

دانشگاه شاهرود
دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش ساخت و تولید

عنوان

ساخت نانوکامپوزیت نانولوله کربنی-زیرکونیا-آلومین به روش پوشش دهی-فشردن و بررسی
خواص آن

نگارش

امید سام دلیری

استادان راهنما

دکتر سید هادی قادری و دکتر مجتبی قطعی

پاییز ۱۳۹۲

چکیده

سرامیک‌های مهندسی، سفتی و پایداری حرارتی بالایی دارند و دارای چگالی نسبی پایینی می‌باشند. اما، تردی مانع استفاده از آنها در ساختار مواد می‌شود. در این میان، آلومین به عنوان یک سرامیک مهندسی با وجود دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی مثل سختی، مقاومت به سایش، مقاومت به خستگی و مقاومت به خوردگی بالا، چقرمگی پایینی دارد. با ترکیب و گنجاندن نانولوله‌های کربنی به مواد سرامیکی توقع بر این است که به کامپوزیت‌های سرامیکی پایدار حرارتی و چقرمه، با سفتی بالا برسیم. از دیگر روش‌های موثر در بهبود چقرمگی آلومین، استفاده از فاز ثانویه زیرکونیای هشت وجهی می‌باشد. در این تحقیق ابتدا پودر نیترات آلومینیم در اتانول حل شده، ذرات نانولوله کربنی به کمک عملیات فراصوت در آن پراکنده شده و با حرارت دادن محلول در دمای 400°C بر روی نانولوله کربنی، پوشش اکسید آلومینیم ایجاد شد. در مرحله بعد، پودر حاصل با پودرهای اکسید زیرکونیم پایدار شده و آلومین مخلوط شده، به کمک پرس تک محوری، نمونه‌های گرده شکل از آن تهیه شد. به منظور بررسی اثر اندازه آلومین در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت سه‌تایی نانولوله کربنی-آلومین-زیرکونیا، به دو صورت ماکرو و نانو با درصد وزنی یکسان اضافه شد. نمونه‌های گرده شکل در دمای 1300°C در کوره تحت اتمسفر گاز آرگون تفجوشی شدند. سپس چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری، میکرو سختی و چقرمگی نمونه‌ها به ترتیب به روش ویکرز و آنستیس اندازه‌گیری شد. استحکام با روش یک ساچمه روی سه ساچمه اندازه‌گیری و ریزساختار و فازهای موجود در قطعه به کمک میکروسکوپ الکترونی و آنالیز تفرق اشعه ایکس بررسی شد. نتیجه اینکه در دمای 1300°C در کوره تحت گاز آرگون، ساختار پودر پوشش‌داده شده کریستالی شد. از طرفی با افزودن نانوله کربنی با سه درصد وزنی به آلومین چقرمه شده با زیرکونیا، سختی افزایش اما چقرمگی شکست کاهش یافت. از طرفی افزودن نانو آلومین در مقایسه با آلومین ماکرو باعث افزایش بیشتری در استحکام، سختی و کاهش چگالی نانوکامپوزیت می‌شود.

واژگان کلیدی: آلومین، زیرکونیا، نانولوله کربنی، نانوکامپوزیت.

تقدیرنامه

این اثر را به خانواده عزیزم که در تمام فراز و نشیب‌های زندگی یار و همراهم بودند، همچنین به استادان توانمند و عزیزم که مرا در این راه خطیر یاری نمودند تقدیر می‌کنم.

سپاس‌گزاری

نتیجه و محصول تلاش‌هایم را در پایان‌نامه‌ای که پیش رو دارید، قرار دادم. بدون تردید این راه ناهموار، بی‌عنایت پروردگار و همکاری استادان و عزیزانی که مرا در این راه خطیر یاری کردند، امکان‌پذیر نبود. بر خود می‌دانم، صمیمانه از تمامی بزرگانی که مرا در تمام لحظات دشوار انجام این پروژه مرا حمایت کردند، در این جا به نیکی یاد کنم.

- استادان ارجمند و گرانقدرم آقایان دکتر سید هادی قادری و دکتر مجتبی قطعی که در تمام مراحل انجام پروژه و نگارش آن از یاری علمی، معنوی و مالی‌شان بهره‌مند بودم.
- جناب آقای مهندس کبیریان سرپرست آزمایشگاه تجزیه مواد دانشکده مهندسی معدن دانشگاه شاهرود، که در تمام مراحل آزمایش تفرق اشعه ایکس مرا یاری نمودند.
- جناب آقای مهندس محسن قربان؛ دوست قدیمی و همکلاسی عزیزم که همکاری لازم جهت انجام آزمایش میکروسکوپ الکترونی را انجام داد.
- و در نهایت خانواده فداکارم که وجودشان گرمی بخش زندگیم و عشقشان دلیلی است بر ادامه راه. ای کاش مرا یارای جبران اندکی از این همه بود.

فهرست عنوان‌ها

ب	چکیده
ت	تقدیم‌نامه
ث	سپاس‌گزاری
ج	فهرست عنوان‌ها
خ	فهرست شکل‌ها
ر	فهرست جدول‌ها
ز	فهرست نشانه‌ها
۱	فصل ۱ مقدمه تحقیق
۱	۱-۱ پیشینه تحقیق
۵	۲-۱ کامپوزیت آلومین-زیرکونیا (ZTA)
۶	۳-۱ مکانیزم‌های چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های سرامیکی
۶	۱-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از استحاله فازی
۸	۲-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از میکروتُرک
۹	۳-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از انحراف ترک
۱۰	۴-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از پل‌زنی ترک‌ها
۱۰	۵-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از بیرون زدن الیاف
۱۱	۴-۱ روش‌های آماده‌سازی کامپوزیت آلومین-زیرکونیا
۱۱	۱-۴-۱ روش ریخته‌گری ژله‌ای
۱۲	۲-۴-۱ روش ریخته‌گری نواری
۱۳	۳-۴-۱ روش پوشش‌دهی الکتروفورتیک
۱۳	۴-۴-۱ روش اشباع بسیار
۱۴	۵-۱ نانولوله‌های کربنی
۱۵	۱-۵-۱ ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانولوله کربنی
۱۶	۲-۵-۱ روش‌های ساخت نانولوله کربنی
۱۹	۳-۵-۱ خالص‌سازی

- ۶-۱ نانوکامپوزیت سرامیک-نانولوله کربنی ۲۱
- ۱-۶-۱ ساخت نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی ۲۱
- ۲-۶-۱ خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی ۲۴

فصل ۲ روش تحقیق ۲۶

- ۱-۲ هدف پژوهش ۲۶
- ۲-۲ مواد اولیه مصرفی ۲۷
- ۳-۲ تهیه پودر پوشش داده شده نانولوله کربنی چندجداره با آلومین ۳۱
- ۴-۲ کریستالی کردن پودر آلومین-نانولوله کربنی چند جداره ۳۳
- ۵-۲ تهیه پودر آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی ۳۴
- ۶-۲ شکل دهی پودر آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی ۳۶
- ۷-۲ تف جوشی نمونه‌های تهیه شده ۳۷
- ۸-۲ خواص مکانیکی نمونه‌ها تف جوشی شده ۳۸
- ۱-۸-۲ مطالعه خواص مکانیکی ۳۸

فصل ۳ نتایج و بحث ۴۴

- ۱-۳ بررسی فازی و دمای تجزیه پودر پوشش داده شده به منظور کریستالی کردن ۴۴
- ۲-۳ بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده ۴۶
- ۳-۳ بررسی نتایج خواص مکانیکی ۴۹
- ۱-۳-۳ بررسی چگالش گرده تف جوشی شده ۴۹
- ۲-۳-۳ بررسی فازی سطح گرده تف جوشی شده ۵۰
- ۳-۳-۳ سختی، چقرمگی شکست و استحکام نمونه‌های تف جوشی شده ۵۱

فصل ۴ نتیجه گیری ۵۳

منابع ۵۸

پیوست ۶۴

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- (الف) سرامیک آلومین- زیرکونیا به عنوان ابزار برشی (ب) سرامیک آلومین زیرکونیا به عنوان ایمپلمنت‌های دندان‌ی (ج) سرامیک آلومین- زیرکونیا برای اتصالات مفصل ران ۶
- شکل ۱-۲- استحاله مارتنزیتی دانه‌های زیرکونیا [۳۳] ۷
- شکل ۱-۳- مکانیزم‌های افزایش چقرمگی توسط الیاف (الف) بیرون زدن الیاف (ب) پل‌زنی ترک [۳۷] ۹
- شکل ۱-۴- بیرون کشیدن رشته از زمینه: (الف) ترتیب آزمایش (ب) نمودار نیرو-جابجایی (انرژی جدا شدن مساحت زیر قسمت OAB و انرژی بیرون کشیدن مساحت OBCD است) [۳۸] ۱۱
- شکل ۱-۵- دستگاه ریخته‌گری نواری اتوماتیک [۴۱] ۱۳
- شکل ۱-۶- (الف) قالب و نمونه خام (ب) غوطه‌وری نمونه در محلول نیترات آلومینیم تحت خلا ۱۴
- شکل ۱-۷- فرم‌های مختلف کربن و انواع نانولوله‌های کربنی [۴۴] ۱۵
- شکل ۱-۸- دستگاه تخلیه قوس الکتریکی (الف) نمای بیرونی (ب) نمای داخلی [۴۶] ۱۷
- شکل ۱-۹- شماتیکی از روش تبخیر لیزری [۴۷] ۱۸
- شکل ۱-۱۰- شماتیکی از دستگاه رسوب بخار شیمیایی [۴۹] ۱۹
- شکل ۱-۱۱- (الف) نانواسیلاتور (ب) نانو چرخ‌دنده [۴۵] ۲۱
- شکل ۱-۱۲- روش کلوئیدی برای نانوکامپوزیت‌های سرامیک- نانولوله کربنی ۲۳
- شکل ۱-۱۳- شماتیکی از روش‌های رایج تف‌جوشی: (الف) فشردن داغ (ب) تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای ۲۴
- شکل ۲-۱- نیترات آلومینیم ۲۸
- شکل ۲-۲- نانولوله کربنی چندجداره ۳۰
- شکل ۲-۳- محلول یکنواختی از پلی وینیل الکل با ۸ درصد وزنی ۳۱
- شکل ۲-۴- (الف) محلول نیترات آلومینیم (ب) پراکنده‌سازی نانولوله کربنی درون محلول نیترات آلومینیم توسط دستگاه فراصوت ۳۲
- شکل ۲-۵- محلول یکنواخت از نانولوله کربنی چندجداره و محلول آلومینیم نیترات ۳۲

- شکل ۲-۶-الف) کوره معمولی ب) نمودار دمای کوره بر حسب زمان، برای انجام فرایند پوشش‌دهی ۳۳
- شکل ۲-۷-الف) محفظه گاز آرگون فشرده به همراه تنظیم کننده فشار گاز ب) گاز آرگون ورودی کوره قبل از ورود، از بشر حاوی آب گرم می‌گذرد. ج) قسمت خروجی گاز آرگون از کوره ۳۴
- شکل ۲-۸-ته‌نشین شدن اجزای نمونه گرده پس از فراصوت ۳۵
- شکل ۲-۹-الف) پرس هیدرولیک ب) نمونه تولید شده پس از شکل‌دهی و قبل از تفجوشی ۳۶
- شکل ۲-۱۰-نمونه‌های تولید شده پس از تفجوشی ۳۸
- شکل ۲-۱۱-الف) نمونه غوطه‌ور شده در بشر حاوی آب مقطر ب) نمونه در حالت آزاد ۳۹
- شکل ۲-۱۲-لوزی به‌جای مانده از سنبه و اندازه‌گیری قطرهای لوزی و عدد سختی ویکرز ۴۰
- شکل ۲-۱۳-بخش‌های مختلف در تست B3B ۴۳
- شکل ۲-۱۴-دستگاه تست فشار برای اندازه‌گیری استحکام ۴۳
- شکل ۳-۱-طیف XRD برای نانولوله کربنی چندجداره بدون پوشش ۴۴
- شکل ۳-۲-نانولوله کربنی پوشش‌داده شده الف) در دمای 400°C ب) 550°C ۴۵
- شکل ۳-۳-طیف XRD برای نانولوله کربنی پوشش‌داده شده در دماها و شرایط مختلف ۴۶
- شکل ۳-۴-آزمایش SEM روی نانولوله کربنی بدون پوشش الف) با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر ب) با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر ج) در حالت پراکنده شده به صورت یکنواخت ۴۷
- شکل ۳-۵-آزمایش SEM روی نانولوله کربنی پوشش‌داده در دمای 400°C الف) با بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر ب) با بزرگنمایی ۳۶۰۰۰ برابر ۴۸
- شکل ۳-۶-شماتیکی از پوشش‌دهی اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره [۳۱] ۴۹
- شکل ۳-۷-طیف XRD برای نانوکامپوزیت‌های تفجوشی شده در دمای 1300°C الف) نمونه A و B ب) نمونه C و D پ) نمونه E و F ۵۱
- شکل ۴-۱-چگالی نمونه‌ها در دمای 1300°C ۵۴
- شکل ۴-۲-سختی نمونه‌ها در دمای 1300°C ۵۵
- شکل ۴-۳-چقرمگی شکست نمونه‌ها در دمای 1300°C ۵۵

شکل ۴-۴- استحکام شکست نمونه‌ها در دمای 1300°C ۵۶

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱- مقایسه چقرمگی، سختی در آلومین، زیرکونیا و کامپوزیت آلومین- زیرکونیا [۳۲]. ۵
- جدول ۱-۲- مشخصات درصد وزنی اجزای نیترات آلومینیم نوناہیدرات ۲۸
- جدول ۲-۲- خصوصیات اتانول ۹۶ [۷۲] ۲۹
- جدول ۳-۲- خصوصیات مکانیکی پودر زیرکونیای پایدار شده (3YSZ) [۳۱] ۳۰
- جدول ۴-۲- مقدار اجزای هر نمونه بر حسب گرم ۳۵
- جدول ۱-۳- چگالی نمونه‌ها در دمای °C ۱۳۰۰ ۵۰
- جدول ۲-۳- سختی ویکرز نمونه‌ها ۵۲
- جدول ۳-۳- چقرمگی شکست نمونه‌ها ۵۲
- جدول ۴-۳- استحکام نمونه‌های به دست آمده از تست B3B ۵۲

فهرست نشانه‌ها

P	فشار	T	دما
E	مدول یانگ	L	طول
$t(h)$	زمان بر حسب ساعت	m	جرم
t	ضخامت	v	حجم
ρ	چگالی	τ	تنش برشی
f	ضریب هندسه	H	سختی
B	نیروی شناوری	K_{IC}	چقرمگی
g	شتاب جاذبه	D	قطر
		F	نیرو
		θ	زاویه

فصل ۱ مقدمه تحقیق

سرامیک‌های مهندسی به دلیل سفتی و پایداری حرارتی ذاتی، استحکام مکانیکی دمای بالا و چگالی پایین مورد توجه و استفاده قرار گرفته‌اند. کاهش اندازه سرامیک‌ها به ابعاد زیر میکرون و نانومتر باعث افزایش قابل‌ملاحظه‌ای در سختی و استحکام شکست آنها می‌شود.

۱-۱ پیشینه تحقیق

سرامیک‌های مهندسی به دلیل تردی بالا و تغییر شکل پلاستیک بسیار محدود، چقرمگی شکست پایینی از خود نشان می‌دهند. یکی از راه‌ها برای غلبه بر این ضعف‌ها، آماده‌سازی مواد کامپوزیتی می‌باشد که در آن زمینه توسط فاز دوم که به شکل ذره‌ها یا ویسکرها و در سال‌های اخیر به طور قابل توجه به شکل ساختارهای الیافی می‌باشد، تقویت می‌شود. اغلب در سرامیک‌های پیشرفته در ابعاد نانو، فاز دوم از ساختارهایی به شکل نانوالیاف^۱ یا نانولوله گرفته می‌شود [۱]. به طور کلی دیدگاه‌های مختلفی برای افزایش چقرمگی شکست سرامیک‌ها وجود دارد که شامل چقرمه‌کردن از طریق استحاله‌های فازی^۲، چقرمه‌کردن با فاز نرم^۳ و چقرمه‌کردن با الیاف تقویت‌کننده^۴ می‌باشد [۲-۱۳].

^۱ Carbon Nanofiber

^۲ Transformation toughening

^۳ Ductile phase toughening

^۴ Fiber toughening

برای پلی کریستال‌ها، سرامیک‌های شامل زیرکونیا (ZrO_2)، ترکیبی از استحکام بالا، چقرمگی شکست بالا و پایداری شیمیایی بالایی به همراه دارند و باعث می‌شوند تا در شرایط سخت و بحرانی از آنها استفاده کرد [۱۴]. از مهم‌ترین کاربردهای آن در صنعت اتمی، به عنوان یک ماده بی‌اثر برای ذخیره‌سازی پلوتونیم و به عنوان جمع‌کننده زباله‌های هسته‌ای می‌باشد. چقرمه کردن از طریق استحاله فازی در سرامیک‌های پایه زیرکونیا (ZrO_2) برای جلوگیری از پیشرفت ترک‌ها است. زیرکونیای خالص دارای سه ساختار بلورین مختلف مونوکلینیک (دمای اتاق تا $1170^\circ C$)، هشت وجهی ($1170^\circ C - 2370^\circ C$) و مکعبی ($2370^\circ C >$) است. با استفاده از عوامل پایدارساز می‌توان فازهای هشت وجهی و مکعبی را در دمای اتاق به صورت نیمه‌پایدار حفظ کرد [۱۵]. تحت بارگذاری تنش خارجی، استحاله فازی از هشت وجهی به مونوکلینیک در منطقه تحت تنش اطراف نوک ترک اتفاق می‌افتد [۱۶]. استحاله هشت وجهی به مونوکلینیک القا شده توسط تنش، معمولاً به نام استحاله مارتنزیتی شناخته می‌شود. انجام این استحاله باعث انبساط شدید حجمی می‌گردد. در واقع این انبساط باعث بسته شدن ترک در نزدیکی نوک ترک می‌شود و کرنش حاصل از آن، تنش را در منطقه اطراف نوک ترک رها ساخته و به مقدار زیادی باعث تسهیل جذب انرژی شکست می‌گردد و از رشد ترک جلوگیری می‌کند [۱۷].

چقرمه‌سازی از طریق فاز نرم شامل واردسازی یک فاز فلزی نرم به داخل زمینه سرامیکی ترد است که تسلیم شدن ذره فلزی را تسهیل کرده و از رشد ترک‌ها جلوگیری می‌کند [۱۷]. به طور کلی مقادیر زیادی از ذرات فلزی (۷۰٪-۳۰٪) برای بهبود چقرمگی سرامیک‌ها مورد نیاز است. افزودن مقادیر زیاد میکرو ذرات فلزی قابلیت تفجوشی سرامیک‌ها را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد [۱۸].

چقرمگی شکست سرامیک‌ها را نیز می‌توان با افزودن تقویت کننده‌های سرامیکی به شکل ذرات کروی، ویسکرها و الیاف افزایش داد [۱۹، ۲۰]. اثر تقویت کنندگی الیاف نسبت به سایر شکل‌ها بیشتر است. مکانیزم‌های چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی ^۱ CMC تقویت شده با الیاف، اساساً به انحراف ترک در سطح مشترک فیبر-زمینه ^۲، پل زدن ترک ^۳ و بیرون زدن الیاف ^۴ مربوط است. ثابت شده است که اتصال ضعیف فصل مشترک الیاف-زمینه مکانیزم بیرون زدن الیاف را تسهیل می‌کند، زیرا اتصال قوی فصل

¹ Ceramic matrix composite

² Crack deflection.

³ Crack bridging

⁴ Fiber pull out

مشترک باعث می‌شود که ترک مستقیماً از طریق الیاف رشد کند و منجر به کاهش چقرمگی شکست شود [۲۰، ۱۹].

اکسید آلومینیم (Al_2O_3) موسوم به آلومین، به عنوان یک سرامیک مهندسی دارای خواص ویژه‌ای چون خنثی بودن از لحاظ شیمیایی، سختی، مقاومت الکتریکی و استحکام دمای بالا می‌باشد. با استفاده از اولین روش چقرمگی اشاره شده در بالا و تولید نانوکامپوزیت‌های آلومین-زیرکونیا، کامپوزیت‌هایی با مقاومت به سایش، مقاومت به خوردگی، استحکام و چقرمگی بالا به دست می‌آید که سال‌هاست توجه محققان را به عنوان فولادهای سرامیکی به خود معطوف داشته است [۲۱].

سرامیک آلومین-زیرکونیا به دلیل داشتن خصوصیات عالی مانند: استحکام و مقاومت به خوردگی بالا به طور گسترده در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرد. این کامپوزیت‌ها به دلیل داشتن سختی بالا، استحکام و چقرمگی شکست بالا، به طور گسترده در ابزارهای برشی و ایمپلنت‌های دندانی در پزشکی به کار می‌روند [۲۱]. از طرفی به دلیل داشتن چگالی کم، استحکام فشاری بالا و سختی بالا به طور وسیع در صنایع نظامی مانند نفررها و سازه‌های هوایی به کار می‌روند [۲۲].

نانورشته‌ها و نانولوله‌های کربنی ۱ از جمله مواد اولیه‌ای هستند که به علت ویژگی ساختمانی، دارای کاربردهای مکانیکی مختلف و ویژه‌ای می‌باشند. نانولوله‌های کربنی از مهم‌ترین ساختارها در مقیاس نانو هستند. این ترکیبات شیمیایی، با ساختار اتمی شبیه به صفحات گرافیت، از استوانه‌هایی به قطر چند نانومتر و طولی تا صدها میکرومتر تشکیل شده‌اند. این مواد در جهت محوری مقاومت کششی بسیار زیادی دارند و این مزیت بسیار خوبی برای ساخت سازه‌هایی با مقاومت بالا در جهت خاص است. دلیل این مقاومت بالا از یک طرف استحکام پیوند کربن-کربن در ساختار نانولوله کربنی و از طرف دیگر شش ضلعی بودن این ساختار است که به خوبی بار را در میان پیوندها توزیع می‌کند. از طرف دیگر پایداری حرارتی نانولوله‌ها نیز بسیار بالا است. به منظور دست‌یافتن به خواص عالی نانولوله کربنی، انواع مختلفی از آنها شکل گرفتند [۲۳، ۲۴] و برای غلبه بر محدودیت‌های آنها مواد کامپوزیت به کار گرفته شد [۲۵]. خواص منحصر به فرد مکانیکی در نانولوله‌ها امکان استفاده از آنان را در کاربردهای مختلف فراهم می‌کند [۲۶، ۲۷].

افزودن نانولوله‌های کربنی با فعال‌سازی روش سوم اشاره شده جهت چقرمه‌سازی، می‌تواند باعث افزایش چقرمگی و نیز افزایش هدایت الکتریکی و حرارتی و مقاومت به شوک حرارتی گردد. با این حال وجود

¹ Carbon nanotube

نیروهای قوی و اندروالس بین این مواد منجر به تمایل شدید آنها به کلوخه شدن می‌شود که پراکنده‌سازی آنها را در زمینه سرامیکی بسیار مشکل ساخته است. بنابراین در مطالعه و بررسی مواد کامپوزیتی سرامیک-نانولوله کربنی دو مشکل وجود دارد. مشکل اول توزیع غیر یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه می‌باشد. انحلال نانولوله‌های کربنی با کیفیت در حلال بدون کیفیت می‌تواند منجر به جداسازی فازها در کامپوزیت به خاطر نیروی جاذبه و اندروالسی گردد [۲۸]؛ در نتیجه ناهمگنی شدید ساختاری منجر به کاهش خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها می‌شود [۲۹]. مشکل دوم اتصال ضعیف میان نانولوله‌های کربنی و زمینه سرامیکی می‌باشد که منجر به محدود شدن قابلیت انتقال تنش از زمینه به نانولوله کربنی می‌گردد [۳۰]. از موارد لازم ساختاری، برای داشتن کامپوزیت‌های سرامیکی-نانولوله کربنی، توزیع یکنواخت زمینه می‌باشد.

در اکثر مطالعات قبلی، به دست آوردن ترکیب کامپوزیت آلومین-نانولوله کربنی، براساس روش‌های مکانیکی بوده و تعداد کمی از آنها نیز به بررسی پوشش‌دهی نانولوله کربنی با آلومین پرداختند [۳۱]. روش پوشش‌دهی تاکنون برای تولید کامپوزیت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق برای اولین بار از روش پوشش‌دهی-فشردن نانولوله‌های کربنی جهت تولید کامپوزیت‌های سه‌تایی (آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی)، به منظور دستیابی به توزیع بهتر ذرات کامپوزیت و بهبود خواص مکانیکی مورد بررسی قرار گرفت.

