



# نقش نانولوله‌های کربنی چند دیواره در ساز و کار شکست نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی

مهین هوشیار صادقیان، سید مجتبی زبرجد\*، سید عبدالکریم سجادی

مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی، گروه مهندسی مواد، صندوق پستی ۹۱۷۷۵-۱۱۱۱

دریافت: ۸۷/۳/۱۹، پذیرش: ۸۷/۸/۲۷

## چکیده

به منظور تعیین نقش نانولوله‌های کربنی چنددیواره در ساز و کار شکست نانوکامپوزیت پایه اپوکسی، نمونه‌های کششی تقویت شده با ۰/۳، ۰/۴ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی تولید شدند. سطح شکست نمونه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترون پویایی بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که سطح شکست نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی از سه منطقه آینه‌ای، انتقالی و نهایی تشکیل شده است. وسعت هرکدام از مناطق مزبور علاوه بر وابستگی به مقدار عامل پخت به درصد وزنی نانولوله نیز وابسته است. منطقه آینه‌ای با افزایش درصد وزنی و مقدار عامل پخت کاهش قابل ملاحظه‌ای دارد، در حالی که وسعت منطقه انتقالی در سطح شکست نمونه‌ها وابسته به سرعت تشکیل ریزترک‌های ثانویه است. در منطقه شکست نهایی، طرح شکست با افزایش مقدار تقویت‌کننده موجود در ساختار خشن تر می‌شود.

## واژه‌های کلیدی

نانولوله کربنی چند دیواره، اپوکسی، نانوکامپوزیت، منطقه آینه‌ای، منطقه انتقالی

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

zebarjad@ferdowsi.um.ac.ir

## The Role of Multi-wall Carbon Nanotubes on Fracture Mechanism of Epoxy Nanocomposite

M. Hooshiar Sadegian, S.M.Zebarjad\*, and S.A.Sajjadi

Department of Material Science and Engineering, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran,  
P.O. Box: 91775-1111, Tehran, Iran

Received 8 June 2008; accepted 17 November 2008

## Abstract

In order to investigate the role of multi-wall carbon nanotubes (MWCNTs) on fracture mechanism of epoxy nanocomposites, a series of tensile standard specimens reinforced with different carbon nanotube contents (0, 0.3, 0.6 and 1 wt%) were produced. The fracture surfaces of the produced nanocomposites were evaluated using scanning electron microscope (SEM). The results show that the surface fracture of epoxy nanocomposites comprised of three regions, i.e. mirror, transition and final propagation zones. The extension of all zones depends strongly on curing agent as well as MWCNTs content. The mirror zone is disappeared as curing agent and MWCNTs content increases, while the transition zone depends on the nucleation rate of secondary microcrack. The pattern of final propagation zone becomes coarser as MWCNTs are added to epoxy system.

## Key Words

MWCNT, epoxy, nanocomposite, mirror zone, transition zone

(\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: zebarjad@ferdowsi.um.ac.ir

## مقدمه

تنوع رنگ و شکل ظاهری، مقاومت شیمیایی در برابر محیط‌های قلیایی، اسیدها و حلال‌ها و چسبندگی عالی به مواد دیگر از جمله خواص مهم رزین اپوکسی است. افزون بر این، عدم ایجاد فشار بخار زیاد در اثر پخت، عدم نیاز به اعمال فشار حین پخت، سبکی و کم حجم بودن، جذب آب اندک و قابلیت ترمیم رزین‌های اپوکسی، باعث کاربرد گسترده آنها در میان سایر پلیمرهای گرمانرم شده است. سامانه با واکنش گروه‌های هیدروکسیل یا اپوکسید رزین اپوکسی با عامل پخت که دارای هیدروژن و واکنش پذیر متصل به نیتروژن، اکسیژن یا سولفور است، سخت می‌شود. رزین اپوکسی با اکثر تقویت کننده‌ها برای تولید کامپوزیت سازگاری خوبی دارد [۵-۱]. در این میان استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان تقویت کننده می‌تواند باعث ایجاد خواص منحصر به فردی در ساختار شود.

تولید نانوکامپوزیت اپوکسی تقویت شده با نانولوله‌های کربنی در حالی که نانولوله‌ها به طور همگن در ساختار توزیع شوند و علاوه بر این فصل مشترک با زمینه ترشوندگی مناسبی ایجاد کنند، خواص خوبی را در ساختار ایجاد می‌کند. بیشتر پژوهش‌های انجام شده در زمینه اپوکسی تقویت شده با نانولوله کربنی بر روش‌های تولید و خواص کششی آن متمرکز است [۱۰-۶].

Seong و Kim [۴] نشان دادند که عمل آوری سطح با پلاسمای حاوی یک درصد آرگون روی نانولوله‌ها نقش مهمی در خواص نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی دارد. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت حاوی ۱ درصد وزنی نانولوله اصلاح نشده تنها باعث افزایش ۶۱ درصد در استحکام کششی، ۱۴ درصد در مدول یانگ و ۶۴ درصد در ازدیاد طول نسبت به اپوکسی خالص می‌شود. این اعداد برای نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های عمل آوری شده با پلاسمای به ترتیب به مقادیر ۱۲۴، ۳۳ و ۱۲۴ درصد افزایش می‌یابد. در پژوهش مزبور مشاهدات سطح شکست نشان دهنده پیوند فصل مشترک قوی نانولوله‌ها در زمینه با انجام عمل آوری سطح بود [۴].

Nastalczyk و Gojny [۵] نقش جداگانه عملیات اکسایش در محلول  $H_2SO_4$  و  $HNO_3$  و عملیات آمینی را در محلول TETA روی نانولوله بررسی کردند. مشاهدات میکروسکوپی TEM هیچ نوع بهبودی را در فصل مشترک نانولوله و زمینه در اثر عملیات اکسایش نانولوله‌ها در محلول  $H_2SO_4$  و  $HNO_3$  نشان نداد. در حقیقت در اثر انجام این عملیات نانولوله‌ها دچار عیوبی در کلاهک خود شده و با اعمال تنش به راحتی با ساز و کار کشیده شدن از زمینه خارج می‌شوند. در حالی که انجام عملیات آمینی منجر به افزایش ترشوندگی نانولوله‌ها و ایجاد اتصال قوی آنها با زمینه می‌شود.

Youn و Song [۶] نشان دادند که استفاده یا عدم استفاده از حلال در

توزیع نانولوله در زمینه اثر به سزایی روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی دارد. نتایج نشان داد که استفاده از حلال در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱ درصد وزنی نانولوله موجب افزایش استحکام تا ۱۱ درصد می‌شود. این در حالی است که در نمونه‌های بدون استفاده از حلال تنها ۴ درصد افزایش در استحکام مشاهده شد.

Lau و همکاران [۷] اثر نوع حلال‌های شیمیایی استون، اتانول، تولوئن و دی‌متیل‌فرامید (DMF) را بر توزیع نانولوله‌ها و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی بررسی کردند. پژوهش‌های آنها نشان داد که استفاده از حلال استون باعث افزایش سختی به میزان جزئی ۱ درصد و استفاده از اتانول و تولوئن باعث کاهش سختی به ترتیب به مقدار ۱۹ و ۱۲۹ درصد نسبت به اپوکسی خالص شده است. هم‌چنین، مشاهدات سطح شکست، مناطق تجمع کوچک‌تر و پیوند فصل مشترک قوی‌تری را در استفاده از حلال تولوئن و اتانول نسبت به استون نشان داد.

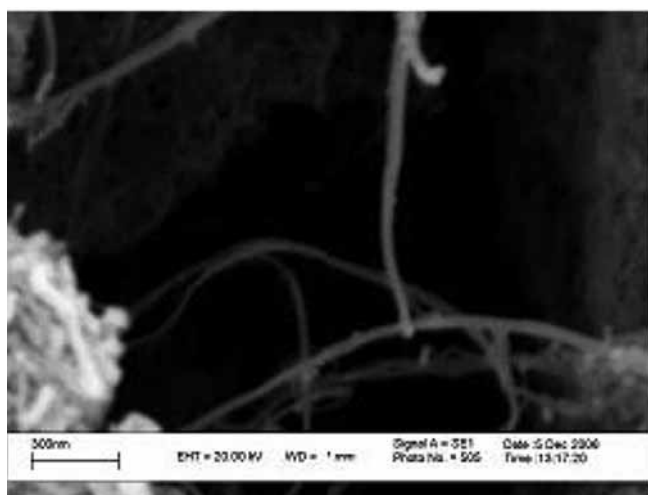
از طرف دیگر، تولوئن به دلیل داشتن دمای جوش زیاد حین فرایند به سختی از نانوکامپوزیت‌های تولید شده خارج می‌شود. وجود حلال باقی‌مانده تولوئن باعث جذب انرژی گرمایی حین پخت نانوکامپوزیت و تغییر دمای موضعی آن شده و تغییرات پیچیده‌ای را در عملیات پخت ایجاد می‌کند. وجود اندک اتانول و استون در ساختار نهایی به دلیل دمای جوش کم، افت کمتر خواص را نسبت به نمونه‌های با حلال تولوئن نشان داده است.

Breton و Desarmot [۱۱] اثر مقدار متفاوت نانولوله را بر خواص نانوکامپوزیت بررسی کردند. نتایج این پژوهش نشان داد که افزودن نانولوله به زمینه منجر به ترد شدن ساختار شده است، به طوری که استحکام نهایی در حدود ۲۵ درصد و کرنش نهایی حدود ۵۰ درصد کاهش یافته است. هم‌چنین، مدول در تمام مقادیر نانولوله افزایش داشته است. نتایج مشابهی با قرار دادن نانولوله تحت عملیات اکسایش در محلول  $H_2SO_4$  و  $KMnO_4$  برای استحکام و کرنش گزارش شد. در این شرایط نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله‌های اکسید شده افزایش مدول بیشتری را نشان دادند.

