Archive of SID

جلد 6، شماره 3، پاییز 98، ص‌ص 343-350

نشریه علمی پژوهشی

علوم و فناوری **کامپوزیت**

http://jstc.iust.ac.ir

بهبود استحکام برشی بین لایه‌ای و خواص خمشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف کربن از طریق افزودن نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده

ثریا شه‌بخش[1]، حامد خسروی*[2]، اسماعیل توحیدلو[2]

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

2- استادیار، گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی شهید نیکبخت، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان

*زاهدان، صندوق پستی 9816745845، hkhosravi@eng.usb.ac.ir

اطلاعات مقاله

دریافت: 97/5/28

پذیرش: 97/7/30

کلیدواژگان:

کامپوزیت الیافی

نانوکربنات کلسیم

اصلاح سطحی

استحکام برشی بین لایه‌ای

خواص خمشی.

چکیده

در تحقیق حاضر، به بررسی تأثیر درصد وزنی کربنات کلسیم و همچنین اصلاح سطحی آن بر استحکام برشی بین لایه‌ای و خواص خمشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف کربن پرداخته شده است. در گام نخست، سطح نانوذرات کربنات کلسیم با استفاده از ترکیب تری گلیسیداکسی پروپیل تری متوکسی سیلان اصلاح شد که در ادامه با استفاده از آنالیز طیف‌سنج مادون قرمز روند اصلاح سطحی مورد تأیید قرار گرفت. نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح شده در مقادیر مختلف (0.5، 1، 3 و 5 درصد وزنی زمینه) با استفاده از روش‌های همزدن و آلتراسونیک وارد ساختار کامپوزیت شدند. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح شده باعث بهبود به ترتیب 25، 36 و 27 درصدی استحکام برشی بین لایه‌ای، استحکام خمشی و مدول خمشی می‌شود. آنالیز سطح شکست نمونه‌ها موید بهبود استحکام فصل‌مشترک الیاف کربن و زمینه در حضور نانوذرات بود. استحکام برشی بین لایه‌ای، استحکام خمشی و مدول خمشی نمونه حاوی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده مقادیر بالاتری را در مقایسه با نمونه حاوی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح نشده از خود نشان دادند. نتایج حاصله نشان داد که اختلاط نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح شده سیلانی در زمینه کامپوزیت الیافی نقش کلیدی را در دستیابی به کامپوزیت با کارایی بالا دارد.

Improvement in interlaminar shear strength and flexural properties of carbon fiber/epoxy composite using surface-modified carbonate calcium

Soraya Shahbakhsh, Hamed Khosravi*, Esmaeil Tohidlou

Department of Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

* P.O.B. 9816745845, Zahedan, Iran, hkhosravi@eng.usb.ac.ir

Keywords

Fiber-reinforced composite,
Nano-carbonate calcium,
Surface modification,
Interlaminar shear strength,
Flexural properties

Abstract

In the presen study, the effect of carbonate calcium ($CaCO_3$) loading and $CaCO_3$ modification on the interlaminar shear strength (ILSS) and flexural properties of carbon fiber/epoxy composite was investigated. Firstly, $CaCO_3$ was functionalized with 3-glycidoxypropyltrimetoxysilane (3-GPTMS), which was confirmed by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The $CaCO_3$ nanoparticles were infused into carbon fiber/epoxy composite at various contents (0.5, 1, 3, and 5 wt.% with respect to the matrix) using ultrasonication and standard mixing routes. The results of mechanical tests showed that adding 3 wt.% silanized-$CaCO_3$ improved the ILSS, flexural modulus, and flexural strength of the carbon fiber/epoxy composite by 25%, 36%, and 27%, respectively. Micrographs of fracture surface analysis confirmed that the carbon fiber/matrix interfacial bonding can be improved significantly by incorporating the silanized $CaCO_3$ nanoparticles. The ILSS, flexural modulus, and flexural strength of the silanized $CaCO_3$/carbon fiber/epoxy composite were greater than that of unmodified $CaCO_3$/carbon fiber/epoxy composite. These results indicated that the silane-modified $CaCO_3$ dispersion within the matrix of fibrous composites plays a key role to achieve high performance composites.

1-مقدمه

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری تقویت‌شده با الیاف (FRPs[1]) در صنایع مختلف مانند صنایع هوا و فضا، اتومبیل‌سازی، دریایی، تجهیزات تفریحی و همچنین کاربردهای سازه‌ای به علت نسبت سفتی به وزن و استحکام به وزن بسیار بالا توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [1]. از سوی دیگر، نانوکامپوزیت‌ها دسته‌ای دیگر از مواد مهندسی هستند که دارای کاربردهای بسیار زیادی هستند. با توجه ویژگی‌های منحصر به فرد این گروه از مواد، آن‌ها قابلیت جایگزینی مواد معمولی را دارند. نانوکامپوزیت‌های پلیمری به تازگی به عنوان یک نوع جدید از مواد مورد توجه قرار گرفته‌اند که ذرات پراکنده شده در زمینه

[1] Fiber-reinforced polymers

www.SID.ir

Archive of SID

پلیمری دارای حداقل یک بعد در محدوده نانومتری هستند. نانوذرات اغلب به ابعاد زیر 100 نانومتر شناخته می‌شوند [2,3].

از جمله پرکاربردترین زمینه‌های مورد استفاده در ساخت کامپوزیت‌های زمینه پلیمری، رزین‌های گرماسخت هستند. در این میان، رزین اپوکسی به علت دارابودن خواص مکانیکی عالی، چسبندگی مناسب، مقاومت مناسب در برابر عوامل شیمیایی به صورت گسترده در ساخت کامپوزیت‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [4,5].

برخی از انواع پرکننده‌های رایج در مقیاس نانو شامل نانوصفحات گرافن [6]، مونتموریلونیت [7]، نانوسیلیکا [8]، نانولوله‌های کربنی [9]، نانوالیاف [10]، کربنات کلسیم [11] و نانوآلومینا [12] هستند که خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌ها را افزایش می‌دهند. نانوذرات نسبت به ذرات میکرونی خواص بهتری دارند. افزودن ذرات میکرونی به زمینه‌های پلیمری باعث بهبود سختی، خواص سایشی و خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول کششی و مقاومت خزش می شود که می‌توان با افزودن نانوذرات این خواص را بیشتر بهبود داد.

