



انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران



سازمان صنایع هوایی



دانشگاه صنعتی ماک اشتر

دوازدهمین سمینار ملی
مهندسی سطح
۲۰-۲۲ اردیبهشت ماه ۱۳۹۰



نویسندگان گرامی:

سید عبدالکریم سجادی، سید مجتبی زبرد، محمد حسن عوض‌کننده‌تراول، مسعود محمدطاهری، مریم عباسی، کیوان مصدق

بدین وسیله گواهی می‌شود مقاله ارزشمند دریافت شده با عنوان:

اثر مقدار نانوالماس و زمان التراسونیک روی مقاومت به خراش پوشش نانوکامپوزیتی اکریلیک / نانوالماس...

در دوازدهمین سمینار ملی مهندسی سطح پذیرش و مورد تأیید علمی قرار گرفته است.

از اینکه یافته‌های تحقیقاتی خود را به این سمینار ارسال نموده اید، سپاسگزار می‌شود. امید است

با اتکال به خداوند متعال در پیشبرد اهداف بلند علمی خود و خدمت به کشور عزیزمان ایران اسلامی،

بمبارزه موفق و مؤید باشید.

رئیس انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران
پروفسور مهدی صالحی

دبیر علمی سمینار
دکتر سعید رضاشاهی

دبیر اجرایی سمینار
دکتر رضا شجاع رضوی



دوازدهمین سمینار ملی
مهندسی سطح
۲۰-۲۲ اردیبهشت ماه ۱۳۹۰

12

اثر مقدار نانوالماس و زمان التراسونیک روی مقاومت به خراش پوشش نانو کامپوزیتی اکریلیک/ نانوالماس تولید شده به روش التراسونیک

سید عبدالکریم سجادی^۱، سید مجتبی زبرجد^۱، محمد حسن عوض کننده قراول^۲، مسعود محمدطاهری^۳، مریم عباسی^۴، کیوان مصدق^۴

۱. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشیار)

۲. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشجوی دکتری)

۳. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)

۴. بینالود، ایران خودرو خراسان، آزمایشگاه مرکزی (سرپرست)

چکیده

امروزه از نانو ذرات سخت (سرامیکی) به طور رایجی به عنوان تقویت کننده در زمینه‌های پلیمری استفاده می‌شود. نانو الماس یکی از اعضای جدید خانواده کربن در مقیاس نانو می‌باشد که پتانسیل بالایی را به عنوان تقویت کننده در پلیمرها از خود نشان می‌دهد. در این رابطه نانوالماس انفجاری که به طور صنعتی تولید می‌شود علاوه بر مزایای تکنیکی، از نظر اقتصادی نیز نسبت به سایر اعضای خانواده نانو کربن برتری دارد. لذا هدف از این بررسی، مطالعه اثر افزودن نانو ذرات الماس انفجاری به پلیمر پایه اکریلیک روی مقاومت به خراش آن می‌باشد. برای این منظور از نانو ذرات الماس انفجاری با ابعاد ۶-۴nm استفاده گردیده و پوشش‌های حاوی ۰/۵، ۱/۵ و ۳wt.% از این ذرات به روش التراسونیک تولید گردیدند. همچنین اثر مدت زمان التراسونیک بر روی مقاومت به خراش نمونه‌ها بررسی شد. بر اساس نتایج آزمون خراش مشخص گردید که افزایش زمان التراسونیک در نمونه‌های حاوی ۰/۵wt.% مقاومت به خراش را ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌دهد اما در نمونه‌های حاوی ۱/۵wt.% روند به طور پیوسته کاهش است. اثر افزودن مقدار نانو ذرات الماس به مدت زمان التراسونیک وابسته است.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های نانو کامپوزیتی؛ نانوالماس؛ مقاومت به خراش؛ آسیاکاری.