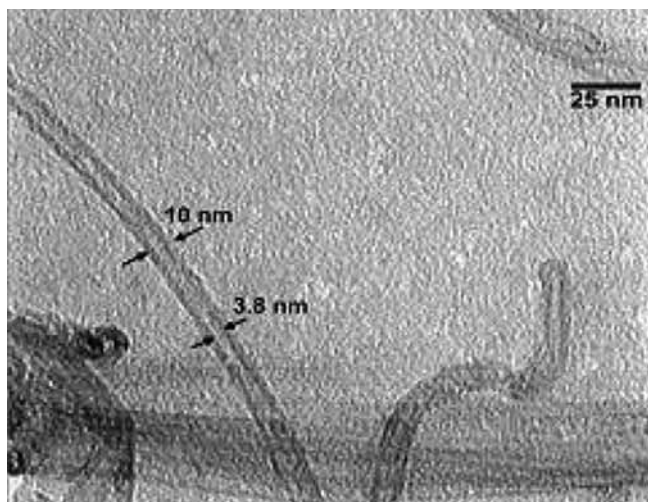
در پژوهشی دیگر Gojny و Wichmann [۱۲] اثر مقدار نانولوله‌های عمل آوری شده در سطح با آمین و بدون عمل آوری را روی خواص بررسی کردند. افزودن نانولوله در تمام موارد باعث افزایش مدول شده است، اما نانولوله‌های عمل آوری نشده افزایش مدول بیشتری را نشان دادند. در این گزارش افزایش ۷۵ درصد مدول با افزودن ۰/۱ درصد نانولوله عمل آوری نشده در مقابل افزایش ۶ درصد در همین مقدار نانولوله عمل آوری شده با آمین و افزایش ۷ درصد در ۱ درصد نانولوله عمل آوری شده مشاهده می‌شود. نتایج استحکام کششی نشان می‌دهد که افزودن ۰/۱ درصد نانولوله بدون عمل آوری سطح کاهش ۳ درصد در استحکام را به دنبال دارد. این پدیده اشاره به ضعف فصل مشترک نانولوله

6010 diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) با کد تجاری 6010 GY از محصولات شرکت Ciba-Geigy به عنوان زمینه به همراه عامل پخت تری اتیلن تترا آمین (TETA) محصول شرکت Hunstman آمریکا استفاده شد.

نانولوله‌های چند دیواره تولید شده به روش قوس الکتریکی، با قطر متوسط ۱۰ nm و خلوص بیش از ۹۵ درصد محصول پژوهشگاه صنعت نفت ایران به عنوان تقویت کننده با مقادیر ۰/۳، ۰/۶ و ۱ درصد وزنی مورد استفاده قرار گرفتند. شکل‌های ۱ - الف و ب تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) و میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) از نانولوله‌های مورد استفاده را نشان می‌دهد.



(الف)



(ب)

شکل ۱ - تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نانولوله‌های چنددیواره مورد استفاده در این پژوهش: (الف) پویشی و (ب) عبوری.

و زمینه دارد که طی کشش منجر به خالی شدن زمینه از نانولوله و شکست نمونه شده است. فقط نانولوله‌های عمل‌آوری شده که فصل مشترک قوی تری را ایجاد کرده‌اند، می‌توانند در تنش‌های زیاد در انتقال تنش از زمینه به نانولوله مؤثر بوده و موجب افزایش استحکام کششی شوند. نتایج افزایش بسیار اندکی را برای کرنش شکست نیز نشان می‌دهد. نتایج آزمون چقرمگی شکست نشان‌دهنده افزایش چقرمگی در تمام نمونه‌های نانوکامپوزیتی به ویژه در نمونه‌های حاوی نانولوله‌های عمل‌آوری شده بود. در این شرایط با افزودن ۰/۱ درصد نانولوله اصلاح نشده افزایش ۱۶ درصد و با افزودن به ترتیب ۰/۸ درصد و ۱ درصد نانولوله عمل‌آوری شده افزایش ۲۰ و ۲۸ درصدی در چقرمگی شکست مشاهده شد. نتایج این پژوهش نشان داد که نانولوله‌ها با ساز و کار پل زدن مانع از رشد ترک‌ها شده و افزایش چقرمگی را به دنبال دارند.

اثر مقدار نانولوله‌های چند دیواره بر خواص نهایی نانوکامپوزیت در پژوهش دیگری توسط Bai و Allaoui [۱۳] گزارش شد. در این پژوهش، افزودن نانولوله باعث افزایش مدول و استحکام و کاهش کرنش تا شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی شده است. افزایش مدول برای ۱ و ۴ درصد نانولوله به ترتیب ۱۰۰ و ۲۹۵ درصد بوده است. این اعداد برای استحکام به ترتیب ۱۰۰ و ۱۵۰ درصد گزارش شده است. این نتایج نشان داد که بهبود خواص به طور خطی نیست و نقش نانولوله در مقادیر بیشتر کاهش یافته است. وجود حفره‌ها و مناطق تجمع در مقادیر زیاد نانولوله دلیل اصلی عدم رشد خطی خواص بیان شده است.

نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد، تولید نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربنی تنها در حالتی می‌تواند موجب بهبود خواص شود که اولاً توزیع مناسبی از نانولوله در زمینه ایجاد شود و ثانیاً پیوند فصل مشترک مناسبی بین زمینه و نانولوله شکل گیرد. رعایت این دو نکته باعث می‌شود که سطح ویژه بیشتری از نانولوله‌ها با چسبندگی مناسبی با زمینه پیوند برقرار کند و انتقال تنش‌ها را در فصل مشترک تسهیل کرده و در نتیجه موجب تقویت خواص می‌شود [۹-۱۳].

مطابق با مرور پژوهش‌های انجام شده توسط نویسندگان مطالعه حاضر، به نظر می‌رسد که پژوهش قابل توجه در زمینه نقش نانولوله کربنی در ساز و کار شکست اپوکسی انجام نشده است. بنابراین، پژوهش حاضر با هدف پرکردن خلأ پژوهشی یاد شده تعریف شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از رزین اپوکسی از خانواده دی گلیسیدیل اتر بیس فنول A

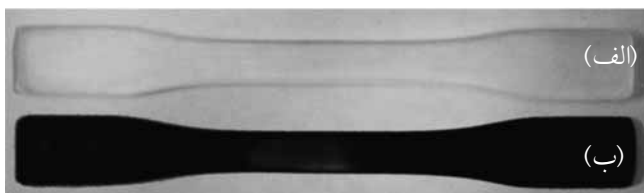
## دستگاه‌ها

آزمون کشش براساس استاندارد ISO 527-1 با ضخامت ۲-۳ mm و شکل ۳ نمونه‌های تولید شده را نشان می‌دهد. برای بهینه کردن خواص فیزیکی و مکانیکی انجام عملیات باز پخت روی محصولات نقش عمده‌ای را ایفا می‌کند. نمونه‌های تولید شده در شرایط عملیات باز پخت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱h قرار گرفته و سپس داخل کوره با سرعت سرمایش  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  تا دمای محیط سرد شدند. نمونه‌های تولید شده در این پژوهش به همراه مقادیر مختلف نانولوله و عامل پخت در جدول ۱ مشاهده می‌شود.

آزمون کشش در دمای محیط با سرعت کرنش  $1\text{ mm}/\text{min}$  روی نمونه‌ها انجام گرفت. برای مشاهده ساز و کارهای تغییر شکل در مواد ترد لازم است، سرعت کرنش کم باشد. در غیر این صورت ساز و کار شکست ترد کرنش صفحه‌ای غالب می‌شود. به عبارت دیگر با افزایش سرعت کرنش انتقال نرمی به تردی سریع تر رخ می‌دهد و بررسی سطح شکست برای تعیین ساز و کار تغییر شکل ناممکن می‌شود. لازم به ذکر است که برای به حداقل رساندن مقدار خطا و اطمینان از صحت و دقت نتایج به دست آمده آزمون در هر حالت برای سه نمونه انجام شد. مقطع شکست نمونه‌های کشیده شده به منظور تعیین نقش نانولوله در ساز و کار شکست به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی با ولتاژ شتاب‌دهنده ۲۰ kV بررسی شد. به این منظور نمونه‌ها در دستگاه پوشش دهی قرار گرفتند و برای ایجاد لایه رسانای سطحی به مدت ۴ min با جریان ۱۰ mA با آلیاژ طلا - پالادیم پوشش دهی شدند. برای آماده‌سازی نمونه‌ها برای انجام مطالعات میکروسکوپی با استفاده از دستگاه Ultramicrotom لایه نازکی به ضخامت ۵۰ nm تهیه شد. سپس، روی نوع ویژه‌ای از میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ kV قرار داده شد و نحوه چسبندگی نانولوله با زمینه و ساز و کار شکست نانوکامپوزیت‌ها ارزیابی شد.

## نتایج و بحث

به طور کلی سطح شکست پلیمرهای گرمانرم با وجود سه منطقه، شامل



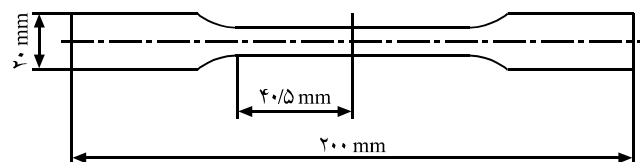
شکل ۳ - تصویر نمونه‌های: (الف) فاقد نانولوله و (ب) دارای ۰/۶ درصد وزنی نانولوله.

