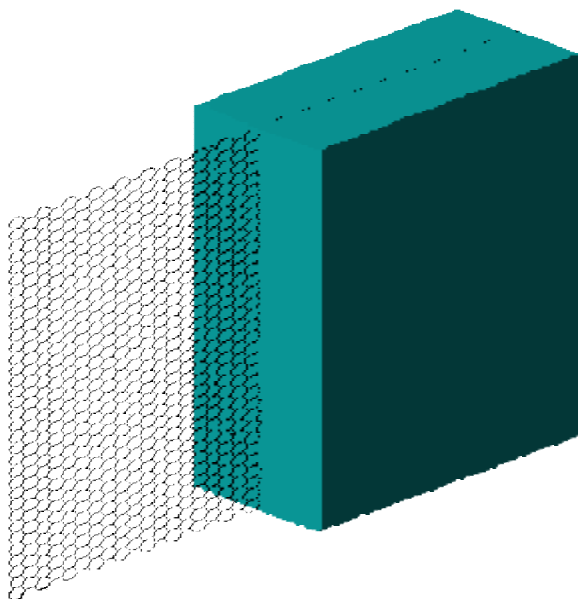




**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΠΟΛΥΣΤΡΩΤΩΝ
ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ
ΓΡΑΦΕΝΙΟ**



ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ: ΚΑΛΛΙΒΩΚΑΣ ΗΛΙΑΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2013

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία εκπονήθηκε στο τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται, στην αριθμητική μελέτη και προσομοίωση μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών ενισχυμένων με φύλλα γραφενίου, κατανεμημένα στη μήτρα υπό τη μορφή στρώσεων. Σκοπός της εργασίας είναι η πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων, των υλικών αυτών. Η μέθοδος ανάλυσης που ακολουθήθηκε είναι αυτή των πεπερασμένων στοιχείων.

Η παρούσα εργασία είναι οργανωμένη σε κεφάλαια και θα ακολουθήσει το εξής πλάνο. Αρχικά, αναφέρονται γενικές έννοιες γύρω από τον κλάδο της νανοτεχνολογίας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες νανοδομές άνθρακα και αναλύονται τα σύνθετα και τα νανοσύνθετα υλικά. Ύστερα, πραγματοποιείται η μέθοδος αριθμητικής μοντελοποίησης των νανοσύνθετων υλικών και τέλος, παρατίθενται τα αριθμητικά αποτελέσματα καθώς και τα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας.

Τα αποτελέσματα της έρευνας ανέδειξαν τις ενισχυτικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου σε συνδυασμό με υλικά χαμηλότερων μηχανικών ιδιοτήτων βοηθώντας έτσι στη κατανόηση της ελαστικής συμπεριφοράς σύνθετων υλικών στη νανοκλίμακα.

Η παρούσα πτυχιακή βοήθησε τον συγγραφέα στην απόκτηση γνώσεων, στην αριθμητική μοντελοποίηση υλικών νανοδιαστάσεων, καθώς και στη κατανόηση του κλάδου της νανοτεχνολογίας.

Τέλος, στο σημείο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ Γιαννόπουλο Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για τη καθοδήγηση και τη βοήθεια που μου παρείχε κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας πτυχιακής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή πραγματοποιείται η προσομοίωση αρχικά μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και έπειτα ενισχυμένων με φύλλα γραφενίου πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών εφαρμόζοντας τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Σκοπός είναι ο υπολογισμός των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων και η καταγραφή της ελαστικής συμπεριφοράς των υλικών αυτών.

Η παρούσα εργασία είναι οργανωμένη σε κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο εισάγεται η έννοια της νανοτεχνολογίας. Αρχικά πραγματοποιείται σύντομη ιστορική αναδρομή και στη συνέχεια αναφέρονται πληροφορίες για τον άνθρακα και τις αλλοτροπικές του μορφές.

Εν συνεχεία, στο δεύτερο κεφάλαιο επισημαίνονται οι πιο διαδεδομένες νανοδομές άνθρακα. Αναφέρεται εκτενώς η μορφολογική δομή και οι μέθοδοι παρασκευής τους, ενώ θέτονται και διάφορα παραδείγματα τεχνολογικών εφαρμογών όπου παρατηρείται η χρήση τους.

Στο τρίτο κεφάλαιο αρχικά αναλύονται τα σύνθετα υλικά εστιάζοντας στα κριτήρια ταξινόμησης τους καθώς και στα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τους. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα νανοσύνθετα υλικά όπου επισημαίνονται οι ιδιαιτερότητες και διαφοροποιήσεις τους σε σχέση με τα κοινά σύνθετα υλικά. Τέλος, μελετάται η ύπαρξη της ενδιάμεσης διεπιφάνειας που αποτελεί βασικό χαρακτηριστικό της κατηγορίας των σύνθετων υλικών.

Ακολούθως, στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται με αναλυτικά βήματα η μέθοδος προσομοίωσης του πολύστρωτου νανοσύνθετου υλικού όπου η διαδικασία διαχωρίζεται σε τρία στάδια μοντελοποίησης, το στάδιο της ενισχυτικής, της μητρικής και της ενδιάμεσης φάσης.

Έπειτα, στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται η παρουσίαση των αποτελεσμάτων της αριθμητικής προσέγγισης, τα οποία προέκυψαν με την εφαρμογή

συγκεκριμένων συνθηκών φόρτισης και σε συνάρτηση με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται σε διαγράμματα στα οποία αξιολογείται η συμπεριφορά, όπως η μονοτονία και ο ρυθμός μεταβολής των γραφημάτων.

Τέλος, στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συνολικά συμπεράσματα της εργασίας, όπου φανερώνεται η σημασία της παρουσίας του φύλλου γραφενίου ως φάση ενίσχυσης νανοσύνθετου υλικού.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν, αφορούν τη δυσκαμψία του συγκεκριμένου νανοσύνθετου υλικού, η οποία εμφανίζεται αυξημένη για μικρές διαστάσεις καθώς και για μεγάλες περιεκτικότητες όγκου της ενισχυτικής φάσης. Επίσης, η θεώρηση ενδιάμεσης φάσης δείχνει να έχει ενισχυτικό ρόλο στις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του υλικού.

Ακόμα, περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται νανοσύνθετα υλικά παρότι βρίσκονται εν μέρει σε ερευνητικό στάδιο, είναι κυρίως προηγμένες τεχνολογικές εφαρμογές όπως οι εναέριες κατασκευές όπου γίνεται αξιοποίηση της χαμηλής πυκνότητας των υλικών αυτών, σε συνδυασμό με τα ισχυρά μηχανικά τους χαρακτηριστικά.

Τέλος σε αυτό το σημείο τονίζεται ότι η συγκεκριμένη μέθοδος προσέγγισης των πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών ενισχυμένων με γραφένιο αποτελεί πρωτότυπο στοιχείο και για το λόγο αυτό πρόκειται να αποσταλεί προς δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό με κριτές.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	5
1.1 Ιστορική αναδρομή	6
1.2 Γενικά για τον άνθρακα.....	8
1.3 Νανοδομημένα υλικά, νανοεργαλεία και νανοσυσκευές	9
1.3.1 Νανοδομημένα υλικά	9
1.3.2 Νανοεργαλεία και νανοσυσκευές.....	10
1.4 Αλλοτροπικές μορφές άνθρακα	11
1.4.1 Διαμάντι	11
1.4.2 Γραφίτης	12
1.4.3 Γραφένιο-νανοσωλήνες άνθρακα-φουλερένια.....	13
2. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ	15
2.1 Νανοσωλήνες άνθρακα	15
2.1.1 Μορφολογική δομή νανοσωλήνων άνθρακα.....	15
2.1.1 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα.....	19
2.2 Φουλερένια άνθρακα.....	21
2.2.1 Μορφολογική δομή φουλερενίων άνθρακα.....	21
2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων άνθρακα	23
2.3 Φύλλο γραφενίου	23
2.3.1 Μορφολογική δομή φύλλου γραφενίου	23
2.3.2 Μέθοδοι παρασκευής φύλλου γραφενίου	25

2.4	Εφαρμογές νανοϋλικών	25
2.4.1	Ενίσχυση υλικών	26
2.4.2	Ιατρική.....	26
2.4.3	Ηλεκτρονική.....	27
2.4.4	Ενέργεια και περιβάλλον.....	27
3.	ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	29
3.1	Γενικά περί συνθέτων υλικών	29
3.2	Ταξινόμηση συνθέτων υλικών	30
3.2.1	Ταξινόμηση με βάση τον τύπο ενίσχυσης.....	31
3.2.2	Ταξινόμηση με βάση το υλικό μήτρας.....	35
3.3	Πλεονεκτήματα συνθέτων υλικών	38
3.4	Μειονεκτήματα συνθέτων υλικών	39
3.5	Νανοσύνθετα υλικά.....	40
3.6	Πλεονεκτήματα νανοσύνθετων υλικών	41
3.7	Μειονεκτήματα νανοσύνθετων υλικών	42
3.8	Εφαρμογές νανοσύνθετων υλικών	43
3.9	Διεπιφάνεια σύνθετων υλικών	44
3.10	Βαθμός πρόσφυσης επιφανειών	46
3.11	Νόμος των μιγμάτων.....	48
4.	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ	51
4.1	Γενικά.....	51
4.2	Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων.....	51
4.3	Μικρομηχανική ανάλυση.....	54
4.4	Μοντελοποίηση φύλλου γραφενίου.....	57
4.4.1	Θέσεις ατόμου άνθρακα.....	57
4.4.2	Διατομικές αλληλεπιδράσεις.....	58
4.4.3	Πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου	63

4.5 Μοντελοποίηση μήτρας.....	66
4.6 Μοντελοποίηση διεπιφάνειας.....	68
4.6.1 Δομή	68
4.6.2 Μηχανικές ιδιότητες διεπιφάνειας με γραμμική συμπεριφορά	70
4.6.3 Μηχανικές ιδιότητες διεπιφάνειας με εκθετική συμπεριφορά.....	72
4.6.4 Συντελεστής πρόσφυσης	73
5. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	77
5.1 Ελαστική μηχανική συμπεριφορά φύλλων γραφενίου	77
5.2 Ελαστική μηχανική συμπεριφορά πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών	88
5.2.1 Προσομοίωση με απουσία διεπιφάνειας	88
5.2.2 Προσομοίωση με παρουσία διεπιφάνειας	98
5.3 Περιγράμματα	122
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	127
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	129

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα νανοϋλικά έχουν προσελκύσει έντονα το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων και επιστημόνων τα τελευταία χρόνια χάρη στις πρωτόγνωρες μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Η πρόοδος στον τομέα της έρευνας και της τεχνολογίας έχει ήδη φέρει τα υλικά αυτά στο προσκήνιο όσον αφορά τεχνολογικές εφαρμογές όπως η αεροναυπηγική και η ηλεκτρονική. Πολύ συχνά τα νανοϋλικά χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές με τη μορφή νανοσύνθετων υλικών. Ένα νανοσύνθετο ορίζεται ως ένα σύνθετο υλικό του οποίου κάποιο από τα συστατικά του έχει τουλάχιστον μία διάστασή του στη νανοκλίμακα [29]. Τα νανοσύνθετα υλικά αποτελούν έναν νέο κλάδο στα υλικά τελευταίας τεχνολογίας παρόλο που υπάρχουν στη φύση εδώ και πολλά χρόνια. Σκοπός της παραγωγής τους είναι η δημιουργία υλικών που θα αξιοποιούν τον συνδυασμό των εξαιρετικών ιδιοτήτων που προσφέρουν τα υλικά νανοκλίμακας, με τα πλεονεκτήματα ενός άλλου, συνήθως μαλακότερου, υλικού. Ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο νανοϋλικό στη κατασκευή νανοσύνθετων είναι και το γραφένιο. Το γραφένιο αποτελεί μια επίπεδη αλλοτροπική μορφή του άνθρακα και ουσιαστικά είναι το μοναδιαίο φύλλο, πάχους ενός μόλις ατόμου, από το οποίο αποτελείται ο γραφίτης. Ανακαλύφθηκε το 2004 από τους A. Geim & K. Novoselov στους οποίους απονεμήθηκε το βραβείο Νόμπελ το 2010. Τα φύλλα γραφενίου έχουν χαρακτηριστεί ως τα ισχυρότερα υλικά παγκοσμίως. Τα νανοσύνθετα που τα εμπεριέχουν κατατάσσονται στη κατηγορία των πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών και αποτελούν αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

Οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων υλικών έχουν κατά καιρούς προσεγγιστεί με διάφορες μεθόδους. Ο S. Chatterjee και οι συνεργάτες του [33] μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας ενός νανοσύνθετου υλικού πολυμερούς

μήτρας και ενίσχυσης λίγων στρώσεων φύλλα γραφενίου, ίσο με 3GPa μέσω της μεθόδου κάμψης τριών σημείων και για περιεκτικότητα ενίσχυσης 1% κ.β.. Ο ίδιος αργότερα διερευνά περιπτώσεις νανოსύνθετων με παρόμοιο υλικό μήτρας και ενίσχυση με διαφορετικά μεγέθη γραφιτικής νιφάδας [32]. Μέσω της ίδιας μεθόδου προέκυψε μέτρο ελαστικότητας γύρω στα 2.8GPa για περιεκτικότητα ενίσχυσης 0.5% κ.β.. Εξέτασε επίσης τη περίπτωση όπου η ενίσχυση αποτελείται τόσο από γραφιτική νιφάδα όσο και από νανοσωλήνες άνθρακα. Για το συγκεκριμένο νανοςύνθετο το μέτρο ελαστικότητας προέκυψε 3.1GPa για αναλογία νανοσωλήνων άνθρακα προς γραφιτική νιφάδα 9/1. Ο A. Das και άλλοι [18] πειραματίστηκαν σε νανοςύνθετο υλικό πολυμερούς μήτρας και γραφιτικής ενίσχυσης και μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας 4.51MPa με δοκιμή εφελκυσμού για κατά βάρος αναλογία ενίσχυσης-μήτρας 0.15. Ο S. Ahmed [31] και άλλοι μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας νανοςύνθετου υλικού, με μήτρα πολυμερές υλικό και φάση ενίσχυσης οξείδιο του γραφενίου, ίσο με 1.4GPa σε περιεκτικότητα 0.13% κ.ο.. Επίσης, ο J. Du και άλλοι [26] εξέτασαν ίδιας κατηγορίας νανοςύνθετο υλικό και μέτρησαν το μέτρο ελαστικότητας ίσο με 3.5GPa σε περιεκτικότητα όγκου 0.4%. Τέλος η J. A. King και συνεργάτες [27] εξέτασαν πολυμερές νανοςύνθετο με ενίσχυση γραφιτικών νιφάδων όπου το μέτρο ελαστικότητας προέκυψε μέσω νανοσκληρομέτρησης ίσο με 2.82GPa για περιεκτικότητα 0.6% κ.ο..