اثر مقدار نانوالماس و زمان التراسونیک روی مقاومت به خراش پوشش نانو کامپوزیتی اکریلیک/ نانوالماس تولید شده به روش التراسونیک

سید عبدالکریم سجادی^۱، سید مجتبی زبرجد^۱، محمد حسن عوض کننده قراول^۲، مسعود محمدطاهری^۳، مریم عباسی^۴، کیوان مصدق^۴

۱. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشیار)

۲. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشجوی دکتری)

۳. مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد (دانشجوی کارشناسی ارشد)

۴. بینالود، ایران خودرو خراسان، آزمایشگاه مرکزی (سرپرست)

چکیده

امروزه از نانو ذرات سخت (سرامیکی) به طور رایجی به عنوان تقویت کننده در زمینه‌های پلیمری استفاده می‌شود. نانو الماس یکی از اعضای جدید خانواده کربن در مقیاس نانو می‌باشد که پتانسیل بالایی را به عنوان تقویت کننده در پلیمرها از خود نشان می‌دهد. در این رابطه نانوالماس انفجاری که به طور صنعتی تولید می‌شود علاوه بر مزایای تکنیکی، از نظر اقتصادی نیز نسبت به سایر اعضای خانواده نانو کربن برتری دارد. لذا هدف از این بررسی، مطالعه اثر افزودن نانو ذرات الماس انفجاری به پلیمر پایه اکریلیک روی مقاومت به خراش آن می‌باشد. برای این منظور از نانوذرات الماس انفجاری با ابعاد ۶-۴nm استفاده گردیده و پوشش‌های حاوی ۰/۵، ۱/۵ و ۳wt.% از این ذرات به روش التراسونیک تولید گردیدند. همچنین اثر مدت زمان التراسونیک بر روی مقاومت به خراش نمونه‌ها بررسی شد. بر اساس نتایج آزمون خراش مشخص گردید که افزایش زمان التراسونیک در نمونه‌های حاوی ۰/۵wt.% مقاومت به خراش را ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌دهد اما در نمونه‌های حاوی ۱/۵wt.% روند به طور پیوسته کاهشی است. اثر افزودن مقدار نانو ذرات الماس به مدت زمان التراسونیک وابسته است.

واژه‌های کلیدی: پوشش‌های نانو کامپوزیتی؛ نانوالماس؛ مقاومت به خراش؛ آسیاکاری.

مقدمه

صنایع پوشش روز به روز در دنیا رو به رشد است و امروزه همه شرکت‌های بزرگ پوشش و رنگ، بسیاری از تحقیقات خود را برای فرمول‌بندی کردن رنگ‌ها اختصاص داده‌اند ولی هیچ یک از آن‌ها قادر به رفع همه نیازها در یک فرمول‌بندی تنها نیست [۱]. لذا امروزه استفاده از نانو کامپوزیت‌ها به عنوان پوشش کاربرد وسیعی یافته است و انواع پوشش‌های مقاوم به خراش، پوشش‌های مقاوم حرارتی، پوشش‌های مقاوم به تابش فرابنفش و ... بر اساس نانو کامپوزیت‌ها توسعه یافته‌اند [۲]. این پوشش‌ها زمینه‌ای پلیمری و ذرات تقویت کننده‌ای از جنس سرامیک یا مواد کربنی دارند. ساختار و خواص پوشش‌های حاوی موارد سرامیکی به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است [۳-۶].

امروزه کربن یکی از شاخه‌های اصلی نانو تکنولوژی را به خود اختصاص داده است [۷-۹]. در این بین، نانوالماس که یکی از اعضای جدید خانواده نانو کربن می‌باشد، برای استفاده در نانو کامپوزیت‌ها به عنوان فاز تقویت کننده توجه خاصی را به خود اختصاص داده است. خواص استثنایی آن مثل سختی بسیار بالا و خواص سطحی منحصر به فرد از جمله دلایل استفاده گسترده آن مثلاً در کاربردهای پزشکی و زیستی می‌باشند [۱۰]. به یکی از اعضای خانواده نانوالماس که به روش انفجاری تولید می‌شود، نانو الماس انفجاری^۱ یا الماس فرآبراکنده^۲ می‌گویند. این نانو الماس از نظر اندازه ذرات مجزا جزو کوچک‌ترین اعضای خانواده نانوالماس بوده و ابعاد متوسط آن در حد ۴-۶nm می‌باشد. به غیر از ابعاد بسیار کوچک، این ذرات قابلیت فرآوری سطحی بسیار مناسبی داشته و انواع روش‌های فرآوری سطحی برای پراکنده‌سازی مناسب (جلوگیری از کلوخه‌ای شدن) آن در انواع محیط‌های قطبی و غیر قطبی ارایه گردیده است [۱۱-۱۳]. تحقیقات اندکی بر روی استفاده از نانوالماس انفجاری بر مقاومت به خراش پوشش‌های پلیمری انجام گرفته است و معمولاً برای تولید کردن نانو کامپوزیت‌های زمینه پلیمری حاوی نانوالماس از روش آسیاکاری ساچمه‌ای^۳ یا التراسونیک استفاده می‌شود [۱۴-۱۶].

