

Jesse Savolainen

**KERROSTENVÄLISEN JA RAJAPINNAN
LEIKKAUSLUJUUKSIEN VERTAILU
KIERRÄTETYLLÄ HIILIKUIDULLA**

TIIVISTELMÄ

Jesse Savolainen: Kerrostenvälisen ja rajapinnan leikkauslujuuksien vertailu kierrätetyllä hiilikuidulla
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Materiaalioppi
Joulukuu 2021

Komposiittien kerrostenvälisen leikkauslujuuden testaaminen lyhytpalkkitestillä (engl. short beam test) on monimutkaista ja se vie aikaa. Kierrätettyjen hiilikuitujen ominaisuuksien selvittäminen on myös tärkeää uusiokäyttökohteita valittaessa. Mikrobondtesti, jossa yksittäinen matriisi pisara irrotetaan kuidusta, voi olla yksi vaihtoehto lyhytpalkkitestille, mutta mikrotason tulokset pitää pystyä skaalaamaan takaisin makrotasolle, mikäli halutaan saada luotettavampi kuva komposiitin käyttäytymisestä oikeassa mittakaavassa. Työn tavoite on vertailla kerrostenvälisen leikkauslujuuden ILSS-arvoja (engl. interlaminar shear strength) ja rajapinnan leikkauslujuuden IFSS-arvoja (engl. interfacial shear strength) kierrätetylle hiilikuidulle. Tavoitteena on myös selvittää, miten kyseisen materiaalin mikrobondtestauksesta saatavat tulokset suhteutuvat perinteisemmän lyhytpalkkitestin tuloksiin sekä kuinka luotettavia ne ovat.

Työ jakautuu kolmeen osaan. Teoriaosuus käsittelee kerrostenväliseen ja rajapinnan leikkauslujuuksiin vaikuttavia tekijöitä. Testien toteutus kuvataan lyhytpalkkitestin osalta ja mikrobondtestiä sivutaan. Vertailussa käydään testien luotettavuudet läpi sekä pohditaan tuloksiin vaikuttaneita tekijöitä.

Tuloksista havaitaan, että lyhytpalkkitesti antoi 12,4 MPa pienemmän leikkauslujuuden arvon verrattuna mikrobondtestiin. Lyhytpalkkitesteihin liittyi myös paljon muuttujia. Mikrobondtesteistä saatu data oli suuren otantamäärän takia luotettavampaa, kuin lyhytpalkkitesteistä saatu data. Lyhytpalkkitestin näytteenvalmistus on haastavaa kierrätetyllä hiilikuitumatolla, jos matossa esiintyy kudonnan laadun epätasaisuutta ja maton vääristymää. Tämän takia mikrobondtesti on luotettavampi tapa saada leikkauslujuus tietyille systeemille, kun käytössä ei ole merkittävästi resursseja todentaa laminaatin ja testattujen näytteiden laatua ja käytetty kuitumatto on huonolaatuinen. Tulevaisuudessa täydentävää tietoa saataisiin testimenetelmien mallintamisella esimerkiksi elementtimenetelmää (engl. finite element method) käyttämällä. Lisäksi komposiittien rajapinnasta ja siihen vaikuttavista ominaisuuksista täytyisi luoda kattava teoria, kun tällä hetkellä tiedossa on vain yksittäisiä ilmiöitä.

Avainsanat: Kerrostenvälinen leikkauslujuus, ILSS, rajapinnan leikkauslujuus, IFSS, kierrätetty hiilikuitu, lyhytpalkkitesti, mikrobondtesti

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty Tampereen yliopiston Materiaaliopin laboratoriossa vuoden 2021 aikana. Kiitos Sarianna Palolalle työn ohjaamisesta sekä siitä, että sain käyttää hänen testaamiensa kuitujen mikrobonddataa.

Kiitokset myös kaikille Muovi- ja elastomeeritekniikan tutkimusryhmän jäsenille, joilta sain ohjausta sekä vinkkejä työhön. Erityiskiitos Farzin Javanshourille, joka opetti lamiinaattien valmistuksen nopealla aikataululla.

Tampereella, 31.12.2021

Jesse Savolainen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. TEOREETTINEN TAUSTA	2
2.1 Kerrostenvälinen leikkauslujuus ILSS.....	2
2.2 Rajapinnan leikkauslujuus IFSS	3
2.3 Komposiitin rajapinta ja siinä esiintyvät faasit.....	3
2.3.1 Rajapinnan ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät	3
2.3.2 Epoksimatriisi.....	5
2.4 Pyrolyysi ja kierrätetty hiilikuitu.....	6
3. TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO	8
3.1 Pyrolyysillä kierrätetty hiilikuitu ja epoksi	8
3.2 Laminaattien valmistus ja adheesion testaus	8
3.3 Mikrobondnäytteiden valmistus ja adheesion testaus	12
4. TULOKSET	13
4.1 ILSS.....	13
4.2 IFSS.....	15
5. VERTAILU MIKRO- JA MAKROTASOLLA.....	17
5.1 Kerrostenvälisen leikkauslujuuden analysointi.....	17
5.2 Rajapinnan leikkauslujuuden analysointi	19
5.3 Luotettavuuden arviointi ja keskinäinen vertailu	21
6. YHTEENVETO.....	24
LÄHTEET.....	26

KUVALUETTELO

Kuva 1.	<i>Tvilli kudosis [7, s.53].....</i>	<i>7</i>
Kuva 2.	<i>Lujitepakka 2 mm paksujen metallivälilevyjen välissä.....</i>	<i>9</i>
Kuva 3.	<i>Kuvissa 3a ja 3b on lujitepakka kuvattuna suoraan ylhäältä ja lähempää sivusta. Kuvassa 3c on lujitepakka takaa, jossa oikeassa alalaidassa on epoksiton alue.</i>	<i>10</i>
Kuva 4.	<i>Muokattu kolmipistetaivutuslaitteisto lyhytpalkkitekille.</i>	<i>11</i>
Kuva 5.	<i>FIBRObond-testijärjestely, jossa terät irrottavat yksittäisen pisaran [12, s. 64].</i>	<i>12</i>
Kuva 6.	<i>Lyhytpalkkitekistä saatu taivutusjännitys taivutuspitenejän funktiona.</i>	<i>14</i>
Kuva 7.	<i>Näyte L5 lyhytpalkkitekien jälkeen. Kuva on otettu stereomikroskoopilla ja mittajana on 5 mm.....</i>	<i>14</i>
Kuva 8.	<i>M6 näytteen mittapisteet ja lineaarinen regressiosovite maksimivoiman F_{max} ja pisaran pinta-alojen A_e funktiona.....</i>	<i>15</i>
Kuva 9.	<i>Lujitepakan alimmaisina kerros, jossa hiilikuitumatto on vinoutunut.</i>	<i>18</i>
Kuva 10.	<i>Kierrätetty hiilikuitumatto, jossa näkyy huonosti kudottuja alueita.</i>	<i>21</i>

LYHENTEET JA MERKINNÄT

IFSS	engl. interfacial shear strength, rajapinnan leikkauslujuus
ILSS	engl. interlaminar shear strength, kerrostenvälinen leikkauslujuus
SEM	engl. scanning electron microscopy, pyyhkäisyelektronimikroskopia
SFFS	engl. single fiber fragmentation test, yksittäisen kuidun murtotesti

A_e	pisaran pinta-ala
b	näytteen paksuus
CV_{IFSS}	rajapinnan leikkauslujuuden variaatiokerroin
CV_{ILSS}	kerrostenvälisen leikkauslujuuden variaatiokerroin
F_{max}	maksimivoima
h	leveys
l_e	pisaran pituus
p -termi	mikrobondtestin korjaustermi
r_f	kuidun säde
R^2	lineaarisen regression arvo
S_{IFSS}	rajapinnan leikkauslujuuden otoskeskihajonta
S_{ILSS}	kerrostenvälisen leikkauslujuuden otoskeskihajonta
X_{IFSS}	rajapinnan leikkauslujuuden keskiarvo
X_{ILSS}	kerrostenvälisen leikkauslujuuden keskiarvo
τ_{IFSS}	näennäinen rajapinnan leikkauslujuus
τ_{ILSS}	näennäinen kerrostenvälinen leikkauslujuus

1. JOHDANTO

Komposiittien kerrostenvälisen lujuuden testaaminen ja laminaattinäytteiden valmistaminen vie aikaa. Kuitumaton leikkaaminen, asettelu, laminaattien teko ja näytteen leikkaaminen lisäävät mahdollisuutta virheisiin ja siten tulosten vääristymiseen. Mikrotason testaamisella ja tulosten luotettavalla skaalaamisella makrotasolle pystytään säästämään työtunteja ja välttämään mahdollisia virheitä [10, s. 377, 380]. Teollisuudella on tarvetta kehittää luotettavia menetelmiä, joista saadaan tarvittavat tulokset adheesiotason määrittämiseen nopeammin. Mikrotason testaus voi olla yksi vaihtoehto.

Tässä työssä vertaillaan kerrostenvälistä leikkauslujuuden ILSS-arvoja (engl. interlaminar shear strength) ja rajapinnan leikkauslujuuden IFSS-arvoja (engl. interfacial shear strength) kierrätetylle hiilikuidulle. Tavoitteena on selvittää, miten kyseisen materiaalin mikrobondtestauksesta saatavat tulokset suhteutuvat lyhytpalkkitestistä (engl. short-beam test) saataviin tuloksiin ja kuinka luotettavia ne ovat.

Makrotason data saatiin tekemällä hiilikuitumatosta vakuumisäkkimenetelmällä (engl. Seemann Composites Resin Infusion Molding Process) laminaatteja, jotka testattiin lyhytpalkkitestillä ILSS-arvojen saamiseksi. Lyhytpalkkitestistä on käytännössä kolmipistetaivutuksen modifikaatio, missä alatuot ovat huomattavasti lähempänä toisiaan kuin kolmipistetaivutuksessa. Mikrotason data ja IFSS-arvot ovat saatu mikrobondtestauksella, jossa yksittäiset hartsipisarot irrotetaan yksittäisestä kuidusta, tässä tapauksessa kierrätetystä hiilikuidusta, terien avulla. Irrottamiseen kuuluva voima tallennetaan, ja maksimivoimista pystytään laskemaan IFSS, kun tiedetään kuitujen halkaisijat ja hartsipisaroiden koko. Palola et al. tekivät mikrobondtestit ja käyttivät julkaisussaan [15] samaa dataa tutkiessaan kuidun rajapintaa ja viimeistelyaineen (engl. sizing) vaikutusta.

