





دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

دانشکده مهندسی مکانیک

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی مکانیک - طراحی کاربردی

موضوع:

ساخت کامپوزیت زمینه مسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی با
استفاده از متالورژی پودر

استاد راهنما:

دکتر علیرضا فتحی

اساتید مشاور:

دکتر محمد کاظم بشارتی گیوی

دکتر محمدهادی پاشایی

نام دانشجو:

ابوالفضل علی زاده صحرائی

شهریور ماه ۱۳۹۲

تقدیر و تشکر

بی هیچ تردیدی می‌دانم که طی مسیر، بی لطف پروردگار و یاری همراهان مهربانم، امکان‌پذیر نبوده است. لذا پس از سپاس بیکران به محضر مقدس الهی، بر خود لازم می‌دانم که مراتب سپاس و حق‌شناسی صمیمانه خود را از تنی چند از بزرگواران اعلام دارم:

نخست، جناب آقای دکتر فتحی به دلیل راهنمایی‌ها و حضور ارزنده‌شان و جناب آقای دکتر پاشایی به دلیل همکاری موثرشان. سلامت و توفیق روز افزون را برای این دو عزیز فرزانه و تمامی اساتید خوب دانشکده مهندسی مکانیک دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، از درگاه خداوند بزرگ خواستارم. جناب آقای دکتر بشارتی که با تمام مشغله‌های کاری، با حضوری پدران، مشوق و راهنمای من در انجام هر چه بهتر این پایان‌نامه بودند.

جناب آقای مهندس مشکین که با انگیزه رشد و اعتلای دانش و فناوری، بی هیچ منت، کمک‌های بی‌شائبه‌ی علمی و عملی خود را از اینجانب دریغ نفرمودند.

خانواده فرهیخته و دوست داشتنی‌ام، به ویژه پدر و مادر بزرگوام که حمایت‌ها و تشویق‌هایشان، همواره سبب دلگرمی من بوده است و برادرهای عزیزم حمیدرضا ناصرسعید و شهاب برون که با تخصیص امکانات آزمایشگاهی و مشاوره‌های دلسوزانه، به من در پیشبرد اهداف مد نظر یاری رساندند.

و تمامی دوستانی که در این مدت در کنارم بودند و نامی از آن‌ها در اینجا آورده نشد، چرا که به گفته‌ی شاعر اندرزگو:

سعديا گر همه شب شرح غمش خواهی گفت شب به پایان رود و شرح به پایان نرود

ابوالفضل علی‌زاده صحرائی

شهریور ۱۳۹۲

تقدیم به:

مادرم،

که نفسش همه رحمت است و نگاهش همه امید

و پدرم،

که دستانش همه صداقت است و وجودش همه ایمان

چکیده

کشف نانولوله‌های کربنی (CNTs) و خواص فوق‌العاده آن‌ها، پنجره‌ای جدید در زمینه‌ی مواد و نانوتکنولوژی باز کرده است. یکی از جاذبه‌های جهانی در استفاده از CNTها، به‌کارگیری آن‌ها در ساخت کامپوزیت‌ها است. در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت‌های مس تقویت شده با CNT، با درصدها و انواع مختلف CNTهای چند دیواره‌ی اصلاح شده، ساخته و خواص مکانیکی و الکتریکی آن‌ها بررسی شده است. در مرحله‌ی اول، خواص سطحی CNTهای اولیه به دو صورت عامل‌دار و پوشش‌دار کردن الکتروس، اصلاح شد. در مرحله‌ی بعد با ترکیب امواج التراسونیک و آسیاب‌کاری مکانیکی، پودر کامپوزیتی مس و CNT آماده شد. لازم به ذکر است پارامترهای انتخابی آسیاب‌کاری، با طراحی آزمایش به روش تاگوچی بررسی و مناسب‌ترین حالت برای آسیاب نمونه‌ها انتخاب شد. در نهایت، نمونه‌ها با استفاده از دستگاه پرس گرم سینتر شدند.

مشخصه‌یابی نمونه‌ها نشان داد افزایش زمان آسیاب‌کاری منجر به بهبود خواص مکانیکی می‌شود، اما چگالی آسیب‌های وارد شده به CNTها افزایش یافته که این امر خصوصاً برای خواص الکتریکی نامطلوب است.

بررسی نتایج استفاده از نانولوله‌های عامل‌دار نشان داد عامل‌دار کردن و شدت گروه‌های عاملی تاثیر بسزایی در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت دارد. به گونه‌ای که به ازای افزودن ۱٪ وزنی CNT عامل‌دار، میکروسختی به ترتیب ۱۱۶٪ و ۵۸٪ نسبت به مس خالص اولیه و مس خالص آسیاب شده بهبود یافته است. با این حال، بهترین نتایج میکروسختی، با استفاده از CNTهای پوشش داده شده به دست آمد. اضافه کردن ۱٪ وزنی CNT پوشش داده شده، بهبود ۱۵۰ درصدی میکروسختی نسبت به نمونه‌ی ساخته شده با مس خالص اولیه به وجود آورده است.

شدت گروه‌های عاملی بر خواص الکتریکی نانوکامپوزیت نیز تاثیرگذار می‌باشد. برقراری تعادل بین شدت گروه‌های عاملی و تخریب CNTها از مواردی است که باید در نظر گرفته شود. به علت حضور مقدار اکسیژن بیش‌تر در CNTهای پوشش داده شده (که نقش اساسی در بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت است)، مقاومت الکتریکی نمونه‌های ساخته شده با CNTهای پوشش‌دار بهبود نیافته است.

