

مطالعه‌ی مقاومت خراشی پلی اتیلن و کامپوزیت تقویت شده آن با نانوذرات کربنات کلسیم

نسیم بازوبندی^{۱*}، سیدمجتبی زبرجد^۲ و سیدعبدالکریم سجادی^۲

چکیده

در این پژوهش، بمنظور بررسی نقش نانوذرات کربنات کلسیم بر مقاومت خراش پلی اتیلن (PE)، آزمون خراش در شرایط گوناگون انجام پذیرفت. بدین منظور در ابتدا نمونه‌های نانوکامپوزیتی زمینه PE تقویت شده با درصد‌های وزنی متفاوت از نانوذرات کربنات کلسیم (۰، ۵، ۷/۵ و ۱۰) تولید گردید. برای بررسی ریزساختار نمونه‌های پلی اتیلن و پلی اتیلن تقویت شده با ۱۰٪ وزنی نانوذرات کربنات کلسیم، این نمونه‌ها در حلال تولوئن تبلور یافتند و بعد از اچ شدن با محلولی حاوی پتاسیم پرمنگنات، با استفاده از میکروسکوپ SEM مورد مشاهده قرار گرفتند. نمونه‌های نانوکامپوزیتی با استفاده از یک خراشنده‌ی مخروطی و در نیروهای عمودی ۵، ۱۵ و ۲۵ نیوتن و سرعت خراش ۱ mm/s مورد ارزیابی قرار گرفتند. برای بیان مقاوت ماده در مقابل فرایند خراشیدن، سختی خراش هر نمونه بدست آورده شد. سطح تعدادی از نمونه‌های خراش یافته به وسیله میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفت. تصاویر ریزساختار نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به پلی اتیلن، قطر اسفرولیت‌های نواری کاهش می‌یابد. نتایج آزمون خراش بیان می‌کند که افزودن نانوذرات کربنات کلسیم، به پلی اتیلن در تمام نیروهای عمودی و موجب افزایش مقاومت خراش نمونه‌ها می‌شود. البته این روند افزایش در نیروهای عمودی کوچک‌تر، محسوس‌تر می‌باشد. با مقایسه‌ی پلی اتیلن و نانوکامپوزیت حاوی ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم، مکانیزم تغییرشکل در نیروی کم‌تر از ۲۵ نیوتن، برای هر دو یکسان بوده و از نوع شخم زدن نرم است. در حالی که در نیروی ۲۵ نیوتن، برای PE، آسیب پولک ماهی و برای کامپوزیت از نوع سیلان مومسان می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن، نانوذرات کربنات کلسیم، فیلم، تغییرشکل سطحی، خراش.

۱- کارشناس ارشد مهندسی مواد دانشگاه فردوسی مشهد

۲- استاد دانشگاه فردوسی مشهد

*- نویسنده مسئول مقاله: N.Bazoubandi@gmail.com

پیشگفتار

کاربرد پلیمرهای گرمانرم، در صنایع خودروسازی، هوافضا، الکترونیک و غیره، که در آنها مقاومت ماده به آسیب سطحی اهمیت بالایی دارد، به صورت قابل توجهی رو به گسترش است. گرمانرم-هایی همچون پلی اتیلن، مقاومت شیمیایی بسیار خوبی دارند، در حالی که حساسیت آنها به آسیب سطحی از جمله خراش، یک مسئله‌ی جدی است [۱]. برای این که پلیمرها، ظاهر خوب داشته باشند، نیاز است که حساسیت کم‌تری به آسیب سطحی مکانیکی (همچون مقاومت خراشی خوب) از خود بروز دهند و سفید شدن ناشی از تنش^۱ در آنها رخ ندهد. سفید شدن ناشی از تنش، از لحاظ زیبایی ظاهری پلیمر نامطلوب است [۲]. البته در این بین نگرانی بسیار مهمتری در مورد خراش‌ها وجود دارد. سطح خراش‌ها می‌تواند به عنوان نقاط تمرکز تنش عمل کند که ظرفیت تحمل محصولات را کاهش می‌دهد و در نهایت منجر به شکست و از دست رفتن ناگهانی آنها می‌شود، مخصوصاً اگر در معرض بارگذاری کششی، ضربه یا خستگی قرار گیرد [۳]. در مورد بارگذاری کششی و خستگی، می‌توان به این صورت مطرح کرد که مکانیزم‌های جذب انرژی تحت تنش موجود تقریباً توان خود را از دست می‌دهند؛ پس کاربرد تنش بیش‌تر که در بارگذاری بوجود می‌آید، منجر به شکست زودتر خواهد شد. بنابراین، برای افزایش کاربرد مواد پلیمری گرمانرم، کاهش حساسیت به آسیب خراش در آنها، بسیار مهم است [۱].

تغییر شکل خراش به شدت به درصد بلورینگی، وزن مولکولی، مدول و استحکام تسلیم وابسته است. مدول و تنش تسلیم بزرگ‌تر، مقاومت خراش را افزایش می‌دهند [۴]. پلیمرهایی با زنجیره‌های مولکولی کوچک‌تر، مقاومت خراش بیش‌تری در مقایسه با پلیمرهایی با زنجیره‌های بلندتر، نشان می‌دهند. هم‌چنین بیان شده است که افزایش بلورینگی، مقاومت خراش پلیمر را افزایش

می‌دهد [۳]. متغییرهای خارجی که بر آزمون خراش تاثیرگذارند شامل نیروی عمودی خراش، هندسه‌ی خراشنده که مقدار کرنش اعمال شده را تعیین می‌کند، سرعت خراش، ویژگی‌های اصطکاکی فصل مشترک و دمای آزمون می‌باشد [۵].

یکی از روش‌های بهبود مقاومت سطحی این مواد، نانوکامپوزیت کردن آنها می‌باشد. در حقیقت نانوکامپوزیت‌های پلیمری، پلیمرهایی هستند که با ذراتی در ابعاد نانو، معمولاً در بازه‌ی ۱-۱۰۰ nm، تقویت می‌شوند. این مواد، در مقایسه با کامپوزیت-های تقویت شده با پرکننده‌هایی با ابعاد میکرون، خواص مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و مقاومتی بهتری، نشان می‌دهند. تقویت کردن پلیمرها، با نانوذرات، مدول الاستیک و استحکام کششی را بهبود می‌بخشد. این اعتقاد وجود دارد که شکل-گیری موضعی و کلی پلیمرها در مجاورت نانوذرات، به علت عکس‌العمل ذره و زمینه و محبوس شدن زنجیره‌های پلیمری، با پلیمر بدون حضور نانوذرات، متفاوت است [۶].

