





دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد – مواد مرکب

بررسی خواص فیزیکی، الکتریکی و مکانیکی چسب رسانای پایه پلیمری، تهیه شده با
پرکننده‌های نانوذرات، میکرو ذرات و پولک‌های نقره

نگارنده:

زهرا سمیعی طاشی

استاد راهنما:

دکتر رضا طاهریان

تیر ۱۴۰۰

شماره: ۳۶/۱۰۰/دستم
تاریخ: ۱۳۰۰/۶/۲۰

باسمه تعالی



فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خاتم زهرا اسمیعی طاشی با شماره دانشجویی ۹۷۰۹۳۶۴ رشته مهندسی مواد گرایش مواد مرکب تحت عنوان بررسی خواص فیزیکی، الکتریکی و مکانیکی چسب رسانای پایه پلیمری، تهیه شده با پرکننده های نانوذرات، میکرو ذرات و پولک های نقره که در تاریخ ۱۴۰۰/۰۴/۲۶ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: عالی.....) ☐ مردود ☐			
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی			
عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر رضا طاهریان	استادیار	
۲- استاد راهنمای دوم			
۳- استاد مشاور			
۴- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر ماشاءالله رضا کافظمی	دانشیار	
۵- استاد ممتحن اول	دکتر محمدجعفر مولایی	استادیار	
۶- استاد ممتحن دوم	دکتر مجید محمدی	استادیار	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر محمد جعفری

تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در صورت امکان) باید از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).



تقدیر و شکر

شکر بسیار به درگاه ایزدمنان برای همراهی و محبتش که هر لحظه حضورش آرام بخش روحم بوده و هر لحظه از زندگی ام را
مدیون لطف بیکرانش هستم. شکر فراوان از پدر و مادر عزیزم بابت همراهی و محبت بی اندازه ای که به بنده داشته و ثانیه
ای از مهر و پیشانی دینغ نکرده اند. قدردانی و سپاس فراوان از استاد راهنمای محترم، دکتر رضا طاهریان که به شایستگی به
راهنمایی اینجانب پرداخته و از هیچ زحمتی فروگذار نبوده اند. همچنین از دوست عزیزم خانم دکتر مهیا محمد طاهری بدلیل
همراهی همیشگی شکر می کنم.

تعهدنامه

این جانب **زهرا سمیعی طاشی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش مواد مرکب دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی خواص فیزیکی، الکتریکی و مکانیکی چسب رسانای پایه پلیمری تهیه شده با پرکننده های نانوذرات، میکرو ذرات و پولک های نقره تحت راهنمایی دکتر رضا طاهریان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های محققان دیگر به مرجع مورداستفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است و مقالات مستخرج بانام "دانشگاه صنعتی شاهرود" و یا " **Shahrood University of Technology** " به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آن ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایان های، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

این تحقیق سعی در بهبود کیفیت چسب رسانای پایه پلی یورتان و پرکننده‌های پودر مس و نقره‌ی کروی، پودر مس و نقره‌ی پولکی، گرافیت و نانولوله‌های کربنی دارد. اثر شکل فیلر (کروی و پولکی و لوله‌ای) بر هدایت الکتریکی چسب بررسی شده است. در این تحقیق، با استفاده از آسیاب گلوله‌ای، در دو حالت تر و خشک، پودر مس و نقره‌ی کروی به پودر پولکی تبدیل می‌شوند. اثر زمان آسیاکاری بر مورفولوژی پودرها و همچنین تأثیر اسیدشویی اولیه، قبل و بعد از آسیاکاری روی هدایت نهایی چسب پلی یورتان بررسی شده است. آزمون‌های انجام شده روی نمونه‌ها شامل مطالعات مورفولوژی، مطالعات فازی، رسانایی الکتریکی، طیف سنجی رامان، FTIR و بررسی استحکام برشی چسب‌ها است. همچنین وضعیت ته نشینی برای هر دو ماده پرکننده کروی و پولکی در داخل چسب پلی یورتان بررسی شده است. اثر شکل پرکننده بر آستانه تراوش و حداکثر هدایت نیز مورد بحث قرار گرفته است. تأثیر یک میدان الکتریکی (گرمایش ژول) بر هدایت الکتریکی چهار سیستم مختلف پلی یورتان / نانولوله کربنی چند جداره، گرافیت، ذرات مس کروی و مس پولکی شکل بررسی شده است. در آزمون اثر ژول، میزان مقاومت چسب و دمای سطح نمونه‌ها بلافاصله اندازه‌گیری شد. مشاهده شد که هر چهار سیستم با اعمال یک میدان الکتریکی، یک ضریب دمایی منفی را نشان می‌دهند. مکانیزم‌هایی برای آزمون‌های هدایت الکتریکی، اثر ژول و Lap-shear ارائه شده است. نتایج آسیاکاری حاکی از این بود که در حالت تر، علی‌رغم زمان بیشتر برای تغییر مورفولوژی از کروی به پولکی نسبت به آسیاکاری در حالت خشک، پودر حاصل ناخالصی کمتری داشته و هدایت الکتریکی بهتری نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با تغییر شکل پرکننده از کروی به پولکی، حداکثر هدایت الکتریکی از $24/5 \text{ S/cm}$ به $41/6 \text{ S/cm}$ افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که حداکثر هدایت الکتریکی $1/7$ برابر افزایش یافته است. علاوه بر این، آستانه تراوش از $50 \text{ wt\%}$ به $45 \text{ wt\%}$ کاهش می‌یابد؛ که یعنی آستانه تراوش 10% کاهش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که با تغییر مورفولوژی از کروی به پولکی، زمان ته نشینی $1/7$ برابر و استحکام کششی کامپوزیت $1/14$ برابر افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی : آسیاکاری؛ مس پولکی؛ چسب رسانا؛ اثر ژول؛ هدایت الکتریکی؛ ضریب دمایی منفی

مقالات مستخرج از پایان نامه

1. Effect of Electric Field-Induced Alignment of Conductive Fillers in Polyurethane.

Zahra Samiei & Reza Taherian, journal of material chemistry and physics, 2021.

2. Manufacturing and Properties of Polyurethane Adhesives Reinforced with Spherical and Flake Copper Powder Prepared by Dry and Wet Milling Methods. Submitted.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه	۲
فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین	۵
۲-۱- معرفی چسب‌های رسانا	۶
۲-۲- ویژگی‌های چسب‌های رسانا	۶
۲-۳- دسته بندی اصلی چسب‌های رسانا	۷
۲-۳-۱- چسب‌های رسانای همسانگرد	۸
۲-۳-۲- چسب‌های رسانای ناهمسانگرد	۹
۲-۴- زمینه چسب	۱۰
۲-۵- پرکننده‌های رسانا	۱۳
۲-۶- پارامترهای موثر بر خواص چسب‌های رسانا	۱۴
۲-۷- اثر ژول در چسب‌های رسانا	۱۷
۲-۸- روش‌های پولک سازی	۲۱
۲-۹- آسیاب سیاره ای	۲۲
۲-۱۰- متغیرهای فرآیند آسیاکاری	۲۴
۲-۱۰-۱- نوع آسیاب	۲۴
۲-۱۰-۲- محفظه‌ی آسیاکاری	۲۴
۲-۱۰-۳- سرعت آسیاکاری	۲۵
۲-۱۰-۴- زمان آسیاکاری	۲۶
۲-۱۰-۵- جنس، ابعاد و نحوه ی توزیع گلوله‌ها	۲۸
۲-۱۰-۶- نسبت وزنی گلوله به پودر	۲۹

۳۱	۷-۱۰-۲- میزان پر شدن محفظه
۳۵	فصل سوم: مواد و روش‌ها
۳۶	۱-۳- مواد اولیه
۳۶	۱-۱-۳- پودر مس
۳۶	۲-۱-۳- پودر نقره
۳۷	۳-۱-۳- گرافیت
۳۸	۴-۱-۳- نانو لوله‌ی کربنی چند جداره
۳۹	۵-۱-۳- رزین پلی یورتان
۴۱	۲-۳- شرایط آسیاکاری
۴۱	۱-۲-۳- آسیاکاری در حالت خشک
۴۲	۲-۲-۳- آسیاکاری تر
۴۳	۳-۳- نحوه‌ی اسید شویی پودر مس
۴۵	۴-۳- نحوه‌ی ساخت چسب رسانا
۴۸	۵-۳- آزمون‌های مشخصه‌یابی
۴۸	۱-۵-۳- مطالعات مورفولوژی
۴۸	۲-۵-۳- مطالعات فازی
۴۹	۳-۵-۳- آزمون هدایت الکتریکی چهار نقطه‌ای
۵۰	۴-۵-۳- آزمون اثر ژول
۵۲	۵-۵-۳- آزمون طیف سنجی رامان
۵۲	۶-۵-۳- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۵۲	۷-۵-۳- آزمون ته نشینی
۵۳	۸-۵-۳- آزمون اندازه‌گیری استحکام برشی
۵۵	فصل چهارم : نتایج و بحث
۵۶	۱-۴- مطالعات مورفولوژی
۶۲	۲-۴- مطالعات فازی

نتایج پراش پرتو X پودر مس اولیه و پودرهای پولکی در دو حالت تر و خشک در شکل ۴-۴ نشان داده شده

است.-----۶۲

۴-۳- آزمون هدایت الکتریکی چهار نقطه ای-----۶۴

۴-۴- آزمون اثر ژول-----۶۹

۴-۴-۱- تکرارپذیری آزمون اثر ژول-----۷۶

۴-۵- آزمون طیف سنجی رامان-----۷۷

۴-۶- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه-----۸۰

۴-۷- سازو کار آزمون اثر ژول-----۸۲

۴-۸- آزمون ته نشینی-----۸۴

۴-۹- آزمون اندازه گیری استحکام برشی-----۸۶

فصل پنجم : نتیجه گیری-----۸۹

۵-۱- پیشنهاد پژوهش‌های آینده-----۹۱

مراجع-----۹۲

فهرست اشکال

- شکل ۲-۱- (a) وابستگی مقاومت چسب رسانا به جز حجمی پر کننده (b) وابستگی رسانایی چسب رسانا، به جز حجمی پر کننده [1].----- ۸
- شکل ۲-۲- نمودار هدایت الکتریکی کامپوزیت بر حسب درصد حجمی فیلر [32].----- ۱۵
- شکل ۲-۳- نمودار هدایت الکتریکی بر حسب درصد حجمی فیلر برای کامپوزیت‌های پلیمر/گرافیت منبسط شده، پلیمر/گرافیت و پلیمر/کربن فیبری [32].----- ۱۶
- شکل ۲-۴- نمودار رسانایی- زمان برای آزمون اثر ژول کامپوزیت پلیمر/گرافیت در توان‌های مختلف [79].--- ۲۱
- شکل ۲-۵- تصاویر SEM از پودر نقره بعد از آسیاب به مدت ۳۰ h (a) ۲۰۰ rpm (b) ۲۷۰ rpm (c) ۳۵۰ rpm [88].----- ۲۶
- شکل ۲-۶- تصاویر SEM پولک‌های نقره در زمان‌های مختلف آسیاکاری ----- ۲۷
- شکل ۲-۷- تصاویر SEM از پولک‌های نقره تحت مقادیر مختلف BPR (a) ۹:۱ (b) ۱۲:۱ (c) ۱۵:۱ [88].----- ۳۰
- شکل ۲-۸- الگوی پراش نقره‌ی پولکی با مقادیر مختلف BPR [88].----- ۳۱
- شکل ۲-۹- تصاویر SEM از پودرهای نقره (a) پودر نقره‌ی کروی سنتز شده با روش پلی ال (b) پودر نقره‌ی پولکی تولید شده با آسیاب گلوله‌ای [92].----- ۳۲
- شکل ۲-۱۰- تصاویر SEM از پودر اولیه و پودرهای آسیاب شده با افزودنی‌های مختلف ----- ۳۳
- شکل ۳-۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر نقره قبل از آسیاکاری.----- ۳۶
- شکل ۳-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر گرافیت [96].----- ۳۷
- شکل ۳-۳- تصویر TEM نانو لوله‌های کربنی [96].----- ۳۸
- شکل ۳-۴- ساختار شیمیایی رزین پلی یورتان.----- ۳۹
- شکل ۳-۵- نمودار درختی مراحل تولید پودر پولکی.----- ۴۰
- شکل ۳-۶- تصویر محفظه‌ی دستگاه آسیاب گلوله‌ای.----- ۴۱
- شکل ۳-۷- تصویر همزن مورد استفاده برای مخلوط سازی چسب‌ها.----- ۴۶
- شکل ۳-۸- تصویر دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی چهار نقطه ای.----- ۵۰
- شکل ۳-۹- چیدمان دستگاه آزمون اثر ژول.----- ۵۱

- شکل ۳-۱۰ - شماتیک نمونه‌های آزمون lap-shear. ----- ۵۴
- شکل ۴-۱ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر مس آسیاب شده در حالت خشک در زمان‌های مختلف
بر حسب ساعت ----- ۵۷
- شکل ۴-۲ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر مس آسیاب شده در حالت تر در زمان‌های مختلف بر
حسب ساعت ----- ۵۹
- شکل ۴-۳ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نقره‌ای آسیاب شده با شرایط آسیاکاری تر، در زمان‌های
مختلف ----- ۶۰
- شکل ۴-۴ - طرح پراش اشعه X پودرهای مس. ----- ۶۲
- شکل ۴-۵ - نمودار رسانایی الکتریکی بر حسب درصد فیلر برای سیستم‌های چسب. ----- ۶۶
- شکل ۴-۶ - سازوکار پیشنهادی هدایت الکتریکی در فیلرهای کروی و پولکی. ----- ۶۹
- شکل ۴-۷ - نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ گرافیت با ۳ بار اندازه گیری متوالی. ----- ۷۰
- شکل ۴-۸ - نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ نانو لوله‌های کربنی با ۳ بار اندازه گیری متوالی. -- ۷۱
- شکل ۴-۹ - نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ مس کروی با ۳ بار اندازه گیری متوالی. ----- ۷۲
- شکل ۴-۱۰ - نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ مس پولکی با ۲ بار اندازه گیری متوالی. ----- ۷۳
- شکل ۴-۱۱ - طیف سنجی رامان برای چسب‌های تقویت شده با (a) گرافیت و (b) نانولوله‌ی کربنی قبل و بعد از
اثر ژول. ----- ۷۸
- شکل ۴-۱۲ - نمودارهای FT-IR چهار سیستم چسب (بعد از آزمون اثر ژول) و پلی یورتان خالص. ----- ۸۰
- شکل ۴-۱۳ - سازوکار پیشنهادی برای چرخش فیلرها هنگام قرار گیری در میدان الکتریکی مستقیم. ----- ۸۴
- شکل ۴-۱۴ - نتایج آزمون ته نشینی بر روی چسب‌های ساخته شده از پودر مس کروی و پولکی در زمان‌های
مختلف بعد از ساخت. ----- ۸۵
- شکل ۴-۱۵ - نمودار تنش - کرنش برای سیستم‌های مختلف چسب. ----- ۸۶
- شکل ۴-۱۶ - سازوکار پیشنهادی برای عبور ترک در چسب‌های پلی یورتان / مس کروی و پلی یورتان / مس
پولکی. ----- ۸۸

فهرست جداول

- جدول ۱-۲- ویژگی ماتریس‌های مورد استفاده در چسب‌های رسانا [26] ----- ۱۲
- جدول ۱-۳- مشخصات فیزیکی رزین پلی یورتان ----- ۳۹
- جدول ۲-۳- مشخصات نمونه پودرهای آسیاب شده ----- ۴۴
- جدول ۱-۴- ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف پودر بر حسب درصد وزن اتمی در آزمون EDX ----- ۶۱
- جدول ۲-۴- داده‌های ترمودینامیکی CuO و Cu_2O [100-102] ----- ۶۴
- جدول ۳-۴- بیشینه دما و مقاومت سیستم‌های مختلف در آزمون اثر ژول ----- ۷۵

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

با پیشرفت علم و گسترش روز افزون تکنولوژی در زمینه‌های مختلف علمی، شاخه‌هایی از علم که در ارتباط با تجهیزات الکترونیکی می‌باشد نیز به طور چشم گیر پیشرفت نمودند. محققان و دانشمندان برای ساخت تجهیزات الکترونیکی ظریف تر و مقاوم تر با خواص الکترونیکی و تکنیکی بالاتر همواره به مطالعه ی مواد رسانای الکترونیکی پرداخته و به دنبال تولید و جایگزینی موادی با ترکیبات خاص هستند. مواد مورد نظر باید بتوانند در نهایت دقت و ظرافت امکان انتقال جریان‌های الکتریکی با کمترین مقاومت ویژه را داشته باشند و همچنین از خواص مکانیکی خوبی نیز برخوردار باشند. در این میان، جایگزینی چسب‌های رسانا با لحیم یکی از پرکاربردترین تولیدات علم بوده و بسیار مورد توجه دانشمندان است [1,2].

برای چاپ مدارهای الکترونیکی، تولید خمیرهای نقره بی سرب و یا استفاده از نانو ذرات نقره در جوهر چاپگرهای جوهر افشان در پیشرفت صنعت هادی‌های الکترونیک تحولی عظیم ایجاد نمود. لحیم‌های رایج به دلیل دارا بودن سرب به دمای زینتر بالاتری نسبت به چسب‌های حاوی ذرات نقره احتیاج داشته و اثرات زیست مخرب فراوانی را به دنبال دارند. این امر موجب شد محققین حذف لحیم‌های حاوی سرب را در برنامه اصلی مطالعات خود قرار دهند [3].

استفاده از نانو ذرات نقره به عنوان ماده رسانا در چسب‌ها و جوهرها در کنار حذف لحیم‌های سربی ویژگی این تولیدات را دو چندان نمود و از نسل جدید مدارات الکترونیکی انعطاف پذیر پرده برداری کرد. قابلیت انطباق و عدم پارگی این مدارات و امکان تغییر شکل آن‌ها عرصه‌ی جدیدی از تولیدات در حوزه نیمه‌هادی‌ها را امکان پذیر کرده و مشکلات ناشی از کارکرد در دمای بالا که باعث از بین رفتن مواد لحیم و مواد اتصال دهنده بود را به همراه نداشت، از طرفی چسب‌های الکترونیکی با هدایت حرارتی و الکتریکی بالای خود نیازهای مختلف صنعت الکترونیک

را برآورده ساخت. استفاده از چاپگرهای جوهر افشان جهت چاپ مدارهای الکترونیک بر روی انواع زیر لایه‌ها و تولید مدارات منعطف با سرعت بالا و هزینه کم این نسل از مواد الکترونیکی را در طیف گسترده‌ای از تجهیزات الکترونیکی انعطاف پذیر، ربات‌ها، ماشین‌های نرم و منسوجات گنجانند [4,5].

با توجه به اینکه اخیراً از نانو ذرات و میکرو ذرات به عنوان عامل رسانا در جوهر چاپگرهای جوهر افشان و چسب‌های قابل چاپ استفاده شده است این ذرات با برقراری پیوند شیمیایی روی سطح به زیر لایه متصل شده و مشکل آسیب مدار در اثر ترک گرم را مرتفع نموده اند. ورقه‌های پلاستیکی فیلم‌های PET، شیشه، ورقه‌های گلاس، ورقه‌های مغناطیسی و پارچه و منسوجات از جمله زیرلایه‌های مناسب جهت چاپ این جوهر معرفی شده اند. در این میان تولید نانو ذرات یا میکرو ذرات با خواص مکانیکی و فیزیکی بهینه جهت استفاده در این جوهرها و چسب‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است و بسیاری از دانشمندان و محققان مطالعات خود را بر روی تاثیر اندازه ذرات و مورفولوژی آن‌ها در افزایش رسانایی جوهرها و چسب‌ها و رسیدن به ویسکوزیته مناسب در آن‌ها متمرکز نموده اند [4].

طیف وسیعی از پژوهش‌ها امروزه بر روی تولید ایمن چسب‌ها و جوهرها متمرکز شده و با تغییر در پارامترها و کنترل آن‌ها سعی در دستیابی به مقادیر بهینه مواد مصرفی دارند. هدف این پژوهش تولید ذرات پولکی شکل مس و نقره و بررسی تغییر عوامل موثر بر فرآیند بر خواص ساختاری، مکانیکی و رسانایی چسب رسانای مس بر پایه‌ی پلی یورتان می‌باشد. از طرفی رسیدن به یک مورفولوژی مناسب با هدایت الکتریکی بالاتر نسبت به دیگر مورفولوژی‌ها، در چسب‌های مس بررسی شده است. همچنین از فیلرهای گرافیت و نانولوله‌های کربنی نیز استفاده شده است. طرح موردی اهداف به شرح زیر است:

مرحله اول : آسیاکاری پودر مس در حالت تر و خشک به منظور تهیه ی مس با مورفولوژی پولکی

مرحله دوم : تولید چسب مس با ذرات مذکور و بررسی هدایت الکتریکی و تشخیص مورفولوژی مناسب

مرحله سوم : آسیاکاری پودر نقره در زمان بهینه شده‌ی پودر مس

مرحله چهارم : ساخت چسب رسانا با فیلرهای گرافیت، نانو لوله‌های کربنی چند جداره، مس و نقره‌ی پولکی و

مس و نقره‌ی کرووی با زمینه‌ی پلی یورتان

مرحله پنجم: بررسی اثر ژول در چسب‌های ساخته شده با فیلرهای گرافیت، نانو لوله‌های کربنی چند جداره،

مس پولکی و مس کرووی با زمینه‌ی پلی یورتان

مرحله ششم: انجام آزمون‌های مشخصه یابی لازم از قبیل آزمون‌های مکانیکی، شیمیایی و فیزیکی

مرحله هفتم : تحلیل داده و نتیجه گیری

فصل دوم: مروری بر پژوهش‌های پیشین

۲-۱- معرفی چسب‌های رسانا

فرمول بندی چسب‌های رسانای الکتریسیته شامل رزین، پرکننده رسانا، عامل پخت، کاتالیزور و افزودنی‌هاست. رزین پلیمری خواص مکانیکی و فیزیکی چسب‌های رسانا و ذرات پرکننده رسانا، خواص رسانایی الکتریکی را تامین می‌کنند. کارایی چسب‌های رسانا به شدت به میزان پرکننده و نوع زمینه‌ی پلیمری وابسته است. چسب‌های رسانای الکتریسیته بر اساس مسیر رسانایی به دو نوع همسانگرد^۱ (رسانایی مساوی در همه جهات) و ناهمسانگرد^۲ (رسانایی فقط در جهت محور z) تقسیم می‌شوند و هر دو نوع به طور گسترده در صنایع الکترونیک استفاده می‌شوند [6,7].

۲-۲- ویژگی‌های چسب‌های رسانا

امروزه چسب‌های رسانا به طور گسترده ای در تعمیر تابلوهای الکترونیکی، مدارهای آسیب دیده [8-10]، گرمکن‌های شیشه عقب اتومبیل، به جای لحیم کاری روی بوردها [11-16]، اتصالات در پانل‌های سلول خورشیدی [17-22]، یک پوشش برای جلوگیری از تداخل الکترومغناطیسی، پر کردن شکاف و اتصال ضمیمه در LED^۳ و نیمه‌هادی‌ها کاربرد دارند.

این چسب‌ها بر اساس مسیر رسانایی، به دو دسته‌ی کلی همسانگرد و ناهمسانگرد تقسیم می‌شوند. کاربرد اصلی چسب‌های رسانای همسانگرد در زمینه قطعات الکترونیک است. مطالعاتی که در زمینه چسب‌های رسانای الکتریسیته انجام شده است، نشان می‌دهد که این چسب‌ها نسبت به فناوری سنتی اتصال لحیمی مزایایی از قبیل عملکرد زیست محیطی بهتر، دمای پخت کمتر، انعطاف پذیری بیشتر و فرایند پذیری ساده تری دارند. به منظور

1 Isotropically Conductive Adhesive (ICA)

2 Anisotropically Conductive Adhesive (ACA)

3 Light Emitted Diode

دستیابی به رسانندگی الکتریکی، جز حجمی پرکننده رسانای الکتریسیته در یک چسب رسانای همسانگرد باید مساوی یا بیشتر جز حجمی بحرانی باشد. ساز و کار رسانندگی الکتریکی در چسب‌های رسانا، انواع زمینه‌های چسب‌های رسانا و پرکننده‌های رسانا و اثر آن‌ها روی رسانندگی الکتریکی چسب‌های رسانا و روش‌های بهبود بخشیدن رسانایی چسب‌ها قابل بحث و بررسی است [7,23]. این چسب‌ها به وفور در صنعت استفاده می‌شوند که به دلیل ویژگی‌های دی الکتریک عالی به عنوان عایق به کار می‌روند. ذرات رسانا به عنوان ماده پرکننده با چسب پلیمر مخلوط می‌شوند تا پیوستگی الکتریکی را فراهم کنند.

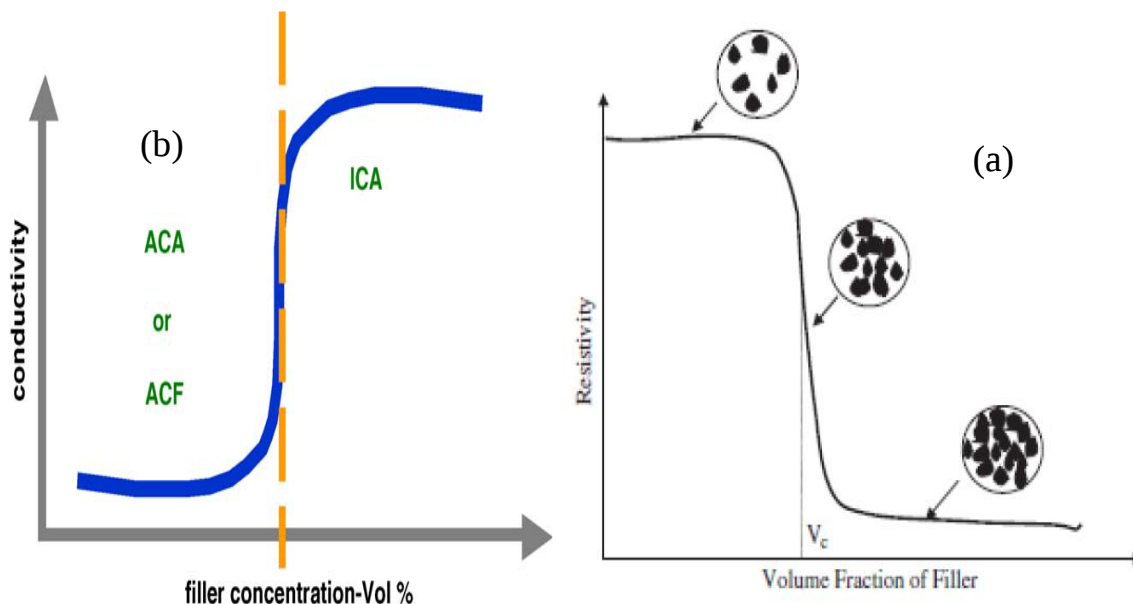
۲-۳- دسته بندی اصلی چسب‌های رسانا

۱. چسب رسانای همسانگرد

۲. چسب رسانای ناهمسانگرد

چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند گرما نرم یا گرما سخت باشند. گرما نرم‌ها، ساختار مولکولی خطی بلندی دارند. این موضوع سبب می‌شود تا پس از به کار گیری آن‌ها، هنگام گرمادهی تا دمای ذوب، بدون تغییر ویژگی‌های ذاتی، قابلیت ذوب مجدد داشته باشند [6,7]. این چسب‌ها بر پایه ی ذرات پرکننده رسانای مخلوط در یک حلال و پراکنده شده در زمینه ی پلیمر هستند. چسب‌های گرما نرم، عمر کاربری نامحدودی در دمای معمولی دارند. چسب‌های گرمانرم، قابل استفاده ی مجدد هستند. گرماسخت‌ها، ساختار پلیمری سه بعدی دارند. چسب‌های گرما سخت تحت واکنش‌های شیمیایی قرار می‌گیرند و پیوندهای عرضی شیمیایی بین زنجیرهای پلیمری را شکل می‌دهند. با توجه به این موارد، این گونه چسب‌ها حتی در دمای بسیار زیاد، در برابر تغییر شکل مقاوم اند. بیشتر گرما سخت‌ها نیاز به حلال ندارند. با توجه به کاهش استفاده از حلال‌ها، حداقل امکان تشکیل حباب و شکاف و فضای خالی به دلیل خروج حلال در طول انجام کار وجود دارد. ایراد اصلی چسب‌های گرماسخت، محدودیت عمر کاربری و عدم قابلیت استفاده ی مجدد آن‌هاست. چسب‌های رسانای الکتریسیته می‌توانند مزایای

متعددی، نظیر کاهش مراحل و دمای کمتر فراورش را ارائه کنند که استفاده از بسترهای حساس به گرما و با هزینه ی کم را امکان پذیر می سازد و قابلیت اتصال آن ها نیز مناسب است. محدودیت های اصلی فناوری چسب رسانای الکتریسیته رسانایی کمتر، مقاومت تماسی ناپایدار بین چسب رسانا و اجزای فلزی و عملکرد ضربه مکانیکی ضعیف آن ها می باشد که با کنترل عوامل فرآیندی قابل بهبود است [23].



شکل ۲-۱ (a) وابستگی مقاومت چسب رسانا به جز حجمی پر کننده (b) وابستگی رسانایی چسب رسانا، به جز حجمی پر کننده [1].

۲-۳-۱- چسب های رسانای همسانگرد

چسب های رسانای همسانگرد، که به عنوان لحیم پلیمری نیز شناخته می شوند، در تمام جهات رسانا هستند. در فرمول بندی چسب های رسانای همسانگرد از پلیمرهای گرمانرم و نیز پلیمرهای گرما سخت استفاده می شود. پلیمرهای گرمانرم در دمای زیر دمای انتقال شیشه ای^۱، مواد سختی هستند و در دمای بیشتر از آن ویژگی های جریان پذیری نشان می دهند. بنابراین، T_g پلیمر باید به اندازه ی کافی زیاد باشد تا از جریان یافتن پلیمر طی

¹ glass transition (T_g)

شرایط کاربری اجتناب شود. افزون بر این، T_g پلیمر چسب رسانای همسانگرد باید به اندازه کافی کم باشد تا از آسیب‌های گرمایی تراشه و سایر وسایل، طی سرهم بندی جلوگیری شود. متداول ترین پلیمر گرماسخت استفاده شده برای چسب‌های رسانای همسانگرد رزین اپوکسی است [24].

این چسب‌ها می‌توانند به عنوان اتصال میانی الکتریکی روی لایه‌های غیرقابل لحیم کاری مانند سرامیک‌ها و پلاستیک‌ها استفاده شوند یا جایگزین لحیم کاری در اجزای حساس به گرما شوند. چسب‌های رسانای همسانگرد می‌توانند به عنوان گزینه ای پیشنهادی برای جایگزینی لحیم‌های سرب - قلع در کاربردهای فناوری استفاده شوند [24].

۲-۳-۲- چسب‌های رسانای ناهمسانگرد

چسب‌های رسانای ناهمسانگرد همانند چسب‌های رسانای همسانگرد می‌توانند از جنس رزین‌ها با فیلم‌های گرمانرم باشند. چسب‌های رسانای ناهمسانگرد گرما سخت بیشتر از جنس اپوکسی‌ها و سیلکون‌ها هستند که ساختار شبکه ای سه بعدی را تشکیل می‌دهند. کسر حجمی پرکننده در چسب‌های رسانای ناهمسانگرد % ۵/۰-۰ بوده که بسیار کمتر از آستانه تراوش^۱ به کار رفته در چسب‌های رسانای همسانگرد است. آستانه‌ی تراوش، نقطه‌ای است که اولین مسیر رسانا شکل گرفته و یک پرش، در نمودار رسانایی بر حسب درصد فیلر اتفاق می‌افتد.

