

بررسی مکانیزم توزیع نانوتیوب‌های کربن در زمینه آلومینیم طی فرآیند ساخت نانوکامپوزیت Al-CNT به روش تر

فرشید ریخته‌گر^۱، سعید شبستری^{۲*}، حسن ثقفیان^۳

۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، (پست الکترونیک: Rikhtegar@iust.ac.ir)

۲- استاد دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، (پست الکترونیک: Shabestari@iust.ac.ir)

۳- دانشیار دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران، (پست الکترونیک: Saghafian@iust.ac.ir)

Investigation on the dispersion mechanism of carbon nanotubes in Al matrix during processing of Al-CNT nanocomposite using slurry based method

F. Rikhtegar¹, S.G. Shabestari², H. Saghafian³

1- Ph.D. student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), E-Mail: Rikhtegar@iust.ac.ir

2- Professor, Center of Excellence for High Strength Alloys Technology (CEHSAT), School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), E-Mail: Shabestari@iust.ac.ir

3- Associate Professor, Center of Excellence for High Strength Alloys Technology (CEHSAT), School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), E-Mail: Saghafian@iust.ac.ir

چکیده

در این تحقیق به منظور حفظ نانوتیوب‌های کربن، از روش تر برای ساخت نانو کامپوزیت Al-CNT استفاده شده است. بدین منظور پس از عامل نشانی کربوکسیل روی نانوتیوب‌ها و استفاده از پوشش پلیمری PVA روی پودر آلومینیم، فرآیند اختلاط در محیط آبی با افزودن سورفکتانت SDS و نیز اسید نیتریک رقیق برای کنترل PH انجام گرفت. بر این اساس، تشکیل پیوند هیدروژنی بین عوامل سطحی هر یک از اجزاء و نیز قطبیت لحظه ای ایجاد شده ناشی از سورفکتانت و هیدرولیز اسید، موجب پایداری سوسپانسیون در مقدار $5=PH$ شده و در نهایت پودر کامپوزیت محصول بدون اعمال هیچ گونه نیروی خارجی و یا تنش فیزیکی و صرفاً از طریق واکنش شیمیایی در انتهای بشر ته نشین گردید. آنالیز شیمیایی مواد اولیه در هر مرحله توسط آزمایش‌های IR و Raman و ریزساختار مواد اولیه و نانوکامپوزیت نهایی به ترتیب توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی با تفنگ انتشار میدانی (FE-SEM) مطالعه شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، خواص سطحی، مکانیزم توزیع، نانوتیوب کربن

Abstract

In this paper, the slurry based method has been used to produce the Al-CNT nanocomposite accompanying the suitable protection of CNTs. For this purpose, the carboxyl functionalized CNTs and Al@PVA powder were mixed in water environment after adding the SDS surfactant and diluted nitric acid for controlling the PH. Consequently, the hydrogen bonding between the surface agents of constituents and temporary polarity due to the surfactant and acid hydrolyzation could lead to stabillazation of suspension at $PH=5$ and the final composite powder was settled in beaker without any external force or physical stress and it is absolutely obtained from chemical reaction. The chemical analyze of initial materials in each step was performed by IR and Raman experiments and the microstructure of initial materials and final nanocomposite has been studied through SEM and FE-SEM, respectively.

Keywords: nanocomposite, surface properties, dispersion mechanism, carbon nanotube

(کد: ۹۱۱۰۶۲)

روش فرآوری تر، عملیات آماده سازی متعدد و پیچیده تری روی مواد اولیه اعمال می شود و در نهایت از واکنش شیمیایی بین اجزاء در محیط سیال برای ساخت کامپوزیت نهایی استفاده می شود. از جمله روش های پایه تر می توان به متالورژی پودر پولک و رسوب شیمیایی بخار درجا^۴ اشاره نمود [۱۹-۱۳].

با توجه به تخریب بسیار کمتر نانوتیوب های کربن در روش تر در مقایسه با دو روش دیگر، در این تحقیق از روش ایجاد محیط سیال بر مبنای متالورژی پودر پولک برای توزیع نانوتیوب ها در زمینه آلومینیم استفاده شده و نقش PH در پایداری سوسپانسیون و رسیدن به ریزساختار همگن نهایی مورد بررسی قرار گرفته است.

بدین منظور اثر برخی متغیرهای سطحی مانند ایجاد عامل کربوکسیل -COOH- روی CNT، ایجاد پوشش آبدوست پلی وینیل الکل^۵ روی پودر آلومینیم، کنترل PH با استفاده از اسیدنیتریک رقیق شده، قطبیت ایجاد شده توسط سورفکتانت^۶ آنیونی سدیم دودسیل سولفات^۷ و نیز ایجاد تغییر در مورفولوژی پودر زمینه، مورد مطالعه قرار گرفته اند.

مواد و روش تحقیق

۱- مواد اولیه

در این تحقیق از نانوتیوب کربنی چند دیواره شرکت Arkema فرانسه استفاده شده که مشخصات ساختاری آن به طور خلاصه در جدول ۱ آورده شده است. همچنین ریزساختار نانوتیوب کربن اولیه همراه با پودر آلومینیم زمینه با اندازه میانگین $d < 20 \mu m$ در شکل ۱ ملاحظه می شود که با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۸ برای پودر آلومینیم و نیز میکروسکوپ الکترونی روبشی با تفنگ انتشار میدانی^۹ برای CNT بدست آمده است.

۲- فرآوری کامپوزیت Al-CNT

به طور کلی مراحل تولید کامپوزیت Al-CNT را در پنج مرحله زیر می توان خلاصه نمود:

۱-۲- عامل نشانی و آماده سازی محلول CNT

بدین منظور در هر مرحله ۵۰ mg از پودر نانوتیوب کربن تهیه شده به ۱۰۰ ml اسید نیتریک غلیظ ۶۵٪ (HNO₃) افزوده شده و تحت عملیات اسیدشویی و عامل نشانی با استفاده از تجهیزات

امروزه استفاده از روش متالورژی پودر برای تولید نانوکامپوزیت های زمینه آلومینیم با ایجاد توزیع یکنواخت نانوتیوب های کربن^۱ در زمینه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. ضمن اینکه دمای کمتر فرآیند در روش پودری، منجر به کنترل بهتر واکنش های ممکن در فصل مشترک مقاوم ساز/ زمینه می گردد. با توجه به ویژگی های متفاوت ابعادی بین نانوتیوب کربن در ابعاد نانو و پودر آلومینیم در ابعاد میکرومتری، مشکلاتی ناشی از عدم تطابق ساختاری آنها در حین فرآوری کامپوزیت ایجاد می گردد. به عنوان نمونه وجود اختلاف از لحاظ اندازه، مورفولوژی و ویژگی های سطحی، توزیع CNT در زمینه آلومینیم را با چالش هایی مواجه می کند که توجه محققین را در طول چند سال گذشته برای حل آنها به خود جلب کرده است [۶-۱].