Toisessa luvussa käsitellään teoreettinen pohja ILSS:lle ja IFSS:lle, sekä perehdytään soveltuvien osien hiilikuidussa ja näytteissä käytettyyn kierrätysmenetelmään. Kolmas luku käsittelee näytteiden valmistuksen. Lisäksi kuvataan mikrobondmenetelmä ja lyhytpalkkitestin suoritus. Neljännessä ja viidennessä luvussa esitetään lyhytpalkki- ja mikrobondtestistä saadut tulokset, sekä analysoidaan niitä ja vertaillaan keskenään.

2. TEOREETTINEN TAUSTA

2.1 Kerrostenvälinen leikkauslujuus ILSS

Kerrostenvälinen leikkauslujuus pystytään määrittämään muun muassa Iosipescu leikkauslujuutena standardin ASTM D5379M Standard Test Method for Shear Properties of Composite Materials by the V-Notched Beam Method [2] mukaan, tuplalovipuristuksella (engl. double notch compression) ja lyhytpalkkitestillä [17, s. 161]. Lyhytpalkkitesti on eniten käytetty metodi ILSS-arvon määrittämiseen, ja se antaa luotettavamman tuloksen verrattuna 4-pistetaivutukseen [13]. Lisäksi metodi soveltuu vertailevaan tutkimukseen, vaikka tuotteiden kestävyys suunnitteluun saatuja arvoja ei voida käyttää [7, s. 357].

Kerrostenvälinen leikkauslujuus määritellään standardissa ASTM D2344/D Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates [3]. Lyhytpalkkitestissä näyte asetetaan kolmipistetaivutukseen, jossa alapalkkien ja näytteen paksuuden suhde on neljä [17] [3]. Alapalkkien tulee pystyä liikkumaan sivuttaissuunnassa [3], ja niiden paksuuden tulee olla 3,0 mm, yläpalkin 6,0 mm ja testausnopeuden 1,0 mm/min. ILSS-arvo saadaan kaavalla

$$\tau_{ILSS} = \frac{3 F_{max}}{4 b * h}, \quad (1)$$

jossa F_{max} on taivutuksessa esiintyvä maksimivoima Newtonina, b on paksuus ja h on leveys millimetreinä. Testisarjoille tulee laskea myös keskiarvo \bar{x} , keskihajonta s ja variatiokerroin CV . [3]

Normaalia lyhyempi näyte ja taivutus kasvattavat leikkausjännityksen vaikutusta taivutusjännitykseen, mikä suosii kerrostenvälistä leikkausmurtumista. Mittauksesta laskettava ILSS on näennäinen eikä absoluuttinen arvo [17] [5]. Vaikka mittaus tehdäänkin lyhyemmällä näytteellä, esiintyy siinä leikkausjännityksen lisäksi kontaktijännityksiä kuormituspisteissä ja taivutusjännityksiä [10]. Standardin ASTM D/2344/D mukaan [3] lyhytpalkkitestistä saatavaa lujuutta ei voida yhdistää tiettyyn materiaalin ominaisuuteen. Kerrostenväliset ominaisuudet ovat kuitenkin yleensä hallitsevia ja vertailua voidaan tehdä.

2.2 Rajapinnan leikkauslujuus IFSS

IFSS määritetään yleensä yksittäisen kuidun avulla siten, että siihen kovetetaan matriisi, joka irrotetaan kuidusta. Samalla mitataan irrottamiseen tarvittavaa voimaa. Tällaisia testejä ovat muun muassa yksittäisen kuidun vetotesti (engl. single fibre pull-out test) ja mikrobondtesti, mitkä ovat suosittuja yksinkertaisen testauksen ja toistettavuuden takia [21, s. 818]. Mikrobondtestissä kovetettu matriisi on pisaran muotoinen. Näennäinen IFSS-arvo saadaan laskettua mikrobondtestissä yksittäiselle pisaralle, kun mitataan pisaran irrottamiseen kuluva maksimivoima F_{max} ja kun tiedetään pisaran pituus l_e (engl. embedded length), jolla se on kiinni yksittäisessä kuidussa sekä kuidun säde r_f . Kaava kaksi antaa rajapinnan leikkauslujuuden [21, s. 819]:

$$\tau_{IFSS} = \frac{F_{max}}{2\pi r_f l_e}. \quad (2)$$

Mikrobondtestaustausta ei ole standardoitu [14], joten testeille on kehitetty erilaisia testimenetelmiä, kuten FIBRObond (Fibrobotics, Suomi), joka on mikrobondmenetelmän variaatio. FIBRObondissa yksittäisessä kuidussa olevien yksittäisen pisaroiden irrottamiseen kuluva voima tallennetaan. Kullekin kuidulle saadaan oma IFSS-arvo, kun piirretään pisaroiden maksimivoimat niiden adheesiopinta-alan funktiona. Käyttämällä lineaarista regressiota kuvaajaan saadaan suoran kulmakertoimesta IFSS-arvo kyseiselle kuidulle. Mittapisteet asettuvat pääsääntöisesti suoralle, jota lineaarisen regression R^2 arvo indikoi. [6] Laurikaisen et al. [14] mukaan maksimivoimaan perustuvassa mikrobondmitauksessa esiintyy virhettä, jos analysoidaan vain yhtä mittausta. Kuitenkin useammalla mittauksella pystytään saavuttamaan luotettava arvio rajapinnan ominaisuuksista käyttämällä FIBRObond-menetelmää.

2.3 Komposiitin rajapinta ja siinä esiintyvät faasit

2.3.1 Rajapinnan ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät

Rajapinta on olemassa systeemin, tässä tapauksessa komposiitin, kahden eri faasin välillä. Sillä on myös jokin paksuus, jossa rajapinnan ominaisuuksia tulee esille. Matriisin ja kuidun välistä rajapinnan adheesiota pystytään parantamaan muun muassa kiinnitysaineilla (engl. coupling agent), jotka luovat uuden rajapinnan näiden välille ja siten myös uudet rajapinnan ominaisuudet [19, s. 169].

Rajapinnan muodostuminen riippuu pitkälti lujitteen kyvystä absorboida matriisin molekyylejä. Lujite suosii absorboimisessa ryhmiä, jotka vähentävät pintaenergiaa. Merkittävässä roolissa epokseilla on kovete, jonka molekyylien ympärillä kovettuminen tapahtuu.

Atomitasolla rajapinnan ominaisuudet voidaan päätellä lujitteen pinnalla olevien atomeista, mutta tietoa ei ole, kuinka syvälle atomikerrokseen rajapinta ulottuu ja mikä vaikuttaa rajapinnan ominaisuuksiin. [19, s. 171] Ominaisuuksiin liittyy myös matriisin kasteluominaisuudet (engl. wetting properties), jotka ovat merkittävässä osassa jännityksen jakautumisessa tasaisesti [19, s. 173]. Jos matriisi ei ole kastellut lujitetta kunnolla, niin kemialliset sidoksetkaan eivät ole muodostuneet täysin eikä voimansiirto ole optimi matriisista kuituun.

Rajapinnan faasien käyttäytymistä, ominaisuuksia ja roolia pystytään selittämään eri teorioiden avulla. Joskus kuitenkin vaaditaan useamman teorian yhdistämistä, jotta tutkimustulokset voidaan selittää. Tämä voi johtaa muiden teorioiden ristiriitaan. [19, s. 173] Tämä on tärkeä pitää mielessä, kun pohditaan rajapinnan ominaisuuksia ja tekijöitä, jotka vaikuttavat kyseisen komposiitin ILSS-arvoon. Rajapintateoriat ovat tunkeutumisabsorptio-teoria (engl. infiltration adsorption theory), kemiallinen sidos -teoria (engl. chemical bond theory), diffuusioteoria (engl. diffusion theory), elektronien sähköstaattinen -teoria (engl. electron electrostatic theory), heikkojen sidosten -teoria (engl. weak bond theory), mekaaninen kiinnittyminen (engl. mechanical link theory), muodonmuutoskerrosteoria (engl. deformation layer theory) ja prioriteetti absorptio -teoria (engl. priority absorption theory) [19, s. 173].

Tunkeutumisabsorptio-teoria perustuu kiinnittyvän polymeerin kahteen vaiheeseen, jossa ensimmäisessä polymeerin molekyylit liikkuvat lujitteen pintaan makrotasolla Brownin liikkeen avulla [19, s. 173]. Brownin liike on molekyylipartikkelien satunnaista liikettä väliaineessa [20]. Tämän jälkeen makromolekyylit lähestyvät lujitteen polaarisista pintaa mikrotason Brownin liikkeellä. Toisessa vaiheessa lujitteen ja polymeerin välille muodostuu kemiallisia sidoksia ja absorptio tapahtuu. Adheesio lujuus määräytyy lujitteen kyvystä absorboida liima-aineena toimivaa polymeeriä. Tähän puolestaan vaikuttaa polymeerin kasteluominaisuudet ja pintajännitys, jonka tulee olla alhaisempi kuin lujitteen kriittinen pintajännitys. Todellisuudessa tämä ei kuitenkaan toteudu. Teoria ei selitä muun muassa, miksi rajapinnassa olevan polymeerin irrottamiseen kuluu huomattavasti enemmän energiaa kuin molekyylin välisiin sidoksiin on sitoutunut [19, s. 174]. Lisäksi on huomattu kerroksen irrotusnopeuden vaikuttavan tuloksiin, mikä kertoo myös muista tekijöistä, jotka vaikuttavat lujuuteen. Teoria perustuu polaarisien ryhmien sidoksiin, joten se ei selitä myöskään, miksi ei-polaarisilla ryhmillä on tietty lujuus rajapinnassa.

Kemiallinen sidos -teoria [19, s. 174] perustuu rajapinnassa olevan kiinnitysaineen kykyyn muodostaa silta polymeerin ja lujitteen välille. Kiinnitysaineessa tulee olla funktio-

naalisia ryhmiä, jotka mahdollistavat kiinnittymisen kumpaankin faasiin kovalettisin sidoksin. Teoria ei ota kantaa, kun rajapinnassa ei ole kiinnitysainetta tai kun kiinnitysaine ei pysty muodostamaan siltaa faasien välille.