سرامیک‌های شامل آلومین سختی و مقاومت به سایش مناسبی از خود نشان می‌دهند ولی استحکام خمشی و چقرمگی شکست پایینی دارند [۲۱]. تلاش‌های فراوانی برای بهبود خواص مکانیکی آنها با افزودن ذرات زیرکونیا و به دست آوردن کامپوزیت ^۱ZTA صورت گرفته است. تحقیقات وسیعی نیز در زمینه افزودن نانولوله‌های کربنی به آلومین انجام شده است [۲۵]؛ هر چند به دست آوردن پراکندگی یکنواخت در این کامپوزیت‌ها مشکل است. روش‌هایی نیز برای ساخت کامپوزیت ZTA انجام شد مانند روش سل ژل^۲، پوشش‌دهی^۳ و ... یکی از روش‌هایی که اخیراً در تهیه این کامپوزیت استفاده شد، روش اشباع بسپار^۴ می‌باشد. در این فصل ابتدا به بررسی کامپوزیت‌های آلومین-زیرکونیا و روش‌های بهبود چقرمگی در آنها پرداخته و پس از آن روش‌های ساخت کامپوزیت آلومین-زیرکونیا و به خصوص روش اشباع بسپار بررسی

^۱ Zirconia Toughened Alumina

^۲ Solgel method

^۳ Coating method

^۴ Polymer Impregnation method

می‌شود. در ادامه نانولوله‌های کربنی و ویژگی‌های آنها به همراه روش‌های مختلف سنتز^۱ و پراکنده‌سازی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۱-۲ کامپوزیت آلومین-زیرکونیا (ZTA)

سرامیک‌های آلومینی چقرمه شده با زیرکونیا به دلیل ترکیب کردن خواص آلومین و زیرکونیا بسیار مورد توجه بوده‌اند. آلومین دارای استحکام، چقرمگی شکست مناسب، مقاومت سایشی بالا، مقاومت به خوردگی عالی و قیمت مناسب است. رشد آرام ترک در آنها منجر به شکست ناگهانی و از کار افتادن این نمونه‌ها می‌شود که سبب ضعف آنها شده است؛ بنابراین از زیرکونیا به عنوان فاز دوم که باعث افزایش قابل‌ملاحظه‌ای در استحکام و مهم‌تر از آن چقرمگی می‌شود؛ استفاده می‌گردد (جدول ۱-۱) [۳۲].

مطالعه در مورد افزودن زیرکونیا به عنوان فاز دوم توسط فیشر^۲ آغاز شد که با افزودن ۱۵ درصد حجمی زیرکونیا به چقرمگی شکست $10 \text{ MPa m}^{1/2}$ دست یافت [۳۲].

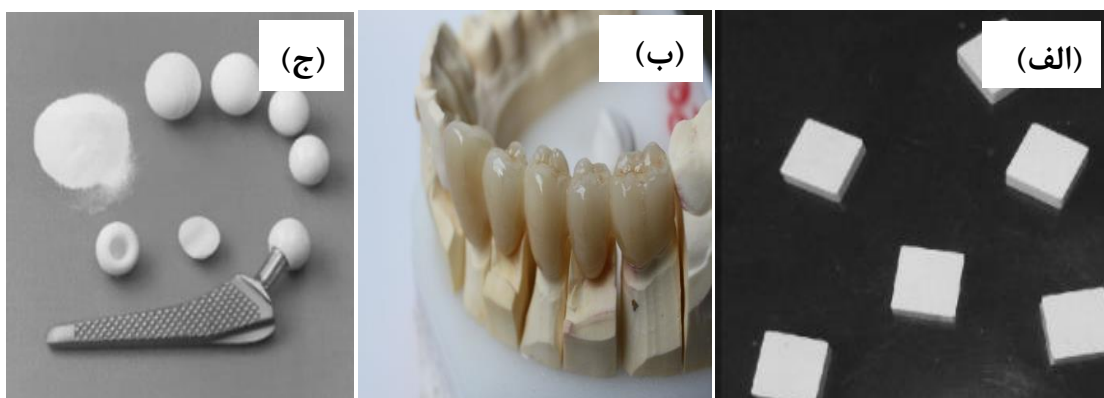
جدول ۱-۱- مقایسه چقرمگی، سختی در آلومین، زیرکونیا و کامپوزیت آلومین-زیرکونیا [۳۲].

ماده سرامیکی	چقرمگی $\text{MPa m}^{1/2} (\text{K}_{\text{IC}})$	عدد سختی Vickers (H)
آلومین	۴,۵	۱۶۰۰
زیرکونیا	۵,۵	۱۲۹۰
آلومین - ۱۰ درصد حجمی زیرکونیا	۵,۹	۱۵۳۰

سرامیک‌های ZTA چقرمگی شکست $7 \text{ MPa m}^{1/2}$ ، سختی ۱۵ GPa و استحکام خمشی ۹۱۰ MPa دارند. مقاومت به سایش آنها سه تا چهار برابر بیشتر از آلومین خالص است [۳۲]. این نوع سرامیک‌ها در ابزارهای برشی، نازل‌های اسپری ساینده‌ها، ترکیب‌های پروتزی و غیره استفاده می‌شوند (شکل ۱-۱) [۲۱].

^۱ Synthesis

^۲ Fisher



شکل ۱-۱- (الف) سرامیک آلومین-زیرکونیا به عنوان ابزار برشی (ب) سرامیک آلومین زیرکونیا به عنوان ایمپلنت‌های دندانی (ج) سرامیک آلومین-زیرکونیا برای اتصالات مفصل ران

۱-۳ مکانیزم‌های چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های سرامیکی

به‌طور کلی مواد سرامیکی به دلیل طبیعت ذاتی‌شان به عنوان مواد ترد شناخته می‌شوند. دلایل تردی ذاتی سرامیک‌ها به طور خلاصه به شرح زیر است:

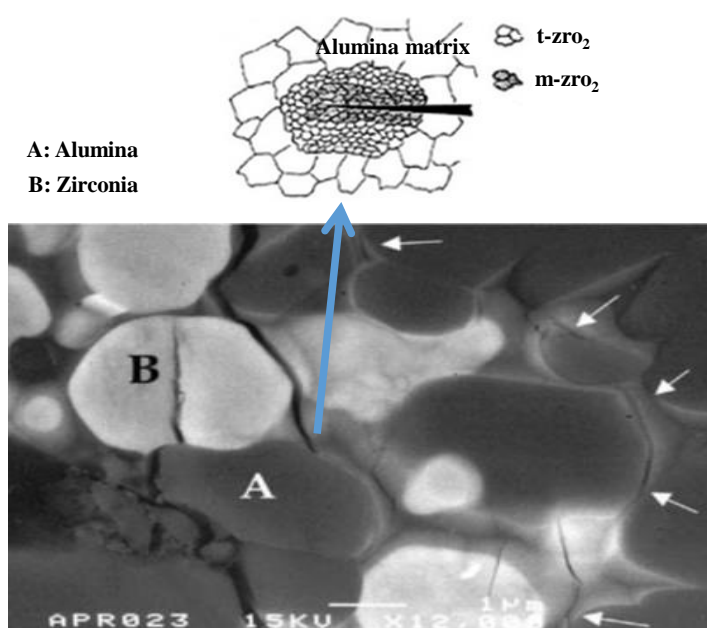
- پیوند یونی-کووالانسی شبکه کریستالی سرامیک‌ها عمدتاً غیر متقارن بوده و تعداد محدود سیستم‌های لغزش، حرکت نابجایی‌ها در سرامیک‌ها را به شدت محدود می‌کند.
- ترک‌های ریز که طی فرایند ساخت مواد سرامیکی وارد شده‌اند، به عنوان محل‌های تمرکز تنش عمل نموده و به شکست ترک کمک می‌کنند.

مکانیزم‌های مختلفی برای افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها مطرح شده است که اغلب آنها بر مبنای افزایش انرژی لازم برای گسترش ترک استوارند. در این بخش مکانیزم‌های چقرمه‌سازی مطرح شده ناشی از استحاله فازی در سرامیک آلومین-زیرکونیا و نیز مکانیزم‌های چقرمه‌سازی ناشی از افزودن فیبرها و الیاف، به تشریح بیان خواهد شد [۲-۱۳].

۱-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از استحاله فازی

در صورت استفاده از فازهای زیرکونیا در دمای بالا به صورت شبه‌پایدار، با اعمال تنش‌های داخلی (تنش کششی موجود در نوک ترک) استحاله‌هایی رخ می‌دهد که همراه با تغییر حجم هستند. استحاله مارتنزیتی ZrO_2 از شکل هشت وجهی به شکل مونوکلینیک در دمای محیط همراه با ۴٪ افزایش حجم و ۷٪ کرنش برشی است. افزایش حجم ناشی از این استحاله باعث ایجاد تنش‌های فشاری در مجاورت ترک خواهد شد.

تنش‌های پسماند ایجاد شده در زمینه و در اطراف ناحیه استحاله یافته، ترک را به عقب می‌رانند. سپس در راستای بستن ترک اشاعه یافته عمل نموده و در نتیجه چقرمگی افزایش می‌یابد [۱۶].



شکل ۱-۲- استحاله مارتنزیتی دانه‌های زیرکونیا [۳۳]

طبق شکل ۱-۲ با رشد ترک، ناحیه استحاله یافته تا سطح ترک گسترش یافته و چقرمگی را افزایش می‌دهد [۳۳].

برای پایدارسازی ذرات زیرکونیا، اندازه دانه آنها باید در محدوده مشخصی باشد. ذرات پایدار نشده که بزرگتر از اندازه بحرانی باشند، خود به خود طی عملیات سرد کردن استحاله خواهند یافت، درحالی که ذرات خیلی ریز حتی تحت تنش نیز دگرگون نخواهند شد. به طور مثال اندازه بحرانی ذره زیرکونیا برابر $0,006 \mu\text{m}$ است [۳۳].

دستیابی به فناوری نانو این امکان را فراهم کرده است که با ریز کردن دانه‌های زیرکونیا، شرایط نگهداری و باقی ماندن زیرکونیا به صورت هشت وجهی در دمای اتاق ممکن شود. در مجموع مواد نانو بلورین با ارائه خواص فیزیکی و شیمیایی برتر مانند همگنی فازی و پایداری در دمای کمتر، موجب گردیده است که تولید و ساخت نانوکامپوزیت ZTA، به سمت دنیای نانو قدم بردارد [۳۳].

محدودیت اصلی مکانیزم چقرمگی ناشی از استحاله فازی این است که چقرمگی شکست سرامیک‌های چقرمه شده با زیرکونیا^۱ (ZTC) با افزایش دمای عملکرد قطعه کاهش می‌یابد که این امر ناشی از کاهش میزان t - ZrO_2 (زیرکونیای هشت وجهی) در ساختار است [۳۴].

۱-۳-۲ چقرمه‌سازی ناشی از میکروترک

ساختارهای سرامیکی که حاوی تنش‌های پسماند موضعی می‌باشند، مستعد برای ایجاد میکروترک هستند. چنین تنش‌هایی می‌توانند ناشی از دگرگونی‌های فازی، ناهمسانگردی در انبساط حرارتی یا عدم تطابق مدول الاستیک سرامیک‌های کامپوزیتی باشند. وجود اندازه ذره بحرانی برای ایجاد میکروترک اثبات شده است [۳۵]. میکروترک‌ها در زیر اندازه بحرانی به طور خود به خود ایجاد نخواهند شد. با این وجود، امکان ایجاد میکروترک در زیر اندازه بحرانی توسط تنش کششی اعمالی وجود دارد. جهت چقرمه‌شدن توسط میکروترک، میکروترک ایجاد شده توسط تنش، باید در ناحیه مشخصی از نوک ترک ایجاد گردد [۳۵].

میکروترک‌ها عامل مهمی در افزایش چقرمگی در سرامیک آلومین-زیرکونیا محسوب می‌شوند. مکانیزم عملکرد آنها به این صورت است که ذرات هشت وجهی زیرکونیا که بزرگتر از اندازه بحرانی باشند در حین سرد شدن به مونوکلینیک تبدیل شده و با ایجاد تنش‌های مماسی سبب ایجاد میکروترک در فصل مشترک ذره-زمینه می‌شوند. این ترک‌ها اولاً می‌توانند در اثر اعمال تنش گسترش یافته و باعث جذب تنش اعمالی گردند و ثانیاً با منحرف کردن ترک‌های اولیه مانعی برای رشد و انتشار آنها فراهم سازند [۳۵].

افزایش چقرمگی از طریق استحاله فازی و افزایش چقرمگی از طریق میکروترک، دو فرایند رقابتی با هم هستند. به این معنا که هر دو فاز هشت وجهی و مونوکلینیک زیرکونیا در ZTA سبب افزایش چقرمگی می‌شوند.

علاوه بر مکانیزم‌های ذکر شده، مکانیزم‌های انحراف ترک^۲ و ایجاد تنش‌های فشاری در سطح نیز می‌توانند باعث افزایش چقرمگی در سرامیک‌های ZTA شوند. با اعمال روش‌هایی چون سنگ‌زنی، سرد کردن در دمای پایین و واکنش‌های شیمیایی سطحی، می‌توان تنش موضعی در سطح ایجاد کرده و باعث انجام استحاله هشت وجهی به مونوکلینیک شد. در نهایت به واسطه انبساط حجمی و کرنش برشی ناشی از این استحاله، تنش فشاری در سطح القا می‌شود که می‌تواند باعث بسته شدن نوک ترک‌هایی شود که به سطح می‌رسند.

^۱ Zirconia Toughened Ceramics

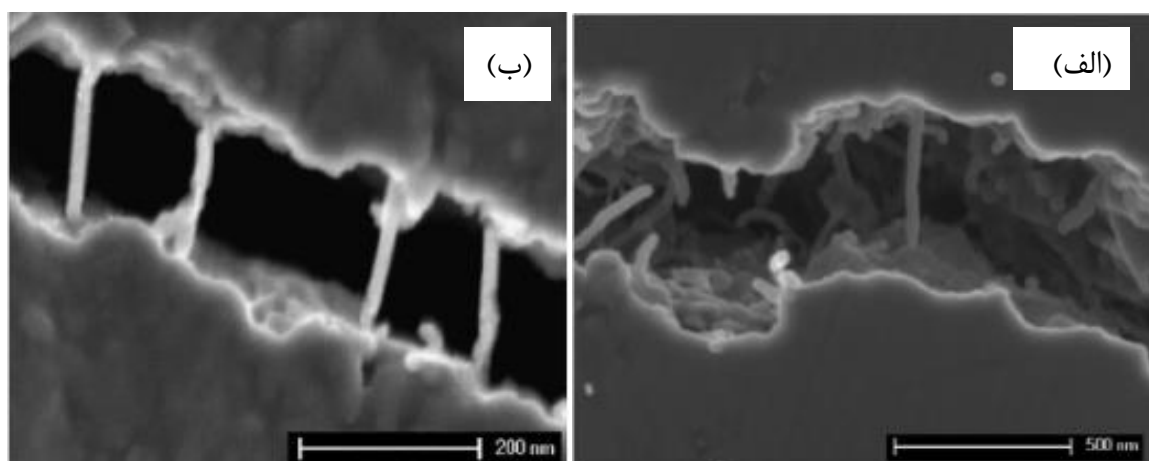
^۲ Crack deflection

چقرمگی القا شده توسط تنش‌های سطحی فشاری باعث افزایش استحکام شکست کامپوزیت نیز می‌شوند [۳۶]. کلاوسن و همکارانش تخمین زده‌اند که این تنش‌های فشاری در عمق حدود $20 \mu\text{m}$ سطح متجمع هستند و فشاری در حدود $500-1000 \text{ MPa}$ را اعمال می‌کنند [۳۶].

۳-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از انحراف ترک

افزایش چقرمگی در سرامیک‌های پر بلور نسبت به سرامیک‌های تک بلور را می‌توان به وجود مرز دانه‌هایی نسبت داد که ترک در برخورد با آنها منحرف شده و انرژی شکست بیشتری را برای شکست قطعه می‌طلبد. انحراف ترک توسط الیاف با ایجاد ترک غیرمسطح باعث افزایش چقرمگی می‌شود. دو شرط می‌تواند یک ترک غیرمسطح ایجاد نماید. کرنش پسماند در کامپوزیت و فصل مشترک ضعیف زمینه-فاز دوم، کرنش پسماند ممکن است ناشی از عدم تطابق مدول الاستیک و یا عدم تطابق حرارتی بین زمینه و فاز دوم و ناهمسانگردی انبساط حرارتی در کامپوزیت باشد [۳۷].

انحراف ترک معمولا در بسیاری از کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی مشاهده می‌شود و عمدتا با مکانیزم‌های دیگری نظیر پل زدن ترک و بیرون زدن الیاف همراه است که می‌تواند منجر به پدیده چقرمگی شود. شکل ۳-۱ پدیده‌های مختلف چقرمگی را نشان می‌دهد [۳۷] که معمولا در CMC های تقویت شده با الیاف اتفاق می‌افتد.



شکل ۳-۱- مکانیزم‌های افزایش چقرمگی توسط الیاف (الف) بیرون زدن الیاف (ب) پل‌زنی ترک [۳۷]

۴-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از پل زنی ترک‌ها

در این مکانیزم، انرژی ترک در هنگام برخورد به یک فاز سخت، مثل الیاف پیوسته، ویسکرها و دانه‌های کشیده، صرف پل زدن و عبور از این ساختارها شده و انرژی نوک ترک را کاهش می‌دهد. همه‌ی رشته‌های درون جای خالی ترک نشکسته‌اند و برخی از آنها در دو طرف ترک پل بسته‌اند. در اثر باز شدن ترک به خاطر تنش خارجی، بخشی از تنش به رشته‌ها منتقل شده و رشته‌ها به صورت کشسان تغییر شکل می‌دهند. تنش‌های موجود در رشته‌های پل بسته به عنوان تنش‌های متمایل به بستن ترک مطرح هستند و باعث کاهش تنش در نوک ترک می‌شوند. ضریب شدت تنش در نوک ترک به همین دلیل کاهش می‌یابد و در نتیجه پیشروی ترک متوقف می‌شود [۳، ۴].

۵-۳-۱ چقرمه‌سازی ناشی از بیرون زدن الیاف

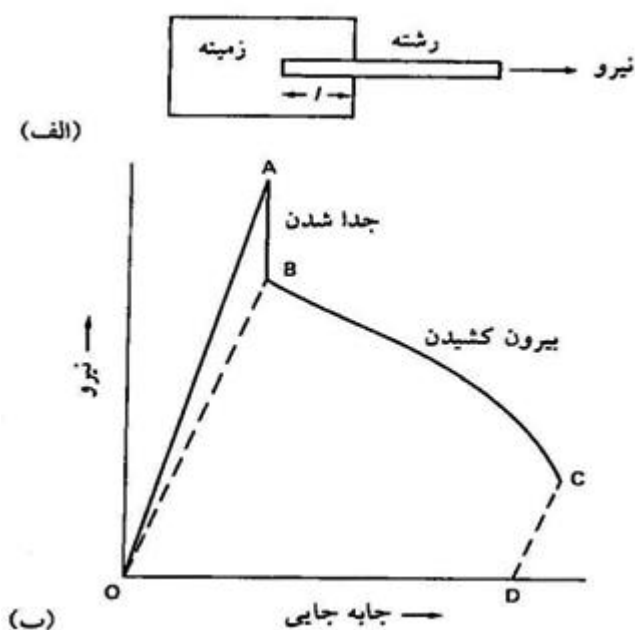
در کامپوزیت‌هایی که جدا شدن الیاف از زمینه و لغزش اصطکاکی نشان می‌دهند، سهمی از افزایش چقرمگی به بیرون زدن الیاف مربوط است. چقرمه شدن توسط بیرون زدن الیاف، با میزان الیاف، استحکام الیاف و نسبت شعاع الیاف به استحکام برشی فصل مشترک الیاف-زمینه متناسب است. برای کامپوزیتی که افزایش چقرمگی در آن توسط مکانیزم بیرون زدن الیاف اتفاق می‌افتد، تنش‌های شعاعی باید فشاری باشند. تنش‌های فشاری ناشی از عدم انطباق حرارتی باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا مقاومت به بیرون زدن الیاف را فراهم نماید، طوری که عمل بیرون زدن بتواند مقداری از انرژی را طی رشد ترک مصرف نماید و چقرمگی شکست را افزایش دهد. با این وجود، این تنش نباید خیلی زیاد باشد، در غیر این صورت تنش‌های برشی فصل مشترک، عکس بیرون زدن الیاف بوده و شکست زودرس الیاف اتفاق خواهد افتاد [۸ و ۹].

حال کار انجام شده (W_p) در بیرون کشیدن رشته‌ای به قطر D از زمینه در قسمتی به طول l (شکل ۱-۴) را محاسبه می‌کنیم. نیروی لازم برای بیرون کشیدن، نیروهای محوری اصطکاکی و همچنین نیروی گیر رشته در زمینه به خاطر انبساط پواسان است که در اثر آزاد شدن تنش از رشته‌ی جدا شده از زمینه بروز می‌کند [۳۸].

$$W_p = (\text{نیروی میانگین}) \times (\text{فاصله}) = \left[\frac{\pi D l \tau}{2} \right] \times [l] = \frac{\pi D l^2 \tau}{2} \quad 1-1$$

در رابطه ۱-۱ تنش برشی τ هنگام بیرون کشیدن ثابت فرض شده است. آزمایش‌های بیرون کشیدن یک تک رشته از زمینه‌ی ترد، منحنی‌هایی نظیر شکل ۱-۴ (ب) به دست می‌دهند [۳۸]. این منحنی‌ها تایید

می‌کنند که در چقرمه‌شدن، بیرون کشیدن مکانیزم موثرتری از جداشدن است، زیرا انرژی جداشدن مساحت قسمت OAB است ولی انرژی بیرون کشیدن مساحت بسیار بزرگتر OBCD می‌باشد [۳۸].



شکل ۱-۴- بیرون کشیدن رشته از زمینه: (الف) ترتیب آزمایش (ب) نمودار نیرو-جابجایی (انرژی جدا شدن مساحت زیر قسمت OAB و انرژی بیرون کشیدن مساحت OBCD است) [۳۸]

۱-۴-۱ روش‌های آماده‌سازی کامپوزیت آلومین-زیرکونیا

روش‌های مختلفی برای تهیه کامپوزیت ZTA وجود دارد. در این قسمت به بررسی مختصری از این روش‌ها پرداخته می‌شود. در پایان به بررسی فرایندی پرداخته می‌شود که اخیراً در تهیه این کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته است [۳۹].

۱-۴-۱-۱ روش ریخته‌گری ژله‌ای^۱

فرایند ریخته‌گری ژله‌ای یک روش امید بخش برای ایجاد سرامیک‌های متخلخل و متراکم و ساختارهای فلزی است. شکل‌های ساده پیچیده و مرکب مستقیماً توسط این روش ریخته‌گری می‌شوند. در فرایند ریخته‌گری ژله‌ای، پودرهای سرامیکی با یک حلال که معمولاً آب است، یک عامل پراکنده‌ساز و منومرهای آلی به منظور ایجاد یک دوغاب سیال ترکیب می‌شوند. پس از مخلوط کردن دوغاب، عمل گاز زدایی به منظور خارج کردن حباب‌های هوای حبس شده انجام می‌گردد. سپس یک عامل آغازگر و کاتالیزور به دوغاب

^۱ Gel casting

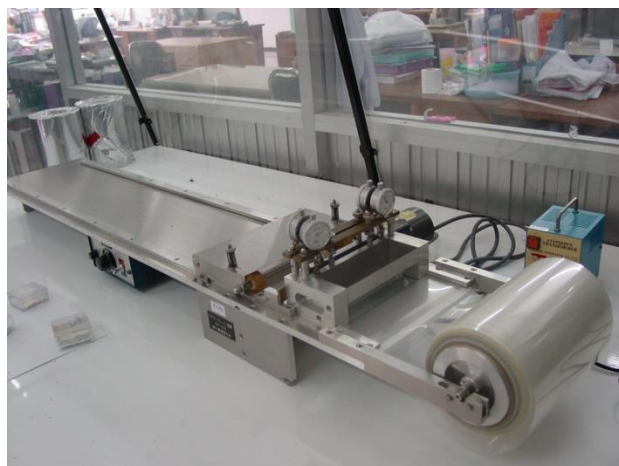
اضافه می‌شود و دوغاب داخل قالب ریخته می‌شود. عامل آغازگر باعث می‌شود تا مونومرهای آلی موجود در دوغاب بسپارش شده و تشکیل بسپار سه بعدی دهند که باعث حبس شدن آب و پودر سرامیکی در یک ماده ژل مانند به شکل قالب می‌شوند. سپس قطعه ریخته‌گری شده از قالب خارج گردیده و خشک می‌شود. در این مرحله در صورت لزوم می‌توان قطعه را ماشینکاری کرد. سپس قطعه وارد مرحله سوزاندن چسب می‌شود که در این مرحله بسپار تجزیه شده و از قطعه ریخته‌گری شده خارج می‌شود. پس از آن قطعه به منظور تولید قطعه سرامیکی با چگالی بالا تف‌جوشی می‌شود [۴۰].

