

Graphene Surface Treatment Effects on Mechanical Behavior of Basalt Fibers\Epoxy Composites

Seyyed Navid Hosseini Abbandanak, Seyyed Mohammad Hossein Siadati,
and Reza Eslami-Farsani*

Faculty of Materials Science and Engineering, K.N. Toosi University of Technology,
P.O. Box: 19919-43344, Tehran, Iran

Received: 6 October 2017, accepted: 13 June 2018

ABSTRACT

Hypothesis: Polymer matrix composites (PMCs) have various structural applications. To improve the mechanical properties of PMCs, nanoparticles are usually added to polymer matrix as reinforcements to produce polymer matrix nanocomposites. This research investigates the effects of surface treatment of graphene nanoplatelets (GNPs) on the tensile and impact behavior of basalt fibers\ epoxy composites.

Methods: For this purpose, surface treatment of GNPs was performed using (3-aminopropyl) trimethoxysilane. The presence of silicon and nitrogen elements, which are the main components of functionalization group on the surface of treated GNPs, was confirmed by EDX-SEM mapping analysis. The nanocomposites with different weight percentages of treated GNPs (0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) were fabricated by hand lay-up method. Also, two composite samples, one without GNPs and the other with 0.4 wt% untreated GNPs were fabricated to compare with those reinforced with treated GNPs. Tensile and Charpy impact tests were performed on fully cured samples.

Findings: The results showed 21.1, 3.6, 35.1 and 74.6 percent increase in tensile strength, modulus of elasticity, fracture energy and impact strength, in the order given, for nanocomposites reinforced with 0.4 wt% treated GNPs were obtained compared to those without GNPs. Also, 52.1, 37.5, 57.9 and 25.5 percent decrease in properties, in the stated order, were observed for nanocomposites with 0.4 wt% of untreated GNPs compared to those without GNPs. According to the SEM images, the increase in tensile properties could be related to the improvement in the adhesion between basalt fibers and epoxy resin, and also the toughening mechanism of treated GNPs. The surface treatment increased the interaction between the GNPs and the matrix, and also the presence of treated GNPs promoted crack deflection phenomenon that is one of the major toughening mechanisms of GNPs. The reduction in the mechanical properties of sample containing 0.4 wt% untreated GNPs was attributed to the uneven dispersion of GNPs in the epoxy matrix and the weak interactions between the graphene nanoplatelets and matrix and fiber.

Keywords:

graphene,
surface treatment,
basalt fibers,
tensile properties,
impact strength

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: eslami@kntu.ac.ir

Please cite this article using:

Hosseini Abbandanak S.N., Siadati S.M.H., and Eslami-Farsani R., Graphene Surface Treatment Effects on Mechanical Behavior of Basalt Fibers\Epoxy Composites., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 155-170, 2018.

اثرهای اصلاح سطحی گرافن بر رفتار مکانیکی کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف بازالت

سید نوید حسینی آب‌بندانک، سید محمدحسین سیادت، رضا اسلامی فارسانی*

تهران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، دانشکده مهندسی و علم مواد، صندوق پستی: ۴۳۳۴۴-۱۹۹۱۹

دریافت: ۱۳۹۶/۷/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۳/۲۳

چکیده

کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری کاربردهای سازه‌ای متنوعی دارند. برای افزایش خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها، الیاف و نانوذرات به‌عنوان تقویت‌کننده به ماتریس پلیمری افزوده شده و نانوکامپوزیت ماتریس پلیمری تولید می‌شود. در این پژوهش، اثر اصلاح سطحی نانوصفحه‌های گرافن بر رفتار کششی و ضربه‌ای کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف بازالت بررسی شده است. بدین منظور، نانوصفحه‌های گرافن با استفاده از عامل سیلانی تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان اصلاح سطحی شدند. بررسی پراش انرژی پرتو X و آزمون نقشه عنصری، وجود عناصر سیلیسیم و نیتروژن (که از اجزای اصلی گروه‌های عاملی هستند) را روی سطح گرافن اصلاح‌شده مشخص کردند. نمونه‌های نانوکامپوزیتی با درصد‌های وزنی مختلف از گرافن اصلاح‌شده (۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵) به روش لایه‌گذاری دستی ساخته شدند. همچنین دو کامپوزیت دیگر، یکی بدون گرافن و دیگری با ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده برای مقایسه با نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با گرافن اصلاح‌شده ساخته شدند. پس از پخت کامل، نمونه‌ها آماده شده و با آزمون‌های کشش و ضربه چارپی بررسی شدند. نتایج به ترتیب ۲۱/۱، ۳/۶، ۳۵/۱ و ۷۴/۶٪ افزایش استحکام کششی، مدول کشسانی، انرژی شکست و استحکام ضربه‌ای را برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده نسبت به کامپوزیت فاقد گرافن نشان دادند، در حالی که خواص مزبور برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده در مقایسه با کامپوزیت فاقد گرافن به ترتیب ۵۲/۱، ۳۷/۵، ۵۷/۹ و ۲۵/۵٪ کاهش یافتند. مطابق با تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی، افزایش خواص کششی، ناشی از چسبندگی بهتر اپوکسی و الیاف بازالت و نیز سازوکارهای چقرمه‌سازی گرافن اصلاح‌شده در ماتریس است. اصلاح سطحی سبب برهم‌کنش بیشتر گرافن با ماتریس شده و نیز وجود گرافن سبب پدیده انحراف ترک می‌شود که یکی از سازوکارهای اصلی چقرمه‌سازی گرافن است. کاهش خواص مکانیکی در نمونه‌های دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده ناشی از پراکندگی نامناسب گرافن در ماتریس و برهم‌کنش ضعیف آن با ماتریس و الیاف است.

واژه‌های کلیدی

گرافن،
اصلاح سطحی،
الیاف بازالت،
خواص کششی،
استحکام ضربه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

eslami@kntu.ac.ir

مقدمه

گرافن به‌عنوان ماده‌ای نوظهور و یکی از دگرشکل‌های کربن پس از نانولوله کربنی کشف شده است. اخیراً این ماده در علوم مختلف نظیر فیزیک، شیمی، مواد و پلیمر به‌طور گسترده استفاده شده است. Geim در سال ۲۰۰۴ برای اولین بار آن را کشف کرد [۱]. گرافن به‌عنوان نازک‌ترین ماده موجود در جهان، ضخامتی برابر با یک لایه اتمی دارد. این ماده دوبعدی است و در آن اتم‌های کربن با پیوند sp^2 در ساختار لانه‌زنبوری به یکدیگر متصل شده‌اند. گرافن با ساختار بدون نقص، استحکام 130 GPa ، مدول یانگ 1 TPa و رسانندگی گرمایی و الکتریکی بسیار زیاد به‌عنوان مستحکم‌ترین ماده جهان شناخته شده است. سطح ویژه گرافن برابر با $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ بوده که بسیار بیشتر از سطح ویژه نانولوله کربنی است. از این رو، برهم‌کنش بیشتری با مواد اطراف خود دارد. ویژگی‌های ذاتی گرافن آن را به تقویت‌کننده‌ای مناسب برای کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری تبدیل کرده است [۲،۳]. این ماده می‌تواند سبب افزایش خواص مکانیکی، الکتریکی و گرمایی انواع پلیمرها شود [۴،۵].

همانند نانولوله کربنی، مشکل اصلی در استفاده از گرافن پراکنش آن در ماتریس پلیمری است، زیرا این ماده نه آب‌گریز و نه آب‌دوست است [۶]. برای غلبه بر این چالش، اصلاح سطحی نانوذره با پیوندزنی گروه‌های عاملی روی سطح آن، یکی از روش‌های کارآمد است. وجود گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل، هیدروکسیل و اپوکسی روی سطح نانوذرات سبب برهم‌کنش و چسبندگی بیشتر آن‌ها با ماتریس می‌شوند. از این رو، خواص ماتریس دارای نانوذرات را بیش از پیش بهبود می‌بخشند [۷-۱۰].

الیاف بازالت نوعی الیاف معدنی هستند که از سنگ‌های آتشفشانی به‌دست می‌آیند [۱۱]. با کاهش روند استفاده از موادی که برای محیط زیست مضرند، استفاده از الیاف بازالت به دلیل هزینه تولید کم این ماده و خواص مکانیکی زیاد آن نظیر استحکام و مدول زیاد رو به افزایش است. الیاف بازالت ترکیب شیمیایی مشابه با الیاف شیشه دارد، اما خواص آن بهتر از خواص الیاف شیشه است [۱۶-۱۲]. این الیاف غیرآلی استحکام کششی و خمشی، مدول و پایداری گرمایی و شیمیایی بیشتری نسبت به الیاف شیشه دارند و عایق مناسب‌تری برای صوت و الکتریسته هستند [۱۷،۱۸]. افزون بر این، الیاف بازالت غیرسمی بوده و خاصیت اشتعال‌ناپذیری دارند. از معایب این الیاف مقاومت کم آن‌ها در برابر ضربه به دلیل تردی آن‌هاست. با توجه به ویژگی‌های این الیاف، استفاده از آن‌ها در کامپوزیت‌ها رو به افزایش است.

اسلامی فارسانی و همکاران [۱۹] با بررسی رفتار کششی کامپوزیت‌های ماتریس فنولی تقویت‌شده با الیاف بازالت و کربن

تحت اثر شوک گرمایی نشان دادند، کاهش استحکام کششی و مدول کشسانی در اثر شوک گرمایی برای کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف بازالت کمتر از کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف کربن بوده و به‌طور کلی استفاده از الیاف بازالت سبب بهبود رفتار مکانیکی کامپوزیت در برابر تغییرات گرمایی می‌شود.

در سال‌های اخیر، پژوهشگران بسیاری از گرافن به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌های ماتریس پلیمری استفاده کردند. رفیعی و همکاران [۲۰] اثر نانوذرات گرافن، نانولوله کربنی تک‌دیواره و چنددیواره را بر رفتار مکانیکی رزین اپوکسی بررسی کردند. آن‌ها در این پژوهش، خواص مکانیکی نظیر مدول یانگ، تنش تسلیم نهایی، چقرمگی شکست و مقاومت ماده را در برابر رشد ترک خستگی بررسی کردند. نتایج نشان داد، به‌طور کلی گرافن نسبت به نانولوله کربنی به بهبود بیشتر هر یک از خواص نامبرده منجر می‌شود. علت اصلی برتری گرافن نسبت به نانولوله کربنی، سطح ویژه بیشتر گرافن و چسبندگی بهتر آن با ماتریس به دلیل ناهمواری‌های سطحی و ساختار دوبعدی آن گزارش شده است. در پژوهش دیگری، Kamar و همکاران [۲۱] اثر گرافن را بر خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف شیشه-اپوکسی بررسی کردند. با افزودن 0.25% وزنی گرافن به کامپوزیت، استحکام خمشی و چقرمگی شکست به ترتیب به مقدار 29% و 25% افزایش یافتند. همچنین، با افزایش درصد گرافن مقدار جذب انرژی در آزمون ضربه سرعت کم، افزایش یافت.

