
۲۹-۱۵	-	-	-	-	-	-	-	-

جدول ۳-۱۰- درصد وزنی ترکیب دوغاب نمونه‌های ۹-۲۹

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %wt /Tp	3YSZ %wt /Tp	MWCNT %wt /Tp	P %wt /SL	H <sub>2</sub> O %wt	PVP %wt	Glyc. %wt	PVA 18% %wt
۹	۸۷	۱۳	۰/۲۰	۵۲/۷۴	۴۰	۰/۰۸	۵	۲/۲۴
۱۰	۸۵	۱۵	۰/۰۱	۵۰	۴۲	۰/۰۰۴	۴/۶۲	۲/۳۰
۱۳	۹۱	۹	۰/۰۰۲	۵۳/۶	۴۰	۰/۰۰۴	۴	۲/۲۶
۱۴	۹۱	۹	۰/۰۰۲	۵۱	۴۱	-	۳/۷	۴
۲۹-۱۵	-	-	-	-	-	-	-	-

### ۳-۲-۱-۳- دوغاب‌سازی با استفاده از پراکنده ساز پلیویدون (PVP)

روش سوم تولید دوغاب مناسب استفاده از پلی‌ویدون (PVP) به عنوان پراکنده ساز و همچنین روان‌ساز است. کربن نانولوله بعد از توزین به بشر حاوی آب مقطر و مقدار معین PVP اضافه شده و سپس با استفاده از دستگاه فراصوت میله‌ای Qsonica Q700 پراکنده می‌شود. این روش برای پراکنده ساختن تمام کلوخه‌های نانولوله‌ی کربنی در ابعاد و استحکام‌های مختلف انجام شده است. پس از پراکنده ساختن نانولوله‌ها در ترکیب آب و PVP، دوغاب به روش معمول تهیه می‌شود. با نمونه سازی‌های متعدد، مقدار گلیسیرین برای به دست آوردن دوغابی بدون کلوخه، با گرانیوی مناسب و بدون حباب بهینه شده است. جدول ۳-۸ فرآیند ریخته‌گری نواری مراحل ساخت دوغاب با استفاده از PVP را نشان می‌دهد. مقادیر وزنی و درصد ترکیبات دوغاب و نوار نهایی در و آمده است

جدول ۳-۸- روند ساخت دوغاب با پراکنده ساز PVP

نمونه PVP	مشخصات آسیاکاری	روند کار
۱	۲ ساعت (۳۰ rpm)	مخلوط سازی آب، PVP.CNT
۲	۱ ساعت (۳۰ rpm)	افزودن پودر
۳	۲ ساعت (۲۰ rpm)	افزودن پودر
۴	۴ ساعت (۱۵ rpm)	افزودن گلیسیرین
۵	۳۶ ساعت (۷ rpm)	افزودن PVA
۶	۱۲ ساعت (۳ rpm)	هوا زدایی با خارج کردن گلوله‌های سرامیکی

جدول ۳-۹- ترکیب دوغاب نمونه‌های ۳۰-۳۵

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)	3YSZ (gr)	MWCNT (gr)	P (gr)	H <sub>2</sub> O (gr)	PVP (gr)	Glyc. (gr)	PVA (10%) (gr)
۳۰-۳۱-۳۲	۲۱	۳	۰/۰۰۳	۲۴	۹	۰/۳۹	۰/۴	۱۵
۳۳-۳۴	۲۱	۴	۰/۰۰۳	۲۵	۹	۰/۳۹	۱/۲	۱۵
۳۵N	۴۷	۱۳	۰/۰۰۶	۶۰	۱۸/۳	۰/۷۸	۲	۳۰



جدول ۳-۱۰- درصد وزنی ترکیب دوغاب نمونه‌های ۳۰-۳۶

نمونه	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %wt /Tp	3YSZ %wt /Tp	MWCNT %wt /Tp	P %wt /SL	H <sub>2</sub> O %wt	PVP %wt	Glyc. %wt	PVA 18% %wt
۳۰-۳۱-۳۲	۸۷/۵	۱۲/۵	۰/۰۱۲۵	۴۹	۴۳/۳۶	۰/۸	۰/۸	۵/۷۶
۳۳-۳۴	۸۴	۱۶	۰/۰۱۲۰	۴۹	۴۲/۱۰	۰/۷۷	۲/۳	۵/۵۳
۳۵ N	۷۸	۲۲	۰/۰۱۰۰	۵۴	۳۸/۶۴	۰/۷	۱/۸	۴/۸۶
۳۶ N	۷۸	۲۲	۰/۰۱۰۰	۵۴	۳۹	۰/۶۹	۱/۴۱	۵/۱۰

### ۳-۲-۱-۴- ساخت آلومینای خالص با پراکنده ساز PVP

به منظور ساخت آلومینای خالص با استفاده از پراکنده ساز PVP و مقایسه‌ی آن با کامپوزیت آلومینا- زیرکونیای تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی، یک نمونه از آلومینا به روش زیر ریخته‌گری و پخت شده است.

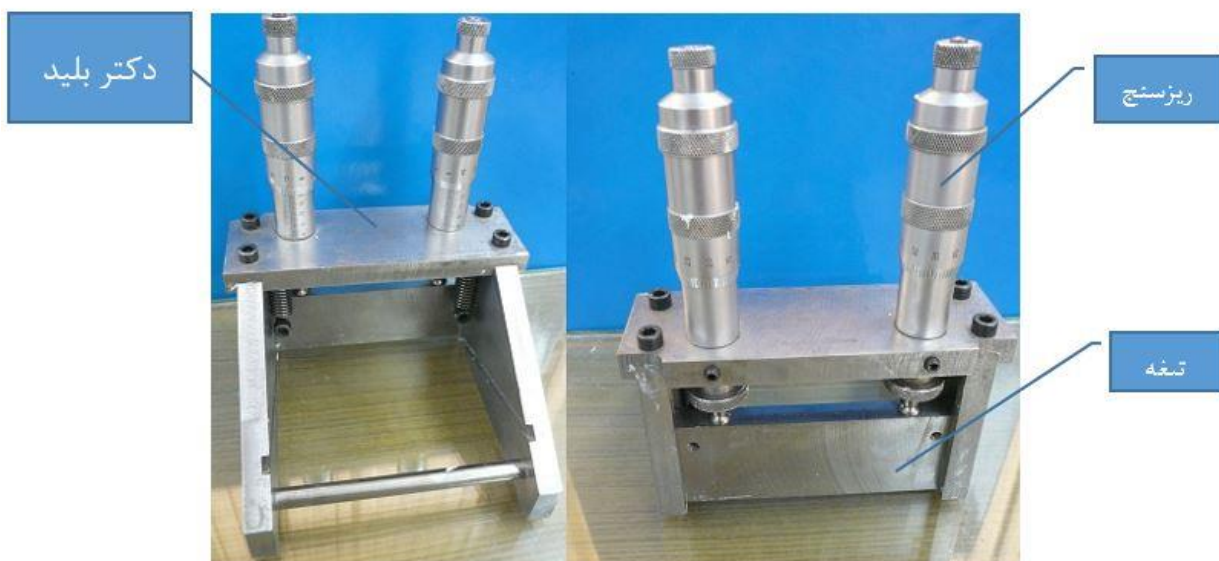
برای تولید دوغاب ابتدا مقدار PVP در آب مقطر ریخته شده و برای حل شدن مناسب در آب تحت فراصوت به مدت ۸ دقیقه با طول نوسان بین ۲ تا ۲۰ قرار گرفته است. مقدار ۲۰ گرم از پودر آلومینای خالص در آب محتوی PVP ریخته شده و با قاشق هم زده می‌شود، سپس دوغاب اولیه را به مدت ۱ ساعت در آسیاب گلوله‌ای در ۳۰ rpm قرار داده و پس از آن با اضافه کردن ۳/۵ gr پودر و آسیا کردن به مدت ۱ ساعت با سرعت ۲۵ rpm از کلوخه شدن دوغاب جلوگیری می‌شود. آخرین مرحله اضافه کردن ۲/۵ gr پودر و چرخش به مدت ۱۳ ساعت با سرعت ۱۵ rpm می‌باشد. مرحله‌ی اضافه کردن گلیسیرین با اضافه کردن ۱ gr از آن و آسیا کاری به مدت ۵ ساعت و با سرعت ۶/۵ rpm می‌باشد. آخرین مرحله اضافه شده ۱۵ gr چسب PVA و آسیا کاری به مدت ۳۶ ساعت با دور ۵ rpm است. هوا زدایی از دوغاب آلومینایی به مدت ۱۳ ساعت و در ۳ rpm تا حصول دوغاب کم حباب انجام شده است. مقدار جرم و درصد وزنی هر یک از اجزا دوغاب در جدول ۳-۱۱ آمده است.

جدول ۱۱-۳- ترکیب دوغاب و درصد وزنی نمونه خالص با پراکنده ساز PVP

نمونه	AL. P /TP	P. %wt /SL	H <sub>2</sub> O	PVP	GLYC.	PVA (18%)
P.ALU	۱۰۰	۵۴	۳۸/۸۶	۰/۷۰	۱/۸۰	۴/۹۰
P.ALU	۳۰	۳۰	۹/۱۵	۰/۳۹	۱	۱۵

### ۳-۲-۲- فرایند ریخته‌گری نواری

فرایند ریخته‌گری نواری در ابعاد آزمایشگاهی بر مبنای عبور آرام و با سرعت مناسب (در این بررسی ۵ mm/s) تیغه‌ی دکتر بلید (شکل ۳-۴) از روی دوغابی که بر سطحی صاف و صیقلی ریخته شده است، انجام می‌شود. دکتر بلید دو ریزسنج دارد که در بالای آن قرار گرفته است. این ریزسنج‌ها، قابلیت تنظیم ارتفاع در ابعاد میکرومتری را به تیغه می‌دهند؛ از این رو ریزسنج‌ها مقدار ضخامت نوار خام تولیدی را تعیین می‌کنند. جلوگیری از وارد شدن ناخالصی به دوغاب و نوار از مهم‌ترین فاکتورهای تهیه‌ی یک نوار مناسب و کم عیب می‌باشد. در این بررسی در هر آزمایش، شیشه‌ی زمینه با آب مقطر کاملاً شسته و تمیز می‌شوند.



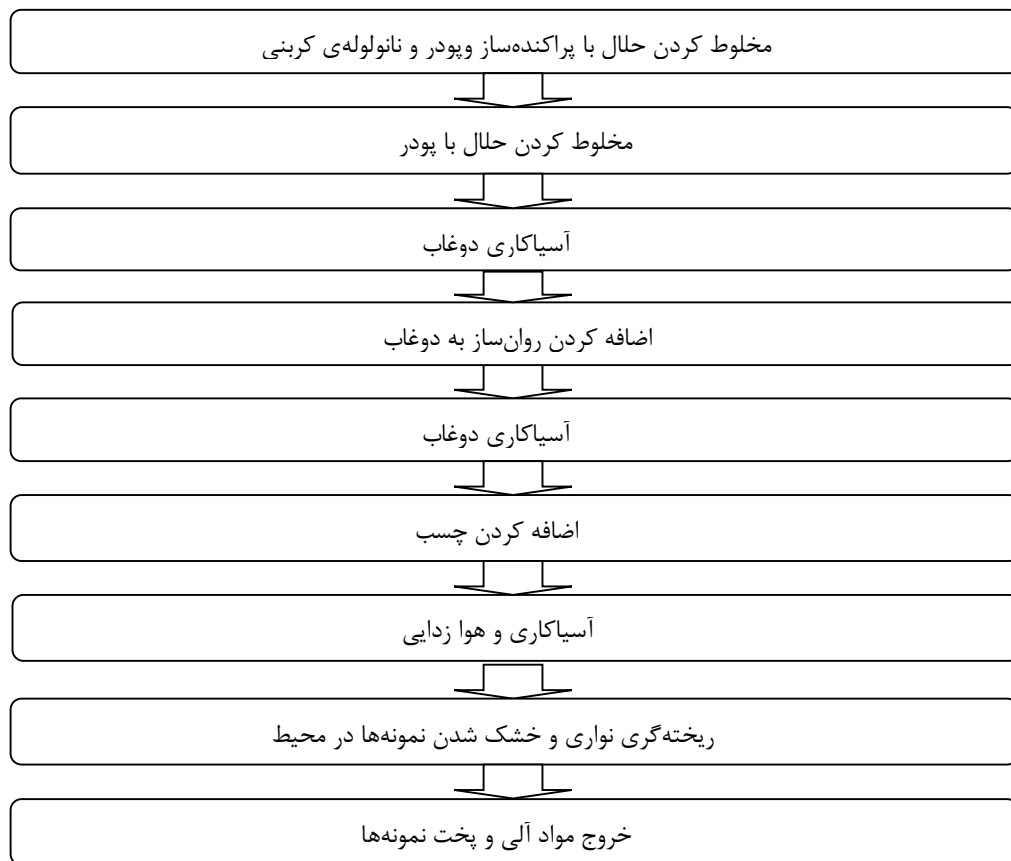
شکل ۳-۴- اجزای تیغه دکتر بلید

استفاده از شیشه‌ی مزیت‌هایی دارد که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- جدایش آسان بعد از خشک شدن
- عدم وجود خلل و فرج و ناصافی
- خش ناپذیری آن حین عبور دکتر بلید و تیغ و کاردک هنگام جداسازی

به منظور خشک شدن آرام نوارها، از پلاستیک‌های سلفونی و چهارچوب چوبی در روی شیشه استفاده می‌شود که از عیوبی نظیر چروکیدگی و قایقی شدن جلوگیری می‌شود. خشک شدن نمونه‌ها به طور معمول بین ۲۴ تا ۴۸ ساعت زمان می‌برد و با استفاده از تیغه، از شیشه جدا می‌شود و برای فرایند پیش پخت اندازه‌گیری و بریده شوند.

شکل ۳-۵ مراحل مختلف ریخته‌گری نواری را از ابتدا تا پخت نوار نهایی به صورت شماتیک نشان می‌دهد.



شکل ۳-۵- شمای کلی روند دوغاب سازی، ریخته‌گری نواری و آماده سازی نمونه

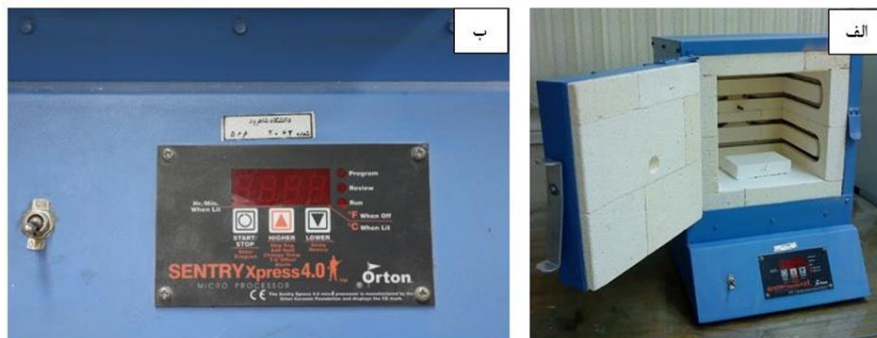
### ۳-۲-۳- فرآیند پیش پخت و تفجوشی نمونه‌ها

دو فرآیند پیش پخت و تفجوشی، فرآیندهای نهایی دستیابی به نمونه مورد نظر می‌باشند که عملیات پیش پخت غالباً به منظور خروج مواد پلیمری افزودنی و عملیات تفجوشی برای استحکام دهی به قطعه انجام می‌شود.

### ۳-۲-۳-۱- پیش پخت

پیش پخت نوارها جهت خروج مواد پلیمری که برای سهولت ریخته‌گری به پودر اضافه شده، انجام می‌شود. مواد پلیمری از جمله چسب، گلیسیرین و پراکنده سازها مواد مصرفی فرایند هستند و باید قبل از تفجوشی از نمونه خارج شوند. عدم خروج این مواد قبل از عملیات تفجوشی می‌تواند منجر به ایجاد اعوجاج، ترک و داشتن ناخالصی در نوار نهایی شود. حذف این مواد باید به گونه‌ای انجام شود که هیچ‌گونه گسیختگی و جدایش در پیکره‌ی ذرات پودری قطعه ایجاد نکند؛ از سوی دیگر بعد از عملیات پیش پخت باید قطعه استحکام کافی را به منظور حفظ شکل، قابلیت انتقال و انجام عملیات تفجوشی داشته باشد.

بدین منظور نمونه‌ها بعد از برش در کوره چیده شده و با سرعت  $120^{\circ}\text{C/h}$  به دمای  $500^{\circ}\text{C}$  رسانده و سپس به مدت ۲ ساعت در این دما نگهداری می‌شود. سپس در داخل کوره به آرامی سرد می‌شود تا به دمای محیط برسد. نیرویی که در این مرحله ذرات پودر را در کنار هم نگه می‌دارد نیروی حاصل از تماس سطحی ذرات با یکدیگر است. شکل ۳-۶ کوره‌ی فرایند پیش پخت را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶- الف) کوره‌ی جعبه‌ای فرایند پیش پخت ب) صفحه‌ی کنترل دیجیتال کوره

### ۲-۳-۲-۳- تفجوشی

از آنجایی که قطعه پس از پخت متخلخل است، بسیار ظریف و شکننده می‌باشد؛ پس باید تحت عملیات تفجوشی قرار گرفته تا به استحکام نهایی خود برسد. به منظور حفظ شکل و جلوگیری از ایجاد تغییرات ابعادی در فرآیند تفجوشی، دما و زمان نگهداری در دمای تفجوشی باید به دقت تعیین و مورد کنترل قرار گیرد. قطعه نهایی پس از تفجوشی می‌تواند به بیش از ۹۹ درصد چگالی نظری برسد (58). کربن نانولوله‌ها به اکسید شدن در دمای بالا حساس هستند، از این رو باید تفجوشی در خلأ و تحت اتمسفر کنترل شده‌ی گاز آرگون انجام گیرد. دمای پخت در نظر گرفته شده در این بررسی تعدادی از نمونه‌ها بعد از پخت در کوره‌ی آذر<sup>۱</sup> ساخت ایران در دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  و تعداد دیگر بدون انجام فرایند پخت مجزا در کوره‌ی کربولایت<sup>۲</sup> ساخت انگلستان در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  تفجوشی شده‌اند.

#### ۱- فرایند پخت در دمای $1400^{\circ}\text{C}$

قبل از فرایند تفجوشی نمونه‌ها در قایق‌هایی از جنس آلومینا قرار گرفته و به کوره منتقل شدند. کوره‌ی خلأ شده به اندازه فشار  $10^{-5}\text{ MPa}$ ، ورودی گاز آرگون به میزان  $100\text{ SCCM}^3$  و با نرخ رشد دمای  $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به دمای  $1400^{\circ}\text{C}$  رسیده، به مدت دو ساعت در آن دما باقی مانده؛ سپس کوره به آرامی سرد می‌شود و بعد از ۱۲ ساعت نمونه‌های تفجوشی شده خارج می‌شوند.

#### ۱- فرایند پخت در دمای $1600^{\circ}\text{C}$

نمونه‌ها در دو نوبت در کوره‌ی  $1600^{\circ}\text{C}$  پخته شده است که فرایند آن در زیر نشان داده شده است. I. دمای اولیه‌ی کوره  $25^{\circ}\text{C}$  و به اندازه فشار  $10^{-5}\text{ MPa}$ ، نرخ جریان گاز آرگون  $\text{SCCM}$  ۱۰۰ می‌باشد. کوره تا دمای  $500^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $4/2^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و به مدت دو ساعت در آن

<sup>۱</sup> Azar

<sup>۲</sup> Carbolite

<sup>۳</sup> standard cubic centimeters per minute

دما نگه داشته شده تا فرایند پیش پخت انجام شود. سپس با نرخ  $6.2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به دمای  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  رسیده و به مدت ۷ ساعت نگه‌داری می‌شود. پس از آن با نرخ  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ۷ سرد شده و بعد از ۱۰ ساعت از کوره خارج می‌شود. شکل ۳-۷ نمونه‌ها را قبل از تفجوشی نشان می‌دهد.