بنابراین مسیر رسانش الکتریکی پیوسته در چسب‌های رسانای ناهمسانگرد، پیش از اتصال وجود ندارد. به دلیل حجم کم ذرات پرکننده در این نوع چسب، رسانش در صفحه مسیر $x-y$ وجود ندارد. با قرار دادن چسب بین دو الکتروود و گاهی با به کار بردن فشار زیاد در جهت محور z بین الکتروودها، اتصال الکتریکی برقرار می‌شود. پایانه‌های اجزا، روی لایه‌های متناظر روی زیر لایه پرس می‌شوند تا ذرات رسانای گیر کرده بین انتهای اجزا و زیر لایه فشرده

^۱ Percolation threshold

شوند و مسیر رسانش الکتریکی در طول مسیر اتصال بین مدار مجتمع و بستر شکل گیرد. به جهت آن که در این نوع چسب، رسانش الکتریکی فقط در جهت محور بین دو الکتروود است، می‌توان آن را روی تمام سطح تماس بین مدار مجتمع و بستر پوشش داد و به راحتی برای اتصالات بسیار ظریف کوچکتر از 0.4 mm استفاده کرد. این چسب‌ها ممکن است جانشینی برای سیم یا لحیم در اتصالات الکتریکی باشند. برای مثال، این چسب‌ها در اتصالات خازن‌ها، مقاومت‌ها یا وسایل نیمه رسانا برای تخته‌های چاپگر، نمایشگرهای LCD و میکرو مدارهای هیبریدی استفاده می‌شوند [1].

۲-۴- زمینه^۱ چسب

یک ماتریس پلیمری ایده آل برای چسب رسانای همسانگرد باید عمر نگه داری طولانی (دوره نهفتگی مناسب در دمای معمولی)، پخت سریع، دمای انتقال شیشه ای نسبتاً زیاد، جذب رطوبت کم و چسبندگی مناسب داشته باشد هر دو رزین‌های گرما سخت و گرما نرم، می‌توانند برای فرمول بندی‌های چسب رسانای همسانگرد به کار روند استحکام چسبیدگی چسب رسانای گرما سخت پس از چرخه دمایی، بیشتر از چسب رسانای گرما نرم است. این پدیده به دلیل ماهیت پیوندهاست که رزین‌های گرما سخت هم می‌توانند پیوندهای کووالانسی و هم ثانویه ایجاد کنند، در حالی که چسب‌های گرما نرم تنها پیوندهای ثانویه برقرار می‌کنند [25].

یک مزیت جالب پلیمرهای گرما نرم قابلیت دوباره کاری آن است، به همین دلیل می‌توان به سادگی آن را تعمیر کرد. ایراد اصلی این چسب‌ها، زوال چسبندگی آن‌ها در دمای بالا است. ایراد دیگر این چسب‌ها این است که معمولاً حاوی حلال هستند و در طول گرمادهی، هنگام تبخیر شدن حلال، فضاهای خالی شکل می‌گیرد. این چسب‌های

1 Matrix

رسانا بسته به ویژگی‌های مکانیکی و رئولوژیکی مورد نیاز، عمدتاً از پلیمرهای یک جزئی یا دو جزئی مانند اپوکسی، پلی یورتان، پلی اکریلیک یا برخی از پلیمرهای ترموپلاستیک ساخته شده‌اند.

بیشتر چسب‌های رسانای همسانگرد تجاری، بر پایه رزین‌های گرما سخت هستند. رزین‌های اپوکسی رایج‌ترین رزین‌های استفاده شده در فرمول بندی این نوع چسب‌ها هستند. سیلیکون‌ها، سیانات استرها و سیانوآکریلات‌ها نیز در فرمول بندی چسب رسانای همسانگرد به کار می‌روند [26]. در جدول ۱-۲ مزایا و معایب انواع زمینه‌های پلیمری چسب‌های رسانای همسانگرد مقایسه شده است .

جدول ۲-۱- ویژگی ماتریس‌های مورد استفاده در چسب‌های رسانا [26]

نوع ماتریس	مزایا	معایب
اپوکسی	استفاده در دمای زیاد مقاومت شیمیایی و رطوبت خوب خلوص زیاد خروج گاز کم	دوره‌های پخت طولانی تر گاززدایی مورد نیاز برای سامانه‌های دو جزئی گرم‌زایی زیاد با عوامل پخت آمینی
سیلیکون	بیشترین خلوص جذب تنش پایداری گرمایی کم و زیاد	مهاجرت به سایر اجزای مدار انرژی سطح کم قابلیت تورم با حلال‌های غیر قطبی
پلی یورتان	انعطاف پذیری خوب در دماهای کم جذب تنش شیمی بسیار متنوع	پایداری گرمایی و دمای فرآیند کمتر از اپوکسی استحکام پیوند متوسط مگر اینکه از پیش پلیمر استفاده شود
پلی ایمید	پایداری گرمایی بیشتر در مقایسه با اپوکسی خلوص یونی بیشتر مقاومت به خوردگی در مقابل گریس‌ها و روغن‌ها شفافیت در برابر اشعه مایکروویو الیاف مورد استفاده در لباس‌های ایمنی	حلال حبس شده می‌تواند شکاف‌هایی را زیر IC های بزرگ تولید کند. پخت چند مرحله ای مورد نیاز برای تبخیر حلال مواد با تنش زیاد امکان جذب رطوبت در شرایط پخت
سیانات استر	استحکام چسبندگی زیاد پایداری گرمایی زیاد Tg: زیاد جذب رطوبت کم	استحکام کششی پایین احتمال حالت گل ذرتی شدن

¹ Integrated Circuit

۲-۵- پرکننده‌های رسانا

معمولاً پرکننده‌های استفاده شده در این چسب‌ها از آلوتروپی‌های کربن مثل گرافیت، کربن سیاه یا کربن دوده^۱، نانولوله کربنی، گرافن، فیبر کربن^۲، طلا، نقره، مس، نیکل، آلومینیوم، روی و ... هستند، که بسته به کاربرد و مقدار هدایت انتخاب می‌شوند.

در حالی که ماتریس‌های پلیمری عایق الکتریسیته هستند، پرکننده‌های رسانا موجب رسانایی الکتریکی چسب می‌شوند. به منظور دستیابی به رسانایی زیاد، غلظت پرکننده باید حداقل مساوی یا بیشتر از غلظت بحرانی پیش بینی شده باشد. نقره خالص و پرکننده‌های با پوشش نقره تاکنون مشهورترین پرکننده رسانا بوده و بیشترین رسانایی گرمایی و الکتریکی را در دمای معمولی در مقایسه با سایر فلزات از خود نشان می‌دهند. از آن جا که حتی اکسید نقره، رسانایی الکتریکی بیشتری نسبت به سایر فلزات به جز طلا دارد و کاربرد طلا هم به دلیل هزینه بسیار زیاد آن در چسب‌های رسانای الکتریسیته مطلوب نیست، پس نقره بهترین پرکننده فلزی رساناست [25].

ایراد اصلی نقره در مقایسه با پرکننده‌های فلزی مس و نیکل، قیمت بیشتر آن است. اما این پرکننده‌های ارزان قیمت به آسانی اکسید می‌شوند و اکسید آن‌ها، عایق‌های الکتریکی مقاومی هستند. برای مثال پودر مس پس از چند سال، رسانایی ضعیفی پیدا می‌کند. مقاومت حجمی چسب‌های رسانای الکتریسیته بر پایه مس حتی با استفاده از ضد اکسنده‌ها نیز در شرایط رطوبت و دمای زیاد با پیرسازی افزایش می‌یابد [24]. مس دارای پوشش نقره، به طور تجاری در جوهرهای رسانا به کار می‌رود و همچنین به عنوان پرکننده در چسب‌ها قابل استفاده است. در حالی که کامپوزیت‌های پر شده با ذرات نقره خالص، اغلب رسانایی الکتریکی بهبود یافته‌ای در معرض رطوبت و افزایش دما یا چرخه گرمایی نشان می‌دهند. مواد با پوشش نقره مانند ورقه‌های مس، چنین ویژگی نشان نمی‌دهند.

¹ Carbon Black

² Carbon Fiber (CF)

احتمالا به کارگیری انرژی گرمایی و مکانیکی به ذرات نقره خالص امکان می‌دهد تا تماس بیشتری داشته باشند. اما مس با پوشش نقره، ممکن است بریدگی‌هایی در پوشش خود داشته باشد که امکان فرسایش و اکسایش لایه زیرین مس را فراهم می‌کند، بنابراین مسیرهای رسانایی الکتریکی را کاهش می‌دهد [27].

۲-۶- پارامترهای موثر بر خواص چسب‌های رسانا

خلوص و مقدار پودرهای مورد استفاده، رسانایی ذاتی فیلر، روش ساخت چسب، شکل پودرها، نسبت طول به قطر^۱ فیلرها، توزیع ذرات در داخل زمینه پلیمری، اندازه‌ی ذرات، نوع رزین و ... از جمله پارامترهای موثر بر خواص الکتریکی چسب‌های رسانا هستند [28,29].

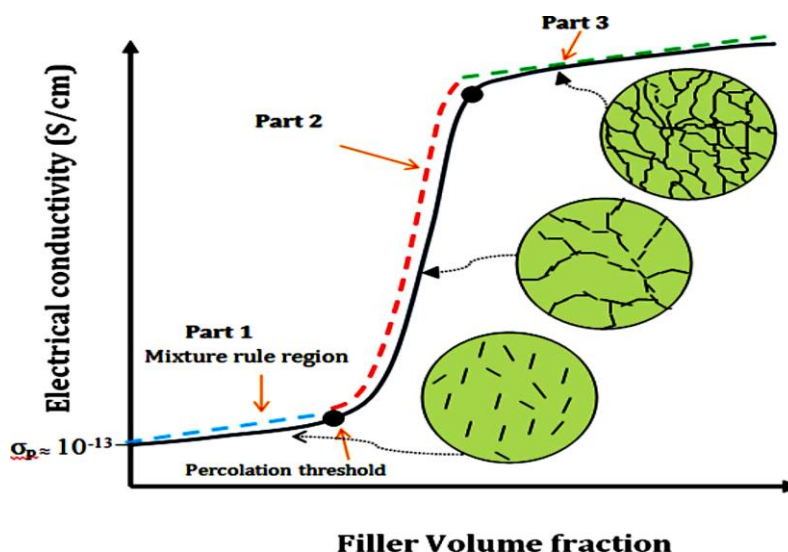
یکی از مهمترین پارامترهایی که قابلیت هدایت چسب‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد، نسبت طول به قطر پرکننده است. با افزایش AR پرکننده، تشکیل شبکه رسانا تسهیل می‌شود، در نتیجه آستانه تراوش کاهش می‌یابد. AR فیلرها می‌تواند از عدد ۱ شروع شود که مربوط به شکل کروی است و تا بی نهایت افزایش یابد. AR برای اشکال مختلف مثل فیلرهای سوزنی و پولکی، معانی مختلفی خواهد داشت. به عنوان مثال، برای فیلرهای سوزنی شکل، به معنی نسبت طول به قطر است. اما برای شکل پولکی، به معنی نسبت طول به ضخامت است. در واقع، در حالت پولکی، پرکننده دارای شکل دو بعدی است، در حالی که فیلر سوزنی یک شکل یک بعدی در نظر گرفته می‌شود. چندین مطالعه تأثیر شکل پرکننده را در حالت پولکی و سیم بر هدایت کامپوزیت‌ها بررسی کرده اند [30,31].

طاهریان [32] با استفاده از آلوتروپی‌های کربن مانند گرافیت، کربن فیبری، گرافیت منبسط شده^۲ و... کامپوزیت چسب رسانا ساخته و ارتباط بین درصد وزنی فیلر و هدایت الکتریکی کامپوزیت‌ها را با در نظر گرفتن آستانه‌ی

1 Aspect Ratio (AR)

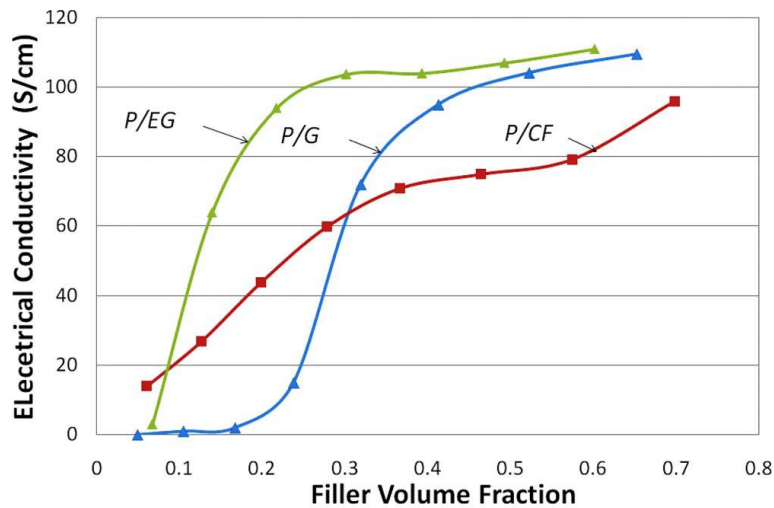
2 Expanded Graphite (EG)

تراوش به صورت تجربی و با ارائه ی مدل ریاضی با هم مقایسه کردند. در شکل ۲-۲ ارتباط هدایت الکتریکی کامپوزیت و درصد فیلر دیده می شود. طبق این تصویر یک ارتباط سیگموئیدال بین این دو پارامتر برقرار است. همان طور که در شکل ۲-۲ دیده می شود قبل از نقطه ی آستانه ی تراوش هدایت الکتریکی در کامپوزیت دیده نمی شود اما به محض تشکیل اولین مسیر رسانایی در این نقطه، رسانایی به طور چشمگیری افزایش می یابد اما افزایش درصد فیلر، تا حدی منجر به افزایش هدایت الکتریکی خواهد شد. این مسئله به این دلیل است که افزایش فیلر از یک مقدار خاص به بعد، صرف ایجاد اتصال عرضی شده که منجر به افزایش رسانایی نمی شود.



شکل ۲-۲- نمودار هدایت الکتریکی کامپوزیت بر حسب درصد حجمی فیلر [32].

در شکل ۳-۲ نمودار هدایت الکتریکی بر حسب درصد فیلر برای سه فیلر کربن فیبری، گرافیت منبسط شده و گرافیت به منظور بررسی اثر نسبت طول به قطر فیلر رسم شده است. طبق تصویر با افزایش نسبت طول به قطر فیلر آستانه ی تراوش کاهش می یابد و هدایت الکتریکی بهبود می یابد.



شکل ۲-۳- نمودار هدایت الکتریکی بر حسب درصد حجمی فیلر برای کامپوزیت‌های پلیمر/گرافیت منبسط شده، پلیمر/گرافیت و پلیمر/کربن فیبری [32].

یکی از رایج‌ترین اشکال مورد استفاده در چسب‌های رسانا، مورفولوژی پولکی است. چرا که پولک‌ها معمولاً مساحت سطح بزرگ و نقطه‌های تماس بیشتری دارند. بنابراین، مسیرهای الکتریکی بیشتری نسبت به پرکننده‌های کروی دارند [33]. با توجه به توضیحات گفته شده یکی از راه‌های افزایش رسانایی یا کاهش آستانه تراوش، پولکی شدن پودر کروی است. در بسیاری از مقالات اشاره شده است که پودر پولکی از هدایت بهتری نسبت به پودر کروی برخوردار است [34,35].

فن^۱ و همکاران [36] نشان دادند که چسب‌های حاوی نانو ذرات نقره با متوسط اندازه ۲۵ nm فصل مشترک بیشتری از ذرات پولکی و میکرو داشته و رسانایی پایین تری را فراهم می‌کنند. همچنین داکیانگ^۲ [37] و وود^۳ [38] نشان دادند درصد حجمی بهینه پرکننده در یک شبکه رسانا در یک کامپوزیت هادی به شدت تحت تاثیر

1 Fan

2 Daoqiang

3 Wood

مقدار ذرات و توزیع آن‌ها در ماتریس است. اندازه ذرات پرکننده‌های چسب معمولاً از ۱ تا $20\text{ }\mu\text{m}$ است. ذرات بزرگتر معمولاً موادی با رسانایی الکتریکی بیشتر و چسبندگی کمتر ارائه می‌کنند.

یکی از خواص مورد نیاز برای چسب‌های رسانا، پایداری و عدم رسوب ذرات پرکننده داخل چسب است. دلیل ته نشینی فیلرها در زمینه‌ی چسب، اختلاف دانسیته بین زمینه و ذرات پرکننده است. به همین دلیل است که آلوتروپی‌های کربن مثل گرافیت، گرافن و... بدلیل داشتن دانسیته‌ی کمتر، نسبت به ذرات فلزی دیرتر ته نشین می‌شوند.

علاوه بر دانسیته، شکل ذرات پرکننده هم، در ته نشینی آن‌ها موثر است. به نظر می‌رسد پودرهای پولکی با سطح ویژه‌ی بالاتر، سطح تماس بیشتری با رزین داشته و نسبت به پودرهای کروی دیرتر ته نشین می‌شوند. با این وجود، بررسی خصوصیات پایداری و ته نشینی پودرهای پرکننده در چسب‌های رسانا کمتر مورد توجه محققان قرار گرفته است. بیشتر تحقیقات، پایداری چسب‌ها را با استفاده از عوامل پایدارساز و سورفکتانت‌ها بررسی کرده اند [39–43].

۲-۷- اثر ژول در چسب‌های رسانا

با اعمال حرارت یا گرمایش ژول ایجاد شده توسط عبور جریان الکتریکی (اثر ژول)، سه رفتار متفاوت معمولاً در این چسب‌ها دیده می‌شود: ضریب دمایی منفی^۱، ضریب دمایی صفر^۲ و ضریب دمایی مثبت^۳.

چسبی که ضریب دمایی منفی دارد یعنی مقاومت الکتریکی چسب با افزایش دما کاهش می‌یابد و بالعکس ضریب دمایی مثبت است؛ چسب‌هایی که با افزایش دما مقاومت الکتریکی آن‌ها تغییر نمی‌کند دارای ضریب دمایی صفر

1 Negative Temperature Coefficient (NTC)

2 Zero Temperature Coefficient (ZTC)

3 Positive Temperature Coefficient (PTC)

هستند. این رفتارهای PTC و NTC در صورت قابلیت تکرار پذیری و کالیبراسیون خوب می‌تواند منجر به استفاده جدیدی از این چسب‌ها برای استفاده به عنوان ترمیستر^۱ شود [44-47]. علاوه بر این، اگر بتوان بین مقاومت الکتریکی این چسب‌ها، جریان الکتریکی عبوری از این چسب‌ها و گرمای تولید شده توسط این چسب‌ها رابطه‌ای ایجاد کرد، ممکن است از آن‌ها برای اندازه‌گیری دما نیز استفاده شود. چسب‌های PTC همچنین می‌توانند به عنوان محافظ جریان و چسب‌های NTC به عنوان الکترودهای حرارتی استفاده شوند.

البته نوع پلیمر (ترموپلاستیک یا ترموست)، تعداد پیوندهای عرضی در ساختار و اینکه چه گروه‌های عاملی در آن وجود دارد، بر رفتار PTC / NTC چسب تأثیر می‌گذارد. علاوه بر این، نوع پرکننده رسانای استفاده شده (پودر کربن یا فلز)، میزان نسبت ابعاد (نسبت طول به قطر پرکننده)، شکل پرکننده و اندازه پرکننده (میکرو یا نانو) می‌تواند سبب تغییرات زاویه‌ای و جابجایی آن‌ها در داخل زنجیره شود [48]. بررسی چگونگی تأثیر این پارامترها بر رفتار PTC و NTC چسب‌ها در حال انجام است و نظریه‌های مختلفی در این زمینه ارائه شده است و هنوز هم نیاز به تحقیقات دارد. در زیر برخی از کارهای تحقیقاتی دیگران بحث شده است.

تحقیقات زیادی در مورد رفتار حرارتی کامپوزیت‌های پلیمری با ماتریس‌ها و پرکننده‌های مختلف انجام شده است. به عنوان مثال، تانگ^۲ و همکاران [49] کامپوزیت پلیمر اتیلن-اتیل اکریلات را با پرکننده کربن دوده بررسی و رفتار PTC مشاهده کردند.

¹ Thermistor

² Tang

سو^۱ و همکاران [47] یک رفتار PTC در یک کامپوزیت پلیمری تقویت شده با دوده مشاهده کردند که مربوط به تفاوت ضریب انبساط حرارتی بین پرکننده و زمینه بود. انبساط ناگهانی در نقطه ذوب پلیمر و شکست زنجیره‌ها و نتیجه آن افزایش مقاومت کامپوزیت است.

پژوهشگران معتقدند که اثر تونل زنی می‌تواند بر رفتار PTC و NTC کامپوزیت اثر بگذارد. اثر تونل زنی^۲ زمانی رخ می‌دهد که فاصله بین پرکننده‌ها برای تونل زدن کمتر از ۱۰ nm باشد. در این فاصله الکترون از تراز رسانش یک پرکننده به تراز رسانش پرکننده دیگر تغییر موقعیت می‌دهد؛ به این پدیده اثر تونل زنی گفته می‌شود [50-53].

در برخی از تحقیقات، گرمای خارجی بر روی یک پلیمر جامد اعمال شده است. در این تحقیقات نانو لوله‌های کربنی چند جداره^۳ [54,55]، فیبر کربن [56,57]، گرافن [58-60]، دوده [48,61] یا پودر فلزی [59] به پلی پروپیلن، اپوکسی [62]، نایلون [63]، پلی وینیلیدن دی فلوئورید^۴ [64] یا پلی اتیلن با چگالی بالا^۵ [65,66] اضافه شدند.

در مورد پلیمرهای پایه جامد، توجیهات مختلفی برای رفتار NTC یا PTC مواد پرکننده در طول اثر ژول وجود دارد. رفتار PTC / NTC با انبساط پلیمر، انتقال فاز [67]، تبلور در زنجیره‌های پلیمری [54]، شکل، توزیع، نسبت ابعاد و اندازه پرکننده‌ها توجیه شده است [62].

1 Xu

2 Tunneling effect

3 Multi-Wall Carbon Nano Tube (MWCNT)

4 polyvinylidene difluoride (PVDF)

5 High Density Poly Ethylene (HDPE)

لی^۱ و همکاران [61] در کامپوزیت پلی اتیلن کم دانسیته و پلی اتیلن با دانسیته‌ی بالا و اتیلن / وینیل استات با پرکننده‌های دوده و کربن فیبری، قبل از 120° C رفتار PTC و بالاتر از 120° C رفتار NTC مشاهده کردند. شین لی^۲ و همکاران [57] همچنین در مورد کامپوزیت پلی اتیلن کم دانسیته و کربن فیبری تا 110° C رفتار PTC و بالاتر از آن رفتار NTC گزارش کردند.

کریستینا^۳ و همکاران [68] برای ماتریس پلی وینیلیدین فلوراید تقویت شده با گرافیت و کربن فیبری تا قبل از 150° C رفتار PTC و پس از 150° C رفتار NTC مشاهده کردند. سایر تحقیقات به نتایج مشابهی منجر شده اند [69-71].

هرگونه نیروی خارجی مانند میدان الکترومغناطیسی [72,73]، میدان الکتریکی القایی [74] و نیروی برشی [75] به طور مکرر برای تهیه کامپوزیت‌های پلیمری محلول، با پرکننده‌های همسو استفاده می‌شود. این مسیرهای ناهمسانگرد، جهت ترجیحی برای انتقال حرارت و الکتریسیته ایجاد می‌کنند.

نظریه ای برای رفتار NTC کامپوزیت‌های در معرض یک نیروی خارجی مانند میدان الکتریکی یا مغناطیسی توسط مسنالی^۴ و همکاران [76] پیشنهاد شده است. آن‌ها اظهار داشتند که با افزایش دمای کامپوزیت، تجمع ثانویه در توزیع مواد پرکننده در مقیاس نانو، مانند نانولوله‌ها اتفاق می‌افتد. این امر منجر به نزدیک شدن این پرکننده‌ها به یکدیگر و ایجاد توزیع نامناسب نانو لوله‌ها می‌شود، در نتیجه مقاومت الکتریکی کاهش می‌یابد [77,78].

در سال ۲۰۱۷ میلادی طاهریان و قربانی [79] به بررسی رفتار الکتریکی و حرارتی کامپوزیت ساخته شده با زمینه‌ی رزین فنولیک و پرکننده‌های گرافیت، گرافیت منبسط شده و کربن فیبری پرداختند. اثر ژول کامپوزیت‌های

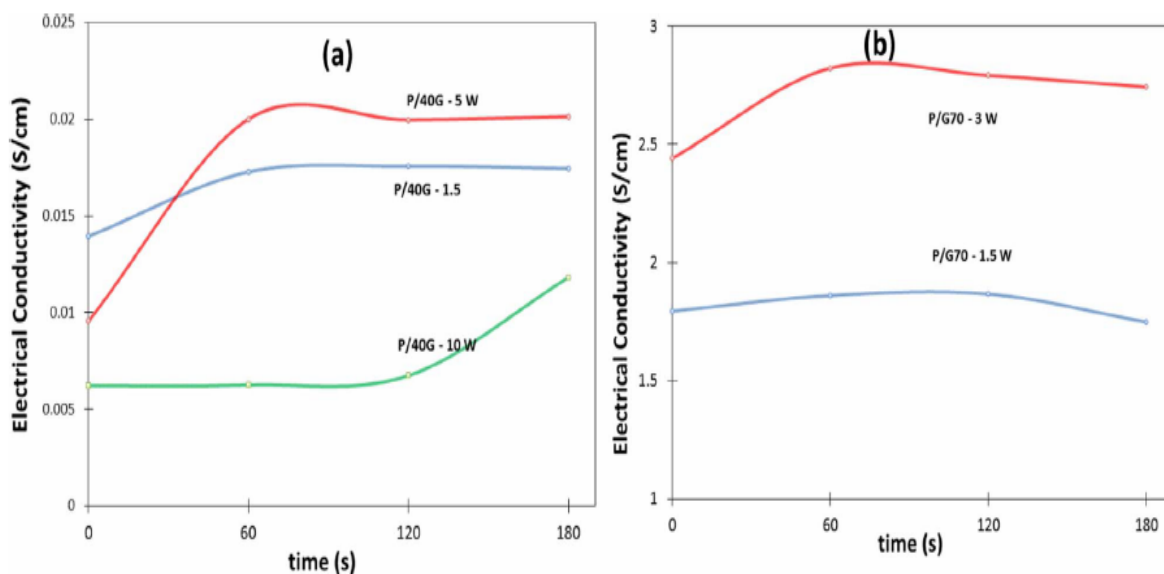
1 Li

2 Xin-lei

3 Cristina

4 McNally

ساخته شده در توان‌های ۵، ۱۰ W و ۵۰ W و زمان‌های مختلف بررسی شد. مطالعات نشان داد که با گذشت زمان رسانایی همهی کامپوزیت افزایش یافته است که نشان دهنده ی رفتار NTC کامپوزیت است.



شکل ۲-۴- نمودار رسانایی- زمان برای آزمون اثر ژول کامپوزیت پلیمر/گرافیت در توان‌های مختلف [79].

۲-۸- روش‌های پولک سازی

روش‌های مختلفی برای تهیه پودرهایی با شکل پولکی وجود دارد:

- روش‌های فیزیکی مانند الکترولیز، پیرولیز، رسوب حرارتی، فرسایش لیزری^۱ و
- روش‌های شیمیایی به عنوان مثال روش احیای شیمیایی یون‌های فلزی یا روش مبتنی بر حلال^۲، احیای شیمیایی توسط تابش، استفاده از الگو، سل-ژل^۳ و ... [80-82].

1 laser ablation
2 Polyol method
3 sol-gel

▪ روش‌های مکانیکی مانند آسیاکاری.

روش پلی ال یک روشی قوی در سنتز طیف گسترده ای از نانو ساختارها است که برای تولید محصول با اندازه و شکل مورد نظر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به منظور دسترسی به محصول دلخواه با کنترل شرایط واکنش مثل دما، غلظت واکنش دهنده‌ها، افزودنی‌ها و ... می‌توان به ساختار مورد نظر دست یافت. در کلیه این فرایندها از یک ماده آغازین به نام پیش ماده استفاده می‌شود. پیش ماده حاوی یون‌های فلزی است که به صورت همگن توزیع شده اند و مزیت اصلی این روش‌ها همگنی شیمیایی محلول و تولید مورفولوژی‌های متنوعی از ذرات مانند کروی، شش وجهی، مکعبی، گل شکل، پولکی و ... است. سمی بودن، نداشتن قابلیت تولید انبوه و آگلومره شدن محصولات از معایب این روش‌های شیمیایی است. همچنین بدلیل حساسیت زیاد پارامترها بر شکل ذرات سنتز شده، عوامل موثر مانند دما، pH، مقدار افزودنی و... باید به طور دقیق کنترل شوند [83].

آسیاکاری یکی از روش‌های تهیه ی پودرهای فلزی با مورفولوژی پولکی است که نسبت به روش‌های شیمیایی بازده بالاتری دارد. در این روش به دلیل اصطکاک بین گلوله‌ها و جداره ی کاپ آسیاب، مقداری آلودگی وارد پودر می‌شود که در روش‌های شیمیایی این آلودگی وجود ندارد و به همین دلیل است که خلوص پودر حاصل در روش‌های شیمیایی بالاتر است. با این حال ظرفیت و سرعت تولید بالاتر، نسبت به سایر روش‌ها باعث شده است که آسیاکاری برای تولید، آلیاژ سازی و ترکیب پودرها در دو حالت تر و خشک مورد استفاده قرار بگیرد [84].

۲-۹- آسیاب سیاره ای

یکی از انواع آسیاب‌های مورد استفاده در فرآیند آلیاژسازی مکانیکی، آسیاب سیاره ای است که در آن چند ده گرم پودر در یک مرحله آسیاب می‌شود و برای تحقیقات آزمایشگاهی مناسب است. حجم محفظه‌ی این نوع آسیاب بین ۴۵ تا ۵۰۰ ml است. این آسیاب شامل یک صفحه ی دوار به همراه چهار، دو و یا یک محفظه است [84].

در این آسیاب صفحه ی دوار در یک جهت چرخیده و محفظه بر اساس مکانیزمی در جهت خلاف حرکت صفحه دوار، حرکت دورانی انجام می دهد. چرخش محفظه و صفحه ی دوار به دور یک محور، باعث ایجاد نیروی گریز از مرکز می شود که بزرگی این نیرو می تواند تا ۲۰ برابر شتاب جاذبه ی زمین نیز برسد. در محفظه ی آسیاب گلوله و پودر به صورت متناوب روی دیواره ی داخلی غلتیده و ساییده می شوند. سپس با سرعت زیاد از جداره ی محفظه جدا شده و به جداره ی روبه روی برخورد می کنند. در این حالت ذرات پودر تحت انرژی ضربه بالا به صورت مداوم جوش خورده و خرد می شوند. مزیت این نوع آسیاب گلوله ای تنها انرژی بالای ضربه نیست، بلکه فرکانس بالای ضربه است که امکان کاهش زمان فرآیند آلیاژسازی مکانیکی را فراهم می کند. ضربات با فرکانس بالا باعث افزایش دمای محفظه می شوند. که در بعضی موارد دمای بالا برای انجام واکنش ضروری است. لازم به ذکر است انرژی ضربه ی گلوله های آسیاب با تغییر سرعت گردش صفحه ی دوار، تغییر می کند [84].

برای این نوع آسیاب از مواد مختلفی برای ساخت محفظه ی آسیاب استفاده می شود که معمول ترین آن ها فولاد کروم سخت شده، فولاد زنگ نزن، کاربید تنگستن و محفظه های سرامیکی از جنس کوراندوم، نیتريد سيليسيوم و اکسيد زیرکنيوم هستند [84].

آسیاکاری در دو حالت انجام می شود، گاهی اوقات پودری از فلز با یک مایع واسطه آسیاب می شود، که به این روش آسیاکاری مرطوب یا تر گفته می شود. اگر آسیاکاری بدون وجود مایع واسطه باشد، به آن آسیاکاری خشک می گویند. روش آسیاکاری تر روش مناسب تری از آسیاکاری خشک برای بدست آوردن محصولات پایه ای رقیق است، زیرا مولکول های حلال روی سطوح ساخته شده ی جدید از ذرات به صورت سطحی جذب می شوند و سطوح انرژی آن ها پایین می رود. اما شرایط جوش خوردن و جمع شدن ذرات پودر در شرایط مرطوب کمتر است. در مجموع آسیاکاری خشک بازده بیشتری از آسیاکاری مرطوب دارد [84].

۲-۱۰- متغیرهای فرآیند آسیاکاری

به طور کلی عوامل موثر بر ترکیب و ساختار نهایی محصول را می‌توان به نوع آسیاب، سرعت آسیاکاری، زمان آسیاکاری، جنس، ابعاد و نحوه ی توزیع گلوله‌ها، نسبت وزنی گلوله به پودر^۱، میزان پر شدن محفظه، اتمسفر آسیاکاری، عوامل کنترل کننده ی فرآیند^۲ و دمای آسیاکاری تقسیم بندی نمود. البته این متغیرها به طور کامل از یکدیگر مستقل نیستند. به عنوان مثال زمان آسیاکاری خود وابسته به نوع آسیاب، ابعاد گلوله‌ها، دمای آسیاکاری، نسبت وزنی گلوله به پودر و... است. علاوه بر این، انرژی بیشتر می‌تواند به وسیله ی افزایش نسبت گلوله به پودر برای یک زمان طولانی به پودر آسیاب شده داده شود [84]. در ادامه به بررسی میزان و نحوه ی تاثیر گذاری این عوامل بر مشخصات محصول نهایی پرداخته می‌شود.