رضوی و همکاران [۲۲] اثر افزودن پلی‌سولفون و گرافن را بر بهبود انعطاف‌پذیری رزین اپوکسی بررسی کردند. پلی‌سولفون به دلیل گرمانرم بودن و نیز گرافن به دلیل انعطاف‌پذیری زیادی که دارد، سبب کاهش تردی اپوکسی و بهبود استحکام ضربه‌ای آن می‌شوند. مطابق با پژوهش آن‌ها، نمونه تقویت شده با 1% وزنی پلی‌سولفون و 0.5% وزنی گرافن بهترین خواص مکانیکی را نشان داد. افزودن پلی‌سولفون به اپوکسی سبب افزایش استحکام کششی شد. همچنین، اضافه کردن نانوصفحه‌های گرافن به کامپوزیت اپوکسی-پلی‌سولفون نیز سبب بهبود انعطاف‌پذیری شد و به‌طور کلی مقاومت به ضربه نانوکامپوزیت مزبور نیز افزایش یافت. در پژوهش دیگری، Bulut [۲۳] اثر افزودن گرافن بر خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف بازالت-اپوکسی را بررسی کرد. نتایج نشان داد، بیشترین اثر گرافن در 0.1% وزنی حاصل شد که استحکام کششی، مدول یانگ، استحکام خمشی، مدول خمشی و مقاومت به ضربه به ترتیب 13.2% ، 21.4% ، 30.2% و 67.9% افزایش یافتند. همچنین، Chen و همکاران [۲۴] خواص مکانیکی و دی‌الکتریک نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت-گرافن را بررسی کردند. نتایج حاصل از پژوهش آن‌ها نشان

Nanomaterial تهیه شدند. هر ورق گرافنی از تعدادی گرافن تک‌لایه تشکیل شده است. ورق‌های گرافن حداکثر ۶ لایه و ۸-۲ ضخامت دارند. همچنین، قطر ورق‌ها ۱۲-۴ μm و خلوص، سطح ویژه و چگالی گرافن به ترتیب ۹۹/۵٪، $1200-500 \text{ m}^2/\text{g}$ و $2.2-1.9 \text{ g/cm}^3$ بود. برای اصلاح سطحی گرافن، عامل سیلانی تری‌آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان از شرکت Sigma-Aldrich خریداری شد.

دستگاه‌ها

همزن مکانیکی مدل SDS-11D ساخت شرکت Fintek کره جنوبی، دستگاه فراصوت ساخت شرکت Fapan، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ساخت شرکت TESCAN، دستگاه کشش Universal H25K ساخت شرکت Hounsfield و دستگاه ضربه چارپی مدل STI-200B ساخت شرکت سنتام به کار گرفته شد.

روش‌ها

اصلاح سطحی گرافن

برای پراکنش بهتر گرافن در ماتریس اپوکسی و نیز برهم‌کنش مطلوب بین آن‌ها از عامل جفت‌کننده سیلانی استفاده شد. عامل سیلانی ماده‌ای است که برای ایجاد پیوند میان مواد متفاوت نظیر مواد آلی و غیرآلی استفاده می‌شود و این کار (ایجاد پیوند) را با گروه‌های عاملی انجام می‌دهد که در ساختار آن وجود دارند [۲۶]. در این پژوهش، پوشش‌دادن گرافن با این عامل سبب برهم‌کنش بیشتر آن با ماتریس شد. اصلاح سطحی گرافن مطابق با پژوهش خسروی و همکاران [۲۷] انجام شد. ابتدا، مقدار ۳ g گرافن به بشر دارای حلال اتانول و آب به ترتیب برابر با ۱۹۰ mL و ۱۰ mL با نسبت اتانول به آب ۵:۹۵ اضافه و محلول حاصل برای توزیع مناسب گرافن به روش مکانیکی همزده شد. سپس، عامل سیلانی (برابر با وزن گرافن) به محلول در حال هم‌خوردن افزوده و به‌طور کامل در آن حل شد. اسیدینگی محلول نیز با افزودن هیدروکلریک اسید به ۳ کاهش داده شد تا واکنش شیمیایی پیوند میان گرافن و عامل سیلانی انجام شود. سپس، محلول به درون بالن منتقل و به مدت ۸ h در دمای 85°C تحت بازروانی قرار گرفت. در محلول دارای گرافن اصلاح‌شده به روش مرکزگریزی پودر از حلال جداسازی شد. در نهایت، پودر خمیری برای جداکردن ترکیبات سیلانی واکنش نداده با گرافن، سه مرتبه با اتانول شست‌وشو داده شده و به مدت ۲۴ h درون گرم‌خانه خشک شد.

داد، با وجود بهبود خواص دی‌الکتریک کامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت، خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی و خمشی و نیز مدول کششی و خمشی نیز با افزودن گرافن افزایش یافت. بنابراین، در صورت استفاده از این نانوکامپوزیت به‌عنوان دی‌الکتریک، می‌توان خازن‌هایی با استحکام بیشتر تولید کرد که قابلیت تحمل بارهای مکانیکی بیشتری را دارند.

احمدی مقدم و همکاران [۲۵] اثر افزودن گرافن اصلاح سطحی شده بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ماتریس پلیمری با ماتریس اپوکسی را بررسی کردند. بدین منظور گرافن اصلاح‌نشده، گرافن اکسید، گرافن با عامل سطحی آمینی و نیز گرافن با عامل سیلانی به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شدند. به‌طور کلی، اصلاح سطحی گرافن سبب بهبود بیشتر خواص مکانیکی شد. گرافن‌های اصلاح‌شده با گروه‌های عاملی آمینی و سیلانی به بیشترین افزایش در خواص مکانیکی منجر شدند. علت بهبود چقرمگی شکست، مدول کشسانی و استحکام کششی، چسبندگی بیشتر میان نانوذرات و ماتریس و نیز پراکندگی بهتر نانوذرات در ماتریس گزارش شد.

با توجه به پژوهش‌های پیشین مرتبط با گرافن که به آن‌ها اشاره شد، تاکنون اثر گرافن اصلاح سطحی شده بر خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی تقویت شده با الیاف بازالت بررسی نشده است، بنابراین، نتایج حاصل از این پژوهش می‌تواند به‌ویژه با در نظر گرفتن ویژگی‌های الیاف بازالت شایان توجه باشد. بر این اساس، در پژوهش حاضر، کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف بازالت با درصد‌های متفاوت گرافن اصلاح‌شده، ساخته شده و رفتار کششی و ضربه‌ای آن‌ها بررسی شدند. همچنین، برای بررسی اثر اصلاح سطحی گرافن، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های دارای گرافن اصلاح‌نشده با کامپوزیت‌های دارای گرافن اصلاح‌شده، مقایسه شده و در نهایت بررسی‌های میکروسکوپی برای درک عمیق‌تر نتایج به‌کار می‌رود.

تجربی

مواد

رزین اپوکسی ۵۰۶ به همراه سخت‌کننده HA11 با نسبت ۱۰۰:۱۵ از شرکت مواد مهندسی مکرر تهیه و به‌عنوان ماتریس استفاده شدند. پارچه الیاف بازالت با بافت اطلس و چگالی حجمی و سطحی به ترتیب برابر با 2.67 g/cm^3 و 350 g/m^2 با ضخامت ۰/۱۹ mm از شرکت بلژیکی Basaltex با نام تجاری BAS 350.1270.A و نیز نانوصفحه‌های گرافن از شرکت آمریکایی US Research



شکل ۱- نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت-گرافن پس از آزمون کشش.

نتایج و بحث

در تصاویر **شکل ۲** اصلاح گرافن بررسی شده است. شکل ۲-الف تصویر SEM از پودر گرافن را نشان می‌دهد. آزمون EDX از همین پودر برای تأیید اصلاح سطح گرافن به عمل آمد و الگوی حاصل از آن در شکل ۲-ب نشان داده شده است [۲۵]. این الگو وجود عناصر Si و N را روی سطح گرافن تأیید می‌کند. وجود این عناصر بر سطح گرافن حاکی از اصلاح شدن آن و تشکیل پیوند با این عناصر است. از آنجا که گرافن اصلاح‌نشده قابلیت توزیع ضعیفی در پلیمر دارد، در صورت تشکیل پیوند با این عناصر توزیع و چسبندگی آن در ماتریس افزایش می‌یابد. در این شکل شدت پیک، نشان‌دهنده مقدار وجود عنصر در ماده تحت آزمون است. شدت پیک‌های Si و N قابل ملاحظه است و نشان می‌دهد، سطح گرافن به خوبی اصلاح شده است. اتم Si به شکل پیوندهای Si-O-Si یا Si-O-C روی سطح گرافن وجود داشته و بدین ترتیب سبب پیوند گرافن با محیط اطراف می‌شود [۲۵]. از آنجا که ترکیب سیلانی استفاده شده دارای گروه آمینی است، با ماتریس اپوکسی در مجاورت سخت‌کننده

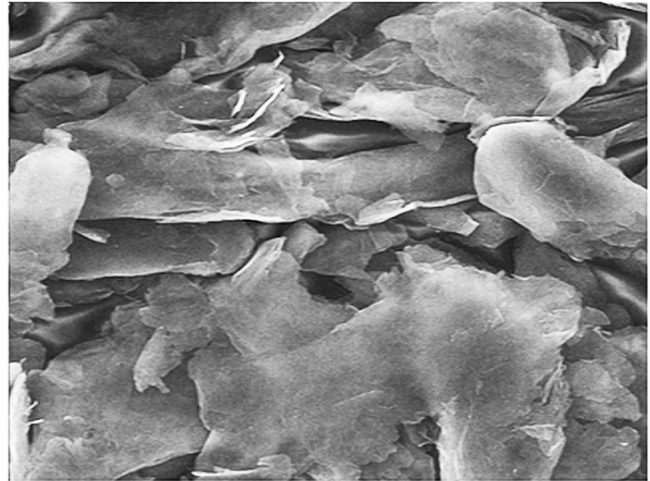
ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت-گرافن

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف بازالت-گرافن به روش لایه‌گذاری دستی آماده شدند. بدین منظور، ابتدا مخلوط‌هایی از رزین با مقادیر وزنی ۰، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵٪ گرافن اصلاح‌شده به ترتیب به مدت ۱۵ و ۶۰ min تحت عملیات همزدن با همزن مکانیکی و همگن‌ساز فراصوت (دستگاه فراصوت ساخت شرکت Fapan) قرار گرفتند. پس از پراکنش گرافن اصلاح‌شده در ماتریس، سخت‌کننده به مخلوط اضافه و همزده شد. پس از آن، مخلوط حاصل روی پارچه الیاف بازالت (۶ لایه) ریخته شد که در نتیجه نانوکامپوزیتی با درصد‌های وزنی و حجمی الیاف بازالت به ترتیب برابر با ۵۰ و ۲۵ به دست آمد. در ادامه، نانوکامپوزیت ساخته‌شده در دمای محیط پخت شد. پس از انجام آزمون کشش و حصول نتایج، شناسایی نمونه نانوکامپوزیتی با درصد بهینه گرافن اصلاح‌شده انجام شد. همچنین برای بررسی اثر اصلاح سطحی و مقایسه اثر متفاوت گرافن اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده بر بهبود خواص مکانیکی، نمونه نانوکامپوزیت با گرافن اصلاح‌نشده نیز ساخته شد. مقدار گرافن اصلاح‌نشده در این نمونه برابر با درصد گرافن اصلاح‌شده در نمونه بهینه انتخاب شد تا بتوان اثر اصلاح شدن گرافن را بهتر بررسی کرد.