هدف از این تحقیق، تعیین اثر مقدار نانوالماس و مدت زمان التراسونیک بر مقاومت به خراش پوشش‌های پلیمری شفاف مورد استفاده در صنایع خودروسازی می‌باشد. در این رابطه پوشش‌های حاوی مقادیر مختلف نانوالماس با مدت زمان‌های مختلف التراسونیک تولید شد و با نمونه بدون نانوذره مقایسه گردید.

مواد و روش تحقیق

مواد اولیه: در این بررسی از نانوذرات الماس انفجاری تولید شده توسط شرکت NaBond کشور چین با ابعاد ۴-۶nm به عنوان فاز تقویت کننده و از پلیمر پایه پلی اکریلیک به عنوان زمینه استفاده گردید. برای مطالعه

^۱ DND: Detonation Nano-Diamond

^۲ UDD: Ultra-Dispersed Diamond

^۳ Bead milling

نانوالماس خریداری شده از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل LEO 912 AB (برای بررسی شکل و دانه‌بندی نانوذرات)، آزمون FTIR (برای تعیین گروه‌های عاملی سطحی) و آزمون TGA (برای تعیین خلوص و دمای شروع اکسیداسیون نانوذرات) استفاده شد.

تولید کردن پوشش: پوشش‌ها حاوی ۰/۵، ۱/۵ و ۳wt.% نانوذره بوده و برای تولید آنها ابتدا پلی‌اکریلیک با استفاده از تینر رقیق شده (تا به سیالیت مناسب برسد) و سپس با مقدار مورد نیاز نانوذره مخلوط شد (مثلاً برای تولید نمونه حاوی ۱/۵wt.% نانوالماس، به ازای ۱۵mL مخلوط پلی‌اکریلیک و تینر مقدار ۰/۲۰۲۵g نانوذره اضافه می‌گردد). مخلوط اولیه با استفاده از حمام التراسونیک Branson مدل ۳۵۱۰ و در مدت زمان‌های مختلف به طور کامل مخلوط شد. برای نمونه‌های حاوی ۰/۵wt.% نانوالماس زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۹۰ دقیقه، برای نمونه‌های حاوی ۱/۵wt.% زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و برای نمونه‌های حاوی ۳wt.% فقط زمان ۹۰ دقیقه استفاده گردید. نانوکامپوزیت تولید شده، با استفاده از پیستوله بر روی ورق‌های فولادی الکتروشیمیایی شده یا ED^۱ شده با ابعاد ۱۲×۳/۵×۰/۸mm پاشش گردید. پوشش حاصله به مدت ۲۰min در دمای ۱۴۰°C پخت شد.

بررسی خواص پوشش: ضخامت پوشش‌های تولید شده بر روی ورق‌های فولادی ED شده با استفاده از دستگاه Fischer scope (MMS) بر اساس استاندارد ISO-2360, 2178 تعیین شده و در جدول ۱ آمده است. پس از اتمام فرایند تولید پوشش به آن حداقل ۲۴h فرصت داده شده تا پلیمر به حالت پایدار برسد و پس از آن آزمون خراش بر روی آن انجام گرفت. آزمون خراش با استفاده از دستگاه آزمون خراش ساخت شرکت پارسا پلیمر شریف و بر اساس استاندارد ASTM G-171 با بار ثابت ۳۵۰g و سرعت ثابت انجام گرفت. در اثر این آزمون، خراشی به طول ۸cm بر روی ورقه‌ها به وجود آمد. بلافاصله پس از انجام آزمون خراش از محل خراش با استفاده از میکروسکوپ نوری Olympus مدل BX60M پنج تصویر در بزرگ‌نمایی ۵۰x تهیه شده و از روی آنها عرض خراش تعیین گردید. عرض خراش با استفاده از رابطه (۱) به سختی تبدیل شد:

$$H_w = \frac{8F}{\pi(S_w)^2} \quad (1)$$

در این رابطه H_w سختی بر اساس عرض خراش (N/mm^2) ، F نیروی اعمالی (N) و S_w عرض خراش (mm) می‌باشند. نام‌گذاری نمونه‌های تولید شده به همراه تعدادی از پارامترهای تولید آنها در جدول ۱ دیده می‌شود.

