


Midye kabuğu/epoksi parçacık takviyeli kompozitin mode-I kırılma tokluğunun deneysel olarak incelenmesi

An experimental investigation on mode-I fracture toughness of mussel shell/epoxy particle reinforced composites

Cemal KOÇHAN^{1*} 

¹Makine Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, Türkiye.
cemal.kochan@deu.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 07.03.2019
Kabul Tarihi/Accepted: 02.09.2019

Düzeltilme Tarihi/Revision: 22.08.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.46690
Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, atık midye kabuklarının geri dönüşümü ile vakum takviyeli reçine infüzyon kalıplama (VARIM) yöntemi kullanılarak üretilmiş midye kabuğu/epoksi parçacık takviyeli kompozit malzemenin mode-I kırılma tokluğu deneysel olarak incelenmiştir. Atık malzemenin üretime sokulması hem üretim maliyetinin düşürülmesi hem de çevresel kirliliğin önlenmesi açısından çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Bu çalışmada uygulanan kompozit üretim yöntemi lif takviyeli kompozit üretimde kullanılıp parçacık takviyeli kompozit üretiminde daha önce uygulanmamıştır. Bu bakımdan seçilen takviye malzemesi ve üretim yöntemi çalışmanın iki yeniliğidir. Kırılma tokluğunu incelemek için tek tarafı çentikli eğme numunesi ile ASTM D 5045 standardına uygun olarak üç nokta eğme deneyleri yapılmış ve güvenilirlik açısından altı numune test edilmiştir. Deney sonuçlarına göre midye kabuğu/epoksi parçacık takviyeli kompozit malzemenin mode-I kırılma tokluğu $2.44 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ olarak elde edilmiştir. Çalışmanın sonuç bölümünde hasarlı numunelerin içyapıları taramalı elektron mikroskopu (SEM) ile incelenmiş, deney sonuçları grafikler ile verilmiş ve elde edilen sonuçlar tartışma bölümünde literatürdeki diğer kompozit malzemeler ile karşılaştırılarak yeni malzemenin durumu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Parçacık takviyeli kompozit, Midye kabuğu, Geri dönüşüm, Kırılma tokluğu, Vakum takviyeli reçine infüzyon kalıplama (VARIM).

Abstract

This research covers investigation of mode-I fracture toughness of the recycled waste mussel shell particles reinforced epoxy composites. Vacuum assisted resin infusion molding (VARIM) method was applied to produce composites. The aim of the research is to use recycled waste shells to reduce production cost and to prevent environmental pollution. VARIM was applied to produce fiber reinforced composite. Therefore, as reinforcement particles mussel shell, and as particle reinforced composite production method VARIM are both two new points of the research. Mode-I fracture toughness experiments conducted according to ASTM D 5045 standards with single-edge-notch bending specimens for six repeats. According to mode-I tests, the fracture toughness of the mussel shell particle reinforced epoxy composites is $2.44 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. The failure region from one of the tested specimen was investigated by scanning electron microscope (SEM) in the next section of the paper. After the test results are given by diagrams, they are discussed according to other particle-reinforced composites to show the new material place in the literature by means of fracture toughness.

Keywords: Particle reinforced composite, Mussel shell, Recycling, Fracture toughness, Vacuum assisted resin infusion molding (VARIM).

1 Giriş

Tüm canlıların sağlıklı bir yaşam sürmesi için gerekli şartların başında çevre kirliliğinin azaltılması gelmektedir. Çevre kirliliği terimi; hava, su, toprak, gürültü ve radyoaktif kirliliğini kapsamaktadır. Çevre kirliliğine sebep olan etmenler içinde endüstriyel, tarımsal, evsel atıklar ve araç emisyonları sayılabilir. Çevre kirliliğinin etkileri ise, küresel ısınma, toprak veriminin azalması, çevresel bozulma, insan sağlığı açısından uyku bozukluğu ve stres olarak kendini göstermektedir. Bu nedenle, çevre kirliliğinin azaltılması için yapılan çalışmalar her geçen gün artarak devam etmektedir.

