

دراسة بعض الخواص الميكانيكية والتوصيل الحراري لمتراكبات (Epoxy/TiO₂-ZnO) النانوية الهجينة

براء جمال رشاد* احمد حماد الفلاحي* بلقيس محمد الدباغ**

* جامعة الانبار – كلية التربية للعلوم الصرفة/ قسم الفيزياء

** الجامعة التكنولوجية – قسم العلوم التطبيقية/ فرع علم المواد

الخلاصة:

تمت دراسة تأثير التدعيم بمسحوق ثاني أكسيد التيتانيوم النانوي (nano-TiO₂) ومسحوق أكسيد الزنك النانوي (nano-ZnO) وكلاهما بحجم حبيبي (10-30)nm وخليط المسحوقين (TiO₂ + ZnO) وبنسبة تركيز (2wt.%) ، في الخواص الميكانيكية والتوصيل الحراري لمتراكبات بوليميرية أساسها راتنج الايبوكسي والمحصرة بطريقة القولية اليدوية (Hand Lay-up molding). أجريت للنماذج المحضرة اختبارات مقاومة الانضغاط و صلادة السطح والتوصيل الحراري في الظروف الطبيعية (بدون غمر)، وبعد الغمر بمحلول حامض الهيدروكلوريك المخفف (Diluted HCl) ويعياريتين (0.5 N) و (1 N). بينت نتائج الاختبارات ان إضافة المساحيق السيراميكية المذكورة حسنت في الخصائص الميكانيكية للمواد المتراكبة ، إذ امتلك المتراكب الحاوي على خليط المواد النانوية اعلى مقاومة انضغاط واعلى معامل مرونة واعلى صلادة ، يليه المتراكب (Ep + ZnO) ، كما امتلك المتراكب الهجين اقل معامل توصيل حراري (K). من جانب اخر أدى غمر المتراكبات في محلول (HCl) المخفف الى تأثر خصائصها الميكانيكية المذكورة بصورة سلبية ، وكان المتراكب الهجين الأقل تأثراً ، وأدى انتشار الحامض في المتراكبات الى تنذب قيم معامل التوصيل الحراري ، وفي نهاية فترة الغمر انخفض (K) للمتراكب الهجين اكثر من المتراكبين (Ep+TiO₂) و (Ep+ZnO).

الكلمات المفتاحية: راتنج الايبوكسي ، مواد نانوية ، الهجين ، الخواص الميكانيكية ، التوصيلية الحرارية.

المقدمة

الدراسات ان التوزيع غير المتجانس للجسيمات النانوية داخل المادة الأساس لا يؤدي الى تحسين واضح في بعض الخصائص الميكانيكية والفيزيائية للمتراكبات النانوية[2]. فيما أظهرت العديد من الأبحاث ان الانتشار المنتظم المتجانس للدقائق السيراميكية النانوية في البوليمر (المادة الأساس) أدى الى تحسين واضح في الخواص الميكانيكية والفيزيائية للمتراكبات[5].

الجزء العملي

1- المواد المستعملة

أستخدم راتنج الايبوكسي (Epoxy) كمادة أساس ، وهو بوليمر متصلد حرارياً (Thermoset Polymer) عبارة عن سائل شفاف ، كثافته (1.03 g/cm³) ، متوسط اللزوجة ، له قابلية الالتصاق ، قليل الانكماش ، وقابل للمعالجة الى الحالة الصلبة بإضافة المصلد الخاص به (Hardener) بنسبة إضافة (2:1) ويحدث التفاعل بينهما بدرجة حرارة المختبر. وأستخدم مسحوق ثاني اوكسيد التيتانيوم النانوي (nanoTiO₂) ، واوكسيد الزنك النانوي (nanoZnO) وهما مادتان مختبريتان نقاوتها (99.0%) ومنتجان من قبل شركة (Sky Spring Nanomaterials Inc.) الامريكية ، كمواد تدعيم (Reinforcement Materials). واستخدم محلول حامض HCl المخفف وبتراكيزين (0.5N) و (1N) كوسط غمر.