۱-۴-۲ روش ریخته‌گری نواری^۱

در برخی از کاربردها مانند زیرلایه‌ها و پکیج‌های الکتریکی و دی‌الکتریک‌ها برای خازن‌ها به ورق‌های نازک سرامیکی احتیاج داریم. ریخته‌گری نواری برای ساخت چنین ورق‌های نازکی در حجم زیاد و هزینه کم توسعه یافته است (شکل ۱-۵). این روش مشابه ریخته‌گری دوغابی است، اما به جای اینکه دوغاب درون یک قالب ریخته شود، روی یک سطح صاف گسترده می‌شود [۴۱].

ریخته‌گری نواری متشکل از یک دوغاب بر پایه پودرهای سرامیکی، حلال‌ها، پراکنده‌سازها چسب و پلاستیک‌سازها هستند. یک دوغاب گاز زدایی شده و به خوبی پراکنده گردیده به داخل یک حمل‌کننده متحرک، تغذیه شده و توسط تیغه نازکی مسطح می‌شود. بعد از اینکه یک ورقه نازک کاملاً یکنواخت تشکیل شد، حلال تبخیر شده و نوار خشکی را با استحکام کافی ایجاد می‌نماید که می‌تواند بریده شود و تحت عملیات پخت قرار بگیرد. ورقه‌های نازک خام را می‌توان لایه لایه بر روی هم قرار داد و کامپوزیت‌های چند لایه ایجاد نمود [۴۱].

^۱ Tape casting



شکل ۱-۵- دستگاه ریخته‌گری نواری اتوماتیک [۴۱]

۱-۴-۳ روش پوشش‌دهی الکتروفورتیک

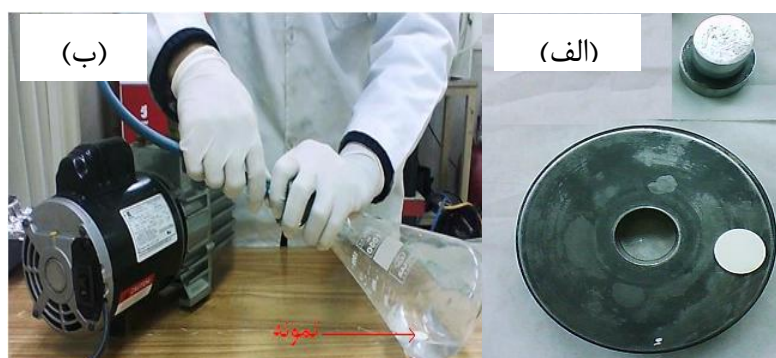
تجزیه الکتروفورتیک یک فرایند دو مرحله‌ای سریع و با هزینه کم می‌باشد. در گام اول ذرات بار دار شده موجود در مایع معلق، در اثر میدان الکتریکی ایجاد شده به سمت الکتروود با بار مخالف حرکت می‌کنند. در گام بعدی ذرات روی الکتروود مورد نظر جمع شده و به شکل منظمی بر روی آن رسوب می‌کنند. این رسوب شکل الکتروود را به خود گرفته و بعد از خشک کردن و برداشتن از روی الکتروود، قطعه خام سرامیکی مورد نظر به دست می‌آید. با تفجوشی کردن آن قطعه سرامیکی با استحکام مورد نظر به دست می‌آید. [۴۲].

۱-۴-۴ روش اشباع بسپار

این روش در بسیاری از موارد از جمله برای بهبود خواص الکتریکی زمینه SiCp/SiC-PIP به کار گرفته شد [۴۳]. اما اولین بار قطعی و همکارانش توانستند (شکل ۱-۶) کامپوزیت سرامیکی آلومین-زیرکونیا را با این روش تهیه کنند [۳۹]. پس از تهیه پودر توشو ژاپنی 3YSZ (۳ درصد وزنی ایتریا پایدار شده با زیرکونیا) و نیترات آلومینیم، ۲۰ wt% پودر 3YSZ را با ۵ درصد وزنی چسب پلی وینیل الکل (PVA^۱) ترکیب کرده و سپس به صورت گرده استوانه‌ای توسط قالب تهیه شده در می‌آید. فشار هیدرواستاتیکی مورد نیاز برای شکل‌دهی ۲۰۰MPa می‌باشد. گرده تهیه شده خام می‌باشد و استحکام لازم را ندارد، در مرحله بعدی برای خروج تدریجی چسب، گرده تهیه شده را در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۲ ساعت نگه داشته تا ذرات چسب از آن خارج شود. با تبخیر و از بین رفتن چسب یک گرده متخلخل به وجود می‌آید، گرده متخلخل را درون محلول نیترات آلومینیم تحت خلا به مدت ۷ دقیقه غوطه‌ور کرده و سپس آنها را در کوره معمولی تا دمای

^۱ Polyvinyl alcohol

۶۰۰ °C حرارت داده تا محلول اشباع شده به آلومین تجزیه گردد. برای افزایش میزان آلومین این روش را چندین بار تکرار می‌شود.



شکل ۱-۶- الف) قالب و نمونه خام ب) غوطه‌وری نمونه در محلول نیترات آلومینیم تحت خلا

در انتها نمونه‌ها را تا دمای ۱۴۰۰ °C به مدت ۲ ساعت حرارت داده تا عملیات تف‌جوشی صورت گیرد. در فصل پایانی نتایج این روش و مقایسه خواص مکانیکی حاصل از آن با نانوکامپوزیت سه‌تایی آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی بررسی می‌شوند.

۱-۵ نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی نوعی آلوتروپ کربن هستند که اخیراً کشف شده‌اند. کشف آنها در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما [۱۴] و به صورت کاملاً اتفاقی در هنگام مطالعه سطوح الکترودهای کربن در هنگام تخلیه قوس الکتریکی انجام شد. آنها استوانه‌ای شکل با انتهای باز یا بسته‌ای هستند و خواص شگفت‌انگیزی دارند که برای به کارگیری در بسیاری کاربردهای نانوفناوری، الکترونیک، اپتیک و حوزه‌های دیگر مناسب‌اند. آنها استحکامی خارق‌العاده و خواص الکتریکی منحصر به فردی دارند و نیز هادی خوبی برای حرارت‌اند. نانولوله عضوی از خانواده فلورین‌ها^۱ است که باکی‌بال‌ها^۲ را نیز شامل می‌شود. فلورین‌ها خوشه‌ای بزرگی از اتم‌های کربن در قالب یک قفسه بسته‌اند و از ویژگی‌های خاصی برخوردارند که پیش از این در هیچ ترکیب دیگری یافت نشده بودند (شکل ۱-۷). در حال حاضر دو نوع متفاوت از نانولوله‌های کربنی وجود دارد، نانولوله‌های چند جداره^۳ و تک جداره^۴ که به ترتیب در سال‌های ۱۹۹۱ و ۱۹۹۳ کشف شدند (شکل ۱-۷). نوع چند جداره از الیاف گرافیتی تشکیل می‌شود درحالی که نانولوله‌های تک جداره از الیاف فولورین کشیده شده

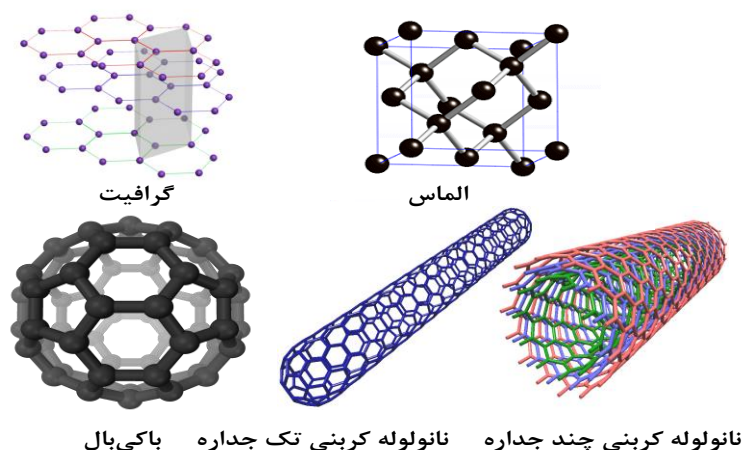
¹ Fullerenes

²

³ Multi wall

⁴ Single wall

تشکیل شده‌اند. نانولوله‌های چند جداره از چند استوانه کربنی هم محور تودرتو ایجاد می‌شوند. نانولوله‌های چند جداره را می‌توان به صورت دسته‌ای از نانولوله‌های هم مرکز به قطرهای متفاوت در نظر گرفت. طول و قطر این ساختارها در مقایسه با نانولوله‌های تک جداره تفاوت زیادی دارد و در نتیجه خواص آن نیز بسیار متفاوت است. از آنجا که قطر نانولوله‌های تک جداره نسبت به طول آن بسیار کم است، این ساختار کربنی را می‌توان ساختاری یک بعدی دانست [۴۴].



شکل ۱-۷- فرم‌های مختلف کربن و انواع نانولوله‌های کربنی [۴۴]

۱-۵-۱ ویژگی‌های منحصربه‌فرد نانولوله کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای خواص فیزیکی متفاوتی می‌باشند، اما برخی از خواص عمومی آنها به شرح زیر است: نانولوله‌ها دارای قطری معادل ۱ nm، مدول الاستیسیته ۱ TPa، تنش کششی ۲۰۰ GPa، نسبت استحکام به وزن ۵۰۰ برابر آلومینیم، استحکام ویژه حداقل ۱۰۰ برابر فولاد، هدایت الکتریکی حدود ۶ برابر مس خالص، سبکی و نرمی همانند گرافیت و سفت همچون فولاد و تیتانیوم می‌باشند. نانولوله‌ها مقاومت خوبی در برابر مواد شیمیایی داشته و از پایداری حرارتی بالایی برخوردارند [۴۴].

انتقال الکترون‌ها در نانولوله‌ها منحصر به فرد است و به همین دلیل نانولوله‌ها در جهت محوری کربن شدیداً رسانا هستند. همچنین رسانایی گرمایی آنها نیز در این جهت بالا است. نانولوله‌ها از جهت کاتالیزوری فعال می‌باشند و خاصیت موبینگی بالایی دارند و می‌توانند گازها و مایعات را در خود جای دهند [۴۴].

نانولوله‌های کربنی چند جداره، نانولوله‌های هم‌محوری هستند که داخل یکدیگر قرار گرفته‌اند و دارای خاصیتی برجسته‌اند. به این ترتیب که یک نانولوله در هسته مرکزی می‌تواند درون لوله بیرونی، بدون هیچ

اصطکاکی بلغزد و یک یاتاقان خطی و یا چرخشی ایده‌آل اتمی رابه وجود آورد. این، یکی از اولین مثال‌های واقعی نانوفناوری مولکولی است (جایگذاری دقیق اتم‌ها برای ساخت ماشین‌های مفید) که هم‌اکنون برای ساخت کوچکترین موتور چرخشی جهان^۱ و یک نانو رنوستات^۲ استفاده می‌شود [۴۵].

۱-۵-۲ روش‌های ساخت نانولوله کربنی

امروزه بیشترین توجه به یافتن راه‌کارهای جدید برای تولید در حجم بالاست. نانولوله‌های کربنی عمدتاً به سه روش اصلی ساخته می‌شوند: تخلیه قوس الکتریکی^۳، تبخیر لیزری^۴ و رسوب بخار شیمیایی^۵.

تخلیه قوس الکتریکی

این روش در ابتدا برای تولید فلورین‌های C₆₀ به کار می‌رفت، در این روش مخلوطی از مواد حاصل می‌شود و لازم است نانولوله‌ها را از دوده و کاتالیست‌های فلزی موجود در ماده خام اولیه جدا کرد. در این روش نانولوله‌های کربنی از تبخیر کربن در اثر تخلیه الکتریکی بین دو الکتروود کربنی به فاصله تقریباً یک میلی‌متر، در محفظه حاوی یک گاز خنثی نظیر هلیم یا آرگون در فشار پایین (بین ۵۰ تا ۷۰ میلی‌بار) ایجاد می‌شوند [۴۶].

یک جریان مستقیم ۵۰ تا ۱۰۰ آمپری توسط یک منبع تقریباً ۲۰ V بین دو الکتروود، قوس الکتریکی بسیار داغ را ایجاد می‌کند. این قوس الکتریکی یکی از میله‌های کربنی را تبخیر می‌کند و اتم‌های کربن روی میله‌ی دیگر در شکل یک میله کوچک رسوب می‌کنند. در این روش تولید نانولوله با بازدهی بالا، عمدتاً به میزان یکنواختی پلاسما و درجه حرارت رسوب روی میله کربنی بستگی دارد [۴۶].

اندازه‌گیری‌ها حاکی از آن است که توزیع قطر نانولوله‌های حاصله، به مخلوط آرگون و هلیم نیز بستگی دارد. شکل ۱-۸ دستگاه تخلیه قوس الکتریکی را نشان می‌دهد، که شامل گاز ورودی، مولد قدرت و سیستم خنک کننده می‌باشد [۴۶].

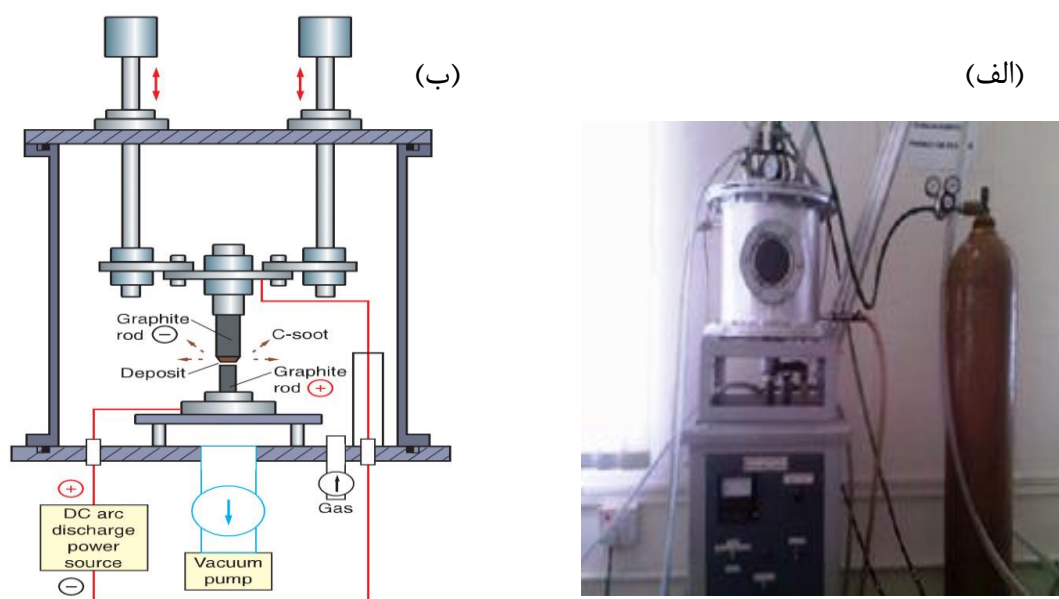
¹ Nanorotor

² Nanorheostat

³ Arc discharge

⁴ Laser ablation

⁵ Chemical Vapor Deposition (CVD)

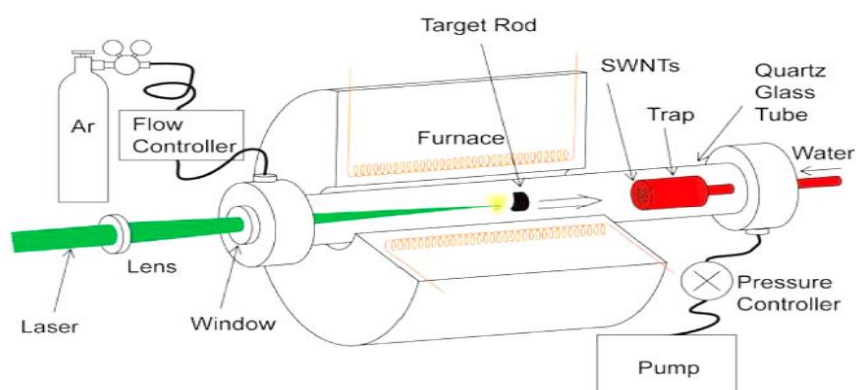


شکل ۱-۸- دستگاه تخلیه قوس الکتریکی (الف) نمای بیرونی (ب) نمای داخلی [۴۶]

تبخیر لیزری

در سال ۱۹۹۵، گروه اسمالی از دانشگاه رایس، ساخت نانولوله‌های کربنی به روش تبخیر لیزری را گزارش کردند. یک لیزر پالسی یا لیزر پیوسته برای تبخیر هدفی گرافیتی در کوره‌ای با دمای 1200°C به کار می‌رود (شکل ۱-۹) [۴۶]. تفاوت عمده بین لیزر پالسی و پیوسته در این است که در لیزر پالسی به شدت نور بسیار بالایی نیاز است (حدود 100 kW/cm^2 در مقایسه با 12 kW/cm^2). یک ابر کربنی بسیار داغ شکل می‌گیرد، امتداد می‌یابد و به سرعت سرد می‌شود. در زمان خنک شدن ذرات بخار، اتم‌ها و مولکول‌های کوچک کربن متراکم می‌شوند و خوشه‌های بزرگتری شامل فلورین‌ها را پدید می‌آورند. کاتالیست‌ها نیز شروع به تراکم می‌کنند و به سر توده‌های کربنی می‌چسبند و از بسته شدن سر آنها و شکل‌گیری یک ساختار بسته قفسی شکل جلوگیری می‌کنند. حتی ممکن است هنگام برخورد کاتالیست‌ها به ساختارهای قفسی شکل، آنها را باز کنند. سپس از این توده‌های اولیه، مولکول‌های لوله‌ای در قالب نانولوله‌های تک‌جداره رشد می‌کنند تا جایی که ذرات کاتالیست خیلی بزرگ شوند یا تا حدی که شرایط به اندازه کافی سرد شود و کربن نتواند روی سطح کاتالیست منتشر گردد. همچنین ممکن است ذرات به حدی از لایه کربن پوشیده شوند که توان جذب کربن بیشتری را نداشته باشند که در این صورت، نانولوله از رشد باز می‌ایستد. نانولوله‌های حاصله در این حالت توسط نیروهای واندروالسی به هم می‌چسبند و دسته‌هایی را تشکیل

می‌دهند که به آن رشته یا دسته‌ی نانولوله‌ها^۱ می‌گویند. تبخیر لیزری مشابه تخلیه قوس الکتریکی عمل می‌کند و احتمالاً واکنش‌ها در هر دو روش از یک مکانیزم پیروی می‌کنند [۴۷].



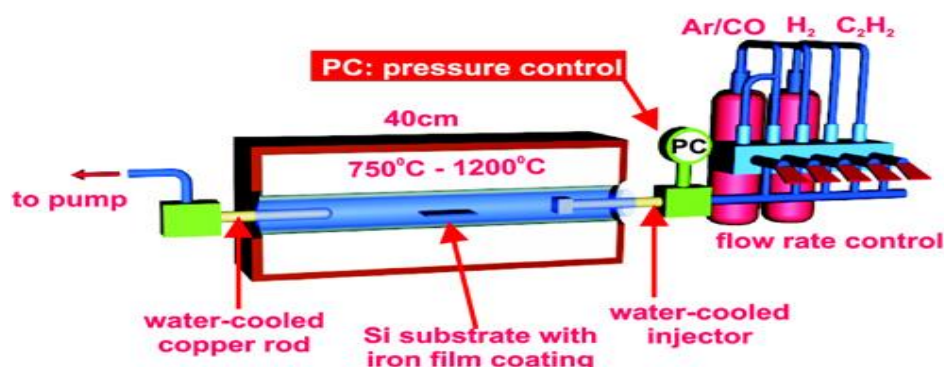
شکل ۱-۹- شماتیک از روش تبخیر لیزری [۴۷]

رسوب بخار شیمیایی

رسوب بخار شیمیایی از قرار دادن منبع کربن در حالت گازی و استفاده از یک منبع انرژی نظیر پلاسما یا فیلمان حرارتی برای انتقال انرژی به مولکول گازی کربنی به دست می‌آید (شکل ۱-۱۰). منابع کربن گازی رایج برای این کار عبارتند از: متان، منواکسید کربن و استیلن. از منبع انرژی برای شکست مولکول گاز و آزاد کردن اتم واکنش‌پذیر و فعال کربن استفاده می‌شود. سپس کربن به زیرلایه‌ی گرمی که توسط یک کاتالیست پوشش داده شده است، منتشر می‌شود و در آنجا نشست می‌کند. معمولاً از فلزاتی نظیر آهن، نیکل یا کبالت به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. اگر پارامترهای این فرایند به درستی انتخاب شوند، نانولوله کربنی به دست خواهد آمد. با استفاده از این روش، امکان تنظیم عالی و تعیین دقیق محل رشد نانولوله‌ها وجود دارد.

ساخت نانولوله کربنی با روش CVD شامل دو مرحله است؛ مرحله آماده‌سازی کاتالیست و مرحله رشد نانولوله. در مرحله آماده‌سازی کاتالیست ابتدا فلز کاتالیست را روی زیرلایه می‌نشانند و سپس با استفاده از زدایش شیمیایی به وسیله آمونیاک یا پخت حرارتی روی آن، ذرات ریزی که به عنوان هسته‌های اولیه‌ی شروع رشد نانولوله عمل می‌کنند، ایجاد می‌کنند. در روش CVD درجه حرارت لازم برای ساخت نانولوله معمولاً بین ۶۵۰ تا ۹۰۰ °C است و بازدهی معمول برای این روش تقریباً ۳۰٪ است [۴۸].

^۱ Bundle or rope



شکل ۱-۱۰-۱- شماتیکی از دستگاه رسوب بخار شیمیایی [۴۹]

۱-۵-۳ خالص سازی

خالص سازی، جداسازی نانولوله‌های کربنی از بقیه اجزای مخلوط است. در ابتدا فنون شیمیایی کلاسیک مانند صاف کردن، کروماتوگرافی و سانتریفوژ برای خالص سازی به کار گرفته شد؛ اما تاثیر آنها در جداسازی نانوذرات کربن از کربن بی شکل و سایر گونه‌های ناخواسته به اثبات نرسیده است. سه روش پایه با موفقیتی محدود برای خالص سازی نانولوله‌های چندجداره به نام روش فاز گازی، روش فاز مایع و روش درمیان گذاری^۱ استفاده شده‌اند. روش کنونی خالص سازی و دستورالعمل آن شامل مراحل زیر است [۳۱]:

- صاف کردن مقدماتی برای حذف ذرات گرافیتی بزرگ؛
- انحلال به صورت زدودن فولرین‌ها (در حلال‌های آبی) و ذرات کاتالیست (در اسیدهای غلیظ)؛
- ریز صاف کردن (صاف کردن نهایی برای الک کردن ذرات بزرگ)؛
- کروماتوگرافی برای جداسازی نانولوله‌ی چندجداره و نانوذرات ناخواسته یا به منظور جداسازی نانولوله‌ی تک جداره و ناخالصی‌های کربن بی شکل.

به طور کلی جداسازی سانتریفوژی برای تغلیظ نانولوله‌ی تک جداره، قبل از مرحله‌ی ریز صاف کردن ضروری است؛ زیرا نانوذرات به آسانی صافی غشا را آلوده می‌کنند مزیت این روش آن است که نانوذرات و کربن بی شکل، هم‌زمان جدا می‌شوند و نانولوله‌ها به لحاظ شیمیایی تغییر نمی‌کنند. در هر صورت، اسید نیتریک^۲

^۱ Intercalation

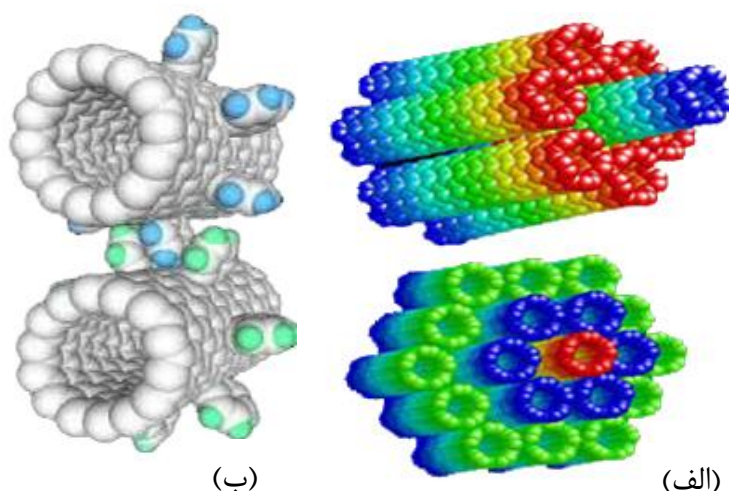
تا ۳ mol/L برای زدودن ناخالصی‌های شیمیایی مفید است. نیز می‌توان از ذرات طلا به عنوان محیط‌های کاتالیستی برای اکسیژن به منظور حمله به ناخالصی‌های آلی استفاده کرد [۳۱].