به منظور کاهش و یا حذف مشکلات فوق، موارد مهمی در قسمت های مختلف فرآیند تولید کامپوزیت مورد توجه قرار گرفته است که در سه بخش مجزا قابل بررسی می باشد. در بخش اول توجه به آماده سازی مواد اولیه برای انجام بهتر فرآیند می باشد که از جمله موارد آن می توان به خالص سازی نانوتیوب های کربن، عامل نشانی روی آنها، ایجاد پوشش فلزی روی CNT^۲، تغییر مورفولوژی پودر زمینه و یا ایجاد پوشش روی آن اشاره نمود. در این قسمت با استفاده از شیمی مواد و مطالعه واکنش های احتمالی، می توان کنترل مناسبی در اصلاح ساختار مواد جهت کامپوزیت سازی بهینه انجام داد. در بخش دوم پارامترهای مهم در فرآیند تولید مورد توجه قرار می گیرد که از آن جمله می توان به نوع روش اختلاط و استفاده از تجهیزات مختلف مانند همزن مغناطیسی، حمام یا میله مولد فراصوت، آسیا کاری مکانیکی، تبخیرکننده چرخشی^۳ و نیز متغیرهای هر یک از آنها اشاره نمود. در بخش سوم نیز با استفاده از آزمایشات و مشخصه یابی نمونه ها، اثر هر یک از متغیرها حین انجام فرآیند مورد مطالعه و بررسی قرار می گیرد [۷-۱۲].

در یک دسته بندی کلی، روش های فرآوری کامپوزیت Al-CNT به سه دسته خشک، نیمه تر و تر تقسیم بندی می شود. در روش خشک، کل فرآیند اختلاط اجزای کامپوزیت به صورت تک مرحله ای و با استفاده از عملیات آسیاکاری انجام می گیرد. در روش نیمه تر، ابتدا بخشی از توزیع اولیه CNT در محیط مایع انجام گرفته (مانند توزیع به کمک امواج فراصوت) و سپس محصول نهایی تحت عملیات ثانویه دیگری مانند آسیاکاری قرار می گیرد. در

4- In-Situ Chemical Vapor Deposition (In-CVD)

5- Polyvinyl Alcohol (PVA)

6-Surfactant

7-Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

8-Scanning Electron Microscopy (SEM)

9-Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

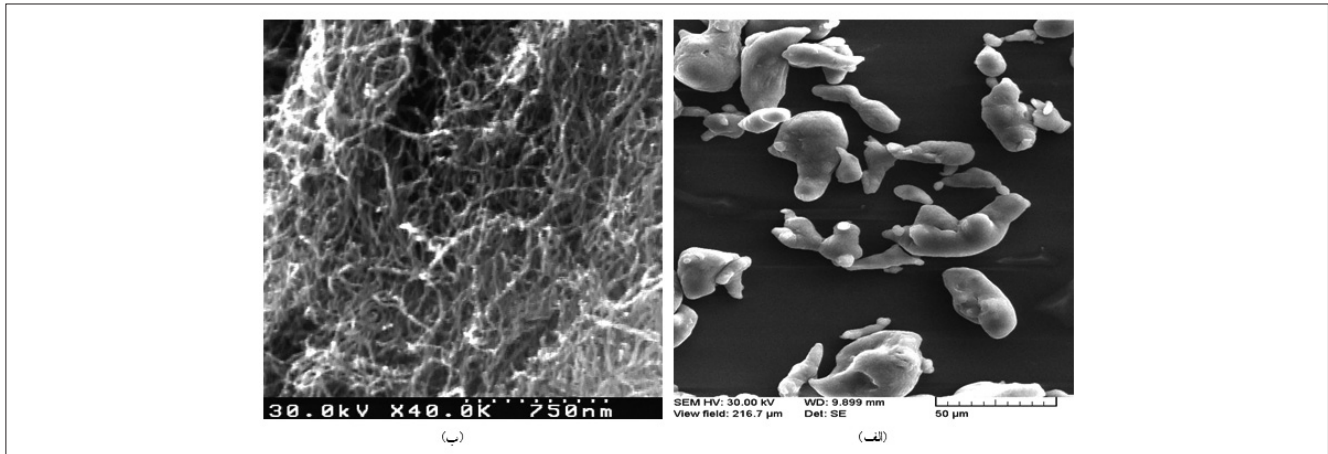
1- Carbon Nanotubes (CNTs)

2- Metallization

3- Rotary Evaporator

جدول ۱: مشخصات فیزیکی نانوتیوب کربنی اولیه

نوع / مشخصه	طول (m μ)	قطر داخلی (nm)	قطر خارجی (nm)	ضخامت دیواره (Graphene Layers)	چگالی (g/cm ³)	خلوص (%)	روش فرآوری
CNT	۰/۱-۱۰	۲-۶	۱۰-۱۵	۵-۱۵	۲/۱	> ۹۰	CCVD



شکل ۱: ریزساختار مواد اولیه: الف) آلومینیم زمینه کمتر از ۲۰ μm و ب) مقاوم ساز نانوتیوب کربن

۲-۳- اصلاح شیمیایی پودر زمینه و تشکیل سوسپانسیون آن
 برای اصلاح شیمیایی سطح ذرات پودر آلومینیم زمینه، از محلول ۳ wt.% پلی وینیل الکل (PVA) با چگالی زنجیره 72000 g/mol در آب مقطر استفاده گردید و پودر بدست آمده به صورت پولک، در داخل محلول به مدت ۱ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. پودر Al محصول با پوشش PVA پس از فیلتر کردن در کوره خشک کن به مدت ۱۲ ساعت تحت خلأ قرار داده شد. بدین ترتیب سطح پودر آلومینیم توسط عامل هیدروکسیل -OH به طور کامل اشباع گردید. سپس پودر خشک شده آلومینیم با پوشش PVA مجدداً در ۱۰۰ ml آب مقطر قرار داده شد و قبل از اختلاط با محلول CNT به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت در حمام قرار گرفت. در ادامه با افزودن چند قطره اسید نیتریک رقیق شده به داخل سوسپانسیون، مقدار PH آن تا میزان ۳ کاهش داده شد تا یونهای H^+ نیز در اثر هیدرولیز اسید در آب، روی پودر آلومینیم قرار گیرد.