ان التطبيقات المتقدمة التكنولوجية والصناعية الحديثة تتطلب مواد تجتمع فيها خصائص مميزة قد لا تتوفر مجتمعة في مادة واحدة من المواد التقليدية كالفلزات والمواد السيراميكية ، والبوليمرات ، وتعد المواد المتراكبة بشكل عام والمتراكبات النانوية ذات الأساس البوليمري بشكل خاص ، من المواد المتقدمة التي أصبحت تستخدم على نطاق واسع في التطبيقات الهندسية والتكنولوجية وفي جميع المجالات الحياتية والصناعية المختلفة مثل تصنيع أجزاء من هياكل السيارات والطائرات وفي مجال طب العظام وطب الاسنان وريش طواحين الهواء وبعض مكونات أجهزة الحاسوب المحمول وذلك لما تتميز به من خصائص ميكانيكية وفيزيائية جيدة ولكلفتها الواطئة ، مقارنةً بالسبائك والمعادن والمواد الأخرى[1,2]. ان شكل وحجم الدقائق المضافة وطريقة توزيعها في المادة الأساس إضافة الى منطقة السطح البيني وطبيعة الترابط بين الدقائق والمادة الأساس ، كلها عوامل تؤثر في الخواص النهائية للمادة المتراكبة[3].

تُعرّف المواد المتراكبة بانها مواد تتكون من مادتين او اكثر لتكون المادة الناتجة بخصائص افضل من خصائص المواد الداخلة في تركيبها فيما لو كانت كل مادة منفردة لذاتها[4]. ويشترط في تحضير المادة المتراكبة ان لا يحدث تفاعل كيميائي بين المادة الأساس واي من مواد التدعيم وان تحتفظ بخواصها الأساسية وهي منفردة ، إذ ان خواص المادة المتراكبة هي دالة لخواص مكوناتها وكمياتها والشكل الهندسي لها (شكل دقائق مادة التدعيم وحجمها وتوزيعها واتجاهها) ، إذ أظهرت

وبحساب كمية الحرارة المارة من القرص (B) الى القرص (A) خلال عينة الاختبار (S) يتم تعيين معامل التوصيل الحراري (K) من المعادلتين (3,2) [8].

$$K \left(\frac{T_B - T_A}{d_S} \right) = e \left[T_A + \frac{2}{r} \left(d_A + \frac{1}{4} d_S \right) T_A + \frac{1}{2r} d_S T_B \right] \quad \dots (2)$$

T_C ، T_B ، T_A : درجات حرارة الأقراس على التوالي ($^{\circ}C$).

وتمثل (e) كمية الطاقة الحرارية المارة عبر وحدة مساحة القرص لكل ثانية ($W/m^2 \cdot K$) وتُحسب من العلاقة الآتية [9].

$$IV = \pi r^2 e (T_A + T_B) + 2\pi r e \left[d_A T_A + d_S \frac{1}{2} (T_A + T_B) + d_B T_B + d_C T_C \right] \quad \dots (3)$$

d_C ، d_B ، d_A : تمثل سمك الأقراس (mm).

d_S : سمك النموذج (mm).

I : التيار المار في الدائرة (Amp.).

V : الفولتية المجهزة (Volt).

r : نصف قطر القرص (mm).

النتائج والمناقشة

في الظروف الطبيعية بينت نتائج فحص الانضغاطية ان إضافة مسحوقي (ZnO , TiO_2) والهجين ($TiO_2 + ZnO$) الى راتنج الايبوكسي كعامل ملء (Filar) حسنت من مقاومة المادة المترابكة للانضغاط، وظهر نموذجي الهجين و($Ep+TiO_2$) اعلى مقاومة انضغاط (48.79 MPa) و (48.78 MPa) على التوالي. وتفسير ذلك ان المساحيق السيراميكية تمتلك مائة عالية فتتحمل الجزء الأكبر من الاجهاد المسلط، فضلاً عن عملية توزيع الاجهاد المتبقي على المادة الأساس. ان التدعيم بالدقائق يمتاز بأنه متماثل (Isotropic) في جميع الاتجاهات ، وصغر حجم الدقائق يجعل المسافات البينية صغيرة وهذا يعيق نمو الشقوق [10].

بعد غمر العينات في محلول (HCl) المخفف بالتركيزين (0.5 N) و (1 N) فان انتشار الحامض في المترابكات أدى الى انحدار ملحوظ لمقاومتها للانضغاط وينسب متفاوتة ، إن المحلول الحامضي من المحاليل الأكالة (Aggressive Solutions) وذات تأثير ملحوظ في البوليمرات إذ تهاجم المادة الأساس وتحطم الاواصر بين السلاسل مسببةً بذلك تليدها وبالتالي تحلل المادة المترابكة وخصوصاً منطقة السطح البيني. كما ان المساحيق السيراميكية تمتاز بشكل خاص باحتوائها على فراغات هوائية (مسامات) تنفذ من خلالها المحاليل الكيميائية وتنتشر خلال المادة المترابكة ما يؤدي الى انخفاض مقاومتها للانضغاط. وكلما طال زمن الغمر يزداد الانتشار وبالتالي زيادة تأثير المحاليل السلبية ، فضلاً عن ظهور بعض الفقاعات على جانبي الربط بين الدقائق والمادة الأساس والذي يعتبر ميزة مشوهة في المواد. اما سبب زيادة مقاومة المادة للانضغاط احياناً فيعود الى تفاعل المحلول الكيميائي مع البوليمر ونفاذه الى داخل المادة مكوناً سلاسل ربط جديدة [11]. والشكلين (1) و(2) يوضحان نتائج فحص متانة الانضغاط.

