

## Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles

Seyed Reza Akherati Sany, Mehrzad Mortezaei\*, and Iraj Amiri Amraei

Composite Engineering Research Center, Malek-e-Ashtar University of Technology  
P.O. Box: 15875-1774, Tehran, Iran

Received: 15 March 2016, accepted: 1 December 2016

### ABSTRACT

An epoxy resin was modified by silica nanoparticles and cured with an anhydride. The particles with different batches of 12, 20, and 40 nm sizes were each distributed into the epoxy resin ultrasonically. Electron microscopy images showed that the silica particles were well dispersed throughout the resin. Tensile test results showed that Young's modulus and tensile strength increased with the volume fraction and surface area of the silica particles. The simultaneous use of two average sizes of 20 and 40 nm diameter silica particles still increased these mechanical properties but other combinations of silica particles were unsuccessful. A three-point bending test on each pre-cracked specimen was performed to measure the mode I fracture toughness energy. The fracture energy increased from 283 J/m<sup>2</sup> for the unmodified epoxy to about 740 J/m<sup>2</sup> for the epoxy with 4.5 wt% of 12 nm diameter silica nanoparticles. The fracture energy of smaller particles was greater because of their higher surface to volume ratio. The fracture energy results showed also that the combined nanoparticles has a synergic effect on the fracture toughness of nanocomposites. Simultaneous use of 10 and 20 nm particles increased the fracture energy to about 770 J/m<sup>2</sup>. Finally, crack-opening displacement was calculated and found to be in the range of several micrometers which was much larger than the sizes of particles studied. Thus, the toughening mechanisms of crack pinning and crack deflection have a negligible effect on improvement of toughness, nevertheless, the plastic deformation and plastic void growth are dominant mechanisms in epoxy toughening by nanoparticles.

#### Keywords:

epoxy,  
silica nanoparticles,  
fracture toughness,  
toughening mechanisms,  
specific surface area

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mhrmorteza@gmail.com](mailto:mhrmorteza@gmail.com)

#### Please cite this article using:

Akherati Sany S.R., Mortezaei M., and Amiri Amraei I., Improving Fracture Toughness of Epoxy Nanocomposites by Silica Nanoparticles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 3-17, 2017.

# بهبود چقرمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی با استفاده همزمان از نانوذرات سیلیکا با اندازه‌های مختلف

سید رضا آخرتی‌ثانی، مهرزاد مرتضایی\*، ایرج امیری امرائی

تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، پژوهشکده مهندسی کامپوزیت، صندوق پستی ۱۷۷۴-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۱۱

## چکیده

برای افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت اپوکسی، رزین اپوکسی و سخت‌کننده انیدریدی با نانوذرات سیلیکا تقویت شد. ذرات سیلیکا با اندازه‌های ۱۲، ۲۰ و ۴۰ nm به شکل تنها یا ترکیب دوتایی به رزین اضافه شده و با دستگاه فراصوتی در ماتریس اپوکسی پخش شدند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد، پخش ذرات به خوبی انجام شده است. نتایج آزمون کشش، افزایش مدول یانگ و استحکام کششی کامپوزیت‌ها را با افزایش کسر وزنی ذرات تقویت‌کننده یا کاهش اندازه آن‌ها نشان داد. استفاده همزمان از دو نوع ذره سیلیکا با اندازه‌های مختلف ۲۰ و ۴۰ nm موجب ارتقای بهتر مدول یانگ و استحکام شد. اما، استفاده از ترکیب هر یک از آن‌ها با اندازه ذرات ۱۲ nm افزایش چشمگیری را در خواص کششی موجب نشد. در حالی که نتایج آزمون خمش سه‌نقطه‌ای نمونه برش‌دار، که برای اندازه‌گیری انرژی شکست انجام شد، اثر هم‌افزایی قابل توجهی را در استفاده همزمان از دو نوع نانوذره سیلیکا نشان داد. انرژی شکست اپوکسی بدون نانوذرات از  $280 \text{ J/m}^2$ ، برای کامپوزیت دارای نانوذرات ۱۲ nm تا  $740 \text{ J/m}^2$  افزایش داشت. اگر این ذرات به همراه ذرات ۲۰ nm استفاده شوند، با کسر وزنی کل برابر، انرژی شکست تا  $770 \text{ J/m}^2$  زیاد می‌شود. در نهایت محاسبات نشان داد، اندازه دهانه ترک حدود چند میکرومتر بوده که خیلی بزرگ‌تر از ابعاد ذرات سیلیکاست. بنابراین، نقش سازوکارهای اتصال و انحراف ترک در افزایش چقرمگی ناچیز است و تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب سازوکارهای غالب هستند.

## واژه‌های کلیدی

اپوکسی،  
نانوذرات سیلیکا،  
چقرمگی شکست،  
سازوکارهای چقرمگی،  
سطح ویژه

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[mhormorteza@gmail.com](mailto:mhormorteza@gmail.com)

## مقدمه

معدنی، برخلاف چقرمه‌کننده‌های لاستیکی و پلاستیکی، مدول یانگ و چقرمگی شکست را هم‌زمان افزایش دهد [۱۶، ۲۳]. افزون بر این، دمای انتقال شیشه‌ای بدون تغییر بماند [۱۴، ۱۶، ۱۷، ۲۴].

اثر اندازه نانوذرات سیلیکا و کسر حجمی آن‌ها بر مقدار افزایش چقرمگی کامپوزیت اپوکسی در مقاله پیشین [۱۴]، به‌طور مشروح مطالعه شده است. داده‌های تجربی خواص مکانیکی و چقرمگی نمونه‌های مختلف نانوکامپوزیت اپوکسی-سیلیکا و نقش هر یک از سازوکارهای چقرمه‌کننده به همراه مدل‌سازی مربوط در مرجع مزبور ارائه شده است. در این پژوهش، اثر استفاده هم‌زمان از دو نانوذره سیلیکا با اندازه‌های مختلف بر مقدار افزایش چقرمگی شکست و تغییر در سایر خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی مطالعه شده است. انتظار می‌رود، چقرمگی شکست، استحکام کششی و مدول یانگ هم‌زمان افزایش یابند که به کمک سازوکارهای موجود بررسی و تحلیل شده است. همچنین، با توجه به امکان تخریب کلوخه‌های سیلیکا و در پی آن افزایش احتمال ایجاد حباب در محل تخریب کلوخه، پیش‌بینی می‌شود، وجود کلوخه‌های نانومتری سیلیکا باعث بهبود چقرمگی شکست شود، هرچند ممکن است تا حدودی استحکام کششی کامپوزیت کاهش یابد. برای مطالعه این اثر، با استفاده هم‌زمان از ترکیب دوتایی نانوذرات با ابعاد مختلف امکان ایجاد کلوخه و وقوع سازوکار گسترش حباب را تقویت کرده تا مقدار تغییرات انرژی شکست و استحکام کششی بررسی شود.

## تجربی

### مواد

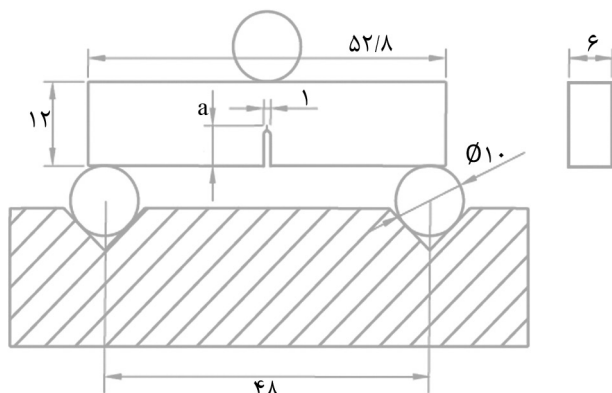
رزین اپوکسی با کد تجاری AD-301 بر پایه DGEBA و عامل پخت متیل تتراهیدروفتالیک انیدرید (MTHPA) و شتاب‌دهنده HA-41 از شرکت مواد مهندسی مکرر ایران تهیه شد. نسبت وزنی استفاده شده برای اختلاط ۱۰۰ به ۹۰ رزین به سخت‌کننده بود. نانوذرات از شرکت Degussa، با کد Aerosil 50، 90، 200 خریداری شد. متوسط اندازه ذرات آن‌ها به ترتیب برابر ۱۲، ۲۰، ۴۰ nm و سطح اسمی آن‌ها به ترتیب برابر ۲۰۰، ۹۰ و ۵۰ m<sup>2</sup>/g بود. در این مقاله، از علامت اختصاری A، B و C به ترتیب برای ذرات ۱۲، ۲۰ و ۴۰ nm استفاده شد.

### دستگاه‌ها

از همزن مکانیکی و گرم‌خانه خلأ معمولی استفاده شد. برای آزمون‌های

پلیمر اپوکسی در زمینه‌های مختلف مهندسی از جمله پوشش‌دهی، چسب‌ها و ماتریس مواد کامپوزیتی کاربرد گسترده‌ای دارد. خواص عایقی آن‌ها که شامل مقاومت زیاد دمایی و فرایندپذیری مناسب است، به پلیمر اپوکسی این امکان را می‌دهد تا به‌طور گسترده در صنایع الکترونیک و پوشش‌های محافظت قطعات الکتریکی به کار گرفته شود. افزون بر این، استفاده از چسب و کامپوزیتی که بر پایه پلیمر اپوکسی است، در صنایع فضایی، اتومبیل و توربین بادی بسیار گسترش یافته است [۵-۱]. رزین اپوکسی با ساختار بسیار شبکه‌ای، پلیمر گرماسختی است که مقاومت گرمایی خوب و در عین حال خزش کم دارد. اگر چه همین ساختار بسیار شبکه‌ای باعث می‌شود تا اپوکسی پلیمری شکننده باشد که این خاصیت محدودیت استفاده از رزین اپوکسی را در پی دارد. بنابراین، برای چقرمه‌سازی رزین اپوکسی، ذرات لاستیکی [۸-۶]، یا پلیمرهای گرمانرم [۹، ۱۰] به شکل آمیزه با اپوکسی استفاده می‌شوند. اما، افزودن ذرات لاستیکی و پلیمر گرمانرم باعث کاهش خواص اساسی مانند استحکام کششی، مدول یانگ و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) می‌شود [۱۱، ۱۲]. به‌تازگی استفاده از نانوذرات معدنی نظیر نانوذرات سیلیکا، نانوله‌های کربنی و تیتانیوم اکسید به‌عنوان گزینه مناسب مطرح شده‌اند [۱۳]. افزودن نانوذرات سیلیکا به رزین اپوکسی، بدون همراه داشتن اثر منفی گرمامکانیکی روی رزین، موجب افزایش خواص شکست کامپوزیت می‌شود. مزیت دیگر نانوذرات، اندازه بسیار کوچک آن‌هاست که در حجم کم تعداد بسیار زیادی از نانوذرات وجود دارند و سطح تماس بزرگی در دسترس سازوکارهای چقرمگی مختلف قرار می‌دهند [۱۶-۱۴].