در این پژوهش، دستگاه آزمون کشش Zwick مدل Z250، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل Leo 1450، میکروسکوپ الکترون عبوری (TEM) مدل Leo 912AB، پوشش ده Sputter Coater مدل SC7620، Ultramicrotom مدل R Leica Ultracut، گاززدای Edwards مدل PD3، دستگاه فراصوت مدل Parsonic 2600 S و کوره بازپخت به کار گرفته شد.

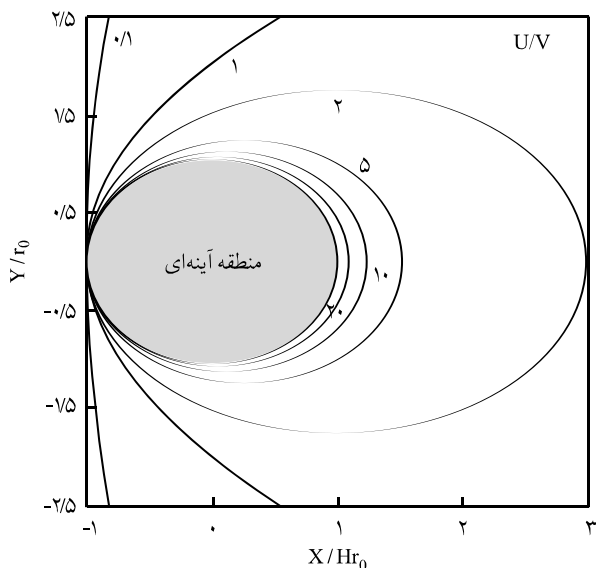
## روش‌ها

درصدهای وزنی مشخص از نانولوله با ۱۰ mL اتانول با خلوص ۹۹/۹۹ درصد مخلوط و سپس به وسیله دستگاه فراصوت با بسامد ۲۸kHz به مدت ۴۵ و ۹۰ min توزیع شدند. به منظور اطمینان از توزیع کامل نانولوله‌ها در حلال، مخلوط به همراه یک عدد مگنت داخل ظرف دیگر ریخته و به وسیله هم‌زن با سرعت ۶۰۰ rpm به مدت ۲۰ min هم زده شد. نانولوله‌ها پس از توزیع در اتانول با رزین مخلوط شدند. پس از آن ماده به سرعت وارد دستگاه گاززدا شده و به مدت حدود ۴۰-۱۰ min در آن نگه داشته شد. در این دستگاه با استفاده از پمپ روتاری، خلاء به مقدار  $0.1\text{ mmHg}$  در محفظه بالایی ایجاد می‌شود. با قرار دادن مخلوط ریخته‌گری به مدت مشخص درون این محفظه و ایجاد خلاء، حباب‌های موجود از مخلوط خارج شد. پیش از افزودن عامل پخت به منظور افزایش گرانبوی، مخلوط در دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ min قرار گرفته و سپس عامل پخت با نسبت‌های وزنی ۹، ۱۳ و ۱۵ به ۱۰۰ قسمت از رزین به مخلوط اضافه شد و به آرامی به روش دستی به مدت حدود ۱۰ min هم زده شد. در نهایت به منظور اطمینان از حذف کامل حباب‌ها مخلوط حاصل بسته به مقدار عامل پخت مجدداً به مدت حدود ۵-۱ min در دستگاه گاززدا قرار گرفت.

برای تولید نمونه‌های استاندارد کششی، نانوکامپوزیت نهایی در قالب سیلیکونی که به شکل نمونه‌های آزمون کشش ساخته شده بود، ریخته‌گری شد. قطعات در دمای محیط به مدت ۲۴h قرار داده شدند تا فرایند پخت تکمیل شود. شکل ۲ ابعاد نمونه‌های ساخته شده برای



شکل ۲ - شکل و ابعاد نمونه آزمون کشش براساس استاندارد ISO 527-1.



شکل ۴ - مدل شبیه سازی شده از سطح شکست اپوکسی در مقادیر متفاوت  $u/v$  [۱۴، ۱۵].

بزرگ نمایی مختلف نشان می دهد. مشاهده می شود که وسعت این منطقه وابسته به تردی زمینه است، به طوری که با افزایش مقدار عامل پخت و به همراه آن افزایش استحکام زمینه، منطقه آینه ای کوچک تر شده است. این مسئله را به سهولت تشکیل ریز ترک های ثانویه بیشتر به دلیل استحکام بیشتر زمینه و مقابله سریع تر با ترک اولیه می توان نسبت داد. به عبارت دیگر در نمونه های حاوی عامل پخت کمتر به دلیل حساسیت کمتر زمینه برای ایجاد ریز ترک ها، ترک اولیه زمان بیشتری برای پیش روی دارد و بدین ترتیب وسعت منطقه آینه ای بیشتر می شود [۸]. وسعت این منطقه را می توان به مقدار قابلیت تغییر شکل پلاستیک (shear band) نمونه وابسته دانست. به طوری که نمونه ها با قابلیت تغییر شکل برشی کمتر، منطقه آینه ای کوچک تری را ایجاد می کنند.

جوانه زنی ترک اولیه از لبه نمونه نشان دهنده تولید قطعه بدون عیب است. به عبارت دیگر، اگر جوانه ترک اولیه از میانه نمونه آغاز شود، شکست از منطقه ای با تمرکز تنش زیاد (حفره ها، ترک های انقباضی یا تجمع ذرات) اتفاق افتاده است که این پدیده ضعف نمونه سازی را نشان می دهد [۱۶].

همان طور که مشاهده می شود در نمونه EP15 منطقه جوانه زنی ترک در وسط نمونه رخ داده است. دلیل این امر افزایش پیوندهای عرضی در اثر مقدار عامل پخت بیشتر و به تبع آن انقباض های حجمی بیشتر در زمینه است [۱۷]. این پدیده باعث تشکیل مناطق انقباضی در وسط نمونه و تمرکز تنش و جوانه زنی ترک از این مناطق شده است. ترک های

جدول ۱ - نمونه های تولید شده به همراه مقادیر مختلف نانولوله و عامل پخت.

شماره نمونه	کد نمونه	مقدار عامل پخت به ۱۰۰ قسمت رزین	درصد وزنی نانولوله
۱	EP9	۹	-
۲	EP15	۱۵	-
۳	EP9/0.3CNT	۹	۰/۳
۴	EP9/0.6CNT	۹	۰/۶
۵	EP9/1CNT	۹	۱/۰
۶	EP15/0.3CNT	۱۵	۰/۳
۷	EP15/0.6CNT	۱۵	۰/۶
۸	EP15/1CNT	۱۵	۱/۰

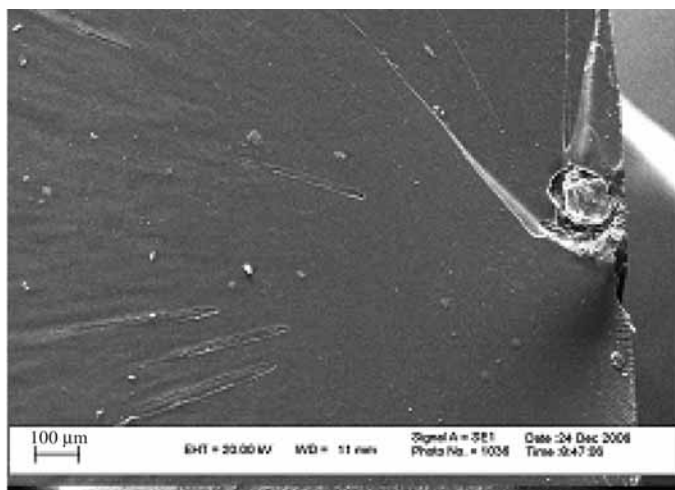
منطقه آینه ای و بدون مشخصه که در اطراف نقطه جوانه زنی ترک اولیه شکل می گیرد، منطقه انتقالی که در آن زبری سطح به طور یکنواخت افزایش می یابد و منطقه شکست نهایی که ظاهری کاملاً غیر یکنواخت دارد، قابل تشخیص است [۸].

اگر سرعت رشد ترک اولیه با  $u$  و سرعت تولید ترک های ثانویه با  $v$  نشان داده شود، بسته به نسبت سرعت رشد ترک اولیه به ریز ترک های ثانویه ناشی از تنش های سه بعدی در نوک ترک اولیه  $(u/v)$ ، وسعت مناطق گفته شده قابل تغییر است. اگر شعاع منطقه آینه ای  $(r_0)$  که وابسته به نوع زمینه و مقدار عامل پخت است، برای یک نمونه مشخص ثابت در نظر گرفته شود، با افزایش مقدار تنش اعمالی و فعال شدن تدریجی ترک های ثانویه، نسبت  $u/v$  کاهش می یابد. در منطقه انتقالی سرعت رشد ترک اولیه بیشتر از ترک های ثانویه است، اما به تدریج کاهش یافته و معکوس می شود و در نهایت شکست نهایی با ایجاد سطحی کاملاً زبر و غیر یکنواخت ناشی از برخورد ترک های ثانویه بی شمار با ترک اصلی ایجاد می شود. شکل ۴ مدل شبیه سازی شده از سطح شکست اپوکسی را برای مقادیر متفاوت  $u/v$  نشان می دهد [۱۴، ۱۵].