تلاش‌های زیادی برای استفاده از فنون جداسازی که «کروماتوگرافی محدودیت اندازه^۱» و «صاف کردن ریزشی آبشاری^۲» نامیده می‌شود، انجام شده است. این تکنیک‌ها با کارایی کاملی توانسته‌اند نانولوله‌ها را از نانوذرات در نمونه‌ها جداسازی کنند. کروماتوگرافی محدودیت اندازه، روشی موثر و غیر تخریبی برای خالص سازی و جداسازی ابعادی است و بر مبنای اختلاف اندازه‌ی ذرات و نانولوله‌های کربنی تک‌جداره است. هر دو روش بر این حقیقت استوارند که نانولوله‌ها وزن مولکولی بالایی دارند و وارد منافذ ریز و کوچک نمی‌شوند؛ اما تعمیم آنها به مقیاس بزرگتر برای ایجاد نمونه‌های بزرگتر غیر ممکن است. وینود و همکارانش در سال ۲۰۱۳ توانستند به خالص‌سازی بیشتر نانولوله‌های کربنی چندجداره دست یابند [۳۱]. آنها پس مخلوط کردن نانولوله‌های کربنی چندجداره با خلوص ۹۵ درصد به همراه اسید نیتریک روی همزن مغناطیسی در دمای ۷۰ °C به مدت ۱۲ ساعت، محتوی را خشک کرده و آن را از صافی گذراندند. آنگاه پودر به دست آمده را در آب مقطر شسته شده و تا دمای ۱۱۰ °C به مدت ۶ ساعت خشک نمودند. سپس نانولوله‌های کربنی چندجداره را با ۵۰ درصد اسید نیتریک در دمای ۱۲۰ °C به مدت ۱۲ ساعت روی همزن مغناطیسی اکسیده نمودند. محتوی به دست آمده را از صافی گذرانده و دوباره با آب مقطر شستشو داده و به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک کردند. آنها با این عمل به خلوصی با ۹۹٪ دست یافتند. می‌توان برای دست یافتن به خلوص بالاتر این مراحل را تکرار کرد.

تکه‌های به دست آمده از نانولوله‌های کربنی چندجداره در حلال‌ها یک مخلوط معلق جامد در مایع (سوسپانسیون) کلوئیدی را پدید می‌آورند. آنها می‌توانند روی سطوح بستر پایه رسوب کنند. نانولوله‌های ویژه‌ی گوگردی که گوگردار هستند و به طور تخصصی عمل می‌کنند، بسیار ارزشمندند، زیرا گوگرد به طلا متصل می‌شود که قالب ایده‌آلی برای پدید آوردن نانوساختارهایی است که نانولوله‌ها را برای تشکیل بخش‌هایی از ماشین‌ها یا مدارها به‌طور هدف‌مندی جهت می‌دهد (شکل ۱-۱۱) [۴۵].

¹ Size Exclusion Chromatography (SEC)

² Cascade Filtration Method (CFM)



شکل ۱-۱۱-۱- نمایش فرضی از الف) نانوسیلیکات (ب) نانو چرخ‌دنده [۴۵]

۱-۶-۱ نانوکامپوزیت سرامیک-نانولوله کربنی

از سال ۱۹۹۱، نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با CNT همواره از تحقیقات مهم در جهان بوده است. این مهم بودن از خواص منحصر به فرد و بی‌نظیر نانولوله کربنی که در بخش‌های قبلی مورد بحث قرار گرفت، سرچشمه می‌گیرد. در توسعه این نانوکامپوزیت‌ها کارهای زیادی انجام شده است. با این حال، استفاده از نانولوله‌ها در تقویت نانوکامپوزیت‌های سرامیکی هنوز به طور کامل به مرحله بهره‌برداری نرسیده و موضوع عمده تحقیقات است. این بخش به بررسی روش‌های ساخت و در ادامه به بررسی تف‌جوشی نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی و خصوصیات مکانیکی آنها می‌پردازد. نتایج کلیدی و مکانیزم‌های مرتبط با چقرمگی شکست، رسانایی الکتریکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی مورد بحث قرار می‌گیرد.

۱-۶-۱-۱ ساخت نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی

فرایند قبل از جامدسازی

به طور خلاصه، هنگام پراکنده‌کردن نانوذرات در یک سوسپانسیون سه مکانیزم جامدسازی وجود دارد: پایداری الکترواستاتیک^۱، پایداری استریک^۲ و پایداری الکترواستریک^۳ [۵۰ و ۵۱]. لازم به ذکر است که دو مکانیزم بنیادی در پایداری سیستم‌ها ایفای نقش می‌کند. ۱- نیروی دافعه‌ی استریک (Steric): این نیروها زمانی برقرار می‌شوند که بسیار افزوده شده به محلول، پس از مدت زمان کافی، بر سطح ذرات سوسپانسیون

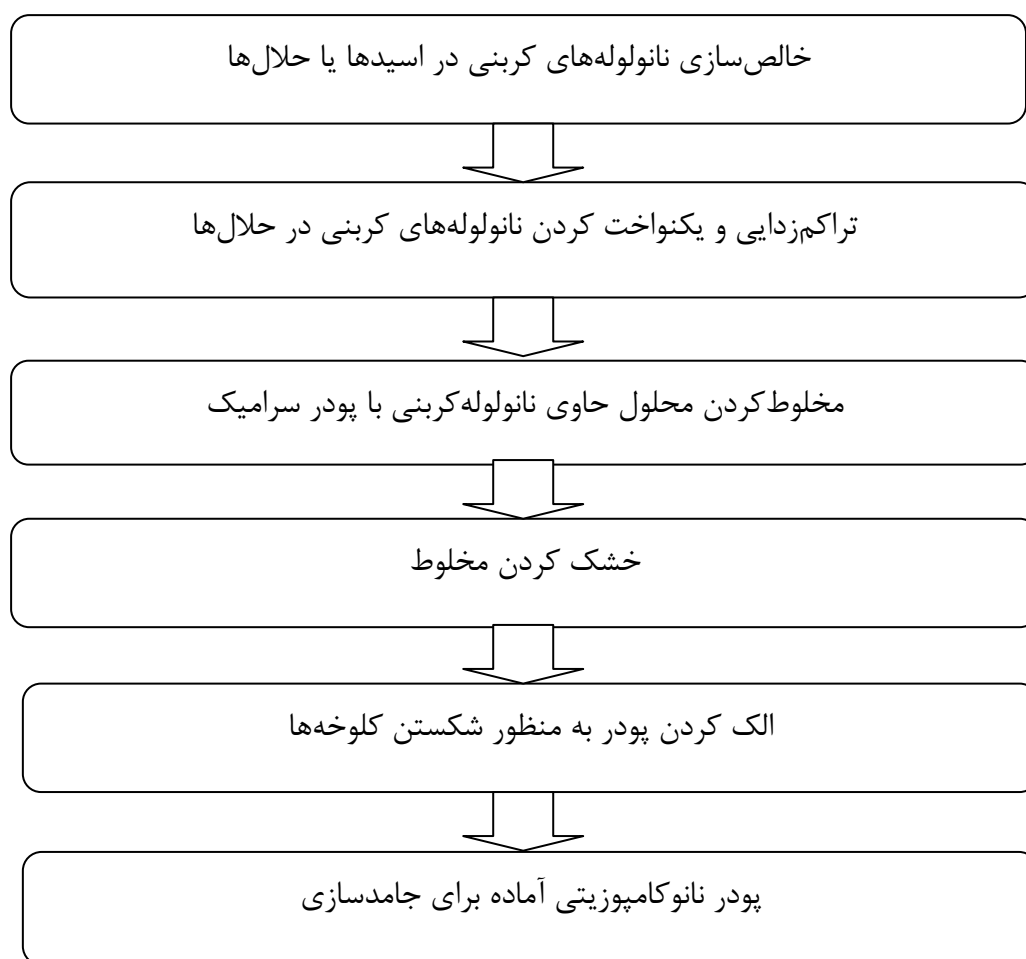
^۱ Electrostatic stabilisation

^۲ Steric stabilisation

^۳ Electrosteric stabilization

نشسته و از برهم‌کنش سطح ذرات محلول با یکدیگر جلوگیری کند. اگر میزان بسیار اضافه شده کافی باشد، لایه بسیاری دور ذرات محلول می‌تواند نیروی دافعه‌ی استریک کافی ایجاد کند تا ذره‌ها از هم دور بمانند و نیروی جاذبه بین آنها ایجاد نشود. لازم به ذکر است که در این حالت، نیروهای واندروالس موجود، ضعیف‌تر از آن هستند که میان ذرات سیستم، جاذبه به وجود آورند. ۲- نیروی الکترواستاتیک (پایداری بار): این نیرو در نتیجه پخش شدن ذره‌های باردار و در نتیجه برهم‌کنش میان آنها به وجود می‌آید. هر کدام از این مکانیزم‌ها، دارای مزیت‌های اختصاصی خود می‌باشند. به طور کلی، برقراری نیروی دافعه استریک، آسان می‌باشد، اما ممکن است باعث بزرگ‌شدن بیش از اندازه ذرات شود. همچنین، تهیه‌ی بسیار ممکن است از نظر اقتصادی مناسب نباشد و یا بسیار به کار گرفته شده اثرات جانبی ناخواسته‌ای را به همراه داشته باشد. برای نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله کربنی رایج‌ترین روش پراکندگی قبل از جامدسازی، مسیر پردازش کلوئیدی^۱ می‌باشد. روش سل-ژل یک حالتی از روش کلوئیدی می‌باشد و در بعضی از مطالعات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۵۲ و ۵۳]. مراحل رایج در روش کلوئیدی به صورت خلاصه در شکل ۱-۱۲ آمده است.

^۱ Colloidal processing route



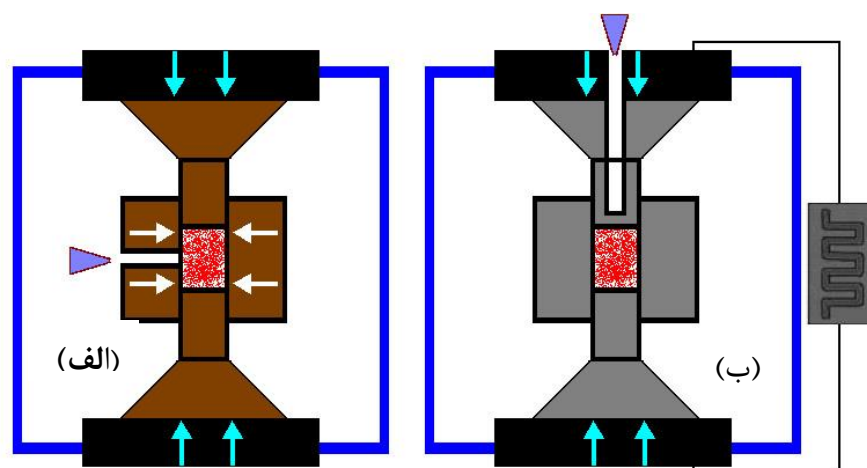
شکل ۱-۱۲- روش کلوئیدی برای نانوکامپوزیت‌های سرامیک- نانولوله کربنی

روش‌های جامدسازی

فشردن داغ^۱ [۲، ۳، ۵۴ و ۵۵] و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای^۲ [۵۶-۵۸] از رایج‌ترین روش‌های جامدسازی برای ساخت نانوکامپوزیت‌های سرامیکی می‌باشند.

^۱ Hot pressing

^۲ Spark plasma sintering



شکل ۱-۱۳-۱- شماتیکی از روش‌های رایج تف‌جوشی: (الف) فشردن داغ (ب) تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای [۵۹]

در روش فشردن داغ (شکل ۱-۱۳-۱- الف) با به کارگیری همزمان فشار و دما تف‌جوشی صورت می‌گیرد. حرارت را می‌توان به‌طور مستقیم (روش القایی) و یا غیر مستقیم (انتقال گرما یا تابش) اعمال کرد. در این روش فشار به صورت استاتیکی یا دینامیکی برای حرارت دادن اجزاء به کار می‌رود [۵۹]. همچنین یک سیستم خلاء یا اتمسفر محافظ کنترل‌شده مانع تجزیه پودر سرامیکی طی جامدسازی می‌شود.

تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای (شکل ۱-۱۳-۱- ب) حالتی از روش فشردن داغ با مکانیزم‌های مختلف انتقال حرارت می‌باشد. در مقایسه با روش پلاسمای جرقه‌ای، روش فشردن داغ شامل مدت زمان و دمای تف‌جوشی بالاتر می‌باشد که در نانوکامپوزیت‌های سرامیکی منجر به کاهش یا از دست دادن کل اثرات تقویت‌کننده می‌شود [۶۰، ۷]. روش‌های دیگری که برای تف‌جوشی به کار می‌روند شامل تف‌جوشی بدون فشار^۱ [۶۱]، فشردن ایزواستاتیک داغ^۲ [۶۱، ۶۲]، روزن‌رانی داغ^۳ [۶۳]، ریخته‌گری نواری و غیره می‌باشد. در فصل آینده به ساخت نانوکامپوزیت آلومین- زیرکونیا نانولوله‌کربنی به روش پوشش‌دهی و فشردن می‌پردازیم که تف‌جوشی آن بعد از مرحله فشردن تحت گاز محافظ آرگون می‌باشد.

۱-۶-۲ خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت‌های سرامیک-نانولوله‌کربنی

نانولوله‌های کربنی به خاطر نوع اوربیتالی sp^2 پیوند کربن- کربن، از مستحکم‌ترین و سفت‌ترین الیاف‌های شناخته‌شده در جهان می‌باشند. آزمایش‌های تجربی و تحقیقات انجام شده نیز این نتیجه را نشان می‌دهد.

¹ Pressureless sintering

² Hot isostatic pressing

³ Hot extrusion

هانگ و همکارانش نشان دادند که یک نانولوله کربنی در اثر ۲۸۰ درصد اتساع^۱ و قبل از رسیدن به شکست در دمای بالا، می‌شکند [۶۴]. لوری و همکارانش نشان دادند که تنش مورد نیاز برای کمانش یا فروپاشی یک نانولوله کربنی تقریباً ۱۵۰-۱۰۰ GPa است [۶۵]. ایرلایر و همکارانش نشان دادند که یک نانولوله کربنی دارای مدول یانگی بالاتر از ۳ TPa می‌باشد (حداکثر ۳٫۸ TPa) [۶۶]. آنها پیش‌بینی کردند که نانولوله کربنی بالاترین مدول یانگ را در میان انواع مختلف نانولوله‌ها دارد (BN, BC₃, BC₃N, C₃N₄, CN, ...). [۶۷]

برای انتقال خواص برتر مکانیکی از نانولوله به سرامیک، مسیر پردازش بسیار مهم است. نانولوله‌های کربنی در صورتی که به‌طور یکنواخت و بدون کلوخه‌شدن در زمینه‌های سرامیکی پراکنده شوند می‌توانند در برابر آسیب‌های چندمحوره وارد شده به نانوکامپوزیت‌های سرامیکی مقاومت نشان دهند [۶۸]. خصوصیات مکانیکی تا حد زیادی به کلوخه‌شدن نانولوله‌های کربنی در زمینه سرامیکی بستگی دارد [۶۹]. از دیگر عوامل مهم در خصوصیات مکانیکی سازگای سطحی^۲ می‌باشد. برای انتقال بار مکانیکی از سرتاسر زمینه به نانولوله‌های کربنی به پیوند قوی سطحی مورد نیاز است که یک شرط ضروری برای بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های سرامیکی می‌باشد [۷۰]. نانولوله‌های کربنی می‌توانند تا حد مجازی به زمینه‌های سرامیکی افزوده شوند. افزودن بیش از حد آنها باعث غیریکنواختی در پراکندگی نانولوله‌ها و به دلیل گازهای به دام افتاده در کلوخه‌ها حفره‌های بیشتری ایجاد می‌گردد، که این عوامل باعث کاهش خصوصیات الکتریکی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها می‌گردد [۴، ۷۱].

¹ Stretching

² Interfacial compatibility

فصل ۲ روش تحقیق

۲-۱ هدف پژوهش

در مطالعه و بررسی مواد کامپوزیتی سرامیک-نانولوله کربنی دو مشکل وجود دارد: مشکل اول توزیع غیر یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه می‌باشد. انحلال نانولوله‌های کربنی با کیفیت در حلال بدون کیفیت می‌تواند منجر به جداسازی فازها در کامپوزیت به خاطر نیروی جاذبه واندروالسی گردد [۲۸]؛ در نتیجه ناهمگنی شدید ساختاری منجر به کاهش خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها می‌شود [۲۹]. مشکل دوم اتصال ضعیف میان نانولوله‌های کربنی و زمینه سرامیکی می‌باشد که منجر به محدود شدن قابلیت انتقال تنش از زمینه به نانولوله کربنی می‌گردد [۳۰]. از موارد لازم ساختاری، برای داشتن کامپوزیت‌های سرامیکی-نانولوله کربنی، توزیع یکنواخت زمینه می‌باشد.

در اکثر مطالعات قبلی به دست آوردن ترکیب کامپوزیت آلومین-نانولوله کربنی، براساس روش‌های مکانیکی بوده و تعداد کمی از آنها نیز به بررسی پوشش‌دهی نانولوله کربنی با آلومین پرداختند [۳۱]. روش پوشش‌دهی تاکنون برای تولید کامپوزیت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق برای اولین بار از روش پوشش‌دهی- فشردن نانولوله‌های کربنی جهت تولید نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی (آلومین/ زیرکونیا/ نانولوله کربنی)، به منظور دستیابی به توزیع بهتر ذرات کامپوزیت و بهبود خواص مکانیکی استفاده خواهد شد.

در این تحقیق ابتدا پودر نیترات آلومینیم در اتانول حل شده و سپس ذرات نانولوله کربنی به کمک عملیات فراصوت در آن پراکنده شده و تا خشک شدن محلول روی همزن ادامه داده می‌شود. با حرارت دادن ماده خشک شده در کوره معمولی تا دمای 400°C ، بر روی نانولوله کربنی پوشش اکسید آلومینیم ایجاد می‌شود. در مرحله بعد پودر حاصل با پودر اکسید زیرکونیم پایدار شده (3YSZ^1) مخلوط شده و به کمک پرس تک محوری، نمونه‌های گرده شکل از آن تهیه می‌شود. نمونه‌های گرده شکل در دمای 1300°C تحت گاز آرگون تفجوشی می‌شوند. سپس چگالی نمونه‌های تهیه شده به روش ارشمیدس اندازه‌گیری می‌شود. در پایان سختی و چقرمگی نمونه‌ها به کمک روش ویکرز اندازه‌گیری می‌شود و ریزساختار و فازهای موجود در قطعه به کمک میکروسکوپ الکترونی و آنالیز تفرق اشعه ایکس بررسی می‌شود.

رسیدن به ساختار کریستالی آلومین پوشش داده شده روی نانولوله کربنی، از هدف‌های مهم این پژوهش در مرحله پوشش‌دهی می‌باشد. اثر پوشش‌دهی و اثر اندازه آلومین ماکرو و نانو، روی خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده، از اهداف دیگر این پژوهش می‌باشد. به منظور بررسی اثر پوشش‌دهی در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت سه‌تایی، نمونه‌ها یک بار با نانولوله کربنی بدون پوشش و بار دیگر با نانولوله کربنی پوشش داده شده، ساخته می‌شوند. برای مقایسه اثر آلومین ماکرو و نانو روی خواص مکانیکی نمونه‌ها، نمونه‌هایی با آلومین ماکرو و نانو و حتی ترکیبی از این دو طبق قانون مخلوط فازها تهیه شد. در ادامه به بررسی و چگونگی تهیه این نانوکامپوزیت پرداخته می‌شود.

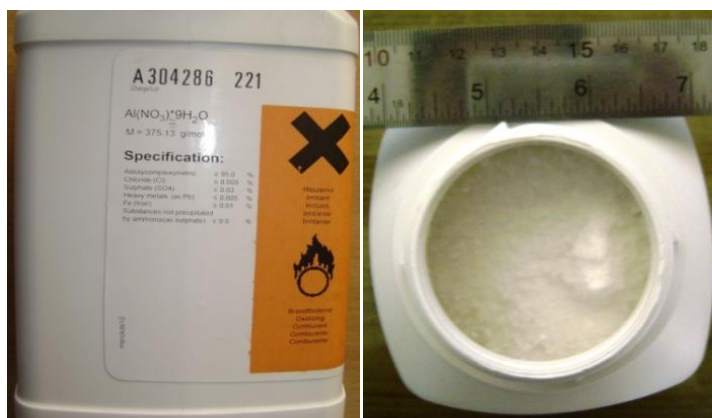
۲-۲ مواد اولیه مصرفی

مواد اولیه مصرفی به‌منظور ساخت نانوکامپوزیت سه‌تایی آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی شامل موارد زیر می‌باشد:

نیترات آلومینیم

نوعی نمک است که از اسید نیتریک به وجود می‌آید و فرمول هیدراته آن $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ می‌باشد (شکل ۱-۲). در جدول ۱-۲ مشخصات نیترات آلومینیم مورد استفاده که محصول شرکت Merck Schuchardt آلمان می‌باشد، داده شده است.

¹ 3mol% yttria stabilized zirconia



شکل ۲-۱- نترات آلومینیم

جدول ۲-۱- مشخصات درصد وزنی اجزای نترات آلومینیم نوناهدرات

درجه خلوص	≥ ۹۵%
کلر (Cl)	≤ ۰,۰۰۵%
سولفات (SO ₄)	≤ ۰,۰۳%
فلزات سنگین مثل سرب (Pb)	≤ ۰,۰۰۵%
آهن (Fe)	≤ ۰,۰۱%

اتانول (C₂H₅OH (Ethanol 96)

اتانول، مایعی قابل احتراق و بی‌رنگ بوده، یکی از انواع الکل‌های موجود است که گرانی آن، مانند آب است و بوی نسبتاً تندی دارد. در صنعت به عنوان حلال و ماده واسطه شیمیایی برای تولید بیشتر ترکیبات آلی استفاده می‌شود. به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی با هر نسبتی در آب حل می‌شود. اتانول در مقایسه با ترکیبات آلی که وزن مولکولی یکسانی با آن دارند، نقطه جوش بالاتری دارد (جدول ۲-۲).

به عنوان مثال نقطه جوش پروپان که تقریباً وزن مولکولی برابری با اتانول دارد، 43°C است، در حالی که نقطه جوش اتانول 78°C است. دلیل این اختلاف، وجود پیوندهای هیدروژنی مربوط به گروه OH است که نیروی جاذبه میان مولکولهای مجاور را افزایش می‌دهد. اتانول خاصیت ضعیف اسیدی و بازی از خود نشان می‌دهد که خاصیت بازی آن به دلیل جفت الکترون تنهای اکسیژن بوده و خاصیت اسیدی آن، به خاطر پیوند هیدروژن با عنصر الکترون‌گاتیو اکسیژن است. اتانول با فلزات فعال (Na، K و Mg) وارد واکنش شده، اتوکسید ایجاد می‌کند [۷۲].

جدول ۲-۲- خصوصیات اتانول ۹۶ [۷۲]

شکل ظاهری	مایع بی‌رنگ
چگالی	$0,789 \text{ g/cm}^3$
دمای ذوب	$-114 \text{ }^\circ\text{C}, 159 \text{ }^\circ\text{K}, -173 \text{ }^\circ\text{F}$
دمای جوش	$78 \text{ }^\circ\text{C}, 351 \text{ }^\circ\text{K}, 172 \text{ }^\circ\text{F}$
log P	-0,18
فشار بخار	5,95 kPa (در $20 \text{ }^\circ\text{C}$)
جرم مولی	$46,07 \text{ g mol}^{-1}$

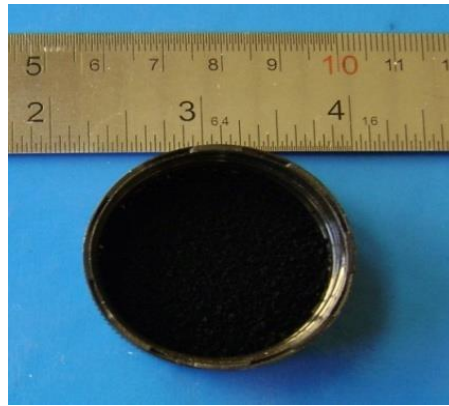
آب مقطر

آب دی‌یونیزه شده همان آب مقطر است که قبل یا طی تقطیر و یا حتی بعد از آن، با افزودن مراحل مثل گذراندن از رزین تبادلگر یونی میزان یون‌های آن به کمترین مقدار رسیده باشد.

نانولوله کربنی چندجداره (MWCNT¹)

اندازه ذرات نانولوله کربنی چندجداره در قطر ۳ تا ۱۰ nm می‌باشد. این نوع نانولوله از شرکت Wako chemical k.k. از کشور ژاپن و با درجه خلوص ۹۵٪ می‌باشد (شکل ۲-۲).

