

Research Paper

Investigation on hardness and porosity of Al-CNT and Al2024-CNT nanocomposites produced by cold press-sintering and spark plasma sintering (SPS) methods

Sanam Etemadi Maleki¹, Elham Etemadi², *Saeed G. Shabestari³, Farshid Rikhtegar⁴

1- B.Sc.graduated, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

2- B.Sc.graduated, School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

3- Professor, Center of Excellence for High Strength Alloys Technology (CEHSAT), School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

4-PhD in Materials science and engineering (IUST), Tehran, Iran.

Citation: Etemadi Maleki S, Etemadi E, Saeed G. Shabestari, Rikhtegar F. Investigation on hardness and porosity of Al-CNT and Al2024-CNT nanocomposites produced by cold press-sintering and spark plasma sintering (SPS) methods. Metallurgical Engineering 2017; 20(3): 209-218 <http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.60551.1123>.

 [http://dx.doi.org/ 10.22076/me.2017.60551.1123](http://dx.doi.org/10.22076/me.2017.60551.1123)

ABSTRACT

In this paper, the effects of porosity of pure Al and Al2024 matrix nanocomposites reinforced by carbon nanotubes on their final properties have been studied through sintering parameters such as temperature and consolidation methods. For this purpose, powder composite was prepared using flake powder metallurgy method, including the dispersion of particles with ultrasonic waves and chemical mixing. Consequently, the final parts were produced in two different strengthening procedures consisting of spark plasma sintering and cold press-sintering. Finally, the samples were treated under hot extrusion in order to improve the mechanical properties. The experiments of densitometry, hardness and metallography were performed on final products. It was concluded that the SPS method was a better technique for processing of nanocomposites to achieve the optimal properties and also, the porosity of SPS samples has been considerably decreased after hot extrusion as well as the increasing of their hardness. The hardness and porosity of Al-1.5%wt.CNT, produced by SPS plus hot extrusion steps, were measured 62.45 HB and 1% respectively. In order to investigate the formation of aluminum carbide at the interface of CNT fibers and matrix, Raman spectroscopy and XRD were used which no peak for formed carbide appeared in results of both experiments.

Keywords: Nanocomposite, carbon nanotube, powder metallurgy, Spark plasma sintering, cold pressing.

■.....■
* **Corresponding Author:**

Saeed G. Shabestari, PhD.

Address: Center of Excellence for High Strength Alloys Technology (CEHSAT), School of Metallurgy and Materials Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran.

Tel: +98(21) 77240371

E-mail: Shabestari@iust.ac.ir

بررسی سختی و تخلخل نانوکامپوزیت‌های Al-CNT و Al2O3-CNT تولید شده به دوروش پرس سرد - تف جوشی و تف جوشی با جرقه پلاسما

صنم اعتمادی ملکی^۱، الهام اعتمادی^۲، سعید شبستری^۳، فرشید ریخته گر^۴

- ۱- دانش آموخته کارشناسی مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۲- دانش آموخته کارشناسی مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۳- استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی - دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.
- ۴- دکتری مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

چکیده

در تحقیق حاضر اثر تخلخل نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیم خالص و آلیاژ ۲۰۲۴ با مقاوم‌ساز نانوتیوب کربن، از طریق متغیرهای تف جوشی مانند دما و نوع فرآیند ساخت بر خواص نهایی نانوکامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بدین منظور ابتدا پودر کامپوزیت با استفاده از روش متالورژی پودر پولک، شامل توزیع ذرات از طریق امواج مافوق صوت و مخلوط کردن شیمیایی تهیه شد. سپس با استفاده از روش‌های استحکام‌بخشی تف جوشی با جرقه پلاسما و پرس سرد-تف جوشی، قطعات نهایی ساخته شدند و در نهایت نمونه‌ها به منظور بهبود خواص مکانیکی تحت عملیات اکستروژن داغ قرار گرفتند. آزمایش‌های چگالی‌سنجی، سختی‌سنجی و متالوگرافی روی نمونه‌های مختلف انجام شد و مشخص گردید که روش SPS روش بهتری برای دستیابی به خواص مطلوب است و همچنین تخلخل نانوکامپوزیت‌ها تحت فرآیند اکستروژن داغ کاهش یافته و سختی آن‌ها افزایش می‌یابد. سختی و تخلخل نمونه Al-1.5%wt.CNT تولید شده با روش SPS که تحت فرآیند اکستروژن داغ قرار گرفته است به ترتیب 62.45 HB و ۱% محاسبه شدند. به منظور بررسی امکان تشکیل کاربید آلومینیم در فصل مشترک از آزمایش‌های طیف‌سنجی رامان و XRD استفاده شد که در هر دو آزمون پیک‌های مربوط به کاربید مشاهده نگردید.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت، نانوتیوب کربن، متالورژی پودر، تف جوشی، پرس سرد.

۱. مقدمه

نانوتیوب کربن هستند. کامپوزیت‌های زمینه فلزی با مقاوم‌ساز نانوتیوب کربن در صنایع هوافضا، خودرو، تولید صفحات نازک برای کاربردهای الکترونیکی امکان استفاده دارند. برای یافتن کارکردهای بیشتر کامپوزیت‌های زمینه فلزی با نانوتیوب کربن تحقیقات زیادی در تمامی زمینه‌های مرتبط مانند روش‌های آماده‌سازی کامپوزیت‌ها، ارزیابی خواص، انجام فرآیند در مقیاس‌های بزرگ می‌بایست انجام پذیرد [۹-۱۴]. امروزه دیدگاه تولید سازه‌های با وزن کم و مصرف انرژی پایین مورد توجه است و با توجه به این که بیشتر از فلزات استفاده می‌شود، تولید کامپوزیت‌های زمینه فلزی با مقاوم‌ساز نانوتیوب کربن می‌تواند باعث دستیابی به ویژگی‌هایی همچون وزن کم، استحکام بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین و هدایت حرارتی بالا در صنایع خودرو، هوافضا و کاربردهای الکترونیکی شود. مشکلات زیادی در خصوص تولید این کامپوزیت‌ها وجود

آلومینیم با مصرف سالانه‌ی ۲/۵ میلیون تن، در صدر فلزات غیرآهنی قرار دارد. افزایش روزافزون مصرف آلومینیم و آلیاژهای آن به دلیل خواص فوق‌العاده‌ی آن می‌باشد. به دلیل استحکام کم آلومینیم خالص، اغلب از آلیاژهای ریختگی و کارپذیر آلومینیم و یا کامپوزیت‌های آن استفاده می‌شود [۵-۱۱]. در میان مقاوم‌سازهای مورد استفاده برای ساخت کامپوزیت‌های زمینه آلومینیم، نانوتیوب کربن^۱ به دلیل خواص مکانیکی و الکتریکی فوق‌العاده توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده است [۸-۷]. به دلیل استحکام و مدول الاستیک بالای نانوتیوب کربن، محققین علاقمند به تحقیق درباره‌ی کامپوزیت‌های زمینه‌ی فلزی^۲ مقاوم‌شده با

1. Carbon Nanotubes (CNTs)
2. Metal Matrix Composite (MMC)

* نویسنده مسئول:

دکتر سعید شبستری

نشانی: تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد.