۲-۱۰-۱- نوع آسیاب

از آسیاب‌های مختلف به منظور انجام عملیات آلیاژ سازی مکانیکی و تغییر مورفولوژی استفاده می‌شود. این آسیاب‌ها از نظر ظرفیت، سرعت عملیات، کنترل دما، میزان انرژی انتقال یافته به پودر و میزان آلودگی پودر تفاوت دارند و بسته به نوع پودر، مقدار پودر و ترکیب نهایی مورد نیاز، انتخاب می‌شوند [84].

۲-۱۰-۲- محفظه ی آسیاکاری

انتخاب جنس محفظه اهمیت بسیار زیادی دارد زیرا در اثر برخورد گلوله‌ها با جداره ی داخلی ظرف، امکان سایش و فرسایش جداره و ورود آلودگی به مخلوط پودر وجود دارد. این مسئله منجر به آلودگی و یا تغییر شیمیایی پودر می‌شود. بدیهی است در صورت یکسان نبودن جنس محفظه و پودر، فرآیند سایش باعث آلودگی می‌شود. جنس

1 Ball to Powder weight Ratio (BPR)

2 Process Control Agent (PCA)

محفظه به طور معمول از فولادهای سخت شده، فولاد ابزار، فولاد کروم دار سخت شده، فولادهای تمپر شده (حرارت دیده)، فولاد زنگ نزن و یا کاربید تنگستن است [84].

البته شکل محفظه هم مهم است. به عنوان مثال کف محفظه در مورد آسیاب سیاره ای هم به صورت صاف و هم به صورت انحنا دار طراحی شده است. آلیاژ سازی در نوع صاف با نرخ بالاتری نسبت به نوع انحنا دار انجام می شود. زمان لازم برای رسیدن به یک شدت ثابت از پیک (۱۱۱) در الگوی پراش اشعه ایکس برای مخلوط پودری Si-Ge در محفظه‌ی با کف صاف ۹ h و برای نوع انحنا دار در حدود ۱۵ h گزارش شده است [85]. علاوه بر این وجود انحنا باعث ممانعت از ایجاد منطقه ی مرده در گوشه‌های محفظه شده و تقریباً تمام پودر موجود در آن تحت آسیاکاری قرار می گیرد [86].

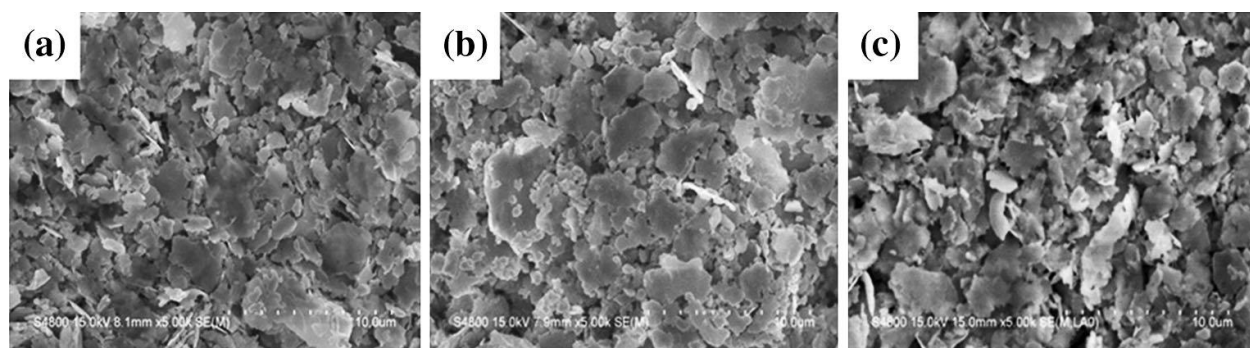
۲-۱۰-۳- سرعت آسیاکاری

به طور کلی با افزایش سرعت چرخش آسیاب، انرژی منتقل شده به پودر افزایش می یابد، اما بسته به نوع آسیاب محدودیت‌هایی در انتخاب حداکثر سرعت وجود دارد. برای مثال چرخش آسیاب در آسیاب‌های افقی با سرعتی بیش از حد بحرانی باعث شده گلوله‌ها به دیواره ی محفظه چسبیده و از انتقال انرژی گلوله‌ها به پودر جلوگیری شود. لذا بایستی انتخاب حداکثر سرعت چرخش در حدی باشد که از یک طرف کمتر از این مقدار بحرانی بوده و از طرف دیگر گلوله‌ها از بالاترین ارتفاع ممکن سقوط کرده تا حداکثر انرژی برخورد تولید شود [84].

محدودیت دیگر استفاده از سرعت بالا، افزایش دمای محفظه است. البته این مسئله در مواردی که جهت همگن سازی و یا آلیاژ سازی به نفوذ نیاز است، مفید به نظر می رسد. از طرف دیگر با افزایش دما امکان آلودگی پودر نیز بیشتر می شود. همچنین افزایش دما باعث تسریع فرآیندهای تغییر فاز شده و در نتیجه تجزیه ی محلول‌های جامد فوق اشباع یا دیگر فازهای شبه پایدار را به دنبال دارد. گزارش شده است که به کارگیری سرعت بالا در آسیاکاری

منجر به افزایش اندازه‌ی بلوری پودر نهایی شده و مقدار کرنش داخلی بلورها به علت پدیده‌ی تبلور مجدد کاهش می‌یابد [87].

لی^۱ و همکاران [88] با سرعت‌های ۲۷۰، ۲۰۰، ۳۵۰ rpm و نسبت گلوله به پودر ۱۵:۱ و زمان ۳۰ h پودر نقره را آسیاب کردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این پودرها در شکل ۲-۵ قابل مشاهده است. همان طور که مشاهده می‌شود، همه نمونه‌های آسیاب شده یک تغییر شکل پلاستیک مناسب را نشان می‌دهند. با این حال، تعداد زیادی از ذرات کوچک را می‌توان در قسمت a و b مشاهده کرد. اما در قسمت c یکنواختی بهتر است.



شکل ۲-۵- تصاویر SEM از پودر نقره بعد از آسیاب به مدت ۳۰ h (a) ۲۰۰ rpm (b) ۲۷۰ rpm (c) ۳۵۰ rpm [88].

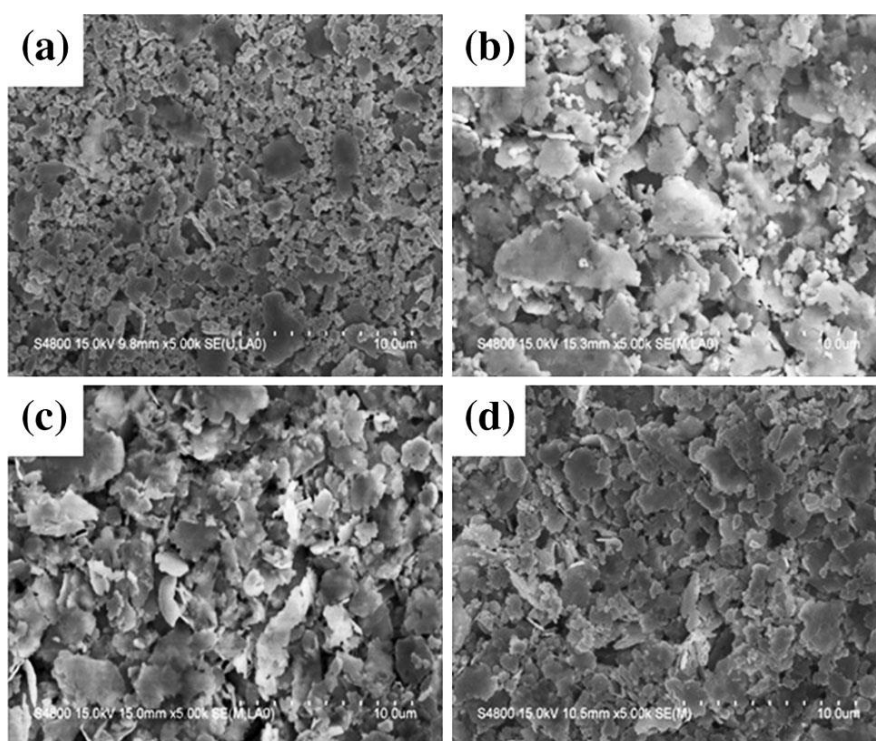
۲-۱۰-۴- زمان آسیاکاری

زمان آسیاب یکی از مهمترین پارامترهای موثر بر ساختار و اندازه پودر است [89]. اگر مخلوط پودری بیش از حد مورد نیاز، آسیاب شود از یک طرف میزان آلودگی افزایش یافته و از طرف دیگر امکان تشکیل فازهای ناخواسته وجود دارد. بنابراین بهتر است که زمان آسیاکاری از زمان مورد نیاز طولانی تر نشود. معمولاً زمان بهینه مربوط به حالتی است که بین دو پدیده‌ی شکست و جوش سرد حالتی پایا پدید آمده و یا ترکیب نهایی مورد نظر تشکیل

¹ Li

شده باشد. این زمان خود به نوع آسیاب مورد استفاده، شدت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری وابسته است [84].

لی و همکاران [88] با تغییر زمان آسیاب و طبق شرایط زیر به آسیاکاری پودرهای نقره پرداختند. سرعت ۳۵۰ rpm / نسبت گلوله به پودر ۱۵:۱ / زمان‌های ۳۰، ۱۸، ۱۲، ۳۶ h / تصاویر SEM مربوط به آسیاکاری زمان‌های مختلف در شکل ۶-۲ دیده می‌شود.



شکل ۶-۲- تصاویر SEM پولک‌های نقره در زمان‌های مختلف آسیاکاری

(a) ۱۲h، (b) ۱۸h، (c) ۳۰h و (d) ۳۶h [88].

۲-۱۰-۵- جنس، ابعاد و نحوه ی توزیع گلوله‌ها

جنس گلوله‌ها عمدتاً مشابه جنس محفظه است چرا که موجب کاهش آلودگی ناشی از سایش می‌شود. البته چگالی گلوله‌ها باید به گونه ای باشد که حین برخورد گلوله‌ها به ذرات پودر انرژی کافی به آن‌ها منتقل شود. گلوله‌های آسیاب از جنس‌های مختلفی ساخته شده اند به عنوان مثال گلوله‌های فولادی مانند فولاد زنگ نزن یا فولاد کروم دار شده، گلوله‌های سرامیکی مانند گلوله‌های آلومینایی یا زیرکونیایی و ... [84].

ابعاد گلوله‌ها نیز بر راندمان فرآیند آسیاکاری موثر است. به طور کلی انتخاب گلوله‌ی بزرگ و یا با چگالی بیشتر مناسب‌تر است. زیرا با افزایش وزن گلوله‌ها میزان انرژی منتقل شده به پودر افزایش می‌یابد. در همین راستا دیده شده است که ترکیب نهایی پودر به ابعاد گلوله بستگی دارد. مثلاً وقتی برای آسیاکاری مخلوط پودری Ti-Al از گلوله‌هایی به قطر ۱۵ mm استفاده می‌شود، محصول به صورت محلول جامد آلومینیوم در تیتانیوم است. اما استفاده از گلوله‌هایی با قطر ۲۰ و ۲۵ mm سبب تشکیل مخلوطی از تیتانیوم و آلومینیوم شده که با افزایش زمان آسیاکاری تغییری نمی‌کند [90].

بسیاری از محققین در آزمایش‌های خود از گلوله‌ای با اندازه‌ی یکسان استفاده می‌کنند، اما استفاده از گلوله‌های با قطرهای مختلف نیز گزارش شده است. پیش بینی می‌شود که استفاده از گلوله با قطرهای مختلف افزایش انرژی ناشی از برخورد را به دنبال دارد. پدیده‌ی رایج حین مراحل اولیه‌ی آسیاکاری امکان چسبیدن پودر به سطح گلوله‌ها و ایجاد پوشش روی آن‌ها از طریق جوش سرد است. این مسئله مزایایی به دنبال دارد، به طور مثال از سایش بیشتر گلوله‌ها جلوگیری کرده و لذا آلودگی پودر را کاهش می‌دهد. بر اساس مطالعات انجام شده در صورت استفاده از گلوله‌های با ابعاد مختلف به علت فراهم شدن نیروی برشی لازم جهت جداسازی پودر از سطح گلوله‌ها میزان جوش سرد و چسبیدن پودر روی سطح گلوله‌ها کاهش می‌یابد [84].

۲-۱۰-۶- نسبت وزنی گلوله به پودر

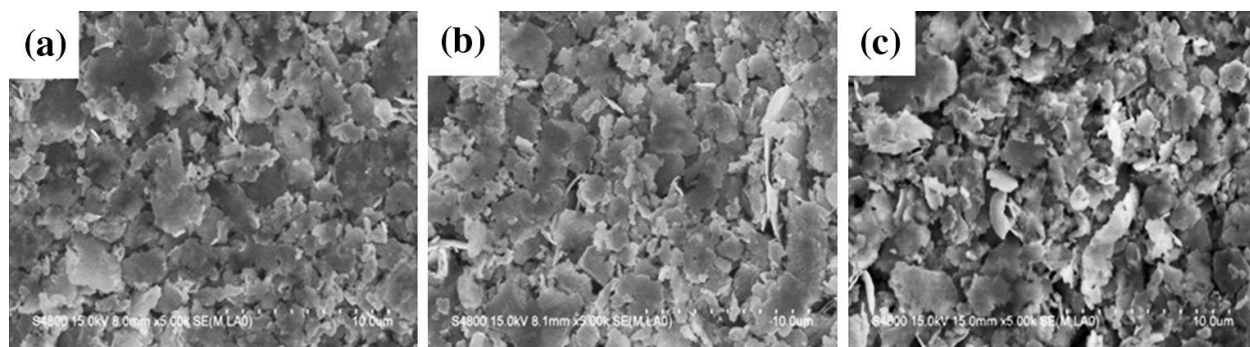
نسبت وزنی گلوله به پودر که برخی به آن نسبت شارژ^۱ نیز می‌گویند از جمله عوامل مهم در فرآیند آسیاکاری است. دیده شده است که این نسبت از ۱:۱ تا ۲۲۰:۱ تغییر می‌کند. معمولاً هنگام استفاده از آسیاب‌های با ظرفیت کمتر از نسبت ۱۰:۱ استفاده می‌شود؛ در حالیکه در آسیاب‌های با ظرفیت بالاتر مانند آسیاب‌های ساینده به حدود ۵۰:۱ و یا حتی ۱۰۰:۱ نیز می‌رسد. در مورد آسیاب‌های سیاره‌ای مقدار این نسبت معمولاً ۲۰:۱ انتخاب می‌شود. اهمیت مقدار BPR به علت تاثیر آن بر زمان لازم برای تشکیل فاز مشخص است که با افزایش مقدار آن، زمان لازم برای انجام فرآیند کاهش می‌یابد [84].

نسبت وزن گلوله به پودر متغیر مهمی در فرآیند آسیاکاری است، که به طور مستقیم بر درجه ی پولکی شدن و کیفیت ذرات تأثیر می‌گذارد. در BPR کم ممکن است به دست آوردن دانه‌های چند لایه با آن انرژی ضربه آسان نباشد و انرژی برشی برای مسطح کردن ذرات و تبدیل آنان به پولک کافی نباشد. در حالی که، یک BPR زیاد، به دلیل افزایش در وزن توپ‌ها، احتمال برخورد در واحد زمان را افزایش می‌دهد و در نتیجه انرژی بیشتری به مواد اولیه منتقل می‌شود، بنابراین تشکیل مورفولوژی سریع تر صورت می‌گیرد. اما اگر این نسبت از مقدار بهینه فراتر رود، بین گلوله‌ها و دیواره داخلی کاپ بیش از حد، سایش وجود خواهد داشت. در نتیجه، ناخالصی وارد پودر شده و روی خواص پودر تأثیر خواهد گذاشت [91].

لی و همکاران [88] با نسبت وزن گلوله به پودر به ترتیب ۹:۱ ، ۱۲:۱ ، ۱۵:۱ و سرعت چرخش ۳۵۰ rpm برای بررسی اثر این نسبت‌ها، پودر نقره را آسیاب کردند. شکل ۲-۷ تصاویر SEM از پودرهای نقره‌ای آسیاب شده را به مدت ۳۰ h تحت مقدار BPR مختلف نشان می‌دهد. در شکل ۲-۷ مشاهده می‌شود که تمام نمونه‌های آسیاب

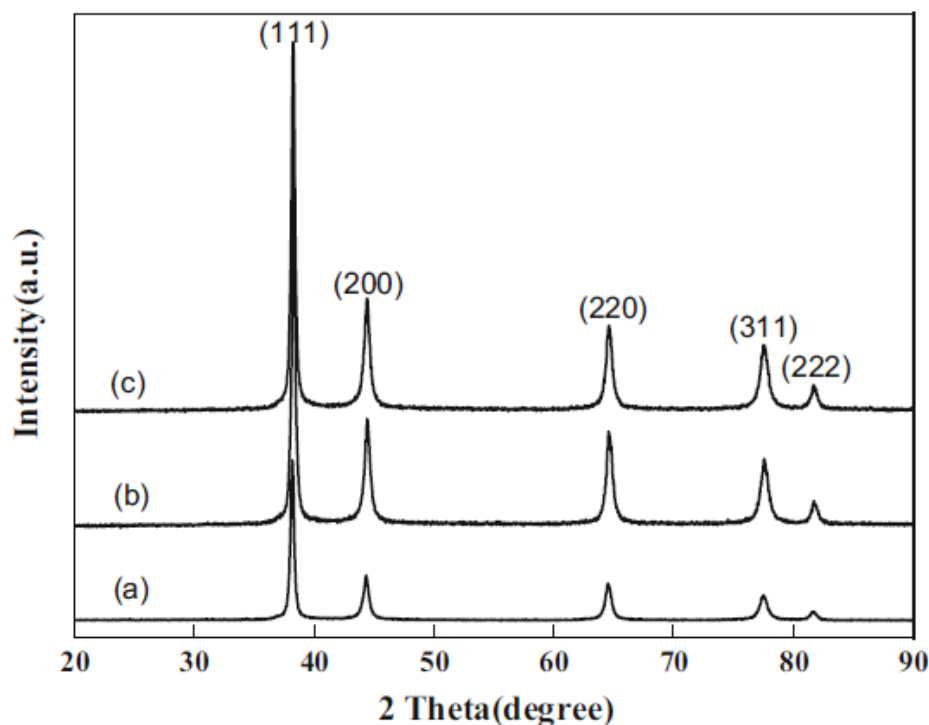
1 Charge Ratio (CR)

شده تغییر شکل پلاستیک مناسبی داشته و افزایش بسیار زیاد اندازه پولک‌های نانو را نشان می‌دهند. طبق تصویر یکنواختی و پراکندگی پودرهای پولکی در قسمت c با افزایش نسبت گلوله به پودر بهتر از a و b است.



شکل ۲-۷- تصاویر SEM از پولک‌های نقره تحت مقادیر مختلف BPR (a ۹:۱ (b ۱۲:۱ (c ۱۵:۱ [88].

شکل ۲-۸ الگوهای پراش پرتو X به دست آمده تحت مقادیر مختلف BPR را نشان می‌دهد، که برای شناسایی فاز مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که مشاهده می‌شود، تمام پیک‌ها مطابق با نقره کریستالی هستند، که نشان می‌دهد پودر به دست آمده در واقع پودر نقره ای با ساختار مکعبی مرکز وجوه پر است. در عین حال، هیچ پراش قابل توجهی از موادی مانند SiO_2 و Ag_2O به جز Ag وجود ندارد. این به این معناست که پودر آسیاب شده بسیار خالص است، که از بروز واکنش اکسیداسیون و ناخالصی‌های ادعا شده ناشی از اصطکاک و سایش با افزایش نسبت گلوله به پودر صرف نظر می‌کند [88].

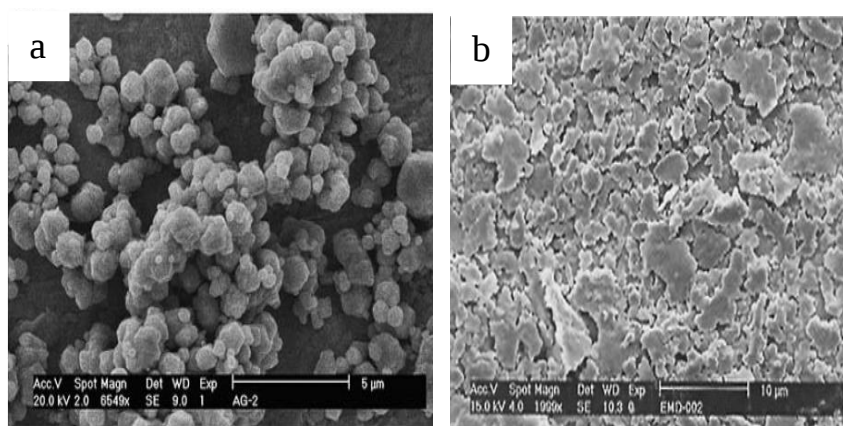


شکل ۲-۸- الگوی پراش نقره‌ی پولکی با مقادیر مختلف BPR [88].

۲-۱۰-۷- میزان پر شدن محفظه

از آنجا که آلیاژسازی و تغییر مورفولوژی در اثر نیروی حاصل از برخورد گلوله‌ها با ذرات صورت می‌گیرد، باید فضای کافی برای حرکت آزاد گلوله‌ها و ذرات پودر در محفظه‌ی آسیاب وجود داشته باشد. بنابراین میزان پر شدن ظرف با پودر و گلوله‌ها مهم است. اگر تعداد گلوله‌ها و مقدار پودر کم باشد، نرخ تولید هم بسیار کم خواهد بود. از طرف دیگر با افزایش میزان پر شدن محفظه، فضای کافی جهت حرکت گلوله‌ها وجود نداشته و لذا انرژی ضربه‌ای کمتر توسط گلوله‌ها به ذرات پودر منتقل می‌شود. از این رو معمولاً ۵۰٪ حجم ظرف را برای حرکت آزاد گلوله‌ها در نظر می‌گیرند [84].

اسپانجینگ^۱ [92] در سال ۲۰۰۶ میلادی به کمک آسیاب گلوله‌ای پودر نقره‌ی پولکی تولید کرده و سپس با استفاده از این پودر یک لایه‌ی نازک رسانا ساخت. این پژوهشگر ابتدا با کاهش یون نیترات نقره توسط آسکوربیک اسید با روش پلی ال نقره‌ی کروی تولید کرده، سپس پودر حاصل را توسط آسیاب گلوله‌ای در کاپ و گلوله‌های زیرکونیا، با سرعت ۲۵۰ rpm و افزودنی‌هایی به مدت ۸ h آسیاب کرد. در انتها پودر حاصل سه بار با آب مقطر شسته شده و در آون خشک شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پودر نقره‌ی کروی و پولکی در شکل ۹-۲ قابل مشاهده است.



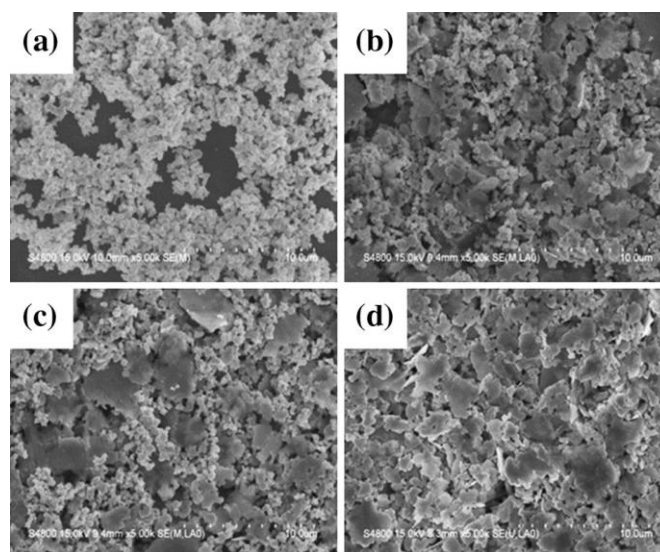
شکل ۹-۲- تصاویر SEM از پودرهای نقره (a) پودر نقره‌ی کروی سنتز شده با روش پلی ال (b) پودر نقره‌ی پولکی تولید شده با آسیاب گلوله‌ای [92].

در سال ۲۰۱۶ لی و همکاران [88] با استفاده از آسیاب گلوله‌ای پودر نقره‌ی پولکی شکل تولید کردند. آنان با بررسی عوامل موثر بر شکل نقره از جمله اثر افزودنی‌ها، زمان، سرعت آسیاب و ... بهترین شرایط برای تولید پولک نقره را پیدا کردند. برای به دست آوردن محصول مطلوب، یک سری آزمایشات با پارامترهای مختلف انجام شده است. در یک روش مرسوم، مقدار مشخصی از اسید استئاریک و اسید اولئیک در اتیل الکل حل شده، سپس محلول

1 Songping

مخلوط شده به محفظه حاوی گلوله‌های آسیاب و پودر نقره اضافه شده است. پس از اتمام آسیاب، پودر نقره از دوغاب جدا شد و پس از شستشو با الکل، در دمای 60°C به مدت ۱۲ h در کوره خشک شد.

برای جلوگیری از جوش خوردن ذرات به یکدیگر عمدتاً از مواد چرب استفاده می‌شود که روی سطح ذرات می‌نشینند و مانع تجمع ذرات می‌شوند. به منظور بررسی نقش این افزودنی‌ها از دو ماده به نام‌های استئاریک اسید و اولئیک اسید استفاده می‌شود و سایر پارامترهای آسیاب ثابت می‌مانند. پارامترهای ثابت عبارتند از: سرعت آسیاب ۲۰۰ rpm، نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵:۱، زمان ۱۸ h و مقدار افزودنی ۲ wt% که برای یک نمونه فقط دو درصد وزنی استئاریک اسید و نمونه‌ی دیگر حاوی دو درصد وزنی اولئیک اسید و نمونه‌ی سوم شامل ۱/۵ wt% استئاریک اسید و ۰/۵ wt% اولئیک اسید بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودرهای آسیاب شده با شرایط بالا در شکل ۲-۱۰ قابل مشاهده است [88].



شکل ۲-۱۰- تصاویر SEM از پودر اولیه و پودرهای آسیاب شده با افزودنی‌های مختلف

(a) پودر نقره‌ی اولیه، (b) استئاریک اسید، (c) اولئیک اسید، (d) ترکیبی از ۱/۵ wt% استئاریک اسید و ۰/۵ wt% اولئیک اسید [88].

طبق تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به نظر می‌رسد که استفاده از مخلوط اسید استئاریک و اسید اولئیک تمایل به تسریع روند تغییر شکل پلاستیک در شرایط مشابه دارد.

در پژوهشی که توسط لی و همکاران انجام شد؛ پودر نقره‌ی پولکی در مقیاس میکرو با روش آسیاکاری تولید شد و از این پودر جهت تولید چسب رسانا برای استفاده در سلول‌های خورشیدی کمک گرفته شد. با تلاش‌های لی و همکاران پارامترهای آسیاب به منظور تولید پولک نقره بهینه شدند که عبارتند از :

○ نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۵:۱

○ سرعت ۳۵۰ rpm

○ زمان ۳۰ h

○ ترکیبی از افزودنی‌های استئاریک اسید با ۱/۵ wt% و اولئیک اسید ۰/۵ wt%

آنالیزهای انجام شده روی پودر حاصل نشان داد که پولک‌های تولید شده دارای میانگین اندازه ذره $4\mu\text{m}$ و سطح ویژه $0.64\text{ m}^2/\text{g}$ هستند. همچنین نتایج آنالیزهای XRD و TGA نشان داد که پودر حاصل خالص بوده و اثری از جذب افزودنی‌هایی چون استئاریک اسید و اولئیک اسید در آن‌ها دیده نشده است لذا برای ساخت چسب رسانا می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد [88].

روزن^۱ و همکاران [93] ابتدا پودر مس را با مورفولوژی کروی به روش شیمیایی سنتز کردند، سپس با استفاده از روش آسیاکاری تر، مورفولوژی پودر را به پولکی تغییر دادند و با استفاده از این پودر، جوهر رسانا ساختند.

1 Rosen

فصل سوم: مواد و روش ها

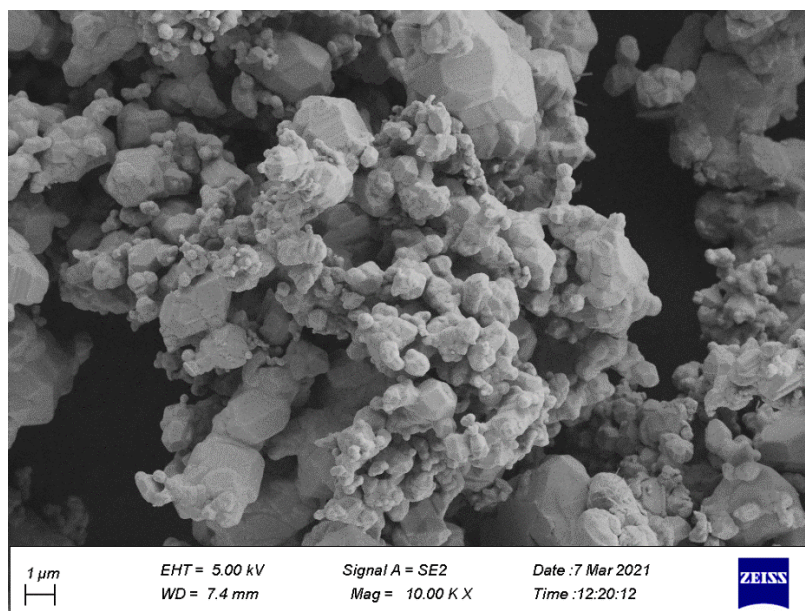
۳-۱- مواد اولیه

۳-۱-۱- پودر مس

به منظور تهیه ی پودر مس با مورفولوژی پولکی از پودر مس با ساختار کروی استفاده شد. پودر مس مورد استفاده دارای ابعاد کوچکتر از $20\mu\text{m}$ و خلوص $99/9\%$ از شرکت پوریان شیمی، ساخت آلمان خریداری شد.

۳-۱-۲- پودر نقره

پودر نقره نیز با خلوص $99/9\%$ از شرکت پوریان شیمی خریداری شد. ابعاد این پودر کمتر از $10\mu\text{m}$ بود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آن قبل از آسیاکاری در شکل ۳-۱-۳ دیده می شود.

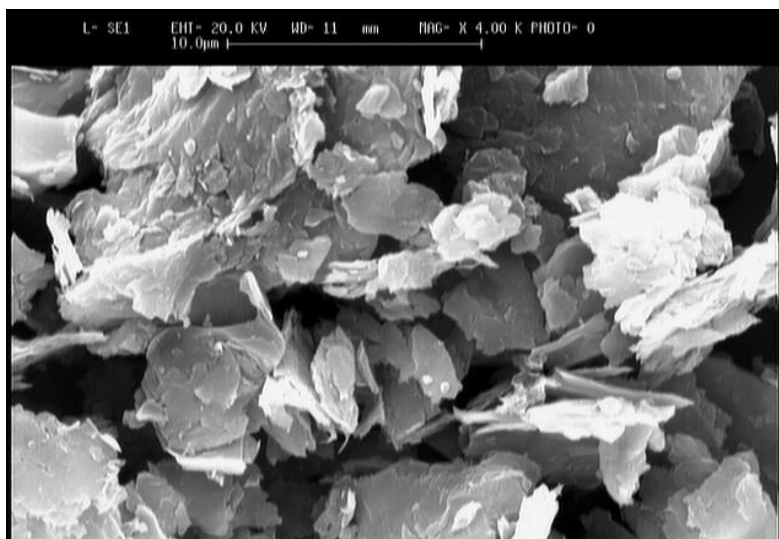


شکل ۳-۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی پودر نقره قبل از آسیاکاری.