دلیل ایجاد تمایز میان نانوذرات معدنی و سایر چقرمه‌کننده‌ها به سازوکارهای شکست حاکم بر چقرمه‌سازی برمی‌گردد. Johnsen گسترش حباب پلاستیک را در ماتریس اپوکسی اطراف نانوذرات سیلیکا که دچار جدایش شده‌اند، به‌عنوان سازوکار چقرمه‌سازی اصلی مطرح کرد [۱۷]. Liang و Pearson این ایده را ارتقا دادند که جدایی برشی پلاستیک در ماتریس اپوکسی سهمی از چقرمه‌سازی اپوکسی حاوی افزودنی دارد [۱۵]. البته شکست کلوخه‌ها نیز می‌تواند به‌عنوان تغییر شکل پلاستیک در نانوکامپوزیت در نظر گرفته شود [۱۸]. تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک به کمک مدل‌های ریاضی پیشنهادی Hsieh مدل شد. این مدل با تقریب خوبی چقرمگی شکست اپوکسی دارای نانوذرات سیلیکا را پیش‌بینی کرد [۱۹، ۲۰]. در مدل‌سازی نانوذرات با اندازه‌های مختلف بر اساس این روابط هر یک از ذرات اثر متفاوتی بر مقدار چقرمگی شکست (بر اساس سازوکارهای یاد شده) دارند [۲۱، ۲۲، ۱۴]. همچنین انتظار می‌رود، افزودن نانوذرات



شکل ۱- ابعاد نمونه آزمون خمش سه‌نقطه‌ای برای اندازه‌گیری انرژی شکست.

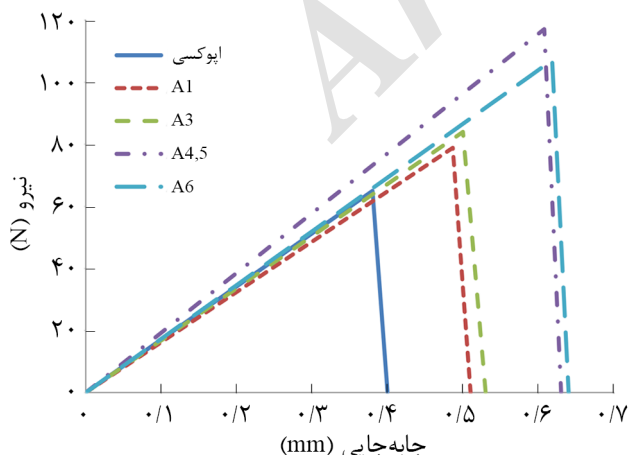
محاسبه شد [۲۱]:

$$f(x) = 3x^{1/2} \frac{[1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)]}{(1-2x)(1-x)^{3/2}} \quad (2)$$

در این معادله،  $x$  برابر  $a/W$  و  $a$  اندازه برش ایجاد شده است که برای هر نمونه به‌طور جداگانه اندازه‌گیری می‌شود. توجه شود که معادله (۳) بنا به استاندارد باید برقرار باشد:

$$0.2 < \frac{a}{W} < 0.8 \quad (3)$$

انرژی شکست با استفاده از معادله (۴) محاسبه و برحسب  $J/m^2$  بیان می‌شود [۱۶، ۲۱، ۲۵]:



شکل ۲- نمودار نیرو- جابه‌جایی برای نمونه تقویت‌شده با نانوذرات ۱۲ nm.

کشش و خمش دستگاه مکانیکی کشش، مدل ۴/۲ ساخت شرکت سنتام با سرعت کشش ۱ mm/min به‌کار گرفته شد. برای اختلاط بیشتر از دستگاه فراصوت‌دهی با توان ۹۰۰ W استفاده شد. تصاویر AFM با میکروسکوپ تجاری SPM/Dualsco-etm Restersc-petm مدل ۲.۱.۱.۲ به‌دست آمد و از میکروسکوپ الکترونی FE-SEM، مدل S4160-02 ساخت شرکت Hitachi ژاپن استفاده شد که مقدار ولتاژ آن برای وضوح تصاویر مربوط ۱۵ V است.

## روش‌ها

برای اختلاط رزین و سخت‌کننده از همزن مکانیکی استفاده شد. عملیات حباب‌گیری در دمای ۷۵°C به‌مدت ۵ h درون بشر تحت خلأ با همزدن آرام به‌وسیله همزن الکترومغناطیسی انجام شد. سپس، آمیزه به داخل قالب پخت سیلیکونی منتقل و در دمای ۹۰°C به‌مدت ۴ h پخت انجام شد.

در نمونه‌های دارای نانوذرات، برای پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا، ابتدا نانوذرات با استفاده از دستگاه فراصوت‌دهی (توان ۹۰۰ W) در حلال استون پراکنده شدند. سپس، به محلول اپوکسی استون اضافه شده و با استفاده از گرم‌خانه خلأ در دمای ۷۰°C، حلال از رزین خارج شد. پس از آن سخت‌کننده پخت به آمیزه اپوکسی دارای نانوذرات اضافه شد و عملیات اختلاط با همزن مکانیکی به‌مدت ۳۰ min ادامه یافت. در ادامه عملیات حباب‌گیری، قالب‌گیری و پخت شبیه نمونه‌های پیشین انجام شد.

## آزمون‌ها و شناسایی نمونه

مدول یانگ و تنش تسلیم با استفاده از دستگاه مکانیکی کشش مدل ۴/۲ ساخت شرکت سنتام به‌دست آمد. همه نمونه‌ها دمبلی‌شکل با ابعاد ۴×۱۹×۱۶۵ mm مطابق استاندارد ASTM D638 قالب‌گیری شدند. آزمون خمش سه‌نقطه‌ای برای اندازه‌گیری انرژی شکست (شیوه ۱) نمونه دارای یک برش (SENB) طبق استاندارد ASTM D 5045-99 (شکل ۱) انجام شد. ابتدا به‌کمک معادله (۱)،  $K_{IC}$  محاسبه شد:

$$K_{IC} = \left( \frac{SP_C}{BW^{3/2}} \right) f(x) \quad (1)$$

در این معادله،  $B$  ضخامت نمونه (۶ mm) و  $W$  عرض نمونه (۱۲ mm) است (شکل ۱).  $P_C$  نیروی اعمال شده بحرانی آزمون خمش با واحد MN بوده و مقدار حداکثر نیرو در نمودارهای نیرو برحسب جابه‌جایی (شکل ۲) است. پارامترهای مربوط به ابعاد ماده و رشد ترک برحسب متر در معادلات جاگذاری می‌شوند. در نهایت تابع  $f(x)$  طبق استاندارد ASTM D5045-99 با توجه به معادله (۲)

روند محاسبات برای اپوکسی خالص، به‌عنوان نمونه، به ترتیب زیر است: ابتدا برای کنترل صحت آزمون، اندازه دهانه ترک (a) برابر  $5/7 \text{ mm}$  در معادله (۳) قرار داده شد. در این معادله w برابر  $12 \text{ mm}$  و عرض نمونه است. بر این اساس معادله مزبور صادق است. با قراردادن  $a/w$  به‌عنوان متغیر x در معادله (۲)، مقدار  $f(x)$  حدود  $2/45$  به‌دست آمد. با استفاده از نمودار آزمون خمش، نیروی شکست بیشینه (Pc)

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2)K_{IC}^2}{E} \quad (4)$$

در این معادله، E مدول یانگ (MPa) است که با توجه به آزمون کشش محاسبه می‌شود و  $\nu$  ضریب پواسون بوده که در نمونه‌های اپوکسی برابر  $0/35$  است. نتایج حاصل از این آزمون‌ها در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- نام‌گذاری و خواص کششی، خمشی و چقرمگی شکست برای نمونه‌های تقویت‌شده با نانوذرات سیلیکا.