شکل ۳-۷- نمونه‌ی خام ZTA- 0.01 wt.% MWCNT- 1600 °C- 7 h

II. دمای اولیه‌ی کوره  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  و دارای خلأ  $10^{-5}\text{ Bar}$  و نرخ جریان گاز آرگون  $100\text{ SCCM}$  می‌باشد. کوره تا دمای  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  با نرخ  $5/2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  و به مدت  $90\text{ min}$  در آن دما نگه داشته شده تا فرایند پیش پخت انجام شود. سپس با نرخ  $6/2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  به دمای  $^{\circ}\text{C}$  ۱۶۰۰ رسیده و به مدت ۲ ساعت نگه‌داری می‌شود. پس از آن با نرخ  $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  سرد شده و بعد از ۱۰ ساعت از کوره خارج می‌شود. شکل ۳-۸ نمونه‌ها را قبل از تفجوشی نشان می‌دهد.



شکل ۳-۸- نمونه‌ی خام ZTA- 0.01 wt.% MWCNT- 1600 °C- 2 h

### ۳-۳- روش‌های اندازه‌گیری خواص نمونه‌ها

در این قسمت آزمایش‌ها و روش‌هایی که به وسیله آن‌ها کیفیت نمونه‌های تولید شده و خواص آن‌ها ارزیابی می‌شوند، شرح داده می‌شوند.

#### ۳-۳-۱- اندازه‌گیری ابعادی

اندازه‌گیری ابعادی نمونه‌ها توسط کولیس ساخته شده توسط شرکت اینسایز<sup>۱</sup> انجام شده است

#### ۳-۳-۲- آزمون اندازه‌گیری چگالی

چگالی<sup>۲</sup> نمونه‌های تفجوشی شده که معیاری است برای نشان دادن اینکه جرم ماده تا چه حد متراکم شده است، یکی از پارامترهای مهمی است که می‌بایست بعد از فرآیند تفجوشی مورد بررسی قرار گیرد. در صورتی که شکل هندسی ماده منظم باشد از قوانین هندسی برای یافتن حجم استفاده می‌شود و در مواردی که جسم دارای شکل هندسی نامنظم است، قانون ارشمیدس<sup>۳</sup> برای محاسبه‌ی چگالی به کار می‌رود.

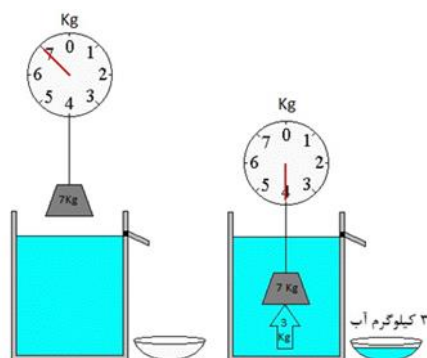
---

<sup>۱</sup> Insize

<sup>۲</sup> Density

<sup>۳</sup> Archimedes' Principle

بر اساس قانون ارشمیدس هر جسمی که در سیالی قرار گیرد به اندازه‌ی وزن سیال هم حجم جسم از وزنش کاسته می‌شود، به عبارت دیگر نیرویی از طرف سیال به جسم وارد می‌شود و این نیرو باعث می‌شود که وزن جسم در داخل سیال (وزن ظاهری) کمتر از مقدار وزن واقعی آن به نظر برسد. وقتی جسم در داخل سیال به حالت غوطه‌ور قرار گیرد به مقدار حجم خود آب را جابجا می‌کند. به نیروی وزن این مقدار آب جابجا شده نیروی ارشمیدس یا نیروی شناوری گویند (B) که همیشه رو به بالاست (۵۹). (شکل ۳-۹)



شکل ۳-۹ شماتیک نیروی ارشمیدس

بنابراین با داشتن وزن جسم و وزن آب جابجا شده می‌توان چگالی جسم را محاسبه نمود. برای این منظور ابتدا وزن قطعه توسط ترازو اندازه‌گیری می‌شود؛ سپس ظرف حاوی آب مقطر را بر روی ترازو قرار داده، ترازو صفر می‌شود تا از این طریق بتوان به طور مستقیم وزن آب جابجا شده را محاسبه نمود. در مرحله‌ی بعد با استفاده از یک سیم مسی نازک، قطعه در آب غوطه‌ور شده و عدد ترازو خوانده می‌شود. وزن سیم استفاده شده قابل نظر کردن است. شکل ۳-۱۰ نحوه‌ی استفاده از قانون ارشمیدس برای محاسبه‌ی چگالی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. پس از به تعادل رسیدن عددی که نمایشگر نشان می‌دهد همان جرم شناوری ( $m_B$ ) می‌باشد که اگر در شتاب جاذبه ضرب شود نیروی شناوری به دست می‌آید. اگر  $F_1$  نیروی وزن نمونه قبل از غوطه‌وری،  $F_2$  نیروی وزن آن بعد از غوطه‌ور شدن،  $\rho_w$  چگالی آب و  $V_c$  حجم نمونه باشد، چگالی نمونه به صورت زیر به دست می‌آید:

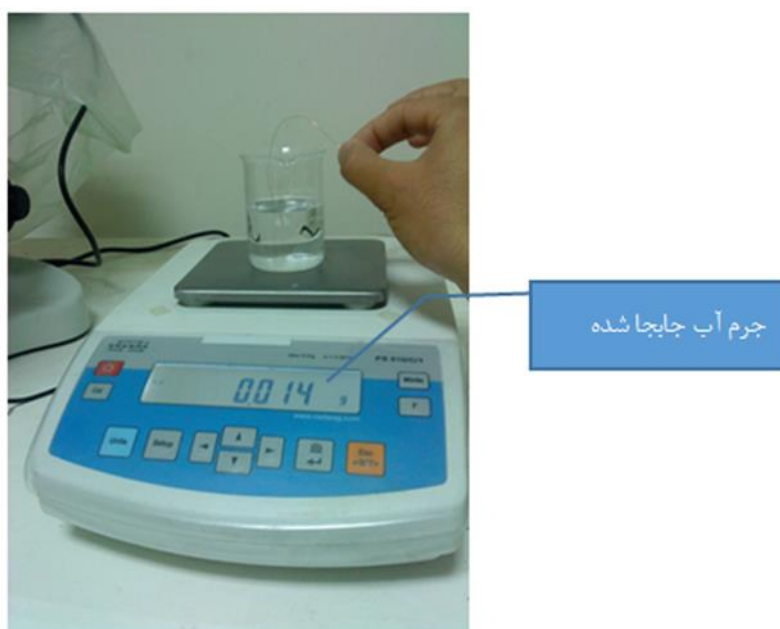


$$F_1 = W = m_c g = \rho_c v_c g \quad (1-3)$$

$$F_2 = W - B = \rho_c v_c g - \rho_w v_c g = v_c g (\rho_c - \rho_w) \quad (1-3)$$

$$F_2 - F_1 = m_B g = g v_c \rho_w \quad (3-3)$$

$$v_c = m_B \quad (4-3)$$



شکل ۱۰-۳ تعیین چگالی با استفاده از نیروی ارشمیدس

چگالی نظری نمونه‌های خالص آلومینا و کامپوزیت آلومینا-زیرکونیا-نانولوله‌ی کربنی با استفاده از مشخصات پودر و بر مبنای قانون مخلوط‌ها به دست می‌آیند (۶۰).

$$\rho_c = \sum_{i=1}^N v_i \rho_i \quad (5-3)$$

در عبارت فوق  $\rho_c$  چگالی نمونه‌ی کامپوزیتی،  $v_i$  کسر حجمی جزء  $i$ ،  $\rho_i$  چگالی جزء  $i$  است. در نهایت چگالی نظری نمونه‌ها با نتایج چگالی حاصل از قانون ارشمیدس مقایسه گردیده است.

### ۳-۳-۳- آماده سازی نمونه‌ها جهت پالیش کردن

برای انجام آزمون‌هایی مانند آزمون اندازه‌گیری سختی، باید سطح نمونه، صافی سطح مناسبی داشته و در جای خود ثابت شده باشد. هرگونه تخطی از صافی سطح مورد نیاز، دقت نتایج را به شدت کاهش می‌دهد. یکی از راه‌های تثبیت نمونه‌ها مانت کردن است. مانت کردن از طریق قرار دادن نمونه در ماده‌ای پلیمری انجام می‌شود. در این مطالعه از مخلوط دو ماده‌ی رزین<sup>۱</sup> و سخت‌کننده<sup>۲</sup> با نسبت ۲ به ۱ استفاده شد. ابتدا نمونه در قالب مناسبی قرار داده می‌شود و بدنه‌ی داخلی قالب توسط گریس چرب می‌شود تا قطعه‌ی مانت شده از آن به آسانی خارج شود. سپس مقدار مناسبی از هر دو جزء توزین شده و با یکدیگر مخلوط و هم زده می‌شود تا عملیات بسپارش<sup>۳</sup> صورت پذیرد. نمونه روی شیشه‌ای که دور آن را به اندازه‌ی قطر لوله‌ی قالب گریس زده شده قرار گرفته؛ سپس قالب روی شیشه گذاشته می‌شود، رزین آماده‌شده در قالب ریخته شده و به مدت ۱۲ الی ۲۴ ساعت زمان داده می‌شود تا رزین سفت شود. پس از آن قطعه‌ی مانت شده از قالب خارج و آماده‌ی پولیش‌کاری می‌شود.

برای رسیدن به صافی سطح مورد نیاز، ابتدا نمونه‌ها با سمباده‌های<sup>۴</sup> شماره‌ی ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۵۰۰ و ۲۰۰۰ سمباده می‌شود. در نهایت برای تکمیل فرایند پولیش‌کاری<sup>۵</sup>، سطح نمونه توسط خمیر الماس ۱-۰/۵ میکرون پولیش می‌شود. برای زدایش باقی مانده‌ی خمیر الماس، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شده‌اند. (شکل ۳-۱۱)

---

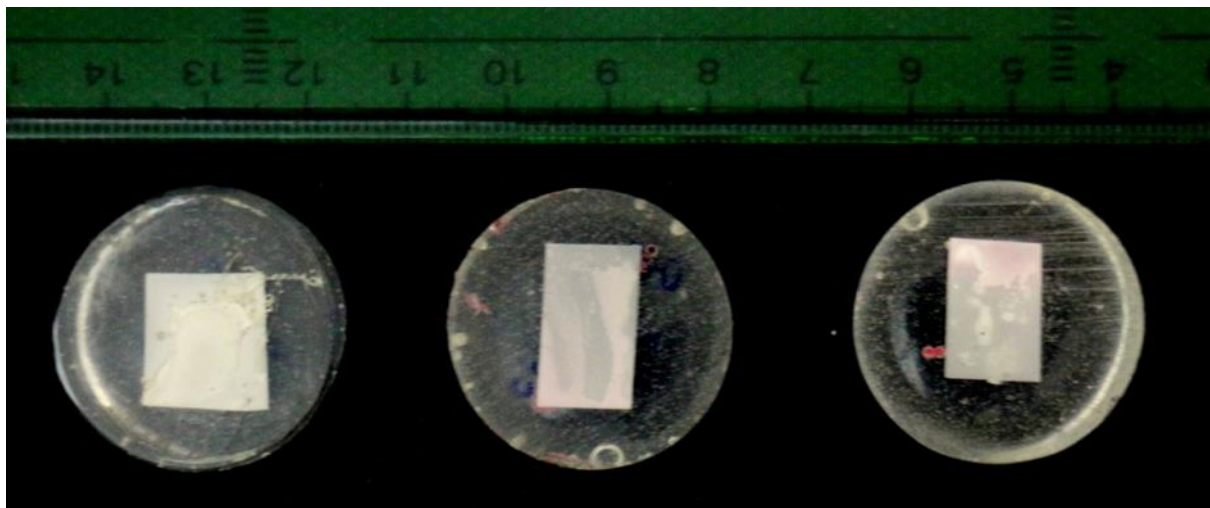
<sup>۱</sup> Resin.

<sup>۲</sup> Hardener.

<sup>۳</sup> Polymerization.

<sup>۴</sup> Sandpaper.

<sup>۵</sup> Polishing.



شکل ۳-۱۱- قطعات مانت شده، سمباده خورده و پالیش شده



شکل ۳-۱۲- دستگاه پولیش (METCO).

### ۳-۴-آزمون میکروویکرز<sup>۱</sup> برای تعیین سختی و چقرمگی

آزمون میکروسختی ویکرز، از متداول‌ترین آزمون‌های ریزسختی‌سنجی است. اصول روش آزمایش میکروویکرز مانند آزمون ویکرز استاندارد است؛ با این تفاوت که به جای نیروی فرورونده چند کیلوگرمی، نیروها در حد گرم هستند. این آزمون‌ها روی میکروسکوپ‌های نوری که برای این کار طراحی شده‌اند، انجام می‌شوند. فرورونده‌ی هرم الماسی کوچک روی اسکوپ مخصوص جاسازی شده است. مشاهده قطعه از زیر میکروسکوپ با درشت‌نمایی ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ برابر، امکان متمرکز کردن عدسی روی دانه‌های مجزای ماده و فروکردن هرم الماسی با نیروی کم، در آن نقطه را فراهم می‌سازد. نیروی مورد استفاده بین ۱۰ تا ۱۰۰۰ گرم است. پس از آن قطر اثر مربع شکل فرورفتگی به دقت اندازه‌گیری و طبق روش آزمون ویکرز، سختی محاسبه می‌شود. استاندارد مورد استفاده در این آزمون ASTM E384 است. نمونه باید قبل از انجام آزمون مانت و پولیش شود. عملیات مانت کردن باید به گونه‌ای انجام پذیرد که قطعه در داخل مانت کاملاً ثابت شده و در اثر نیروی فرورونده حرکت نکند؛ هم‌چنین سطح نمونه باید کاملاً عمود بر محور فرورونده (با رواداری  $\pm 1$  درجه) باشد. آزمون در دمای محیط و در محدوده‌ی  $18^{\circ}\text{C}$  تا  $25^{\circ}\text{C}$  انجام می‌شود.

برای انجام آزمون ریزسختی سنجی از دو دستگاه میکروویکرز شرکت کوپاپژوهش<sup>۲</sup> و سختی سنج پروف‌تشنیک ساخت آلمان<sup>۳</sup> استفاده شد. دستگاه کوپاپژوهش شامل یک میکروسکوپ نوری است که سه اسکوپ نوری و یک فرورونده‌ی ویکرز دارد و به یک رایانه متصل است. نرم‌افزار هارش<sup>۴</sup> ارائه شده در این رایانه امکان تنظیم پارامترهای آزمون، اجرای آزمون و مشاهده و تحلیل نتایج آن را میسر می‌سازد. این دستگاه علاوه بر مقدار سختی، قطر اثر و عمق نفوذ فرورونده را نیز گزارش می‌کند. هم‌چنین توسط نرم‌افزار هارش اندازه‌گیری طول ترک نیز امکان‌پذیر است. آزمون توسط نیروی ۱ کیلوگرمی و به مدت ۱۰ ثانیه بر روی نمونه‌ها انجام شد. سپس نرم‌افزار هارش با استفاده از قطر اثر فرورونده سختی نمونه را برحسب HV محاسبه می‌نماید. هم‌چنین برای محاسبه‌ی چقرمگی، طول ترک ایجاد شده نیز توسط نرم‌افزار مذکور اندازه‌گیری می‌شود.

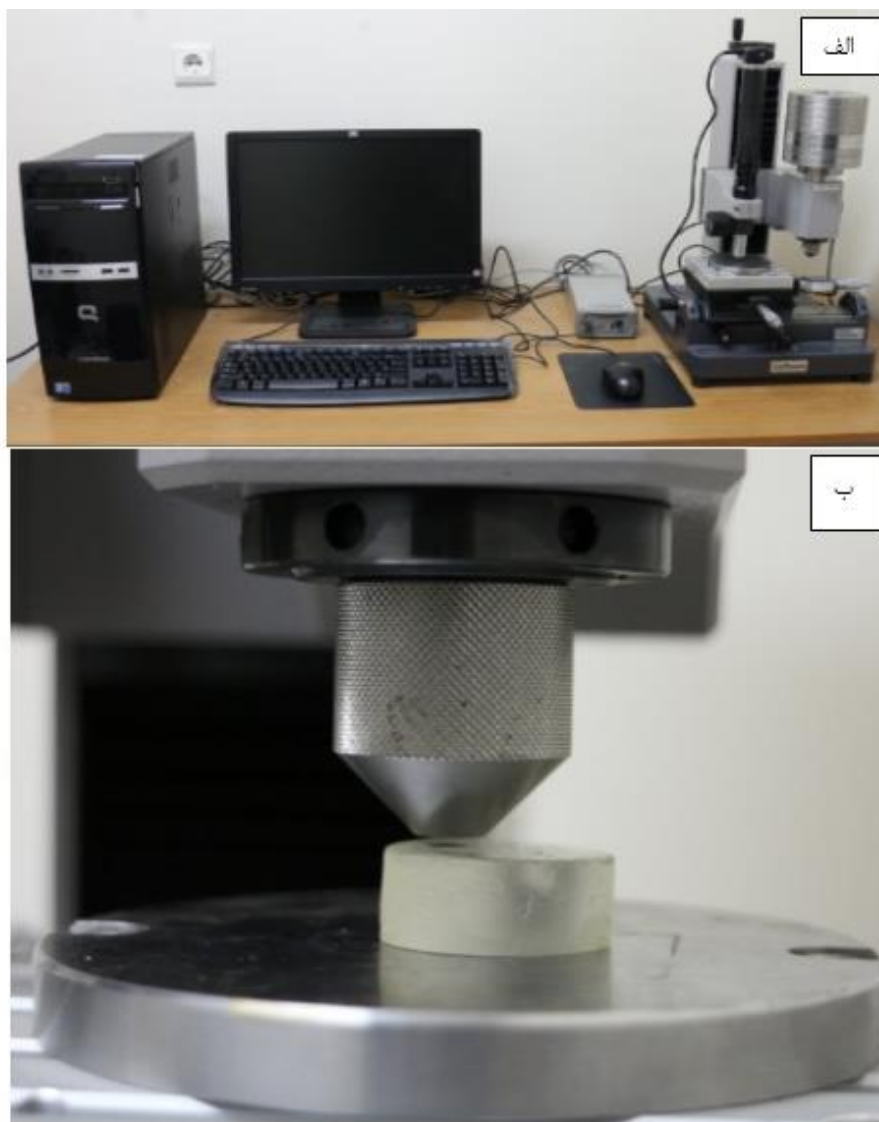
<sup>۱</sup> Vickers hardness

<sup>۲</sup> Koopa Pazhoohesh

<sup>۳</sup> Kb prueftechnik

<sup>۴</sup> Haresh 4.2.4.

دستگاه ریز سختی سنج پروف تشنیک توانایی ۶ برابر بزرگنمایی شیئی در ترکیب با بزرگنمایی چشمی ۲۰ برابر را داراست. نیروهای به کار رفته در این آزمون ۰/۳، ۰/۵، ۱، ۳ و ۰/۱ کیلوگرم است که توسط فرورونده‌ای با سر هرمی الماس به جسم وارد می‌شود. تصاویر فرورفتگی توسط نرم‌افزار هاردوین<sup>۱</sup> پردازش شده و با استفاده از طول اثر فرورفتگی و عمق آن، مقدار سختی مشخص می‌شود. شکل ۳-۱۳ دستگاه سختی سنج پروف تشنیک و نحوه‌ی قرار گرفتن نمونه در زیر فرورونده دستگاه نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱۳- الف) سختی سنج پروف تشنیک ب) قرار گرفتن فرورنده بر روی نمونه

<sup>۱</sup> Hardwin XI

تاکنون روش‌های گوناگونی برای محاسبه‌ی چقرمگی شکست سرامیک‌ها ابداع شده است؛ اما روشی که در چند دهه‌ی اخیر مورد توجه محققان قرار گرفته است استفاده از اثر فرورونده در تعیین چقرمگی شکست است. در این روش ترک‌های کوچک سطحی با شکل و اندازه‌ی کنترل شده توسط یک فرورونده تحریک شده و مجموعه‌ای از ترک‌های ناشی از اثر فرورونده در نمونه ایجاد می‌شود. در نهایت با استفاده از ریخت‌شناسی<sup>۱</sup> این ترک‌ها، چقرمگی شکست نمونه‌ها تعیین می‌شود. ظهور این ایده که تعیین چقرمگی شکست در مواد ترد با استفاده از روش بررسی اثر فرورونده‌ها امکان‌پذیر است، توسط پالمکوئیست<sup>۲</sup> در سال ۱۹۵۷ شکل گرفت (۶۱). آن‌ها پی بردند که با ایجاد یک فرورفتگی در سطح مواد ترد، ترک‌هایی در اطراف نوک قسمت فرورفته ایجاد می‌شود که به کمک آن می‌توان چقرمگی شکست مواد ترد را محاسبه نمود.