نتایج این تحقیق نشان می‌دهد کلید اصلی برای رسیدن به خواص اصلاح شده، بهبود توامان واکنش سطحی CNT و مس و یکنواختی پخش می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

نانولوله‌های کربن، پوشش‌دهی الکتروس، عامل‌دار کردن، نانوکامپوزیت، مس، میکروسختی، مقاومت الکتریکی

فهرست مطالب

۱	۱- مقدمه
۵	۲- مروری بر منابع علمی
۵	۲-۱- انواع کامپوزیت‌ها
۷	۲-۱-۱- نانو کامپوزیت‌ها
۷	۲-۲- مس و خواص آن
۹	۲-۳- کلیاتی پیرامون نانولوله‌های کربنی
۹	۲-۳-۱- انواع نانولوله‌های کربنی
۱۰	۲-۳-۱-۱- نانولوله‌های کربنی تک دیواره
۱۳	۲-۳-۱-۲- نانولوله‌های کربنی چند دیواره
۱۳	۲-۳-۲- خواص نانولوله‌های کربنی
۱۳	۲-۳-۳-۱- خواص مکانیکی
۱۴	۲-۳-۳-۲- خواص الکتریکی
۱۴	۲-۳-۳-۳- خواص حرارتی
۱۴	۲-۴- نانو کامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربن
۱۵	۲-۴-۱- نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربن
۱۷	۲-۴-۱-۱- چالش‌های ساخت نانو کامپوزیت‌های زمینه فلزی/نانولوله کربنی
۱۹	۲-۵- عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی
۲۰	۲-۵-۱- عامل دار کردن کوالانسی
۲۱	۲-۵-۱-۱- اتصال کوالانسی گروه‌های شیمیایی به انتها و نقص‌های ساختاری
۲۲	۲-۵-۱-۲- اتصال کوالانسی گروه‌های شیمیایی به دیواره جانبی
۲۲	۲-۵-۲- عامل دار کردن غیر کوالانسی
۲۲	۲-۶- پوشش دهی (آبکاری) بدون جریان برق (الکترولس)
۲۳	۲-۶-۱- پوشش دهی الکترولس مس
۲۳	۲-۶-۱-۱- ترکیبات و مشخصات حمام الکترولس مس
۲۴	۲-۶-۱-۱-۱- عوامل احیا کننده

۲۵	۲-۱-۱-۶-۲- انرژی
۲۵	۲-۱-۱-۶-۳- عوامل کمپلکس ساز
۲۶	۲-۱-۱-۶-۴- عوامل بافری
۲۶	۲-۱-۱-۶-۵- عوامل تسریع کننده
۲۷	۲-۱-۱-۶-۶- عوامل بازدارنده و پایدارکننده
۲۸	۲-۱-۱-۶-۷- محصولات فرعی واکنش‌ها
۲۸	۲-۶-۲- مراحل آبکاری الکترولس غیرهادی‌ها
۲۸	۲-۶-۲-۱- خراش شیمیایی
۲۹	۲-۶-۲-۲- حساس سازی سطح
۲۹	۲-۶-۲-۳- فعال سازی سطح
۳۰	۲-۶-۲-۴- پوشش دهی سطح
۳۱	۲-۶-۳- مروری بر مقالات پوشش دهی الکترولس نانولوله‌های کربن
۴۰	۲-۷- متالورژی پودر
۴۰	۲-۷-۱- اختلاط پودرها
۴۱	۲-۷-۲- آسیاب کاری مکانیکی
۴۲	۲-۷-۲-۱- متغیرهای فرآیند
۴۲	۲-۷-۲-۲- نوع آسیاب
۴۲	۲-۷-۲-۱- آسیاب‌های گلوله‌ای سیاره‌ای
۴۴	۲-۷-۲-۳- محفظه آسیاب کاری
۴۴	۲-۷-۲-۴- سرعت آسیاب کاری
۴۵	۲-۷-۲-۵- زمان آسیاب کاری
۴۵	۲-۷-۲-۶- عامل ساینده
۴۶	۲-۷-۲-۷- نسبت وزنی گلوله به پودر
۴۶	۲-۷-۲-۸- میزان پر کردن محفظه
۴۷	۲-۷-۲-۹- اتمسفر آسیاب کاری
۴۷	۲-۷-۲-۱۰- واکنش گرهای کنترل فرآیند
۴۸	۲-۷-۲-۱۱- درجه حرارت آسیاب کاری
۴۸	۲-۷-۳- مکانیزم آلیاژسازی
۵۱	۲-۷-۱- متراکم کردن پودرها
۵۲	۲-۷-۱-۱- فشردن یک جهت

۵۳	۲-۷-۲- سینترینگ
۵۵	۲-۷-۲-۱- پرس گرم
۵۶	۲-۷-۲-۲- سینتر جرقه‌ای
۵۸	۲-۸-۸- روش‌های طراحی آزمایش
۵۹	۲-۸-۱- روش طراحی آزمایش تاگوچی
۶۲	۲-۹- مروری بر منابع علمی منتشر شده با موضوع نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

۳- بخش تجربی ۸۷

۸۷	۳-۱- مقدمه
۸۷	۳-۲- مواد اولیه
۸۸	۳-۳- اصلاح ساختار نانولوله‌های کربن
۸۸	۳-۳-۱- عامل دار کردن
۸۹	۳-۳-۲- پوشش‌دهی الکترولس مس نانولوله‌های کربن
۹۱	۳-۴- اختلاط پودر مس و نانولوله‌های کربن
۹۲	۳-۴-۱- اختلاط پودرها با ترکیب امواج التراسونیک و هم‌زن مغناطیسی
۹۲	۳-۴-۲- اختلاط با آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای
۹۲	۳-۴-۲-۱- بررسی پارامترهای آسیاب‌کاری مکانیکی با روش طراحی آزمایش تاگوچی
۹۴	۳-۴-۲-۲- پارامترهای آسیاب‌کاری نمونه‌های اصلی
۹۵	۳-۵- پرس سرد پودر
۹۵	۳-۶- سینتر نمونه‌ها
۹۶	۳-۷- مشخصه‌یابی
۹۶	۳-۷-۱- آنالیزهای مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده
۹۸	۳-۷-۲- آنالیزهای مشخصه‌یابی پودرهای کامپوزیتی آسیاب شده
۹۸	۳-۷-۳- آنالیزهای مشخصه‌یابی نمونه‌های حجمی سینتر شده

