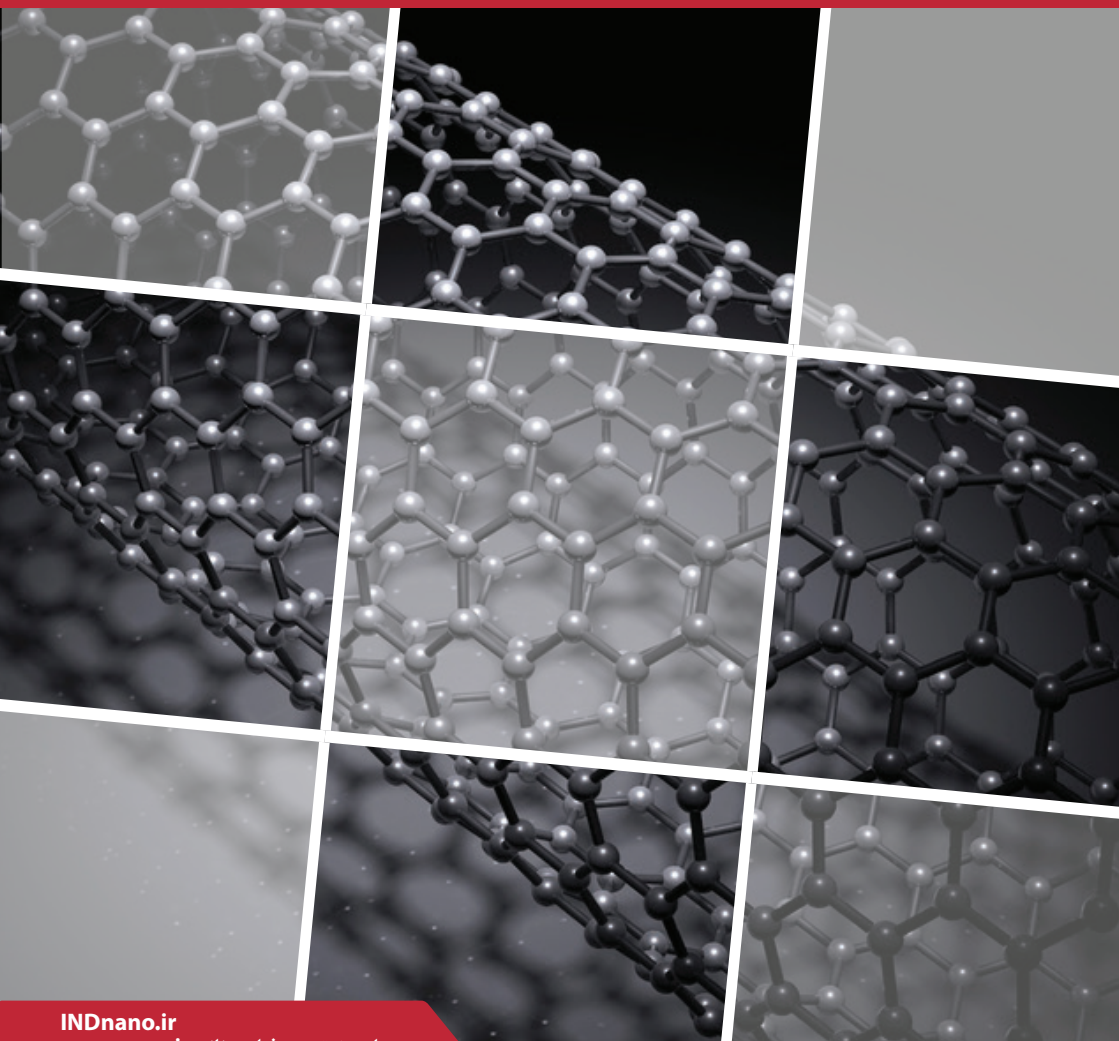




# کاربردهای نانولوله‌های کربنی در صنایع فلزی

ویرایش دوم



## شناسنامه

### ستاد ویژه توسعه فناوری نانو

گروه رصد و تولید محتوای بخش ترویج صنعتی

۰۲۱-۶۳۱۰۰	تلفن:	توسعه فناوری مهرویژن	طراحی و اجرا:
۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰	نمابر:	داود قزایلو	نظارت:
www.nano.ir	پایگاه اینترنتی:	رجب‌علی سراج	تهیه‌کننده:
www.INDnano.ir		۱۴۵۶۵-۳۴۴	سندوق پستی:
@INDnano.ir	اینستاگرام نانو و صنعت:	IND@nano.ir	پست الکترونیک:
		۱۴۰۲	سال انتشار:

## فهرست مطالب

۳	فناوری نانو چیست؟
۳	کاربردهای فناوری نانو
۳	نانولوله‌های کربنی
۴	ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی
۴	کاربرد نانولوله‌های کربنی در صنایع مختلف
۵	کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی
۶	روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی
۷	توزیع نانولوله‌های کربنی در زمینه فلزی
۱۱	معرفی و کاربرد کامپوزیت‌های زمینه فلزی (مس، نیکل، آلومینیوم و دیگر فلزات) تقویت شده با نانولوله کربنی
۲۱	نبت اختراع و تجاری‌سازی
۲۶	چشم‌انداز و چالش‌های تجاری‌سازی
۲۷	پی‌نوشت‌ها
۲۸	مراجع

## فناوری نانو چیست؟

فناوری نانو توانمندی درک رفتار مواد و سیستم‌ها در مقیاس ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و کنترل و بهره‌گیری از این رفتارها است. در واقع به توانایی ساخت، کنترل و استفاده از مواد در ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، فناوری نانو گفته می‌شود. این فناوری جدید توانایی آن را دارد که در دهه‌های آینده تأثیر اساسی بر کشورهای صنعتی بگذارد.

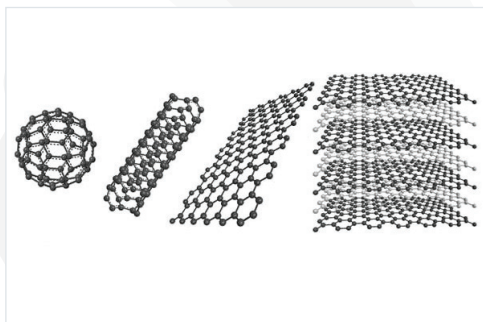
## کاربردهای فناوری نانو

فناوری نانو یک حوزه بین رشته‌ای است و جدا و مستقل از رشته‌های دیگر نیست؛ بنابراین فناوری نانو کاربردهای فراوانی در علوم زیستی، کشاورزی، الکترونیک، صنایع غذایی، هوافضا، نفت و گاز، خودروسازی، داروسازی، پزشکی، صنایع فلزی و... دارد.

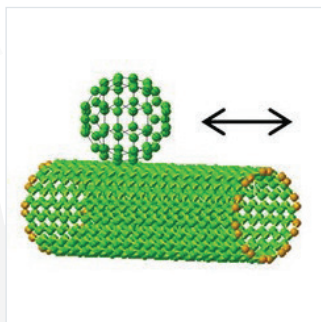
## نانولوله‌های کربنی

همان‌طور که می‌دانید، اتم‌های کربن در ساخت ترکیبات مهم شیمیایی بسیاری شرکت دارند و پایه و اساس فناوری‌های مختلفی هستند. این اتم‌ها علاوه بر ترکیب شدن با عناصر دیگر، می‌توانند با اتم‌های کربن نیز پیوند دهند. در نتیجه پیوند اتم‌های کربن به صورت کاملاً منظم با یکدیگر، چهار ساختار جامد گرافیت، الماس، نانولوله‌های کربنی و فولرین شکل می‌گیرند (شکل ۲).

همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود از قرار گرفتن شش اتم کربن که به صورت شش ضلعی منظم که با پیوند کوالانسی کنار هم قرار می‌گیرند، لایه‌های گرافیتی تشکیل می‌شوند که این لایه‌ها با لایه‌های زیرین خود پیوند واندروالسی دارند. نانولوله‌ها در حقیقت لایه‌های گرافیتی هستند که به صورت استوانه‌ای درآمده‌اند و بسته به نوع اتصالشان به سه دسته زیگزاگی، دسته صندلی و نامتقارن تقسیم می‌شوند. صفحه گرافنی بر حسب اینکه در چه جهتی خم شود، دارای خاصیت نیمه‌هادی و یا فلزی می‌شود. از طرفی نانولوله‌های کربنی در دو گروه اصلی تک جداره و چند جداره وجود دارند که هر کدام ویژگی‌های خاصی دارند (شکل ۳). علاوه بر تعداد دیوارها، نانولوله‌ها بر اساس طول کوتاه یا بلند و باز یا بسته بودن انتهایشان طبقه‌بندی می‌شوند. قطر یک نانولوله در حدود چند نانومتر است در حالی که طول آن می‌تواند به چندین میلی‌متر برسد [۱].



شکل ۲- ترکیبات مختلف کربن در نتیجه پیوند اتم‌های آن با یکدیگر. به ترتیب از چپ به راست: فولرین، نانولوله کربنی، صفحه گرافن و گرافیتی.

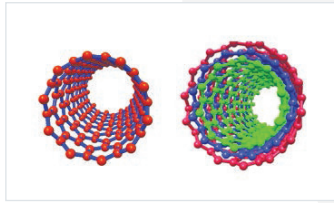


شکل ۱- مقایسه تقریبی اندازه یک نانولوله کربنی و فولرین

## ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی

از ویژگی‌های برجسته نانولوله‌های کربنی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

■ استحکام کششی ۱۰۰ برابر فولاد (تقریباً ۲۰ گیگا پاسکال): زیرا نانولوله‌ها دارای پیوندهای محکمی در بین اتم‌هایشان هستند و به همین علت در برابر نیروهای کششی مقاومت و استحکام زیادی از خود نشان می‌دهند.



شکل ۳- نانولوله‌های کربنی تک جداره (SWCNT) و چند جداره (MWCNT).

■ دارای مدول یانگ بسیار زیاد معادل یک تراپاسکال (چهار برابر سختی الماس): این مقدار برای آلومینیوم معادل ۷۰ گیگاپاسکال و برای فیبرکربنی ۷۰۰ گیگاپاسکال است.

■ انعطاف و پیچش پذیری خوب: پیوندهای بین اتمی در نانولوله‌ها علاوه بر ایجاد استحکام بالا، شکل پذیری آسان و حتی پیچش را در آن‌ها میسر می‌سازد درحالی‌که فولاد تنها در برابر نیروهای کششی دارای مقاومت است و برای پیچش انعطاف پذیری لازم را ندارد. حداکثر کرنش نانولوله‌های کربنی ۱۰ درصد بیشتر از سایر مواد است.

■ رسانایی حرارتی زیاد: به طوری که نانولوله‌های کربنی در دمای اتاق، رسانایی حرارتی بالاتری نسبت به الماس و گرافیت دارند. هدایت حرارتی در جهت محوری نانولوله‌های کربنی تقریباً 3000 W/mK است درحالی‌که در جهت شعاعی این مقدار بسیار اندک است.

■ رسانایی الکتریکی بسیار بالا و توانایی حمل جریان‌های شش برابر بالاتر از مس: این مقدار بستگی به میزان نظم در قرار گرفتن اتم‌ها دارد. این مورد جزء مهم‌ترین خاصیت فیزیکی نانولوله‌های کربنی دسته بندی می‌شود.

■ ممان مغناطیسی بسیار بزرگ؛  
■ قابلیت گسیل و جذب نور.

بسیاری از ویژگی‌های یاد شده در نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود عیوب ساختاری بسیار کم در آن‌ها است. مثلاً فولاد با استحکام بالا، در یک درصد استحکام تئوری شکست خود، می‌شکند؛ اما خواص نانولوله‌های کربنی، به خاطر ساختار بدون عیب آن‌ها به مقادیر تئوری بسیار نزدیک است. این جنبه بخشی از داستان منحصر به فرد بودن نانولوله‌های کربنی است. ویژگی‌های نانولوله‌های کربنی به حدی منحصر به فرد است که در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی بر روی آن‌ها انجام شده است [۱-۲].

## کاربرد نانولوله‌های کربنی در صنایع مختلف

نانولوله‌های کربنی به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف دارند در جدول ۱ به کاربردهای بالقوه کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با CNT در صنایع مختلف نیز اشاره شده است [۱].

جدول ۱- کاربردهای بالقوه کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با CNT در صنایع مختلف [۱].

صنعت	کاربرد	خواص مورد نیاز
خودروسازی	کفشک ترمز، آستر سیلندر، رینگ پیستون، چرخ‌دنده	استحکام بالا، مقاومت در برابر سایش، هدایت حرارتی بالا، چگالی کم
هوافضا	ترمز هواپیما، ارابه فرود	مقاومت در برابر سایش، هدایت حرارتی بالا، چگالی کم، استحکام بالا
برنامه‌های فضایی	بوم آنتن با بهره‌بردار، رادیاتورهای ساختاری	چگالی کم، استحکام بالا، ضریب انبساط حرارتی پایین، هدایت الکتریکی بالا
ورزش	دوچرخه‌های سبک وزن، راکت‌های تنیس و بدمینتون	استحکام و مدول الاستیک بالا
بسته‌بندی الکترونیکی	سینک‌های حرارتی برای مدیریت حرارتی، لحیم‌کاری	هدایت حرارتی بالا، ضریب حرارتی پایین، افزایش استحکام
MEMS و حسگرها	میکروبیوم‌ها، میکرو چرخ‌دنده‌ها	مدول الاستیک و مساحت سطح بالا
باتری و ذخیره‌سازی انرژی	آندها و پوشش‌های آند، مواد ذخیره‌سازی هیدروژن	سطح بزرگ، چگالی جریان بالا، کاهش زمان‌های پاسخ، افزایش نرخ جذب و اجذب $H_2$

## کامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

همانطور که پیش‌تر بیان شد، در چند سال اخیر نانولوله‌های کربنی در تولید و ساخت نانوکامپوزیت‌ها به عنوان فاز تقویت‌کننده به کار رفته‌اند. گرچه اکثر مطالعات در حوزه نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری بوده است ولی تلاش‌های زیادی نیز در ساخت نانوکامپوزیت‌های فلزی و سرامیکی انجام شده است. در شکل ۴ مقایسه آماری از تعداد انتشارات مربوط به کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، سرامیکی و فلزی نشان داده شده است که توسط نانولوله‌های کربنی تقویت شده‌اند.

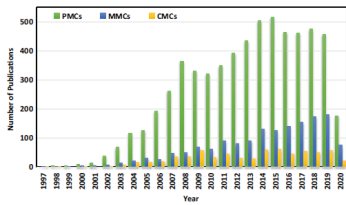


FIGURE 1.3 Published journal articles per year for PMCs, MMCs, and CMCs from 1997 till present. 2020 data is thru June. (Data compiled from Scopus using search criteria "carbon nanotube 'X' matrix composite, where X = polymer, metal, or ceramic).

شکل ۴- مقایسه آماری تعداد تحقیقات انجام شده در طی سال‌های مختلف (۱۹۹۷ تا ۲۰۲۰) بر روی انواع کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، سرامیکی و فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی [۲].

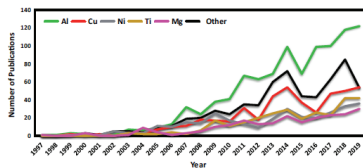


FIGURE 1.4 Journal articles published on different CNT-MMCs from 1997 thru 2019. (Data compiled from Scopus using search criteria "carbon nanotube 'Y' matrix composite, where Y is the specific metal).