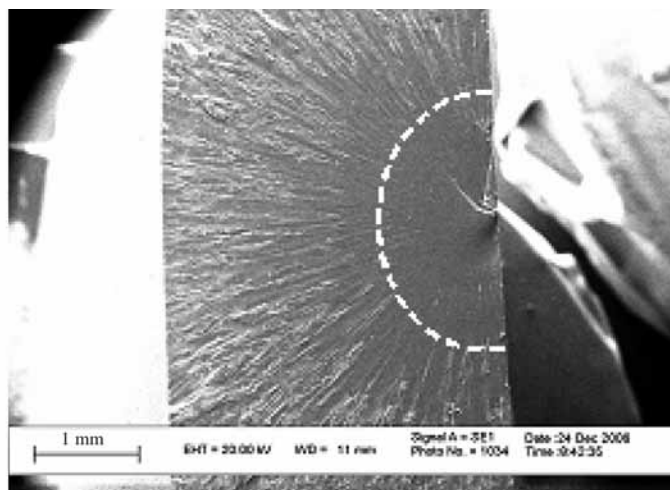
مشاهدات سطح شکست اپوکسی و نانوکامپوزیت های تولید شده در دو سامانه متفاوت از لحاظ مقدار عامل پخت، نشان دهنده تغییراتی در وسعت و طرح مناطق سه گانه است. در ادامه هر کدام از این مناطق توضیح می شود.

### منطقه آینه ای

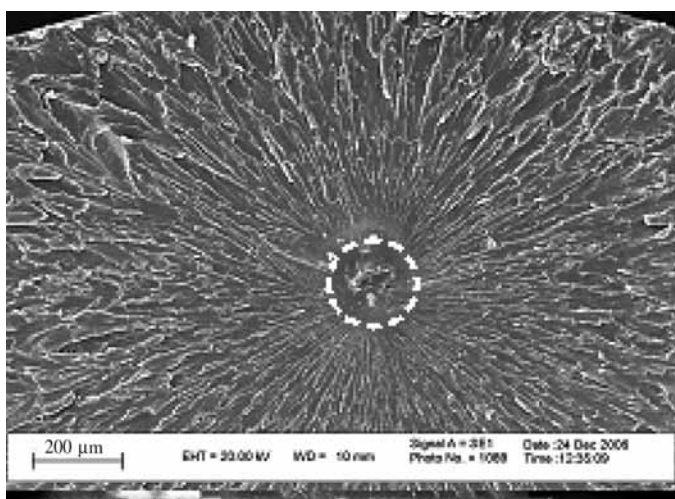
شکل ۵- الف تا د منطقه آینه ای را در نمونه های اپوکسی خالص در دو



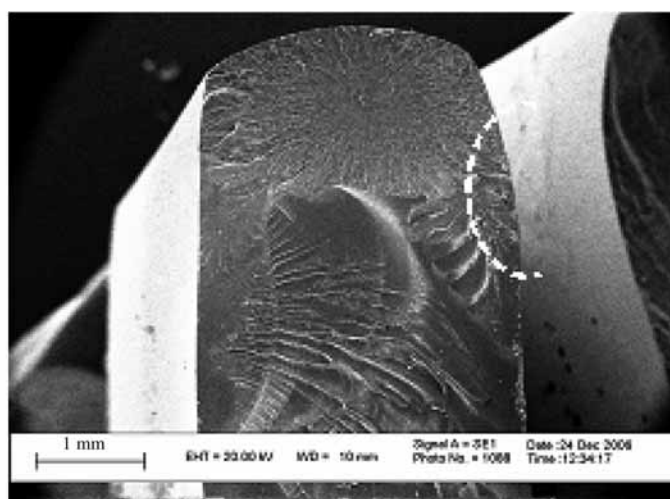
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

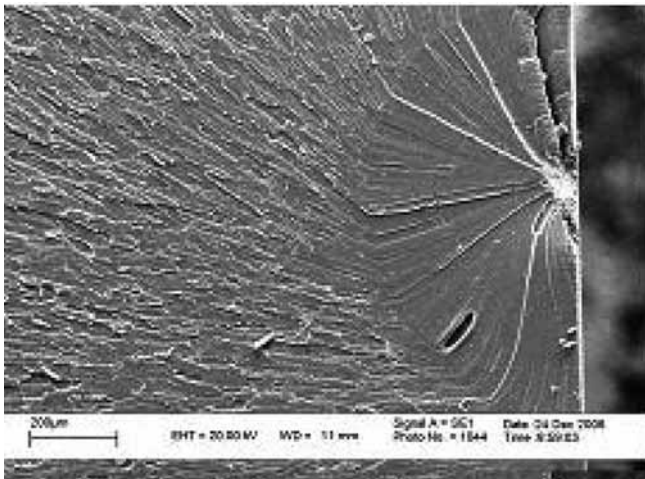
شکل ۵ - منطقه آینه ای در سطح شکست سامانه های اپوکسی با بزرگ نمایی مختلف: (الف) و (ب) EP9 و (ج) و (د) EP15.

گسترش منطقه آینه ای را با افزایش درصد نانولوله در سامانه با عامل پخت اندک تایید کرد (مقایسه شکل ۶ - الف تا ج). افزایش مقدار عامل پخت از ۹ به ۱۵، باعث کاهش اثر مفید نانولوله کربن شده است. به عبارت دیگر، با افزایش مقدار عامل پخت، بهبود خواص در اثر افزودن نانولوله کربن کمتر رخ داده است.

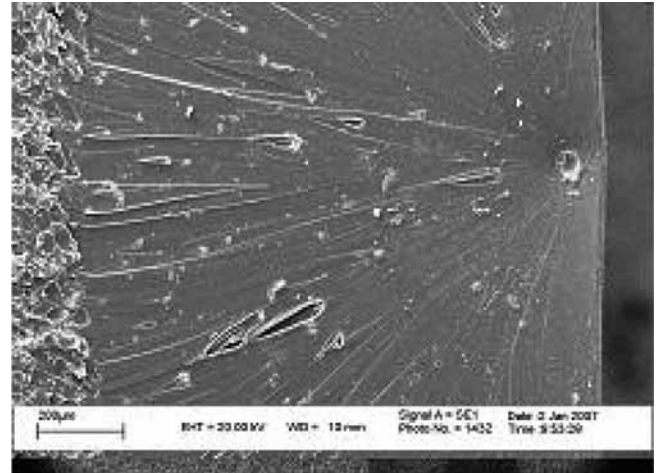
#### منطقه انتقالی

مشاهده سطح شکست نمونه ها نشان داد که وسعت این منطقه وابسته به سرعت تشکیل ریزترک های ثانویه است، به طوری که در مواد با استحکام بسیار زیاد این منطقه به دلیل افزایش سرعت تولید ریز ترک های ثانویه و شکل گرفتن سریع منطقه شکست نهایی و در مواد

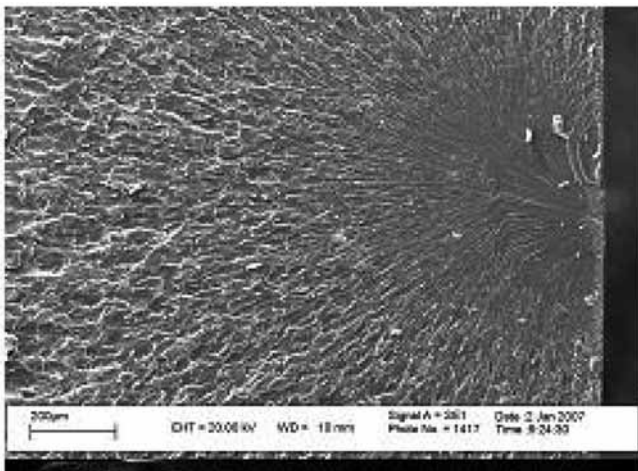
انقباضی به وضوح در محل جوانه ترک دیده می شوند (شکل ۵ - ج). مشاهدات سطح شکست برای نمونه های نانوکامپوزیتی حاوی ۰/۳، ۰/۶ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی، برای دو سامانه EP9 و EP15 در شکل های ۶- الف تا و نشان داده شده است. این تصاویر، کوچک تر شدن منطقه آینه ای را با افزایش استحکام زمینه نشان می دهند. از آن جا که با افزایش مقدار عامل پخت، زمینه تردتر شده است، مقدار تغییر شکل پلاستیک کاهش می یابد و بدین ترتیب وسعت منطقه آینه ای نیز کاهش یافته است. از طرفی، افزودن نانولوله های کربنی در صورتی که توزیع خوبی در زمینه داشته باشد، باعث افزایش انعطاف پذیری می شود. این موضوع در نتایج آزمون کشش، تنها در نمونه EP9/0.6CNT نسبت به سامانه EP9/0.3CNT دیده شد که نتایج بررسی های سطح شکست نیز



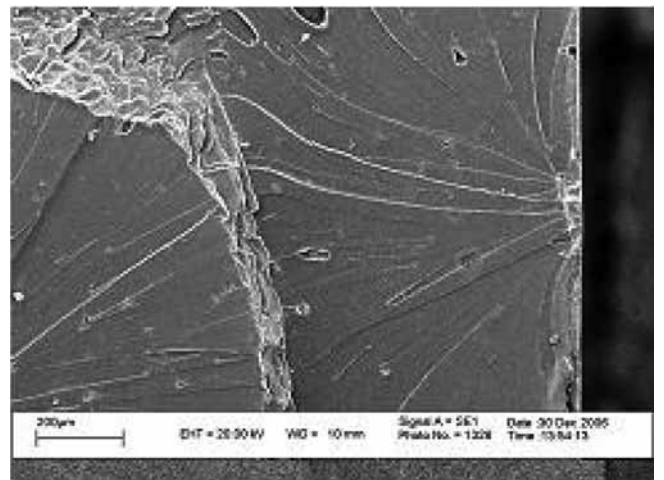
(ب)