Diffuusioteoria puolestaan perustuu kahden polymeerin kykyyn muodostaa vahva sidos niiden rajapintaan. Polymeerin makromolekyyliset ketjut diffuntoituvat toisiinsa muodostaen sidoksen [19, s.174, 175]. Teorian yleistyy lujitteelle ja polymeerille, kun rajapinnassa käytetään kiinnitysainetta.

Elektronien sähköstaattinen teoria pohjautuu ilmiöön, jossa liimakalvo irrotetaan liimatavan aineen pinnalta. Joissakin tilanteissa tapahtuu elektronien purkautumista, ja faasien kerrokset voidaan ajatella kondensaattorin kerroksina. Liimausvoima on tällöin verrannollinen staattiseen painovoimaan, joka tarvitaan erottamaan kondensaattorin kerrokset. Teoria ei pysty selittämään, miksi ei-polaarisilla polymeereillä on korkea sidoslujuus toisiinsa. [19, s. 175] Mekaanisessa kiinnittymisessä liima-aine kulkeutuu lujitteen huokosiin ja onkaloihin muodostaen pultin ja ruuvin kaltaisia mekaanisia sidoksia [19, s. 175]. Mekaaninen kiinnittyminen ei koskaan tapahdu systeemissä yksin, vaan mukana on aina muita rajapinnan ominaisuuksia selittäviä teorioita.

Muodonmuutoskerrosteoriassa [19, s. 175, 176] lujitteen käsittelyaineen (engl. treatment agent) ajatellaan muodostavan pintaan plastisen kerroksen, joka lieventää rajapinnassa esiintyviä jännityksiä. Passivointikerrosteoria puolestaan olettaa käsittelyaineen olevan kerros korkean moduulin lujitteen ja matalan moduulin matriisin välillä. Kerros mahdollistaa tasaisen jännityksen jakautumisen komposiittiin. Priorisoivassa absorptio -teoriassa lujite absorboi sen ominaisuuksista riippuen tiettyä matriisin ainetta, milloin siitä muodostuu gradientti faasien välille [19, s. 178]. Tämä voi alentaa rajapinnassa esiintyviä jännityksiä, tasoittaa niitä ja parantaa komposiitin ominaisuuksia.

Kuidun koko ja sen pintakiteiden (engl. surface crystal) ominaispinta-ala vaikuttavat rajapinnan sitoutumiskykyyn [19, s. 179]. Hiilikuidun moduuli ja grafiittitaso (engl. graphitization degree) kasvavat, kun pintakiteiden määrä ja koko kasvavat. Tämä havaitaan pinnan tasaisempana laatuna ja heikompana rajapinnan lujuutena, koska kuidun pinnasta tulee inertimpi. Johdonmukaisesti huomataan ILSS-arvojen lasku samaan aikaan kun kuidun moduuli kasvaa.

2.3.2 Epoksimatriisi

Epokseilla on hyvä sidostenmuodostuskyky ja mekaaniset ominaisuudet. Niiden rakenne on kestromuovinen ennen lujittumista, joten ne täytyy ristosilloittaa kovetteella. [19, s. 102, 103] Polymeeristen matriisien mekaanisen kuormankesto riippuu matriisin molekyylien

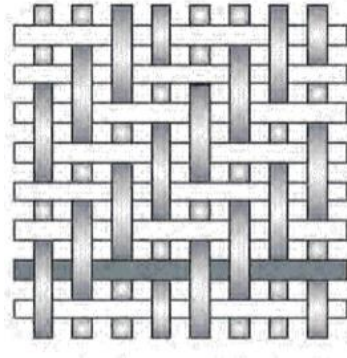
välisistä ja sisäisistä voimista. Teoreettista lujuutta ei kuitenkaan koskaan saavuteta matriisissa esiintyvien virheiden ja sisäisten jännitysten takia, mikä laskee lujuutta ja mahdollisesti aiheuttaa särön etenemisen ja siten murtuman kappaleeseen [19, s. 107]. Jännityksen alaisena olevalle komposiiteille matriisin sidoslujuus ja moduuli voivat määrätä murtumistyyppin. Ristisilloittumisen yhteydessä matriisin molekyylimassa ja lujuus kasvavat. Matriisi saavuttaa kuitenkin ristisilloittumisessa maksimilujuutensa, jolloin lujuus tasoittuu siihen arvoon. Jos kovettamista kuitenkin jatketaan, menettää matriisi elastisuuttaan ja siitä tulee hauraampi. Epokseilla on matala kovettumiskutistuma, joka on noin 1-2 %. [19, s. 108] Jos kutistumista tapahtuu paljon kovettumisen aikana, niin todennäköisyys heikolle matriisin ja lujitteen väliselle adheesiolle kasvaa. Tällöin myös säröjen ja virheiden todennäköisyys kasvaa komposiitin rajapinnassa.

Epokseilla on kolme kovettumisen vaihetta: geelityminen, kovettuminen ja sen eteneminen (engl. ripening). Kovetteen lisääminen saa aikaan epoksiryhmien renkaiden avautumisadditioreaktion kovetteen välillä, mikä aiheuttaa epoksin kovettumisen. [19, s. 118] Kerrostenväliseen lujuuteen ja murtumismekaniikkaan vaikuttaa matriisin kovettumistaso. Epoksin ajatellaan olevan täysin kovettunut, kun materiaaliominaisuudet pysyvät vakiona. Todellisuudessa täysin kovettunutta epoksia ei koskaan saavuteta viskositeetin kasvun ja hidastuneen molekyyliliikkeen takia [19, s. 118].

2.4 Pyrolyysi ja kierrätetty hiilikuitu

Pyrolyysi on yksi terminen kierrätysmenetelmä komposiiteille, missä komposiitin matriisi hajoaa termisesti korkeissa lämpötiloissa, minkä jälkeen lujite saadaan erotettua muusta hajoamistuotteista. Epoksit jättävät vähän kiinteitä hajoamistuotteita. [9, s. 102, 110, 117] Pyrolyysissä ei saa olla liian korkea lämpötila, joka aiheuttaisi hiilletystä (engl. carbonization) ja hiilikuidun hajoamista [15]. Prosessiparametrit vaikuttavat tämän lisäksi myös pyrolyyttisen hiilen muodostumiseen, mikä vaikuttaa saadun hiilikuidun mekaanisiin ominaisuuksiin [15]. Pyrolyysi poistaa viimeistelyaineen kuitujen pinnalta, minkä on tarkoitus suojata yksittäisiä kuituja [7, s. 47], mahdollistaa oikeanlainen jännityksen siirto kuidusta hartiin [14] ja parantaa mekaanisia ominaisuuksia [15].

Kuiduista saadaan kudottua kankaita eri kuvioilla, mikä mahdollistaa monimutkaisemmat muodot ja tasaisemman laadun tuotteille. Tvilli-kuvio (engl. twill) mahdollistaa kuitukan-
kaalle hyvän kostutuksen impregnaatiossa [7, s. 50]. Kuvassa 1 on esitettyä tvilli kudos, missä yksi tai useampi rovingi (engl. roving) menee kahden rovingin ali ja yli toistuvasti.



Kuva 1. Tvilli kudos [7, s.53].

3. TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO

3.1 Pyrolyysillä kierrätetty hiilikuitu ja epoksi

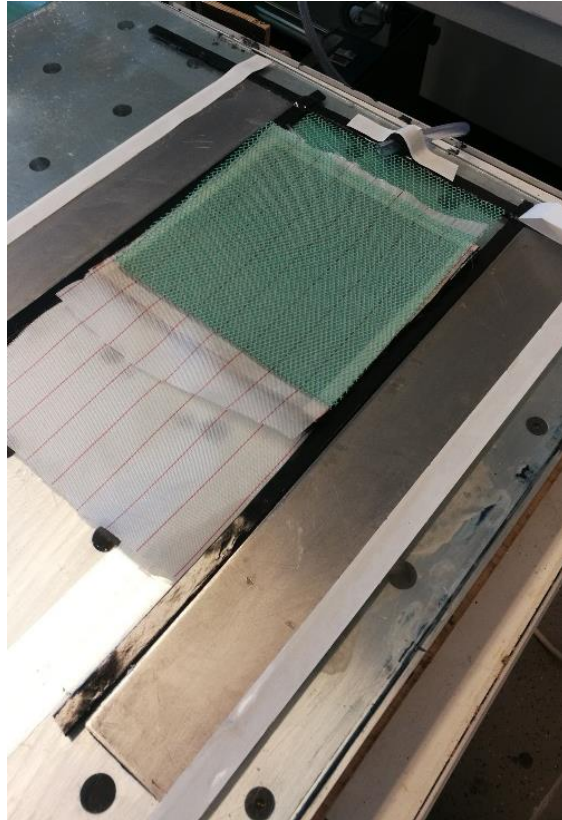
Alkuperäinen hiilikuitumatto [15] (Toho Tenax, Japani) oli esi-impregnoitu epoksilla, missä hiilikuidun painoprosentti oli 70. Kierrätys tehtiin pyrolyysillä ja saanto oli 67 %. Kierrätetty hiilikuitumatto oli Tvilli-kudoksena.

Epoksina näytteissä käytettiin Araldite® LY 5052 ja kovetteena Aradur® 5052 CH (Huntsmann, USA) ja ne sekoitettiin painoprosentteina suhteessa 100 ja 38. Valmistajan mukaan epoksilla on hyvä impregnaatio ja korkea työstöaika [1].