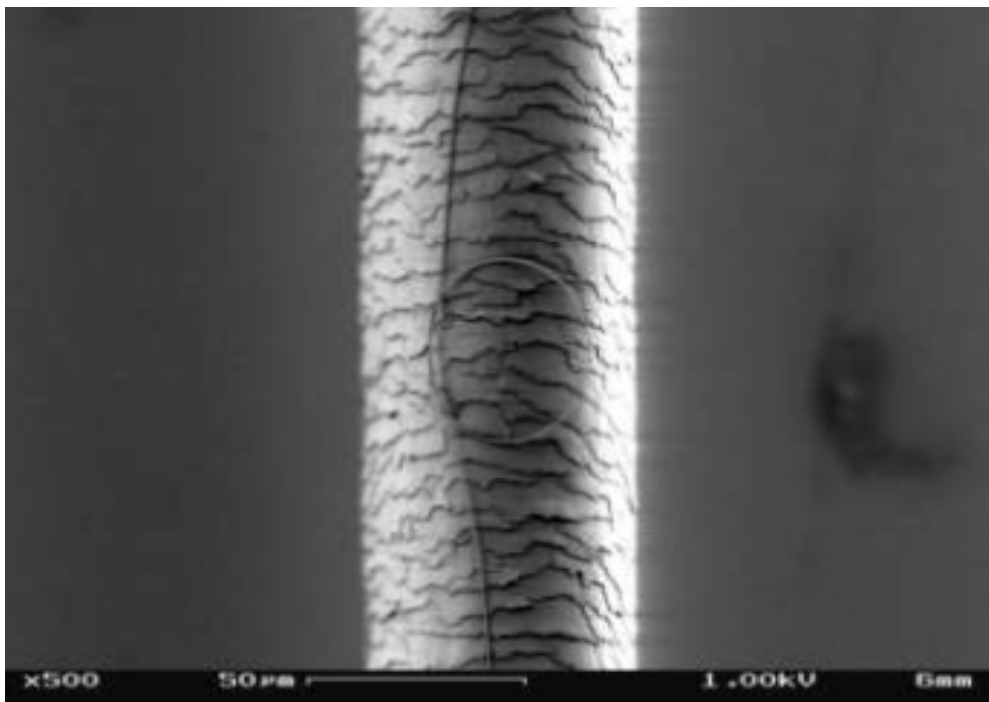
Στη παρούσα εργασία πραγματοποιείται η εκτίμηση των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και ενισχυμένων με φύλλα γραφενίου πολύστρωτων νανοςύνθετων υλικών. Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων πληροί τις προϋποθέσεις για την ορθή προσέγγιση του παρόντος τεχνολογικού προβλήματος. Τα μοντέλα νανοςύνθετων υλικών αφού μοντελοποιηθούν υπόκεινται σε εφελκυστικές και διατμητικές φορτίσεις μέσω των οποίων προκύπτουν τα αποτελέσματα.

Κατά το στάδιο μοντελοποίησης, το φύλλο γραφενίου προσομοιώνεται ατομιστικά με τη μέθοδο της μοριακής μηχανικής, όπου κατά τον σχεδιασμό

λαμβάνεται υπόψη η σχετική θέση των ατόμων άνθρακα στο νανοεπίπεδο. Επίσης η προσομοίωση των διατομικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων άνθρακα πραγματοποιείται με πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου κατάλληλης δυσκαμψίας, υπολογιζόμενης με τη χρήση μαθηματικών εκφράσεων της δυναμικής ενέργειας που παρέχονται από τη μοριακή χημεία. Η μήτρα του νανოსύνθετου καθώς και η ενδιάμεση φάση της διεπιφάνειας προσεγγίζονται εφαρμόζοντας τη μέθοδο της μηχανικής συνεχούς μέσου. Χρησιμοποιούνται κατάλληλων ιδιοτήτων πεπερασμένα στοιχεία όγκου, ενώ ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στην υβριδικού τύπου διεπιφάνεια η οποία υιοθετεί τις ιδιότητες των γειτονικών της φάσεων. Έτσι λαμβάνοντας υπόψη τις, διαφορετικής κλίμακας, μεθόδους προσέγγισης του νανοςύνθετου υλικού δύναται να δοθεί ο χαρακτηρισμός του υβριδικού μοντέλου. Αμέσως μετά τη μοντελοποίηση, εφαρμόζονται ορισμένες εξωτερικές συνοριακές συνθήκες όπως οι στηρίξεις και οι φορτίσεις. Η διαδικασία υπολογισμού των ασκούμενων δυνάμεων και παραμορφώσεων αναλαμβάνεται από τον ηλεκτρονικό υπολογιστή, δίνοντας αριθμητικά αποτελέσματα. Τέλος με τη χρήση των σχέσεων ελαστικής παραμόρφωσης μετατρέπονται τα αποτελέσματα αυτά στις αντίστοιχες μηχανικές ιδιότητες των νανοςύνθετων υλικών και καταλήγουμε στα ανάλογα συμπεράσματα.

1. NANOTEΧΝΟΛΟΓΙΑ

Ο όρος Νανοτεχνολογία χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη δημιουργία και τη χρήση λειτουργικών δομών διαστάσεων που κυμαίνονται μεταξύ των 1-100 νανομέτρων, της τάξεως δηλαδή των 10^{-9} μέτρων. Ενδεικτικά το ένα νανόμετρο ισούται περίπου με το 1/80000 μιας ανθρώπινης τρίχας (Σχήμα 1.1) ή με το μήκος 10 ατόμων υδρογόνου στη σειρά. Έτσι και ο όρος νανοεπιστήμη αναφέρεται σε επιστήμες που διερευνούν φαινόμενα σε αυτή τη κλίμακα.



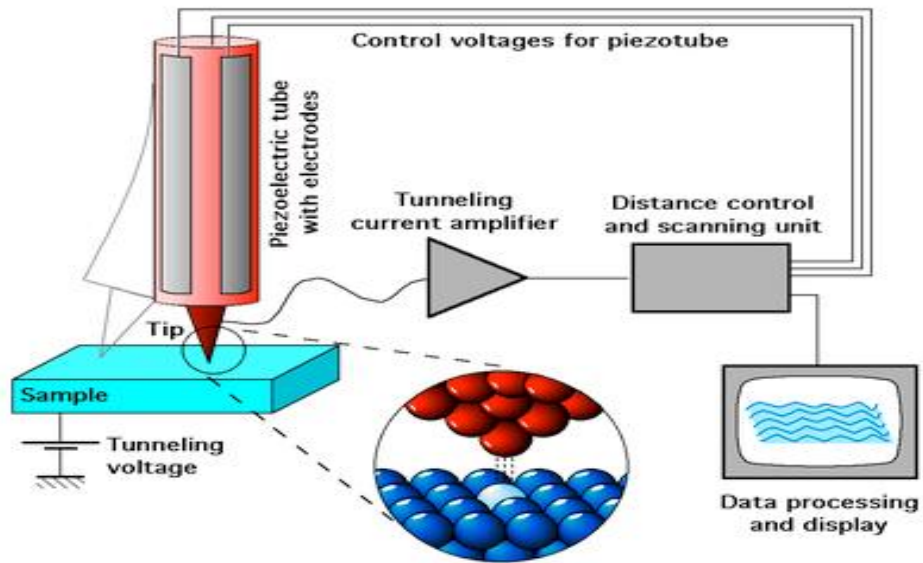
Σχήμα 1.1: Τμήμα ανθρώπινης τρίχας και βρόγχος νανοσωλήνα άνθρακα

Οι εξαιρετικά μικρές διαστάσεις των υλικών αυτών (νανοϋλικών) δικαιολογούν το ενδιαφέρον που παρουσιάζει η παγκόσμια επιστημονική κοινότητα καθώς η νανοκλίμακα προσδίδει ιδιαίτερες ιδιότητες στα υλικά, διαφορετικές από αυτές που παρουσιάζονται στο μακρόκοσμο. Το ενδιαφέρον

προς τον κλάδο αυτό δεν θα σταματήσει στα επόμενα χρόνια και οι προσδοκίες για σημαντικές ανακαλύψεις είναι μεγάλες.

1.1 ΙΣΤΟΡΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ

Ιστορικά η έννοια της Νανοτεχνολογίας εμφανίζεται σε μια ιστορική ομιλία του νομπελίστα φυσικού Richard P.Feynman [30] την οποία έδωσε το 1959 στο ετήσιο συνέδριο της Αμερικανικής Ένωσης Φυσικών που διεξήχθη στο Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια, με τίτλο *Υπάρχει πολύς χώρος στον πυθμένα (There's Plenty of Room at the Bottom)*. Το 1965 ο Gordon Moore [22] προέβλεψε ότι ο αριθμός των τρανζίστορ σε ένα μικροεπεξεργαστή θα διπλασιάζεται κάθε 18 μήνες, κάτι που επαληθεύτηκε στη πράξη και ονομάστηκε νόμος του Moore. Επίσης, το 1974 ο Norio Taniguchi [28], καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Τόκιο δημοσιεύει μια από τις πλέον γνωστές εργασίες στην οποία αναφέρει ότι «η νάνο-τεχνολογία κυρίως συνίσταται στον διαχωρισμό, τη συνένωση και την παραμόρφωση υλικών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο». Έπειτα κομβικής σημασίας σταθμοί για την εξέλιξη της Νανοτεχνολογίας είναι το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) (Σχήμα 1.2), καθώς και η πρώτη δημοσίευση με αντικείμενο τη κατασκευή προϊόντων με ακρίβεια ατόμου από τον K. Eric Drexler (Σχήμα 1.3).



Σχήμα 1.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης

Ακόμα, σημαντικά χρονολογικά σημεία είναι το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (AFM), που συντέλεσαν στις ερευνητικές προσπάθειες στη νανοκλίμακα. Τέλος οι ανακαλύψεις των νανοσωλήνων άνθρακα το 1991 από τον S.Iijima [35] και του φύλλου γραφενίου το 2004 από τους A.K. Geim και K.S. Novoselov αποτελούν από τους σημαντικότερους σταθμούς στη πορεία της εξέλιξης της νανοτεχνολογίας.

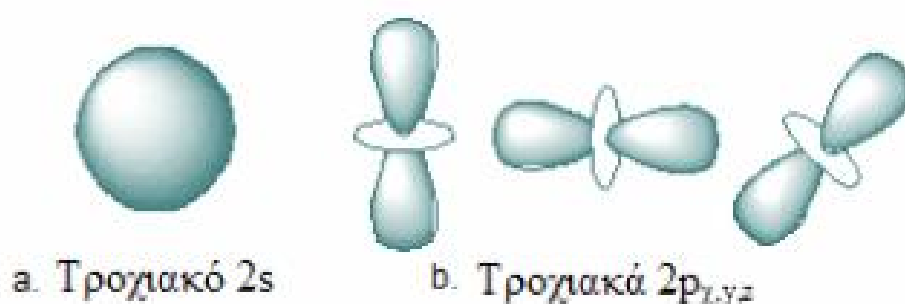


Σχήμα 1.3: Μηχανική σε μικρο-διαστάσεις

1.2 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟΝ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας [15] είναι το έκτο στοιχείο του Περιοδικού Πίνακα και βρίσκεται στη κορυφή της IV_A Ομάδας. Αποτελεί το 15^ο σε αφθονία κατά μάζα χημικό στοιχείο στο φλοιό της Γης και το 4^ο σε αφθονία στο σύμπαν, μετά το υδρογόνο, το ήλιο και το οξυγόνο. Στο ανθρώπινο σώμα ο άνθρακας είναι το δεύτερο πιο άφθονο χημικό στοιχείο κατά μάζα με 18.5% μετά το υδρογόνο, και βρίσκεται σε όλες τις γνωστές μορφές ζωής. Η υψηλή αφθονία του στοιχείου αυτού στη Γη σε συνδυασμό με την ικανότητα του να αναπτύσσει μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων, το έκαναν να αποτελεί τη βάση κάθε γνωστής μορφής ζωής.

Κάθε άτομο άνθρακα αποτελείται από 6 ηλεκτρόνια που καταλαμβάνουν τα $1s^2$, $2s^2$ και $2p^2$ ατομικά τροχιακά. Το $1s^2$ τροχιακό περιλαμβάνει δύο ισχυρά συνδεδεμένα ηλεκτρόνια, τα οποία ονομάζονται πυρηνικά ηλεκτρόνια. Επίσης 4 ηλεκτρόνια καταλαμβάνουν τα $2s^2$, $2p^2$ τροχιακά τα οποία είναι πιο ασθενώς συνδεδεμένα. Τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων κατανέμονται στα $2s$, $2p_x$, $2p_y$ και $2p_z$ τροχιακά (Σχήμα 1.4), τα οποία έχουν σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών στα υλικά άνθρακα.



Σχήμα 1.4: Απεικόνιση των s και p τροχιακών στη στοιβάδα σθένους του άνθρακα

Ο sp^n υβριδισμός, προκύπτει από το συνδυασμό ενός ηλεκτρονίου $2s$ με $n=1,2,3$ ηλεκτρόνια $2p$. Στον sp υβριδισμό, δύο σ δεσμοί σχηματίζουν μια

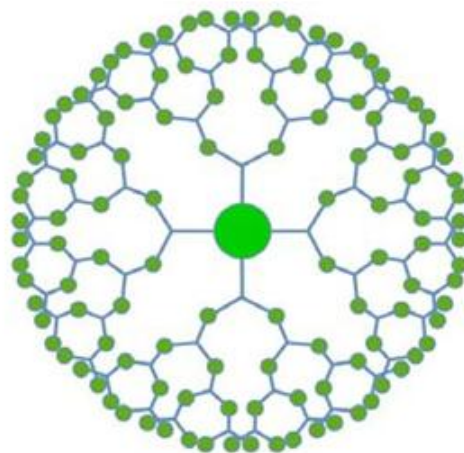
μονοδιάστατη μορφή αλυσίδας γνωστή ως *καρβόνη*. Ενώνοντας τις καρβυνικές αλυσίδες σχηματίζεται ένα τρισδιάστατο υλικό. Στον sp^3 υβριδισμό τέσσερις σ δεσμοί ορίζουν ένα κανονικό τετράεδρο και αρκούν για το σχηματισμό μιας τρισδιάστατης δομής. Τέλος στον sp^2 υβριδισμό σχηματίζεται επίπεδη δομή.

1.3 ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ, ΝΑΝΟΕΡΓΑΛΕΙΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΣΚΕΥΕΣ

Ο κλάδος της Νανοτεχνολογίας δύναται να διαχωριστεί σε δύο υποκατηγορίες, αυτή των νανοδομημένων υλικών και αυτή των νανοεργαλείων και νανοςυσκευών.

1.3.1 Νανοδομημένα υλικά

Νανοδομημένα υλικά (nanostructured materials) ονομάζονται τα υλικά των οποίων τα δομικά στοιχεία, κρυσταλλίτες, μόρια ή συσσωματώματα μορίων έχουν διαστάσεις στην κλίμακα νανομέτρου. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα νανοκρυσταλλικά υλικά, το φύλλο γραφενίου, τα φουλερένια, τα δενδριμερή (Σχήμα 1.5), οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα νανοςύνθετα υλικά.