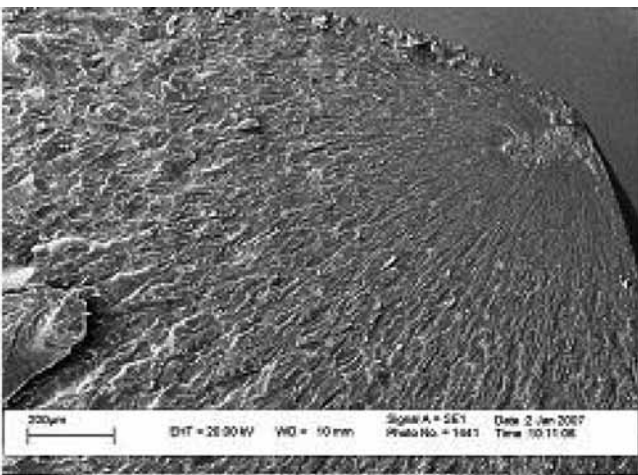
(الف)



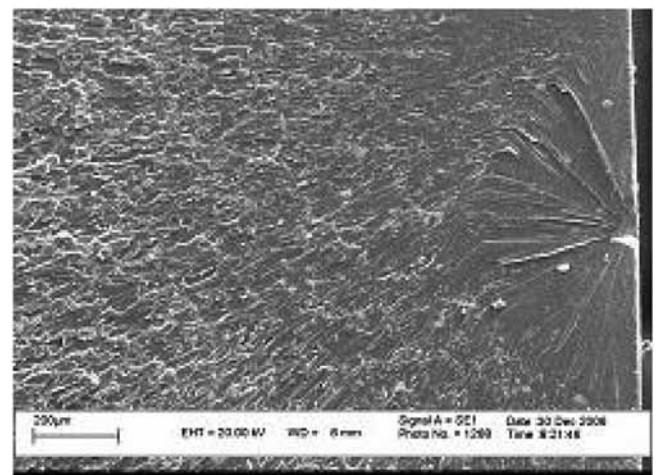
(د)



(ج)

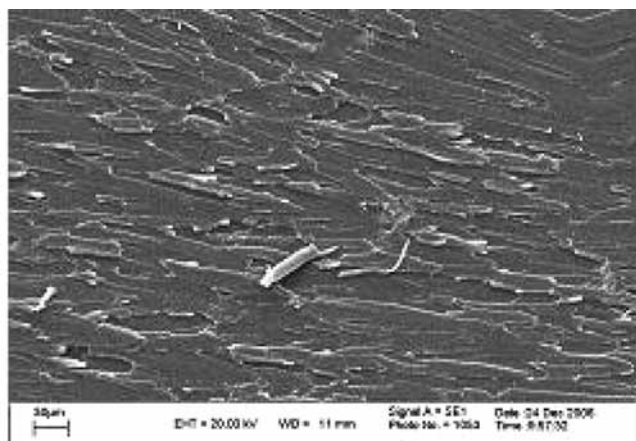


(و)

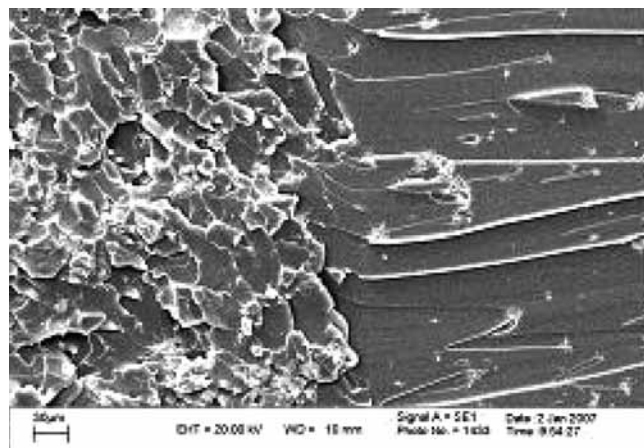


(ه)

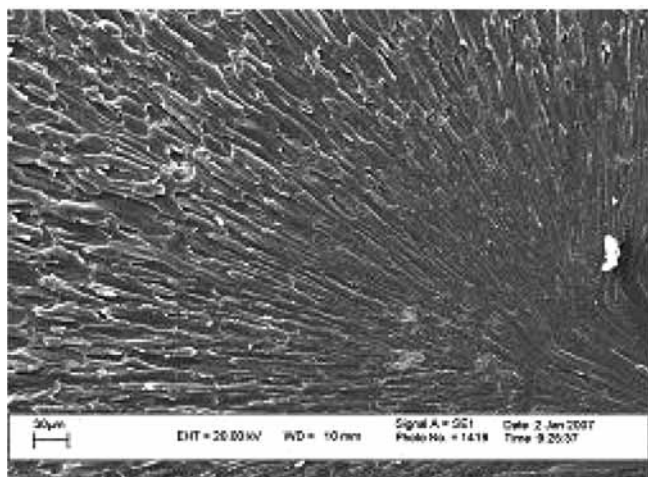
شکل ۶ - منطقه آینه‌ای در سطح شکست نانوکامپوزیت: (الف) EP9/0.3CNT، (ب) EP15/0.3CNT، (ج) EP9/0.6CNT، (د) EP15/0.6CNT، (ه) EP9/1CNT و (و) EP15/1CNT.



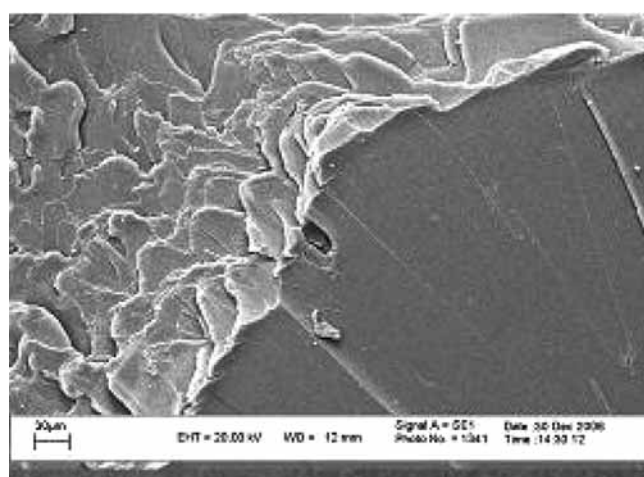
(ب)



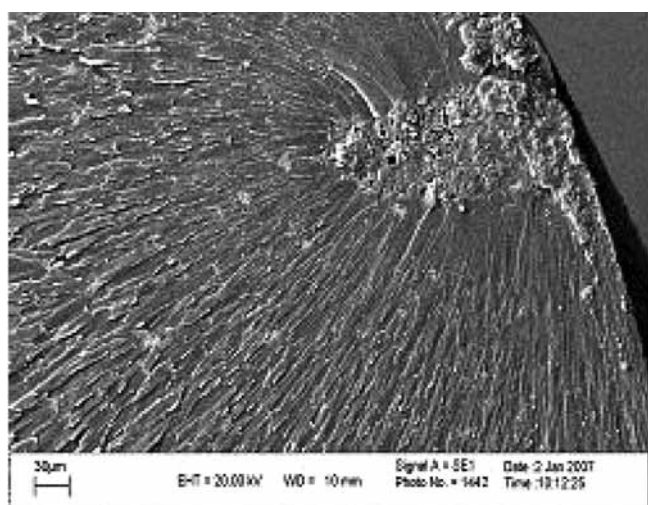
(الف)



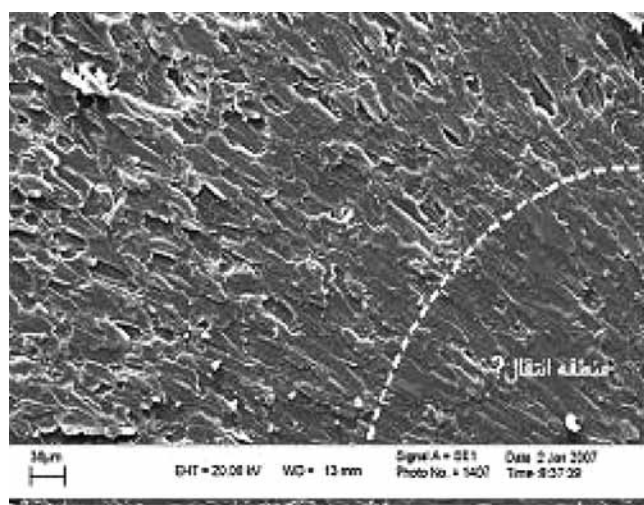
(د)



(ج)



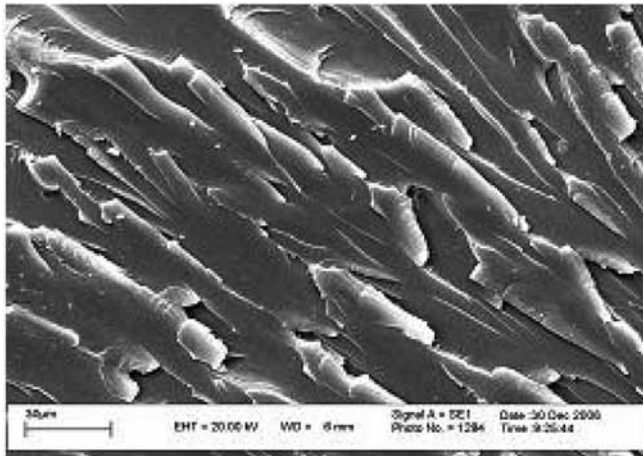
(و)