از میان نانوذرات مختلف، نانوذرات کربنات کلسیم ($CaCO_3$) به دلیل این که شاید کمترین هزینه تجاری را در بین نانوذرات دیگر دارند به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین به علت ارزان‌بودن، در دسترس بودن، سبکی، تولید آسان و قابلیت تحمل بار بالای آن‌ها از جمله عواملی هستند که باعث کاربرد وسیع این ماده به عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها شده است. تاکنون تحقیقات مختلفی در ارتباط با تاثیر این دسته از نانوذرات بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه پلیمری صورت گرفته است که در ادامه به طور خلاصه به برخی از مهمترین نتایج حاصله در آن تحقیقات اشاره خواهد شد.

هی و همکارانش [13]، به بررسی خواص فشاری نانوکامپوزیت کربنات کلسیم/اپوکسی پرداختند. آن‌ها در ابتدا سطح نانوذرات را به کمک ترکیب سیلانی KH550 اصلاح کردند و مشاهده کردند که با افزودن 4 درصد وزنی نانوذرات اصلاح سطحی شده استحکام فشاری، مدول الاستیک، جابه‌جایی و کار مورد نیاز برای شکست اپوکسی به ترتیب به اندازه 13.5، 6.1، 42.5 و 106.3 درصد بهبود یافتند. همچنین مشاهده شد که با افزودن 4 درصد وزنی نانوذره اصلاح شده، استحکام فشاری اپوکسی و کامپوزیت اپوکسی/الیاف کربن به ترتیب به اندازه 13.5 و 14.1 درصد افزایش یافتند، در حالی که با افزودن 4 درصد نانوذره اصلاح نشده، استحکام فشاری اپوکسی به اندازه 8.4 درصد کاهش و استحکام فشاری کامپوزیت اپوکسی/الیاف کربن تنها به اندازه 2.7 درصد افزایش یافت.

عبدی و همکاران [14] به بررسی اثر افزودن نانوذرات $CaCO_3$ که تحت عملیات سطحی با استفاده از ترکیبات سیلانی قرار گرفته بودند بر خواص کششی و خمشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت پرداختند و نشان دادند که افزودن نانوذرات $CaCO_3$ اصلاح سطحی شده تا 3 درصد وزنی منجر به افزایش استحکام خمشی، مدول خمشی، استحکام کششی و مدول کششی به ترتیب تا 28، 35، 20 و 30 درصد می‌شود که دلیل بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های الیافی با حضور نانوذرات اصلاح‌شده را به افزایش قابلیت انتقال بار بین زمینه نانوکامپوزیتی و الیاف بازالت و همچنین افزایش خواص مکانیکی بخش زمینه نسبت دادند.

در تحقیق انجام شده توسط باسکاران و همکارانش [15] خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت پلی‌استر/کربنات کلسیم مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج حاصله از این تحقیق، مشاهده شد که با افزودن بیش از 5 درصد وزنی نانوذرات $CaCO_3$ در زمینه پلی‌استر، این نانوذرات تمایل به آگلومره شدن پیدا می‌کنند و بنابراین استحکام‌های کششی، خمشی و ضربه پلی‌استر اندکی بهبود می‌یابد، ولی مدول با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها نشان دادند که با افزودن نانوذرات $CaCO_3$ تا 5 درصد وزنی به رزین پلی‌استر، دمای انتقال شیشه‌ای افزایش می‌یابد.

شیمپی و همکارانش [16]، تاثیر پراکندگی نانوذرات $CaCO_3$ در زمینه پلی-وینیل کلراید را بر خواص مکانیکی کامپوزیت حاصله مورد بررسی قرار دادند. در این تحقیق، بهترین خواص مکانیکی در کامپوزیت حاوی نانوذرات با اندازه 9 نانومتر مشاهده شد و استحکام و مدول کششی به طور قابل توجهی حتی در مقادیر کم نانوذرات بهبود یافتند.

در تحقیق لی و همکارانش [17]، خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی تقویت-شده با نانوذرات کربنات کلسیم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج تجربی نشان داد که استحکام ضربه کامپوزیت با افزایش مقدار نانوذرات $CaCO_3$ در محدوده کمتر از 6 درصد وزنی افزایش یافت، در حالی که بیش از 6 درصد وزنی نانوذرات استحکام ضربه کاهش روند کاهشی از خود نشان داد. این نتایج نشان-دهنده آن بود که مقدار زیاد نانوذرات منجر به آگلومره‌شدن آن‌ها در زمینه شده و چقرمگی کامپوزیت کاهش می‌یابد.

در کامپوزیت‌های الیافی، خواص برشی بین لایه‌ای بسیار حائز اهمیت می‌باشد. این خواص بیشتر تحت تأثیر خواص زمینه قرار دارند و بنابراین تقویت زمینه با نانوذرات می‌تواند کمک شایانی در این ارتباط داشته باشد. محققان مختلفی برای بهبود خواص برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های الیافی تلاش‌هایی را انجام داده‌اند.

برای مثال، حسین و همکاران [18] تأثیر افزودن نانوالیاف کربنی را بر خواص برشی بین لایه‌ای کامپوزیت پلی‌استر/الیاف شیشه E مورد مطالعه قرار دادند و نشان دادند نانوکامپوزیت‌های حاوی نانوالیاف کربنی دارای استحکام برشی بالاتری در مقایسه با نمونه فاقد نانوالیاف هستند. در تحقیقی دیگر، لیو و همکاران [19] خواص برشی کامپوزیت‌های اپوکسی/الیاف شیشه حاوی نانولوله‌های کربنی را مورد مطالعه قرار دادند و به نقش مثبت این نانوذرات در بهبود خواص برشی کامپوزیت‌های الیافی دست یافتند.

پارک و همکاران [20] به بررسی تأثیر عملیات اصلاح سطحی با ترکیب سیلان بر خواص برشی نانوکامپوزیت اپوکسی/مونتموریلونیت پرداختند و نشان دادند که اصلاح سطحی می‌تواند باعث بهبود قابل توجه استحکام برشی کامپوزیت شود.

رویکرد اصلی در تحقیق حاضر، بررسی تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی‌شده با ترکیب سیلانی بر استحکام برشی بین لایه‌ای و خواص خمشی کامپوزیت‌های پلیمری حاوی الیاف کربن و در ادامه تعیین مکانیزم اثربخشی این نانوذرات در کامپوزیت‌های الیافی است.

2-بخش تجربی

2-1- مواد مورد استفاده

در این تحقیق، رزین اپوکسی اپون 828 که از بیسفونل A و اپی‌کلروهیدرین تولید می‌شود (محصول شرکت کوم هو[1] کره) به عنوان فاز زمینه استفاده شد که در جدول 1 مهمترین مشخصات آن آورده شده است.