پلی اتیلن با توجه به کاربرد فراوانی که در زمینه‌های گوناگون دارد، ولی یک محدودیت قابل توجه دارد و آن مقاومت کم این ماده نسبت به آسیب خراش است. بمنظور بهبود رفتار مکانیکی پلی اتیلن، افزودن فاز سرامیکی بسیار رایج است. با وجود پژوهش‌هایی که در رابطه با رفتار خراش پلیمرها و نانوکامپوزیت‌های آنها، وجود دارد اما هنوز رفتار خراش نمونه‌های پلی اتیلن و کامپوزیت تقویت شده با نانوذرات کربنات کلسیم مورد بررسی قرار نگرفته است. بنابراین، در این پژوهش، اثر نانو ذرات کربنات کلسیم، روی رفتار خراش فیلم پلی اتیلن از جنبه‌ی پهنا، سختی خراش و مکانیزم تغییرشکل، مورد ارزیابی قرار گرفته است.

مواد و روش پژوهش

مواد اولیه

در این پژوهش از پلی اتیلن با چگالی متوسط با نام تجاری P3840 UA، محصولی از شرکت

¹- Stress Whitening

خراشندهی آن از نوع فروروندهی راکول C است که روی بازوی ثابت دستگاه، نصب شده است. بمنظور اعمال نیروی عمودی خراش، از وزنه‌های گوناگون استفاده می‌شود. برای آزمون خراش، فیلم مورد آزمایش روی صفحه‌ی متحرک ثابت شده و نیروی خراش در دمای اتاق روی سطح نمونه‌ها اعمال شد. در این پژوهش، سه نیروی عمودی ۵، ۱۵ و ۲۵ نیوتن در سرعت خراش ثابت ۱ mm/s، اعمال شد و خراش‌هایی با طول ۳ cm ایجاد گردید. شکل (۲) تصویر شماتیکی از دستگاه خراش توصیف شده و اجزاء آن را نشان می‌دهد. برای اندازه‌گیری پهنای خراش پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌هایش، برای هر ماده تعداد ۵ نمونه در شرایط مشابه مورد آزمون خراش قرار گرفته و پهنای آن در ۱۰ ناحیه، اندازه‌گیری شد و متوسط آنها، ارائه گردید.

ارزیابی میکروسکوپی

بمنظور بررسی ظاهر و ابعاد آسیب خراش ایجاد شده روی فیلم‌های پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن، از میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1450 ساخت شرکت فیلیپس، استفاده گردید. به دلیل نارسانا بودن نمونه‌ها و جلوگیری از تجمع الکترون، روی سطح آنها، لایه‌ی نازکی از آلیاژ طلا - پالادیم پوشش داده شد.

نتایج و بحث

نقش نانوذرات بر روی ریزساختار پلی‌اتیلن

شکل‌های (۳) و (۴)، به ترتیب نشان‌دهنده‌ی تصاویر SEM از سطح نمونه‌های متبلور شده‌ی پلی‌اتیلن و پلی‌اتیلن - ۱۰ wt% کربنات کلسیم در حلال تولوئن، است. با توجه به تصاویر، ساختار اسفرولیت نواری ۲ که مشخصه‌ی آن نوارهای متحدالمرکزی است که از یک هسته‌ی مرکزی رشد کرده‌اند [۱]، در هر دو نمونه وجود دارد. در این تصاویر ساختار لایه‌ای اسفرولیت مخصوصاً برای

پتروشیمی اراک، به عنوان زمینه کامپوزیت استفاده شد. از نانو ذرات کربنات کلسیم رسوبی^۱ با نام تجاری Socal312 و محصولی از شرکت Solvay فرانسه، که سطح آن با اسید استتاریک اصلاح شده، به عنوان تقویت کننده، استفاده شد. ذرات با ظاهری نامنظم و ابعاد حدود ۷۰ نانومتر بوده که در شکل (۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از این ذرات ارائه شده است.

نمونه‌سازی

برای تهیه‌ی نمونه‌های پلی‌اتیلن خالص و نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن پر شده با نانوذرات کربنات کلسیم با درصدهای وزنی ۵، ۷/۵ و ۱۰، پودر پلی‌اتیلن به همراه درصد وزنی مناسبی از پودر کربنات کلسیم، در دستگاه مخلوط‌کن مدل MM400 ساخت شرکت Retsch کشور آلمان به مدت ۱۰ دقیقه با فرکانس ۲۰ Hz مخلوط شد. مخلوط‌کن متشکل از دو استوانه با حجم mL ۵۰ بوده که در هر استوانه ۳۹ گلوله با قطر mm ۱۰ و ۳۸ گلوله با قطر mm ۴ به کار رفت. در مرحله بعد برای تولید فیلم‌های پلی‌اتیلن خالص و تقویت شده با نانوذرات کربنات کلسیم، پودر موردنظر در دمایی ۱۸۰-۱۵۰ °C به مدت ۱۵ دقیقه، تحت قالب‌گیری فشاری قرار گرفتند و نمونه‌های تولید شده در دمای محیط خنک شدند. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ی پلی‌اتیلن و کامپوزیت حاوی ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم، نمونه‌ها در حلال تولوئن متبلور شدند. سپس با استفاده از محلولی حاوی اسید سولفوریک، اسید فسفریک و پتاسیم پرمنگنات، به ترتیب با نسبت‌های وزنی ۶۵/۸، ۳۲/۹ و ۱/۳ wt% اچ شدند [۱].

آزمون خراش

دستگاه آزمون خراش مورد استفاده، دارای یک صفحه‌ی متحرک و یک بازوی ثابت بوده که سوزن

² - Banded Spherulite

¹ - Precipitated Calcium Carbonate

نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص، بیش‌تر است. از این‌رو، توقف رشد اسفرولیت‌ها با برخورد با اسفرولیت‌های دیگر در نانوکامپوزیت نسبت به پلیمر خالص، زودتر اتفاق می‌افتد و اسفرولیت‌های کوچک‌تری در نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود [۷]. بنابراین، علت کاهش اسفرولیت‌های پلی‌اتیلن، در حضور ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، نیز به افزایش مناطق جوانه‌زنی برمی‌گردد. اگرچه که اسفرولیت‌ها، از نظر علمی مورد توجه هستند ولی از لحاظ صنعتی نیز دارای اهمیت می‌باشند، زیرا ساختار اسفرولیتی، می‌تواند با خواص مکانیکی ضعیف و ترک‌زایی همراه باشد؛ از این‌رو، افزودن عوامل جوانه‌زا، برای کاهش ابعاد اسفرولیت به مقادیری کم‌تر از میکرون، رایج است [۸].

نقش نانوذرات بر روی سختی خراش پلی‌اتیلن

برای مقایسه‌ی پهنای خراش در پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده آن با درصد‌های وزنی ۵، ۷/۵ و ۱۰٪، نمودار پهنای متوسط شیار خراش، برای نیروهای عمودی ۵، ۱۵ و ۲۵ نیوتون، در شکل (۵) رسم شده است. به‌گونه‌ی کلی با مشاهده نمودار می‌توان ادعا کرد که افزودن نانوذرات کربنات کلسیم باعث کاهش پهنای خراش در هر کدام از نیروهای عمودی خراش می‌شود. چنین تاثیر مثبتی از نانوذرات بر کاهش پهنای خراش پلیمر در آزمون خراش پلیمر^۲ PMMA تقویت شده با نانوذرات آلومینا نیز ذکر شده است [۹]. نکته‌ی دیگری که از نمودار می‌توان برداشت کرد این است که با افزایش نیروی خراش، تاثیر مثبت افزایش درصد وزنی کربنات کلسیم برای کاهش پهنای خراش، کاهش می‌یابد.