شکل ۵- تعداد مقاله‌های چاپ شده در زمینه کامپوزیت‌های CNT-MMCs از سال ۱۹۹۷ تا ۲۰۱۹ برای زمینه‌های فلزی مختلف [۲].

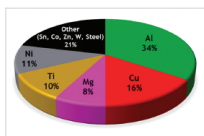


FIGURE 1.5 Total publications on different types of CNT-MMCs from 1997 to 2020. (Same Scopus search criteria used as in Figure 1.4).

شکل ۶- سهم فلزات مختلف در ترکیب با نانولوله‌های کربنی مربوط به پژوهش‌های صورت گرفته در طی سال‌های ۱۹۹۷ تا ۲۰۱۹ مربوط به شکل ۴ [۲].

طی ۳۰ سال گذشته، پژوهش‌های فراوانی در زمینه ترکیب نانولوله‌های کربنی با فلزات مختلفی از قبیل نیکل، آلومینیوم، مس، منیزیم و تیتانیوم انجام شده است. همچنین روش‌های تولیدی مختلفی از قبیل آلیاژسازی مکانیکی، متالورژی پودر و روش‌های شیمیایی برای انجام این ترکیبات به کار گرفته شده است. شکل‌های ۵ و ۶ مقایسه آماری تعداد پژوهش‌های منتشر شده در زمینه ترکیب فلزات متفاوت با نانولوله‌های کربنی را در طی سال‌های مختلف نشان می‌دهند. بر اساس این آمار، فلزات آلومینیوم و نیکل بیشترین سهم در ترکیب با نانولوله‌های کربنی را به خود اختصاص می‌دهند.

در ادامه این گزارش به خلاصه‌ای از کارهای انجام شده در زمینه ایجاد نانوکامپوزیت‌های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی پرداخته شده است به گونه‌ای که به روش سنتز کامپوزیت، نحوه توزیع نانولوله‌های کربنی، مقدار نانولوله کربنی و کیفیت توزیع، واکنش در فصل مشترک نانولوله کربنی و زمینه و خواص مواد اشاره شده است.

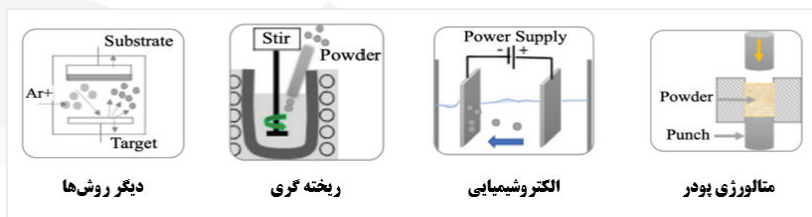
## روش‌های تولید نانوکامپوزیت‌های فلزی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی

اخیراً پژوهشگران با استفاده از پرس در دمای بالا، نانوکامپوزیت‌هایی را تولید کرده‌اند که چقرمگی و استحکام شکست آن‌ها ۱۰ درصد بهتر از نمونه‌های پیشین است در تحقیق دیگری نیز محققان به هدف تولید پودرهای کامپوزیتی، روش‌هایی را برای ساخت نانولوله‌های کربنی به صورت درجا توسعه داده‌اند. این پودرها در مراحل بعد به منظور تولید یک قطعه کامپوزیتی در دمای بالا فشرده می‌شوند. گروهی دیگر از محققان نیز از روش‌های الکترولیز برای تولید نانوکامپوزیت‌های با زمینه فلزی توسط نانولوله‌های کربنی استفاده کرده‌اند. به عنوان مثال این بررسی‌ها

نشان دهنده بهبود اندکی در هدایت الکتریکی آلومینیوم با افزایش درصد حجمی نانولوله است. روش های مختلف ساخت کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی در جدول ۲ خلاصه شده اند. همچنین در شکل ۷ طرحواره ای از روش های اصلی برای تولید MM/CNT نشان داده شده است.

جدول ۲- روش های ساخت نانوکامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی [۲].

شرح	روش
اختلاط سطح مولکولی، کند و پاش، فرایند ساندویچی، فرایند پیچشی/اصطکاکی، رسوب دهی شیمیایی از فاز بخار، پراکندگی نانومقیاس، رسوب دهی لیزری پالسی	روش های نوین
ریخته گری، فیلتراسیون مذاب	فرایندهای ذوبی
پاشش پلاسمایی، پاشش HVOF، پاشش سرد	پاشش حرارتی
رسوب دهی الکتریکی، رسوب دهی الکترولس	الکتروشیمیایی
تف جوشی متداول، پرس گرم، تف جوشی به کمک قوس پلاσμα، فرایند تغییر شکل، فرایند پودری نیمه جامد	متالورژی پودر



شکل ۷- روش های اصلی تولید MM/CNT [۲].

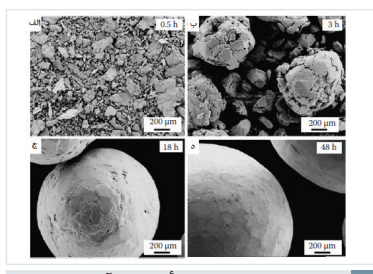
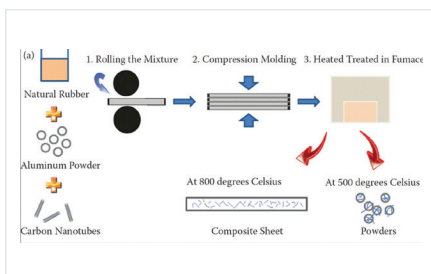
## توزیع نانولوله های کربنی در زمینه فلزی

توزیع یکنواخت نانولوله های کربنی مهم ترین چالش در زمینه تولید کامپوزیت های تقویت شده با نانولوله های کربنی بوده است که در همه انواع کامپوزیت های پلیمری، سرامیکی یا زمینه فلزی تقویت شده با نانولوله های کربنی مطرح است. سطح فوق العاده نانولوله های کربنی تا  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  منجر به تشکیل خوشه هایی در اثر نیروهای واندروالس می شود. خوشه بندی و توزیع غیر یکنواخت نانولوله های کربنی منجر به توزیع ناهمگن خواص در جزء ساختاری می شود و در نتیجه خواصی مانند ضریب انبساط حرارتی، هدایت حرارتی، مدول الاستیک و استحکام را تحت تأثیر قرار خواهد داد. چندین روش برای بهبود پراکندگی نانولوله های کربنی در مواد اولیه پودر و ایجاد کامپوزیت پیشنهاد شده است.

اولین و پرکاربردترین روش برای پراکندگی نانولوله های کربنی در پودر فلز، آسیاب گلوله ای یا آسیاب مکانیکی

است. این فرایند اگرچه هیچ آلیاژی بین پودرهای فلزی و نانولوله‌های کربنی مشاهده نشده است، به عنوان آلیاژسازی مکانیکی نیز نامیده می‌شود. آسیاب مکانیکی را می‌توان با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای انجام داد. در طول آسیاب مکانیکی، مخلوط پودر فلز و نانولوله‌های کربنی به یک شیشه دوار وارد می‌شوند. گلوله‌های فولادی سخت شده یا گلوله‌های سرامیکی به همراه مخلوط پودر اضافه می‌شوند. معمولاً مخلوطی از گلوله‌های با اندازه‌های مختلف ترجیح داده می‌شود تا اطمینان حاصل شود که عمل آسیاب در فضای خالی بین گلوله‌های بزرگتر ادامه دارد. در این روش نسبت گلوله به پودر یک پارامتر مهم است که بر مقدار انرژی منتقل شده به مخلوط فلز و نانولوله‌های کربنی تأثیر می‌گذارد. مخلوط فلز - نانولوله‌های کربنی در معرض ضربه مکرر بین گلوله‌ها و دیواره‌های ظرف قرار می‌گیرد که منجر به شکسته شدن خوشه‌ها و جوش کاری موضعی نانولوله‌های کربنی به فلز می‌شود. افزودن مقدار کمی اسید استئاریک می‌تواند از جوش سرد ذرات جلوگیری کرده و از درشت شدن آن جلوگیری کند. شکل ۸ تصاویر SEM یک مخلوط ۱ wt.% CNT را نشان می‌دهد که برای مدت زمان‌های مختلف تحت آسیاب مکانیکی قرار گرفته است. از شکل ۸-ب، مشاهده می‌شود که پس از ۳ ساعت آسیاب، اندازه ذرات در اثر جوش سرد شروع به افزایش می‌کند. همان‌طور که در شکل‌های ۸-ج و د نشان داده شده است، ذرات به دلیل عملکرد غلطی شروع به بزرگ شدن و گردتر شدن می‌کنند. اندازه ذرات پس از ۴۸ ساعت عملیات، بیش از ۱ میلی‌متر است که ممکن است برای استفاده حتی با پراکندگی نسبتاً خوب CNTها در زمینه آلومینیوم مناسب نباشد. اگرچه اختلاط مکانیکی یک روش نسبتاً مؤثر برای پراکنده کردن نانولوله‌های کربنی در پودر فلز بوده است، اما پارامترهایی مانند نسبت گلوله به پودر، سرعت چرخش، مدت زمان آسیاب و شروع اندازه پودر باید بهینه شود تا پراکندگی و اتصال بهتری داشته باشد [۳].

روش دیگر برای پراکندگی CNTها در زمینه پودر فلزی، پراکندگی در مقیاس نانو (NSD)<sup>۲</sup> است. در شکل ۹ طرحواره‌ای از روش تولید نشان داده شده است. در این روش از لاستیک طبیعی برای پراکندگی CNTها در پودر فلزی استفاده می‌شود. بسته به دمای فرآوری، محصول نهایی می‌تواند پودری حاوی CNTهای پراکنده روی سطح باشد. در این روش، کیفیت پراکندگی CNT به اندازه پودر بستگی دارد، به گونه‌ای که در صورت استفاده از پودرهای فلزی کوچک‌تر، پراکندگی بهتر است. استفاده از پودرهای بزرگ تنها منجر به حضور CNTها در مرز دانه می‌شود. در پژوهشی افزایش هفت برابری در استحکام تسلیم فشاری با افزودن ۱/۶ درصد حجمی CNT با روش تولید پراکندگی در مقیاس نانو (NSD) گزارش شده است [۴].



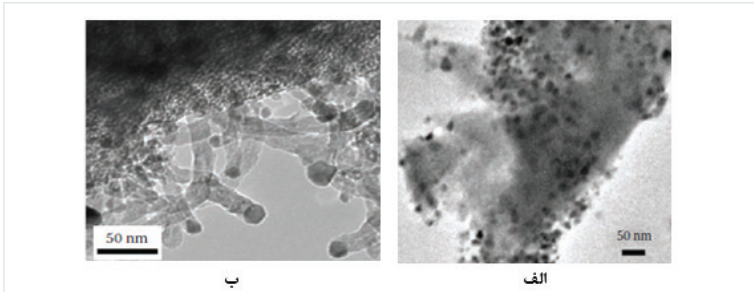
شکل ۹- طرحواره‌ای از فرایند پراکندگی در مقیاس نانو (NSD)

شکل ۸- تصاویر SEM از تأثیر زمان آسیاب گلوله‌ای

بر تشکیل پودرهای Al-CNT الف- ۵/ ساعت، ب- ۳

ساعت، ج- ۱۸ ساعت و د- ۴۸ ساعت [۳].



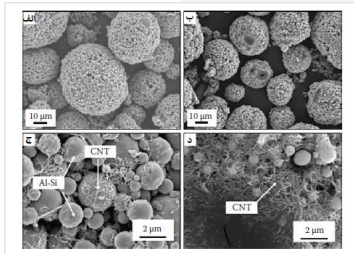


شکل ۱۰- تصاویر TEM از ذرات پودری الف- ذرات نیکل رسوب داده شده بر روی ذرات آلومینیوم ب- نانولوله های کربنی رشد داده شده بر روی کاتالیست حاوی ذرات آلومینیوم به روش رسوب شیمیایی فاز بخار [۶].

روش اختلاط در سطح مولکولی یکی دیگر از روش های پراکندگی عالی نانولوله های کربنی در زمینه فلزی است. این روش برای به دست آوردن پودرهای کامپوزیت Cu-CNT استفاده شده است. در این روش نانولوله های کربنی در محلول استات مس توزیع می شوند و سپس تبخیر و کلسینه شده تا اکسید مس حاوی پراکندگی عالی نانولوله های کربنی ایجاد شود. اکسید ایجاد شده سپس با استفاده از هیدروژن احیا شده تا به پودرهای فلزی حاوی پراکندگی عالی نانولوله های کربنی منجر شود. در واقع، این فرایند را می توان برای هر فلزی که نمک هایی را تشکیل می دهند که در آب محلول هستند و با حرارت دادن تجزیه و اکسید می شوند، استفاده کرد. محصول می تواند یک اکسید حاوی پراکندگی خوبی از نانولوله های کربنی باشد. اکسیدهای فلزی را می توان با هیدروژن احیا کرد تا پودرهای نانولوله های کربنی - فلز با پراکندگی عالی نانولوله های کربنی ایجاد شود [۵].

جدا از اختلاط نانولوله های کربنی و پودرهای فلزی، یکی دیگر از راه های کارآمد برای بهبود پراکندگی، رشد مستقیم نانولوله های کربنی روی سطح پودرهای فلزی است. با قرار دادن کاتالیزورها بر روی پودرهای فلزی، می توان آن ها را به عنوان بستری برای رشد نانولوله های کربنی در نظر گرفت. این روش همچنین چسبندگی نانولوله های کربنی به ذرات فلز را بهبود می بخشد. به عنوان مثال در این روش  $Ni(OH)_2$  با افزودن NaOH به مخلوطی از Al و محلول آبی  $Ni(NO_3)_2$  روی پودرهای Al رسوب می کند.  $Ni(OH)_2$  با کلسینه کردن به NiO و در نهایت با کاهش با  $H_2$  به Ni کاهش می یابد. شکل ۱۰- الف- تصاویر TEM ذره Al را با ذرات نیکل در اندازه نانومتری بر روی Al نشان می دهد. نانولوله های کربنی با تجزیه کاتالیزوری گاز  $CH_4$  روی ذره Al رسوب کردند. شکل ۱۰- ب تصویر TEM از CNT های رشد یافته روی ذرات Al را با پراکندگی خوب و همچنین پیوند بین این دو را نشان می دهد [۶].

خشک کردن پاششی روش دیگری است که برای پراکندگی یکنواخت نانولوله های کربنی در پودرهای Al-Si با اندازه میکرون استفاده شده است. خشک کردن پاششی فناوری محبوب در صنعت بسته بندی مواد غذایی است و در صنعت پاشش حرارتی نیز اهمیت پیدا کرده است. با استفاده از خشک کردن پاششی، می توان ذرات بسیار ریز را به ذرات بزرگ تبدیل کرد که به انتقال آن ها از طریق لوله های مورد نیاز در پاشش حرارتی کمک می کند. نانولوله های کربنی و پودر فلز با آب مخلوط می شوند تا دوغاب آبی با مقدار کمی PVA به عنوان بایندر تشکیل شود. پراکندگی نانولوله های کربنی در دوغاب را می توان با قرار دادن مخلوط در معرض امواج فراصوت افزایش داد. سپس این دوغاب آبی در ستونی اتمیزه می شود که هوای گرم نیز از آن عبور می کند. هوای گرم می تواند در



شکل ۱۱- تصاویر SEM از آگلومره‌های روش خشک شده با پاشش Spray-Dried برای الف-۵ wt% CNT و ب-۱۰ wt% CNT و شکل‌های ج و د در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر از تصاویر الف و ب [۷].