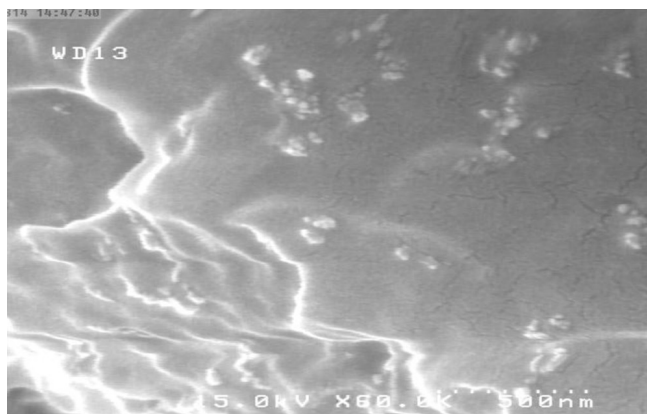
$G_{IC}$ (J/m <sup>2</sup> )	$K_{IC}$ (MN/m <sup>3/2</sup> )	استحکام (MPa)		مدول (GPa)		کسر وزنی ذرات سیلیکا			کد نمونه
		خمشی	کششی	خمشی	کششی	۴۰ mm	۲۰ mm	۱۲ mm	
						فیلد	فیلد	فیلد	
۲۸۳	۱/۰۷	۱۳۵/۹ ± ۲/۳	۹۵/۰ ± ۲/۱	۲/۸۶ ± ۰/۰۳	۳/۵۳ ± ۰/۰۳	-	-	-	اپوکسی
۴۶۷	۱/۳۵	۱۶۵/۹ ± ۲/۵	۱۰۱/۰ ± ۲/۰	۲/۸۴ ± ۰/۰۲	۳/۳۴ ± ۰/۰۲	-	-	۱	A1
۶۱۸	۱/۶۰	۱۷۷/۹ ± ۲/۸	۱۰۸/۵ ± ۱/۹	۳/۴۱ ± ۰/۰۵	۳/۶۰ ± ۰/۰۵	-	-	۳	A3
۷۴۶	۱/۸۴	۲۴۵/۷ ± ۲/۶	۱۱۰/۶ ± ۲/۶	۳/۶۲ ± ۰/۰۴	۳/۹۷ ± ۰/۰۵	-	-	۴/۵	A4.5
۶۹۳	۱/۶۷	۲۲۳/۶ ± ۱/۹	۱۱۶/۲ ± ۳/۰	۲/۹۴ ± ۰/۰۲	۳/۵۷ ± ۰/۰۶	-	-	۶	A6
۳۸۹	۱/۱۶	۱۸۷/۴ ± ۲/۱	۱۰۶/۵ ± ۲/۱	۲/۹۲ ± ۰/۰۲	۳/۱۸ ± ۰/۰۴	-	۱	-	B1
۳۹۳	۱/۲۴	۲۱۹/۹ ± ۲/۴	۱۲۱/۵ ± ۲/۱	۳/۰۶ ± ۰/۰۵	۳/۵۱ ± ۰/۰۵	-	۳	-	B3
۳۸۵	۱/۲۶	۲۴۱/۵ ± ۲/۰	۱۲۹/۸ ± ۲/۳	۲/۹۵ ± ۰/۰۳	۳/۷۵ ± ۰/۰۵	-	۵	-	B5
۵۴۵	۱/۵۹	۲۵۸/۱ ± ۲/۵	۱۳۰/۰ ± ۳/۰	۳/۳۳ ± ۰/۰۵	۴/۰۷ ± ۰/۰۵	-	۷	-	B7
۳۸۶	۱/۱۹	۲۴۵/۴ ± ۲/۷	۱۱۸/۰ ± ۱/۸	۳/۱۲ ± ۰/۰۲	۳/۳۰ ± ۰/۰۲	-	۹	-	B9
۳۰۰	۱/۰۷	۲۷۲/۶ ± ۲/۲	۱۰۲/۵ ± ۳/۰	۳/۱ ± ۰/۰۳	۳/۴۱ ± ۰/۰۳	۱/۵	-	-	C1.5
۳۵۰	۱/۲۱	۲۱۹/۷ ± ۳/۰	۱۱۱/۲ ± ۲/۰	۳/۰۹ ± ۰/۰۳	۳/۶۱ ± ۰/۰۳	۴/۵	-	-	C4.5
۳۵۸	۱/۲۸	۲۴۱/۱ ± ۲/۷	۱۱۸/۵ ± ۱/۹	۳/۵۲ ± ۰/۰۶	۳/۹۲ ± ۰/۰۵	۷/۵	-	-	C7.5
۲۹۰	۰/۹۸	۲۴۸/۴ ± ۲/۴	۱۳۰/۴ ± ۲/۴	۳/۴ ± ۰/۰۴	۴/۱۰ ± ۰/۰۳	۱۰/۵	-	-	C10.5
ترکیبات دوتایی									
۲۸۱	۱/۱۰	۲۴۴/۸ ± ۲/۱	۱۲۲/۸ ± ۲	۳/۴۱ ± ۰/۰۳	۳/۹۸ ± ۰/۰۳	۲/۲۵	۲/۲۵	-	B2.25C2.25
۳۰۷	۱/۲۱	۲۵۳/۲ ± ۲/۵	۱۳۱/۴ ± ۱/۸	۳/۴۷ ± ۰/۰۵	۴/۱۵ ± ۰/۰۴	۱/۵	۳	-	B3C1.5
۳۱۰	۱/۲۰	۲۴۵/۵ ± ۱/۹	۱۲۸/۹ ± ۱/۸	۳/۴۴ ± ۰/۰۳	۴/۱۰ ± ۰/۰۳	۴	۲	-	B2C4
۳۱۸	۱/۱۹	۲۴۶/۷ ± ۲/۲	۱۲۵/۴ ± ۲/۳	۳/۳۲ ± ۰/۰۲	۴/۱۲ ± ۰/۰۵	۳	۳	-	B3C3
۳۳۱	۱/۲۶	۲۶۴/۵ ± ۲/۹	۱۳۳/۳ ± ۲/۲	۳/۵۲ ± ۰/۰۴	۴/۲۱ ± ۰/۰۱	۲	۴	-	B4C2
۷۶۸	۱/۷۹	۲۱۳/۵ ± ۲/۹	۱۰۸/۴ ± ۲/۱	۲/۹۹ ± ۰/۰۵	۳/۴۲ ± ۰/۰۴	-	۳	۱/۵	A1.5B3
۳۲۰	۱/۱۷	۲۴۳/۲ ± ۳/۱	۱۱۸/۵ ± ۲/۸	۳/۱ ± ۰/۰۳	۳/۷۴ ± ۰/۰۴	-	۱/۵	۳	A3B1.5
۶۹۲	۱/۶۴	۲۱۹/۰ ± ۲/۳	۱۰۶/۸ ± ۲/۰	۲/۷۹ ± ۰/۰۳	۳/۳۹ ± ۰/۰۴	۲/۲۵	-	۲/۲۵	A2.25C2.25
۷۱۲	۱/۷۳	۲۳۳/۸ ± ۲/۵	۱۱۳/۳ ± ۲/۰	۲/۹۹ ± ۰/۰۴	۳/۶۳ ± ۰/۰۵	۱/۵	-	۳	A3C1.5
۳۳۰	۱/۱۸	۲۳۶/۸ ± ۳/۲	۱۱۹/۱ ± ۲/۳	۳/۲۵ ± ۰/۰۶	۳/۷۱ ± ۰/۰۵	۲	-	۴	A4C2

مقدار بحرانی برای کاهش خواص زودتر فرا می‌رسد. از این‌رو، برای نانوذرات ۱۲ nm، کاهش خواص حدود ۵٪ وزنی رخ داده در حالی که خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با نانوذرات ۲۰ و ۴۰ nm به ترتیب در ۸ و ۱۰٪ وزنی افت چشمگیر نشان می‌دهند. این مهم اغلب به تمایل نانوذرات به تشکیل خوشه‌ها و در نتیجه

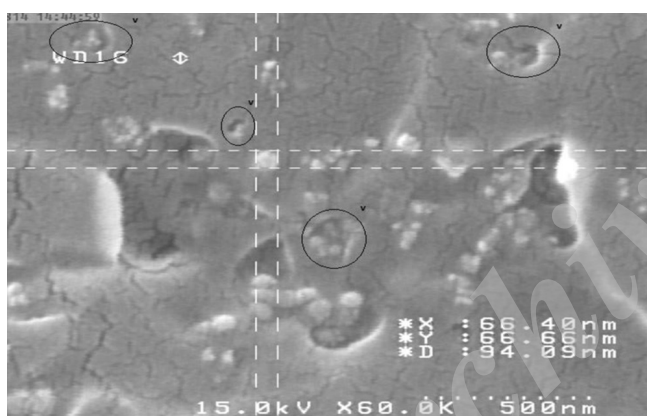
برابر ۶۵ N است که در معادله (۱) قرارداد شده و مقدار چقرمگی شکست (Kc) برابر ۱/۰۷ محاسبه شد. در این معادله، B برابر ۶ mm ضخامت نمونه و S برابر ۵۲/۸ طول نمونه هستند. در نهایت انرژی شکست از معادله (۴)، حدود  $283 \text{ J/m}^2$  به دست آمد. در این معادله، مدول کششی ۳۵۳۵ MPa و نسبت پواسون برابر ۰/۳۵ است.

## نتایج و بحث

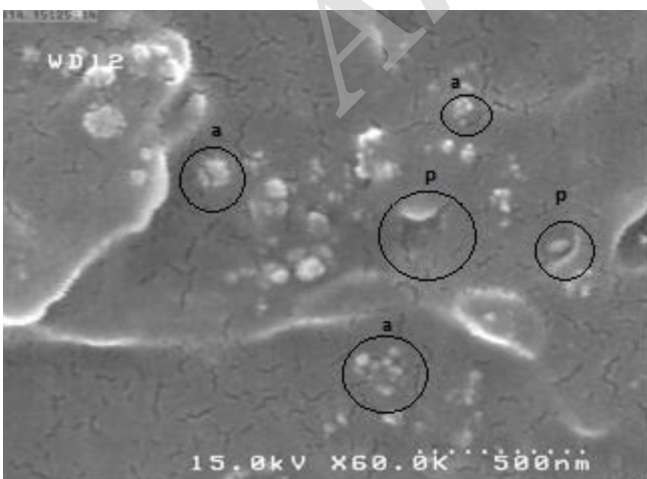
برای مطالعه خواص کششی و چقرمگی کامپوزیت، داده‌ها براساس کدهای اختصاصی آورده شده و برحسب سطح اسمی کل نانوذرات نسبت به ۱۰۰ g اپوکسی رسم شد تا امکان مطالعه و مقایسه اثر سطح نانوذرات مستقل از اندازه آن‌ها فراهم شود. برای تعیین سطح اسمی کل نانوذرات به ازای ۱۰۰ g اپوکسی در نمونه حاوی ترکیب دوتایی از معادله (۵) استفاده شد.



شکل ۳- تصویر SEM نمونه A1.5B3 در مقیاس ۵۰۰ nm



شکل ۴- تصویر SEM نمونه A2.25B2.25 در مقیاس ۵۰۰ nm



شکل ۵- تصویر SEM نمونه A3C1.5 در مقیاس ۵۰۰ nm

$$S = 200(A) + 90(B) + 50(C) \quad (5)$$

(A درصد وزنی ذرات ۲۰۰، B درصد وزنی ذرات ۹۰، C درصد وزنی ذرات ۵۰)

## مدول یانگ و استحکام

جدول ۱ نتایج حاصل از آزمون کشش و چقرمگی شکست برای نمونه‌های اپوکسی پخت شده در دمای ۹۰°C و نیز نمونه‌های تقویت‌شده با نانوذرات سیلیکا در اندازه‌ها و درصد‌های مختلف را در دو قسمت نشان می‌دهد. قسمت بالا مربوط به کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع ذره و قسمت پایین مربوط به کامپوزیت‌های تقویت‌شده هم‌زمان با دو نوع ذره است.