تلفن: ۷۷۲۴۰۳۷۱ (۲۱) ۹۸+

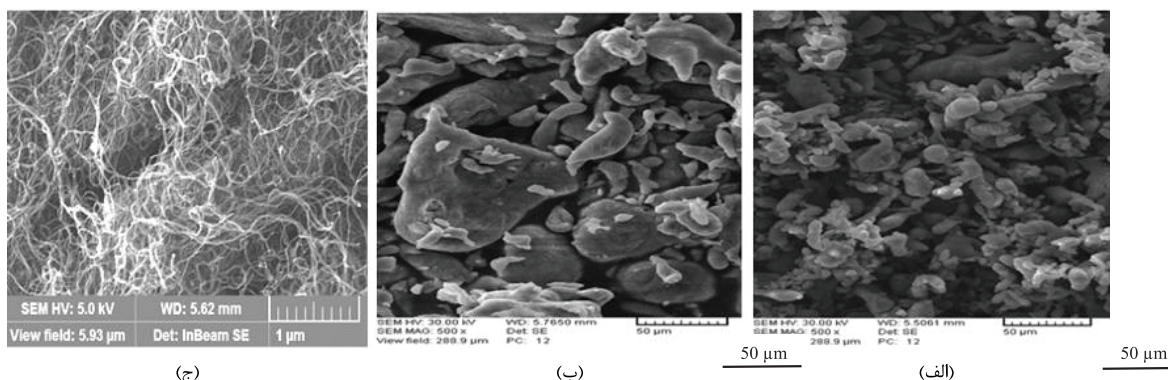
پست الکترونیکی: Shabestari@iust.ac.ir

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و ترکیب شیمیایی پودر آلومینیم ۲۰۲۴ اولیه

عنصر	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Al
درصد وزنی	۳/۲۳	۱/۷۵	۰/۸۳	۰/۲۷	۰/۳۵	عنصر پایه

جدول ۲. مشخصات فیزیکی نانوتیوب کربنی شرکت Sigma-Aldrich

ماده / ویژگی	طول (μm)	قطر داخلی (nm)	قطر خارجی (nm)	ضخامت دیواره (Graphene Layers) (nm)	چگالی (g/cm ³)	خلوص (%)	روش فرآوری
MWCNT	۰/۱-۱۰	۲-۶	۱۰-۱۵	۵-۱۵	۲/۱	> ۹۰	CCVD


شکل ۱. ریزساختار مواد اولیه: الف) آلومینیم خالص با اندازه ذرات کوچکتر از ۲۰ میکرومتر و بزرگنمایی ۵۰۰× (ب) پودر آلومینیم ۲۰۲۴ با اندازه ذرات ۴۵-۱۰۰ میکرومتر و بزرگنمایی ۵۰۰× (ج) نانوتیوب‌های کربن با بزرگنمایی ۳۵۰۰۰×

سرد و تف‌جوشی، پرس داغ و تف‌جوشی با جرقه پلاسما^۳ برای استحکام‌بخشی به نمونه‌ها استفاده می‌شود. روش تف‌جوشی با جرقه پلاسما نوعی پرس داغ می‌باشد که منبع حرارتی آن جریان DC است و با عبور از قالب یا پودر حرارت لازم تولید می‌شود [۲۴-۲۷]. برخلاف روش پرس داغ که در آن حرارت از المان‌های خارجی تامین می‌گردد، در این روش حرارت از داخل تامین می‌شود. جرقه‌ی ایجاد شده در فصل مشترک ذرات باعث ایجاد حرارت با سرعت بالا شده و در نتیجه نرخ تف‌جوشی بالا می‌رود هم‌چنین سرعت حرارت دادن نسبت به روش پرس داغ بالاتر است [۲۸-۲۹]. در نهایت برای ردیف‌شدن بهتر نانولوله‌ها در زمینه نانوکامپوزیت و کاهش تخلخل در نمونه از فرآیندهای تغییر شکل مانند اکستروژن داغ استفاده می‌گردد [۳۰]. در تحقیق حاضر، تخلخل و سختی نانوکامپوزیت‌های زمینه آلومینیم خالص و آلیاژ ۲۰۲۴ با مقاوم‌ساز نانوتیوب کربن و همچنین اثر نوع فرآیند تف‌جوشی کامپوزیت و متغیرهایی از تف‌جوشی مانند دما در فرآیند SPS مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

۲. مواد و روش تحقیق

مواد اولیه

در این تحقیق دو نوع پودر آلومینیم خالص با میانگین اندازه ذرات کمتر از ۲۰ میکرومتر و خلوص بیشتر از ۹۹% و پودر

دارند که اولین و مهم‌ترین آن توزیع یکنواخت نانوتیوب کربن در زمینه‌ی فلزی است که به دلیل بزرگ بودن سطح ویژه‌ی نانوتیوب‌های کربن نسبت به فلز زمینه و تمایل به آگلومره شدن و تشکیل خوشه‌هایی به دلیل وجود نیروی واندروالس بین آن‌ها، این مرحله بسیار مشکل و حائز اهمیت است [۱۷-۱۵]. خوشه‌های تشکیل شده دارای تخلخل زیادی هستند و بنابراین تخلخل محصول کامپوزیت را افزایش می‌دهند. توزیع یکنواخت نانوتیوب‌های کربنی در زمینه لازمی رسیدن به خواص مطلوب و همگن است. دومین مشکل مهم، اطمینان حاصل کردن از پایداری ساختاری و شیمیایی نانوتیوب‌های کربنی در زمینه‌ی فلزی است. به دلیل دما و تنش بالا در فرآیندهای ساخت کامپوزیت‌های زمینه فلزی، ممکن است نانوتیوب کربن آسیب ببیند یا وارد واکنش با زمینه شده و خواص خود را از دست بدهد. روش‌های تولید کامپوزیت عبارت از روش‌های متالورژی پودر، ذوبی، پاشش حرارتی، الکتروشیمیایی و روش‌های نوین مانند رسوب دهی با لیزر هستند [۲۲-۱۸]. امروزه استفاده از روش متالورژی پودر برای تولید نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی با ایجاد توزیع یکنواخت نانوتیوب‌های کربنی در زمینه مورد توجه زیادی قرار گرفته است. دمای کمتر فرآیند در روش متالورژی پودر، منجر به کنترل بهتر واکنش‌های ممکن در فصل مشترک مقاوم‌ساز و زمینه می‌گردد [۲۳]. در این روش، پس از مخلوط کردن پودرها، از روش‌های مختلف شامل پرس

3. Spark Plasma Sintering (SPS)

سولفات^{۱۱} به عنوان سورفکتانت^{۱۲} مخلوط شدند. در نهایت ۱۰۰CC آب به بشر اضافه شده و پودر آلومینیم پوشش داده شده به آن افزوده گردید. سپس با استفاده از بورت، محلول CNT به صورت قطره قطره به سوسپانسیون پودر AI افزوده شد. بعد از رسیدن به حالت پایدار، دو جز کامپوزیت ته نشین شده و رنگ سوسپانسیون به صورت شفاف درآمد. پس از فیلتر کردن، ترکیب پودر حاصل در کوره با دمای ۱۲۰C خشک شد. به منظور خارج کردن PVA نیز پودر محصول به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰C با اتمسفر Ar قرار داده شد. به این ترتیب با روش تر، دو نمونه‌ی پودر کامپوزیت با ترکیب‌های 1.5%wt.CNT-AI، 1.5%wt.CNT-AI2024 تهیه گردید. همچنین از پودرهای آلومینیم خالص و آلومینیم ۲۰۲۴ بدون مقاوم ساز نیز برای مقایسه نتایج محصولات نهایی استفاده شد.