- ۱۰۰ ۴-۱- تحلیل نتایج آزمایش‌های طراحی شده با روش تاگوچی
- ۱۰۸ ۴-۲- نتایج مشخصه‌یابی نانولوله‌های کربنی اصلاح شده
- ۱۰۸ ۴-۲-۱- نتایج آنالیز FTIR
- ۱۱۰ ۴-۲-۲- اندازه‌گیری کمی گروه‌های عاملی با روش تیتراسیون
- ۱۱۰ ۴-۲-۳- مطالعه تصاویر SEM و TEM به همراه طیف EDX نمونه‌ها در مراحل مختلف پوشش‌دهی
- ۱۱۳ ۴-۲-۴- بررسی ترکیب‌های شیمیایی لایه رسوبی با آنالیز XRD
- ۱۱۵ ۴-۲-۵- مطالعه تاثیر تغییرات PH بر حمام الکترولس
- ۱۱۵ ۴-۲-۶- نتایج آنالیز TG/DTA
- ۱۱۶ ۴-۲-۷- اندازه‌گیری درصد وزنی عناصر رسوبی در مراحل مختلف پوشش‌دهی با آنالیز ICP
- ۱۱۷ ۴-۲-۸- راندمان مصرف مس حمام الکترولس
- ۱۱۷ ۴-۳- نتایج مشخصه‌یابی پودرهای کامپوزیتی آسیاب شده
- ۱۱۷ ۴-۳-۱- مطالعه تصاویر FE-SEM پودرهای آسیاب شده
- ۱۲۰ ۴-۳-۲- تحلیل نتایج الگوی XRD پودرهای آسیاب شده
- ۱۲۲ ۴-۴- نتایج مشخصه‌یابی نمونه‌های حجمی سینتر شده
- ۱۲۲ ۴-۴-۱- نتایج آنالیز طیف سنجی رامان
- ۱۲۴ ۴-۴-۲- نتایج محاسبه چگالی
- ۱۲۷ ۴-۴-۳- نتایج اندازه‌گیری میکروسختی ویکرز
- ۱۲۹ ۴-۴-۴- نتایج اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی با آنالیز پراب ۲ نقطه‌ای
- ۱۳۱ ۵- نتیجه‌گیری و پیشنهادات

- ۱۳۱ ۵-۱- نتیجه‌گیری
- ۱۳۳ ۵-۲- پیشنهادات

- ۱۳۱ منابع و مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲- تصویر شماتیک انواع کامپوزیت‌ها از نظر نوع تقویت‌کننده [۱۷]..... ۶
- شکل ۲-۲- نمایی از نانولوله‌های کربنی تک دیواره (SWNT) و چند دیواره (MWNT) [۲۰]..... ۱۰
- شکل ۳-۲- مختصات اتم‌ها در صفحه گرافیتی [۲۱]..... ۱۱
- شکل ۴-۲- ساختارهای مختلف SWNT (a) زیگزاگ (b) دسته‌صندلی (c) کایرال [۲۱]..... ۱۲
- شکل ۵-۲- تعداد مجموع تحقیقات (به تفکیک سال) انجام شده در مورد کامپوزیت‌های تقویت شده با پرکننده‌های الیافی (جمع‌آوری شده از سایت scopus) [۱۶]..... ۱۵
- شکل ۶-۲- تعداد مقالات سالانه چاپ شده با زمینه‌های مختلف تقویت شده با CNTها (جمع‌آوری شده از سایت scopus) [۱۶]... ۱۶
- شکل ۷-۲- درصد مقالات چاپ شده با زمینه‌های فلزی مختلف تقویت شده با CNTها تا سال ۲۰۰۸ میلادی (جمع‌آوری شده از سایت scopus) [۱۶]..... ۱۶
- شکل ۸-۲- طبقه‌بندی فرآیندهای مختلف تولید کامپوزیت‌های MM/CNT [۱۶]..... ۱۸
- شکل ۹-۲- مسیرهای ممکن برای عامل‌دار کردن SWNTs (A) عامل‌دار کردن کوالانسی در محل نقص‌های ساختاری (B) عامل‌دار کردن کوالانسی دیواره‌ها (C) عامل‌دار کردن غیرکوالانسی اگزوهدرال با سورفکتانت‌ها (D) عامل‌دار کردن غیرکوالانسی اگزوهدرال با پلیمرها (E) عامل‌دار کردن ایندوهدرال (به عنوان مثال با C60) [۲۸]..... ۱۹
- شکل ۱۰-۲- انواع نقص‌های ساختاری رایج در SWNTs [۵]..... ۲۰
- شکل ۱۱-۲- عکس TEM نانولوله کربن پوشش داده شده با مس در pH الف (۷، ب) ۱۲ [۱۲]..... ۳۳
- شکل ۱۲-۲- الف) تصویر SEM نانولوله‌های پوشش داده شده، (ب) طیف XRD نانولوله‌های (a) اولیه، (b) پوشش‌دار [۱۳]..... ۳۴
- شکل ۱۳-۲- تصویر SEM کلوخه‌های ذرات مس رسوب کرده با اندازه در حد میکرون [۳۳]..... ۳۶
- شکل ۱۴-۲- تصویر شماتیک الف) مراحل پوشش‌دهی، (ب) واحد میکروفیلتراسیون مورد استفاده برای انجام مراحل آماده‌سازی [۳۴]..... ۳۷
- شکل ۱۵-۲- تصویر HRTEM نانولوله: الف) عامل‌دار، (ب) فعال شده، پوشش داده شده به مدت ج) ۳ دقیقه، د) ۵ دقیقه، ه) ۱۰ دقیقه. (و) آنالیز XRD نمونه‌های پوشش داده شده [۳۴]..... ۳۹
- شکل ۱۶-۲- تصویر SEM مربوط به CNT پوشش داده شده با مس با: الف) دستگاه تراسونیک، (ب) روش هم‌زدن معمول فرآیند الکترولس [۳۵]..... ۴۰
- شکل ۱۷-۲- مخلوط‌کن دو مخروطه..... ۴۱
- شکل ۱۸-۲- نمایش شماتیک: الف) چرخش آسیاب و صفحات محفظه‌ها، (ب) حرکت گلوله‌ها در داخل محفظه آسیاب [۳۷]..... ۴۳
- شکل ۱۹-۲- برخورد گلوله-پودر-گلوله در حین آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودر..... ۴۹
- شکل ۲۰-۲- توزیع اندازه ذرات با گستردگی کم، که در اثر تمایل ذرات کوچک‌تر به جوش خوردن و ذرات بزرگ‌تر به شکست، تحت وضعیت حالت پایدار به وجود می‌آید..... ۵۰
- شکل ۲۱-۲- ریزش ذرات و دانه‌ها برحسب زمان آسیاب‌کاری. سرعت ریز شدن با افزایش انرژی، BPR، دمای پایین‌تر