۲-۴- جذب CNT به پودر آلومینیم زمینه

در ادامه مراحل ساخت نانوکامپوزیت Al-CNT، سوسپانسیون پودر آلومینیم با پوشش PVA روی همزن مغناطیسی با دور بالا قرار گرفت و سپس محلول جوهری رنگ CNT با استفاده از بورت به صورت قطره قطره به داخل آن تیتراژ گردید. مخلوط بدست آمده همچنان همزده شد و به تدریج پس از گذشت ۴۵ دقیقه، رنگ آن از حالت جوهری به رنگ شفاف در آمد. پس از ته نشین شدن پودر کامپوزیت، محصول فیلتر شده و به مدت ۱۲ ساعت در کوره خشک

رفلاکس 100°C و غوطه وری به مدت ۶ ساعت و در دمای 120°C قرار گرفت. نمونه‌ها پس از فیلتر کردن و شستشو با آب مقطر تا رسیدن به حالت خنثی با $\text{pH}=7$ ، در کوره خشک کن تحت خلأ به مدت ۱۲ ساعت خشک شدند. این روش علاوه بر خالص سازی، منجر به نشان دادن عامل کربوکسیل -COOH روی جدار خارجی نانوتیوب‌ها شده و نقش مهمی در باز شدن بهتر آنها در محیط آب مقطر ایفا می‌نماید. پس از افزودن نانوتیوب‌ها به آب مقطر و اضافه کردن مقدار بسیار اندکی سورفکتانت آنیونی SDS به میزان ۱/۵ wt.%، محلول به مدت ۲ ساعت در حمام فراصوت قرار داده شد تا محلول نهایی به صورت همگن با رنگ جوهری و بدون هیچ گونه رسوب CNT در انتهای بشر حاصل گردد. بدین ترتیب علاوه بر باز شدن کامل نانوتیوب‌ها در محیط آبی، بار منفی نیز به واسطه وجود سر آبدوست سورفکتانت ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$) روی آنها قرار گرفت.

۲-۲- تغییر مورفولوژی پودر آلومینیم زمینه

در این مرحله، تهیه ساختار پولک شکل برای پودر Al زمینه انجام شد و منجر به افزایش نسبت قطر به ضخامت آن و در نتیجه افزایش سطح ویژه و تناسب بیشتر با CNT گردید. برای این منظور، پودر آلومینیم تحت عملیات آسیاکاری با انرژی کم در آسیاب ماهواره ای قرار گرفت و متغیرهای فرآیند به صورت زمان (۲ ساعت) و دور دستگاه (۲۵۰ rpm)، قطر گلوله‌ها (۱۰ mm)، نسبت گلوله به پودر (BPR=۱۰) و میزان اسید استئاریک (۲ wt.% اعمال گردید.

10-Refluxing

کن تحت خلأ برای حذف هرگونه رطوبت قرار داده شد.

۲-۵- حذف عامل PVA با عملیات پیرولیز

در ادامه به منظور حذف پوشش پلیمری، نمونه پودر کامپوزیت در داخل کوره با اتمسفر احیایی CO در دمای °C ۵۰۰ به مدت ۲ ساعت تحت عملیات پیرولیز قرار گرفت تا پوشش پلیمری PVA به عنوان عامل میانی، از سیستم حذف گردد.

۳- مشخصه یابی

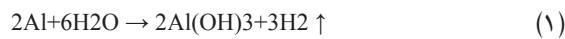
به منظور پی بردن به وجود عامل هیدروکسیل OH- ناشی از PVA روی سطح پودر آلومینیم و نیز اطمینان از عامل نشانی کربوکسیل COOH- روی جدار خارجی نانوتیوب‌های کربن، از آزمون طیف سنجی مادون قرمز ۱۱ استفاده شده است که منحنی مربوط به آن به صورت میزان عبور پرتوهای مادون قرمز بر حسب عدد موج رسم می‌شود. یکی دیگر از آزمایشات مرسوم در حین فرآوری AI-CNT، استفاده از آزمون طیف سنجی رامان می‌باشد که در این تحقیق جهت کنترل عیوب و کیفیت CNT پس از انجام رفلکس در اسید نیتریک مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از میکروسکوپ‌های الکترونی SEM و FE-SEM به منظور مشاهده ریزساختار مواد اولیه و نیز توزیع نانوتیوب‌های کربن در زمینه آلومینیم در نانوکامپوزیت نهایی استفاده شده است.

نتایج و بحث

به طور کلی هدف از اصلاح سطحی اجزای کامپوزیت شامل زمینه و مقاوم ساز، با استفاده از عامل دار کردن CNT با عامل کربوکسیل و نیز نشان دادن پوشش پلیمری PVA روی سطح آلومینیم در روش تر، کمک به ایجاد واکنش شیمیایی بین آنها تا پیش از مرحله خشک کردن نهایی بوده است. زیرا در حالت معمول، پس از خشک کردن نهایی محصول کامپوزیت و حذف محیط تر، نانوتیوب‌های کربن مجدداً به واسطه وجود نیروهای واندوالسی شدید، به یکدیگر چسبیده و تجمع می‌نمایند. در واقع در روش تر، نانوتیوب‌ها پیش از اینکه امکان چسبیدن به یکدیگر را بیابند، درگیر تشکیل پیوند شیمیایی با ذرات پودر زمینه شده و همراه با آنها در یک PH معین برای محیط سیال، ته نشین می‌شوند. بنابراین از مزیت‌های ویژه این روش نسبت به روش‌های خشک و نیمه تر که از یک مرحله آسیاکاری و توزیع کاملاً فیزیکی CNT در زمینه استفاده می‌کنند، می‌توان به حفظ شدن کامل نانوتیوب‌ها و جلوگیری از خرد شدن و تخریب آنها تا انتهای فرآیند اشاره نمود که نقش بسیار مهمی در ارتقای خواص نانوکامپوزیت‌های AI-CNT دارد. همچنین

11- Infrared Spectroscopy (IR)

وجود عامل PVA، از واکنش احتمالی زیر بین پودر آلومینیم دارای لایه نازک سطحی آلومینا با آب و تشکیل گاز هیدروژن جلوگیری می‌کند [۲۰]:

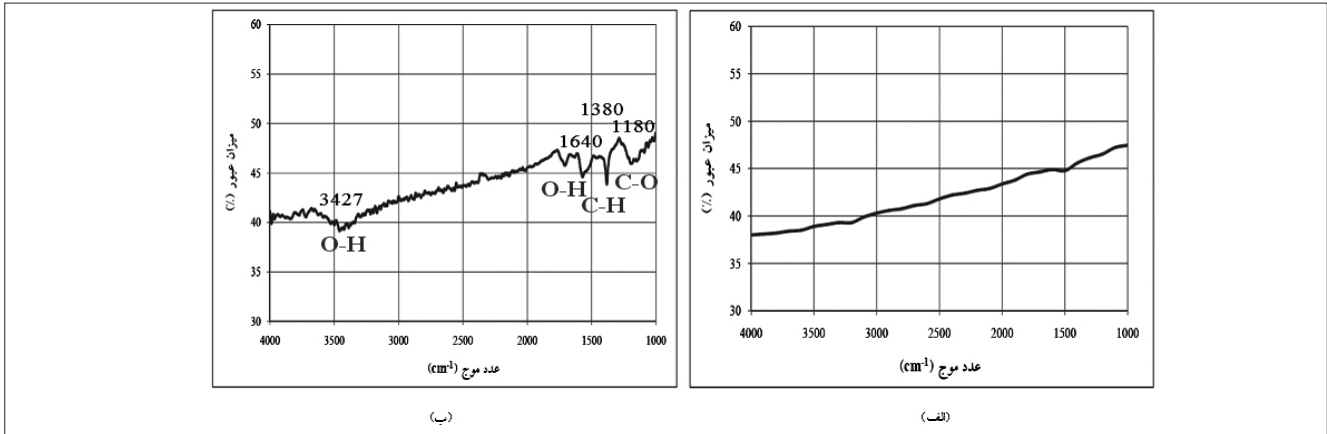


وجود گاز هیدروژن در سوسپانسیون پودر آلومینیم در محیط آبی، منجر به ایجاد کف و بالا آمدن پودر به همراه آب می‌گردد و باعث عدم کنترل مناسب آن در حین همزدن و یا سایر مراحل ساخت کامپوزیت می‌گردد.

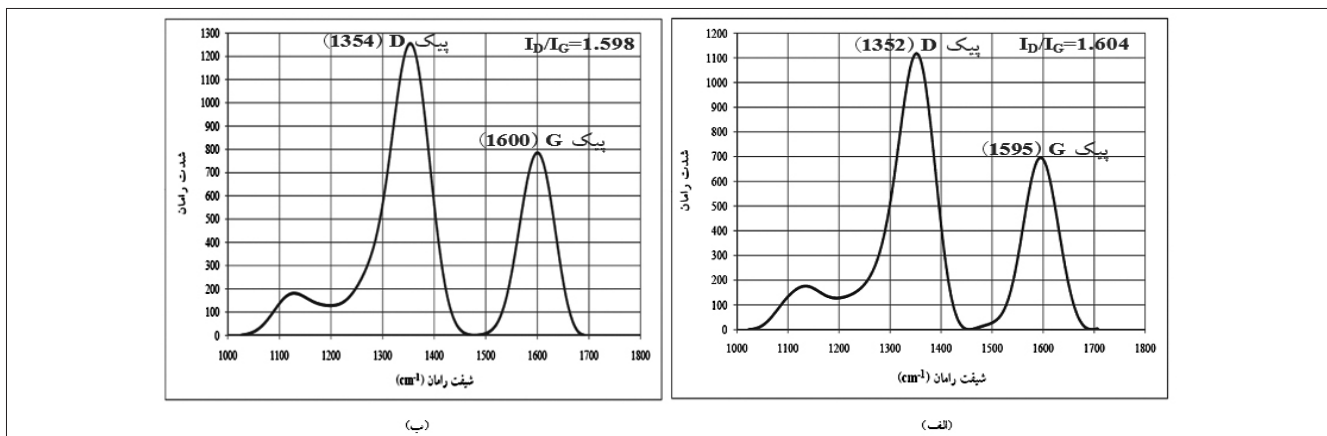
با توجه به مراحل آماده سازی، در گام نخست عامل نشانی COOH- روی دیواره خارجی نانوتیوب انجام گرفته است. در شکل ۲ منحنی IR مربوط به نانوتیوب کربن قبل و بعد از عملیات رفلکس در اسید نیتریک نشان داده شده است. طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب و عبور پرتوهای تابیده و بررسی جهش‌های ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. این روش به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و اندازه گیری گونه‌های شیمیایی بکار می‌رود. بر هم کنش تابش مادون قرمز با یک نمونه، باعث تغییر انرژی ارتعاشی پیوند در مولکول‌های آن می‌شود و روش مناسبی برای شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی است. شرط جذب انرژی مادون قرمز توسط مولکول این است که گشتاور دوقطبی در حین ارتعاش تغییر نماید. در طیف نورسنجی معمولی IR، طیف الکترومغناطیسی در ناحیه مرئی تا مادون قرمز گسترده می‌شود. سپس بخش کوچکی از آن بر حسب فرکانس یا طول موج به آشکارساز رسیده و ثبت می‌شود [۱].

برای شناسایی کیفی یک نمونه مجهول از نظر نوع گروه‌های عاملی و پیوندهای موجود در مولکول‌های آن، طیف مادون قرمز نمونه را رسم نموده و با مراجعه به جداول مربوطه که موقعیت ارتعاش پیوندهای مختلف و یا طیف IR اجسام را نشان می‌دهند، طول موج یا عدد موج گروه‌ها و پیوندها را شناسایی می‌کنند. با توجه به شکل ۲-ب می‌توان دریافت که پیک‌های مربوط به پیوندهای O-H، C-H و C=O پس از عملیات اسیدشویی، نشان دهنده عامل نشانی روی دیواره CNT است، در حالیکه در شکل ۲-الف هیچ گونه پیک قابل توجهی برای CNT خالص مشاهده نمی‌شود. در نتیجه این آنالیز می‌توان گفت که عامل COOH- پس از انجام عملیات رفلکس ایجاد شده است.