3.2 Laminaattien valmistus ja adheesion testaus

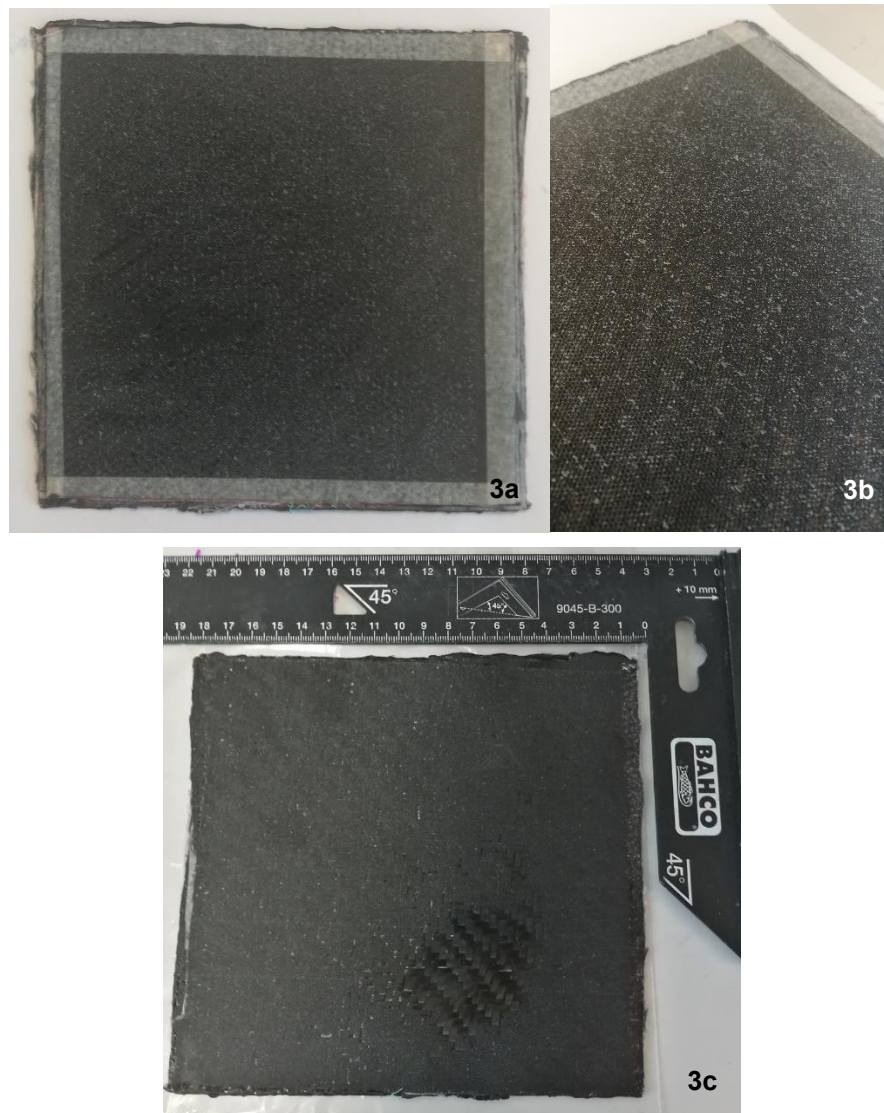
Laminaattien valmistamiseen käytettiin vakuumisäkkimenetelmää, jossa epoksi injektoidiin alipaineen avulla lujitteeseen. Hartsijohdeverkon (engl. distribution media) käyttäminen mahdollistaa hartsin tasaisemman virtauksen lujitepakan (engl. lay-up) läpi [16, s. 251]. Kierrätetystä hiilikuitumatosta leikattiin 20 cm x 20 cm kokoisia alueita kahdeksan, missä matto oli ehjä eikä alueella ollut merkittävää vinoumaa. Leikatut alueet kuivattiin 30 minuuttia 100 °C:ssa mahdollisen kosteuden poistamiseksi. Näytteentekoaalustalle asetettiin kaksi 2 mm paksuista välilevyä lujitepakan sivuille antamaan laminaatille paksuus. Alusta ja välilevyt puhdistettiin ja pyyhittiin irrotusaineella (Chemlease® 75 EZ). Tarvittavat alueet tiivistettiin tiivisteteipillä alipaineen aikaansaamiseksi.

Virtauksen parantamiseksi harsijohdeverkkoa asetettiin myös lujitepakan eteen. Lujitepakan alle laitettiin yksi karhennuskangas (engl. peel ply), jonka päälle tuli lujitepakan kahdeksan kerrosta samaan suuntaan (0°). Tähän päälle asetettiin vielä yksi kerros karhennuskangasta ja hartsijohdeverkkoa. Tiivisteteipin päälle liimattiin letku, joka oli alipainepumpussa kiinni, ja hartsin injektioletkut sekä läpinäkyvä muovinen vakuumisäkki. Kuvassa 2 on eri kerrokset ennen vakuumisäkin asettamista.



Kuva 2. Lujitepakka 2 mm paksujen metallivälilevyjen välissä.

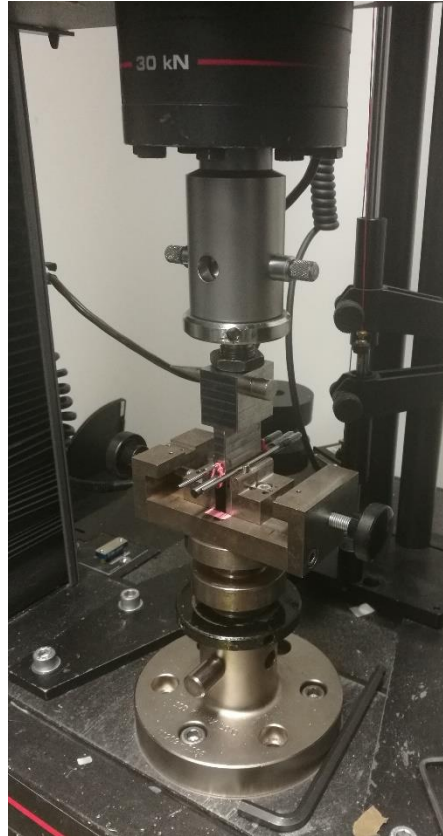
Epoksia sekoitettiin 150,4 g ja kovetetta 56,8 g valmistajan ohjeen mukaan. Sekoituksesta imettiin vakuumin avulla 15 minuutin ajan ilmakuplat pois. Vakuumisäkin asettamisen jälkeen 0,6 bar:n alipaine laitettiin päälle ja säkki tasoitettiin sekä tiiveys varmistettiin. Epoksisekoitus injektioitiin vakuumisäkkiin, ja näytteen päälle asetettiin vielä metallinen levy tasoittamaan näytteen paksuus. Jälkikovettamaton laminaatti poistettiin 20 tunnin päästä. Kuvassa 3a on laminaatin yläpuoli, ja 3b on tarkempi kuva samasta puolesta. Kuvassa 3c huomataan, että hartsi ei jostain syystä ole lävistänyt lujitepakkaa kunnolla yhdestä kohtaa. Näytteen valmistuksen aikana havaittiin epoksin etenemisen huomattavaa hidastumista injektiossa, mikä ei ollut normaalia.



Kuva 3. *Kuvissa 3a ja 3b on lujitepakka kuvattuna suoraan ylhäältä ja lähempää sivusta. Kuvassa 3c on lujitepakka takaa, jossa oikeassa alalaidassa on epoksiton alue.*

Näytteiden leikkaaminen tehtiin standardin [3] mukaan timanttilaikalla. Näytteiden reunat hiottiin mahdollisten virheiden poistamiseksi, mitkä ovat voineet tulla näytteen leikkauksen aikana [17, s. 131]. Näytteet leikattiin ja hiottiin oikeisiin mittoihin ennen jälkikovuutta, koska laminaateista tulee hauraampia, jolloin leikkaaminen voi aiheuttaa mikrosäröjä näytteisiin. Jälkikovuus tehtiin 60 °C:ssa 12 h ajan.

Lyhytpalkkitestit tehtiin universaalilla aineenkoetuslaitteella (Instron 5967, UK) käyttämällä kuvan 4 mukaista testikonfiguraatiota ja 30 kN voimakennoa.

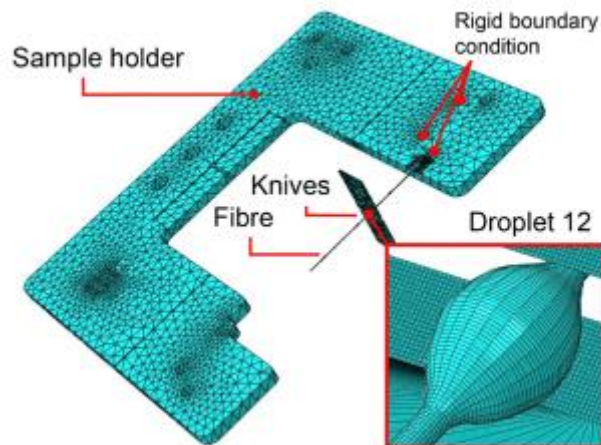


Kuva 4. Muokattu kolmipistetaivutuslaitteisto lyhytpalkkitestille.

Lyhytpalkkitesti tehtiin standardin ASMT D2344 [3] mukaan. Laminaatin keskimääräiseksi paksuudeksi mitattiin mikrometrillä (Limit 0-25 mm; 0,01 mm) 2,098 mm. Tällöin alempien palkkien väliseksi etäisyydeksi (engl. span) pitäisi tulla 8,39 mm, jotta sen suhde paksuuteen olisi 4,0. Käytössä olleet kolmipistelaitteet eivät mahdollistaneet näin kapeaa etäisyyttä, vaan palkkien etäisyydeksi asetettiin 11,90 mm, joka oli lähinnä standardia. Suhteeksi tuli täten 5,67. Testinopeus oli standardin mukainen 1,0 mm/min. Ennen testiä näytteet tarkastettiin kiertymien varalta, eikä niitä havaittu. Näytteet asetettiin keskelle alapalkkeja ja ne esijännitettiin 3 N voimalla, jotta testin alkuasetelma on sama. Yhdeksän näytettä testattiin ja niistä tarkastettiin murtumatyyppi silmämääräisesti. Kerrostenväliseksi leikkausmurtumatyypiksi hyväksytään vain yksittäinen tai monta leikkausta kerrosten välillä [5] [3]. Sekalaisia murtumatyyppejä, joissa on mukana taivutusta ja puristusta, ei hyväksytty, mutta näitä ei esiintynyt.

3.3 Mikrobondnäytteiden valmistus ja adheesio testaus

Mikrotason adheesio testaukseen käytettiin FIBRObond-mikrotestauslaitetta [6] [14], jossa operaattori irrottaa yksittäiset epoksisisarot kuidusta kontrolloimalla teriä piet-sosähköisillä paikantimilla. Kuvassa 5 on havainnollistava kuva kuidusta, pisarasta, näytteenpitimestä sekä teristä, joilla pisara irrotetaan.



Kuva 5. FIBRObond-testijärjestely, jossa terät irrottavat yksittäisen pisaran [12, s. 64].

Yksittäinen hiilikuitu irrotettiin ensin kuitumatosta ja toisista kuiduista, jonka jälkeen se liimattiin u-muotoiseen näytteenpitimeen. Tämän jälkeen kuituihin valmistettiin pisarat ja ne olivat huoneenlämmössä yhden vuorokauden, jonka jälkeen ne kovetettiin 80 °C kahdeksan tunnin ajan. Pisaroiden tekemiseen käytettiin samaa epoksia kuin laminaattien valmistamiseen.