همان جهت قطرات یا در جهت مخالف باشد. قطرات در هنگام فرود جامد می‌شوند و توده‌هایی را تشکیل می‌دهند که در پایین ستون می‌نشینند. قطرات ریز با جریان گاز حمل می‌شوند و می‌توانند بازیافت شوند. اندازه، مورفولوژی و تخلخل به محتوای دوغاب، ویسکوزیته دوغاب، نوع چسب، دمای خشک کردن و فرایند استفاده شده بستگی دارد. شکل ۱۱ تصاویر SEM از نمونه‌های خشک شده با پاشش ۵ wt% CNT و ۱۰ wt% Al-CN را نشان می‌دهد. توده‌ها در بزرگنمایی‌های کم (الف و ب) و زیاد (ج و د) اندازه ذرات پودر پیوتکتیک اولیه  $2/4 \pm 1/2$  میکرومتر بود، در حالی که آگلومره‌های ۵ wt% CNT و ۱۰ wt% Al-CN به

ترتیب  $21 \pm 57$  میکرومتر و  $15 \pm 39$  میکرومتر بود. خشک کردن پاشش منجر به تشکیل آگلومره‌های کروی بزرگ با اندازه‌هایی تا ۲۵ برابر ذرات تشکیل دهنده شد. شکل ۱۱- ج و د به ترتیب تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا از سطح بیرونی آگلومره‌های ۵ wt% CNT و ۱۰ wt% Al-CN خشک شده با پاشش را نشان می‌دهد. نانولوله‌های کربنی به طور یکنواخت در سطح و همچنین در داخل آگلومره‌های ۵ wt% CNT توزیع شده‌اند. همچنین برای آگلومره‌های ۱۰ wt% Al-CN یک شبکه متراکم از نانولوله‌های کربنی که شبکه‌ای را در سطح بیرونی تشکیل می‌دهند، مشاهده می‌شود و به نظر می‌رسد ذرات آلوسی را در کنار هم نگه می‌دارد. در طول خشک کردن پاشش، دوغاب فلز-نانولوله کربنی به قطرات متمایز می‌شود و نانولوله‌های کربنی به دلیل خاصیت خیس نشدن خود تمایل به جدا شدن روی سطح قطرات دارند. انقباض ناشی از خشک شدن قطرات CNTها را به هم نزدیک می‌کند. همچنین در طول خشک شدن، حرکت بخار از داخل قطره به خارج منجر به انتقال CNTهای کم چگالی به سطح می‌شود. CNTها کم‌وبیش به طور یکنواخت بین ذرات موجود در آگلومره توزیع شدند. شکل کروی ذره باعث اصطکاک بین ذرات کم می‌شود و از این رو منجر به جریان پذیری عالی می‌شود که امکان ساخت سیلندرهای کامپوزیت Al-CNT حجیم تا ضخامت ۵ میلی‌متر را با تشکیل پاشش پلاسما فراهم می‌کند. خشک کردن پاششی یک فرایند در مقیاس صنعتی است و به دلایل اقتصادی می‌تواند انتخابی برای تولید در مقیاس بزرگ پودرهای کامپوزیت MM-CNT باشد. از این رو، مزایای متعددی از فرایند خشک کردن پاششی برای ساخت پودر کامپوزیت MM-CNT وجود دارد. با استفاده از نانوپودرها، می‌توان پراکندگی را بیشتر افزایش داد. روش‌هایی که قبلاً مورد بحث قرار گرفت تا حد زیادی برای پراکندگی CNTها در مخلوط پودر استفاده می‌شود. مکانیسم‌های یکپارچه‌سازی می‌توانند کیفیت پراکندگی CNTها را در کامپوزیت MM-CNT بیشتر تغییر دهند [۷].

اگرچه پراکندگی نانولوله‌های کربنی در پودر خشک شده با پاشش بسیار خوب است، اما ریزساختار کامپوزیت Al-CNT حاصل از پاشش پلاسما شامل CNTهای توزیع یکنواخت در زمینه همراه با مناطقی از خوشه‌های CNT بود. با این حال، پاشش سرد مخلوطی از Al-CNT خشک شده با پاشش و پودر آلومینیوم خالص منجر به توزیع یکنواخت CNTها در پوشش کامپوزیت شد. این نتایج نشان می‌دهد که روش‌های ثانویه پودرهای خشک شده با پاشش نیز نقش مهمی در تعیین توزیع CNT ایفا می‌کند.

روش های حالت مایع و نیمه جامد مانند ریخته گری و پاشش حرارتی ممکن است منجر به خوشه بندی نانولوله های کربنی در طول ذوب شود. روش تغییر شکل حالت جامد مانند اکستروژن به شکستن خوشه های CNT و بهبود پراکندگی آن ها کمک می کند. SPS یک روش بسیار خوب برای حفظ پراکندگی خوب اولیه CNT در کامپوزیت نهایی است، زیرا یک فرایند حالت جامد با زمان تثبیت کوتاه تر است. روش تغییر شکل مانند نورد گرم و اکستروژن داغ نیز می تواند به شکستن خوشه های CNT و تراز کردن آن ها در جهت تغییر شکل کمک کند و پراکندگی کلی CNT ها را بهبود بخشد [۸].

از اطلاعات ارائه شده در بالا می توان این گونه نتیجه گیری کرد که پراکندگی CNT مهم ترین پارامتری است که بر خواص کامپوزیت های MM-CNT تأثیر می گذارد. چندین روش برای بهبود پراکندگی CNT ایجاد شده است. این روش ها تا حدودی نویدبخش بوده اند، اما همه آن ها محدودیت هایی دارند. NSD منجر به پراکندگی خوب نانولوله های کربنی تنها در سطح ذرات می شود. از این رو، سطح پراکندگی به اندازه ذرات فلز بستگی دارد. آسیاب گلوله ای منجر به پراکندگی متوسط تا بسیار خوب می شود، اما باعث آسیب احتمالی CNT ها نیز می شود. روش اختلاط در سطح مولکولی ممکن است به دلیل احیای ناقص پودرها منجر به ناخالصی های اکسیدی شود. در حالی که کیفیت پراکندگی مهم است، فرایندهای مورد استفاده باید برای تولید عمده پودرها از نقطه نظر اقتصادی نیز مناسب باشند؛ بنابراین زمینه زیادی برای توسعه روش های جدید برای پراکندگی CNT وجود دارد [۲].

تاکنون در مورد کمی سازی توزیع فضایی CNT ها مطالعات کمی انجام شده است. کمیت توزیع CNT بر اساس میکروگراف ها با استفاده از فاصله بین CNT ها و روش های تحلیل تصویر انجام شده است. پارامترهایی مانند  $D_{0.1}$ ،  $D_{0.2}$  و DP پیشنهاد شده اند که با افزایش کیفیت پراکندگی افزایش می یابند، در حالی که میزان خوشه بندی را می توان با CP نشان داد. برای تعیین کمیت پراکندگی CNT ها از تصاویر SEM یا TEM نیاز به روشی وجود دارد که به همان اندازه سریع و آسان باشد. توسعه چنین روش استاندارد می منجر به درک بهتر اثر روش تولید بر پراکندگی CNT ها خواهد شد [۹].

## معرفی و کاربرد کامپوزیت های زمینه فلزی (مس، نیکل، آلومینیوم و دیگر فلزات) تقویت شده با نانولوله کربنی

از آن جایی که بخش بسیار زیادی از کاربرد نانولوله های کربنی مورد استفاده در فلزات و صنایع فلزی مربوط به کامپوزیت های زمینه فلزی تقویت شده با این نانولوله ها است، در ادامه توضیح جامع تری از این نانوکامپوزیت ها داده شده است.

کامپوزیت های زمینه فلزی - CNT در صنایع مختلف به شرح زیر هستند:

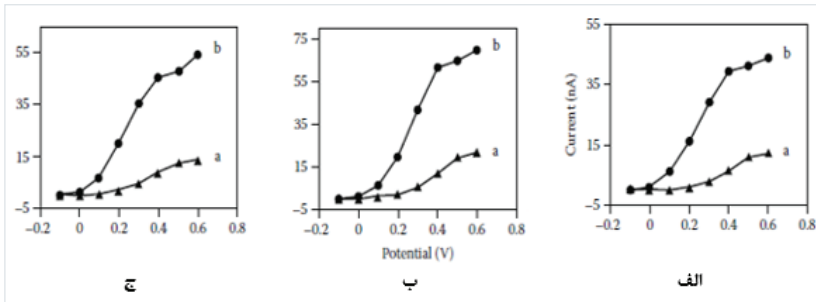
- صنعت الکترونیک: لحیم ها و جاذب های حرارت برای کنترل حرارتی؛
- صنعت خودرو: چرخ دنده ها، لنت ترمز، رینگ پیستون و لاینرهای سیلندر؛
- صنعت ورزشی: راکت های بدمینتون و تنیس و خودروهای با وزن سبک؛
- کاربرد فضایی: ارابه فرود و لنت ترمز هواپیما؛
- سنسورهای باتری و MEMS و ذخیره انرژی: مواد ذخیره هیدروژن، چرخ دنده های میکرو، آندها و پوشش های آند [۱].

آلومینیوم و آلیاژهای آن به عنوان پرمصرف‌ترین مواد ساختاری غیرآهنی و اولین انتخاب برای تقویت با نانولوله‌های کربنی بودند. روش متالورژی پودر به دلیل سهولت پراکندگی نانولوله‌های کربنی در زمینه آلومینیوم به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این چندین روش برای پراکندگی نانولوله‌های کربنی در پودر آلومینیوم مانند پراکندگی در محیط مایع با اختلاط اولتراسونیک، اختلاط، آسیاب مکانیکی، خشک کردن پاشش و سنتز نانولوله‌های کربنی بر روی پودر زمینه توسط روش رسوب شیمیایی از فاز بخار استفاده شده است.

علاوه بر موارد ذکر شده در مطالعاتی سنتز کامپوزیت‌های AI-CNT با فرایندهای پاشش حرارتی، یعنی پاشش پلاسما، HVOF و پاشش سرد بررسی شدند. جنبه‌های مختلف مانند پدیده‌های سطحی، کمی پراکندگی نانولوله کربنی و خواص مکانیکی نیز مورد مطالعه قرار گرفتند. کامپوزیت AI-CNT تهیه شده با پاشش پلاسما نیز، افزایش بسیار کمی را در استحکام کششی حدود ۴ درصد برای ۱۲/۵ درصد حجمی نانولوله کربنی نشان داد [۱۰]. آزمایش کشش بر روی پاشش پلاسما نمونه‌های کششی حجیم با استفاده از پودر خشک شده با پاشش انجام شد و نشان داد که ۲۳ و ۱۷ درصد کاهش مدول الاستیک، ۲۴ و ۲۵ درصد کاهش در استحکام شکست و ۲۹ و ۴۵ درصد کاهش در کرنش شکست با افزودن به ترتیب ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانولوله کربنی وجود دارد [۱۱].

تحقیقات گسترده‌ای برای توسعه کامپوزیت‌های مس- نانولوله کربنی انجام شده است. این کامپوزیت‌ها به دلیل رسانایی بالای حرارتی مس (400 W/m.K) و همچنین برای نانولوله‌های کربنی (3000 W/m.K) کاندیدای عالی برای کاربردهای مدیریت حرارتی هستند. اکثر محققان از روش متالورژی پودر و آسیاب گلوله‌ای استفاده کرده‌اند. روش اختلاط سطح مولکولی در سیستم Cu-CNT نیز انجام شد و پراکندگی عالی در پودر حاصل شد. در این روش، نانولوله‌های کربنی در محلول نمک مس پراکنده می‌شوند و سپس خشک کردن، کلسینه کردن و احیای  $H_2$  برای به دست آوردن پودرها انجام می‌شود. تثبیت نیز با پرس و تف جوشی، نورد، ECAP، روش ساندویچ و پیچش فشار بالا انجام شده است [۱۲]. گزارش‌های مربوط به سیستم‌های Cu-CNT به طور مساوی روی بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی متمرکز شده‌اند. خواص مکانیکی کامپوزیت‌های Cu-CNT به وضوح اثرات روش‌های سنتز را بر بهبود آن‌ها نشان می‌دهد. روش‌های متالورژی پودر مرسوم، شامل تراکم و تف جوشی، به افزایش سختی تا ۲۰ درصد با افزودن ۱۵ درصد حجمی نانولوله کربنی کمک می‌کند [۱۳]. پوشش الکترولس نانولوله‌های کربنی با نیکل، پیوند آن‌ها را با زمینه مس بهبود می‌بخشد و سختی را ۸۰ تا ۱۰۰ درصد حتی برای ۹ تا ۱۲ درصد حجمی نانولوله کربنی افزایش می‌دهد [۱۴]. تغییر شکل بیشتر توسط نورد منجر به بهبود پراکندگی و تراز خوشه‌های نانولوله‌های کربنی و بهبود سختی تا ۲۰۷ درصد و مدول الاستیک تا ۹۵ درصد می‌شود [۱۵]. اختلاط در سطح مولکولی منجر به پراکندگی عالی و حذف خوشه‌های نانولوله کربنی در کامپوزیت‌های SPS می‌شود. این امر باعث تقویت فوق‌العاده کامپوزیت با افزایش ۲۰ درصدی استحکام تسلیم و افزایش ۷۰ درصدی مدول الاستیک می‌شود [۱۶].

استفاده از کامپوزیت‌های MM-CNT نیز به عنوان الکتروود در حسگرها و واکنش‌های کاتالیزوری نیز پیشنهاد شده است. نانولوله‌های کربنی به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، ساختار خطی، پایداری شیمیایی، افزایش سطح الکترواکتیو، خواص جذبی عالی و رسانایی الکتریکی بالا برای چنین کاربردهایی بسیار مناسب هستند. علاوه بر این، عامل دار کردن CNT‌ها به تشخیص سطح مولکولی در غلظت‌های بسیار کم کمک می‌کند که این موضوع حساسیت کامپوزیت را افزایش می‌دهد. کامپوزیت MM-CNT که برای سنسور و کاتالیز استفاده می‌شود. ولتاموگرام‌های هیدرودینامیکی (شکل ۱۲) برای اکسیداسیون کربوهیدرات‌های مختلف جریان



شکل ۱۲- ولتاموگرام هیدرونیامیکی (جریان- پتانسیل) برای ۵۰۰ mM ساکارز، ب- گالاکتوز و ج- فروکتوز در آشکارسازهای خمیر کامپوزیت a- مس و b- Cu-CNT. نسبت ترکیب الکتروود برای روغن معدنی: نانولوله کربنی: مس 1:0:1- b و 1:1:2- a [۱۷].