نتایج و بحث

مواد اولیه: در شکل ۱ تصویر TEM از نانوذرات خریداری شده دیده می‌شود. بر اساس شکل مشخص است که نانوذرات شکل کروی داشته و اندازه ذرات آن در محدوده ۴ تا ۱۰nm می‌باشد. همچنین می‌توان دید که ذرات به شدت آگلومره شده‌اند. منحنی TGA نانو ذرات خریداری شده در شکل ۲ آمده است. بر اساس

^۱ ED: Electro-Deposition

منحنی مشتق دو پیک دیده می‌شود که پیک اول در دمای بسیار پایین (حدود دمای 50°C) و منشأ آن دقیقاً مشخص نمی‌باشد. پیک دوم در دمای حدوداً 600°C دیده شده و مربوط به اکسیداسیون نانوذرات الماس می‌باشد. بر اساس این منحنی می‌توان گفت که دمای شروع اکسیداسیون نانوذرات حدود 530°C است. به علاوه چنین به نظر می‌رسد که نانوالماس مورد استفاده خلوص بالایی دارد. طیف FTIR حاصله از نانوذرات خریداری شده در شکل ۳ آمده است. پیک‌های مشخص شده در شکل به ترتیب از سمت چپ به راست مربوط به کشش OH در 3440 ، CH در 2920 ، C=O (موجود در CO_2) در 2380 ، خمش OH در 1630 ، CN در 1380 ، C-O در 1143 و OH (موجود در آب) در 620 cm^{-1} می‌باشند. با توجه به این که پیک‌های مربوط به OH (آب) و $\text{C}=\text{O}$ (CO_2) جزو گروه‌های عاملی نمی‌باشند، گروه‌های عاملی موجود در سطح نانوذرات خریداری شده OH، CH، CN و C-O هستند.

خواص پوشش: اثر مدت زمان التراسونیک بر روی سختی پوشش‌های حاوی ۰/۵wt.% نانوالماس در شکل ۴ دیده می‌شود. بر اساس شکل مشخص است که با افزایش مدت زمان التراسونیک سختی افزایش یافته و پس از رسیدن به یک مقدار بیشینه در ۶۰min التراسونیک دوباره مجدداً کاهش می‌یابد. در واقع چنین به نظر می‌رسد که مدت زمان ۶۰min مقدار بهینه باشد. کاهش مقدار سختی در مدت زمان‌های طولانی می‌تواند به خاطر کلوخه‌ای شدن مجدد نانوذرات باشد [۱۷]. در واقع در این حالت نانوذرات ابتدا در اثر فرایند التراسونیک از هم جدا شده و ولی پس از گذشت مدت زمانی دوباره مجدداً به هم چسبیده و درشت می‌شوند. اثر مدت زمان التراسونیک بر سختی پوشش‌های حاوی ۱/۵wt.% نانوالماس در شکل ۵ آمده است. بر اساس شکل با افزایش مدت زمان التراسونیک سختی نمونه‌ها به طور مرتب کاهش می‌یابد و بهترین نمونه، نمونه ۳۰min التراسونیک شده است. ساختار ماکروسکوپی این پوشش‌ها قبلاً بررسی و ارایه شده است [۱۸] ولی ارتباطی بین ساختار آنها و نتایج مشاهده شده در بالا نمی‌توان دید.