خواص مکانیکی مانند مدول و استحکام کششی و خمشی، اغلب به مقدار تقویت‌کننده بستگی دارند. بنابراین، مطابق انتظار با افزایش مقدار تقویت‌کننده، مقدار آن‌ها افزایش می‌یابد و شدت این افزایش برای تقویت‌کننده‌های با اندازه کوچک‌تر بیشتر است. با وجود این با توجه به ابعاد نانوذرات برای دستیابی به خواص بهینه مقدار بیشتری از ذرات بزرگ‌تر باید به اپوکسی اضافه شود که این پدیده در پژوهش‌های مشابه گزارش شده است [۱۵، ۲۱، ۲۶، ۲۷]. در هر گروه از نانوکامپوزیت‌ها که فقط از یک نوع نانوذره استفاده شده، خواص مکانیکی پس از درصد وزنی مشخصی از نانوذرات کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل ایجاد ناخواسته کلوخه‌های میکرومتری است (شکل‌های ۳ تا ۵) که برهم‌کنش کمتری با ماتریس پلیمری داشته و قابلیت کمتری برای انتقال تنش دارند.

با توجه به سطح زیاد نانوذرات، هرچه نانوذره کوچک‌تر باشد،

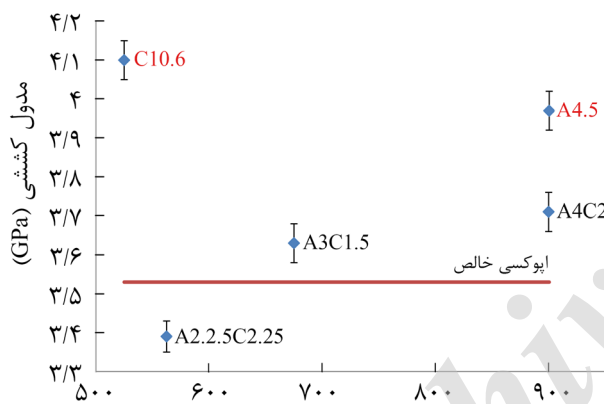
شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ترکیبات دوتایی از نانوذرات، نسبت به کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع ذره استحکام کششی و مدول یانگ کمتری دارند. دلیل آن امکان به‌دام افتادن ذرات کوچک  $12\text{ nm}$  میان ذرات بزرگ‌تر  $20\text{ nm}$  یا  $40\text{ nm}$  است.

در این حالت، کلوخه‌های ضعیفی ایجاد می‌شود که قدرت انتقال تنش به یکدیگر و به ماتریس را ندارند (شکل ۸). هر چند این کاهش مدول و استحکام در مقایسه با افزایش قابل توجه چقرمگی شکست برای کاربردهای ویژه قابل قبول است.

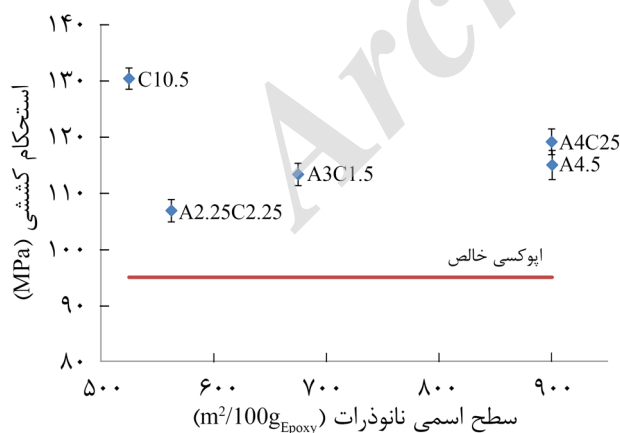
در مقابل کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ترکیب دوتایی از ذرات بزرگ‌تر  $20\text{ nm}$  و  $40\text{ nm}$  به دلیل تمایل کمتر به تشکیل کلوخه، کاهش در مدول یانگ و استحکام کششی نشان نمی‌دهند. برعکس این کامپوزیت‌ها در سطح اسمی نانوذرات به خواص مکانیکی

تضعیف فصل مشترک نانوذرات و ماتریس اپوکسی و نیز از بین رفتن مفهوم ماتریس اپوکسی به‌عنوان جزء اصلی در مقادیر زیاد، نسبت داده می‌شود [۱۴].

به‌طور کلی، هرچه فصل مشترک تقویت‌کننده و ماتریس قوی‌تر باشد یا هرچه برهم‌کنش‌های میان ماتریس اپوکسی و نانوذرات سیلیکا زیاد شود، مدول و استحکام کششی نیز افزایش می‌یابند. بنابراین، افزایش مدول و استحکام کششی نمونه‌های حاوی نانوذرات سیلیکا ناشی از افزایش سطح اسمی و برهم‌کنش با ماتریس پلیمری است [۱۴، ۲۳]. انتظار می‌رود، همان‌طور که افزایش بیش از حد نانوذرات به دلیل ایجاد کلوخه‌هایی از ذرات موجب کاهش استحکام می‌شود، با استفاده هم‌زمان از دو نوع نانوذره، امکان ایجاد کلوخه افزایش یابد و در پی آن کاهش اندکی در استحکام کششی و مدول یانگ مشاهده شود. این فرضیه در شکل‌های ۶ و ۷ مربوط به استفاده از نانوذرات  $20\text{ nm}$  یا  $40\text{ nm}$  هم‌زمان با ذرات  $12\text{ nm}$  نشان داده

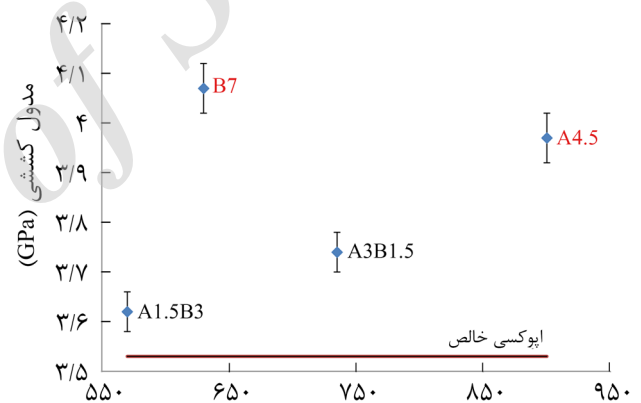


(الف)

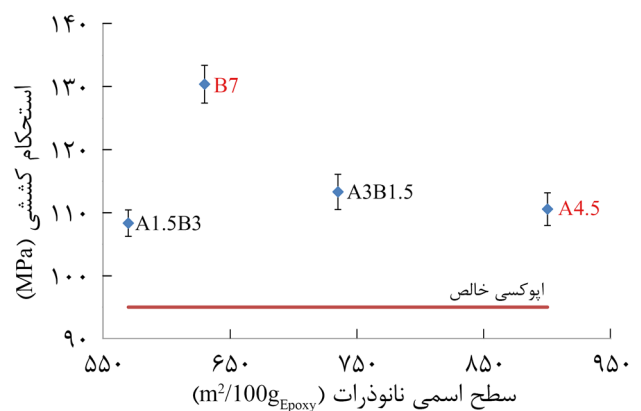


(ب)

شکل ۷- مدول و استحکام کششی ترکیب دوتایی نانوذرات  $12\text{ nm}$  و  $40\text{ nm}$  در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع ذره و اپوکسی خالص برحسب سطح اسمی نانوذرات.

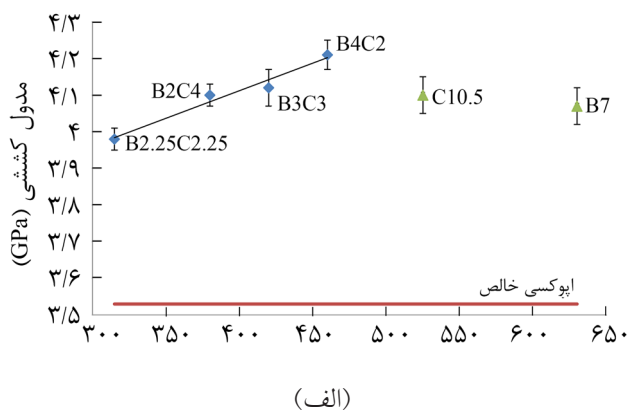


(الف)

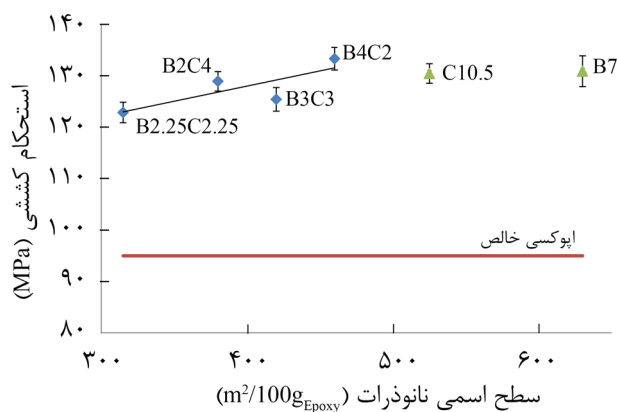


(ب)

شکل ۶- مدول و استحکام کششی ترکیب دوتایی نانوذرات  $12\text{ nm}$  و  $20\text{ nm}$  در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع ذره و اپوکسی خالص برحسب سطح اسمی نانوذرات.



(الف)



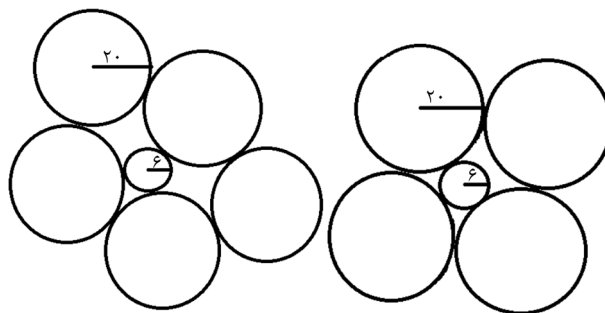
(ب)

شکل ۹- مدول و استحکام کششی ترکیب دوتایی نانوذرات ۲۰ و ۴۰ nm در مقایسه با کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع ذره و اپوکسی خالص برحسب سطح اسمی نانوذرات.

### چقرمگی شکست و انرژی شکست

به‌طور کلی، چقرمگی شکست کامپوزیت‌های پلیمری که با یک نوع نانوذره تقویت شده‌اند، با افزایش کسر وزنی نانوذرات افزایش می‌یابد [۴، ۱۱، ۱۴، ۱۶، ۲۱، ۲۸]. در ترکیب درصد مشخصی از نانوذرات، دارای بیشینه مقدار است که در همین ترکیب درصد، بیشترین مقدار مدول کششی را نیز دارد [۱۴]. اما در کامپوزیت‌هایی که از دو نوع نانوذره به‌طور هم‌زمان استفاده شده است، تغییرات خواص برحسب ترکیب درصد کل نانوذرات یا سطح اسمی آن‌ها، خطی نیست و به مطالعه و بررسی بیشتر نیاز دارد.