ساخت نمونه‌ها

در روش اول ساخت نمونه‌ها، پرس سرد-تفجوشی، چهار نمونه آلومینیم خالص، آلومینیم 2024، 1.5%wt.CNT-AI و 1.5%wt.CNT-AI2024 در قالب فولادی با قطر داخلی ۳ سانتی متر و با دستگاه پرس هیدرولیک ۱۰۰ تن تک محوره تحت فشار ۴۵۰ MPa قرار گرفتند. در ادامه، عملیات تفجوشی برای این نمونه‌ها در کوره تیوبی مقاومتی به مدت ۲ ساعت و در دمای ۵۰۰C تحت اتمسفر آرگون انجام شد. قابل ذکر است پودر زمینه AI2024 برای بررسی و مقایسه سختی و تخلخل صرفاً در روش پرس سرد-تفجوشی مورد استفاده قرار گرفت. در روش دوم ساخت نمونه‌ها، تفجوشی با جرقه پلاسما، دو نمونه پودری با ترکیب یکسان 1.5%wt.CNT-AI، تحت فشار ۲۰ MPa و در دو دمای ۴۰۰C و ۴۳۰C، مدت زمان نگهداری ۲۰ دقیقه و خلا ۱۰^{-۲} mbar در قالب گرافیتی با قطر ۳ سانتی متر فشرده و مستحکم شدند.

اکستروژن داغ

چهار نمونه تولید شده به روش پرس سرد-تفجوشی و یک نمونه به روش SPS در دمای ۴۳۰C، تحت فرآیند اکستروژن داغ قرار گرفتند. اکستروژن در قالب فولاد گرم کار H 13 با نسبت اکستروژن ۹، در دمای ۴۲۰C و سرعت ۰/۵ mm/s انجام شد.

مشخصه یابی

به‌منظور بررسی اثر افزودن CNT و روش‌های ساخت بر تخلخل و سختی، چگالی‌سنجی نمونه‌ها به روش ارشمیدس و سپس سختی‌سنجی به روش برینل و بررسی ساختاری

11. Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)

12. Surfactant

آلومینیم آلیاژی ۲۰۲۴ با اندازه ذرات ۱۰۰-۴۵ میکرومتر به عنوان فلز زمینه نانوکامپوزیت به کار برده شده اند.

در جدول ۱ ترکیب شیمیایی پودر آلومینیم آلیاژی ۲۰۲۴ آورده شده است. همچنین از نانوتیوب چند دیواره شرکت Sigma-Aldrich به عنوان مقاوم‌ساز استفاده شد که مشخصات ساختاری آن در جدول ۲ نشان داده شده است. ریزساختار اولیه پودر نانوتیوب کربن و پودرهای زمینه آلومینیم خالص و آلیاژی در شکل ۱ ملاحظه می‌شوند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ برای پودرهای آلومینیم خالص و آلیاژی و از میکروسکوپ الکترونی روبشی با تفنگ انتشار میدانی^۵ برای CNT استفاده شده است.

آماده سازی اولیه پودرها

برای تبدیل مورفولوژی از بی نظم به پولکی و افزایش سطح ویژه پودر زمینه، پودرهای آلومینیم خالص و ۲۰۲۴ تحت عملیات آسیاکاری قرار گرفتند. ۲۰ گرم از هر یک از پودرها به همراه ۱/۵ درصد وزنی اسید استئاریک به عنوان روان‌ساز پودری یا عامل کنترل کننده فرآیند^۶ و گلوله‌هایی از جنس فولاد زنگ نزن با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰^۷ در دستگاه آسیاب ماهواره‌ای کم انرژی قرار داده شدند. پودر آلومینیم خالص با سرعت ۲۰۰ دور بر دقیقه و به مدت ۲ ساعت و پودر آلومینیم ۲۰۲۴ با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و به مدت ۴ ساعت آسیاکاری شدند.

مخلوط سازی شیمیایی

برای تهیه پودر کامپوزیت، در ابتدا پوشش دادن پودرهای آلومینیم و عامل‌دار کردن CNT انجام شد تا پیوند قوی بین آنها برقرار شود. به این صورت که به منظور عامل‌دار کردن پودر CNT ابتدا اسیدشویی در اسید نیتریک ۶۵% به جهت نشان دادن عامل کربوکسیل (-COOH) روی دیواره CNT به مدت ۶ ساعت و در دمای ۱۲۰C انجام شد. در نهایت پس از فیلتر کردن، پودر حاصل در کوره ۱۲۰C به مدت ۸ ساعت خشک گردید. برای ایجاد عامل آبدوست هیدروکسیل (-OH) روی سطح، پودرهای آلومینیم در محلول آبی پلی وینیل الکل^۸ با غلظت ۳% در آب به مدت ۱ ساعت با هم‌زن مغناطیسی^۹ هم زده شدند. پودرهای آلومینیم نیز بعد از فیلتر کردن در کوره ۱۲۰C خشک شدند. در مرحله بعد ۲ml/mg پودر CNT با روش توزیع ذرات از طریق امواج مافوق صوت^{۱۰} و به مدت ۲ ساعت با افزودن ۱/۵ درصد وزنی سدیم دودسیل

4. Scanning Electron Microscopy (SEM)

5. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)

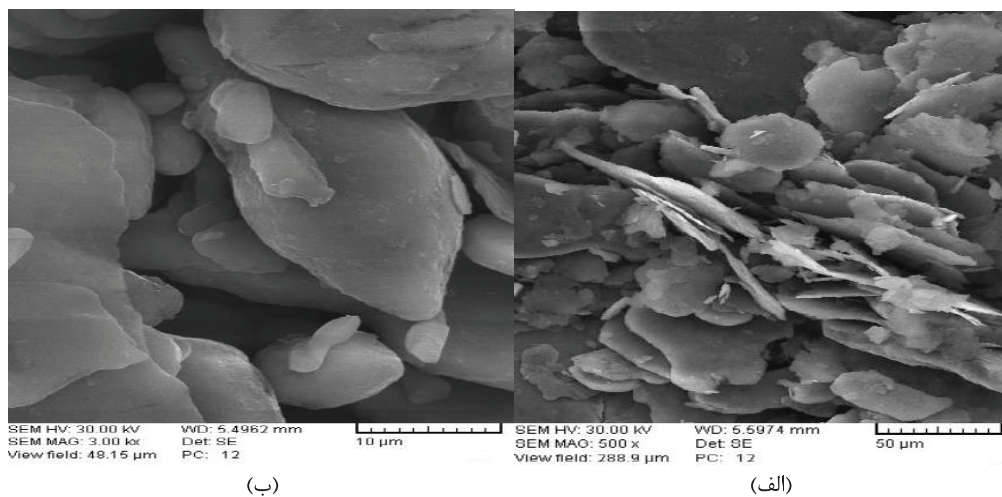
6. Process Control Agent (PCA)