¹ Multi-wall carbon nanotube



شکل ۲-۲- نانوولوله کربنی چندجداره

اکسید آلومینیم نانو و ماکرو (Al_2O_3)

آلومین به دلیل دارا بودن خواصی از قبیل سختی و استحکام بالا، مقاومت بالا در محیط‌های خورنده و هدایت الکتریکی و حرارتی بسیار پایین به عنوان یک ماده سرامیکی مناسب در زمینه‌های مختلف مانند پزشکی، هوا فضا و صنایع اتموبیل مورد استفاده قرار می‌گیرد، اندازه ذرات اکسید آلومینیم ماکرو مورد آزمایش $1 \mu m$ می‌باشد.

زیرکونیای پایدار شده (3YSZ)

پودر زیرکونیای پایدار شده به افزایش چقرمگی در نانوکامپوزیت‌های سرامیکی کمک می‌کند. زیرکونیای پایدار شده مورد استفاده از شرکت توشو^۱ ژاپن می‌باشد (جدول ۳-۲).

جدول ۳-۲- خصوصیات مکانیکی پودر زیرکونیای پایدار شده (3YSZ) [۳۱]

عدد	خصوصیات
۱۲۵۰	عدد سختی (Hv 10)
1100 ± 100	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)
۱۳۰۰	دمای تفجوشی ($^{\circ}C$)
< 250	قطر دانه (nm)
۶,۰۵	چگالی (g/cm^3)

^۱ Tosho.

پلی وینیل الکل (PVA)

پلی وینیل الکل (PVA، گاهی اوقات به عنوان PVOH نامیده می‌شود) یک بسپار محلول در آب می‌باشد که به طور وسیع در چسب‌ها، رنگ‌ها، پوشش‌ها، منسوجات، پلاستیک و غیره استفاده می‌شود. بسپاری است که به طور معمول به صورت پودر عرضه شده است و در چندین کلاس با ویسکوزیته و انحلال‌پذیری‌های مختلف در دسترس هستند.

پلی وینیل الکل در آب سرد و گرم حل می‌شود و به صورت محلول در می‌آید. برای تهیه چسب، ابتدا مقداری از پودر PVA با ۸ درصد وزنی را درون یک شیشه یا بشر حاوی آب مقطر ریخته و تحت دمای °C ۲۵ تا ۵۰ روی استیرر به وسیله همزن مغناطیسی می‌چرخانیم تا محلولی یکنواخت به دست آید. برای جلوگیری از تشکیل کلوخه، پودر را به آرامی در حین چرخش آب مقطر به ظرف اضافه می‌کنیم. بهتر است دمای کاری به دمای محیط نزدیک باشد زیرا افزایش بیشتر دما به ایجاد کلوخه کمک می‌کند. مخلوط کردن در این دما ادامه می‌یابد تا محلولی یکنواخت بدون کلوخه با ویسکوزیته مناسب به دست آید (شکل ۲-۳). کلوخه‌ها در اثر نیروی برشی ایجاد شده در حین تلاطم شکسته می‌شوند. در مواردی برای حذف کلوخه‌ها می‌توان محلول را از یک مش ریز عبور داد و عملیات را تکرار کرد.



شکل ۲-۳- محلول یکنواختی از پلی وینیل الکل با ۸ درصد وزنی

۳-۲ تهیه پودر پوشش داده شده نانولوله کربنی چندجداره با آلومین

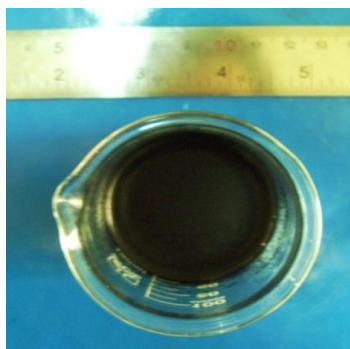
برای شروع ۱۰ گرم آلومینیم نیترات را با ۲۵ سی‌سی اتانول حل کرده و آن دو را در یک بشر ریخته و روی همزن مغناطیسی به مدت مشخصی هم زده تا کاملاً در یکدیگر حل شوند. مدت زمان انجام این کار ۴۵ دقیقه با دور بالا می‌باشد. مقدار اتانول حل شده تا حدودی اختیاری است و می‌توان آن را در محدوده مورد

نظر اختیار کرد زیرا این حلال در پایان بخار می‌شود. سپس ۰,۱۵ گرم نانولوله کربنی چند جداره را با محلول بالا مخلوط کرده و به وسیله امواج فراصوت پراکنده کرده تا کاملاً در محلول اولیه پراکنده شود (شکل ۲-۴).



شکل ۲-۴- الف) محلول نیترات آلومینیم ب) پراکنده‌سازی نانولوله کربنی درون محلول نیترات آلومینیم توسط دستگاه فراصوت

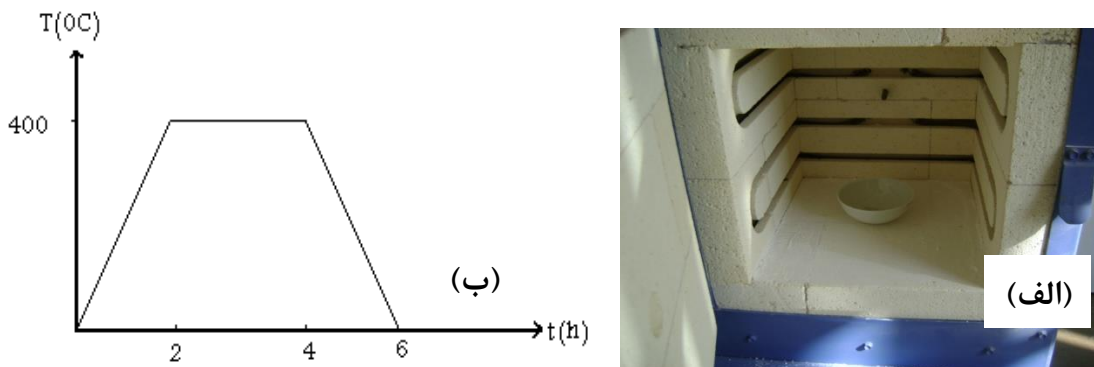
سرعت پراکندگی نانولوله کربنی چند جداره در محلول اولیه در ابتدا بالا بوده ولی با گذشت ۱۰ دقیقه تغییری در میزان پراکندگی مشاهده نمی‌شود. مدت زمان پراکندگی با امواج فراصوت، ۱۰ دقیقه می‌باشد زیرا پس از این مدت اگر محلول به دست آمده را ساکن روی یک میز قرار دهیم مشاهده شد که پس از گذشت ۱۲ ساعت هیچ‌گونه ته‌نشینی صورت نمی‌گیرد و این به معنی خوب پراکنده شدن می‌باشد و نیازی به پراکنده‌سازی مجدد نمی‌باشد در غیر این صورت باید محلول را بار دیگر با مدت زمان بیشتری پراکنده کنیم تا محلول یکنواختی از نیترات آلومینیم و نانولوله مشاهده شود (شکل ۲-۵).



شکل ۲-۵- محلول یکنواخت از نانولوله کربنی چندجداره و محلول آلومینیم نیترات

برای اطمینان بیشتر عملیات فراصوت را ۱۰ دقیقه بیشتر تکرار کرده تا احياناً ته‌نشینی‌های صورت گرفته در ته بشر را از بین ببریم. سپس در مدت زمان کافی محلول فوق را در دمای 75°C حرارت داده تا کاملاً اتانول

موجود بخار شود. باید توجه داشت که این حرارت دادن همراه همزن مغناطیسی روی استیرر انجام شود. پس از گذشت ۲ ساعت، دیگر همزن مغناطیسی توانایی چرخش محلول را ندارد زیرا لزجت محلول بالا رفته است بنابراین تنها در همان دمای 75°C صبر کرده تا اتانول باقی مانده موجود در ماده بخار گردد. در این مرحله باید ماده به دست آمده را در کوره معمولی در دمایی پایین‌تر از دمای تجزیه نانولوله کربنی چندجداره در حدود 400°C به مدت ۹۰ دقیقه حرارت داده تا اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره ایجاد گردد (شکل ۲-۶). سرعت بالا رفتن دمای کوره تا 400°C ، 111°C/h ، درجه کلین بر ساعت می‌باشد ($\text{SPD1} = 111^{\circ}\text{K/h} = \text{سرعت}$). به دلیل بالا بودن دما در کوره ماده را از بشر خارج کرده درون فنجان سرامیکی نسوز قرار داده آنگاه آن را در کوره جای می‌دهیم.



شکل ۲-۶-الف) کوره معمولی ب) نمودار دمای کوره بر حسب زمان، برای انجام فرایند پوشش‌دهی

۲-۴ کریستالی کردن پودر آلومین-نانولوله کربنی چند جداره

هدف به دست آوردن ساختار کریستالی و خارج شدن از حالت آمورف می‌باشد. تشکیل اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی و به دست آوردن ساختار کریستالی در کوره معمولی در دمای 1300°C امکان‌پذیر نمی‌باشد زیرا نانولوله کربنی در دمای بالاتر از 550°C تجزیه می‌شود. بنابراین از یک کوره دمای بالا، تحت گاز آرگون استفاده شد. این کوره لوله‌ای و با نام تجاری TF 5/25 1500، محصول شرکت آذر کوره می‌باشد و تا دمای 1400°C بالا می‌رود و باید نمونه‌ها را در وسط لوله قرار داد. گاز آرگون یک گاز خنثی می‌باشد و از یک طرف وارد کوره شده و از طرف دیگر خارج می‌شود. به این ترتیب از ورود اکسیژن (به عنوان عامل اصلی در تجزیه نانولوله در دمای بالا) جلوگیری می‌کند. برای اطمینان از خروج گاز آرگون انتهای لوله خروجی را

درون یک ظرف آب قرار داده و حباب‌های خارج شده نشان دهنده خروج گاز آرگون می‌باشد. به وسیله یک رگولاتور می‌توان فشار را کمی بالاتر از فشار هوا در نظر گرفت تا گاز در کوره جریان یابد، برای کنترل در میزان جریان گاز آرگون باید از یک شیر کنترل جریان استفاده کرد. دمای گاز آرگون ورودی پایین است. بنابراین در دمای کارکرد بالای کوره به دلیل شوک‌های حرارتی ایجاد شده ناشی از اختلاف دمای کوره و گاز وروی احتمال شکستن لوله وجود دارد، لذا لوله ورودی حاوی گاز آرگون درون یک ظرف آب داغ قرار داده شد (شکل ۲-۷).



شکل ۲-۷- الف) محفظه گاز آرگون فشرده به همراه تنظیم کننده فشار گاز ب) گاز آرگون ورودی کوره قبل از ورود، از بشر حاوی آب گرم می‌گذرد. ج) قسمت خروجی گاز آرگون از کوره

۲-۵ تهیه پودر آلومین-زیرکونیا- نانولوله کربنی

مقداری از اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره پوشش داده شد اما این مقدار برای تولید گرده با جرم $0.6g$ کافی نیست به عبارتی مقداری از اکسید آلومینیم به عنوان محافظ روی نانولوله کربنی چندجداره پوشش داده شد و باید مقدار اضافی اکسید آلومینیم به صورت نانو و ماکرو به همراه زیرکونیای پایدار شده به آن اضافه شود. نمونه‌ها با درصدهای وزنی مختلف ساخته شدند تا به مقایسه خواص مکانیکی نمونه‌ها در فصل پایانی پرداخته شود. اگر جرم گرده $0.6g$ باشد، اجزای هر نمونه برحسب گرم مطابق با جدول ۲-۴ به دست می‌آید. روش تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیتی در ادامه توضیح داده می‌شود.

جدول ۲-۴- مقدار اجزای هر نمونه برحسب گرم

Sample	Nanoalumina (g) [wt.%]	Macroalumina (g) [wt.%]	3YSZ (g) [wt.%]	MWNT ¹ (g) [wt.%]	MWNTC ² (g) [wt.%]
A	-	0.51 [85.%]	0.072 [12.%]	0.018 [3.%]	-
B	-	0.51 [85.%]	0.072 [12.%]	-	0.018 [3.%]
C	0.51 [85.%]	-	0.072 [12.%]	0.018 [3.%]	-
D	0.51 [85.%]	-	0.072 [12.%]	-	0.018 [3.%]
E	0.009 [1.5.%]	0.51 [85.%]	0.072 [12.%]	0.009 [1.5.%]	-
F	0.009 [1.5.%]	0.51 [85.%]	0.072 [12.%]	-	0.009 [1.5.%]
ZTA	-	4.2 [80.%]	1.2 [20.%]	-	-

به وسیله ترازوی دیجیتالی با دقت 0.001 g مقادیرهای ذکر شده را وزن کرده، با هم مخلوط و درون بشر حاوی اتانول حل کرده، به مدت ۱۵ دقیقه با امواج فراصوت پراکنده‌سازی انجام می‌شود. اما پس از این مدت و با ساکن نگه داشتن محلول به مدت ۱ دقیقه یک مخلوط دو فازي شامل حلال و اجزای حل‌شده ایجاد می‌گردد (شکل ۲-۸).



شکل ۲-۸- ته‌نشین شدن اجزای نمونه گرده پس از فراصوت

با بالا بردن زمان پراکنده‌گی باز هم این ته‌نشینی و مخلوط ایجاد شد. هدف از انجام این کار یکنواختی میان اجزای حل‌شده می‌باشد و ته‌نشین شدن به عنوان مشکل کار مطرح نمی‌شود. بشر حاوی مواد روی استیرر به همراه همزن و تحت دمای 75°C به مدت ۴ ساعت حرارت داده شده تا ماده‌ای یکنواخت از مواد ذکر شده برای هر نمونه به دست آید.

¹ Multi-Wall carbon Nanotube

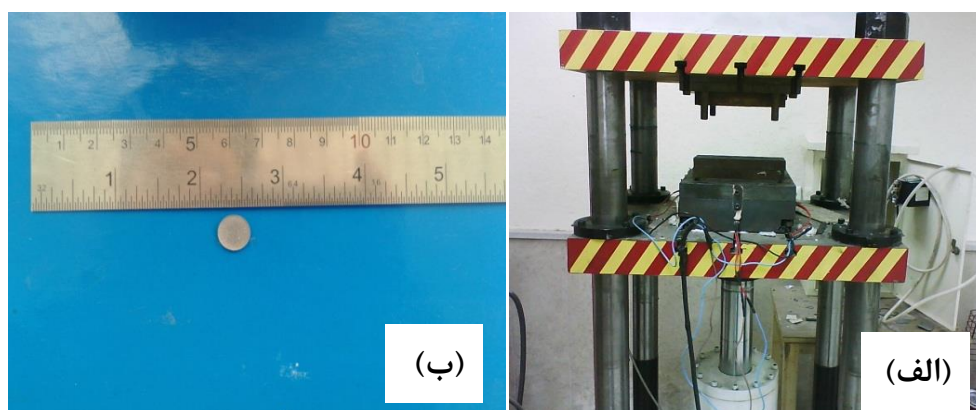
² Multi-Wall carbon Nanotube- Coated

۲-۶ شکل دهی پودر آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی

در اغلب موارد نیاز است تا به پودر سرامیکی مقداری چسب اضافه کنیم. چسب دو وظیفه دارد. در برخی روش های شکل دهی مانند اکستروژن، چسب پلاستیسیته‌ی مورد نیاز برای شکل‌دهی را فراهم می‌کند. چسب همچنین باعث می‌شود تا قطعه‌ی خام تولیدی پس از خشک شدن استحکام کافی را داشته باشد و در طی فرآیند ساخت و پخت دچار واپیچش نشود. یکی از ویژگی های مهمی که چسبها باید داشته باشند این است که بتوان چسب را در طی فرایند پخت از بین برد و آن را از میان بدنه‌ی متراکم خارج کرد، بدون آنکه بدنه معیوب شود. در اغلب موارد مواد پلیمری چسب‌های ایده‌آلی هستند. در این مرحله از پلی وینیل الکل به عنوان چسب استفاده می‌شود.

ماده به دست آمده به همراه پلی وینیل الکل ۸ درصد و آب دی‌یونیزه شده حل و داخل ظرف سرامیکی هم زده می‌شوند تا کلوخه‌های ایجاد شده از بین بروند سپس آن را در دیواره‌ها و ته ظرف پخش کرده، به وسیله یک سشوار برقی در دمای 75°C ظرف حاوی ماده را خشک، سپس باید به صورت ذرات پودر درآید. این کار به وسیله ریز کردن و گذراندن پودر حاصل از درون مش ریز انجام شد.

پودر به دست آمده درون قالبی استوانه‌ای شکل ریخته شده تا نمونه‌هایی به قطر ۱۰ mm به دست آید. نیروی لازم برای پرس نمونه‌ها ۲ Ton معادل با فشار ۲۵۰ MPa می‌باشد. این کار به وسیله یک پرس هیدرولیک انجام شد (شکل ۲-۹ - الف). نمونه‌ها به صورت گرده می‌باشند (شکل ۲-۹ - ب) و خام هستند و استحکام لازم را ندارند باید در مرحله بعدی تف‌جوشی شوند تا استحکام یابند.



شکل ۲-۹- الف) پرس هیدرولیک ب) نمونه تولید شده پس از شکل‌دهی و قبل از تف‌جوشی

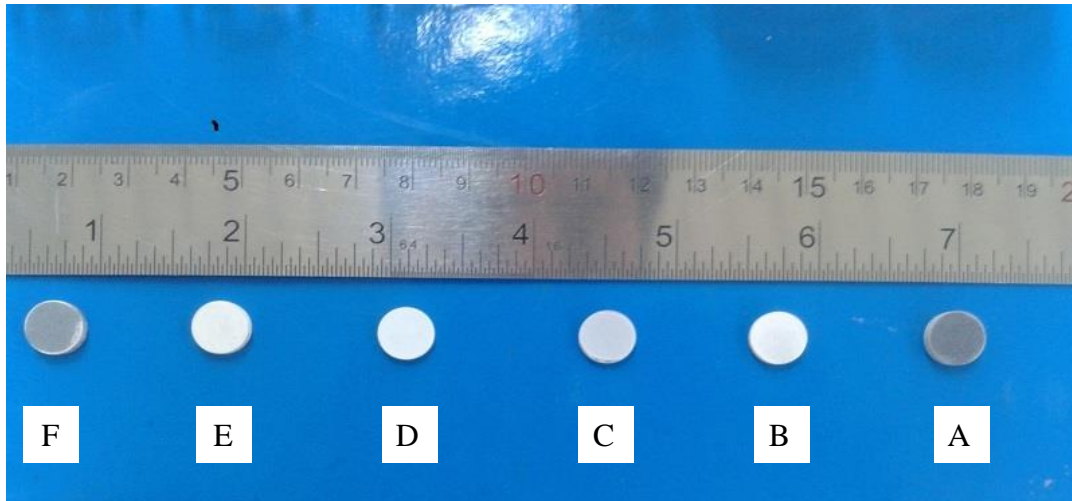
۲-۷ تفجوشی نمونه‌های تهیه شده

تفجوشی چسباندن یا چسبیدن ذرات یک یا چند ماده به یکدیگر از طریق ذوب سطحی بر اثر حرارت به طوری که در حالت جامد به صورت قطعه درآید. مکانیزم و یا نیروی محرکه این فرایند، کاهش انرژی آزاد سطحی ذرات در اثر چسبیدن به یکدیگر است.

در مرحله اول در یک محیط احیا کننده (محیطی که تا حدودی بازی است و مانعی برای اکسیداسیون مواد قطعه‌ی خام) قطعه‌ی خام حرارت دیده تا چسب از آن تبخیر گردند. در این مرحله ماده‌ی حاصل متخلخل می‌شود. نمونه‌ها را در کوره معمولی تا دمای 380°C با سرعت 111°K/h حرارت داده و به مدت ۹۰ دقیقه در این دما نگه می‌داریم تا چسب از نمونه‌ها خارج شود.

در مرحله دوم باز هم دما افزایش می‌یابد، تا نفوذ اتمی اجزا با یکدیگر کامل شود و مدتی دما ثابت می‌ماند تا موقعیت ساختاری و دمایی مجموعه یکسان شود. در آغاز مرحله دوم جدایش جاهای خالی از مرزدانه‌ها ناچیز بوده، ولی با پیشرفت فرایند، کمتر بودن تحرک منافذ به اضافه کاهش نیروی پیوند دهنده آنها باعث جدا شدنشان می‌گردد. جدا شدن منافذ از مرزدانه‌ها عامل محدودکننده چگالی نهایی ناشی از تفجوشی می‌باشد. طولانی بودن زمان تفجوشی برای دستیابی به ویژگی‌های مطلوب و چگالش قطعه ضروری است. در این مرحله نمونه‌ها را در کوره لوله‌ای تحت گاز آرگون و تا دمای 1300°C به مدت ۲ ساعت نگه داشته می‌شوند. خواص مکانیکی به دست آمده با خواص تئوری مقایسه و برای دماهای بالاتر از 1300°C تخمین زده شد. برای دماها و زمان‌های بالاتر خطر تجزیه نانولوله کربنی وجود دارد. برای جلوگیری از ایجاد انحنا یا شکم روی نمونه‌ها، روی سطح صافی از یک بوتله قایقی قرار گرفتند.

مرحله پایانی تفجوشی فرایندی کند است که در آن منافذ کروی مجزا از هم با مکانیزم نفوذ حجمی منقبض می‌گردند. منفذی که بر روی مرز دانه قرار گرفته است به وسیله نیروی قابل ملاحظه‌ای که از زاویه دو وجهی کوچک ناشی می‌شود، به مرز دانه وصل شده است. پس از گسسته شدن پیوند بین منفذ و مرز دانه، لازم است منفذ آزاد شده تهی‌جاها را به سمت مرزدانه‌های اطراف هدایت نماید تا انقباض که فرایندی کند نیز هست، ادامه یابد. در این مرحله نمونه‌ها خیلی آرام سرد می‌شوند و حتما باید جریان گاز آرگون در کوره برقرار باشد تا نانولوله کربنی تجزیه نشود. زمانی که دما به 400°C رسید می‌توان جریان گاز آرگون را قطع کرد، زیرا خطر تجزیه وجود ندارد. در نهایت نمونه‌های تفجوشی شده را می‌توان پس از سرد شدن از کوره خارج کرد (شکل ۲-۱۰).



شکل ۲-۱۰- نمونه‌های تولید شده پس از تف‌جوشی

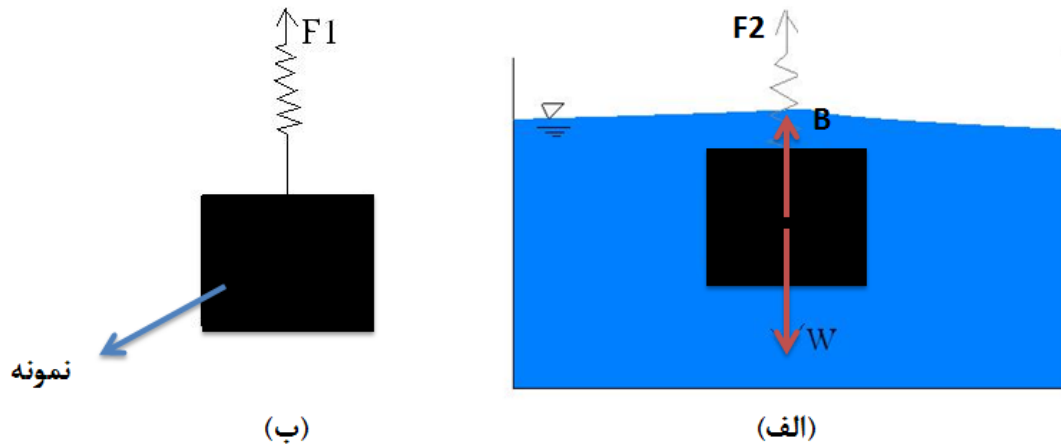
۲-۸- خواص مکانیکی نمونه‌ها تف‌جوشی شده

این بخش به بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی شامل چگالی، سختی، استحکام و چقرمگی، همچنین به مقایسه این خواص با سرامیک ZTA می‌پردازد.

۲-۸-۱ مطالعه خواص مکانیکی

چگالی

برای اطمینان بیشتر در اندازه‌گیری چگالی به صورت آزمایشگاهی، چگالی به دو روش اندازه‌گیری شد. در روش اول جرم نمونه‌ها با ترازو به دست آمد. توسط کولیس ابعاد آنها تعیین و حجم آنها محاسبه شد. سپس برای اندازه‌گیری چگالی رابطه $\rho = m/v$ به کار برده شد. در روش دوم از قانون ارشمیدس برای اندازه‌گیری چگالی استفاده شد. وقتی جسمی را درون یک بشر حاوی آب می‌اندازیم (شکل ۲-۱۱) اگر جسم تماماً درون آب فرو رود 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.



