

خواص مکانیکی و خوردگی نانو کامپوزیت مس-اکسید گرافن حاوی ۲٪ اکسید گرافن تولید شده به روش فرآیند اتصال نورد تجمعی (ARB)
پریسا تاج بخش^۱، لاله قلندری^{۱*}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۸/۰۱، ش.ص: ۶۰-۴۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۲/۰۹)

چکیده

در این پژوهش برای اولین بار، ورق‌های کامپوزیت Cu/Go حاوی ۲٪ اکسید گرافن در چهار مرحله با استفاده از فرآیند اتصال نورد تجمعی، در دمای محیط در شرایط بدون روانکار و از طریق اعمال کرنش پلاستیک شدید به منظور دستیابی به ساختارهای با دانه‌های فوق ریز و نانومتری ساخته شد. به این منظور از مس خالص تجاری و اکسید گرافن استفاده گردید. تغییرات خواص مکانیکی و ریز ساختاری، قبل و بعد از انجام فرآیند اتصال نورد تجمعی در چرخه‌های مختلف تولید، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. هم چنین، رفتار خوردگی و هدایت الکتریکی کامپوزیت در مراحل مختلف فرآیند با یکدیگر، مقایسه شدند. به منظور بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت تولید شده، آزمون‌های کشش و میکرو سختی و شکست نگاری قبل از انجام فرآیند و در چرخه‌های مختلف فرآیند انجام شد. برای مشاهده تغییرات ساختار با افزایش تعداد مراحل فرآیند، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مجهز به طیف سنج EDX استفاده شد. مشاهده ریز ساختار نشان داد که در مرحله‌های پایین تر پودر اکسید گرافن به صورت توده‌ای و در مراحل نهایی به صورت یکنواخت تر توزیع شده است. مشاهده تصاویر میکروسکوپی الکترونی گسیل میدانی از سطوح شکست در نمونه‌های آزمون کشش نیز، بیانگر آن بود که شکست به صورت نرم می‌باشد و عمق دیمپل‌ها با افزایش چرخه‌های فرآیند کاهش می‌یابد. مقاومت به خوردگی و هدایت الکتریکی کامپوزیت تولید شده نسبت به مس خالص افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی: اتصال نورد تجمعی، کامپوزیت مس/اکسید گرافن، کرنش پلاستیک شدید، FESEM، خوردگی.

^۱ - گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

*-نویسنده مسئول مقاله: ghalandari@iaushiraz.ac.ir

پیشگفتار

یکی از روش‌هایی که ریز شدن اندازه دانه را به همراه دارد، تغییر شکل بسیار زیاد و یا شدید (SPD) می‌باشد. در حقیقت این روش بر پایه ایجاد کرنش‌های پلاستیک بسیار زیاد در ماده استوار و به روش‌های تغییر شکل شدید معروف می‌باشند. تغییر شکل‌های شدید پلاستیک ناشی از انواع فرآیندهای مکانیکی می‌تواند سبب ایجاد ساختار نانو و در مواردی تغییر ترکیب شیمیایی گردد [۱]. از مهم‌ترین فرآیندهای تغییر شکل پلاستیک شدید، می‌توان به فرآیندهای پرس در کانال‌های مشابه زاویه‌دار [۲] (ECAP)، فرآیند پیچش فشار بالا [۳] (HPT) و فرآیند اتصال نورد تجمعی [۴] (ARB) اشاره نمود که یکی از روش‌های موفق SPD، می‌باشد. اکثر روش‌های تغییر شکل پلاستیک شدید ارائه شده، برای فلزات حجیم کاربرد دارند و تنها تعداد کمی از روش‌ها مانند اتصال نورد تجمعی، برای ورق‌های فلزی بکار برده می‌شوند. این روش به دلیل ویژگی‌هایی نظیر تجهیزات نسبتاً ساده و ارزان، قابلیت کاربرد برای فلزات مختلف و قابلیت صنعتی شدن، افق‌های جدیدی برای ساخت و توسعه کامپوزیت‌های به شکل ورق را ارائه می‌دهد [۵].

تاکنون از این روش برای تولید فلزات با ساختار نانو مانند آلومینیوم [۶]، مس [۷]، آهن [۸] و تیتانیوم [۹] و تولید چند لایه‌های فلزی با ساختار نانو [۱۰، ۱۱، ۱۲] و کامپوزیت‌های زمینه فلزی حاوی ذرات سرامیکی [۱۳-۱۶] استفاده شده است.

امروزه توسعه افزایشنده ماشین آلات، حمل و نقل الکترونیکی و ریلی به شدت نیازمند کامپوزیت‌های زمینه مسی که دارای استحکام زیاد توأم با هدایت الکتریکی و حرارتی بالا باشند، می‌باشد. مطالعات قبلی نشان داده که استحکام و مقاومت سایشی مس به طور قابل ملاحظه‌ای با اضافه کردن فاز ثانویه (ذرات سرامیکی، فیبرهای کربنی، نانو لوله‌های کربنی و...) به زمینه مسی بدست می‌آید. همچنین با اضافه کردن گرافن با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی و مکانیکی منحصر بفرد آن به عنوان یک فاز تقویت کننده می‌توان خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه مسی را بهبود بخشید [۱۷].

اکسید گرافن (GO) که مستقیماً از طریق اکسیداسیون شیمیایی با پراکندگی و لایه برداری متعاقب آن از گرافیت

تولید می‌شود، به عنوان یکی از پرکاربردترین مشتقات گرافن می‌باشد. به طور خاص، احیاء GO یک روش موفق برای تولید مقیاس انبوه گرافن برای کاربردهای مختلف می‌باشد.

اکسید گرافن به دلیل دو بعدی بودن به صورت تک‌لایه با ساختار شش ضلعی (شبه به ساختار لانه زنبور) و کریستالی است که بر روی صفحاتش، گروه‌های اکسیژنی وجود دارد (از اکسیداسیون پودر گرافیت با اکسیدکننده‌های بسیار قوی به دست می‌آید) و به دلیل داشتن الکترون‌های آزاد خاصیت رسانای الکتریکی بالایی از خود نشان می‌دهد [۱۸]. یکی از مزایای اکسید گرافن، حل شدن آسان آن در آب، سایر حلال‌های آلی و همچنین در زمینه‌های مختلف است که این بدلیل وجود اکسیژن می‌باشد [۱۹].

تحقیقاتی که بر روی نانو کامپوزیت‌های مس/اکسید گرافن انجام شده است، نشان می‌دهد که اکسید گرافن باعث افزایش هدایت حرارتی مس شده است [۱۸].

از مهم‌ترین کاربردهای اکسید گرافن: کامپوزیت‌هایی بسیار سبک و محکم، نانو کامپوزیت‌های پلیمری برای دستیابی به خواصی مانند فیلتراسیون قوی، استفاده در پزشکی به عنوان نانو حامل دارو، بایوسنسورها و... می‌باشد. [۲۰].

کامپوزیت‌های پایه مس تقویت شده با اکسید گرافن به سبب هدایت الکتریکی و گرمایی مناسب و استحکام در دماهای بالا، ماده‌ای مناسب برای اتصالات الکتریکی می‌باشد.

تا کنون از روش نورد اتصال تجمعی برای تولید کامپوزیت‌های حاوی گرافن و اکسید گرافن به منظور افزایش استحکام و هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های تولید شده انجام شده است [۲۱-۲۴]. همچنین از این روش برای تولید کامپوزیت زمینه مس حاوی گرافن و اکسید گرافن و گرافیت و نانو لوله‌های کربنی نیز استفاده شده است [۱۷، ۲۵-۲۷]؛ اما در مورد خواص خوردگی کامپوزیت‌های تولید شده تحقیقات کمی انجام شده است.