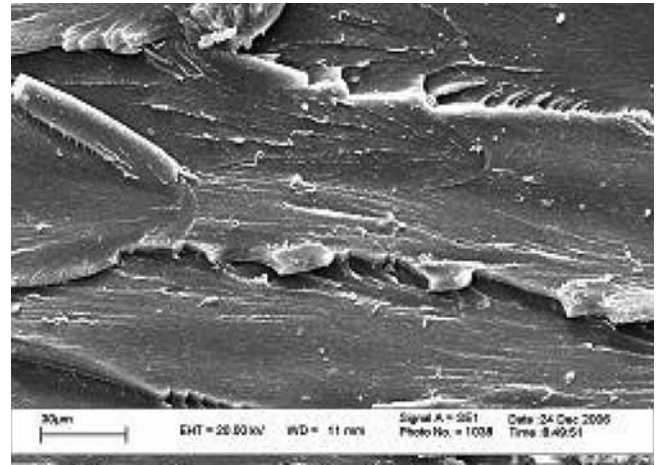
(ه)

شکل ۷ - منطقه انتقالی در سطح شکست نانوکامپوزیت: (الف) EP9/0.3CNT، (ب) EP15/0.3CNT، (ج) EP9/0.6CNT، (د) EP15/0.6CNT، (ه) EP15/1CNT و (و) EP9/1CNT

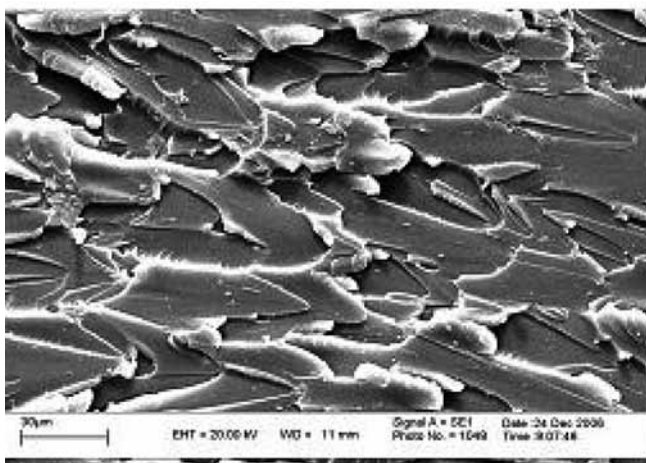




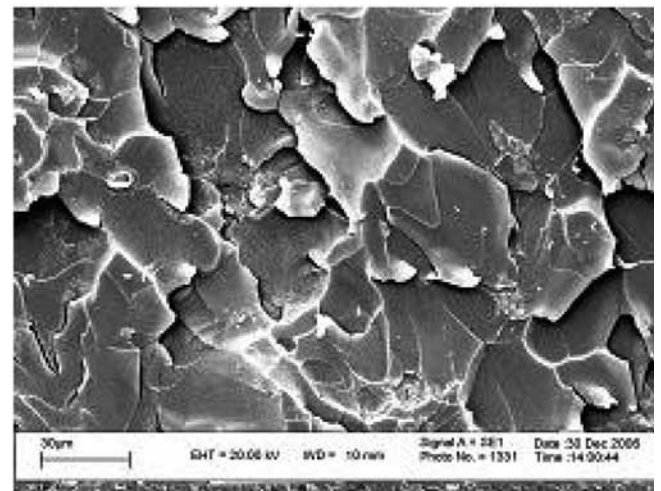
(ب)



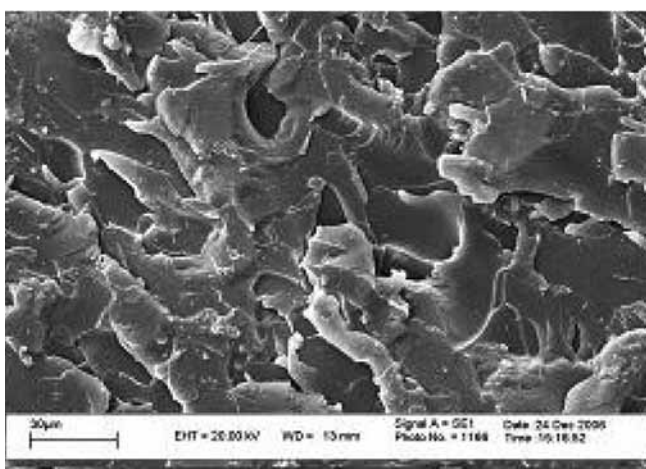
(الف)



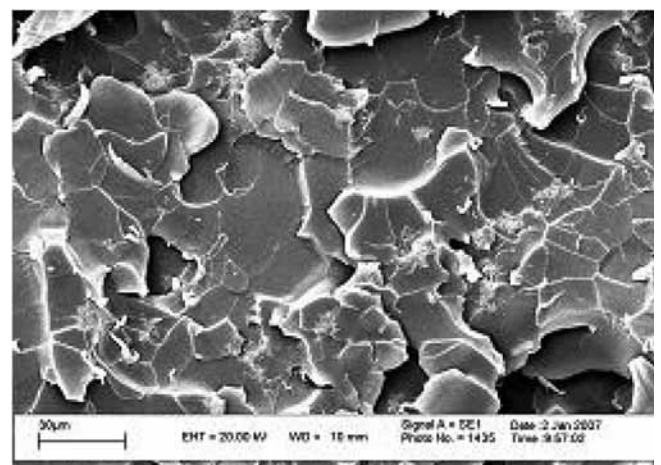
(د)



(ج)



(و)



(هـ)

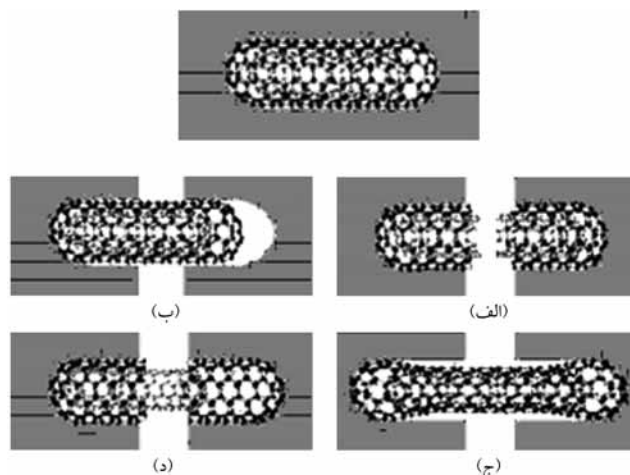
شکل ۸ - منطقه شکست نهایی در سطح شکست: (الف) EP9، (ب) EP15، (ج) EP9/0.3CNT، (د) EP15/0.3CNT، (هـ) EP9/0.6CNT و (و) EP15/0.6CNT

امتداد می‌یابد [۹،۱۰]. شکل‌های ۷-الف تا و اثر استحکام زمینه را در ایجاد منطقه انتقالی به ترتیب در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۰/۳، ۰/۶ و ۱ درصد وزنی نانولوله نشان می‌دهد. انتظار می‌رود، در نمونه‌های حاوی ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی در سامانه EP9 منطقه انتقالی مشاهده نشود و بخش عمده نمونه منطقه آینه‌ای باشد. اما بر خلاف انتظار، منطقه انتقالی به طور واضح مشاهده می‌شود که دلیل این امر به عدم توزیع مناسب نانولوله‌ها در زمینه نسبت داده می‌شود. افت خواص کششی در این دسته از نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز نشان دهنده وجود مناطق تجمع به دلیل عدم توزیع مناسب تقویت کننده در زمینه طی آماده‌سازی است [۱۸].

### منطقه شکست نهایی

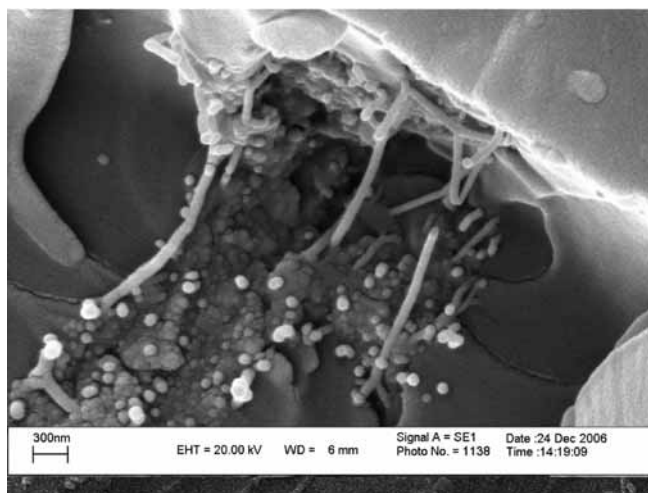
با افزایش تنش اعمالی و به تبع آن افزایش سرعت تولید ریزترک‌ها در بخش‌های مختلف نمونه، منطقه انتقالی با تغییر شکل شناسی سطح به شکست نهایی نزدیک می‌شود [۱۴]. در این وضعیت طرح شکست کاملاً نامنظم و پیچیده است که ناشی از تشکیل ریزترک‌های بسیار زیاد و برخورد آنها با یکدیگر است. در این منطقه طرح شکست با افزایش مقدار تقویت کننده موجود در ساختار خشن تر می‌شود. دلیل این امر را می‌توان به ممانعت از رشد ریزترک‌ها در اثر برخورد با نانولوله‌ها و تغییر مسیر مداوم آنها نسبت داد.