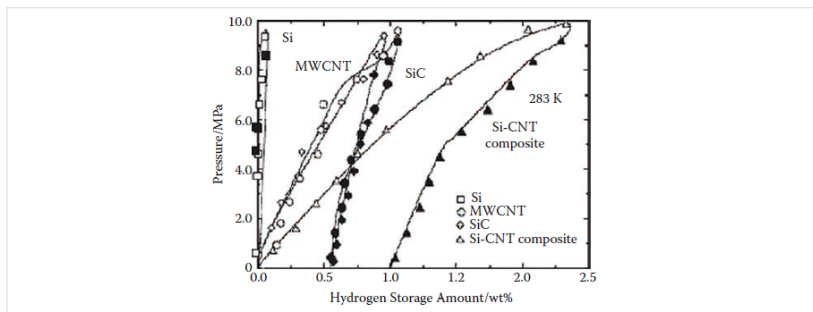
بالا تری را در پتانسیل یکسان نشان می دهد که نشان دهنده حساسیت بهبود یافته برای تشخیص آمپرومتریک است. تکرار پذیری و پایداری طولانی مدت الکترودهای کامپوزیت Cu-CNT آن ها را برای تشخیص کربوهیدرات جذاب تر کرده است [۱۷].

کامپوزیت Cu-CNT به دلیل دارا بودن ظرفیت تشخیص در سطح میکرومولار، کارایی خوبی در سنجش آمینو اسید و آلومین نشان داده است. این کامپوزیت ها قابلیت تکرار پذیری و پایداری را برای الکتروفوروز ناحیه مویرگی نیز ارائه می دهند. افزایش اکسیداسیون کاتالیزوری اسیدهای آمینه در حضور مس و CNT باعث شده است که الکترودهای کامپوزیت حسگرهای مؤثرتری داشته باشند. در هنگام تشخیص آمونیاک، کامپوزیت Cu-CNT حساسیت بالاتر، حد تشخیص کمتر، پایداری خوب و تکرار پذیری بهتری از نمونه های مرسوم دارد. کامپوزیت های MM-CNT، با سایر نانوذرات فلزی (همچون پلاتین و طلا) عملکرد خوبی را به عنوان حسگر/ آشکارساز برای trinitro-toluene (TNT) و ترکیبات نیتروآروماتیک و کاتالیزور برای الکترو اکسیداسیون متانول نشان داده اند. در پیل های سوختی، آشکارساز کامپوزیت Pt-CNT حساسیت بالاتر، حد تشخیص کمتر، محدوده تشخیص طولانی تر و تکرار پذیری بسیار خوبی را برای TNT نشان می دهد. نقش CNT در عملکرد بهتر سنسورها به عوامل مختلفی نسبت داده شده است که شامل خاصیت جذب عالی و رسانایی الکتریکی بالاتر است که سطح الکترواکتیو را افزایش می دهد و تشخیص را نسبت به محدوده پایین بسیار حساس می کند. فعالیت الکترو کاتالیزوری سینتریک مس و CNT برای تشخیص گلوکز در تحقیقات علمی زیادی ثبت شده است. فعالیت تشکیل کمپلکس قوی اسید آمینه به سمت مس به عملکرد بهتر الکتروود Cu-CNT در حسگر کمک می کند. بیشتر کامپوزیت های MM-CNT به عنوان خمیر برای کاربردهای حسگر ساخته شده اند. از این رو، توجه زیادی به رفتار پراکندگی CNT و همبستگی آن با خواص حسی صورت نگرفته است. اکثر مطالعات در مورد استفاده از حسگرهای MM-CNT بدون اینکه تمرکز زیادی روی توضیح مکانیسم اثربخشی CNT داشته باشند، بر روی افزایش تشخیص تمرکز دارند. انتظار می رود که مطالعات بیشتری در این زمینه تحقیقاتی با تأکید بر درک مکانیسم و ارتباط با پراکندگی و پردازش CNT انجام شود. پراکندگی CNT ها و پیوند سطحی آن ها با زمینه فلزی برای بهبود خواص مکانیکی و مقاومت در برابر سایش کامپوزیت های MM-CNT بسیار مهم است [۱۹-۱۸].

منیزیم و آلایزهای آن دیگر فلز مورد استفاده در رابطه کامپوزیت های فلز- نانولوله کربنی است که به دلیل

چگالی کم و قابلیت ریخته‌گری خوب، نامزدهای مهمی برای کاربردهای ساختاری در صنعت خودرو و هوافضا هستند. آن‌ها همچنین کاربردهایی در صنعت الکترونیک مانند تلفن‌های همراه و بدنه لپ‌تاپ نیز دارند. تعداد گزارش‌های مربوط به کامپوزیت Mg-CNT در مقایسه با کامپوزیت‌های Al, Cu و Ni در حضور تقویت‌کننده‌های نانولوله‌های کربنی کمتر است. کامپوزیت‌های Mg-CNT عمدتاً برای بهبود خواص مکانیکی برای کاربردهای ساختاری در حال توسعه هستند. افزودن نانولوله کربنی به منیزیم عمدتاً از طریق روش متالورژی پودر و ریخته‌گری انجام می‌شود [۲۰]. بیشتر مطالعات انجام‌شده بر روی کامپوزیت‌های فلز-نانولوله کربنی به روش ریخته‌گری بر روی سیستم‌های Mg-CNT است. در یک روش جهت تولید کامپوزیت با زمینه منیزیم، فلز مذاب با نانولوله‌های کربنی مخلوط می‌شود و توسط یک همزن که با سرامیک پوشانده شده است، هم‌زده می‌شود تا از آلودگی جلوگیری شود. سپس مخلوط مذاب از یک نازل عبور می‌کند و جریان با دو جت آرگون متمیزه می‌شود. سپس قطرات کامپوزیت روی یک قالب رسوب می‌کنند. چنین روشی نشان داده است که استحکام و شکل‌پذیری را به طور هم‌زمان بهبود می‌بخشد. بهبود شکل‌پذیری نتیجه فعالیت بالای سیستم لغزش پایه و شروع لغزش منشوری است. روش‌های متالورژی پودر پرس گرم و پرس گرم ایزواستاتیک نیز امتحان شده است. هیچ یک از این مطالعات، تشکیل کاربید منیزیم یا هر محصول واکنشی بین Mg و CNT را گزارش نکرده است [۲۰]. افزایش ۲۰ درصدی در استحکام کششی در کامپوزیت منیزیم حاوی ۵۵٪ درصد حجمی نانولوله کربنی تهیه‌شده از طریق مسیر ذوب و ریخته‌گری مشاهده شد [۲۱]. همچنین سختی برای کامپوزیت‌های Mg-CNT تهیه‌شده توسط مسیر جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی ۹۰ درصد افزایش یافت [۲۲]. روش ایجاد کامپوزیت تأثیر عمیقی بر خواص کامپوزیت دارد. برای کامپوزیت‌های تهیه‌شده از طریق ذوب و ریخته‌گری، افزایش ۱۵ درصدی در استحکام تسلیم بر روی ۱ درصد حجمی نانولوله کربنی به دست آمده است، درحالی‌که همان مقدار بهبود تنها با ۲۵٪ درصد حجمی نانولوله کربنی از تف جوشی و به دنبال آن مسیر اکستروژن حاصل شده است. با این حال، ویژگی خستگی به دلیل اضافه کردن ۱/۳ درصد وزنی نانولوله کربنی افت کرد. خواص خستگی ضعیف به تخلخل سطح و حضور خوشه‌های نانولوله کربنی نسبت داده می‌شود [۲۰].

برخی از محققان همچنین بر تأثیر نانولوله کربنی بر توانایی‌های ذخیره هیدروژن منیزیم برای کاربردهای پیل سوختی تمرکز کرده‌اند. منیزیم یک ماده بسیار جذاب و امیدوارکننده برای کاربرد ذخیره‌سازی هیدروژن است، چراکه ظرفیت تئوری ذخیره‌سازی هیدروژن برای این ماده بیش از ۷/۶ درصد وزنی است [۲۳]. با این حال، به دلیل محدودیت‌هایی همچون دمای بالای عملکرد که حدود 673K است و همین‌طور سینتیک کند جذب و دفع هیدروژن هنوز کاربرد منیزیم محدود است. اشکال مختلف کربن، گرافیت، نانوالیاف کربنی و نانولوله‌های کربنی به دلیل وجود منافذ یکنواخت، سطح ویژه بالا و پتانسیل سطحی مناسب برای جذب هیدروژن، در کاربرد ذخیره‌سازی هیدروژن جذاب هستند. برخی گروه‌های تحقیقاتی اثر تقویتی CNT را بر خاصیت ذخیره هیدروژن منیزیم مطالعه کرده‌اند. در میان تمام کامپوزیت‌های مبتنی بر Mg، کامپوزیت 5 wt.% CNT بهترین ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در دمای پایین را از خود نشان داده است. کامپوزیت Mg-CNT بهبود یافته، ظرفیت جذب هیدروژن بالا (۸۰ درصد ظرفیت)، دفع بهتر و افزایش سینتیک را ارائه می‌دهد. دلایل متعددی برای توضیح بهبود خاصیت ذخیره هیدروژن کامپوزیت Mg-CNT مطرح شده است. جذب کربن روی سطح منیزیم مانع از تشکیل یک لایه اکسید/هیدروکسید غیرفعال می‌شود و سطح منیزیم را به راحتی برای ذخیره‌سازی هیدروژن دسترس



شکل ۱۳- ایزوترم‌های جذب برای Si، CNT، SiC و Si-CNT [۲۵].

نگه می‌دارد. Mg و CNT همچنین کامپوزیت‌هایی با اندازه نانو تشکیل می‌دهند که مکان‌های ذخیره‌سازی هیدروژن را فراهم می‌کنند. علاوه بر این، جذب یک لایه هیدروژن روی سطح CNT ظرفیت ذخیره هیدروژن کامپوزیت Mg-CNT را افزایش می‌دهد. همچنین برخی از پژوهشگران ادعا کرده‌اند که آلیاژ Mg-Ni تقویت شده با CNT برای مواد ذخیره‌سازی هیدروژن بهتر از کامپوزیت Mg-CNT است، این بهبود به دلیل وجود  $Mg_2Ni$  (که یک فاز فعال در جذب هیدروژن است) امکان‌پذیر شده است. CNT‌ها به عنوان مدارهای کوتاه انتشار عمل کرده و به انتقال اتم‌های هیدروژن کمک می‌کنند. برای به دستیابی به بالاترین حد بهبود ویژگی ذخیره‌سازی هیدروژن، میزان CNT اضافه شده به کامپوزیت باید بهینه شود. وجود کربن بیشتر در مواد ذخیره‌سازی احتمال تشکیل هیدروکربن‌ها را افزایش می‌دهد. هیدروکربن‌ها انرژی پیوند بالاتری نسبت به هیدریدهای فلزی دارند و از این رو تجزیه آن‌ها در طول چرخه دفع مشکل می‌شود و بازه چرخه ذخیره هیدروژن کاهش می‌یابد. کاهش راندمان ذخیره‌سازی هیدروژن با افزایش میزان CNT (بیش از ۵ درصد وزنی) برای کامپوزیت مبتنی بر Mg مشاهده شده است [۲۳-۲۴]. شکل ۱۳ ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن بهتری را برای Si-CNT در مقایسه با Si یا CNT نشان می‌دهد. مکانیزم بهبود ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن برای کامپوزیت Si-CNT هنوز در جایی توضیح داده نشده است [۲۵].

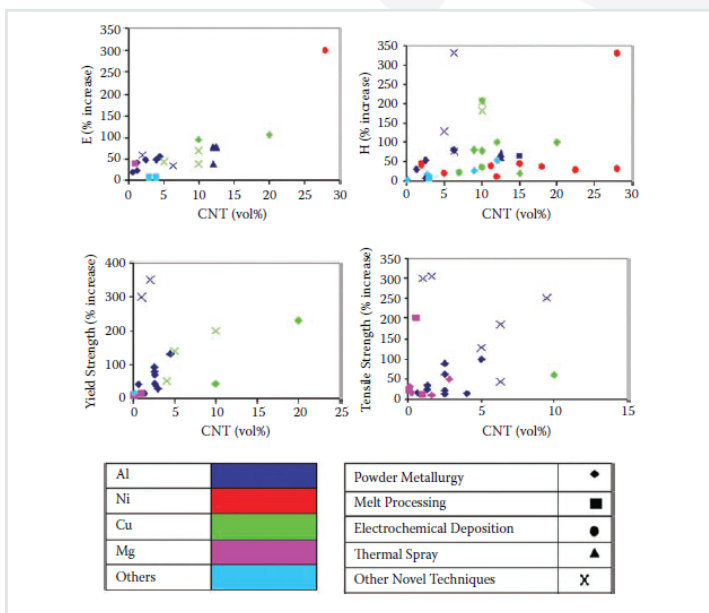
تحقیق در مورد کاربرد کامپوزیت‌های MM-CNT به عنوان ماده ذخیره‌ساز هیدروژن هنوز در مراحل اولیه است. نقش CNT در بهبود توانایی ذخیره هیدروژن کامپوزیت‌ها تاکنون به خوبی درک نشده است. البته با استفاده از مفروضات مبتنی بر خواص فیزیکی CNT چند مکانیسم‌ها پیشنهاد شده است. هنگامی که نقش CNT مشخص شد، مطالعات بیشتری برای بهینه‌سازی محتوای CNT برای عملکرد بهتر مورد نیاز خواهد بود. تأثیر توزیع CNT بر ویژگی ذخیره‌سازی هیدروژن کامپوزیت‌های MM-CNT نیز هنوز به درستی مشخص نشده است.

نانولوله‌های کربنی همچنین به عنوان تقویت‌کننده برای فلزات، آلیاژها، بین فلزات و شیشه‌های فلزی حجیم برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت استفاده شده‌اند. زمینه‌های فلزی دیگر مانند Ti، Ni-Ti، W، Co، Ag و Si علاوه بر فلزات اشاره شده در بالا مورد بررسی قرار گرفته‌اند. کامپوزیت‌های Si-CNT عمدتاً به عنوان الکتروود در باتری‌های لیتیوم یون مورد توجه قرار گرفته‌اند. تیتانیوم و آلیاژهای آن مواد ساختاری مهمی هستند اما کمتر برای سنتز کامپوزیت‌های تقویت‌شده نانولوله‌های کربنی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مواد بین فلزی مانند  $Fe_3Al$

و شیشه‌های فلزی مبتنی بر Fe, Zr, Ti برای توسعه کامپوزیت‌های پیشرفته با تقویت‌کننده‌های نانولوله کربنی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی همچنین برای بهبود خواص لحیم‌کاری‌های بدون سرب استفاده شده‌اند. روش اصلی ایجاد این کامپوزیت‌ها به دلیل تطبیق پذیری، متالورژی پودر بوده است.

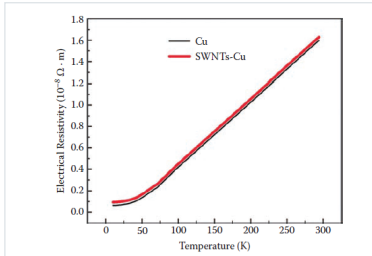
همچنین مشاهده شده است که نانولوله‌های کربنی تقویت‌کننده خوبی برای کامپوزیت‌های زمینه تیتانیوم هستند. تشکیل TiC با نانولوله‌های کربنی امکان‌پذیر است، با این حال در مقایسه با  $Al_4C_3$  تشکیل شده در کامپوزیت‌های AI-CNT مضر نیست. کامپوزیت Ti-CNT، تولید شده با پرس گرم خلأ پودر Ti-CNT مخلوط مکانیکی، بهبود ۴۵ درصدی در سختی و افزایش ۶۵ درصدی در مدول الاستیک را نشان داد، اگرچه محتوای CNT مشخص نبود [۲۶].