هدف از انجام این پژوهش، تولید نانو کامپوزیت‌های مس و اکسید گرافن با درصد حجمی ۲٪ از طریق فرآیند اتصال نوردی تجمعی (ARB) می‌باشد. در این راستا، پس از تولید این کامپوزیت‌ها، تغییرات ریز ساختاری، خواص مکانیکی،

این مرحله از فرآیند (پاس صفر)، محصولی حاصل می‌شود که ساندویچ اولیه نام دارد.

ب) مرحله‌ی دوم: مرحله اتصال نوردی تجمعی

در این مرحله، ابتدا ورق‌های نورد شده‌ی اولیه (ساندویچ اولیه) توسط قیچی مخصوص، به دو قسمت مساوی در راستای طولی برش داده شده و مجدداً پس از آماده‌سازی سطحی و برس‌کاری ورق‌ها و قرار دادنشان روی هم، فرآیند نورد با کاهش ضخامت ۵۰٪ درصدی (نصف ضخامت اولیه به منظور ثابت ماندن ضخامت) تا چهار مرحله بر روی آن‌ها، انجام گرفت. شکل ۱ شماتیکی از فرآیند ARB را در چرخه‌های مختلف تولید کامپوزیت Cu/Go نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که به دلیل ترک خوردن و سوسماری شدن ورق‌ها مراحل بیش‌تر فرآیند انجام نگردید.

برای انجام فرآیند نورد، از دستگاه نورد با مشخصات حجم بارگذاری ۲۰ تن، قطر غلتک ۱۴۵ میلی‌متر و سرعت غلتک ۶ دور بر دقیقه، استفاده گردید. انجام این فرآیند در کلیه چرخه‌های نورد، در دمای محیط و در شرایط بدون روانکار صورت گرفته است. مجموع ضخامت اولیه هر سه لایه مس و اکسید گرافن قبل از انجام پاس صفر فرآیند نورد ۴ میلی‌متر (ضخامت اولیه‌ی هر لایه مس ۲ میلی‌متر)، تعداد کل مراحل انجام فرآیند نورد ۵ مرحله (با احتساب پاس صفر) می‌باشد.

خوردگی و هدایت الکتریکی نمونه‌های تولید شده در چرخه‌های مختلف فرآیند اتصال نوردی تجمعی، مورد بررسی و مقایسه قرار می‌گیرد.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده مس خالص تجاری، با ترکیب ذکر شده در جدول ۱ و اکسید گرافن با خصوصیات ذکر شده در جدول ۲ می‌باشد.

چرخه‌های انجام فرآیند ARB جهت تولید کامپوزیت

به طور کلی انجام فرآیند ARB، شامل دو مرحله‌ی اصلی زیر می‌باشد:

الف) مرحله‌ی اول: (تهیه ساندویچ اولیه)

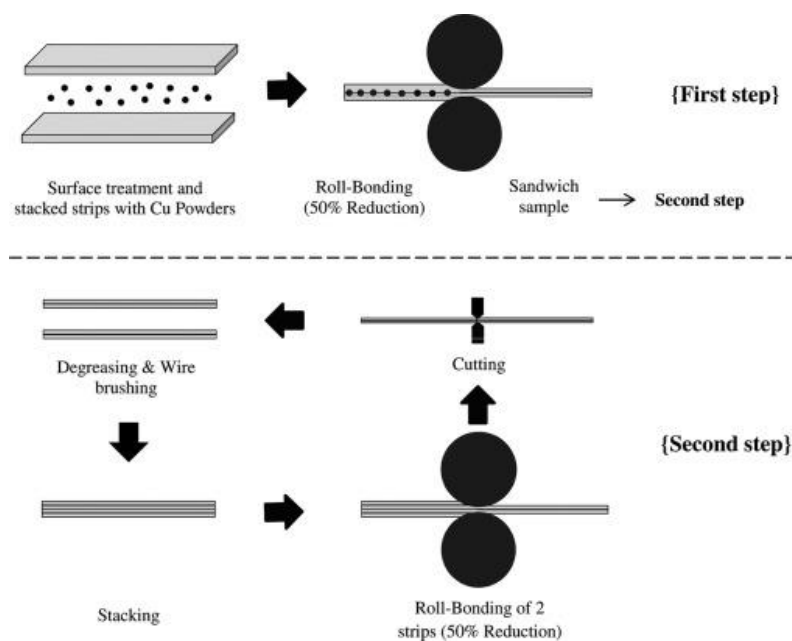
در این مرحله ابتدا ورق‌های مس خالص تجاری (Cu) با ابعاد ذکر شده در جدول ۱، با استون شسته و چربی‌زدایی (آماده‌سازی سطوح) و سپس سوراخ‌کاری گردیدند. پس از آن با استفاده از یک برس سیمی دوار، جهت دستیابی به یک اتصال و جوش سرد مناسب بین ورق‌ها، زبری در سطح‌شان ایجاد شده و سپس سطوح برس‌کاری شده روی هم قرار گرفته (حاوی ۲٪ حجمی یک لایه اکسید گرافن با اندازه دانه ۴/۳-۷ نانومتر در بین دو لایه مس) و به منظور اطمینان از یک اتصال قوی و جلوگیری از لغزش در حین فرآیند نورد، چهار گوشه‌ی ورق‌ها توسط سیم‌های مسی، مقید گردیدند. سپس، لایه‌ها برای رسیدن به یک اتصال مطلوب تحت نورد (با کاهش ضخامت ۵۷٪ درصدی) قرار گرفتند. در

جدول ۱- خواص مس خالص تجاری

ابعاد ورق‌ها	ترکیب شیمیایی (درصد وزنی)	جنس ورق
۱۰۰×۴۵×۲ mm	98.51Cu, 0.767Zn, 0.139Fe, 0.472Pb, 0.0541Co, 0.016Sn, 0.013Cd, 0.0064Mn, and 0.0046Cr	مس خالص تجاری

جدول ۲- خواص پودر اکسید گرافن

واحد	عدد	خواص
nm	۷-۳/۴	ضخامت
g/cc	۲/۲۶	دانسیته
s/m	۱/۱×۱۰ ^۴	هدایت الکتریکی
-	۷/۷-۷	PH
عدد	۶-۱۰	تعداد لایه‌ها



شکل ۱- طرح کلی فرآیند ARB

بررسی خواص مکانیکی آزمون کشش

نمونه‌هایی جهت آزمون کشش از ورق‌های ARB شده در چرخه‌های مختلف فرآیند با هدف بررسی استحکام و درصد ازدیاد طول، طبق استاندارد ASTM E8M در دمای محیط و در راستای جهت نورد (RD) تهیه و مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند. ابعاد نمونه‌های تست کشش در شکل ۲ و جدول ۳ بیان شده است. آزمون کشش با استفاده از دستگاه HOUNSFIELD با ظرفیت ۵ تن

آنالیز ساختاری

جهت بررسی و مشاهده ریز ساختار و نحوه تغییرات لایه‌های کامپوزیت تولید شده در چرخه‌های مختلف فرآیند، سطح مقطع نمونه‌ها در چرخه‌های مختلف در جهت عمود بر سطح مقطع نورد یا مقطع (RD-ND)، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) با مدل MIRA3TESCAN-XMU بررسی شد.

آزمون هدایت الکتریکی

از آنجا که هدایت الکتریکی نسبت معکوس با مقاومت الکتریکی دارد و در آزمایشگاه امکان اندازه گیری مقاومت الکتریکی فراهم بود، مقاومت الکتریکی نمونه های تولید شده با استفاده از دستگاه 7 1/2 Digit nano volt / Microohme metere مدل ۳۴۴۲۰A سازنده Agilent با روش پراب چهارنقطه اندازه گیری شد. جریان الکتریسیته میزان ۵ آمپر توسط دو پراب خارجی اعمال شده، توسط پراب های داخلی متصل به ولت متر با فاصله ۵ میلی متر، ولتاژ اندازه گردید.

شکست نگاری

پس از انجام آزمون کشش روی نمونه های استاندارد تهیه شده از مراحل مختلف فرآیند، برای مشاهده و بررسی سطوح شکست، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی FESEM استفاده شده است.