مشخصه‌یابی

برای بررسی اصلاح سطح گرافن، پودر گرافن اصلاح‌شده با تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان، به وسیله میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) با آزمون پراش انرژی پرتو X (EDX) قرار گرفت [۲۵]. افزون بر این، آزمون نقشه عنصری (map analysis) نیز برای بررسی پراکندگی و مکان عناصر پیوندخورده با کربن در مرحله اصلاح به کمک همین میکروسکوپ انجام شد.

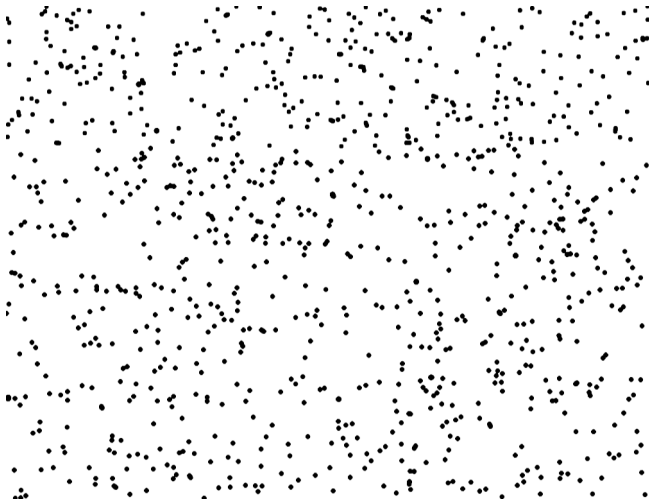
آزمون‌های کشش و ضربه چرایی با تکرار سه نمونه برای هر درصد از نانوکامپوزیت‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه کشش و ضربه چرایی ساخت شرکت سنتام با ظرفیت ۲۰۰ J و قابلیت اندازه‌گیری با دقت ۰/۱ J انجام شدند. آزمون ضربه چرایی مطابق با استاندارد ISO 179-1 و آزمون کشش مطابق با استاندارد ASTM D3039 در دمای محیط انجام و مقادیر استحکام کششی، مدول کشسانی، انرژی شکست و استحکام ضربه‌ای محاسبه شدند. **شکل ۱** نمونه‌های کشش پس از آزمون را نشان می‌دهد. طول، عرض و ضخامت نمونه‌های کشش به ترتیب برابر با ۲۵۰ mm، ۲۰ mm و ۲ mm بوده و آزمون کشش با سرعت ۲ mm/min انجام شد. همچنین طول، عرض و ضخامت نمونه‌های ضربه به ترتیب ۹۰ mm، ۱۰ mm و ۲ mm بود. پس از آزمون کشش، سطح شکست نمونه‌ها نیز با میکروسکوپ SEM بررسی شدند.



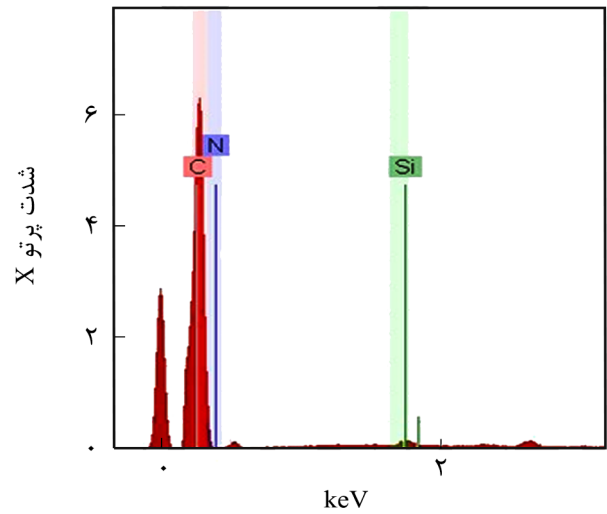
×10000

20 μm

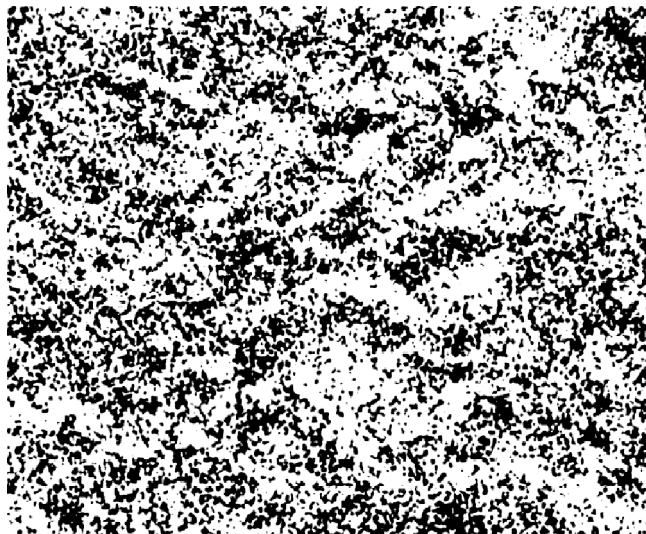
(الف)



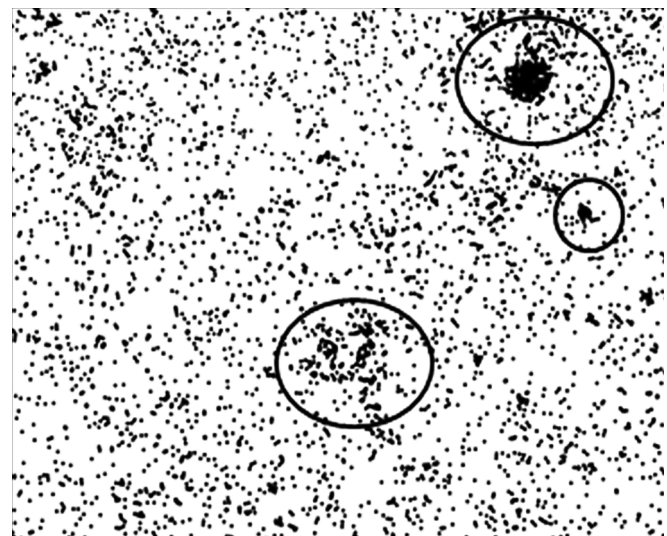
(د)



(ب)



(ه)



(ج)

شکل ۲- تصویر: (الف) SEM پودر گرافن اصلاح شده برای نشان دادن وجود گروه‌های عاملی روی سطح گرافن، (ب) الگوی EDX از گرافن اصلاح شده و (ج)، (د) و (ه) تصاویر نقشه عنصری به ترتیب Si، N و C از پودر گرافن اصلاح شده.

آمینی قابلیت برهم‌کنش و ایجاد اتصال عرضی دارد. بنابراین، اصلاح سطحی گرافن سبب افزایش تعداد پیوند و مستحکم‌تر کردن پیوند آن و ماتریس اپوکسی می‌شود.

برای بررسی تصویری مکان‌های عناصر Si و N روی سطح گرافن، آزمون نقشه عنصری با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پوششی به عمل آمد. این آزمون روی تصویر شکل ۲-الف انجام شد. نتایج این