[1] Kumho P&B Chemicals, Inc

www.SID.ir

Archive of SID

جدول 1 برخی از مشخصه‌های رزین اپوکسی اپون 828

Table 1 Some specifications of Epon 828 epoxy resin

مشخصه	مقدار
میزان گروه اپوکسید	5260-5420 mmol/kg
ویسکوزیته دینامیکی در 25 °C	12-14 Pa.s
دانسیته	1160 Kg/m^3

تقویت‌کننده الیافی مورد استفاده در این تحقیق، پارچه الیاف کربن تک‌جهته با دانسیته سطحی 300 g/m^2 از محصولات شرکت تریکای[1] ژاپن بود. از نانوذرات کربنات کلسیم محصول شرکت تحقیقات نانومواد آمریکا[2] به عنوان فاز تقویت‌کننده ذره‌ای در زمینه استفاده شد که در جدول 2 به برخی از مشخصات آن اشاره شده است. همچنین در شکل 1 تصاویر میکروسکوپی الکترونی و عبوری از نانوذرات کربنات کلسیم نشان داده شده است. به منظور توزیع مناسب نانوذرات و همچنین بهبود برهمکنش آن‌ها با زمینه از عامل کوپلینگ تری-گلیسیداکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (3-GTMS[3]) با ساختار شیمیایی نشان داده شده در شکل 2 محصول شرکت مرک آلمان استفاده شد. علت انتخاب این ترکیب سیلانی حضور گروه‌های اپوکسید در انتهای آن است که قادر است با گروه‌های اپوکسید زمینه در حضور هاردنر آمینی واکنش دهد.

جدول 2 برخی از مشخصات نانوکربنات کلسیم مورد استفاده

Table 2 Some specifications of used nano-carbonate calcium

مشخصه	مقدار
وزن مولکولی	100.09
دانسیته حقیقی	2.93 g/cm^3
میانگین اندازه ذرات	45 nm
نقطه ذوب	825 °C
شکل ذرات	کروی

2-2- روند اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم

جهت اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم، 5 گرم از نانوذرات در محلولی شامل 95 mL اتانول و 5 mL آب مقطر با استفاده از امواج فراصوت به مدت 10 min توزیع شدند. در ادامه، 5 گرم عامل 3-GPTS به داخل مخلوط فوق اضافه شد و ترکیب حاصل تحت عملیات رفلاکس به مدت 7 ساعت تحت دمای 70 °C و سرعت همزدن 100 rpm قرار گرفت. pH ترکیب در حین فرایند با استفاده از اسید کلریدریک (HCl, 37%) در حدود 4 تنظیم شد. دلایل انتخاب محیط اسیدی در این شرایط شامل افزایش میزان تشکیل عامل سیلانول (SiOH) و همچنین کاهش واکنش‌های خودتراکمی گروه‌های SiOH هیدرولیزشده به علت دارابودن تمایل شدید به این نوع واکنش بود. پس از اتمام فرایند رفلاکس و به منظور جداسازی نانوذرات اصلاح شده، مخلوط حاصله به مدت 30 min تحت عملیات با سانتریفوژ با دور 4000 rpm قرار گرفت. پودرهای حاصله سه مرتبه با اتانول و به منظور خارج ساختن عوامل کوپلینگ اضافی شستشو داده شدند و در ادامه به مدت 24 ساعت درون آون خشک شدند [3,8,9].

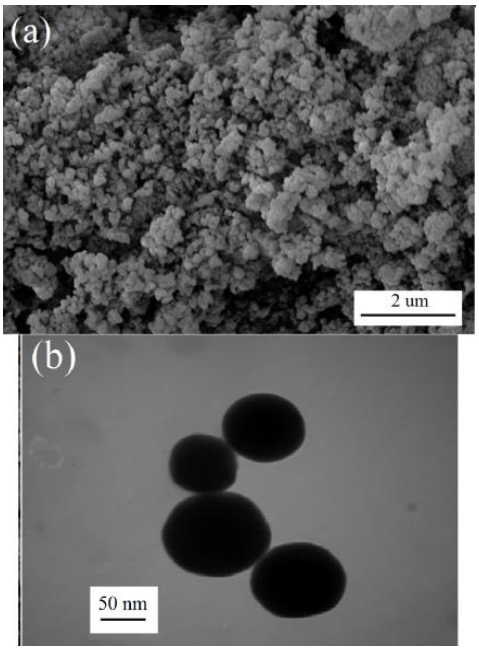

Fig. 1 a) SEM and b) TEM images of as-received nano-carbonate calcium.

شکل 1 تصاویر a) SEM و b) TEM از نانوذرات کربنات کلسیم.

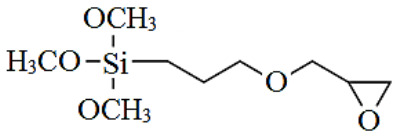

Fig. 2 The chemical structure of silane coupling compound.

شکل 2 ساختار شیمیایی ترکیب جفت‌کننده سیلانی.

2-3- ساخت نمونه‌ها

به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیتی چندمقیاسی اپوکسی- الیاف کربن تقویت‌شده با نانوذرات کربنات کلسیم در گام نخست باید مخلوط اپوکسی- نانوذرات کربنات کلسیم آماده شود. بدین منظور روند اشاره شده در ذیل به کار گرفته شد. در ابتدا، نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده به نسبت‌های وزنی مختلف 0.5، 1، 3 و 5 درصد به رزین اپوکسی اضافه شده و با استفاده از یک همزن مکانیکی دور بالا به مدت 20 min همزده شد تا توزیع اولیه نانوذرات در زمینه اپوکسی حاصل شود. در ادامه و به منظور شکستن آگلومره‌های موجود و دست‌یابی به پخش مناسبی از نانوذرات، مخلوط مورد نظر به مدت 60 min تحت امواج آلتراسونیک با استفاده هموژنایزر پروبی با فرکانس 24 KHz و توان 120 W قرار گرفت. در حین عملیات آلتراسونیک و به منظور جلوگیری از ایجاد گرمای اضافی، مخلوط مورد نظر در حمام آب و یخ قرار گرفت. محصول به دست آمده به عنوان ماده اولیه مورد نیاز برای ساخت کامپوزیت‌های الیافی به روش لایه‌گذاری دستی مورد استفاده قرار گرفت. مطابق کاتالوگ شرکت سازنده، نسبت وزنی رزین به هاردنر 10 به 1 در نظر گرفته شد. همچنین جهت مقایسه نتایج، نمونه‌های کامپوزیتی بدون افزودن نانوذرات یا نانوذرات اصلاح نشده نیز ساخته شدند.