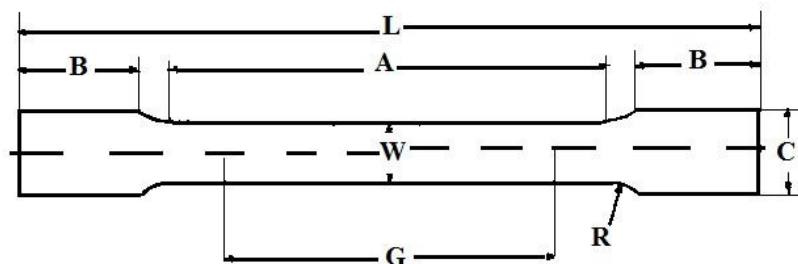
در دمای اتاق، با سرعت حرکت فک (10^{-4} mm/s) صورت گرفته است.

آزمون سختی

سختی نمونه ها، توسط دستگاه میکروسختی سنجی ویکرز Zwick با بار اعمالی ۱۰۰ گرم و در مقطع (RD-ND) اندازه گیری شد. این آزمون در ۳ نقطه در انجام و متوسط مقادیر، در نتایج گزارش شده است.

آزمون خوردگی

آزمون خوردگی پلاریزاسیون تافل توسط دستگاه پتانسیوستات، در سیستم سه الکترودی، انجام گرفت. الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع، الکترود پلاتین به عنوان الکترود و قطعه ARB شده هم به عنوان الکترود کار استفاده شد. سطح نمونه های ARB شده را به جز یک سانتی متر مربع لاک زده و در محلول ۳،۵ درصد وزنی آب نمک تست پلاریزاسیون تافل انجام و سرعت خوردگی محاسبه گردید.



شکل ۲- شماتیک نمونه ی آزمون کشش بر اساس استاندارد ASTM E8M

جدول ۳- ابعاد نمونه های آزمون کشش در پژوهش حاضر

G	L	C	B	W	R
8	30	6	8	4	2
mm	mm	mm	mm	mm	mm

نتایج و بحث

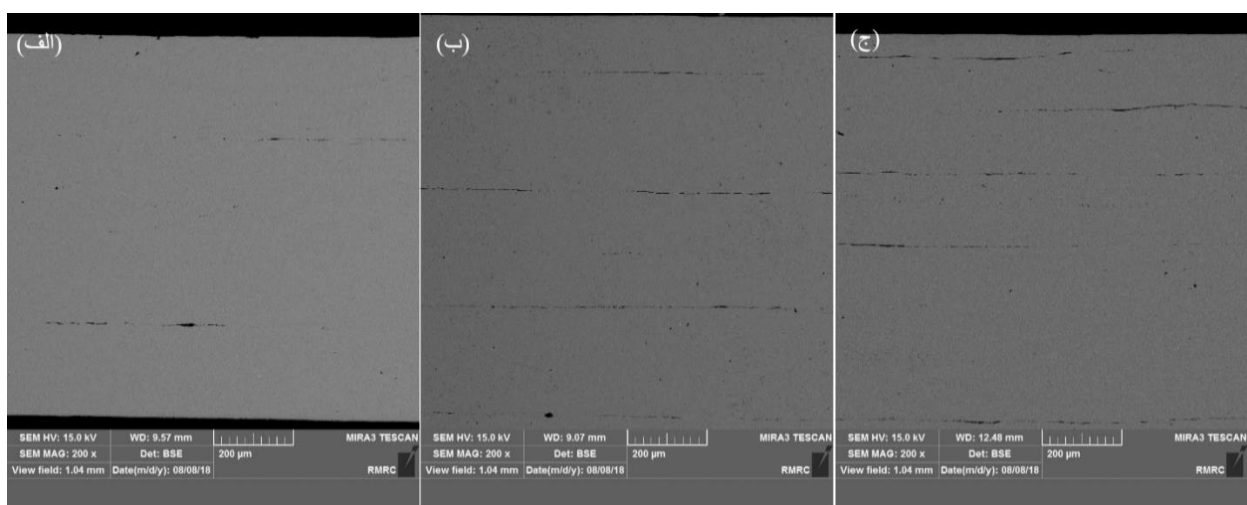
آنالیز ریز ساختار

تغییرات ریز ساختار کامپوزیت تولید شده توسط فرآیند ARB در سطح مقطع عرضی (TD) و در طی چرخه‌های مختلف، توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) مورد بررسی قرار گرفته و نتایج در شکل ۳ نشان داده است. شکل ۳ ریز ساختار کامپوزیت‌های Cu/Go تولید شده توسط فرآیند ARB را در طی چرخه‌های مختلف دوم تا چهارم نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، با افزایش چرخه‌های ARB، ضخامت لایه‌ها کاهش و تعداد لایه‌ها (در هر واحد ضخامت) افزایش یافته است. علاوه بر این با افزایش چرخه‌های ARB کیفیت اتصال ورق-ها بهتر می‌شود و این به دلیل افزایش نیرو و کرنش اعمالی می‌باشد. در این تصاویر به دلیل کم بودن بزرگنمایی ذرات اکسید گرافن قابل مشاهده نمی‌باشند. در شکل ۴ تصاویری با بزرگنمایی بیش‌تر از مرحله دوم تا چهارم فرآیند نشان داده است. در این تصاویر ذرات اکسید گرافن قابل مشاهده می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود، تمرکز ذرات اکسید گرافن در محل اتصال ورق‌ها می‌باشد. همچنین در این تصویر آگلومره-هایی از ذرات اکسید گرافن موجود می‌باشد که به دلیل

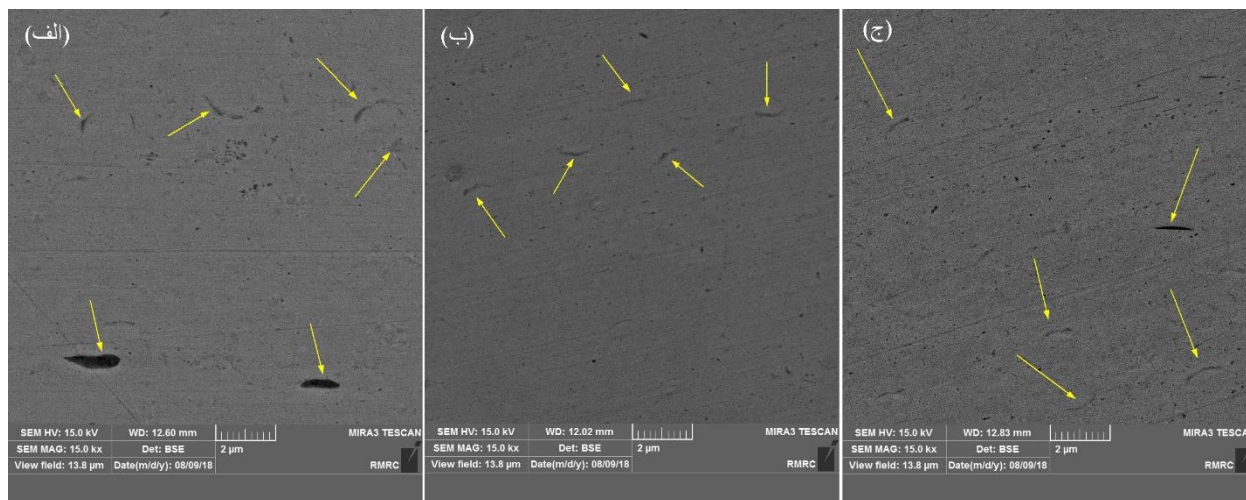
وجود پیوند واندروالس بین ذرات اکسید گرافن می-باشد [۲۸].

این آگلومره‌های بزرگ مانع ایجاد پیوندهای مناسب بین تقویت کننده‌ها و زمینه می‌گردد. در شکل ۴-ب که مربوط به مرحله‌ی سوم فرآیند می‌باشد، ذرات اکسید گرافن دیگر فقط در مرکز نمونه متمرکز نمی-باشد و پراکندگی نسبتاً همگن‌تر شده است. ذرات اکسید گرافن مقداری از مرزها فاصله گرفته‌اند که به دلیل تغییر فرم و وجود نیروهای برشی حاصل از نورد می‌باشد.