به منظور بررسی تغییرات ساختاری و عیوب ایجاد شده در شبکه CNT پس از عملیات رفلکس در اسید نیتریک، از آزمایش رامان در این پژوهش استفاده شده است که منحنی‌های مربوط به آن در شکل ۳ ملاحظه می‌شود. اثر رامان بر اساس تابش یک موج نوری همگن (با طول موج λ) به نمونه و ایجاد حالت تهییج و ارتعاش



شکل ۲: منحنی IR برای CNT در دو حالت مختلف: الف) قبل از اسیدشویی و ب) بعد از اسیدشویی

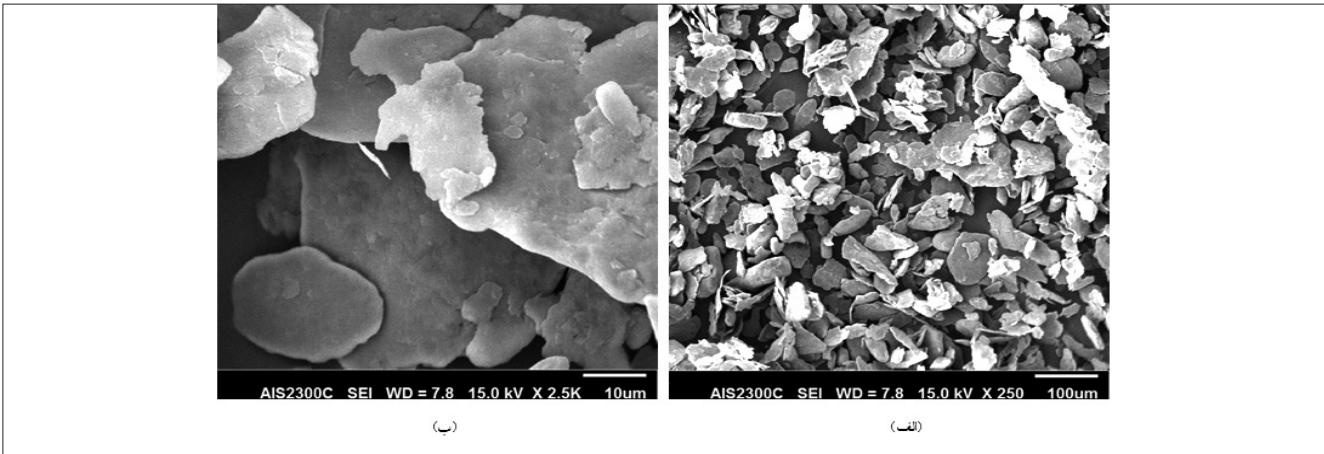


شکل ۳: منحنی رامان برای CNT در دو حالت مختلف: الف) قبل از اسیدشویی و ب) بعد از اسیدشویی

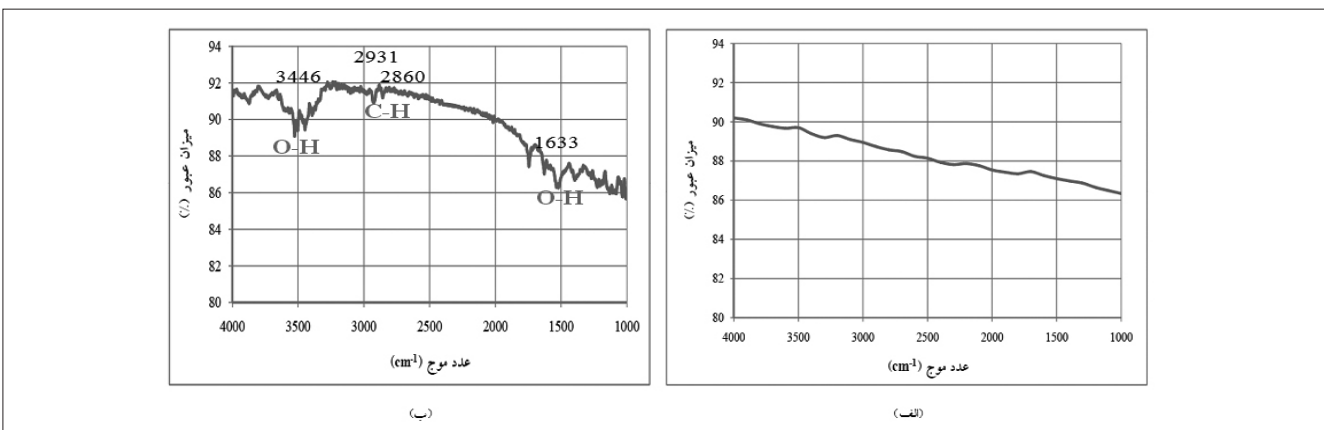
جمله اطلاعاتی که از طیف سنجی رامان در مورد تغییرات ساختاری نانوتیوب‌ها می‌توان بدست آورد، آنالیز نسبت شدت پیک‌های D و G (I_D/I_G) در شرایط مختلف فرآوری می‌باشد. افزایش این نسبت در حین فرآیند تولید کامپوزیت، به معنای افزایش چگالی عیوب و نیز تخریب بخشی از CNT می‌باشد و به طور مشابه کاهش نسبت I_D/I_G نمایانگر گرافیت شدن ساختار با اثر فرآیند آنیل در حین ساخت کامپوزیت است. همانگونه که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، استفاده از عملیات رفلکس در اسید نیتریک، علاوه بر مزایایی همچون عامل نشانی روی CNT و نیز حذف برخی از ناخالصی‌های کاتالیزوری آن، ساختار گرافیتی شبکه نانوتیوب‌ها را نیز حفظ کرده و نسبت I_D/I_G در حالت قبل و بعد از اسیدشویی به هم نزدیک می‌باشد. عواملی همچون میزان غلظت اسید، زمان و دمای رفلکس نقش مهمی در تعیین میزان تخریب CNT در این مرحله ایفا می‌نمایند. به عنوان مثال افزایش قدرت اسیدی با اضافه کردن نسبت مشخصی اسید سولفوریک (H_2SO_4)، منجر به افزایش شدت پیک D در زمان‌های طولانی تر اسیدشویی می‌گردد و در مقابل درصد عامل کربوکسیل روی سطح را افزایش می‌دهد.

در موقعیت مولکول‌ها و در نهایت ایجاد یک فوتون جدید تعریف می‌شود. از لیزرها با توجه به شدت بالا و طبیعت همگن آنها، به عنوان پرتوی نوری تابنده استفاده می‌شود. موج بازتابیده با انرژی کمتر، دارای عدد موج کمتری بوده (معکوس λ) و این اختلاف به عنوان جابجایی (شیفت) رامان (بر حسب cm^{-1}) شناخته می‌شود و به عنوان مشخصه ارتعاشی مولکول‌های ماده مورد آزمایش در نظر گرفته می‌شود [۱].