اثر مقدار نانو ذرات و مدت زمان التراسونیک به طور هم‌زمان در شکل ۶ دیده می‌شود. بر اساس شکل مشخص است که اثر مقدار نانوذرات به مدت زمان التراسونیک وابسته است و یک روند مشخص نمی‌توان برای آن دید. در نمونه‌هایی که ۳۰min و ۹۰min التراسونیک شده‌اند، یک مقدار کمینه و برای نمونه‌هایی که ۶۰min التراسونیک شده‌اند یک مقدار بیشینه دیده می‌شود. بر اساس شکل می‌توان گفت که مدت زمان ۶۰min بهتر از سایر زمان‌ها است چون منحنی آن بالاتر از سایر منحنی‌ها قرار می‌گیرد. همچنین نمونه‌هایی که ۶۰min التراسونیک شده‌اند سختی بیش تری از نمونه بدون نانوالماس (Blank) دارند اما در تمام زمان‌های مورد استفاده (به جز یک مورد استثنا در نمونه) سختی پوشش‌های نانو کامپوزیتی کمتر از سختی پوشش بدون نانوالماس (Blank) است. این مسئله لزوم استفاده از ترکیب مناسب پارامترها را برای دستیابی به پوششی با مقاومت به خراش بیشتر نسبت به نمونه بدون نانوالماس نشان می‌دهد.

نتیجه گیری

در این تحقیق اثر مقدار نانوالماس انفجاری و مدت زمان التراسونیک بر مقاومت به خراش پوشش های نانوکامپوزیتی شفاف پلی اکریلیک / نانوالماس بررسی گردید و نتایج زیر به دست آمد:

۱) از روش التراسونیک می توان برای تولید نانوکامپوزیت زمینه پلیمری تقویت شده با نانوالماس انفجاری استفاده نمود و در صورت استفاده از پارامترهای مناسب مقاومت به خراش را در پوشش های پلیمری شفاف مورد استفاده افزایش داد.

۲) افزودن نانوذرات به پلی اکریلیک با استفاده از روش التراسونیک، وابسته به پارامترهای مورد استفاده، ممکن است منجر به افزایش یا کاهش مقاومت به خراش گردد.

۳) در مورد اثر مقدار نانوذرات بر مقاومت به خراش نمی توان یک نتیجه کلی داشت و وابسته به مدت زمان التراسونیک روندهای متفاوتی مشاهده می شود.

۴) بهترین زمان التراسونیک در تلفیق با سایر پارامترهای مورد استفاده در تحقیق حاضر زمان ۶۰min می باشد.

مراجع

1. A. S. Khanna. Asian Journal of Experimental Science, 21, 2008, 25-32.
2. S. Zhou and L. Wu, Composite Interfaces, 16, 2009, 281–292.
3. S. Zhou, L. Wu, J. Sun and W. Shen, Progress in Organic Coatings, 45, 2002, 33–42.
4. M. M. Jalili, S. Moradian, H. Dastmalchian, A. Karbasi, Progress in Organic Coatings, 59, 2007, 81–87.
5. B. Ahmadi, M. Kassiriha, K. Khodabakhshi and E. R. Mafi, Progress in Organic Coatings, 60, 2007, 99–104.
6. L. P. Sung, J. Comer, A. M. Forster, H. Hu, B. Floryancic, L. Brickweg and R. H. Fernando, Journal of Coating Technology Research, 5, 2008, 419–430.
7. O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D.W. Brenner, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **27** (2002) p.227-356.
8. Y. Hu, O. Shenderova, Z. Hu, C.W. Padgett, D.W. Brenner, *Reports on Progress in Physics* **69** (2006) p.1847-1895.
9. Y. Gogotsi, Carbon Nanomaterials, Taylor and Francis Group, NW, USA, 2006.
10. A.M. Schrand, S. A. Ciftan Hens, O. A. Shenderova, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 34 (2009) p.18-74.
11. O. Shenderova, I. Petrov, J. Walsh, V. Grichko, V. Grishko, T. Tyler, G. Cunningham, *Diamond & Related Materials* **15** (2006) 1799–1803.
12. S. Ji, T. Jiang, K. Xu, S. Li, *Applied Surface Science* **133** (1998) 231–238.
13. A.Y. Jee, M. Lee, *Current Applied Physics* **9** (2009) e144-e147.
14. A. Stravato, R. Knight, V. Mochalin, S.C. Picardi, *Journal of Thermal Spray Technology* **17**(5-6) (2008) 812-817.
15. Eiji Osawa, *Diamond & Related Materials* **16** (2007) 2018–2022.
16. A. Krueger, M. Ozawa, G. Jarre, Y. Liang, J. Stegk, L. Lu, *phys. stat. sol.* **204** (2007) 2881–2887.