Polimer kompozitler, matris yapı ve takviye malzemesi olarak iki ana bileşenden oluşurlar. Kompozit yapıdan istenilen karakteristiği oluşturmak için bu iki bileşeni kullanarak farklı malzeme tasarımları yapmanın mümkün olması, kompozit malzemelerin en önemli avantajıdır. Bu avantaj günümüzde çevre kirliliğinin önlenmesine yönelik çalışmalar açısından daha fazla öne çıkmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalarda,

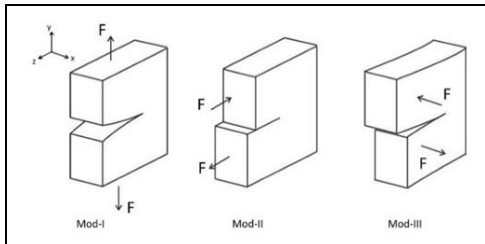
doğada kendiliğinden yok olabilen malzemelerin kullanılmasının yanında atık malzemelerin geri dönüşüm ile elde edilen malzemelerin özellikleri incelenmiş ve kullanıma yönelik potansiyelleri ortaya konulmuştur. Kocaman, çalışmada doğal atık malzeme olan kayısı çekirdeği kabuğunu epoksi reçine içine takviye malzemesi olarak kullanmış ve yeni kompozit malzemenin karakterizasyonunu yapmıştır [1]. Balcıoğlu, çalışmada atık taşıt lastiklerini geri dönüşüm sonrası için çekirdek malzemesi olarak kullanıp jüt kumaş ile sandviç kompozit üretmiş ve eğilme davranışını incelemiştir. Yeni kompozitin eğilme davranışının, geri dönüşüm sonrası lastik tanecik boyutuna göre değiştiğini saptamıştır [2]. Büyükkaya, yürüttüğü çalışmada atık fındık kabuklarını geri dönüşüm sonrasında polimetilmetakrilat (PMMA) matris ile üretilen yeni kompozit malzemenin kırılma ve eğilme davranışlarını incelemiştir [3]. John ve Thomas yaptıkları derleme çalışmada manila kenevir, ananas lifi, pamuk, bambu, keten, jüt, çeşitli ağaç lifleri, sisal, hint kenevir, muz, şeker kamışı vb. birçok doğal lifin polimer kompozit malzemede takviye malzemesi olarak uygun olduğunu ve bu

*Yazışılan yazar/Corresponding author

kompozitlerin sanayiden otomotiv sektörüne birçok alanda kullanıldığını bildirmiştir [4]. Doğada kendiliğinden bozunabilen bu liflerin yanı sıra şeker kamışı küspesi, mısır sapı, ayçiçeği sapı gibi tarım ürünleri atıkları termoplastik matris içerisinde takviye malzemesi olarak kullanılıp mekanik özellikleri incelenmiştir [5]. Lif kabağı lifi ve atık yer fıstıklarından elde edilmiş yer fıstığı lifi, epoksi matris içerisinde hibrit olarak kullanılıp kompozitin hem mekanik özellikleri hem su emiciliği incelenmiştir [6]. İster termoset ister termoplastik matris içinde hindistan cevizi kabuğu [7], çam kozalağı kabuğu [8], ceviz kabuğu [9],[10], fındık kabuğu [3],[11], badem kabuğu [12] gibi atıkların geri dönüşümü parçacık takviyeli kompozitler üretilmiş ve çekme, eğilme dayanımları, darbe emicilikleri, kırılma toklukları gibi mekanik özellikleri incelenmiştir. Sadece tarım atıkları değil aynı zamanda boynuz gibi hayvansal atıklar da incelenmiştir. Kumar ve arkadaşları yaptıkları çalışmada atık haldeki boynuzu öğütüp epoksi matris içerisinde doğal takviye malzemesi olarak kullanmış ve incelemelerinin sonucu olarak boynuz ile üretilen kompozitin çeşitli kullanım alanlarına uygun olduğunu söylemişlerdir [13]. Diğer bir çalışmada yumurta kabuğu öğütüldükten sonra polipropilen içerisinde takviye malzemesi olarak üretilip pudra ve kalsiyum karbonat gibi ticari malzemeler ile karşılaştırılmış ve ticari malzemelerin yerini alabileceği gösterilmiştir [14],[15]. Kimyasal yapılarında yaklaşık %96 gibi [16] yüksek oranda kalsiyum oksit içeren midye [17]-[23], istiridye kabuğu [24], inci kabuğu [25] gibi deniz kabuklarının atıkları parçacık takviyeli kompozitlerde kullanılıp ticari olarak satılan kalsiyum karbonata alternatif olarak kullanılabilirliğini gösteren çalışmalar da bulunmaktadır.