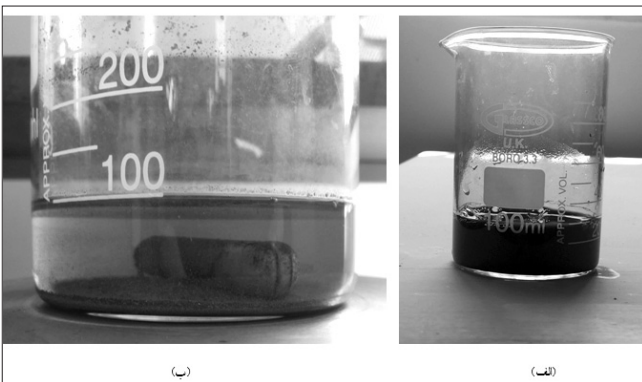
طیف سنجی رامان یکی از روش‌های متداول مشخصه یابی نانوتیوب‌های کربن و کامپوزیت‌های مقاوم شده با آنها می‌باشد. اغلب محققین از آزمایش رامان برای بررسی مشخصات CNT در زمینه استفاده می‌کنند که از جمله دلایل آن غیر مخرب بودن آزمایش و نیز عدم نیاز چندان به آماده سازی نمونه می‌باشد. با توجه به شکل ۳، نانوتیوب‌ها یک پیک در عدد موج $1595 cm^{-1}$ نشان داده اند که مربوط به ساختار کامل هگزگونال گرافیتی بوده و به صورت G-Peak شناخته می‌شود. وجود عیوب اوربیتالی SP^3 و نیز بی نظمی در ساختار CNT، منجر به ایجاد حالت تنفسی شعاعی در پیک $1352 cm^{-1}$ می‌گردد که با نام D-Peak نشان داده شده است. از



شکل ۴: تصاویر SEM از مورفولوژی پولک شکل آلومینیم پس از آسیاکاری در ۲۵۰ rpm به مدت ۲ ساعت در دو بزرگنمایی: الف) $\times 250$ و ب) $\times 2500$



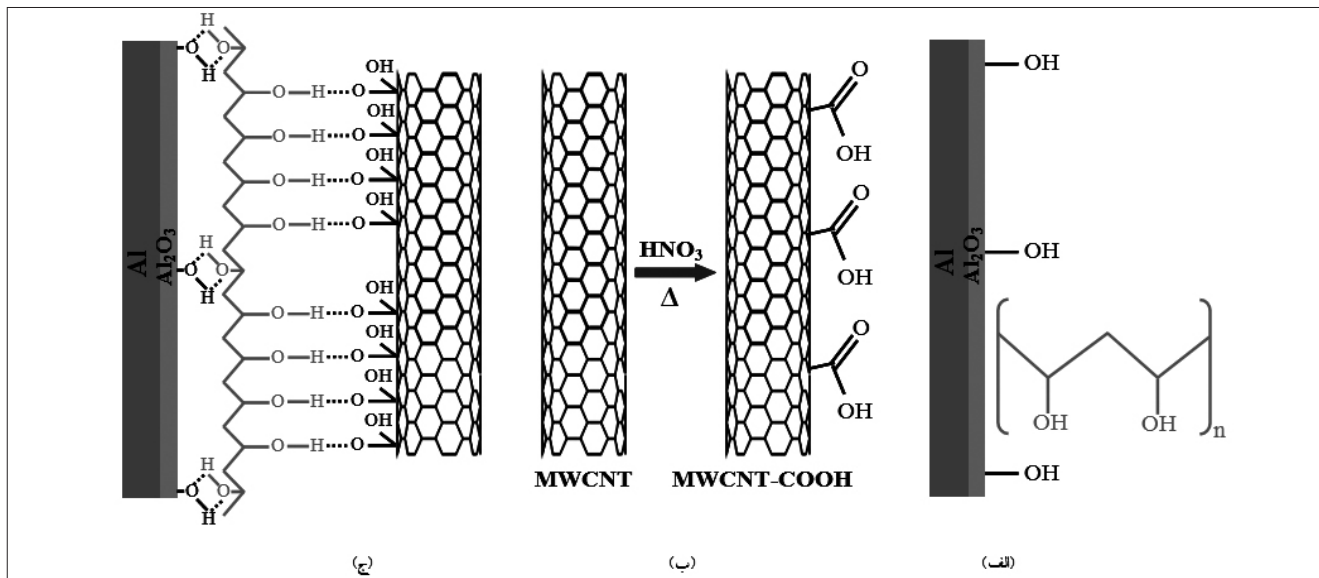
شکل ۵: منحنی IR برای پودر Al در دو حالت مختلف: الف) خالص و ب) با پوشش PVA



شکل ۶: الف) محلول جوهری رنگ CNT-COOH پس از توزیع در آب مقطر و ب) ته نشین شدن پودر محصول کامپوزیت Al-CNT پس از پایدار شدن مخلوط و تغییر رنگ به حالت شفاف

در مرحله سوم، به منظور اصلاح شیمیایی سطح ذرات پودر آلومینیم، از پوشش پلیمری PVA استفاده شده که به عنوان یک پلیمر آبدوست شناخته می‌شود. در شکل ۵، منحنی IR مربوط به پودر آلومینیم در حالت قبل و بعد از اعمال پوشش PVA آورده شده است. با در نظرگیری منحنی آلومینیم خالص بدون پوشش (شکل ۵-الف) که هیچ گونه پیک مشخصی در آن وجود ندارد، در

یکی از مشکلات مهم در ساخت کامپوزیت Al-CNT، عدم وجود همخوانی در ساختار فیزیکی دو جزء زمینه و مقاوم ساز است. بدین منظور در گام دوم در ساخت کامپوزیت Al-CNT، تغییر مورفولوژی پودر زمینه از حالت نامنظم اولیه (شکل ۱) به حالت پولک شکل انجام شده است. مورفولوژی پولک شکل ایجاد شده پس از عملیات آسیاکاری پودر آلومینیم تحت شرایط سرعت چرخش ۲۵۰ rpm به مدت ۲ ساعت و در آسیاب ماهواره ای در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور برای این نوع پودر، مورفولوژی پولک شکل به صورت مطلوبی بدست آمده و پودر حاصل دارای قطر تقریبی $100 \mu\text{m}$ و ضخامت 800 nm می‌باشد. بدین ترتیب نسبت ظاهری قطر به ضخامت برای پودر آلومینیم به عدد ۱۲۵ رسیده و به نسبت ظاهری طول به قطر مربوط به CNT با مقدار میانگین تقریبی ۱۶۶ بسیار نزدیکتر شده است. بنابراین حالت دوبعدی برای مورفولوژی هر یک از اجزای تشکیل دهنده نانوکامپوزیت ایجاد شده که منجر به ایجاد تناسب ظاهری بهتر برای انجام موثر واکنش شیمیایی و جذب CNT روی سطح پودر آلومینیم می‌گردد.