شکل ۲-۱۱-الف) نمونه غوطه‌ور شده در بشر حاوی آب مقطر ب) نمونه در حالت آزاد

بشر حاوی آب مقطر روی ترازوی دیجیتالی با دقت $0,001$ g قرار گرفته و عدد روی نمایشگر را صفر می‌کنیم. برای اندازه‌گیری چگالی گرده نانوکامپوزیتی، آن را توسط نخ یا سیم فلزی بسیار نازک به قلاب آویزان و در داخل بشر مذکور کاملاً غوطه‌ور می‌سازیم. 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 نیروی وزن نمونه قبل از غوطه‌وری، F_1 نیروی وزن آن بعد از غوطه‌ور شدن، ρ_w چگالی آب و v_c حجم نمونه باشد، چگالی نمونه به صورت زیر به دست می‌آید:

$$F_1 = W = m_c g = \rho_c v_c g \quad 1-2$$

$$F_2 = W - B = \rho_c v_c g - \rho_w v_c g = v_c g (\rho_c - \rho_w) \quad 2-2$$

$$F_2 - F_1 = m_B g = g v_c \rho_w \quad 3-2$$

$$v_c = m_B \quad 4-2$$

بنابراین طبق رابطه ۴-۲ حجم نمونه همان جرم شناوری می‌باشد. پس از اندازه‌گیری جرم نمونه‌ها با ترازو چگالی به دست می‌آید. در دمای 1600°C تحت خلا چگالی آلومین $3,97\text{ g/cm}^3$ نانولوله کربنی چند جداره $1,85\text{ g/cm}^3$ و زیرکونیا دارای چگالی $6,05\text{ g/cm}^3$ می‌باشند. محاسبه چگالی تئوری به صورت زیر می‌باشد. اگر جرم کل نمونه نانوکامپوزیتی برابر M ، حجم نمونه برابر v و چگالی آن برابر ρ باشد، برای نانوکامپوزیت دارای اجزای ۱، ۲، ۳ داریم

$$M = m_1 + m_2 + m_3 + \dots \quad 5-2$$

$$\rho v = \rho_1 v_1 + \rho_2 v_2 + \rho_3 v_3 + \dots \quad 6-2$$

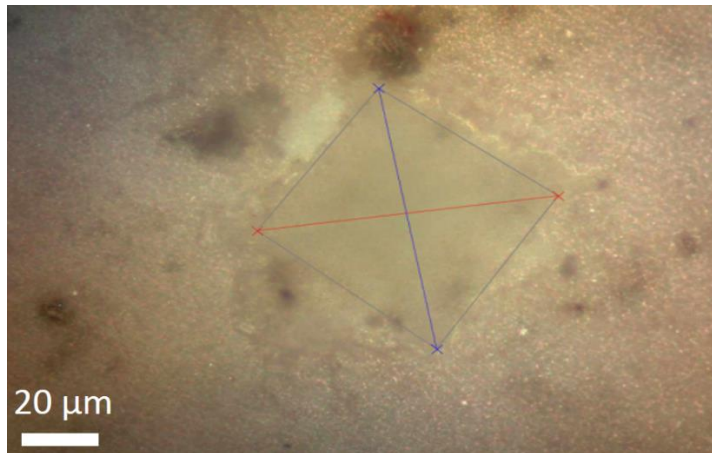
$$\rho = \rho_1 V_1 / V + \rho_2 V_2 / V + \rho_3 V_3 / V + \dots$$

۷-۲

بنابراین چگالی تئوری نانوکامپوزیت سه‌تایی حدود $3,75 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد.

سختی و چقرمگی

به دست آوردن سختی نمونه‌ها از طریق سختی‌سنج ویکرز می‌باشد. در آزمون سختی ویکرز^۱ از یک هرم با قاعده مربع به عنوان سنبه استفاده می‌شود. زاویه میان وجوه مقابل این هرم ۱۳۶ درجه است. ابتدا باید نمونه‌ها را پولیش کرده، سپس فرورونده الماسی با نیروی تنظیم ۰,۳ تا ۱ کیلوگرم به مدت ۱۵ ثانیه اعمال شد. لوزی به جای مانده را به وسیله میکروسکوپ اپتیکی که دارای لنزهایی با بزرگنمایی‌های مختلف می‌باشد و به یک کامپیوتر دارای نرم‌افزار Hareh 4.2.4I متصل است، می‌توان مشاهده کرد (شکل ۲-۱۲). پس از اندازه‌گیری قطرهای لوزی به‌جای مانده، به‌صورت خودکار می‌توان سختی ویکرز را توسط این نرم‌افزار محاسبه نمود. در شکل زیر یکی از لوزی‌های به‌جای مانده از این سختی‌سنج مشاهده می‌شود.



شکل ۲-۱۲- لوزی به‌جای مانده از سنبه و اندازه‌گیری قطرهای لوزی و عدد سختی ویکرز

با توجه به طول ترک‌های ریز به‌جا مانده (در گوشه‌های لوزی) توسط فرورونده الماسی ویکرز، توسط روش آنستیس چقرمگی محاسبه شد. آنستیس و همکارانش مکانیزم شکست دوبعدی را مورد بررسی و تحلیل قرار دادند [۷۳] و فرمولی برای چقرمگی شکست ارائه دادند:

$$K_{IC} = 0.016(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$$

۵-۲

^۱ Vickers Hardness

که در آن C میانگین طول ترک‌های ایجاد شده در رئوس تا مرکز لوزی بر حسب متر می‌باشد که به دلیل کوچک بودن با نرم‌افزار بر حسب میکرومتر قابل اندازه‌گیری است که در فرمول فوق بر حسب متر نوشته می‌شود، P نیروی وارده از فرو رونده الماسی بر حسب نیوتن، E مدول یانگ بر حسب GPa و H مقدار سختی ویکرز بر حسب GPa می‌باشد. اگر E_c مدول یانگ نمونه نانوکامپوزیتی، S سطح مقطع نمونه، ε کرنش ایجاد شده در نمونه و P_C بار وارده بر نمونه باشد، به دلیل یکسان بودن تغییر شکل در هر یک از اجزای نانوکامپوزیت، محاسبه مدول یانگ نانوکامپوزیت سه تایی به صورت زیر می‌باشد

$$P_C = \varepsilon E_c S_c \quad ۸-۲$$

$$P_C = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \quad ۹-۲$$

$$\varepsilon E_c S_c = \varepsilon E_1 S_1 + \varepsilon E_2 S_2 + \varepsilon E_3 S_3 + \dots \quad ۱۰-۲$$

$$E_c = E_1 S_1 / S_c + E_2 S_2 / S_c + E_3 S_3 / S_c + \dots \quad ۱۱-۲$$

نسبت S_1 / S_c همان کسر حجمی جزء اول می‌باشد.

استحکام

تست استحکام دو محوره^۱ برای مواد ترد در مقایسه با تست تک محوره فواید زیادی مانند: اجتناب از بارهای کششی لبه‌ای، تشابه وضعیت تنش با انواع بارگذاری (مانند بار ناشی از شوک حرارتی) دارد. در این میان تست ساچمه روی سه ساچمه^۲ دارای مزایایی دیگر مانند هم‌راستایی آسان نمونه‌ها در بندها^۳، دور بودن بیشترین تنش کششی در نمونه‌ها از لبه‌های نمونه و غیره می‌باشد [۷۴]. طراحی قسمت‌های مختلف این تست در پیوست ۱ آمده است.

تعیین استحکام نمونه‌ها با توجه به رابطه ۱۲-۲ می‌باشد [۷۴]:

$$\sigma_{max} = f \cdot \frac{P}{t^2} \quad ۱۲-۲$$

^۱ Biaxial strength testing

^۲ Ball three balls test

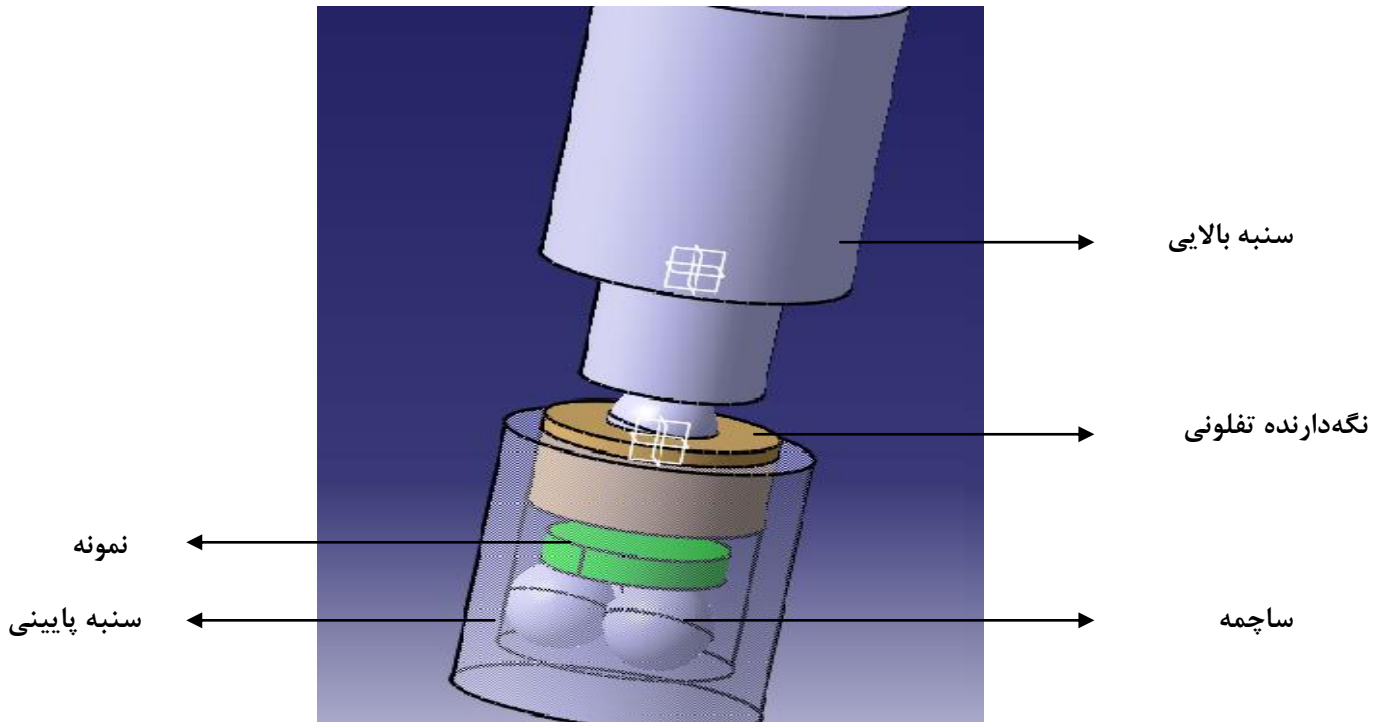
^۳ Fixtures

f ضریبی است که به هندسه نمونه و ساچمه، نسبت پواسون ماده تست شده و به مقدار بار انتقالی از قید به نمونه بستگی دارد و P مقدار نیروی شکست نمونه در آزمایش فشار می‌باشد. محاسبات نشان می‌دهد که تخمینی از ضریب f به صورت زیر می‌باشد [۷۴]:

$$f = 2.58 - 0.67 \cdot \left(\frac{t}{t_0} - 1 \right) \quad ۱۳-۲$$

که در آن t_0 ضخامت اولیه نمونه و t ضخامت نمونه پس از تفجوشی می‌باشد. طراحی سه بعدی از بخش‌های مختلف این تست در نرم‌افزار CATIA V5 R21 در شکل ۱۳-۲ نشان داده شده است. شکل ۱۴-۲ دستگاه تست کشش اونیورسال را نشان می‌دهد که در تست فشار به منظور اندازه‌گیری نیروی شکست گرفته‌ها از آن استفاده می‌شود.

محاسبه استحکام شکست نمونه D به این صورت می‌باشد که ابتدا با تست B3B و از روی نمودار نیرو بر حسب جابجایی دستگاه، نیروی شکست خوانده می‌شود. مقدار این نیروی شکست اولیه برابر $0,1 \text{ KN}$ می‌باشد. باید توجه داشت که مقدار واقعی نیروی شکست بیشتر است و از افزودن نیروی وزن سنبه بالایی و ساچمه به نیروی شکست اولیه محاسبه می‌شود. جرم سنبه بالایی و ساچمه را با ترازوی دیجیتالی اندازه‌گیری کرده و مقدار آن 1010 g می‌باشد. بنابراین نیروی شکست برابر $110,1 \text{ N}$ می‌باشد. ضخامت اولیه نمونه A برابر 2 mm و ضخامت نهایی آن پس از تفجوشی $1,6 \text{ mm}$ می‌باشد. به وسیله رابطه ۱۳-۲ مقدار f برابر $2,714$ و در نهایت مقدار استحکام شکست از رابطه ۱۲-۲ برابر 116 MPa محاسبه می‌شود. محاسبه استحکام شکست سایر نمونه‌ها نیز به همین صورت می‌باشد.



شکل ۲-۱۳- بخش‌های مختلف در تست B3B

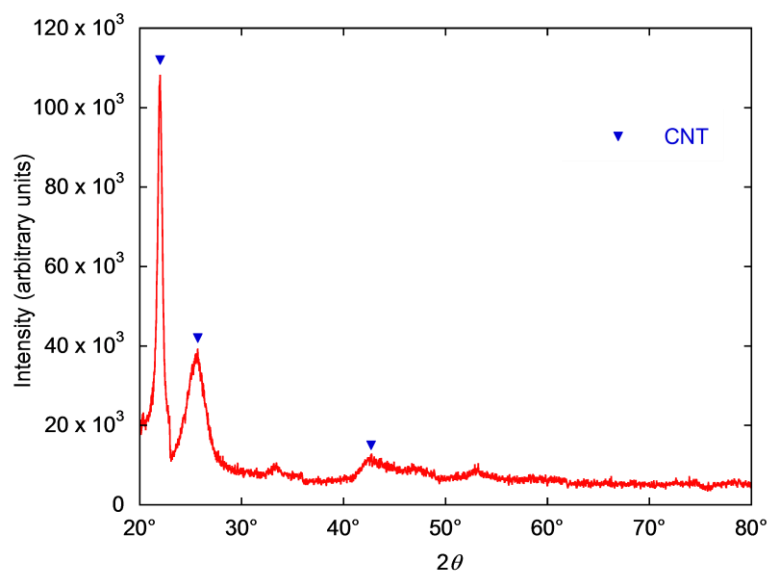


شکل ۲-۱۴- دستگاه تست فشار برای اندازه‌گیری استحکام

فصل ۳ نتایج و بحث

۱-۳ بررسی فازی و دمای تجزیه پودر پوشش داده شده به منظور کریستالی کردن

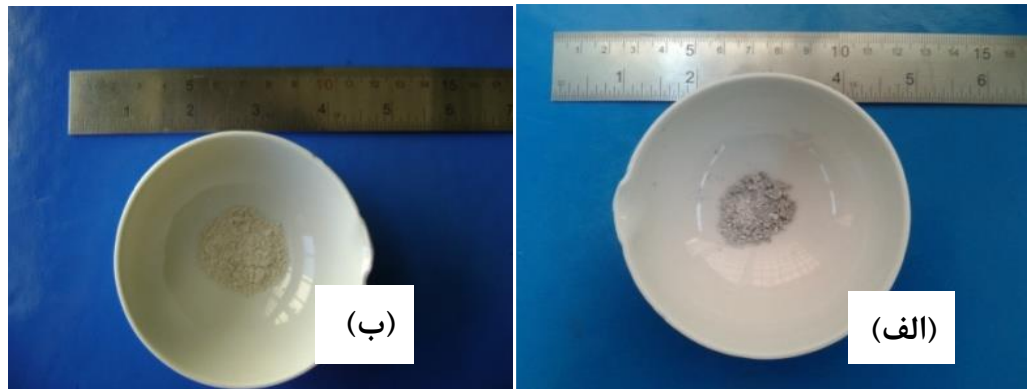
آزمایش تفرق اشعه ایکس (XRD) روی نانولوله کربنی چندجداره بدون پوشش با اکسید آلومینیم، انجام شد. از مقایسه شکل ۱-۳ بدست آمده با نتایج سایر محققین [۳۱] وجود پیک‌های نانولوله کربنی ثابت می‌شود.



شکل ۱-۳- طیف XRD^۱ برای نانولوله کربنی چندجداره بدون پوشش

^۱ X ray diffraction

پس از پوشش دهی پودر نانولوله کربنی، در دماهای بین ۴۰۰ تا ۵۵۰ °C، پودر سفیدرنگی مشاهده گردید که نشان از اکسید آلومینیم است، زیرا اکسید آلومینیم سفید رنگ است (شکل ۳-۲).

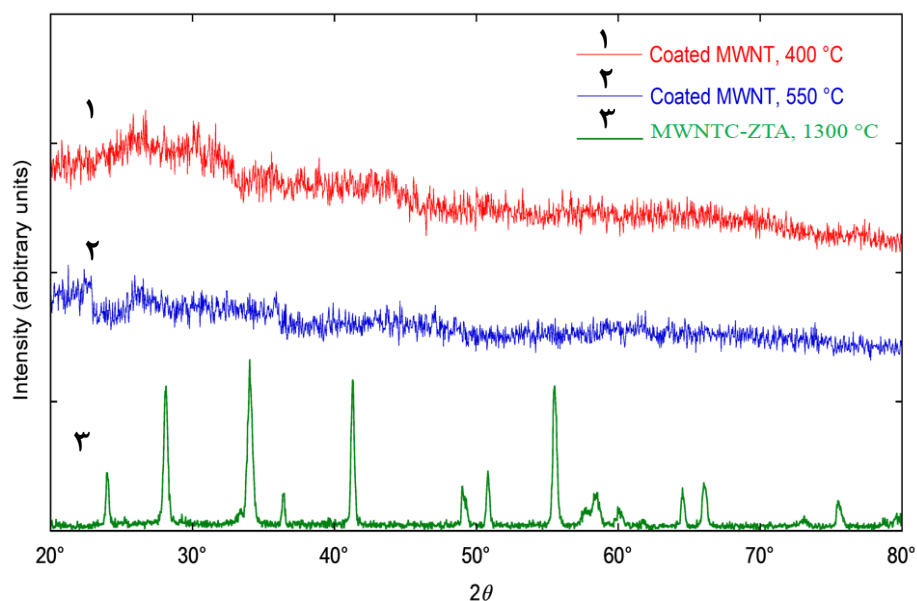


شکل ۳-۲- نانولوله کربنی پوشش داده شده (الف) در دمای ۴۰۰ °C (ب) ۵۵۰ °C

برای اطمینان از پوشش اکسید آلومینیم، آزمایش XRD انجام شد (شکل ۳-۳). نتایج حاکی از آمورف بودن ساختار پودر پوششی می‌باشد و نمی‌توان حضور اکسید آلومینیم را در این آزمایش ثابت کرد. چندین نتیجه به دست آمد:

- نمودارهای حاصله نشان می‌دهد ساختار به دست آمده آمورف است. به عبارتی اکسید آلومینیم پوشش داده شده آمورف می‌باشد. احتمالاً در دماهای بالاتر از شکل آمورف خارج می‌شود. اما مشکل تجزیه نانولوله کربنی چندجداره در دمای بالاست.
- حلال مورد استفاده در مقاله مورد نظر آب مقطر می‌باشد. احتمال می‌رود حلال در نتیجه نمودار XRD حاصله اثر داشته باشد.

هریک از موارد فوق به طور جداگانه بررسی شد، نتیجه حاکی از آمورف بودن ساختار نانولوله کربنی پوشش داده شده با اکسید آلومینیم است. اما پس از تفجوشی نمونه نانوکامپوزیتی تحت گاز آرگون در دمای ۱۳۰۰ °C، ساختار کریستالی به دست آمد (شکل ۳-۳). این به دلیل متفاوت بودن دمای تجزیه مواد تشکیل دهنده نانوکامپوزیت می‌باشد. تنها یک مقاله و به طور مستقیم به ساختار کریستالی از پودر نانولوله پوشش داده شده با اکسید آلومینیم در دمای ۴۰۰ °C دست یافتند [۳۱]، که با توجه به آزمایش‌های انجام شده رسیدن به این ساختار در دماهای پایین امکان پذیر نمی‌باشد.

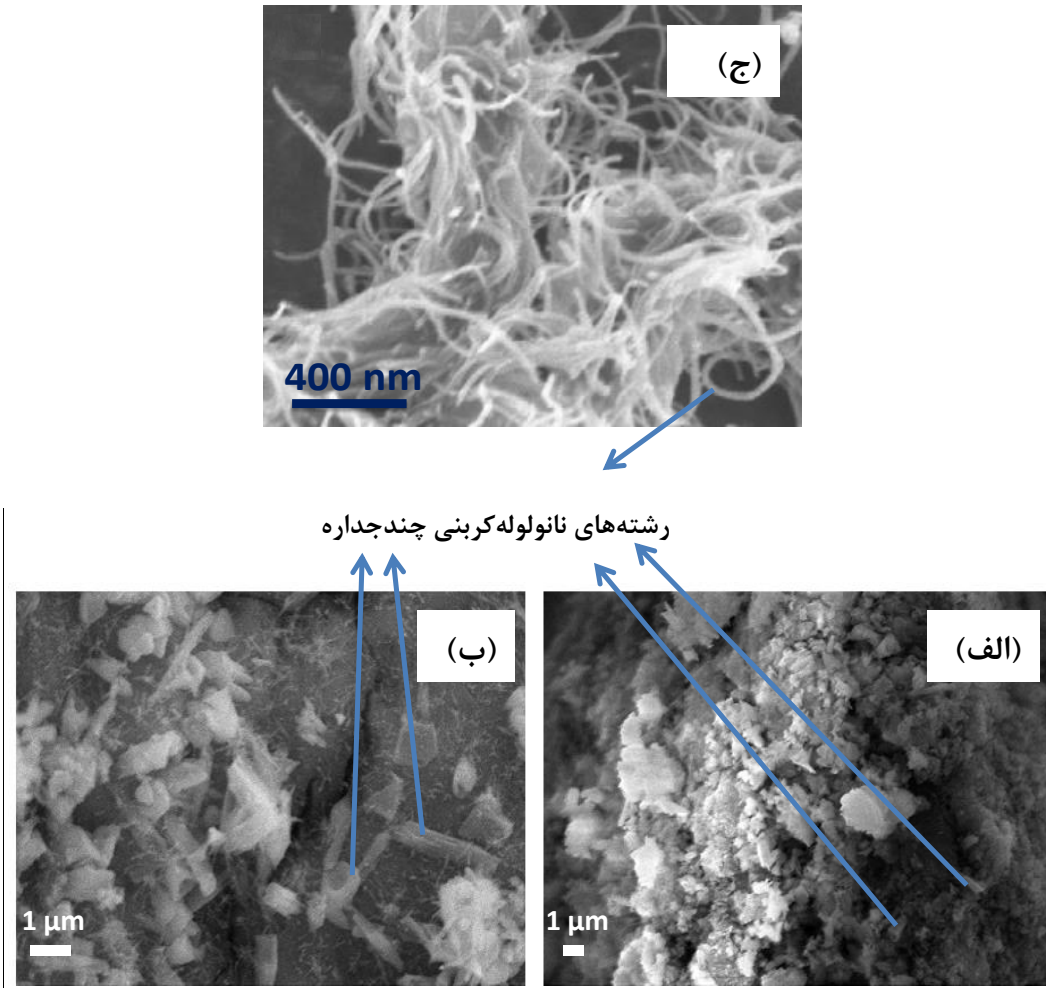


شکل ۳-۳- طیف XRD برای نانولوله کربنی پوشش داده شده در دماها و شرایط مختلف

۲-۳ بررسی مورفولوژی پودرهای تهیه شده

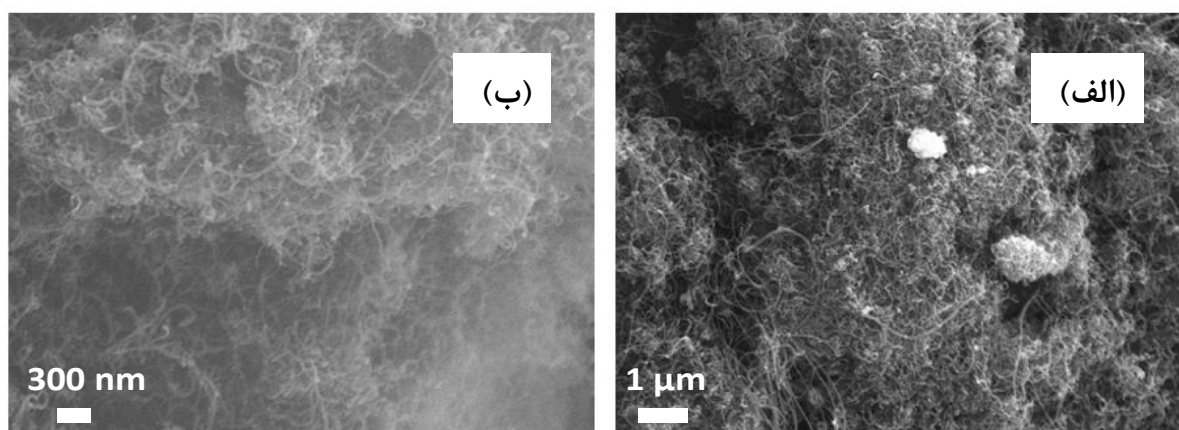
ریزساختار نانولوله کربنی پوشش داده شده و بدون پوشش به وسیله SEM^۱ بررسی شد. مورفولوژی به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی برای نانولوله کربنی بدون پوشش در دو حالت با بزرگنمایی مختلف نشان از وجود نانولوله کربنی دارد (شکل ۳-۴). تحقیقات نشان می‌دهد [۳۱] که این نوع نانولوله در حالت پراکنده شده بوسیله امواج فراصوت در آب مقطر و پس از خشک شدن به صورت (شکل ۳-۴-ج) می‌باشد.