Kabuklu deniz mahsulleri içerisinde midye, tüketimi en fazla olan ürün olduğundan atık miktarı da önemsenmeyecek kadar fazladır. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) 2014 raporuna göre bir yıllık midye tüketimi sadece Avrupa Birliği ülkelerinde 6×10^5 ton olarak verilmiştir. Midye tüketiminin yüksek olduğu diğer başlıca ülkelerin yıllık tüketim miktarı ise Şili için 288583 ton, Yeni Zelanda için 174731 ton, Türkiye için 2099 ton ve Norveç için 1967 ton olarak verilmiştir [26]. Bu veriler göz önüne alındığında her yıl milyonlarca ton midye kabuğu atık olarak doğada kalmaktadır. Midye kabuklarının geri dönüşüm sonrasında kullanılmasının doğadaki florit kirliliğinin azaltılmasında önemli bir etkisi olduğu da yapılan diğer bir çalışmada bildirilmiştir [27].

Kırılma tokluğu, polimerler gibi gevrek malzemelerde çatlak ilerlemesine karşı malzemenin gösterdiği direnç olarak tanımlanmaktadır [28]. Çatlak ilerlemesi üç temel durumda yada bu modların birlikte görüldüğü durumda gerçekleşebilir. Bu üç temel mod Şekil 1'de verilmiş olup; çatlakın açılması, kayması ve yırtılması olarak sırasıyla mod-I, mod-II ve mod-III olarak bilinmektedir.



Şekil 1. Temel kırılma modları.
Figure 1. Fundamental fracture modes.

Bu çalışmada, atık durumda çevre kirliliğine neden olan midye kabuklarının geri dönüşüm sonrası polimer kompozit malzeme için parçacık takviye elemanı olarak kullanılması ve yeni kompozit malzemenin kırılma tokluğunun deneysel olarak incelenmesi yer almaktadır. Parçacık takviyeli kompozit üretiminde daha önce uygulanmamış olan VARIM yöntemi ile üretim yapılmıştır. Kırılma tokluğu deneyleri sonrası hasarlı numunelerin kırık yüzey morfolojisi SEM ile incelenmiştir.

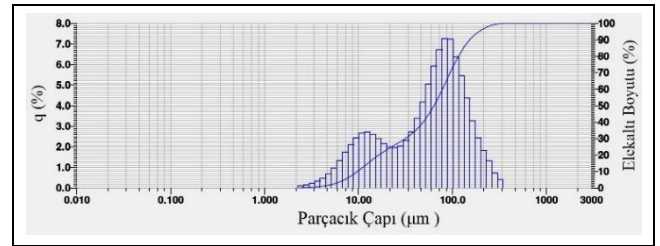
2 Malzeme ve yöntem

2.1 Parçacık takviyeli kompozit üretimi

Takviye malzemesi olarak kullanılan atık midye kabukları biyolojik olarak Akdeniz Midyesi (*mytilus galloprovincialis*) olup, İzmir’de üretim yapan bir üreticiden tedarik edilmiştir. Şekil 2’de ilk hali görülen midye kabukları, öncelikle çekiç ile kabaca parçalanmış sonrasında ise 150 dev.dk⁻¹ kapasitesindeki çubuklu değirmen içerisinde öğütülmüştür. Öğütülen kabuklar önce 150 µm boyutlu standart ASTM eleğinden geçirilmiş sonrasında, HORIBA LA-950 lazer taramalı boyut dağılım analizi uygulanmıştır. Analiz sonucu Şekil 3’te verilmiş olup parçacıkların normal dağılım gösterdiği ve 74 µm ortalama büyüklüğü 60 µm standart sapması olduğu belirlenmiştir. Uygulanan öğütme işlemi ile düzensiz şekilli parçacıklar elde edilmiştir.



Şekil 2. Atık midye kabukları.
Figure 2. Waste mussel shells.



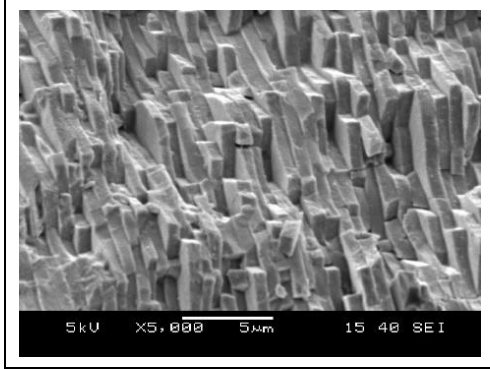
Şekil 3. Öğütme işlemi sonrası parçacık boyut dağılım grafiği [23].

Figure 3. Particle size distribution of mussel shells after recycling process.