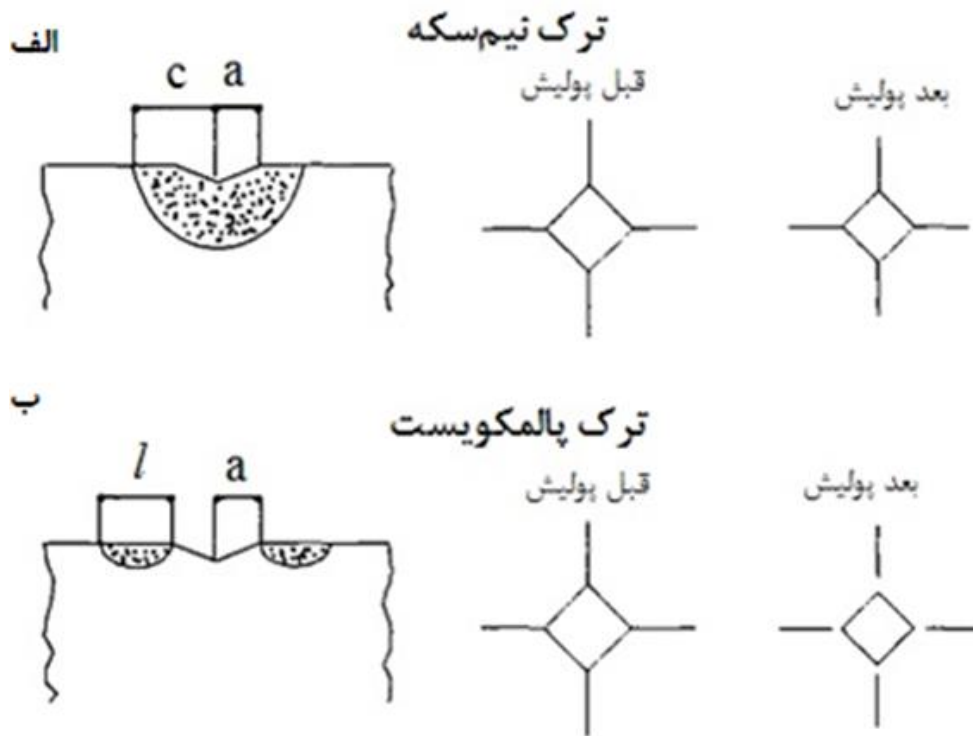
پالمکوئیست در مطالعه دیگر خود توانست با استفاده از الماس سختی سنجی ویکرز، ارتباطی بین متغیرهای چقرمگی شکست و پارامترهای قابل اندازه‌گیری پیدا کند (۶۲). ترک‌های ایجاد شده در اطراف اثر فرورونده به دو مدل نیم سکه‌ای و پالمکوئیست تقسیم می‌شود. در مدل نیم‌سکه‌ای<sup>۳</sup> طول ترک از قسمت مرکز اثر فرورونده و به شکل شعاعی محاسبه می‌شود؛ اما در مدل پالمکوئیست طول ترک از قسمت نوک انتهای اثر فرورونده در نظر گرفته می‌شود. شکل ۳-۱۴ این دو نوع ترک را نشان می‌دهد.

---

<sup>۱</sup> Morphology

<sup>۲</sup> Palmqvist

<sup>۳</sup> Half-penny



شکل ۳-۱۴- الف) ترک نیم‌سکه (ب) ترک پالمکویست (۶۳).

در این شکل  $a$  نصف قطر اثر فرورونده،  $l$  طول ترک از انتهای اثر فرورونده و  $c$  مجموع  $a$  و  $l$  است. مقدار  $c/a$  بیانگر نوع سیستم ترک است. بات و همکارانش عدد  $2/5$  را برای  $c/a$  پیشنهاد دادند (۶۴)؛ بدین صورت که اگر  $c/a > 2/5$  باشد، مدل نیم‌سکه و اگر  $c/a < 2/5$  باشد، مدل پالمکویست در نظر گرفته می‌شود.

انستیس<sup>۱</sup> و همکارانش به مطالعه‌ی روش‌های ارزیابی چقرمگی شکست با استفاده از فرورونده‌ی نوک تیز پرداختند و رابطه‌ی زیر را ارائه کردند که برای مدل نیم‌سکه به کار می‌رود (۶۵):

$$K_{Ic} = 0.016 \cdot (E/H)^{1/2} \left( P/C^2 \right)^{3/2} \quad (۶-۲)$$

که در آن  $c$  طول ترک از انتهای اثر فرورونده،  $P$  نیروی وارده از فرورونده الماسی برحسب نیوتن،  $E$  مدول یانگ<sup>۲</sup> برحسب GPa و  $H$  مقدار سختی ویکرز برحسب GPa و  $K_{Ic}$  برحسب  $MPa\sqrt{m}$  است.

<sup>۱</sup> Anstis

<sup>۲</sup> Young's modulus

بلندل<sup>۱</sup> (۶۶) بر روی اثر تنش‌های داخلی بر خواص مکانیکی در سرامیک‌های چند دانه تحقیقاتی انجام داد و رابطه‌ای را ارائه کرد که در هر دو حالت ترک‌های پالمکویست و نیم سکه قابل استفاده است.

$$K_{Ic} = \frac{0.055 \cdot H \cdot a^{\frac{1}{2}}}{\emptyset} \cdot \left( \frac{E \cdot \emptyset}{H} \right)^{0.4} \cdot \log_{10} \left( \frac{8.4 \cdot c}{a} \right) \quad (۷-۲)$$

معمولاً در رابطه‌ی فوق  $\emptyset$  برابر ۲/۷ در نظر گرفته می‌شود.

گلندوس<sup>۲</sup> و همکارانش (۶۳) مطالعه‌ای بر روی چقرمگی زیرکونیای دارای فاز تتراگونال<sup>۳</sup> (3YSZ) انجام دادند و با استفاده از معادلات مختلف فرورفتگی<sup>۴</sup>، مقدار چقرمگی را محاسبه نمودند. مشاهدات آن‌ها نشان داد که همه‌ی ترک‌ها از نوع پالمکویست است. آن‌ها همچنین دو رابطه (۷-۲) و (۸-۲) را برای محاسبه‌ی چقرمگی معرفی کردند و با نتایج مطالعات قبلی و نتایج حاصل از آزمون SENB<sup>۵</sup> مقایسه کردند. آزمون SENB چقرمگی شکست را برای 3YSZ عدد  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  نشان داد و آن‌ها با استفاده از رابطه‌ی (۷-۲) عدد  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  ۸/۷۹ و با استفاده از رابطه (۸-۲) عدد  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  ۸/۷۵ به دست آوردند.

$$K_{Ic} = 0.0295H^{0.6}E^{0.4}a^{1.04}l^{-0.54} \quad (۷-۲)$$

در رابطه‌ی فوق ترک از نوع پالمکویست است.

$$K_{Ic} = 0.065H^{0.6}E^{0.4}a^{1.6}c^{-1.10} \quad (۸-۲)$$

در رابطه‌ی فوق طول ترک بر اساس مدل نیم‌سکه محاسبه می‌شود.

<sup>۱</sup> Blendell

<sup>۲</sup> J. C. Glandus

<sup>۳</sup> Tetragonal Zirconia Polycrystalline

<sup>۴</sup> Indentation

<sup>۵</sup> Single Edge Notched Beam.



در تحقیق حاضر، در روابط فوق مقدار  $H$ ،  $a$ ،  $l$  و  $c$  از نتایج آزمون ریزسختی‌سنجی ویکرز و  $E$  از نتایج آزمون نانو فرورفتگی<sup>۱</sup> به دست آمده است.

### ۳-۵- آزمون نانو فرورفتگی

آزمون نانوفرورفتگی از مهم‌ترین روش‌های اندازه‌گیری خواص مکانیکی مواد در زمینه‌هایی از قبیل نانو کامپوزیت‌ها، فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کاربردهای پزشکی است. اصلی‌ترین کاربرد این آزمون یافتن مقدار سختی و مدول یانگ در مواد خصوصاً لایه‌های نازک است. آزمون به این صورت انجام می‌شود که نوک فرورونده در تماس با سطح ماده قرار گرفته و در اثر اعمال نیرو در جسم فرو می‌رود و سپس به آرامی باربرداری می‌شود. نیروهای مورد استفاده معمولاً در محدوده میلی‌نیوتن و دقت ۱ نانونیوتن گزارش می‌شود. عمق نفوذ در محدوده میکرومتر و دقت آن  $0.0002$  میکرومتر گزارش می‌شود. بسته به شرایط آزمون و جنس ماده از فرورونده‌های مختلفی استفاده می‌شود، اما معروف‌ترین آن‌ها فرورونده‌ی برکویچ<sup>۲</sup> نام دارد. فرورونده‌ی برکویچ یک هرم سه وجهی با نیم زاویه‌ی  $65/35^\circ$  است. اخیراً میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>۳</sup> (AFM) به دلیل داشتن پروبی بسیار تیزتر از دستگاه‌های نانوفرورفتگی معمول، کاربرد گسترده‌ای در این زمینه پیدا کرده است. از مزایای مهم پروب AFM، امکان ایجاد تصویر هم‌زمان با اجرای آزمون است. در نهایت نتایج آزمون به صورت نمودار نیرو برحسب جابجایی گزارش می‌شود (۶۸).

همراه این مجموعه نرم‌افزار ایندنتیشن ارائه شده است. با استفاده از این نرم‌افزار اطلاعاتی از قبیل نمودار نیرو برحسب جابجایی، عدد سختی ( $H$ ) برحسب گیگا پاسکال، عدد مدول کاهش‌یافته<sup>۴</sup> ( $E_r$ ) برحسب گیگا پاسکال و سفتی تماس<sup>۵</sup> برحسب  $\mu\text{N}/\text{nm}$  قابل استخراج است. شکل ۳-۱۵ نمایی از این نرم‌افزار و نمودار برگزاری و باربرداری را نشان می‌دهد.

---

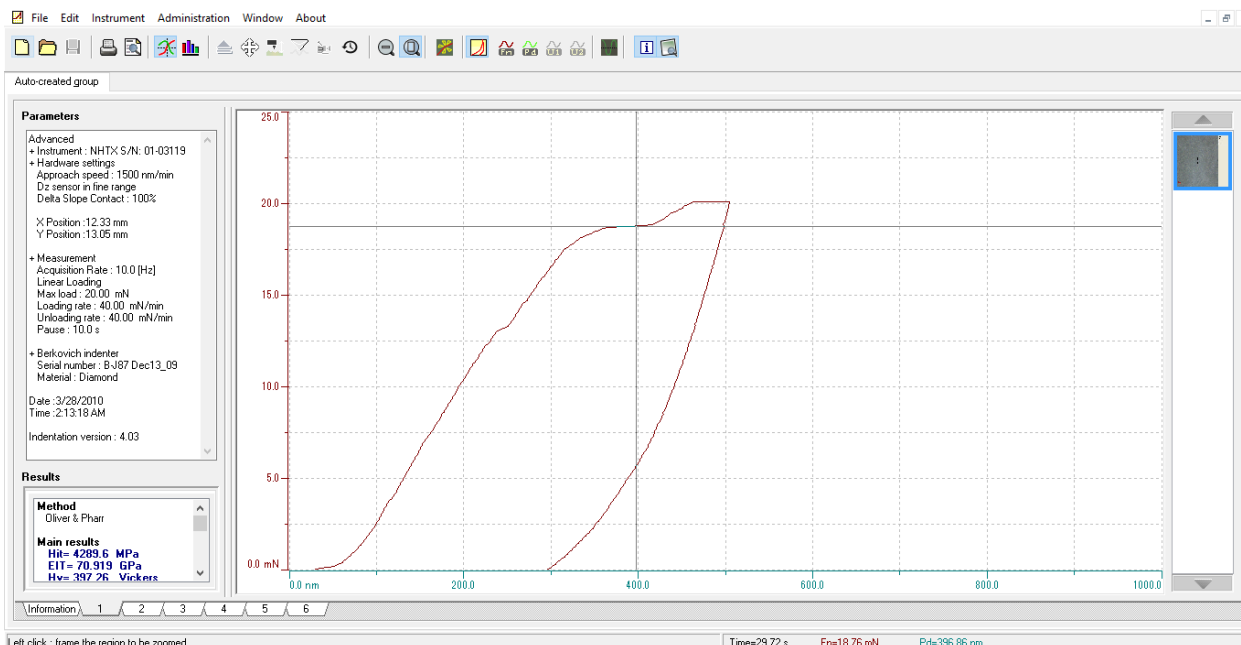
<sup>۱</sup> Nano-Indentation

<sup>۲</sup> Berkovich.

<sup>۳</sup> Atomic Force Microscope.

<sup>۴</sup> Reduced Modulus.

<sup>۵</sup> Contact Stiffness.



شکل ۳-۱۵- نرم افزار ایندنتیشن

فار و همکارانش (۶۸) رابطه‌ای بین مدول الاستیک نمونه، مدول الاستیک فرورونده و مدول الاستیک کاهش یافته ارائه کردند که با استفاده از آن می‌توان مدول الاستیک را برحسب مدول کاهش یافته محاسبه نمود.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu^2)}{E} + \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} \quad (۹-۲)$$

### ۳-۵-۱-آزمون پراش اشعه ایکس (XRD)

الگوی پرتوایکس هر ترکیب، منحصر به فرد است. در آزمایش پراش سنجی، هدف اصلی، تعیین زاویه‌های مربوط به هر پیک و سپس مشخص کردن فاصله صفحه‌های اتمی (مقدار d) است. با در دست داشتن ارقام مربوط به d که با دست کم سه رقم پس از اعشار ارائه می‌شود، می‌توان با مراجعه به جدول‌های مربوطه، ماده مجهول را شناسایی کرد؛ بنابراین نخستین گام پس از به دست آوردن الگوی پراش پرتوایکس، تهیه جدولی است که در آن  $2\theta$ ، d و شدت نسبی هر پیک مشخص شده باشد. مقدار d برحسب آنگستروم است و با استفاده از رابطه براگ<sup>۲</sup> به دست می‌آید. امروزه دستگاه‌های پراش

<sup>۱</sup> X-Ray Powder Diffraction.

<sup>۲</sup> Bragg's Law.

پرتوایکس، مقدارهای  $d$  و  $2\theta$  را ارائه می‌کنند و احتیاجی به محاسبه و اندازه‌گیری آن‌ها از روی الگوی پراش نیست. شدت نسبی ( $I/I_0$ ) که به صورت ارتفاع هر پیک نسبت به بلندترین پیک تعریف می‌شود، با در نظر گرفتن رقم ۱۰۰ برای بلندترین پیک، به‌سادگی تعیین خواهد شد. برای تعیین نوع فازهای موجود در نمونه مجهول، معمول‌ترین روش، مقایسه اطلاعات به‌دست آمده در جدول‌های موجود با اطلاعات داده شده در کارت مربوط به آن ماده است. برای هر ترکیب شیمیایی یا کانی با ساختار بلوری مشخص، یک کارت استاندارد وجود دارد. این کارت‌ها <sup>۱</sup>PDF نامیده می‌شوند (۶۹).

### ۳-۵-۲- بررسی تصاویر ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM<sup>۲</sup>

میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM از یک پرتو متمرکز الکترونی با انرژی بالا در خلأ برای تهیه‌ی سیگنال‌های متفاوت از نمونه‌ی جامد استفاده می‌کند. این سیگنال‌ها که از برهمکنش بین پرتو الکترونی و نمونه به دست می‌آید؛ اطلاعاتی نظیر ریخت‌شناسی بیرونی، ترکیب شیمیایی، ساختار بلوری و جهت‌گیری ماده. این سیگنال‌ها از سطح مورد نظر جمع شده و تصویری دو بعدی ساخته می‌شود. سطوحی از 1 cm تا 5  $\mu\text{m}$  در عرض می‌تواند توسط SEM تصویربرداری شود. بزرگنمایی معمول از 20X تا 30000X و دقت فضایی آن از 50 nm تا 100 nm می‌باشد. دو پرتوی الکترونی مهم حاصل از برهمکنش پرتو الکترون و نمونه؛ پرتو الکترونی ثانویه<sup>۳</sup> و پرتو الکترونی برگشتی<sup>۴</sup> می‌باشد. پرتو الکترونی ثانویه برای نشان دادن ریخت‌شناسی و برجسته‌نگاری<sup>۵</sup> نمونه‌ها بسیار باارزش است؛ و پرتوی الکترونی بازگشتی برای نشان دادن سریع و با تمایز بالای تفاوت در ترکیب و فازهای یک نمونه‌ی چند فازی می‌باشد (۷۰). میکروسکوپ الکترونی استفاده شده در این بررسی تسکن<sup>۶</sup> ساخت جمهوری چک می‌باشد؛ که در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است.

<sup>۱</sup> Powder diffraction File.

<sup>۲</sup> Scanning Electron Microscopy.

<sup>۳</sup> Secondary electron

<sup>۴</sup> Back scatter electron

<sup>۵</sup> Topography

<sup>۶</sup> Tescan



شکل ۳-۱۶- میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمونه نگهدار آن

### ۳-۵-۳- آزمون خواص رئولوژیک نمونه

رئولوژی دوغاب در علم سرامیک اهمیت ویژه‌ای دارد، زیرا روش‌های مختلف شکل‌دهی و تولید مواد سرامیکی وابسته به درست کردن دوغاب می‌باشند؛ ریخته‌گری نواری<sup>۱</sup>، ریخته‌گری دوغابی<sup>۲</sup> و چاپ توری<sup>۳</sup> از پر کاربردترین آن‌ها می‌باشد. در این آزمون تنش برشی و گرانیروی بر مبنای نرخ برش بررسی می‌شود. دستگاه مورد استفاده آنتون پار ساخت اتریش<sup>۴</sup> می‌باشد. جدول ۳-۱۲ خصوصیات فنی و شکل ۳-۱۷ تصویر آن را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup> Tape casting

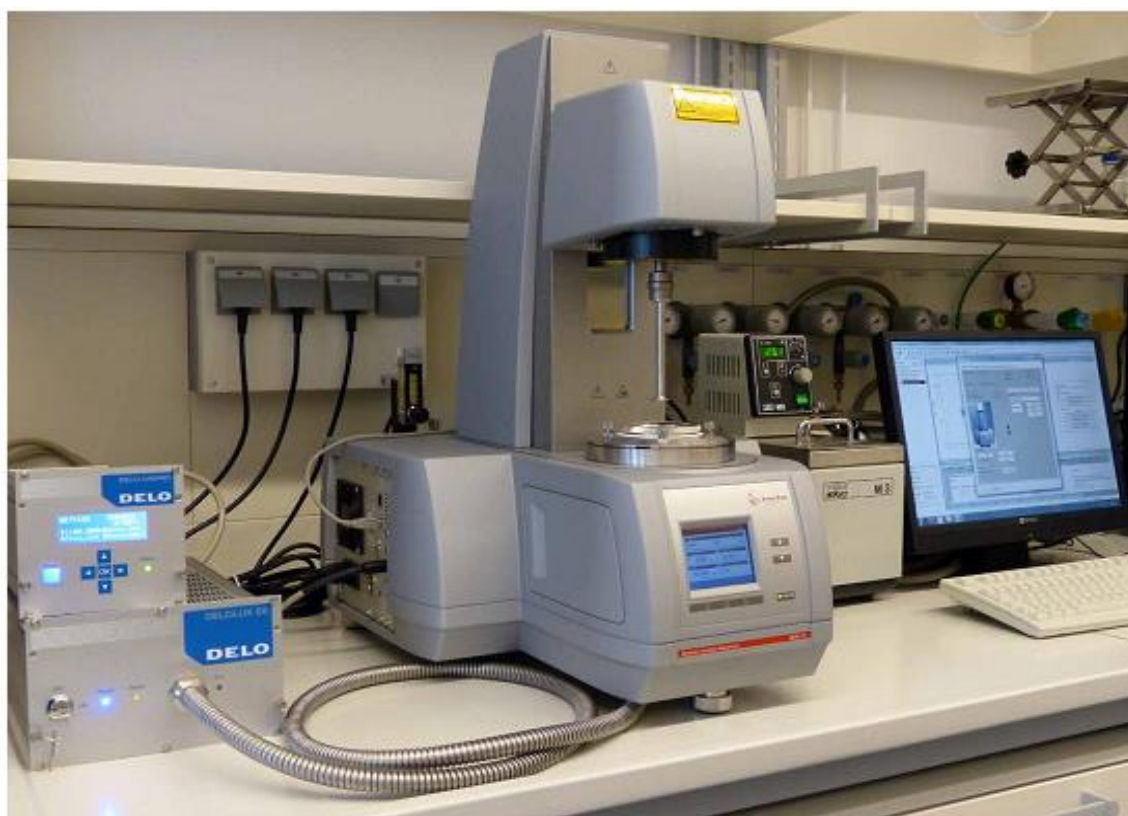
<sup>۲</sup> Slip casting

<sup>۳</sup> Screen printing

<sup>۴</sup> Anton-Paar MCR 302

جدول ۳-۱۲- خصوصیات دستگاه رنومتر Anton-Paas MCR 302 (۷۱)

مشخصات فنی	رنومتر MCR 302
مقدار بیشینه‌ی گشتاور	۲۰۰ mNm
دقت گشتاور	۰/۱ nNm
دمای نمونه برای اندازه‌گیری خواص رئولوژیک	- ۲۰ - ۲۰۰ °C



شکل ۳-۱۷- دستگاه رنومتر Anton-Paar MCR 302 (۷۱)



## ۴- فصل چهارم: نتایج و بحث

## مقدمه:

این فصل مشتمل بر توضیحی پیرامون تاثیر روش تهیهی دوغاب و ریخته‌گری نواری کامپوزیت ZTA-CNT بر خواص نمونه، بررسی چگالی به دست آمده از نمونه‌های مختلف، خواص مکانیکی حاصل از آزمون‌ها و دلایل آن، همچنین بررسی ریزساختار نمونه‌ها با استفاده از XRD و تصاویر SEM می‌باشد.