همچنین ثابت شده است نانولوله‌های کربنی نسبت به گرافیت و آلوتروپ‌های C60 تقویت بهتری دارند. تشکیل TiC از آزمون XRD مشاهده شد. افزایش ۲۰ درصدی سختی در آلیاژ حافظه‌دار Ti-Ni با افزودن ۴/۵ درصد وزنی CNT مشاهده شده است [۲۷]. علاوه بر موارد ذکر شده، گزارش شده است که افزودن ۱٪ درصد وزنی SWNT منجر به افزایش ۵۰ درصدی در استحکام کششی لحیم‌کاری Sn-Ag-Cu می‌شود، در حالی که افزودن ۴٪ درصد وزنی نانولوله کربنی منجر به افزایش ۳۱ درصدی استحکام کششی می‌شود [۲۹-۲۸]. نانولوله‌های کربنی همچنین به عنوان تقویت‌کننده برای مواد بین‌فلزی استفاده شده است. افزودن ۳ درصد وزنی نانولوله کربنی به  $Fe_3Al$  با روش متالورژی پودر منجر به افزایش سختی و مقاومت فشاری به ترتیب ۳۰ و ۱۱ درصد شده است [۳۱-۳۰].

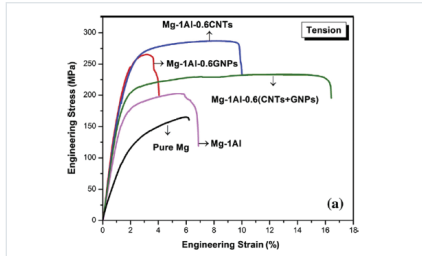


شکل ۱۴- بهبود در خواص مکانیکی کامپوزیت‌های MMCs-CNT در حضور مقادیر مختلف از نانولوله کربنی و روش‌های مختلف تولید کامپوزیت





شکل ۱۶- تأثیر دما بر مقاومت الکتریکی برای کامپوزیت Cu-SWNT و Cu خالص [۳۳].

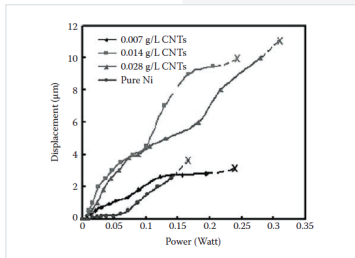


شکل ۱۵- منحنی های آزمایش کشش برای منبزمین خالص، Mg-1Al و کامپوزیت هایی با CNT، GNP یا هر دو [۳۲].

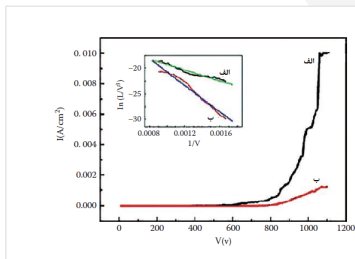
پس از معرفی کامپوزیت های با زمینه فلزی مختلف MMCs-CNT، بهبود در خواص مکانیکی این نوع از کامپوزیت ها در حضور مقادیرهای مختلف از نانولوله کربنی و روش های مختلف تولید کامپوزیت در شکل ۱۴ نشان داده شده است.

تقویت کننده دوگانه ذرات سرامیکی-CNT (ذرات سرامیکی مانند کاربید سیلیکون (SiC)) پرکاربردترین تقویت کننده دوگانه برای MMC-CNTها بوده است. در اولین مطالعه انجام شده ۱۰ درصد حجمی nSiC (۳۰- ۲۰ نانومتر) و ۱۰ درصد حجمی CNT (قطر ۲۰ نانومتر، طول ۱۰ میکرومتر) در یک زمینه تجاری خالص Al استفاده از آسیاب گلوله ای سیاره ای تحت دمش گاز آرگون استفاده شده است. یافته اصلی در این مطالعه این است که nSiC توزیع همگن تر CNTها را ترویج می کند. همچنین گزارش شده است کامپوزیت Al-nSiC-CNT هیچ نشانه ای از آگلومره شدن CNT ندارد، در حالی که کامپوزیت CNT 10 vol.% Al-10 حاوی خوشه های CNT آگلومره شده بوده است. علاوه بر این کامپوزیت های Al-nSiC-CNT دارای سختی بیشتر و اندازه های کریستالی ظریف تری نسبت به کامپوزیت Al خالص و Al-CNT هستند. طبق پژوهش های صورت گرفته، علاوه بر ترکیبات سرامیکی، از گرافن های تک لایه نیز جهت ایجاد تقویت دوگانه کامپوزیت های زمینه فلزی- نانولوله های کربنی نیز استفاده می شود. در شکل ۱۵، آلومینیوم به همه نمونه ها (و یک نمونه کنترل) اضافه شد تا رابطه بهتری بین تقویت کننده های منبزمین و کربن ایجاد شود. کامپوزیت با تقویت کننده کربن دوگانه بیشترین کرنش های شکست را نشان داد. کامپوزیت ها با تنها یک تقویت کننده (CNT یا GNP) سختی، مدول الاستیک، استحکام تسلیم و استحکام کششی نهایی بالاتری را نشان دادند. در این پژوهش همچنین ثابت شده است که GNP آگلومره شدن CNT را کاهش می دهد که در نتیجه منجر به بهبود کرنش های شکست خواهد شد. کامپوزیت هیبریدی با تقویت دوگانه CNT و GNP بیشترین کرنش شکست و استحکام بیشتری را نسبت به مواد تقویت نشده نشان می دهد. دلایل دستیابی کامپوزیت هیبریدی به استحکام ضعیف تری نسبت به کامپوزیت های تقویت شده منفرد در این مطالعه مشخص نیست [۳۲].

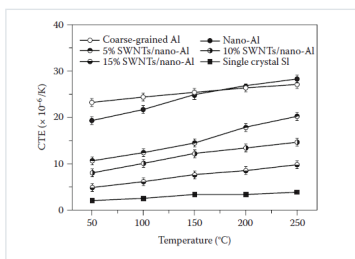
علاوه بر بررسی تأثیر نانولوله های کربنی بر خواص مکانیکی کامپوزیت های MM-CNT، در ادامه به خواص حرارتی، الکتریکی و شیمیایی این کامپوزیت ها اشاره خواهد شد. همان طور که پیش تر اشاره شد، کامپوزیت های Cu-CNT برای کاربرد در اتصالات و بسته بندی الکترونیکی پیشنهاد شده اند. مس به دلیل رسانایی الکتریکی و حرارتی عالی که به اتلاف سریع تر گرما کمک می کند، کاندیدای بسیار خوبی است. با این حال، چنین



شکل ۱۷- نمودار قدرت- جابه‌جایی برای ریز محرک‌های الکتریکی- حرارتی و نشان‌دهنده بهتر حساسیت و کارایی برای کامپوزیت Ni-P-CNT نسبت به Ni خالص [۳۴].



شکل ۱۸- خواص انتشار میدانی فیلم Ni-CNT با الف- توزیع یکنواخت CNTهای اصلاح شده سطحی و ب- خوشه‌های CNT تشکیل شده به دلیل عدم وجود عملیات سطحی [۳۵].



شکل ۱۹- تغییرات CTE با دما در محدوده دمایی ۵ تا ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و کاهش در CTE با افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی در کامپوزیت Al-CNT [۳۶].

کاربردهایی به موادی با CTE<sup>۲</sup> پایین و خواص مکانیکی بهتر نیاز دارند که می‌تواند تنش چرخه الکتریکی و حرارتی را حفظ کند. کامپوزیت Cu-CNT یک نامزد امیدوارکننده برای این کاربردها است، زیرا وجود CNT به طور مؤثر CTE را کاهش می‌دهد و سختی زمینه مس را بدون کاهش رسانایی الکتریکی بهبود می‌بخشد. مقاومت مؤثر یک کامپوزیت Cu-SWNT مشابه مس خالص یافت شد که به دلیل رسانایی الکتریکی مشابه یا بهتر SWNT ممکن شده است (شکل ۱۶). با این حال، همیشه احتمال افزایش پراکندگی در طول انتقال الکترون در سطح مشترک Cu-CNT وجود دارد که تأثیر منفی بر رسانایی دارد [۳۳].

کامپوزیت‌های نیکل تقویت شده با CNT، عملکرد محرک‌های MEM و تابش‌کننده‌های میدان الکترونی را افزایش می‌دهند. عملکرد بهتر Ni در کاربرد MEM‌ها مستلزم اصلاح برخی خواص مواد مانند کاهش CTE و افزایش سختی، استحکام و هدایت الکتریکی است. تمام این خواص را می‌توان با استفاده از CNT به عنوان تقویت‌کننده فاز دوم نیکل به دست آورد. کامپوزیت Ni-CNT-جابه‌جایی قابل توجهی با توان ورودی مشابه نشان می‌دهد (شکل ۱۷). محرک‌های Ni-P-CNT می‌توانند تقریباً چهار برابر راندمان بالاتری نسبت به محرک‌های مبتنی بر Ni از نظر جابه‌جایی نشان دهند [۳۴].

(آبکاری و آبکاری الکترولس) برای کاربرد ساطع‌کننده میدان CNTها به دلیل نسبت سطح به حجم بالا، ولتاژ آستانه پایین و پایداری انتشار خوب، نامزدهای خوبی برای کاربردهای انتشار میدانی هستند. محققان عملکرد عالی انتشار میدانی تابش‌کننده میدان Ni-CNT را به توزیع یکنواخت و چسبندگی قوی CNT به زمینه Ni نسبت داده‌اند. پراکندگی یکنواخت CNT در زمینه نیکل را می‌توان با خالص‌سازی CNTها از طریق بازیخت و غوطه‌وری در اسید قبل از رسوب هم‌زمان به دست آورد. شکل ۱۸ خواص انتشار میدانی بهتری را برای کامپوزیت Ni با CNTهای پراکنده در زمینه نسبت به کامپوزیت‌هایی که دارای خوشه‌های CNT هستند،

نشان می‌دهد (به عنوان مثال، ولتاژ پایین‌تر و جریان انتشار بیشتر). پراکندگی یکنواخت CNT در یک زمینه Ni نشان این مطالعه با عملیات سطحی CNTها قبل از رسوب هم‌زمان الکتروشیمیایی به دست آمده است [۳۵]. علاوه بر زمینه‌های Si، Ni، Cu، خواص الکتریکی کامپوزیت‌های CNT مبتنی بر Ag و Al نیز مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. ترکیبی از استحکام بالا، مقاومت در برابر سایش، پایداری شیمیایی و هدایت حرارتی همراه با هدایت الکتریکی خوب ارائه شده توسط CNTها برای کامپوزیت‌های Ag-CNT جذاب هستند. با این حال، هر دو کامپوزیت Ag و Al در حضور تقویت‌کننده‌های نانولوله‌های کربنی کاهش در هدایت الکتریکی در دمای اتاق و بالاتر از آن به دلیل افزودن CNT نشان می‌دهند. کاهش رسانایی الکتریکی ساختارهای کامپوزیتی، علی‌رغم رسانایی الکتریکی عالی نانولوله‌های کربنی، به دلیل نسبت سطح به حجم بالای نانولوله‌ها است که باعث ایجاد یک ناحیه سطحی زمینه تقویت‌کننده بزرگ‌تر می‌شود. فصل مشترک‌ها در طول انتقال الکترون باعث پراکندگی می‌شوند و در نتیجه مقاومت آن‌ها افزایش می‌یابد. وجود نانولوله‌های کربنی همچنین باعث ایجاد کرنش شبکه در زمینه فلزی می‌شود که رسانایی زمینه را کاهش می‌دهد. با این حال در مطالعه‌ای افت ناگهانی مقاومت الکتریکی کامپوزیت AI-CNT را در دمای پایین‌تر (۸۰ کلوین) مشاهده کرده‌اند، اگرچه توضیح مناسب برای چنین رفتاری نامشخص است.

خواص الکتریکی عالی CNTها به همراه خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها نشان داده است که آن‌ها یک تقویت‌کننده امیدوارکننده برای کامپوزیت‌های زمینه فلزی در کاربردهای الکتریکی هستند. با این حال، تنها مطالعات کمی برای هر یک از این کاربردها وجود دارد. بررسی کامل از نظر بهینه‌سازی محتوای CNT و تأثیر توزیع CNT مورد نیاز است. در برخی موارد، رسانایی کامپوزیت به دلیل پراکندگی الکترون‌ها از سطح مشترک CNT/ زمینه مختل می‌شود. رسانایی کامپوزیت MM-CNT را می‌توان با تراز کردن CNTها در زمینه افزایش داد زیرا رسانایی الکتریکی CNTها در جهت محوری (طولی) حداکثر است.

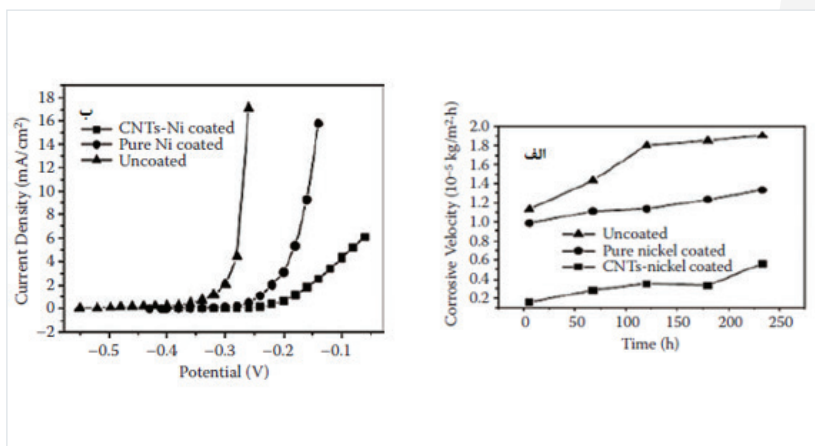
یکی دیگر از کاربردهای بالقوه کامپوزیت‌های MM-CNT استفاده از آن‌ها به عنوان موادی با رسانایی حرارتی بالا است. نانولوله‌های کربنی دارای هدایت حرارتی عالی و CTE بسیار پایین هستند. هدایت حرارتی SWNT در دمای اتاق می‌تواند بین ۱۸۰۰ تا ۶۰۰۰ W/m-K تغییر کند. مواد بسته‌بندی الکترونیکی و اتصالات به سرعت‌های بالاتر اتلاف گرما و انبساط حجم کمتری نیاز دارند. برای چنین کاربردهایی به موادی با رسانایی حرارتی بالا و CTE کم نیاز است. فلزات مورد استفاده برای چنین کاربردهایی (Cu، Al، ...) رسانای حرارتی خوبی هستند، اما در عین حال دارای CTE بالاتری هستند. نانولوله‌های کربنی با CTE بسیار کم و رسانایی حرارتی بالا تقویت‌کننده فاز دوم مناسبی برای AI و Cu در چنین کاربردهایی هستند. شکل ۱۹ کاهش ۶۵ درصدی CTE زمینه آلومینیوم با اضافه کردن ۱۵ درصد حجمی CNT را نشان می‌دهد [۳۶].