IFSS-arvon laskemiseksi jokaisen pisaran irrottamisen voimakäyrä tallennettiin 1 N voimakennolla (Futek jr. S-beam, USA [14]) ja pisaran pituus l_e mitattiin konenäön avulla. Irrotusnopeus oli 0,008 mm/min. Kierrätettyjä hiilikuituja testattiin yhteensä kuusi ja kussakin näytteessä oli 8–40 testattua pisaraa. Näytteen pisaroiden irrottamiseen tarvittava maksimivoima piirrettiin kuvaajaan pisaran pinta-alan funktiona ja saaduille pisteille tehtiin sovite lineaarisella regressiolla. Palolan et al. [15] tekivät testit ja käsittelevät samaa mikrobonddataa julkaisussaan.

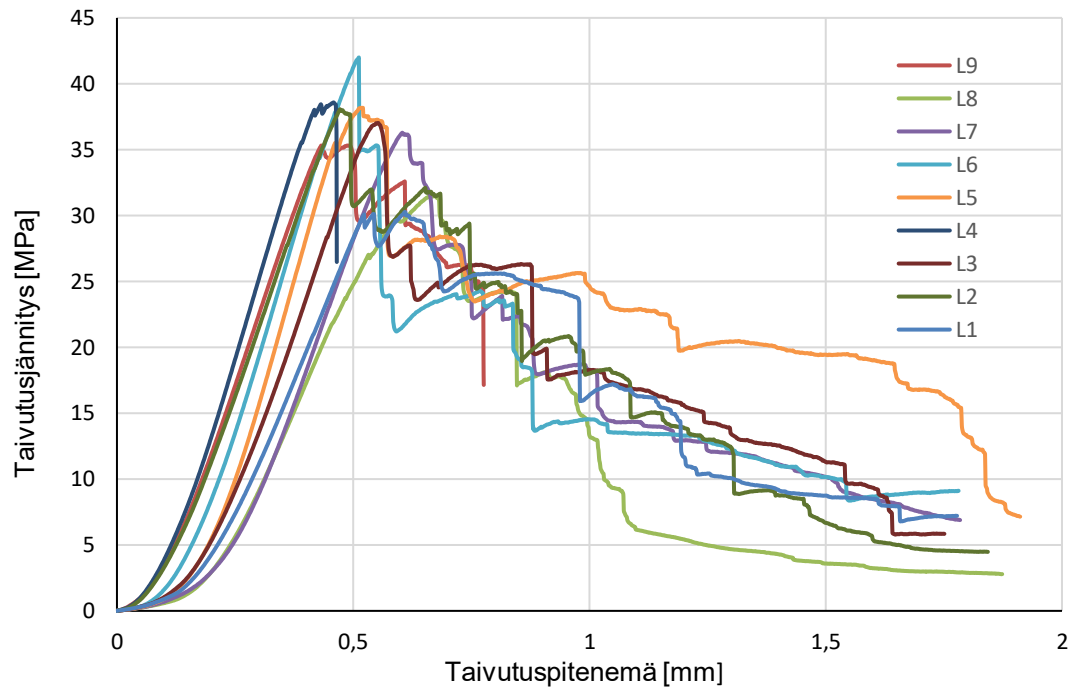
4. TULOKSET

4.1 ILSS

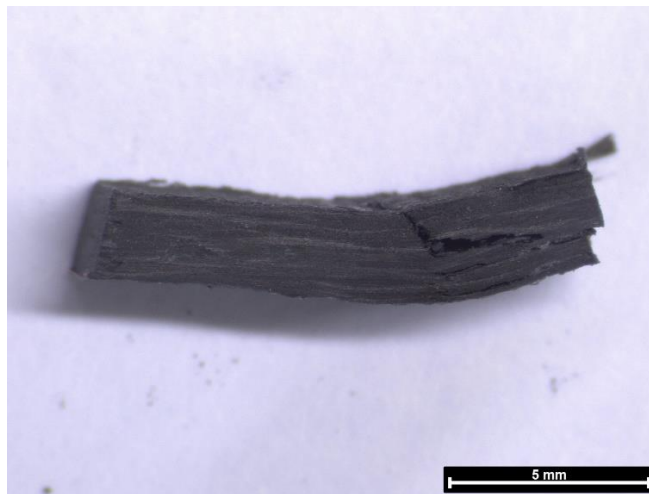
Laminaatin lujitepakan massasta ja valmiista laminaatin painosta saatiin laskettua painoprosentit kuidulle ja epoksille. Lujitepakka painoi 50,8 g ja valmis laminaatti 85,5 g, jolloin kuidun painoprosentti laminaatissa oli noin 59,4 %. Taulukkoon 1 on koottuna näytteiden mitat, ILSS-arvot sekä keskiarvo X_{ILSS} , otoskeskihajonta S_{ILSS} ja variaatiokerroin CV_{ILSS} . Kuvassa 6 on laminaattinäytteiden jännitys-pitenemä käyttäytyminen. Näytteissä L4 ja L9 tapahtui yli 30 % putoaminen voimassa murtuman yhteydessä, minkä takia testi pysähtyi. Kuvassa 7 on näyte L5 testin jälkeen kuvattuna stereomikroskoopilla (Leica MZ7.5, Saksa). Näytteessä on nähtävissä kerrostenvälinen leikkausmurtuminen, joka on ollut hallitseva murtumismuoto.

Taulukko 1. Lyhytpalkkitestistä saadut tulokset.

Näyte	Pituus [mm]	Paksuus b [mm]	Leveys h [mm]	ILSS [Mpa]	X_{ILSS} [MPa]	S_{ILSS} [MPa]	CV_{ILSS} [%]
L1	12,59	2,15	4,37	27,75004			
L2	12,67	2,13	4,35	28,87538			
L3	12,57	2,13	4,35	27,29292			
L4	12,45	2,08	4,1	38,58576			
L5	12,5	2,31	4,07	36,70063	32,7503	4,107939	12,54321
L6	12,46	2,14	4,2	34,99301			
L7	12,35	2,03	4	34,00914			
L8	12,48	2,05	4,09	31,22568			
L9	12,81	2,24	4,24	35,32018			



Kuva 6. Lyhytpalkkitestistä saatu taivutusjännitys taivutuspiteneämän funktiona.



Kuva 7. Näyte L5 lyhytpalkkitestin jälkeen. Kuva on otettu stereomikroskoopilla ja mittajana on 5 mm.

Lyhytpalkkিতেissä on todennäköisesti esiintynyt myös muita murtumisen muotoja, mutta niitä ei havaittu silmämääräisellä tarkistuksella testien jälkeen. Luotettavamman tuloksen saa, jos murtumismuodon pystyy tarkistamaan pyyhkäiselektroni mikroskoopilla (engl. scanning electron microscope, SEM).

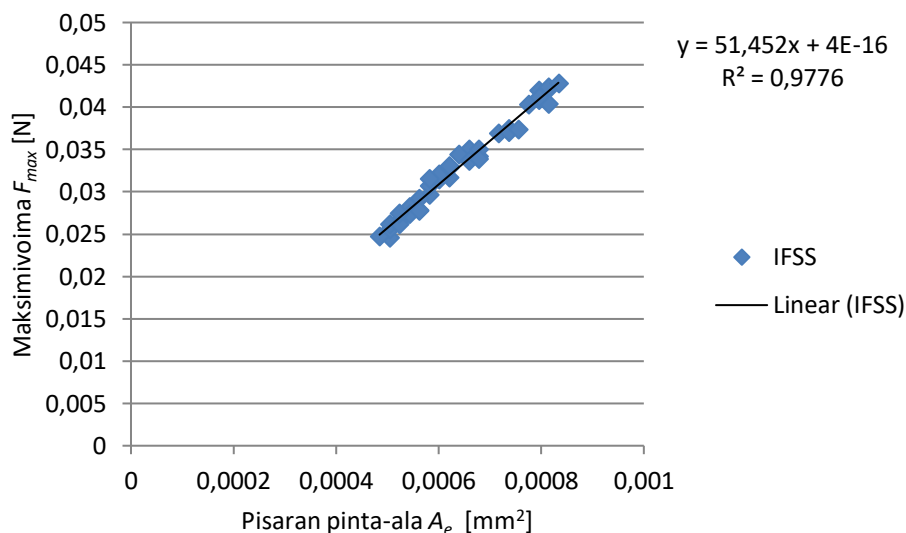
4.2 IFSS

Kullekin kuidulle saatiin oma IFSS-arvo mikrobondtestistä, ja ne ovat koottuna taulukon 2 keskiarvon X_{IFSS} , otoskeskihajonnan S_{IFSS} ja variaatiokertoimen CV_{IFSS} kanssa. Taulukon p -termi on mikrobondtestin korjaustermi, jolla kompensoidaan laitteen aiheuttamaa virhettä tuloksiin. Palola et al. käsittelivät samaa raakadataa konferenssijulkaisuun [15].

Taulukko 2. Mikrobondtesteistä saadut arvot ja lasketut tilastolliset suureet.

Näytteen nimi	Testajen droplettien määrä	IFSS [Mpa]	R^2	p -termi	X_{IFSS} [MPa]	S_{IFSS} [MPa]	CV_{IFSS} [%]
M1	8	42,725208	0,8849	-0,00695			
M2	11	41,604257	0,9216	-0,00599			
M3	44	39,042125	0,9523	-0,005	45,19971	5,567322	12,31716
M4	31	52,718939	0,9719	-0,00999			
M5	43	43,656058	0,8863	-0,00646			
M6	40	51,451701	0,9776	-0,01079			

Kuvassa 8 on näytteestä M6 saadut mittapisteet maksimivoima F_{max} ja pisaran pinta-alan A_e funktiona. Pisteet asettuvat hyvin janalle, ja lineaarisella regressiolla saadaan hyvä sovite dataan.



Kuva 8. M6 näytteen mittapisteet ja lineaarinen regressiosovite maksimivoiman F_{max} ja pisaran pinta-alojen A_e funktiona.

Myös muissa näytteissä testatut pisarat asettuivat suoralle, mikä nähdään taulukon 2 R^2 -arvoista. Ainostaan näytteessä M1 on huomattavasti vähemmän testattuja pisaroita,

mikä vähentää kyseisen IFSS-arvon luotettavuutta. Toisaalta R^2 -arvo on lähellä muita näytteitä ja rajapinnan lujuus on samaa tasoa muiden näytteiden kanssa.