Örnek bir midye kabuğunun çekilen SEM görüntüsü Şekil 4’te verilmiştir. Midye kabuğunun iç yapısının lamelli yapıda olduğu görülmektedir.

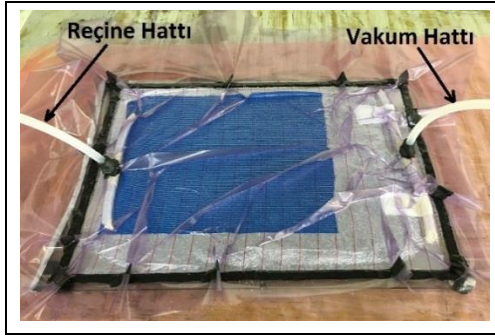
Parçacık takviyeli kompozit üretimi için yeni olan VARIM yöntemi ile midye kabuğu/epoksi kompozitler üretilmiştir. Matris malzeme Hunstman marka XB 3585 ES epoksi ve 3486 BD sertleştiricinin karışımı ile oluşturulmuştur. Karışım miktarı üreticinin kılavuzunda verdiği 100 birim epoksi ile 32 birim sertleştirici olarak uygulanmıştır. Kütle ölçümleri 30 kg kapasiteli 1 g hassasiyete sahip hassas terazi ile yapılmıştır.

Şekil 5'te VARIM ile üretim için hazırlığın bitmiş ve vakum ile reçine infüzyonuna başlamadan hemen önceki aşama görülmektedir.



Şekil 4. Midye kabuğunun içyapısı.

Figure 4. Microstructure of the mussel shell.



Şekil 5. VARIM ile parçacık takviyeli kompozit üretimi.

Figure 5. Particle reinforced composite production by VARIM.

Reçine verildikten sonra kompozit için 80 °C de 8 sa. boyunca kurlenme süreci uygulanmıştır. Üretim sonrasında 650 mm x 310 mmx10 mm boyutlarında plaka elde edilmiştir. Kompozitin parçacık hacimsel oranı Denklem (1) ile hesaplanmıştır [29].

$$V_p = \frac{\rho_c}{\rho_p} \cdot m_p \quad (1)$$

2.2 Kırılma tokluğu deneylerinin uygulanması

Kırılma tokluğu deneyleri ASTM D 5045 [30] standardına göre düzlem gerinme hali için mod-I çatlak açılma durumunda, tek kenardan çentikli eğme (SENB) numunesi ile üç nokta eğme testi yapılarak altı numuneye uygulanmıştır. SENB numuneleri üretilen plakadan sulu disk kesme makinası ile 88 mm x 20 mm x 10 mm boyutlarında standarda uygun olarak kesilmiştir. 10 mm uzunluğunda çentik kıl testere ile açılmıştır. Kırılma tokluğu için üç nokta eğme testleri, 100 kN kapasiteli Shimadzu AG-X üniversal test cihazında yapılmıştır. Test hızı ASTM D 5045 standardında verildiği gibi 10 mm.dk⁻¹ uygulanmıştır. Şekil 6'da Standart SENB mod-I kırılma tokluğu numunesi ve test düzeneği verilmiştir.

Kırılma tokluğu hesabı Denklem (2) kullanılarak yapılmıştır [28].

$$K_{Ic} = \frac{F_{max}}{B \cdot W^{1/2}} \cdot f(x) \quad (2)$$

Burada; K_{Ic} : kırılma tokluğu (MPa·m^{1/2}), F_{max} : Kuvvet deplasman grafiğinden gelen maksimum kırılma yükü (N), B ve W: Sırasıyla numune kalınlığı ve genişliği (m), f(x): katsayı [30].

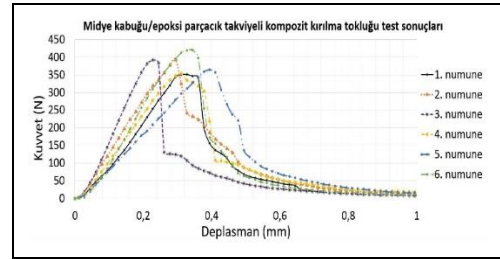


Şekil 6. SENB numunesi ve mod-I kırılma tokluğu deney düzeneği.

Figure 6. SENB specimen and mode-I fracture toughness test setup.

3 Bulgular ve tartışma

Denklem (2) kullanılarak yapılan hesaplamada kompozitin parçacık hacimsel oranı %71 olarak hesaplanmıştır. Uygulanan kırılma tokluğu testlerinin kuvvet deplasman grafikleri Şekil 7'de verilmiştir.