### ۴-۱- روش‌های مختلف تهیه دوغاب و ریخته‌گری و اثرات آن بر نمونه

یکی از عوامل مهم تاثیرگذار بر خواص نمونه، روش تهیه دوغاب آن در مرحله اول و نحوه ریخته‌گری نواری در مرحله بعد می‌باشد. این دو عامل بر روی ویژگی‌هایی مانند میزان عیوب در قطعه (مانند ترک، پیچیدگی و نواری شدن قطعه)، چگالی نهایی قطعه، توزیع حفره‌ها، توزیع یکنواخت نانولوله‌های کربنی تاثیر گذاشته که تمامی این عوامل به صورت مستقیم یا غیرمستقیم بر خواص مکانیکی قطعه دخیل هستند.

چالش مهم ساخت دوغاب آبی محدود بودن اجزا سازگار با محیط آبی است. این اجزا که برای تهیهی دوغاب با پایداری و پراکندگی مناسب لازم می‌باشند باید هم با محیط آبی و پودر سرامیکی و هم با یکدیگر سازگار باشند. در بین چسب‌های مورد استفاده تنها چسبی که هم با آب و هم با روانساز و پراکنده ساز و پودر سرامیکی مورد استفاده در این آزمایش سازگار است PVA می‌باشد. انتخاب روانساز مناسب دوغاب آبی آلومینا-زیرکونیا نیز محدودیت دارد، چرا که روانساز سازگار با PVA نیز محدود است؛ و ترکیب بهینهی این دو، تاثیر مستقیم بر گرانیروی دوغاب دارد.

سومین و چالش برانگیزترین جزء پراکنده‌ساز می‌باشد. مکانیزمی که پراکنده‌سازهای غیر یونی جذب سطح آب گریز می‌شوند بر مبنای جاذبهی زیاد بین دم آب گریز پراکنده ساز و سطح جسم جامد می‌باشد (۷۲). نانولوله‌های کربنی هنگامی می‌توانند در آب پراکنده شوند که با پراکنده‌ساز جذب شده به

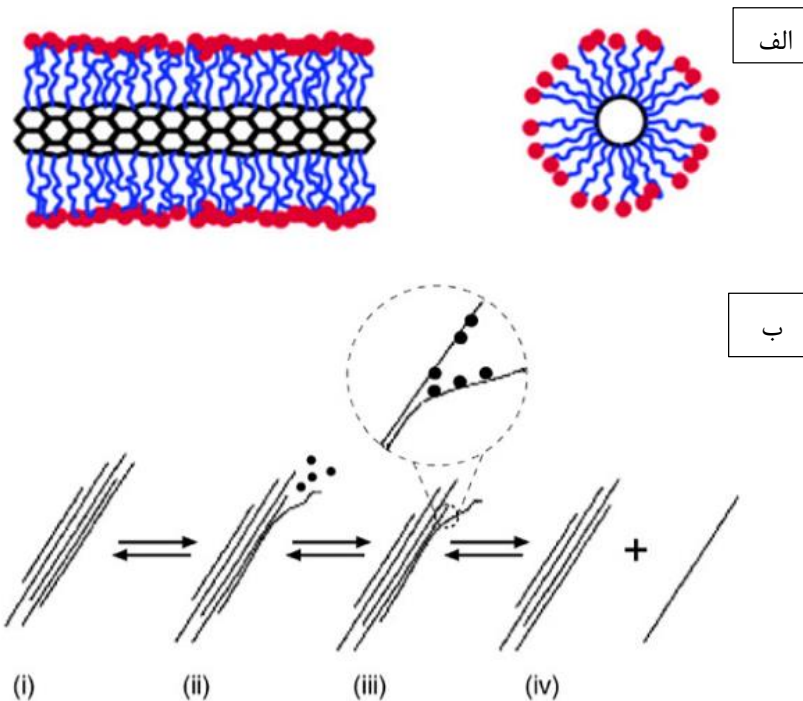


خوبی پوشش داده شده باشد. طبیعت پراکنده ساز، مقدار و نوع فعل و انفعالات آن نقش تعیین کننده ای در رفتار کلوئیدها دارد؛ که در مورد CNT ها نیز صادق است (۷۲).

در این بررسی از PC21 به علت سازگاری مناسب با سایر اجزاء دوغاب و معمول بودن آن در تولید دوغاب های آبی آلومینا-زیرکونیایی استفاده شد. مکانیزم اثر این پراکنده ساز به شکل الکترواستاتیکی است که با قرار گرفتن در دوغاب از طریق باردار کردن سطح ذرات ایجاد نیروی دافعه کرده و از ته نشین شدن یا به هم چسبیدن آنها و ایجاد کلوخه جلوگیری می کنند. از پراکنده ساز SDS به علت معمول بودن و نتایج مطلوب در پراکنده سازی CNT ها، استفاده شد. این پراکنده ساز نیز از نوع آنیونی است و مکانیزم اثر الکترواستاتیکی دارد. دانستن بار سطحی CNT ها در دوغاب نقش مهمی در فهم مکانیزم پراکنده شدن و پایداری آن در دوغاب دارد. بررسی ها نشان می دهند که بار سطحی آن در دوغاب آبی منفی است (۷۳). در حالی که گروهی از محققان نیروی دافعه ی الکتریکی SDS را برای باز کردن دسته های CNT ها ناکافی دانسته اند (۷۴). گروه دیگر گزارش کلوئیدهای یکنواخت حاصل از CNT های پوشش داده شده توسط SDS دادند (۷۳). SDS پراکنده سازی مناسبی را در آب مقطر شامل CNT از خود نشان می دهد؛ اما مشکل اساسی آن کف کردن دوغاب می باشد. این حباب زایی گسترده با تمهیدات متعدد نظیر کمینه کردن مقدار SDS در محلول آبی، کم کردن سرعت آسیاکاری، غلیظ کردن دوغاب با پودر بیشتر و افزایش مقدار چسب PVA نیز از بین نمی رود.

PVP پراکنده سازی پلیمری است که با حل شدن در آب می تواند باعث پراکندگی و پایداری بسیار مطلوب CNT ها شود. تجمع فیزیکی پلیمرها بر سطح نانولوله های کربنی در آب و حلال های آلی کمک زیادی به پراکنده سازی مطلوب CNT می کند (۷۵). مکانیزم اول پیشنهادی لفاف پیچ شدن CNT در بین پلیمر می باشد که باعث از بین رفتن سطح مشترک آب گریز نانولوله های کربنی و آب می شود (۷۵). مکانیزم دیگر پیشنهاد شده بر مبنای دافعه ی انتروپیکی در دامنه ی زیاد می باشد. سیستم آبی برای حفظ پایداری باید انرژی آزاد گیبس خود را در پایین ترین سطح نگه دارد. از این رو مقدار انتروپی بین سطوح باید زیاد باشد. در نتیجه زنجیره های پلیمری تمایل به منظم شدن و در کنار هم قرار گرفتن

ندارند. این عدم تمایل باعث به وجود آمدن دافعه ی انتروپیک بین ذرات شده و کلئوئید را پایدار نگه می دارد (۷۲). این پراکنده ساز که به صورت استریک در دوغاب سرامیکی حاوی CNT عمل می کند بر خلاف SDS حبابزا نمی باشد. از این رو مناسبترین پراکنده ساز در این بررسی می باشد. شکل ۴-۱ نشان دهنده ی مکانیزم اثر پراکنده سازها به کمک فرایند فراصوت است.



شکل ۴-۱-الف) مکانیزم عملکرد پراکنده ساز استریک ب) مکانیزم عملکرد پراکنده ساز الکترواستاتیک

#### ۴-۱-۱-۱-۴- مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با PC21

در بررسی انجام شده سه تلاش کلی برای تهیه ی نوار ریخته گری شکل گرفته است. نتایج به دست آمده مطلوب بوده و عیوب مرسوم ریخته گری نواری نظیر پیچش نوار، موج شدن<sup>۱</sup>، ترک خوردن نوار و ریلی شدن نوار<sup>۲</sup> کمتر دیده شد. در پژوهش حاضر، در تلاش اول از پراکنده ساز PC21 استفاده شده است. تفاوت مهم بررسی حاضر استفاده از MWCNT در دوغاب است. علیرغم درصد کم نانولوله های کربنی در ترکیب دوغاب، تاثیر زیادی بر رفتار دوغاب و گرانیروی آن داشتند. همان طور که در بخش ۳-۲-۱-

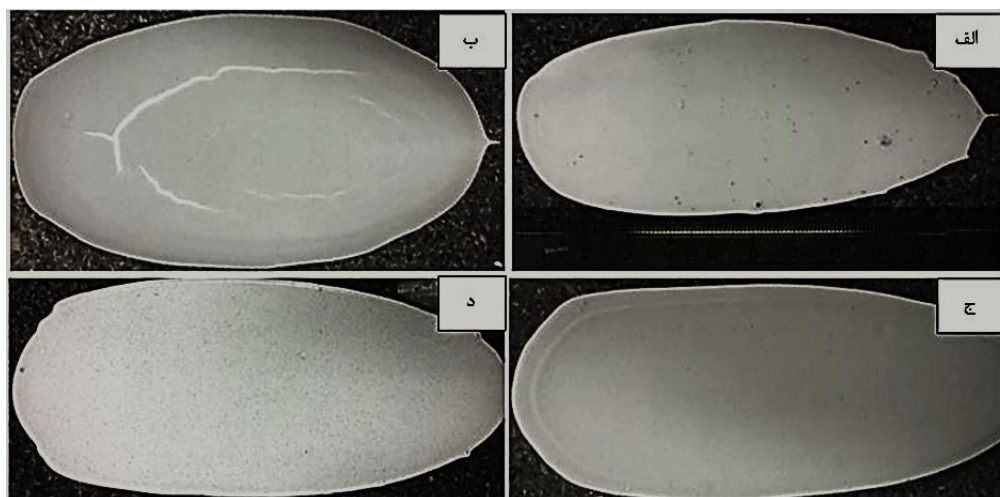
<sup>۱</sup> Gull Wing.

<sup>۲</sup> Rails.

به تفصیل آمده است، پراکنده کردن MWCNT در آب به طرق مختلف انجام شد. در این روش که نمونه های (AT1-AT5) با آن ساخته شده است که در جدول ۳-۵ آورده شده است. پراکنده ساز PC21 علی رغم تناسب با دوغاب آبی آلومینا- زیرکونیا، توانایی پراکنده کردن و پایداری نانولوله های کربنی را ندارد؛ زیرا بار سطحی نانولوله ها به علت پیوندهای کوالانسی با دیگر اتم های کربن موجود در گرافن خنثی می باشد؛ و PC21 نمی تواند با مکانیزم الکترواستاتیکی بر نیروی واندروالسی بین نانولوله های کربنی غلبه کند تا از هم دور نگه داشته شده و پراکنده شوند. نوارهای خام بی عیب پس از بهینه سازی مقادیر گلیسیرین و مقدار چسب و بهینه سازی دوغاب، تهیه شدند، اما پس از پخت چگالی نهایی مطلوب و در نتیجه خواص مکانیکی مناسب را نداشتند. کلوخه شدن MWCNT در نمونه و عدم پراکندگی همگن آن ها از مشکلات این نمونه ها است. شکل ۲-۴ و شکل ۳-۴ مشخصات این سری از نمونه ها را نشان می دهد.



شکل ۲-۴ الف) درون اتانول در حال خشک شدن روی همزن مغناطیسی ب) درون اسید سولفوریک غلیظ و اسید نیتریک غلیظ به نسبت مساوی روی همزن مغناطیسی



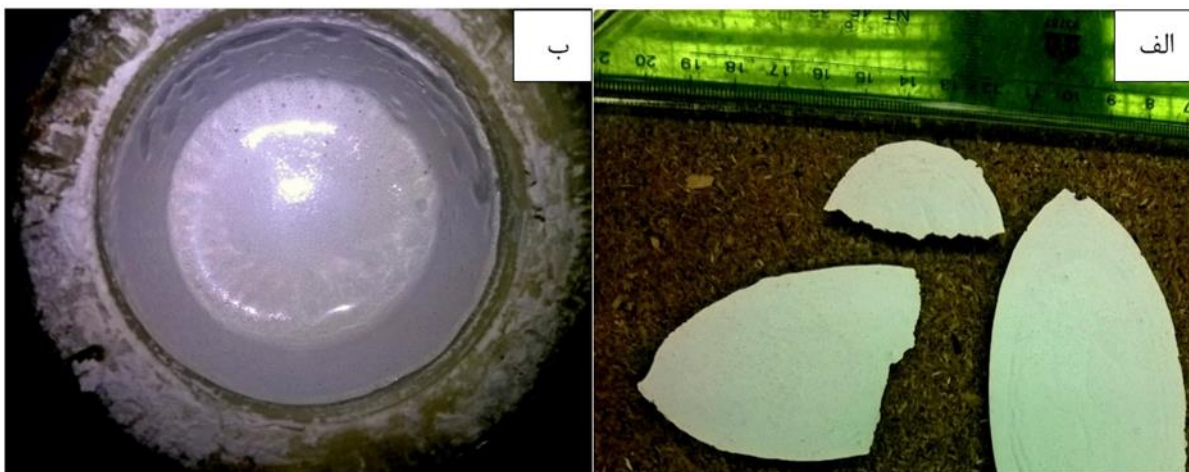
شکل ۳-۴-الف) نوار خام ریخته گری شده با پراکنده‌سازی PC21 دارای عیب حفره‌های ریز (ب) نوار ترک خورده (ج) نوار بدون عیب (د) نوار بدون عیب با پراکنده‌سازی نامناسب MWCNT

#### ۴-۱-۲- مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با SDS

از آنجا که در نوارهای تهیه شده با استفاده از پراکنده ساز MWCNT، PC21 ها به صورت کلوخه درآمده و همگن نبودند و همچنین درصد پودری که می‌توان در دوغاب وارد کرد برای رسیدن به چگالی تر و نهایی بالا کافی نبود، استفاده از جایگزین ضروری می‌باشد. در تحقیقات گسترده‌ی انجام شده توسط دانشمندان برای تولید این کامپوزیت به روش‌های پودری غیر کلوییدی، استفاده‌ی از SDS به فرمول شیمیایی  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$  امری معمول است. SDS از مهم‌ترین کف سازها در صنایع مختلف است. از این ترکیب در تولید در مواد شوینده، خمیر دندان‌ها و غالب موادی که نیاز به کف کردن دارد استفاده می‌شود. این ماده در رده‌ی پراکنده سازهای غیر یونی<sup>۱</sup> طبقه بندی می‌شود؛ به این معنی که در محلول آبی یونیزه نمی‌شود. به همین دلیل می‌توان انتظار داشت که MWCNT ها را به خوبی در خود پراکنده کند. در تلاش دوم برای ساخت دوغاب کامپوزیت ZTA-MWCNT از SDS به مقدار بسیار کم ۰/۰۰۲ gr استفاده شد. پس از اضافه کردن مقادیر MWCNT ۰/۰۰۲ gr به ۱۰ ml آب مقطر و اضافه کردن SDS از دستگاه فراصوت میله‌ای استفاده شد که در فصل سوم به تفصیل توضیح داده شده است. از نکات مثبت

<sup>۱</sup> Anionic surfactant

استفاده از SDS می‌توان به پراکنده‌سازی مناسب با استفاده از مقادیر اندک پودر SDS اشاره کرد؛ اما مشکلات این پراکنده‌ساز، پایداری نامناسب و کف کردن دوغاب در فرایند ساخت و آسیا کاری می‌باشد که با وجود تغییر تمامی متغیرهای دیگر مانند مقادیر پودر و گلیسیرین، میزان چسب PVA؛ سرعت و زمان آسیاکاری همچنان ادامه پیدا کرد. تصویر دوغاب تهیه شده با SDS در شکل ۴-۴ قابل مشاهده است. حتی بهترین نوارهای ریخته شده نیز دارای حباب بوده و قبل و بعد از پخت چگالی نامناسب و سختی و استحکام پایینی از خود نشان دادند.