عدد سختی خراش کمیتی است که با عبارت نیرو بر واحد مساحت بیان می‌شود، که مقاومت سطح جامد به فرورفتگی در مقابل یک سوزن متحرک با شعاع نوک معین و تحت نیروی عمودی و سرعت ثابت را توصیف می‌کند. بر طبق استاندارد

پلی‌اتیلن خالص کاملاً آشکار است و می‌توان نوارهای برجسته‌ای را مشاهده کرد که در واقع تجمعی از لایه‌های بلورین پلیمر هستند که به صورت موازی در کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. تصویر SEM برای اسفرولیت‌های پلی‌اتیلن - ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم، نشان‌دهنده‌ی حفرات فراوانی است که در بین نوارهای اسفرولیت وجود دارد. برای تشکیل یک اسفرولیت، لایه‌های پلیمری در سه بعد رشد کرده و یک کره را بوجود می‌آورند. اما زمانی که نانو ذرات کربنات کلسیم در زمینه وجود داشته باشند، همچون سدهایی بر سر راه لایه‌های در حال رشد قرار می‌گیرند. بنابراین، رشد لایه‌ها با رسیدن به این ذرات متوقف می‌شود در نتیجه فضای جلوی آنها خالی می‌ماند و ظاهر یک حفره را بوجود می‌آورد.

با مقایسه‌ی تصاویر می‌توان کاهش ابعاد اسفرولیت‌ها را در حضور فاز تقویت‌کننده‌ی کربنات کلسیم، مشاهده کرد. ابعاد اسفرولیت‌ها با استفاده از تصاویر SEM، اندازه‌گیری شد که متوسط این مقدار برای پلی‌اتیلن خالص، ۲۲/۳ μm و برای پلی-اتیلن - ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، ۱۴/۶ μm است. این کاهش ابعاد اسفرولیت ناشی از حضور نانوذرات کربنات کلسیم، است.

در حقیقت نانوذرات کربنات کلسیم موجود در زمینه‌ی پلی‌اتیلن، به عنوان عوامل جوانه‌زا برای جوانه‌زنی ناهمگن^۱ بشمار می‌روند. هنگامی که یک نانوکامپوزیت پلیمری متبلور می‌شود، مکان‌های فراوانی برای جوانه‌زنی اسفرولیت وجود دارد که موجب می‌شود، جوانه‌های زیادی در حین تبلور تشکیل شوند. هم‌چنین ذرات پرکننده، همچون موآنی هستند که باعث اختلال در حرکت زنجیره‌های پلیمری می‌شوند؛ بنابراین، سرعت رسیدن زنجیره‌ها به لایه‌های بلورین در حال رشد، برای کامپوزیت کم‌تر از پلیمر خالص می‌باشد. با در نظر گرفتن این تاثیرات، می‌توان بیان کرد که نسبت سرعت جوانه‌زنی اسفرولیت به سرعت رشد آن، در

^۲ - PMMA: Poly(methyl methacrylate)

^۱ - Heterogeneous

نخواهد ماند که بتوان آن را خراش نامید و پهنای آن را بدست آورد و در نتیجه سختی خراش هم برای این مورد وجود ندارد. یک ماده‌ی ویسکوالاستیک، رفتاری مابین دو حالت قبل دارد و شکل هندسی منطقه‌ی تماس، ظاهری بین نیم دایره و دایره‌ی کامل دارد و از این رو مقدار q مقداری مابین ۱ و ۲ فرض می‌شود ($1 < q < 2$) [۱۲,۱۱].

این نکته قابل ذکر است که روش مشخصی برای اندازه‌گیری تجربی مقدار q ، وجود ندارد و در منابع علمی هم، مقدار تجربی یا تئوری q برای پلیمرها ارائه نشده است. از این جهت تعدادی از محققان به صورت اختیاری مقدار q را معادل با ۱ و تعدادی معادل به ۱/۵ در نظر گرفته‌اند. با این حال، برای این پژوهش q معادل با ۱/۵ اختیار شد تا تغییرشکل ناشی از خراش برای پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌هایش، حالتی بین تغییرشکل الاستیک کامل و مومسان کامل در نظر گرفته شود.

مقادیر سختی خراش برای پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌هایش، با استفاده از پهنای خراش متوسط، با استفاده از رابطه‌ی (۲) محاسبه شد. در شکل (۶)، منحنی سختی خراش برای پلی‌اتیلن و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، در نیروهای عمودی خراش ۵ و ۱۵ نیوتن، بر حسب درصد فاز تقویت‌کننده، ارائه شده است. بر طبق منحنی، مشاهده می‌شود که سختی خراش با افزایش درصد فاز تقویت‌کننده‌ی کربنات کلسیم افزایش یافته است و نهایتاً فیلم نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم در نیروی ۵ N، بیش‌ترین سختی خراش یعنی ۷۷/۵ MPa را دارد. بنابراین، نانوذرات کربنات کلسیم به عنوان یک تقویت‌کننده موجب افزایش مقاومت نانو کامپوزیت پلی‌اتیلن، در مقابل آسیب خراش می‌شود.

همان‌گونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، با افزایش نیروی عمودی، عدد سختی برای نانوکامپوزیت‌ها، کاهش می‌یابد، در حالی که مقدار سختی برای پلی‌اتیلن خالص، تقریباً ثابت است.

ASTM [۱۰] سختی خراش مشابه با روش محاسبه‌ی سختی در دندان‌گذاری عمودی، از تقسیم نیروی عمودی به مساحت تماس، تعیین می‌شود که در رابطه‌ی (۱) ارائه شده است.

$$H_s = \frac{8F_n}{\pi w^2} \quad (1)$$

در رابطه‌ی بالا H_s ، سختی خراش بر حسب F_n ، MPa، نیروی عمودی اعمال شده بر حسب N و w پهنای خراش بر حسب mm است.