Şekil 7: Kırılma tokluğu testi yük deplasman grafikleri.

Figure 7. Load vs displacement graphs after fracture toughness tests.

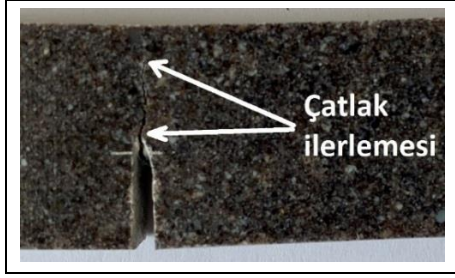
Deneyden elde edilen grafik altında kalan alan kırılma enerjisini vermektedir. Kırılma tokluğu değerleri Denklem (2) kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1: Mod-I kırılma tokluğu deney sonuçları.

Table 1. Mode-I fracture toughness test results.

Numune	Maksimum kuvvet (N)	Kırılma enerjisi (J)	Kırılma tokluğu (MPa√m)
1	350.5	0.056	2.26
2	392.8	0.058	2.53
3	391.7	0.044	2.53
4	353.5	0.056	2.28
5	363.9	0.071	2.35
6	419.7	0.073	2.70
Ortalama	378.7	0.060	2.44

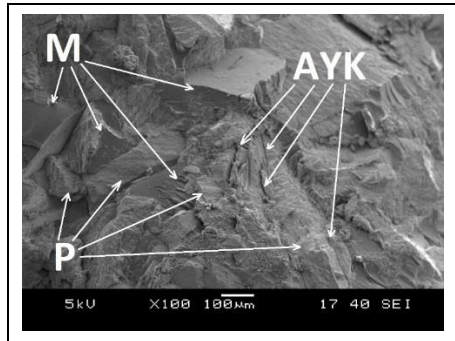
Deney sonrası hasarlı bir numunedeki çatlak ilerlemesi Şekil 8'de verilmiştir.



Şekil 8: Örnek bir hasarlı numunede çatlak ilerlemesi.

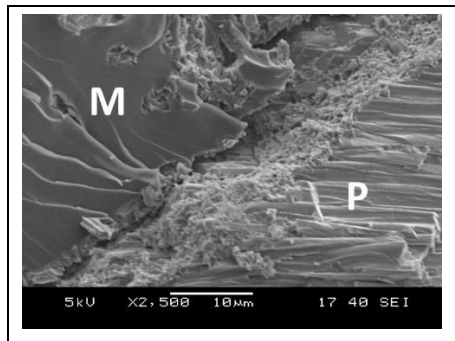
Figure 8. An example of the crack propagation in the failed specimen.

Hasarlı numunenin içyapısını görmek için SEM incelemesi yapılmıştır. Şekil 9 ile verilen görüntüde midye kabukları ile matrisin iyi bir yapılaşma sağladığı görülmektedir. Hasar sonrası matris kırıkları, takviye elemanı olan kabuk kırıkları ve matris kabuk ara yüzey kırıkları görülmektedir. Şekil 10 ile matris ve parçacık ara yüzey hasar bölgesi daha detaylı olarak verilmiştir. Matris üzerindeki hasar bölgesi incelendiğinde gerçekleşen kırıklar, gevrek kırık karakteristiğini gösteren nehir oluşumu göstermektedir. Görüntüde ayrıca parçacık matris ara yüzey kırığı ve lamelli yapıdaki midye kabuğunun kırık yüzeyi de görülmektedir. Midye kabuğunun gevrek kırılma gösterdiği Şekil 11'da verilen hasarlı bölge kesit görüntüsünde çok net görülmektedir.



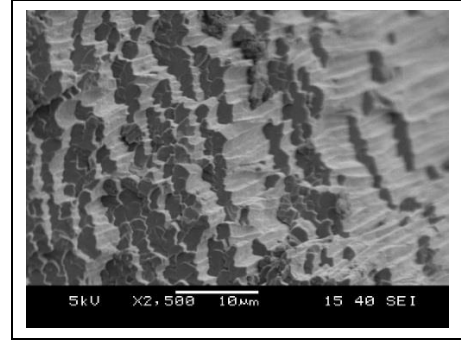
Şekil 9. Hasarlı bölge SEM görüntüsü (M: matrisi, P:parçacığı, AYK: ara yüzey kırığını simgelemektedir).

Figure 9. SEM image from the failed region (M: matrix, P:particle, AYK: interface crack).