5. VERTAILU MIKRO- JA MAKROTASOLLA

5.1 Kerrostenvälisen leikkauslujuuden analysointi

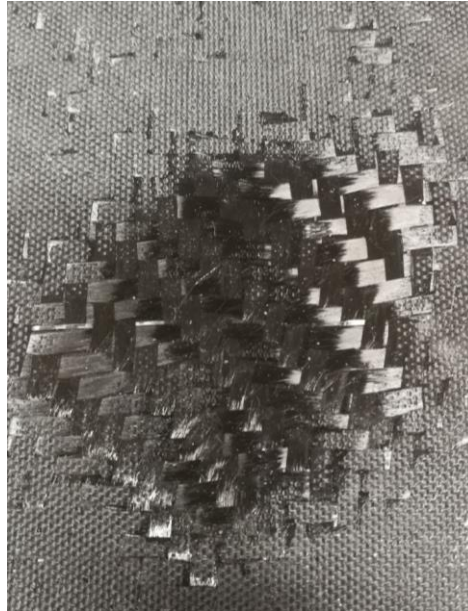
ILSS-keskiarvoksi x_{ILSS} saatiin lyhytpalkkitestissä 32,75 MPa ja otoskeskihajonnaksi 4,11 MPa. IFSS-keskiarvo on noin 12,4 MPa suurempi kuin ILSS-keskiarvo. Otoskeskihajonnat ovat lähellä toisiaan eli keskimäärin ILSS- ja IFSS-arvot poikkeavat suunnilleen saman verran keskiarvoistaan. Kuvasta 6 nähdään laminaattinäytteiden käyttäytyminen, jossa taivutusjännityksen arvo kasvaa lineaarisesti saavuttaen maksimiarvonsa, jonka jälkeen voima laskee osissa matriisin murtuessa. Kullakin näytteellä on toisiaan lähellä oleva moduuli, ja vain näytteessä L8 on loivempi käyrä mittauksen alussa. Hieman poikkeavaa käyttäytymistä on havaittavissa myös näytteen L5 loppupäässä, sillä siihen on varastoitunut enemmän energiaa käyrän alle jäävän pinta-alan mukaan. Näyte on toisaalta paksumpi kuin muut, mikä voi selittää tätä käyttäytymistä. Kuvaajassa havaitaan myös suuria voiman pudotuksia muillakin näytteillä kuin L4 ja L9.

Yksi suurimmista ILSS-arvoihin vaikuttavista tekijöistä on hiilikuitumaton kudonta, lujitepakan asettelu ja sen paksuus [11]. Hiilikuiduilla on matala pinta-aktiivisuus ja adheesiokyky hartseihin, mikä laskee ILSS-arvoa [19, s.65]. Näiden tekijöiden takia saadut ILSS-arvot ovat juuri tämän systeemin arvoja, minkä vaikeuttaa vertailua muiden tutkimusten välillä.

Laminaattikerrosten ja kuitujen sekä matriisin väliin jääneet huokokset ovat voineet merkittävästi alentaa ILSS-arvoa. Kun epoksia injektointiin lujitepakkaan, epoksin virtaus hidastui, mikä ei ollut normaalia. Tämä näkyi myös valmiissa laminaatissa alueena, jossa ei ollut epoksia yhtä paljon kuin muualla. Jotta voitaisiin varmistua laminaatista tehtyjen näytteiden hyvälaatuisuudesta, tulisi laminaatin poikkileikkauksesta ja näytteiden murtopinnoista ottaa tarkemmat kuvat SEM:llä. Tällöin voitaisiin olla varmoja siitä, että epoksin injektointi on onnistunut eikä näytteissä ole ILSS-arvoja alentavia huokoisia alueita tai muita virheitä. Silmämääräinen tarkastelu lyhytpalkkitestinäytteiden tapauksessa ei ole riittävä. Näytteet leikattiin laminaatin yläreunasta samansuuntaisesti kuin epoksi virtasi. Jos laminaattiin on jäänyt ilmakuplia epoksin injektoinnin aikana esimerkiksi heikon vakuumin takia, ovat ne todennäköisesti laminaatin loppupäässä lähellä vakuumputkea ja kaukana injektoitavan epoksin lähteestä.

Myöskään kierrätetty hiilikuitumatto ei ollut parasta laatua, vaan matossa oli havaittavissa selviä revenneitä aukkoja, jotka voivat johtua hiilikuidun kierrätysmenetelmästä tai kudontatavasta. Koska hiilikuitumaton kudonta ei ollut paras mahdollinen, ja vaikka hyviä

ehjiä alueita yritettiin valita lujitepakkaan, on todennäköistä, että hiilikuitumaton huonohko laatu on vaikuttanut ILSS-arvoihin laskevasti. Kuva epoksittomasta alueesta on suurempana kuvassa 9. Alimmaisina hiilikuitumattokerros on vinoutunut lujitepakan asetelun tai vakuumin imemisen aikana. Se onko muissakin lujitepakan kerroksissa vinoumaa ei tiedetä. Tämä kuitenkin on yksi hyvä esimerkki lyhytpalkkitestin haastavasta näytteenvalmistuksesta, johon liittyy paljon muuttujia.



Kuva 9. Lujitepakan alimmaisina kerros, jossa hiilikuitumatto on vinoutunut.

Kuitumaton epätasainen laatu ja kuidun vaihteleva pinta voivat aiheuttaa kuorman epätasaisen jakautumisen lujitepakkaan, mikä kasvattaa todennäköisyyttä leikkausjännityskeskittymille [19, s. 176]. Tällöin laminaatti myös rikkoutuu todennäköisemmin kuorman alla verrattaessa neitseelliseen hiilikuituun. Palola et al. havaitsivat kyseisillä yksittäisillä kierrätetyillä hiilikuiduilla pinnan epätasaisuutta [15].

Näytteitä tehdessä ei iteroitu optimaalista kovettumisaikaa, vaan suuntaa antava aika ja lämpötila otettiin valmistajan tietolomakkeesta. Lisäksi Palola et al. [15] olivat käyttäneet tutkimuksessaan saman erän epoksia mikrobondtestien tekemiseen, jolloin oli järkevää käyttää samoja kovetusparametrejä vertailun helpottamiseksi. Mikro- ja makrotason komposiittien testaus eroaa kuitenkin merkittävästi kokoluokassa, jolloin pidempi kovetus-aika tai korkeampi lämpötila on perusteltua. Kanerva et al. [12] käyttivät myös samaa epoksia laminaattien ja lyhytpalkkitestinäytteiden tekemiseen, mutta heidän jälkikovetus-aikansa oli 15 tuntia 12 tunnin sijaan. Laminaattien delaminaatio lyhytpalkkitestissä kuitenkin osoittaa matriisin kovettumisasteen ja siten myös matriisin moduulin olleen suosittu kerrostenväliseen murtumaan.

ILSS-arvojen vertailuun muiden tutkimusten välillä vaikuttaa hieman alapalkkien välisen etäisyyden ja näytteen paksuuden suhde, joka oli standardista poikkeava 5,67. Tämä ei ole merkittävä ero standardin [3] mukaiseen 4,0 suhteeseen, joka on valittu, koska se kasvattaa todennäköisyyttä kerrostenväliseen murtumaan. Näytteiden vallitseva murtumismekanismi oli kuitenkin delaminaatio silmämääräisen tarkastelun perustella, mikä oli toivottua.

Verrattaessa muihin julkaisuihin, missä lyhytpalkkitestit on tehty kierrätetyille hiilikuidulle ja epoksimatriisille, huomataan tulosten olevan samaa luokkaa. Neitseellisen ja kierrätetyn hiilikuitumaton mekaanisia ominaisuuksia kierrätysprosessissa käsittelevässä tutkimuksessa neitseelliselle käsin asetellulle lujitteelle (engl. hand lay-up) ja epoksille (Ampreg 20) ILSS-arvoksi saatiin noin 55 MPa. Hiilikuitunäyte saatiin kierrättämällä hiilikuituveneeseen osia, mutta tarkkaa kierrätysmenetelmää ei kerrottu. Kierrätetyille hiilikuidulle saatiin noin 31 MPa – 37 MPa riippuen tasoitusmenetelmästä. [4, s. 777, 778] Lyhytpalkkitestin näytteen paksuuden suhde alapalkkiin oli standardin [3] mukainen 4,0. Makrotasolla kerrostenvälinen lujuus on siis samaa luokkaa kierrätetyllä hiilikuidulla. Käytetty matriisi ei ollut sama, mutta epoksi kuitenkin. Tällöin kiinnittymismekanismiin voidaan olettaa olleen sama funktionaalisten ryhmien osalta, joten varovaista vertailua voidaan tehdä tulosten välillä.

Jännityksen alaisena kerrostenvälisen delaminaation voi aloittaa laminaatissa esiintyvät jäännösjännitykset ja kovettumisen yhteydessä lämpötilaeroista aiheutuvat jännitykset. Neitseellisen hiilikuidun lämpölaajenemiskerroin kuidun suuntaan on noin $-0,9 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ – $(-0,72 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C})$ ja kuitua vasten kohtisuoraan $22 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ – $32 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ [19, s. 65]. Aralditella on puolestaan $71 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$, joka on mitattu keskiarvona välillä 20-120 °C [2]. Ero on merkittävä erityisesti kuidun suunnassa. Jos laminaatti jäähdytetään liian nopeasti, voi siihen lämpötilaerojen takia tulla säröjä [19, s. 65, 176]. Todennäköisyyttä tälle voidaan pienentää jälkikovuksessa kontrolloidulla jäähdyttämällä esimerkiksi uunin lämpötilaa laskemalla. Matriisin kovettumisasteen ei tällöin pitäisi enää merkittävästi muuttua, sillä kovettumisaste on tasoittunut tiettyyn arvoon, kuten myös matriisin ominaisuudet. Lämpötilaeroja voi syntyä myös infuusion aikana, jos matriisi reagoi kiivaasti kovetteen kanssa. Työssä käytetty epoksi käyttäytyi kuitenkin rauhallisesti, eikä merkittävää lämpötilan nousua havaittu.