7. Ball to Powder Ratio (BPR)

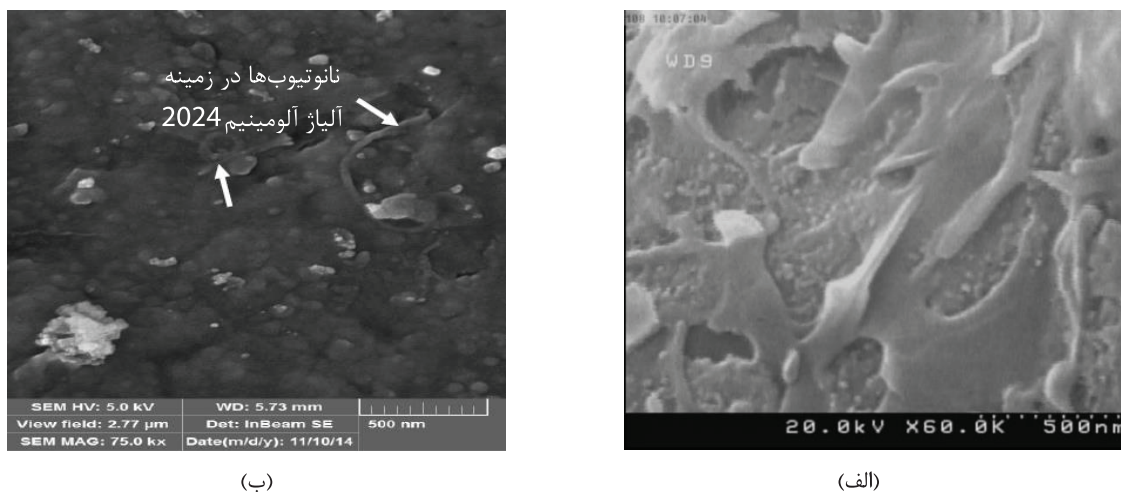
8. Polyvinyl Alcohol (PVA)

9. Magnetic Stirrer

10. Ultrasonic



شکل ۲. تصویر SEM پودر پولکی الف) آلومینیم خالص با بزرگنمایی ۳۰۰۰× و ب) آلومینیم ۲۰۲۴ با بزرگنمایی ۵۰۰×



شکل ۳. تصویر FESEM از توزیع نانوتیوبهای کربن در زمینه الف) آلومینیم خالص با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰× و ب) آلیاژ ۲۰۲۴ با بزرگنمایی ۷۵۰۰۰×

دارای مورفولوژی بی نظم بوده و در مقایسه با نانوتیوبهای کربنی دارای سطح ویژه کوچکتری هستند. تصاویر میکروسکوپی نانوتیوبهای کربنی گویای الیاف پیچیده با نسبت طول به قطر زیاد آنها می باشد. نانوتیوبها به دلیل نیروی واندروالسی بین آنها به صورت رشته‌های در هم تنیده هستند. قبل از وارد آمدن هر نیروی خارجی نانوتیوبها صاف و بدون آسیب دیدگی هستند.

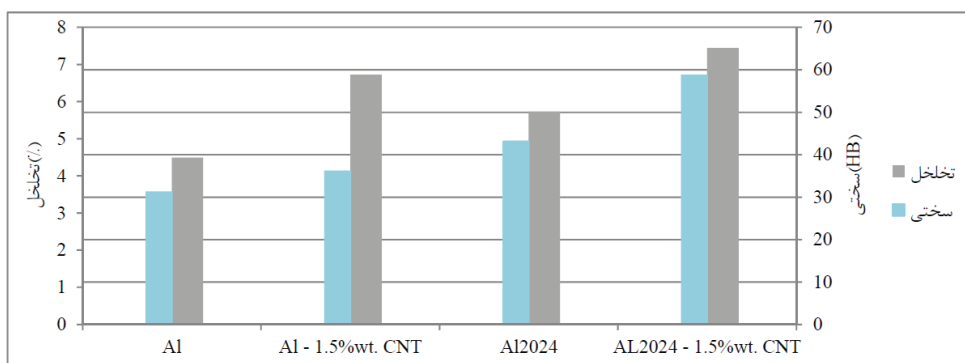
بنابراین برای حفظ خواص فوق العاده نانوتیوبها باید مورفولوژی آنها تا حد ممکن به این صورت حفظ گردد. به دلیل اختلاف بین سطوح ویژه نانوتیوبهای کربن و ذرات آلومینیم و به منظور اختلاط بهتر این دو، ذرات آلومینیم پولکی شکل شده‌اند تا سطح ویژه آنها افزایش یابد. در شکل ۲ تصاویر ذرات پولکی شده آلومینیم و آلیاژ ۲۰۲۴ نشان داده شده است. هر کدام از پودرها در سرعت‌های مشخصی در دستگاه آسیاکاری قرار داده شدند. به دلیل حبس شدن ذرات آلومینیم بین گلوله‌ها در طی عملیات آسیاکاری و در

از طریق متالوگرافی انجام شد. از محلول حکاکی شیمیایی Keller با ترکیب شیمیایی ۲ ml HF، ۳ ml HCl، ۳ ml HNO₃ و ۱۹۰ ml H₂O به مدت زمان نگهداری t=۴۰s برای تهیه تصاویر متالوگرافی استفاده شده است. آنالیز فازی نیز برای مشخص شدن وجود یا عدم وجود فاز میانی کاربید آلومینیم در نمونه‌ها، توسط الگوی پراش اشعه‌ی ایکس و طیف سنجی رامان انجام شد. میکروسکوپ‌های الکترونی SEM و FESEM به ترتیب به منظور مشاهده مورفولوژی پودر زمینه و توزیع نانوتیوبهای کربن در زمینه آلومینیم به کار گرفته شدند.