Şekil 10. Kırık yüzey detay görüntüsü (M: matrisi, P: parçacığı simgelemektedir).

Figure 10. Detailed image of the interface crack (M: matrix, P: particle).



Şekil 11. Gevrek kırılma gösteren midye kabuğunun kırık yüzey kesit görüntüsü.

Figure 11. Failed region cross-section image of the brittle cracked mussel shell.

Lv vd. yaptıkları çalışmada iki farklı midye kabuğunun ve doğal kalsit malzemesinin kırılma tokluklarını incelemişlerdir. Elde ettikleri kırılma tokluğu sonuçlarında iki midye kabuğu için sırasıyla $1.15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ve $0.87 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ doğal kalsit malzemesi için ise $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ değerlerini elde etmişlerdir [16]. Literatürde yer almış diğer bio-kompozit çalışmasında ise epoksi matris içerisinde ceviz kabuğu ve hindistan cevizi lifi hibrit takviyesi kullanılmış ve uygulanan testler sonrasında kompozitin mod-I kırılma tokluğu $1.031 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ elde edilmiştir [9]. Epoksi matris içerisinde nano boyutlu elmas parçacıkları ile üretilen kompozit malzemenin kırılma tokluğuna parçacık kütle oranı etkisinin incelendiği bir çalışmada, kompozitin kırılma tokluğu değeri $1.87 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ ile $2.15 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ arasında elde edilmiştir [31]. Küresel şekilli silika parçacıkları epoksi reçine ile farklı hacimsel oranlarda üretilmiş ve bunun kırılma tokluğuna etkisi incelenmiştir. Çalışmanın sonucunda kırılma tokluğu değeri, artan hacimsel oran ile yükselmekle beraber en yüksek değeri yaklaşık $2 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ elde edilmiştir [32]. Yine silika parçacıkları ve epoksi ile yapılan bir çalışmada, kompozitin kırılma tokluğuna parçacık boyutunun etkisi incelenmiş ve en yüksek $2.4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ değeri elde edilmiştir [33]. Polimer kompozit içerisinde takviye parçacığının oranının artması ile kırılma tokluğunun artacağı belirtilen bir diğer çalışmada bu durumun nedeni olarak, parçacık miktarının artması ile matris/takviye elemanı kırılma yüzeyinin artması gösterilmiştir [34].

Atık midye kabukları ile üretilen parçacık takviyeli epoksi kompozitin incelendiği bu çalışmada, ortalama $2.44 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ mod-I kırılma tokluğu elde edilmiş ve test sonrası SEM incelemesi ile hasar analizi yapılmıştır, Şekil 9-11. SEM incelemesinde midye kabuğu epoksi ara yüzey hasarından ziyade takviye malzemesi hasarının baskın olduğu görülmüştür. Bu durum, midye kabuğu ile epoksi matrisin kuvvetli bağ oluşturduğunu göstermektedir. Bu kuvvetli bağın nedeni olarak ise midye kabuğunun tabakalı doğal yapısı olduğu söylenebilir, Şekil 4. Matris yapı ile kurulan bu kuvvetli bağ sayesinde elde edilen kırılma tokluğu değerinin, literatürde yer almış diğer bio-kompozit malzemelere göre daha iyi olduğu, kullanılan ticari takviye malzemelerin ise yerini alabilecek değerde olduğu görülmektedir.

4 Sonuçlar

Bu çalışmada atık olarak çevre kirliliğine sebep olan midye kabuklarının geri dönüşüm sonrasında parçacık takviyeli polimer kompozit üretiminde takviye elemanı olarak kullanılması ve yeni kompozitin mod-I kırılma tokluğu

özelliğinin deneysel olarak incelenmesi yer almaktadır. Çalışmanın sonuçları şöyle sıralanabilir:

- ✓ Parçacık takviyeli kompozit üretiminde yeni bir uygulama olan VARIM ile takviye malzemesi için %71 hacimsel oran elde edilmiştir. Üretim sonrası SEM görüntüleri ile yapılan incelemelerde matris takviye malzemesi ilişkisinin düzgün olduğu görülmektedir. Buradan yola çıkarak VARIM yönteminin parçacık takviyeli kompozit üretimi için kullanılabilir bir alternatif olduğu söylenebilir,
- ✓ Midye kabuğunun kendi karakterleri gevrek yapıya sahiptir. Bununla beraber, midye kabuğu kullanılarak üretilen parçacık takviyeli kompozit malzeme ortalama $2.44 \text{ MPa}\sqrt{m}$ kırılma tokluğu değeri göstermiştir. Bu sonuç literatürdeki diğer parçacık takviyeli epoksi kompozitler ile karşılaştırıldığında, yeni kompozit yapının diğerlerine yakın değerde tokluk sağladığı görülmektedir,
- ✓ Atık midye kabuklarının geri dönüşüm sonrasında kompozit üretiminde kullanılması çevre kirliliğinin engellenmesi açısından önemli bir adımdır. Ayrıca ticari takviye malzemesi yerine, atık malzeme kullanımı ile üretim maliyetinin düşürülmesi mümkündür.