درباره چقرمگی شکست ترکیب دوتایی ابتدا باید به این نکته اشاره کرد که همه نمونه‌ها افزایش چشم‌گیری ندارند، بلکه در مواردی کاهش نیز می‌یابند. البته در این باره نیز می‌توان داده‌ها را به دو دسته کلی تقسیم کرد: دسته دارای ذرات A و دسته بدون آن. به‌طور کلی، دلیل کاهش چقرمگی شکست را می‌توان به دلیل ایجاد کلوخه‌ها و کاهش سطح ذرات اختصاص داد. هرچند که تخریب این

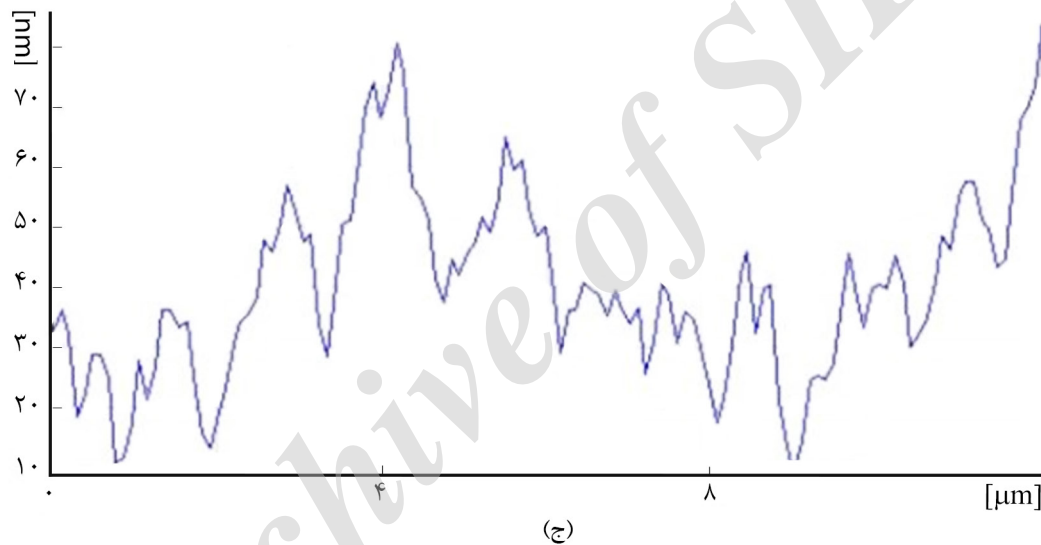
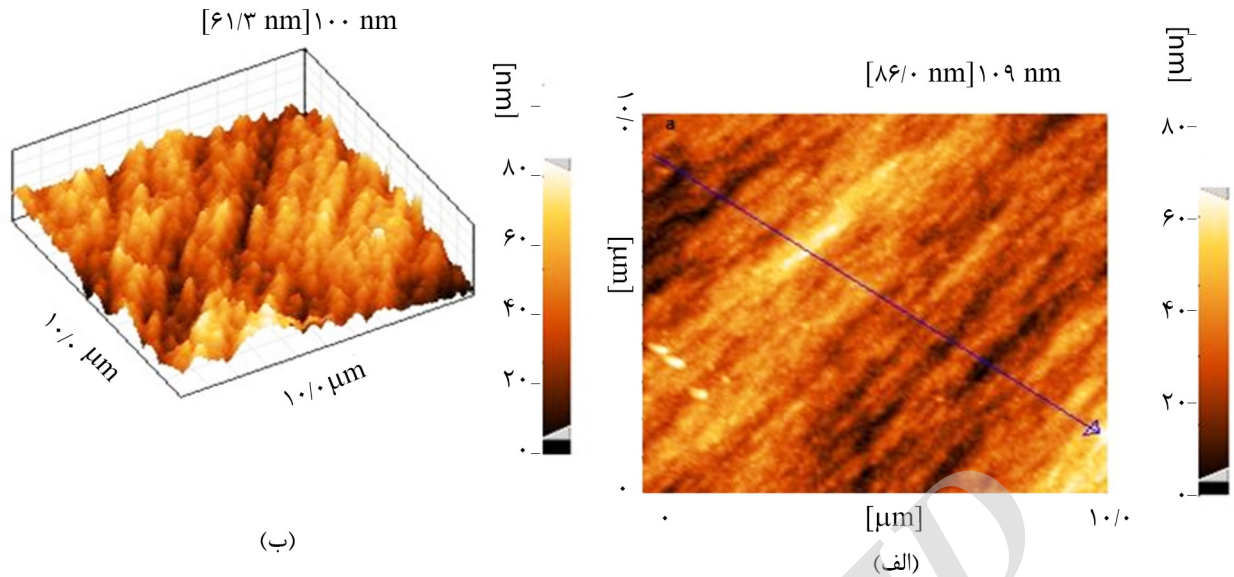


شکل ۸- طرح کلی امکان به‌دام افتادن نانوذرات کوچک‌تر در میان نانوذرات بزرگ‌تر.

بیشتری دست پیدا می‌کند (شکل ۹). همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود، استفاده هم‌زمان از مقدار کمتر نانوذرات ۲۰ و ۴۰ nm خواص مکانیکی بیشتری نسبت به کامپوزیت‌های تقویت‌شده با یک نوع نانوذره را نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، هم‌افزایی چشم‌گیری در استفاده هم‌زمان از این دو نوع نانوذره مشاهده می‌شود. به‌عنوان مثال، کامپوزیت B7 که با ۷٪ وزنی B ساخته شده است و سطح اسمی  $630 \text{ m}^2$  را تشکیل می‌دهد، مدول کششی  $4.07 \text{ GPa}$  دارد. کامپوزیت C  $10.5$ ، حاوی ۱۰/۵٪ ذرات C با سطح اسمی  $525 \text{ m}^2$  مدول کششی  $3.61 \text{ GPa}$  دارد. در حالی که سطح اسمی کامپوزیت B4C2 خیلی کمتر (حدود  $460 \text{ m}^2$  بر  $100 \text{ g}$  اپوکسی) محاسبه شده است. اما، مدول کششی آن  $4.21 \text{ GPa}$  بوده که حدود ۴۰٪ بیشتر از نمونه مشابه (سطح اسمی ۴۶۰) کامپوزیت B و ۳۳٪ بیشتر از نمونه مشابه کامپوزیت C است.

به عبارتی، اگر در این حالت کلوخه‌شدن اتفاق بیفتد، امکان به‌دام افتادن نانوذرات از نظر فیزیکی کمتر است و سطح مؤثر در دسترس رزین کاهش چشم‌گیری ندارد. در این حالت، کلوخه تشکیل شده قابلیت انتقال تنش به‌طور نسبی را دارد. در اینجا اندازه کلوخه و نوع نانوذرات اهمیت خود را نشان می‌دهند. همان‌طور که در تصویر SEM (شکل ۴) مشاهده می‌شود، ابعاد مختلف از نانوکلوخه‌ها مشاهده می‌شود. به‌عنوان مثال، نمونه A2.25B2.25 که دارای کلوخه‌ای با ابعاد  $66 \text{ nm}$  است، مدول و استحکام کمتری نسبت به اپوکسی خالص نشان داده است. با وجود تشکیل انواع کلوخه‌های سیلیکا در ماتریس پلیمر شامل دو نوع نانوذره، که گاهی با افزایش استحکام و گاهی با کاهش نسبی آن همراه بوده است، در بیشتر موارد افزایش قابل قبولی در چقرمگی شکست حاصل شده است. بر همین اساس، فرض اینکه مقدار بهینه‌ای را می‌توان به اندازه کلوخه‌ها نسبت داد، به‌وجود می‌آید که در ادامه بحث شده است.





شکل ۱۰- تصویر AFM مربوط به توپوگرافی سطح شکست نمونه اپوکسی خالص با ابعاد  $10 \times 10 \mu\text{m}$ : (الف) دوبعدی، (ب) سه‌بعدی و (ج) تغییرات ارتفاع نانومتری در مسیر پیکان واقع در تصویر دوبعدی.

شکست، به‌ویژه گسترش حباب فراهم آورند. اما، در نمونه‌های بدون نانوذرات  $12 \text{ nm}$  این امکان کمتر است. اندازه کلوخه مهم است، زیرا در نمونه‌هایی که مقدار نانوذرات زیاد باشد، اندازه کلوخه بیش از حد بزرگ می‌شود. افزون بر این، سطح مؤثر نانوذرات نسبت به کسر وزنی آن‌ها کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه قدرت انتقال تنش این کلوخه‌ها نیز کمتر است، چقرمگی و انرژی شکست کاهش می‌یابد.