شکل ۷: مراحل واکنش شیمیایی بین پودر آلومینیم با پوشش PVA و CNT-COOH در محیط سیال با $\text{pH}=3$:
 الف) ایجاد پوشش PVA روی پودر Al، ب) عامل نشانی روی CNT با عملیات refluxing و ج) جذب اجزای کامپوزیت از طریق ایجاد پیوند هیدروژنی

برقراری پیوند بین مقاوم ساز و زمینه، تشکیل پیوند هیدروژنی بین عامل‌های کربوکسیل COOH- نانوتیوب کربن و عامل هیدروکسیل OH- روی پودر آلومینیم می‌باشد. همین‌طور وجود یون‌های H^+ و $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ به ترتیب روی مقاوم ساز و زمینه، منجر به ایجاد قطبیت لحظه‌ای در محلول شده و مکانیزم جذب اجزای کامپوزیت را تسهیل می‌نماید. بدین ترتیب فرآیند تولید نانو کامپوزیت Al-CNT بدون اعمال نیروی خارجی و تخریب‌های ناشی از تنش‌های فیزیکی و صرفاً از طریق واکنش‌های شیمیایی بین اجزاء کامپوزیت انجام می‌گیرد.

در شکل ۸ تصاویر FE-SEM از توزیع نانوتیوب‌های کربن در زمینه آلومینیم در چند بزرگنمایی ملاحظه می‌شود. با توجه به شکل می‌توان گفت که نانوتیوب‌ها به خوبی روی سطح آلومینیم در نقاط مختلف پراکنده شده‌اند و هیچ‌گونه اثری از تجمع یا آگلومره بین ذرات آنها دیده نمی‌شود. همچنین در شکل‌های ۸-ج و د با بزرگنمایی‌های بالاتر، به خوبی چسبندگی و محبوس شدن ذرات CNT بین پولک‌های پودر آلومینیم زمینه مشاهده می‌شود. عدم وجود هرگونه تخریب یا شکستگی در ساختار ظاهری نانوتیوب‌های کربن موید این مطلب است که روش تر به خوبی می‌تواند از CNT در مقابل آسیب‌های احتمالی در حین فرآوری کامپوزیت Al-CNT محافظت نماید و به عنوان روشی ایمن با راندمان بالا منجر به محصولی با خواص مطلوب گردد.

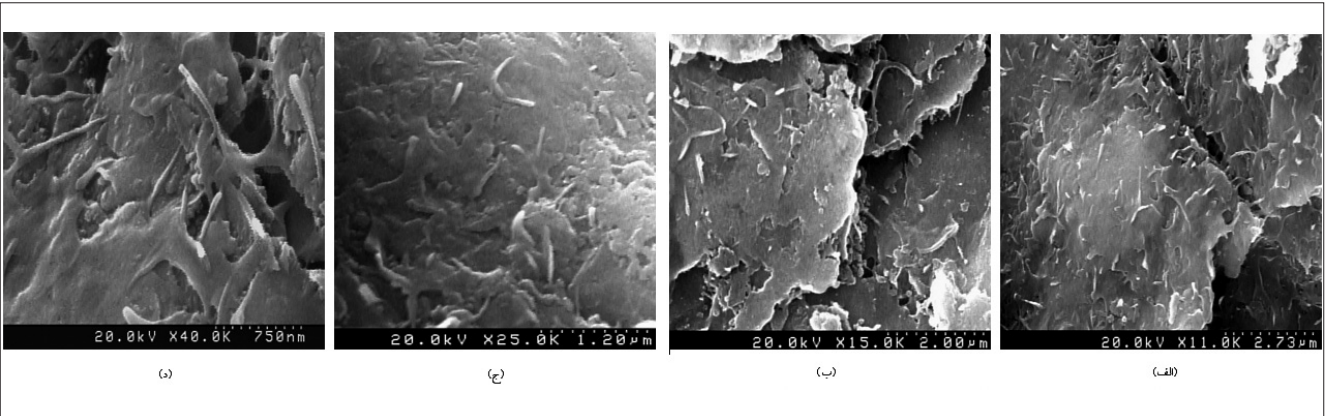
نتیجه‌گیری

با توجه به موارد مطرح شده، نتایج ذیل از این پژوهش حاصل می‌شود:

منحنی Al با پوشش PVA (شکل ۵-ب) می‌تواند پیک‌های مربوط به پیوندهای O-H و C-H را مشاهده نمود که به طور مشخص وجود عامل هیدروکسیل را روی سطح پودر آلومینیم تایید می‌نماید.

برای سوسپانسیون پودر آلومینیم در محیط آبی، علاوه بر پوشش PVA، عامل PH نیز نقش مهمی در پایدارسازی آن ایفا می‌کند. پس از افزودن چند قطره اسید نیتریک رقیق شده و رسیدن به $\text{pH}=3$ ، اسید نیتریک در محیط آب هیدرولیز شده و به صورت یون‌های H^+ و NO_3^- در می‌آید. در طرف مقابل محلول توزیع شده CNT در آب در ابتدا به رنگ جوهری می‌باشد (شکل ۶-الف) که عوامل COOH- و نیز بار منفی $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ ناشی از سورفکتانت آنیونی روی نانوتیوب‌ها قرار دارند. پس از اضافه کردن محلول CNT به سوسپانسیون پودر آلومینیم و همزدن آن با دور بالا، به تدریج رنگ محلول به صورت شفاف در آمده و پس از خاموش کردن همزن، ذرات به صورت یکپارچه در انتهای بشر رسوب می‌نمایند (شکل ۶-ب). در این حالت مخلوط کامپوزیت نهایی در محیط آبی به حالت پایدار رسیده و شاخص PH به میزان $\text{PH}=5$ می‌رسد. در شکل ۷ به طور شماتیک مراحل اصلاح شیمیایی سطحی مواد اولیه و نیز مکانیزم جذب نانوتیوب‌های کربن به پودر آلومینیم زمینه مشاهده می‌شود. در شکل‌های ۷-الف و ب، به ترتیب مکانیزم ایجاد پوشش پلیمری PVA روی پودر آلومینیم با انبوهی از عامل هیدروکسیل و نیز نشانند عامل کربوکسیل روی سطح CNT با عملیات رفلکس در اسید نیتریک غلیظ تحت حرارت نشان داده شده است.