5 Conclusions

In this study mussel shell particles, which had been leaved as waste in environment, recycled and used as reinforcement to produce new particle reinforced polymeric composites. Then, mode-I fracture toughness of the composites investigated experimentally. The results of the study can be summarized as follows:

- ✓ 71% of volume fraction was achieved by VARIM, which is the new application to produce particle reinforced composites. Furthermore, the matrix and the reinforcement interface relation has been seen in good condition after the SEM investigations. Therefore, VARIM can be stated as an alternative method for particle reinforced composite productions,
- ✓ The mussel shells have high brittle characteristics. On the other hand, new composites that mussel shell particles used as a reinforcement have an average fracture toughness of $2.44 \text{ MPa}\sqrt{m}$. When this result compared to the fracture toughness of the other particle reinforced composites it seems that the new composites have close fracture toughness value to the others,
- ✓ Finally, by using recycled waste in the composite production is an important action to prevent environmental pollution. In addition to this, using waste instead of trademark materials can reduced the production costs.

6 Kaynaklar

[1] Kocaman S. "Farklı kimyasallarla modifiye edilen doğal atık takviyeli epoksi reçine matrisli kompozitlerin hazırlanması". *Uluslararası Mühendislik Araştırma ve Geliştirme Dergisi*, 11(1), 77-86, 2019.

- [2] Balcıoğlu HE. "Flexural behaviors of sandwich composites produced using recycled and natural material". *Mugla Journal of Science and Technology*, 4(1), 64-73, 2018.
- [3] Bıyükkaya K. "Examining the breaking and bending behaviors of the polymethylmetacrylate composites reinforced with hazelnut shell powder". *Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 20(2), 1-8, 2019.
- [4] John MJ, Thomas S. "Biofibers and biocomposites". *Carbohydrate Polymers*, 71(3), 343-364, 2008.
- [5] Ashori A, Nourbakhsh A. "Bio-based composites from waste agricultural residues". *Waste Management*, 30(4), 680-684, 2010.
- [6] Panneerdhass R, Gnanavelbabu A, Rajkumar K. "Mechanical properties of luffa fiber and ground nut reinforced epoxy polymer hybrid composites". *Procedia Engineering*, 97, 2042-2051, 2014.
- [7] Sarki J, Hassan SB, Aigbodion VS, Oghenevweta JE. "Potential of using coconut shell particle fillers in eco-composite materials". *Journal of alloys and compounds*, 509(5), 2381-2385, 2011.
- [8] Agayev S, Ozdemir O. "Fabrication of high density polyethylene composites reinforced with pine cone powder: mechanical and low velocity impact performances". *Material research express*, 6(4), 045312, 2019.
- [9] Rao DK, Gope PC. "Fracture toughness of walnut particles (Juglans regia L.) and coconut fiber-reinforced hybrid biocomposite". *Polymer composites*, 36(1), 167-173, 2015.
- [10] Singh VK. "Mechanical behavior of walnut (Juglans L.) shell particles reinforced bio-composite". *Science and Engineering of Composite Materials*, 22(4), 383-390, 2015.
- [11] Müller M, Valasek P, Linda M, Petrask S. "Exploitation of hazelnut (corylus avellana) shell waste in the form of polymer-particle biocomposite". *Scientia agriculturae bohemia*, 49(1), 53-59, 2018.
- [12] Pirayesh H, Khazaeian A. "Using almond (prunus amygdalus l.) shell as a bio-waste resource in wood based composite". *Composites: Part B*, 43(3), 1475-1479, 2012.
- [13] Kumar D, Boopathy SR, Sangeetha D, Bharathiraja G. "Investigation of mechanical properties of horn powder-filled epoxy composites". *Journal of Mechanical Engineering*, 63(2), 138-147, 2017.
- [14] Toro P, Quijada R, Arias JL, Pedram MY. "Mechanical and morphological studies of poly(propylene)-filled eggshell composites". *Macromolecular Materials and Engineering*, 292(9), 1027-1034, 2007.
- [15] Toro P, Quijada R, Pedram MY, Arias JL. "Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites". *Materials Letters*, 61(22), 4347-4350, 2007.
- [16] Hamster MRR, Balzer PS, Becker D. "Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene". *Materials Research*, 15(2), 204-208, 2012.
- [17] Lv J, Jiang Y, Zhang D. "Structural and mechanical characterization of Atrina Pectinata and freshwater mussel shells". *Journal of Bionic Engineering*, 12(2), 276-284, 2015.
- [18] Abeynaik A, Wang L, Jones MI, Patterson DA. "Pyrolysed powered mussel shells for eutrophication control: effect of particle size and powder concentration on the mechanism and extent of phosphate removal". *Asia-Pacisif Journal of Chemical Engineering*, 6(2), 231-243, 2011.