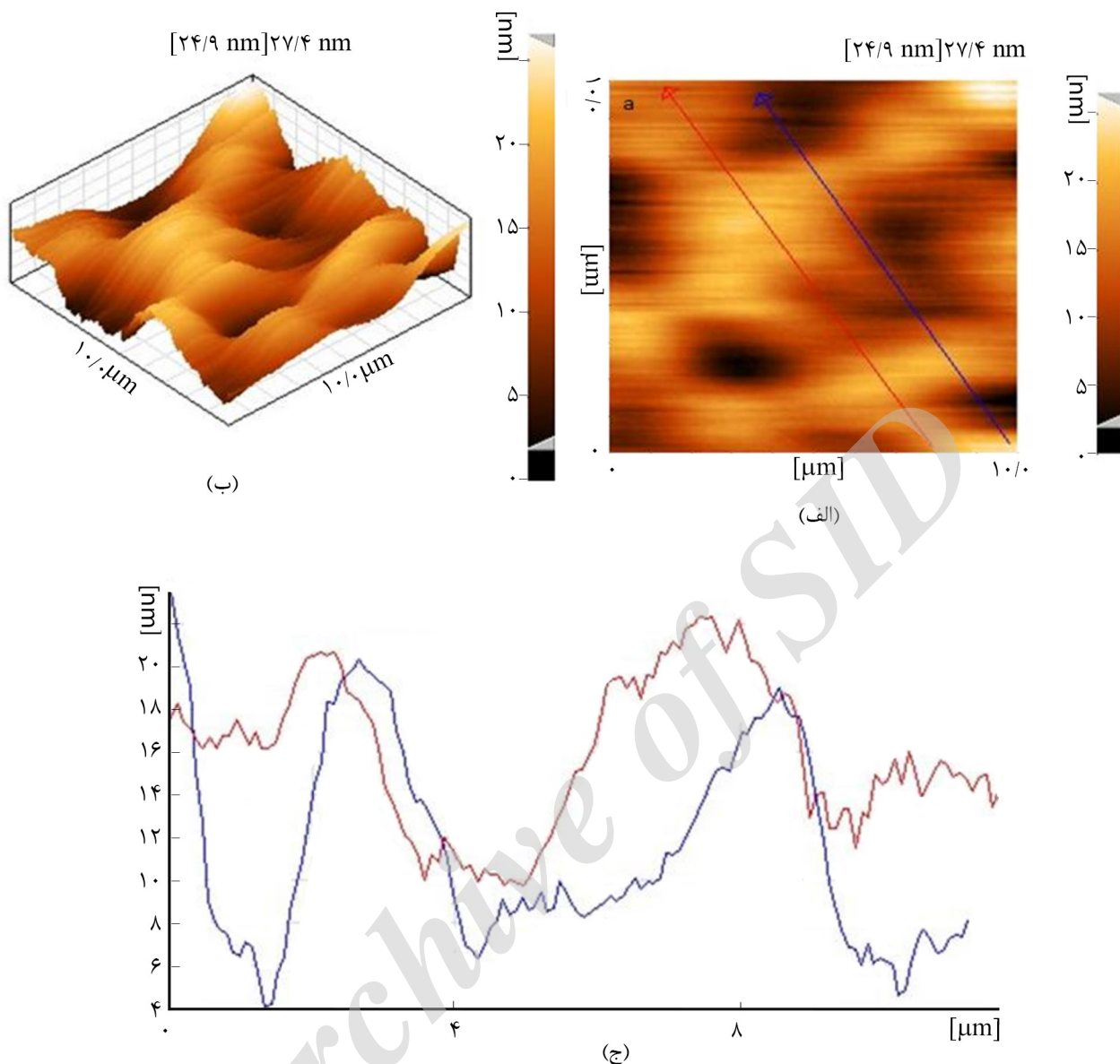
### سازوکارهای شکست

#### انحراف ترک

سازوکار انحراف مسیر ترک به واسطه مانع شدن ذرات در مسیر جریان

کلوخه‌ها می‌تواند به چقرمه‌سازی کمک کند. اما، امکان وقوع سایر سازوکارهای شکست کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، نمونه‌های دارای ذرات A کلوخه‌هایی می‌تواند ایجاد شود که ذرات A در آن‌ها بدون برهم‌کنش مناسب به‌دام افتاده باشد. بر این اساس امکان رخ دادن سازوکارهای شکست و باز شدن کلوخه در آن قوت پیدا می‌کند.

این در حالی است که نمونه‌های فاقد A این امکان را نداشته‌اند. در اینجا باید به این نکته اشاره شود که میان کلوخه‌های دارای نانوذرات A و بدون آن تفاوتی وجود دارد. به عبارتی، پس از باز شدن کلوخه‌های دارای نانوذرات  $12 \text{ nm}$  سطح ذرات به‌دام افتاده به سطح کل اضافه می‌شود و می‌تواند سطحی برای برقراری سازوکارهای



شکل ۱۱- تصویر AFM مربوط به توپوگرافی سطح شکست نمونه EA4.5 با ابعاد  $10 \times 10 \mu\text{m}$ : (الف) دوبعدی، (ب) سه‌بعدی و (ج) تغییرات ارتفاع نانومتری در مسیر پیکان واقع در تصویر دوبعدی.

شکل‌های ۱۰ و ۱۱ مشاهده می‌شود، متوسط زبری سطح افزایش داشته است. اما، با توجه به ابعاد نانومتری ذرات سیلیکا این تغییرات بسیار کمتر از آن است که بتواند در افزایش چقرمگی شکست نقش مؤثری داشته باشد. زیرا، اندازه نانوذرات بسیار کوچک‌تر از آن است که ترک‌هایی با ابعاد میکرومتر را منحرف کند. از سوی دیگر درصد، استفاده از نانوذرات بسیار کمتر از میکروذرات است [۳۱]. بنابراین، امکان رخ‌دادن این سازوکار حتی در نمونه‌هایی که نانوذرات به شکل کلوخه‌هایی با اندازه حداکثر  $100 \text{ nm}$  استفاده می‌شود، بسیار کم است. زیرا این کلوخه‌ها به‌واسطه برهم‌کنش ضعیفی که با یکدیگر

یافتن ترک درون ماتریس، از مهم‌ترین سازوکارهای چقرمه‌سازی اپوکسی دارای ذرات است [۲۹،۳۰]. با توجه به این نظریه، زمانی که ترک به ذره برخورد می‌کند، به اجبار تغییر مسیر داده یا حتی دو شاخه‌شده و از صفحه اصلی، که ترک در آن در حال افزایش بوده، خارج می‌شود. این موضوع باعث افزایش سطح شکست می‌شود. افزون بر این، تغییرات سطح شکست را می‌توان با اندازه‌گیری متوسط زبری سطح شکست به‌دست آورد که اگر فرایند انحراف ترک رخ دهد، مقدار آن باید افزایش یابد. برای تأیید این اثر، متوسط زبری سطح به‌وسیله تصاویر AFM ارزیابی و تعیین شد. همان‌طور که در

اپوکسی است [۱۵،۲۰،۳۱،۳۵]. این سازوکار بر مبنای تغییر شکل ماتریس و حفره‌هایی است که به واسطه وجود ذرات ایجاد می‌شوند (شکل‌های ۴ و ۵). کند کردن نوک ترک، باعث کاهش تمرکز تنش و جلوگیری از شکست پیش از موعد می‌شود. با فرض اینکه نوک ترک کروی و در شرایط کرنش صفحه‌ای باشد، اندازه این ناحیه از معادله (۷) محاسبه می‌شود [۲۵]:

$$\gamma_p = \frac{1}{6\pi} \left( \frac{k_{IC}}{\sigma_y} \right)^2 \quad (7)$$

شعاع ناحیه پلاستیک (جدول ۲) در مواردی که نانوذرات به تنهایی به کار رفته‌اند، بیش از  $11 \mu\text{m}$  و در ترکیب دوتایی از نانوذرات، حدود  $3 \mu\text{m}$  تا  $5 \mu\text{m}$  است. بنابراین، سازوکار مزبور در اینجا نقش دارد.

#### گسترش حباب پلاستیک

گسترش حباب پلاستیک از نقاط خلأ و جدایی ذرات از ماتریس شروع می‌شود [۱۵،۱۷،۱۹،۲۰]. تصاویر SEM سطح شکست پلیمر از نانوذرات (شکل‌های ۴ و ۵) نشان‌دهنده وجود حباب در اطراف نانوذرات یا کلوخه‌هاست که بیانگر جدایی نانوذرات و گسترش حباب پلاستیک در اپوکسی است.

#### شکسته شدن کلوخه

از مهم‌ترین دلایل تغییرات چقرمگی به واسطه تخریب و تشکیل کلوخه‌های نانومتری است که در اثر برخورد ترک به آن‌ها باعث اتلاف انرژی ترک و در نتیجه افزایش چقرمگی شکست می‌شود. به دام افتادن نانوذرات حالت ویژه‌ای از کلوخه‌ای شدن است و در استفاده ترکیبی از نانوذرات با ابعاد متفاوت رخ می‌دهد. در اثر برهم‌کنش ذره-ذره و اندازه فیزیکی آن‌ها تجمع‌های از نانوذرات ایجاد می‌شود. در این تجمع ممکن است، نانوذرات کوچک‌تر میان سایر نانوذرات بدون هیچ برهم‌کنش سطحی مؤثر به دام بیفتند (شکل ۸). در این حالت، حباب‌های نانومتری میان ذرات امکان شروع و ادامه سازوکار تغییر شکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک را تقویت می‌کند. هم‌افزایی این سازوکارها باعث افزایش چقرمگی شکست می‌شود.

#### سه‌م هر یک از سازوکارها

همان‌طور که بیان شد، امکان رخ دادن دو سازوکار انحراف ترک و اتصال ترک در نانوکامپوزیت بسیار ناچیز است. در مقابل سازوکار

دارند، استحکام کافی را برای انحراف مسیر ترک ندارند.

#### اتصال ترک

در نظریه اتصال ترک، شروع ترک و گسترش آن در کامپوزیت مطالعه می‌شود [۳۲-۳۴]. ترک زمانی که به ذرات تقویت‌کننده برخورد می‌کند، منحرف می‌شود. بنابراین، اتصال ترک زمانی رخ می‌دهد که اندازه ذرات بزرگ‌تر از اندازه نوک ترک باشد. براساس این شرط با محاسبه اندازه نوک ترک ( $\delta_{IC}$ ) و مقایسه آن با قطر نانوذرات امکان رخ دادن این سازوکار بررسی می‌شود. ناحیه پلاستیک در نوک ترک را می‌توان با استفاده از تحلیل ایرون (معادله ۶) محاسبه کرد [۲۵]:

$$\delta_{IC} = \frac{k_{IC}^2}{E\sigma_y} (1 - \nu^2) = \frac{G_{IC}}{\sigma_y} \quad (6)$$

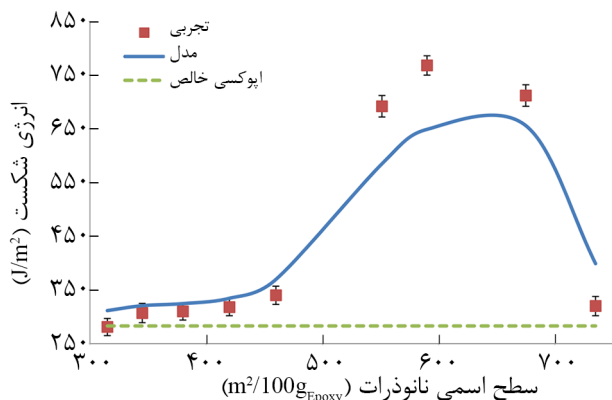
در این معادله،  $\delta_y$  تنش تسلیم ماتریس است. برای اپوکسی بدون نانوذرات، اندازه نوک ترک  $3/2 \mu\text{m}$  و برای اپوکسی همراه تقویت‌کننده (جدول ۲) نیز حدود میکرون است که با توجه به اندازه ذرات و کلوخه‌هایی که بسیار کمتر از میکرومتر هستند، احتمال وقوع این سازوکار نیز رد می‌شود.