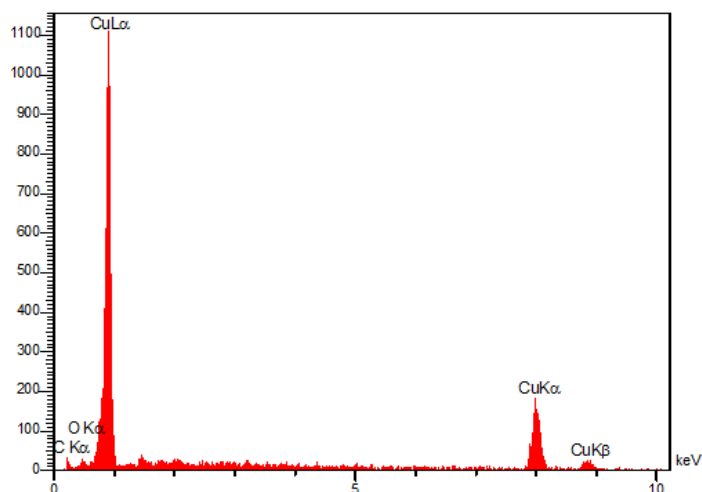
شکل ۴-ج مربوط به مرحله چهارم فرآیند می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در مراحل ابتدایی فرآیند تشخیص فصل مشترک‌ها امکان پذیر و ساختار لایه‌ای نمایان است؛ زیرا تعداد لایه‌ها کم می‌باشد، ولی با افزایش تعداد چرخه‌های نورد اتصال تجمعی (اعمال کرنش بیش‌تر) ساختار لایه‌ای کم‌تر مشهود است و تشخیص فصل مشترک‌ها سخت‌تر می‌شود. در پایان مرحله چهارم کامپوزیت Cu/Go متشکل از ۱۶ لایه می‌باشد و این به دلیل بهبود استحکام پیوند بین لایه‌ها می‌باشد. از آنجا که فاصله لایه‌ها کم‌تر شده است، آگلومره‌های اکسید گرافن که چند عدد از آن‌ها با فلش زرد مشخص شده است، در کامپوزیت گسترده‌تر شده‌اند.



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، از ریز ساختار کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB در مراحل (الف) دوم (ب) سوم (ج) چهارم



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی، از ریز ساختار کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر در مراحل الف) دوم ب) سوم ج) چهارم



شکل ۵- تصویری از آنالیز EDX

جدول ۴- نتایج مقادیر کمی کامپوزیت Cu/Go تهیه شده توسط آنالیز EDX

Elt	Line	Int	Error	K	Kr	W%	A%	ZAF	Formula	Ox%	Pk/Bg
C	Ka	16/3	2/3299	0/0217	0/0192	9/53	35/22	0/2012		0/00	4/17
O	Ka	5/6	2/3299	0/0037	0/0033	0/77	2/15	0/4239		0/00	2/15
Cu	Ka	416/3	0/9424	0/9746	0/8605	89/69	62/64	0/9594		0/00	20/36
				1/0000	0/8830	100/00	100/00			0/00	

آنالیز EDX

برای اطمینان خاطر از حضور ذرات اکسید گرافن، از یکی از نقاط مشخص شده در شکل ۴ آزمایش EDX انجام شد. که نتیجه در شکل ۵ قابل مشاهده می‌باشد.

در جدول ۴ کلیه مقادیر درصد های مس، کربن و اکسیژن حاکی از وجود اکسید گرافن توسط آنالیز EDX آورده شده است.

بررسی خواص مکانیکی

بررسی نتایج آزمون سختی

آزمون میکروسختی ویکرز بر روی کامپوزیت‌های مس/اکسید گرافن بدست آمده در چرخه‌های مختلف فرآیند ARB و همچنین ورق مس اولیه در سطح مقطع (RD-ND) ورق‌ها انجام و میانگین مقادیر، در شکل ۶ گزارش شده است.

با توجه به شکل ملاحظه می‌گردد که با افزایش چرخه‌های فرآیند ARB و میزان کرنش، سختی کامپوزیت Cu/Go افزایش قابل توجهی یافته است. علت افزایش سختی در مراحل اولیه فرآیند: کرنش سختی (دانسیته بالای نابه‌جایی‌ها) و تشکیل دانه‌های فرعی می‌باشد. به عبارت دیگر در چرخه‌های ابتدایی سهم ریز شدن دانه‌ها در افزایش سختی نسبت به کار سختی کم‌تر می‌باشد [۵].

بررسی نتایج آزمون کشش

شکل ۷ و ۸ به ترتیب منحنی‌های تنش - کرنش مهندسی تغییرات استحکام کششی نهایی و ازدیاد طول نمونه‌ها برای نمونه‌های کامپوزیت Cu/Go تولید شده و در چرخه‌های مختلف فرآیند ARB، نشان می‌دهد.

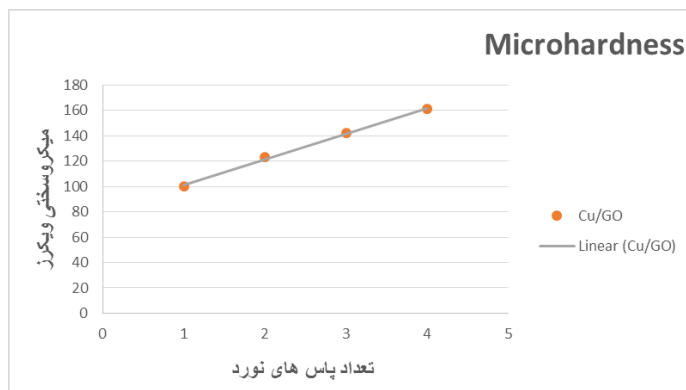
همان‌گونه که مشاهده می‌شود، بیش‌ترین مقدار استحکام کششی مربوط به مرحله سوم می‌باشد و از مرحله سوم به چهارم کاهش می‌یابد. علت این افت استحکام وجود تخلخل، پیوند ناکافی یا نامناسب ما بین فصل مشترک‌ها و همچنین فعال شدن مکانیزم‌های نرم شدن مانند بازیابی و یا تبلور مجدد دینامیکی می‌تواند باشد [۲۹]. همچنین علت افت شدید ازدیاد طول در

پایان سیکل‌های ابتدایی نسبت به نمونه مس بدون نورد، تغییر شکل شدید پلاستیک و کرنش سختی می‌باشد. پس از سیکل اول و با افزایش تعداد مرحله، توزیع تقویت کننده Go در زمینه Cu بهبود یافت. همچنین دلیل افزایش استحکام در مرحله‌های انتهایی فرآیند به دلیل عواملی مانند توزیع تقویت کننده‌ها، بهبود کیفیت اتصال لایه‌ها و ریزدانه شدن می‌باشد در صورتی که تشکیل ریزدانه‌های با اندازه کم‌تر از میکرون یا سلول-های نابجایی نیز در استحکام‌دهی سهمیم‌اند. در سیکل-های بالاتر، استحکام بیش‌تر توسط ریزسازی دانه، بدست می‌آید [۴]. وقتی اثر کارسختی کاهش می‌یابد، تکامل تدریجی دانه‌های بسیار ریز، نقش اصلی را در افزایش استحکام ایفا می‌کند [۳۰] [۱۲]. این اثر به افزایش تعداد دانه‌های بسیار ریز و تا حد زیادی به ناهم‌جهتی مرزهای دانه وابسته است. در تحقیق حاضر چون فقط چهار مرحله ARB انجام شده است (بدلیل شکست نمونه‌ها در مرحله پنجم) دلیل افزایش استحکام، بیش‌تر مربوط به کرنش سختی و ممانعت از حرکت نابجایی توسط توده‌های اکسید گرافن می‌باشد [۳۱].