و ... بیش تر می شود..... ۵۱

شکل ۲-۲۲- (الف) توزیع چگالی در قطعات پرس شده در قالب‌های با بازوی جانبی، (ب) توزیع چگالی در قطعاتی که تنها از بالا یا از بالا و پایین پرس شده‌اند..... ۵۲

شکل ۲-۲۳- تصویر شماتیک از مراحل سینترینگ [۴۷]..... ۵۴

شکل ۲-۲۴- طرح شماتیک فرآیند پرس گرم..... ۵۶

شکل ۲-۲۵- (طریقه اعمال جریان در الف) PAS و (ب) SPS [۵۰]..... ۵۷

شکل ۲-۲۶- طرح شماتیک از دستگاه سینترینگ پلاسما جرقه‌ای [۵۰]..... ۵۸

شکل ۲-۲۷- مقایسه روند طراحی و تحلیل آزمایش‌ها به روش تاگوجی و روش‌های متداول [۵۱]..... ۶۰

شکل ۲-۲۸- تصویر SEM پودر کامپوزیتی آسیاب شده‌ی مکانیکی ۲٪ وزنی Al/CNT پس از: (a) ۰/۵ ساعت، (b) ۱ ساعت، (c) ۳ ساعت، (d) ۶ ساعت، (e) ۱۲ ساعت، (f) ۱۸ ساعت، (g) ۳۶ ساعت و (h) ۴۸ ساعت [۵۲]..... ۶۴

شکل ۲-۲۹- تصاویر SEM پودر کامپوزیتی ۲٪ وزنی Al/CNT به مدت: (الف) ۳ ساعت، (ب) ۶ ساعت، (ج) CNT‌های پخش شده بر روی سطح ذرات آلومینیوم در مدت ۰/۵ ساعت، (د) CNT‌های محصور شده در ذرات آلومینیوم در مدت ۳ ساعت [۵۳]..... ۶۵

شکل ۲-۳۰- تاثیر زمان و دمای آنیل کردن بر سختی ویکرز نانوکامپوزیت حجمی Al/CNT با ۶ ساعت آسیاب کاری [۵۳]..... ۶۶

شکل ۲-۳۱- (طرح شماتیک: a) مراحل مختلف اختلاط پودر Al/CNT به روش PBA، (b) میکسر با پره‌های دوقلو [۵۴]..... ۶۸

شکل ۲-۳۲- مقایسه نتایج آنالیز رامان مربوط به روش‌های مختلف اختلاط [۵۴]..... ۶۹

شکل ۲-۳۳- نمودار تغییرات (الف) سختی برینل و (ب) هدایت الکتریکی نمونه‌های با پودر دندریتی به قطر ۳ μm بر حسب درصد وزنی CNT [۵۵]..... ۷۱

شکل ۲-۳۴- نمودار تغییرات: (الف) استحکام کششی، (ب) مدول یانگ، (ج) نانوسختی و (د) اندازه کریستالی تابعی از درصد وزنی و قطر CNT [۵۶]..... ۷۳

شکل ۲-۳۵- تصویر SEM پودر آسیاب شده: (الف) مس خالص و (ب) Cu/CNT. نمودار توزیع اندازه دانه در: (ج) مس خالص و (د) نانوکامپوزیت Cu/CNT فراوری شده با فرآیند HPT [۵۷]..... ۷۵

شکل ۲-۳۶- (الف) نمودار تنش- کرنش، (ب) استحکام و مدول یانگ نانوکامپوزیت Cu/CNT بر حسب درصد حجمی CNT. (ج) نمودار تفکیک شده مراحل تسلیم نانوکامپوزیت ۱۰٪ حجمی Cu/CNT. (د) تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نانوکامپوزیت ۱۰٪ حجمی CNT که در آن قسمت شامل CNT و بدون CNT (ماتریس تنها) نشان داده شده است [۵۸]..... ۷۶

شکل ۲-۳۷- طرح شماتیک (a، b و c) و نمودارهای FTIR مربوطه (d و e) در آماده‌سازی پودر به روش سطح اختلاط مولکولی [۱۴]..... ۷۸