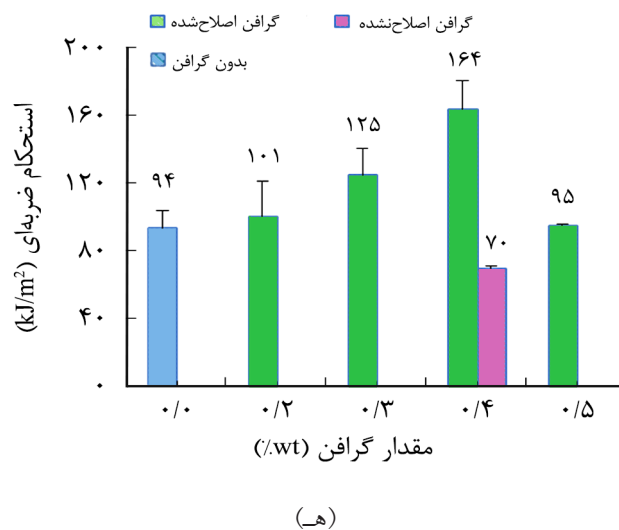
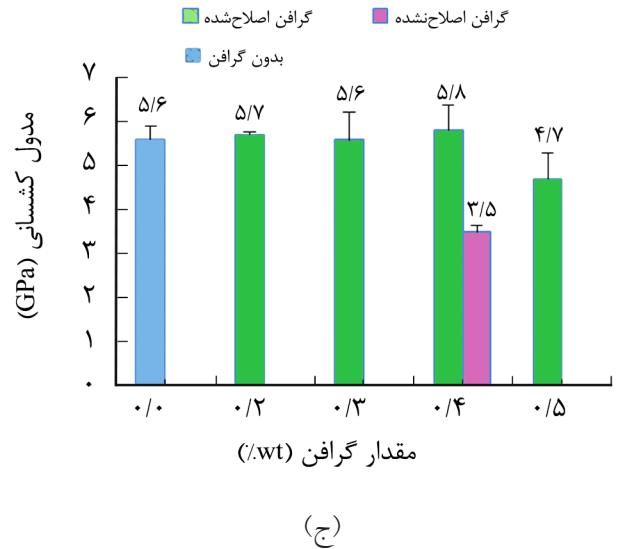
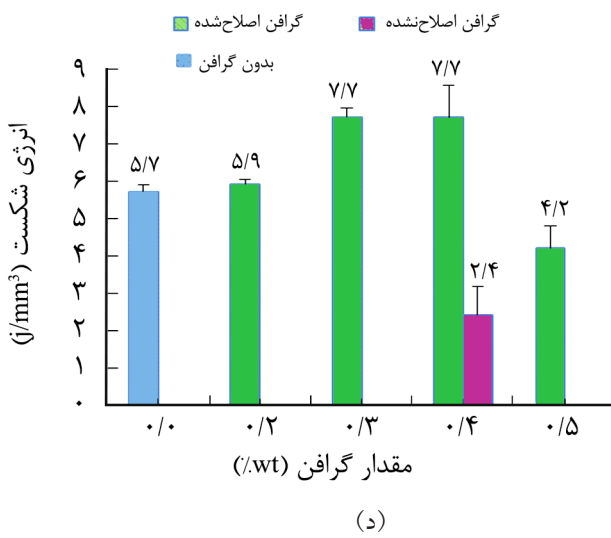
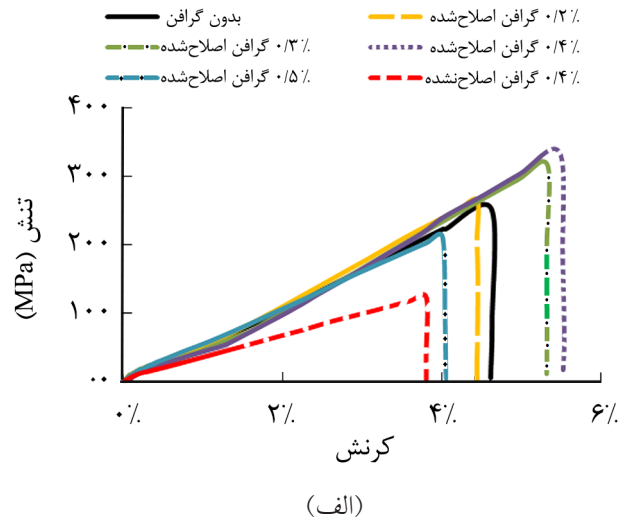
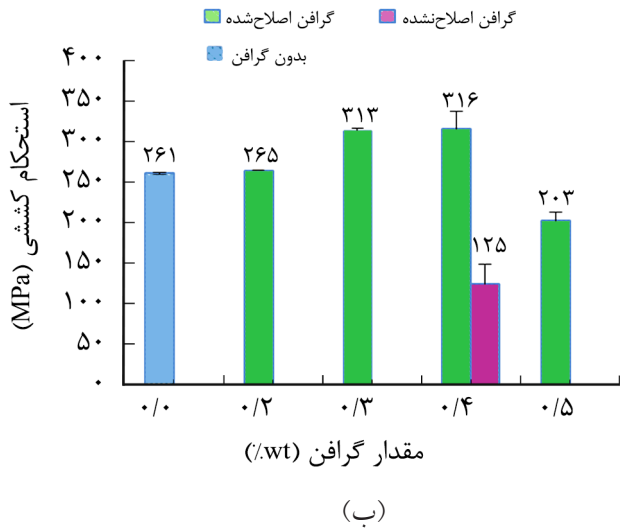
کاهش در استحکام کششی نسبت به نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده و نمونه بدون گرافن شد. به دلیل نبود گروه‌های عاملی بر سطح گرافن اصلاح نشده، قابلیت ایجاد پیوند آن با ماتریس نسبت به گرافن اصلاح شده کمتر است. بدین معنی که گرافن اصلاح شده تمایل بیشتری برای ایجاد پیوند با ماتریس دارد. از این رو، درصد بیشتری از آن نسبت به گرافن اصلاح نشده در ماتریس پراکنده می‌شود. هر چه گرافن به مقدار بیشتر و با پراکندگی مناسب‌تر در ماتریس توزیع شود، خواص آن بیشتر به ماتریس القا شده و اثر تقویت‌کنندگی بیشتری دارد. از آنجا که اصلاح‌نشدن گرافن سبب توزیع نامناسب، کاهش چسبندگی و برهم‌کنش آن با ماتریس و الیاف می‌شود، مقادیر کمتری از آن را نسبت به گرافن اصلاح شده می‌توان در ماتریس توزیع کرد. بنابراین، امکان افزایش خواص مکانیکی با استفاده از گرافن اصلاح نشده در درصدهایی کمتر از درصد گرافن اصلاح شده امکان‌پذیر است. به عبارتی در این پژوهش، حداکثر خواص مکانیکی برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ گرافن عامل‌دار به دست آمد، اگر از گرافن اصلاح نشده برای افزایش خواص استفاده شود، باید مقدار آن کمتر از ۰/۴٪ انتخاب شود، زیرا قابلیت کمتری برای توزیع مناسب در ماتریس دارد. شکل ۳-ج اثر گرافن بر مدول کشسانی را نشان می‌دهد. افزودن گرافن اصلاح شده اثر چندانی بر افزایش مدول نداشت و تنها ۳/۶٪ بهبود با افزودن ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده حاصل شد که مدول از ۵/۶ GPa برای کامپوزیت بدون گرافن به ۵/۸ GPa برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده رسید. همانند استحکام کششی، مدول کشسانی نیز با افزودن ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح نشده به کامپوزیت کاهش یافته است. مقدار کاهش در مدول، به ترتیب ۳۹/۶٪ و ۳۷/۵٪ نسبت به نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده و نمونه بدون گرافن است.

مدول یانگ خاصیتی از ماده است که به خواص ذاتی ماده باز می‌گردد، بنابراین نوع پیوند میان اتم‌های ماده بر مقدار آن اثر بسزایی دارد. مواد سفت‌تر مدول کشسانی بیشتری دارند. از آنجا که در ناحیه کشسان (پیش از تسلیم نمونه) فاصله میان اتم‌ها در اثر اعمال نیرو تغییر یافته و تغییر حجم ایجاد می‌شود، از این رو، پیوند قوی‌تر اتم‌ها با یکدیگر سبب مقاومت بیشتر ماده در برابر کش آمدن یا افزایش حجم شده و مدول کشسانی افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، ایجاد پیوندهای ضعیف نیز سبب کاهش مدول می‌شود. مشاهده می‌شود، افزودن گرافن اصلاح نشده از آنجا که پیوند ضعیفی با سایر اجزای کامپوزیت در فصل مشترک با آن‌ها ایجاد می‌کند، سبب کاهش مدول کشسانی می‌شود. از آنجا که مدول گرافن بسیار زیاد و در حد ۱ TPa است، انتظار بر این است، مدول نانوکامپوزیت حاصل نیز افزایش

آزمون در تصاویر ۲-ج، ۲-د و ۲-و نشان داده شده است. شکل ۲-ج نقشه عنصری Si را نشان می‌دهد. مطابق با این تصویر، پراکندگی این عنصر روی سطح گرافن مناسب است. همچنین مکان‌هایی با کلوخه Si نیز وجود دارند که با دایره‌های سیاه نشان داده شدند. شکل ۲-د مکان‌های عنصر N را روی سطح گرافن نشان می‌دهد. پراکندگی این عنصر نیز مناسب است. البته تجزیه عنصری مانند N به دلیل سبک بودن آن‌ها مشکل‌تر از بررسی عناصر سنگین‌تر مانند Si است. اما در هر صورت با استفاده از این آزمون، وجود Si تأیید شد که دلیل محکمی برای اصلاح‌شدن گرافن است. طبق محاسبات رایانه‌ای، به ترتیب ۱۱/۴٪ و ۴/۳٪ از سطوح تصاویر ۲-ج و ۲-د به وسیله Si و N پوشیده شدند. شکل ۲-و نیز نقشه عنصری C را نشان می‌دهد که جزء اصلی تشکیل‌دهنده گرافن است.

شکل ۳: اثر درصدهای مختلف گرافن و نیز اثر دو نوع گرافن اصلاح شده و اصلاح نشده را بر خواص کششی و استحکام ضربه‌ای نشان می‌دهد. **جدول ۱** نیز اندازه مقادیر انحراف معیار را برای پارامترهای استحکام کششی، مدول کشسانی، انرژی شکست و استحکام ضربه‌ای نشان می‌دهد. از هر درصد وزنی، یک منحنی تنش-کرنش انتخاب و در شکل ۳-الف نشان داده شد. مطابق با شکل ۳-ب با افزایش مقدار گرافن اصلاح شده تا ۰/۴٪ وزنی، استحکام کششی از ۲۶۱ MPa برای کامپوزیت بدون گرافن به ۳۱۶ MPa برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده افزایش می‌یابد و پس از آن کم می‌شود که مقدار ۲۱/۱٪ بهبود در این ویژگی نسبت به کامپوزیت بدون گرافن حاصل شده است. دلیل کاهش استحکام با افزایش مقدار گرافن اصلاح شده به ۰/۵٪ وزنی، کلوخه‌شدن صفحه‌های گرافن است. به طور کلی، نانوذرات به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، انرژی آزاد سطحی بسیار زیاد دارند. این مسئله برای گرافن که در بین نانوذرات سطح ویژه بسیار بیشتری دارد، مهم‌تر جلوه می‌کند. با افزایش درصد گرافن در ماتریس انرژی آزاد کل سامانه افزایش می‌یابد و سامانه از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارتر می‌شود. همچنین، فاصله میان صفحه‌های گرافن کاهش می‌یابد و امکان کلوخه‌شدن آن‌ها بیشتر می‌شود. از این رو، برای کاهش انرژی آزاد سامانه، صفحه‌های گرافن به یکدیگر چسبیده و کلوخه‌های گرافنی را تشکیل می‌دهند. این کلوخه‌ها درشت هستند و به عنوان مراکز تمرکز تنش عمل می‌کنند و سبب کاهش خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شوند.

همچنین، برای مقایسه اثر اصلاح سطحی گرافن بر تغییر خواص کامپوزیت، نمونه‌هایی از کامپوزیت شامل ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح نشده نیز ساخته شد. طبق نتایج، استفاده از این گرافن استحکام کششی را به ۱۲۵ MPa رساند و به ترتیب سبب ۶۰/۴٪ و ۵۲/۱٪



شکل ۳- اثر گرافن بر خواص کششی و رفتار استحکام ضربه‌ای نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت، (الف) منحنی تنش-کرنش نمونه‌های آزمون کشش، (ب) استحکام کششی، (ج) مدول کشسانی، (د) انرژی شکست و (ه) استحکام ضربه‌ای.

جدول ۱- مقادیر انحراف معیار پارامترهای مختلف خواص کششی.

مقادیر انحراف معیار				کد نمونه (%wt گرافن در نمونه)
استحکام ضربه‌ای	انرژی شکست	مدول کشسانی	استحکام کششی	
±۱۰/۴	±۰/۲	±۰/۳	±۱/۵	۰
±۲۰/۴	±۰/۱۵	±۰/۰۵	±۰/۵	۰/۲
±۱۵/۷	±۰/۲۶	±۰/۰۶	±۴/۳	۰/۳
±۱۷/۲	±۰/۸۶	±۰/۵۶	±۲۱	۰/۴
±۱/۵	±۰/۷۸	±۰/۱۴	±۲۴	۰/۴*
±۱	±۰/۵۸	±۰/۵۸	±۱۱	۰/۵

* اصلاح نشده.