2- تحضير المترابكات

استخدمت تقنية القولية اليدوية (Hand Lay-up Molding) في تحضير ثلاثة مترابكات: ($Ep+TiO_2$) و ($Ep+ZnO$) ، والمترابك الهجين ($Ep+(TiO_2+ZnO)$) ، وكانت نسبة الإضافة (2wt.%). وأجريت للمترابكات المعالجة الحرارية اللازمة. وقُطعت نماذج البحث حسب المواصفات القياسية (ASTM).

3- الفحوصات

1-3 فحص مقاومة الانضغاط: Compression

Strength Test

تمثل مقاومة الانضغاط اقصى اجهاد مسلط تتحمله المادة الصلبة تحت الضغط العمودي. ويمكن تعيين مقاومة الانضغاطية من العلاقة (1).

$$C.S = \frac{P}{A} \quad \dots (1)$$

إذ إن

C.S : مقاومة الانضغاطية (MPa).

P : أقصى حمل مسلط (N).

A : مساحة المقطع (mm^2).

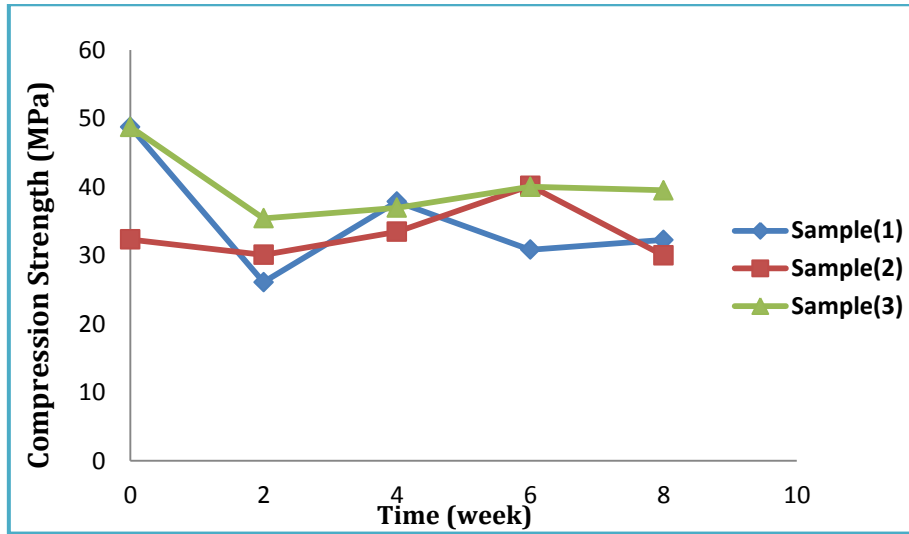
تم اختبار مقاومة المادة المترابكة للانضغاط باستخدام المكبس الهيدروليكي نوع (Ley Bold Harris No.36110) ، وبسلط الحمل على العينة بصورة تدريجية حتى حصول فشلها ويُعَيَّن التغير في الطول (Deflection). ان اقصى حمل تتحمله العينة (عند الفشل) يمثل اقصى قيمة لمقاومتها الانضغاط وتم حسابه وفق المعادلة (1) ، ومن العلاقة البيانية بين الاجهاد المسلط والانفعال الناتج تم تعيين معامل يونك للانضغاطية [6].