همچنین با توجه به شکل ۷-ج می‌توان گفت که پس از اصلاح ساختاری و شیمیایی در سطوح خارجی مواد اولیه، عامل جذب و



شکل ۸: تصاویر FE-SEM از ریزساختار کامپوزیت Al-CNT در چهار بزرگنمایی: الف) $\times 11000$ ، ب) $\times 15000$ ، ج) $\times 25000$ و د) $\times 40000$

منابع و مراجع

- [1] Agarwal A, Bakshi SR, Lahiri D. Carbon Nanotubes: Reinforced Metal Matrix Composites. Boca Raton: Taylor & Francis; 2011.
- [2] Liao J, Tan M-J. Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use. Powder Technol 2011;208(1):42-8.
- [3] Yoo SJ, Kim WJ. Strength enhancement by shear-flow assisted dispersion of carbon nanotubes in aluminum matrix composite. Mater Sci Eng A 2013;570(0):102-5.
- [4] Yoo SJ, Han SH, Kim WJ. Strength and strain hardening of aluminum matrix composites with randomly dispersed nanometer-length fragmented carbon nanotubes. Scr Mater 2013;68(9):711-14.
- [5] Wu Y, Kim G-Y. Carbon nanotube reinforced aluminum composite fabricated by semi-solid powder processing. J Mater Process Tech 2011;211(8):1341-47.
- [6] Liu ZY, Xiao BL, Wang WG, Ma ZY. Singly dispersed carbon nanotube/aluminum composites fabricated by powder metallurgy combined with friction stir processing. Carbon 2012;50(5):1843-52.
- [7] Deng C, Zhang P, Ma Y, Zhang X, Wang D. Dispersion of multiwalled carbon nanotubes in aluminum powders. Rare Metals. 2009;28(2):175-80.
- [8] Esawi AMK, Morsi K, Sayed A, Gawad AA, Borah P. Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube-aluminum composites. Mater Sci Eng A 2009;508(1-2):167-73.
- [9] Esawi A, Morsi K. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. Compos Part A-Appl S 2007;38(2):646-50.
- [10] Wang L, Choi H, Myoung J-M, Lee W. Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes and aluminium powders for the preparation of carbon/metal composites. Carbon 2009;47(15):3427-33.
- [11] Deng C, Zhang X, Wang D, Lin Q, Li A. Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites. Mater Lett 2007;61(8-9):1725-28.
- [12] Tang J, Fan G, Li Z, Li X, Xu R, Li Y, et al. Synthesis of carbon nanotube/aluminum composite powders by polymer pyrolysis chemical vapor deposition. Carbon 2013;55(0):202-8.
- [13] Jiang L, Li Z, Fan G, Cao L, Zhang D. The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)/aluminum composites with a homogenous CNT distribution. Carbon 2012;50(5):1993-98.
- [14] Jiang L, Fan G, Li Z, Kai X, Zhang D, Chen Z, et al. An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder. Carbon 2011;49(6):1965-71.
- [15] Singhal SK, Pasricha R, Teotia S, Kumar G, Mathur RB. Fabrication and characterization of Al-matrix composites reinforced with amino-functionalized carbon nanotubes. Compos Sci Technol 2011;72(1):103-11.
- [16] Kuzmany H, Kukovec A, Simon F, Holzweber M, Kramberger C, Pichler T. Functionalization of carbon nanotubes. Synthetic Met 2004;141(1-2):113-22.
- [17] Jallo LJ, Schoenitz M, Dreizin EL, Dave RN, Johnson CE. The effect of surface modification of aluminum powder on its flowability, combustion and reactivity. Powder Technol 2010;204(1):63-70.
- [18] Hou P-X, Liu C, Cheng H-M. Purification of carbon nanotubes. Carbon. 2008;46(15):2003-25.
- [19] Esawi AMK, Morsi K, Sayed A, Taher M, Lanka S. The influence of carbon nanotube (CNT) morphology and diameter on the processing and properties of CNT-reinforced aluminium composites. Compos Part A-Appl S 2011;42(3):234-43.
- [20] Deng ZY, Tang YB, Zhu L, Sakka Y, Ye J. Effect of different modification agents on hydrogen-generation by the reaction of Al with water. Int J Hydrogen Energ 2010;35(1):9561-68.

۱- آماده سازی اجزای کامپوزیت در روش تر با استفاده از ایجاد پوشش PVA روی پودر پولک شده آلومینیم، نشانندن عامل کربوکسیل روی نانوتیوب‌ها و کنترل PH از طریق اسید نیتریک رقیق شده در محیط آبی انجام گرفت.

۲- نسبت ظاهری قطر به ضخامت برای پودر پولک آلومینیم برابر با عدد ۱۲۵ گردید که تناسب مناسبی با نسبت ظاهری طول به قطر مربوط به CNT با مقدار میانگین تقریبی ۱۶۶ ایجاد نموده است. ۳- بر اساس نتایج آزمایش IR، پیک‌های مربوط به پیوندهای C=O و O-H، C-H پس از عملیات اسیدشویی روی دیواره CNT تشکیل شده و می‌توان گفت که عامل COOH- پس از عملیات رفلکس ایجاد گردیده است. همچنین پیک‌های مربوط به پیوندهای O-H و C-H، به طور مشخص وجود عامل هیدروکسیل را روی سطح پودر آلومینیم تایید نمود.

۴- مکانیزم جذب اجزای کامپوزیت به یکدیگر ناشی از تشکیل پیوند هیدروژنی بین عامل‌های کربوکسیل COOH- نانوتیوب کربن و عامل هیدروکسیل OH- روی پودر آلومینیم و نیز وجود یون‌های $C_{12}H_{25}SO_4$ و H^+ به ترتیب روی مقاوم ساز و زمینه به عنوان عوامل ایجاد قطبیت لحظه ای، تعیین گردید.

۵- فرآیند ساخت نانوکامپوزیت Al-CNT به روش تر بدون اعمال نیروی خارجی و تخریب‌های ناشی از تنش‌های فیزیکی و صرفاً از طریق واکنش‌های شیمیایی بین اجزاء کامپوزیت، به عنوان روشی مطمئن جهت حفظ نانوتیوب‌های کربن بکار گرفته شد.

تشکر و تقدیر

از خدمات آزمایشگاه تحقیقاتی انجماد پیشرفته دانشکده مهندسی مواد و متالورژی دانشگاه علم و صنعت ایران و حمایت صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور در اجرای این پروژه تحقیقاتی تشکر و قدردانی می‌گردد.