شکل ۴-۴- الف) نوارهای دارای حفره‌های ریز متعدد ناشی از حباب‌زایی SDS (ب) کف کردن دوغاب حاوی SDS

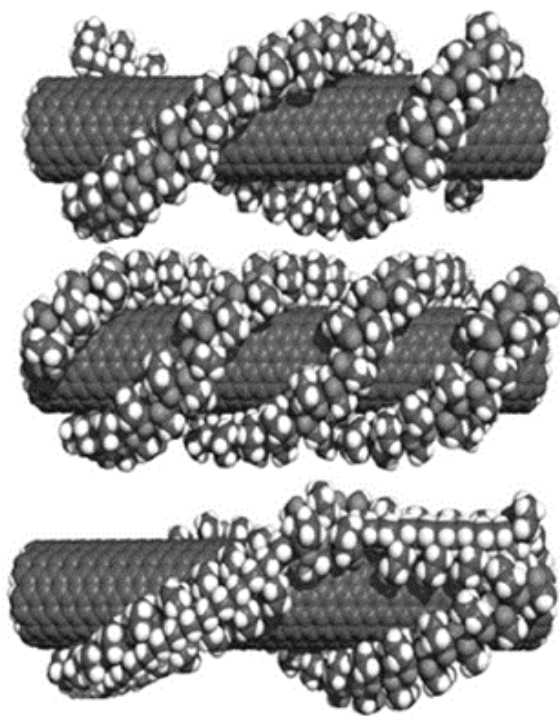
#### ۴-۱-۳- مشخصات دوغاب و نوار تهیه شده با PVP

سومین سری نمونه‌های تهیه شده با جایگزینی PVP به جای SDS به عنوان پراکنده‌ساز در دوغاب انجام شد. دلیل پراکنده سازی مطلوب CNT در محلول آبی حاوی PVP لفاف‌پیچی<sup>۲</sup> کرم مانند PVP دور نانولوله‌های کربنی است (شکل ۴-۵). این امر باعث می‌شود که CNT ها از هم جدا شده و بر نیروی واندروالس جاذب آن‌ها غلبه می‌کند (۷۵). برای تهیه‌ی نمونه‌ها در ابتدا PVP در آب حل شده

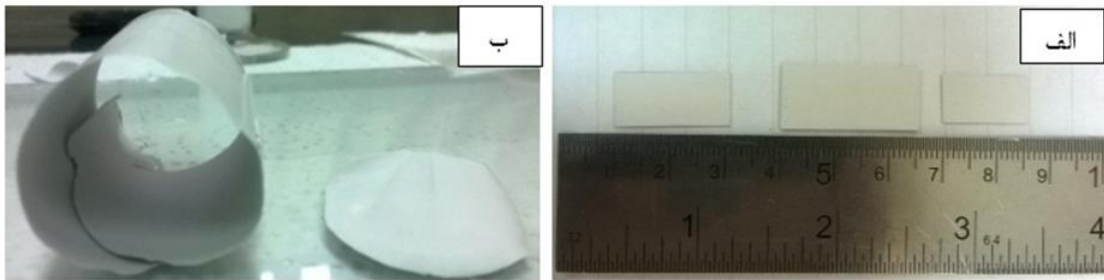
<sup>۲</sup> wrapping

و سپس MWCNT به آن اضافه شده و با دستگاه فراصوت میله‌ای به مدت ۸ دقیقه مخلوط می‌شوند. از مزیت‌های این پراکنده‌ساز می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

کربن‌های پراکنده شده با استفاده از PVP تا یک هفته کاملاً پراکندگی خود را حفظ کردند و بعد از دو ماه مقدار کمی ته نشینی دیده می‌شد. دوغاب تهیه شده مقدار بیشتری پودر را به راحتی در خود پراکنده می‌کرد و از پایداری بالایی برخوردار بود. به طوری که پس از ۷۲ ساعت ته نشین شدن آن اندک است. این دوغاب کف نمی‌کند و حباب‌زایی اندکی دارد. همچنین می‌توان با مقادیر کمتر روان ساز گلیسیرین نواری بدون عیب و با نرمینگی مطلوب تهیه کرد. این موضوع باعث می‌شود بتوان مقدار بیشتری پودر سرامیکی را در دوغاب تهیه کرد. این امر چگالی خام و نهایی بالا، تفجوشی کامل با توجه به توزیع همگن 3YSZ و MWCNT و قرار گیری آنها در بین دانه‌های بزرگتر آلومینا را توجیه می‌کند. همچنین ریز دانه‌تر شدن کامپوزیت به سختی بالا و مدول الاستیسیته‌ی بهتر از آلومینای خالص و ZTA می‌انجامد که در بخش‌های بعدی مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل ۴-۵- شکل شماتیک لفاف‌پیچی کرم مانند PVP دور نانولوله‌های کربنی (۷۵)



شکل ۴-۶- الف) نوار خام تهیه شده با PVP آماده‌ی فرایند تفجوشی ب) نوار لایه نازک خام دارای انعطاف پذیری مناسب

#### ۲-۴- نتایج آزمون چگالی

چگالی نمونه‌ها با توجه به قانون ارشمیدس طبق اصول درج شده در فصل سوم اندازه‌گیری شده و نتایج آن در جدول ۴-۱ قابل مشاهده است. این نتایج نشان می‌دهد، زمان بیشتر پخت در کوره، دمای بالاتر و درصد پودر بالا در دوغاب و نوار خام اولیه باعث می‌شوند نمونه‌ی نهایی به بهترین شکل تفجوشی شده و چگالی نهایی نزدیک به چگالی نظری پیدا کند. وجود CNT و 3YSZ با قرار گرفتن در روی مرزدانه‌ها و جلوگیری از رشد دانه؛ دانه‌های آلومینا را در کلیه‌ی نمونه‌ها ریزتر کرده و چگالی نهایی را بالا برده است (AT36N-T, AT36N-B, AT35N-T). تخلخل کمتر و وجود فاز نرم‌تر 3YSZ, CNT باعث بهبود خواص مکانیکی نمونه‌ها شده است که در تصاویر SEM قابل ارزیابی است.

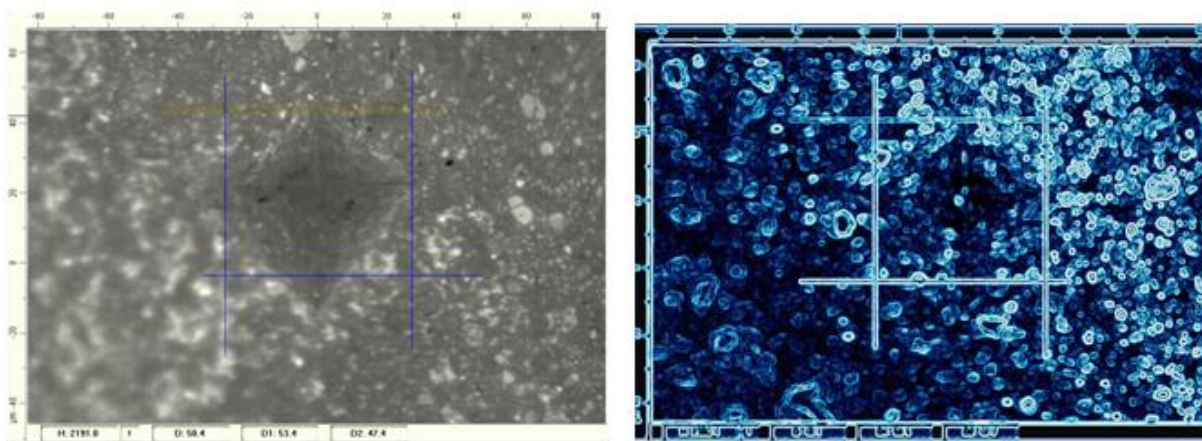
جدول ۴-۱- چگالی نمونه‌های مختلف ZTA-MWCNT و  $Al_2O_3$  ( $\rho$ : چگالی نظری -  $\rho_c$ : چگالی نهایی نمونه)

نمونه	$\rho_c$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho$ (gr/cm <sup>3</sup> )	$\rho_c / \rho$ %
AT9	۴/۰۰ ± ۰/۰۱	۴/۲۲	۹۴/۷۸ ± ۰/۰۱
AT36N-T	۴/۳۲ ± ۰/۰۱	۴/۴۱	۹۷/۹۵ ± ۰/۰۱
AT35N-T	۴/۳۶ ± ۰/۰۱	۴/۴۱	۹۸/۸۶ ± ۰/۰۱
AT36N-B	۴/۲۵ ± ۰/۰۱	۴/۴۱	۹۶/۳۷ ± ۰/۰۱
AT.AL	۳/۷۱ ± ۰/۰۱	۳/۹۵	۹۳/۹۲ ± ۰/۰۱

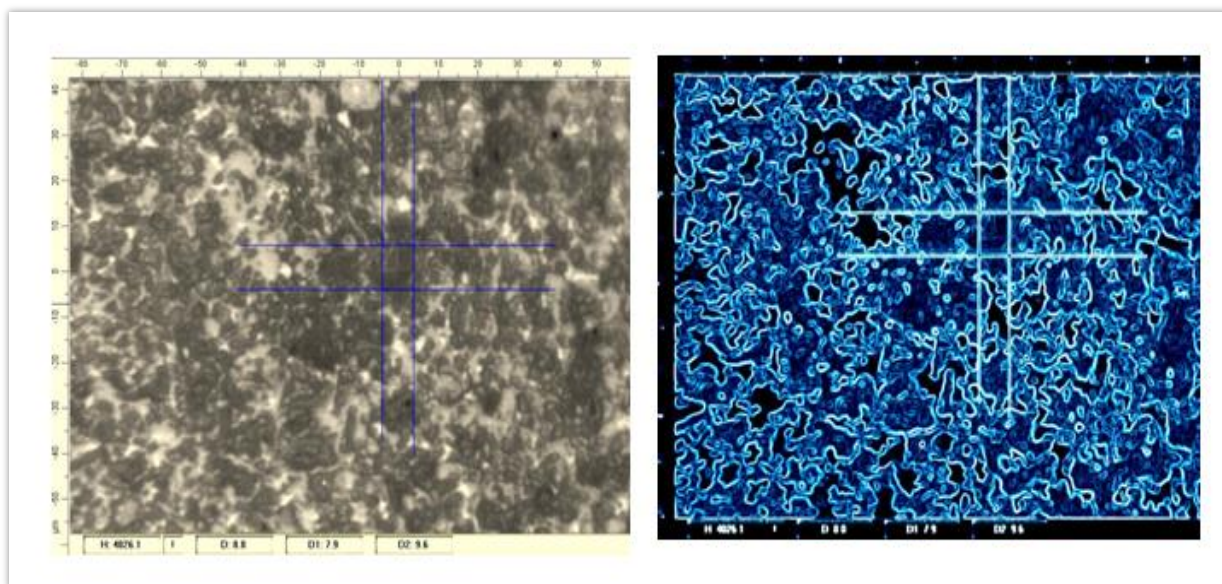
## ۴-۲-۱- نتایج و بررسی ریز سختی سنجی ویکرز

### الف) سختی ویکرز

لایه‌های نازک تولید شده ی نهایی، دارای ضخامت های مختلفی هستند؛ که در بازه ی ۱۰۰-۲۵۰ میکرومتر قرار می گیرند. ضخامت لایه‌ها نازک توسط کولیس اندازه گیری شده است. هر کدام به صورت جداگانه تحت آزمون قرار گرفتند و اثر فرورونده توسط میکروسکوپ و دوربین عکس برداری شد. شکل ۷-۴، شکل ۸-۴ و شکل ۹-۴ اثر فرورونده را برای نمونه‌های مختلف نشان می‌دهد.

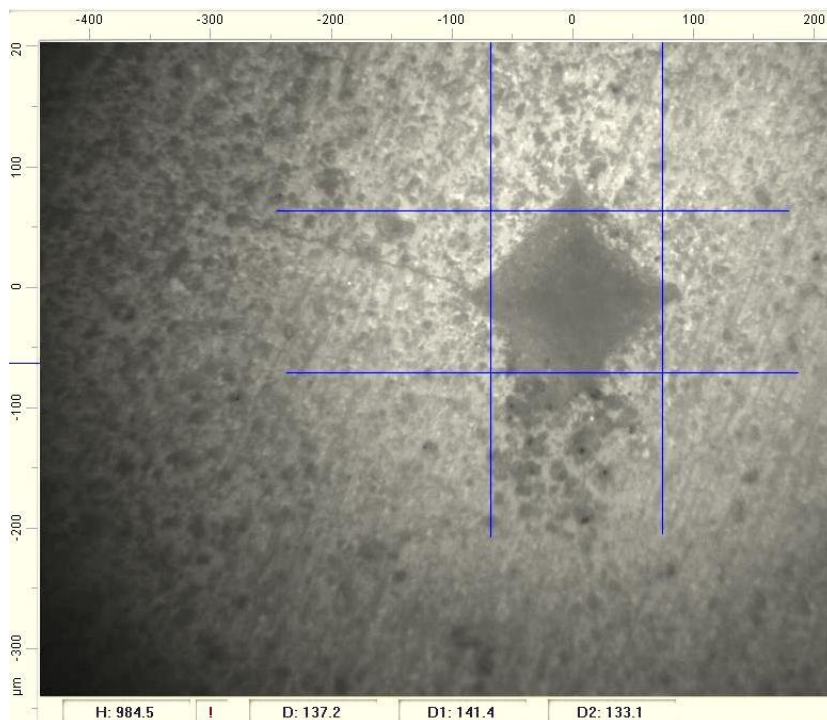


شکل ۷-۴- اثرات فرورونده در تصویر میکروسکوپ نوری نمونه ی AT36N-T



شکل ۸-۴- اثرات فرورونده در تصویر میکروسکوپ نوری نمونه ی AT36N-T





شکل ۹-۴- اثر فرورونده ریزسختی سنج و ترک آن نمونه ی AT35N-B

با تحلیل اثر فرورونده مقادیر سختی به دست آمد. بالاترین سختی به دست آمده مربوط به نمونه ی (AT35N: ZTA- 0.01 wt.% MWCNT) می باشد. بیشترین سختی این نمونه به  $47/33 \text{ GPa}$  در تست ویکرز  $0/2 \text{ HV}$  می باشد. نتایج میانگین این تست برای نمونه های مختلف در جدول ۲-۴ آمده است. در این جدول T و B به ترتیب نمونه ی قرار گرفته روی کاشی سرامیکی و نمونه ی قرار گرفته در قایق آلومینایی در کوره هنگام تفجوشی می باشند.

جدول ۲-۴- میانگین سختی ویکرز نمونه های ZTA- MWCNT در شرایط پخت و ترکیب متفاوت

AT35N8- 1600°C-7h-T	AT36N0- 1600°C-2h- B	AT9- 1400 °C- 2h-B	AT9-1600°C- 2h-B <sup>۲</sup>	AT35N1- 1600°C-7h-T	AT35N0- 1600°C-7h-T <sup>۱</sup>	نمونه
$17/00 \pm 1$	$13/2 \pm 0/8$	$3/5 \pm 0/5$	$5/00 \pm 0/5$	$16/10 \pm 1$	$28/00 \pm 1$	سختی ویکرز (GPa)

<sup>۱</sup> Ceramic fire tile

<sup>۲</sup> Ceramic crucible boat

مقادیر به دست آمده از نمونه های AT9 نشان می دهد که ترکیب اولیه ی نوار خام در چگالی نهایی، کیفیت تفجوشی و در نهایت سختی نهایی نقش تعیین کننده ای دارد. دوغاب این نمونه از ۰/۲ wt.% MWCNT و پراکنده ساز SDS همراه با سایر ترکیبات تشکیل شده است. مقدار بالاتر MWCNT نسبت به دیگر نمونه ها و کلوخه شدن آن و قرار گیری در بین دانه ها که باعث جلوگیری از چگالش کامل هنگام تفجوشی می شود، یکی از دلایل افت سختی این نمونه می باشد. نمونه ی AT36N0 مقدار ۰/۰۱ wt.% از MWCNT و پراکنده ساز PVP در ترکیب دوغاب خود داشته اند. این نمونه هنگام تفجوشی در کوره درون قایق سرامیکی قرار گرفته است که می تواند یکی از دلایل سختی کمتر آن نسبت به نمونه های مشابه که هنگام تفجوشی روی کاشی قرار گرفته اند باشد؛ زیرا شدت حرارتی که بر نمونه اعمال شده است در این دو حالت متفاوت می باشد. سختی نمونه های AT35N8 و AT35N1 با ترکیب یکسان و تفجوشی مشابه تفاوت زیادی ندارد؛ در هر دو نمونه چگالی نهایی بالای ۹۹٪ است که نشان دهنده ی تفجوشی مناسب و چگالش مطلوب نمونه ها است. این مطلب در تصاویر SEM گرفته شده نمایش داده شده است.

سختی به دست آمده در این بررسی قابل قیاس با گزارش های بیان شده دیگر محققان می باشد. سرکار و همکاران<sup>۱</sup> برای نمونه های کامپوزیت آلومینا حاوی ۰/۳ درصد حجمی MWCNT که در دمای ۱۵۰۰°C و ۱۶۰۰°C تحت اتمسفر آرگون تفجوشی شده اند به ترتیب سختی ۱۸/۱ GPa و ۲۱/۴ GPa، گزارش داده است (32). اشبریا و همکاران<sup>۲</sup> نمونه ی ZTA با ۰/۱ درصد وزنی MWCNT تهیه کردند که در تست ریزسختی سنجی ویکرز تحت بار ۱ kg و ۵ kg به ترتیب ۲۱/۶ GPa و ۲۰ GPa سختی از خود نشان دادند (۷۶). در گزارشی دیگر از اشبریا و همکاران سختی ۱۵/۶۶ GPa برای نمونه ی کامپوزیتی به دست آمده است. ترکیب این نمونه ZTA با ۰/۰۱ wt.% MWCNT بوده است که به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۲۰°C به روش SPS تفجوشی شده است (۳۵).

---

<sup>۱</sup> Sarkar et al.

<sup>۲</sup> Echeberria et al.

چنان‌که از نتایج به دست آمده از این بررسی و دیگر گزارشات برمی‌آید، اضافه کردن CNT به آلومینای خالص تاثیرات متفاوتی بر سختی آن از یک نمونه به نمونه دیگر نشان می‌دهد. دلیل اول آن‌که این تفاوت در آلومینای خالص در نقاط مختلف یک نمونه نیز وجود دارد که در بازه‌ی  $28/4 \pm 1 \text{ GPa} - 14 \pm 1 \text{ GPa}$  است. دوم، سختی آلومینا با جذر معکوس اندازه دانه‌ی آن تناسب دارد، در واقع ریزتر شدن دانه‌های آلومینا باعث سختی بیشتر آن می‌شود (۳۶). سوم به‌خوبی برای محققان مشخص شده است که CNTها بر ریزدانه کردن زمینه‌ی کامپوزیت آلومینایی تاثیر مستقیم دارند و در نتیجه بالا بردن مقدار CNT، دانه‌های زمینه ریزتر و در نتیجه سختی ماده‌ی نهایی بالا می‌رود (۵۴)، (۳۷)، (۳۴)، (۲۹)، (۱۲). دیگر آن‌که توزیع متناسب و همگن CNTها و کامپوزیت عاری از کلوخه نقش حیاتی در تعیین میزان سختی نمونه دارد (۱۲).

موضوع مهم دیگر تفاوت سختی اندازه‌گیری شده تحت بارهای مختلف است که در گزارش‌ها به آن اشاره شده است. به این پدیده تاثیر مثبت اندازه فرورفتگی<sup>۱</sup> PISE گفته می‌شود (۳۴). همان‌طور که در نتایج اشبریا و همکاران در بند قبل اشاره شد، با بالا رفتن نیروی اعمالی در ریز سختی سنج، سختی به دست آمده کمتر می‌شود. سرکار و همکاران ریز سختی نمونه‌ی آلومینای تقویت شده با ۰/۳ درصد وزنی MWCNT را تحت بارهای مختلف اندازه‌گیری کرده‌اند. همچنین PISE را در نمونه‌های آلومینای خالص هم به دست آورده و با هم مقایسه کرده‌اند (جدول ۴-۳) (۳۴). این جدول نشان می‌دهد که کامپوزیت آلومینای حاوی CNT در آزمون ریز سختی، کمتر تحت تاثیر اضافه کردن نیرو قرار می‌گیرد که علت آن را می‌توان در بهبود پاسخ الاستیک آن در طی چرخه‌ی فرورفتگی دانست. این بهبود پاسخ الاستیک خود برآمده از خاصیت الاستیک بسیار بالای نانولوله‌های کربنی است (۳۴).

---

<sup>۱</sup> Positive indentation size effect

جدول ۳-۴- تغییرات سختی با افزایش نیرو در آزمون ریز سختی سنجی و تفاوت میزان آن در آلومینای خالص و کامپوزیت آلومینا- کربن نانولوله (۳۴)

سختی ویکرز Gpa	نیرو وارد شده	۰/۵ kgf	۱ kgf	۲ kgf	۵ kgf	۱۰ kgf
نمونه ZTA- 0.3 vol.% MWCNT		۲۱/۴	۲۱/۴	۲۰/۶	۱۹/۶	۱۸/۴
نمونه Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		۱۸/۵	۱۷/۵	۱۷/۳	۱۴/۵	۱۴

### ب) چقرمگی شکست

برای به دست آوردن چقرمگی شکست نمونه نیاز به ترک خوردن آن در آزمون سختی سنجی می‌باشد. اکثر نمونه‌ها پس از آزمون فاقد ترک هستند. چقرمگی شکست نمونه‌هایی که ترک خورده‌اند از فرمول ۲-۶ به طریق زیر محاسبه شده است. و نتیجه‌ی آن برای نمونه‌ی AT35N-B مقدار  $3/3 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  به دست آمده است.

$$K_{IC} = 0.016 \cdot (E/H) \frac{1}{2} \left( P/C^2 \right) \quad (۲-۶)$$

که در آن  $c$  طول ترک از انتهای اثر فرورونده،  $P$  نیروی وارده از فرورونده الماسی برحسب نیوتن،  $E$  مدول یانگ<sup>۱</sup> برحسب GPa و  $H$  مقدار سختی ویکرز برحسب GPa و  $K_{IC}$  برحسب  $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$  است. در این نمونه مدول یانگ GPa ۳۰۰، با توجه به نتایج معمول فرض شده است. نیروی وارده ۲۰N، طول ترک ۱۸۰ میکرومتر، و سختی ۱۰ GPa حاصل از آزمون ریز سختی سنجی نمونه می‌باشد. این مقدار با گزارش‌های دیگر قابل مقایسه است و در بازه‌ی  $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  تا  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  قرار می‌گیرد.