رابطه‌ی قبل برای محاسبه‌ی سختی خراش پلیمرها مناسب نمی‌باشد، زیرا پلیمرها رفتار ویسکوالاستیک - مومسان دارند. هنگامی که در فرایند خراش مقداری تغییرشکل مومسان رخ دهد، ماده‌ی پلیمری در حین خراش، نیمه‌ی جلویی خراشنده را به‌گونه کامل تحمل می‌کند ولی تنها بخشی از نیمه‌ی عقبی آن را تحمل می‌کند که اندازه‌ی بخشی که به‌وسیله ماده در نیمه‌ی عقبی نوک خراشنده تحمل می‌شود، به مقدار بازیابی پلیمر بستگی دارد. بنابراین، برای عکس‌العمل‌های ویسکوالاستیک - مومسان، سختی خراش H_s ، با استفاده از رابطه‌ی (۲) محاسبه می‌شود [۱۲,۱۱]:

$$H_s = q \frac{4F_n}{\pi w^2} \quad (2)$$

در رابطه‌ی (۲)، پارامتر q برای مواد گوناگون، متفاوت است و به چگونگی تحمل خراشنده به‌وسیله ماده مرتبط است. برای مواد با تغییرشکل کاملاً مومسان، بعد از تغییرشکل هیچ‌گونه بازیابی^۱ رخ نمی‌دهد و از این‌رو، نمونه، نیمه‌عقبی خراشنده را حمل نمی‌کند و تنها نیمه‌ی جلویی به‌وسیله نمونه حمل می‌شود. پس مقدار q برای این گروه از مواد ۲ در نظر گرفته می‌شود، زیرا شکل هندسی محل تماس خراشنده و سطح نمونه، نیم‌دایره است. برای ماده‌ای که در محل تماس رفتار کاملاً الاستیک دارد، برگشت آنی به حالت اولیه بعد از تغییرشکل خراش، باعث می‌شود که نمونه، به‌گونه کامل نیمه‌ی عقبی خراشنده را حمل کند و شکل هندسی تماس برای این مورد، دایره‌ی کامل است. با این حال برای این ماده، بعد از عبور خراشنده، هیچ شیاری باقی

¹ - Recovery

وابسته است [۱۳]. پس افزایش درصد کربنات کلسیم باعث افزایش مدول الاستیک و در نتیجه کاهش عمق خراش و پهنای خراش می‌شود ولی از سویی دیگر باعث افزایش مقدار تنش کششی در پشت خراشنده، می‌گردد. این رفتار در نتایج تانیرو و همکارانش^۱ [۱] بر روی رفتار خراش نمونه‌های پلی-اتیلن تقویت شده با کربنات کلسیم، نیز بیان شده است. افزایش تنش کششی پشت نوک خراشنده، موجب کشیده شدن سطح نمونه در پشت خراشنده می‌شود و از این‌رو، مقدار تغییر شکل سطح را افزایش می‌دهد و در نتیجه پهنای خراش را بیش‌تر می‌کند. با این شرایط، تقابل پیچیده‌ی بین این دو اثر تعیین می‌کند که پهنای خراش با افزایش درصد فاز تقویت‌کننده، افزایش یا کاهش یابد. با توجه به این که در نانوکامپوزیت مورد بحث، پهنای خراش با افزایش درصد CaCO_3 ، کاهش می‌یابد، می‌توان نتیجه گرفت که اثر کاهش عمق فرورفتن ناشی از افزایش مدول، نسبت به افزایش تنش کششی پشت خراشنده، غالب‌تر است. ولی با افزایش نیروی عمودی خراش، نقش تنش کششی ناشی از خراش، بیش‌تر می‌شود، در حالی که نقش مدول الاستیک در کاهش عمق فرو رفتن خراشنده در سطح نمونه، تغییری نمی‌کند.

علت کاهش سختی خراش با افزایش نیروی عمودی خراش برای نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن، را نیز می‌توان به افزایش تنش کششی نسبت داد. هرچه نیروی عمودی بیش‌تر شود، این تنش افزایش بیش‌تری می‌یابد. با توجه به حضور نانوذرات در زمینه، تنش بیش‌تر منجر به افزایش تمرکز تنش در نواحی فصل مشترک و احتمالاً جدایش در این نواحی شده، و همین پدیده عاملی برای افزایش تغییر شکل مومسان در نیروهای عمودی بزرگ‌تر می‌شود. بنابراین، کاهش سختی خراش در نانوکامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود، در حالی که این روند برای پلی‌اتیلن وجود ندارد.

بر اساس بررسی‌های گوناگون که به‌وسیله محققان انجام شده، این نتیجه حاصل شده است که مدول الاستیک و تنش تسلیم دو خاصیت مهم مکانیکی هستند که مقاومت ماده به تغییر شکل خراش را تعیین می‌کنند. به‌گونه کلی مدول الاستیک و تنش تسلیم بزرگ‌تر، موجب مقاومت بیشتر ماده به تغییر شکل خراش می‌شود [۱۳،۴]. مدول و تنش تسلیم بزرگ‌تر، با رفتار الاستیکی بیش‌تری همراه است که برای بهبود مقاومت ماده به آسیب ناشی از خراش هم در سطح و هم در زیر سطح، بسیار با اهمیت است. زیرا مدول و بازیابی الاستیک، عمق باقیمانده‌ی خراش و تنش تسلیم وسعت منطقه‌ی مومسان را در ماده‌ی پلیمری خراشیده شده، تعیین می‌کند [۱۳،۴]. بنابراین، فرایند خراش در پلیمرهایی با سخت‌پایی بیش‌تر، عمق کم‌تری ایجاد می‌کند و در پلیمرهایی که تنش تسلیم بزرگ‌تری دارند، منطقه‌ای که سیلان مومسان ناشی از خراش در آن رخ داده، کوچک‌تر است. البته وجود مدول الاستیک بزرگ علاوه بر کاهش عمق نفوذ خراشنده، موجب افزایش تنش کششی در طول خراش و دقیقاً روی سطح ماده و در پشت خراشنده-ی متحرک، می‌گردد [۱۳،۴].

بر طبق نتایج پژوهش صاحبیان و همکارانش [۱۴] بر روی مواد مشابه، بیان شده است که افزایش درصد فاز تقویت‌کننده‌ی CaCO_3 در زمینه‌ی پلی‌اتیلن، موجب افزایش مدول الاستیک و تنش تسلیم، می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که کاهش پهنای خراش و نتیجتاً افزایش سختی خراش، با افزایش درصد کربنات کلسیم، به علت افزایش تنش تسلیم و مدول الاستیک در این نانوکامپوزیت‌ها است.

همان‌گونه که قبلاً بیان شد، با افزایش نیروی عمودی خراش، اثر مثبت کاهش پهنای خراش نانوکامپوزیت‌ها، کاهش می‌یابد. علت این رفتار را می‌توان به افزایش تنش کششی اعمال شده در پشت خراشنده، در حین خراش نسبت داد زیرا مقدار این تنش به شدت به مدول الاستیک نمونه

¹ - M.Tanniru et al

نقش نانوذرات بر روی مکانیزم تغییرشکل خراش پلی اتیلن

در شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح خراش فیلم پلی اتیلن و نانوکامپوزیت حاوی ۱۰ درصد وزنی کربنات کلسیم، در نیروهای خراش ۵ و ۱۵ نیوتن، ارائه شده است. با توجه به تصاویر میکروسکوپ نوری، مشاهده می شود که در نیروهای ۵ و ۱۵ نیوتن، مکانیزم تغییر شکل مشابهی برای پلی اتیلن و نانوکامپوزیت حاوی ۱۰٪ کربنات کلسیم، وجود دارد که هیچ مشخصه‌ی ظاهری خاصی همچون پارگی یا ترک ندارد. بنابراین، طبق تعریف انواع تغییر شکل این مکانیزم تغییر شکل مومسان از نوع "شخم زدن نرم"^۱ می باشد [۱۱].