#### تغییر شکل پلاستیک

پلیمرها به واسطه داشتن ساختار مولکولی شبکه‌ای مقاومت بسیار زیادی به تغییر شکل پلاستیک دارند. اما، آن‌ها زیر بار نیز تغییر شکل می‌دهند. تسلیم برشی پلاستیک در سامانه اپوکسی گزارش شده است. این سازوکار مهم‌ترین سازوکار چقرمه‌سازی در نانوکامپوزیت

جدول ۲- محاسبه اندازه نوک ترک و شعاع ناحیه پلاستیک.

کد نمونه	$\gamma_p$ (mm)	$\delta_{IC}$ (mm)
B2.25C2.25	۴/۲۵۶	۲/۲۸۷
B3C1.5	۴/۵۰۲	۲/۳۳۷
B2C4	۴/۵۹۹	۲/۴۰۵
B3C3	۴/۷۷۹	۲/۵۳۶
B4C2	۴/۷۴۲	۲/۴۸۳
A1.5B3	۱۴/۴۸۷	۷/۰۸۸
A3B1.5	۵/۱۷۶	۲/۷۰۱
A2.25C2.25	۱۲/۵۰۹	۶/۴۷۸
A3C1.5	۱۲/۳۷۳	۶/۲۸۴
A4C2	۵/۲۰۷	۲/۷۷۰



شکل ۱۲- انرژی شکست کامپوزیت‌های اپوکسی تقویت‌شده با ترکیب دوتایی از نانوذرات سیلیکا (نقاط چهارگوش) در مقایسه با نتایج مدل (منحنی توپر) و اپوکسی خالص (خط‌چین) برحسب سطح اسمی کل نانوذرات.

ترتیب ۲/۹، ۲/۲ و ۱/۹ است [۱۴].

سازوکار تغییرشکل پلاستیک ( $\Delta G_s$ ) مستقل از اندازه ذرات است. این در حالی است که گسترش حباب پلاستیک ( $\Delta G_v$ ) وابسته به اندازه نانوذرات است. از سوی دیگر، ذرات کوچک‌تر به واسطه سطح بیشتر سهم بیشتری از  $\Delta G_v$  را فراهم می‌آورد. بر این اساس ضریب C برای این تصحیح به شکل معادله (۱۳) تعریف می‌شود:

$$\psi = C(\Delta G_s + \Delta G_v) \quad (13)$$

ضریب C برای نانوذرات ۱۲، ۲۰ و ۴۰ nm به ترتیب  $C_A$ ،  $C_B$  و  $C_C$  برابر ۰/۵۷، ۰/۳ و ۰/۱۵ است [۱۴]. ضریب تصحیح را می‌توان به دو پدیده نسبت داد. اول امکان کلوخه‌شدن نانوذرات و دوم امکان اینکه در سطح همه ذرات جدایی برشی رخ ندهد [۱۶، ۲۳]. به عبارت دیگر، زمانی که نانوذرات به شکل کلوخه در می‌آیند، سطح مؤثر و در نتیجه سازوکار تغییرشکل پلاستیک کاهش می‌یابد.

در پیش‌بینی سهم چقرمه‌سازی سازوکارهای گسترش حباب پلاستیک و تغییرشکل پلاستیک در ترکیب دوتایی نانوذرات، سهم هر سازوکار با توجه به ثابت‌های به‌دست آمده از معادله (۱۳) برای هر نانوذره محاسبه می‌شود که به شکل خطی، طبق معادله (۱۴) جمع‌پذیر است:

$$\psi = \psi_A + \psi_B + \psi_C \quad (14)$$

$$\psi = C_A(\Delta G_s + \Delta G_v) + C_B(\Delta G_s + \Delta G_v) + C_C(\Delta G_s + \Delta G_v) \quad (15)$$

تغییرشکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک سهم اساسی را دارند. از این‌رو، تغییرات انرژی شکست براساس این دو سازوکار مدل‌سازی می‌شود. Kinloch و Hong [۱۹، ۲۰] سازوکار تغییرشکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک را مدل‌سازی کردند. ابتدا این مدل برای ذرات لاستیکی و به‌تازگی برای نانوذرات سیلیکا ارتقا یافته است:

$$G = G_{Epoxy} + \psi \quad (8)$$

در این معادله،  $G_{Epoxy}$  انرژی شکست اپوکسی تقویت‌نشده و  $\psi$  سهم چقرمگی است که به علت وجود ذرات ایجاد می‌شود و شامل دو سازوکار مختلف برای چقرمه‌سازی است:

$$\psi = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (9)$$

که  $\Delta G_s$  و  $\Delta G_v$  به ترتیب سهم سازوکارهای تغییرشکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک است.

$$\Delta G_s = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\mu m}{\sqrt{3}}\right)^2 \left(\frac{\sqrt{3} + \mu m}{\sqrt{3} + \mu m}\right) \left(\frac{4\pi}{3V_f}\right)^{\frac{1}{3}} - \frac{54}{35} V_f \sigma_{yt} \gamma_f r_p K_{um}^2 \quad (10)$$

$$\Delta G_v = (1 + \frac{\mu m}{\sqrt{3}})^2 (V_{fv} - V_{fp}) \sigma_{yt} \gamma_f r_p K_{um}^2 \quad (11)$$

در این معادله،  $\mu m$  ثابت مواد (ضریب فشار ۰/۲) [۳۶]،  $V_{fv}$  و  $V_{fp}$  به ترتیب درصدهای حجمی نانوذرات و حباب ایجاد شده،  $\delta_y$  تنش تسلیم ماتریس اپوکسی،  $\gamma_p$  کرنش شکست برشی ماتریس اپوکسی،  $r_p$  شعاع ناحیه پلاستیک اپوکسی بدون افزودنی و  $K_{um}$  ضریب تمرکز تنش بیشینه در تنش ون مایسز در ماتریس اپوکسی (۲/۲۲) است [۱۴]. فرض می‌شود، همه نانوذرات در سطح شکست دچار جدایش شده‌اند. همه ذراتی که در محدوده فرایند هستند، در این نقاط دچار جدایی برشی و شروع گسترش حباب پلاستیک می‌شوند. برای محاسبه  $\Delta G_v$  در معادله مزبور نیاز است که سهم حجم حباب ( $V_{fv} - V_{fp}$ ) محاسبه شود. Lilang و Pearson معادله (۱۲) را پیشنهاد داده‌اند [۲۳]:

$$(V_{fv} - V_{fp}) = \frac{V_v}{V_p} - 1 \quad (12)$$

در این معادله،  $V_v$  حجم متوسط حباب‌ها و  $V_p$  حجم متوسط ذرات نانوسیلیکاست و نسبت این دو برای نانوذرات ۱۲، ۲۰ و ۴۰ nm به

اپوکسی بررسی شد. بدین منظور، ترکیب تکی و دوتایی نانوذرات با اندازه‌های مختلف به رزین اپوکسی اضافه شد. پس از پخت، رزین برای مطالعه خواص کششی و چقرمگی شکست، در آزمون کشش و خمش سه‌نقطه‌ای قرار گرفت. نتایج نشان داد، مدول و استحکام کششی نانوکامپوزیت با افزایش کسر وزنی یا کاهش اندازه نانوذرات، افزایش می‌یابد. همچنین، برای نانوذرات ۱۲، ۲۰، و ۴۰ nm حداکثر کسر وزنی که با افزایش خواص کششی همراه است، به ترتیب ۵، ۸، و ۱۰٪ وزنی است. افزودن نانوذرات بیش از این مقادیر، به دلیل ایجاد کلوخه‌های نانوذرات و برهم‌کنش ضعیف با ماتریس پلیمری، باعث کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شود. نتایج مربوط به کامپوزیت‌های تقویت‌شده با دو نوع نانوذره نشان داد، ترکیب دوتایی از نانوذرات ۱۲ nm با سایر ذرات، به دلیل تمایل به ایجاد کلوخه و به‌دام افتادن ذرات ۱۲ nm، موجب کاهش خواص مکانیکی می‌شود. اما، ترکیب دوتایی ذرات ۲۰ و ۴۰ nm در غیاب ذرات ریزتر تمایل کمتری به ایجاد کلوخه بزرگ داشته و ترکیب دوتایی این ذرات نقش مؤثرتری در افزایش مدول و استحکام کششی داشته است.

نتایج آزمون خمش سه‌نقطه‌ای و محاسبات مربوط نشان داد، در هر صورت افزایش مقدار مناسب نانوذرات به ماتریس اپوکسی افزایش چشمگیری در انرژی شکست و چقرمگی شکست کامپوزیت دارد. ترکیب دوتایی از نانوذرات، حتی در نانوکامپوزیت‌هایی که با افزایش خواص کششی همراه نبوده‌اند، موجب بهبود چقرمگی شکست می‌شود که به علت وجود کلوخه نانوذرات، امکان تخریب آن‌ها و اتلاف انرژی ترک است.

تصاویر SEM و AFM و محاسبات اندازه نوک ترک و شعاع ناحیه پلاستیک نشان داد، امکان رخ‌دادن سازوکارهای اتصال ترک و انحراف مسیر ترک بسیار ناچیز است و سازوکارهای غالب در افزایش چقرمگی شکست تغییرشکل پلاستیک و گسترش حباب پلاستیک هستند. برای مطالعه سهم هر یک از این سازوکارها، مقدار افزایش چقرمگی برای اپوکسی حاوی نانوذرات با ابعاد مختلف مدل‌سازی شد. مقایسه نتایج مدل با داده‌های تجربی نشان داد، در کامپوزیت‌های دارای نانوذرات ۱۲ nm، با وجود تجمع نانوذرات، انرژی شکست از مقدار پیش‌بینی مدل بیشتر است. پس نظریه امکان به‌دام افتادن نانوذرات ۱۲ nm بدون برهم‌کنش مؤثر با نانوذرات، تقویت شد که تخریب کلوخه‌ها باعث اتلاف و جذب انرژی ترک می‌شود. تفاوت تجمع‌های دارای نانوذرات ۱۲ nm با کلوخه‌های بدون آن در اتلاف چندگانه انرژی شکست به شکل هم‌زمان است که این موضوع افزایش چقرمگی را در این موارد توجیه می‌کند.