[1] Torayka
[2] US-Research Nanomaterials Inc.
[3] Glycidoxypropyltrimethoxysilane

www.SID.ir

Archive of SID

2-4- آزمون‌های مکانیکی

برای اندازه‌گیری استحکام برشی بین لایه‌ای نمونه‌ها از استاندارد ASTM D2344 [21] استفاده شد. نمونه‌ها با ابعاد 50×10×5 mm در دمای اتاق با سرعت 2 mm/min تحت آزمون قرار گرفتند. مقادیر استحکام برشی بین لایه‌ای (ILSS) با استفاده از رابطه 1 محاسبه شدند که در این رابطه P، b و d به ترتیب نشان‌دهنده ماکزیمم نیروی تحملی (N)، پهنا و ضخامت نمونه‌ها می‌باشند.

$$ILSS = \frac{3P}{4bd} \quad (1)$$

خواص خمشی نمونه‌ها با ابعاد 150×25×2 mm شامل استحکام خمشی (σ_f) و مدول خمشی (E_f) مطابق استاندارد ASTM D790 [22] تحت سرعت بارگذاری 4.3 mm/min طبق روابط 2 و 3 محاسبه شدند.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (2)$$

$$E_f = \frac{L^3 m}{4bd^3} \quad (3)$$

در این روابط P، L، b، d و m به ترتیب معرف نیروی ماکزیمم، فاصله دو تکیه‌گاه، پهنای نمونه، ضخامت نمونه و شیب ناحیه خطی اولیه منحنی نیرو-جابجایی می‌باشند. برای اطمینان از نتایج حاصله، آزمون‌های مکانیکی برای هر نمونه سه مرتبه تکرار و میانگین داده‌ها گزارش شد. در شکل 3 نحوه انجام این آزمون‌ها نشان داده شده است.

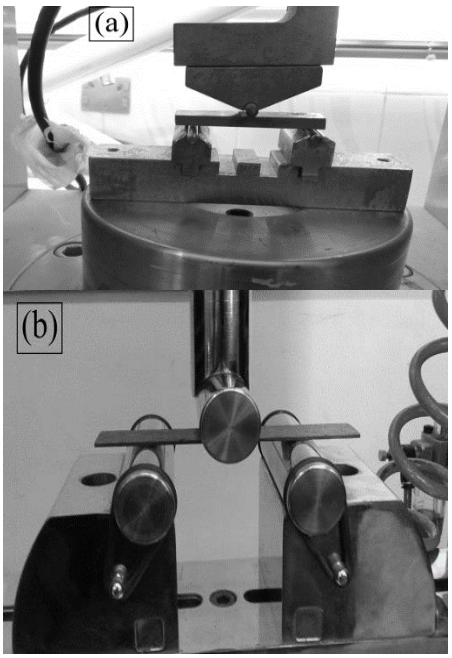

Fig. 3 Experimental setup for a) interlaminiar shear test, and b) three-point flexural test.

شکل 3 تجهیزات آزمایشگاهی برای انجام آزمون‌های a) برش بین لایه‌ای و b) خمش سه‌نقطه‌ای.

2-5- آزمون FTIR

به منظور تایید اصلاح سطحی انجام‌شده بر روی نانوذرات کربنات کلسیم یا به عبارت دیگر به منظور بررسی تشکیل گروه‌های عاملی بر روی سطح نانوذرات و همچنین بررسی واکنش‌های احتمالی انجام‌شده، از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (FTIR[1]) مدل جکسو 460-plus در محدوده 400-4000 cm^{-1} با حساسیت 4 cm^{-1} استفاده شد.

2-6- بررسی سطح شکست

برای بررسی سطح شکست و همچنین مکانیزم‌های تاثیرگذار بر خواص مکانیکی نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی SEM[2] مدل KYKY 3900 EM تحت ولتاژ شتابی 25 kV استفاده شد. لازم به ذکر است که برای بهبود رسانایی نمونه‌ها، بر روی آن‌ها پوششی از جنس طلا در محفظه‌ای تحت خلاء اعمال شد.

3-نتایج و بحث

3-1- نتایج FTIR

شکل 4 نتایج طیف‌سنجی FTIR مربوط به نانوذرات کربنات کلسیم قبل (شکل 4a) و بعد از اصلاح سطحی به وسیله ترکیب سیلانی (شکل 4b) را نشان می‌دهد. مطابق شکل 4a، پیک‌های مشخصه قابل مشاهده در اعداد موج 1470 cm^{-1}، 880 cm^{-1} و 712 cm^{-1} مربوط به پیوندهای کلسیت (کربنات معدنی) هستند [14]. پیک حاصله در عدد موج 3422 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های هیدروکسیل است و پیک‌های قابل مشاهده در اعداد موج 2913 cm^{-1} و 2849 cm^{-1} ناشی از کشش نامتقارن CH_3 و کشش CH_2 می‌باشند [23]. همچنین، پیک مربوط به عدد موج 1749 cm^{-1} به دلیل ارتعاش گروه C=O در یون‌های کربنات است [14]. پیک‌های فوق در ارتباط با نمونه اصلاح سطحی‌شده نیز وجود دارند که بدین معناست که ساختار اولیه کربنات کلسیم پس از اصلاح سطحی حفظ شده است. پیک‌های مشاهده‌شده در طیف مربوط به نانوذرات اصلاح‌شده در اعداد موج 684 cm^{-1} و 904 cm^{-1} ناشی از ارتعاش گروه‌های اپوکسید روی سطح آن‌هاست [8]. همچنین پیک مشاهده‌شده در عدد موج 1117 cm^{-1} مربوط به پیوند Si-O است [24]. تمامی این مشاهدات موید آن است که اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم با استفاده از ترکیب سیلانی انجام پذیرفته است.

3-2- نتایج آزمون‌های مکانیکی

در شکل 5 نحوه تغییرات استحکام برشی بین لایه‌ای نمونه‌های کامپوزیتی حاوی مقادیر مختلف نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود بیشترین میزان بهبود استحکام برشی مربوط به نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم است، به طوری که با افزودن این مقدار نانو، حدود 25 درصد بهبود در استحکام نمونه کامپوزیتی فاقد نانوذرات مشاهده شد.