دلیل رسانایی پایین در حضور خوشه‌های CNT به دلیل عدم نفوذ فلز به طور مناسب در خوشه‌های CNT است، چرا که منجر به تخلخل زیاد در خوشه‌ها می‌شود. CNTها در افزایش پایداری حرارتی کامپوزیت‌های زمینه فلزی مؤثر هستند. نانولوله‌های کربنی می‌توانند رسانایی حرارتی ساختار فلزی را در مواردی که زمینه دارای رسانایی حرارتی پایینی باشد، افزایش دهند. در دستاوردهای فعلی، واضح است که پراکندگی همگن CNTها و پیوند خوب با زمینه برای خواص حرارتی عالی کامپوزیت بسیار مهم است. اتصال خوب در فصل مشترک، هدایت حرارتی بهتری را در تضمین می‌کند. توزیع همگن CNT در زمینه به سبب کاهش یکنواخت CTE در کل ساختار

کامپوزیت می‌شود. این پراکندگی CNT و پیوند خوب آن با زمینه عمدتاً توسط مرحله تولید کامپوزیت کنترل می‌شود. از این رو، می‌توان گفت اصلاح مسیر تولید و بهینه‌سازی مقدار CNT دو عامل مهم در راستای بهبود خواص حرارتی کامپوزیت‌های MM-CNT است.

پس از بررسی تأثیر نانولوله‌های کربنی بر خواص مکانیکی و فیزیکی کامپوزیت‌های زمینه فلزی، حال لازم است به توضیحی مختصر در رابطه با خواص خوردگی در اثر افزودن CNT به پوشش‌های کامپوزیت زمینه فلزی پرداخته شود. CNT‌ها ساختار شیمیایی منحصر به فردی دارند که از ایجاد نقص در کامپوزیت‌ها جلوگیری می‌کنند. پیوند کووالانسی هیبریدی C-C در CNT یکی از پایدارترین پیوندهای شیمیایی است. به دلیل پایداری شیمیایی CNT، کاربرد نانولوله‌های کربنی در راستای افزایش مقاومت به خوردگی کامپوزیت‌های MM-CNT را توجیه می‌کند. بررسی رفتار خوردگی کامپوزیت‌های MM-CNT همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد عمدتاً بر اساس آزمایش‌های پلاریزاسیون پتانسیودینامیک و اندازه‌گیری امپدانس الکتروشیمیایی، انجام می‌شود. چندین مطالعه نشان داده‌اند که CNT‌ها مقاومت به خوردگی کامپوزیت مبتنی بر نیکل را افزایش می‌دهند. شکل ۲۰- الف کاهش ۳۰ درصد در نرخ خوردگی با افزودن CNT را نشان می‌دهد و پتانسیل خوردگی به میزان ۷۵ درصد به سمت مقادیر مثبت برای کامپوزیت‌های Ni-CNT افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش مقاومت به خوردگی است. شکل ۲۰- ب چگالی جریان در مقابل نمودار پتانسیل برای خوردگی حفره‌ای رانیز نشان می‌دهد. پتانسیل حفره‌ای بالاتر و چگالی جریان آندی کمتر نشان‌دهنده نقش CNT در افزایش مقاومت خوردگی حفره‌ای است.

و در نهایت سه عامل اصلی برای بهبود مقاومت به خوردگی پوشش‌های کامپوزیت Ni-CNT عبارتند از:   
■ به دلیل پایداری شیمیایی CNT، این نانولوله‌های کربنی به عنوان یک مانع فیزیکی غیرفعال عمل می‌کنند.



شکل ۲۰- الف- نرخ‌های خوردگی مختلف (کاهش جرم) در زمان‌های غوطه‌وری مختلف ب- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی برای نمونه‌های بدون پوشش، پوشش نیکل و پوشش حاوی نیکل- نانولوله‌های کربنی بر روی سطح زیر لایه فولاد ساده کربنی و در محلول ۳/۵ درصد وزنی سدیم کلرید [۳۷].

■ اندازه نانوانولوله‌های کربنی آن‌ها را کاندیدای مناسبی برای پر کردن شکاف‌ها، ریز منافذ، عیوب و شکاف‌های سطح نیکل رسوب‌شده می‌کند و محل‌های کمتری را برای شروع خوردگی حفره‌ای باقی می‌گذارد.

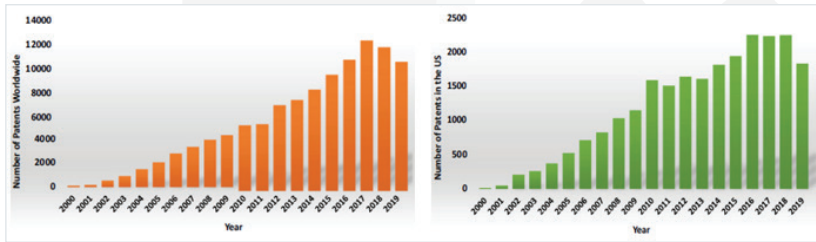
■ یک شبکه CNT در معرض نفوذ محلول الکترولیت به زمینه فلزی ممانعت ایجاد می‌کند و محلول الکترولیت فقط می‌تواند به فضا‌های بین CNT‌ها نفوذ کند، بنابراین نرخ خوردگی پوشش MM-CNT کاهش می‌یابد.

همچنین مشخص شده است که پارامترهای مربوط به روش تولید این کامپوزیت‌ها نیز بر مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیت MM-CNT تأثیر می‌گذارد. افزایش مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیت Ni-CNT الکتروسوب شده با تغییر فرکانس و نسبت معکوس جریان پالس مشاهده شد [۳۷].

همچنین ثابت شده است نانولوله‌های کربنی در افزایش مقاومت به خوردگی نمونه‌های فولادی حاوی پوشش کامپوزیتی روی - نانولوله کربنی مؤثر بوده است. مدت زمان تشکیل زنگ سفید که نشان‌دهنده شروع خوردگی است، در کامپوزیت Zn-CNT دو برابر مدت زمان لازم برای شروع به خوردگی در پوشش روی به تنهایی است. این مشاهدات نشان‌دهنده افزایش طول عمر پوشش‌های کامپوزیت Zn-CNT است. دلیل افزایش مقاومت به خوردگی پوشش کامپوزیتی Zn-CNT مشابه نیکیلی است که پیش‌تر به آن اشاره شد. توزیع و محتوای CNT در زمینه فلزی عوامل حیاتی برای مقاومت در برابر خوردگی در کامپوزیت MM-CNT هستند. توزیع همگن نانولوله‌های کربنی در زمینه در برابر خوردگی موضعی مقاومت می‌کند و باعث حذف یکنواخت جرم در طول خوردگی می‌شود. در مقابل، حضور خوشه‌های CNT باعث افزایش عیوب و تخلخل در زمینه می‌شوند که به عنوان محل شروع خوردگی حفره‌ای عمل می‌کنند. از این رو، تمام مطالعات بر روی روش تولید برای اطمینان از توزیع بهتر CNT در زمینه فلزی برای بهبود مقاومت در برابر خوردگی متمرکز شده‌اند. علاوه بر پرآکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه فلزی، برای به دست آوردن بهترین مقاومت در برابر خوردگی باید بهینه شود. فصل مشترک نانولوله کربنی - فلز به دلیل اختلاف پتانسیل بین فلز و CNT یک محل خوردگی احتمالی است؛ بنابراین، مقدار بسیار بالای CNT می‌تواند سبب کاهش مقاومت به خوردگی شود. با این حال، به طور کلی می‌توان گفت با انتشارات محدود صورت گرفته در مورد رفتار خوردگی کامپوزیت‌های MM-CNT، مکانیسم بهبود مقاومت به خوردگی و نقش CNT چندان روشن نیست و رفتار خوردگی کامپوزیت MM-CNT نیازمند توجه بیشتر جامعه پژوهشی است.

## ثبت اختراع و تجاری‌سازی

استفاده از فناوری نانو و محصولات مبتنی بر نانومواد افزایش یافته است. شکل ۲۱ نشان‌دهنده روند فزاینده تحقیقات در حوزه نانوکامپوزیت‌های حاوی CNT است. افزایش تعداد اختراعات نمایانگر ادامه نوآوری در کاربردهای بالقوه کامپوزیت‌های CNT، برنامه‌های کاربردی جدید فعال شده توسط CNT‌ها و راه‌های جدید برای تولید کامپوزیت‌های CNT است. در حالی‌که بیشتر موارد اولیه ثبت اختراع حول محور ترکیب CNT بوده‌اند، گام‌های مهمی در MM-CNT‌ها نیز برداشته شده است. در ادامه مروری بر پتنت‌ها و درخواست‌های ثبت اختراع در MM-CNT‌ها ارائه شده است تا روشن شود که موج اول تجاری‌سازی احتمالاً چگونه خواهد بود.



شکل ۲۱- آمار ثبت پتنت‌های مربوط به کامپوزیت‌های حاوی CNT. (تصویر سمت راست) ثبت اختراعات ایالات متحده و (تصویر سمت چپ) ثبت اختراعات در سراسر جهان [۳۸].

تحقیقات قابل توجه CNT-MMC در حال حاضر توسط صنایع خصوصی انجام می‌شود که به راحتی یافته‌ها و پیشرفت‌ها را در منابع باز گزارش نمی‌دهند. با بررسی پتنت‌ها، می‌توان نگاهی اجمالی به وضعیت فعلی و آینده توسعه تجاری فناوری CNT-MMC داشت. بسیاری از اختراعات ثبت شده بر روی کامپوزیت‌های CNT حول محور کامپوزیت‌های پلیمری است. این کامپوزیت‌ها را می‌توان با استفاده از دما و فشار پایین، فرآوری کرد و به راحتی می‌توان با استفاده از روش‌های مختلف، به اشکال پیچیده مورد نیاز برای محصولات تجاری تبدیل کرد [۳۸].

هونگ و همکارانش روش‌های جدیدی را برای روش‌های تولید پودرهای نانوکامپوزیت CNT-MMC به ثبت رسانده‌اند. این پتنت ادعا می‌کند که اختراع آن‌ها از هر حلالی استفاده می‌کند که بتواند نانولوله‌های کربنی را فعال کند تا بار الکترواستاتیکی دفع‌کننده روی سطح نانولوله‌های کربنی تولید کند و به پرانگدگی یکنواخت کمک کند. نانولوله‌های کربنی از طریق فراصوت در حلال مخلوط می‌شوند، در اینجا از امواج اولتراسونیک محدوده ۶۰-۴۰ کیلوهرتز برای زمان ۱۰-۲ ساعت استفاده می‌شود. زمینه فلزی وارد شده از طریق نمک‌های فلزی محلول در آب یا هیدرات‌های فلزی به دست می‌آید [۳۹].

چن و همکارانش روش‌های جدیدی برای تولید CNT-MMC با هدایت حرارتی و الکتریکی بالاتر، استحکام مکانیکی بیشتر و ضریب انبساط حرارتی قابل تنظیم (CTE) پیشنهاد دادند. در این اختراع نیز گزارش شده است که CTE با تغییر مقدار CNT‌ها در کامپوزیت قابل تنظیم است. این دانشمندان ستیل تری متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و اکتیل تری متیل آمونیوم بروماید (OTAB) را به عنوان سورفکتانت‌های ترجیحی معرفی کرده‌اند. محلول الکترولیت به طور معمول شامل CNT، CTAB یا OTAB و یک منبع یون فلزی (به عنوان مثال یک نمک سولفات فلزی) است و در pH حدود ۵-۲ نگهداری می‌شود. علاوه بر این، زمینه در نظر گرفته شده از کامپوزیت می‌تواند به عنوان ماده آند برای فرایند هم‌رسوبی نیز استفاده شود [۴۰].

شا و همکارانش یک حق اختراع برای کامپوزیت حاوی فیبر تزریق شده CNT ثبت کرده‌اند. اختراع آن‌ها حول محور استفاده غیرمستقیم از نانولوله‌های کربنی به عنوان تقویت‌کننده است، به این معنا که آن‌ها یک فاز ثانویه در یک فیبر معمولی مانند فیبر کربن، الیاف سرامیکی یا الیاف شیشه (به صورت خرد شده یا پیوسته) هستند. طول نانولوله‌های کربنی مورد استفاده در این اختراع حدود ۴۰ میکرومتر است. در نهایت این فیبر تقویت شده با CNT برای تقویت یک زمینه فلزی استفاده می‌شود. در مورد ویژگی‌های اصلی این اختراع می‌توان به مواردی همچون هدایت الکتریکی و حرارتی خوب و CTE اشاره کرد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، یکی از چالش‌های اصلی مرتبط

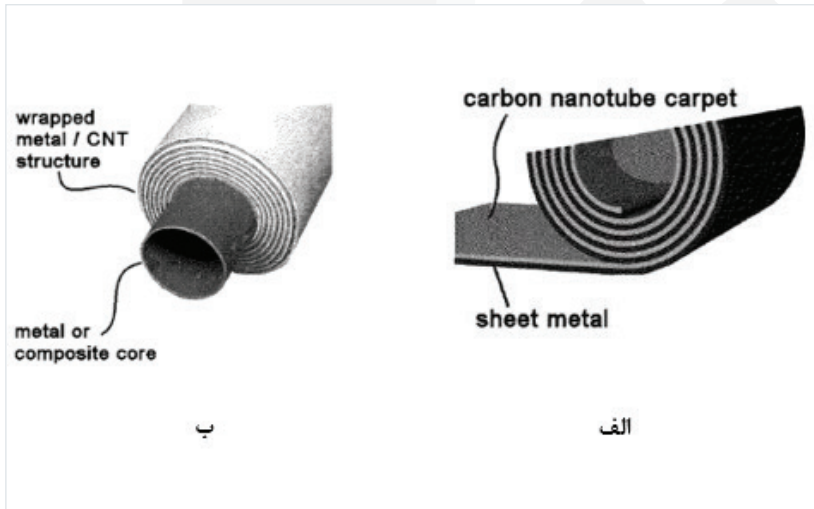
با CNT-MMC ها (در مقایسه با CNT-PMC) دمای بسیار بالاتر مورد نیاز در فرایند تولید آن‌ها است. این دماهای بالاتر امکان ایجاد نقص در CNT ها را افزایش می‌دهند. باید دقت داشت که وجود CNT های بدون نقص با کیفیت بالا برای دستیابی به خواصی همچون هدایت الکتریکی بسیار مهم هستند. به این ترتیب، رویکرد شا و همکارانش دور زدن تعبیه نانولوله‌های کربنی در فیبر بوده است تا بتوان به طور مؤثری از آن‌ها در برابر دمای بالا محافظت کرد. علاوه بر این آن‌ها برای جلوگیری از واکنش CNT با الیاف از لایه‌های محافظ غیرفعال بر روی نانولوله‌های کربنی استفاده می‌کنند. CNT ها را می‌توان با دوپ کردن فیبر با ذرات کاتالیزور فلزی مستقیماً روی سطح فیبر (از طریق CVD) رشد داد. استفاده از CNT ها بر روی سطح الیاف می‌تواند ضمن بهبود رسانایی، هزینه‌ها را نیز کاهش دهد [۴۱].