5.2 Rajapinnan leikkauslujuuden analysointi

IFSS-keskiarvoksi X_{IFSS} saatiin 45,2 MPa ja otoskeskihajonnaksi 5,57 MPa. Palola et al. [15] tekivät mikrobondtestit kierrätetyille hiilikuidulle ja analysoivat tulokset sekä pohtivat

niihin vaikuttaneita tekijöitä. He vertasivat kierrätetyn hiilikuidun IFSS-arvoja neitseelliselle hiilikuidulle, josta viimeistelyaine oli poistettu. Tällöin kierrätetyn hiilikuidun IFSS-arvot olivat 29 % alempia kuin neitseellisen. Ero saattoi selittyä pyrolyyttisellä hiilellä, jota oli mahdollisesti kertynyt pyrolyysissä kuidun pintaan termogravimetrisen analyysin (engl. thermogravimetric analysis) perusteella. Epoksi oli kiinnittynyt pyrolyyttiseen hiileen ja mikrobondtestin aikana se irtosi epoksimatriisin kanssa helpommin laskien IFSS-arvoa. Mikrobondtestien tuloksista saatavissa kuvaajissa melkein kaikki mittapisteet asettuvat suoralle ja vain näytteessä M5 muutama piste asettui suoran alapuolella. Linearisista soviteista voidaan päätellä, että testattujen kuitujen rajapinnat ovat olleet hyvin samankaltaisia testattavalta alueelta. Muuten kuvaajan pisteet eivät asettuisivat lineaarisesti, vaan osa mittapisteistä olisi korkeammalla kuvaajassa, koska pisaroiden irrottamiseen tarvittaisiin suurempi voima. Palolan et al. mukaan myös viimeistelyainejäämät kierrätetyssä hiilikuidussa voivat laskea rajapinnan lujuutta, vaikka niitä ei havaittu analyyseissä [15]. Kierrätetyn hiilikuidun lujuus oli myös heikentynyt kierrätyksessä, koska suurimmat pisarat, joiden testaamisen kuitu kesti, oli 42 μm . Näytteillä M4 ja M6 on suurempi IFSS-arvo kuin muilla, ja ne ovat lähempänä neitseellisen hiilikuidun IFSS:ää, joka oli 57,3 MPa [15]. Näytteet voivat olla poikkeus muista kierrätetyistä hiilikuitunäytteistä ja niissä ei ole pyrolyyttistä hiiltä, joka laskisi IFSS-arvoa.

Tutkimuksen [8, s. 430], jossa mitattiin hiilikuidun rajapinnanlujuutta, kun matriisina oli pyrolyyttistä hiiltä, IFSS-arvot ovat suhteellisen lähellä mikrobondtestistä saatuja arvoja. Kuidun pintaan tehtiin kerros pyrolyyttisellä hiilellä, jonka jälkeen päälle pinnoitettiin TaC-kerros, ja päällimmäiseksi uudestaan pyrolyyttisellä hiilellä. IFSS-arvo mitattiin yksittäisen kuidun poistytö -testillä (engl. single fiber push-out test) käyttämällä nanoindentaatiota (engl. nanoindentation). Rajapinnan lujuudeksi saatiin 39 MPa, kun kuidun pinnassa oli pyrolyyttistä hiiltä, ja 53 MPa kun kuidun rajapinnassa ei ollut kerrosta. Vaikka testimenetelmä on eri kuin tässä työssä, kertovat tulokset mikrotason rajapinnan lujuudesta, joka on tässä tapauksessa lähellä toisiaan. Myöskään tutkimuksen hiili – hiili komposiitin [8, s. 430] ei pitäisi haitata vertailua, varsinkaan pyrolyyttisen hiilen kohdalla, koska kumpikin rajapinnan lujuutta mittaava testi, mikrobond- ja yksittäisen kuidun poistytö -testi, antavat lujuuden, jolla pyrolyyttinen hiili on kiinnittynyt kuituun.

Testatut kuidut valittiin hiilikuitumatosta alueelta, joka edusti koko kuitumattoa eli ei parhaimman kudonnan, mutta ei myöskään huonoimman kudonnan alueesta. Kuvassa 10 on kierrätetty hiilikuitumatto, missä nähdään sekä hyviä että huonoja alueita, jossa kudonta epäonnistunut.



Kuva 10. Kierrätetty hiilikuitumatto, jossa näkyy huonosti kudottuja alueita.

Se, että johtuuko huonon kudonnan alueet vain epäoptimaalisesta kudontamenetelmästä, vai vaikuttaako kudonnan laatuun myös kierrätetyn hiilikuidun laskeneet mekaaniset ominaisuudet, joiden takia kuidut eivät kestä kudontaa, ei tiedetä. Hiilikuidussa mahdollisesti olevien pyrolyyttisen hiilen tai viimeistelyainejäämien vaikutusta kuitumaton kudontaan ja huonon kudonnan alueiden sijaintiin ei vielä tiedetä. Jos kierrätetyn hiilikuidun mekaaniset ominaisuudet, kuten vetolujuus, ovat laskeneet, niin sillä on myös vaikutus leikkauslujuuteen mikrobondtestissä. Korkeamman vetolujuuden kuidut kestävät suurempia pisaroita ja kuitu ei katkea. Tällöin saadaan myös parempi lineaarisen regression sovite. Jos puolestaan pyrolyyttistä hiiltä tai viimeistelyainejäämiä on huonon kudonnan alueilla tai niiden läheisyydessä, mistä mikrobondtestissä käytetyt kuidut otettiin, niin se laskee IFSS-arvoja.

5.3 Luotettavuuden arviointi ja keskinäinen vertailu

ILSS-arvoja käytetään paljon eri tutkimuksissa laadunvarmistukseen ja seulontaan (engl. screening), jossa vaihdetaan jokin yksittäinen testiin vaikuttava parametri, kuten viimeistelyaine, ja selvitetään, kuinka se vaikuttaa tuloksiin. Mikrobondtestissä puolestaan pystytään näkemään yksittäisen kuidun kohdan vaikutus IFSS-arvoihin [14] ja tällä varmistamaan keskinäinen laatu ja vertailtavuus. Kahden eri testimenetelmän vertailu on haastavaa erityisesti näin pienellä näytemäärällä, vaikka kierrätetty hiilikuitu ja epoksi olivat samat. Vertailuun vaikuttaa myös epoksierän vanheneminen. Testien välillä oli aikaa noin kolme vuotta ja käytetty epoksi oli jo ylittänyt viimeisen käyttöpäivänsä laminaatin valmistuksen aikana vajaa kolme vuotta sitten. Kyseistä erää on kuitenkin käytetty korkeellisessa tutkimuksessa, ja konkreettista muutosta makrotason käyttäytymisessä ei olla vielä havaittu. Vertailun kannalta optimaalinen tilanne on, että kummankin testin

näytteet valmistetaan ja testataan lyhyen ajan sisällä mahdollisimman luotettavien tulosten aikaansaamiseksi.

Kierrätetyn hiilikuidun epätasaisen pinnan vaikutus on erilainen kummassakin testissä. Lyhytpalkkitestissä epätasainen pinta kasvattaa todennäköisyyttä kuorman epätasaiselle jakautumiselle kuiduissa ja siten myös jännityspiikkien todennäköisyydelle. Jännityspiikin alaisuudessa oleva kohta tulee murtumaan aikaisemmin ja laskee näytteen ILSS-arvoa. Mikrobondtestissä kuidun epätasaisen pinnan vaikutus korostuu verrattuna muihin vaikuttaviin tekijöihin. Epätasainen pinta mahdollistaa epoksipisaroiden kiinnittymisen kuituun paremmin mekaanisen lukittumisen kautta, mikä puolestaan nostaa yksittäisen pisaran leikkausjännityksen arvoa. Tuloksista nähdään jokaisen näytteen lineaarisen sovituksen asettuvan hyvin suoralla. Johtopäätös samankaltaisesta epoksipisaroiden kiinnittymisestä kuituun eri näytteiden välillä voidaan tehdä.

Stojcevski et al. vertailivat tutkimuksessaan [18] eri kokoskaalan leikkausjännityksiä ja testimenetelmiä mikro-, meso- ja makroskaalassa. Vertailussa viimeistelyaineepitoisuudet ja hiilikuitujen pintakäsittely erosi toisistaan. Mukana oli myös viimeistelyaineettomia hiilikuituja. Mikroskaalan testinä he käyttivät yksittäisen kuidun murtotestiä (engl. single fibre fragmentation test, SFFS), missä yksittäinen kuitu jännitetään vetokoesauvaan, johon epoksi valetaan kuidun ympärille. Mesoskaalan testinä oli losipescu-testi, jossa epoksi valettiin 12 000:n kuidun nipun ympärille. Epoksin irrottamiseen tarvittava leikkausvoima mitattiin. Makrotason testinä toimi lyhytpalkkitemesti. Vaikka Stojcevskin et al. [18] mikrotasontestit olivat erit, kuin Palolan et al. [15] käyttämä mikrobondtesti ja hiilikuitu, niin on hyödyllistä vertailla, miten heidän mikro- ja makroskaalan tulokset suhteutuvat kierrätetystä hiilikuidusta tehtyyn mikrobond- ja lyhytpalkkitemestidataan. Artikkelissaan Stojcevski et al. [18] havaitsivat makrotason leikkauslujuuden olevan viimeistelyaineettomalle hiilikuidulle suurempi, kuin mikrotason leikkauslujuuden jokaisella pintakäsittelyllä. Suurin ero oli juuri pintakäsittelemättömälle hiilikuiduille. Heidän tuloksensa eroavat merkittävästi tämän työn tuloksista, joissa makrotason tulokset olivat pienemmät mikrotasoon verrattuna.

Kierrätetyn hiilikuidun ILSS-arvo ja Stojcevskin et al. [18] saamat tulokset eroavat viimeistelyaineettoman ja pintakäsittelemättömän näytteiden välillä 7,52 MPa. Heidän tuloksensa on suurempi. Hajonnassa on myös merkittävä ero. Heidän näytteiden hajonta oli 1,21 MPa, kun puolestaan kierrätetylle hiilikuidulle se oli 4,11 MPa. Lyhytpalkkitemestien tulosten erot johtuvat muuan muussa käytetyistä kuiduista, joissa on selkeästi eri mekaaniset ominaisuudet. Kierrätetty hiilikuitu on menettänyt lujuuttaan kierrätyksen aikana

[15]. Laskeeko kuidun matala vetolujuus sen kestävä leikkausjännitystä? Erot hajonnassa selittyvät käytetyillä materiaaleilla, koska kierrätetty hiilikuitu on epätasalaatuisempaa kuin neitseellinen hiilikuitu, josta on poistettu viimeistelyaine.