[1] Fourier-transform infrared spectroscopy

[2] Scanning electron microscopy

www.SID.ir

Archive of SID

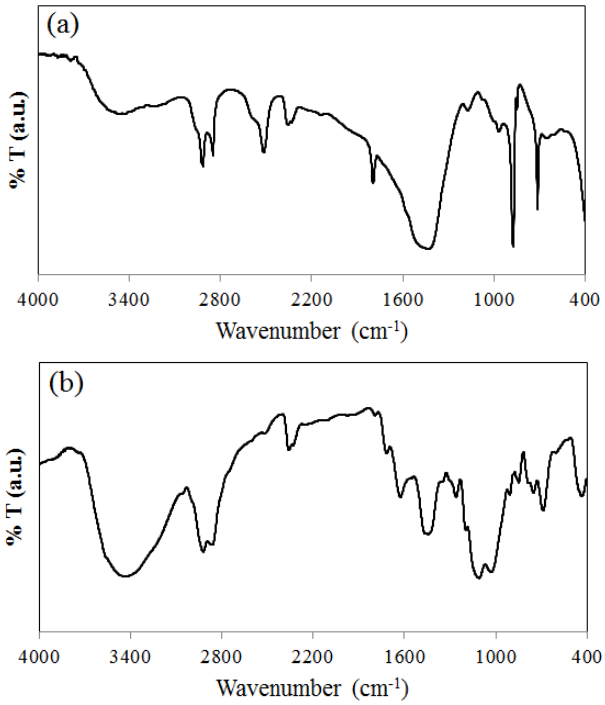

Fig. 4 FTIR spectra of a) as-received nano-carbonate calcium, and b) silane-modified nano-carbonate calcium.

شکل 4 الگوهای FTIR از a) نانوکربنات کلسیم اولیه و b) نانوکربنات کلسیم اصلاح شده سیلانی.

لازم به ذکر است که در این آزمون، شکست ناشی از ترکیب مکانیزم‌های مختلف همچون پارگی الیاف، میکروکمانش و ترک برشی بین‌لایه‌ای صورت می‌گیرد. علت افزایش مشاهده شده را می‌توان به بهبود استحکام زمینه و همچنین فصل‌مشترک الیاف کربن و زمینه در حضور نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه نسبت داد. تغییر در تنش‌های باقیمانده در زمینه به علت حضور نانوذرات باعث ایجاد فشار در سطح الیاف شده که در ادامه باعث ایجاد چسبندگی قوی بین الیاف و زمینه می‌شود [25]. از سوی دیگر، نانوذرات کربنات کلسیم می‌توانند به عنوان عامل کوپلینگ بین الیاف و زمینه عمل کنند و از این طریق به بهبود استحکام چسبندگی الیاف و زمینه کمک کنند. همچنین، حضور نانوذرات در زمینه می‌تواند به جلوگیری از رشد و ایجاد ترک منجر شود و از این طریق به بهبود خواص برشی کامپوزیت نهایی منجر شود. در درصدهای وزنی بالاتر نانوذرات کربنات کلسیم (5 درصد وزنی)، به علت تشکیل آگلومره‌های نانوذرات، افت استحکام برشی بین لایه‌ای قابل ملاحظه است که در بخش 3-1 تصویر SEM موید آن است. آگلومره‌ها باعث ایجاد مناطق تمرکز تنش شده که در ادامه می‌توانند به عنوان نواحی شروع ترک عمل کنند. علاوه بر این، وجود آگلومره‌ها در فصل‌مشترک الیاف و زمینه به جدایش آن‌ها در حین بارگذاری کمک می‌کند و در نتیجه خواص مکانیکی کامپوزیت افت پیدا می‌کند.

در شکل 6 تأثیر افزودن مقادیر مختلف نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده بر استحکام خمشی کامپوزیت اپوکسی- الیاف کربن نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود بیشترین میزان بهبود در استحکام خمشی با افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات حاصل شده است، به طوری که با افزودن این مقدار نانوذرات، استحکام خمشی به میزان 36 درصد افزایش پیدا کرده است.

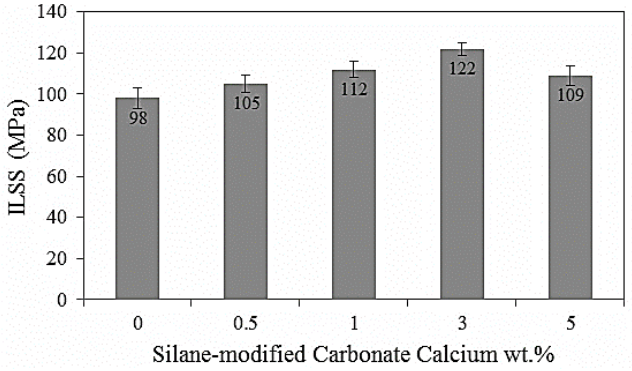

Fig. 5 The variation of the interlaminar shear strength of the specimens as a function of nano-carbonate calcium loading in the matrix.

شکل 5 تغییرات استحکام برشی بین لایه‌ای نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد وزنی نانوکربنات کلسیم در زمینه.

علت بهبود استحکام خمشی کامپوزیت‌های الیافی در حضور نانوذرات کربنات کلسیم را می‌توان به علت دلایل زیر دانست: اولاً حضور نانوذرات در زمینه می‌تواند به عنوان عامل پین‌کننده در فصل‌مشترک الیاف و زمینه عمل کند و از این طریق باعث بهبود فصل‌مشترک شده و در نتیجه انتقال بار از زمینه به الیاف راحت‌تر صورت گیرد. این ادعا در تصاویر SEM بخش بعدی (شکل 8) به خوبی مشهود است. ثانیاً، استحکام خمشی از جمله خواص مکانیکی است که بیشتر تحت تأثیر خواص زمینه قرار داد [26] و بنابراین تقویت زمینه با استفاده از نانوذرات کربنات کلسیم می‌تواند نقش بسزایی را در بهبود آن داشته باشد. از سوی دیگر، مطابق شکل 6، استحکام خمشی نمونه حاوی 5 درصد نانوذرات در مقایسه با نمونه حاوی 3 درصد نانوذرات افت نشان می‌دهد که دلیل آن را می‌توان به تشکیل آگلومره‌های نانوذرات در درصدهای وزنی بالاتر نسبت داد که در این حالت به علت تماس ذره-ذره به جای تماس ذره-زمینه احتمال شروع ترک از این مناطق تمرکز تنش افزایش یافته و در نتیجه باعث افت استحکام کششی می‌شود. همچنین، همان‌طور که پیشتر بدان اشاره شد حضور آگلومره‌ها در فصل‌مشترک می‌تواند به جدایش راحت‌تر الیاف از زمینه منجر شده و از این طریق باعث افت استحکام و شکست زودرس نمونه شود.