شکل ۲-۳۸- (a) نمودار تنش-کرنش نانوکامپوزیت Cu/CNT ساخته شده با روش‌های اختلاط سطح مولکولی و SPS. (b) استحکام تسلیم و مدول یانگ نمونه‌ها بر حسب درصد حجمی CNT [۱۴]..... ۷۸

شکل ۲-۳۹- تصویر FE-SEM (الف) مرفولوژی پودر کامپوزیتی پس از احیا، (ب) بزرگ شده ناحیه نشان داده شده در قسمت الف [۵۹]..... ۷۹

- شکل ۲-۴۰- نمودار تنش- کرنش نانوکامپوزیت ۵٪ حجمی Cu/CNT [۵۹]..... ۸۰
- شکل ۲-۴۱- تصویر HRTEM: الف) CNT اولیه، ب) CNT پوشش داده شده با مس به روش الکترولس [۶۰]..... ۸۱
- شکل ۲-۴۲- نمودار تغییرات: الف) سختی و ب) ضریب اصطکاک کامپوزیت Cu/CNT بر حسب تغییرات حجمی CNT [۶۰]..... ۸۲
- شکل ۲-۴۳- تغییرات: الف) هدایت الکتریکی، ب) سختی ویکرز، ج) نمودار تنش- کرنش کششی کامپوزیت Cu/CNT بر حسب درصد حجمی CNT. د) استحکام تسلیم و مدول یانگ کامپوزیت Cu/CNT استخراج شده از نمودار ج [۶۱]..... ۸۳
- شکل ۲-۴۴- الف) تصویر SEM از CNTهای پوشش داده شده با نیکل. ب) پودر مس اولیه و پودر کامپوزیتی پس از اختلاط با CNT. ج) تصویر SEM پودر کامپوزیتی Cu/SWCNT. د) برنامه پرس گرم اعمال شده برای سینتر نمونه‌ها [۶۲]..... ۸۴
- شکل ۳-۱- تصویر FE-SEM: الف) پودر مس و ب) MWCNT اولیه..... ۸۸
- شکل ۳-۲- طرح شماتیک مراحل پوشش دهی CNT..... ۹۱
- شکل ۳-۳- برنامه فشار و دمای سینتر با پرس گرم..... ۹۶
- شکل ۴-۱- نمودار اثرات متقابل: الف) PCA × BPR و ب) سرعت × BPR خروجی از نرم‌افزار Qualitek..... ۱۰۳
- شکل ۴-۲- مقایسه طیف‌های FTIR نمونه‌های: a) P-CNT، b) F-CNT2 و c) F-CNT4..... ۱۰۹
- شکل ۴-۳- تصویر SEM: a) P-CNT، b) S-CNT، c) A-CNT و e) C-CNT. طیف EDX نمونه‌ی: d) نمونه c (A-CNT) و f) نمونه e (C-CNT). تصویر TEM نمونه‌ی C-CNT..... ۱۱۲
- شکل ۴-۴- طیف XRD نمونه C-CNT..... ۱۱۴
- شکل ۴-۵- دیاگرام تعادل پتانسیل-pH برای سیستم مس- آب در دمای ۲۵ °C [۳۲]..... ۱۱۴
- شکل ۴-۶- آنالیز TG/DTA نمونه‌ی C-CNT..... ۱۱۶
- شکل ۴-۷- تصویر FE-SEM: a) پودر مس خالص و پودر کامپوزیتی ۱٪ وزنی: b) Cu/P-CNT، c) Cu/F-CNT2، d) Cu/F-CNT4 و CNT4 (e) و Cu/C-CNT آسیاب شده به مدت ۳ ساعت. f) تصویر FE-SEM پودر کامپوزیتی ۱٪ وزنی Cu/C-CNT آسیاب شده به مدت ۱/۵ ساعت. g) تک CNT مشاهده شده بر روی سطح ذرات مس پس از ۱/۵ ساعت آسیاب..... ۱۲۰
- شکل ۴-۸- طیف XRD پودر کامپوزیتی ۱٪ وزنی، آسیاب شده به مدت ۳ ساعت: a) Cu/F-CNT2، b) Cu/F-CNT4 و c) Cu/C-CNT. d) طیف XRD پودر کامپوزیتی ۱٪ وزنی، آسیاب شده به مدت ۱/۵ ساعت..... ۱۲۱
- شکل ۴-۹- مقایسه طیف رامان: a) CNT اولیه و نانوکامپوزیت سینتر شده‌ی b) Cu/C-CNT آسیاب شده به مدت ۱/۵ ساعت، c) Cu/C-CNT، d) Cu/F-CNT2 و e) Cu/CNT4 (c، d و e به مدت ۳ ساعت آسیاب شده‌اند)..... ۱۲۳
- شکل ۴-۱۰- تغییرات: a) چگالی سینتر و b) چگالی نسبی نمونه‌های سینتر شده بر حسب درصد وزنی CNT، ساخته شده با انواع مختلف CNT اصلاح شده..... ۱۲۶
- شکل ۴-۱۱- تغییرات میکروسختی بر حسب درصدهای وزنی و انواع مختلف CNT..... ۱۲۸

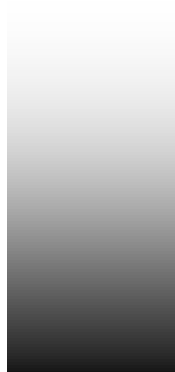
شکل ۴-۱۲- نقطه اثر پراب میکروسختی ویکرز بر روی نمونه ۱٪ وزنی Cu/F-CNT4 با نیروی ۰/۵ kg و مدت نگهداری نیروی ۱۰ ثانیه..... ۱۲۹