با توجه به نقشه‌های خراش (با نقشه‌های تغییرشکل خراش) که بر حسب نیروی عمودی و زاویه‌ی خراشنده‌ی مخروطی (مقدار کرنش اعمال شده)، به وسیله بریسکو و همکارانش^۲ برای پلی اتیلن تهیه شده است، مد تغییرشکل غالب که در حین خراش در سطح پلی اتیلن ایجاد می شود، "شخم زدن نرم" است [۱۲]. هنگامی که پلیمر خراشیده شده نرم باشد، یا شدت تغییرشکل خراش کم باشد، مکانیزم تغییرشکل "شخم زدن انعطاف پذیر" است که در آن هیچگونه شکست و پارگی ماده وجود ندارد [۱۱]. بنابراین این نقشه‌ها، وجود چنین مکانیزمی در نمونه‌های پلی اتیلن و نانوکامپوزیت-هایش، را تصدیق می کند.

شکل (۸) تصویر SEM از سطح فیلم پلی اتیلن که در نیروی عمودی ۲۵ نیوتن خراشیده شده، را نشان می دهد. همان گونه که در تصویر مشاهده می شود، تغییرشکل غالب همچنان "شخم زدن" است که ترک‌هایی سهمی گون و متناوب که جهت خراش را نشان می دهند، در قسمت میانی شیار خراش وجود دارد. با توجه به ظاهر سطح خراش، می توان آن را آسیب "پولک ماهی"^۳ نامید [۱۳]. آسیب پولک ماهی نوعی از تغییرشکل

مومسان است که ظاهر آن به صورت آسیب مقعر شکل متناوبی است که به جهت خراش اشاره دارد و اغلب با کشش مومسان نمونه، زیر نوک خراشنده بوجود می آید و یکی از اشکال رایج برای آسیب پلیمرهای پایه پلی پروپیلنی است [۱۲].

پدیده‌ی "چسبیدن - لغزش"^۴، هنگامی که در طول خراش، تغییرات متناوبی در سرعت واقعی خراشنده نسبت به سطح ماده اتفاق بیفتد، رخ می دهد. این تغییر در سرعت خراش، به دلیل ماهیت تماس سطحی بین خراشنده و سطح ماده، محلی که چسبیدن و جدا شدن نوک خراشنده و ماده به صورت موضعی و مکرر رخ می دهد، بوجود می آید. هنگامی که سرعت حرکت نوک خراشنده نسبت به سطح ماده، افت می کند، پدیده‌ی "چسبیدن" رخ می دهد. در طول مرحله‌ی "چسبیدن" با این که تقریباً نوک خراشنده و سطح نسبت به هم حرکتی ندارند ولی خراشنده اعمال تنش به سطح ماده را ادامه می دهد که منجر به تغییرشکل ماده‌ی زیر خراشنده می شود. تنش‌های افقی که در طول مرحله‌ی "چسبیدن" اعمال می شود، کمتر از تنش بحرانی ماده است اما با گذشت زمان افزایش می یابد. پس از این که این تنش‌ها به تنش بحرانی ماده رسیدند، مرحله "لغزش" شروع می شود. در نتیجه سرعت حرکت نوک خراشنده نسبت به سطح ماده تا مقدار سرعت اسمی خراش (سرعتی که به عنوان سرعت خراش اعلام می شود) افزایش می یابد، زیرا مقاومت در مقابل حرکت نوک خراشنده، کاهش یافته است. در طول مرحله‌ی "لغزش" خراشنده از روی برآمدگی ناشی از تجمع ماده‌ی جلوی خراشنده، می لغزد که در این مرحله نوک خراشنده ممکن است تماس کامل خود را با سطح ماده از دست بدهد. پس از این که تنش اعمال شده به مقادیر کمتر از تنش بحرانی افت پیدا کرد، مرحله‌ی "لغزش" پایان می یابد و در نتیجه مرحله‌ی "چسبیدن" هنگامی که بین خراشنده و سطح ماده، تماس مجدد برقرار می شود، آغاز می گردد [۱۳، ۱].

¹-Ductile Ploughing

²-B. J. Briscoe *et al*

³-Fish-Scale

⁴- Stick-Slip

باشد. با وجود سیلان مومسان، ولی همچنان ماهیت متناوب در آسیب خراش مشاهده می‌شود که ناشی از پدیده‌ی "چسبیدن - لغزش" است و تقریباً ترک-هایی سهمی‌گون، مشابه با پلی‌اتیلن خالص، می‌توان در سطح خراش کامپوزیت مشاهده کرد.

در شکل (۹)، ناحیه‌ی ناشی از پارگی پلیمر در سطح خراشیده شده‌ی نانوکامپوزیت حاوی ۱۰٪ کربنات کلسیم، با دایره سفید مشخص شده است. با توجه به این که هرچه ذرات تقویت کننده، ریزتر و درصد وزنی به کار رفته در کامپوزیت، بیش‌تر باشد، امکان آگلومره شدن آنها بیش‌تر می‌گردد. در نتیجه نانوذرات بیش‌تر تمایل به آگلومره شدن دارند. با افزایش اندازه‌ی نانوذرات به واسطه‌ی آگلومره شدن آنها، تمرکز تنش در نواحی اطراف این ذرات به مقدار زیادی افزایش می‌یابد. هم‌چنین فصل مشترک این نانوذرات آگلومره شده، با زمینه، استحکام پایینی داشته و حفراتی در این نواحی ایجاد شده که با ادامه روند اعمال تنش، این ریزحفرات به هم متصل شده و باعث ایجاد ترک و گسترش آن می‌شوند. به‌گونه کلی نقش ذرات آگلومره شده بر تمرکز تنش به دو قسمت تقسیم می‌شود که اولاً آگلومره شدن باعث کاهش نقاط تمرکز تنش می‌شود. ثانیاً اندازه‌ی تنش در همین نقاط تمرکز تنش موجود، افزایش قابل توجهی دارد، پس به همین دلیل است که جدایش در فصل مشترک ذرات بزرگ‌تر، در تنش کم‌تری نسبت به ذرات کوچک‌تر اتفاق می‌افتد [۱۵].

از این‌رو، تشکیل پارگی مطرح شده می‌تواند به رشد ترک ناشی از جدایش در فصل مشترک ذرات تقویت کننده، نسبت داده شود. یعنی این که ترک از قسمتی که ذرات آگلومره وجود دارند، شروع شده و با گسترش بیش‌تر، سطح مقطعی که تنش-های ناشی از حرکت خراشنده، را تحمل می‌کند، کوچک‌تر شده و پلیمر پاره می‌شود. با توجه به شکل (۹)، اگر از سمت راست آنها بررسی شوند، در ترک سهمی اول و سوم، پارگی مشاهده می‌شود. پس می‌توان گفت که در این ناحیه، جدایش در فصل مشترک ذرات و زمینه منجر به تشکیل ترک مویی

در رابطه با تشکیل ترک‌های سهمی نیز پدیده‌ی "چسبیدن - لغزش" نقش کلیدی دارد. در نیروهای عمودی کوچک، اینرسی حرکت نوک خراشنده و مقاومت اصطکاکی کم در سطح ماده، به راحتی جلوی تشکیل مراحل "چسبیدن - لغزش" را می‌گیرد. اما با اعمال نیروی عمودی بزرگ‌تر، عمق خراش افزایش یافته و ماده‌ی بیش‌تری جلوی خراشنده، تجمع می‌یابد و از این‌رو فرایند "چسبیدن - لغزش" بیش‌تر غالب می‌شود [۱۳]. همان‌گونه که بیان شد در مرحله‌ی "لغزش" نوک خراشنده، اتصال خود را با پلیمر از دست داده و از روی ماده‌ی تجمع یافته، می‌لغزد. حال با توجه به این که نیروی عمودی ۲۵ N برای پلی‌اتیلن، نسبتاً بزرگ است، پس در حین مرحله‌ی لغزش، خراشنده برآمدگی ایجاد شده را فشرده کرده و سپس عبور می‌کند [۱۱]. از این‌رو چنین ساختار ترک‌گونه‌ای در سطح فیلم پلی‌اتیلن، قابل توجیه می‌باشد.