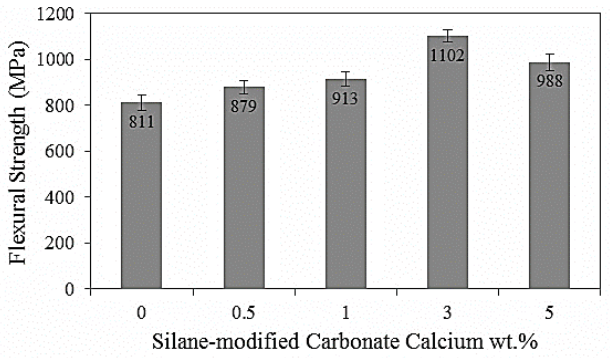

Fig. 6 The variation of the flexural strength of the specimens as a function of nano-carbonate calcium loading in the matrix.

شکل 6 تغییرات استحکام خمشی نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد وزنی نانوکربنات کلسیم در زمینه.

www.SID.ir

Archive of SID

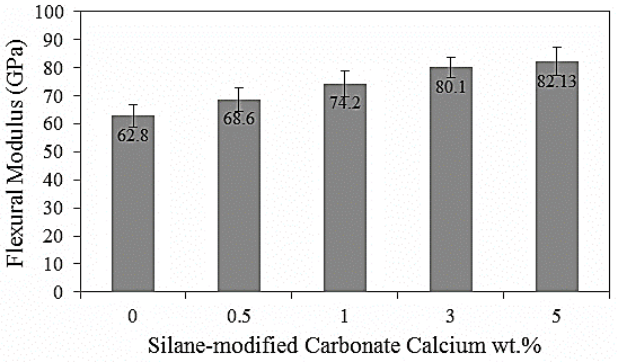

Fig. 7 The variation of the flexural modulus of the specimens as a function of nano-carbonate calcium loading in the matrix.

شکل 7 تغییرات مدول خمشی نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد وزنی نانوکربنات کلسیم در زمینه.

نحوه تغییرات مدول خمشی با افزودن نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح‌شده در شکل 7 نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود روند افزایشی برای مدول خمشی با افزودن نانوذرات وجود دارد. با افزودن 5 درصد وزنی از این نانوذرات، مدول خمشی در مقایسه با نمونه شاهد به میزان 27 درصد بهبود پیدا کرده است که این افزایش را می‌توان به مدول بالاتر نانوذرات در مقایسه با زمینه پلیمری و همچنین برهمکنش خوب نانوذرات اصلاح‌شده با زنجیره‌های پلیمری در حین بارگذاری نسبت داد.

در جدول 3، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های چندمقیاسی حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح‌شده یا اصلاح‌نشده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود کامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح-شده خواص مکانیکی بهتری را در مقایسه با کامپوزیت مشابه حاوی نانوذرات اصلاح‌نشده از خود نشان می‌دهد. در اثر اصلاح سطحی نانوذرات، استحکام برشی بین لایه‌ای به میزان 14 درصد، استحکام خمشی به میزان 24 درصد و مدول خمشی به میزان 16 درصد بهبود یافته‌اند که موید تأثیر مثبت اصلاح سطحی در بهبود خواص مکانیکی است. علت افزایش مشاهده شده را می‌توان به علت برهمکنش بهتر نانوذرات اصلاح شده با زمینه دانست. زمانی‌که نانوذرات اصلاح شده در زمینه قرار می‌گیرند یک برهمکنش قوی بین گروه‌های اپوکسید روی سطح نانوذرات ناشی از حضور ترکیب سیلانی با گروه‌های اپوکسید موجود در زمینه در حضور گروه‌های آمینی هاردنر صورت می‌گیرد و در نتیجه ایجاد پیوند کووالانسی قوی بین آن‌ها صورت می‌گیرد.

جدول 3 خواص مکانیکی کامپوزیت‌های چندمقیاسی حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح شده یا نشده

Table 3 Mechanical properties of multiscale composites having 3 wt.% untreated or silane-modified carbonate calcium nanoparticles

	نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اصلاح نشده	نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده
استحکام برشی بین لایه‌ای (MPa)	107	122
استحکام خمشی (MPa)	885	1102
مدول خمشی (GPa)	69.2	80.1

3-3- بررسی سطح شکست

به منظور بررسی و تشخیص مکانیزم‌های حاکم بر رفتار مکانیکی نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق، سطح شکست آن‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. شکل 8 تصاویر SEM از سطح شکست نمونه شاهد (فاقد نانوذرات کربنات کلسیم) و همچنین نمونه‌های چندمقیاسی حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اصلاح‌شده و یا اصلاح نشده را نشان می‌دهد.