### ۳-۴- بررسی نتایج آزمون نانو فرورفتگی

آزمون نانو فرورفتگی به منظور به دست آوردن مدول یانگ و نانوسختی انجام گرفته است که نتایج آن در جدول زیر آمده است. گمان می‌رود که به علت زبری سطح در ابعاد نانو علیرغم سمباده زنی نتایج به دست آمده از دقت بالایی برخوردار نبوده است. نتایج آزمون ریزسختی سنجی ویکرز از اعتماد بالاتری

<sup>۱</sup> Young's modulus

برخوردار است؛ زیرا به علت فرورنده‌ی بزرگ تر؛ سختی کلی نمونه را به دست می‌دهد. از سوی دیگر فرورنده‌ی نانو سختی سنج ابعاد تقریبی ۱۶۰ نانومتر را دارد، که می‌تواند بر روی حفره؛ یا زبری سطح قرار گرفته و میزان فرورفتگی آن بدون نیاز به نیروی بیشتر، بالا رود در نتیجه سختی به دست آمده محلی بوده و این اتفاق از دلایل اصلی خطای اندازه‌گیری از این روش می‌باشد.

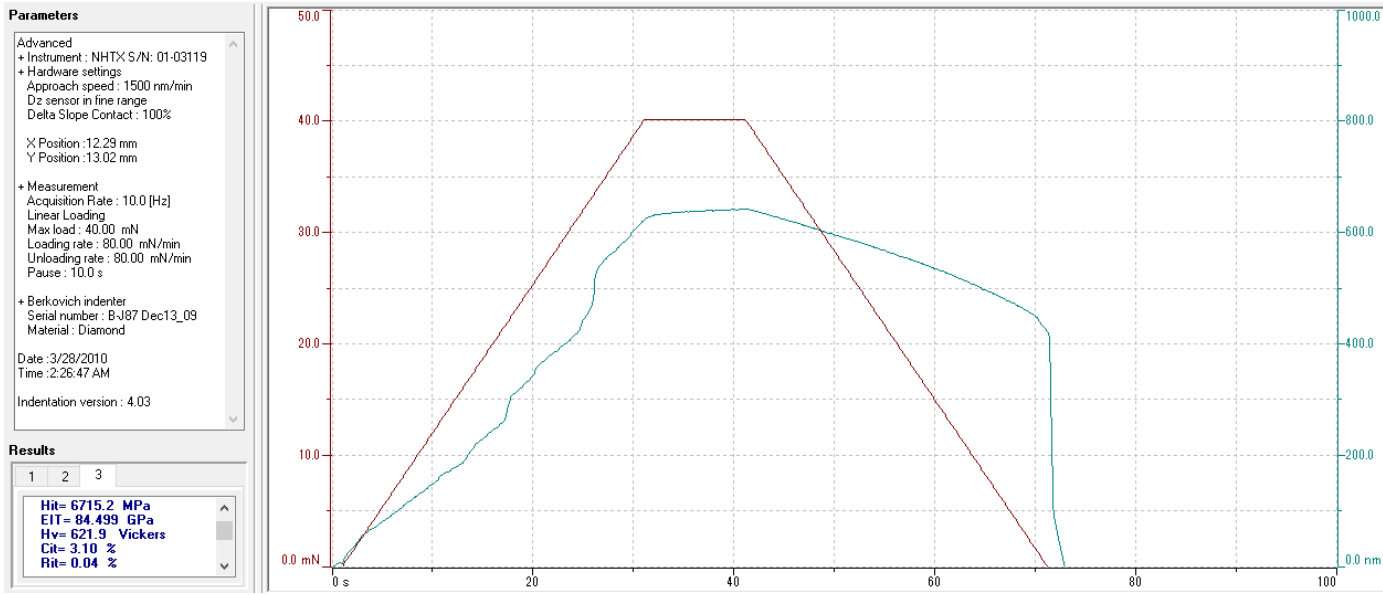
از دیگر سو، به علت زبری سطح ترک ایجاد شده نیز قابل رویت و اندازه‌گیری نمی‌باشد و محاسبه‌ی چقرمگی شکست را ناممکن می‌سازد. تخلخل، فاز ثانویه و ناخالصی‌ها می‌تواند از دیگر علل ناهمگونی این آزمون با نتایج به دست آمده از آزمون ریزسختی سنجی باشد. نتایج به دست آمده برای نمونه‌ی **AT35N-1600°C-7h-T** است. سختی به دست آمده از این آزمون به روش اولیور اند فار<sup>۱</sup> و روش تانژانت<sup>۲</sup> کمی متفاوت است که به الگوریتم محاسبه‌ی متفاوت این دو مربوط است. نتایج این آزمون در خلاصه شده است. و نمودارهای رفتار نمونه را بر حسب نیرو و جابجایی فرورنده نشان می‌دهد.

جدول ۴-۴- سختی، مدول یانگ و سختی ویکرز نمونه در دو روش محاسباتی مختلف

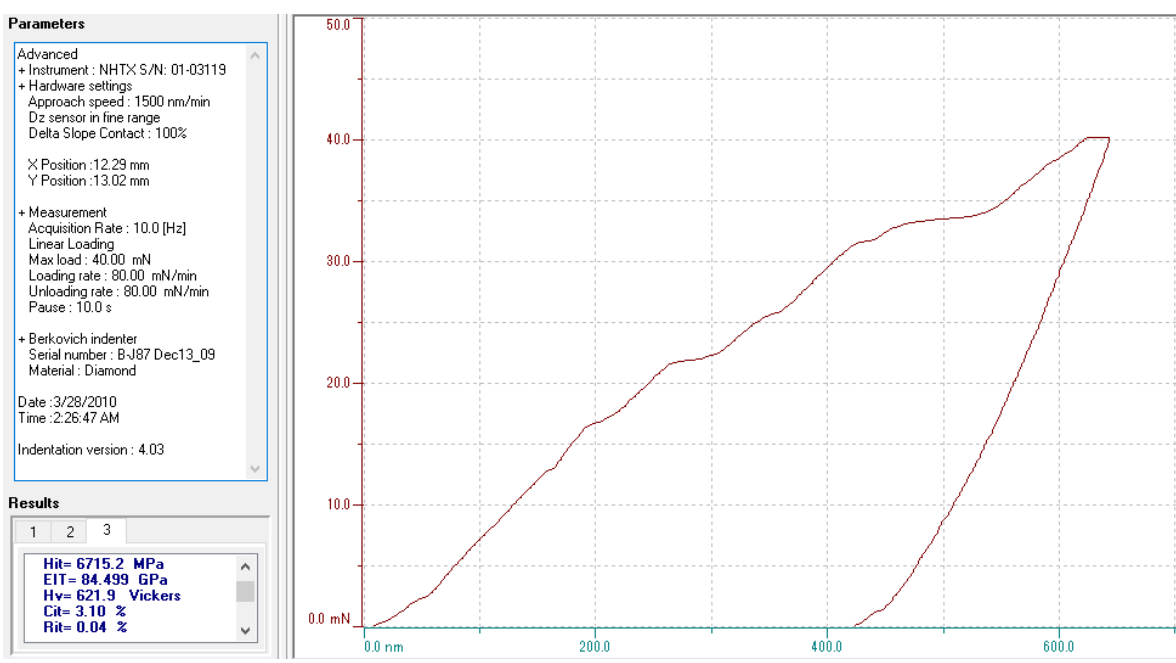
روش محاسبه	سختی (MPa)	مدول یانگ (GPa)	عدد سختی ویکرز (Vickers)
اولیور اند فار	۵۵۵۸	۸۵	۵۱۴
تانژانت	۶۷۱۵	۸۴/۵	۶۲۱

<sup>۱</sup> Oliver & Pharr

<sup>۲</sup> Tangent



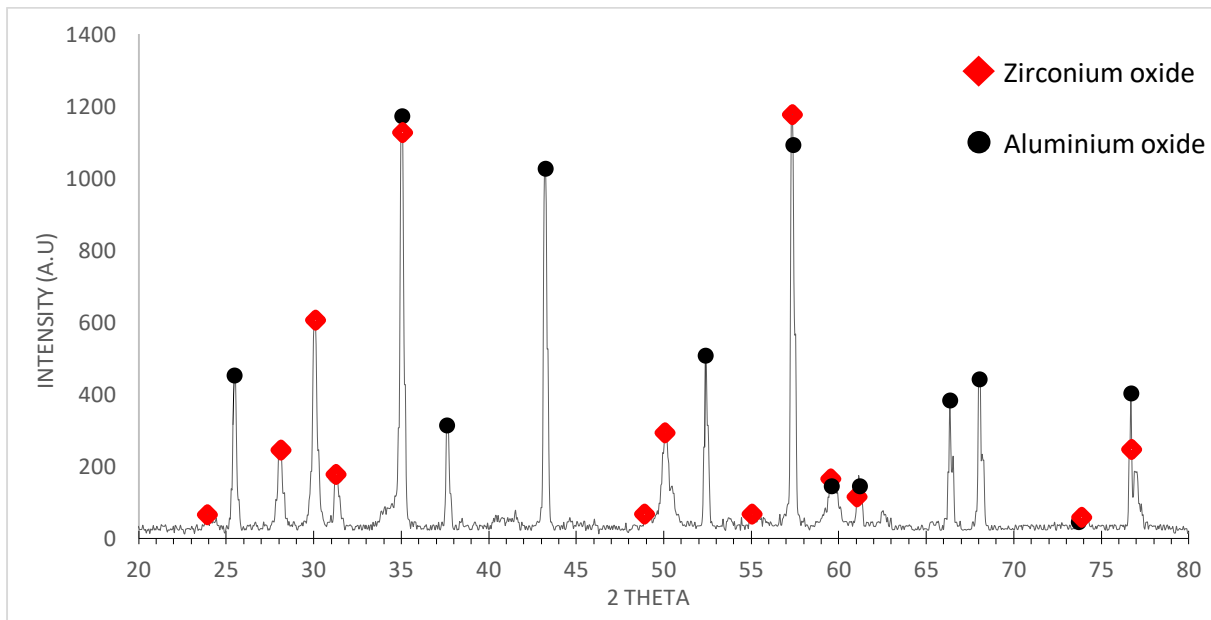
شکل ۴-۱۰- نمودار نیرو-زمان و جابجایی- زمان



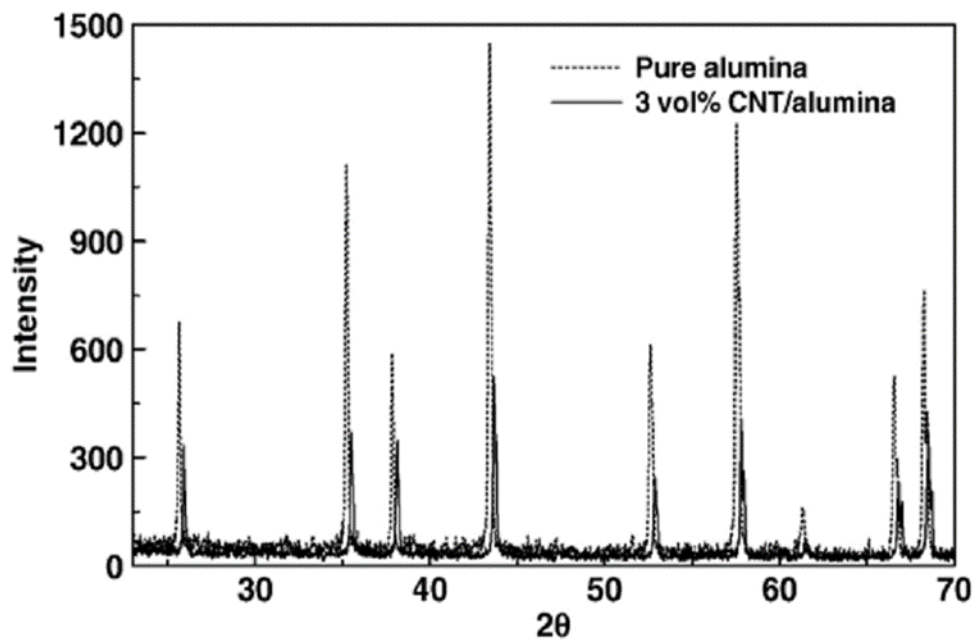
شکل ۴-۱۱- نمودار نیرو- جابجایی نمونه

#### ۴-۴- نتایج و بررسی آزمون پراش اشعه‌ی ایکس

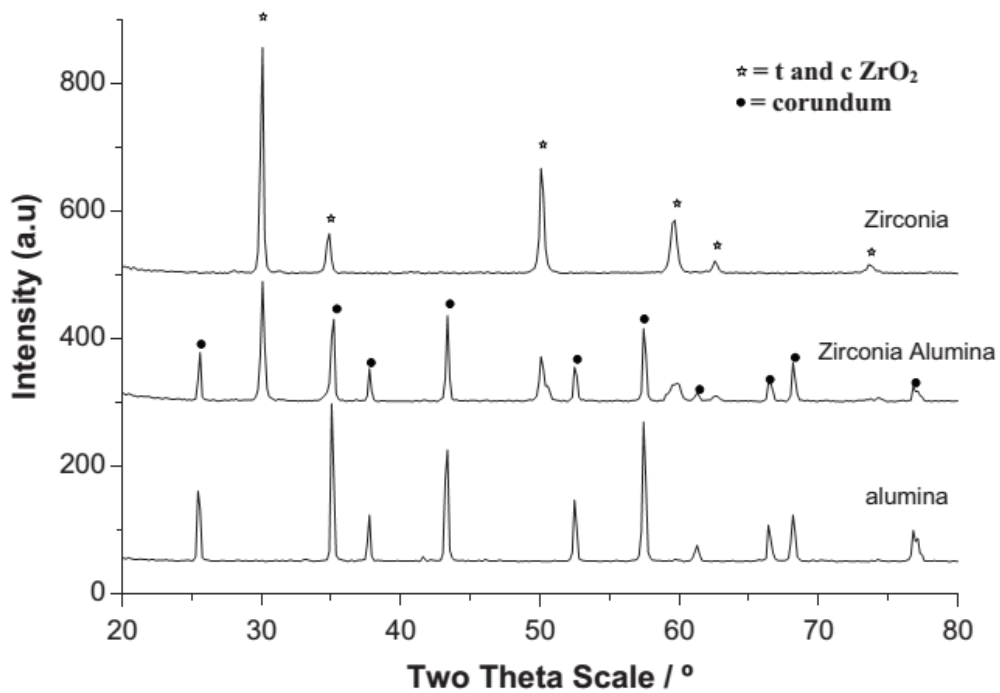
همان‌طور که در فصل دوم گفته شد، آزمون تفرق اشعه‌ی ایکس می‌تواند فازها و ترکیبات موجود در یک نمونه را مشخص کند. دستگاه استفاده شده در این تحقیق دستگاه XRD فیلیپس مدل PW 1730 است. نمودار تهیه شده از نمونه‌ی AT36N شامل ۰/۰۲ درصد وزنی MWCNT است. این مقدار MWCNT و همچنین ۳ مول Ytria موجود در 3YSZ نیز به علت مقدار کم آن توسط دستگاه قابل شناسایی نبوده است. در این نمونه پیک‌هایی شامل آلومینا و دو فاز تتراگونال و مونوکلینیک زیرکونیا قابل مشاهده است. شکل ۴-۱۲ نشان دهنده‌ی مقدار درصد فازهای مورد نظر است. پیک‌های گرفته شده در این بررسی و نمونه‌های مطالعات دیگر تصدیق کننده‌ی یگدیگر هستند.



شکل ۴-۱۲ نمودار XRD نمونه‌ی ZTA-0.01wt% MWCNT با نشانه گذاری



شکل ۴-۱۳- مقایسه ی نمودار آلومینای خالص و کامپوزیت آلومینا کرین نانولوله (۵۲)

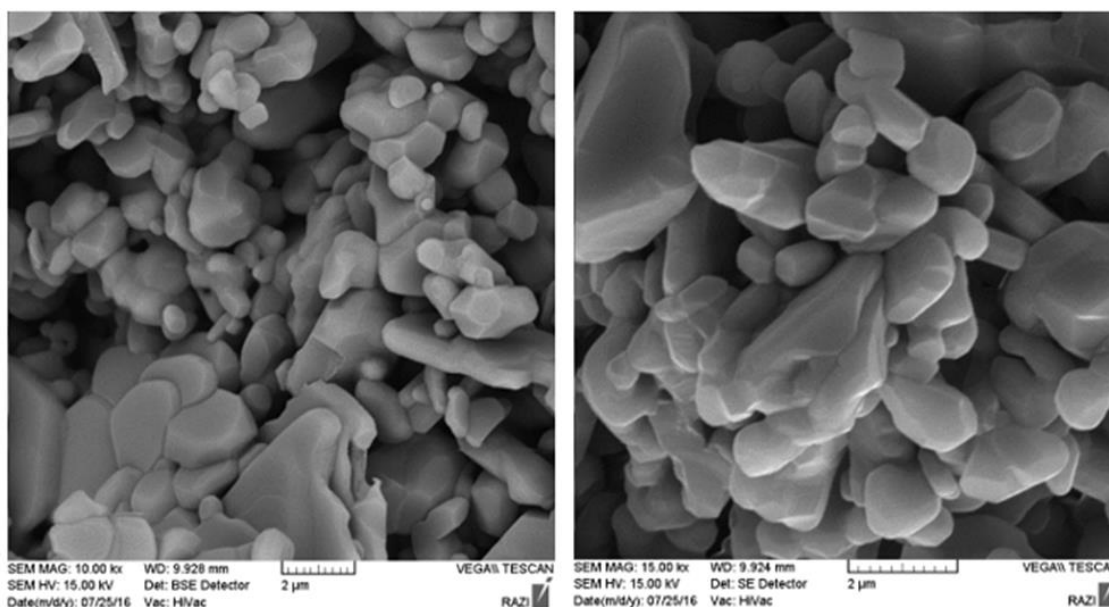


شکل ۴-۱- نمودار XRD برای پودر ZTA (۷۷)



#### ۵-۴- نتایج و بررسی تصاویر ریز ساختاری SEM

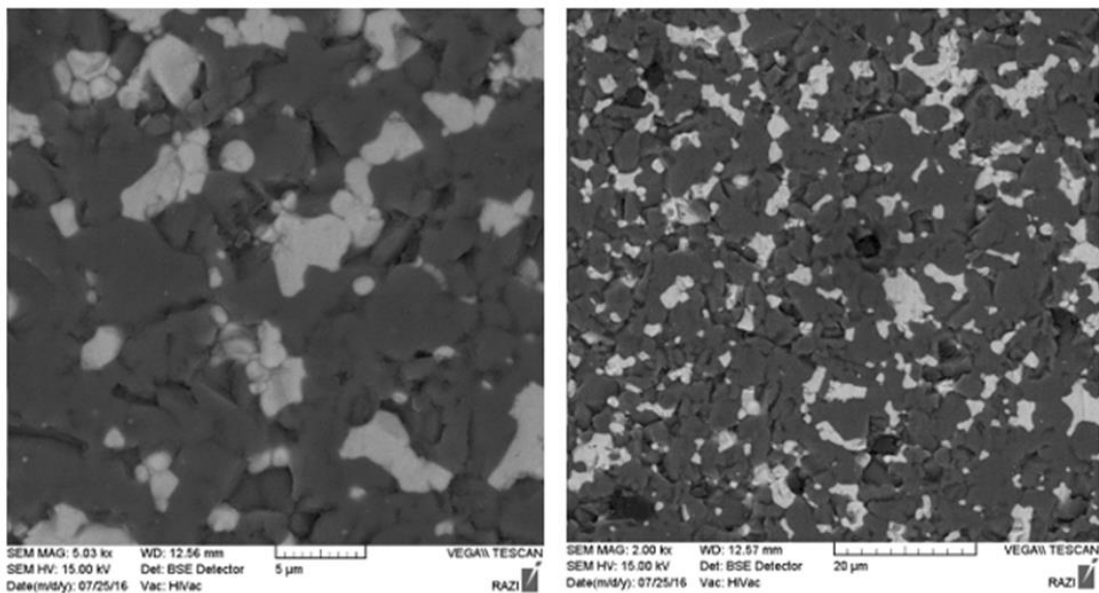
تصاویر به دست آمده از SEM اطلاعات زیادی در مورد فازهای موجود در نمونه، مقدار آن، مورفولوژی سطح تخلخل و نحوه‌ی تفجوشی و پخت نمونه به دست می‌دهد. نتایج به دست آمده از تصاویر SEM برای آلومینای خالص (AT. AL) و ZTA-MWCNT نمونه‌های (AT35, AT36N) می‌باشد. شکل ۴-۱۴ سطح شکست آلومینای خالص که دوغاب آن توسط پراکنده ساز PVP به جای دولاپیکس PC21 استفاده شده است را نشان می‌دهد. این نمونه در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و به مدت ۲ ساعت تحت اتمسفر گاز آرگون تفجوشی شده است. تخلخل کم و توزیع اندازه دانه‌ی گسترده از مشخصات این نمونه می‌باشد. به طوری که دانه‌هایی در ابعاد زیر  $1\ \mu\text{m}$  تا  $6\ \mu\text{m}$  به راحتی قابل مشاهده است. نازک بودن نمونه را می‌توان از دلایل مهم تفجوشی کامل و رسیدن به چگالی نهایی تقریباً برابر با چگالی نظری دانست.