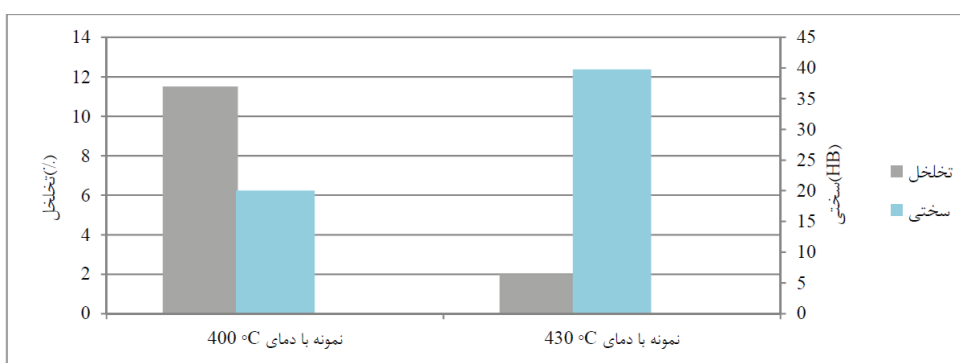
۳. نتایج و بحث

آنالیز پودر کامپوزیت

در گام نخست از پودرهای اولیه Al، Al₂O₃ و CNT تصاویر SEM و FESEM تهیه گردید (شکل ۱: الف تا ج). با مقایسه سه تصویر ملاحظه می‌شود که ذرات آلومینیم خالص و آلیاژی،



شکل ۴. نمودار ستونی مقایسه سختی و تخلخل نمونه‌های تهیه شده به روش پرس سرد و تفجوشی



شکل ۵. نمودار ستونی مقایسه سختی و تخلخل برای دو نمونه SPS با دماهای ۴۰۰ و ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد

تفجوشی فراهم می‌گردد و در نتیجه اتصال متالورژیکی بین ذرات برقرار می‌شود. شکل ۴ تغییرات سختی و تخلخل در روش اول را نشان می‌دهد. در روش دوم، تفجوشی با جرقه پلاسما، که یک روش بسیار موثر برای استحکام‌بخشی است به دلیل انجام هم زمان پرس داغ و تفجوشی و همین‌طور کمتر بودن زمان فرآیند نسبت به سایر روش‌ها، از رشد آنه و واکنش بین زمینه و نانوتیوب‌های کربنی جلوگیری می‌شود و احتمال تشکیل کاربید آلومینیم کمتر می‌گردد. نمونه‌های SPS در دو دمای مختلف ۴۰۰°C و ۴۳۰°C ساخته شدند که نتایج حاکی از آن است که در اثر افزایش دمای تفجوشی دانسیته و سختی نمونه‌ها به طور چشم‌گیری بهبود می‌یابد (شکل ۵).

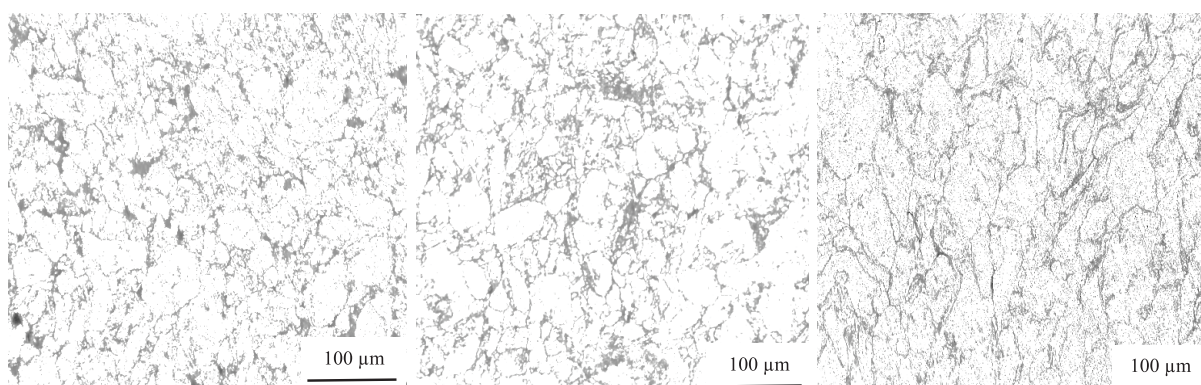
بررسی ریزساختاری محصولات

تصویر متالوگرافی نمونه AI-1.5%wt.CNT تولید شده به روش پرس سرد و تفجوشی در شکل ۶-الف نشان داده شده است که شامل برخی دانه‌های کشیده و باریک و ساختار لایه‌ای می‌باشد. این دانه‌ها نشان دهنده پولکی شدن ذرات هستند. تشکیل پودر پولک شکل با افزایش سطح ویژه پودر، کاهش قابلیت فشرده سازی و افزایش سختی به واسطه کارسخت شدن پودر زمینه همراه خواهد بود. تصاویر متالوگرافی نمونه‌های AI-1.5%wt.CNT تولید شده به روش SPS در شکل

اثر وارد آمدن انرژی حاصل از ضربه گلوله‌ها، ذرات آلومینیم پولکی می‌شوند. توزیع الیاف کربن در پودرهای کامپوزیت AI-CNT و AI2024-CNT با استفاده از تصاویر FESEM بررسی شد (شکل ۳). در این مرحله توزیع یکنواخت نانوتیوب‌های کربن در هر دو زمینه آلومینیم و ۲۰۲۴ حاصل شده است. توزیع بهینه این ذرات در زمینه آلومینیم به دلیل داشتن مشکلاتی مانند ترشوندگی کم، سطح ویژه زیاد، وجود نیروی واندوالس بین آنها و در نتیجه آگلومره و خوشه‌ای شدن، بسیار حائز اهمیت است. برای داشتن کامپوزیتی با خواص بهینه، مهم‌ترین تغییرات تاثیرگذار در این مرحله انجام می‌شود، زیرا در مراحل بعدی مانند تفجوشی تغییری در نحوه توزیع ذرات ایجاد نمی‌گردد. توزیع بهینه ذرات باعث می‌شود در هنگام اعمال بار، تنش از زمینه به نانوتیوب‌های کربنی منتقل شده و استحکام کامپوزیت به دلیل توان تحمل بالای نانوتیوب‌ها افزایش یابد.

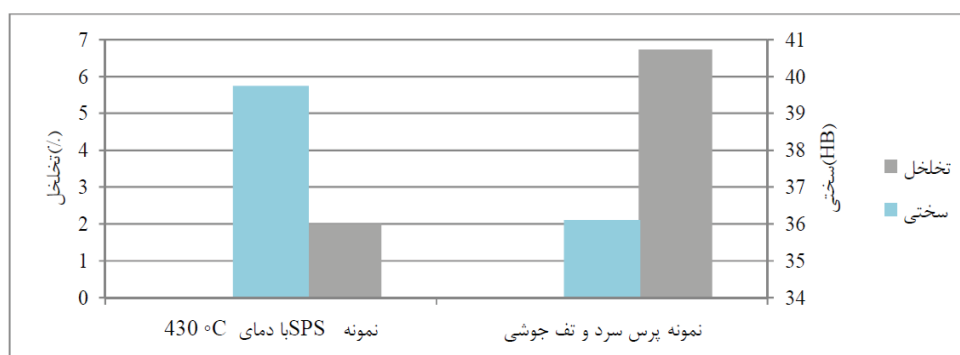
آنالیز نمونه بعد از استحکام بخشی

در روش اول، پس از انجام پرس سرد، نمونه‌ها استحکام کمی به خود می‌گیرند تا هنگام جابجایی شکسته نشوند. سپس در حین تفجوشی تحت تاثیر دو عامل دما و زمان، نفوذ رخ داده و در اثر تماس ذرات به هم و کاهش سطح حفرات موجود بین آنها انرژی آزاد سطح کاهش یافته و نیروی محرکه لازم برای