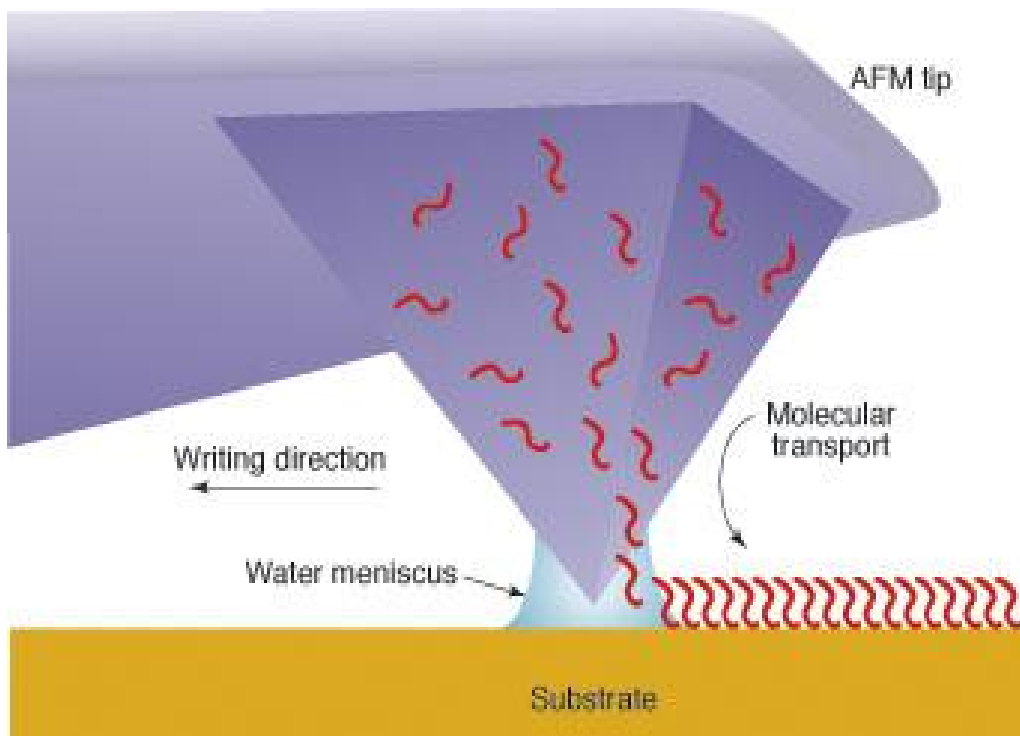


Dendrimer

Σχήμα 1.5: Τυπικό δενδριμερές με τις διακριτές περιοχές του

1.3.2 Νανοεργαλεία και νανοσυσκευές

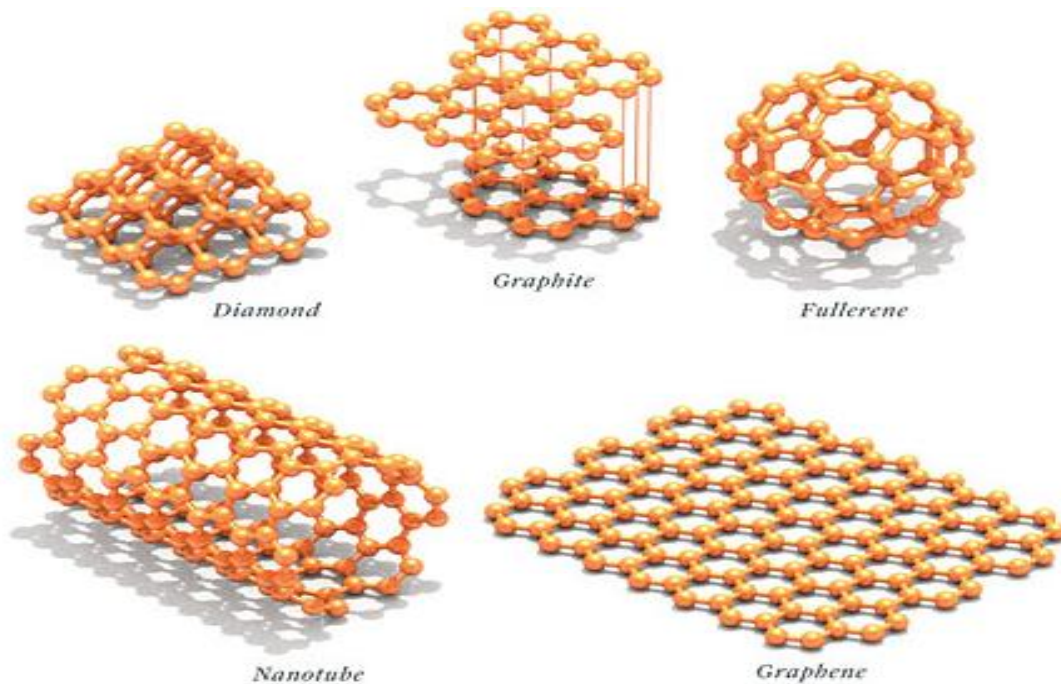
Νανοεργαλεία και νανοσυσκευές ονομάζονται οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται για τον χειρισμό και τη διερεύνηση ζητημάτων στη νανοκλίμακα. Τέτοια είναι το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης, οι συσκευές νανολιθογραφίας και τα εργαλεία απόθεσης στρώματος ατόμων με εφαρμογές όπως η νανολιθογραφία (Σχήμα 1.6), η χημική απόθεση ατμών και η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων νανοδομημένων υλικών. Επίσης σε αυτήν την υποκατηγορία ανήκουν υλικά υψηλής καθαρότητας, νανοϋλικά, ημιαγώγιμα οργανικά μόρια και διάφορα χημικά προϊόντα. Ο τομέας αυτός συνεχώς εξελίσσεται με πολλές καινοτομίες να είναι προς εφαρμογή, όπως οι νανοαισθητήρες, τα συστήματα χορήγησης φαρμάκων και οι νανοηλεκτρονικές συσκευές μνήμης.



Σχήμα 1.6: Εργαλείο νανολιθογραφίας Dip Pen

1.4 ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Ο άνθρακας απαντάται στη φύση σε διάφορες αλλοτροπικές μορφές και η κάθε μια από αυτές παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες, με χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτό της σύγκρισης του διαμαντιού με το γραφίτη. Στο Σχήμα 1.7 αναφερόμαστε σε μερικές από αυτές τις μορφές [5].



Σχήμα 1.7: Ατομικές δομές α) Διαμάντι β) Γραφίτης γ) Φουλερένιο
δ) Νανοσωλήνας άνθρακα ε) Γραφένιο

1.4.1 Διαμάντι

Το διαμάντι αποτελεί ίσως τη γνωστότερη μορφή άνθρακα (Σχήμα 1.8). Οι εξαιρετικές μηχανικές, οπτικές και θερμικές του ιδιότητες το κάνουν υλικό μεγάλης αξίας. Χρησιμοποιείται κυρίως για τη κατασκευή κοσμημάτων και για τη κατεργασία σκληρών υλικών.



Σχήμα 1.8: Το διαμάντι

Η ατομική δομή του διαμαντιού (Σχήμα 1.7) έχει ως εξής: Κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών sp^3 δεσμών σχηματίζοντας κανονικό τετράεδρο και μεταξύ τους γωνίες των 109° .

1.4.2 Γραφίτης

Ο γραφίτης όπως προαναφέρθηκε έχει πολύ διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με το διαμάντι. Είναι αδιαφανές και πολύ μαλακό υλικό και στη κανονική του μορφή έχει ακανόνιστο σχήμα (Σχήμα 1.9). Χρησιμοποιείται σε αρκετές εφαρμογές όπως στη κατασκευή των κοινών μολυβιών και των μπαταριών καθώς και στους πυρηνικούς αντιδραστήρες, ως επιβραδυντής νετρονίων.

Τα άτομα του άνθρακα στο γραφίτη ενώνονται μέσω ισχυρών υβριδικών δεσμών sp^2 σχηματίζοντας ένα επίπεδο από εξαγωνικά πλέγματα. Τα επίπεδα που προκύπτουν ενώνονται με ασθενείς δεσμούς Van der Waals δημιουργώντας στρώσεις, γεγονός που δικαιολογεί τη μαλακότητα του υλικού αυτού.



Σχήμα 1.9: Γραφίτης

1.4.3 Γραφένιο-Νανοσωλήνες άνθρακα-Φουλερένια

Το γραφένιο αποτελεί τη μοναδιαία στρώση του γραφίτη. Οι νανοσωλήνες και τα φουλερένια άνθρακα έχουν τη δομή του φύλλου γραφενίου εάν αυτό τυλιχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε να σχηματίσει σωλήνα και σφαίρα αντίστοιχα. Οι δομές τις υποενότητας αυτής αναλύονται περαιτέρω στο κεφάλαιο 2.

2. ΝΑΝΟΔΟΜΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ

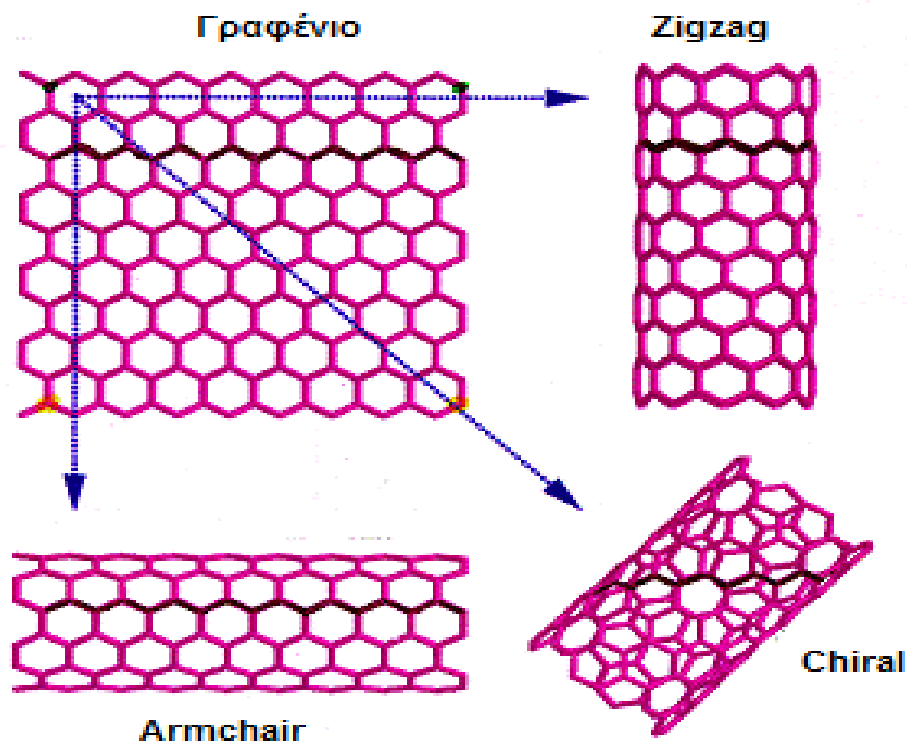
Σε αυτό το κεφάλαιο πραγματοποιείται ανάλυση των νανοδομών άνθρακα και αναφέρονται μερικές από τις εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται. Οι δομές αυτές αποτελούν την ιδεατή κατάσταση ισορροπίας που προκύπτει από την ελαχιστοποίηση της δυναμικής ενέργειας, βάσει της οποίας υπολογίζονται οι συντεταγμένες των ατόμων σε ένα ορισμένο καρτεσιανό σύστημα.

2.1 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούν μια από τις δομές που αποτελούνται από φύλλο γραφενίου τυλιγμένο σε κυλινδρική μορφή. Η παρακάτω υποενότητα αναλύει αυτές τις νανοδομές.

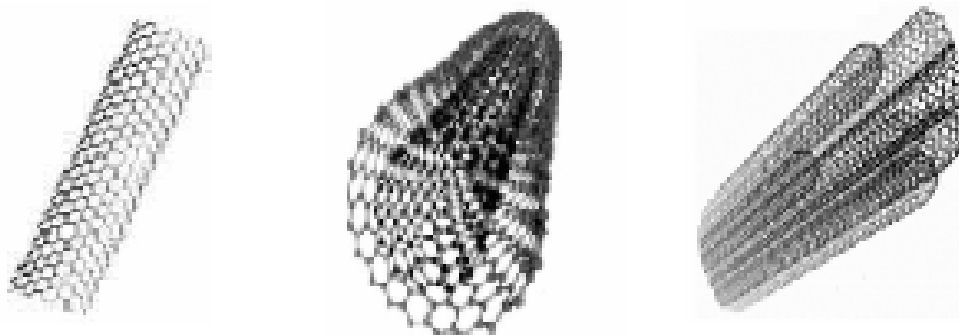
2.1.1 Μορφολογική δομή νανοσωλήνων άνθρακα

Τα άτομα άνθρακα δύναται να παραταχθούν με διαφορετικό τρόπο στη κυλινδρική δομή του νανοσωλήνα άνθρακα, ανάλογα με τον τρόπο τύλιξης του φύλλου γραφενίου [17]. Έτσι διακρίνονται τρία είδη νανοσωλήνων όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1, zigzag, armchair, και chiral.



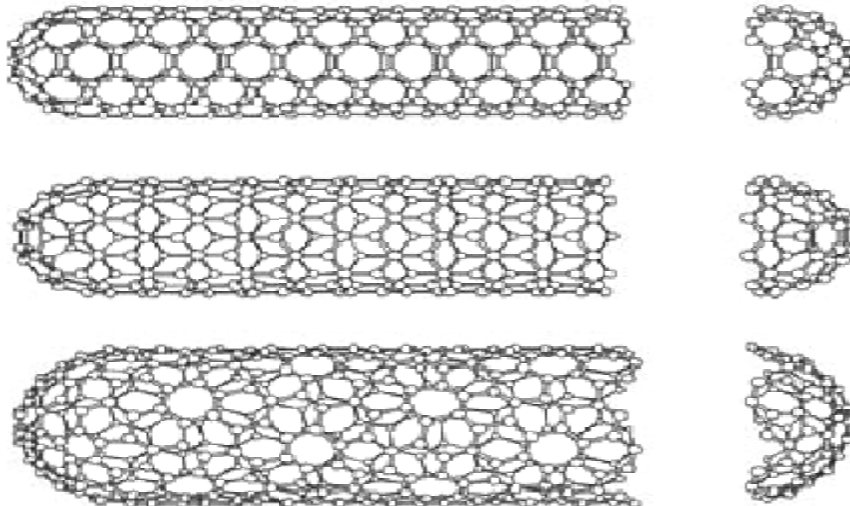
Σχήμα 2.1: Σχηματικό διάγραμμα του τρόπου τύλιξης του εξαγωνικού πλέγματος γραφενίου για το σχηματισμό νανοσωλήνα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα χωρίζονται σε μονοφλοιικοί (Single Wall Carbon Nanotubes, SWCNT) και πολυφλοιικοί (Multi-wall Carbon Nanotubes, MWCNT) ανάλογα με το πλήθος των κυλινδρικών τους στρώσεων. Στη πρώτη περίπτωση η διάμετρος είναι 1-2nm, ενώ στη δεύτερη μπορεί να φτάσει τα 100nm. Επίσης το μήκος τους βρίσκεται συνήθως στη μικρο-κλίμακα και όταν ομαδοποιούνται δημιουργούν μια συστοιχία νανοσωλήνων (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2: α) μονοφλοιικός, β) πολυφλοιικός, γ) συστοιχία

Τα άκρα των νανοσωλήνων άνθρακα είναι δυνατόν να αποτελούνται από ημισφαιρικές δομές όπως βλέπουμε στο Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3: Κλειστά άκρα νανοσωλήνα

Όπως αναφέραμε παραπάνω οι νανοσωλήνες άνθρακα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο τύλιξης του φύλλου γραφενίου. Η μορφολογική δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα καθορίζεται από το χειραλικό διάνυσμά και τη κρίσιμη χειραλική γωνία θ (Σχήμα 2.4).