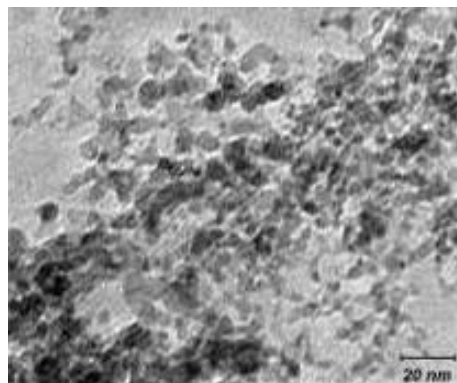
۱۷. مسیح معنویان، کاربردهای نانوتکنولوژی، پایان نامه کارشناسی، دانشگاه آزاد کرج، سال ۱۳۸۸.

۱۸. سید عبدالکریم سجادی، سید مجتبی زبرجد، محمد حسن عوض کننده قراول، مسعود محمدطاهری، مریم

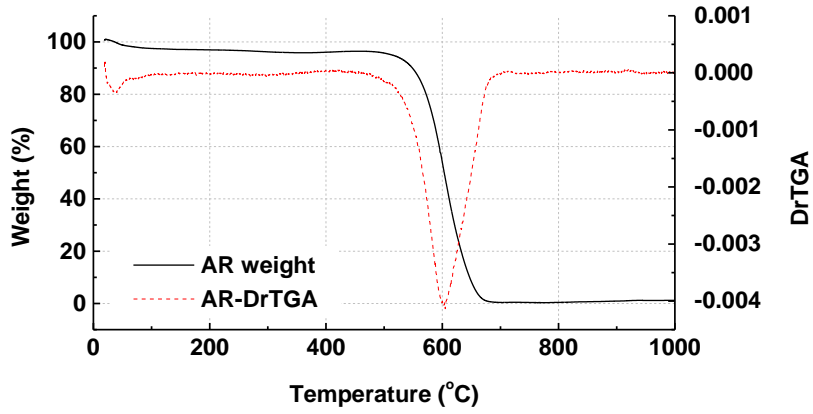
عباسی، کیوان مصدق، چهارمین همایش مشترک انجمن مهندسين متالورژی و جامعه علمی ریخته‌گری ایران، ۲۴ و ۲۵ آبان ماه ۱۳۸۹، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

جدول ۱: نامگذاری، پارامترهای تولید و مقاومت به خراش پوشش‌های تولید شده

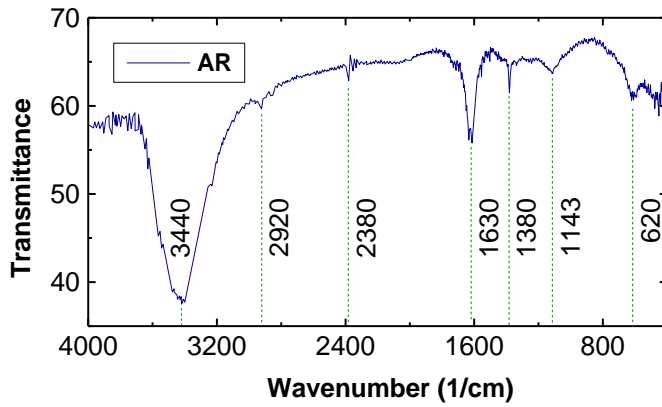
نام نمونه	مقدار نانوذرات (wt.%)	زمان التراسونیک (min)	ضخامت پوشش (μm)	عرض خراش (μm)	سختی پوشش (N/mm ²)
Blank	-	-	۳۰/۳۰	۱۷۶	۲۸۸
AR5-15	۰/۵	۱۵	۸۰/۶۰	۲۴۹	۱۴۳
AR5-30	۰/۵	۳۰	۶۵/۳۰	۲۳۳	۱۶۴
AR5-45	۰/۵	۴۵	۲۲/۵۶	۱۶۷	۳۲۱
AR5-60	۰/۵	۶۰	۲۰/۵۲	۱۶۵	۳۲۹
AR5-90	۰/۵	۹۰	۴۷/۰۰	۱۹۱	۲۴۵
AR15-30	۱/۵	۳۰	۱۹/۴۰	۱۶۴	۳۳۱
AR15-60	۱/۵	۶۰	۲۲/۷۶	۱۷۴	۲۹۴
AR15-90	۱/۵	۹۰	۴۳/۶۰	۲۰۶	۲۱۱
AR30-90	۳	۹۰	-	۱۸۲	۲۶۹