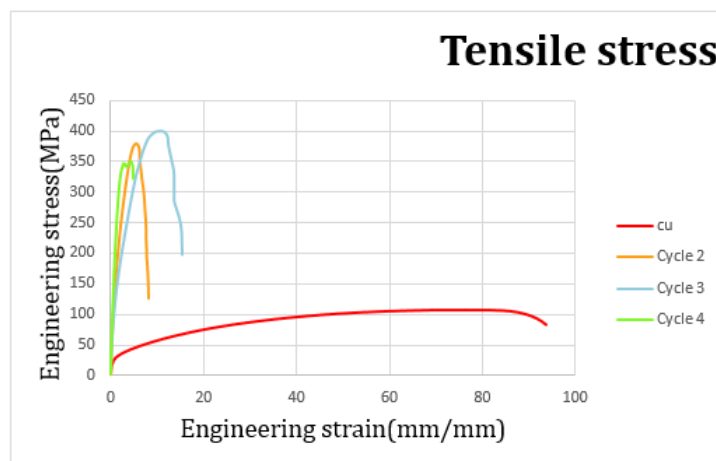
شکست نگاری

جهت مشاهده و بررسی سطوح شکست نمونه‌هایی که تحت آزمون کشش قرار گرفته‌اند، از میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) استفاده شده است.

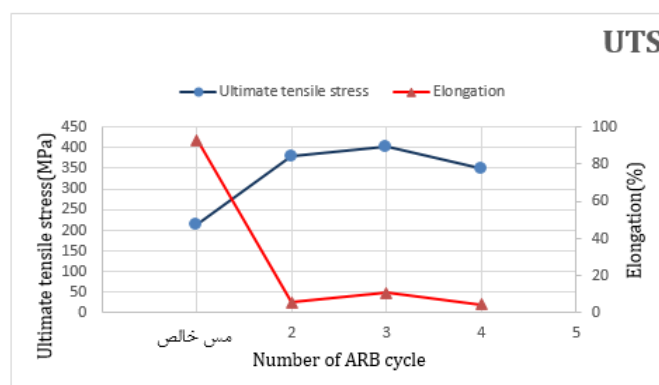
شکل ۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی سطوح شکست در مراحل دوم تا چهارم کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB در بزرگنمایی ۲۵۰ برابر نشان می‌دهد. اولین چیزی که ملاحظه می‌شود، توده‌ای از صفحات اکسید گرافن است که هم به صورت مجزا و هم به صورت توده-ای در سطوح شکست وجود دارد و همین امر به همراه دانسیته بالای نابجایی موجب ترد شدن نسبی شکست می‌شود. در این تصویر لایه‌ها و جدایش آن‌ها در شکست قابل ملاحظه می‌باشد.



شکل ۶- منحنی تغییرات میکروسختی کامپوزیت مس و اکسید گرافن در مراحل مختلف نورد



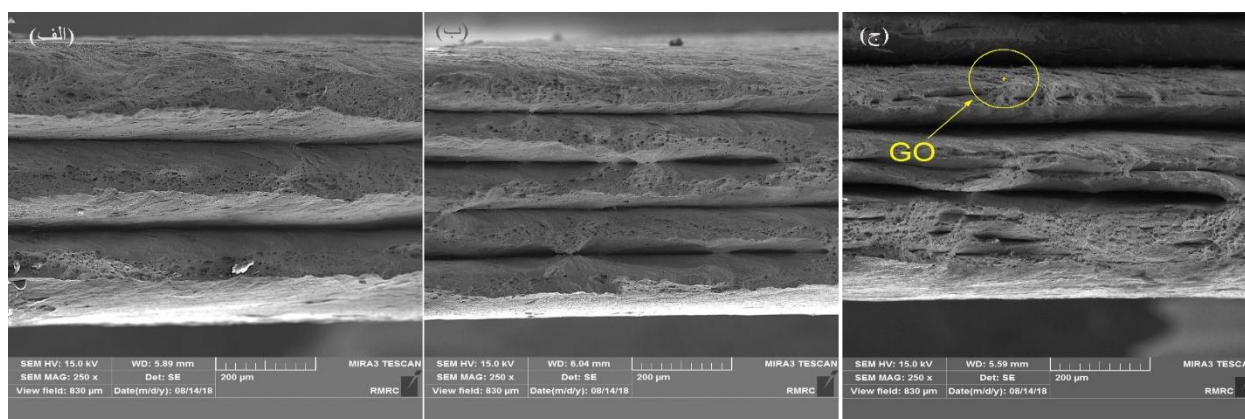
شکل ۷- منحنی تغییرات تنش - کرنش مهندسی کامپوزیت Cu/Go تولید شده طی ۴ مرحله توسط فرآیند ARB



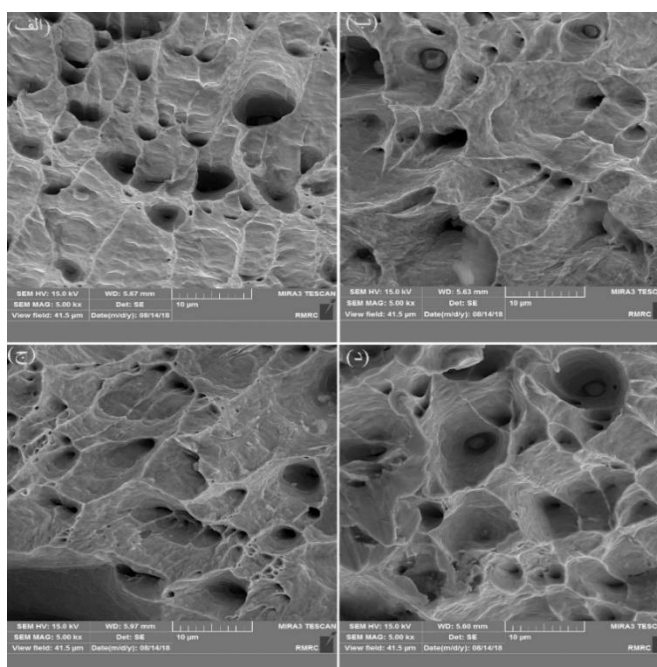
شکل ۸- نمودار تغییرات استحکام کششی نهایی (UTS) و درصد ازدیاد طول کامپوزیت Cu/Go تولید شده به روش ARB

شکل ۱۰ این دیمل‌ها با بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر مجدداً دیده می‌شوند. وجود این دیمل‌ها دلیل نرم بودن شکست نانو کامپوزیت مس/اکسید گرافن می‌باشد. در شکل ۱۱ که مربوط به سیکل چهارم می‌باشد، بزرگنمایی شکل افزایش یافته است و نانو ذرات اکسید گرافن در سطح مقطع شکست قابل ملاحظه می‌باشد.

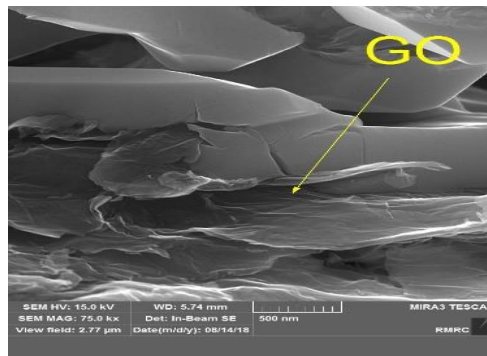
همچنین در چرخه‌های مختلف دیمل‌هایی موجود می‌باشد که در مراحل نهایی اندازه آن‌ها کوچک‌تر می‌شود. تحقیقات قبلی مربوط به مس و کامپوزیت‌های تولید شده آن، پدیده دیمل شدن نیز مشاهده شده است [۱۰، ۱۲]. همان‌گونه که در شکل قبل توضیح داده شد، وجود دیمل‌هایی در ساختار قطعه مشاهده شده است که در



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی سطوح شکست در مراحل الف) دوم ب) سوم و ج) چهارم کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB در بزرگنمایی ۲۵۰ برابر



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی گرفته شده از سطوح شکست الف) مس بدون نورد ب) پاس دوم ج) پاس سوم د) در بزرگنمایی ۵۰۰۰ برابر ARB پاس چهارم کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند



شکل ۱۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی گرفته شده از سطوح شکست پاس چهارم کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB در بزرگنمایی ۷۵ هزار برابر

نتایج آزمون خوردگی

تعداد سیکل‌های نورد، نرخ خوردگی از مرحله ۲ به بعد کاهش یافته است.