Σχήμα 2.4: Χειραλικό διάνυσμα και χειραλική γωνία

Το χειραλικό διάνυσμα ορίζεται από τους ακέραιους n, m και από τα μοναδιαία διανύσματα του γραφιτικού πλέγματος $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$, όπως φαίνεται στη Σχέση 2.1. Ο κύλινδρος σχηματίζεται όταν το φύλλο γραφενίου τυλιχθεί με τέτοιο τρόπο ώστε τα δύο άκρα του διανύσματος \mathbf{C}_h να συμπέσουν. Στις δύο ακραίες περιπτώσεις αναδίπλωσης προκύπτουν οι γνωστές δομές zig-zag και armchair όπου $m=0$ και $n=m$, αντίστοιχα.

$$\mathbf{C}_h(n, m) = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (2.1)$$

Η χειραλική γωνία θ είναι η γωνία μεταξύ των \mathbf{C}_h και \mathbf{a}_1 διανυσμάτων και ορίζεται από τη Σχέση 2.2. Επίσης d_t ονομάζουμε τη διάμετρο του νανοσωλήνα που υπολογίζεται από τη Σχέση 2.3. Οι Σχέσεις αυτές υπολογίζονται μέσω των ακεραίων αριθμών n και m .

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m}} \quad (2.2)$$

$$d_t = \frac{1}{p} \sqrt{n^2 + m^2 + n \cdot m} \cdot a \quad (2.3)$$

Με a συμβολίζεται το μήκος του μοναδιαίου νανοσωλήνα άνθρακα. Σημειώνεται ότι αν το μήκος δεσμού μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα είναι 1.42\AA τότε ισχύει η Σχέση 2.4.

$$a = \sqrt{3}a_{c-c} \quad (2.4)$$

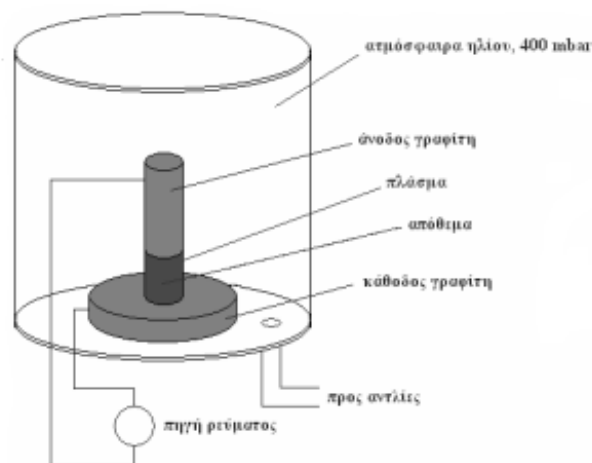
Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι από τα ισχυρότερα υλικά με εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες που ξεπερνούν το 1TPa σε μέτρο ελαστικότητας και τα 60

GPa σε αντοχή. Επίσης είναι χαμηλής πυκνότητας υλικό (περίπου 1.3g/cm^3) και έχει εξίσου καλές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες.

2.1.2 Μέθοδοι παρασκευής νανοσωλήνων άνθρακα

Στη παραγωγή νανοσωλήνων άνθρακα κυριαρχούν τέσσερις μέθοδοι οι οποίες λαμβάνουν χώρα στην αέρια φάση [2,15].

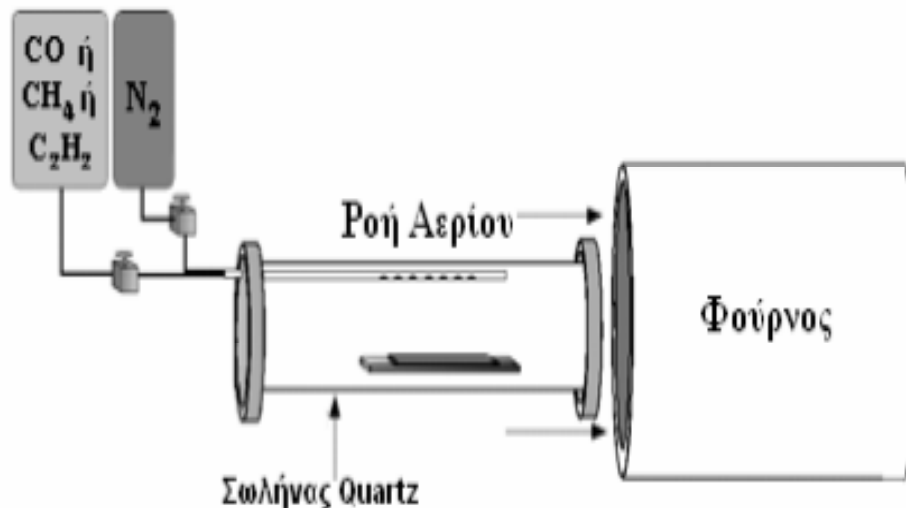
- Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη (Carbon Arc ή Arc Discharge) (Σχήμα 2.5) όπου χρησιμοποιούνται δύο ηλεκτρόδια γραφίτη για την ηλεκτρική εκκένωση παρουσία συνεχούς ρεύματος υψηλής εντάσεως.



Σχήμα 2.5: Ηλεκτρική εκκένωση παρουσία γραφίτη

- Εξαέρωση γραφίτη μέσω παλμικού λέιζερ (Laser Ablation ή Pulsed Laser Vaporization-PLV) όπου παράγονται νανοσωλήνες άνθρακα παρουσία καταλύτη και αδρανούς αερίου. Η μέθοδος αυτή είναι χαμηλότερη σε κόστος από τη προηγούμενη λόγω της μη χρήσης ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου.
- Εναπόθεση αερίων υδρογονανθράκων (Chemical Vapor Deposition-CVD) (Σχήμα 2.6). Σε αυτή τη μέθοδο χρησιμοποιείται ως πηγή άνθρακα ένας

υδρογονάνθρακας, όπως το μεθάνιο ή το ακετυλένιο. Με τη χρήση καταλύτη για τη διάσπαση σε καθαρό άνθρακα και την ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών οδηγούμαστε σε παραγωγή νανοσωλήνων. Κύρια πλεονεκτήματα αποτελούν οι χαμηλές απαιτήσεις σε ενέργεια και θερμοκρασίες, καθώς επίσης και η υψηλή καθαρότητα των προϊόντων.



Σχήμα 2.6: Χημική εναπόθεση αερίων υδρογονανθράκων

- Μετατροπή μονοξειδίου του άνθρακα υπό υψηλή πίεση (High Pressure CO Conversion-HiPCO) δίνεται η δυνατότητα μαζικής παραγωγής νανοσωλήνων μονών τοιχωμάτων. Η μέθοδος χρησιμοποιεί πηγή άνθρακα CO και $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ως πρόδρομο διαλύτη. Η διαδικασία παραγωγής περιλαμβάνει τη θερμική αποικοδόμηση του $\text{Fe}(\text{CO})_5$ που οδηγεί σε συσσωματώματα σιδήρου όπου μέσω επιφανειακών αντιδράσεων δημιουργούνται νανοσωλήνες.

2.2 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

Τα φουλερένια άνθρακα αποτελούν τη σφαιρική μορφή των φύλλων γραφενίου. Θεωρώντας τα φύλλα γραφενίου και τους νανοσωλήνες άνθρακα ως διδιάστατης και μονοδιάστατης μορφής υλικά αντίστοιχα, μπορούμε να θεωρήσουμε τα φουλερένια ως μηδενικής διάστασης υλικά.

2.2.1 Μορφολογική δομή φουλερενίων άνθρακα

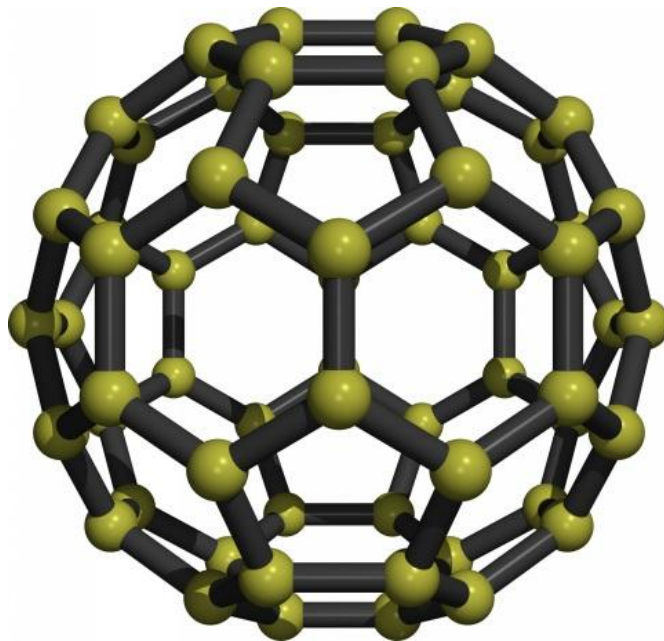
Τα φουλερένια άνθρακα (fullerenes) είναι κλειστές αρωματικές ενώσεις που αποτελούνται από άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα (από 32 έως 600) κατανομημένων έτσι ώστε να σχηματίζουν πενταγωνικές και εξαγωνικές έδρες. Οι κορυφές των εδρών είναι άτομα C και οι ακμές είναι οι δεσμοί. Δεν υπάρχουν ελεύθερα σθένη και ως εκ τούτου τα φουλερένια έχουν μεγάλη χημική σταθερότητα.

Τα φουλερένια αποτελούν δομές με ιδιαίτερη συμμετρία. Η διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 0.7 και 1.5nm. Κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία γειτονικά του ακριβώς όπως στις δομές των προηγούμενων ενοτήτων. Ωστόσο το τέλειο φύλλο γραφενίου αποτελείται από εξάγωνα άνθρακα και δεν θα μπορούσε να δημιουργήσει κλειστή δομή. Σύμφωνα με την εξίσωση Euler [12] η οποία συσχετίζει τις κορυφές V , τις ακμές E , και τις πλευρές F ενός απλού πολύεδρου και με τη προϋπόθεση ότι κάθε άτομο συνδέεται ακριβώς με τρία γειτονικά, προκύπτουν οι Σχέσεις 2.5 και 2.6.

$$V - E + F = 2 \quad (2.5)$$

$$3n_3 + 2n_4 + n_5 - n_7 - 2n_8 - 3n_9 - \dots = 12 \quad (2.6)$$

όπου n_i ο αριθμός πολυγώνων με i πλευρές. Σύμφωνα με τη Σχέση 2.6 η ενσωμάτωση ακριβώς δώδεκα πενταγωνικών πολυέδρων στο μόριο των φουλερενίων προσδίδει το κλειστό σχήμα τους. Δεδομένου ότι τα φουλερένια μπορούν να ενσωματώσουν τόσο πενταγωνικά όσο και εξαγωνικά πολύεδρα ο γενικός τύπος στον οποίο υπακούουν είναι C_{20+2n} με 12 πενταγωνικά και οποιονδήποτε αριθμό εξαγωνικών πολυέδρων. Σημειώνεται ότι το $n \neq 1$ διότι δεν μπορεί να κατασκευαστεί φουλερένιο C_{22} μόνο με αυτά τα δύο είδη πολυέδρων. Στο Σχήμα 2.7 απεικονίζεται η δομή ενός φουλερενίου C_{60} .



Σχήμα 2.7: Ατομική δομή φουλερενίου C_{60}

Τα φουλερένια έχουν πολύ καλές φωτοφυσικές ιδιότητες που τα καθιστούν ενδιαφέροντα ως δομικά στοιχεία για εφαρμογές παρασκευής φωτοσυνθετικών κεραιών ή μοντέλων κέντρων αντίδρασης. Ακόμη η αλληλεπίδραση τους με ορατή ή υπεριώδη ακτινοβολία οδηγεί στην αλλαγή της κατάστασης των μορίων από τη θεμελιώδη στη διεγερμένη.

2.2.2 Μέθοδοι παρασκευής φουλερενίων άνθρακα

Οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής φουλερενίων [13] είναι οι παρακάτω:

- Ωμική θέρμανση ράβδων άνθρακα υπό κενό μέσω εκκενώσεων πλάσματος συνεχούς ή εναλλασσόμενου ρεύματος.
- Οξειδωτική ανάφλεξη μιγμάτων βενζολίου/αργού.

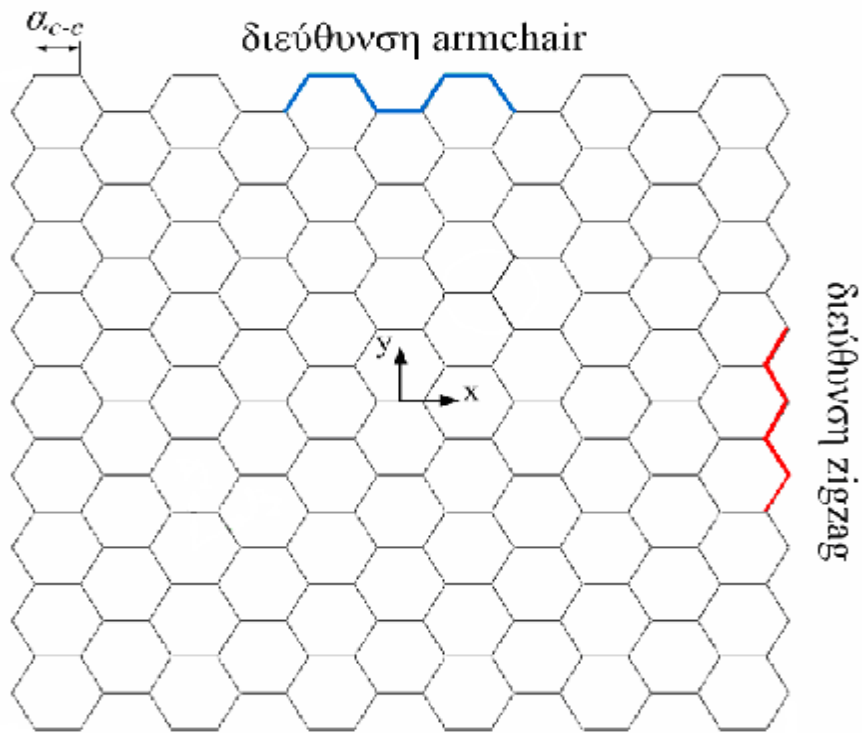
Με τη χρήση αυτών των μεθόδων παράγονται κυρίως φουλερένια C_{60} και C_{70} ενώ παράλληλα σχηματίζονται και διάφορες προσμίξεις όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες και η αιθάλη. Το γεγονός αυτό καθιστά υποχρεωτική τη περαιτέρω επεξεργασία του μίγματος φουλερενίων με την εκχύλιση από κατάλληλους διαλύτες προκειμένου να διαχωριστούν τα προϊόντα αυτά.

2.3 ΦΥΛΛΟ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Τα φύλλα γραφενίου ανακαλύφθηκαν μόλις πριν από λίγα χρόνια φέρνοντας νέες εξελίξεις στη νανοεπιστήμη και αποτελούν αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Παρακάτω αναλύεται η νανοδομή των υλικών αυτών.