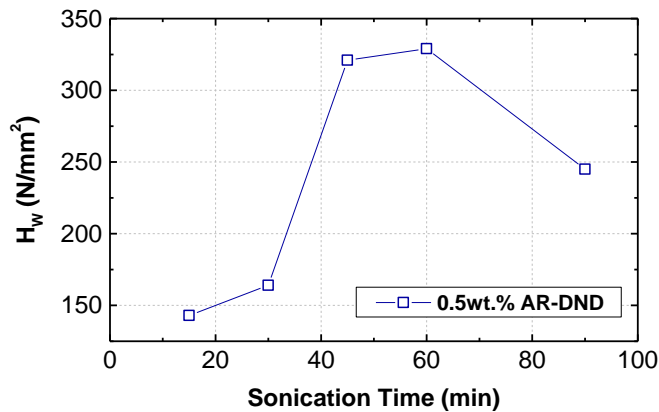
شکل ۱: تصویر TEM نانوذرات خریداری شده.



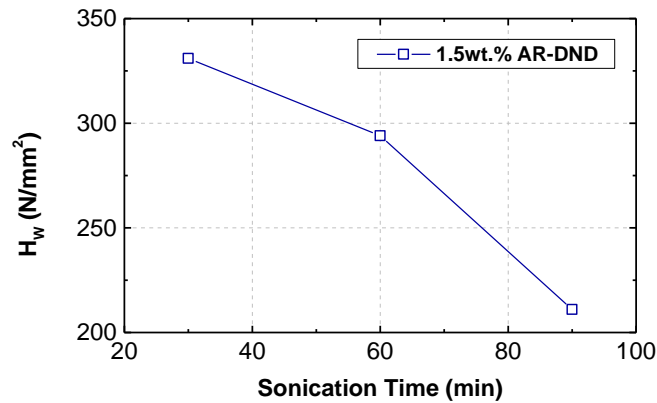
شکل ۲: منحنی TGA نانوذرات خریداری شده.



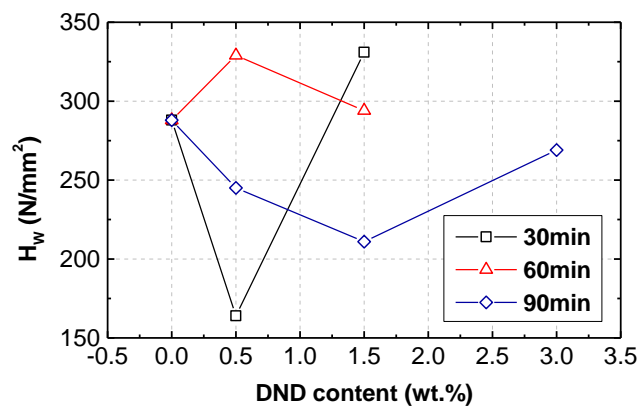
شکل ۳: طیف FTIR نانوالماس خریداری شده.



شکل ۴: اثر مدت زمان التراسونیک بر سختی پوشش‌های حاوی ۰/۵wt.% نانوالماس



شکل ۵: اثر مدت زمان التراسونیک بر سختی پوشش‌های حاوی ۱/۵wt.% نانوالماس.



شکل ۶: اثر مقدار نانوالماس و مدت زمان التراسونیک بر مقاومت به خراش (بر اساس سختی محاسبه شده از روی عرض خراش) پوشش‌های تولید شده. نمونه حاوی ۰wt.% نانوالماس، نمونه Blank (جدول ۱) می‌باشد که به عنوان مرجع تولید شده است.