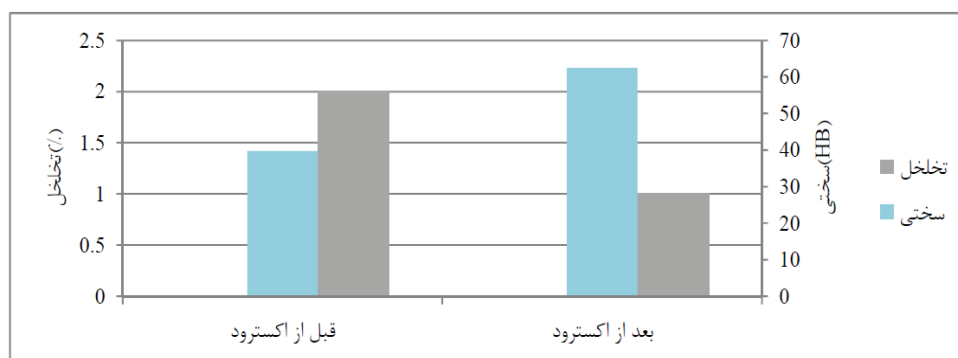


(الف) (ب) (ج)

شکل ۶. تصاویر متالوگرافی نمونه‌های Al-1.5wt.%CNT به روش الف) پرس سرد و تف جوشی، ب) SPS در دمای ۴۳۰°C و ج) SPS در دمای ۴۰۰°C



شکل ۷. نمودار ستونی مقایسه سختی و تخلخل نمونه Al-1.5wt.%CNT تولید شده به دو روش پرس سرد -تف جوشی و SPS



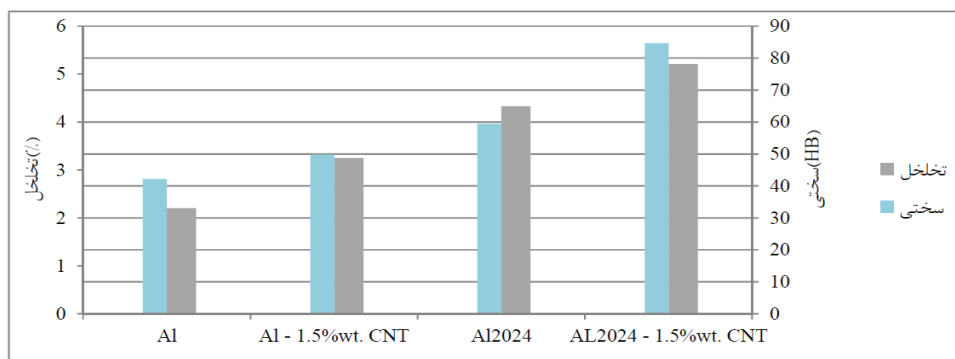
شکل ۸. نمودار ستونی مقایسه سختی و تخلخل نمونه SPS، Al-1.5wt.%CNT در دمای ۴۳۰°C قبل و بعد از اکستروژن داغ

جذب بیشتری از CNT در حین ساخت کامپوزیت داشته باشند و نیز در حین عملیات تفجوشی نیز به عنوان مکان‌های مناسب جهت نفوذ عناصر و رسیدن به حالت پایدار با کمینه انرژی عمل می‌نمایند.

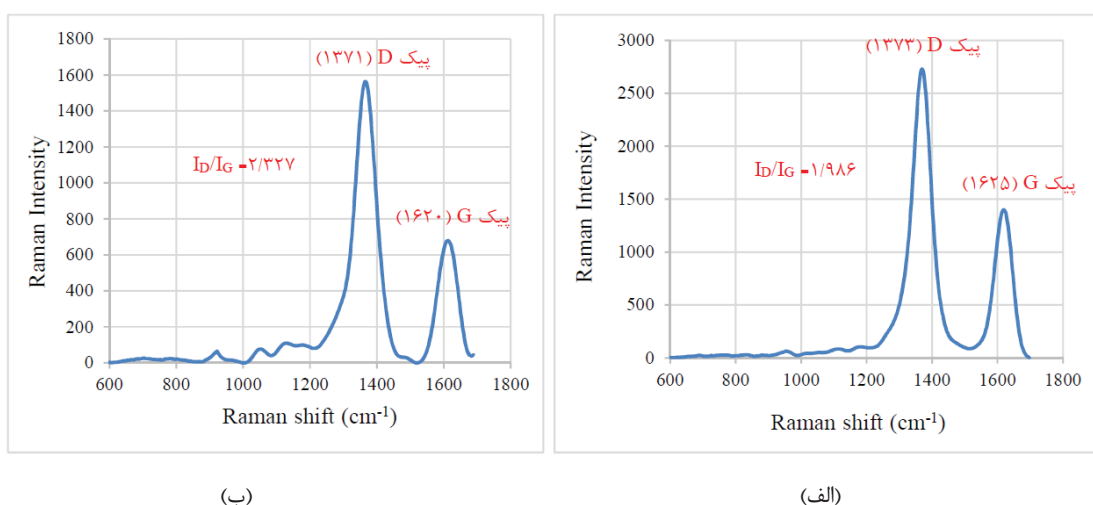
آنالیز سختی و تخلخل نمونه‌ها

با مقایسه دو روش برای نمونه Al-1.5wt.%CNT مطابق شکل ۷ مشاهده می‌شود که روش SPS بهینه‌تر است. برای تفجوشی بهتر آلومینیم باید نرخ گرم شدن بالا و نیز نفوذ

۶- ب و ج نشان داده شده‌اند. مقایسه تصاویر ریزساختاری دو دمای ۴۰۰°C و ۴۳۰°C مشخص می‌کند که رشد دانه در دمای بالا رخ نداده است. دلیل این امر خاصیت قفل شدن نانولوله‌ها، اعمال فشار و باقی ماندن اکسید آلومینیم علی‌رغم خاصیت تمیزکنندگی SPS و سرعت بالای حرارت‌دهی می‌باشد. نمونه‌های تولید شده به هر دو روش شامل مناطق سیاهی در مرزخانه‌ها می‌باشند که می‌توانند ناشی از تخلخل موجود در نمونه‌ها و یا خوشه‌های CNT باشند. مرزهای دانه به عنوان مناطق با انرژی زیاد، می‌توانند



شکل ۹. نمودار ستونی مقایسه سختی و تخلخل نمونه‌های پرس سرد و تفجوشی شده بعد از اکستروژن داغ