شکل ۴-۱۴- تصویر SEM نمونه‌ی آلومینای خالص پخت شده در اتمسفر آرگون ۲ ساعت -  $1600^{\circ}\text{C}$

شکل ۴-۱۵ سطح کامپوزیت ZTA با  $0.1\%$  درصد وزنی MWCNT را نشان می‌دهد که در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  به مدت ۷ ساعت در کوره تحت اتمسفر گاز آرگون قرار داشته است. دانه‌های آلومینا و 3YSZ

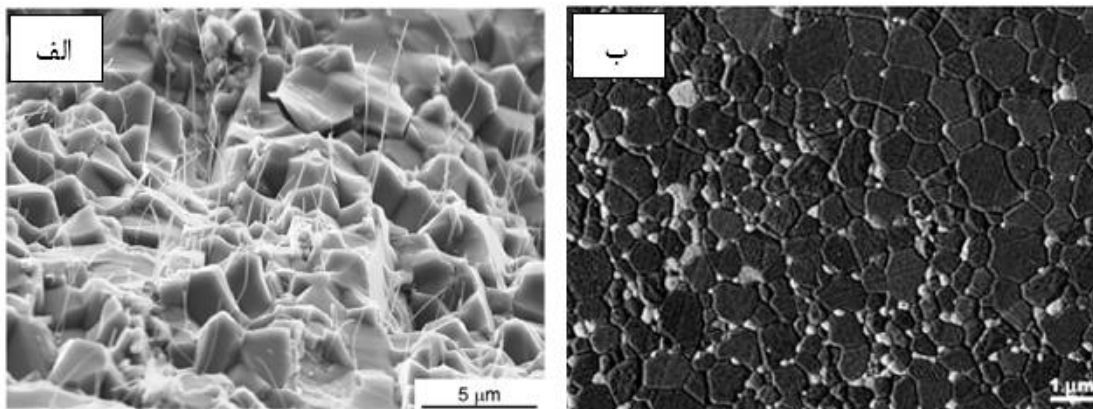
به خوبی در تصاویر به ترتیب به رنگ سیاه و سفید دیده می‌شوند. تخلخل سطحی بسیار کم و همگن بودن و توزیع مناسب فاز 3YSZ در زمینه‌ی آلومینا نشان دهنده‌ی این است که دوغاب تهیه شده مطلوب و فرایند تفجوشی مناسب بوده است. از آنجا که این نمونه به مدت ۷ ساعت در دمای  $1600^{\circ}\text{C}$  و به مدت بالای ۱۰ ساعت در دمای بالای  $1400^{\circ}\text{C}$  قرار داشته، رشد دانه‌ها بیشتر از نمونه‌های مشابه که به مدت ۲ ساعت تفجوشی شده‌اند، می‌باشد. این رشد دانه علیرغم وجود ۲۲٪ فاز 3YSZ که باعث ریزدانه شدن می‌شود اتفاق افتاده است.



شکل ۴-۱۵- تصویر SEM از سطح پالیش شده‌ی نمونه‌ی ZTA-0.01 wt.% MWCNT

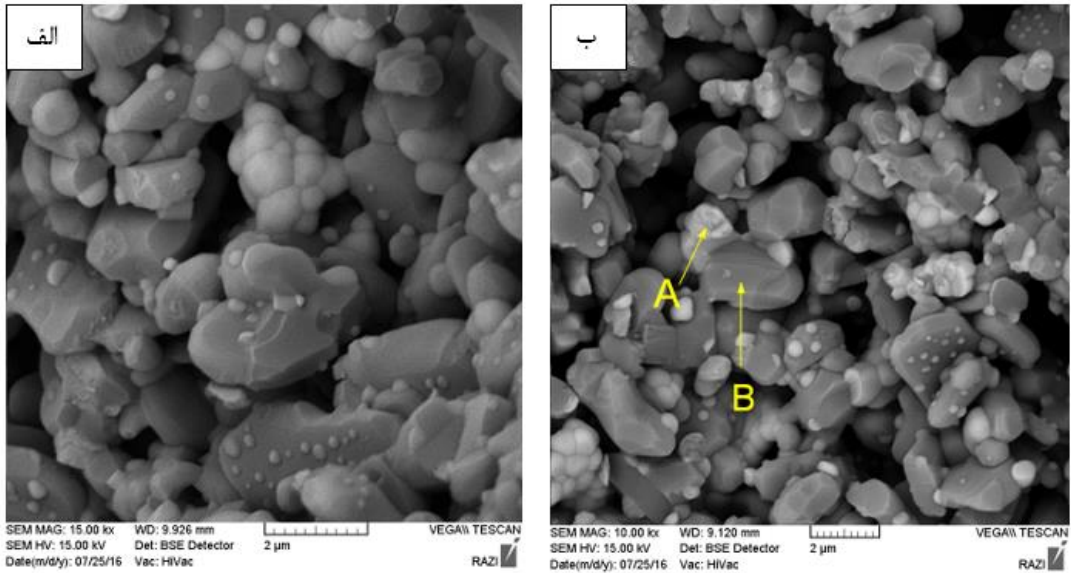
در مطالعات یاماموتو و همکارانش که از روش SPS برای تفجوشی کامپوزیت آلومینای تقویت شده با نانولوله‌ی کربنی استفاده شده است؛ فشار وارده  $20\text{ MPa}$  و دمای تفجوشی  $1500^{\circ}\text{C}$  و مدت زمان آن ۱۰ دقیقه بوده است. اندازه دانه‌ی  $1/43$  تا  $1/69$  میکرومتر نشان دهنده‌ی ریزدانه‌ی ماده‌ی تفجوشی شده می‌باشد. چگالی به دست آمده با مقادیر مختلف کربن نانولوله از  $0/9$  تا  $3/7$  درصد حجمی به ترتیب از  $98/9\%$  تا  $94/1\%$  می‌باشد. فشار وارد شده‌ی بیشتر، دمای کمتر نسبت به تفجوشی تحت اتمسفر آرگون و زمان بسیار کمتر از دلایل ریزدانه شدن آلومینا، چگالی نهایی نزدیک به چگالی نظری و تفجوشی مناسب نمونه است. این عوامل باعث بالا رفتن سختی و تقویت خواص

چقرمگی آن می‌شود (۱۲). اشبریا و همکاران در مطالعه‌ی دیگر نمونه‌ی 0.01 wt. % ZTA- MWCNT با استفاده از SPS در دمای  $1520^{\circ}\text{C}$  و تحت فشار نهایی 80 MPa در مدت 15 دقیقه تهیه کرده‌اند. چگالی نهایی ۹۹/۵۸٪، اندازه دانه‌ی آلومینا و زیرکونیا به ترتیب ۰/۷۳ و ۰/۲۵ میکرومتر گزارش داده شده است. این نمونه دارای سختی ۲۰/۵۱ GPa و چقرمگی شکست ۴/۵۲ MPa.m<sup>1/2</sup> است. در این گزارش بالا رفتن سختی به ریز دانه شدن زمینه کامپوزیت و بالا رفتن چقرمگی شکست با توجه به پراکندگی مناسب، به چسبندگی مناسب CNT ها به زمینه نسبت داده شده است (۷۶). شکل ۴-۱۶ به ترتیب تصاویر SEM نمونه های یاماموتو و همکاران و اشبریا و همکاران را نشان می‌دهد.



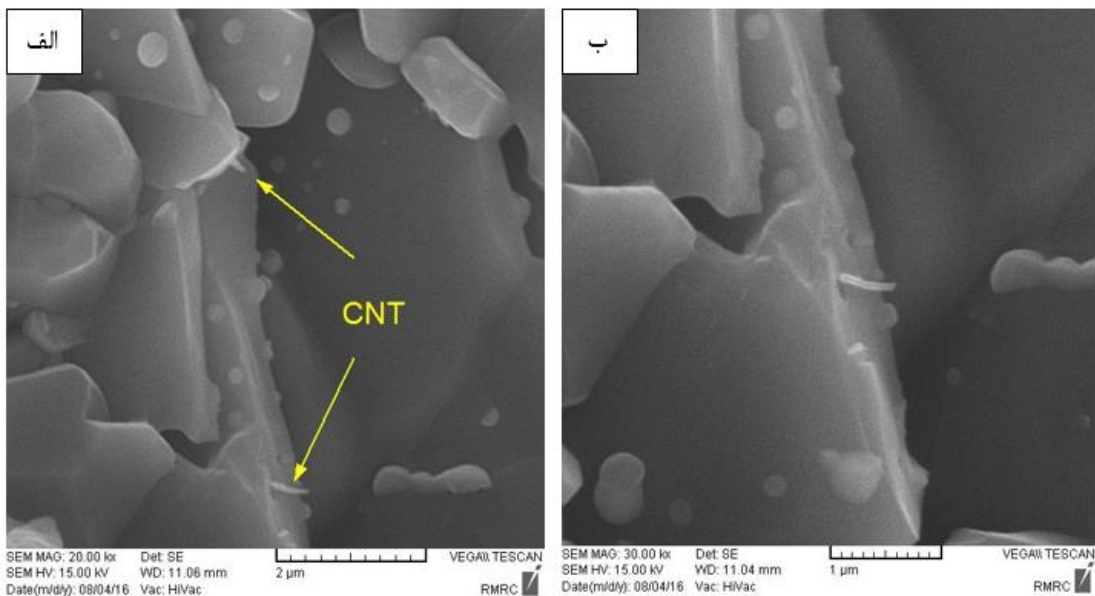
شکل ۴-۱۶- الف) تصویر SEM از سطح شکست نمونه‌ی کامپوزیت آلومینا کربن نانولوله (ب) سطح نمونه‌ی ZTA-0.01 wt.% MWCNT حکاکی حرارتی شده (54), (12)

شکل ۴-۱۷ نمونه‌ی AT36N را نشان می‌دهد با این تفاوت که این نمونه تحت ۲ ساعت تفجوشی قرار گرفته است. این تفاوت تأثیر خود را در میزان تخلخل، اندازه‌ی دانه‌ها، سختی نمونه و استحکام آن نشان می‌دهد. در این تصویر فاز سفید رنگ 3YSZ و فاز تیره‌تر آلومینا می‌باشد. توزیع مناسب ذرات و همگن شدن ساختار نمونه در تصویر قابل مشاهده است. این پراکندگی مناسب نشان دهنده‌ی تأثیر پراکنده‌ساز PVP در دقت دوغاب‌سازی است. اندازه‌ی دانه‌ها نسبت به نمونه‌ی تفجوشی شده به مدت ۷ ساعت کمتر به نظر می‌رسد که رقابت عامل زمان و ترکیب در دانه بندی نمونه‌ها، در فرایند چگالش را نمایان می‌سازد.

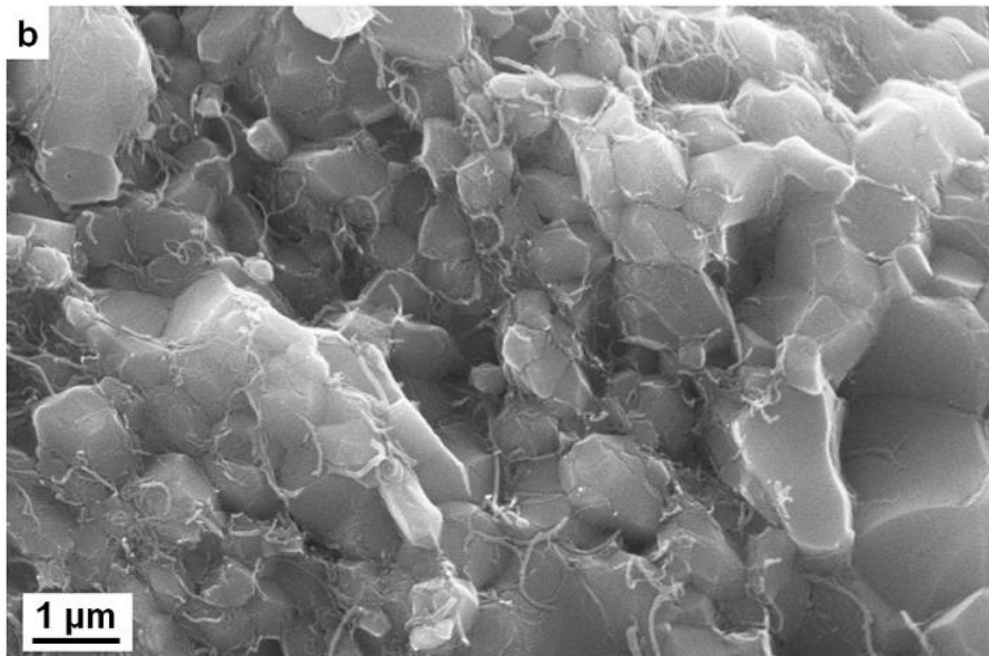


شکل ۴-۱۷ سطح شکست نمونه‌ی ZTA-0.01 wt% MWCNT در  $1600^{\circ}\text{C}$  - دانه‌های ریز 3YSZ در دانه‌های بزرگ آلومینا-- فاز آلومینا به رنگ تیره، فاز زیرکونیای تتراگونال روشن

تصویر شکل ۴-۱۸ سطح شکست زیر نشان‌دهنده‌ی MWCNT درون دانه‌ی آلومینا است و نشانگر مکانیزم بیرون زدن در چقرمه‌سازی کامپوزیت‌ها می‌باشد. از آن جایی که مقدار کربن نانولوله‌های دوغاب کم بوده است، در تصاویر SEM به سختی دیده می‌شوند. شکل ۴-۱۹ درصد وزنی بالای ۱٪ CNT را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۸ تصویر SEM سطح نمونه‌ی پالیش شده 2h-  $1600^{\circ}\text{C}$  MWCNT- 0.01 wt.% ZTA (الف). شکل ۴-۱۹ تصویر SEM سطح پالیش شده (ب) 3YSZ. B. Alumina.



شکل ۴-۱۹- تاثیر درصد وزنی مقادیر بالای ۰/۱٪ CNT بر قرارگیری آن‌ها در مرزدانه‌ها (78)

#### ۴-۶- نتایج و بررسی خواص رئولوژیک دوغاب

خواص رئولوژیک به دست آمده از دوغاب ساخته شده ZTA- 0.1 wt.% MWCNT توسط دستگاه رئومتر بررسی شده است. به منظور بررسی اثر مقدار نانولوله‌ی کربنی بر رفتار رئولوژیک دوغاب مقدار آن نسبت به نمونه‌های پیشین افزایش یافته است. این نتایج نشان دهنده‌ی رقیق شدن برشی<sup>۱</sup> با نرخ برش<sup>۲</sup> کم؛ سپس تقریباً رفتار نیوتنی<sup>۳</sup> نشان داده و پس از آن دوباره رقیق شدن برشی را نشان می‌دهد. به طور کلی در طول آزمون، گرانروی با زیاد شدن سرعت تنش برشی کاهش می‌یابد. رفتار رقیق شدن برشی، رفتاری مناسب برای دوغاب ریخته‌گری نواری می‌باشد و عملیات ریخته‌گری نواری و خواص نوار خام و نهایی تهیه شده را تحت تاثیر قرار می‌دهد. شکل ۴-۲۰ نشان دهنده‌ی رفتار گرانروی دوغاب و تنش‌های برشی آن نسبت به نرخ برش می‌باشد. جدول ۴-۵ ترکیب دوغاب آزمون رئولوژی را نشان می‌دهد.

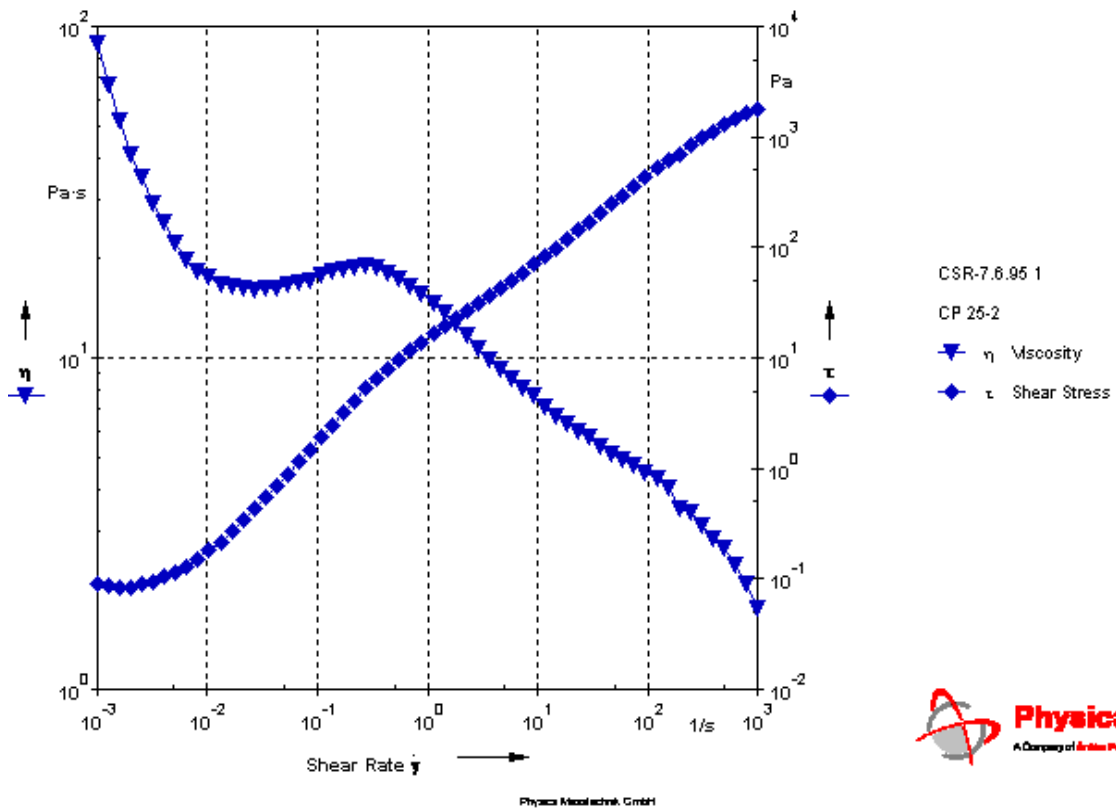
<sup>۱</sup> Shear thinning

<sup>۲</sup> Shear rate

<sup>۳</sup> Newtonian behavior

جدول ۴-۵- ترکیب دوغاب آزمون رئولوژی

PVA (18%) (gr)	Glyc. (gr)	PVP (gr)	H <sub>2</sub> O (gr)	P (gr)	MWCNT (gr)	3YSZ (gr)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gr)	نمونه AT37
۱۲	۰/۸	۱/۷	۱۰/۲	۲۹	۰/۰۳	۶	۲۳	جرم
۴	۱	۳	۲۳	۱۰۰	۰/۰۵	۱۱	۴۳	درصد وزنی در دوغاب



شکل ۴-۲۰- نمودار گرانروی و تنش برشی بر حسب نرخ برش

## ۵- فصل پنجم: نتیجه گیری

## ۵-۱- نتیجه گیری

با توجه به بررسی انجام شده نتایج زیر به دست آمد.

۱. بررسی پراکنده سازهای مختلف در ساخت دوغاب آبی به سه نتیجه‌ی مهم رسیده است.