چقرمگی می‌شود. در این حالت نیز اصلاح‌نشدن گرافن اثر منفی خود را نشان داد و مقدار انرژی شکست برای نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده $2/4 \text{ J/mm}^3$ محاسبه شد که به ترتیب ۶۸/۹ و ۵۷/۹٪ کاهش در چقرمگی شکست نسبت به نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده و نمونه بدون گرافن را در پی داشت. در صورت توزیع مناسب نانوذرات در ماتریس، حداکثر مقدار فصل مشترک میان نانوذرات و ماتریس ایجاد می‌شود. از این رو، منطقه‌ای با چیدمان و خواص متفاوت از ماتریس و نانوذره ایجاد می‌شود که همان فاز میانی است. این منطقه به‌عنوان سازوکار چقرمه‌سازی عمل می‌کند و سبب افزایش چقرمگی می‌شود [۳۰، ۳۱].

شکل ۳- اثر گرافن بر استحکام ضربه‌ای را برای کامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این نمودار روندی مشابه با نمودارهای پیشین دارد (شکل‌های ۳-ب و ۳-د). در بررسی این رفتار از نانوکامپوزیت‌ها که در این حالت بار به صورت دینامیکی وارد می‌شود، نانوکامپوزیت با ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده نیز بیشترین استحکام ضربه‌ای را نشان داد. همچنین، نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده سبب کاهش استحکام ضربه‌ای شد. مطابق نتایج شکل ۳-و با افزایش درصد گرافن اصلاح‌شده تا ۰/۴٪ وزنی، استحکام ضربه‌ای به‌طور پیوسته افزایش یافته و از آن به بعد کاهش می‌یابد. مقدار بهبود در استحکام ضربه‌ای برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده نسبت به کامپوزیت بدون گرافن ۷۴/۶٪ است. نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده نسبت به نانوکامپوزیت بدون گرافن و نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده به ترتیب ۲۵/۵ و ۵۷/۳٪ کاهش استحکام ضربه‌ای نشان داد. دلیل افزایش یا کاهش خواص در این رفتار مکانیکی نیز به اصلاح‌شدن یا نشدن گرافن استفاده شده در کامپوزیت بازمی‌گردد. گرافن اصلاح‌شده به دلیل

یابد. اما ایجاد فصل مشترک ضعیف از دلایل اصلی عدم بهبود مدول است. حال در صورت استفاده از گرافن بدون عامل نه تنها مدول افزایش نمی‌یابد، بلکه با ایجاد فصل مشترک ضعیف در ماده کاهش مدول نیز مشاهده شد. درباره کاهش مدول با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده به بیش از مقدار بهینه (۰/۴٪ وزنی) نیز می‌توان تشکیل کلوخه‌های گرافنی را که پیوند میان آن‌ها از نوع واندروالس است، از علل نرم‌ترشدن ماده در مکان‌های ایجاد کلوخه و کاهش مدول کشسانی دانست. Shen و همکاران [۲۸] نیز علت افزایش خواص مکانیکی و مدول نانوکامپوزیت اپوکسی-گرافن را پراکندگی مناسب گرافن در ماتریس، زیادبودن مدول و نسبت ابعادی گرافن، چسبندگی مناسب این نانوذره با ماتریس و محدودترشدن حرکت زنجیره‌های پلیمری در اثر اعمال نیرو بیان کردند. در پژوهش دیگری، Ammar و همکاران [۲۹] اثر افزودن گرافن اکسید را که ساختار و خواصی مشابه با گرافن دارد، بر اپوکسی بررسی کردند. از آنجا که گرافن اکسید به واسطه داشتن گروه‌های عاملی بیشتر روی سطح، فعال‌تر است، بنابراین برهم‌کنش بهتری با ماتریس داشته و پیوند محکمی میان آن و ماتریس ایجاد می‌شود. در پژوهش مزبور دلیل افزایش مدول با افزودن گرافن اکسید، زیادبودن مدول و استحکام گرافن اکسید و ایجاد پیوند قوی میان آن با ماتریس بیان شد.

شکل ۳-د نیز مقادیر سطح زیر منحنی تنش-کرنش را برای نمونه‌های شامل درصدهای مختلف گرافن نشان می‌دهد. این مقادیر بیانگر مقدار انرژی جذب شده برای انهدام قطعه است. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار گرافن اصلاح‌شده تا ۰/۴٪ وزنی مقدار جذب انرژی از $5/7 \text{ J/mm}^3$ برای کامپوزیت بدون گرافن به $7/7 \text{ J/mm}^3$ برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده افزایش یافت که برابر با ۳۵/۱٪ بهبود در چقرمگی شکست است. افزایش بیشتر درصد گرافن به دلیل ایجاد کلوخه‌های بیشتر و بزرگ‌تر سبب کاهش

الیاف توسعه یافته و بار کمتری از ماتریس به الیاف به دلیل چسبندگی نامناسب میان آن‌ها منتقل شده است. همچنین به نظر می‌رسد، طول الیاف بیرون کشیده شده در این حالت نسبت به شکل ۴-ب بیشتر است و این نیز دلیلی بر چسبندگی نامناسب الیاف و ماتریس در کامپوزیت بدون گرافن اصلاح شده است [۴۵]. شکل ۴-ب مربوط به نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده است. مشاهده می‌شود، چسبندگی در این شکل افزایش یافته و فاصله میان الیاف و ماتریس کمتر شده است. همچنین به نظر می‌رسد، طول الیاف بیرون کشیده شده نیز کوتاه‌تر است.

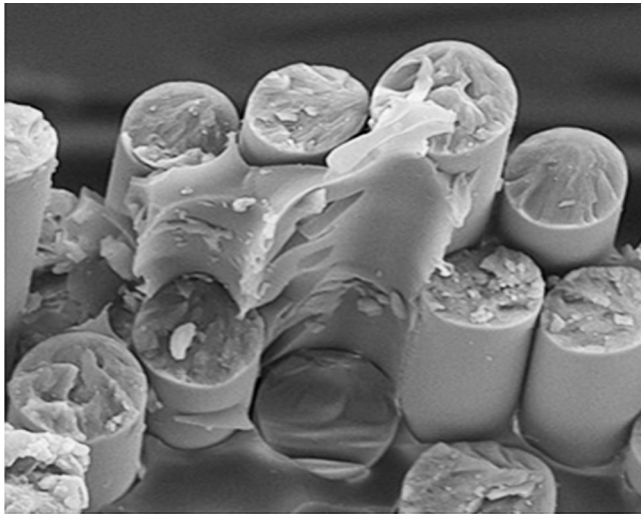
مطابق با نتایج شکل ۳، نمونه‌های دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح نشده سبب کاهش چشمگیر خواص کششی شدند. شکل ۴-ج نیز شاهد خوبی برای این نتایج است. دایره‌های سیاه کلوخه‌های گرافن را نشان می‌دهند که برهم‌کنش و چسبندگی مناسبی با ماتریس اطراف خود ندارند. اثری از هیچ یک از سازوکارهای چقرمه‌سازی نظیر انحراف ترک و بسته شدن ترک یا عبور آن از میان لایه‌های گرافنی دیده نمی‌شود. گویا ترک پس از رسیدن به ورق گرافنی به راحتی از فصل مشترک آن و ماتریس عبور کرده و به مسیر خود ادامه داده است. نمونه شامل ۰/۵٪ وزنی گرافن اصلاح شده نیز کاهش خواص کششی را نشان داده که دلیل آن ایجاد کلوخه‌های گرافن است. اما، مطابق با شکل ۴-د، ورق‌های گرافنی که در ماتریس به شکل کلوخه درآمده‌اند و با دایره‌های سیاه نشان داده شده‌اند، با پلیمر پوشیده شده و با کلوخه‌های نشان داده شده در شکل ۴-ج کاملاً متفاوت هستند. این موضوع نشان‌دهنده چسبندگی و برهم‌کنش بیشتر میان ماتریس و گرافن اصلاح شده است. در نمونه دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اصلاح شده، کلوخه‌ها به علت درشت بودن می‌توانند سبب تمرکز تنش شده و ترک ایجاد کنند. ترک ایجاد شده به دلیل تعداد بیشتر کلوخه‌ها و فاصله کمتر میان کلوخه‌ها، راحت‌تر توسعه یافته و بدین ترتیب خواص مکانیکی کاهش می‌یابد.

شکل‌های ۵-الف و ۵-ب نمونه‌هایی از سازوکار افزایش چقرمگی در نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح شده را نشان می‌دهند. در شکل ۵-الف، پیکان سیاه جهت ترک در حال توسعه را نشان می‌دهد که عمق و عرض نسبتاً زیادی دارد. ابتدا، ترک با برخورد به کلوخه گرافن سبب جدایش نسبی سمت راست کلوخه و ماتریس شده است. با رسیدن به انتهای کلوخه مشاهده می‌شود، ترک اصلی به ریزترک‌هایی با عمق کمتر و جهت‌های متفاوت (پیکان‌های سفید) تقسیم و منحرف شده است. افزایش تعداد ترک به معنی افزایش سطح آزاد (سطوح ترک) است. از آنجا که سطوح آزاد انرژی بیشتری دارند، ایجاد آن‌ها به صرف انرژی نیاز دارد. بدین ترتیب، با ایجاد

اینکه چسبندگی آن با ماتریس و الیاف بیشتر است، اثر بسیار بیشتری بر افزایش خواص نسبت به گرافن اصلاح نشده دارد. به طور کلی، مقایسه نتایج شکل‌های ۳-ب تا ۳-و نشان می‌دهد، افزودن گرافن اصلاح شده، خواصی مانند استحکام ضربه‌ای را که در جهت خارج از صفحه کامپوزیت (عمود بر ورق کامپوزیت) هستند، بیشتر از خواصی که در راستای ورق کامپوزیتی هستند (مانند رفتار کششی) بهبود می‌بخشد. مطابق نمودارهای مزبور، مقدار افزایش خواص در استحکام کششی، مدول یانگ، انرژی شکست در آزمون کشش و استحکام ضربه‌ای به ترتیب برابر با ۲۱/۱، ۳/۶، ۳۵/۱ و ۷۴/۶٪ است. دلیل این اختلاف در افزایش خواص متفاوت را می‌توان به اجزای سازنده کامپوزیت نسبت داد. غالباً خواص در جهت خارج از صفحه به وسیله ماتریس تعیین می‌شوند. خواص در راستای صفحه کامپوزیت را نیز الیاف تقویت کننده استفاده شده در ماتریس مشخص می‌کند [۳۲، ۳۳]. بنابراین، از آنجا که افزودن گرافن اصلاح شده سبب افزایش خواص ماتریس می‌شود، بهبود بیشتر خواص ضربه‌ای نسبت به خواص کششی امری منطقی و قابل توجیه است. افزون بر این، از آنجا که گرافن اصلاح شده چسبندگی الیاف با ماتریس را بیشتر می‌کند، بنابراین نقش الیاف در افزایش خواص ضربه‌ای بیشتر می‌شود. در این حالت رفتار ضربه، نه تنها به دلیل افزایش خواص ماتریس بهبود پیدا می‌کند، بلکه به دلیل چسبندگی بیشتر الیاف و ماتریس نیز افزایش بیشتری را نشان می‌دهد.