شکل ۱۰. الگوی رامان نمونه ی SPS در دمای الف (۴۳۰ و ب) ۴۰۰ درجه سانتی گراد

برای هر دو نمونه تفجوشی شده به روش SPS منحنی رامان در شکل ۱۰ ترسیم شده است. با توجه به نتایج تست‌پیک‌های G و D به ترتیب در محدوده‌ی تقریبی 1600 و 1370 cm^{-1} نشانگر حضور نانوتیوب‌های چنددیواره در نانوکامپوزیت می‌باشند. باند D به حضور بی‌نظمی در ماده گرافیتی و باند G به ساختار کامل هگزاگونال گرافیتی نسبت داده می‌شود. فرکانس ارتعاش باند G با فاصله بین اتمی رابطه دارد. وقتی کرنش به آنها اعمال می‌شود، فواصل بین اتمی نانوتیوب‌های کربنی تغییر می‌کنند و از طرفی فرکانس‌های ارتعاشی نیز دچار تغییر می‌شوند در نتیجه شیفت رامان خواهیم داشت. هر چه میزان کرنش وارده بیشتر باشد، شیفت رامان نیز بیشتر خواهد بود. به دلیل نیروهای فیزیکی وارده در عملیات مخلوط کردن پودر میزان عیوب ($\frac{D}{G}$) در نانوتیوب‌های کربنی افزایش یافته است. از دو نمودار چنین برمی‌آید که با افزایش دما، عیوب کاهش یافته‌اند. زیرا این نسبت برای دماهای ۴۰۰ و ۴۳۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب برابر با ۲/۳۲۷ و ۱/۹۸۶ می‌باشد. در صورت وجود کاربید Al_4C_3 در نانوکامپوزیت نهایی AI-CNT، پیک‌هایی در آنالیز رامان در دهه‌های نزدیک به

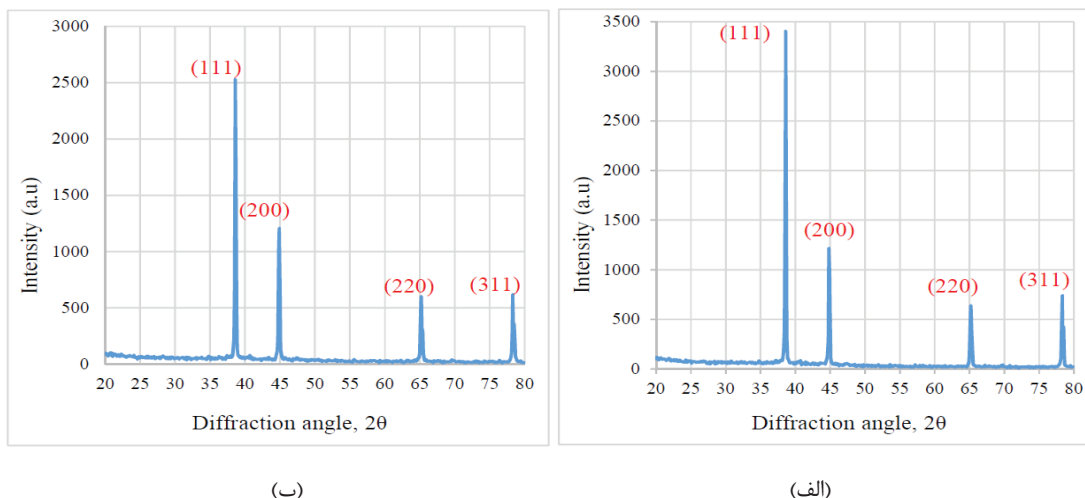
مناسب در حالت جامد وجود داشته باشد که در فرایند SPS به دلیل تمیز شدن سطح و شکسته شدن منطقه‌ای اکسید سطحی، اتصال مناسبی بین زمینه و مقاوم ساز برقرار شده و سختی و دانسیته افزایش یافته است.

بررسی تاثیر اکستروژن داغ

اکستروژن داغ باعث ردیف شدن بخشی از نانوتیوب‌های کربنی در راستای اکستروژن می‌شود. تحت تاثیر نیروی فشاری در این فرآیند تغییر شکل پلاستیک رخ داده و حفرات به مینیمم مقدار خود می‌رسند که این توجیهی برای کاهش تخلخل طی این فرآیند است. هم‌چنین در اثر تغییر پلاستیک شدید، کارسختی در نمونه‌ها رخ داده و سختی آنها افزایش یافته است (شکل ۸ و ۹).

بررسی فازی نمونه‌ها

طیف رامان: از آزمایشاتی که می‌توان برای بررسی تاثیر فرآیند ساخت کامپوزیت و تفجوشی روی خواص فصل مشترک و عیوب ایجاد شده آن استفاده نمود، آزمایش رامان می‌باشد.



شکل ۱۱. الگوی پراش اشعه ایکس نمونه SPS، 5% Al-CNT در دمای الف) ۴۳۰ و ب) ۴۰۰ درجه سانتی گراد

۴. نتیجه گیری

روش متالورژی پودر پولک، توزیع ذرات از طریق امواج مافوق صوت و مخلوط کردن شیمیایی برای ترکیب پودر آلومینیم و نانوتیوب کربنی روش مناسبی می باشد. البته این نتایج برای ۱/۵ درصد CNT بدست آمد و ممکن است برای درصدهای دیگر متفاوت باشد.

سختی نمونه‌ها در روش پرس سرد و تفجوشی با افزودن نانوتیوب کربنی نسبت به نمونه بدون مقاوم ساز بیش تر شده است.

روش SPS در مقایسه با روش پرس سرد و تفجوشی روش مناسب تری است زیرا سختی نمونه Al-1.5%wt. CNT در این روش افزایش و تخلخل آن کاهش یافته است. دمای ۴۳۰°C در روش SPS دمای مناسب تری نسبت به ۴۰۰°C می باشد زیرا خواص سختی و تخلخل بهتری در این دما ظاهر می شوند.

انجام یک فرایند شکل دهی نهایی در تولید نانو کامپوزیت‌ها می تواند به بهبود خواص نهایی نمونه تولید شده کمک کند. همان طور که از نتایج این تحقیق مشاهده شد سختی نمونه‌ها پس از اکستروژن داغ افزایش و تخلخل آنها کاهش پیدا کرد. در بررسی های آنالیز فازی نمونه های SPS توسط الگوی پراش اشعه ایکس و طیف رامان پیک های مربوط به تشکیل کربید مشاهده نشدند.

۴۹۰ و 855cm^{-1} مشاهده می شود. در برخی منابع دیگر هم اعداد مانند 830cm^{-1} و 950cm^{-1} برای وجود کربید در سیستم گزارش شده است [۲۲]. با در نظر گیری هر یک از این اعداد، در آنالیز رامان بدست آمده از نمونه‌ها در هر دو دما، پیک تشکیل کربید ملاحظه نشده است.