- علیرغم مناسب و معمول بودن پراکنده ساز Dolapix PC21 برای دوغاب آبی ZTA عاری از CNT، این پراکنده‌ساز یونی توانایی پراکنده کردن مناسب نانولوله‌های کربنی را در دوغاب آبی ندارد. بررسی نوارهای خام و تفجوشی شده ی AT1-AT5 و نتایج آزمون‌های چگالی و سختی سنجی موید این موضوع می‌باشد.
- پراکنده ساز یونی SDS؛ توانایی پراکنده کردن و پایدار سازی دوغاب را دارد اما دو اشکال تعیین کننده آن را برای استفاده در دوغاب آبی نامناسب می‌نماید. اول مقدار زیادی SDS لازم است تا CNT موجود در دوغاب به مقدار مناسبی پراکنده و پایدار شود. دوم این پراکنده ساز در مقادیر بسیار کمتر از جرم مورد نیاز؛ کف می‌کند و حباب زیادی از خود نشان می‌دهد؛ که عملاً ادامه‌ی دوغاب سازی را مختل می‌کند.
- پراکنده ساز پلیمری PVP؛ از نوع استریک در محلول آبی، CNT ها را به طور مناسب پراکنده می‌سازد. مولکول‌های PVP به دور CNT ها پیچیده و لفاف ایجاد می‌کنند، این لفاف پیچ شدن CNT ها آنها را از هم دور کرده و موجب کاهش کلوخه های CNT در دوغاب و نوار نهایی می‌شود. همچنین دوغاب پایداری مناسبی از خود نشان می‌دهد. دوغاب تهیه شده با این پراکنده ساز رفتار رقیق شدن برشی نشان می‌دهد که برای ریخته‌گری نواری مناسب است.

۲. دما و زمان بهینه ی پیش پخت و تفجوشی در این بررسی به ترتیب ۵۰۰ و ۱۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و ۲ ساعت برای پیش پخت و تفجوشی به دست آمده است. همچنین جریان



مناسب گاز آرگون برای جلوگیری از اکسید شدن CNT ها 100 SCCM و متوسط نرخ افزایش دمای ۷ درجه ی سانتیگراد بر دقیقه بهینه ی تنظیمات کوره می باشد.

۳. از آنجایی که نانولوله های کربنی موادی گران هستند، انتخاب روشی که کمترین مقدار CNT در آن استفاده شود؛ و همچنین خواص مورد نظر کامپوزیت ZTA را حفظ کند، ضروری می نماید. بنابر این روش ریخته گری نواری همراه با تفجوشی در کوره ی اتمسفر کنترل به جای استفاده از روش های گرانیقیمت و آزمایشگاهی نظیر SPS و HP توجیه صنعتی و اقتصادی دارد. همچنین انتخاب مقدار کمینه ۰/۰۱-۰/۰۵ درصد وزنی CNT و بررسی تاثیر آن بر خواص مکانیکی ZTA، می تواند به صرفه بودن تولید قطعه در ابعاد صنعتی را مورد ارزیابی قرار دهد.

۴. سختی به دست آمده از نمونه ی AT35 شامل ۰/۰۱ درصد وزنی MWCNT و ۲۲ درصد وزنی 3YSZ و ۷۸ درصد وزنی آلومینا به ۴۷/۳۳ GPa و سختی میانگین آن  $28 \pm 1$  GPa است.

۵. نتیجه ی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ریزدانه شدن و عدم تخلخل قابل توجه را نشان می دهد که چگالی نهایی بالا را سبب می شود.

## ۵-۲- پیشنهاد برای کارهای آینده

از جمله مهمترین اقداماتی که می توان در آینده انجام داد:

- ۱- تغییر درصد وزنی نانولوله های کربنی و پراکنده ساز و بررسی خواص مکانیکی نمونه
- ۲- پیدا کردن مقدار بهینه ی و بیشینه ای نانولوله های کربنی پراکنده و پایدار در دوغاب آبی
- ۳- بررسی خواص حرارتی و الکتریکی کامپوزیت ZTA- CNT



## ٦- فهرست منابع

- [1] "Preparation and characterization of porous alumina-zirconia composite ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 31, no. 14, pp. 2721–2731, 2011.
- [2] P. G. Rao, M. Iwasa, T. Tanaka, I. Kondoh, and T. Inoue, "Preparation and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15wt.% ZrO<sub>2</sub> composites," *Scr. Mater.*, vol. 48, pp. 437–441, 2003.
- [3] I. Ahmad, B. Yazdani, and Y. Zhu, "Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene Reinforced Ceramics Nanocomposites," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 1, pp. 90–114, 2015.
- [4] J. Cho, A. R. Boccaccini, and M. S. P. Shaffer, "Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes," pp. 1–50.
- [5] O. O. L. O. L. Ighodaro and O. I. O. I. Okoli, "Fracture toughness enhancement for alumina systems: A review," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 5, no. 3, pp. 313–323, 2008.
- [6] H. Ohnabe, S. Masaki, M. Onozuka, K. Miyahara, and T. Sasa, "Potential application of ceramic matrix composites to aero-engine components," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 30, no. 4, pp. 489–496, 1999.
- [7] Y. Fu, Y. W. Gu, and H. Du, "SiC WHISKER TOUGHENED Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ( Ti , W ) C CERAMIC MATRIX COMPOSITES."
- [8] J. Llorca, M. Elices, and J. Celemin, "Toughness and microstructural degradation at high temperature in SiC fiber-reinforced ceramics," *Acta Mater.*, 1998.
- [9] D. García, S. Schicker, and J. Bruhn, "Processing and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered Niobium-Alumina-Matrix Composites," *J.*, 1998.
- [10] I. Ahmad, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, and Y. Q. Zhu, "Carbon nanotube toughened aluminium oxide nanocomposite," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 4, pp. 865–873, 2010.
- [11] L. Gao, L. Jiang, and J. Sun, "Carbon nanotube-ceramic composites," *J. Electroceramics*, vol. 17, no. 1, pp. 51–55, 2006.
- [12] G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, and H. Kimura, "A novel structure for

- carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties,” *Nanotechnology*, 2008.
- [13] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, and F. Wei, “A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness,” *Mater. Lett.*, 2008.
- [14] G. Zhan and A. Mukherjee, “Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties,” *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2005.
- [15] Z. Xia, J. Lou, and W. Curtin, “A multiscale experiment on the tribological behavior of aligned carbon nanotube/ceramic composites,” *Scr. Mater.*, 2008.
- [16] J. Fan, D. Zhao, M. Wu, and Z. Xu, “Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite,” *J. Am.*, 2006.
- [17] A. Peigney, “Composite materials: tougher ceramics with nanotubes,” *Nat. Mater.*, 2003.
- [18] B. Sheldon and W. Curtin, “Nanoceramic composites: tough to test,” *Nat. Mater.*, 2004.
- [19] N. Pature, “Multifunctional Composites of Ceramics and Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Adv. Mater.*, 2009.
- [20] “Preparation and electrical properties of graphene nanosheet/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites,” *Carbon N. Y.*, 2010.
- [21] T. Ebbesen and P. Ajayan, “Large-scale synthesis of carbon nanotubes,” *Nature*, 1992.
- [22] H. Hiura, T. Ebbesen, and K. Tanigaki, “Opening and purification of carbon nanotubes in high yields,” *Adv. Mater.*, 1995.
- [23] K. Tohji, H. Takahashi, and Y. Shinoda, “Purification procedure for single-walled nanotubes,” *Phys. Chem.*, 1997.
- [24] I. Ahmad, M. Islam, A. Almajid, B. Yazdani, and Y. Zhu, “Investigation of yttria-doped alumina nanocomposites reinforced by multi-walled carbon nanotubes,” *Ceram. Int.*, 2014.
- [25] I. Ahmad, B. Yazdani, and Y. Zhu, “Recent Advances on Carbon Nanotubes and Graphene,” pp. 90–114, 2015.
- [26] J. Sun, L. Gao, and X. Jin, “Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes,” *Ceram. Int.*, vol. 31, no. 6, pp. 893–896, 2005.

- [27] C. B. Mo, S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, and S. H. Hong, "Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 395, no. 1–2, pp. 124–128, 2005.
- [28] J. Sun and L. Gao, "Development of a dispersion process for carbon nanotubes in ceramic matrix by heterocoagulation," *Carbon N. Y.*, vol. 41, no. 5, pp. 1063–1068, 2003.
- [29] I. Ahmad, M. Unwin, H. Cao, H. Chen, H. Zhao, A. Kennedy, and Y. Q. Zhu, "Multi-walled carbon nanotubes reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites: Mechanical properties and interfacial investigations," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 70, no. 8, pp. 1199–1206, 2010.
- [30] R. Coble, "Diffusion models for hot pressing with surface energy and pressure effects as driving forces," *J. Appl. Phys.*, 1970.
- [31] I. Ahmad and M. Dar, "Structure and Properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MWCNT Nanocomposites Prepared by Pressureless Sintering and Hot-Pressing," *J. Mater. Eng. Perform.*, 2014.
- [32] S. Sarkar and P. K. Das, "Microstructure and physicomechanical properties of pressureless sintered multiwalled carbon nanotube/alumina nanocomposites," *Ceram. Int.*, 2012.
- [33] H. Ghobadi, A. Nemati, and T. Ebadzadeh, "Improving CNT distribution and mechanical properties of MWCNT reinforced alumina matrix," *Mater. Sci.*, 2014.
- [34] S. Sarkar and P. K. Das, "Temperature and load dependent mechanical properties of pressureless sintered carbon nanotube/alumina nanocomposites," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 531, pp. 61–69, 2012.
- [35] M. H. Bocanegra-Bernal, J. Echeberria, J. Ollo, A. Garcia-Reyes, C. Domínguez-Rios, A. Reyes-Rojas, and A. Aguilar-Elguezabal, "A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 5, pp. 1599–1607, 2011.
- [36] S. Sarkar and P. K. Das, "Processing and Properties of Carbon Nanotube / Alumina Nanocomposites : a Review," vol. 37, 2014.
- [37] D. S. Lim, D. H. You, H. J. Choi, S. H. Lim, and H. Jang, "Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites," *Wear*, vol. 259, no. 1–6, pp. 539–544, 2005.

- [38] D. H. Trinh, *Nanocrystalline Alumina-Zirconia Thin Films Grown by Magnetron Sputtering*, no. 1153. 2008.
- [39] R. E. Mistler and E. R. Twiname, *tape casting theory and practice*. 735 Ceramic Place Westerville, Ohio 4308 1: The American Ceramic Society, 2000.
- [40] R. Howatt, "G. Breckenridge, and J.," *Brownlow Fabr. thin Ceram. sheets Capacit. J. Am. Ceram. Soc. vol pp*, vol. 30 SRC-, pp. 237–242, 1947.
- [41] "H. Stetson and B.," *Schwartz to Ceram. Met. Manuf. Part Basic Process J. Am. Ceram. Soc. vol 40*, vol. 1 SRC-G, 1961.
- [42] "H. W. Stetson and W.," *J Gyurk Dev. Two Microinch CLA AsFired Alumina Substrates J. Am. Ceram. Soc. p 387*, vol. 1967 SRC.
- [43] 12. R. Mistler, D. Shanefield, and R. Runk, "Tape casting of ceramics: Ceramic Fabrication Before Firing, ed: GY Onoda and LL Hench," pp. 411-448, 1978.
- [44] J. Wang and R. Stevens, "Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics," *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 10, pp. 3421–3440, 1989.
- [45] E. J. K. R. W. Cahn, P. Haasen, *Materials Science and technology*, vol. 17a. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1995.
- [46] J. P. Davim, J. Silva, and A. M. Baptista, "Experimental cutting model of metal matrix composites (MMCs)," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 183, no. 2–3, pp. 358–362, 2007.
- [47] S. K. Sarkar and B. T. Lee, "Evaluation and comparison of the microstructure and mechanical properties of fibrous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> composites after multiple extrusion steps," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 6, pp. 1971–1976, 2010.
- [48] M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, and M. V. Swain, "Strength , fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials . Part II . Zirconia-based dental ceramics," *Dent. Mater.*, vol. 20, no. 2004, pp. 449–456, 2004.
- [49] V. Moreno, R. M. Bernardino, and D. Hotza, "Mechanical Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Aqueous Cast Tapes and Laminates," vol. 2014, 2014.
- [50] W. R. Ott, "Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials," *Concise Encycl. Adv. Ceram. Mater.*, pp. 242–244, 1991.
- [51] M. Mazaheri, D. Mari, Z. R. Hesabi, R. Schaller, G. Fantozzi, Z. Razavi, R. Schaller, and G. Fantozzi, "Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of

- temperature,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 71, no. 7, pp. 939–945, 2011.
- [52] T. Wei, Z. Fan, G. Luo, and F. Wei, “A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness,” *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 4–5, pp. 641–644, 2008.
- [53] Shi Lei, Z. Yue-Feng, Zhang Chan, and Liang Ji, “Heterocoagulation System Assisted Adsorption of Carbon Nanotubes on Alumina for Toughening Ceramics,” *J. Reinf. Plast. Compos.*, vol. 27, no. 3, pp. 245–253, 2007.
- [54] J. Echeberria, N. Rodríguez, J. Vleugels, K. Vanmeensel, A. Reyes-Rojas, A. Garcia-Reyes, C. Domínguez-Rios, A. Aguilar-Elguézabal, and M. H. Bocanegra-Bernal, “Hard and tough carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites prepared by spark plasma sintering,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 2, pp. 706–717, 2012.
- [55] M. Michálek, M. Kač, and M. Michálková, “nanocomposites,” pp. 1–9, 2014.
- [56] S. C. Zhang, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, and E. J. Yadlowsky, “Pressureless sintering of carbon nanotube- $\text{Al}_2\text{O}_3$  composites,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, no. 6, pp. 1373–1380, 2010.
- [57] G. Qiao, Y. Hong, G. Song, H. Li, and J. Ou, “Sensors and Actuators B : Chemical Electrochemical characterization of the solid-state reference electrode based on  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  film for the corrosion monitoring of RC structures,” *Sensors & Actuators B. Chem.*, vol. 168, pp. 172–177, 2012.
- [58] “M. N. Rahaman, Sintering of ceramics: CRC press Boca Raton:, .,” 2008.
- [59] *Floater clustering in a standing wave: Capillarity effects drive hydrophilic or hydrophobic particles to congregate at specific points on a wave.* 2005.
- [60] C. Suci, H. Tikkanen, I. Wærnhus, F. Goga, E. Dorolti, I. Wærnhus, F. Goga, and E. Dorolti, “Water-based tape-casting of SOFC composite 3YSZ/8YSZ electrolytes and ionic conductivity of their pellets,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 357–365, 2012.
- [61] C. Maerky, M.-O. Guillou, J. L. Henshall, and R. M. Hooper, “Indentation hardness and fracture toughness in single crystal  $\text{TiC}_{0.96}$ ,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 209, no. 1–2, pp. 329–336, 1996.
- [62] S. Palmqvist, “Energy causing cracks at corners of vickers indentations as measure of toughness of hard metals,” *Arch. fuer das Eisenhuettenwes*, vol. 33, pp. 629–634, 1962.

- [63] J. C. Glandus, T. Rouxel, and T. Qiu, "Study of the  $\gamma$ -t-zp toughness by an indentation method," *Ceram. Int.*, vol. 17, no. 2, pp. 129–135, 1991.
- [64] M. Bhat, B. Kaur, R. Kumar, P. A. Joy, S. D. Kulkarni, K. K. Bamzai, P. N. Kotru, and B. M. Wanklyn, "Swift heavy ion irradiation effects on structural and magnetic characteristics of RFeO<sub>3</sub> (R = Er, Ho and Y) crystals," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 243, no. 1, pp. 134–142, 2006.
- [65] G. Anstis, P. Chantikul, B. Lawn, and D. Marshall, "A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I Direct crack measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 46, no. September, pp. 533–538, 1981.
- (66) J. Blendell, "The origins of internal stresses in polycrystalline AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their effects on mechanical properties," 1979.
- [67] F. Yang and J. C. M. Li, Eds., *Micro and Nano Mechanical Testing of Materials and Devices*. Boston, MA: Springer US, 2008.
- [68] G. M. Pharr, W. C. Oliver, and F. R. Brotzen, "On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation," *J. Mater. Res.*, vol. 7, no. 3, pp. 613–617, 1992.
- [69] J. (Jens) Als-Nielsen and D. McMorrow, *Elements of modern X-ray physics*. John Wiley, 2011.
- [70] U. of W. Susan Swapp and Susan Swapp, "Scanning Electron Microscopy (SEM)." [Online]. Available: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html).
- [71] F. Rüdinger, A. Lavrentieva, T. Scheper, and C. Blume, "New Devices at TCI Determination of Viscoelastic Properties and Live Cell Monitoring," p. 30167.
- [72] L. Vaisman, D. H. Wagner, L. Vaisman, H. D. Wagner, and G. Marom, "The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 130, no. October, pp. 37–46, 2007.
- [73] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun, "Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 260, no. 1, pp. 89–94, Apr. 2003.
- [74] L. Vaisman, G. Marom, and H. D. Wagner, "Dispersions of Surface-Modified Carbon Nanotubes in Water-Soluble and Water-Insoluble Polymers," *Adv. Funct.*



- Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 357–363, Feb. 2006.
- [75] M. J. O’Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, and R. E. Smalley, “Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 342, no. 3–4, pp. 265–271, 2001.
- [76] J. Vleugels, K. Vanmeensel, A. Reyes-rojas, and C. Domi, “Hard and tough carbon nanotube-reinforced zirconia-toughened alumina composites prepared by spark plasma sintering,” vol. 0, 2011.
- [77] S. M. Naga, S. H. Kenawy, M. Awaad, E. Roos, A. Lyutovich, H. Ruoff, and R. Krisch, “Combined zirconia toughened alumina (ZTA) stacks obtained by electron beam physical vapour deposition,” *Ceram. Int.*, vol. 37, no. 3, pp. 771–777, 2011.
- [78] O. Hanzel, J. Sedláček, P. Šajgalík, J. Sedláč, J. Sedláček, P. Šajgalík, “New approach for distribution of carbon nanotubes in alumina matrix,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 7, pp. 1845–1851, 2014.



## Abstract

Among engineering ceramics Alumina enjoys unique properties such as high resistance to fatigue, wear and corrosion along with high hardness. However, it suffers from low toughness. An effective method to enhance the toughness of Alumina is to use second-phase, tetragonal Zirconia. Reinforcing ceramics with Carbon nanotubes (CNT) can result in tough ceramic composites with high hardness and thermal stability. Among methods of producing Zirconia toughened Alumina with multiwall Carbon nanotubes (ZTA–MWCNT), tape casting stands out not only as among the most cost-effective, but also as able to produce composite thin films. In this study we sought to produce ZTA–MWCNT composite thin films and to examine their properties. Dolapix PC21, Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) and Polyvidone (PVP) were used separately as dispersants agents. Green tapes were pre-fired at 500 °C for two hours, and sintered at 1,400 °C and 1,600 °C for two and seven hours each. Mean hardness of  $28 \pm 1$  GPa for measurements from 0.01 wt. % MWCNT samples sintered for seven hours at 1,600 °C were obtained and outstanding highest Vickers hardness test result is 47.33 GPa. This is respectively 64% and 121% higher than mean and highest reported values from ZTA- MWCNT composite samples; regardless of preparation and sintering methods. X-ray diffraction test confirmed the existence of Alumina and tetragonal Zirconia in these samples while scanning electron microscope (SEM) images showed grain fining, homogeneity of the composite structure, high final density and proper sintering. These images also show the fracture surfaces of the pulled-out MWCNT. Rheology test of the aqueous slurry confirmed shear thinning behavior and viscosity of 1.76 Pa. s under shear rate of  $1,000 \text{ s}^{-1}$ , making the slurry ideal for tape casting.

**Keywords:** Alumina, Zirconia, Carbon nanotube, Polyvidone, tape casting



**Shahrood University of Technology**  
**Faculty of Chemical and Materials Engineering**  
**MSc Thesis in Ceramic Materials Engineering**

**Study of mechanical properties of Zirconia-Alumina composite thin  
films reinforced with Carbon Nanotubes prepared by tape casting  
method**

**By: Seyed Hossein Mussavi Rizi**

**Supervisor:**

**Dr. Mojtaba Ghatee**

**September 2016**