مطابق با مطالعاتی که تاکنون انجام شده است، گرافن بیش از سایر تقویت کننده‌های کربنی بر افزایش خواص نانوکامپوزیت ماتریس پلیمری اثر داشته است [۳۴، ۳۵]. اثر گرافن بر افزایش خواص مکانیکی در تمام ماتریس‌ها از جمله خواص خمشی، کششی، خستگی، فشاری و ضربه مؤثر است [۳۹-۳۵]. به طور متوسط افزودن گرافن به مقداری حدود ۰/۲۵٪ وزنی سبب افزایش ۳۰٪ چقرمگی شکست کامپوزیت با ماتریس اپوکسی می‌شود. البته مقدار بهبود خواص به تعداد لایه‌های گرافن، قطر صفحه‌ها، عوامل شیمیایی موجود روی سطح گرافن و نحوه پراکنده سازی گرافن در ماتریس ارتباط دارد [۴۰-۴۴].

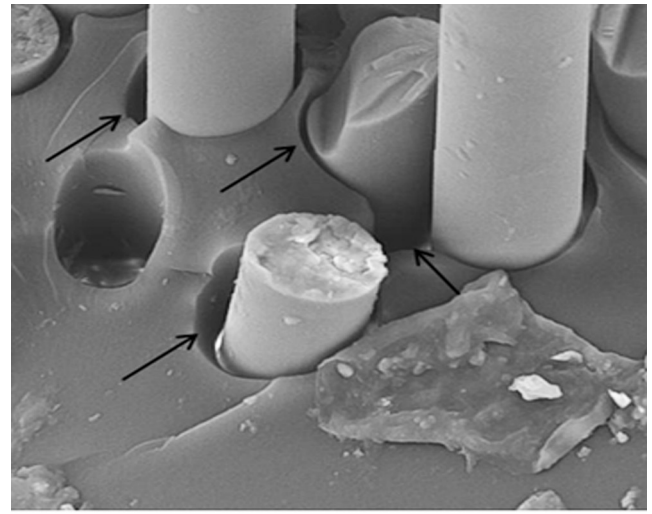
شکل ۴ تصاویر SEM سطح شکست نمونه بدون گرافن و نمونه‌های دارای گرافن را نشان می‌دهد. شکل ۵-الف که مربوط به نمونه بدون گرافن است، نشان‌دهنده الیاف با سطح تمیزتر و چسبندگی کمتر پلیمر به آن‌هاست. پیکان‌های سیاه، مکان‌هایی را نشان می‌دهند که در آن‌ها فاصله پلیمر و الیاف زیاد است. این فاصله در اطراف همه الیاف بازالت دیده می‌شود. گویا ترک در مقایسه با نمونه شامل گرافن اصلاح شده (شکل ۴-ب) راحت‌تر از میان فصل مشترک ماتریس و



×۲۵۰۰

۱۰ μm

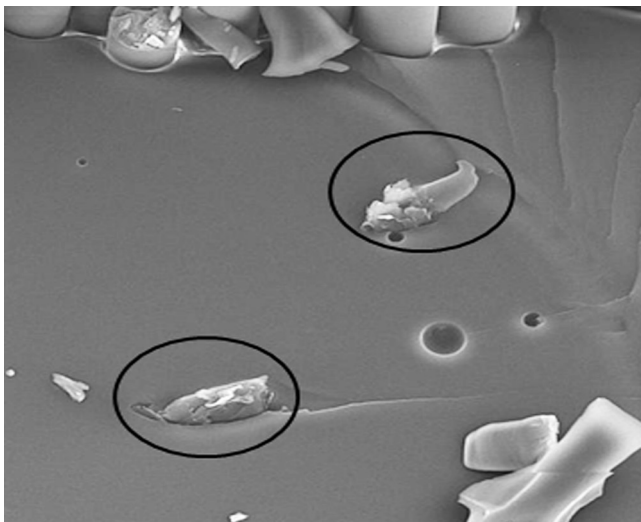
(ب)



×۲۵۰۰

۱۰ μm

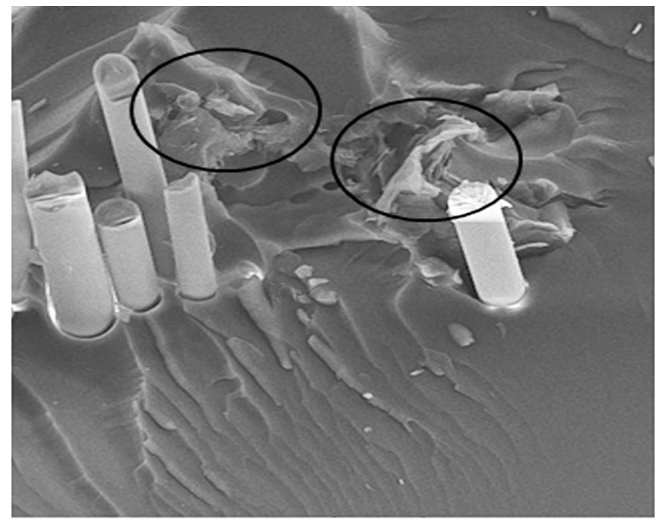
(الف)



×۱۵۰۰

۲۰ μm

(د)



×۱۰۰۰

۲۰ μm

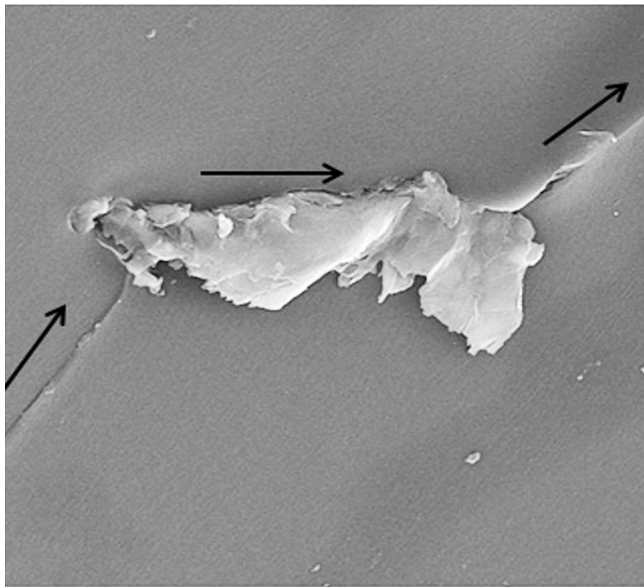
(ج)

شکل ۴- تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های اپوکسی-الیاف بازالت: (الف) بدون گرافن و دارای (ب) ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده، (ج) ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده و (د) ۰/۵٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده.

بیشتری برای پیشرفت ترک لازم است، استحکام نیز بهبود می‌یابد. این تصویر به خوبی انحراف ترک به وسیله ورق‌های گرافنی را نشان می‌دهد.

یکی از سازوکارهای چقرمه‌سازی، انحراف ترک است که در مقیاس میکرومتری رخ می‌دهد. در این پدیده، در صورت برخورد ترک با کلوخه نانوذره، نوک ترک از مسیر اولیه رشد منحرف می‌شود. بار اعمالی برای رشد ترک از این پس در حالت ترکیبی به سطوح آن وارد می‌شود. بدین شکل که اگر تاکنون رشد ترک با شیوه ۱ یا

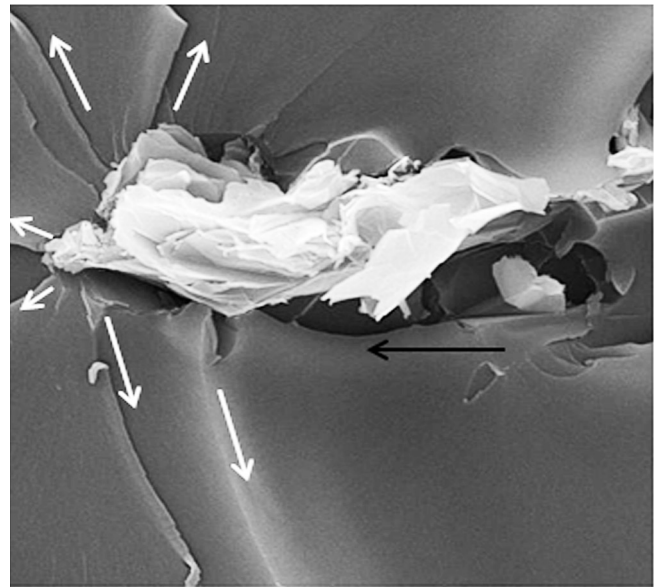
تعداد ترک و سطح بیشتر مقدار انرژی بیشتری برای توسعه همه ترک‌ها صرف می‌شود و چقرمگی افزایش می‌یابد. شکل ۶ طرحی از نحوه انحراف ترک به وسیله صفحه‌های گرافنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، نمونه بدون گرافن با اعمال نیرو و انتشار ترک اولیه منهدم می‌شود. اما، نمونه دارای گرافن که به خوبی با ماتریس پیوند برقرار کرده است، مانع از رشد ترک درون قطعه می‌شود. از این رو، انهدام قطعه در زمان و نیروی بیشتر رخ می‌دهد. همچنین، از آنجا که با انحراف ترک از مسیر اولیه، نیروی



×۲۰۰۰

۲۰ μm

(ب)



×۵۰۰۰

۵ μm

(الف)

شکل ۵- تصاویر SEM از سطح شکست نمونه دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده با سازوکار چقرمه‌سازی از نوع انحراف ترک در دو بزرگ‌نمایی مختلف: (الف) ۵۰۰۰× و (ب) ۲۰۰۰×.