2-3 فحص صلادة السطح: Surface Hardness Test

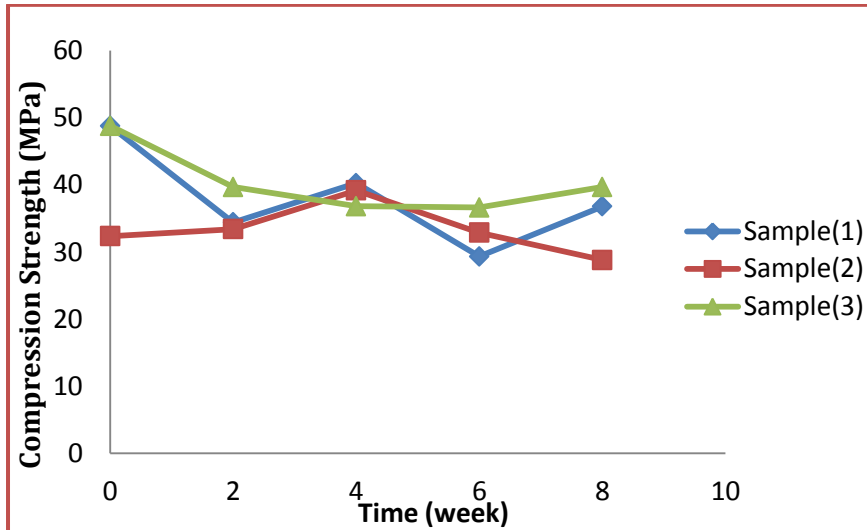
تم اختبار صلادة السطح لعينات البحث بطريقة (Shore D) باستخدام جهاز (Duroment Hardness) والمصنع في شركة (Time Group Ing.) وهو جهاز يدوي يستخدم لقياس صلادة البلاستيكيات الصلدة ومنها راتنج الايبوكسي [7]. وللجهاز أداة غرز نقطية يتم غرسها داخل سطح المادة بالضغط على الجهاز ، مع مراعاة ان تكون أداة الغرز ملاسمة تماماً لسطح العينة وبصورة عمودية ، مع توشي الدقة. وتكرر العملية عدة مرات في أماكن مختلفة من سطح العينة وبأخذ متوسط القراءات يتم تعيين صلادة سطح المادة ، والتي تمثل مقياساً لمقدار الخدش لسطح المادة (Surface Indentation).

3-3 فحص التوصيلية الحرارية:

لتعيين معامل التوصيل الحراري (K) لنماذج المترابكات ، استخدمنا طريقة قرص لي (Lee's Disk) ، وهو جهاز يستخدم في تعيين التوصيلية الحرارية للمواد الرديئة التوصيل والجهاز مصنع في شركة (Griffen & George) ، ويتألف من ثلاث أقراص (C, B, A) ومسخن كهربائي (Heater) يربط الى مجهر قدرة ، وتوضع العينة بين القرصين (B, A) ويقع المسخن الكهربائي بين القرصين (C, B) ،



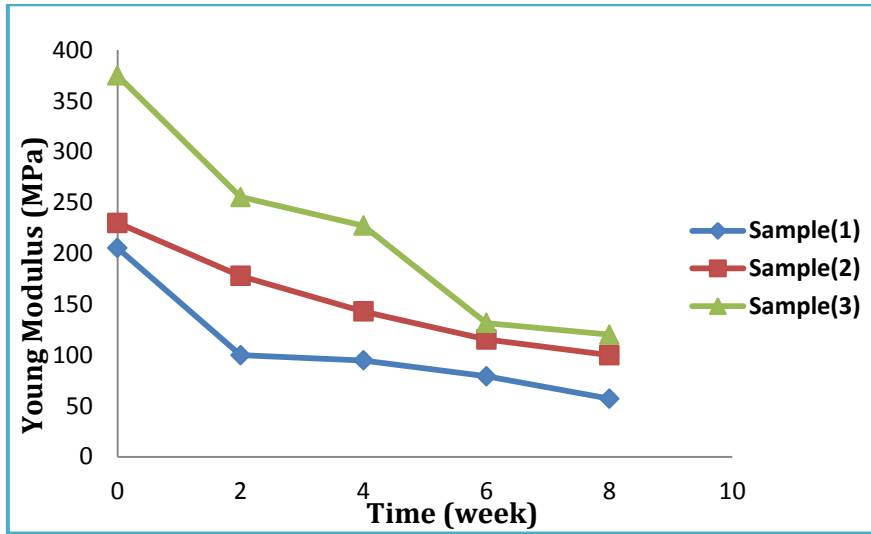
شكل(1): مقاومة الانضغاط قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 0.5N) كدالة للزمن