پنتن‌هایی برای تولید CNT-MMC بر روی سطوح فلزی با استفاده از جوشکاری اصطکاکی اغتشاشی و پاشش حرارتی ثبت شده است. همچنین از CNT ها برای تقویت WC-Co استفاده می‌شود که می‌توانند به عنوان یک کامپوزیت زمینه فلزی با تقویت‌کننده‌های WC در نظر گرفته شوند. اختراع ثبت شده بر روی استفاده از WC-Co تقویت شده با CNT که در تولید ابزارهای برشی، از جمله مته‌ها استفاده می‌شود، تمرکز دارد. در برخی کاربردها لازم است که به منظور افزایش سازگاری و پیوند ذرات CNT با فاز زمینه، عامل دار کردن CNT ها یا اعمال پوشش‌های فلزی انجام شود. انگیزه اولیه برای ترکیب CNT ها در سرامت‌ها، افزایش چقرمگی شکست بدون کاهش سختی است، چرا که انجام این کار در سرامت‌های معمولی امکان‌پذیر نیست زیرا افزایش چقرمگی باعث افزایش پیوند فلزی می‌شود که به نوبه خود باعث کاهش سختی می‌شود [۴۲].

کارندیکار و همکارانش استفاده از فاز میانی متناسب با تولید کاربرد سیلیکون در سیلیکون حاوی آلیاژهای فلزی و کامپوزیت‌های حاصل را به عنوان یک اختراع ثبت کرده‌اند. پیش‌بینی می‌شود که فاز میانی یک پیش‌ساز کربنی یا منبع دیگری از کربن آزاد باشد که می‌تواند از واکنش مستقیم سیلیکون و تخریب CNT ها جلوگیری کند. فرایند به گونه‌ای مهندسی شده که این واکنش یک فاز میانی ضخیم و یکنواخت کاربرد سیلیکون را تشکیل دهد تا CNT ها را مسدود کند. CNT-MMC ها با این فازهای SiC که به صورت واکنشی تشکیل شده‌اند، رسانایی الکتریکی بسیار خوب و CTE پایینی را ارائه می‌دهند. یک تغییر در این اختراع، پوشش مستقیم CNT ها با یک پلیمر حاوی سیلیکون مانند پلی‌سیلان است. با کربن آزاد کافی، اختراع فعلی را می‌توان برای ساخت کامپوزیت‌های CNT-SiC با واکنش کامل کربن مذاب با کربن آزاد (مستقل از CNT ها) استفاده کرد [۴۳].

یک پنتن بین‌المللی توسط Barrera مربوط به استفاده از SWCNT ها به عنوان تقویت‌کننده در زمینه‌های فلزی تشکیل‌دهنده کاربرد است که یک گام مهم برای تضمین بقای SWCNT در ساختار نهایی کامپوزیت است. این اختراع از لایه‌های سد محافظ برای محافظت از CNT ها در مقابل دمای بالای فرایند تولید استفاده می‌کند. گرمایش القایی به دلیل گرمایش سریع آن یک روش ایده‌آل است که به کاهش زمان فراوری منجر می‌شود. همین موضوع باعث می‌شود که CNT ها زمان کمتری برای واکنش با زمینه داشته باشند. این اختراع از یک پوشش نیکل ضخیم روی CNT ها استفاده می‌کند. این پوشش نیکل یکنواخت و ضخیم با فلوتوره کردن CNT ها به دست می‌آید. با این حال، مشخص شده که همین اتم‌های فلوتور نیز پیوندهایی با کربن تشکیل می‌دهند و هدایت حرارتی و الکتریکی عالی CNT ها را تضعیف می‌کنند [۴۴].

یکی دیگر از اختراعات هیجان‌انگیزی که در منابع ثبت اختراع بین‌المللی به آن اشاره شده است، اختراع «فرش»



شکل ۲۲- طرحواره کابل‌های الکتریکی تزریق شده با CNT، (الف) فرش CNT متشکل از CNTهای تزریق شده بر روی یک ورق فلزی نازک که سپس به دور خودش پیچیده می‌شود تا یک کابل را تشکیل دهد و (ب) پیکربندی که در آن ورق فلزی نازک تزریق شده با CNT به دور یک ورق الکتریکی پیچیده می‌شود. هسته فلزی رسانا نیز پشتیبانی ساختاری را فراهم می‌کند [۴۵].

رسانای CNT برای استفاده در کابل‌های الکتریکی است، ایده‌ای که در مقالات علمی مورد بحث قرار نگرفته است. شکل ۲۲ طرحواره دو پیکربندی امیدوارکننده را نشان می‌دهد که برای فرش‌های CNT که در کابل‌های الکتریکی شکل می‌گیرند، پیش‌بینی شده‌اند. ایده این است که یک یا چند ورقه فلزی CNT-MMC با رسانایی بالا را بیچکانید یا تا کنید تا کابل‌های الکتریکی با هدایت الکتریکی بالا، ظرفیت چگالی جریان بالا و وزن مخصوص کم تشکیل شود. این فرایند با رشد مستقیم نانولوله‌های کربنی روی سطح فلز با استفاده از ذرات کاتالیزور و CVD یا فرایندی با استفاده از تحویل کاتالیزور فاز بخار آغاز می‌شود. سپس ورق فلزی با نانولوله‌های کربنی رشد یافته در محل نورد می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲۲- الف نشان داده شده است، ورق فلزی نازک تزریق شده با CNT را می‌توان برای تولید یک سیم روی خودش غلتاند. در یک روش دیگر ورق فلزی تزریق شده با CNT می‌تواند در اطراف یک میله فلزی رسانا که پایداری ساختاری را فراهم می‌کند پیچانده شود. مخترعان ادعا می‌کنند که کابل‌های الکتریکی به دست آمده برای کاربردهایی که نیاز به توان بالا، تلفات کم، وزن کم و ظرفیت چگالی جریان بالا دارند، مناسب هستند [۴۵].

یک پتنت چینی روشی برای تولید نانولوله‌های کربنی با پراکندگی بالا در پودر آلومینیوم به وسیله مخلوط کردن نانولوله‌های کربنی با یک چسب که سپس در معرض اختلاط برشی بالا قرار می‌گیرد، پیشنهاد کرده است. در مرحله بعد پودر آلومینیوم وارد می‌شود و مخلوط تحت اختلاط برشی بیشتر قرار می‌گیرد. مخلوط متشکل از پودرهای آلومینیوم که با نانولوله‌های کربنی پوشیده شده‌اند، در معرض آسیاب گلوله‌ای قرار می‌گیرد. پودرهای تشکیل شده را می‌توان با استفاده از روش‌های معمولی حالت جامد و متالورژی پودر جهت تولید قطعات مورد



نیاز استفاده کرد [۴۶].

پنتت‌های مختلفی بر روی رویکرد‌های اصلاح شده برای ادغام CNT-MMC‌ها تمرکز کرده‌اند. دبل‌دیس فرایندی را برای تولید CNT-MMC از طریق فرایند اکستروژن پیوسته پودر CNT-MMC با یک چرخ اکستروژن متحرک که حرارت اصطکاکی را به پودر می‌دهد، به ثبت رساند. این اختراع قابل توجه است چرا که در آن بر خلاف روش‌های مرسوم، اکستروژن به جای اینکه بر روی قطعات جامد تولید شده از پودر انجام شود، مستقیماً روی مخلوط‌های پودری انجام می‌شود [۴۷].

یک پنتت ژاپنی نیز اختراعی را برای توسعه CNT-MMC‌های لایه‌ای ثبت کرده است. این روش استفاده از پودرهای کامپوزیت را برای تشکیل مستقیم لایه‌های CNT-MMC بر روی یک زمینه پیشنهاد می‌کند. این فرایند را می‌توان با استفاده از لایه‌های بعدی پودر تکرار کرد. این اختراع مشابه فرایند تولید افزودنی ذوب لیزری انتخابی است، با این تفاوت که لایه‌ها توسط لیزر ذوب نمی‌شوند. در عوض، پودرها در حالت غیر اکسیدکننده حرارت داده می‌شوند تا به تف جوشی، ذوب جزئی یا ذوب کامل پودر CNT-MMC منجر شود. در پنتت گفته شده که میزان CNT می‌تواند بین ۲-۲۰ درصد حجمی باشد [۴۸].

یک پنتت چینی اختراعی را برای جوشکاری اولتراسونیک کامپوزیت‌های AI-CNT ارائه می‌کند. این فرایند با یک مرحله تصفیه مبتنی بر اسید (که احتمالاً می‌توان با شروع با CNT‌های با خلوص بالا از آن اجتناب کرد) شروع می‌شود و با مراحل تراکم‌زدایی متشکل از روش‌های فراصوت و روش‌های آسیاب گلوله‌ای ادامه می‌یابد. سپس نانولوله‌های کربنی روی سطح فلزی AI آماده شده پخش می‌شوند. در ادامه با استفاده از فرکانس ۲۰ کیلوهرتز، فشار جوش ۱۲/۵ تا ۲۱ تا مگاپاسکال و دامنه ۳۵ متر، جوشکاری اولتراسونیک بر روی سطح آلی با پوشش CNT انجام می‌شود. مزیت اصلی این اختراع دمای پایین مورد استفاده و زمان کوتاه جوش است که از واکنش‌های سطحی محصولات کاربرید جلوگیری می‌کند [۴۹].

همان‌طور که قبلاً بحث شد، دانش مربوط به کنترل درجه واکنش سطحی بین AI و CNT تا نقطه کنترل دقیق بر محصولات کاربریدی به منظور حفظ خاصیت انتقال بار مفید پیشرفت کرده است. این کار به کمک کنترل ضخامت لایه کاربریدی به منظور ایجاد یک لایه (به اندازه کافی) نازک رخ داده است. یک پنتت ژاپنی توسط ایشیدا و همکارانش اختراعی را برای ساخت میله‌ها یا سیم‌های CNT-MMC شکل‌پذیر ثبت کرده است. روند کار این‌گونه است که ابتدا یک میله کربنی در اتمسفر هلیوم در معرض تخلیه DC قرار می‌گیرد تا نانولوله‌های کربنی و ساختارهای کربنی «نانو کپسول» ایجاد شوند. سپس نانو ساختارهای کربنی تشکیل شده در یک زمینه فلزی (که احتمالاً در سمت کاتدی است)، رسوب می‌کنند.

نهائماً میله را می‌توان با ابزارهای معمولی مانند کشش یا شکل‌دهی فشرده برای ساخت سیم‌های CNT-MMC یا خطوط انتقال و کابل‌ها به کار برد [۵۰].

یک اختراع در چین ثبت شده که بر اساس آن از  $Al_2O_3$  و گرافن در کنار نانولوله‌های کربنی استفاده می‌کند. تقویت‌کننده CNT- $Al_2O_3$  با رشد یکنواخت نانولوله‌های کربنی روی کاتالیزورهای  $Fe/Al_2O_3$  ایجاد می‌شوند. سپس با مخلوط کردن این فاز با منیزیم مذاب، کامپوزیت حاوی CNT تولید می‌شود. استفاده مؤثر از ذرات  $Al_2O_3$  به عنوان «حامل» نانولوله‌های کربنی امکان پراکندگی یکنواخت نانولوله‌های کربنی در زمینه منیزیم را فراهم می‌کند، زیرا چگالی  $Mg$  و  $Al_2O_3$  مشابه است و به همین دلیل تنها با هم زدن می‌توان پراکندگی یکنواختی از ذرات

CNT- $Al_2O_3$  در سراسر فاز منیزیم مذاب فراهم کرد. سپس مخلوط حاصل از CNT- $Al_2O_3$ /Mg به شکل قطعه نهایی مورد نظر ریخته می‌شود. در کامپوزیت زمینه فلزی حاصل شده مطابق با این اختراع، درصد وزنی تقویت‌کننده هیبریدی CNT- $Al_2O_3$  می‌تواند از ۱ تا ۱۵ درصد وزنی باشد. کامپوزیت تقویت‌کننده دوگانه CNT-گرافن نیز ساختار شبکه‌ای از نانوساختارهای به هم پیوسته را ایجاد می‌کند که خواص مکانیکی، الکتریکی و حرارتی را افزایش می‌دهد. این اختراع از گرافن با حداکثر ۱۰ لایه و کسر حجمی ۱/۸ تا ۱/۵٪ و کسر حجمی ۵/۵ تا ۵ درصد وزنی CNT استفاده می‌کند [۵۲-۵۱].

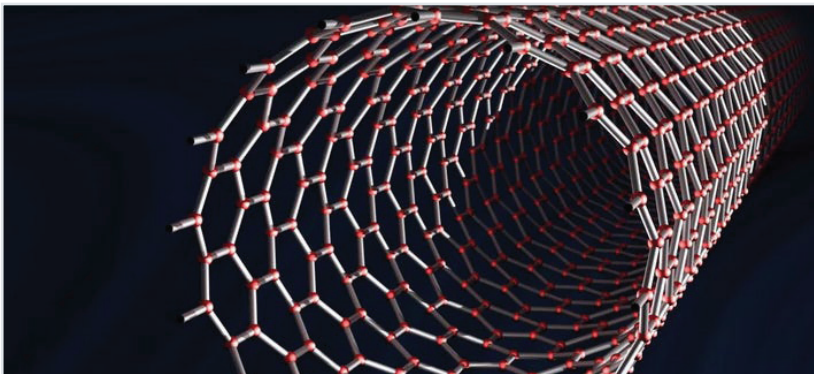
### چشم‌انداز و چالش‌های تجاری‌سازی

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، پتنت‌ها فناوری‌هایی را نشان می‌دهند که به تجاری‌سازی نزدیک می‌شوند. به نظر می‌رسد که امیدوارکننده‌ترین کاربردهای CNT-MMCها، مربوط به خواصی است که بهبود بیش از پیش آن‌ها با الیاف معمولی قابل دستیابی نیست یا دستیابی به آن دشوار است (مانند هدایت الکتریکی و حرارتی و تنظیم ضریب انبساط حرارتی). علاوه بر این، استفاده از تقویت‌کننده‌های نانومتریک به این معنی است که لایه‌بندی را می‌توان در مقیاس‌های بسیار ظریف‌تری نسبت به الیاف معمولی انجام داد. در حالی که چالش‌های فنی و علمی زیادی پیش روی مهندسان است، مسائل بی‌شماری مرتبط با پتنت‌ها وجود دارد که بر پیشرفت تجاری‌سازی CNT-MMC تأثیر می‌گذارد.

در این بین تعدادی از این موارد در جدول ۳ خلاصه شده‌اند. موضوع اعتبار پتنت می‌تواند به اشکال مختلفی مطرح شود، از جمله زمانی که ادعاهای مطرح شده در پتنت ممکن است به طور کامل تایید نشده یا مکانیسم‌های اساسی به طور کامل درک نشده باشند.

به عنوان مثال، یک طرح و شرح در یک حق اختراع ممکن است ادعا کند که CNTها باید در دانه‌های فلزی جاسازی شوند. در اینجا بدون شواهد TEM، تأیید این واقعیت دشوار است.

این زمینه هنوز در حال تکامل است و برای اکتشافات بیشتر آماده است. ممکن است با تکامل دانش CNT-Mها، بسیاری از ادعاها در پتنت‌های قبلی نامعتبر تلقی شوند زیرا مکانیسم‌های جدید جایگزین برداشت‌های قبلی می‌شوند. صرف نظر از چالش‌های مربوط به حقوق ثبت اختراع، واضح است که CNT-MMCها دارای پتانسیل



گسترش در همه صنایعی هستند که زندگی روزمره ما را تحت تأثیر قرار می دهند، از دریاها تا آسمان ها، فضا و داخل دستگاه های الکترونیکی ما [۵۳].

جدول ۳- چالش های مرتبط با پتنت برای تجاری سازی CNT-MMC و راه حل های بالقوه [۵۳].