تصویر SEM از سطح خراش فیلم پلی‌اتیلن تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانوکربنات کلسیم در شکل (۹) ارائه شده است. همان‌گونه که مشخص است مقدار تغییرشکل ناشی از خراش در نانوکامپوزیت نسبت به پلی‌اتیلن خالص شدت بیش‌تری دارد. همان‌گونه که قبلاً بیان شد، در حین خراش، تنش اصلی با ماهیت کششی روی سطح نمونه و در پشت خراشنده‌ی متحرک، ایجاد می‌شود که هم راستا با جهت خراش است. مقدار این تنش با افزایش مدول الاستیک افزایش می‌یابد [۴]. پس می‌توان نتیجه گرفت که در کامپوزیت پلی‌اتیلن - ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم مقدار این تنش بیش‌تر است و همین عامل موجب سیلان مومسان و پارگی ماده در سطح می‌گردد. تاثیر افزودن کربنات کلسیم به زمینه‌ی پلی‌اتیلن در ایجاد سیلان مومسان در سطح، را می‌توان در نتایج حاصل از پژوهش‌های تانیرو و همکارانش [۱] در رابطه با خراش پلی‌اتیلن تقویت شده با کربنات کلسیم، نیز مشاهده کرد. البته وجود جدایش در فصل مشترک ذره - زمینه نیز عاملی برای افزایش تغییرشکل در سطح خراش می‌-

2. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "Micro- and Nanoscale Evaluation of Scratch Damage in Poly(propylene)s", *Macromolecular Mater. Eng.* Vol. 287 No.12, pp 889-903, 2002.
 3. R. Hadal, A. Dasari, J. Rohrmann, and R.D.K. Misra, "Susceptibility to scratch surface damage of wollastonite- and talc-containing polypropylene micrometric composites", *Mat. Sci. Eng. Part A* Vol. 380, pp 326-339, 2004.
 4. C. Xiang, H.-J. Sue, J. Chu, and B. Coleman, "Scratch Behavior and Material Property Relationship in Polymers", *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*, Vol. 39, pp 47-59, 2001.
 5. S.K. Sinha, and D.B.J. Lim, "Effects of normal load on single-pass scratching of polymer surfaces", *Wear*, Vol. 260, pp 751-765, 2006.
 6. R. Hadal, Q. Yuan, J.P. Jog, and R.D.K. Misra, "On stress whitening during surface deformation in clay-containing polymer nanocomposites: A microstructural approach", *Mat. Sci. Eng. Part A*, Vol. 418, pp 268-281, 2006.
 7. G.H. Michler, and F.J. Baltá-Calleja, "Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology", Taylor & Francis Group, 2005.
 8. M.M. Shahin, R.H. Olley, and M.J. Blissett, "Refinement of Etching Techniques to Reveal Lamellar Profiles in Polyethylene Banded Spherulites", *J. Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 37 No. 16, pp 2279-2286, 1999.
۹. آرزو سزاوار، سید مجتبی زبرجد، سید عبدالکریم سجادی، "تاثیر نیرو و نانوذرات آلومینا بر مکانیزم های ایجاد آسیب ناشی از خراش نانوکامپوزیت زمینه پلی متیل متاکریلات"، *مجله مواد نوین*، جلد ۲، شماره ۳، صفحه ۳۹، ۱۳۹۱.
10. ASTM International, ASTM G 171-03: Standard test method for scratch hardness of materials Using a

شده و با رشد بیش تر این ترک، پارگی پلیمر هم رخ داده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، فیلم های پلی اتیلن خالص و پلی اتیلن تقویت شده با ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم، تولید و رفتار خراشی آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج بدست آمده به شرح ذیل می باشند و بیانگر تاثیر نیروی عمودی خراش و درصد فاز تقویت کننده، بر رفتار خراش نمونه ها هستند.

قطر متوسط اسفرولیت ها از $22/3 \mu\text{m}$ در پلی اتیلن خالص به $14/6$ در پلی اتیلن تقویت شده با ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم، کاهش می یابد.

با افزایش درصد وزنی کربنات کلسیم در زمینه ی پلی اتیلن، سختی خراش افزایش می یابد و بیش ترین آن، متعلق به نانوکامپوزیت پلی اتیلن تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی CaCO_3 و در نیروی 5 N ، معادل $77/5 \text{ MPa}$ است.

با افزایش نیروی عمودی از 5 به 15 N ، تاثیر مثبت افزایش درصد وزنی نانوذرات کربنات کلسیم، بر افزایش مقاومت خراشی پلی اتیلن، برای نانوکامپوزیت پلی اتیلن - ۱۰٪ کربنات کلسیم از $77/5$ به $70/9 \text{ MPa}$ کاهش می یابد.

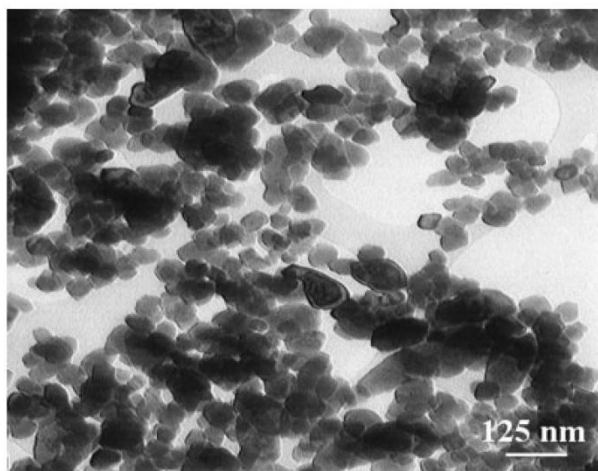
افزایش نیروی عمودی در خراش فیلم پلی اتیلن، موجب تشدید مکانیزم خراش از "شخم زدن نرم" به "پولک ماهی" و در نانوکامپوزیت پلی اتیلن - ۱۰٪ کربنات کلسیم، از "شخم زدن نرم" به "کشش مومسان" می گردد.