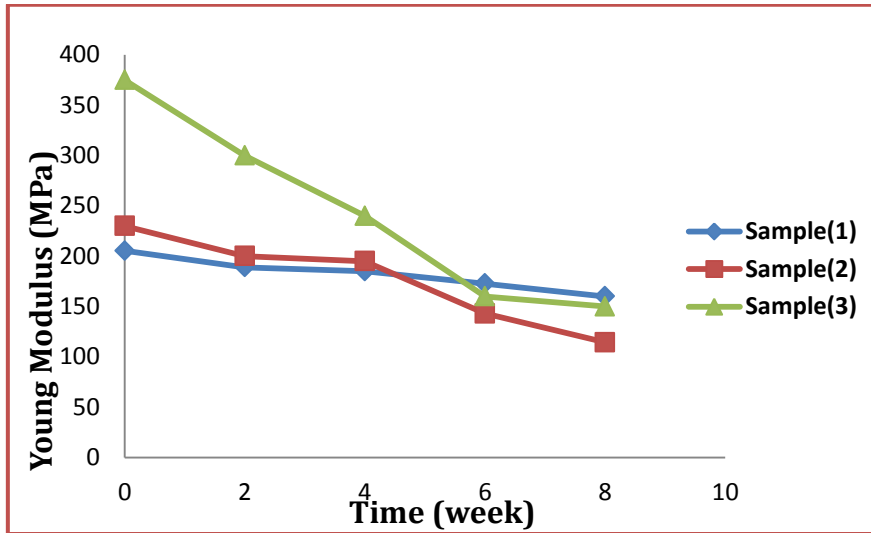
شكل(2): مقاومة الانضغاط قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 1N) كدالة للزمن

معامل مرونة المادة المتراكبة [12]. من جهة أخرى ، تعرض المادة المتراكبة للمحيط الكيميائي ينتج عنه مهاجمة هذه الأوساط الأكلة لمناطق الضعف في المادة عن طريق التدفق الانتشاري للمحاليل الكيميائية ، او بواسطة الشقوق الدقيقة جداً التي تنشأ على السطح البيئي ما يسهل عملية الامتصاص والتفاعل الكيميائي واللدونة وبالتالي انحلال المادة الأساس وتآكلها وهذا يتسبب في انخفاض معامل المرونة [13].

والشكلان (3)و(4) يوضحان قيم معامل المرونة للانضغاط ، وفي الظروف الطبيعية كان لنموذج المتراكب الهجين اعلى مما للنموذجين الاخرين ، ان ارتفاع معامل المرونة ناشئ من احتمالية ان الدقائق السيراميكية تصبح في تماس مع بعضها ، والسبب أحجامها الصغيرة وانتشارها في المادة الاساس (البوليمر) يؤدي ال تقيد حركة سلاسل البوليمر ما يجعل عملية الاسترخاء أكثر صعوبة وبالتالي زيادة



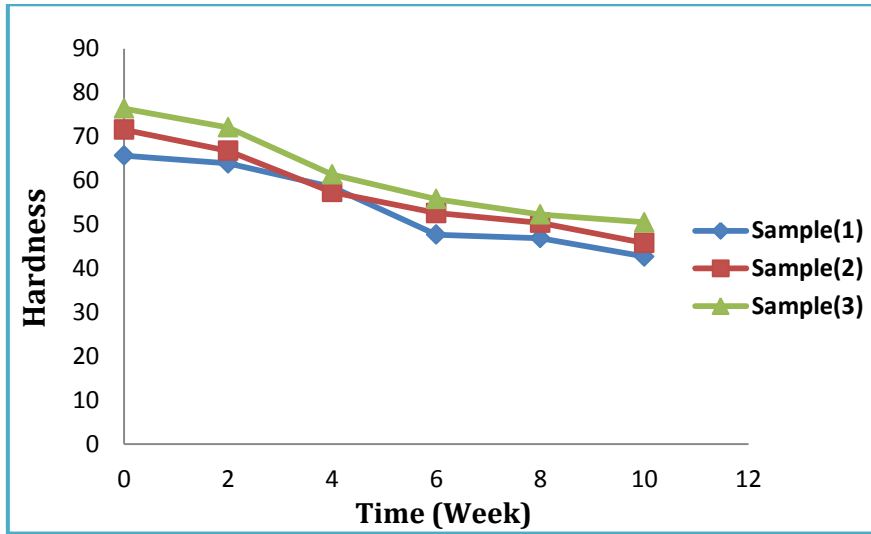
شكل(3): معامل المرونة للانضغاط قبل وبعد الغمر في محلول (HCl 0.5N) كدالة للزمن