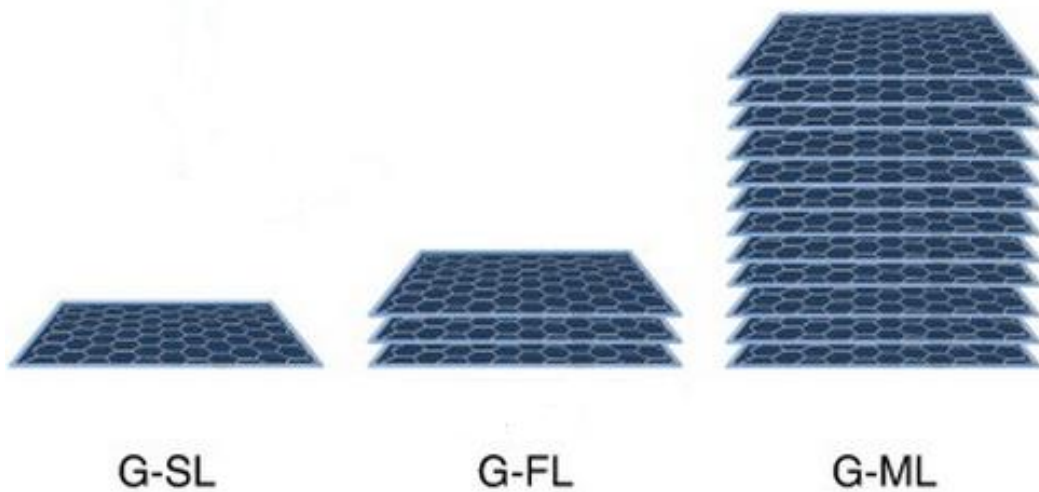
2.3.1 Μορφολογική δομή φύλλου γραφενίου

Το φύλλο γραφενίου αποτελεί το μόλις ενός ατόμου πάχους μοναδιαίο φύλλο γραφίτη (Σχήμα 2.8). Τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με υβριδικούς sp^2 δεσμούς σχηματίζοντας εξαγωνικής δομής επίπεδο. Η απομόνωση του φύλλου γραφενίου από το γραφίτη αποτέλεσε σημαντική ανακάλυψη καθώς η γεωμετρία του το καθιστά υλικό με εξαιρετικό συνδυασμό ιδιοτήτων.



Σχήμα 2.8: Δομή φύλλου γραφενίου

Τα φύλλα γραφενίου έχουν zigzag και armchair διευθύνσεις [4], ενώ τα άτομα βρίσκονται σε απόσταση a_{c-c} και σχηματίζουν γωνία 120° όπως δείχνει το παραπάνω Σχήμα. Ακόμη υπάρχουν και διάφορες δομές όπως το γραφένιο λίγων και πολλών στρώσεων οι οποίες παρουσιάζουν ενδιάμεσες ιδιότητες σε σχέση με το μονό φύλλο γραφενίου και τον γραφίτη (Σχήμα 2.9).

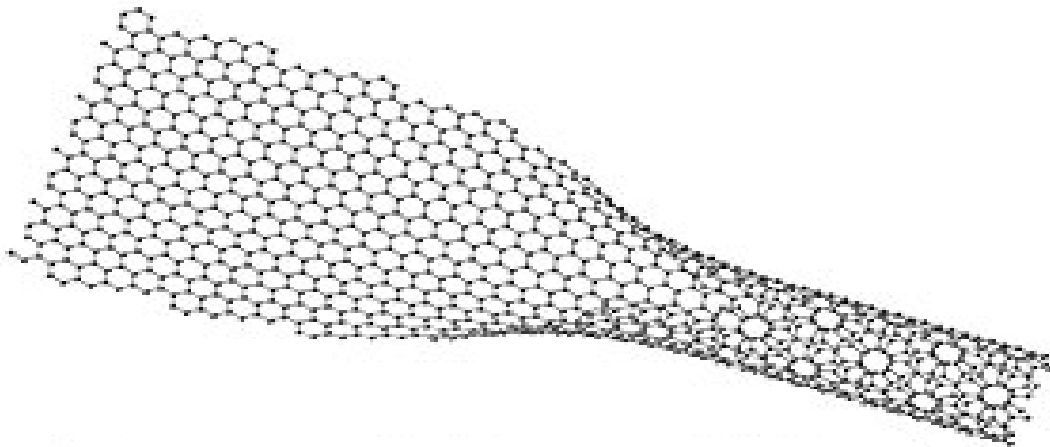


Σχήμα 2.9: Γραφένιο μονής στρώσης και γραφένιο λίγων και πολλών στρώσεων

2.3.2 Μέθοδοι παρασκευής φύλλων γραφενίου

Οι κύριες μέθοδοι παραγωγής φύλλων γραφενίου [3] είναι οι εξής:

- Χημική εναπόθεση ατμού φύλλων γραφενίου/γραφίτη όπου είναι δυνατόν να παραχθούν φύλλα γραφενίου μεγάλου εμβαδού (1 cm^2)
- Παραγωγή φύλλων γραφενίου από νανοσωλήνες άνθρακα με τη χρήση καταλυτικών σωματιδίων (Σχήμα 2.10)
- Λιθογραφία σάρωσης σήραγγας
- Μικρομηχανική διάσπαση φύλλων γραφενίου με χρήση ειδικής κολλητικής ταινίας επαναλαμβανόμενης χρήσης όπου τα φύλλα γραφενίου που παράγονται έχουν επιφάνεια έως μερικές δεκάδες τετραγωνικά μικρόμετρα.



Σχήμα 2.10: Παραγωγή φύλλου γραφενίου από νανοσωλήνα άνθρακα

2.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΎΛΙΚΩΝ

Οι εφαρμογές των νανοϋλικών είναι πολλές και συνεχίζουν να αυξάνονται σε αριθμό. Οι κυριότεροι κλάδοι στους οποίους γίνεται εφαρμογή τα τελευταία χρόνια είναι των υλικών της ιατρικής, της ηλεκτρονικής, και της ενέργειας.

2.4.1 Ενίσχυση υλικών

Η ανακάλυψη των νανοϋλικών άνοιξε νέους ορίζοντες στην επιστήμη των υλικών. Χάρη σε αυτά δίνεται η δυνατότητα ενίσχυσης συμβατικών υλικών δημιουργώντας νανოსύνθετα υλικά με πολύ ανώτερες ιδιότητες. Έτσι, αποκτώνται πολλά πλεονεκτήματα όπως η εξοικονόμηση υλικού, χώρου και ενέργειας. Η ενίσχυση υλικών αποτελεί απαρχή για νέες εφαρμογές καθώς είτε χρησιμοποιούνται σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές, είτε αντικαθιστούν αυτά που ως τώρα χρησιμοποιούσαμε. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η ενίσχυση του σκυροδέματος (αυτοσυμπυκνούμενο σκυρόδεμα) και η ενίσχυση τμημάτων οχημάτων και αεροσκαφών. Περεταίρω ανάλυση πραγματοποιείται στο κεφάλαιο 3.

2.4.2 Ιατρική

Η εφαρμογή της νανοτεχνολογίας στον τομέα αυτό καλείται νανοϊατρική [8]. Κύριος σκοπός της νανοϊατρικής είναι η βελτίωση της διάγνωσης και της θεραπείας, με τη βοήθεια των επιτευγμάτων της νανοτεχνολογίας. Οι κατηγορίες νανοδομών που αφορούν τη διαγνωστική ιατρική είναι δύο, οι βιοαισθητήρες και οι συσκευές μοριακής απεικόνισης. Στη θεραπευτική ιατρική ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο παίζει η επιλεκτική μεταφορά φαρμάκων σε ιστούς και όργανα και η ελεγχόμενη απελευθέρωση των φαρμάκων σε κύτταρα για την όσο το δυνατόν αποτελεσματικότερη θεραπεία των ασθενειών. Τα κύρια πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν οι νανομεταφορείς σε αντίθεση με τους άλλους μεταφορείς φαρμάκων είναι το μικρό τους μέγεθος, το οποίο τους βοηθάει να υπερπηδήσουν φυσιολογικά εμπόδια που συναντούν στο ανθρώπινο σώμα και να εισέλθουν στα κύτταρα αυτού. Για παράδειγμα, οι νανομεταφορείς μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την θεραπεία ενάντια στον καρκίνο ως

συστήματα στοχευόμενης χορήγησης φαρμάκων με μειωμένη τοξικότητα και παρενέργειες, εξαιτίας της ικανότητας τους να διεισδύουν στους καρκινικούς όγκους.

2.4.3 Ηλεκτρονική

Στην ηλεκτρονική [11] έχουν αναπτυχθεί διάφορες νανοδιατάξεις οι οποίες χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες. Η πρώτη από αυτές αναφέρεται στις συσκευές κβαντικού φαινομένου στερεάς κατάστασης (solid-state quantum effect) και στις συσκευές μονού ηλεκτρονίου (single-electron), ενώ η δεύτερη αναφέρεται στις μοριακές ηλεκτρονικές συσκευές. Η λειτουργία των συσκευών και των δύο παραπάνω κατηγοριών βασίζεται στα διάφορα κβαντικά φαινόμενα που εμφανίζονται στη νανοκλίμακα. Παράδειγμα συσκευών της πρώτης κατηγορίας είναι οι κβαντικές τελείες (quantum dots) οι οποίες βρίσκουν εφαρμογή στις οπτικές και οπτοηλεκτρονικές συσκευές, στη κβαντική πληροφορική και στην αποθήκευση πληροφοριών. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν συσκευές όπως οι μοριακές δίοδοι εκπομπής φωτός (light-emitting diode, LED) των οποίων οι εξωτερικές κβαντικές αποδόσεις φτάνουν κοντά στο 4% και μπορούν να χρησιμοποιηθούν έως και για το φωτισμό ενός ολόκληρου δωματίου.

2.4.4 Ενέργεια και περιβάλλον

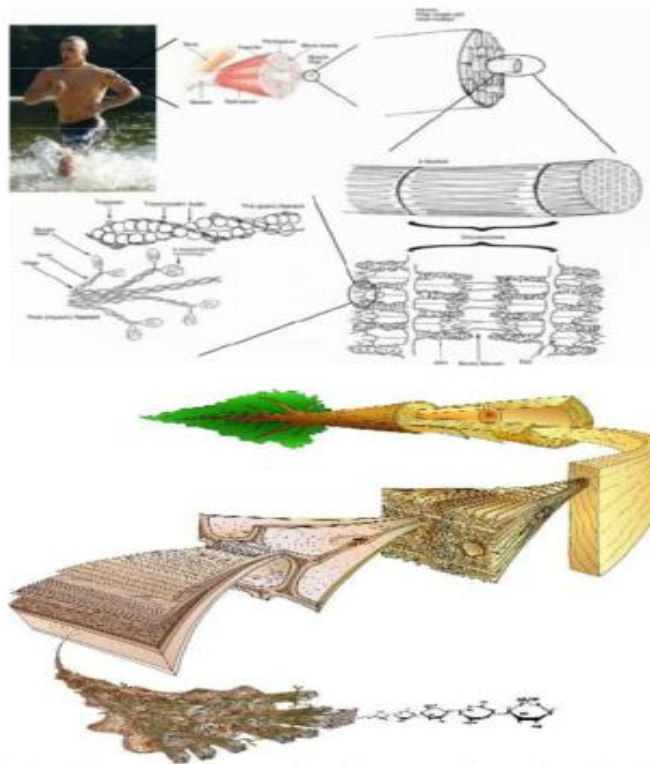
Η αύξηση του πληθυσμού και η αυξανόμενη κατά κεφαλή ενεργειακή κατανάλωση έχουν ήδη προκαλέσει αρκετές αλλαγές στο κλίμα, τη βιοποικιλότητα και την ποιότητα του αέρα, του νερού και του εδάφους. Κατά συνέπεια η εξέλιξη της τεχνολογίας στον τομέα της ενέργειας καθίσταται καθοριστικής σημασίας ζήτημα. Οι ενεργειακές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας αφορούν τη παραγωγή, την αποθήκευση και την εξοικονόμηση ενέργειας. Πιο

αναλυτικά, κατά τη παραγωγή ενέργειας, η νανοτεχνολογία βρίσκει εφαρμογή στα φωτοβολταϊκά συστήματα και στις κυψέλες καυσίμων. Στον τομέα της αποθήκευσης ενέργειας κύριο ρόλο έχουν οι επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ενώ στον τομέα της εξοικονόμησης, εφαρμογές αφορούν την αποτελεσματικότερη μόνωση κτιρίων με νανοπορώδη υλικά, γυαλιά χαμηλής εκπομπής επικαλύψεις και χρώματα νανοσωματιδίων.

3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ ΠΕΡΙ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η συνεχής εξέλιξη των υλικών είναι απόλυτα συνδεδεμένη με την ανάπτυξη του ανθρώπινου πολιτισμού και την εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Από την λίθινη εποχή, στην εποχή του χαλκού και του σιδήρου καταλήγοντας στον 20ο αιώνα, που χαρακτηρίζεται εποχή των συνθετικών υλικών λόγω της ευρείας και μαζικής χρησιμοποίησης πολυμερικών σύνθετων υλικών σε πληθώρα εφαρμογών. Σύνθετο υλικό ορίζεται εκείνο το υλικό το οποίο αποτελείται από δυο ή περισσότερα υλικά συνδεδεμένα μακροσκοπικά ή μικροσκοπικά, έτσι ώστε να προκύπτει ένα πολυφασικό σύστημα με φυσικές ιδιότητες διαφορετικές από τις φυσικές ιδιότητες των αρχικών υλικών, τα οποία δύνανται όμως σε πολλές περιπτώσεις να διατηρούν αρκετές από τις αρχικές τους φυσικές ιδιότητες [1]. Τα σύνθετα υλικά απαντώνται στην φύση ως φυσικά σύνθετα υλικά (Σχήμα 3.1), ενώ τα τεχνητά σύνθετα υλικά είναι αποτέλεσμα της επιστημονικής εξέλιξης και της τεχνολογικής ανάπτυξης. Ακόμα, προκύπτουν με την ανάμειξη των επιμέρους συστατικών σε μακροσκοπική κλίμακα και δεν είναι διαλυτά το ένα στο άλλο. Τη συνεχή φάση την ονομάζουμε μήτρα και την ασυνεχή φάση, ενίσχυση ή έγκλεισμα. Το ενισχυτικό μέσο είναι εκείνο που φέρει τελικά τα ασκούμενα μηχανικά φορτία ενώ η μήτρα έχει το ρόλο του μέσου μεταφοράς των φορτίων καθώς και της προστασίας του ενισχυτικού μέσου. Τέλος, ως ξεχωριστή φάση μπορεί να θεωρηθεί και η ενδιάμεση φάση ή διεπιφάνεια, δηλαδή η κοινή επιφάνεια των επιμέρους συστατικών, καθώς και η περιοχή κοντά σε αυτή (σε βάθος μερικών nm). Ο ρόλος της διεπιφάνειας είναι πολύ σημαντικός όσον αφορά τις μικροσκοπικές και μακροσκοπικές ιδιότητες του σύνθετου υλικού.