- [19] Li YH, Tan QY, Zhang L, Zhang YX, Song YH, Ye Y, Xia MS. "Bio-filler from waste shellfish shell: preparation, characterization, and its effect on the mechanical properties on polypropylene composites". *Journal of Hazardous Materials*, 217-218, 256-262, 2012.
- [20] Shavandi A, Bekhit AEDA, Ali A, Sun Z, Ratnayake JT. "Microwave-assisted synthesis of high purity β -tricalcium phosphate crystalline powder from the waste of green mussel shells (*perna canalisulus*)". *Powder Technology*, 273, 33-39, 2015.
- [21] Garcia CG, Fonteboa BG, Abella FM, Lopez DC. "Performance of mussel shell as aggregate in plain concrete". *Construction and Building Materials*, 139, 570-583, 2017.
- [22] Norazlina H, Fahmi ARM, Hafizuddin WM. "CaCO₃ from seashells as a reinforcing filler for natural rubber". *Journal of Mechanical Engineering and Sciences*, 8, 1481-1488, 2015.
- [23] Koçhan C. "Mechanical properties of waste mussel shell particles reinforced epoxy composites". *Materials Testing*, 61(2), 149-154, 2019.
- [24] Silva TH, Guimaraes JM, Henriques B, Silva FS, Fredel MC. "The potential use of oyster shell waste in new value-added by-product". *Resources*, 8(1), 1-15, 2019.
- [25] Ji G, Zhu H, Jiang X, Qi C, Zhang XM. "Mechanical strengths of epoxy resin composites reinforced by calcined pearl shell powders". *Journal of Applied Polymer Science*, 114(5), 3168-3176, 2009.
- [26] Monfort MC. "The European market for mussels". *Globefish Research Programme*, 115, Food and Agriculture organization of United Nations, Rome, Italy, 2014. (Used with permission).
- [27] Fondo AQ, Coelho GF, Nunez RP, Munoz JCN, Estevez MA, Sanjurjo MJF, Rodriguez EA, Delgado AN. "Promoting sustainability in the mussel industry: mussel shell recycling to fight fluoride pollution". *Journal of cleaner production*, 131, 485-490, 2016.
- [28] Gerdeen JC, Rorrer RAL. *Engineering Design with Polymers and Composites*. 2nd ed. Boca Raton, FL, USA, CRC Press, 2012.
- [29] Jones RM. *Mechanics of Composite Materials*. 2nd ed. Philadelphia, PA, USA, Taylor & Francis, 1999.
- [30] ASTM D 5045-14. "Plane strain fracture toughness and strain energy release rate of plastic materials". ASTM International, PA, USA, International Standard, 10, 2014.
- [31] Ayatollahi MR, Alishahi E, Doagou RE, Shadlou S. "Tribological and mechanical properties of low content nanodiamond/epoxy nanocomposites". *Composites: Part B*, 43(8), 3425-3430, 2012.
- [32] Adachi T, Araki W, Nakahara T, Yamaji A, Gamou M. "Fracture toughness of silica particulate-filled epoxy composite". *Journal of Applied Polymer Science*, 86(9), 2261-2265, 2002.
- [33] Kwon SC, Adachi T, Araki W, Yamaji A. "Effect of composing particles of two sizes on mechanical properties of spherical silica-particulate-reinforced epoxy composites". *Composites: Part B*, 39(4), 740-746, 2008.
- [34] Ahmed S, Jones FR. "A review of particulate reinforcement theories for polymer composites". *Journal of Materials Science*, 25, 4933-4942, 1990.