^۱ Scanning electron microscopy



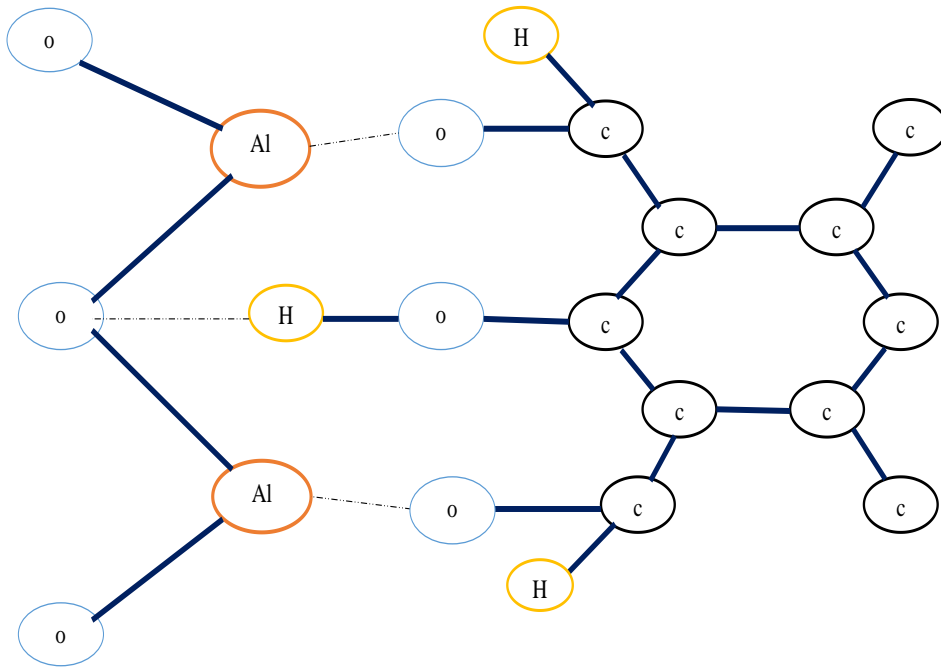
شکل ۳-۴- آزمایش SEM روی نانولوله کربنی بدون پوشش (الف) با بزرگنمایی ۸۰۰۰ برابر (ب) با بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ برابر (ج) در حالت پراکنده شده به صورت یکنواخت

همچنین آزمایش SEM روی نمونه‌های پوشش داده شده نانولوله کربنی چندجداره که در دمای 400°C در کوره معمولی پخت شد، حاکی از پوشش اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی دارد (شکل ۳-۵). مقایسه میان شکل ۳-۴-ج با شکل ۳-۵-ب حاکی از پوشش اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره می‌باشد. این مقایسه بر اساس مشابه بودن دو نوع نانولوله از لحاظ چندجداره بودن پراکندگی و ابعاد SEM صورت گرفته است.



شکل ۳-۵- آزمایش SEM روی نانولوله کربنی پوشش داده در دمای 400°C (الف) با بزرگنمایی ۱۸۰۰۰ برابر (ب) با بزرگنمایی ۳۶۰۰۰ برابر

بعد از غوطه‌ور کردن نانولوله کربنی درون محلول نیترات آلومینیم و درحین پراکنده‌سازی به وسیله امواج فراصوت، روی سطح نانولوله‌های کربنی چندجداره گروه‌های هیدروکسیل (O-H) و کربوکسیل (C=O) تشکیل می‌شود. نتایج حاصل از SEM و XRD نمونه‌های پوشش داده شده حاکی از آن است که اتم آلومینیم در اکسید آلومینیم در راستای اتم اکسیژن گروه کربوکسیل قرار گرفته و اتم آلومینیم جفت الکترون‌های اتم اکسیژن گروه کربوکسیل را به سمت خود کشانده و تشکیل پیوند می‌دهد. از طرفی اتم اکسیژن آلومین با هیدروژن گروه هیدروکسل نانولوله کربنی تشکیل پیوند هیدروژنی می‌دهد [۳۱]. از این رو و با توجه به نتایج حاصل از SEM و XRD می‌توان نتیجه گرفت که اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره پوشش داده شد. شکل ۳-۶ شماتیکی از تشکیل این پیوندها را نشان می‌دهد [۳۱].



شکل ۳-۶- شماتیکی از پوشش دهی اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره [۳۱]

۳-۳ بررسی نتایج خواص مکانیکی

۳-۳-۱ بررسی چگالش کرده تفجوشی شده

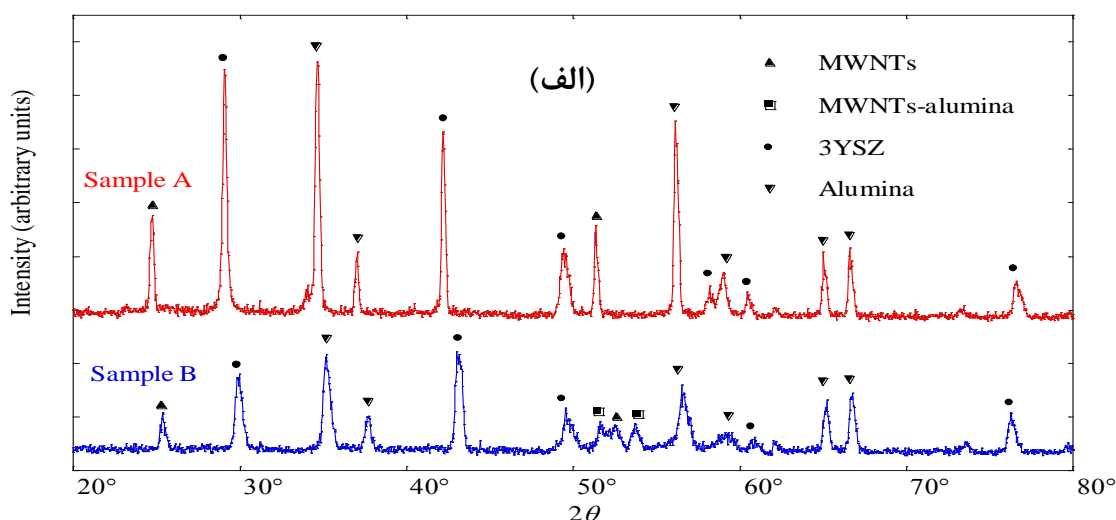
افزایش دمای تفجوشی باعث افزایش چگالی می‌شود، زیرا افزایش دما کمک به افزایش حجم اتمی و به هم پیوستن اتم‌های مجاور و کاهش و حذف تخلخل‌های موجود و در نتیجه کمک به تسهیل پدیده نفوذ می‌کند. مطابق با جدول ۳-۱ میزان تغییرات چگالی میان نمونه‌های مشابه مانند A و B تا دمای 1300°C تغییرات زیادی ندارد ولی به صورت تئوری با افزایش دما تا 1600°C میزان افزایش چگالی قابل ملاحظه می‌باشد، این نتیجه‌ای است که از محاسبات چگالی از قانون مخلوط فازها بدست آمد و در بخش ۳-۸-۱ در محاسبه چگالی به آن اشاره شد. دلیل این افزایش تفاوت دمای تفجوشی مواد تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت سه‌تایی می‌باشد. باید توجه داشت که چگالی نمونه‌ها در دمای 1600°C همان چگالی تئوری می‌باشد و مقدار آن $3,75$ می‌باشد. البته مقدار چگالی عملی همیشه پایین‌تر از چگالی تئوری می‌باشد، زیرا هیچ‌گاه نمونه به طور کامل متراکم نمی‌گردد.

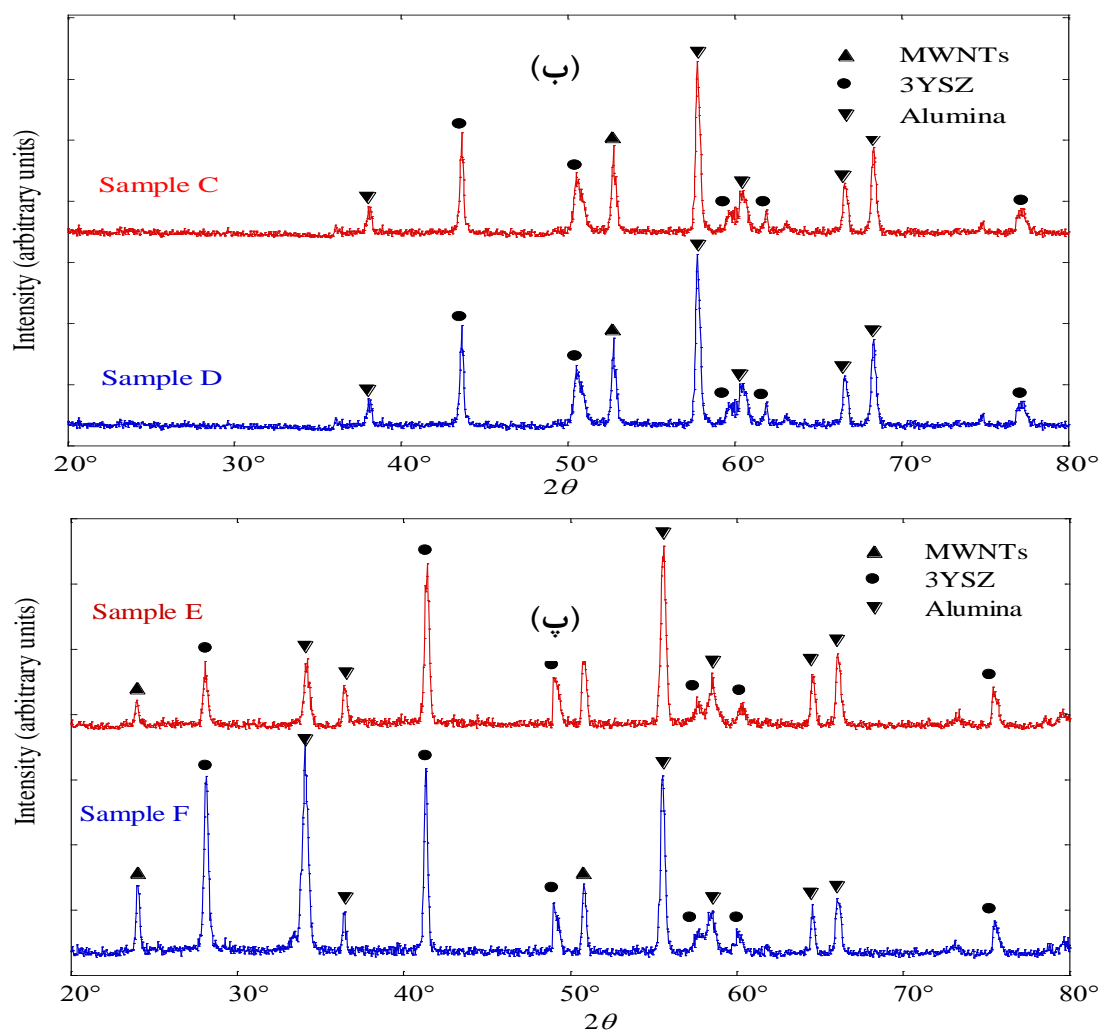
جدول ۳-۱- چگالی نمونه‌ها در دمای 1300°C

نمونه‌ها	A	B	C	D	E	F
چگالی قبل از تفجوشی (g/cm^3)	۲,۱۵	۲,۴۳۱	۱,۷۰۴	۱,۷۱۲	۲,۱۵۲	۲,۰۷۱
چگالی در دمای 1300°C (g/cm^3)	۲,۴۳۸	۲,۵۳۲	۲,۲۴۵	۲,۰۶۷	۲,۴۳	۲,۵۰۵

۲-۳-۲ بررسی فازی سطح گرده تفجوشی شده

تایید وجود اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت به وسیله تست XRD صورت گرفت. پیک‌های خروجی نشان از وجود اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت می‌باشد (شکل ۳-۷). به عنوان مثال، تنها تفاوت نمونه A و B این است که نانولوله کربنی در نمونه A با اکسید آلومینیم پوشش داده شد ولی در نمونه B، این نانولوله بدون پوشش می‌باشد. تفاوت در نمودار XRD این دو نمونه نشان از پوشش‌دهی نمونه A است. در سایر نمونه‌ها مانند نمودار E و F به دلیل کم بودن مقدار نانولوله کربنی اختلاف ناچیزی میان نمودارهای XRD مشاهده می‌شود و احتمالاً در دماهای بالاتر تفاوت قابل ملاحظه می‌باشد. علت اینکه در نمونه C و D فاز 3YSZ در زاویه 25° به سختی دیده می‌شود این است که شدت پیک‌های خروجی از نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها به نصف کاهش یافته است. نتیجه دیگری که از نمودارهای زیر یافت می‌شود این است که نمونه‌های پوشش‌داده شده نسبت به نمونه‌های بدون پوشش به دلیل تلاطم و پراکندگی بیشتر بوسیله امواج فراصوت دارای شدت‌های پایین‌تری می‌باشند. در این حالت ساختار و نظم شبکه کریستالی تا حدودی تحت تاثیر عملیات فراصوت قرار گرفته است.





شکل ۳-۷- طیف XRD برای نانوکامپوزیت‌های تف جوشی شده در دمای 1300°C (الف) نمونه A و B (ب) نمونه C و D (پ) نمونه E و F

۳-۳-۳ سختی، چقرمگی شکست و استحکام نمونه‌های تف جوشی شده

اندازه‌گیری سختی ویکرز نمونه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های B، D و F دارای نانولوله کربنی چندجداره پوشش‌داده شده به ترتیب نسبت به نمونه‌های A، C و E دارای نانولوله بدون پوشش، سختی بالاتر و چقرمگی پایین‌تری دارند (جدول ۳-۲ و جدول ۳-۳). این ناشی از مقدار اضافی اکسید آلومینیمی می‌باشد که روی نانولوله کربنی پوشش داده شد، نیز پوشش مناسب اکسید آلومینیم مانع از لغزش آسان نانولوله کربنی در زمینه آلومین-زیرکونیا می‌گردد.

سختی نمونه‌های C و D نسبت به سایر نمونه‌ها بالاتر و چقرمگی آنها پایین‌تر است. این به دلیل وجود آلومین نانو می‌باشد که در مقایسه با آلومین ماکرو باعث افزایش سختی و کاهش چقرمگی شکست نمونه‌ها

می‌شود. از طرفی نمونه‌های E و F که دارای مقداری آلومین نانو می‌باشند، نسبت به نمونه‌های A و B سختی بیشتر و چقرمگی شکست کمتری دارند.

مقایسه چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی با سرامیک ZTA نشان می‌دهد که وجود نانولوله کربنی چندجداره با ۳ درصد وزنی عامل افزایش در میزان چقرمگی می‌باشد، زیرا با توجه به مکانیزم‌های چقرمگی یاد شده مثل پل زنی ترک و بیرون زدن نانولوله کربنی چقرمگی شکست افزایش می‌یابد [۳۷]، اما سختی در حد میانه‌ای قرار دارد.

با توجه به جدول ۳-۴ به علت نانو بودن اکسید آلومینیم نمونه‌هایی مانند C و D نسبت به نمونه‌های شامل آلومینای ماکرو مانند A و B دارای استحکام بالاتری می‌باشند و تا حدی اثر پوشش‌دهی در افزایش استحکام شکست نمونه‌های دارای نانولوله کربنی پوشش داده شده مشاهده می‌شود. نمونه ZTA دارای بیشترین استحکام شکست می‌باشد زیرا در دمای بالاتر از 1300°C یعنی 1400°C در کوره معمولی تف‌جوشی شده است.

جدول ۳-۲- سختی ویکرز نمونه‌ها

نمونه‌ها	A	B	C	D	E	F	ZTA
سختی { در دمای 1300°C (kg/mm^2)							
فقط نمونه ZTA تف‌جوشی شده در دمای 1400°C }	۱۲۵	۱۳۲	۱۷۴	۱۸۱	۱۴۲,۲	۱۵۱,۲	۱۴۰

جدول ۳-۳- چقرمگی شکست نمونه‌ها

نمونه‌ها	A	B	C	D	E	F	ZTA
چقرمگی { در دمای 1300°C ($\text{MPa m}^{1/2}$)							
فقط نمونه ZTA تف‌جوشی شده در دمای 1400°C }	۵,۸۳	۵,۶۳	۵,۱۵	۴,۷۸	۵,۵۷	۵,۴۲	۴,۵

جدول ۳-۴- استحکام نمونه‌های به دست آمده از تست B3B

نمونه‌ها	A	B	C	D	E	F	ZTA
استحکام { در دمای 1300°C (MPa)							
فقط نمونه ZTA تف‌جوشی شده در دمای 1400°C }	۳۱	۵۳	۱۰۱	۱۱۶	۸۴,۸۱۳	۹۵,۴۱۴	۴۰۰

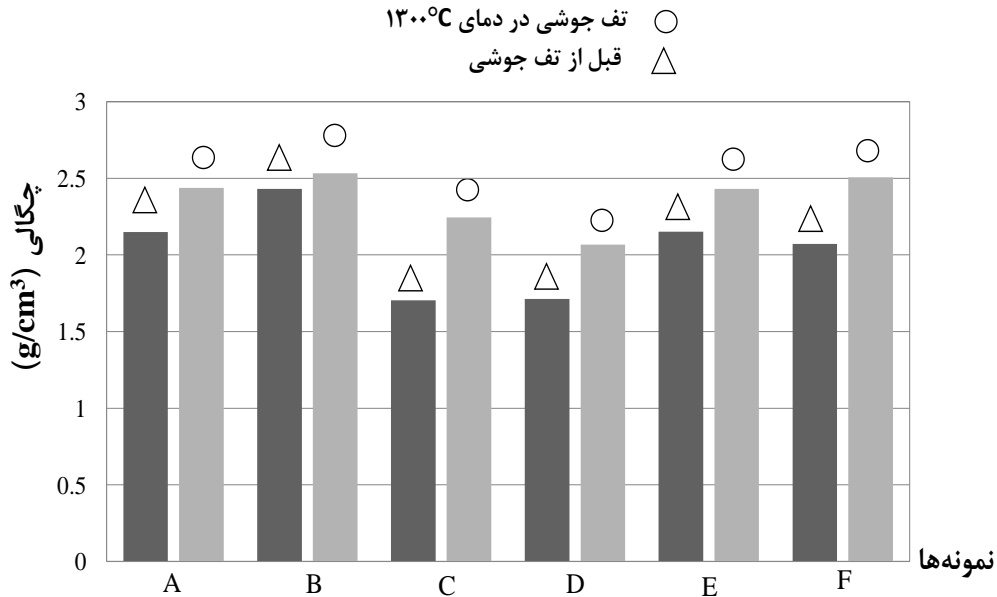
فصل ۴ نتیجه‌گیری

روش پوشش‌دهی تاکنون برای تولید کامپوزیت‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. در این تحقیق برای اولین بار از روش پوشش‌دهی-فشردن نانولوله‌های کربنی جهت تولید نانوکامپوزیت‌های سه‌تایی (آلومین-زیرکونیا-نانولوله کربنی)، به منظور دستیابی به توزیع بهتر ذرات کامپوزیت و بهبود خواص مکانیکی استفاده شد.

رسیدن به ساختار کریستالی نانولوله‌های کربنی در هنگام پوشش‌دهی آلومین روی نانولوله کربنی، از هدف‌های مهم این پژوهش در مرحله پوشش‌دهی بوده، نیز بررسی اثر پوشش‌دهی و مقایسه اثر آلومین ماکرو و نانو روی خواص مکانیکی نمونه‌ها تهیه شده از اهداف دیگر این پژوهش بود. برای بررسی اثر پوشش‌دهی در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت سه‌تایی، نمونه‌ها یک بار با نانولوله کربنی بدون پوشش و بار دیگر با نانولوله کربنی پوشش داده شده، ساخته شدند. برای مقایسه اثر آلومین ماکرو و نانو روی خواص مکانیکی نمونه‌ها، نمونه‌هایی با آلومین ماکرو و نانو و حتی ترکیبی از این دو طبق قانون مخلوط فازها تهیه شد. پس از تفجوشی نمونه‌ها تحت گاز آرگون نتایجی به صورت زیر حاصل گشت.

- افزایش چگالی با افزایش دمای تفجوشی

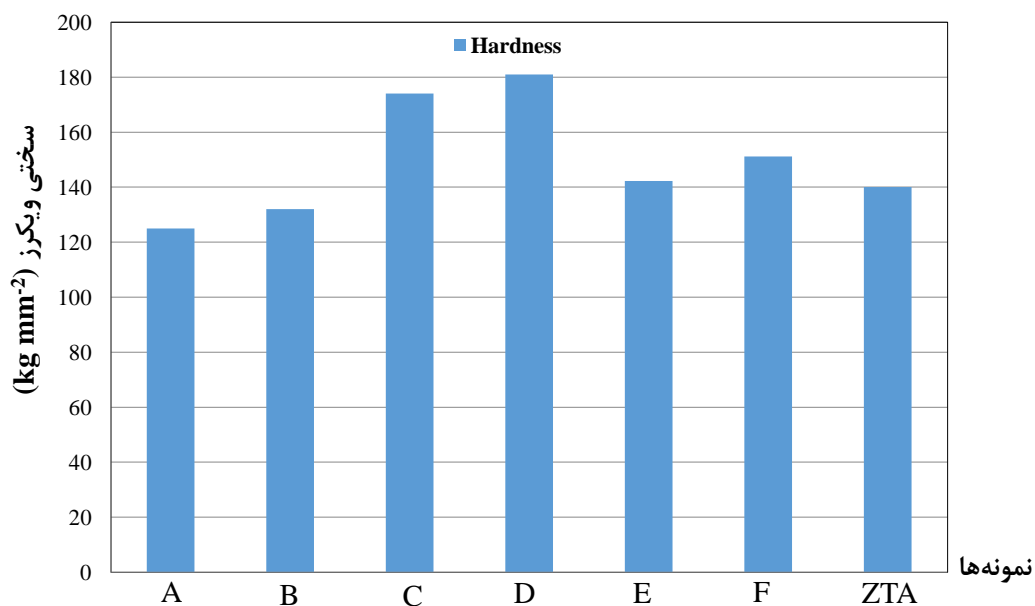
افزایش دمای تف‌جوشی باعث افزایش چگالی می‌شود، زیرا افزایش دما کمک به افزایش حجم اتمی و به هم پیوستن اتم‌های مجاور و کاهش و حذف تخلخل‌های موجود در ساختار شبکه کریستالی و در نتیجه کمک به تسهیل پدیده نفوذ می‌کند (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱- چگالی نمونه‌ها در دمای ۱۳۰۰°C

• نانو آلومین و پوشش اکسید آلومینیم به عنوان افزاینده در سختی

پوشش‌دهی اکسید آلومینیم روی نانولوله کربنی چندجداره عامل افزایش سختی می‌باشد. نیز وجود آلومین نانو به عنوان عاملی دیگر در افزایش بیشتر سختی نمونه‌ها شد. این ناشی از مقدار اضافی اکسید آلومینیمی می‌باشد که روی نانولوله کربنی پوشش داده شد، نیز پوشش مناسب اکسید آلومینیم مانع از لغزش آسان نانولوله کربنی در زمینه آلومین-زیرکونیا شد (شکل ۴-۲).