۳-۱-۳- گرافیت

گرافیت به دو صورت طبیعی و سنتزی موجود است. گرافیت طبیعی از سنگ معدن استخراج می‌شود و پولکی شکل است. گرافیت یک ساختار لایه ای از اتم‌های کربن با هیبرید SP^2 دارد و بدلیل ویژگی آن ایزوتروپی، در راستای لایه‌ها هدایت الکتریکی 2000 S/cm و بالعکس در جهت عمود بر لایه‌ها دارای رسانایی 50 S/cm است [94]. اندازه ذرات گرافیت، نقش قابل توجهی بر مشخصات کامپوزیت دارد. هرچه اندازه دانه بزرگتر، هدایت بیشتر و خواص مکانیکی کمتر است [95].

تصویر FESEM گرافیت در شکل ۲-۳ دیده می‌شود. دانسیته گرافیت با برند مرک، $2/35 \text{ g/cm}^3$ است.

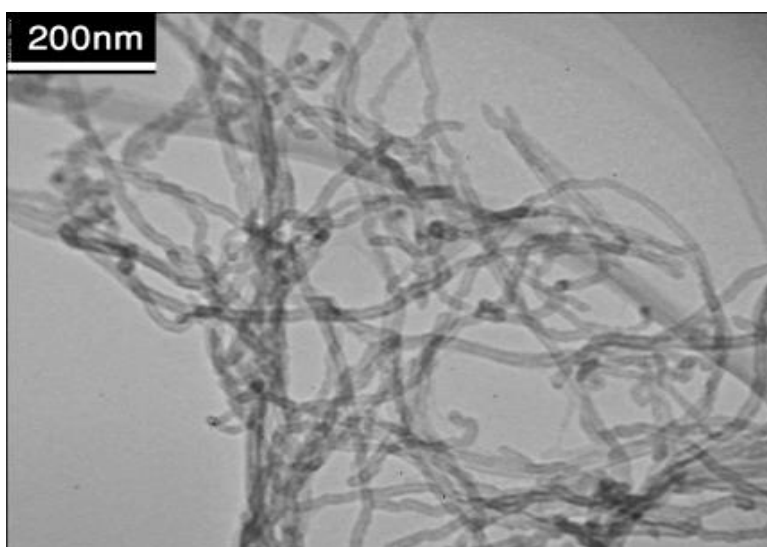


شکل ۲-۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر گرافیت [96].

۳-۱-۴ - نانو لوله‌ی کربنی چند جداره

نانو لوله کربنی می‌تواند به عنوان یک پر کننده کربنی باعث افزایش هدایت الکتریکی و خواص مکانیکی کامپوزیت شود. اما نانو لوله‌های کربنی بدلیل داشتن نسبت طول به قطر زیاد و انرژی سطحی بالا، آگلومره می‌شوند و این مسئله باعث می‌شود که خواص کامپوزیت به شدت افت نماید. روش‌های هم زدن نانو لوله‌ها با پلیمر روی آگلومراسیون و خواص کامپوزیت موثر است [97].

MWCNT با قطر خارجی ۱۵ nm و طول ۳۰ m μ (AR حدود ۱۵۰۰) از شرکت هوفراندیش ساخت کشور چین خریداری شده است. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری^۱ نانولوله‌های کربنی در شکل ۳-۳ دیده می‌شود.



شکل ۳-۳- تصویر TEM نانو لوله‌های کربنی [96].

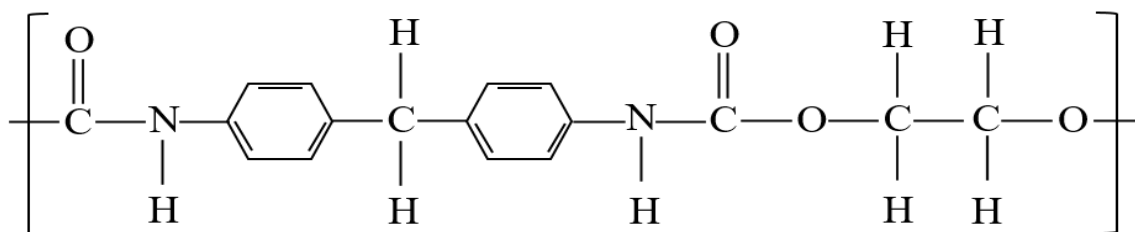
¹ Transmission Electron Microscope (TEM)

۳-۱-۵- رزین پلی یورتان^۱

ویژگی‌های رزین مورد استفاده در جدول ۳-۱ آورده شده است. ساختار شیمیایی این پلیمر نیز در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود.

جدول ۳-۱- مشخصات فیزیکی رزین پلی یورتان

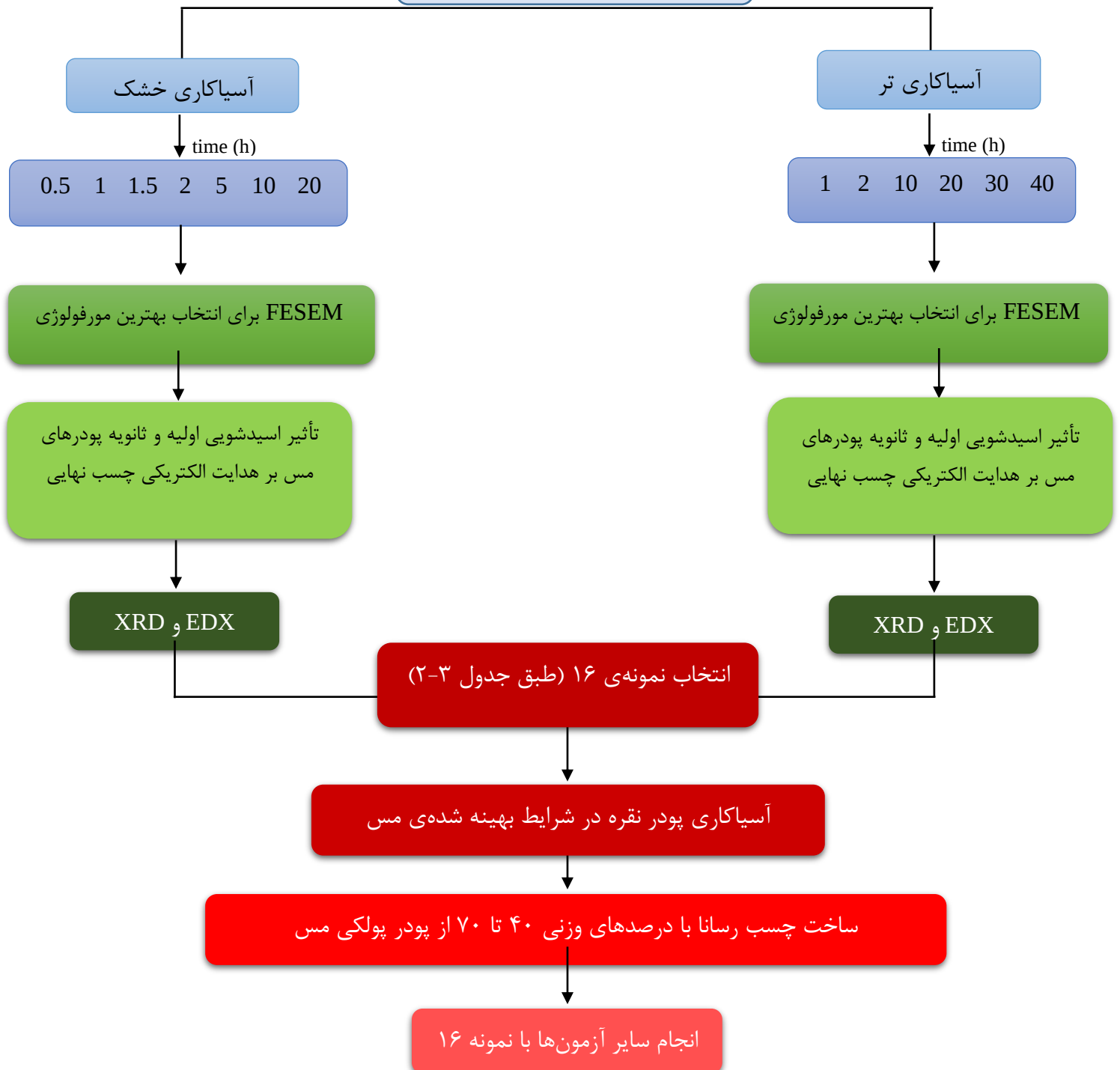
نوع رزین	رنگ	ویسکوزیته [ps]	دانسیته [g/cm ³]	نسبت مخلوط سازی رزین و هاردنر اصلاح شده	زمان ژل شدن (h)	دما (°C)
پلی یورتان هواپیمایی	شفاف	۹۳	۰/۹۹	۱/۲	۱۰	۲۵



شکل ۳-۴- ساختار شیمیایی رزین پلی یورتان.

مراحل تولید پودر پولکی، در نمودار درختی شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

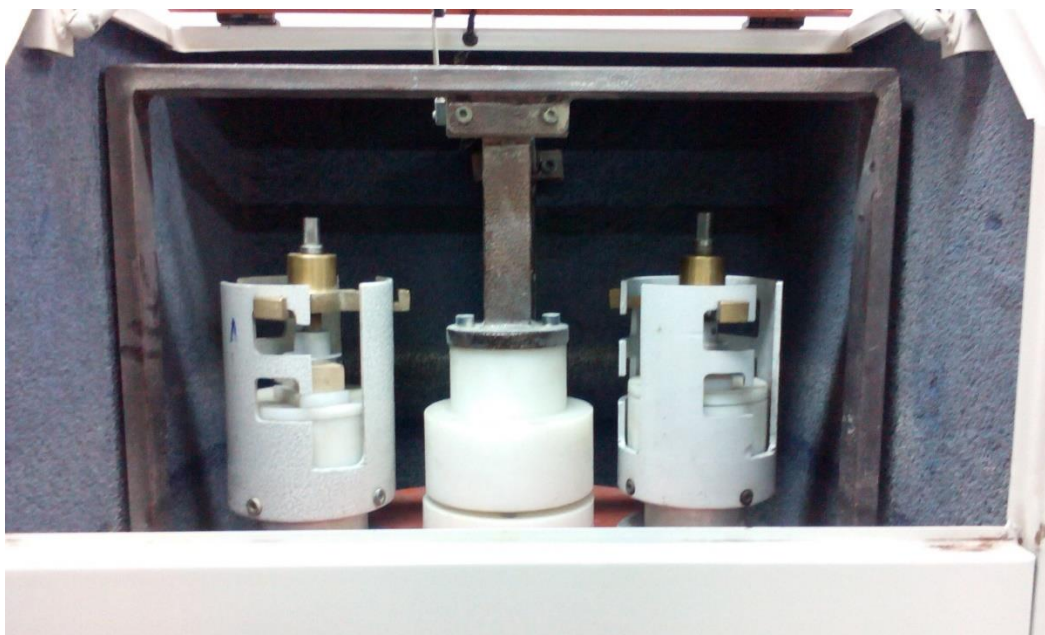
مراحل تهیه ی پودر پولکی مس و نقره



شکل ۳-۵- نمودار درختی مراحل تولید پودر پولکی.

۳-۲- شرایط آسیاکاری

آسیاب مورد استفاده در این پروژه ساخت کشور ایران و شرکت نانوشات است؛ که تصویر آن در شکل ۳-۶ دیده می‌شود.



شکل ۳-۶- تصویر محفظه‌ی دستگاه آسیاب گلوله‌ای.

شرایط آسیاکاری در حالت تر و خشک به شرح زیر است:

۳-۲-۱- آسیاکاری در حالت خشک

آسیاکاری پودر مس با مورفولوژی کروی، به منظور رسیدن به مورفولوژی پولکی، در حالت خشک طبق شرایط زیر انجام گرفت:

- محفظه‌ی آسیاب از پلی آمید با گلوله‌های فولادی

- نسبت وزنی گلوله به پودر ۲۰:۱
- گلوله‌های فولادی با اندازه‌های مختلف از ۵ تا ۲۰ mm
- یک درصد وزنی استتاریک اسید
- سرعت ۶۰۰ rpm
- زمان آسیاکاری ۰.۵، ۱، ۱.۵، ۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ h

۳-۲-۲- آسیاکاری تر

- محفظه‌ی آسیاب از پلی آمید با گلوله‌های فولادی
 - نسبت وزن گلوله به پودر ۲۰:۱
 - گلوله‌های فولادی با اندازه‌های مختلف از ۵ تا ۲۰ mm
 - یک درصد وزنی استتاریک اسید
 - سرعت ۳۵۰ rpm
 - ۴۰ ml اتانول
 - زمان آسیاکاری ۱، ۲، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ h
- در حالت مرطوب، سرعت چرخش دستگاه کمتر از حالت خشک در نظر گرفته شد زیرا در سرعت‌های بالا امکان پاشش محلول به بیرون از کاپ وجود دارد. پس از اتمام فرآیند، اتانول دور ریخته شد و پودر مس پس از سه بار شستشو با استن، تحت حرارت خشک شد.

پارامتر متغیر در هر دو فرآیند آسیاکاری تر و خشک، زمان بود و طبق شرایط بالا پودر مس در زمان‌های مختلف آسیاب شد. نمونه برداری از پودرها در زمان‌های مختلف انجام شد تا بهترین زمان برای رسیدن به ساختار پولکی مشخص شود. پارامتر دیگری که تأثیر آن در هدایت الکتریکی چسب نهایی بررسی شد اسید شویی بود. در هر دو روش مرطوب و خشک، بهترین پودر پولکی، اسید شویی شد و برای ساخت چسب مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۳- نحوه ی اسید شویی پودر مس

مقدار معینی از پودر مس درون بشر ریخته شد و سپس سه برابر وزن آن اسید کلریک، روی آن ریخته شد. مدت ۱۵ min کافی است تا آلودگی‌ها (چربی ناشی از استئاریک اسید) و اکسیدها در اسید حل شوند و در انتها پس از تخلیه ی اسید، پودر مس ۵ بار توسط استن شسته و در آون خشک شد. پس از خشک شدن، پودر مس کلوخه شده که پس از کوبش توسط هاون، پودری همگن برای ساخت چسب آماده شد.

بر اساس شکل ۳-۵ و جدول ۳-۲ هدف تعیین بهترین زمان برای تشکیل مورفولوژی پولکی است. ابتدا، ۱۰ gr پودر مس در کاپ آسیاب ریخته شد و در زمان‌های مشخص شده برای حالت مرطوب و خشک دستگاه متوقف شد تا حدود ۰/۱ gr پودر برای بررسی مورفولوژی برداشته شود. پس از بررسی تصاویر به دست آمده از این تجزیه و تحلیل، بهترین زمان برای تشکیل پولک در شرایط تر و خشک تعیین شد. پس از انتخاب زمان بهینه، اثر اسیدشویی پودر روی هدایت الکتریکی چسب، قبل و بعد از آسیاکاری، در زمان بهینه ی آسیاکاری بررسی شد. سپس ۱۰ gr پودر مس دوباره درون محفظه ریخته شد و در شرایط بهینه (چه از لحاظ زمان و چه از لحاظ اسید شویی) آسیاب شد. پودر بدست آمده جهت مطالعات فازی، بررسی استحکام برشی و اندازه گیری هدایت الکتریکی مورد استفاده قرار گرفت. در شرایطی که بهترین پودر مس پولکی ساخته شد، پودر نقره‌ی

کروی هم تحت آسیاکاری قرار گرفت. یعنی شرایط آسیاکاری حالت تر و زمان‌های ۱۰ و ۲۰ h. با این تفاوت که اسیدشویی روی پودر نقره صورت نگرفت. این دو نمونه طبق جدول ۲-۳ نمونه‌های ۱۹ و ۲۰ هستند.

جدول ۲-۳- مشخصات نمونه پودرهای آسیاب شده

شماره نمونه	اسیدشویی		نوع و زمان (h)
	اولیه	ثانویه	
۱	-	✓	مس خالص
۲	-	-	۰/۵ / خشک
۳	-	-	۱ / خشک
۴	-	-	۱/۵ / خشک
۵	-	-	۲ / خشک
۶	-	✓	۲ / خشک
۷	✓	-	۲ / خشک
۸	✓	✓	۲ / خشک
۹	-	-	۵ / خشک
۱۰	-	-	۱۰ / خشک

۱۱	-	۲۰/ خشک	-
۱۲	-	۱/ تر	-
۱۳	-	۲/ تر	-
۱۴	-	۱۰/ تر	-
۱۵	√	۲۰/ تر	-
۱۶	√	۲۰/ تر	√
۱۷	-	۳۰/ تر	-
۱۸	-	۴۰/ تر	-
۱۹	-	۱۰/ تر	-
۲۰	-	۲۰/ تر	-

۳-۴- نحوه ی ساخت چسب رسانا

از آنجا که زمان بهینه در حالت خشک ۲ h و در حالت مرطوب ۲۰ h انتخاب شد، بنابراین اثر اسیدشویی اولیه و اسیدشویی ثانویه روی این پودرها بررسی شد. نامگذاری نمونه‌های پودر بر اساس زمان و نحوه آسیاب و اثر اسیدشویی در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. نمونه ۱، مس اولیه کروی است و سایر نمونه‌ها پودرهایی هستند که در زمان‌های مختلف آسیاب شده‌اند. به عنوان مثال، نمونه‌های ۲، ۳، ۴ و ۵ به ترتیب در ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ h

و نمونه‌های ۵ تا ۸ همه در ۲ h و حالت خشک، با اثر اسیدشویی، آسیاب شده‌اند. نمونه‌های ۱۲ تا ۱۸ در حالت مرطوب آسیاب شده‌اند. به عنوان مثال، نمونه‌های ۱۷ و ۱۸ به ترتیب در ۲۰ و ۳۰ h آسیاب شدند.

مس کروی و مس پولکی بدست آمده از حالت تر و خشک با مقداری غلظت دهنده‌ی تجاری (بنتون ۳۴)، در رزین پلی یورتان وارد شده و سپس با همزن به مدت ۴ min هم زده شد تا چسب رسانایی بدست آید. همزن یک موتور کوچک، مدل Saeshin Strong 204 بود که تصویر آن در شکل ۳-۷ دیده می‌شود. نمودار رسانایی الکتریکی برای هر یک از کامپوزیت‌های ساخته شده با اشکال کروی و پولکی رسم شد.



شکل ۳-۷- تصویر همزن مورد استفاده برای مخلوط سازی چسب‌ها.

با استفاده از درصدهای مختلفی از پودر مس پولکی تهیه شده در حالت تر، شامل ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰ %، چسب ساخته شد. علت انتخاب این مقادیر این بود که در مقادیر کمتر از ۳۰ %، چسب ساخته شده رسانایی نارسا است و مقادیر بیشتر از ۷۰ % هم سبب افزایش ویسکوزیته خواهد شد. لازم به ذکر است که همه‌ی چسب‌های ساخته شده شامل یک درصد ماده افزودنی به عنوان غلظت دهنده بودند. به عنوان مثال چسب ساخته شده با ۶۰ % مس حاوی ۳۹ % رزین و هاردنر اصلاح شده و یک درصد ماده افزودنی بود. ترتیب مخلوط سازی این مواد با هم به این صورت بود که ابتدا پودر مس با مقدار مناسب رزین حدود ۳ min هم زده شد، سپس با افزودن هاردنر اصلاح شده، ترکیب ۳ min دیگر مخلوط شد. در پایان هم غلظت دهنده اضافه شد و به مدت ۲ min هم زده شد. پخت چسب در دما و شرایط محیط صورت گرفت و پس از ۲۴ h به استحکام نهایی رسید.

علاوه بر فیلرهای مس کروی و پولکی با فیلرهای گرافیت، نانولوله‌ی کربنی چند جداره و نقره به همراه رزین پلی یورتان هوایی چسب رسانا با درصدهای مختلف فیلر ساخته شد. برای ساخت چسب رسانا با فیلر گرافیت، بدلیل دانسیته‌ی پایین گرافیت و زیاد بودن مقدار آن در کامپوزیت، به منظور دستیابی به ویسکوزیته‌ی مناسب، هم وزن گرافیت، استن به مخلوط کامپوزیت اضافه شد و در درصدهای وزنی ۲۰ الی ۷۰ % گرافیت، چسب ساخته شد. نمودار رسانایی بر حسب درصد وزنی فیلر برای این کامپوزیت‌ها رسم شد.

در ساخت چسب رسانا با فیلر نانو لوله‌ی کربنی، بدلیل تمایل زیاد این ذرات به آگلومراسیون ابتدا این ذرات در حلال استن در دمای ۲۰ °C به مدت ۳ h توسط همزن مغناطیسی پراکنده شدند و پس از تبخیر کامل استن، از این فیلر در ساخت چسب رسانا استفاده شد. مشابه چسب رسانای گرافیتی برای ساخت چسب با نانو لوله‌ها هم،

هم وزن فیلر، استن به مخلوط کامپوزیت اضافه شد و مخلوط سازی توسط هم زن مکانیکی صورت گرفت. بدلیل رسانایی و AR بالای این فیلر، با درصدهای وزنی ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ wt% چسب ساخته شد.

چسب رسانای نقره هم مشابه چسب رسانای مس ساخته شد. اما به دلیل قیمت بالای نقره فقط در دو درصد ۵۰ و ۶۰ wt%، از پولک نقره و نقره‌ی کروی چسب ساخته شد. لازم به ذکر است که با توجه به رابطه‌ی ضخامت و هدایت الکتریکی چسب‌ها، تلاش شد تا با ساخت کلیشه همه‌ی چسب‌ها دارای ضخامت یکسانی باشند.

۳-۵- آزمون‌های مشخصه یابی

۳-۵-۱- مطالعات مورفولوژی

با دستگاه Zeiss کشور آلمان مدل Sigma 300-HV در دانشگاه صنعتی شاهرود تصاویری در بزرگنمایی‌های متفاوت ثبت گردید. بررسی مورفولوژی پودرهای آسیاب شده در حالت تر و خشک (نمونه پودرهای جدول ۳-۲) توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی انجام شد. پس از مشخص شدن بهترین ساختار پولکی، قبل و بعد از اسید شویی، توسط آنالیز عنصری درصد وزنی عناصر تعیین شد.

۳-۵-۲- مطالعات فازی

این آزمون برای پودرهای مس و نقره با دستگاه Bruker مدل D8 ساخت کشور آلمان در دانشگاه سمنان انجام شد. پس از تصویر برداری از پودرهای آسیاب شده، بهترین پودر پولکی در حالت تر و خشک، قبل و بعد از اسید شویی، جهت بررسی فازهای تشکیل دهنده تحت آزمون پراش پرتو ایکس قرار گرفتند. طبق جدول ۳-۲ یعنی نمونه‌های شماره ۵، ۶، ۷، ۸، ۱۵ و ۱۶. همچنین پودرهای مس و نقره‌ی اولیه نیز، به منظور بررسی خلوص مورد آزمون قرار گرفتند.

۳-۵-۳- آزمون هدایت الکتریکی چهار نقطه ای^۱

رسانایی نمونه‌ها توسط میکرو اهم متر مدل GOODWILL GOM-805 در دانشگاه صنعتی شاهرود اندازه گیری شد که تصویر آن در شکل ۳-۸ قابل مشاهده است. در این دستگاه چهار پروب با فاصله‌های یکسان از یکدیگر در تماس با نمونه قرار می‌گیرند. پروب‌ها در یک خط مستقیم قرار دارند و دو پروب اول و آخر به عنوان چشمه جریان و دو پروب وسط برای اندازه گیری ولتاژ استفاده می‌شوند. هر پروب با فنری که خاصیت ارتجاعی دارد، حمایت می‌شود که آسیب به نمونه را در طول اندازه گیری به حداقل می‌رساند. فاصله بین مرکز دو پروب ۱ تا ۳ mm است و قطر هر پروب ۲/۵ mm است. در این دستگاه یک جریان ثابت از طریق دو پروب دورتر به نمونه اعمال می‌شود و دو پروب وسط میزان اختلاف پتانسیل یا افت ولتاژ بین دو پروب را اندازه گیری می‌کنند.

از آنجایی که ضخامت چسب در هدایت الکتریکی آن تاثیر دارد، لذا یک قالب به مساحت ۱۰ در ۱۰ mm² و به ضخامت ۱ mm روی لام شیشه ای قرار داده شد و هر کدام از چسب‌های ساخته شده قالب گیری شد. پس از خشک شدن کامل چسب، رسانایی الکتریکی چهار نقطه‌ای از سه نقطه‌ی مختلف گرفته شد و سپس میانگین آن ثبت گردید.

^۱ Four point probe electrical conductivity

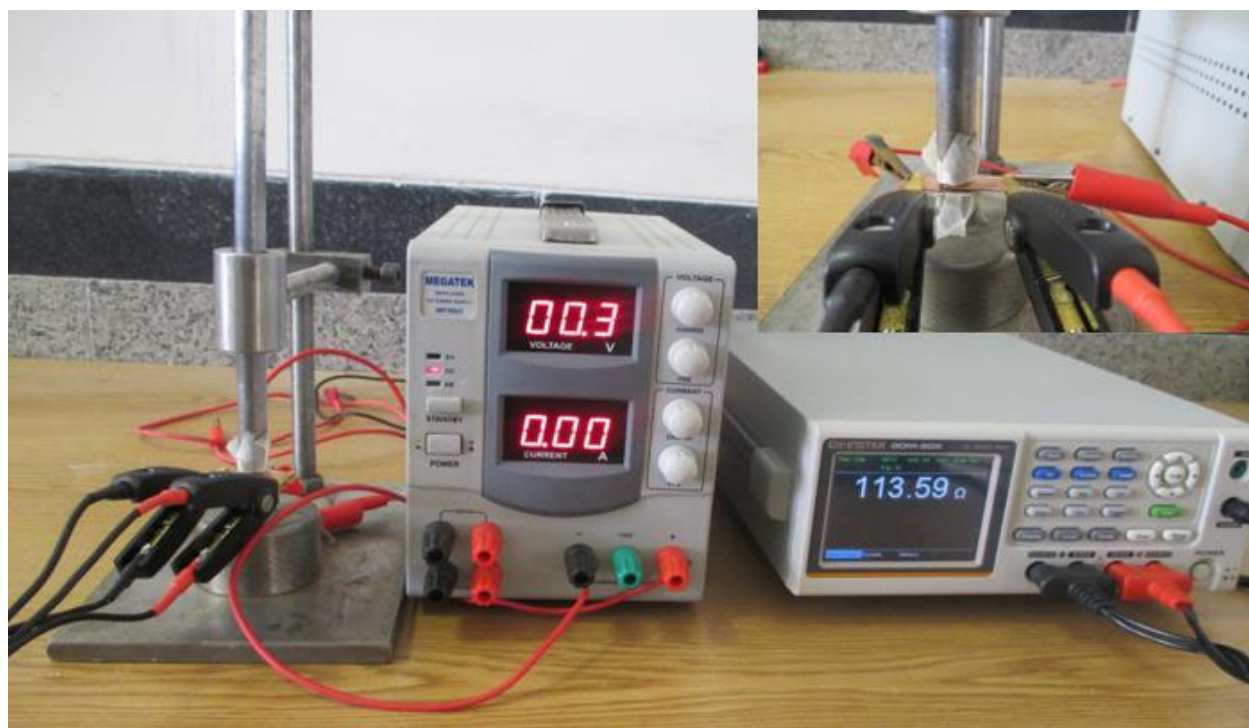


شکل ۳-۸- تصویر دستگاه اندازه گیری هدایت الکتریکی چهار نقطه ای.

۳-۵-۴- آزمون اثر ژول

آزمون اثر ژول به معنای تغییر مقاومت الکتریکی نمونه‌ها، با القای توان ثابت به نمونه‌ها در طول زمان است. این آزمون توسط دو دستگاه میکرواهم متر مدل GOODWILL GOM-805 و منبع تغذیه مدل MEGATEK MP3003 که هر دو با جریان مستقیم کار می‌کنند انجام شد. دو ورق مس روی نمونه قرار گرفته و اختلاف پتانسیل روی دو ورق مسی اعمال شد. دو ورق مس مستطیل شکل دارای ابعاد $1\text{cm} \times 3\text{cm}$ بودند. به منظور تمیزکاری ورق‌های مسی، ابتدا سنباده زنی اوراق مس با سنباده‌های با مش ۲۰۰ و ۴۰۰ انجام شد و پس از پایان سنباده زنی شستشو با اتانول صورت گرفت. پس از ساخت چسب در درصد مشخص، مقداری از چسب با ضخامت 1mm روی یکی از ورق‌های مس در فضایی به ابعاد $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ قرار داده شد. پس از خشک شدن چسب، ورق مس دیگر، روی چسب قرار داده شد و آزمون اثر ژول انجام شد. از آنجا که دما از طریق مقاومت درونی نمونه افزایش می‌یابد و این مقاومت اهمی توسط توان ($P = RI^2$) کنترل می‌شود، بنابراین توان القا شده ثابت در نظر گرفته

شد. یعنی ولتاژ و جریان تغییر یافت تا توان ثابت باشد [98]. جهت انجام این آزمون با تغییر ولتاژ و جریان، توانی ثابت با مقادیر ۵، ۸، ۱۲ و ۱۸ W به نمونه‌ها اعمال شد. برای هر توان، مقاومت و دما در زمان‌های ۱۰، ۴۰، ۱۰۰، ۲۲۰، ۵۲۰ و ۵۸۰ s اندازه گیری شد. برای اندازه گیری دما از یک دماسنج دیجیتال استفاده شد. به این صورت که سنسور دماسنج به یکی از ورق‌های مسی متصل شده و در هر ثانیه دما اندازه گیری شد. نحوه‌ی قرارگیری ورق‌های مسی در آزمون اثر ژول در شکل ۳-۹ قابل مشاهده است.



شکل ۳-۹- چیدمان دستگاه آزمون اثر ژول.

۳-۵-۵- آزمون طیف سنجی رامان

این آزمون توسط دستگاه میکرو رامان uRaman-532-Ci مدل Avantes کشور هلند موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. به دلیل اعمال میدان الکتریکی روی نمونه‌های حاوی گرافیت و نانولوله‌های کربنی انتظار می‌رفت که تغییراتی در ساختار بلوری کربن ایجاد شود. همچنین انتظار می‌رفت که افزایش دما در اثر استفاده از جریان، باعث تجزیه پلیمر در فضای بین پرکننده‌ها شود که کربن بی شکل تولید می‌کند. تأیید نظریه‌های فوق به آزمون رامان نیاز داشت.

۳-۵-۶- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری^۱

این آزمون با دستگاه مدل Rayleigh WQF-510A/520A ساخت کشور چین، در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. این آزمون به منظور بررسی پیوندهای شیمیایی و بررسی ساختار نهایی پلیمر انجام شد.

۳-۵-۷- آزمون ته نشینی

برای بررسی میزان ته نشینی مس پولکی و مس کروی در رزین پلی یورتان، یک آزمایش کیفی انجام شد. به این صورت که هر دو فیلر به میزان ۱۰ wt% و بدون هاردنر به رزین اضافه شدند؛ پس از هم زدن، از چسب‌ها با فاصله ۵ min عکس برداری شد. تصویربرداری توسط دوربین Canon مدل 80D Body صورت گرفت. این آزمون، جهت بررسی اثر شکل فیلر بر زمان ته نشینی انجام شد. با توجه به اینکه از یک فیلر (پودر مس)، با اشکال مختلف (کروی و پولکی) برای ساخت چسب استفاده شد، لذا هر دو دانسیته‌ی یکسانی دارند و امکان بررسی تاثیر شکل فیلر، بر پایداری چسب وجود دارد.