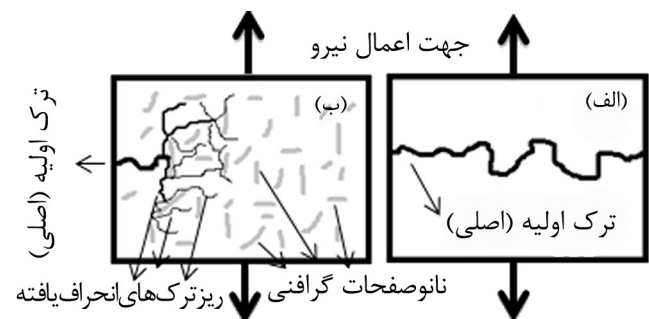
بیشتر شدن زبری سطح اشاره کرد. در صورت انحراف ترک، معمولاً چندشاخه‌ای شدن آن روی می‌دهد. از این رو، سطح شکست بیشتر شده و بر مجموع طول ترک افزوده می‌شود [۴۶].

شکل ۵-ب نیز گونه دیگری از منحرف شدن ترک را نشان می‌دهد. مطابق با جهت‌های نشان داده شده با پیکان‌های سیاه، ترک در مسیر خود با ورق گرافنی برخورد می‌کند. از آنجا که نیروی لازم برای شکستن آن را ندارد، با تغییر کوتاه‌مدت مسیر آن را دور می‌زند و دوباره در مسیر موازی با مسیر اولیه به راه خود ادامه می‌دهد.

حال اگر تعداد زیادی از مکان‌های نشان داده شده در شکل ۵-الف و ۵-ب وجود داشته باشد، با تعداد زیاد تغییر مسیری که برای ترک‌ها رخ می‌دهد، انرژی بیشتری به وسیله نمونه جذب می‌شود و بدین ترتیب چقرمگی افزایش می‌یابد. از طرفی باید توجه داشت، نانوذراتی سبب انحراف ترک می‌شوند که ابعاد آن‌ها به مقدار مناسبی بزرگ‌تر از ابعاد نوک ترک باشد. بدین ترتیب می‌توان گفت، نانوذرات صفحه‌ای بهترین حالت را برای اجرای این سازوکار دارند. از نانوذرات دیگری که قابلیت اجرای این پدیده را دارند، می‌توان نانوذرات خاک رس را نام برد. در پژوهش‌های بسیاری گزارش شده که نانوصفحه‌های خاک رس با ایجاد پدیده انحراف ترک سبب افزایش چقرمگی شکست نانوکامپوزیت شده‌اند [۴۷-۴۹].

شکل‌های ۷ و ۸ تصاویر نمونه‌های ضربه چارپی را پس از انجام

شیوه شکست باز (fracture-opening mode) که مطلوب‌ترین حالت برای رشد ترک است، رخ می‌داد، از این پس به علت تغییر در جهت رشد در شیوه ترکیبی (mixed mode) از شیوه‌های ۱ و ۲ یا شیوه لغزشی (sliding mode) یا شیوه‌های ۱ و ۳، شکست-پارگی (fracture-tearing mode) رخ می‌دهد. در این صورت انرژی بیشتری برای رشد ترک لازم است. از شواهدی که وقوع این پدیده را نشان می‌دهند، می‌توان به افزایش مساحت سطح شکست و نیز



شکل ۶- طرحی از نحوه رشد ترک در نمونه: (الف) بدون گرافن در مسیر اولیه ترک بدون جلوگیری از پیشروی آن و (ب) دارای گرافن، منحرف و شاخه‌ای شدن ترک با صفحه‌های گرافنی و جلوگیری از رشد ترک با تغییر مسیر آن.

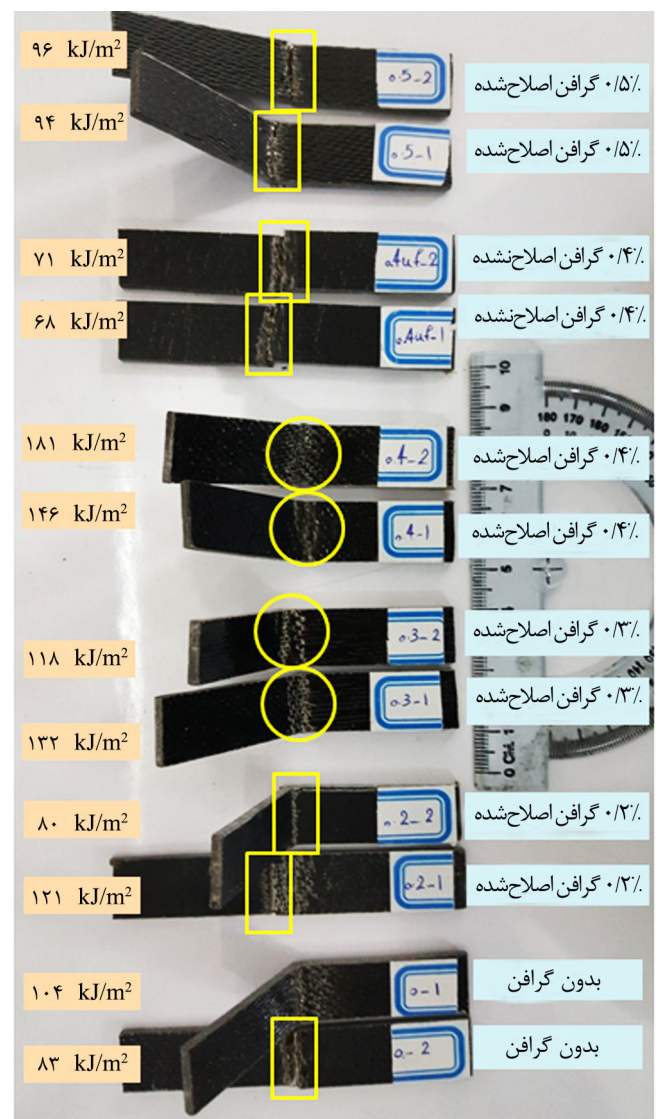
دارای ۰/۳ و ۰/۴٪ گرافن اصلاح‌شده بیش از سایر نمونه‌هاست. این منطقه به جای اینکه به شکل خط (خط تخریب که با مستطیل نشان داده شده) مشخص شود، به شکل ناحیه (سطح تخریب که با دایره‌ها نشان داده شده) است. این مسئله نشان می‌دهد، با افزودن گرافن اصلاح‌شده به کامپوزیت، نیرو به‌طور یکنواخت‌تر در نمونه پخش شده و از این‌رو ناحیه ضربه افزایش می‌یابد. در واقع، با توجه به اصلاح شدن سطح گرافن و تصاویر میکروسکوپی که پیش از این نشان داده شد، واضح است، در نمونه‌های دارای ۰/۳ و ۰/۴٪ گرافن عامل‌دار، چسبندگی میان الیاف بازالت و اپوکسی افزایش یافته است. بنابراین، انتقال بار بهتر انجام می‌شود. همچنین، خواص مکانیکی خود ماتریس نیز به دلیل تقویت شدن با گرافن اصلاح‌شده، بهبود یافته است. این دلایل می‌توانند از علل انتقال بار بهتر از طرف ماتریس به الیاف و درگیر کردن الیاف بیشتر و در نتیجه داشتن سطح تخریب بیشتر باشند. نکته دیگری که از شکل ۷ می‌توان استخراج کرد، این است که برای نمونه‌های با استحکام ضربه‌ای بیشتر از 100 kJ/m^2 ،

آزمون نشان می‌دهند. برای هر کامپوزیت دو نمونه در آزمون قرار گرفت. با بررسی سطح نمونه‌ها در ناحیه ضربه خورده می‌توان گفت، برای نمونه‌های دارای ۰/۳ و ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده شکست به‌طور صورت کاملاً ترد اتفاق نیفتاده است. گویا در این نمونه‌ها، کامپوزیت انعطاف‌پذیرتر شده و قابلیت جذب انرژی بیشتری دارد. این نتیجه را می‌توان از تصویر و نیز از مقدار انرژی دریافتی نمونه توجیه کرد. با توجه به منطقه تحت ضربه نمونه‌ها، مشخص است که نمونه‌های دارای ۰/۳ و ۰/۴٪ گرافن اصلاح‌شده به‌طور کامل دچار شکست نشده‌اند، در صورتی که سایر کامپوزیت‌ها حداقل یک نمونه کاملاً شکسته شده دارند.

موضوع دیگر اینکه مطابق با شکل ۷ که نمای روبه‌روی نمونه‌ها را نشان می‌دهد، منطقه تخریب یا منطقه تحت ضربه برای نمونه‌های



شکل ۸- نمای جانبی نمونه‌های ضربه چارپی.



شکل ۷- نمای روبه‌روی نمونه‌های ضربه چارپی.

تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی سیلان اصلاح سطحی شدند. سپس، نانوکامپوزیت‌هایی با مقادیر وزنی متفاوت (۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵) از گرافن اصلاح سطحی شده، ساخته و با کامپوزیت بدون گرافن و نانوکامپوزیت دارای گرافن اصلاح سطحی نشده، مقایسه شدند. نتایج آزمون‌های میکروسکوپی EDX و نقشه عنصری وجود عناصر سیلیسیم و نیتروژن بر سطح پودر گرافن و موفقیت در اصلاح شدن گرافن را نشان داد. نتایج آزمون کشش و ضربه چارپی بیانگر آن است که به ترتیب ۲۱/۱، ۳/۶، ۳۵/۱ و ۷۴/۶٪ افزایش در استحکام کششی، مدول کشسانی، انرژی شکست و استحکام ضربه‌ای برای نانوکامپوزیت دارای ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌شده نسبت به کامپوزیت بدون گرافن به دست آمده است. همچنین افزودن ۰/۴٪ وزنی گرافن اصلاح‌نشده در مقایسه با نمونه بدون گرافن، به ترتیب موجب ۵۲/۱، ۳۷/۵، ۵۷/۹ و ۲۵/۵٪ کاهش در خواص مزبور شد. مطابق تصاویر SEM، افزایش خواص کششی ناشی از چسبندگی بهتر اپوکسی و الیاف بازالت و نیز سازوکارهای چقرمه‌سازی گرافن اصلاح‌شده در ماتریس است. اصلاح سطحی، سبب برهم‌کنش بیشتر گرافن با ماتریس و در نتیجه باعث پدیده انحراف ترک به‌وسیله گرافن می‌شود که یکی از سازوکارهای اصلی چقرمه‌سازی است. افزودن گرافن اصلاح‌نشده در درصدهای زیاد وزنی (برابر درصد بهینه برای گرافن اصلاح‌شده) سبب کاهش خواص می‌شود، زیرا گرافن اصلاح‌نشده چسبندگی و پراکندگی مناسبی با ماتریس ندارد، بنابراین، باید در درصدهای وزنی کمتری نسبت به گرافن اصلاح‌شده استفاده شوند.