References

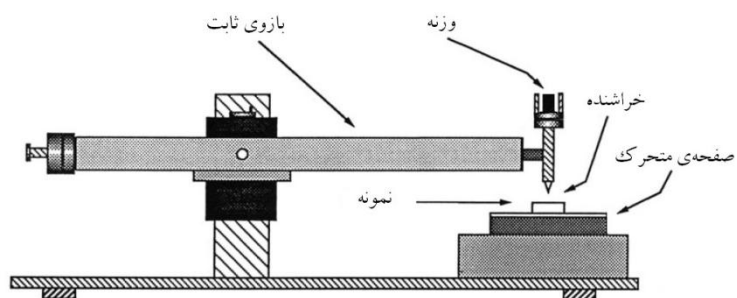
1. M. Tanniru, R.D.K. Misra, K. Berbrand, and D. Murphy, "The determining role of calcium carbonate on surface deformation during scratching of calcium carbonate-reinforced polyethylene composites", *Mater. Sci. Eng. A*, Vol. 404, pp 208-220, 2005.

۱۴. سمانه صاحبیان سقی، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، "بررسی رفتار خزشی پلی اتیلن با چگالی متوسط و نانوکامپوزیت‌های پلی اتیلن تقویت‌شده با نانوذرات کربنات کلسیم"، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۶
15. S. Sahebian, S. M. Zebarjad, S. A. Sajjadi, Z. Sherafat, and A. Lazzeri, "Effect of Both Uncoated and Coated Calcium Carbonate on Fracture Toughness of HDPE/CaCO₃ Nanocomposites", *J. App. Poly. Sci.*, Vol. 104, pp 3688-3694, 2007.
- Diamond Stylus, Annual Book of ASTM Standards, 3.02, 2003.
11. B.J. Briscoe, P.D. Evans, E. Pelillo, and S.K. Sinha, "Scratching maps for polymers", *Wear*, Vol. 200, pp 137-147, 1996.
12. B.J. Briscoe, E. Pelillo, and S.K. Sinha, "Scratch Hardness and Deformation Maps for Polycarbonate and Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 36 No. 24, pp 2996-3005, 1996.
13. H. Jiang, R. Browning, and H.-J. Sue, "Understanding of scratch-induced damage mechanisms in polymers", *Polymer*, Vol. 50, pp 4056-4065, 2009.

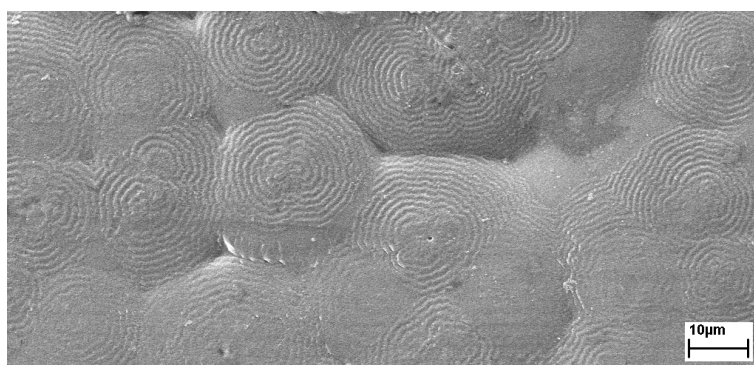
پیوست‌ها



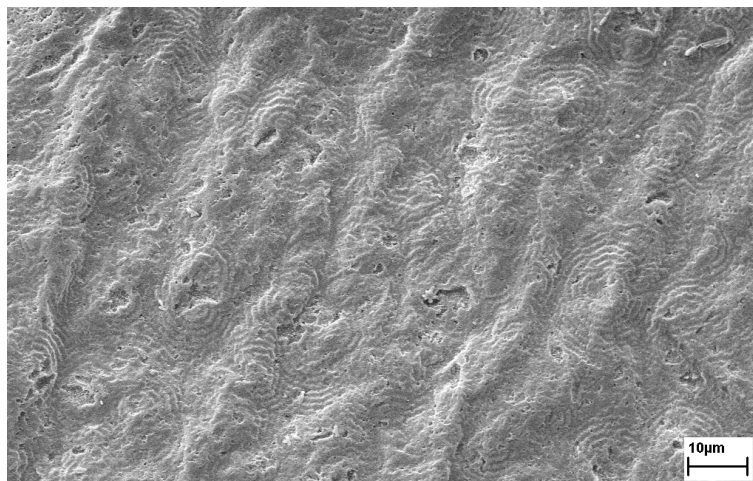
شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو پودر کربنات کلسیم [۱۴].



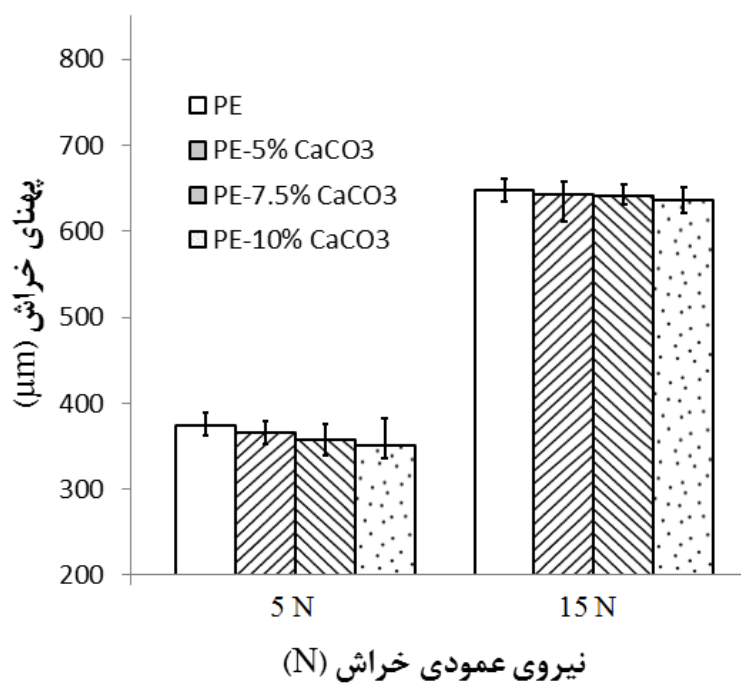
شکل ۲- شماتیک دستگاه خراش مورد استفاده



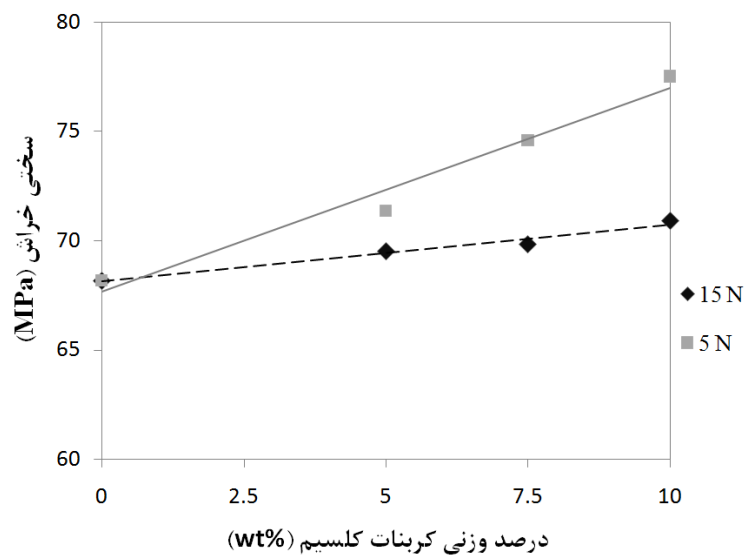
شکل ۳- تصویر SEM از ریزساختار اسفرولیتی پلی اتیلن که در حلال تولوئن متبلور شده است.