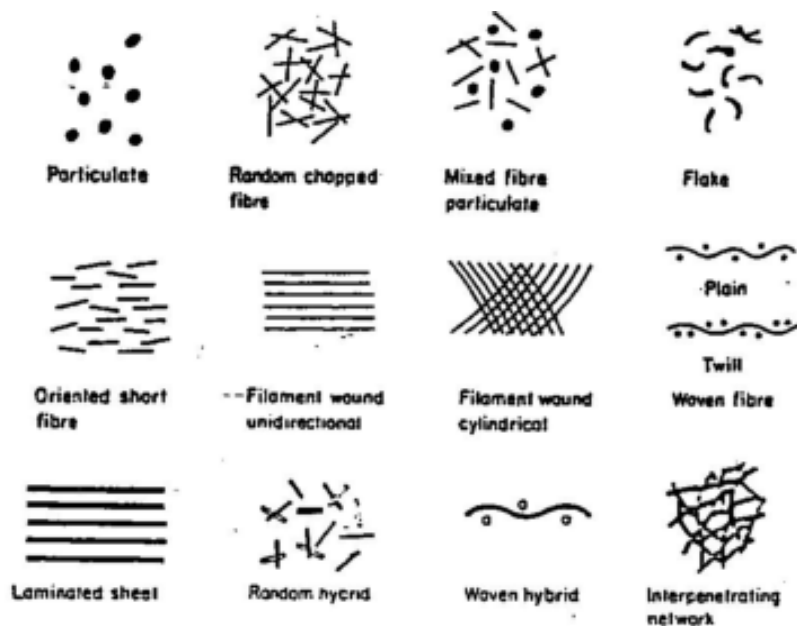
Σχήμα 3.1: Φυσικά σύνθετα υλικά

3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες σύνθετων υλικών ανάλογα με το κριτήριο κατηγοριοποίησης. Τα κριτήρια αυτά είναι πολλά σε αριθμό και μπορεί να συνδέονται με τον τύπο της ενίσχυσης ή της μήτρας αλλά και με πολλά άλλα χαρακτηριστικά. Κανείς δεν μπορεί να εγγυηθεί ότι η ταξινόμηση με έναν συγκεκριμένο τρόπο είναι δυνατό να περιλαμβάνει όλα τα σύνθετα υλικά που υπάρχουν. Στις επόμενες ενότητες πραγματοποιείται η περιγραφή των κυριότερων κριτηρίων ταξινόμησης.

3.2.1 Ταξινόμηση με βάση τον τύπο ενίσχυσης

Η φάση της ενίσχυσης αποτελεί το ισχυρό κομμάτι των σύνθετων υλικών. Κατά κύριο λόγο, οι επιθυμητές ιδιότητες επιτυγχάνονται επιλέγοντας τον κατάλληλο τύπο και υλικό ενίσχυσης. Έχουν επιφορτιστεί με το να φέρουν εις πέρας τις αυξημένες μηχανικές απαιτήσεις που χαρακτηρίζουν τα σύνθετα υλικά, μίας και είναι εκείνες που παραλαμβάνουν τα φορτία. Για τον λόγο αυτό και οι ενισχύσεις που χρησιμοποιούνται έχουν μηχανικές ιδιότητες κατά πολύ ανώτερες από το υλικό της μήτρας, προσδίδοντας στο σύνθετο υλικό αυξημένη αντοχή και δυσκαμψία. Οι τύποι ενίσχυσης που χρησιμοποιούνται είναι πολλοί και διαφέρουν ως προς το μέγεθος την γεωμετρία και τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2: Διάφοροι τύποι εγκλεισμάτων

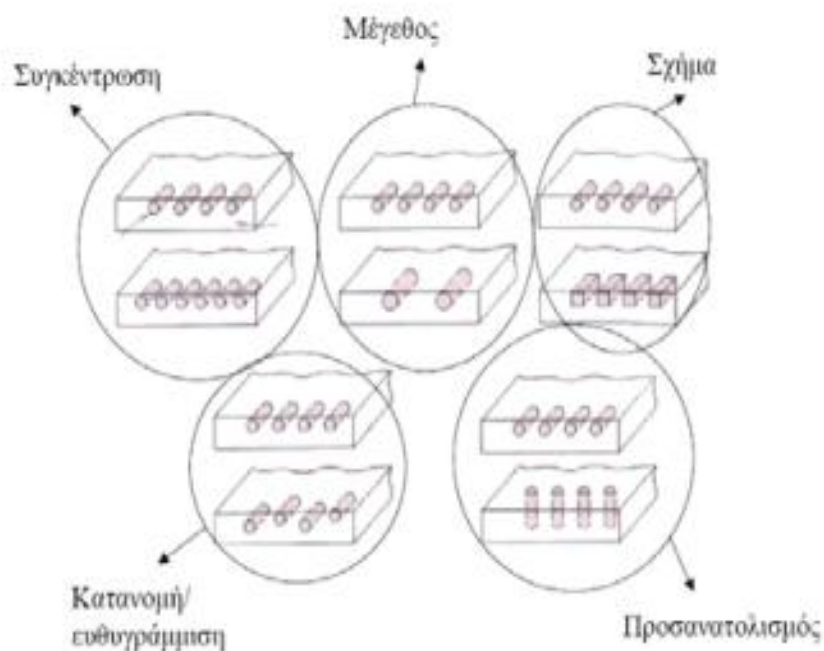
Με κριτήριο το μέγεθος της κλίμακας του ενισχυτικού μέσου τα σύνθετα υλικά διαχωρίζονται ως εξής:

- Νανοσύνθετα, με έγκλεισμα μεγέθους περίπου 10^{-9} m
- Μικροσύνθετα, με έγκλεισμα μεγέθους περίπου 10^{-6} m και

- Μακροσύνθετα, με έγκλεισμα μεγέθους μεγαλύτερα έως πολύ μεγαλύτερα των 10^{-6} m

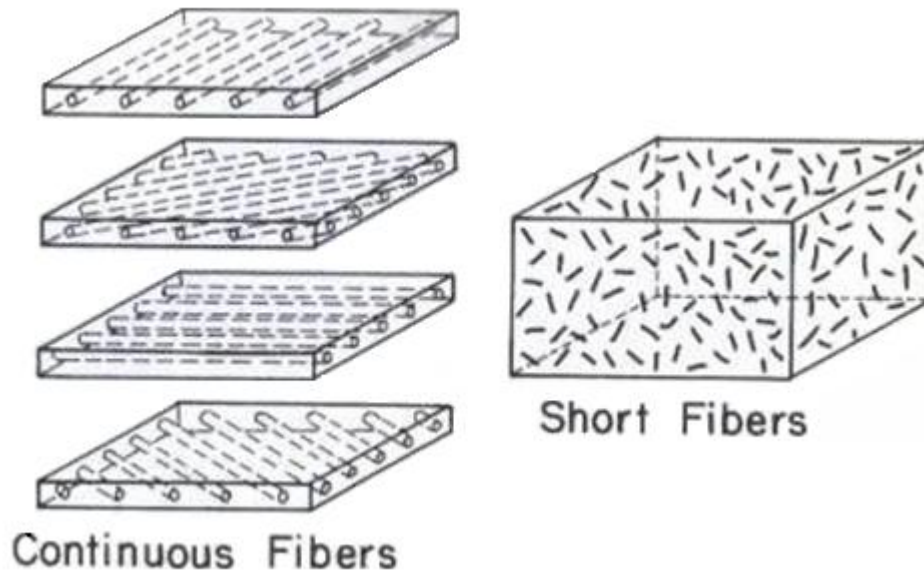
Ακόμα, οι ιδιότητες των συνθέτων υλικών εξαρτώνται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά, τη φύση και την περιεκτικότητα των εγκλεισμάτων. Για το λόγο αυτό, απαιτείται εξαιρετικά καλός σχεδιασμός και επιλογή των κατάλληλων υλικών έτσι ώστε να μπορέσουν να συνδυαστούν μεταξύ τους και το σύνθετο υλικό να παρουσιάζει τις καλύτερες δυνατές ιδιότητες. Με βάση τον τύπο του εγκλείσματος [14,21], τα σύνθετα υλικά διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

Ινώδη Σύνθετα Υλικά (Fibrous Composite Materials) Οι τύποι ινώδους ενίσχυσης ποικίλλουν ανάλογα με τη συγκέντρωση, το μέγεθος, τη γεωμετρία, τη κατανομή και τον προσανατολισμό όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.3.



Σχήμα 3.3: Μακροσκοπικοί παράγοντες που επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού συνθέτου

Ο λόγος διαμέτρου-μήκους l/d καθορίζει το είδος ίνας. Συγκεκριμένα για λόγο $l/d \leq 100$ οι ίνες χαρακτηρίζονται ως κοντές ή ασυνεχείς, διαφορετικά χαρακτηρίζονται ως μακριές ή συνεχείς (Σχήμα 3.4).

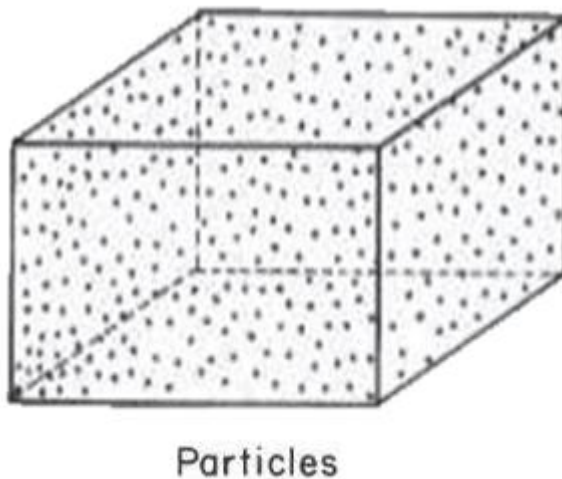


Σχήμα 3.4: Σύνθετα με συνεχείς και με ασυνεχείς ίνες

Τέλος πολύ σημαντικό πλεονέκτημα των σύνθετων και ειδικότερα των ινωδών σύνθετων υλικών αποτελεί το γεγονός ότι υπάρχει η ικανότητα ανάληψης των ασκούμενων φορτίων ακόμη και μετά την αστοχία τους. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι ίνες που σταδιακά σπάνε κατά την φάση της αστοχίας του υλικού μεταβιβάζουν τις τάσεις στις υπόλοιπες ίνες που δεν έχουν αστοχήσει ακόμα. Σε περιπτώσεις συνθέτων υλικών με ενίσχυση ινών άνθρακα, είναι δυνατό να εξακολουθούν να φέρουν φορτία έως και στο 85% της τάσης διαρροής τους. Αυτό είναι πολύ σημαντικό γιατί σημαίνει ότι ακόμη και μετά την αστοχία ενός σύνθετου υλικού, αυτό δεν θα καταρρεύσει.

Κοκκώδη Σύνθετα Υλικά (Particle Composite Materials). Το μέγεθος των κόκκων ποικίλλει από μεγάλους κόκκους (με διάμετρο έως 300 μm) έως μικρούς (σε διάμετρο μικρότερη από 10^{-8}m) και σε μορφή διασποράς. Τα κοκκώδη σύνθετα υλικά έχουν ως ενίσχυση σωματίδια τα οποία είναι

διασπαρμένα στο εσωτερικό του υλικού της μήτρας, όπως απεικονίζεται στο παρακάτω Σχήμα 3.5. Το μέγεθος ποικίλει και κυμαίνεται από μερικά nm μέχρι κάποια mm.

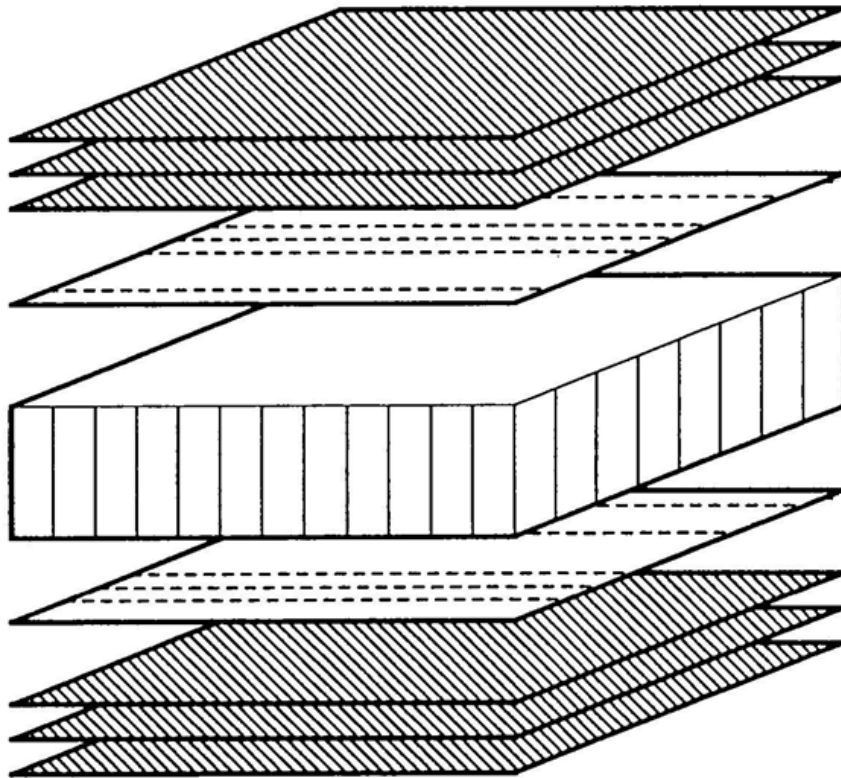


Σχήμα 3.5: Σύνθετο υλικό ενισχυμένο με κόκκους

Δομικά σύνθετα υλικά (Laminated Composite Materials). Στα δομικά σύνθετα υλικά κατατάσσονται τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά (Laminated Composites) και τα σύνθετα υλικά τύπου σάντουιτς (Sandwich). Τα πολύστρωτα σύνθετα είναι μια κατηγορία στην οποία τα υλικά της μήτρας και της ενίσχυσης είναι τοποθετημένα υπό την μορφή στρώσεων και φύλλων. Διάφορα υλικά μπορούν να σχεδιαστούν και να αποτελέσουν τα φύλλα που συνθέτουν τα πολύστρωτα σύνθετα υλικά. Το σύνθετο αυτού του τύπου έχει πολύ καλές ιδιότητες, όπως δυσκαμψία, αντοχή, αντίσταση στη διάβρωση, στη φθορά και ακουστική, θερμική μόνωση.

Τα υλικά τύπου σάντουιτς αποτελούνται από δυο λεπτές εξωτερικές πλάκες (skins) υλικού υψηλών μηχανικών ιδιοτήτων, ανάμεσα στις οποίες παρεμβάλλεται υλικό χαμηλών μηχανικών ιδιοτήτων, που καλείται υλικό πλήρωσης ή πυρήνας (filler material ή core material). Το υλικό πλήρωσης μπορεί να είναι είτε ένα αφρώδες πολυμερές, συνήθως πολυουρεθάνη, είτε κάποιο άλλο ελαφρύ μέταλλο που πολλές φορές είναι το αλουμίνιο το οποίο

είναι διαμορφωμένο σε κυψελοειδή γεωμετρία, ή τέλος ένα πολύστρωτο σύνθετο υλικό πολυμερικής μήτρας. Η σύνδεση των εξωτερικών πλακών με τον πυρήνα γίνεται συνήθως με μια πολυμερική κόλλα. Στο Σχήμα 3.6 φαίνεται ένα σύνθετο υλικό τύπου σάντουιτς.