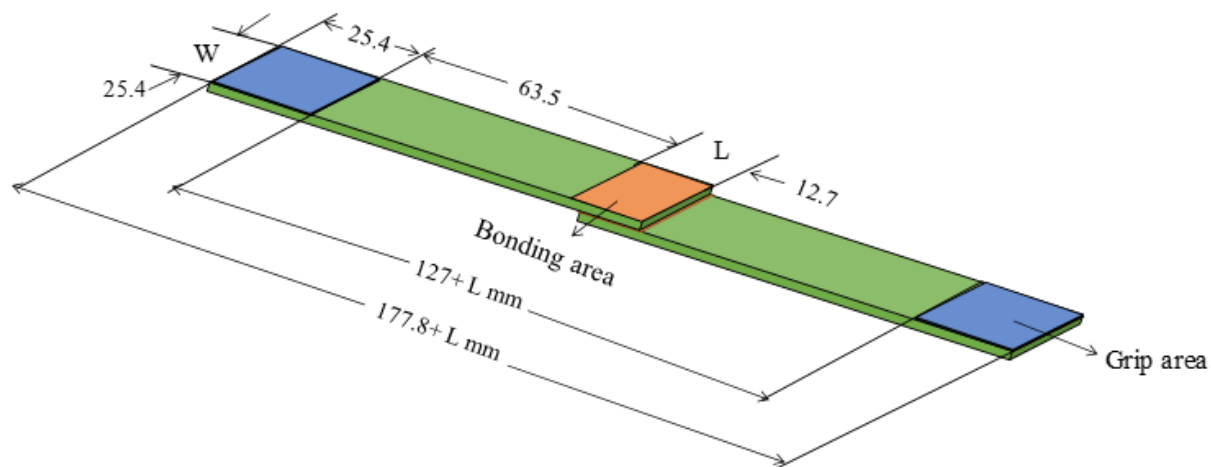
1 Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR)

۳-۵-۸- آزمون اندازه گیری استحکام برشی

برای اندازه گیری استحکام برشی ظاهری چسب در اتصال لب به لب، از آزمون lap-shear طبق استاندارد ASTM D 1002 استفاده شد. برای انجام این آزمون از ورق فولاد زنگ نزن 316L به ابعاد $2 \times 25/4 \times 101/6$ mm³ استفاده شد. پس از برش زدن نمونه‌ها محل اتصال دو ورق، توسط سنباده با مش ۱۰۰ تا ۶۰۰ سنباده زنی و سپس با الکل تمیز کاری سطحی شد. مساحتی به ابعاد $25/4 \times 12/7$ mm² از لبه ی پولیش خورده‌ی ورق، آغشته به چسب شد. از آنجایی که ضخامت چسب یکی از عوامل موثر بر استحکام چسب است لذا همه‌ی نمونه‌های این آزمون، با حجم یکسان 560 mm³ و ضخامت تقریبی 1 mm چسب، تهیه شدند. پس از اعمال چسب روی مساحت مورد نظر، ورق دیگری روی آن قرار گرفته و پس از یک ساعت که چسب به یک استحکام نسبی رسید (به نحوی که شکل اصلی خود را تغییر ندهد)، یک وزنه یک کیلوگرمی روی آن قرار داده شد؛ تا اتصال دو ورق کامل شود. دلیل اینکه بلافاصله پس از اعمال چسب روی ورق، وزنه قرار نمی‌گیرد این است که چسب از فضای بین دو ورق خارج نشود. پس از خشک شدن کامل چسب بین ورق‌ها (حدوداً چهار روز)، این ورق‌ها تحت کشش قرار گرفتند. آزمون کشش توسط دستگاه Instron 8802 در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد. شماتیک نمونه‌ی این آزمون در شکل ۳-۱۰ قابل مشاهده است.

نمونه‌های ساخته شده برای این آزمون عبارت اند از: ۱- رزین وهاردنر اصلاح شده بدون فیلر، ۲- چسب حاوی ۵۰ % مس پولکی بدست آمده از آسیاکاری حالت تر با زمان بهینه ۲۰ h، ۳- چسب حاوی ۵۰ % مس کروی ۴- چسب حاوی ۵۰ % گرافیت و ۵- چسب حاوی ۱۵ % نانو لوله‌ی کربنی. برای هریک از این نمونه‌ها، آزمون lap-shear سه بار تکرار شد. عوامل موثر در این آزمون عبارت اند از ضخامت چسب، ویسکوزیته‌ی چسب، نوع چسب (استحکام ذاتی چسب)، آماده سازی سطح، جنس ورق (ورق مورد استفاده از فلزات نرم نباشد که در حین اعمال نیرو دچار تغییر فرم پلاستیک شود)، جهت گیری و مقدار شیارهای ایجاد شده روی ورق‌ها (به همین دلیل

جهت شیارها در همه‌ی نمونه‌ها در جهت اعمال نیرو بوده است). لازم به ذکر است از همه نمونه‌های گفته شده در بالا، سه نمونه برای آزمون lap-shear ساخته شد و بین داده‌ها میانگین گرفته شد.



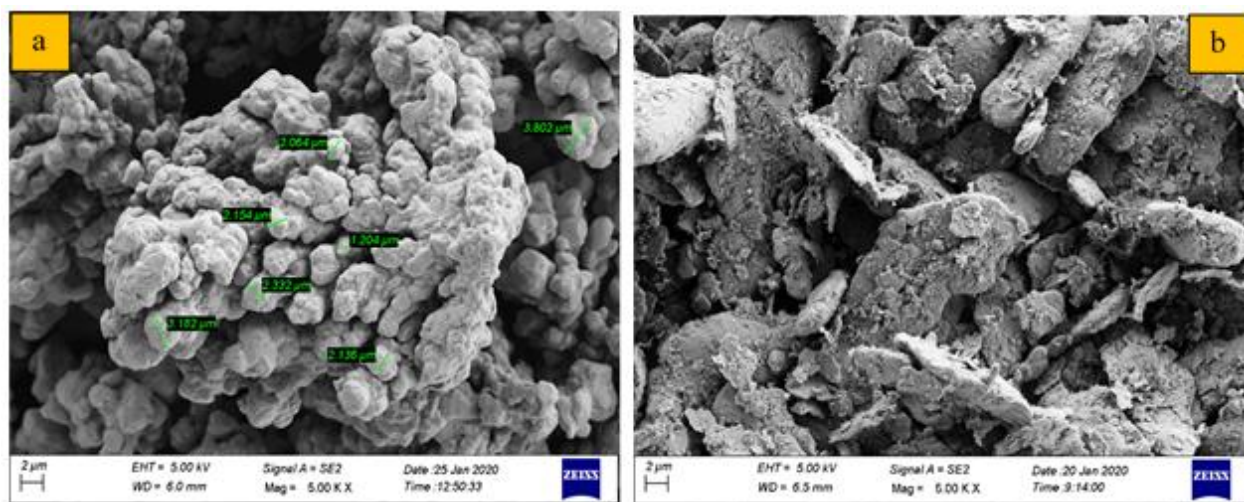
شکل ۳-۱۰- شماتیک نمونه‌های آزمون lap-shear.

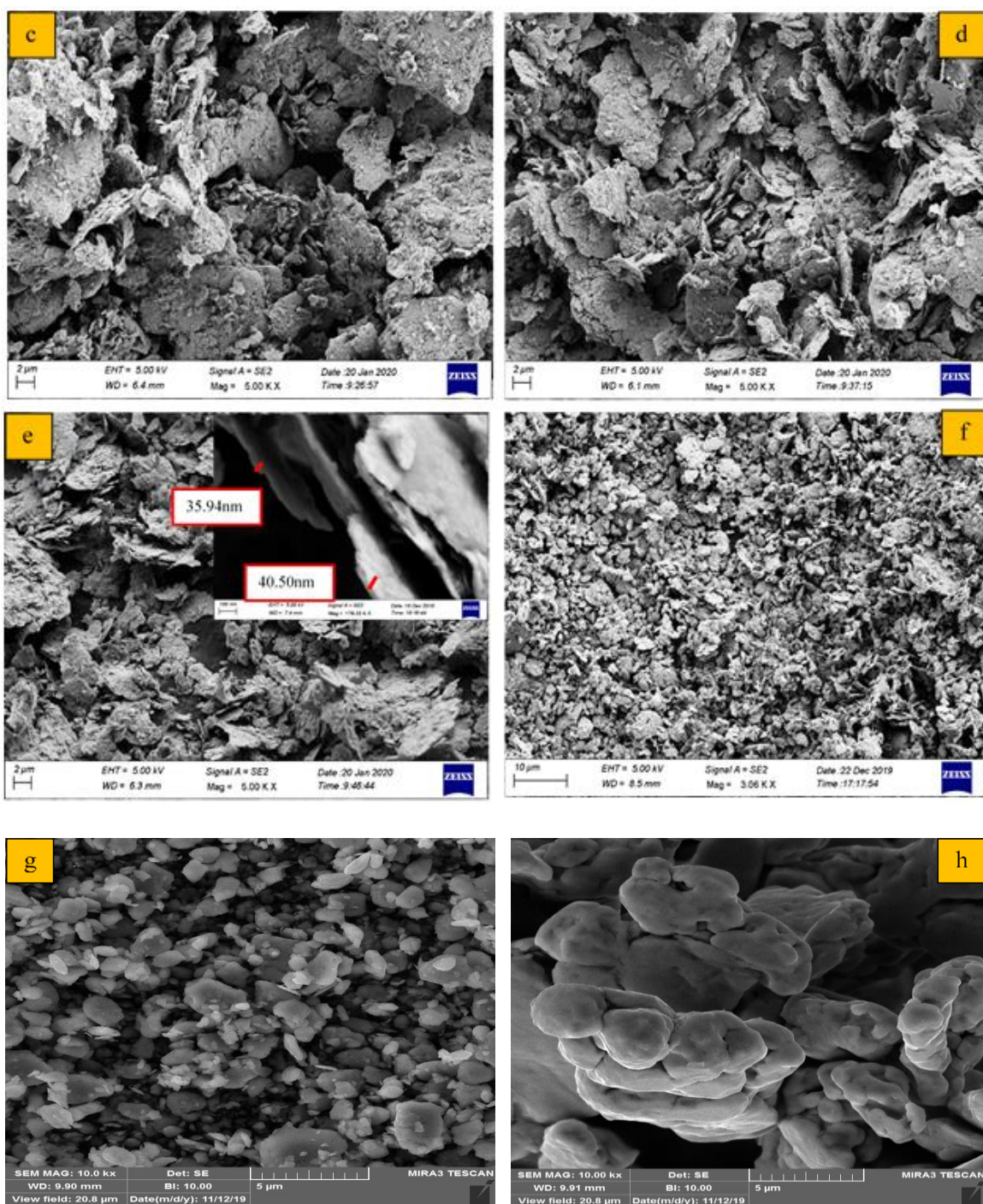
فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱- مطالعات مورفولوژی

تصویر پودر مس اولیه و پودرهای آسیاب شده در حالت خشک در زمان‌های مختلف در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. شکل ۴-۱ قسمت a مربوط به تصویر پودر مس کروی قبل از فرآیند آسیاب است، شکل ۴-۱ b، c، d، e، f، g و h به ترتیب مربوط به پودر مس آسیاب شده در حالت خشک در زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ h است.

طبق تصاویر، مشاهده شد که پودر مس در حالت خشک، در کمتر از ۲ h در حال تغییر مورفولوژی از کروی به پولکی است و وقتی به ۲ h نزدیک می‌شود، شکل کروی به پولکی تبدیل شده است. با گذشت زمان، این پودرها به هم چسبیده و کلوخه می‌شوند. بنابراین در حالت خشک، بهترین مورفولوژی پولکی در زمان ۲ h دیده شد.



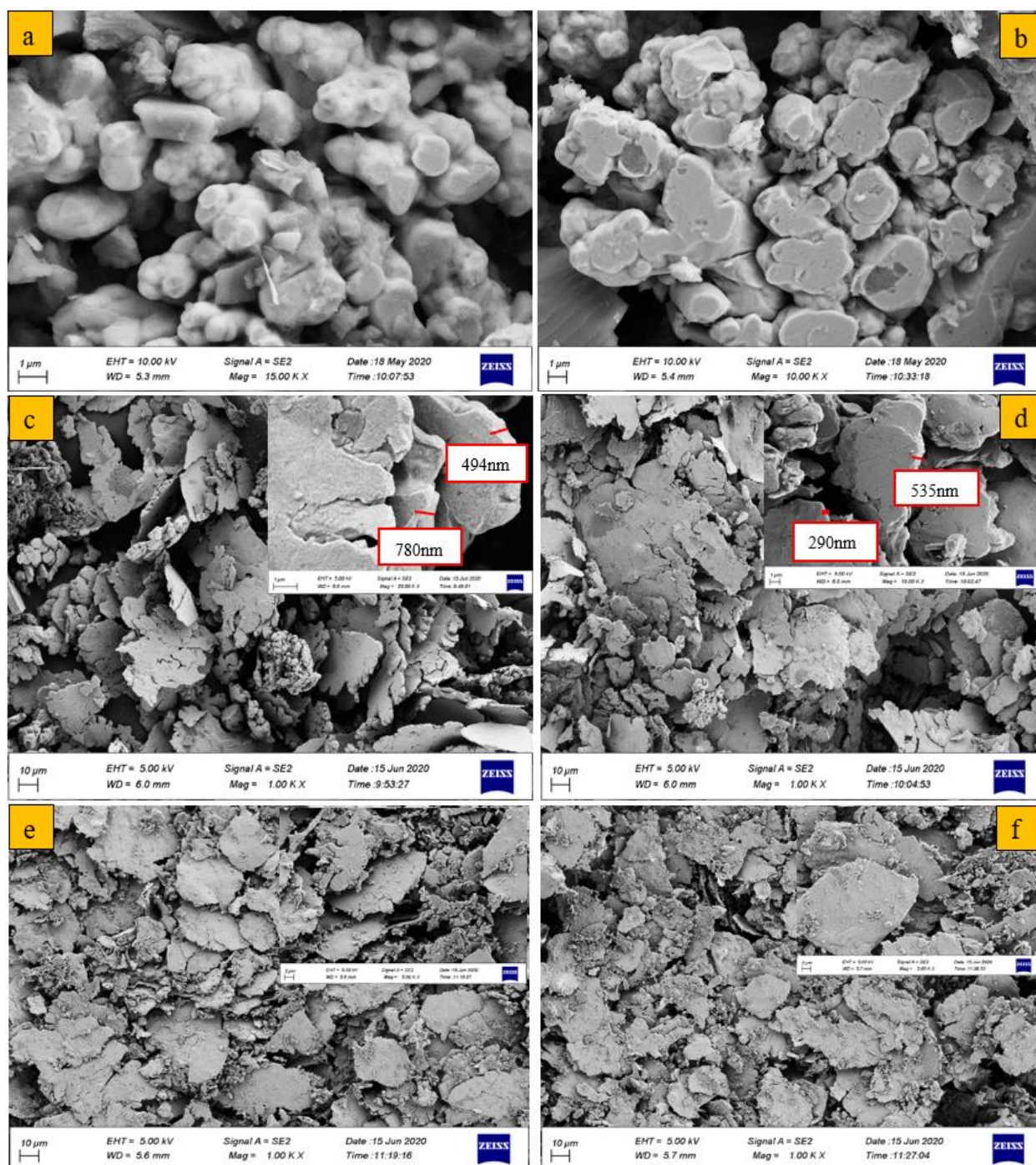


شکل ۴-۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر مس آسیاب شده در حالت خشک در زمان‌های مختلف بر حسب ساعت

(a) ۰، (b) ۰/۵، (c) ۱، (d) ۱/۵، (e) ۲، (f) ۵، (g) ۱۰ و (h) ۲۰.

شکل ۴-۲، a، b، c، d، e و f مربوط به پودر مس، بعد از آسیاکاری تر، در زمان‌های ۱، ۲، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ h هستند. در حالت تر، به دلیل سرعت کمتر آسیاب در مقایسه با حالت خشک، نیروی کمتری به ذرات پودر وارد می‌شود. این مسئله باعث می‌شود تغییرات مورفولوژی در زمان‌های طولانی تری مشاهده شود. در آسیاکاری تر، پولک مس، هم در ۱۰ h و هم در ۲۰ h تشکیل شده است اما مطابق شکل ۳، ضخامت پولک‌های تولید شده در ۲۰ h کمتر از ۱۰ h است. بنابراین، ۲۰ h به عنوان زمان مطلوب انتخاب شد. علاوه بر این چون در حالت خشک، هیچ محلولی در داخل محفظه‌ی آسیاب وجود نداشت؛ نیروی گلوله‌ها مستقیماً به ذرات پودر برخورد کرده و انرژی ضربه بیشتر است، در نتیجه زمان پولکی شدن کاهش یافت. در روش مرطوب، احتمالاً فرار ذرات بدلیل وجود محلول سبب می‌شود که زمان بهینه برای پولکی شدن پودرها تقریباً ۱۰ برابر بیشتر از حالت خشک باشد.

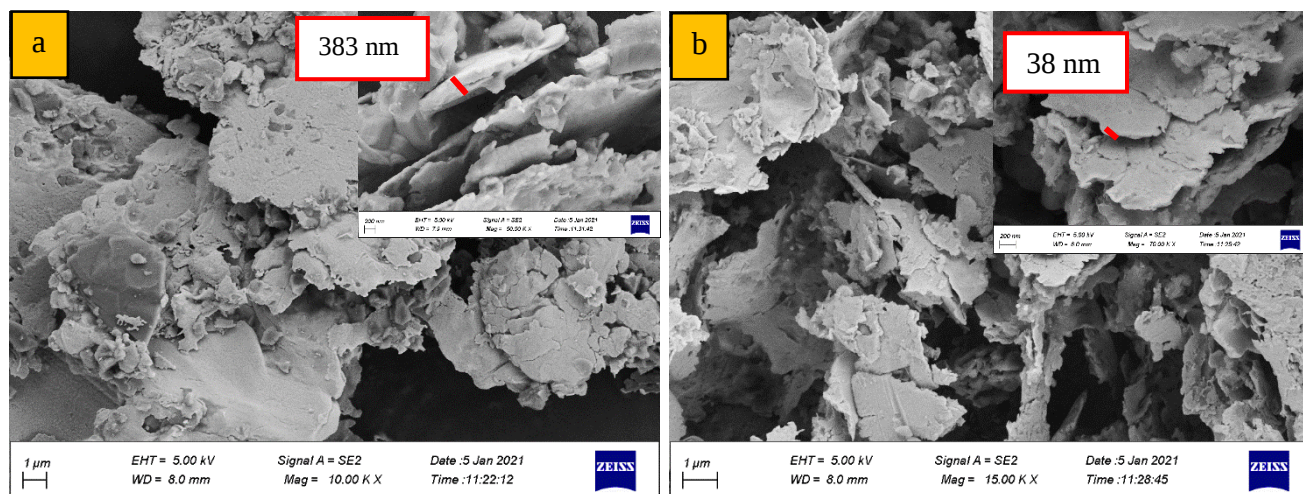
با افزایش زمان و ادامه فرآیند آسیاکاری، ذرات به یکدیگر جوش خورده و ابعاد افزایش یافت. همانطور که مشاهده می‌شود، در ۲۰، ۳۰ و ۴۰ h، ساختار کروی به پولکی تبدیل شده است، بنابراین برای کاهش آلودگی و هزینه‌ها، بهترین زمان در حالت تر ۲۰ h انتخاب شد.



شکل ۴-۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پودر مس آسیاب شده در حالت تر در زمان‌های مختلف بر حسب ساعت

(a) ۱، (b) ۲، (c) ۱۰، (d) ۲۰، (e) ۳۰ و (f) ۴۰.

شکل ۳-۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نقره‌ی آسیاب شده در شرایط آسیاکاری تر، در زمان‌های ۱۰ و ۲۰ h را نشان می‌دهد. همان طور که در شکل ۳-۴ مشاهده می‌شود در ۱۰ h پودر نقره پولکی شده است اتفاق افتاده اما ضخامت پولک‌ها نسبت به زمان ۲۰ h قطر پولک‌ها بیشتر است؛ بنابراین برای نقره هم مشابه مس زمان ۲۰ h به عنوان بهترین زمان انتخاب شد.



شکل ۳-۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی پودر نقره‌ی آسیاب شده با شرایط آسیاکاری تر، در زمان‌های مختلف

(a) 10 h و (b) 20 h.

جدول ۴-۱ درصد وزن اتمی پودرهای پولکی را در دو حالت تر و خشک نشان می‌دهد. نمونه‌ی ۱، پودر مس خالص با مورفولوژی کروی، قبل از آسیاکاری است. طبق این جدول، احتمالاً در تمام نمونه‌ها، کربن از اسید استتاریک وارد شده است. منیزیم و کلسیم احتمالاً ناشی از گلوله‌های آسیاب یا خطاهای EDX هستند. کالر می‌تواند ناشی از باقی ماندن اسید هیدروکلریک در ترکیب باشد. در نمونه‌ی ۵، فرآیند اسیدشویی اولیه انجام نشده است. بنابراین، اکسیژن موجود می‌تواند به دلیل اکسیدهای اولیه موجود در سطح ذرات باشد. میزان اکسیژن در این پودر زیاد

است زیرا اسیدشویی ثانویه (اسیدشویی پس از آسیاکاری) روی آن انجام نشده است. در نمونه‌ی ۶، هم مشابه نمونه‌ی ۵ اسیدشویی اولیه صورت نگرفته است، اما اسیدشویی ثانویه انجام شده است. به دلیل عدم اسیدشویی اولیه، بسیاری از اکسیدهای سطح در طی آسیاکاری وارد بالک پودر شده که با اسیدشویی ثانویه نمی‌توان آن‌ها را حذف کرد، بنابراین پس از اسیدشویی ثانویه مقداری اکسیژن در ساختار باقی مانده است.

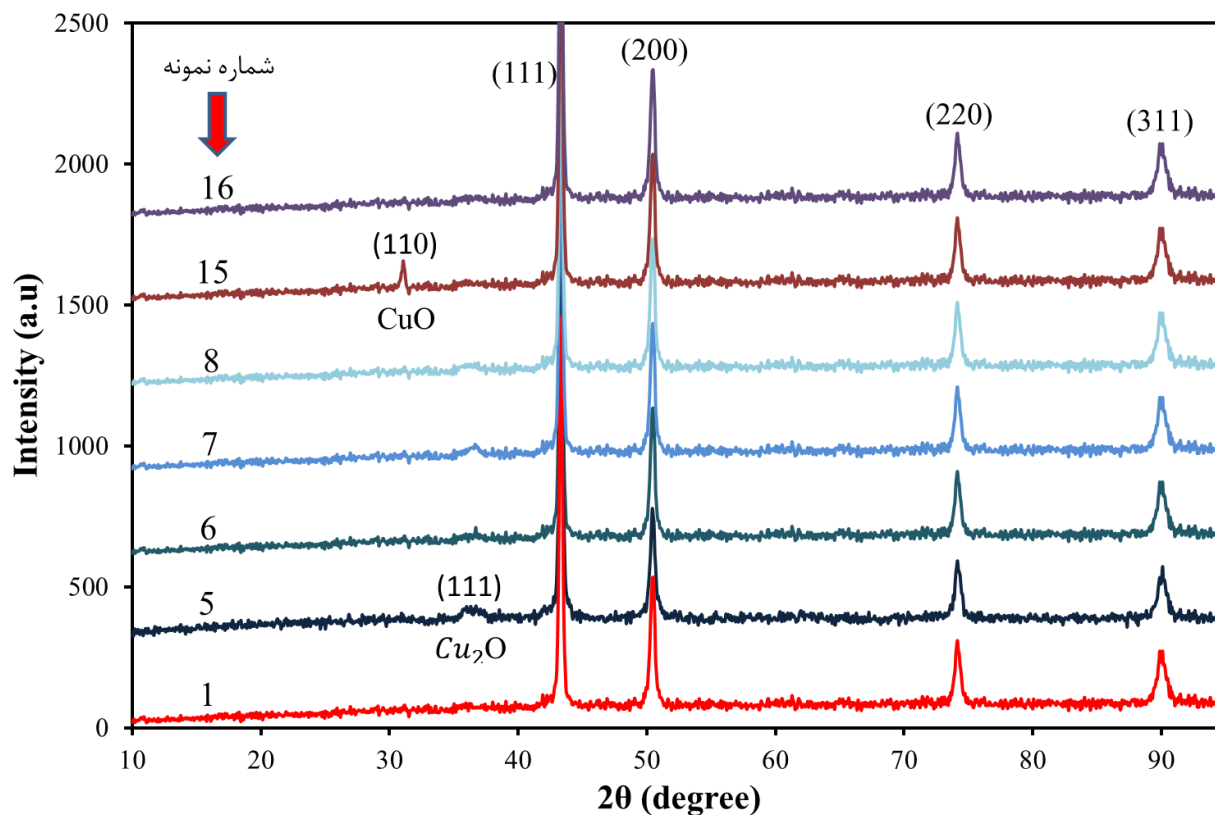
جدول ۴-۱- ترکیب شیمیایی نمونه‌های مختلف پودر بر حسب درصد وزن اتمی در آزمون EDX

Sample No.							
Element	۱	۵	۶	۷	۸	۱۵	۱۶
Cu	۱۰۰	۴۹/۷۸	۷۲/۲۶	۵۴/۸۵	۷۵/۹۴	۶۳/۸۷	۷۷/۵۱
O	-	۱۸/۵۴	۵/۴۳	۱۵/۲۶	۴/۳۴	۹/۴۳	۳/۶۷
Cl	-	-	۰/۸۶	-	۰/۶۷	-	۰/۲۳
C	-	۲۸/۶۰	۲۱/۴۵	۲۷/۹۰	۱۹/۰۵	۲۶/۲۶	۱۸/۵۹
Mg	-	۱/۸۴	-	۱/۳۵	-	-	-
Ca	-	۱/۲۴	-	۰/۶۴	-	۰/۵۴	-

در نمونه ۷ اسیدشویی اولیه بدون اسیدشویی ثانویه انجام شد؛ در طی فرآیند آسیاکاری احتمالاً، مقداری اکسید، روی ذرات تشکیل شده است. در نمونه ۸، اسیدشویی اولیه و ثانویه انجام شده است. به همین دلیل میزان اکسیژن کمترین مقدار است. در نمونه ۱۵ که آسیاکاری در حالت تر انجام شده است، اسیدشویی اولیه بدون اسیدشویی ثانویه انجام شد. نمونه‌های ۷ و ۱۵ شرایط اسیدشویی یکسانی دارند، اما مقدار اکسیژن در نمونه ۱۵ نصف نمونه ۷ است، که احتمالاً به دلیل وجود محلول در نمونه ۱۵ است. شرایط نمونه‌های ۸ و ۱۶ از نظر اسیدشویی یکسان است. اما در نمونه ۱۶ میزان اکسیژن کمتر است. مشابه نمونه ۱۵، آسیاکاری در حالت مرطوب باعث کاهش اکسیداسیون شده است.

۴-۲- مطالعات فازی

نتایج پراش پرتو X پودر مس اولیه و پودرهای پولکی در دو حالت تر و خشک در شکل ۴-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۴- طرح پراش اشعه X پودرهای مس.

داده‌های مربوط به نمونه‌ها را می‌توان در جدول ۳-۲ مشاهده کرد. نمونه ۱ پراش پرتو X مس خالص قبل از آسیاکاری را نشان می‌دهد. نمونه ۵ مربوط به پودر مسی است که دو ساعت در حالت خشک آسیاب شده است و اسیدشویی قبل از آسیاکاری انجام نشده است به همین دلیل پیک Cu₂O در زاویه 36° دیده می‌شود [99]. در نمونه ۶ که مربوط به پودر بعد از اسیدشویی است، دوباره پیک اکسید مس دیده می‌شود، اما شدت آن کاهش

یافته است، این نشان می‌دهد که اسیدشویی فقط از شدت این پیک می‌کاهد و آن را از بین نمی‌برد. این امر به دلیل عدم اسیدشویی اولیه است زیرا باعث می‌شود اکسید مس موجود در پودر اولیه با فلز مس در طی فرآیند آسیاب مخلوط شود و آلیاژی از مس و اکسید مس تشکیل شود. به عبارت دیگر، مقداری از اکسید مس در داخل ساختار است و با اسیدشویی از بین نمی‌رود، به همین دلیل پیک اکسید مس کاهش می‌یابد اما کاملاً از بین نمی‌رود.

با توجه به توضیحات فوق، برای حذف اکسید مس، پودر مس ابتدا اسیدشویی و سپس آسیاب شد. این مشخصات مربوط به نمونه ۷ است. در طرح پراش این نمونه مشاهده می‌شود که پس از فرآیند آسیاکاری و قبل از اسیدشویی ثانویه، مقداری اکسید مس در ساختار وجود دارد که کمتر از نمونه‌ی ۵ است. با این حال، پیک ضعیف را هنوز می‌توان در همان زاویه مشاهده کرد. این بدان معنی است که اسیدشویی قبل از آسیاکاری از ایجاد Cu_2O جلوگیری نمی‌کند اما مقدار آن را کاهش می‌دهد. نمونه ۸ طرح پراش همان پودر را پس از اسیدشویی نشان می‌دهد. طبق این نمودار، اکسید مس تقریباً از بین رفته و پیک اکسید مس به طور قابل توجهی کاهش یافته است.

از آنجا که اسیدشویی قبل از آسیاب باعث کاهش اکسید مس شد، بنابراین برای آسیاکاری تر ابتدا اسیدشویی اولیه روی پودر انجام شد سپس پودر به مدت ۲۰ h آسیاب شد. پس از اتمام آسیاکاری، اسیدشویی تکرار شد تا اکسیدهای سطحی تشکیل شده در طی آسیاب از بین بروند (نمونه ۸). نمونه‌های ۱۵ و ۱۶ مربوط به پودر آسیاب شده در حالت تر، قبل و بعد از اسیدشویی هستند. در حالت تر، مشابه حالت خشک، اکسید مس تشکیل شد. پیک تشکیل شده در این منحنی در زاویه 31° دیده می‌شود که مربوط به CuO است که پس از اسیدشویی، به طور کامل حذف شده است. حذف کامل این قله باعث می‌شود طرح پراش نمونه‌های ۱ و ۱۶ یکسان به نظر برسند.

دلیل تشکیل دو نوع مختلف اکسید مس (Cu_2O و CuO) در پراش اشعه X مربوط به شرایط ترمودینامیکی تشکیل این اکسیدها است. در شرایط ترمودینامیکی، تشکیل CuO دشوارتر از Cu_2O است زیرا مس (II) اکسید نسبت به مس (I) اکسید به اکسیژن کمتری نیاز دارد. جدول ۲-۴ داده‌های ترمودینامیکی این اکسیدها را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که دمای گفته شده در جدول دمای پودر مس پس از پایان آسیاکاری است که با دماسنج اندازه گیری شد. فشار تعادلی اکسیژن برای تشکیل هر اکسید از معادله ۱ محاسبه شد.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln P_{O_2} \quad \text{معادله ۱}$$

مطابق جدول ۲-۴، فشار تعادلی اکسیژن برای تشکیل Cu_2O (0.146 atm) بسیار بیشتر از فشار تعادلی اکسیژن برای تشکیل CuO ($6.05 \times 10^{-4} \text{ atm}$) است و به دلیل مقدار بالاتر ΔG برای Cu_2O ، پایداری آن بالاتر از CuO است و شکل گیری آن راحت‌تر است [100–102].

جدول ۲-۴- داده‌های ترمودینامیکی CuO و Cu_2O [100–102]

Thermodynamic data	Cu_2O	CuO
$\Delta G \text{ (J/mol)}$	-۱۴۵۰۰۰	-۱۲۶۰۰۰
$\Delta G^\circ \text{ (J/mol)}$	$-۱۶۲۲۰۰ + ۹۶/۲۴T$	$-۱۳۵۵۶۰ + ۹۳/۲۲T$
$R \text{ (J/K.mol)}$	۸/۳۱۴	۸/۳۱۴
$T \text{ (K)}$	۳۲۳	۳۰۳
$P_{O_2} \text{ (atm)}$	۰/۱۴۶	$۶/۰۵ \times ۱۰^{-۴}$

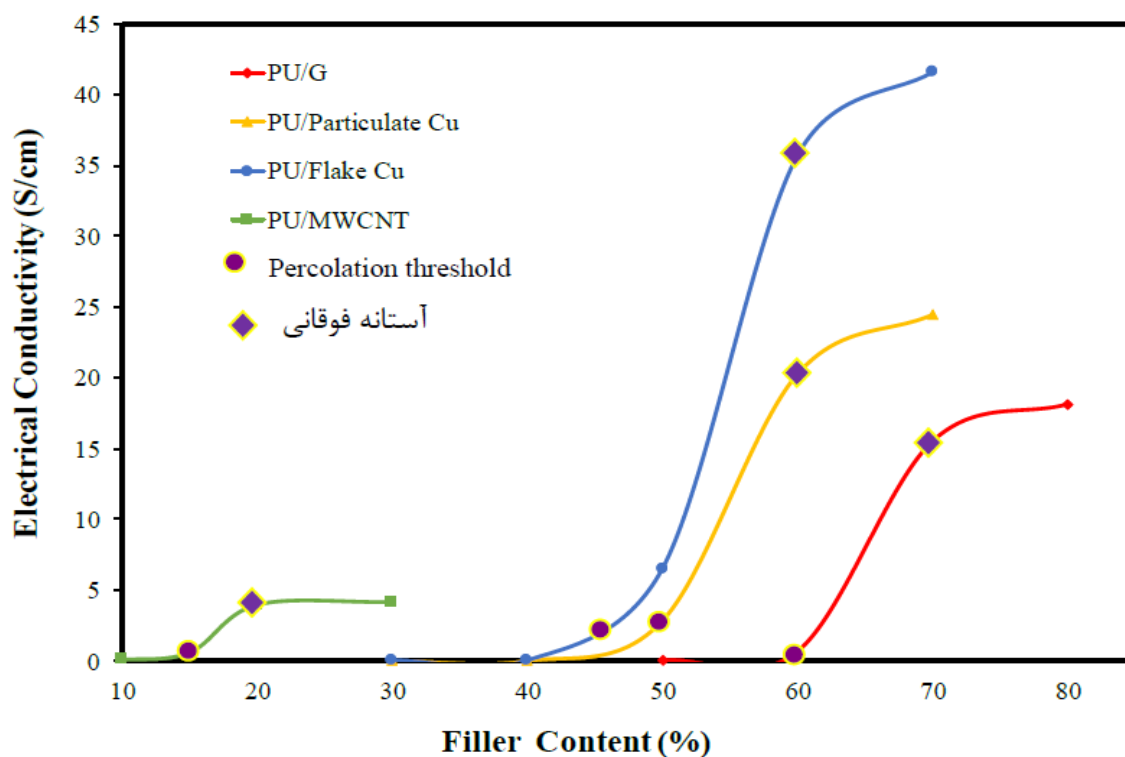
۳-۴- آزمون هدایت الکتریکی چهار نقطه ای

با مقایسه رسانایی الکتریکی چسب ساخته شده با نمونه‌های ۸ و ۱۵، مشاهده شد که چسب ساخته شده با پودر مس پولکی حاصل از حالت تر، رسانایی الکتریکی بالاتری دارد. لذا بر اساس نتایج EDX (جدول ۴-۱)، بهترین

نمونه، نمونه شماره ۱۶ است. تجزیه و تحلیل‌های دیگر، از جمله هدایت الکتریکی، اثر ژول و ... فقط در نمونه بهینه شده (نمونه ۱۶) از حالت تر انجام شده است.