با افزایش چرخه‌های ARB و افزایش دانسیته‌ی عیوب (نابعایی‌ها، مرزدانه‌های اصلی و فرعی) مکان‌های هسته گذاری لایه پسیو افزایش می‌یابد و در نتیجه این لایه زودتر تشکیل می‌شود و مقاومت خوردگی در مراحل بالاتر افزایش می‌یابد.

چنانچه ملاحظه می‌شود، نرخ خوردگی در مرحله اول نسبت به مس خالص افزایش یافته است که این می‌تواند به دلیل دانسیته بالای نابعایی‌ها ایجاد شده و ایجاد مکان‌های پر انرژی و همچنین وجود خود اکسید گرافن در کامپوزیت باشد. با توجه به جدول سری گالوانیک گرافیت از مس در محیط آب دریا نجیب‌تر می‌باشد. پس وقتی که این دو کنار هم قرار می‌گیرند، اکسید گرافن کاتد و مس آند می‌شود. حضور اکسید گرافن موجب تسریع سرعت خوردگی مس در محیط آب دریا می‌شود.

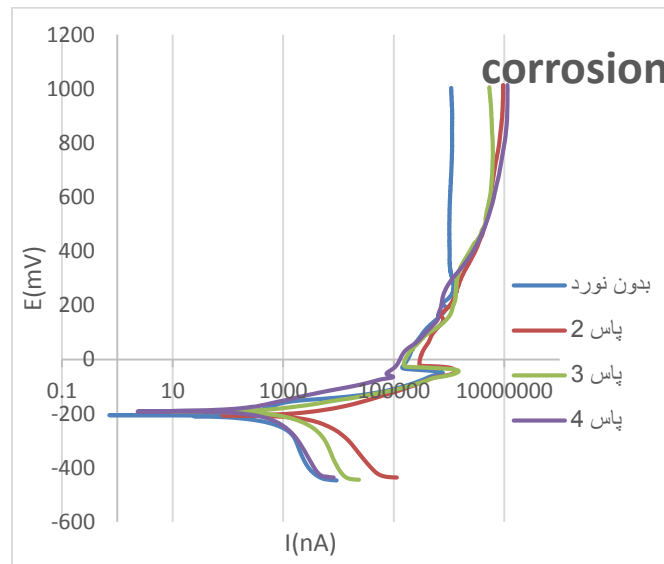
با افزایش مراحل و تشکیل دانه‌های فرعی و افزایش مکان‌های هسته گذاری لایه‌ی پسیو، نرخ خوردگی در مرحله‌ی ۳ و ۴ کاهش یافته است. همچنین چنانچه در قسمت مربوط به آزمایش هدایت الکتریکی مشاهده خواهد شد، وجود اکسید گرافن موجب افزایش هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های تولید شده می‌شود و از این رو

منحنی پلاریزاسیون چرخه‌های مختلف ARB و مس خالص در شکل ۱۲ آورده شده است. چنانچه مشاهده می‌شود، با افزایش چرخه‌های نورد و کاهش اندازه دانه مقاومت به خوردگی حفره‌ای نانو کامپوزیت افزایش می‌یابد. تغییرات پتانسیل خوردگی، دانسیته جریان خوردگی و سرعت خوردگی با افزایش مراحل ARB در شکل‌های ۱۳، ۱۴ و ۱۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، با افزایش تعداد سیکل‌های نورد تجمعی، میزان پتانسیل خوردگی در پاس سوم به چهارم افزایش یافته است. این افزایش در پتانسیل خوردگی بیانگر کاهش فعالیت سطحی نمونه‌ها می‌باشد. برای همه نمونه‌ها تبدیل از ناحیه فعال به غیر فعال وجود دارد و با افزایش پتانسیل دانسیته جریان افزایش می‌یابد [۳۲ و ۳۳]. همچنین مشاهده می‌شود که میزان دانسیته جریان خوردگی تا پاس دوم زیاد و بعد کم شده است که این امر نشان دهنده افزایش مقاومت به خوردگی نانو کامپوزیت Go با افزایش تعداد سیکل‌های نورد از مرحله دوم به بعد است.

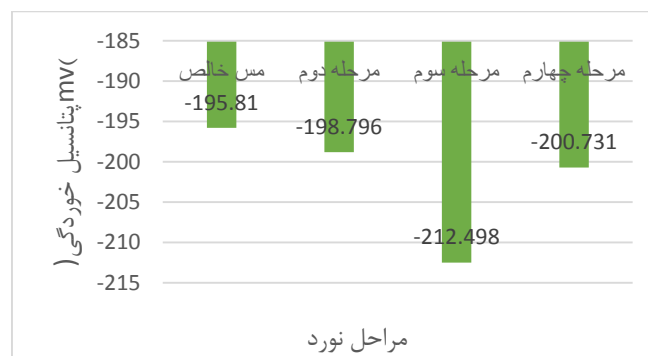
با توجه به عکس بودن نرخ خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون، هر چه میزان مقاومت پلاریزاسیون افزایش یابد، مقاومت به خوردگی افزایش و نرخ خوردگی کاهش می‌یابد. چنانچه مشاهده می‌شود، با افزایش

میکروسکوپی و ساختاری سطوح قبل و بعد از خوردگی نیاز دارد که در مطالعات بعدی مورد تحقیق قرار خواهد گرفت.

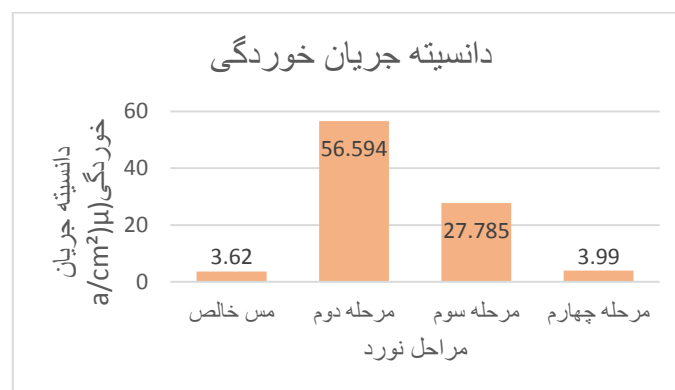
در پاس اول نسبت به مس خالص علاوه بر تغییر ساختار، حضور اکسیدگرافن‌ها در افزایش سرعت خوردگی مؤثر است؛ اما بیان دقیق مکانیزم خوردگی و دلیل کاهش آن در چرخه‌های بعدی به مطالعات بیش‌تر