به عبارت دیگر، در این منطقه ریزترک‌ها با تغییر مسیر در فواصل کوتاه با هم برخورد کرده و تولید سطحی به شدت زیر با پله‌های شبیه به سطوح رخ (cleavage) در فلزات می‌کند. شکل‌های ۸-الف تا و اثر

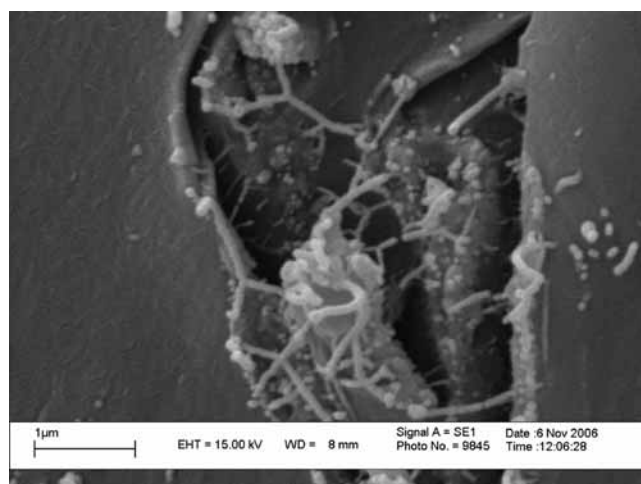


شکل ۹ - رفتار نانولوله‌های کربنی چند دیواره در برابر تنش: (الف) شکست، (ب) کشیده شدن، (ج) پل زدن و (د) جدایش لایه‌ها.

بسیار نرم به دلیل تغییر شکل زیاد و وسعت منطقه آینه‌ای، مشاهده نمی‌شود. در مواد با استحکام متوسط این منطقه بلافاصله پس از منطقه آینه‌ای شکل گرفته است. به عبارت دیگر، به نظر می‌رسد هر عاملی که زمینه ساز تشکیل ریزترک در ساختار ماده شود، مانند تردی زمینه، مناطق تجمع یا وجود حفره، باعث ایجاد این منطقه می‌شود، به طوری که وسعت آن به سرعت تشکیل ریزترک‌ها برمی‌گردد. در منطقه انتقالی ریزترک‌های ثانویه با سرعتی مشابه با ترک اولیه تشکیل و با آن برخورد می‌کنند. در اثر این برخورد طرح آینه‌ای تبدیل به ناهمواری‌های منظم در سطح می‌شود که در جهت رشد ترک اولیه

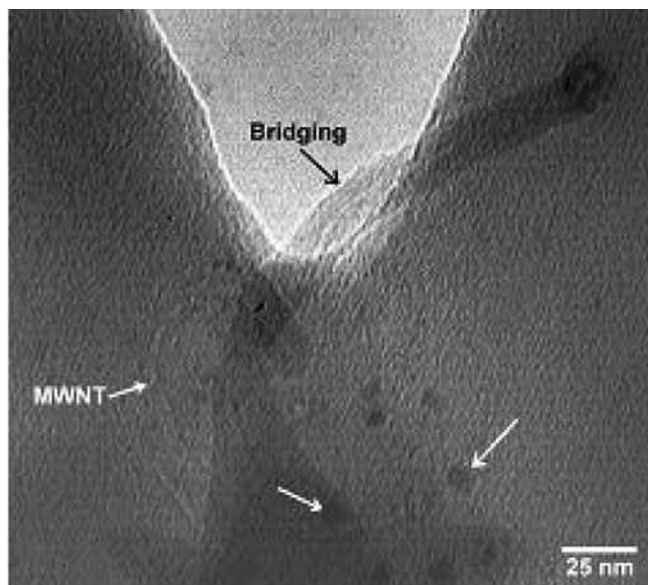


(ب)

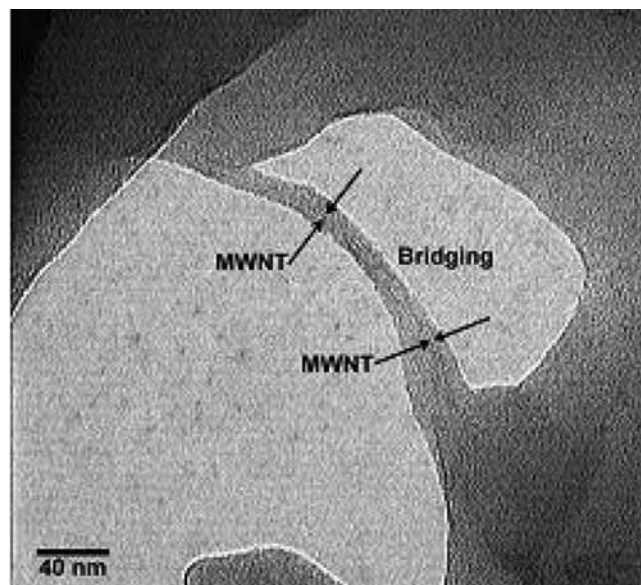


(الف)

شکل ۱۰ - تصاویر SEM از پل زدن نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت: (الف) EP9/0.6CNT و (ب) EP15/0.6CNT.



(ب)



(الف)

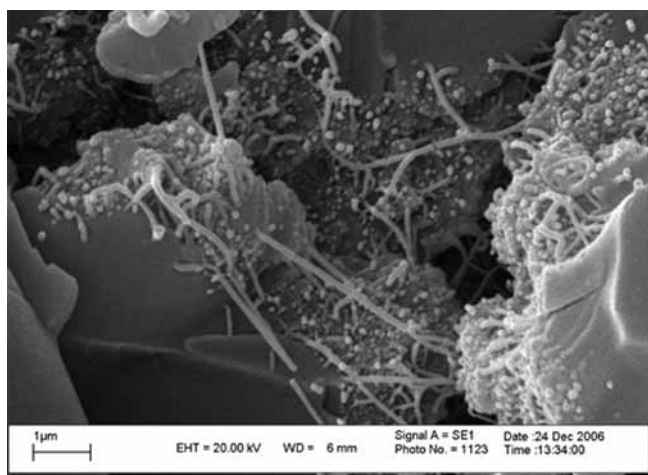
شکل ۱۱ - تصاویر TEM از پل زدن نانولوله‌های کربنی در نانوکامپوزیت: (الف) EP9/0.6CNT و (ب) EP15/0.6CNT.

این پدیده برای نانولوله‌های کربنی که در مسیر رشد ترک قرار می‌گیرند صادق است. شکل ۹ رفتارهای متفاوت نانولوله‌ها را به طور نمایی نشان می‌دهد.

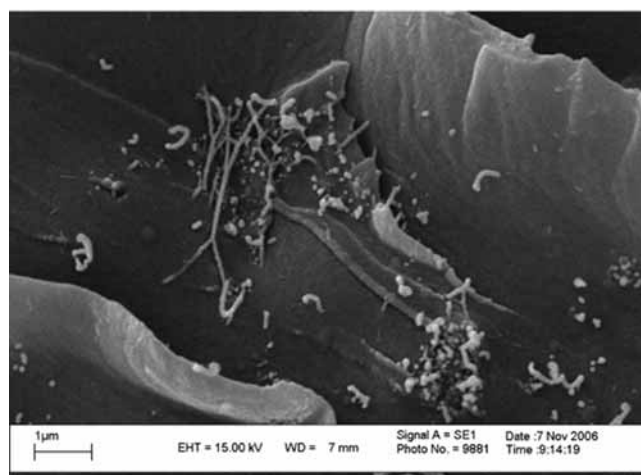
در حالتی که اتصال فصل مشترک نانولوله با زمینه چسبندگی کافی داشته باشد، ساز و کار شکست یا پل زدن اتفاق می‌افتد. در باره نانولوله‌های چنددیواره به دلیل نیروهای ضعیف واندروالسی بین لایه‌ها هنگامی که چسبندگی قوی در فصل مشترک لایه خارجی با زمینه حاکم باشد، تنش اعمالی می‌تواند منجر به جدایش لایه‌های

مقدار نانولوله کربنی را بر شکل شناسی سطح شکست نهایی به ترتیب برای سامانه‌های EP15 و EP9 نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که در سامانه EP9 افزایش مقدار نانولوله‌های کربنی باعث ایجاد طرح ریزتر و خشن‌تر در ساختار می‌شود. افزون بر این، افزایش مقدار عامل پخت در سامانه EP15 نیز به دلیل حساسیت بیشتر زمینه به ریز ترک، ساختار خشن و ناهموارتری را ایجاد می‌کند.

در این منطقه، تقویت‌کننده‌های نانولوله با توجه به مقدار چسبندگی خود با زمینه می‌توانند در هنگام اعمال تنش رفتار متفاوتی را نشان دهند.

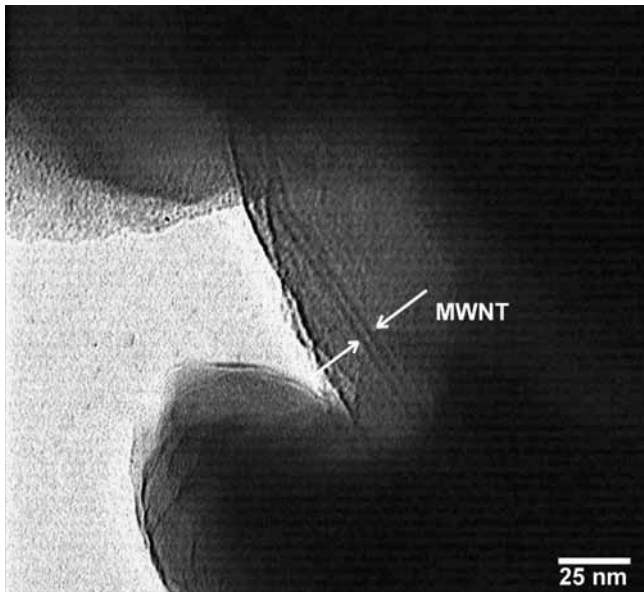


(ب)



(الف)

شکل ۱۲ - تصاویر SEM از کشیده شدن نانولوله‌های کربنی از زمینه در نانوکامپوزیت: (الف) EP9/1%CNT و (ب) EP15/1%CNT.