مراجع

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., and Dubonos S.V., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, **306**, 666-669, 2004.
- Huang X., Qi X., Boey F., and Zhang H., Graphene-Based Composites, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 666-686, 2012.
- Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., and Ruoff R.S., Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *Polymer*, **52**, 5-25, 2011.
- Fan H., Wang L., Zhao K., Li N., Shi Z., and Ge Z., Fabrication, Mechanical Properties, and Biocompatibility of Graphene-Reinforced Chitosan Composites, *Biomacromolecules*, **11**, 2345-2351, 2010.
- Wang D.W., Li F., Zhao J., Ren W., Chen Z.G., and Tan J., Fabrication of Graphene/Polyaniline Composite Paper via In-Situ Anodic Electropolymerization for High-Performance Flexible Electrode, *ACS Nano*, **3**, 1745-1752, 2009.
- Zhu Y., Bakis C.E., and Adair J.H., Effects of Carbon Nanofiller Functionalization and Distribution on Interlaminar Fracture Toughness of Multi-Scale Reinforced Polymer Composites, *Carbon*, **50**, 1316-1331, 2012.
- Ma P.C., Siddiqui N.A., Marom G., and Kim J.K., Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review, *Composites Part A*, **41**, 1345-1367, 2010.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر اصلاح سطحی نانوصفحه‌های گرافن بر رفتار کششی و ضربه‌ای کامپوزیت اپوکسی-الیاف بازالت بررسی شد. بدین منظور، نانوصفحه‌های گرافن با استفاده از عامل سیلانی

8. Wang Z., Colorad H.A., Guo Z.H., Kim H., Park C.L., and Hahn H.T., Effective Functionalization of Carbon Nanotubes for Bisphenol F Epoxy Matrix Composites, *Mater. Res.*, **15**, 510-516, 2012.
9. Montazeri A., The Effect of Functionalization on the Viscoelastic Behavior of Multi-Wall Carbon Nanotube/ Epoxy Composites, *Mater. Des.*, **45**, 510-517, 2013.
10. Cui L.J., Wang Y.B., Xiu W.J., Wang W.Y., Xu L.H., and Xu X.B., Effect of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube on the Curing Behavior and Mechanical Property of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites, *Mater. Des.*, **49**, 279-284, 2013.
11. Fiore V., Di Bella G., Valenza A., Glass-Basalt/ Epoxy Hybrid Composites for Marine Applications, *Mater. Des.*, **32**, 2091-2099, 2011.
12. Deák T. and Czigány T., Chemical Composition and Mechanical Properties of Basalt and Glass Fibers: A Comparison, *Text. Res. J.*, **79**, 645-651, 2009.
13. Wei B., Cao H., and Song S., Environmental Resistance and Mechanical Performance of Basalt and Glass Fibers, *Mater. Sci. Eng., A*, **527**, 4708-4715, 2010.
14. Berozashvili M., Continuous Reinforcing Fibers are Being Offered for Construction, Civil Engineering and other Composites Applications, *Adv Mater Com News*, **6**, 5-6, 2001.
15. Czigány T., Special Manufacturing and Characteristics of Basalt Fiber Reinforced Hybrid Polypropylene Composites: Mechanical Properties and Acoustic Emission Study, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3210-3220, 2006.
16. Hao L. and Yu W., Evaluation of Thermal Protective Performance of Basalt Fiber Nonwoven Fabrics, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **100**, 551-555, 2010.
17. Dehkordi M.T., Nosraty H., Shokrieh M.M., Minak G., and Ghelli D., The Influence of Hybridization on Impact Damage Behavior and Residual Compression Strength of Intraply Basalt/ Nylon Hybrid Composites, *Mater. Des.*, **43**, 283-290, 2013.
18. Liu Q., Shaw MT., Parnas R.S., and McDonnell A.M., Investigation of Basalt Fiber Composite Mechanical Properties for Applications in Transportation, *Polym. Compos.*, **27**, 41-48, 2006.
19. Eslami Farsani R., Khalili S., and Najafi M., Effect of Thermal Shock Cycling on the Tensile Behavior of Phenolic based Composites Reinforced with Basalt and Carbon Fibers., *Amirkabir J. Mech. Eng.*, **44**, 1-9, 2013.
20. Rafiee M.A., Rafiee J., Srivastava I., Wang Z., Song H., and Yu Z.Z., Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites, *Small*, **6**, 179-183, 2010.
21. Kamar N.T., Hossain M.M., Khomenko A., Haq M., Drzal L.T., and Loos A., Interlaminar Reinforcement of Glass Fiber/Epoxy Composites with Graphene Nanoplatelets, *Composites Part A*, **70**, 82-92, 2015.
22. Razavi B., Ramezani N., and Ahmadjo S., Effect of Polysulfone and Graphene Nanosheets on the Flexibility of Epoxy Coatings, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 105-114, 2017.
23. Bulut M., Mechanical Characterization of Basalt/Epoxy Composite Laminates Containing Graphene Nanopellets, *Composites Part B*, **122**, 71-78, 2017.
24. Chen C., Gu Y., Wang S., Zhang Z., Li M., and Zhang Z., Fabrication and Characterization of Structural/ Dielectric Three-Phase Composite: Continuous Basalt Fiber Reinforced Epoxy Resin Modified with Graphene Nanoplates, *Composites Part A*, **94**, 199-208, 2017.
25. Ahmadi-Moghadam B., Sharafimasoooleh M., Shadlou S., and Taheri F., Effect of Functionalization of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical Response of Graphene/Epoxy Composites, *Mater. Des.*, **66**, 142-149, 2015.
26. Arkles B., Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries., *Morrisville: Gelest.*, 2003, 9-12, 2003.
27. Khosravi H., Eslami-Farsani R., and Ebrahimnezhad-Khaljiri H., An Experimental Study on Mechanical Properties of Epoxy/ Basalt/Carbon Nanotube Composites under Tensile and Flexural Loadings, *J. Sci. Tehnol. Compos. (persian)*, **3**, 187-194, 2016. (in Persian)
28. Shen M.Y., Chang T.Y., Hsieh T.H., Li Y.L., Chiang C.L., Yang H., and Yip M.C., Mechanical Properties and Tensile Fatigue of Graphene Nanoplatelets Reinforced Polymer Nanocomposites, *J. Nanomater.*, **2013**, 1-10, 2013.
29. Ammar A., Al-Enizi A.M., AlMaadeed M.A., and Karim A., Influence of Graphene Oxide on Mechanical, Morphological, Barrier, and Electrical Properties of Polymer Membranes, *Arabian J. Chem.*, **9**, 274-286, 2016.
30. Fiedler B., Gojny F.H., Wichmann M.H., Nolte M.C., and Schulte K., Fundamental Aspects of Nano-Reinforced Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 3115-3125, 2006.
31. Wichmann M., Cascione M., Fiedler B., Quaresimin M., and Schulte K., Influence of Surface Treatment on Mechanical

- Behaviour of Fumed Silica/Epoxy Resin Nanocomposites, *Compos. Interfaces*, **13**, 699-715, 2006.
32. Davim J.P., and Reis P., Study of Delamination in Drilling Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP) Using Design Experiments, *Compos. Struct.*, **59**, 481-487, 2003.
 33. Choi N., Kinloch A., and Williams J., Delamination Fracture of Multidirectional Carbon-Fiber/Epoxy Composites Under Mode I, Mode II and Mixed-Mode I/II Loading, *J. Compos. Mater.*, **33**, 73-100, 1999.
 34. Chatterjee S., Nafezarefi F., Tai N., Schlagenhaut L., Nüesch F., and Chu B., Size and Synergy Effects of Nanofiller Hybrids Including Graphene Nanoplatelets and Carbon Nanotubes in Mechanical Properties of Epoxy Composites, *Carbon*, **50**, 5380-5386, 2012.
 35. Rafiee M.A., Rafiee J., Wang Z., Song H., Yu Z.Z., and Koratkar N., Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content, *ACS Nano*, **3**, 3884-3890, 2009.
 36. Mannov E., Schmutzler H., Chandrasekaran S., Viets C., Buschhorn S., and Tölle F., Improvement of Compressive Strength After Impact in Fibre Reinforced Polymer Composites by Matrix Modification with Thermally Reduced Graphene Oxide, *Compos. Sci. Technol.*, **87**, 36-41, 2013.
 37. Yavari F., Rafiee M., Rafiee J., Yu Z.Z., and Koratkar N., Dramatic Increase in Fatigue Life in Hierarchical Graphene Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2738-2743, 2010.
 38. Rafiee M., Rafiee J., Yu Z.Z., and Koratkar N., Buckling Resistant Graphene Nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.*, **95**, 223-233, 2009.
 39. Jana S. and Zhong W.H., Graphite Particles with a "Puffed" Structure and Enhancement in Mechanical Performance of Their Epoxy Composites, *Mater. Sci. Eng., A*, **525**, 138-146, 2009.
 40. Chandrasekaran S., Sato N., Tölle F., Mülhaupt R., Fiedler B., and Schulte K., Fracture Toughness and Failure Mechanism of Graphene Based Epoxy Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **97**, 90-99, 2014.
 41. Chandrasekaran S., Seidel C., and Schulte K., Preparation and Characterization of Graphite Nano-Platelet (GNP)/Epoxy Nano-Composite: Mechanical, Electrical and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3878-3888, 2013.
 42. Bortz D.R., Heras E.G., and Martin-Gullon I., Impressive Fatigue Life and Fracture Toughness Improvements in Graphene Oxide/Epoxy Composites, *Macromolecules*, **45**, 238-245, 2011.
 43. Zaman I., Phan T.T., Kuan H.C., Meng Q., La L.T.B., and Luong L., Epoxy/Graphene Platelets Nanocomposites with Two Levels of Interface Strength, *Polymer*, **52**, 1603-1611, 2011.
 44. Tang L.C., Wan Y.J., Yan D., Pei Y.B., Zhao L., and Li Y.B., The Effect of Graphene Dispersion on the Mechanical Properties of Graphene/ Epoxy Composites, *Carbon*, **60**, 16-27, 2013.
 45. Siddiqui N.A., Sham M.L., Tang B.Z., Munir A., and Kim J.K., Tensile Strength of Glass Fibres with Carbon Nanotube-Epoxy Nanocomposite Coating, *Composites, Part A*, **40**, 1606-1614, 2009.
 46. Arakawa K. and Takahashi K., Relationships Between Fracture Parameters and Fracture Surface Roughness of Brittle Polymers, *Int. J. Fract.*, **48**, 103-114, 1991.
 47. Liu T., Tjiu W.C., Tong Y., He C., Goh S.S., and Chung T.S., Morphology and Fracture Behavior of Intercalated Epoxy/ Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1236-1244, 2004.
 48. Wang K., Chen L., Wu J., Toh M.L., He C., and Yee A.F., Epoxy Nanocomposites with Highly Exfoliated Clay: Mechanical Properties and Fracture Mechanisms, *Macromolecules*, **38**, 788-800, 2005.
 49. Zunjarrao S., Sriraman R., and Singh R., Effect of Processing Parameters and Clay Volume Fraction on the Mechanical Properties of Epoxy-Clay Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **41**, 2219-2228, 2006.