مقایسه داده‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده از مدل یاد شده در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در این نمودار نوع و مقدار نانوذرات با استفاده از معادله (۵) به سطح اسمی تبدیل شده و در محور افقی نشان داده شده است. انرژی شکست برای کامپوزیت‌های دوتایی، هم داده‌های تجربی و هم نتایج مدل، با افزایش سطح اسمی کلی ذرات ابتدا تا رسیدن به سطح  $460 \text{ m}^2/100 \text{ g}_{\text{Epoxy}}$  افزایش تدریجی نشان می‌دهد، پس از آن افزایش چشم‌گیری مشاهده شده که این افزایش با اضافه‌شدن نانوذرات ۱۲ nm همراه است. این مطلب اهمیت اندازه نانوذرات را نشان می‌دهد که نه تنها سطح در دسترس را افزایش می‌دهند، بلکه در ترکیب درصدهای کم تغییرات زیادی را در انرژی شکست ایجاد می‌کنند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در انتهای نمودار، در سطح اسمی زیاد نانوذرات و کسر وزنی زیاد آن‌ها، به دلیل افزایش مقدار تجمع و ایجاد کلوخه‌های ناخواسته، انرژی شکست کم می‌شود.

در نمودار شکل ۱۲، افزایش چقرمگی نسبت به اپوکسی خالص با افزایش سطح نانوذرات قابل پیش‌بینی است. نکته مهمی که باید بیان شود، در مواردی که چقرمگی افزایش زیادی (بیشتر از مدل) داشته، حاوی نانوذرات ۱۲ nm بوده‌اند. این موضوع به سبب افزایش سطح اسمی نانوذرات است. اما همان‌طور که در تحلیل تغییرات مدول بیان شد، اگر تمام ذرات به‌طور کامل پخش شده باشند، مدول افزایش بیشتری نشان می‌دهد. اما، چون تغییرات انرژی شکست بیش از تغییرات مدول کششی رخ داده است، الزاماً این دو خاصیت از دو سازوکار مختلف اثرپذیرند. به عبارت دیگر، هر چند کلوخه‌های نانومتری ایجاد شده موجب کاهش مدول کششی می‌شوند. اما، تخریب این کلوخه‌ها به اتلاف انرژی ترک منجر شده و چقرمگی کامپوزیت را بیش از مقدار محاسبه شده به واسطه سازوکارهای تغییرشکل پلاستیک و گسترش حباب افزایش داده است. از سوی دیگر، شعاع ناحیه پلاستیک در این شرایط افزایش داشته است، براین اساس نظریه امکان به‌دام افتادن نانوذرات کوچک‌تر در نانوذرات بزرگ‌تر قوت می‌گیرد.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر وجود هم‌زمان نانوذرات سیلیکا با ابعاد مختلف (۱۲، ۲۰، و ۴۰ nm) در تغییرات چقرمگی شکست نانوکامپوزیت

## مراجع

1. Sprenger S., Epoxy Resins Modified with Elastomers and Surface-Modified Silica Nanoparticles, *Polymer*, **54**, 4790-4797, 2013.
2. Xu S.A., Wang G.T., and Mai Y.W., Effect of Hybridization of Liquid Rubber and Nanosilica Particles on the Morphology, Mechanical Properties, and Fracture Toughness of Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, **48**, 3546-3556, 2013.
3. Dai J.B., Kuan H.C., Du X.H., Dai S.C., and Ma J., Development of a Novel Toughener for Epoxy Resins, *Polym. Int.*, **58**, 838-845, 2009.
4. Hsieh T., Kinloch A.J., Taylor A.C., and Kinloch I.A., The Effect of Silica Nanoparticles and Carbon Nanotubes on the Toughness of a Thermosetting Epoxy Polymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2135-2142, 2011.
5. Tang L.C., Wan Y., Peng K., Peia Y., Wua L., Chen L., Shu L., Jiang J., and Lai G., Fracture Toughness and Electrical Conductivity of Epoxy Composites Filled with Carbon Nanotubes and Spherical Particles, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **45**, 95-101, 2013.
6. Tang L.C., Wang X., Wan Y., and Lai G., Mechanical Properties and Fracture Behaviors of Epoxy Composites with Multi-Scale Rubber Particles, *Mater. Chem. Phys.*, **141**, 333-342, 2013.
7. Ratna D. and Banthia A.K., Rubber Toughened Epoxy, *Macromol. Res.*, **12**, 11-21, 2004.
8. Bagheri R., Takiha Maarouf B., and Motevalian A., Effect of Synergism on Fracture Toughness of an Epoxy-Based Blend Containing Recycled Rubber Particles, *J. Polym. Sci. Technol.*, **17**, 267-272, 2005.
9. Feng Q., Yang J., Liu Y., Xiao H., and Fu S., Simultaneously Enhanced Cryogenic Tensile Strength, Ductility and Impact Resistance of Epoxy Resins by Polyethylene Glycol, *J. Mater. Sci. Technol.*, **30**, 90-96, 2014.
10. Zavareh S. and Samandari G., Polyethylene Glycol as an Epoxy Modifier with Extremely High Toughening Effect: Formation of Nanoblend Morphology, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 1833-1838, 2014.
11. Wetzel B., Hauptert F., and Friedlich K., Epoxy Nanocomposites Fracture and Toughening Mechanisms, *Eng. Fract. Mech.*, **64**, 2376-2398, 2006.
12. Kinloch A., Mohammed R., Taylor A., Eger C., Sprenger S., and Egan D., The Effect of Silica Nanoparticles and Rubber Particles on the Toughness of Multiphase Thermosetting Epoxy Polymers, *J. Mater. Sci.*, **40**, 5083-5086, 2005.
13. Salehi H.R. and Salehi M., Synthesis and Mechanical Properties Investigation of Nano TiO<sub>2</sub>/Glass/Epoxy Hybrid Nanocomposite, *J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 345-352., 1394
14. Zamanian M., Mortezaei M., Salehnia B., and Jam J., Fracture Toughness of Epoxy Polymer Modified with Nanosilica Particles: Particle Size Effect, *Eng. Fract. Mech.*, **97**, 193-206, 2013.
15. Liang Y. and Pearson R., Toughening Mechanisms in Epoxy-Silica Nanocomposites (ESNs), *Polymer*, **50**, 4895-4905, 2009.
16. Dittanet P. and Pearson R., Effect of Silica Nanoparticle Size on Toughening Mechanisms of Filled Epoxy, *Polymer*, **53**, 1890-1905, 2012.
17. Johnsen B., Mohammed K.A., and Taylor A., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers, *Polymer*, **35**, 530-541., 2007
18. Mahrholz T., Stängle J., and Sinapius M., Quantitation of the Reinforcement Effect of Silica Nanoparticles in Epoxy Resins Used in Liquid Composite Moulding Processes, *Composites Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **40**, 235-243, 2009.
19. Hsieh T., Kinloch A.J., Masania K., Lee S., Taylor A., and Sprenger S., The Toughness of Epoxy Polymers and Fibre Composites Modified with Rubber Microparticles and Silica Nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1193-1210, 2010.
20. Hsieh T., Kinloch A.J., Masania K., Taylor A., and Sprenger S., The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles, *Polymer*, **51**, 6284-6294, 2010.
21. Zappalorto M., Pontefisso A., Fabrizi A., and Quaresimin M., Mechanical Behaviour of Epoxy/Silica Nanocomposites: Experiments and Modelling, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **72**, 58-64, 2015.
22. Zappalorto M., Salviato M., and Quaresimin M., A Multiscale Model to Describe Nanocomposite Fracture Toughness Enhancement by the Plastic Yielding of Nanovoids, *Compos., Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **72**, 1683-1691, 2012.
23. Dittanet P. and Pearson R.A., Effect of Bimodal Particle Size Distributions on the Toughening Mechanisms in Silica Nanoparticle Filled Epoxy Resin, *Polymer*; **54**, 1832-1845,

- 2013.
24. Ma J., Mo M., Du X., Rosso P., Freidrich K., and Kuan H., Effect of Inorganic Nanoparticles on Mechanical Property, Fracture Toughness and Toughening Mechanism of Two Epoxy Systems, *Polymer*, **49**, 3510-3523, 2008.
25. Johnsen B., Kinloch A., Mohammed R., Taylor A., Eger C., and Sprenger S., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-modified Epoxy Polymers, *Polymer*, **48**, 530-547, 2007.
26. Ou C.F. and Shiu M.C., Epoxy Composites Reinforced by Different Size Silica Nanoparticles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 2648-2653, 2010.
27. Zheng Y., Chonug K., Wang G., Wel P., and Jiang P., Epoxy/ Nano-Silica Composites: Curing Kinetics, Glass Transition Temperatures, Dielectric, and Thermal-Mechanical Performances, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 917-927, 2009.
28. Luo Z., Cai X., Hong R., Wang L., and Feng W., Preparation of Silica Nanoparticles Using Silicon Tetrachloride for Reinforcement of PU, *Chem. Eng. J.*, **187**, 357-366, 2012.
29. Faber K. and Evans A., Crack Deflection Processes-I. Theory, *Acta Metallurgica*, **31**, 565-576, 1983.
30. Faber K. and Evans A., Crack Deflection Processes-II. Experiment, *Acta Metallurgica*, **31**, 577-584, 1983.
31. Zhang H., Tang L., Zhang Z., Friedrich K., and Sprenger S., Fracture Behaviours of In Situ Silica Nanoparticle-Filled Epoxy at Different Temperatures, *Polymer*, **49**, 3816-3825, 2008.
32. Lange F., The Interaction of a Crack Front with a Second-Phase Dispersion, *Philos. Mag.*, **22**, 0983-0992, 1970.
33. Evans A., The Strength of Brittle Materials Containing Second Phase Dispersions, *Philos. Mag.*, **26**, 1327-1344, 1972.
34. Green D.J., Nicholson P.S., and Embury J.D., Fracture of a Brittle Particulate Composite, *J. Mater. Sci.*, **14**, 1413-1420, 1979.
35. Liang Y. and Pearson R., The Toughening Mechanism in Hybrid Epoxy-Silica-Rubber Nanocomposites (HESRNs), *Polymer*, **51**, 4880-4890, 2010.
36. Huang Y. and Kinloch A., Modelling of the Toughening Mechanisms in Rubber-Modified Epoxy Polymers, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2753-2762, 1992.