پراش اشعه ایکس الگوی XRD مربوط به پودر Al-CNT تفجوشی شده با SPS در هر دو دما در شکل ۱۱ آورده شده است. با توجه به شکل، پیک های بدست آمده مشابه با آلومینیم خالص در مقادیر 2θ برابر با ۳۸، ۴۵، ۶۵ و ۷۸ درجه می باشند که به ترتیب مربوط به صفحات با اندیس های (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) می شوند. در صورتی که کربید Al_4C_3 در قطعه نهایی کامپوزیت وجود داشته باشد، پیک مربوط به آن در مقدار $2\theta = 55^\circ$ قابل مشاهده خواهد بود. در اثر تشکیل کربید در فصل مشترک آلومینیم با CNT، امکان تسهیل در انتقال تنش وجود دارد و بر خواص مکانیکی کامپوزیت تاثیر بسزایی خواهد داشت. در حالیکه در نمونه های SPS شده این پیک دیده نمی شود. البته دلایل دیگر برای عدم مشاهده پیک کربید می تواند مربوط به کم بودن درصد وزنی فاز مقاوم ساز در سیستم و یا پایین بودن دمای تفجوشی باشد. قابل ذکر است که تشکیل کربید از یک ضخامت بیشتر منجر به ترد شدن و شکست نمونه می شود، بنابراین باید از تشکیل زیاد آن جلوگیری گردد. پیک های مربوط به نانوتیوب های کربنی در الگوی پراش ایکس قابل مشاهده نیستند، به دلیل اینکه عدد اتمی کربن کم است و از طرفی پراش های اشعه ایکس حاصل از عددهای اتمی کم، بسیار ضعیف بوده و در نتیجه به وسیله فلز آلومینیم در کامپوزیت جذب می شوند. از طرفی میزان کم نانوتیوب های کربنی (۱/۵ درصد وزنی) و قدرت تفکیک پایین دستگاه پراش نیز می تواند دلیلی بر عدم نمایش آنها در الگوی پراش اشعه ایکس باشد.

References

- [1] Thostenson ET, Li C, Chou TW, Nanocomposites in Context, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 491-516.
- [2] Demczyk BG, Wang YM, Cumings J, Hetman M, Han W, Zettl A, Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes, *Material Science and Engineering A* 334 (2002) 173-178.
- [3] Neubauer E, Kitzmantel M, Hulman M, Angerer P, Potential and challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2228-2236.
- [4] Torralba JM, Costa CE, Velasco F, P/M aluminum matrix composites: an overview, *Materials Processing Technology* 133 (2003) 203-206.
- [5] Perez-Bustamante R, Estrada-Guel I, Amezaga-Madrid P, Miki-Yoshida M, Microstructural characterization of Al-MWCNT composites produced by mechanical milling and hot extrusion, *Journal of Alloys and Compounds* 495 (2010) 399-402.
- [6] Kwon H, Estili M, Takagi K, Miyazaki T, Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminium matrix composites, *Carbon* 47 (2009) 570-577.
- [7] Rikhtegar F, Shabestari SG, Saghafian H, The homogenizing of carbon nanotube dispersion in aluminium matrix nanocomposite using flake powder metallurgy and ball milling methods, *Powder Technology* 280 (2015) 26-34.
- [8] Esawi AMK, Morsi K, Sayed A, Gawad A, Fabrication and properties of dispersed carbon nanotube aluminum composites, *Material Science and Engineering A* 508 (2009) 167-73.
- [9] Deng CF, Wang DZ, Zhang XX, Li AB, Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites, *Material Science and Engineering A* 444 (2007) 138-145.
- [10] Deng C, Zhang X, Wang D, Preparation and characterization of carbon nanotubes/aluminum matrix composites, *Materials Letters* 61 (2007) 1725-1728.
- [11] Poirier D, Gauvin R, Structural characterization of a mechanically milled carbon nanotube/aluminum mixture, *Composites: Part A* 40 (2009) 1482-1489.
- [12] Esawi AMK, Morsi K. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites A* 38 (2007) 646-650.
- [13] Liao J, Ming-Jen T, Mixing of carbon nanotubes (CNTs) and aluminum powder for powder metallurgy use, *Powder Technology* 208 (2011) 42-48.
- [14] Jiang L, Li Z, Fan G, Cao L, The use of flake powder metallurgy to produce carbon nanotube (CNT)-aluminum composites with a homogenous CNT distribution, *Carbon* 50 (2012) 1993-1998.
- [15] Jiang L, Fan G, Li Z, Kai X, An approach to the uniform dispersion of a high volume fraction of carbon nanotubes in aluminum powder, *Carbon* 49 (2011) 1965-1971.
- [16] Jiang L, Zhiqiang L, Genlian F, Strong and ductile carbon nanotube/aluminum bulk nanolaminated composites with two-dimensional alignment of carbon nanotubes, *Scripta Materialia* 66 (2012) 331-334.
- [17] Fuentes J, Rodrigue J, Herrera E, Processing of mechanically alloyed aluminum powder: A metallographic study, *Materials Characterization* 61(2010) 386-395.
- [18] Esawi A, Morsi K, Sayed A, Taher M, Effect of carbon nanotube (CNT) content on the mechanical properties of CNT-reinforced aluminium composites, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 2237-2241.
- [19] Rikhtegar F, Shabestari SG, Saghafian H, Synthesis of carbon nanotubes reinforced Al2024 matrix nanocomposite using flake powder metallurgy method, *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016), 6428-6437.
- [20] Chen B, Li S, Imai H, Jia L, An approach for homogeneous carbon nanotube dispersion in Al matrix composites, *Materials and Design* 72 (2015) 1-8.
- [21] Wang L, Choi H, Myoung J, Lee W, Mechanical alloying of multi-walled carbon nanotubes and aluminium powders for the preparation of carbon/metal composites, *Carbon* 47 (2009) 3427-3433.
- [22] Arvind A, Srinivasa RB, Debrupa L, *Carbon Nanotubes Reinforced Metal Matrix Composites*, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.
- [23] Kwon H, Park D, Silvain J, Investigation of carbon nanotube reinforced aluminum matrix composite materials, *Composites Science and Technology* 70 (2010) 546-550.
- [24] Kwon H, Takamichi M, Kawasaki A, Leparoux M, Investigation of the interfacial phases formed between carbon nanotubes and aluminum in a bulk material, *Materials Chemistry and Physics* 138 (2013) 787-793.
- [25] Tang J, Fan G, Li Z, Li X, Synthesis of carbon nanotube/aluminum composite powders by polymer pyrolysis chemical vapor deposition, *Carbon* 55 (2013) 202-208.
- [26] H. Li, J. Kang, C. He, N. Zhao, Mechanical properties and interfacial analysis of aluminum matrix composites reinforced by carbon nanotubes with diverse structures, *Materials Science & Engineering A* 577(2013)120-124.
- [27] P'erez-Bustamante R, Estrada-Guel I, Antunez-Flores W, Miki-Yoshida M, Novel Al-matrix nanocomposites reinforced with multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Alloys and Compounds* 450 (2008) 323-326.
- [28] Simões S, Viana F, Reis M, Vieira F, Influence of dispersion/mixture time on mechanical properties of Al-CNTs nanocomposites, *Composite Structures* 126 (2015) 114-122.
- [29] Liao J, Tan M, Sridhar I, Spark plasma sintered multi-wall carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites, *Materials and Design* 31 (2010) 96-100.
- [30] Morsi K, Esawi A, Lanka S, Sayed A, Spark plasma extrusion (SPE) of ball-milled aluminum and carbon nanotube reinforced aluminum composite powders, *Composites: Part A* 41 (2010) 322-326.