Σχήμα 3.6: Σύνθετο υλικό τύπου σάντουιτς (sandwich)

3.2.2 Ταξινόμηση με βάση το υλικό μήτρας

Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites). Τα μεταλλικά υλικά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στα σύνθετα υλικά. Το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο είναι τα συνηθέστερα υλικά που χρησιμοποιούνται ως τύποι μήτρας. Συνήθως ο τύπος ενίσχυσης είναι κοκκώδες ή ινώδες κεραμικό υλικό. Το βασικό πλεονέκτημα μιας μεταλλικής μήτρας έναντι μιας πολυμερικής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα σε μεγαλύτερες των 300 °C, θερμοκρασία στην οποία οι

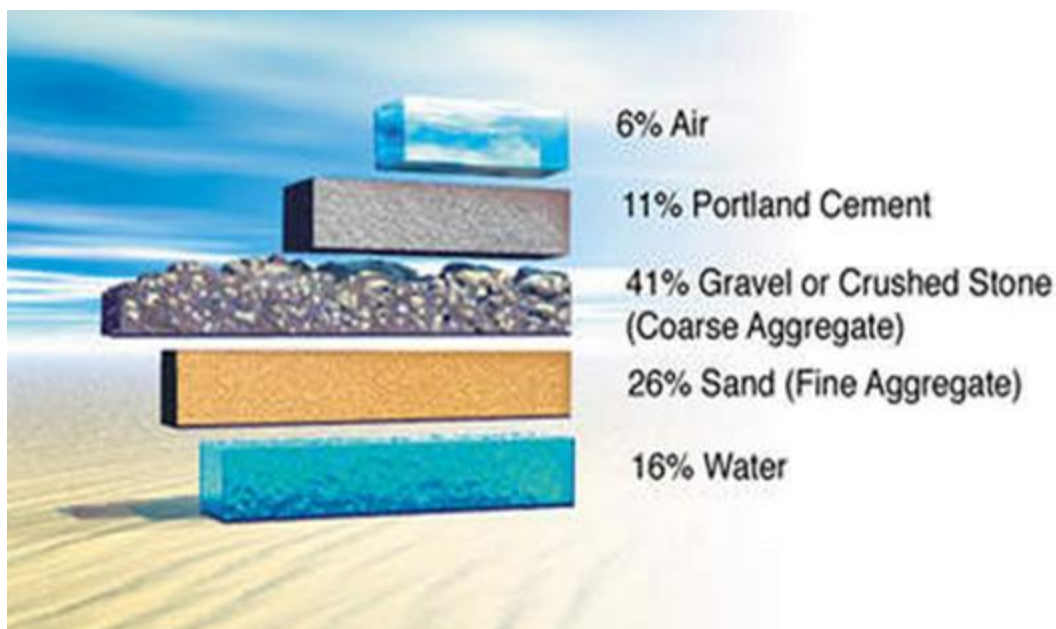
οργανικές μήτρες οξειδώνονται. Τα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας χρησιμοποιούνται, επίσης, για τις πολύ καλές μηχανικές, θερμικές και ηλεκτρικές τους ιδιότητες. Παράλληλα, μπορούν να υποστούν κατεργασίες με τις κλασικές μεθόδους και επιπρόσθετα να αποτελέσουν τμήμα μιας κατασκευής το οποίο θα ενωθεί με μια απλή κόλληση ή συγκόλληση. Η υψηλή πυκνότητά τους και η δυσκολία κατασκευής τους, αποτελούν δύο από τα βασικότερα μειονεκτήματα των μεταλλικών σύνθετων υλικών που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου βάρους και υψηλού κόστους αντίστοιχα. Τέλος, ένα μέρος των κραμάτων μετάλλων όπως τα κράματα αλουμινίου και τιτανίου με ευρύτατες εφαρμογές που αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας, μπορεί να ενταχθεί στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας.

Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites). Τα σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι ίσως η δημοφιλέστερη κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών, με πάρα πολλές εφαρμογές και προοπτικές για το μέλλον. Τα πολυμερή αποτελούν μια πολύ ξεχωριστή κατηγορία υλικών και παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρέως από τα μέσα του 20ου αιώνα για προϊόντα καθημερινής χρήσης, η επιστημονική μελέτη και έρευνα πάνω σε αυτά τα υλικά έχουν ανοδική πορεία καθώς προορίζονται για τεχνολογικά εξειδικευμένες εφαρμογές. Τα αναρίθμητα είδη πολυμερών σε συνδυασμό με τους διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης δίνουν ως αποτέλεσμα αυτή τη μεγάλη ποικιλία σύνθετων υλικών.

Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites). Τα κεραμικά είναι δύσκαμπτα και υψηλής σκληρότητας υλικά. Έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή σε εφελκυσμό, και έχουν χαμηλή πυκνότητα ενώ το βασικότερο τους πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλή πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά. Αντίθετα, το μεγαλύτερο

μειονέκτημα που τα χαρακτηρίζει είναι ότι η μικροδομή τους επηρεάζει σημαντικά τη μακρομηχανική τους συμπεριφορά. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως οι ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν ή να δημιουργηθούν στο υλικό, όπως κενά και μικρορωγμές, θα οδηγήσουν λόγω της ψαθυρότητας τους σε ταχεία διάδοση ρωγμών όταν αυτό θα υποστεί φόρτιση. Για το λόγο αυτό ως ενισχυτικά μέσα χρησιμοποιούνται ίνες ή κόκκοι που βελτιώνουν αυτή τη συμπεριφορά.

Ένα κλασικό παράδειγμα σύνθετου υλικού κεραμικής μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα είναι από μόνο του ένα σύνθετο υλικό το οποίο περιέχει σε συγκεκριμένη αναλογία ανόργανα υλικά όπως άμμο, χαλίκι, γαρμπίλι και σκύρα και προκύπτει όταν συνδυαστούν με τσιμεντοκονία και νερό (Σχήμα 3.7). Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κυρίως σε κατασκευές, ενισχυμένο με χαλύβδινες ράβδους. Έτσι προκύπτει το οπλισμένο σκυρόδεμα, το οποίο συνδυάζει την πολύ καλή αντοχή σε θλίψη του σκυροδέματος και την πολύ καλή αντοχή σε εφελκυσμό του χάλυβα.



Σχήμα 3.7: Συστατικά σκυροδέματος σε αναλογία

3.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Το γεγονός της αντικατάστασης των συμβατικών υλικών με σύνθετα σε πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια, οφείλεται στα συνδυασμένα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν σε αντίθεση με τα παραδοσιακά υλικά. Στις επόμενες παραγράφους αναφέρονται μερικά από αυτά τα πλεονεκτήματα.

Τα σύνθετα υλικά παρουσιάζουν βελτιωμένες συνολικές ιδιότητες σε σύγκριση με τις ιδιότητες των επιμέρους υλικών από τα οποία αποτελούνται. Αυτό επιτυγχάνεται με τον κατάλληλο σχεδιασμό ώστε το σύνθετο υλικό που θα προκύψει να διαθέτει όσο το δυνατό καλύτερες επιθυμητές ιδιότητες για την εκάστοτε εφαρμογή. Ο σχεδιασμός αυτός του νέου υλικού, λαμβάνει υπόψη πολλές παραμέτρους ανάλογα με την χρήση για την οποία προορίζεται, τα μέσα και το κόστος της κατασκευής του. Επιπλέον η δυνατότητα επιλογής των συστατικών υλικών κατά το σχεδιασμό αποτελεί σημαντικό πλεονέκτημα γιατί δίνεται η δυνατότητα να παραχθεί το ακριβές υλικό ανάλογα με τα δεδομένα της εφαρμογής.

Ακόμα, ένας πολύ σημαντικός λόγος για τον οποίο τα σύνθετα υλικά υπερτερούν είναι η δυνατότητα επίτευξης πολύ καλών ειδικών ιδιοτήτων. Ειδική ιδιότητα ορίζεται ως ο λόγος μίας ιδιότητας, όπως το μέτρο ελαστικότητας, προς την πυκνότητα του υλικού. Η χαμηλή πυκνότητα των υλικών αυτών είναι σημαντικό πλεονέκτημα καθώς συνεπάγεται ελαφρύτερη κατασκευή και άρα μεγιστοποίηση της απόδοσης και πολλαπλά οφέλη. Κλασσικό παράδειγμα είναι αυτό των μονοθέσιων του μηχανοκίνητου αθλητισμού που αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από σύνθετα υλικά για τη δημιουργία όσο το δυνατόν ελαφρύτερης και συνάμα ανθεκτικής κατασκευής.

3.4 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα μειονεκτήματα που χαρακτηρίζουν τα σύνθετα υλικά έχουν να κάνουν με την αστοχία τους, δηλαδή τη μείωση, ή και την ολοκληρωτική απώλεια της ικανότητάς τους να επιτελούν τον σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκαν. Οι αστοχίες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, της ενίσχυσης, της μήτρας και της μεταξύ τους συνεργασίας. Τα κύρια αίτια αστοχίας της ενίσχυσης είναι οι υπερβολικές εξωτερικές φορτίσεις που ασκούνται στο υλικό και υπερβαίνουν τις ιδιότητες, οδηγώντας στη θραύση της φάσης αυτής. Η μήτρα συχνά αστοχεί λόγω της επιβολής φορτίων που δεν παραλαμβάνονται αποτελεσματικά από την ενίσχυση εξαιτίας της πιθανής ανισοτροπίας του σύνθετου. Επίσης οι αντίξοες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως είναι η υψηλή θερμοκρασία και η υγρασία, υποβαθμίζουν τις ιδιότητες των πολυμερών που αποτελούν το πιο συνηθισμένο μητρικό υλικό. Η τελευταία αιτία αστοχίας αφορά το φαινόμενο της διεπιφανειακής αποκόλλησης. Η αποκόλληση είναι ένα είδος θραύσης κατά το οποίο λόγω υπερφόρτισης, διαρρηγνύεται ο δεσμός πρόσφυσης που έχει αναπτυχθεί μεταξύ των ενισχύσεων και της μήτρας σε ένα σύνθετο υλικό, με αποτέλεσμα τα πρωτεύοντα συστατικά του υλικού να αποκολλούνται μεταξύ τους. Τότε σταδιακά λύεται η συνεργασία μεταξύ τους και το σύνθετο υλικό δεν μπορεί πια να μεταφέρει τα φορτία όπως αρχικά σχεδιάστηκε. Ο μηχανισμός της αποκόλλησης σε ότι αφορά τα αίτια που τον προκαλούν, συνδέεται με τα χαρακτηριστικά των υλικών (ατελής πρόσφυση, ασθενής ενδιάμεση φάση), την αλληλεπίδραση μεταξύ των πρωτευόντων συστατικών και τη μορφολογία (διάταξη των ενισχύσεων, κατ' όγκο περιεκτικότητα) του σύνθετου υλικού. Τέλος η εκκίνηση της αποκόλλησης οφείλεται στη συγκέντρωση των τάσεων και στις διάφορες τοπικές ατέλειες (επιφανειακές μικρορωγμές ή ατέλειες στην συνδετική ύλη) οι οποίες δημιουργούνται κατά τη συνένωση των αρχικών υλικών.

3.5 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Νανοσύνθετα ορίζονται τα σύνθετα υλικά των οποίων η μια από τις συνιστώσες φάσεις έχει τουλάχιστον μια διάσταση στη νανοκλίμακα [6]. Η έννοια των νανοσύνθετων υλικών είναι καινούρια στο επιστημονικό πεδίο, αν και υπάρχουν στη φύση πολλούς αιώνες πριν. Φυσικά υλικά όπως τα κόκκαλα και τα δόντια αποτελούν υλικά με επίτευξη πολύ καλών ιδιοτήτων. Τα νανοσύνθετα υλικά ερευνώνται με σκοπό τη βελτίωση των μακροδομών που χρησιμοποιεί ο άνθρωπος μέσω των νανοδομών που εμπεριέχονται σε αυτές. Τα νανο-εγκλείσματα δύναται να είναι ένα από τα παρακάτω:

- νάνο-σωματίδια (nanoparticles) σε μορφή κόκκου, τα οποία είναι μηδενικής διάστασης εγκλείσματα,
- νάνο-ίνες και νανοσωλήνες, τα οποία είναι μίας διάστασης (1D) εγκλείσματα,
- Λεπτά επικαλυπτικά στρώματα δύο διαστάσεων (thin film coating), (2D)
- Ενσωματωμένα δίκτυα (embedded networks) και συμπολυμερή τα οποία μπορεί να είναι δύο ή τριών διαστάσεων (3D).

Το μητρικό υλικό μπορεί να είναι ένα πολυμερές, ένα κεραμικό υλικό ή ένα μέταλλο, όπως στη κατηγορία των σύνθετων υλικών. Μεγάλη έρευνα πραγματοποιείται γύρω από τα νανοσύνθετα πολυμερικής μήτρας που προορίζονται για μεγάλο εύρος εφαρμογών. (Σχήμα 3.8).



Σχήμα 3.8: Πολυμερές νανοσύνθετο ενισχυμένο με ασήμι

3.6 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Αυτό που κάνει ξεχωριστά τα νανοσύνθετα υλικά είναι τα εγκλείσματα τα οποία βρίσκονται σε νάνο κλίμακα και εμφανίζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως αυτόνομα συστατικά. Γι' αυτό και τα κοινά σύνθετα δεν μπορούν να προσεγγίσουν τις ιδιότητες αυτές. Αρκεί το μητρικό υλικό να ενισχυθεί με 5 έως 6% κατά βάρος για την επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων. Έτσι τα βασικότερα πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν τα νανοεγκλείσματα [16] είναι τα παρακάτω:

- Ενισχυμένη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα
- Ενισχυμένες μηχανικές ιδιότητες
- Μικρότερη πυκνότητα και άρα ελαφρύτερες κατασκευές και αυξημένες ειδικές ιδιότητες και απόδοση
- Εμφάνιση θερμικής σταθερότητας

- Εμφάνιση υψηλής αντοχής σε τοξικό περιβάλλον, κάτι που τα καθιστά ικανά να χρησιμοποιούνται και σε εφαρμογές που αφορούν την υγεία του ανθρώπου όπως ο τομέας της ιατρικής.

Οι ιδιότητες, όμως, των νανοσυνθέτων δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες των νάνο εγκλεισμάτων αλλά και από τη μορφολογία και τα χαρακτηριστικά των διεπιφανειών εγκλείσματος-μήτρας. Η διεπιφάνεια στην περίπτωση των νανοσυνθέτων υλικών είναι ουσιαστικά άπειρη, καθώς η επιφάνεια επαφής των εγκλεισμάτων με το μητρικό υλικό είναι τεράστια. Αυτό μπορεί να γίνει αντιληπτό αν σκεφτεί κανείς πόσες νάνο ίνες θα μπορούσαν να προκύψουν από μία μικροΐνα. Στην περίπτωση αυτή το βάρος της ενίσχυσης θα παρέμενε ίδιο αλλά η διεπιφάνεια του νάνο-συνθέτου θα ήταν τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του κοινού συνθέτου. Το γεγονός αυτό δίνει πλεονέκτημα στα νανοσύνθετα υλικά από την άποψη ότι υπάρχει μεγαλύτερη πρόσφυση και έτσι μεγαλύτερη συνοχή των συστατικών φάσεων.