پس از اتمام آسیاکاری و اسیدشویی، از پودرهای پولکی چسب رسانا ساخته شد. رسانایی الکتریکی چسب‌های رسانا پایه پلیمری که با % ۶۰ از پرکننده‌های ۱، ۶، ۸ و ۱۶ ساخته شد (جدول ۳-۲) به ترتیب ۲۸، ۴۰، ۵۸ و ۳۲۰ S/cm اندازه‌گیری شد.

با پودر نقره‌ی کرووی با درصدهای وزنی ۵۰ و ۶۰ چسب ساخته شد؛ رسانایی این چسب‌ها به ترتیب ۲ و ۱۲ S/cm اندازه‌گیری شد. همچنین با پودر نقره‌ی ای که به مدت ۲۰ h در حالت تر آسیاب شد، با درصدهای وزنی ۵۰ و ۶۰ چسب ساخته شد؛ رسانایی این چسب‌ها به ترتیب ۲۰ و ۲۵ S/cm اندازه‌گیری شد. از آنجا که پودر آسیاب شده در حالت تر، بالاترین میزان رسانایی را داشت، بنابراین با پودر اصلی مقایسه شد. منحنی هدایت الکتریکی بر حسب درصد فیلر برای کامپوزیت‌های پلی یورتان/ نانولوله‌های کربنی، پلی یورتان/ گرافیت، پلی یورتان/ مس کرووی و پلی یورتان/ مس پولکی در شکل ۴-۵ دیده می‌شود. آستانه تراوش، درصد پرکننده‌ای است که منحنی هدایت چسب در آن جهش قابل توجهی را شروع می‌کند.



شکل ۴-۵- نمودار رسانایی الکتریکی بر حسب درصد فیلر برای سیستم‌های چسب.

دیده می‌شود که کمترین آستانه تراوش مربوط به چسب نانولوله کربنی است. بعد از آن چسب‌های مس قرار دارند که شیب نمودار در مس پولکی خیلی زیاد است و بیشترین آستانه تراوش مربوط به چسب گرافیتی است. مورد دیگر حداکثر رسانایی است که بیشترین مقدار مربوط به مس پولکی و کمترین مقدار برای نانولوله کربنی است.

آستانه‌ی فوقانی، درصد فیلری است که از آن مقدار بیشتر، رسانایی تغییر چندانی نمی‌کند. به عبارت دیگر هر قدر که مقدار فیلر افزایش یابد باز هم به رسانایی فیلر نخواهد رسید؛ حتی اگر صد در صد فیلر داشته باشیم و این بدلیل مقاومت تماسی بین فیلرهاست. همچنین با افزایش درصد فیلر بعد از آستانه‌ی فوقانی، دیگر مسیر رسانایی جدیدی ایجاد نمی‌شود بلکه پیوندهای عرضی و مسیرهای فرعی افزایش می‌یابند [25].

در خصوص آستانه تراوش، پارامتر تاثیرگذار اصلی مقدار AR است که روی ایجاد شبکه رسانا خیلی موثر است و زیاد بودن آن باعث کاهش شدید مقدار آستانه تراوش می‌شود [25]. در فیلر نانولوله کربنی مقدار AR تقریباً ۲۰۰۰ است در حالی که مقدار AR برای مس پولکی، مس ذره ای و گرافیت، به ترتیب برابر است با ۵۷، ۱ و ۴. البته اندازه ذرات فیلر هم در آستانه تراوش اهمیت دارد. اینکه ذرات در ابعاد نانو باشد، و بهترین توزیع و پراکندگی روی ذرات شکل گرفته باشد، فضاهای بیشتری از پلیمر توسط ذرات فیلر پر می‌شود، فاصله ذرات فیلر از هم کمتر است، الکترون راحت‌تر از فیلری به فیلر دیگر پرش می‌کند و شبکه رسانا بهتر شکل می‌گیرد در نتیجه آستانه تراوش کمتر می‌شود.

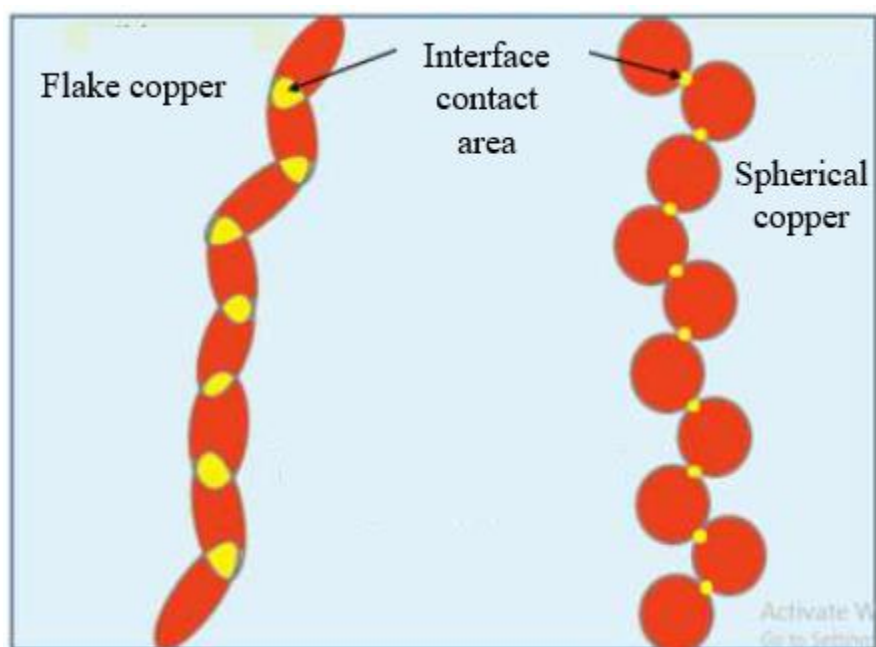
مشاهده می‌شود که با تغییر شکل پرکننده از کروی به پولکی، حداکثر هدایت الکتریکی از $24/5 \text{ S/cm}$ به $41/6 \text{ S/cm}$ افزایش می‌یابد. این بدان معنی است که حداکثر هدایت الکتریکی $1/7$ برابر افزایش یافته است. علاوه بر این، آستانه تراوش از $50 \text{ wt\%}$ به $45 \text{ wt\%}$ کاهش می‌یابد. این بدان معنی است که آستانه تراوش 10% کاهش می‌یابد. که دلایل مختلفی دارد:

۱. سطح تماس بالاتر در پرکننده‌های پولکی در مقایسه با پرکننده‌های کروی: در پرکننده‌های کروی، تماس نقطه‌ای داریم، اما پرکننده‌های پولکی دارای سطح تماس بیشتر هستند [5]. افزایش سطح تماس در پرکننده‌های پولکی مقاومت تماسی را کاهش می‌دهد که به طور قابل توجهی بر هدایت الکتریکی چسب رسانا تأثیر می‌گذارد [54].

۲. ذرات به طور تصادفی در محیط پلیمر توزیع می‌شوند. بنابراین هرچه AR بالاتر باشد (هر چه طول ذره بیشتر باشد)، ذرات کمتری برای تشکیل یک مسیر رسانا مورد نیاز است بنابراین تشکیل شبکه رسانا تسهیل شده و آستانه تراوش کاهش می‌یابد.

شکل ۴-۶ به صورت شماتیک سازوکار هدایت الکتریکی را در پرکننده‌های کروی و پولکی مس توصیف می‌کند. همانطور که در بالا گفته شد، هرچه AR بیشتر باشد، ذرات کمتری برای تشکیل یک مسیر رسانا مورد نیاز است. یعنی در یک درصد مساوی از پودرهای کروی و پولکی، تعداد فیلرهای تشکیل دهنده ی شبکه رسانا در پودر کروی نسبت به پودر پولکی بیشتر است. این پدیده می‌تواند آستانه تراوش را برای پرکننده‌های با AR بالا مانند ذرات پولکی یا نانوسیم کاهش دهد. از طرف دیگر، در ذرات پولکی، تماس بین ذرات، سطحی است، در حالی که برای فیلرهای کروی تماس نقطه به نقطه است. این عامل باعث افزایش حداکثر هدایت الکتریکی در شکل ۴-۵ شده است.

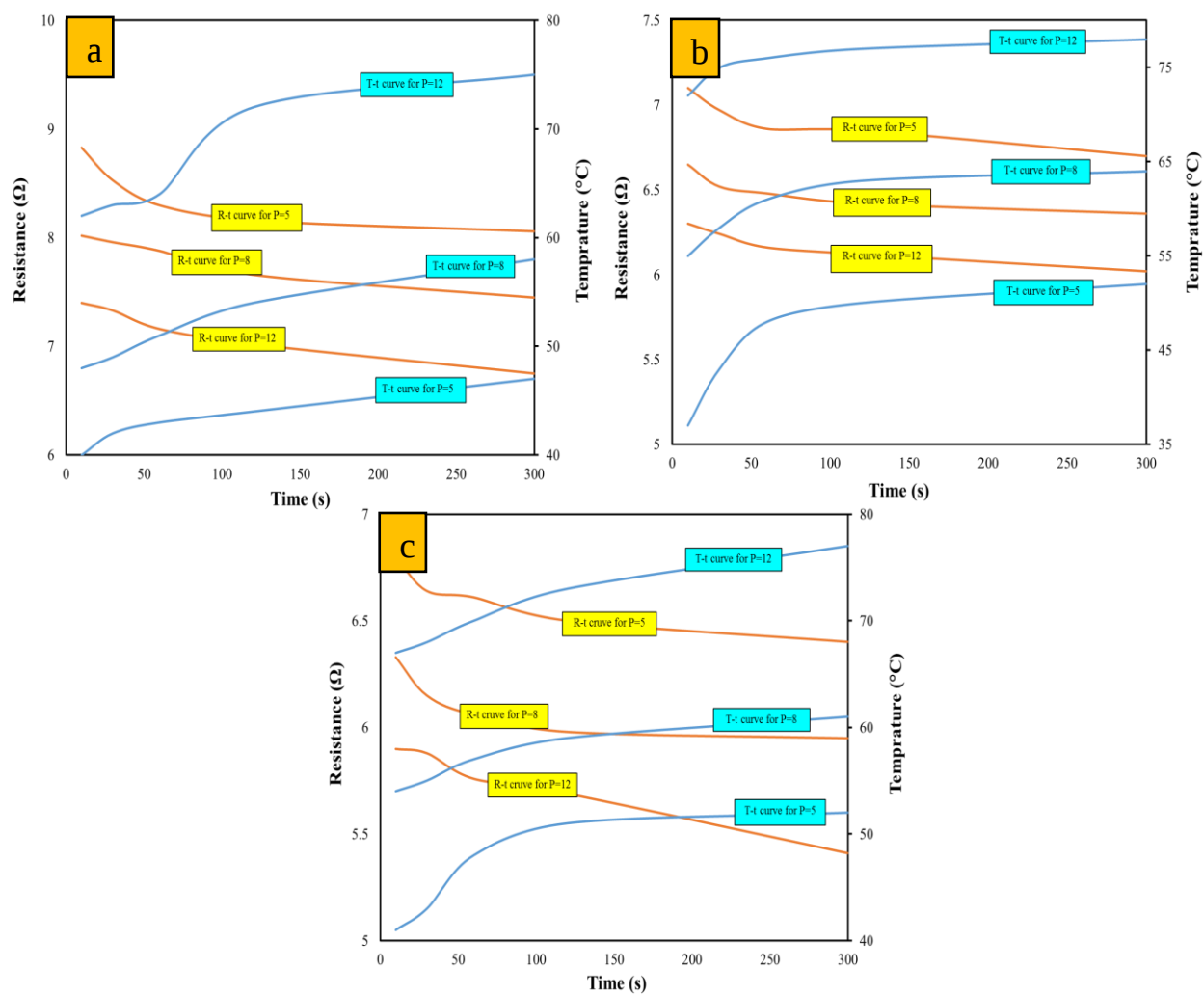
اما پارامتری که روی حداکثر رسانایی اثر دارد مقدار رسانایی خود فیلر و مقاومت تماسی است. رسانایی ذاتی مس از گرافیت و نانولوله‌های کربنی بیشتر است. گرافیت در جهت لایه گرافیت دارای رسانایی بالای 2000 S/cm است ولی همین فیلر در جهت عمود بر لایه گرافیت دارای رسانایی 50 S/cm است. اما ذرات مس دارای رسانایی حدود $5/96 \times 10^7 \text{ S/cm}$ هستند که رسانایی بالایی است [96,98,103,104].



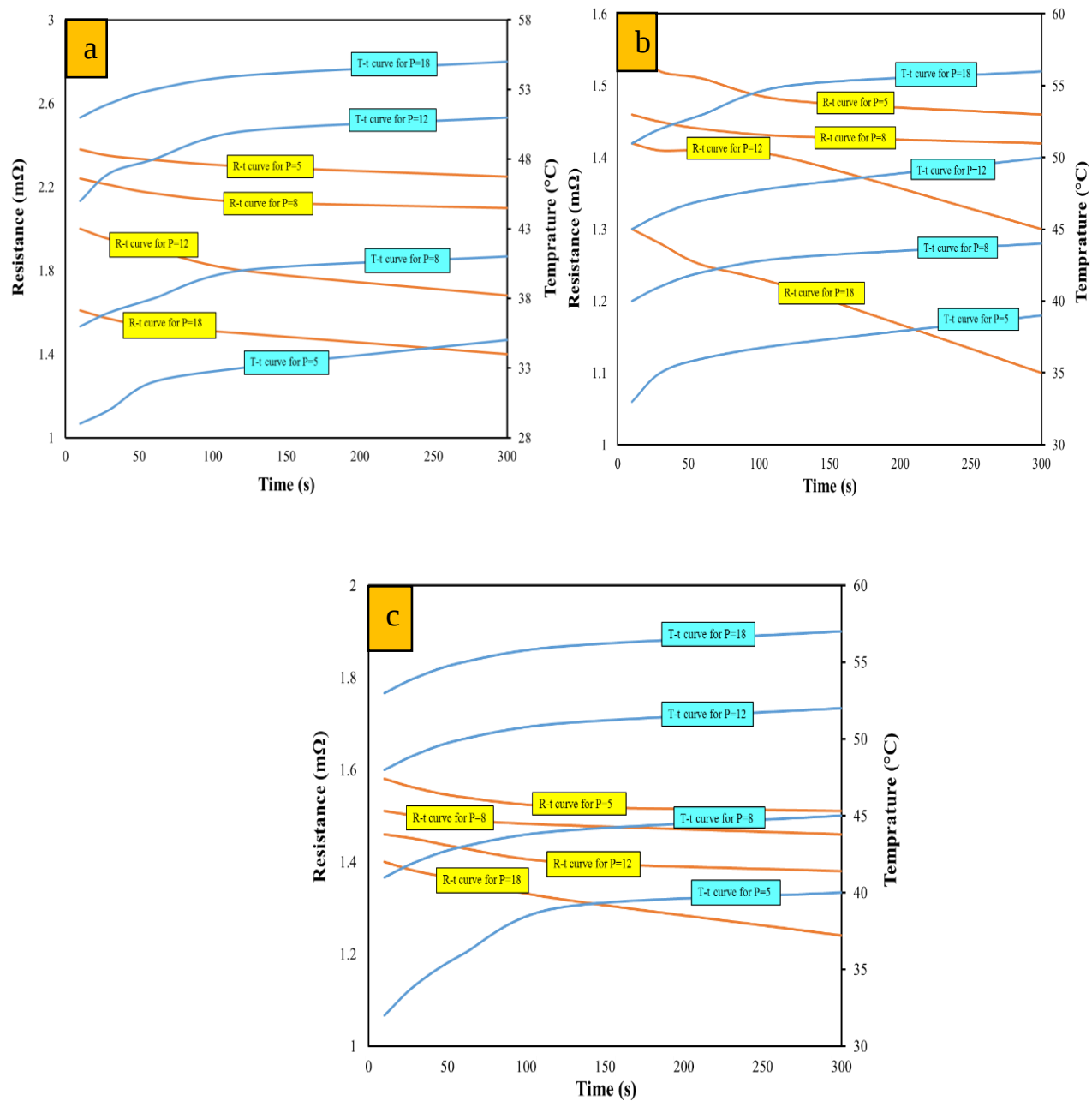
شکل ۴-۶- سازوکار پیشنهادی هدایت الکتریکی در فیلرهای کروی و پولکی.

۴-۴-آزمون اثر ژول

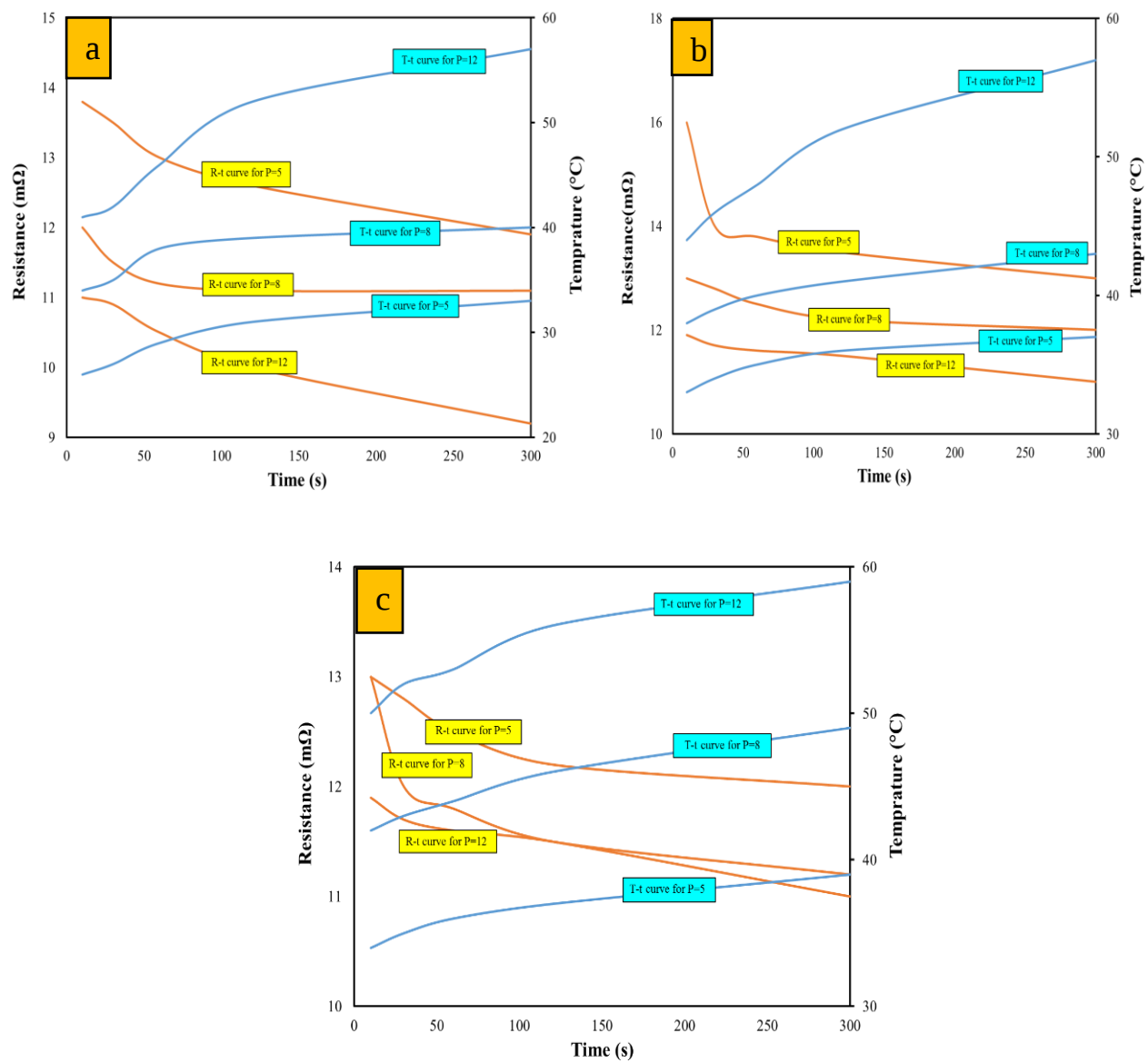
نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم‌های مختلف چسب در شکل ۴-۷، شکل ۴-۸، شکل ۴-۹ و شکل ۴-۱۰ دیده می‌شود. در این شکل‌ها P توان است و با ضرب جریان در ولتاژ محاسبه می‌شود. R و T به ترتیب مقاومت و دمای نمونه‌ها هستند. a ، b و c برای سه بار تکرار هستند. لازم به ذکر است که چسب ساخته شده با مس پولکی (شکل ۴-۱۰) به دلیل رسانایی بالا مقاومت کمی دارد؛ بنابراین دو بار تکرار شده است. منحنی‌های قهوه‌ای در نمودارهای اثر ژول، مقاومت بر حسب زمان در توان‌های مختلف (۵، ۸ و ۱۲ W) را نشان می‌دهند که روند نزولی دارند. منحنی‌های آبی رنگ در نمودارهای اثر ژول، دما بر حسب زمان در توان‌های مختلف (۵، ۸ و ۱۲ W) را نشان می‌دهند که شیب صعودی دارند.



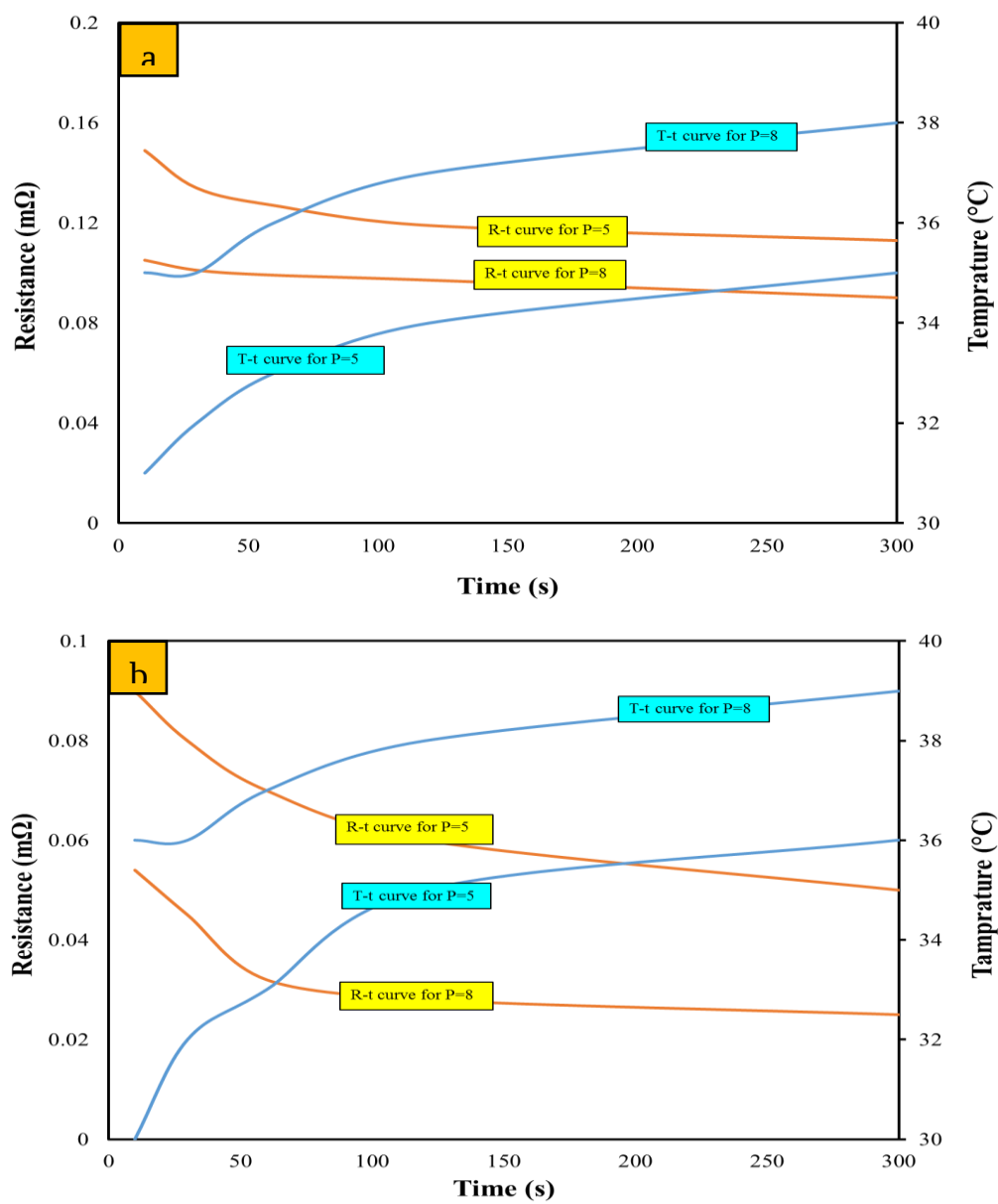
شکل ۴-۷- نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ گرافیت با ۳ بار اندازه گیری متوالی.



شکل ۴-۸- نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ نانو لوله‌های کربنی با ۳ بار اندازه گیری متوالی.



شکل ۴-۹- نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ مس کروی با ۳ بار اندازه گیری متوالی.



شکل ۴-۱۰- نتایج آزمون اثر ژول برای سیستم پلی یورتان/ مس پولکی با ۲ بار اندازه گیری متوالی.

در هر چهار سیستم چسب، مقاومت الکتریکی با قرار گرفتن در معرض یک میدان الکتریکی مستقیم با گذشت زمان کاهش یافت؛ این یعنی همه این چسب‌ها دارای رفتار NTC هستند. رفتار NTC را می‌توان به شرح زیر توجیه کرد. با القای میدان الکتریکی، پرکننده‌ها در امتداد میدان الکتریکی جهت‌گیری کرده و احتمالاً کمی به هم نزدیک شده‌اند. این جهت‌گیری، رسانایی را در امتداد میدان الکتریکی افزایش و عمود بر میدان کاهش داده است.

شکل‌گیری مسیر رسانا به آرامی و مرحله به مرحله اتفاق می‌افتد که شامل مراحل زیر است [105]:

← چرخش در جهت میدان الکتریکی

← اتصال سر به سر فیلرهای قطبی شده

← تشکیل شبکه‌ی رسانا از فیلرها

طبق جدول ۳-۴ مشاهده می‌شود که بیشترین دما به ترتیب برای فیلرهای گرافیت، مس ذره‌ای، نانولوله کربنی و مس پولکی کاهش پیدا کرده است. در بیان دلیل این مشاهدات باید گفت که چون درصد این فیلرها به دلیل متفاوت بودن ساختمان آن‌ها متفاوت انتخاب شده است لذا نمی‌توان دقیقاً گفت چه عاملی موثر است. دلیل انتخاب متفاوت، به خاطر ماهیت متفاوت این فیلرهاست. مثلاً در خصوص نانولوله کربنی نمی‌توان % ۵۰ فیلر استفاده کرد. چون درصد بالای مواد نانو سبب کلوخه شدن آن‌ها می‌شود. اما به طور کلی می‌توان گفت که عامل موثر روی دمای بیشینه، رسانایی و مقاومت تماسی خود فیلر است. هرچه هدایت الکتریکی فیلر بیشتر باشد دمای کامپوزیت کمتر افزایش می‌یابد. به همین دلیل است که در کامپوزیت چسب گرافیتی دما به حدود 80°C رسیده اما در چسب رسانا با فیلر مس پولکی بیشینه دما 40°C است.

جدول ۴-۳- بیشینه دما و مقاومت سیستم‌های مختلف در آزمون اثر ژول

PU/ 50% G		
	$T_{max} (^{\circ}C)$	$R_{min} (\Omega)$
<i>Cycle 1</i>	75	6/75
<i>Cycle 2</i>	78	6/02
<i>Cycle 3</i>	77	5/41
PU/ 15% MWCNT		
	$T_{max} (^{\circ}C)$	$R_{min} (m\Omega)$
<i>Cycle 1</i>	55	1/4
<i>Cycle 2</i>	56	1/1
<i>Cycle 3</i>	57	1/24
PU/ 45%Cu particle		
	$T_{max} (^{\circ}C)$	$R_{min} (m\Omega)$
<i>Cycle 1</i>	57	9/2
<i>Cycle 2</i>	57	11
<i>Cycle 3</i>	59	11
PU/ 45% Flake Cu		
	$T_{max} (^{\circ}C)$	$R_{min} (m\Omega)$
<i>Cycle 1</i>	38	0/09
<i>Cycle 2</i>	39	0/025

همان طور که گفته شد دلیل اصلی افزایش دما، مقاومت فیلرهاست که به وضوح در دمای کامپوزیت‌های پلی یورتان/ مس و کامپوزیت‌های پلی یورتان/ نانولوله و گرافیت مشاهده می‌شود. در هر دو فیلر مس کروی و مس پولکی، مقاومت و دما نسبت به گرافیت و نانولوله‌ی کربنی کمتر است که این به دلیل ساختار کریستالی و هدایت الکتریکی بهتر مس نسبت به کربن است.

اما در کامپوزیت‌های پر شده با مس پولکی و مس کروی، علیرغم یکسان بودن رسانایی ذاتی تفاوت دما مشاهده می‌شود که این تفاوت، ناشی از کمتر بودن مقاومت تماسی در چسب حاوی مس پولکی است. در چسب حاوی

مس پولکی نسبت طول به قطر فیلر بیشتر از مس ذره ای است و لذا در یک شبکه رسانا تعداد نقاط تماس بین فیلرها کاهش یافته و در نتیجه مقاومت تماسی کمتر می شود.

علت تفاوت دما در کامپوزیت پلی یورتان/ نانولوله کربنی و کامپوزیت پلی یورتان/ گرافیت قابل بررسی نیست چون یکی از عوامل موثر بر دما درصد فیلر و رسانایی چسب است و دیگری تفاوت در شکل، ساختار و نسبت طول به قطر این دو فیلر است که هیچکدام ثابت نیستند.