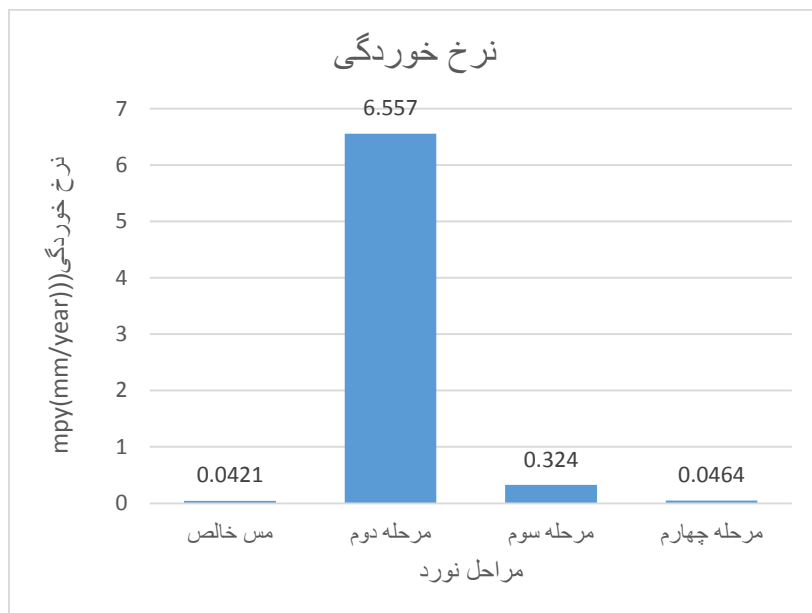
شکل ۱۲- نمودارهای تست خوردگی پتانسیواستات مس/اکسید گرافن در پاس‌های مختلف نورد



شکل ۱۳- نمودار پتانسیل خوردگی مس/اکسید گرافن در پاس‌های مختلف نورد و مس خالص ARB شده در پاس‌های مختلف



شکل ۱۴- نمودار دانسیته جریان خوردگی مس/اکسید گرافن در پاس‌های مختلف نورد و مس خالص ARB شده در پاس‌های مختلف



شکل ۱۵- نمودار نرخ خوردگی مس/اکسید گرافن در پاس‌های مختلف نورد و مس خالص ARB شده در پاس‌های مختلف

پیدا کرده است و سپس با افزایش تعداد مراحل نورد و به دلیل تجمع ذرات اکسید گرافن و افزایش دانسیته عیوب، هدایت الکتریکی با شیب ملایم‌تری افزایش می‌یابد. البته مقدار اکسید گرافن خیلی مهم می‌باشد و در برخی تحقیقات دیده شده که افزایش آن از مقداری بیش‌تر حتی به کاهش هدایت الکتریکی منجر می‌شود [۳۴]. دلیل کاهش بر هم کنش ذرات گرافن و عیوب و کاهش مسیر آزاد الکترون می‌باشد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق کامپوزیت‌های مس/اکسید گرافن با استفاده از فرآیند اتصال نورد تجمعی تولید و پس از تولید کامپوزیت‌ها خواص مکانیکی، خوردگی و هدایت الکتریکی آن‌ها بررسی و نتایج زیر بدست آمد:

با افزایش چرخه‌های تعداد لایه‌ها بیش‌تر و ضخامت آن‌ها کم‌تر شده و همچنین توزیع ذرات اکسید گرافن به صورت یکنواخت‌تر شد.

سختی کامپوزیت‌های تولید شده نسبت به مس خالص بدون نورد بیش‌تر بوده و با افزایش چرخه‌های ARB افزایش یافت.

نتایج آزمون هدایت الکتریکی

از آن‌جا که هدایت الکتریکی نسبت معکوس با مقاومت الکتریکی دارد و در آزمایشگاه امکان اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی فراهم است، تغییرات مقاومت الکتریکی مس-اکسید گرافن، ARB شده در چرخه‌های مختلف با روش پراب چهار نقطه اندازه‌گیری شد. در طی چرخه‌های ARB دانسیته نابه‌جایی و سطوح مشترک در مراحل افزایش و دانسیته افزایش می‌یابد. از آن‌جا که روند کاهش مقاومت الکتریکی در سیکل‌های نهایی به دلیل ایجاد و ساختار ریزدانه و کاهش مرزدانه‌ها چشم‌گیرتر می‌باشد. به طور کلی می‌توان تغییرات کرنش اعمالی و در نتیجه دانسیته نابه‌جایی و مرز مشترک‌های موجود در ساختار و یا سطوح مشترک بین لایه‌ای به دلیل کوتاه کردن حرکت مسیر آزاد الکترون‌ها را از دیگر عوامل تاثیرگذار و افزایش مقاومت الکتریکی دانست [۴]؛ اما در کامپوزیت حاضر همانطور که در نمودار ۱۶ مشاهده می‌شود. هدایت الکتریکی کامپوزیت به دلیل حضور ذرات اکسید گرافن که هدایت الکتریکی بیشتری ($10^8 \times 1/1$ زمینس بر متر) نسبت به مس خالص ($5/96 \times 10^7$ زمینس بر متر) دارد، افزایش

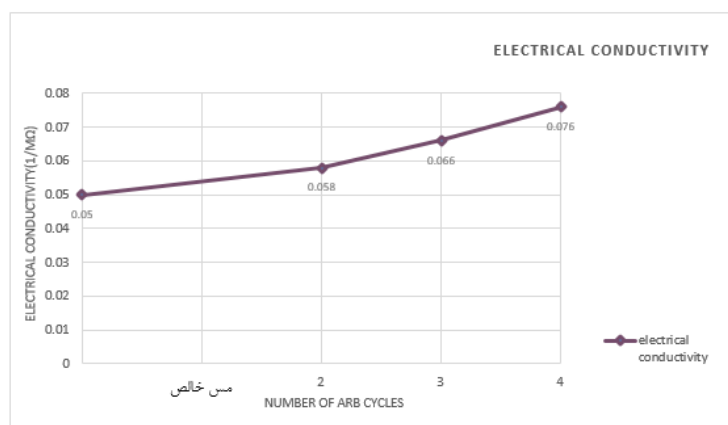
چرخه‌های فرآیند اتصال نورد تجمعی سرعت خوردگی کاهش یافت.

رفتار کلی شکست این کامپوزیت، بیانگر نرم بودن شکست آن از چرخه اول تا آخر می‌باشد.

هدایت الکتریکی کامپوزیت‌های تولید شده نسبت به مس خالص بدون نورد بیش‌تر بود و با افزایش چرخه-های فرآیند اتصال نورد تجمعی هدایت الکتریکی افزایش یافت.

با افزایش چرخه‌های فرآیند نورد اتصال تجمعی استحکام نهایی کامپوزیت‌های تولید شده افزایش و در مرحله آخر به دلیل نبودن اتصال مناسب در فصل مشترک و هم‌چنین فعال شدن احتمالی مکانیزم‌های نرم شدن کاهش یافت و درصد ازدیاد طول نمونه‌های اتصال نورد تجمعی شده با افزایش چرخه‌ها کاهش یافت.

کامپوزیت‌های تولید شده نسبت به مس خالص بدون نورد سرعت خوردگی بیشتری داشتند؛ اما با افزایش



شکل ۱۶ - نمودار تغییرات هدایت الکتریکی کامپوزیت مس/اکسید گرافن تولید شده توسط فرآیند ARB

References:

- [1] V. Yousefi Mehr, A. Rezaeian, M.R. Toroghinejad, Application of accumulative roll bonding and anodizing process to produce Al-Cu-Al₂O₃ composite, Mater. Des. 70 (2015) 53-59. doi:https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.12.042.
- [2] R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov, Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation, Prog. Mater. Sci. (2000). doi:10.1016/S0079-6425(99)00007-9.
- [3] G. Sakai, K. Nakamura, Z. Horita, T.G. Langdon, Developing high-pressure torsion for use with bulk samples, Mater. Sci. Eng. A. (2005).
- [4] L. Ghalandari, M.M. Moshksar, High-strength and high-conductive Cu/Ag multilayer produced by ARB, J. Alloys Compd. 506 (2010). doi:10.1016/j.jallcom.2010.06.172.
- [5] L. Ghalandari, M.M.M. Mahdavian, M. Reihanian, M. Mahmoudiniya, Production of Al/Sn multilayer composite by accumulative roll bonding (ARB): A study of microstructure and mechanical properties, Mater. Sci. Eng. A. 661 (2016) 179-186. doi:10.1016/j.msea.2016.02.070.
- [6] Y. Saito, N. Tsuji, H. Utsunomiya, T. Sakai, R.G. Hong, Ultra-fine grained bulk aluminum produced by accumulative roll-

bonding proces, *Scr. Mater.* 40 (1999) 795–800.