Mikrotason tuloksia verratessa Stojcevskin et al. [18] viimeistelyaineettoman ja pintakäsittelemättömän hiilikuidun osalta mikrobondtesti antaa 24,8 MPa suuremman IFSS-arvon kuin SFFS. Eroavaisuudet mikrotason testimenetelmissä selittävät eroa. SFFS:n konkreettinen testikonfiguraatio on merkittävältä osin erilainen kuin mikrobondtestissä. Mikrobondtesti antaa konservatiivisia tuloksia verratessa SFFS:n. Jos verrataan SFFS:n ja mikrobondtestin datapisteitä, niin voidaan tehdä johtopäätös, että mikrobondtesti on luotettavampi kuin SFFS. Linearisesta regressiosta saatava R^2 -termi on erittäin lähellä täydellistä sovitetta kaikissa testatuissa kuidussa. Lisäksi mikrobondtestissä testataan merkittävä määrä kuituun tehtyjä pisaroita eri kokoluokista, mikä mahdollistaa luotettavan lineaarisen regression käytön.

Laurikainen et al. [14] käsittelevät tutkimuksessaan mikrobondtestauksen korkeaa hajontaa ja virhelähteitä, sekä näihin vaikuttavia tekijöitä. Mikrobondtestin korkea hajonta johtui suurimmalta osin kuitujen välisestä ja kuitujen pintojen laadun vaihtelusta, eikä itse FIBRObond-mittalaitteistosta. Testattuja dropletteja oli yhteensä 1527, ja ne olivat lasikuituovingissa noin 1,3 m matkalla.

Hiilikuitumaton laadun vaikutus tekee kierrätyserien vertailusta erittäin haastavaa ja aikaa vievää, koska laminaattiin voi osua parempia ja huonompia alueita, mitkä erityisesti korostuvat, jos otanta on suppea. Kudonnan vaikutus on myös otettava huomioon lyhytpalkkitestissä, koska sillä tiedetään olevan vaikutusta jännityksien jakautumiseen matriisin ja lujitteen välillä [11]. Mikrobondtesti poistaa kuitumaton kudonnan laadun vaikutukset rajapinnan lujuuteen, sillä oletuksella, että itse kierrätetyn kuidun kudontaprosessi matoksi ei vaikuta kuidun ominaisuuksiin.

6. YHTEENVETO

Lyhytpalkkitestistä saatiin 12,4 MPa pienempi leikkauslujuus verrattuna mikrobondtestiin. Vertailtaessa mikrobond- ja lyhytpalkkitestistä ja niistä saatavia arvoja keskenään tulee muistaa testien erilainen luonne, sekä mikro- ja makroskaalan erot. Lyhytpalkkitestin ja laminaattien valmistukseen liittyy enemmän muuttujia, kuten laminaatin mikrosäröt, huokokset, lujitepakan asettelu ja kankaan kudonta, kuten kyseisen laminaatin valmistuksessa huomattiin. Kuitu-polymeeri komposiittien testaamiseen liittyy myös haaste saada tasainen jännitys testattavaan näytteeseen [17, s. 128]. Lisäksi täytyy muistaa, että lyhytpalkkimesti antaa vain kvalitatiivista dataa kerrostenvälisestä leikkauslujuudesta [17, s. 169]. Mikrobondtesteissä korostuu yksittäinen kuitu ja sen laadun mahdolliset poikkeamat, mutta näytteenvalmistuksessa esiintyvien virheiden mahdollisuus on pienempi verrattuna laminaatin valmistukseen. Lisäksi mikrobonddata on sama kuitumaton kudonnasta riippumatta, sillä oletuksella, että kudontavaiheessa yksittäiselle hiilikuidulle ei tapahdu muutoksia. Toisaalta mikrobondtesti ei ota huomioon kuitujen tilavuusosuutta, mikä vaikuttaa makroskaalassa merkittävästi leikkauslujuuteen. Kuidut kantavat kuorman ja mitä enemmän lujitetta on, sitä vahvempi komposiitti on. Lyhytpalkkimestin näytteenvalmistus on kuitenkin haastavaa kierrätetyllä hiilikuitumatolla, jos matossa esiintyy jonkin verran kudonnan laadun epätasaisuutta ja maton vääristymää. Tämän takia mikrobondtesti on luotettavampi tapa saada leikkauslujuus tietyille systeemille, kun käytössä ei ole merkittävästi resursseja todentaa laminaatin ja testattujen näytteiden laatua ja käytetty kuitumatto on huonolaatuinen. Luotettavuutta kasvattaa myös mikrobondtestin suuri mittapisteiden määrä.

Kuidun pinnan erilainen vaikutus testimenetelmiin vaikeuttaa edelleen vertailua. Kattavampi vertailu voitaisiin tehdä, jos lyhytpalkkimesti pystyttäisiin tekemään myös neutraalille hiilikuidulle. Vertailu voitaisiin tehdä ensin keskenään testimenetelmille, jolloin todennettaisiin kierrätysmenetelmän oletettava heikentävä vaikutus ILSS- ja IFSS-arvoihin, ja tämän jälkeen suoritettaisiin keskinäinen vertailu. Laskeeko lyhytpalkkimestissä ILSS-arvot prosentuaalisesti yhtä paljon kuin mikrobondtestissä IFSS-arvot?

Lujitteen ja matriisin välisestä rajapinnasta ei ole olemassa kattavaa teoriaa, joka selittäisi kaikki tutkimuksissa esiintyvät ilmiöt ja komposiitin ominaisuudet [19, s. 179]. Ennen tätä teorian kehittämistä emme voi sanoa varmaksi, mistä rajapinnan ominaisuudet johtuvat tarkalleen ja kuinka iso osuus tietyllä rajapintaan vaikuttavalla ilmiöllä on ollut. Lyhytpalkkimestin näytteitä ei tarkastettu SEM:llä, jolla voisi varmistaa näytteiden vaurio-

muodon. Tulevaisuudessa testimenetelmien mallintaminen tietokoneella käyttäen esimerkiksi elementtimenetelmää (engl. finite element method) toisi varmuutta vauriotarkasteluun ja voisi selkeyttää, mitä testin aikana tapahtuu kuidun ja matriisin välillä, kuinka testissä käytettyjen palkkien ja terien kontaktijännitys vaikuttaa testattavaan näytteeseen ja millainen merkitys kuitumaton kudonnalla sekä näytteen huokospitoisuudella on tuloksiin.

LÄHTEET

- [1] Advanced materials Araldite ® LY 5052 / Aradur ® 5052* Cold curing epoxy systems, Huntsman, 2012.
- [2] ASTM D 5379/D 5379 M, Standard test method for shear properties of composite materials by the v-notched beam method, American Society for Testing and Materials, 1998.
- [3] ASTM D 2344/D 2344 M, Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates, American Society for Testing and Materials, 2000.
- [4] P. Beaumont, C. Soutis, A. Hodzic, Structural integrity and durability of advanced composites: innovative modelling methods and intelligent design, Woodhead Publishing, 2015, pp. 777, 778.
- [5] EN ISO 14130, Fibre-reinforced plastic composites. Determination of apparent interlaminar shear strength by short-beam method, 1997.
- [6] M. von Essen, E. Sarlin, O. Tanhuanpää, M. Kakkonen, P. Laurikainen, M. Hoikkanen, et al., Automated high-throughput microbond tester for interfacial shear strength studies, SAMPE Europe Conference, Stuttgart, Germany, 2017.
- [7] F. Campbell, Structural composite materials, ASM International, Ohio, USA, 2010, pp. 47, 50, 53, 357.
- [8] D. Chung, Carbon composites: composites with carbon fibers, nanofibers and nanotubes, second edition, Elsevier Inc., New York, USA, 2017, pp. 430.
- [9] V. Goodship, Management, recycling and reuse of waste composites, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2010, pp. 102, 110, 117.
- [10] M. Jawaid, M. Thariq, N. Saba, Mechanical and physical testing of biocomposites, fibre-reinforced composites and hybrid composites, Woodhead Publishing, Duxford, UK, 2019, pp. 377, 380.
- [11] M. Kadlec, L. Nováková, R. Růžek, Abstract: An experimental investigation of factors considered for the short beam shear strength evaluation of carbon fiber-reinforced thermoplastic laminates, Journal of testing and evaluation, Vol. 42, No. 3, 2014.
- [12] M. Kanerva, S. Korhikoski, K. Lahtonen, J. Jokinen, E. Sarlin, S. Palola, et al., DLC-treated aramid-fibre composites: tailoring nanoscale-coating for macroscale performance, Composites science and technology, Vol. 171, 2019, pp 62-69.
- [13] S. Kunigal, P. Adrian, A. Felix, Interlaminar shear test for laminated fabric composites, In Proceedings of the 13th International Conference on Composite Materials (ICCM-13), Beijing, China, 2001. Saatavissa: <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM13proceedings/papers/Paper-1081.pdf>

- [14] P. Laurikainen, M. Kakkonen, M. von Essen, O. Tanhuanpää, P. Kallio, E. Sarlin, Identification and compensation of error sources in the microbond test utilising a reliable high-throughput device, *Composites Part A: Applied science and manufacturing*, Vol. 137, 2020.
- [15] S. Palola, V. Matrenichev, P. Laurikainen, S. García-Arrieta, C. Elizetxea, E. Sarlin, Properties of pyrolytically recycled carbon fiber and their re-use in composites, SAMPE Europe Conference, Nantes, France, 2019. Saatavissa: <https://www.na-sampe.org/store/viewproduct.aspx?id=16985523&hhSearchTerms=%22Nantes%22>
- [16] A. Riccio, *Damage growth in aerospace composites*, Springer International Publishing, Switzerland, 2015, pp. 251.
- [17] P. Robinson, E. Greenhalgh, S. Pinho, *Failure mechanisms in polymer matrix composites: criteria, testing and industrial applications*, Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2012, pp. 128, 131, 161, 169.
- [18] F. Stojcevski, T. Hilditch, L. Henderson, A comparison of interfacial testing methods and sensitivities to carbon fiber surface treatment conditions, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 118, 2019, pp. 293-301.
- [19] R. Wang, S. Zheng, Y. Zheng, *Polymer matrix composites and technology*, Woodhead Publishing, Cornwall, UK, 2011, pp. 65, 102, 103, 107, 108, 118, 169-179.
- [20] Wikipedia: Brownian motion, Saatavissa (viitattu 18.10.2021): https://en.wikipedia.org/wiki/Brownian_motion
- [21] S. Zhandarov, E. Mäder, Peak force as function of the embedded length in pull-out and microbond tests: effect of specimen geometry, *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 19, No. 10, 2005 pp. 818, 819.