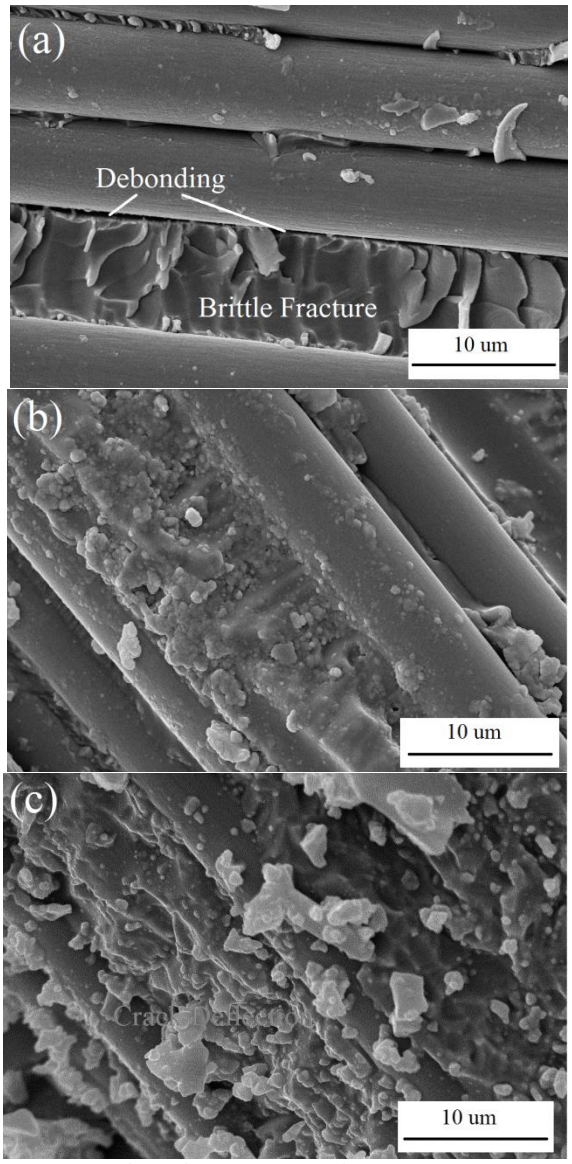

Fig. 8 Fracture surface of a) neat carbon fiber/epoxy composite, b) specimen containing 3 wt.% un-modified nano-carbonate calcium, and c) specimen containing 3 wt.% silane-modified nano-carbonate calcium.

شکل 8 سطح شکست a) نمونه اپوکسی/الیاف کربن، b) نمونه حاوی 3 درصد وزنی کربنات کلسیم اصلاح سطحی نشده، c) نمونه حاوی 3 درصد وزنی کربنات کلسیم اصلاح شده سیلانی.

همان‌طور که در سطح شکست نمونه شاهد (شکل 8a) مشاهده می‌شود سطح الیاف صاف بوده و زمینه از الیاف در فصل‌مشترک جدا شده است. این مشاهدات نشان‌دهنده آن است که در ارتباط با نمونه شاهد، جدایش زمینه از الیاف مکانیزم غالب شکست است. از سوی دیگر، صاف‌بودن سطح شکست بخش

www.SID.ir

Archive of SID

زمینه، موید تردبودن نوع شکست زمینه در ارتباط با نمونه فاقد نانوذرات است. اما در ارتباط با نمونه‌های چندمقیاسی حاوی نانوذرات، چسبندگی خوبی بین الیاف و زمینه قابل مشاهده است (اشکال 8b و 8c) و ترک به جای رشد در امتداد فصل‌مشترک، در داخل زمینه اشاعه پیدا کرده است. این بدان معناست که در ارتباط با نمونه‌های چندمقیاسی، اشاعه ترک در زمینه مکانیزم غالب شکست است. حضور نانوذرات کربنات کلسیم باعث انحراف مسیر رشد ترک در زمینه می‌شود و به همین دلیل سطح شکست بخش زمینه نمونه‌های چندمقیاسی بر خلاف نمونه شاهد ناهموار است [3,9]. مقایسه اشکال 8b و 8c تأثیر مثبت اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم را بر روی سطح شکست نمونه‌ها به خوبی نشان می‌دهد. در ارتباط با نمونه حاوی نانوذرات اصلاح سطحی شده، چسبندگی قابل توجهی بین الیاف کربن و زمینه نانوکامپوزیتی قابل مشاهده است. در شکل 9 حضور آگلومره‌های نانوذرات در نمونه حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح‌شده مشهود است که این آگلومره‌ها به عنوان نواحی تمرکز تنش در زمینه عمل کرده و به ایجاد و اشاعه ترک و افت خواص مکانیکی کمک شایانی می‌کند [3]. این مشاهدات در تطابق با نتایج آزمون‌های مکانیکی گزارش شده در بخش قبلی می‌باشند.

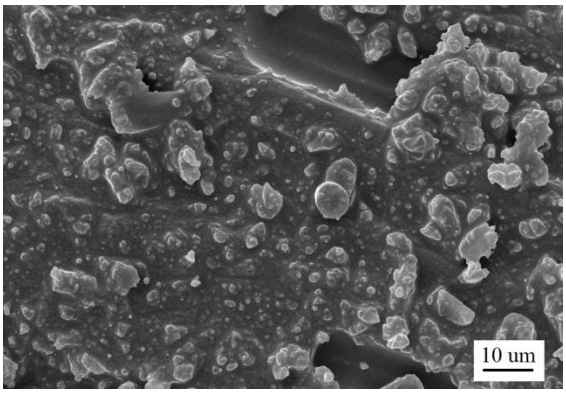

Fig. 9 The presence of some nano-filler agglomerates on the fracture surface of specimen containing 5 wt.% silane-modified nano-carbonate calcium.

شکل 9 حضور آگلومره‌های نانوذرات روی سطح شکست نمونه حاوی 5 درصد وزنی کربنات کلسیم اصلاح شده سیلانی.

4-نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، به بررسی رفتار مکانیکی کامپوزیت‌های چندمقیاسی اپوکسی/الیاف کربن/نانوکربنات کلسیم اصلاح‌شده حاوی مقادیر مختلف نانوذرات پرداخته شد. نتایج این تحقیق را می‌توان در موارد زیر خلاصه نمود:

1. طیف‌سنجی FTIR موید برهمکنش موفق بین ترکیب سیلانی با گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح نانوذرات کربنات کلسیم بود.

2. بالاترین میزان بهبود در خواص مکانیکی برای نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده مشاهده شد که در این ارتباط، استحکام برشی بین لایه‌ای و استحکام خمشی به ترتیب به میزان 25 و 36 درصد نسبت به نمونه شاهد بهبود پیدا کردند.

3. افزودن نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح‌شده باعث بهبود مدول خمشی شد به طوری که با افزودن 5 درصد وزنی نانوذرات، مدول خمشی حدود 30 درصد نسبت به نمونه شاهد افزایش از خود نشان داد.

4. در ارتباط با نمونه حاوی 5 درصد وزنی نانوذرات اصلاح شده، به علت آگلومره شدن نانوذرات، افت خواص مکانیکی در مقایسه با نمونه حاوی 3 درصد وزنی نانوذرات مشاهده شد.

5. اصلاح سطحی نانوذرات کربنات کلسیم نقش بسزایی را در بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های چندمقیاسی حاوی این نانوذرات ایفا کرد.

6. در ارتباط با نمونه شاهد (فاقد نانوذرات کربنات کلسیم) و نمونه‌های چندمقیاسی حاوی نانوذرات کربنات کلسیم در زمینه، جدایش الیاف از زمینه در فصل‌مشترک و رشد ترک در زمینه به ترتیب مکانیزم‌های غالب شکست هستند.

7. نتایج این تحقیق موید آن است که افزودن نانوذرات کربنات کلسیم اصلاح سطحی شده نقش چشمگیری را در بهبود استحکام برشی بین لایه‌ای و خواص خمشی کامپوزیت‌های الیافی دارد.