شکل ۱۴ - تصویر TEM از پیوند فصل مشترک نانولوله‌های کربنی با زمینه اپوکسی در نانوکامپوزیت EP9/0.6CNT.

زمینه است که بیان گر چسبندگی عالی نانولوله‌ها با زمینه است. این پدیده در واقع شکست زمینه را از منطقه‌ای دورتر از فصل مشترک نانولوله و زمینه نشان می‌دهد که دلالت بر اتصال قوی در فصل مشترک دارد [۱۹،۲۲].

### نتیجه گیری

در این پژوهش، به منظور تعیین نقش نانولوله‌های کربنی بر ساز و کار شکست نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی، نمونه‌های کششی تقویت شده با ۰،۳، ۰،۶ و ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی و با درصدهای متفاوت عامل پخت (۹ و ۱۵) تولید شدند. نتایج آزمون کشش و ارزیابی میکروسکوپی بیان گر رابطه منطقی بین خواص و آرایش سطح شکست نانوکامپوزیت است.

مطالعات نشان داد که تغییر در درصد عامل پخت و درصد نانولوله کربنی، تغییرات عمده‌ای را روی سطح شکست و وسعت نواحی اصلی سه گانه اپوکسی می‌گذارد. به طوری که هر عاملی که باعث تجمع نانولوله‌ها در زمینه و کاهش ترشوندگی آنها شود، وسعت منطقه آینه‌ای را کاهش داده و طرح شکست را به شکل یکنواخت تبدیل می‌کند. در حالت توزیع مناسب نانولوله‌ها در زمینه، با افزایش درصد تقویت کننده، گسترش منطقه آینه‌ای به دلیل بهبود انعطاف پذیری و سطح شکست نهایی خشن و ریز در اثر برخورد مکرر ترک اولیه و تغییر مسیر آن با



شکل ۱۳ - تصویر SEM از پیوند فصل مشترک نانولوله‌های کربنی با زمینه اپوکسی در نانوکامپوزیت EP9/0.6CNT.

نانولوله شود. در شرایطی که پیوند فصل مشترک ضعیف باشد، ساز و کار کشیده شدن و خارج شدن نانولوله‌ها از زمینه رخ می‌دهد.

تصاویر متعدد از سطح مقطع نمونه‌های آماده‌سازی شده برای SEM و TEM، نشان می‌دهد که ساز و کار غالب در درصدهای کم تقویت کننده نانولوله‌ها، ساز و کار پل زدن نانولوله‌هاست.

شکل‌های ۱۰-الف و ب تصویر SEM و ساز و کار پل زدن نانولوله‌ها را به ترتیب برای دو سامانه EP9 و EP15 با ۰/۶ درصد وزنی نانولوله نشان می‌دهد.

شکل‌های ۱۱-الف و ب نیز تصویر TEM را برای همان دو سامانه نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانولوله‌های کربن ساز و کارهای شکست نانولوله‌ها و سپس کشیده شدن آنها از زمینه نیز فعال می‌شود که این امر نشان دهنده عدم چسبندگی مناسب و کاهش ترشوندگی آنها به وسیله زمینه در اثر تجمع زیاد در درصدهای زیاد است. در نمونه‌های نانوکامپوزیتی با ۱ درصد وزنی نانولوله کربنی مقدار تجمع افزایش بیشتری یافته و ساز و کار کشیده شدن در مقایسه با دو ساز و کار دیگر یعنی شکست و پل زدن نانولوله‌ها، بیشتر مشاهده می‌شود. شکل ۱۲ ساز و کار غالب کشیده شدن در نمونه‌های نانوکامپوزیتی با ۱ درصد وزنی نانولوله را در دو سامانه مختلف نشان می‌دهد.

فصل مشترک بین نانولوله و زمینه پلیمری یکی از ویژگی‌های مهم نانوکامپوزیت‌ها تلقی می‌شود. ایجاد فصل مشترک ضعیف مانع از انتقال تنش‌ها از زمینه به تقویت کننده شده و شکست زود هنگام را سبب می‌شود. افزون بر این، فصل مشترک قوی باعث جذب انرژی بیشتری به وسیله نانولوله‌ها و در نتیجه افزایش چقرمگی می‌شود. مشاهدات میکروسکوپی با SEM در بزرگ‌نمایی زیاد (شکل ۱۳) و TEM (شکل ۱۴)، نشان دهنده ساز و کار پوشیده شدن نانولوله‌ها با لایه‌ای از رزین

در محل ترک انقباضی می‌شود. درحالی که وجود نانولوله‌های کربنی در نمونه‌های نانوکامپوزیت مانع از ایجاد ترک‌های انقباضی می‌شود.

تقویت کننده ایجاد می‌شود. هم‌چنین مشخص شد که افزایش پیوندهای عرضی در اثر مقدار عامل پخت بیشتر و به دنبال آن انقباض‌های بیشتر در زمینه در سامانه اپوکسی EP15 باعث جوانه زنی ترک در وسط نمونه

## مراجع

- Lau K.T. and Hui D., Effectiveness of Using Carbon Nanotubes as Nano-reinforcements for Advanced Composite Structures, *Carbon*, **40**, 1597-1617, 2002.
- Thostensona E.T., Renb Z., and Chou T.W., Advances in the Science and Technology of Carbon Nanotubes and their Composites: a Review, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1899-1912, 2001.
- Lau K.T., Interfacial Bonding Characteristics of Nanotube/Polymer Composites, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 399-405, 2003.
- Kim J.A., Seong D.G., Kang T.J., and Youn J.R., Effects of Surface Modification on Rheological and Mechanical Properties of CNT/Epoxy Composites, *Carbon*, **44**, 1898-1905, 2006.
- Gojny F.H., Nastalczyk J., Roslaniec Z., and Schulte K., Surface Modified Multi-walled Carbon Nanotubes in CNT/Epoxy-Composites, *Chem. Phys. Lett.*, **370**, 820-824, 2003.
- Song Y.S. and Youn J.R., Influence of Dispersion States of Carbon Nanotubes on Physical Properties of Epoxy Nanocomposites, *Carbon*, **43**, 1378-1385, 2005.
- Lau K.T., Lu M., Lam C.K., Cheung H.Y., Sheng F.L., and Li H.L., Thermal and Mechanical Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Bundle-Reinforced Epoxy Nanocomposites: The Role of Solvent for Nanotube Dispersion, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 719-725, 2005.
- Almeida J.R.M., Menezes G.W., and Monteiro S.N., Aging of the DGEBA/TETA Epoxy System with Off-Stoichiometric Compositions, *Mater. Res.*, **6**, 415-420, 2003.
- Kai Y., Mingyuan G., Yanping J., Guohong M., and Xifeng P., An Influence of Surface Treated Multi-Walled Carbon Nanotubes on Cure Behavior of Epoxy Nanocomposites, *Composites, Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **39**, 1670-1678, 2008.
- Xianhong C., Jianfeng W., Ming L., Wenbin Z., Tao F., Xiaohua C., Jianghua C., and Feng X., Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Nanocomposites Reinforced with Amino Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes, *Mater. Sci. Eng. Part A*: **492**, 236-242, 2008.
- Breton Y., Desarmot G., Salvetat J.P., Delpoux S., Sinturel C., and Beguin F., *Mechanical Properties of Multiwall Carbon Nanotubes/Epoxy Composites: Influence of Network Morphology, Carbon*, **42**, 1027-1030, 2004.
- Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Kopke U., Fiedler B., and Schulte K., Carbon Nanotube-Reinforced Epoxy-Composites: Enhanced Stiffness and Fracture Toughness at Low Nanotube Content, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2363-2371, 2004.
- Allaoui A., Bai S., Cheng H.M., and Bai J.B., Mechanical and Electrical Properties of a MWNT/Epoxy Composite, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 1993-1998, 2002.
- Lin Y.C. and Chen Xu, Investigation of the Effect of Hygrothermal Conditions on Epoxy System by Fractography and Computer Simulation, *Mater. Lett.*, **59**, 3831-3836, 2005.
- Wenbo L. and Tingqing Y., Computer Simulation of Conic-Shaped Patterns on Fracture Surfaces of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1722-1725, 2003.
- Pervin F., Zhou Y., Rangari V.K., and Jeelani S., Testing and Evaluation on The Thermal and Mechanical Properties of Carbon Nano Fiber Reinforced SC-15 Epoxy, *Mater. Sci. Eng.*, **A 405**, 264-253, 2005.
- Ci L. and Bai J.B., The Reinforcement Role of Carbon Nanotubes in Epoxy Composites with Different Matrix Stiffness, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 599-603, 2006.
- Hoshyar Sadegian M., Zebarjad S.M., and Sajjadi S.A., Study on the Role of Multi-wall Carbon Nanotubes on Tensile Properties of Epoxy Nanocomposites, *ICMN'08*, Kuala Lumpur, Malaysia, 13-15th May, 2008.
- Yu N., Zhang Z.H., and He S.Y., Fracture Toughness and Fatigue Life of MWCNT/Epoxy Composites, *Mater. Sci. Eng. Part A*, **494**, 380-384, 2008.
- Fiedler B., Hojo M., Ochiai S., Schulte K., and Ando M., Failure Behavior of an Epoxy Matrix under Different Kinds of Static Loading, *Compos. Sci. Technol.*, **61**, 1615-1624, 2001.
- Gojny F.H. and Schulte K., Functionalisation Effect on the Thermo-mechanical Behaviour of Multi-wall Carbon Nanotube/Epoxy-Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **64**, 2303-2308, 2004.
- Wong M., Paramsothy M., Xu X. J., Ren Y., Li S., and Liao K., Physical Interaction at Carbon Nanotube-Polymer Interface, *Polymer*, **44**, 7757-7764, 2003.