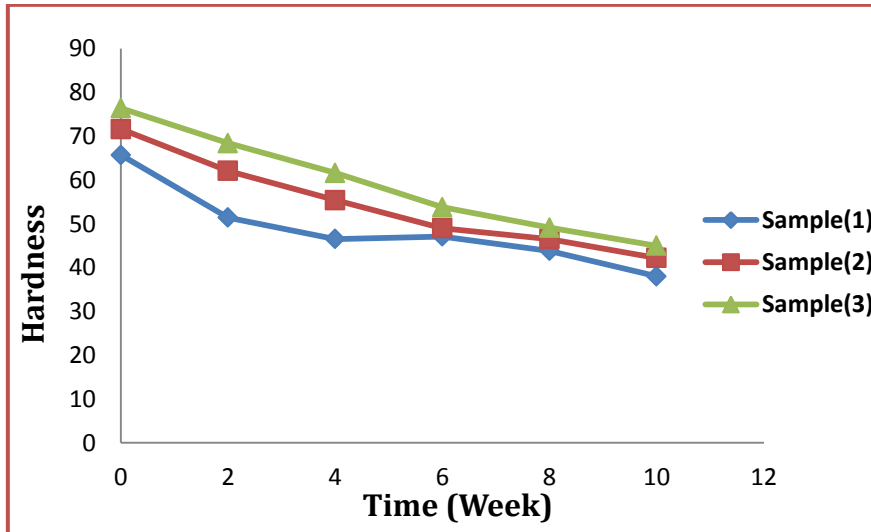
شكل(4): معامل المرونة للانضغاط قبل وبعد الغمر في محلول (HCl 1N) كدالة للزمن

وبالتالي زيادة الصلادة. وبعد غمر النماذج في محلول (HCl) لوحظ انخفاضاً واضحاً في قيم الصلادة لجميع النماذج إذ ان محلول الحامض ينفذ الى منطقة السطح البيني بين الدقائق والمادة الأساس ويؤدي الى اضعاف الترابط فيما بينها وزيادة المسامية وبالتالي امتصاص المادة للمحلول الكيميائي وهذا يؤدي الى زيادة ليونة المادة ويتسبب في فشلها [14].

يُلاحظ في الشكلين (5) و(6) ان المساحيق السيراميكية المستخدمة زادت من صلادة سطح المواد المترابكة الثلاث في الظروف الطبيعية ، وكانت اعلاها لنموذج المترابك الهجين (76.4) وذلك يعود الى الصلادة العالية للدقائق السيراميكية التي تنتشر خلال البوليمر وتعمل على سد الفراغات الناشئة اثناء عملية التصنيع ، والمسافات البينية ما يؤدي الى زيادة التراص وقوة الارتباط بينها وبين المادة الأساس



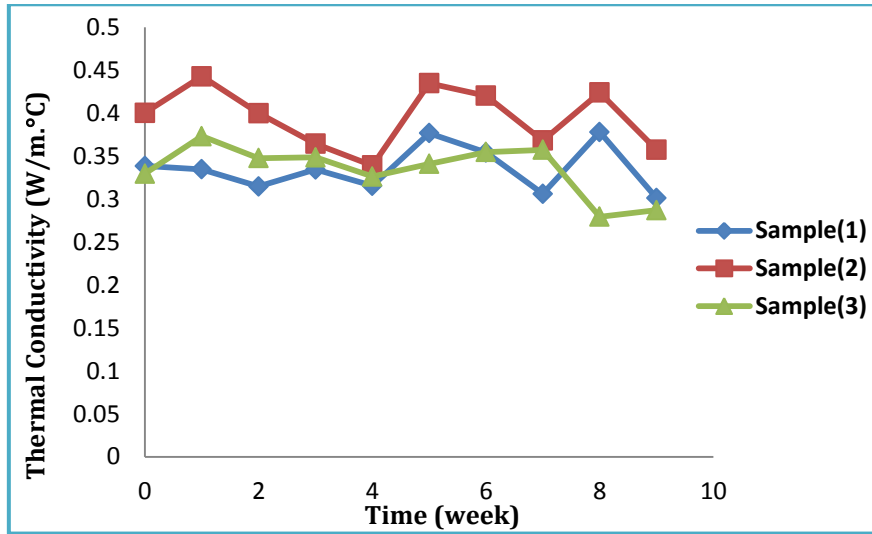
شكل(5): الصلادة قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 0.5N) كدالة للزمن