[7] L. Chen, Q. Shi, D. Chen, S. Zhou, J. Wang, X. Luo, Research of textures of ultrafine grains pure copper produced by accumulative roll-bonding, *Mater. Sci. Eng. A.* 508 (2009) 37–42. doi:10.1016/j.msea.2008.12.018.

[8] Y. Ding, J. Jiang, A. Shan, Microstructures and mechanical properties of commercial purity iron processed by asymmetric rolling, *Mater. Sci. Eng. A.* 509 (2009) 76–80. doi:10.1016/j.msea.2009.01.062.

[9] A. Fattah-alhosseini, A. Reza Ansari, Y. Mazaheri, M. Karimi, M. Haghshenas, An Investigation of mechanical properties in accumulative roll bonded nano-grained pure titanium, *Mater. Sci. Eng. A.* 688 (2017) 218–224. doi:10.1016/j.msea.2017.02.013.

[10] L. Ghalandari, M.M. Mahdavian, M. Reihanian, Microstructure evolution and mechanical properties of Cu/Zn multilayer processed by accumulative roll bonding (ARB), *Mater. Sci. Eng. A.* 593 (2014) 145–152. doi:10.1016/j.msea.2013.11.026.

[11] A. Mashhadi, A. Atrian, L. Ghalandari, Mechanical and microstructural investigation of Zn/Sn multilayered composites fabricated by accumulative roll bonding (ARB) process, *J. Alloys Compd.* 727 (2017) 1314–1323. doi:10.1016/j.jallcom.2017.08.241.

[12] M.M. Mahdavian, L. Ghalandari, M. Reihanian, Accumulative roll bonding of multilayered Cu/Zn/Al: An evaluation of microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 579 (2013) 99–107. doi:10.1016/j.msea.2013.05.002.

[13] A. Melaibari, A. Fathy, M. Mansouri, M.A. Eltaher, Experimental and

numerical investigation on strengthening mechanisms of nanostructured Al-SiC composites, *J. Alloys Compd.* 774 (2019) 1123–1132.

doi:10.1016/j.jallcom.2018.10.007.

[14] X.Y. Yang, Q.S. Mei, X.M. Mei, Y. Ma, F. Chen, L. Wan, J.Y. Li, Materials Science & Engineering A Al matrix composites reinforced by high volume fraction of TiAl₃ fabricated through combined accumulative roll-bonding processes, 754 (2019) 309–317.

[15] F. Ferreira, I. Ferreira, E. Camacho, F. Lopes, A.C. Marques, A. Velhinho, Graphene oxide-reinforced aluminium-matrix nanostructured composites fabricated by accumulative roll bonding, *Compos. Part B Eng.* 164 (2019) 265–271. doi:https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.11.075.

[16] W. Zheng, Y.X. Gao, X.P. Wang, H. Lu, L.F. Zeng, Q.F. Fang, High strength and damping capacity of LLZNO/Al composites fabricated by accumulative roll bonding, *Mater. Sci. Eng. A.* 689 (2017) 306–312. doi:10.1016/j.msea.2017.02.074.

[17] X. Liu, D. Wei, L. Zhuang, C. Cai, Y. Zhao, Fabrication of high-strength graphene nanosheets/Cu composites by accumulative roll bonding, *Mater. Sci. Eng. A.* 642 (2015) 1–6. doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.032.

[18] J. Phiri, P. Gane, T.C. Maloney, General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 215 (2017) 9–28. doi:10.1016/j.mseb.2016.10.004.

[19] Y. Li, C. Long, W. Tao, A. Li, Q. Zhang, Fractal dimensions of macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbents from nitrogen adsorption data, *J. Chem.*

Eng. Data. (2010). doi:10.1021/je100010d.

[20] X. Sun, Z. Liu, K. Welsher, J.T. Robinson, A. Goodwin, S. Zaric, H. Dai, Nano-graphene oxide for cellular imaging and drug delivery, *Nano Res.* (2008). doi:10.1007/s12274-008-8021-8.

[21] X. Liu, D. Wei, L. Zhuang, C. Cai, Y. Zhao, Fabrication of high-strength graphene nanosheets/Cu composites by accumulative roll bonding, *Mater. Sci. Eng. A.* 642 (2015) 1–6. doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.06.032.

[22] G. Wu, Z. Yu, L. Jiang, C. Zhou, G. Deng, X. Deng, Y. Xiao, A novel method for preparing graphene nanosheets/Al composites by accumulative extrusion-bonding process, *Carbon N. Y.* 152 (2019) 932–945. doi:10.1016/j.carbon.2019.06.077.

[23] M. Fattahi, M. Rostami, F. Amirkhanlu, N. Arabian, E. Ahmadi, H. Moayedi, Fabrication of aluminum TIG welding filler rods reinforced by ZrO₂/reduced graphene oxide hybrid nanoparticles via accumulative roll bonding, *Diam. Relat. Mater.* 99 (2019) 107518. doi:https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107518.

[24] J.K. Tiwari, A. Mandal, A. Rudra, D. Mukherjee, N. Sathish, Evaluation of mechanical and thermal properties of bilayer graphene reinforced aluminum matrix composite produced by hot accumulative roll bonding, *J. Alloys Compd.* 801 (2019) 49–59. doi:https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.127.

[25] F. Chen, J. Ying, Y. Wang, S. Du, Z. Liu, Q. Huang, Effects of graphene content on the microstructure and properties of copper matrix composites, *Carbon N. Y.* 96 (2016) 836–842. doi:10.1016/j.carbon.2015.10.023.

[26] G.C.C. Yao, Q.S.S. Mei, J.Y.Y. Li, C.L.L. Li, Y. Ma, F. Chen, M. Liu, Cu/C composites with a good combination of hardness and electrical conductivity fabricated from Cu and graphite by accumulative roll-bonding, *Mater. Des.* 110 (2016) 124–129. doi:10.1016/j.matdes.2016.07.129.

[27] ن.ع. دانشمند سیدحمید، ذاکری محمد، محمدبیگی علی، No Title، تاثیر گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مس/گرافن، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد (مهندسی مواد مجلسی)، ۹ (۱۹۹۴) ۱۴۱–۱۴۸.

[28] Graphite and precursors, *Choice Rev. Online.* (2001). doi:10.5860/choice.38-6194.

[29] M. Alizadeh, M.H. Paydar, Fabrication of Al/SiCP composite strips by repeated roll-bonding (RRB) process, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 811–816. doi:10.1016/j.jallcom.2008.10.151.

[30] G.C. Yao, Q.S. Mei, J.Y. Li, C.L. Li, Y. Ma, F. Chen, M. Liu, Cu/C composites with a good combination of hardness and electrical conductivity fabricated from Cu and graphite by accumulative roll-bonding, *Mater. Des.* 110 (2016) 124–129. doi:10.1016/J.MATDES.2016.07.129.

[31] M. Alizadeh, M. Samiei, Fabrication of nanostructured Al/Cu/Mn metallic multilayer composites by accumulative roll bonding process and investigation of their mechanical properties, *Mater. Des.* 56 (2014) 680–684. doi:10.1016/j.matdes.2013.11.067.

[32] M.-K. Chung, Y.-S. Choi, J.-G. Kim, Y.-M. Kim, J.-C. Lee, Effect of the number of ECAP pass time on the electrochemical properties of 1050 Al alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 366 (2004) 282–291. doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.056.

[33] W. Wei, K.X. Wei, Q.B. Du, Corrosion and tensile behaviors of ultra-fine grained Al–Mn alloy produced by accumulative roll bonding, Mater. Sci. Eng. A. 454–455 (2007) 536–541. doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.063>.

[34] J. Wang, L. Guo, W. Lin, J. Chen, S. Zhang, S. Chen, T. Zhen, Y. Zhang, The effects of graphene content on the corrosion resistance, and electrical, thermal and mechanical properties of graphene/copper composites, New Carbon Mater. 34 (2019) 161–169. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(19\)60009-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(19)60009-0).