5-مراجع

[1] Barbero, E.J., "Introduction to Composite Materials Design", Third Edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017.

[2] Gantayat, S. Rout, D. and Swain, S.K. "Carbon Nanomaterial Reinforced Epoxy Composites: a Review", Polymer Plastics Technology and Engineering, Vol. 57, No. 1, pp. 1-16, 2018.

[3] Jamali, N. Rezvani, A. Khosravi, H. and Tohidlou, E., "On the Mechanical Behavior of Basalt Fiber/Epoxy Composites filled with silanized graphene oxide nanoplatelets", Polymer Composites, 2018, DOI 10.1002/pc.24766.

[4] Eslami-Farsani, R. Mohabbati, F. and Khosravi, H., "Experimental Study of Tensile Behavior of Self-Healing Fiber-Metal Laminates Composites with Chopped Hollow Glass Fibers", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 4, No. 4, pp. 399-404, 2018.

[5] Eslami-Farsani, R. Sari, A. and Khosravi, H., "Mechanical Properties of Carbon Fibers/Epoxy Composite Containing anhydride self-healing material under transverse Loading", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 3, pp. 285-290, 2016.

[6] Lee, M.W. Wang, T.Y. and Tsai, J.L., "Mechanical Properties of Nanocomposites with Functionalized Graphene", Journal of Composite Materials, Vol. 50, No. 27, pp. 3779-3789, 2016.

[7] Shokrieh, M.M. Kefayati, A.R. and Chitsazzadeh M., "Fabrication and Mechanical Properties of Clay/Epoxy Nanocomposite and its Polymer Concrete", Materials and Design, Vol. 40, pp. 443-452, 2012.

[8] Khosravi, H. and Eslami-Farsani, R., "An Experimental Investigation into the Effect of Surface-Modified Silica Nanoparticles on the Mechanical Behavior of E-Glass/Epoxy Grid Composite Panels under Transverse Loading", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 1, pp. 11-20, 2016.

[9] Khosravi, H. Eslami-Farsani, R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "An Experimental Study on Mechanical Properties of Epoxy/Basalt/Carbon Nanotube Composites under Tensile and Flexural Loadings", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 187-194, 2016.

[10] Palmeri, M.J. Putz, K.W. Ramanathan, T. and Brinson L.C., "Multi-Scale Reinforcement of CFRPs using Carbon Nanofibers", Composites Science and Technology, Vol. 71, pp. 79-86, 2011.

[11] Mohsenzadeh, R. and Shelesh-Nezhad, K., "Experimental Studies on the Durability of PA6-PP-$CaCO_3$ Nanocomposite

www.SID.ir

Archive of SID

Gears", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 147-156, 2016.
[12] Mohanty, A. and Srivastava V. K., "Effect of Alumina Nanoparticles on the Enhancement of Impact and Flexural Properties of the Short Glass/Carbon Fiber Reinforced Epoxy Based Composites", Fibers and Polymers, Vol. 16, No. 1, pp. 188-195, 2015.
[13] He, H. Zhang, Z. Wang, J. and Li, K., "Compressive Properties of Nano-Calcium Carbonate/Epoxy and its Fibre Composites", Composites Part B: Engineering, Vol. 45, No. 1, pp. 919-924, 2013.
[14] Abdi, A. Eslami-Farsani, R. and Khosravi, H., "Evaluating the Mechanical Behavior of Basalt Fibers/Epoxy Composites Containing Surface-Modified $CaCO_3$ Nanoparticles", Fibers and Polymers, Vol.19, No.3, pp. 635-640, 2018.
[15] Baskaran, R. Sarojadevi, M. and Vijayakumar, C.T., "Mechanical and Thermal Properties of Unsaturated Polyester/Calcium Carbonate Nanocomposites," Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol. 30, No. 18, pp. 1549-1556, 2011.
[16] Shimpi, N.G. Verma, J. and Mishra, S., "Dispersion of Nano $CaCO_3$ on PVC and its Influence on Mechanical and Thermal Properties" , Journal of Composite Materials, Vol. 44, No. 2, pp. 211-219, 2010.
[17] Li, L. Zou, H. Shao, L. Wang, G. and Chen, J., "Study on Mechanical Property of Epoxy Composite Filled with Nano-Sized Calcium Carbonate Particles", Journal of Materials Science, Vol. 40, No. 5, pp. 1297-1299, 2005.
[18] Hossain, M. K. Hossain, M. E. Dewan, M. W. Hosur, M. and Jeelani, S. "Effects of Carbon Nanofibers (CNFs) on Thermal and Interlaminar Shear Responses of E-Glass/Polyester Composites", Composites: Part B, Vol. 44, pp. 313-320, 2013.
[19] Liu, Y. Yang, J. P. Xiao, H. M. Qu, C. B. Feng, Q. P. Fu, S. Y. and Shindo, Y., "Role of matrix modification on interlaminar shear strength of glass fibre/epoxy composites", Composites: Part B Vol. 43, pp. 95-98, 2012.
[20] Park, S. J. Kim, B. J. Seo, D. I. Rhee, K. Y. and Lyu, Y. Y., "Effects of a Silane Treatment on the Mechanical Interfacial Properties of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites", Materials Science and Engineering A, Vol. 526, pp. 74–78, 2009.
[21] ASTM D2344/D2344M: Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates.
[22] ASTM 790–10: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials.
[23] Khosravi, H. and Eslami-Farsani, R., "Enhanced Mechanical Properties of Unidirectional Basalt Fiber/Epoxy Composites using Silane-Modified Na^+-Montmorillonite Nanoclay", Polymer Testing, Vol. 55, 135-142, 2016.
[24] Kathi, J. and Rhee, K.Y., "Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes using 3-Aminopropyltriethoxysilane", Journal of Materials Science, Vol. 43, pp. 33-37, 2008.
[25] Sanchez, M. Campo, M. and Jimenez-Suarez, A., "Effect of the Carbon Nanotube Functionalization on Flexural Properties of Multiscale Carbon Fiber/Epoxy Composites Manufactured by VARIM", Composite Part B Engineering, Vol. 45, pp. 1613-1619, 2013.
[26] He, H. and Gao, F., "Resin modification on Interlaminar Shear Property of Carbon Fiber/Epoxy/Nano-$CaCO_3$ Hybrid Composites", Polymer Composites, Vol. 38, No. 90, pp. 2035-2042, 2017.

www.SID.ir