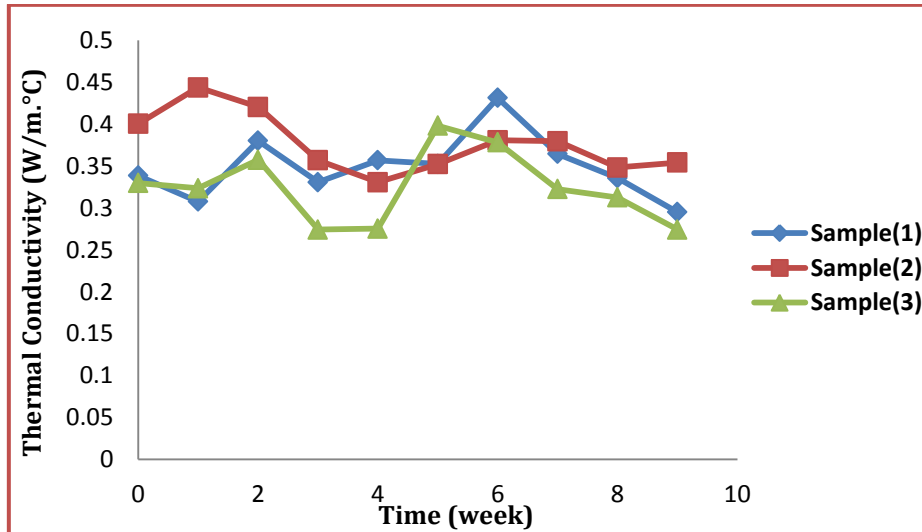
شكل(6): الصلادة قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 1N) كدالة للزمن

لقد لوحظ انخفاض قيم (K) للمترابك الهجين بعد الغمر بدرجة أكبر من المترابك الآخرين لان انتقال الطاقة الحرارية بهيئة موجة مرنة في البوليمرات تبقى عملية صعبة ومعقدة بسبب انقطاع البنية والتحول الى بنية أخرى وهذا يتسبب في خسارة الموجة جزءاً من طاقتها عند السطح البيئي ما بين المادة البوليمرية (الأساس) ومادة التدعيم ، وجزء آخر من الطاقة يضيع اثناء انتقال الموجة من مادة تدعيم الى أخرى تختلف عنها ، في حالة التدعيم بهجين [16].

نتائج اختبار التوصيل الحراري لنماذج المترابكات المحضرة يوضحها الشكلان (7) و(8) ويلاحظ تباين قيم K للمترابكات اذ ان اعلى قيمة لمعامل التوصيل الحراري (K) قبل الغمر كانت للمترابك (Ep+ZnO) واقلها كانت للنموذج الهجين (Ep+TiO₂+ZnO) ، ويُعزى اختلاف قيم (K) الى ان المواد السيراميكية المضافة تتباين خصائصها العزلية الواحدة عن الأخرى .وبعد الغمر بمحلول (HCl) أظهرت النتائج قيماً متقاربة لمعامل التوصيل الحراري للمترابكات. ان انتشار المحلول الكيميائي في المادة يعمل على اضعاف قوى الترابط ، كما ان طول فترة الغمر يزيد من عملية التحلل (Degradation) وبالتالي فشل المادة [15].



شكل(7): معامل التوصيل الحراري (K) قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 0.5N) كدالة للزمن



شكل(8): معامل التوصيل الحراري (K) قبل وبعد الغمر بمحلول (HCl 1N) كدالة للزمن

المصادر :

- [1] Donald, A. R. & Pradeep P.P "The Science &Engineering of Material" PWC 4th ed.456.2006.
- [2] الحمداني نجيبه عبدالله ، والشواك نور طابق "دراسة الخصائص الميكانيكية والحرارية لمتراكبات نانوية ZrO₂/PMMA "مجلة ديالى للعلوم الصرفة العدد:12 أبريل (2016).
- [3] Hamood, I. A "Impact behavior of epoxy blends and composites ", M.Sc. thesis, Department of Applied Sciences, University of Technology.(2015)
- [4] Reehard, J. D "Understanding Solids, the science of materials" Wiley SonsLtd. (2004).
- [5] Mona.U, Ahmad H. M, Belkes M. Dh "Effect of filler Grainsize on some physical Properties of nanocomposite based on blend Matrix " IOSR Journal of Engineering Vol.6, Issue 8,,(2016) PP 28-32.
- [6] Crawford, R.J, "plastic Engineering", 2nd Ed.,Pergamon Press,NewYork,(1987).