شکل ۴-۱۳- نسبت تغییرات مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیت‌های سینتر شده..... ۱۳۰

فهرست جداول

جدول ۲-۱- برخی از خصوصیات فیزیکی و مکانیکی مس خالص [۱۸].....	۸
جدول ۲-۲- مراحل پوشش‌دهی الکترولس مس [۱۲].....	۳۲
جدول ۲-۳- مراحل پوشش‌دهی الکترولس مس [۱۳].....	۳۳
جدول ۲-۴- ترکیبات حمام الکترولس [۳۳].....	۳۵
جدول ۲-۵- ترکیبات حمام الکترولس [۳۴].....	۳۷
جدول ۲-۶- استحکام کششی و انعطاف‌پذیری آلومینیوم خالص و نانوکامپوزیت Al/CNT اکسترود شده با پارامترهای آنلینینگ متفاوت [۵۳].....	۶۶
جدول ۲-۷- خلاصه نتایج بررسی کیفیت پخش با تکنیک‌های مختلف اختلاط [۵۴].....	۶۹
جدول ۲-۸- مقایسه خواص مکانیکی آلومینیوم خالص و نانوکامپوزیت ۰/۵ درصد وزنی Al/CNT [۵۴].....	۷۰
جدول ۲-۹- مشخصات مس اولیه [۵۵].....	۷۰
جدول ۲-۱۰- چگالی نمونه‌های سینتر و نورد شده [۵۸].....	۷۴
جدول ۲-۱۱- مقاومت الکتریکی قطعات سینتر شده [۶۲].....	۸۵
جدول ۳-۱- مشخصات MWCNT استفاده شده در این تحقیق.....	۸۸
جدول ۳-۲- مواد و غلظت‌های مورد استفاده در حمام الکترولس.....	۹۰
جدول ۳-۳- پارامترهای انتخابی برای روش طراحی آزمایش تاگوچی.....	۹۳
جدول ۳-۴- لیست آزمایش‌های انجام شده به روش طراحی آزمایش تاگوچی.....	۹۴
جدول ۳-۵- پارامترهای آسیاب‌کاری مکانیکی انتخاب شده برای نمونه‌های اصلی.....	۹۵
جدول ۴-۱- نتایج میکروسختی ویکرز و S/N نمونه‌های طراحی شده به روش تاگوچی.....	۱۰۱
جدول ۴-۲- شاخص SI اثرات متقابل فاکتورها به ترتیب مقادیر SI.....	۱۰۲
جدول ۴-۳- نتایج اثر اصلی فاکتورها.....	۱۰۳
جدول ۴-۴- محاسبات تعیین درصد سهم فاکتورها.....	۱۰۵
جدول ۴-۵- محاسبات تعیین درصد سهم فاکتورها پس از حذف فاکتور PCA.....	۱۰۶

- جدول ۴-۶- داده‌های استخراج شده از جدول فیشر برای حالت‌های آزمایش ۱۰۶
- جدول ۴-۷- شرایط بهینه آزمایش ۱۰۷
- جدول ۴-۸- تفسیر باندهای IR نمونه‌های خام و اسیدشویی شده ۱۰۹
- جدول ۴-۹- مجموع کل گروه‌های اسیدی نمونه‌های عامل‌دار شده با شرایط مختلف ۱۱۰
- جدول ۴-۱۰- درصد وزنی عناصر رسوبی اندازه‌گیری شده با آنالیز ICP در مراحل مختلف پوشش‌دهی الکترولس ۱۱۷
- جدول ۴-۱۱- مقایسه‌ی اندازه کریستالی و کرنش شبکه‌ی پودر کامپوزیتی Cu/C-CNT به مدت زمان‌های ۱/۵ و ۳ ساعت ۱۲۱
- جدول ۴-۱۲- نسبت I_D/I_G و مکان G باند و D باند در CNT اولیه و نانوکامپوزیت‌های سینتر شده با اضافه کردن ۱٪ وزنی CNT اصلاح شده ۱۲۴



۱ - مقدمه

با مرور تاریخ علم و فناوری، به خوبی مشاهده می‌شود که هرازگاهی، با کشفی تازه یا اختراعی نو، نقطه‌ی عطفی در مسیر پیشرفت فناوری بشر خلق شده و موجی نو به‌راه می‌افتد. تحقیقات علمی در علوم مواد به طور مداوم منجر به بهبود خواص و کارایی آن‌ها شده است. هر تقاضای فزاینده برای داشتن خواص بهتر در مواد، مثل استحکام، سختی، هدایت حرارتی و الکتریکی و تحمل دمای بالا و سبک‌تر بودن، منجر به طراحی و گسترش مواد پیشرفته‌تر مانند کامپوزیت‌ها و نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. سال‌هاست که تحقیقاتی برای دستیابی به مواد جدیدتر انجام گرفته و هنوز هم همگام با پیشرفت‌های سریع صنعتی دنبال می‌شود. صنایع با تکنولوژی بالا نیز موجب نتیجه بخش‌تر شدن این تلاش‌ها شده‌اند.

از زمان کشف نانولوله‌های کربنی (CNTs)^۱ توسط سامیو ایجیما^۲ [۱] در سال ۱۹۹۱ میلادی، محققین توجه خاصی به این ترکیب جدید داشته‌اند. عمده‌ی تلاش‌ها مربوط به یافتن خصوصیات و همچنین کاربردهای بالقوه آن‌ها در آینده بوده است. جالب‌ترین خصوصیات CNTها، ویژگی‌های الکتریکی، مکانیکی و

^۱ Carbon nanotubes

^۲ Samiu Iijima

شیمیایی آن‌ها می‌باشد که افق‌های جدیدی را به سوی کاربردهای آینده آن‌ها می‌گشاید. تحقیقات انجام شده بر روی CNTها نشان می‌دهد که این مواد پتانسیل استفاده در زمینه‌های ذخیره انرژی^۱، ساخت نانوپراب‌ها^۲، سنسورها و مواد کامپوزیتی را دارا می‌باشند [۲-۶].