۴-۴-۱- تکرارپذیری آزمون اثر ژول

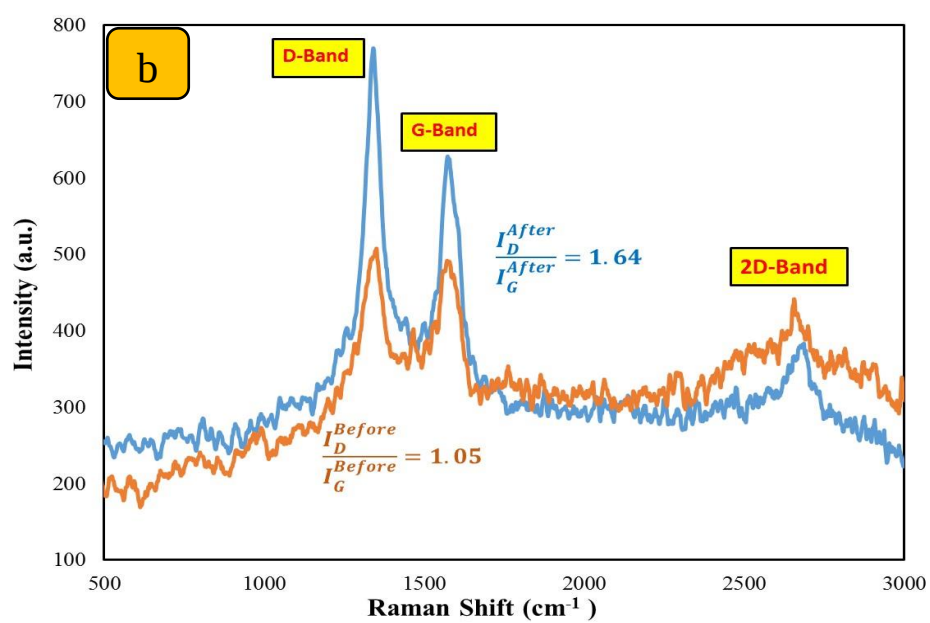
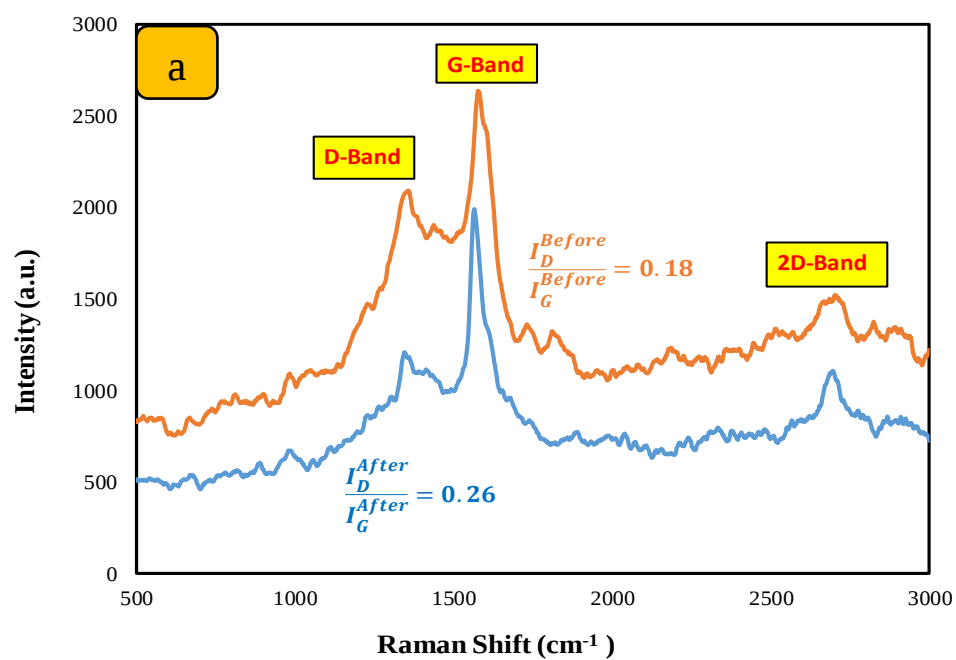
طبق نتایج آزمون اثر ژول مشاهده شد که رفتار NTC در چسب های رسانای پلی یورتان و این چهار فیلر تکرارپذیر نیست. دلیل این پدیده این است که بر اثر اعمال اثر ژول با دو مکانیزم تجزیه و چرخش، مقدار رسانایی افزایش می یابد. بخشی از این افزایش رسانایی برگشت پذیر است. یعنی بعد از پایان آزمایش اثر ژول در یک سیکل (هر سیکل شامل اعمال سه توان بود) دیده شد که مقاومت چسب در شروع سیکل ۲ کمی پایین تر از مقاومت نمونه در شروع سیکل ۱ و کمی بالاتر از مقاومت در پایان سیکل ۱ است. این به این معنی است که به دلیل سرد شدن نمونه، مقاومت نمونه قدری افزایش می یابد و به مقداری مابین مقاومت نمونه در شروع و پایان سیکل قبل می رسد. چون بر اثر سرد شدن کامل نمونه، کمی انقباض در زنجیره ها ایجاد می شود و سبب کمی تغییرجهت در فیلرها یا افزایش فاصله ی بین آن ها می شود.

چسب های رسانا در اثر عبور جریان الکتریکی در حین چرخش رفتار NTC نشان می دهند و مقاومت آن ها به مرور کاهش می یابد. البته اگر مکانیزم تجزیه حرارتی را مکانیزم غالب در رفتار NTC بدانیم ممکن است در اثر گذشت زمان تغییراتی در مقدار تخلخل و میزان استحکام مکانیکی دیده شود که نیاز به اندازه گیری خواص در درازمدت دارد.

مطابق جدول ۳-۴ برای بررسی تکرارپذیری، برای هر چسب سه بار آزمون اثر ژول، تکرار شده است. دیده می‌شود که در هر سه بار کلیه‌ی کامپوزیت‌ها رفتار NTC داشتند و برای همه چسب‌ها، هم مقدار دما و هم مقدار مقاومت، تکرارپذیری خوبی داشته است.

۴-۵- آزمون طیف سنجی رامان

شکل ۴-۱۱ نتایج طیف سنجی رامان برای کامپوزیت‌های پلی یورتان / گرافیت و پلی یورتان / نانولوله را قبل و بعد و از اعمال جریان نشان می‌دهد.



شکل ۴-۱۱- طیف سنجی رامان برای چسب‌های تقویت شده با (a) گرافیت و (b) نانولوله‌ی کربنی قبل و بعد از اثر ژول.

با توجه به طیف‌های رامان برای کامپوزیت‌های پلی یورتان/ نانو لوله‌ی کربنی و کامپوزیت پلی یورتان/ گرافیت مشاهده می‌شود که در هر دو کامپوزیت بعد از اعمال میدان الکتریکی مستقیم، نسبت I_D/I_G افزایش یافته است که نشان دهنده‌ی وجود بی نظمی و عیب در ساختار گرافیت و نانو لوله‌ی کربنی است. این بی نظمی می‌تواند نشان دهنده این موضوع باشد که با افزایش دما احتمالاً در نقاط داغ یعنی منطقه بین فیلرها، دما به حدی بالا می‌رود (بالای 400°C) که می‌تواند موجب تجزیه زنجیره‌های کربنی در پلیمر شود و کربن آمورف شکل بگیرد [106]. این پدیده زنجیره‌های پلیمری را می‌شکند و زنجیره‌های جانبی متصل به زنجیره کربن را تبخیر می‌کند و با داشتن بسیاری از نقص‌ها ساختار کربنی sp^2 ایجاد می‌کند. این زنجیره‌های کربنی بی شکل، کربن سیاه نام دارند. آن‌ها دارای ساختار بی شکل و آمورف هستند و ساختار هگزاگونالی گرافیتی ندارند [107]. تولید این کربن با ساختار آمورف و معیوب می‌تواند دلیل افزایش شدت D به شدت G در نمودار طیف سنجی رامان برای نمونه "پس از گرم شدن ژول" باشد.

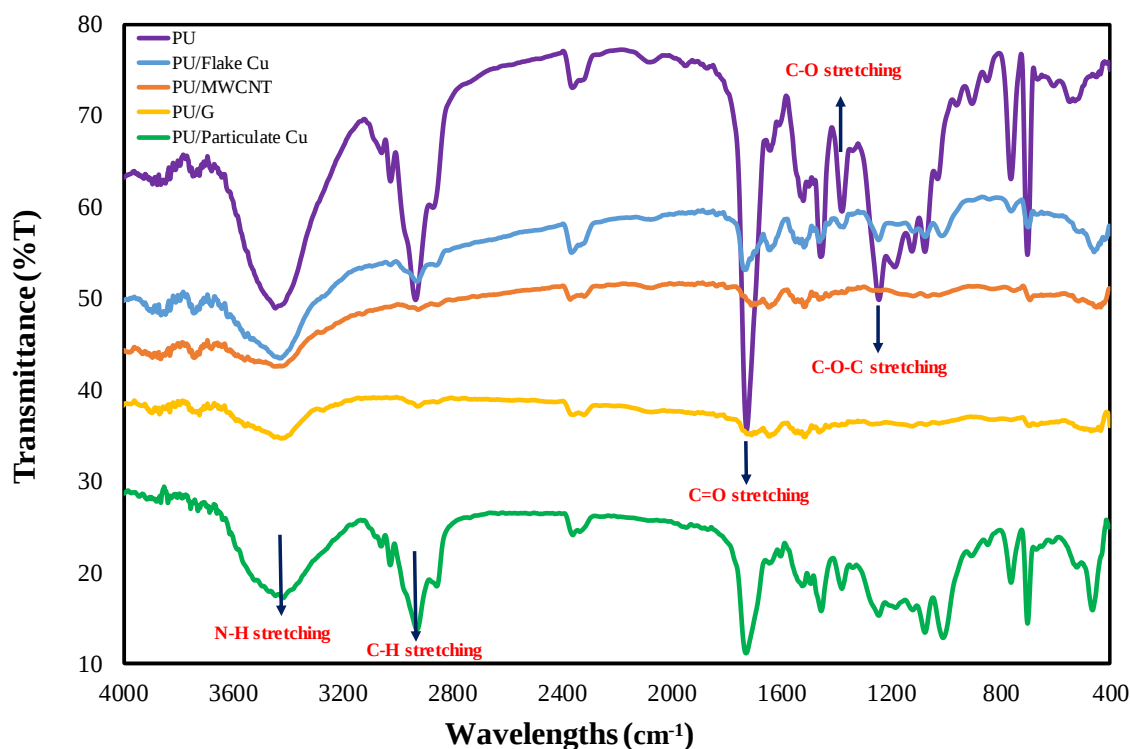
در گرافیت وجود پیوند واندروالس بین هر لایه سبب می‌شود که تغییر شکل گرافیت به راحتی صورت بگیرد. چون این پیوند، پیوند ضعیفی است و همین پیوند سبب نرم بودن گرافیت می‌شود. با اعمال جریان به کامپوزیت پلی یورتان/ گرافیت، با توجه به لغزیدن لایه‌های گرافیت روی هم و همچنین افزایش دما امکان تغییر شکل وجود دارد؛ همین مسئله موجب افزایش نسبت I_D/I_G می‌شود.

دلیل افزایش نسبت پیک D به پیک G پس از گرم شدن، تشکیل فازهای کربن بی شکل و غیر بلوری است. بنابراین علاوه بر وجود گرافیت خالص، در برخی از مراحل کربن بی شکل نیز تشکیل شده است که باعث افزایش باند G شده و همچنین به دلیل نقص زیاد در شبکه رسانا، باند D افزایش یافته است.

تجزیه و تحلیل رامان این فرضیه را تأیید می‌کند که در گرم شدن ژول، چسب رسانا گرم می‌شود به طوری که درجه حرارت بین ذرات گرافیت (که مناطق داغ نامیده شد) برای جدا کردن زنجیره کربن اصلی از سایر گروه‌های جانبی و ایجاد یک زنجیره کربن بی شکل مانند کربن سیاه، این می‌تواند عامل اصلی افزایش رسانایی چسب‌ها در طول حرارت ژول باشد.

۴-۶- آزمون طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوری

منحنی‌های FT-IR تمام سیستم‌های چسب پس از استفاده از یک میدان الکتریکی مستقیم در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱۲- نمودارهای FT-IR چهار سیستم چسب (بعد از آزمون اثر ژول) و پلی یورتان خالص.

طبق طیف‌های FTIR برای پلی یورتان خالص طول موج ۱۲۶۱، ۱۳۵۵ و 1743 cm^{-1} به ترتیب مربوط به پیوند نامتقارن ارتعاشی C-O-C، پیوند ارتعاشی C-O و پیوند ارتعاشی کربونیل (C=O) هستند. طول موج‌های ۲۹۴۵ و 3450 cm^{-1} در پلیمر خالص به ترتیب نشان دهنده پیوند ارتعاشی C-H و پیوند N-H (که نشان دهنده گروه‌های یورتان و اوره است) می‌باشد [108]. در کامپوزیت‌های پلی یورتان/نانو لوله و کامپوزیت پلی یورتان/گرافیت پیک‌های مربوط به پیوند C-H حذف شده است که این نشان دهنده ی ضعیف بودن این پیوند است. بجای هیدروژن می‌تواند زنجیره‌ی کربنی گرافیت یا نانو لوله جایگزین شود و پیوندی بین پلیمر و فیلرها ایجاد شود. اما پیک‌های قوی نظیر N-H در هر چهار کامپوزیت خود را حفظ کرده است که نشان دهنده‌ی قوی بودن و عدم شکست آن است.

در کامپوزیت‌های تقویت شده با فیلرهای فلزی همه‌ی پیک‌های پلی یورتان عینا تکرار شده اند. فقط شدت آن‌ها کاهش یافته است که این مسئله بدلیل کم شدن مقدار پلیمر در کامپوزیت نسبت به پلی یورتان خالص و ماهیت فلزی فیلرها است که برقراری پیوند بین پودرهای فلزی و پلیمر، نسبت به آلوتروپی‌های کربن نظیر گرافیت و نانو لوله دشوارتر است [26]. البته دیده می‌شود که شدت کاهش انرژی پیک‌ها در کامپوزیت پلی یورتان / مس پولکی بیشتر است. این به این دلیل است که پس از آسیاکاری پودر مس و تغییر مورفولوژی به پولکی، سطح افزایش یافته و ضخامت ذرات تا میانگین 350 nm کاهش پیدا کرد؛ افزایش سطح سبب افزایش واکنش پذیری ذرات می‌شود.

در مورد فیلرهای کربنی خصوصا گرافیت دیده می‌شود که تغییرات شدیدی در پیک‌ها ایجاد شده است و اغلب پیک‌های با طول موج زیر ۱۷۰۰ مثل ۱۴۵۹، ۱۳۵۵، ۱۲۶۱، ۱۱۸۰، ۱۰۷۴ و ۷۶۷ و 701 cm^{-1} ناپدید شده است. حذف موج‌های ۱۲۶۱، 1355 cm^{-1} مربوط به پیوند نامتقارن ارتعاشی C-O-C و پیوند ارتعاشی C-O است

[109]. گفته شده است که این ناپدید شدن پیک‌ها بخاطر حضور فصل مشترک قوی چسب و اندرکنش شیمیایی بین پلی یورتان و ذرات گرافیت و نانولوله‌های کربنی است. یکی از دلایل ته نشینی پودرهای فلزی در زمینه‌ی پلیمری عدم برقراری پیوند بین پلیمر با این پودرهاست که این مسئله در آلتروپی‌های کربنی کمتر مشاهده می‌شود [26].

۴-۷- سازو کار آزمون اثر ژول

بر اساس نتایجی که از آزمون‌های مختلف بدست آمد دلیل دیده شدن رفتار NTC در چسب‌های حاوی گرافیت، نانولوله‌های کربنی، مس پولکی و مس کروی به صورت زیر بیان می‌شود:

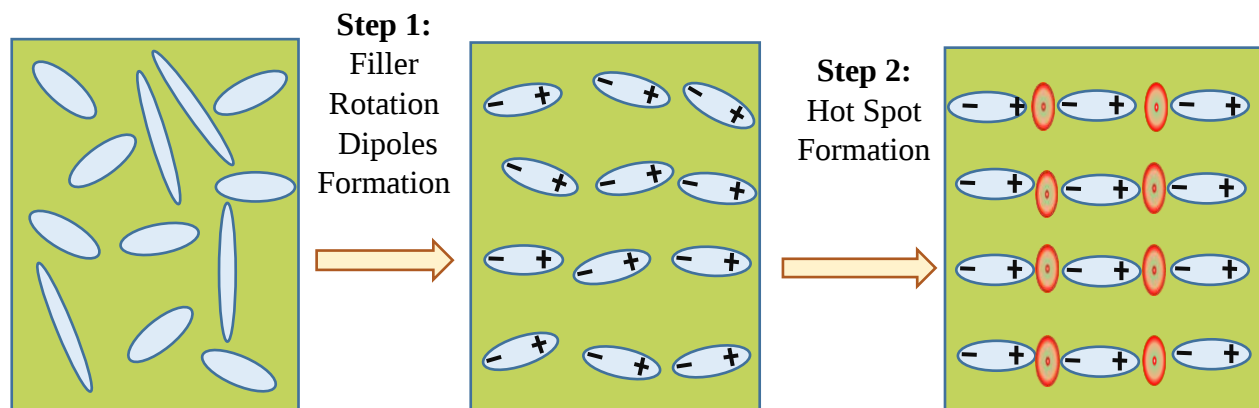
بر اثر اعمال میدان الکتریکی روی چسب‌ها در حین آزمون اثر ژول، دمای سطحی به زیر 80°C می‌رسد ولی در بین ذرات فیلر مناطقی بوجود می‌آید که الکترون از یک ذره فیلر به ذره فیلر دیگر پرش می‌کند. این مناطق را hot spot می‌نامیم. در این مناطق یک قوس کوچک بوجود آمده و الکترون تونل می‌زند و این تونل زدن سبب افزایش دمای آن منطقه به دماهای احتمالاً بالاتر از 400°C می‌شود [106]. این افزایش دما می‌تواند سبب جداشدن پیوندهای ضعیفی مثل C-H شود. جداشدن این گروه‌های جانبی از زنجیره اصلی و تغییرات اساسی در برخی از پیک‌ها توسط آزمون FT-IR تایید شده است (شکل ۴-۱۲).

تجزیه جزئی زنجیره‌های پلیمری سبب تولید کربن آمورف می‌شود که رسانایی نسبتاً کمی دارد. ولی می‌تواند سبب ساز افزایش رسانایی ماده و در نتیجه ایجاد رفتار NTC باشد. نتایج آزمون رامان هم تولید کربن آمورف همراه با عیوب کریستالی را تایید می‌کند. مسلماً این افزایش عیوب ناشی از تغییر در کربن نانولوله و گرافیت نمی‌تواند باشد چراکه آن‌ها دلیلی بر تغییر ساختار ندارند بلکه این پلیمر است که در مناطق داغ دچار تجزیه جزئی شده و تولید

کربن بلک یا کربن آمورف کرده است. این نوع کربن ساختار کریستالی ندارد و رسانایی آن زیر 1 S/cm است [107].

مورد دیگری که توسط مدلسازی ریاضی ثابت شده این است که افزایش رسانایی چسب در اثر آزمون ژول بدلیل چرخش فیلرها است [110]. چرخش فیلر زمانی می‌تواند اتفاق بیفتد که دما در مناطق hot spot به بالای 130°C رسیده باشد تا ویسکوزیته پلیمر را کاهش دهد و ذرات فیلر بتوانند اجازه حرکت بیابند. نتیجه می‌گیریم که هر دو مکانیزم یعنی افزایش دما در مناطق hot spot و چرخش فیلرها با هم اتفاق افتاده است. به عبارت دیگر باید گفت که مناطق hot spot قطعاً ایجاد شده اند ولی یا به اندازه حد تجزیه جزئی پلیمر رسیده است که هر دو مکانیزم تولید کربن آمورف و چرخش فیلرها سبب ساز رفتار NTC خواهد بود و یا افزایش دما به اندازه تجزیه نرسیده است ولی به T_g رسیده است که می‌تواند ویسکوزیته را کم کند تا سبب مکانیزم چرخش فیلر شده باشد. در هر دو صورت می‌توان گفت که این مناطق hot spot شکل گرفته اند.

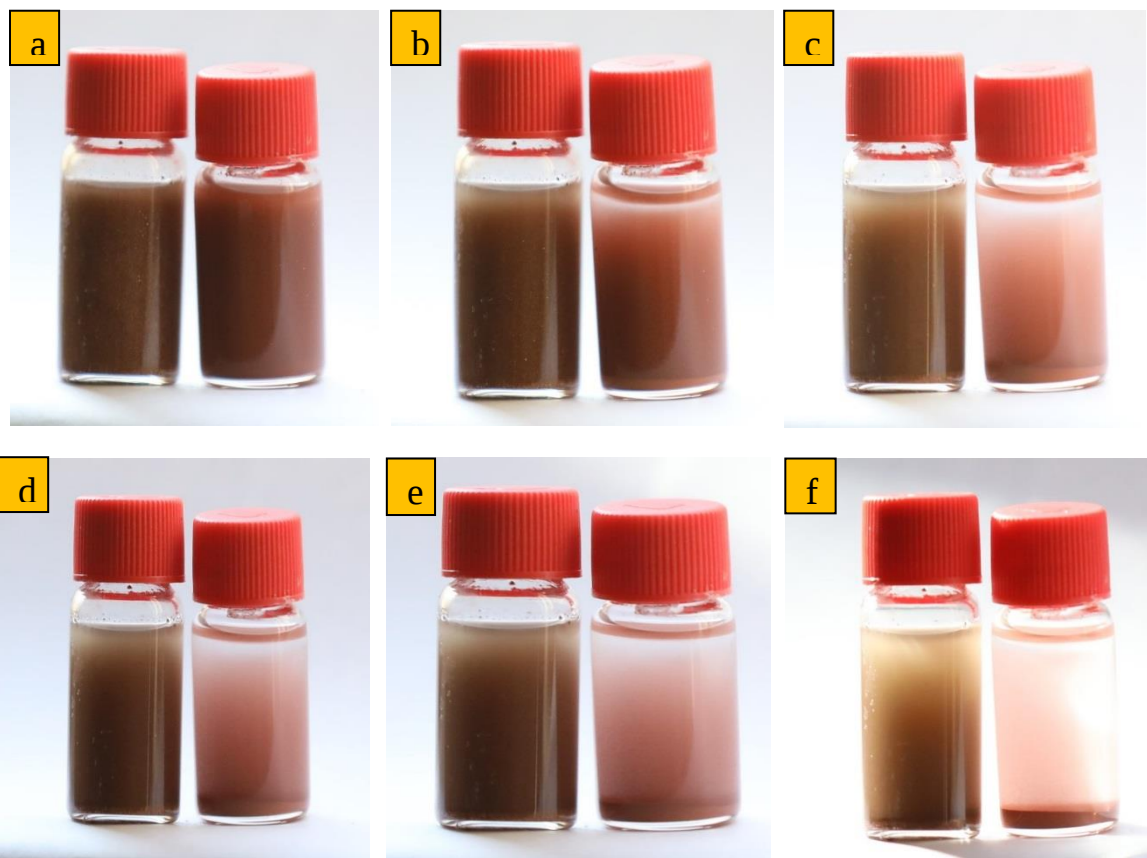
با توجه به اینکه بیشینه دما در چسب‌های حاوی گرافیت، نانولوله کربنی، مس کروی و مس پولکی مقادیر ۷۸، ۵۷، ۶۰، و 93°C است؛ به نظر می‌رسد بدلیل کم بودن دمای بیشینه در چسب‌های حاوی نانولوله کربنی، مس ذره ای و مس پولکی بتوان مکانیزم دوم را برای آن‌ها غالب دانست و در مورد چسب حاوی گرافیت که دمای سطحی بالاتری دارد مکانیزم اول و دوم را عامل رفتار NTC دانست. همان طور که گفته شد این دماها سطحی است و دمای منطقه hot spot احتمالاً خیلی بالاتر از آن و نزدیک به دمای تجزیه زنجیره است. ساز و کار احتمالی که در آزمون اثر ژول رخ می‌دهد در شکل ۴-۱۳ مشاهده می‌شود. مرحله ۱: در توان الکتریکی کم و دمای پایین انجام می‌شود، مرحله ۲: مکانیزم غالب در توان بالا درجه حرارت بالا را فراهم می‌کند، در نتیجه مناطق hot Spot ایجاد می‌شود.



شکل ۴-۱۳- سازوکار پیشنهادی برای چرخش فیلرها هنگام قرار گیری در میدان الکتریکی مستقیم.

۴-۸- آزمون ته نشینی

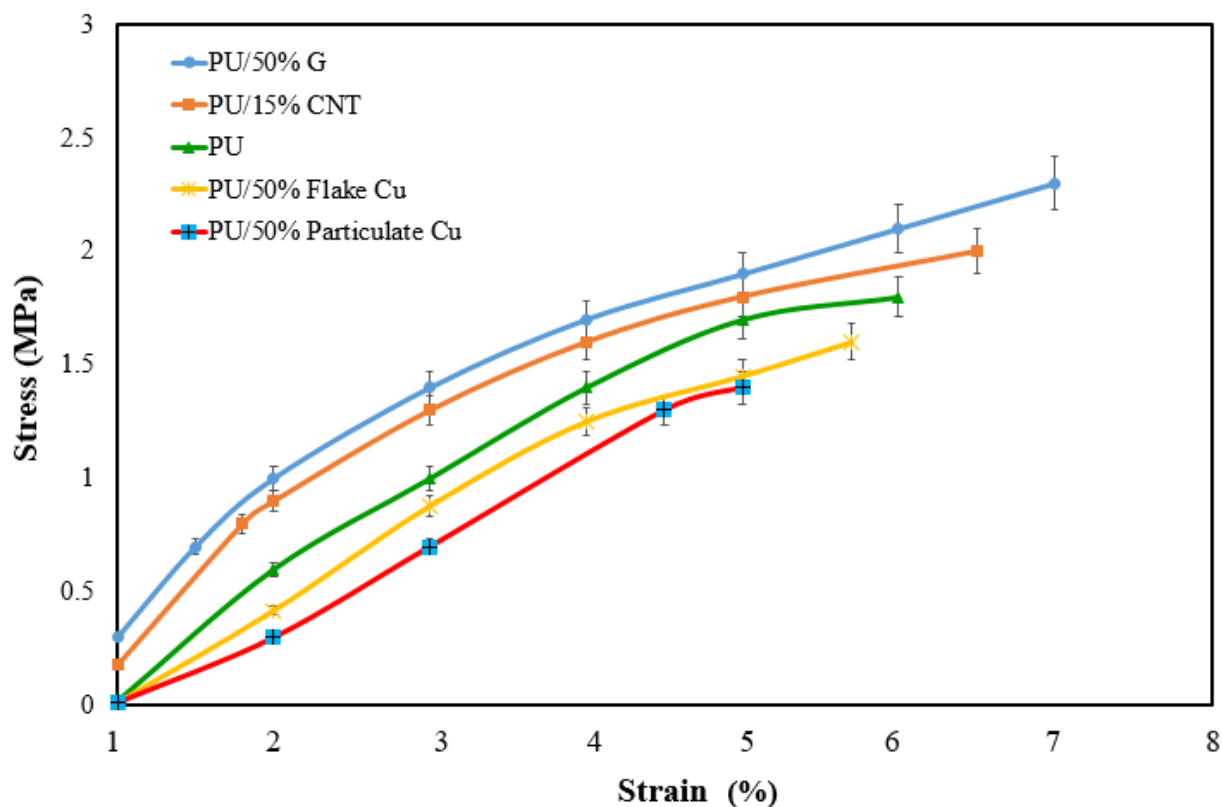
یکی از مشکلات چسب‌های رسانا وضعیت پایداری این چسب‌هاست. پرکننده‌های فلزی در زمینه‌ی پلیمری به دلیل اختلاف چگالی قابل توجه (0.99 g/cm^3 برای پلی یورتان و 8.96 g/cm^3 برای مس) ته نشین می‌شوند. فرض شد که با افزایش سطح ویژه ی فیلر، زمان پایداری افزایش می‌یابد؛ لذا انتظار می‌رود با پولکی شدن مس، ته نشینی به تأخیر بیفتد. شکل ۴-۱۴ a، b، c، d، e و f نتایج حاصل از ته نشینی پرکننده‌های کروی و پولکی مس در رزین پلی یورتان را در ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ min نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود که زمان ته نشینی مس پولکی به طور قابل توجهی بیشتر از مس کروی است. با تغییر مورفولوژی از کروی به پولکی، AR و سطح ویژه پودر افزایش می‌یابد. در نتیجه زمان ته نشینی چسب پر شده با پرکننده پولکی افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۱۴- نتایج آزمون ته نشینی بر روی چسب‌های ساخته شده از پودر مس کروی و پولکی در زمان‌های مختلف بعد از ساخت. (a) ۵، (b) ۱۰، (c) ۱۵، (d) ۲۰، (e) ۲۵، (f) ۳۰ min. نمونه سمت راست مربوط به مس کروی است و نمونه سمت چپ مربوط به مس پولکی است.

۹-۴- آزمون اندازه گیری استحکام برشی

نتایج آزمون کشش برای چسب‌ها در شکل ۴-۱۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که چسب پلی یورتان دارای بیشترین انرژی و چقرمگی (سطح زیر منحنی) در مقایسه با سایر چسب‌های ساخته شده با پرکننده‌های فلزی است.



شکل ۴-۱۵- نمودار تنش- کرنش برای سیستم‌های مختلف چسب.

طبق نمودار بیشترین استحکام کششی برای کامپوزیت پلی یورتان/ گرافیت و کامپوزیت پلی یورتان/ نانولوله است. دلیل این مسئله پیوندی است که بین آلوتروپی‌های کربن و پلیمر برقرار می‌شود.

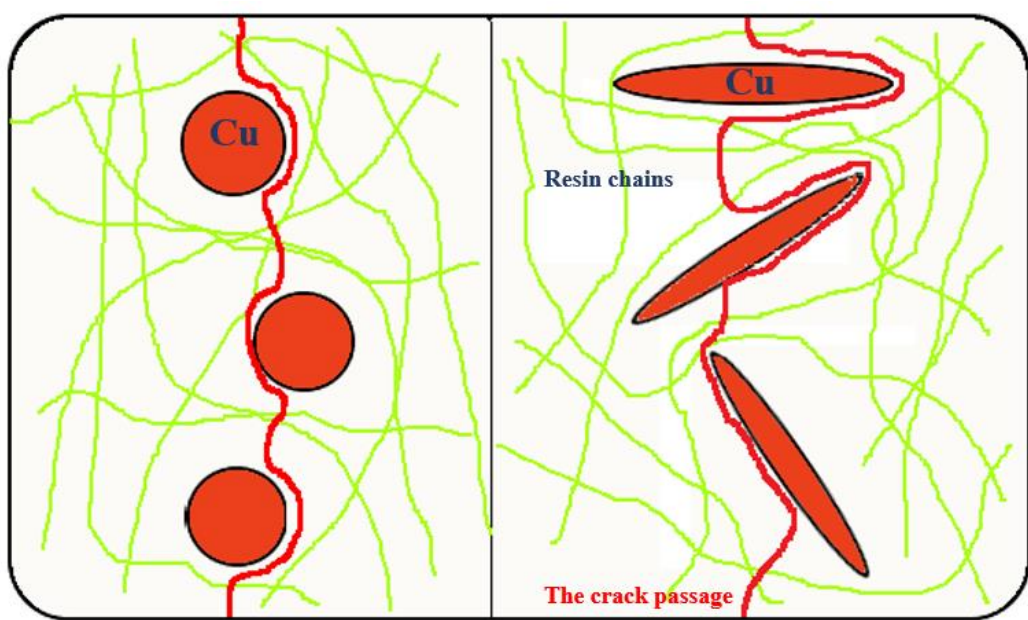
همچنین مشاهده می‌شود چسب پلی یورتان بیشترین استحکام را نسبت به چسب‌های حاوی پودر مس دارد. سه دلیل برای این واقعیت به شرح زیر ذکر شده است:

۱- پلی یورتان خالص فاقد پرکننده است لذا ویسکوزیته کمتر و ترشوندگی بهتری با زیرلایه دارد به همین دلیل به راحتی در منافذ سطح نفوذ کرده و چسبندگی فیزیکی بهتری به ورق فولادی دارد [26]. درصد رزین با افزایش پرکننده مس به چسب پلی یورتان کاهش می‌یابد که این منجر به کاهش چسبندگی چسب رسانا به زیرلایه می‌شود [111,112].

۲- گرانروی کمتر پلیمر سبب می‌شود لایه نازک تری از پلی یورتان خالص روی بستر تشکیل شود. طبق تئوری کروکامب^۱ [112]، برای چسب‌های ترموست و شکننده مانند پلی یورتان، استحکام با کاهش ضخامت چسب افزایش می‌یابد.

۳- هیچ پیوند کووالانسی، یونی یا فلزی بین رزین و پودر مس در چسب پر شده از ذرات مس وجود ندارد. بنابراین فصل مشترک ضعیف، استحکام و مقاومت پلی یورتان خالص را در مقایسه با نمونه‌های دیگر کاهش می‌دهد [26]. دلیل اینکه چسب ساخته شده با مس پولکی نسبت به مس کروی استحکام بالاتری دارد این است که ترک همیشه از ضعیف ترین مسیر عبور می‌کند. در کامپوزیت چسب، فصل مشترک پلیمر و فیلر ضعیف ترین قسمت است لذا ترک تمایل به عبور از آن دارد. اما وقتی به فیلرها برخورد می‌کند، تمایل به دور زدن آنها دارد. به همین دلیل است که استحکام فیلرهای پولکی و سوزنی شکل بیشتر از فیلرهای کروی است چون مسیری که ترک طی می‌کند طولانی‌تر است [113]. شکل ۴-۱۶ سازوکار این پدیده را توصیف می‌کند.