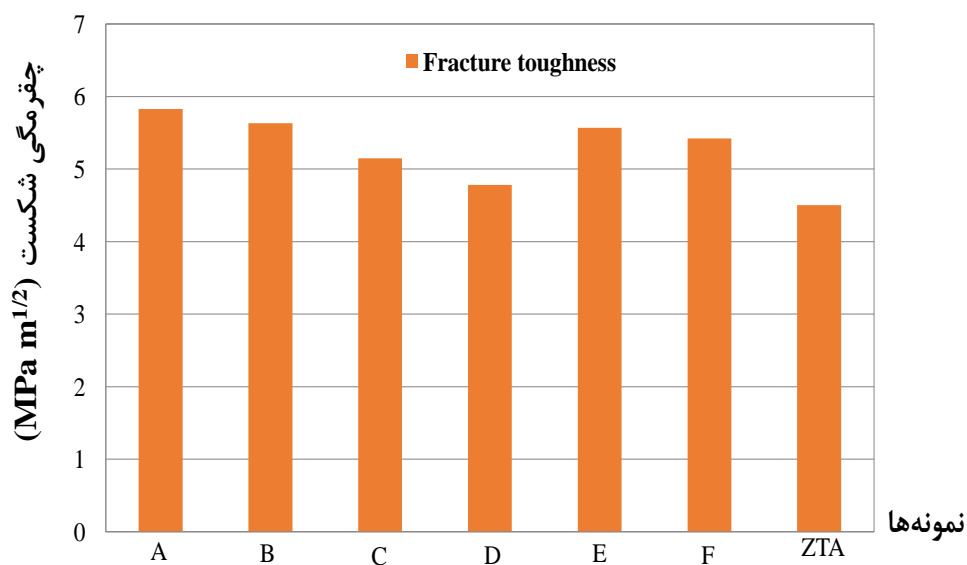


شکل ۴-۲- سختی نمونه‌ها در دمای ۱۳۰۰°C

- افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت سه‌تایی در مقایسه با کامپوزیت ZTA

وجود نانولوله کربنی با ۳ درصد وزنی عامل افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت شد (شکل ۴-۳). دلیل این افزایش با توجه به مکانیزم‌های چقرمگی یاد شده مثل پل زنی ترک و بیرون زدن نانولوله کربنی می‌باشد

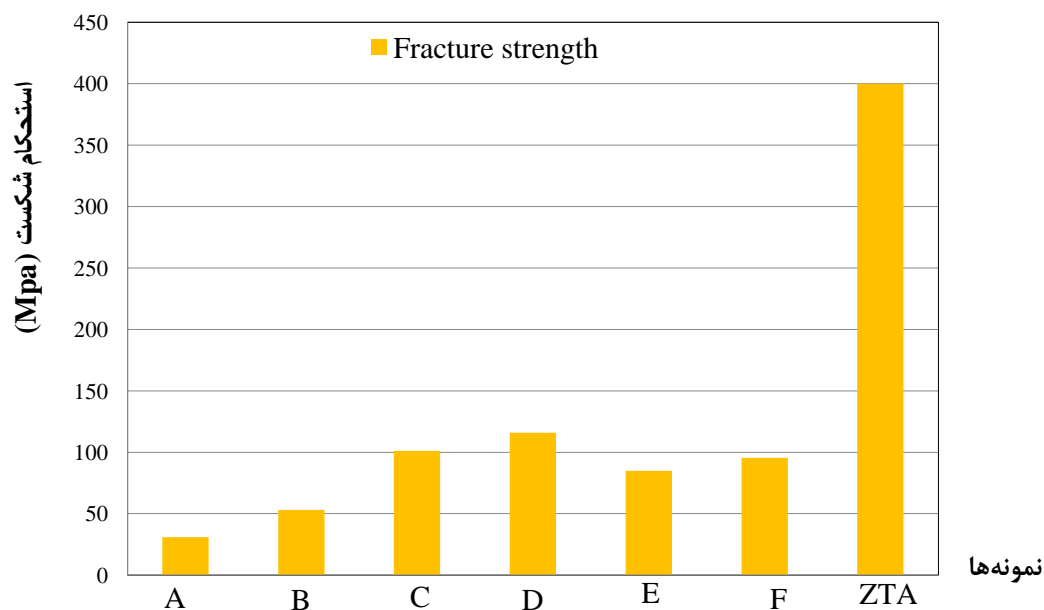
[۳۷]



شکل ۴-۳- چقرمگی شکست نمونه‌ها در دمای ۱۳۰۰°C

• اثر نانوالومین در افزایش استحکام و کاهش چگالی

وجود آلومین نانو همچنین باعث افزایش استحکام شکست نمونه‌های D و C شد و تا حدی اثر پوشش‌دهی در افزایش استحکام شکست نمونه‌های دارای نانولوله کربنی پوشش داده شده مشاهده گردید (جدول ۳-۴). نمونه ZTA درای بیشترین استحکام شکست می‌باشد زیرا در دمای 1400°C در کوره معمولی تفجوشی شده است و به علت حذف تخلل و فشردگی بیشتر ساختار در دماهای بالاتر، دارای استحکام بالاتری نیز می‌باشد (شکل ۴-۴). از طرفی نمونه‌های شامل نانوالومینا مانند نمونه‌های C و D به علت نانو بودن اکسید آلومینیم نسبت به نمونه‌های شامل آلومینای ماکرو مانند A و B دارای استحکام بالاتری می‌باشند.



شکل ۴-۴- استحکام شکست نمونه‌ها در دمای 1300°C

از آنجا که در ساخت بدنه نفربرها و صنایع هوافضا از کامپوزیت‌های آلومین-زیرکونیا استفاده می‌گردد، به ساخت نانوکامپوزیت سه‌تایی آلومین-زیرکونیا- نانولوله کربنی چندجداره پرداخته شد. با توجه به خصوصیات مکانیکی بهتر نانوکامپوزیت سه‌تایی اخیر می‌توان از آن به جای نانوکامپوزیت آلومین-زیرکونیا در صنایع دفاعی استفاده کرد. پیشنهادی که برای ادامه کار توصیه می‌شود این است که به بررسی خصوصیات مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصد‌های وزنی مختلف از نانولوله کربنی چندجداره و یا از انواع دیگر آن پرداخت تا اثر نانولوله کربنی را روی میزان چقرمگی و استحکام شکست و سایر خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت سه‌تایی دریافت. تفجوشی این نانوکامپوزیت در دماهای بالاتر از 1300°C می‌تواند مورد آزمایش قرار گیرد تا اثر دمای تفجوشی را در خصوصیات مکانیکی نانوکامپوزیت سه‌تایی بررسی کرد. همچنین می‌توان به ساخت

نانوکامپوزیت‌های چند لایه با آلومین-زیرکونیا- نانولوله‌کربنی به منظور بررسی خصوصیات مکانیکی و الکتریکی پرداخت. زیرا نانولوله‌کربنی می‌تواند جریان الکتریکی را از خود عبور دهد در حالی که سرامیک آلومینا به دلیل داشتن پیوند کووالانسی و نداشتن الکترون آزاد قادر به عبور جریان الکتریکی و هدایت حرارتی نمی‌باشد. پیشنهاد دیگر شبیه‌سازی مولکولی فرایند پوشش‌دهی نانولوله‌کربنی با آلومین و بررسی رفتارهای لغزشی میان دو سطح است. در ساخت ترانزیستورها میان صفحه‌های آند و کاتد ماده‌ای از جنس سیلیکون وجود دارد که هنگام برقراری جریان، الکترون را منتقل می‌کند، با توجه به اینکه نانولوله‌کربنی و به خصوص نانولوله تک جداره رسانایی خوبی دارد می‌توان به بررسی و شبیه‌سازی فرایندی پرداخت که در ترانزیستور به جای سیلیکون از نانولوله‌کربنی استفاده می‌شود و در نهایت خواص الکتریکی، هدایت حرارتی و بازدهی را بررسی کرد.

منابع

1. Inam, F., et al., *Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites*. Nanotechnology, 2008. **19**(19): p. 10.1088/0957-4484/19/19/195710.
2. Wang, J., et al., *Reinforcement of mullite matrix with multi-walled carbon nanotubes*. Ceramics International, 2007. **33**(5): p. 719-722.
3. Wei, T., et al., *A new structure for multi-walled carbon nanotubes reinforced alumina nanocomposite with high strength and toughness*. Materials Letters, 2008. **62**(4-5): p. 641-644.
4. Ye, F., et al., *Preparation and mechanical properties of carbon nanotube reinforced barium aluminosilicate glass-ceramic composites*. Scripta Materialia, 2006. **55**(10): p. 911-914.
5. Duszová, A., et al., *Microstructure and properties of carbon nanotube/zirconia composite*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(5): p. 1023-1027.
6. Maensiri, S., et al., *Carbon nanofiber-reinforced alumina nanocomposites: Fabrication and mechanical properties*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **447**(1-2): p. 44-50.
7. Zhan, G.D., et al., *Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites*. Nature Materials, 2003. **2**(1): p. 38-42.
8. Guo, S., R. Sivakumar, and Y. Kagawa, *Multiwall Carbon Nanotube-SiO₂ Nanocomposites: Sintering, Elastic Properties, and Fracture Toughness*. Advanced Engineering Materials, 2007. **9**(1-2): p. 84-87.
9. Shi Lei, et al., *Heterocoagulation System Assisted Adsorption of Carbon Nanotubes on Alumina for Toughening Ceramics*. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2008. **27**(3): p. 245-253.
10. Zhang, F.M., J.F. Sun, and J. Shen, *Effects of Carbon Nanotubes Incorporation on the Grain Growth and Properties of WC/Co Nanocomposites*. Materials Science Forum 2005. **475-479**: p. 989-992.
11. Balani, K., et al., *Plasma-sprayed carbon nanotube reinforced hydroxyapatite coatings and their interaction with human osteoblasts in vitro*. Biomaterials, 2007. **28**(4): p. 618-624.
12. Katsuda, Y., et al., *Reinforcement of precursor-derived Si-C-N ceramics with carbon nanotubes*. Journal of the European Ceramic Society, 2006. **26**(15): p. 3399-3405.

13. Xia, Z., et al., *Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites*. Acta Materialia, 2004. **52**(4): p. 931-944.
14. Iijima, S., *Growth of carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering: B, 1993. **19**(1-2): p. 172-180.
15. Safinajafabadi, A., R. Sarraf-Mamoory, and Z. Karimi, *Effect of organic dispersants on structural and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites*. Materials Research Bulletin, 2012. **47**(12): p. 4210-4215.
16. Sarkar, S.K. and B.T. Lee, *Evaluation and comparison of the microstructure and mechanical properties of fibrous Al₂O₃-(m-ZrO₂)/t-ZrO₂ composites after multiple extrusion steps*. Ceramics International, 2010. **36**(6): p. 1971-1976.
17. Davim, J.P., J. Silva, and A.M. Baptista, *Experimental cutting model of metal matrix composites (MMCs)*. Journal of Materials Processing Technology, 2007. **183**(2-3): p. 358-362.
18. Ahcéne, C., et al., *Low temperature sintered ZnTiO₃ dielectric ceramics with temperature coefficient of dielectric constant near zero*. Processing and Application of Ceramics, 2010. **4**(2): p. 75-80.
19. Mazaheri, M., D. Mari, and R. Schaller, *High temperature mechanical spectroscopy of yttria stabilized zirconia reinforced with carbon nanotubes*. physica status solidi (a), 2010. **207**(11): p. 2456-2460.
20. Hirota, K., et al., *The Study on Carbon Nanofiber (CNF)-Dispersed B₄C Composites*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. **6**(5): p. 607-616.
21. Tang, D., et al., *Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 2429-2436.
22. Zhang, X.F. and Y.C. Li, *On the comparison of the ballistic performance of 10% zirconia toughened alumina and 95% alumina ceramic target*. Materials & Design, 2010. **31**(4): p. 1945-1952.
23. Futaba, D.N., et al., *Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes*. Nat Mater, 2006. **5**(12): p. 987-994.
24. Zhang, X., et al., *Ultrastrong, Stiff, and Lightweight Carbon-Nanotube Fibers*. Advanced Materials, 2007. **19**(23): p. 4198-4201.
25. Wang, X., N.P. Padture, and H. Tanaka, *Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites*. Nat Mater, 2004. **3**(8): p. 539-544.

26. Malik, S.R., M.A. Maqbool, and H.I. S. Hussain, *Carbon Nano-Tubes: Description, Properties and Applications*. Journal of The Pakistan Materials Society, 2008. **2**(1).
27. Terrones, M., *SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE TWENTY-FIRST CENTURY: Synthesis, Properties, and Applications of Carbon Nanotubes*. Annual Review of Materials Research, 2003. **33**(1): p. 419-501.
28. Chen, J., et al., *Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science, 1998. **282**(5386): p. 95-98.
29. Yamamoto, G., et al., *A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties*. Nanotechnology, 2008. **19**(31): p. 10.1088/0957-4484/19/31/315708.
30. Sheldon, B.W. and W.A. Curtin, *Nanoceramic composites: Tough to test*. Nat Mater, 2004. **3**(8): p. 505-506.
31. Gupta, V.K., S. Agarwal, and T.A. Saleh, *Synthesis and characterization of alumina-coated carbon nanotubes and their application for lead removal*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **185**(1): p. 17-23.
32. Deville, S., et al., *Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(15): p. 2975-2982.
33. Guazzato, M., et al., *Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics*. Dent Mater, 2004. **20**(5): p. 449-56.
34. Hannink, R.H.J., P.M. Kelly, and B.C. Muddle, *Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics*. Journal of the American Ceramic Society, 2000. **83**(3): p. 461-487.
35. Shum, D.K.M. and J.W. Hutchinson, *On toughening by microcracks*. Mechanics of Materials, 1990. **9**(2): p. 83-91.
36. Claussen, N. and A.H. Heuer, *Transformation Toughening*, in Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials, R.J. Brook, Editor. 1991, Pergamon: Oxford. p. 494-497.
37. Mazaheri, M., et al., *Multi-walled carbon nanotube/nanostructured zirconia composites: Outstanding mechanical properties in a wide range of temperature*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(7): p. 939-945.
38. Kelly, A., *Reinforcement of structural materials by Long Strong Fibres*. Metallurgical Transactions, 1972. **3**(9): p. 2313-2325.
39. Sam-Daliri, O., M. Ghatee, and R. Zamani, *Study of mechanical properties of alumina/3YSZ composite prepared by polymer impregnation method*, in The 3rd International

Conference on Composites: Characterization, Fabrication and Application (CCFA-3) 2012: Tehran, Iran.

40. <http://web.ornl.gov/info/ornlreview/rev28-4/text/gelcast.htm>.

41. <http://physics.science.cmu.ac.th/electroceramic/instrument.htm>.

42. <http://www.mtm.kuleuven.be/Onderzoek/Ceramics/EPD>.

43. Lee, S.G., et al., *Polymer impregnation and pyrolysis process development for improving thermal conductivity of SiCp/SiC-PIP matrix fabrication*. Fusion Engineering and Design, 2008. **83**(5-6): p. 713-719.

44. http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube.

45. <http://www.sciencelearn.org.nz/Contexts/Nanoscience/Sci-Media/Images/Nanogears-part-of-a-molecular-machine>.

46. Wang, Y.-H., et al., *Formation of carbon nanotubes from polyvinyl alcohol using arc-discharge method*. Carbon, 2004. **42**(12-13): p. 2535-2541.

47. Yuge, R., et al., *Characterization and field emission properties of multi-walled carbon nanotubes with fine crystallinity prepared by CO₂ laser ablation*. Applied Surface Science, 2012. **258**(18): p. 6958-6962.

48. Sengupta, J. and C. Jacob, *Growth temperature dependence of partially Fe filled MWCNT using chemical vapor deposition*. Journal of Crystal Growth, 2009. **311**(23-24): p. 4692-4697.

49. <http://www.fy.chalmers.se/atom/research/nanotubes/images/thermal.jpg>.

50. Lu, K., *Rheological behavior of carbon nanotube-alumina nanoparticle dispersion systems*. Powder Technology, 2007. **177**(3): p. 154-161.

51. Hilding, J., et al., *Dispersion of Carbon Nanotubes in Liquids*. Journal of Dispersion Science and Technology, 2003. **24**(1): p. 1-41.

52. Mo, C.B., et al., *Fabrication of carbon nanotube reinforced alumina matrix nanocomposite by sol-gel process*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **395**(1-2): p. 124-128.

53. Rul, S., et al., *Percolation of single-walled carbon nanotubes in ceramic matrix nanocomposites*. Acta Materialia, 2004. **52**(4): p. 1061-1067.

54. Fan, J., et al., *Preparation and Microstructure of Multi-Wall Carbon Nanotubes-Toughened Al₂O₃ Composite*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(2): p. 750-753.

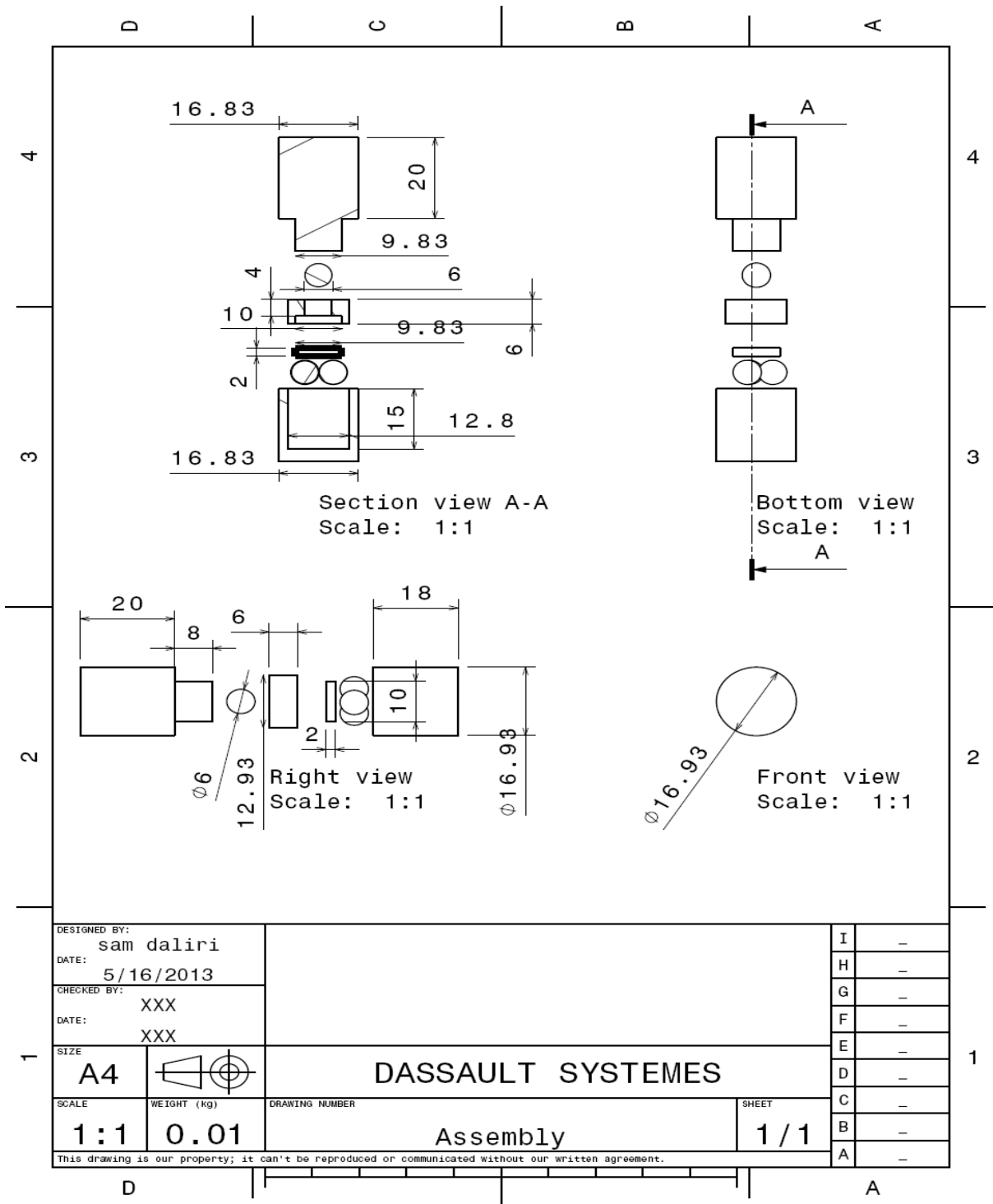
55. Zhu, Y.-F., et al., *Preparation and properties of alumina composites modified by electric field-induced alignment of carbon nanotubes*. Applied Physics A, 2007. **89**(3): p. 761-767.

56. Ahmad, K., W. Pan, and S.-L. Shi, *Electrical conductivity and dielectric properties of multiwalled carbon nanotube and alumina composites*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(13): p. 133122-3.
57. Zhan, G.-D., et al., *Thermoelectric properties of carbon nanotube/ceramic nanocomposites*. Scripta Materialia, 2006. **54**(1): p. 77-82.
58. Sun, J., L. Gao, and W. Li, *Colloidal Processing of Carbon Nanotube/Alumina Composites*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(12): p. 5169-5172.
59. Balani, K., et al., *In situ carbon nanotube reinforcements in a plasma-sprayed aluminum oxide nanocomposite coating*. Acta Materialia, 2008. **56**(3): p. 571-579.
60. Zhan, G.-D. and A.K. Mukherjee, *Carbon Nanotube Reinforced Alumina-Based Ceramics with Novel Mechanical, Electrical, and Thermal Properties*. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2004. **1**(2): p. 161-171.
61. Balázsi, C., et al., *Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements*. Current Applied Physics, 2006. **6**(2): p. 124-130.
62. Jiang, L. and L. Gao, *Carbon nanotubes-metal nitride composites: a new class of nanocomposites with enhanced electrical properties*. Journal of Materials Chemistry, 2005. **15**(2): p. 260-266.
63. Ukai, T., et al., *Preparation and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Dispersed Zirconia Nanocomposites*. Key Engineering Materials, 2006. **317-318**: p. 661-664.
64. Lim, D.S., et al., *Effect of CNT distribution on tribological behavior of alumina-CNT composites*. Wear, 2005. **259**(1-6): p. 539-544.
65. Huang, J.Y., et al., *Superplastic carbon nanotubes*. Nature, 2006. **439**(7074): p. 281-281.
66. Lourie, O., D.M. Cox, and H.D. Wagner, *Buckling and Collapse of Embedded Carbon Nanotubes*. Physical Review Letters, 1998. **81**(8): p. 1638-1641.
67. Treacy, M.M.J., T.W. Ebbesen, and J.M. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. Nature, 1996. **381**(6584): p. 678-680.
68. Wang, X., et al., *Reinforcement of Calcium Phosphate Cement by Bio-Mineralized Carbon Nanotube*. Journal of the American Ceramic Society, 2007. **90**(3): p. 962-964.
69. Sealy, C., *Noble metal nitrides under pressure: Fabrication and processing*. Materials Today, 2004. **7**(7-8): p. 15.
70. Sun, J., L. Gao, and X. Jin, *Reinforcement of alumina matrix with multi-walled carbon nanotubes*. Ceramics International, 2005. **31**(6): p. 893-896.
71. Gao, L., L. Jiang, and J. Sun, *Carbon nanotube-ceramic composites*. Journal of Electroceramics, 2006. **17**(1): p. 51-55.

-
72. <http://id.wikipedia.org/wiki/Etanol>.
73. Ćurković, L., et al., *hardness and fracture toughness of alumina ceramics*, in *conference of material, processes, friction and wear matrib 07*, 2007: vela luka.
74. Börger, A., P. Supancic, and R. Danzer, *The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination*. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. **24**(10–11): p. 2917-2928.

پیوست

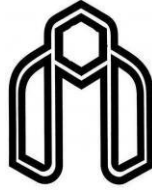
پیوست ۱. نقشه با جزئیات کامل از نمونه و نمونه‌ها مورد نیاز برای تست B3B مطابق با استاندارد ASTM4172. ابعاد بر حسب میلی‌متر می‌باشند.



Abstract

Engineering ceramics have high stiffness, excellent thermostability, and relatively low density, but their brittleness impedes their use as structural materials. Among alumina as a ceramic engineer despite having unique Features such as high hardness, high wear resistance, high fatigue and corrosion resistance, has low toughness. Incorporating carbon nanotubes (CNTs) into a brittle ceramic might be expected to provide CNT-ceramic composites with both high toughness and high temperature stability. Another effective method to improve the toughness of alumina, is using of the tetragonal zirconia as a secondary phase. At first aluminum nitrate aluminum nitrate is dissolved in ethanol. Also multi wall-carbon nanotubes (MWNTs) are dispersed into deionized water. Then aluminum nitrate solution is added dropwise into dispersed MWNTs and heated on stirrer to dried completely. Heating the material at 400 °C leads to make aluminum oxide coating on the MWNTs. The obtained powder is mixed with alumina and zirconia (3YSZ) powder and formed into cylindrical pellets using uniaxial pressing. To study the effect of aluminum oxide particle size on the mechanical properties, the same weight percent of nano and macro alumina added to the nanocomposition, separately. Sintering of the specimens is done in a tube furnace under argon atmosphere at 1300 °C for densification. Densities of sintered specimens are measured using Archimedes' method with water as the immersing medium. The fracture strength was measured by ball on three balls method and the fracture toughness and microhardness of the samples were studied by Vickers microhardness test. It was shown that alumina coated on the MWNTs and crystal structure of MWNTC obtained by sintering at 1300 °C. In addition, it was found that by adding MWNT with 3 wt% to ZTA ceramic composites hardness and fracture toughness improved. Furthermore, added nanoalumina to the nanocomposite compared to the larger particles of alumina increased fracture strength and hardness and leads to reduced density of the nanocomposite.

Keywords: Alumina, Zirconia, Carbon nanotube, Nanocomposite.



**Shahrood University
Department of Mechanical Engineering**

Thesis for Master of Science in Mechanical Engineering

Title

Preparation and characterization of CNT/ alumina/ zirconia nano-composite via a coating and consolidation technique

**Written by
Omid Sam Daliri**

**Supervisors
Dr. Seyed Hadi Ghaderi
Dr. Mojtaba Ghatee**

October 2013