خواص الکتریکی و حرارتی فوق‌العاده عالی، در کنار خواص مکانیکی و فیزیکی منحصر به فرد CNTها (مانند مدول یانگ، استحکام تسلیم و نسبت ظاهر^۳ بالا و چگالی پایین)، این مواد را تبدیل به کاندیدایی مناسب برای ساخت نانوکامپوزیت‌ها کرده است [۷، ۸]. در ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با CNTها (MM/CNT)^۴، فرآیند ساخت با مشکلات اساسی مواجه است. بی‌اثر بودن، ساختار نانومتری، انرژی سطحی زیاد و کلوخه^۵ بودن ذاتی CNTها در کنار کیفیت پخش ضعیف آن‌ها در میان ماتریس فلزی و قابلیت ترشوندگی^۶ بسیار پایین سطح CNT توسط فلزات (که پیوند با ماتریس را دچار مشکل می‌کند) مهم‌ترین چالش‌های روبه‌رو در ساخت MM/CNTها می‌باشند [۹].

در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری (PMCs)^۷، بهترین روش برای غلبه بر این مشکل، عامل‌دار کردن^۸ شیمیایی سطح CNTها می‌باشد که نقش مهمی در بهبود خواص ماده ایفا می‌کند. پس از عامل‌دار کردن، با کمک نیروهای دافعه‌ی الکترواستاتیکی گروه‌های عاملی باردار متصل به سطح، می‌توان CNTها را در فاز مایع پراکنده نمود [۱۰]. از طرف دیگر، این گروه‌های عاملی با ماتریس پلیمری واکنش داده و استحکام پیوند بین ماتریس و تقویت‌کننده را تامین می‌کند. قابلیت انحلال‌پذیری پلیمرها در فاز مایع نیز فرآیند ساخت را در این حالت سهولت می‌بخشد.

فرآیند ساخت MM/CNTها بسیار سخت‌تر و پیچیده‌تر از PMCها می‌باشد. برای مشخص شدن تاثیر اضافه کردن CNT، می‌بایست کیفیت پخش و واکنش سطحی بین CNT و ماتریس فلزی را بهبود بخشید. از طرف دیگر، به علت اعمال تنش‌ها و دماهای بالا در ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی (MMCs)^۹، انجام تمهیدات لازم برای جلوگیری از تخریب ساختار CNTها نیز امری ضروری است.

¹ Energy storage

² Nano-Probes

³ Aspect ratio

⁴ Carbon nanotubes reinforced metal matrix composites

⁵ Agglomeration

⁶ Wettability

⁷ Polymer matrix composites

⁸ Functionalization

⁹ Metal matrix composites

از میان تمام روش‌های ساخت MM/CNTها، متالورژی پودر^۱ پرکاربردترین روش برای ساخت این دسته از کامپوزیت‌ها می‌باشد. در این روش لازم است ابتدا پودرهای اولیه باهم مخلوط شوند. نتایج تحقیقات انجام شده نشان داد به علت گره خوردگی ذاتی CNTها و تفاوت اندازه زیاد میان اندازه پودر و CNT، استفاده از آسیاب‌کاری با انرژی کم و روش‌های متداول اختلاط پودری، قادر به تولید پودر همگن فلز و CNT نخواهند بود. در این میان، آسیاب‌کاری مکانیکی^۲ با انرژی زیاد پرکاربردترین (و موثرترین) روش جهت اختلاط CNT و فاز ماتریس می‌باشد [۶]. اگرچه این روش ساختار لوله‌ای CNTها را نیز با تخریب بیش‌تری همراه می‌کند.

از طرف دیگر، به نظر می‌رسد بهترین روش برای کنترل برهم کنش سطحی ماتریس فلزی و CNT پوشش‌دهی سطح CNT با فلز باشد [۹]. هم‌چنین پوشش‌دهی اولیه CNT با فلز، با افزایش چگالی تقویت‌کننده به اختلاط بهتر فازها کمک می‌کند. روش‌های محدودی برای پوشش‌دهی فلزی CNT ارائه شده است. این روش‌ها شامل رسوب‌دهی الکتروشیمیایی^۳ [۱۱]، رسوب‌دهی الکترولس^۴ [۱۲، ۱۳]، اختلاط سطح مولکولی^۵ [۱۴] و رسوب بخار فیزیکی/شیمیایی^۶ [۱۵] می‌باشد. از میان روش‌های ذکر شده، رسوب‌دهی الکترولس به علت بازده بالا و راحتی فرآیند، از اهمیت بالایی برخوردار است. هم‌چنین از این روش می‌توان برای رسوب فلزات مختلف نظیر مس، نیکل، نقره و کبالت نیز استفاده کرد.

در MMCها، کامپوزیت‌های زمینه آلومینیوم و مس به ترتیب به علت کاربردهای تحمل نیرویی^۷ و هدایتی (الکتریکی و حرارتی) بیش‌ترین توجه را به خود معطوف نموده‌اند. تاکنون تحقیقات بسیاری در زمینه افزودن CNT به این ماتریس‌ها صورت پذیرفته است [۱۶]. نانوکامپوزیت‌های زمینه مسی تقویت‌شده با CNT (Cu/CNT)، پتاسیل استفاده در کاربردهای حرارتی، جاروبک‌های الکتریکی^۸ و تجهیزات الکترونیکی را دارا می‌باشند. لازم به ذکر است شرط لازم در این باره، بهبود خواص مکانیکی در کنار آفت‌ناچیز خواص هدایتی است.