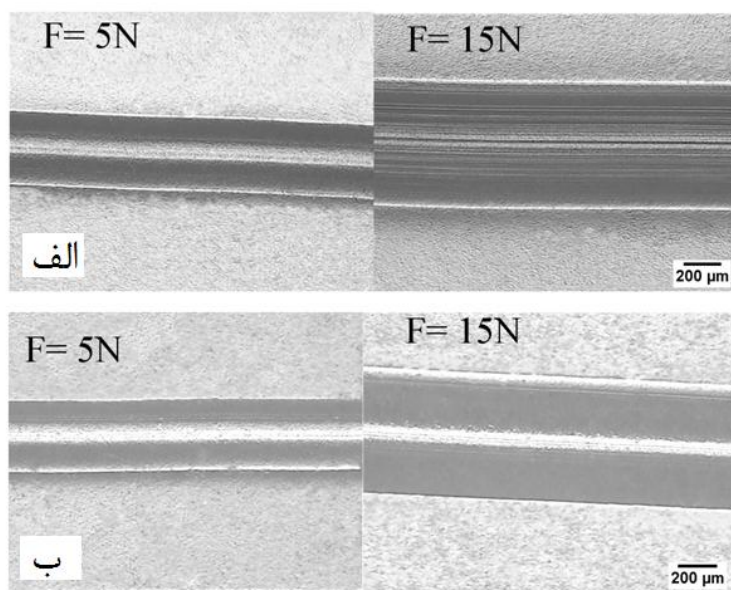
شکل ۴- تصاویر SEM در بزرگنمایی‌های گوناگون از ریزساختار اسفولیتی پلی اتیلن تقویت شده با ۱۰ wt% نانوذرات کربنات کلسیم، که در حلال تولوئن متبلور شده است.



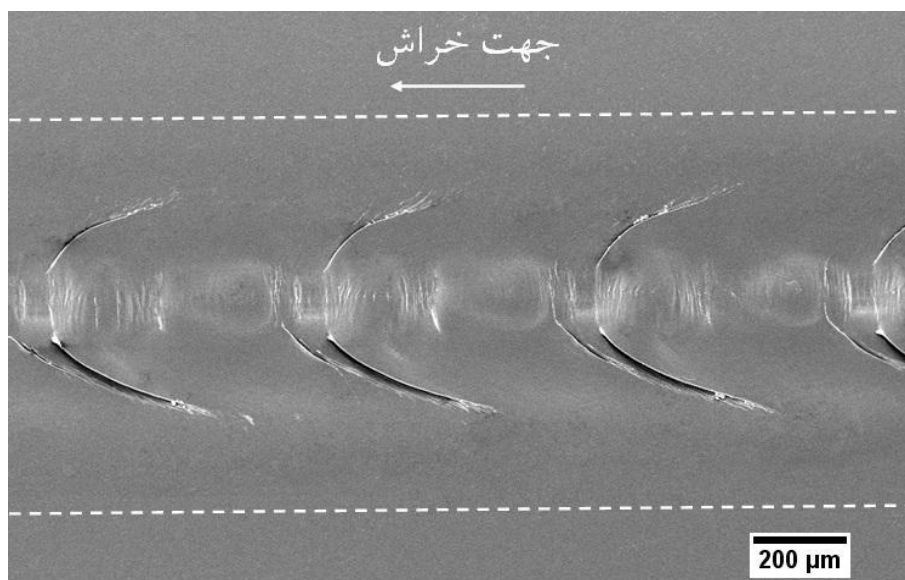
شکل ۵- نمودار پهنای خراش پلی اتیلن و نانوکامپوزیت‌هایش، برای نیروهای عمودی ۵ و ۱۵ نیوتن



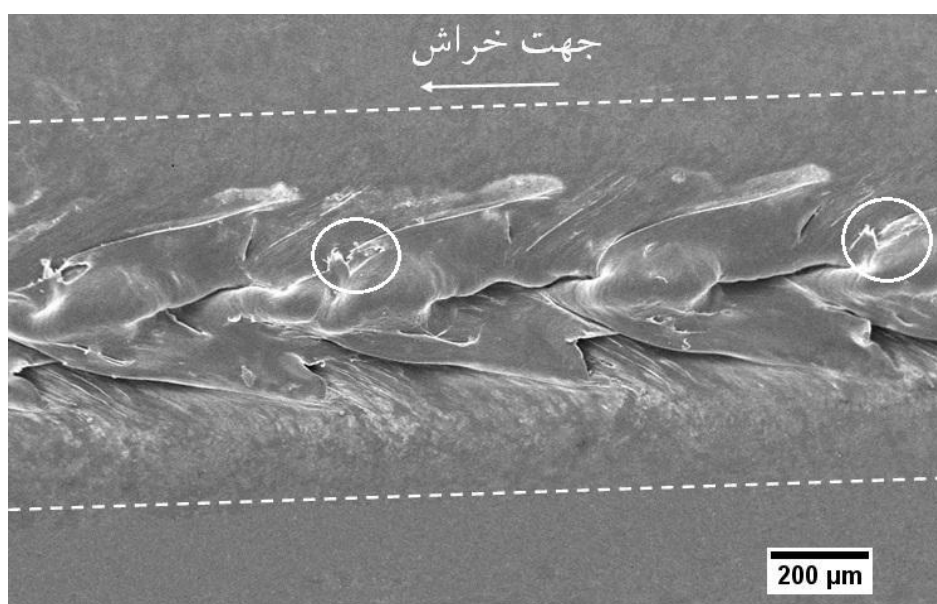
شکل ۶ - منحنی سختی خراش برای پلی اتیلن و نانوکامپوزیت‌های آن، بر حسب درصد وزنی فاز تقویت کننده، در نیروهای عمودی خراش ۵ و ۱۵ نیوتن.



شکل ۷- تصاویر میکروسکوپ نوری از سطح خراش فیلم (الف) پلی اتیلن و (ب) نانوکامپوزیت پلی اتیلن - ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم، در نیروهای عمودی خراش ۵ و ۱۵ نیوتن.



شکل ۸- تصویر SEM از سطح شیار خراش فیلم پلی اتیلن در نیروی عمودی ۲۵ N که لبه‌های خراش با خط‌چین مشخص شده است.



شکل ۹- تصویر SEM از سطح شیار خراش فیلم نانوکامپوزیت پلی اتیلن تقویت شده با ۱۰٪ وزنی کربنات کلسیم، در نیروی عمودی ۲۵ N که لبه‌های خراش با خط‌چین مشخص شده است.