الاستنتاجات

- 1- إضافة مسحوق أوكسيد الخارصين (ZnO) بحجم نانوي حسن الخصائص الميكانيكية للمترابك (Ep+ZnO) بدرجة اكبر مما في حالة المترابك (Ep+TiO₂) والمترابك الهجين (Ep+TiO₂+ZnO).
- 2- امتلاك المترابك الهجين معامل توصيل حراري (K) اقل من المترابكين (Ep+ZnO) و (Ep+TiO₂).
- 3- امتصاص المترابكات لمحلول (HCl) أثر بخواصها الميكانيكية والفيزيائية على حدٍ سواء وكان تركيز (1N) اكثر تأثيراً من (0.5N).
- 4- بينت نتائج البحث ان التدعيم بمساحيق (ZnO) و (TiO₂) وبالهجين (TiO₂+ZnO) يُنتج مواد مترابكة بخصائص ذات تطبيقات صناعية وتكنولوجية وبعدي اقتصادية.

- Dioxide",Diyala Journal of Engineering Science ,Vol.5,No. 1, (2012).
- [13] C. Lhymn & J.M. Schultz, "Chemically- assisted fracture of thermoplastic PET reinforced with short E- glass fiber", Journal of Materials Science, Vol.18, No.10, PP.(2923-2938), October (1983).
- [14] S. Kulkarni D. dha C. Murthy and Kishore, "Analysis of filler- fiber Interaction in fly Ash Filled Short Fiber- Epoxy Composites using ultrasonic NDE", Bulletin of Materials Science, Vol.25, No.2, (2002).
- [15] Jasim B.S., Isured cured mail I "The effect of silanized alumina nano-filler addition on some physical and mechanical properties of heat of cured polymethacry denture base material, Journal of Baghdad college Dentsitry , 26(2014) 18.
- [16] Ahmad H. Alfalahi, Ebtisam Z. Khalaf "Effect Of Chemical Solution on Physical Properties of Epoxy/Al₂ O₃ Composite" IOSR Journal of Engineering (IOSR JEN), |V₁| PP 42-46.
- [7] Kopeliovich, D., "Shore (Durometer) Hardness Test," Subs & Tech, last modified: 28 Apr, (2012)
- [8] S.H.Alrubaiy , preparation and study of some physical and mechanical properties for hybrid epoxy particulated composites, doctoral diss, Baghdad university,(2008), Iraq.
- [9] Mocutkevic,J. and Bany,J "Epoxy Resin / carbon black Composites below the percolation threshold, Journal of Nanoscience and Nanotechnology . (2013),13(8): 5434 – 5439.
- [10] Hsieh T. H., Kinloch A. J., Masania K., Taylor A. C., and Sprenger S., "The Mechanisms and Mechanics of the Toughening of Epoxy Polymers Modified with Silica Nanoparticles", Polymer Vol.51, PP.6284-6294, (2010)
- [11] سعاد حامد لعبيبي الربيعي، "تحضير ودراسة بعض الخصائص الفيزيائية والميكانيكية لمتراكبات الايبوكسي الدقائقية الهجينة " ، اطروحة دكتوراه ، كلية التربية (ابن الهيثم) جامعة بغداد ، (2008)
- [12] Y.Zanaib Shnean, " Mechanical & Physical Properties of High Density Polyethylene Filled With Carbon Black & Titanium

Study of some Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Epoxy/TiO₂-ZnO Hybrid Nano Composites

Baraa J. Rashad Ahmad H. Al-Falahi Balkes M. Al-Dabagh

E.mail: dean_coll.science@uoanbar.edu.iq

Abstract:

It had been studied the effect of reinforcement by Nano Titanium Dioxide (nano-TiO₂) powder, Nano Zinc Oxide (nano-ZnO) powder [both of them with grain size of (10-30)nm], and the hybrid (TiO₂+ZnO) from the powder above (with 2wt.% concentration), on the mechanical properties and thermal conductivity for polymeric composites that it basis by epoxy resin which prepared by Hand Lay-up molding method. For prepared samples, it had been made compression strength, surface hardness and thermal conductivity tests in natural conditions (without immersion), and after the immersion in solution of diluted hydrochloric acid (HCl) with two normality (0.5N and 1N). Tests results showed that previous addition ceramic powders improved the mechanical properties for composite materials. The hybrid composite had higher compression strength, higher Elasticity strength and higher hardness, followed by (Ep+ZnO) composite. Also, the hybrid composite had less thermal conductivity coefficient (K).On the other hand, the composites immersion in diluted HCl solution led to affect their previous mechanical properties by negativity manner. The hybrid composite was the least affecting, and the acid expansion in composites led to oscillate the values of thermal conductivity coefficient. At the end of immersion time, the coefficient (K) dropped for hybrid composite more than two composites (Ep+TiO₂) and (Ep+ZnO).