در پایان‌نامه‌ی حاضر تلاش شده است با مطالعه‌ی دقیق مشکلات پیش‌رو در ساخت MM/CNTها و

¹ Powder Metallurgy

² Mechanical milling

³ Electrochemical deposition

⁴ Electroless deposition

⁵ Molecular-level mixing

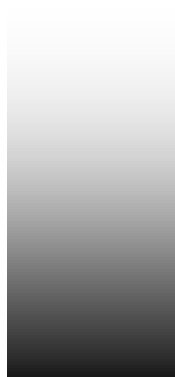
⁶ Chemical/physical vapor deposition

⁷ Load bearing

⁸ Electric brushes

ارائه‌ی روند مناسب ساخت نانوکامپوزیت Cu/CNT، توان حداکثری CNTها به عنوان فاز تقویتی نمایان شود.

دیگر فصول این پایان‌نامه بدین صورت ارائه شده‌اند: در فصل دوم، به طور کلی، تئوری روش‌های مورد استفاده در ساخت MMCها، علل خصوص MM/CNTها (مانند عامل‌دار کردن، رسوب‌دهی الکترولس، آسیاب‌کاری مکانیکی و تکنیک‌های ساخت قطعات متالورژی پودر و ...) با نگاهی بر منابع علمی موجود مورد بررسی قرار گرفته است. در فصل سوم، روش‌های تجربی شامل مراحل اصلاح ساختار CNTها (عامل‌دار کردن و پوشش‌دهی الکترولس مس)، مراحل طراحی آزمایش تاگوچی به منظور بررسی تاثیر پارامترهای آسیاب‌کاری مکانیکی بر خواص نهایی نانوکامپوزیت Cu/CNT، روش‌های اختلاط و ساخت نانوکامپوزیت Cu/CNT و سپس آنالیزهای اتخاذ شده ارائه شده است. فصل چهارم شامل نتایج تعیین مشخصات نمونه‌ها و بررسی عملکرد مکانیکی و الکتریکی آنها می‌باشد و در نهایت نتیجه‌گیری‌ها و پیشنهادات لازم در فصل پنجم آورده شده است.



۲- مروری بر منابع علمی

۱-۲- انواع کامپوزیت‌ها

تقسیم‌بندی‌های متفاوتی برای کامپوزیت‌های مختلف ارائه شده است. کامپوزیت‌ها بر حسب مواد

تقویت‌کننده به دسته‌های زیر تقسیم می‌شوند (شکل ۱-۲):

- **کامپوزیت‌های تقویت شده با ذرات^۱:** در این نوع کامپوزیت، فاز پراکنده شده از ذرات ریز تشکیل می‌شود. طیف وسیعی از ذرات برای استفاده در کامپوزیت‌ها کاربرد دارند. ولی عمده ذرات مورد استفاده در کامپوزیت‌ها، ذرات اکسیدی به خصوص آلومینا (Al_2O_3) و ذرات غیراکسیدی مانند سیلیسیوم کارباید (SiC) و تنگستن کارباید (TiC) است.
- **کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف:** فاز تقویت‌کننده در این کامپوزیت‌ها، به صورت رشته‌ای می‌باشد. این کامپوزیت‌ها خود به دو دسته کامپوزیت‌های الیاف کوتاه^۲ و الیاف بلند^۳ تقسیم‌بندی

¹ Particle reinforced composites

² Short fiber or whisker reinforced composites

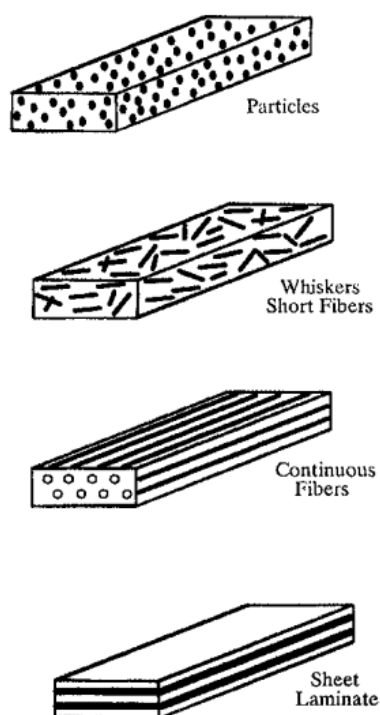
³ Continuous fiber reinforced composites

می‌شوند. در کامپوزیت‌های با الیاف کوتاه، فاز تقویت‌کننده به صورت الیاف ناپیوسته‌ای است که طول آن‌ها بین ۱۰ تا ۱۰۰ برابر قطرشان است و به صورت تصادفی یا ترجیحی در زمینه قرار گرفته‌اند. در کامپوزیت‌های با الیاف بلند، فاز تقویت‌کننده به صورت الیاف پیوسته (با جهت‌گیری یک سویه یا دوسویه) توزیع شده است.

• **کامپوزیت‌های لایه‌ای^۱**: این کامپوزیت‌ها از لایه‌های مختلف مواد در کنار یکدیگر ساخته شده است. این لایه‌ها معمولاً فلزی، سرامیکی و یا از پلیمرهای تقویت‌شده هستند که به صورت متناوب در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند.

کامپوزیت‌ها را می‌توان از نظر نوع ماده زمینه نیز دسته‌بندی کرد. بر این مبنا، کامپوزیت‌ها به سه دسته زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

- کامپوزیت‌های زمینه فلزی
- کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی (CMC)^۲
- کامپوزیت‌های زمینه پلیمری



شکل ۲-۱- تصویر شماتیک انواع کامپوزیت‌ها از نظر نوع تقویت‌کننده [۱۷].

^۱ Sheet laminate composites

^۲ Ceramic matrix composites