1 Crocombe



PU/spherical Cu

PU/Flake Cu

Activate Window

شکل ۴-۱۶- سازوکار پیشنهادی برای عبور ترک در چسب‌های پلی یورتان / مس کروی و پلی یورتان / مس پولکی.

فصل پنجم : نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از فرآیند آسیاکاری، ابتدا پودر نقره و مس پولکی ساخته شد سپس با استفاده از رزین پلی یورتان و چهار فیلر گرافیت، نانو لوله‌های کربنی، مس کروی و مس پولکی چسب رسانا ساخته شد. خلاصه‌ی مطالعات الکتریکی و آزمون‌های انجام شده روی این چسب‌ها به شرح زیر است:

۱. اسیدشویی اولیه قبل از فرآیند آسیاب از تشکیل آلیاژ مس و اکسید مس در طی فرآیند جلوگیری می‌کند. مدت زمان آسیاب شدن در حالت مرطوب تقریباً ۱۰ برابر حالت خشک است. با این حال، به دلیل مقدار کم اکسیژن در حالت تر، آلودگی و اکسیداسیون کمتر است. علاوه بر این، فشار تعادلی اکسیژن با استفاده از روابط ترمودینامیکی در حالت تر و خشک $6/05 \times 10^{-4} \text{ atm}$ و $0/146$ محاسبه شد که به ترتیب منجر به تشکیل CuO و Cu_2O می‌شود.

۲. تبدیل پرکننده‌های کروی به پرکننده‌های پولکی باعث می‌شود بیشینه هدایت $1/7$ برابر، کاهش آستانه تراوش 10% ، افزایش مقاومت چسب $1/14$ برابر و افزایش زمان ته نشینی $1/7$ برابر شود.

۳. نمودار رسانایی الکتریکی بر حسب درصد فیلر در چسب‌ها به دو عامل بستگی دارد، یکی مقدار AR و دیگری مقدار رسانایی خود فیلر. هرچه مقدار AR بیشتر باشد مقدار آستانه‌ی تراوش کمتر خواهد شد. اما بیشینه نمودار، بیشتر بستگی به رسانایی خود فیلر و مقدار مقاومت تماسی دارد.

۴. در خصوص آزمون اثر ژول دیده شد که چسب رسانا با هر چهار فیلر رفتار NTC از خود نشان می‌دهد. هرچه هدایت الکتریکی فیلر بیشتر باشد افزایش دمای کامپوزیت در آزمون اثر ژول کمتر است؛ به همین دلیل است که در کامپوزیت چسب گرافیتی دما حدوداً 80°C است اما در چسب رسانا با فیلر مس پولکی بیشینه دما 40°C است. دلیل اصلی افزایش دما مقاومت فیلرهاست.

5. با اعمال میدان الکتریکی به چسب‌های رسانا ثابت شده است که چرخش فیلر در آن‌ها اتفاق می‌افتد. به نظر می‌رسد، چرخش فیلر زمانی رخ می‌دهد که دما در مناطق بین فیلرها یعنی مناطق hot spot به بالای 130°C رسیده باشد تا ویسکوزیته پلیمر را کاهش دهد و ذرات فیلر بتوانند اجازه حرکت بیابند. نتیجه می‌گیریم که افزایش رسانایی پس از اعمال میدان، ناشی از دو مکانیزم است. یکی افزایش دما در مناطق hot spot که منجر به تجزیه جزیی پلیمر می‌شود و دیگری چرخش فیلرها.

۵-۱- پیشنهاد پژوهش‌های آینده

۱. ساخت چسب با ترکیب فیلرهای نانو و میکرو
۲. ساخت چسب با پرکننده‌های فلزی ارزان تر مانند روی و آلومینیوم و رفع مشکل اکسیداسیون
۳. استفاده از سایر پلیمرها مانند اپوکسی و پلی استر
۴. بررسی پایداری چسب‌ها با استفاده از انواع سورفکتانت‌ها
۵. بررسی رسانایی در جهت عمود بر میدان

- [1] L. James, S. Dale, Adhesives Technology for Electronic Applications, 2011. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-64364-6>.
- [2] C.G.-H. Fang X, Ding Q, Fan L-W, Yu Z-T, Xu X, Thermal conductivity enhancement of ethylene glycol-based suspensions in the presence of silver nanoparticles of various shapes, J. Heat Transfer. 3 (2014) 33–46.
- [3] H.W. Cui, A. Kowalczyk, D.S. Li, Q. Fan, High performance electrically conductive adhesives from functional epoxy, micron silver flakes, micron silver spheres and acidified single wall carbon nanotube for electronic package, Int. J. Adhes. Adhes. 44 (2013) 220–225. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.03.004>.
- [4] F.Q. Cui Hw, Li Ds, Reliability of flexible electrically conductive adhesives, Polym. Adv. Technol. 24 (2013) 114–117.
- [5] C. Xionghui, Z. Aixia, Preparation of micro-sized silver crystals with different morphologies by a wet-chemical method, Rare Met. 29 (2010) 407–412. <https://doi.org/10.1007/s12598-010-0139-7>.
- [6] S. Park, D. Seo, J. Lee, Preparation of Pb-free silver paste containing nanoparticles, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 313–314 (2008) 197–201. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.092>.
- [7] G. Kabid, Assembly with conductive adhesives, Solder. Surf. Mt. Technol. 7 (1995) 12–17.
- [8] Z.Q. Xin, S.L. Liu, P.J. Deng, Y.L. Li, L.H. Li, Preparation of Triangular Silver Nanoplates and its Application in Printed Electronics, Appl. Mech. Mater. 748 (2015) 153–156. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.748.153>.
- [9] H.W. Cui, Q. Fan, D.S. Li, Surface functionalization of micro silver flakes and their application in electrically conductive adhesives for electronic package, Int. J. Adhes. Adhes. 48 (2014) 177–182. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.09.036>.

- [10] H.M. Ren, Y. Guo, S.Y. Huang, K. Zhang, M.M.F. Yuen, X.Z. Fu, S. Yu, R. Sun, C.P. Wong, One-Step Preparation of Silver Hexagonal Microsheets as Electrically Conductive Adhesive Fillers for Printed Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 13685–13692. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b03571>.
- [11] G. Suriati, M. Mariatti, A. Azizan, Effects of filler shape and size on the properties of silver filled epoxy composite for electronic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 22 (2011) 56–63. <https://doi.org/10.1007/s10854-010-0082-2>.
- [12] H.W. Cui, Q. Fan, D.S. Li, Novel flexible electrically conductive adhesives from functional epoxy, flexibilizers, micro-silver flakes and nano-silver spheres for electronic packaging, *Polym. Int*. 62 (2013) 1644–1651. <https://doi.org/10.1002/pi.4461>.
- [13] D. Chen, X. Qiao, X. Qiu, J. Chen, Synthesis and electrical properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications, *J. Mater. Sci*. 44 (2009) 1076–1081. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3204-y>.
- [14] S.A. Kudtarkar, J.E. Morris, Reliability of electrically conductive adhesives, *Int. Adv. Packag. Mater. Symp.* (2002) 144–150. <https://doi.org/10.1109/ISAPM.2002.990378>.
- [15] X. Fang, Q. Ding, L.W. Fan, Z.T. Yu, X. Xu, G.H. Cheng, Y.C. Hu, K.F. Cen, Thermal conductivity enhancement of ethylene glycol-based suspensions in the presence of silver nanoparticles of various shapes, *J. Heat Transfer*. 136 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1115/1.4025663>.
- [16] K. Gilleo, Assembly with Conductive Adhesives, *Solder. Surf. Mt. Technol*. 7 (1995) 12–17. <https://doi.org/10.1108/eb037885>.
- [17] G. Beaucarne, I. Kuzma-Filipek, F. Campeol, X. Young, J. Wei, Y. Yu, R. Russell, F. Duerinckx, Innovative Cell Interconnection Based on Ribbon Bonding of Busbar-less Cells Using Silicone-based Electrically Conductive Adhesives, in: *Energy Procedia*, Elsevier B.V., 2015: pp. 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.03.302>.

- [18] U. Eitner, T. Geipel, S.N. Holtschke, M. Tranitz, Characterization of electrically conductive adhesives, in: Energy Procedia, 2012: pp. 676–679. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.07.128>.
- [19] T. Geipel, U. Eitner, Cure kinetics of electrically conductive adhesives, in: Energy Procedia, Elsevier B.V., 2013: pp. 340–347. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.287>.
- [20] T. Geipel, Z. Huq, U. Eitner, Reliable interconnection of the front side grid fingers using silver-reduced conductive adhesives, Energy Procedia. 55 (2014) 336–341. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.08.098>.
- [21] T. Geipel, L. Carlos, M. Stompe, U. Eitner, L. Rissing, Reduction of thermomechanical stress using electrically conductive adhesives, Energy Procedia. 77 (2015) 346–355. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.049>.
- [22] Y. Zemen, S.C. Schulz, H. Trommler, S.T. Buschhorn, W. Bauhofer, K. Schulte, Comparison of new conductive adhesives based on silver and carbon nanotubes for solar cells interconnection, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 109 (2013) 155–159. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.10.020>.
- [23] H. Jiang, K.S. Moon, J. Lu, C.P. Wong, Conductivity enhancement of nano silver-filled conductive adhesives by particle surface functionalization, J. Electron. Mater. 34 (2005) 1432–1439. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0202-6>.
- [24] Y. Li, D. Lu, C.P. Wong, Electrical Conductive Adhesives with Nanotechnologies, 2010. <https://doi.org/10.1192/bjp.112.483.211-a>.
- [25] R.Taherian, A. Kausar, Electrical conductivity in polymer-based composites, (2018) 30–400.
- [26] E. Petrie, Handbook of adhesives and Sealants, 2000.
- [27] K.S. Moon, H. Dong, R. Maric, S. Pothukuchi, A. Hunt, Y.I. Li, C.P. Wong, Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications, J. Electron.

- Mater. 34 (2005) 168–175. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0229-8>.
- [28] B.M. Amoli, E. Marzbanrad, A. Hu, Y.N. Zhou, Electrical conductive adhesives enhanced with high aspect ratio silver nanobelts, *Macromolecular*. 25 (2014) 739–747. <https://doi.org/10.1002/mame.201300295>.
 - [29] A.A. Suriati G, Mariatti M, Effects of filler shape and size on the properties of silver filled epoxy composite for electronic applications, *J. Mater. Sci. Mater. Electron*. 22 (2011) 56–63.
 - [30] D. Langley, G. Giusti, C. Mayousse, C. Celle, D. Bellet, Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: A review, *Nanotechnology*. 24 (2013) 45–63. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/45/452001>.
 - [31] P.E. Lopes, D. Moura, L. Hilliou, B. Krause, P. Pötschke, H. Figueiredo, R. Alves, E. Lepleux, L. Pacheco, M.C. Paiva, Mixed carbon nanomaterial/epoxy resin for electrically conductive adhesives, *J. Compos. Sci*. 4 (2020) 10–25. <https://doi.org/10.3390/jcs4030105>.
 - [32] R. Taherian, Development of an equation to model electrical conductivity of polymer-based carbon nanocomposites, *ECS J. Solid State Sci. Technol*. 3 (2014) 26–38. <https://doi.org/10.1149/2.023406jss>.
 - [33] H cho, H shi, Recent technical trends in conductive adhesives, *Japenese J. Appl. Phys*. 52 (1999) 1–8.
 - [34] H. MA, L. Zhang, X. TIAN, S. YAN, Silver flakes and silver dendrites for hybrid electrically conductive adhesives with enhanced conductivity, *J. Electron. Mater*. 47 (2018) 192–205.
 - [35] W. Qiao, H. Bao, X. Li, S. Jin, Z. Gu, Research on electrical conductive adhesives filled with mixed filler, *Int. J. Adhes. Adhes*. 48 (2014) 159–163. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2013.07.001>.
 - [36] L. Fan, B. Su, J. Qu, C.P. Wong, Effects of nano-sized particles on electrical and thermal conductivities of polymer composites, *Proc. Int. Symp. Exhib. Adv. Packag. Mater. Process*.

- 9 (2004) 193–199. <https://doi.org/10.1109/isapm.2004.1288012>.
- [37] L. Daoqiang, C.P. Wong, Effects of shrinkage on conductivity of isotropic conductive adhesives, *Proc. - Int. Symp. Adv. Packag. Mater. Process.* 20 (1999) 295–301. <https://doi.org/10.1109/ISAPM.1999.757329>.
- [38] E.P. Wood, K.L. Nimmo, In search of new lead-free electronic solders, *J. Electron. Mater.* 23 (1994) 709–713. <https://doi.org/10.1007/BF02651363>.
- [39] Y. V. Kuznetsova, S. V. Rempel, I.D. Popov, E.Y. Gerasimov, A.A. Rempel, Stabilization of Ag₂S nanoparticles in aqueous solution by MPS, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 520 (2017) 369–377. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.02.013>.
- [40] M. Pisárčik, J. Jampílek, M. Lukáč, R. Horáková, F. Devínsky, M. Bukovský, M. Kalina, J. Tkacz, T. Opravil, Silver nanoparticles stabilised by cationic gemini surfactants with variable spacer length, *Molecules.* 22 (2017) 123–142. <https://doi.org/10.3390/molecules22101794>.
- [41] A.K. Tiwari, S. Gangopadhyay, C.H. Chang, S. Pande, S.K. Saha, Study on metal nanoparticles synthesis and orientation of gemini surfactant molecules used as stabilizer, *J. Colloid Interface Sci.* 445 (2015) 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.12.064>.
- [42] N. Tian, X. Ni, Z. Shen, Synthesis of main-chain imidazolium-based hyperbranched polymeric ionic liquids and their application in the stabilization of Ag nanoparticles, *React. Funct. Polym.* 101 (2016) 39–46. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2016.02.005>.
- [43] C. Racles, M. Iacob, M. Butnaru, L. Sacarescu, M. Cazacu, Aqueous dispersion of metal oxide nanoparticles, using siloxane surfactants, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 448 (2014) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.02.029>.
- [44] K. Chu, S.-C. Lee, S. Lee, D. Kim, C. Moon, S.-H. Park, Smart conducting polymer composites having zero temperature coefficient of resistance, *R. Soc. Chem.* 39 (2015) 144–150. <https://doi.org/10.1039/b000000x>.

- [45] S. Zhao, D. Lou, P. Zhan, G. Li, K. Dai, J. Guo, G. Zheng, C. Liu, C. Shen, Z. Guo, Heating-induced negative temperature coefficient effect in conductive graphene / polymer ternary nanocomposites with a segregated and, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 8233–8242. <https://doi.org/10.1039/C7TC02472J>.
- [46] Q. Li, N. Hoon, G. Yoo, J. Hee, Positive temperature coefficient characteristic and structure of graphite nanofibers reinforced high density polyethylene / carbon black nanocomposites, *Compos. Part B.* 40 (2009) 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.11.002>.
- [47] H.P. Xu, Y.H. Wu, D.D. Yang, J.R. Wang, H.Q. Xie, Study on theories and influence factors of PTC property in polymer-based conductive composites, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 27 (2011) 173–183.
- [48] L.R. Tan, Y.J. Gao, S.L. Huang, Factors influencing the resistivity – temperature behavior of carbon black filled isotactic polypropylene / high density polyethylene composites, *Polym. Compos.* 71 (2014) 1403–1419. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1131-4>.
- [49] H. Tang, Z.Y. Lio, J.H. Piao, X.F. Chen, Y.X. Lou, S. H. Li, Electrical behavior of carbon black-filled polymer composites: effect of interaction between filler and matrix, *J. Appl. Polym. Sci.* 51 (1994) 1159–1164.
- [50] K. Ohe, Y. Naito, A new resistor having an anomalously large positive temperature coefficient, *Japenese J. Appl. Phys.* 10 (1971) 99–108.
- [51] J.G.Meier, M. Klüppel, Carbon black networking in elastomers monitored by dynamic mechanical and dielectric spectroscopy, *Macromol. Mater. Eng.* 293 (2008) 12–38.
- [52] R.Taherian, modeling of polymer-based nanocomposite utilized in bipolar plate of PEM fuel cell, in *Material engineering*, *J. Power Sources.* 52 (2012) 246–258.
- [53] A.Allak, A.W. Brinkman, J. Woods, Characteristics of carbon black-loaded crystalline polyethylene, *J. Mater. Sci.* 28 (1998) 117–120.
- [54] E. Asare, A. Basir, W. Tu, Effect of mixed fillers on positive temperature coefficient of

- conductive polymer composites, *Nanocomposites*. 24 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1080/20550324.2016.1192796>.
- [55] A. Bairan, M.Z. Selamat, S.N. Sahadan, S.D. Malingam, N. Mohamad, Effect of carbon nanotubes loading in multifiller polymer composite as bipolar plate for PEM fuel cell, *J. Alloys Compd.* 19 (2016) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.120>.
- [56] W. Di, G. Zhang, Resistivity-temperature behavior of carbon fiber filled semicrystalline ceomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2003) 1222–1228.
- [57] W. Xin-lei, Z. Guo, L.I. Ji-xin, L.I. Zhuo-shi, L.I.D. Zhan-fang, L.I.D. Xiu-qi, PTC/NTC behavior of PVDF composites filled with GF and CF, *PVDF Compos.* 24 (2008) 648–652. [https://doi.org/10.1016/S1005-9040\(08\)60136-1](https://doi.org/10.1016/S1005-9040(08)60136-1).
- [58] S. Zhao, D. Lou, P. Zhan, Heating-induced negative temperature coefficient effect in conductive graphene / polymer ternary nanocomposites with a segregated and double-percolated structure, *J. Mater. Chem. C*. 5 (2017) 8233–8242. <https://doi.org/10.1039/c7tc02472j>.
- [59] Y.P. Mamunya, Y.V. Muzychenko, E.V. Lebedev, PTC effect and structure of polymer composites based on polyethylene / polyoxymethylene blend filled with dispersed iron, *Polym. Eng. Sci.* 54 (2007) 34–42. <https://doi.org/10.1002/pen>.
- [60] H.L. Hu, M.Y. Zhao, L.I.G. Xiao, Study on the preparation and PTC behavior of Graphene / Polyvinylidene Fluoride composites, *Polym. Adv. Technol.* 67 (2016) 180–186.
- [61] Q. Li, O.K. Park, J.H. Lee, Positive temperature coefficient behavior of HDPE/EVA blends filled with carbon black, *Adv. Mater. Res.* 82 (2009) 2267–2270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.79-82.2267>.
- [62] R. Kumar, A. Mishra, S. Sahoo, B.P. Panda, S. Mohanty, S.K. Nayak, Epoxy -based composite adhesives : effect of hybrid fillers on thermal conductivity , rheology , and lap shear strength, *Polym. Adv. Technol.* 39 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1002/pat.4569>.

- [63] J. Kim, P.H. Kang, Y.C. Nho, Positive temperature coefficient behavior of polymer composites having a high melting temperature, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 394–401.
- [64] J.W. Zha, D.H. Wu, Y. Yang, Enhanced positive temperature coefficient behavior of the high-density polyethylene composites with multi-dimensional carbon fillers and their use for temperature-sensing resistors, *R. Soc. Chem.* 7 (2017) 11338–11344. <https://doi.org/10.1039/c6ra27367j>.
- [65] S. Park, M. Seo, J. Lee, PTC / NTC behaviors of nanostructured carbon black-filled HDPE polymer composites, *Carbon Sci.* 2 (2001) 159–164.
- [66] L. He, S. Tjong, Electrical behavior and positive temperature coefficient effect of graphene / polyvinylidene fluoride composites containing silver nanowires, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 1–8.
- [67] D.R. Askeland, P.P. Fulay, W.J. Wright, *Materials Science and Engineering: An introduction*, Dep. Metall. Eng. 6 (2009) 1–942.
- [68] M. Cristina, L. De Oliveira, G. Ett, R. Altobelli, Corrosion and thermal stability of multi-walled carbon nanotube e graphite e acrylonitrile e butadiene e styrene composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, *J. Power Sources.* 221 (2013) 345–355.
- [69] P. Sheng, E.K. Sichel, J.I. Gittleman, Fluctuation-induced tunneling conduction in carbon-polyvinylchloride composites, *Am. Phys. Soc.* 40 (1987) 1197–1200. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.12.023>.
- [70] D. Dudić, L. Pilloni, The effect of gamma irradiation on the thermal behavior of dielectric properties of linear lowdensity/carbon black semiconductive composites, *Polym. Phys.* 107 (2015) 87–94.
- [71] T. Arfin, F. Mohammad, DC electrical conductivity of nano-composite polystyrene-titanium-arsenate membrane, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 2046–2051.
- [72] A. Boudenne, Y. Mamunya, V. Levchenko, B. Garnier, E. Lebedev, Improvement of thermal

- and electrical properties of Silicone-Ni composites using magnetic field, *Eur. Polym. J.* 63 (2015) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.11.032>.
- [73] I.T. Kim, A. Tannenbaum, R. Tannenbaum, Anisotropic conductivity of magnetic carbon nanotubes embedded in epoxy matrices, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.041>.
- [74] Y.F.Zhu, G. Maneski, Alignment of multiwalled carbon nanotubes in bulk epoxy composites via electric field, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 54316–54319.
- [75] A.T. Chien, S. Cho, Y. Joshi, S. Kumar, Electrical conductivity and Joule heating of polyacrylonitrile/carbon nanotube composite fibers, *Polymer (Guildf)*. 55 (2014) 6896–6905. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.064>.
- [76] T. McNally, P. Pötschke, Polymer–carbon nanotube composites, Preparation, properties and applications, *Woodhead Publ.* 12 (2011) 123–132.
- [77] J. Tiusanen, D. Vlasveld, J. Vuorinen, Review on the effects of injection moulding parameters on the electrical resistivity of carbon nanotube filled polymer parts, *Compos. Sci. Technol.* 72 (2017) 1741–1752.
- [78] B.P.Grady, Recent developments concerning the dispersion of carbon nanotubes in polymers, *Macromol. Rapid Commun.* 31 (2010) 247–257.
- [79] R. Taherian, M.M. Ghorbani, Investigation of the electrical properties of polymer/carbon composites exposed to joule heating and heat treatment, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 6 (2017) 3019–3027. <https://doi.org/10.1149/2.0051706jss>.
- [80] R.R. Da Silva, M. Yang, S. Il Choi, M. Chi, M. Luo, C. Zhang, Z.Y. Li, P.H.C. Camargo, S.J.L. Ribeiro, Y. Xia, Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method, *ACS Nano.* 10 (2016) 7892–7900. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03806>.
- [81] Y. Wang, P. Liu, B. Zeng, L. Liu, J. Yang, Facile Synthesis of Ultralong and Thin Copper

- Nanowires and Its Application to High-Performance Flexible Transparent Conductive Electrodes, *Nanoscale Res. Lett.* 13 (2018) 782–795. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2486-5>.
- [82] H.T. Zhu, C.Y. Zhang, Y.S. Yin, Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation, *J. Cryst. Growth.* 270 (2004) 722–728. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.07.008>.
- [83] M.B. Gebeyehu, T.F. Chala, S.Y. Chang, C.M. Wu, J.Y. Lee, Synthesis and highly effective purification of silver nanowires to enhance transmittance at low sheet resistance with simple polyol and scalable selective precipitation method, *RSC Adv.* 7 (2017) 16139–16148. <https://doi.org/10.1039/c7ra00238f>.
- [84] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Prog. Mater. Sci.* 46 (2004) 1–147. <https://doi.org/10.4150/kpmi.2006.13.5.371>.
- [85] J.L. Haringa, B.A. Cook, B.J. Beaudry, Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si₈₀Ge₂₀, *J. Mater. Sci.* 27 (1992) 801–804. <https://doi.org/10.1007/BF02403899>.
- [86] A.G. Crocker, A.M. Elvidge, P.E.J. Flewitt, Structure and properties of polycrystalline materials, *Phys. Scr.* 19 (1987) 344–349. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/1987/T19B/004>.
- [87] P. Sharma, S. Sharma, D. Khanduja, On the Use of Ball Milling for the Production of Ceramic Powders, *Mater. Manuf. Process.* 30 (2015) 1370–1376. <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1037904>.
- [88] Q. Li, S. Liu, S. Li, W. Guo, C. Wu, Preparation of micro size flake silver powder by planetary ball mill, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 27 (2016) 452–457. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3773-x>.
- [89] A.G. Patil, S. Anandhan, Influence of planetary ball milling parameters on the mechano-

- chemical activation of fly ash, *Powder Technol.* 281 (2015) 151–158. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.04.078>.
- [90] W. Guo, A. Iasonna, M. Magini, S. Martelli, F. Padella, Synthesis of amorphous and metastable Ti₄₀Al₆₀ alloys by mechanical alloying of elemental powders, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 2436–2444. <https://doi.org/10.1007/BF00363438>.
- [91] N. Moudir, Y. Boukenouns, N. Moulai-Mostefa, I. Bozetine, M. Maoudj, N. Kamel, Z. Kamel, D. Moudir, Preparation of silver powder used for solar cell paste by reduction process, *Energy Procedia.* 36 (2013) 1184–1191. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.134>.
- [92] W. Songping, Preparation of micron size flake silver powders for conductive thick films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 18 (2007) 447–452. <https://doi.org/10.1007/s10854-006-9042-2>.
- [93] Y. Rosen, R. Marrach, V. Gutkin, S. Magdassi, Thin Copper Flakes for Conductive Inks Prepared by Decomposition of Copper Formate and Ultrafine Wet Milling, *Adv. Mater. Technol.* 4 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/admt.201800426>.
- [94] S.R. Dhakate, R.B. Mathur, B.K. Kakati, T.L. Dhami, Properties of graphite-composite bipolar plate prepared by compression molding technique for PEM fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy.* 32 (2007) 4537–4543. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2007.02.017>.
- [95] S.R. Dhakate, S. Sharma, N. Chauhan, R.K. Seth, R.B. Mathur, CNTs nanostructuring effect on the properties of graphite composite bipolar plate, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 4195–4200. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.02.072>.
- [96] R. Taherian, Experimental and analytical model for the electrical conductivity of polymer-based nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 123 (2016) 17–31. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.11.029>.
- [97] R.A. Antunes, M.C.L. De Oliveira, G. Ett, V. Ett, Carbon materials in composite bipolar

- plates for polymer electrolyte membrane fuel cells: A review of the main challenges to improve electrical performance, *J. Power Sources*. 196 (2011) 2945–2961. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.12.041>.
- [98] R. Taherian, Z. Samiei, Investigation on electrical properties of Polyvinyl Acetate/Graphite adhesive by joule heating and hall effect tests, *Mater. Today Commun.* 25 (2020) 101–118. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101680>.
- [99] L.Q. Pham, J.H. Sohn, J.H. Park, H.S. Kang, B.C. Lee, Y.S. Kang, Comparative study on the preparation of conductive copper pastes with copper nanoparticles prepared by electron beam irradiation and chemical reduction, *Radiat. Phys. Chem.* 80 (2011) 638–642. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2011.01.004>.
- [100] D.R. Gaskell, *Introduction to the thermodynamics of materials*, 2015.
- [101] R.A. Swalin, Thermodynamics of solids, *Int. Metall. Rev.* 18 (1973) 50–340. <https://doi.org/10.1179/imt1973.18.2.89>.
- [102] B. Hallstedt, D. Risold, L.J. Gauckler, Thermodynamic assessment of the copper-oxygen system, *J. Phase Equilibria*. 15 (1994) 483–499. <https://doi.org/10.1007/BF02649399>.
- [103] R. Taherian, A.N. Golikand, M.J. Hadianfard, Preparation and properties of a Phenolic/Graphite nanocomposite bipolar plate for proton exchange membrane fuel cell, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 1 (2012) 39–46. <https://doi.org/10.1149/2.005206jss>.
- [104] R. Taherian, A review of composite and metallic bipolar plates in proton exchange membrane fuel cell: Materials, fabrication, and material selection, *J. Power Sources*. 265 (2014) 370–390. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.081>.
- [105] C. Ma, Y.F. Zhu, X.Z. Yang, L.J. Ji, C. Zhang, J. Liang, Macroscopic networks of carbon nanotubes in PMMA matrix induced by AC electric field, *J. Dispers. Sci. Technol.* 29 (2008) 502–507. <https://doi.org/10.1080/01932690701728718>.
- [106] Z. Samiei, R. Taherian, Effect of electric field-induced alignment of conductive fillers in

polyurethane, Mater. Chem. Phys. 267 (2021) 124577.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124577>.

- [107] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology, Appl. Surf. Sci. 217 (2003) 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6).
- [108] J.N. Gavvani, H. Adelnia, D. Zaarei, M.M. Gudarzi, Lightweight flexible polyurethane/reduced ultralarge graphene oxide composite foams for electromagnetic interference shielding, R. Soc. Chem. 65 (2018) 1–32.
- [109] R. Coeli, M. Dias, A. Miranda, R. Serakides, Porous biodegradable polyurethane nanocomposites : preparation , characterization , and biocompatibility tests, Mater. Res. 13 (2010) 211–218.
- [110] Z. Samiei, R. Taherian, Effect of electric field-induced alignment of conductive fillers in polyurethane, J Mater. Chem. Physic. 36 (2021) 127–152.
- [111] J. Trinidad, L. Chen, A. Lian, B. Zhao, Solvent presence and its impact on the lap-shear strength of SDS-decorated graphene hybrid electrically conductive adhesives, Int. J. Adhes. Adhes. 78 (2017) 102–110. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.06.012>.
- [112] L. da Silva, T. Rodrigues, M. Figueiredo, M. de Moura, J. Chousal, Effect of adhesive type and thickness on the lap shear strength, J. Adhes. 82 (2006) 1091–1115. <https://doi.org/10.1080/00218460600948511>.
- [113] R. Moriche, S.G. Prolongo, M. Sánchez, F.J. Chamizo, A. Ureña, Thermal conductivity and lap shear strength of GNP / epoxy nanocomposites adhesives, Int. J. Adhes. Adhes. 68 (2016) 407–410. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.12.012>.

Abstract

This research wants to improve the quality of polyurethane-based conductive adhesives and fillers for spherical copper and silver powder, flake copper and silver powder, graphite and carbon nanotubes. The effect of filler shape (spherical, flaky and tubular) on the electrical conductivity of the adhesive has been investigated. In this research, using a ball mill, in both wet and dry states, spherical copper and silver powder are converted into flake powder. The effect of milling time on the morphology of powders as well as the effect of initial pickling, before and after milling on the final conductivity of polyurethane adhesive has been investigated. Analyses performed on the samples included FESEM, EDX, XRD, electrical conductivity, Raman spectroscopy, FT-IR and mechanical properties of adhesives. Also, the sedimentation status for both spherical and flake fillers inside the polyurethane adhesive has been investigated. The effect of filler shape on percolation threshold and maximum conductivity is also discussed. The effect of an electric field (joule heating) on the electrical conductivity of four different systems of polyurethane/multi-walled carbon nanotubes, graphite, spherical and flake copper particles has been investigated. In the Joule effect test, the adhesive electrical conductivity and surface temperature of the samples were measured. It was observed that all four systems exhibit a negative temperature coefficient by applying an electric field. Mechanisms for tests of electrical conductivity, joule effect, and lap-shear are provided. The results of milling showed that in the wet state, despite the longer time to change the morphology from spherical to flaky than in the dry state, but the resulting powder had less impurities and showed better electrical conductivity. It is observed that with the deformation of the filler from spherical to flake, the maximum electrical conductivity increases from 24/5 S/cm to 41/6 S/cm. This means that the maximum electrical conductivity is increased 1/7 times. In addition, the percolation threshold is reduced from 50 wt% to 45 wt%; That means the percolation threshold decreases 10%. It was also observed that by changing the morphology from spherical to flake, the sedimentation time increased 1/7 times and the tensile strength of the composite increased 1/14 times.

Keywords: milling; flake copper; conductive adhesive; joule effect; electrical conductivity; negative temperature coefficient



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemical and Materials Engineering
M.Sc. Thesis in Composite Engineering

**Investigation of physical, electrical and mechanical properties of
polymer-based conductive adhesives, prepared with nanoparticles,
microparticles and flake like silver**

By: Zahra Samiei Tashi

Supervisor:

Dr. Reza Taherian

July 2021