چالش	راه حل های بالقوه
اعتبار ثبت اختراع - فنی در زمینه شدت ادعاها	■ افزایش درک اساسی از مکانیسم های CNT-MMC
اعتبار پتنت - اندازه CNT (محدوده ها)	■ توسعه ابزارهای بهتر برای تعیین کمیت دامنه ها و توزیع ها ■ کاوش بیشتر مکانیسم های وابسته به اندازه و مورفولوژی در فرایند تولید و خواص CNT-MMC
تعاریف «تازه» و «بدیهی بودن»	■ افزایش مشارکت کارشناسان CNT-MMC در فرآیند اعطای پتنت ■ آموزش بهتر برای دفاتر ثبت اختراع در زمینه دانش پیشرفته و در حال توسعه فعلی
تشخیص تخلف در پتنت	■ ارزیابی هزینه های مرتبط با نقض حق اختراع و کشف آن ■ برگزاری انجمن ها و کنفرانس ها برای ارائه طرح های صدور مجوز خاص برای فناوری نانو
ذخایر قابل توجه اختراعات فناوری نانو توسط دانشگاه ها	■ افزایش همکاری بین دولت و صنعت با دانشگاه ها ■ افزایش مشارکت دانشگاه ها در انتقال فناوری و سرمایه گذاری در شرکت های نوپا

## پی نوشت ها

- ۱ Single-Walled CNT (SWCNTs)
- ۲ Multi-walled Carbon Nanotubes (MWCNTs)
- ۳ Nano Scale Dispersion (NSD)
- ۴ Spark Plasma Sintering - SPS
- ۵ Graphene Nanoplatelets (GNP)
- ۶ Coefficient of Thermal Expansion (CTE)

## مراجع

- ۱ Chen, X. H., Chen, C. S., Xiao, H. N., Cheng, F. Q., Zhang, G., and G. J. Yi. 2005. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surf. Coat. Technol.* 191: 351–356.
- ۲ Nieto A, Agarwal A, Lahiri D, Bisht A, Bakshi SR. Carbon nanotubes: reinforced metal matrix composites. CRC press; 2021 May 17.
- ۳ Esawi, A., and K. Morsi. 2007. Dispersion of carbon nanotubes (CNTs) in aluminum powder. *Composites A* 38: 646–650.
- ۴ Kwon, H., Estili, M., Takagi, K., Miyazaki, T., and A. Kawasaki. 2009. Combination of hot extrusion and spark plasma sintering for producing carbon nanotube reinforced aluminum matrix composites. *Carbon* 47: 570–577.
- ۵ Cha, S. I., Kim, K. T., Arshad, S. N., Mo, C. B., and S. H. Hong. 2005. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. *Adv. Mater.* 17: 1377–1381.
- ۶ Xu, R., Tan, Z., Xiong, D., Fan, G., Guo, Q., Zhang, J., Su, Y., Li, Z., and D. Zhang. 2017. Balanced strength and ductility in CNT/Al composites achieved by flake powder metallurgy via shift-speed ball milling. *Composites: Part A* 96: 57–66.
- ۷ Bakshi, S. R., Singh, V., Seal, S., and A. Agarwal, 2009. Aluminum composite reinforced with multiwalled carbon nanotubes from plasma spraying of spray dried powders. *Surf. Coat. Tech.* 203: 1544–1554.
- ۸ Bakshi, S. R., Singh, V., Balani, K., McCartney, D. G., Seal, S., and A. Agarwal. 2008. Carbon nanotube reinforced aluminum composite coating via cold spraying. *Surf. Coat. Tech.* 202: 5162–5169.
- ۹ Bakshi, S. R., Batista, R. G., and A. Agarwal. 2009. Quantification of carbon nanotube distribution and property correlation in nanocomposites. *Composites A* 40: 1311–1318.
- ۱۰ Laha, T., Chen, Y., Lahiri, D., and A. Agarwal. 2009. Tensile properties of carbon nanotube reinforced aluminum nanocomposite fabricated by plasma spray forming. *Composites A* 40: 589–594.
- ۱۱ S. R. Bakshi. Plasma and cold sprayed aluminum carbon nanotube composites: quantification of nanotube distribution and multi-scale mechanical properties. Ph.D. Dissertation. Florida International University, Miami, FL
- ۱۲ Bhat, A., Balla, V. K., Bysakh, S., Basu, D., Bose, S., and A. Bandopadhyay. 2011. Carbon nanotube reinforced Cu-10Sn alloy composites: mechanical and thermal properties. *Mater. Sci. Eng. A* 528: 6727–6732.
- ۱۳ Dong, S. R., Tu, J. P., and X. B. Zhang. 2001. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* 313: 83–87.

- ۱۴ Tu, J. P., Yang, Y. Z., Wang, L. Y., Ma, X. C., and X. B. Zhang. 2001. Tribological properties of carbon-nanotube-reinforced copper composites. *Tribology Lett.* 19: 225–228.
- ۱۵ Kim, K. T., Cha, S. I., Hong, S. H., and S. H. Hong. 2006. Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 430: 27–33.
- ۱۶ Cha, S. I., Kim, K. T., Arshad, S. N., Mo, C. B., and S. H. Hong. 2008. Extraordinary strengthening effect of carbon nanotubes in metal-matrix nanocomposites processed by molecular-level mixing. *Adv. Mater.* 17: 1377–1381.
- ۱۷ Wang, J., Chen, G., Wang, M., and M. P. Chatrathi. 2004. Carbon-nanotube/copper composite electrodes for capillary electrophoresis microchip detection of carbohydrates. *The Analyst* 129: 512–515.
- ۱۸ Zeng, Q., Luna, J., Bayazitoglu, Y., Wilson, K., Imam, M. A., and E. V. Barrera. 2007. Metal coated functionalized single-walled carbon nanotubes for composites application. *Mater. Sci. Forum* 561–565: 655–658.
- ۱۹ Hsu, C-F., and P-Y. Lee. 2007. Effect of carbon-nanotube addition on thermal stability of Ti-based metallic glass composites. *Mater. Sci. Forum* 534–536: 865–868.
- ۲۰ Goh, C. S., Wei, J., Lee, L. C., and M. Gupta. 2006. Simultaneous enhancement in strength and ductility by reinforcing magnesium with carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* 423: 153–156.
- ۲۱ Li, Q., Viereckl, A., Rottmair, C. A., and R. F. Singer. 2009. Improved processing of carbon nanotube/magnesium alloy composites. *Composites Sci. Tech.* 69: 1193–1199.
- ۲۲ Morisada, Y., Fujii, H., Nagaoka, T., and M. Fukusumi. 2006. MWCNTs/AZ31 surface composites fabricated by friction stir processing. *Mater. Sci. Eng. A* 419: 344–348.
- ۲۳ Chen, D., Chen, L., Liu, S., Ma, C. X., Chen, D. M., and L. B. Wang. 2004. Microstructure and hydrogen storage property of Mg/MWNTs composites. *J. Alloys Compd.* 372: 231–237.
- ۲۴ Huang, Z. G., Gou, Z. P., Calka, A., Wexler, D., and H. K. Liu. 2007. Effects of carbon black, graphite and carbon nanotube additives on hydrogen storage properties of magnesium. *J. Alloys Compd.* 427: 94–100.
- ۲۵ Ishihara, T., Nakasua, M., Yasuda, I., and H. Matsumoto. 2006. Preparation of Si-carbon nanotube composite by decomposition of tetramethylsilane (TMS) and its hydrogen storage property. *Sci. Tech. Adv. Mater.* 7: 667–671.
- ۲۶ Zeng, Q., Luna, J., Bayazitoglu, Y., Wilson, K., Imam, M. A., and E. V. Barrera. 2007. Metal coated functionalized single-walled carbon nanotubes for composites application. *Mater. Sci. Forum* 561–565: 655–658.
- ۲۷ Hsu, C-F., and P-Y. Lee. 2007. Effect of carbon-nanotube addition on thermal stability of Ti-based metallic glass composites. *Mater. Sci. Forum* 534–536: 865–868.

- <sup>۳۸</sup> Nai, S. M. L., Wei, J., and M. Gupta. 2006. Improving the performance of lead-free solder reinforced with multi-walled carbon nanotubes. *Mater. Sci. Eng. A* 423: 166–169.
- <sup>۳۹</sup> Peng, H. E., Xiao-chun, L. U., Tie-song, L., Hai-xin, L. I., Jing, A. N., Xin, M. A., Ji-cai, F., Yan, Z., Qi, L., and Q. Yi-yu. 2012. Improvement of mechanical properties of Sn–58Bi alloy with multi-walled carbon nanotubes, *Trans Non-ferrous Soc China*. 22: S692–S696.
- <sup>۴۰</sup> Xu, C. L., Wei, B. Q., Ma, R. Z., Liang, J., Ma, X. K., and D. H. Wu. 1999. Fabrication of aluminum–carbon nanotube composites and their electrical properties. *Carbon* 37: 855–858.
- <sup>۴۱</sup> Pang, L-X., Sun, K-N., Ren, S., Sun, C., Fan, R-H., and Z-H. Lu. 2007. Fabrication and microstructure of Fe3Al matrix composite reinforced by carbon nanotube. *Mater. Sci. Eng. A* 447: 146–149.
- <sup>۴۲</sup> Rashad, M., Pan, F., Tang, A., Asif, M., Aamir, M. 2014. Synergetic effect of graphene nanoplatelets (GNPs) and multi-walled carbon nanotube (MW-CNTs) on mechanical properties of pure magnesium. *Journal of Alloys and Compounds* 603: 111–118.
- <sup>۴۳</sup> Yang, Y. L., Wang, Y. D., Ren, Y., He, C. S., Deng, J. N., Nan, J., Chen, J. G., and L. Zuo. 2008. Single-walled carbon nanotube-reinforced copper composite coatings prepared by electrodeposition under ultrasonic field. *Mater. Lett.* 62: 47–50.
- <sup>۴۴</sup> Chao, T. Y., Shen, G. R., and Y. T. Cheng. 2006. Comparative study of Ni–P–diamond and Ni–P–CNT nanocomposite films. *J. Electrochem. Soc.* 153(1): 98–104.
- <sup>۴۵</sup> Liu, Y. M., Sung, Y., Chen, Y. C., Lin, C. T., Chou, Y. H., and M. D. Ger. 2007. A method to fabricate field emitters using electroless codeposited composite of MWNTs and nickel. *Electrochem. Sol. Stat. Lett.* 10(9): 101–104.
- <sup>۴۶</sup> Tang, Y., Cong, H., Zhong, R., and H. M. Cheng. 2004. Thermal expansion of a composite of single-walled carbon nanotubes and nanocrystalline aluminum. *Carbon* 42: 3260–3262.
- <sup>۴۷</sup> Chen, X. H., Chen, C. S., Xiao, H. N., Cheng, F. Q., Zhang, G., and G. J. Yi. 2005. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surf. Coat. Technol.* 191: 351–356.
- <sup>۴۸</sup> Shambaugh, R. L., “Nanotube/Matrix Composites and Methods of Production and Use”, U.S. Patent 7,001,556 B1, Issued Feb. 21, 2006.
- <sup>۴۹</sup> Hong, S. H., Cha, S. I., Kim, K. T., Hong, S. H., “Method of Producing Metal Nanocomposite Powders Reinforced with Carbon Nanotubes and the Powder Prepared Thereby”, U.S. Patent 7,217,311 B2, Issued May 15, 2007.
- <sup>۵۰</sup> Chen, Q., “Carbon Nanotube Reinforced Metal Composites”, U.S. Patent Application Publication US2007/0036978 A1, Published Feb. 15, 2007.
- <sup>۵۱</sup> Shah, T. K., Malecki, H. C., Waicukauski, J. A., “Metal Matrix Composite Materials Containing Carbon Nanotube-Infused Fiber Materials and Methods for Production

Thereof", U.S. Patent Application Publication US2012/0164429 A1, Published Jun. 28, 2012.

۲۲ Zhang, Y., Zhan, G., Sheng, X., Lockstedt, A. W., Shen, Y., Deng, H., Griffo, A., Keshavan, M. K., "Hybrid Carbon Nanotube Reinforced Composite Bodies", U.S. Patent Application Publication US2008/0210473 A1, Published Sep. 4, 2008.

۲۳ Karandikar, P. G., "Nanotube-Containing Composites Bodies, and Methods for Making Same", U.S. Patent Application Publication US2005/0181209 A1, Published Aug. 18, 2005.

۲۴ Barrera, E. V., Bayazitoglu, Y., Wilson, K., "Processing of Single-Walled Carbon Nanotube Metal Matrix Composites Manufactured by an Induction Heating Method", International Application Publication Number WO2007/118048 A2, Published Oct. 18, 2007.

۲۵ Adams, H., "Carbon Nanotube Enhanced Electrical Cables", International Application Publication Number WO2013/127444 A1, Published Sep. 9, 2013.

۲۶ Cai, W., Li, Q., Wang, L., Chen, M., Wu, H., Liao, J., Huang, Y., "Carbon-Nanotube-Reinforced Aluminum-Base Composite Material", Chinese Patent Application CN103602843A, Published Nov. 4, 2015.

۲۷ Debladis, F., "Method for Manufacturing a Composite Material with Metal Matrix and Carbon Reinforcement", European Patent Application EP3083114A1, Published Oct. 26, 2016.

۲۸ Kuno, M., Makuchi, Y., Tshushima, K., et al., "Carbon Nanotube-Containing Composite Material, and Method for Producing the Same", Japanese Patent Application JP2007016262A, Published Jan. 25, 2007.

۲۹ Zhu, Z., Xiong, Z., "Method for Preparing Aluminum Composite Material Reinforced with Carbon Nano Tubes by Ultrasonic Welding", Chinese Patent Application CN101914735A, Published Jul. 4, 2012.

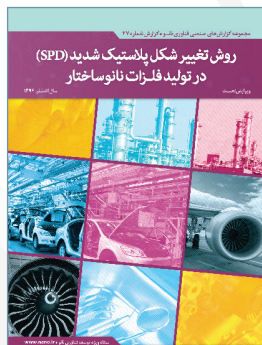
۳۰ Ishida, Y., Ito, K., Kuzumaki, T., et al., "Carbon Nanotube-Reinforced Aluminum Composite Material", Japanese Patent JPH1088256A, Published Jan. 5, 2005.

۳۱ Li, H., Zhang, K., Wang, H., Fan, J., Xia, X., "Preparation Method of Carbon Nanotube- Alumina Composite Reinforced Magnesium-Based Composite Material", Chinese Patent Application CN102206793A, Published Sep. 9, 2012.

۳۲ Li, Z., Wang, J., Li, Z., Fan, G., Zhang, D., "Graphene and Carbon Nanotube Mixed Enhanced Metal-Matrix Composite Material and Preparation Method Thereof", Chinese Patent Application CN102719693A, Published Apr. 16, 2014.

۳۳ Morris, E. M., "The Irrelevance of Nanotechnology Patents", Connecticut Law Review 49 (2016): 499-552.

## از مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری‌نانو در صنایع فلزی منتشر شده است



- مزایای اقتصادی استفاده از فناوری نانو
- استفاده از نانوپوشش فوق سخت در صنایع فلزی
- کاربرد نانولوله‌های کربنی در فلزات
- کاربرد نانو در متالورژی پودر فلزات
- روش تغییر شکل پلاستیک شدید در تولید فلزات
- استفاده از نانو اکسید گرافن در تولید پوشش‌های ضد خوردگی