3.7 ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα νανοσύνθετα υλικά χαρακτηρίζονται από μερικά μειονεκτήματα που χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης ώστε να εξαλειφθούν. Τα κυριότερα είναι οι δυσκολίες που παρουσιάζονται κατά τη παραγωγής τους, καθώς και το υψηλό κόστος αυτής της διαδικασίας. Οι δυσκολίες κατά τη παραγωγή αφορούν τη διαδικασία της διασποράς των νανοεγκλεισμάτων στη μήτρα. Τα νανοεγκλείσματα έχουν τη τάση να έλκονται κυρίως λόγω αναπτυσσόμενων δυνάμεων Van der Waals με αποτέλεσμα τη δημιουργία συσσωματωμάτων. Αυτά τα συσσωματώματα υποβαθμίζουν άμεσα το σύνολο των ιδιοτήτων των νανοσυνθέτων υλικών διότι εμφανίζονται ανεπιθύμητες ανομοιογένειες εντός της μήτρας που μπορεί να οδηγήσουν ακόμη και στη πρόωρη θραύση τους. Για την εξάλειψη ή έστω μείωση των παραπάνω προβλημάτων είναι αναγκαία η

εύρεση μεθόδων πιο οικονομικών και πιο αποτελεσματικών για τη παραγωγή νανοσύνθετων υλικών.

Τα νανοϋλικά ως αυτόνομα συστατικά αποτελούν αντιμαχόμενο ζήτημα στον επιστημονικό τομέα [11], γεγονός που προκύπτει από το ότι τα ατομικής και μοριακής κλίμακας υλικά έχουν τη δυνατότητα εισχώρησης στον ανθρώπινο οργανισμό και έτσι μπορούν να προξενήσουν σοβαρές ασθένειες. Επομένως θα πρέπει να τηρηθούν κάποιοι αυστηροί κανόνες ασφαλείας, καθότι στο παρελθόν έχουν υπάρξει τέτοιου είδους εμπλοκές με παράδειγμα τα πλαστικά υλικά που με στόχο το υπερκέρδος κατέκλυσαν τον κόσμο και μόλυναν το περιβάλλον, γεγονός που περιορίζεται τα τελευταία χρόνια με τη παραγωγή ανακυκλώσιμων πλαστικών υλικών.

3.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα νανοσύνθετα υλικά ήδη χρησιμοποιούνται σε αρκετούς κλάδους και αναμένεται να χρησιμοποιηθούν σε ακόμη περισσότερους καθότι βρίσκονται εν μέρει σε ερευνητικό επίπεδο. Αναμένεται επίσης να αντικαταστήσουν πολλά παραδοσιακά σύνθετα και συμβατικά υλικά χάρη στις εξαιρετικές τους δυνατότητες. Κάποιες από τις εφαρμογές αυτές παρουσιάζονται παρακάτω.

Στην αυτοκινητοβιομηχανία υπάρχουν αρκετά παραδείγματα χρήσης νανοσύνθετων υλικών. Η Toyota εδώ και αρκετά χρόνια χρησιμοποιεί νανοσύνθετα υλικά για τη κατασκευή προφυλακτών καλύτερης μηχανικής συμπεριφοράς πετυχαίνοντας 60% ελάφρυνση και διπλάσια αντοχή σε φθορές και σημειακές φορτίσεις, ενώ η General Motors βελτίωσε το σύστημα διευκόλυνσης επιβίβασης και αποβίβασης των επιβατών με 7-8% ελάφρυνση. Η ενίσχυση των ελαστικών και της βαφής των αυτοκινήτων είναι άλλες δύο εφαρμογές που απασχολούν τις εταιρίες αυτοκινήτων. Στον τομέα της αεροδιαστημικής τα νανοσύνθετα πολυμερούς μήτρας χρησιμοποιούνται στις

κατασκευές και συγκεκριμένα στις νευρώσεις και στα πλαίσια των κατασκευών. Ακόμα τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται σε σημεία των μηχανών όπου αναπτύσσονται μεγάλες θερμοκρασίες όπως στις τουρμπίνες και στο σύστημα φρένων των αεροσκαφών. Τέλος βρίσκουν εφαρμογή στα τρόφιμα [34] για τη δημιουργία πιο στεγανών συσκευασιών τροφίμων παρέχοντας μεγαλύτερη προστασία και υγιεινή στον ανθρώπινο οργανισμό.

3.9 ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Η φύση του σύνθετου υλικού συνιστά ένα πολυφασικό σύστημα [1]. Με απλοποιητική παραδοχή ας θεωρήσουμε υπαρκτές μόνο τις δυο φάσεις τις οποίες αντιπροσωπεύουν η μήτρα και το έγκλεισμα. Όπως είναι γνωστό, οι φυσικές ιδιότητες αυτού του συστήματος, είναι άμεσα εξαρτώμενες από τις γεωμετρικές, τοπολογικές και φυσικές ιδιότητες της διάχυτης φάσης. Η πρόσφυση των δυο φάσεων θεωρείται τέλεια στα περισσότερα θεωρητικά μοντέλα που περιγράφουν τη μηχανική συμπεριφορά των συνθέτων υλικών. Αυτή η άποψη όμως δεν μπορεί να είναι σωστή, δεδομένου ότι η τέλεια πρόσφυση σημαίνει ολοκληρωτική μεταβίβαση τάσεων και μετατοπίσεων, όπως στα μονοφασικά υλικά.

Στη πραγματικότητα γύρω από κάθε έγκλεισμα δημιουργείται μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από συγκεντρώσεις τάσεων, τάσεις λόγω θερμοσυστολής καθώς και μικρορωγμές. Η αλληλεπίδραση επίσης των επιφανειών επαφής εγκλείσματος-μήτρας, είναι αρκετά πολύπλοκη. Η ύπαρξη της διάχυτης φάσης επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά της πλαστικής μήτρας, αφού περιορίζει τις κινήσεις των μικρομορίων της. Έτσι κάτω από μικροσκόπιο παρατηρούνται ατέλειες στην επαφή μεταξύ των επιφανειών μήτρας-εγκλείσματος (ή καθόλου επαφή), που έχουν σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία πολύ έντονης συγκέντρωσης τάσεων στα σημεία των ατελειών.

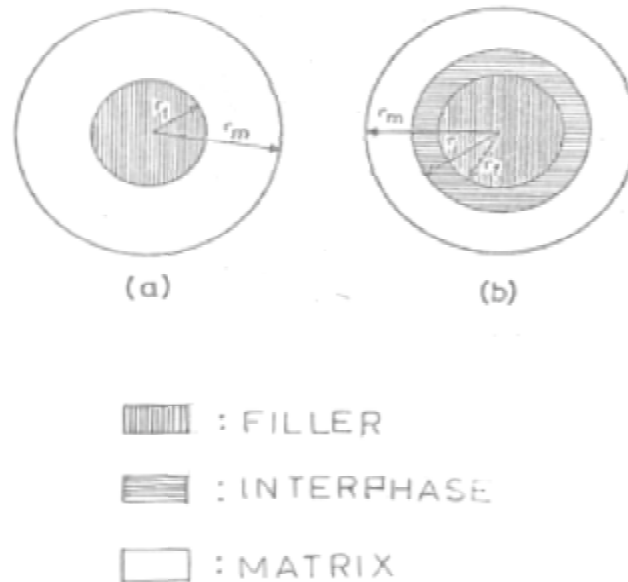
Αυτή η συγκέντρωση τάσεων έχει σαν συνέπεια τη δημιουργία μικρορωγμών όταν το υλικό φορτίζεται μηχανικά ή θερμικά. Οι μικρορωγμές αυτές, τις περισσότερες φορές αποτελούν την έναρξη της θραύσης ενός συνθέτου υλικού.

Έτσι οι ερευνητές οδηγήθηκαν στην παραδοχή της ύπαρξης μιας τρίτης φάσης μέσα στο σύνθετο υλικό, της ενδιάμεσης φάσης ή διεπιφάνειας, η οποία αποτελεί μια ζώνη ανομοιογένειας και ανωμαλιών που περιβάλλει το έγκλεισμα. Για να συμπεριληφθεί στα θεωρητικά μοντέλα και να γίνει δυνατή η μελέτη της επίδρασης της στη μηχανική και θερμική συμπεριφορά του συνθέτου υλικού, υποθέτουμε ότι είναι ομογενής ή ότι τα ανομοιογενή χαρακτηριστικά της (όπως π.χ. η πυκνότητα), μεταβάλλονται βάσει μιας γνωστής σχέσης καθώς προχωρούμε από το σύνορο του εγκλείσματος στο σύνορο της μήτρας, τεχνική που εφαρμόζεται στη παρούσα εργασία.

Οι ερευνητές Hashin-Rosen [20,36] συλλαμβάνοντας την ιδέα που αντιπροσωπεύει το σύνθετο υλικό, θεώρησαν ότι αποτελείται από σύνολο στοιχείων που το κάθε ένα αποτελείται από δυο ομόκεντρες σφαίρες (Σχήμα 3.8α) από τις οποίες η εσωτερική σφαίρα είναι το έγκλεισμα και η εξωτερική η μήτρα. Κάθε στοιχείο θεωρείται σαν αντιπροσωπευτικός όγκος του συνθέτου συστήματος, γιατί η κατ' όγκο περιεκτικότητα του εγκλείσματος σ' αυτό, είναι ίση με εκείνη του συνθέτου υλικού και οι κατά μέσο όρο ιδιότητες του, συμπίπτουν με τις ιδιότητες του συνθέτου συστήματος. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των ελαστικών σταθερών και των συντελεστών θερμικής διαστολής των συνθέτων υλικών με μήτρα πολυμερούς. Από το πείραμα προέκυψε ότι ο φαινόμενος συντελεστής θερμικής διαστολής του συνθέτου, εξαρτάται έντονα από τη διαφορά των σχετικών συντελεστών θερμικής διαστολής των δυο φάσεων.

Η προσέγγιση που έγινε στη συνέχεια από τους ερευνητές, συνίσταται στην παραδοχή μοντέλου που τα αντιπροσωπευτικά στοιχεία όγκου, αποτελούνται από 3 φάσεις (Σχήμα 3.9), δηλαδή 3 ομόκεντρες σφαίρες. Αυτές

χαρακτηρίζονται από το κέντρο προς τα έξω, ως έγκλεισμα, ενδιάμεση φάση και μήτρα.



Σχήμα 3.9: Αντιπροσωπευτικά στοιχεία σύνθετου συστήματος

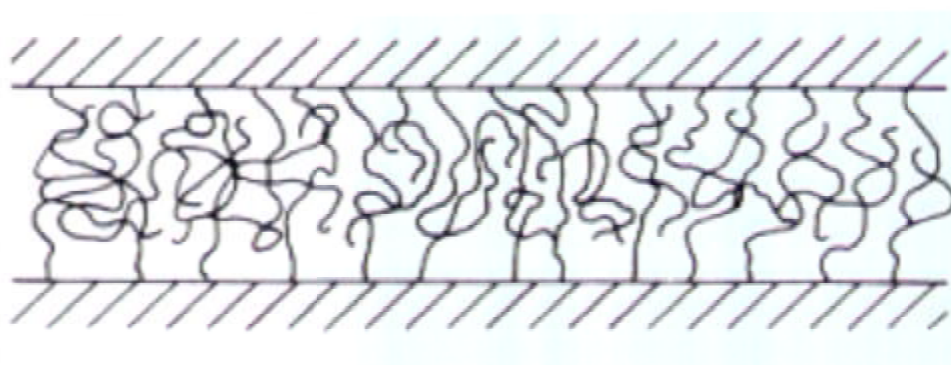
3.10 ΒΑΘΜΟΣ ΠΡΟΣΦΥΣΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

Στη πραγματικότητα και κατά τη διάρκεια των διεργασιών πρόσφυσης μήτρας-εγκλείσματος, διάφοροι παράγοντες επενεργούν στη διαφοροποίηση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας λόγω διάχυσης καθώς και λόγω διάφορων χημικών και θερμικών φαινομένων. Αυτές οι διεργασίες λαμβάνουν χώρα σε ένα διάστημα έως και μερικές εκατοντάδες νανόμετρα πάχους. Γενικά οι ασθενείς διεπιφάνειες ίνας-μήτρας προσδίδουν στο σύνθετο χαμηλή αντοχή και δυσκαμψία, αλλά υψηλή δυσθραυστότητα, ενώ ισχυρές διεπιφάνειες έχουν ως αποτέλεσμα ένα ανθεκτικό και δύσκαμπτο αλλά ψαθυρό υλικό.

Ο βαθμός πρόσφυσης μεταξύ της ίνας και μήτρας εξαρτάται από τον μηχανισμό (ή περισσότερους μηχανισμούς) μεταφοράς τάσεων. Οι πέντε κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς τάσεων [7] είναι οι παρακάτω:

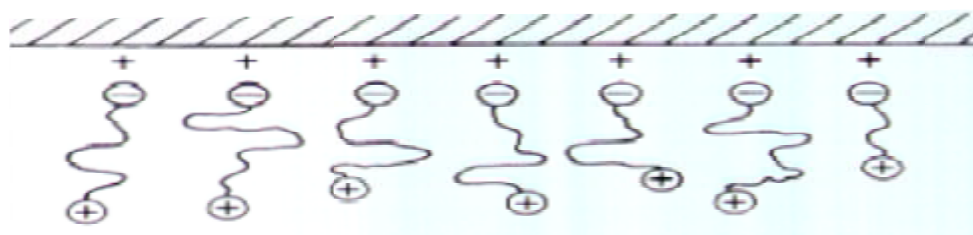
Προσρόφηση και διαβροχή. Ο μηχανισμός αυτός εξαρτάται από τις επιφανειακές ενέργειες ή τις επιφανειακές τάσεις των δύο επιφανειών. Ο ύαλος και ο άνθρακας διαβρέχονται πιο εύκολα από τις εποξειδικές και πολυεστερικές ρητίνες που έχουν χαμηλές επιφανειακές ενέργειες.

Ενδοδιάχυση. Ο μηχανισμός της ενδοδιάχυσης βασίζεται στη διάχυση και στις διαπλοκές των μορίων των δύο επιφανειών όπως παρατηρείται στο Σχήμα 3.10.



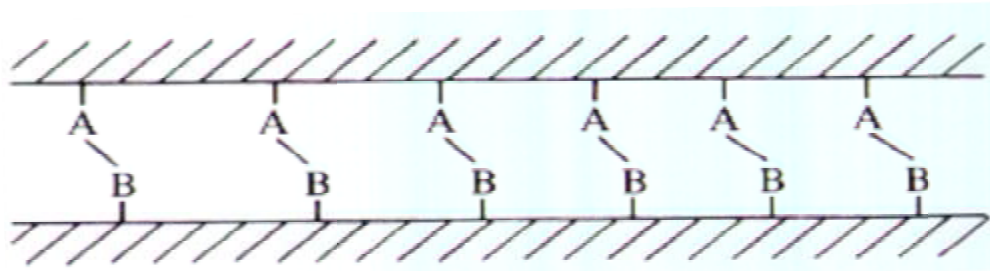
Σχήμα 3.10: Διάχυση μορίων διαφορετικών επιφανειών

Ηλεκτροστατική έλξη. Η ηλεκτροστατική έλξη είναι σημαντική στην εφαρμογή των φορέων σύζευξης (coupling agents) (Σχήμα 3.11). Για παράδειγμα η επιφάνεια της ίνας υάλου μπορεί να είναι ιοντική λόγω της σύστασης οξειδίων.



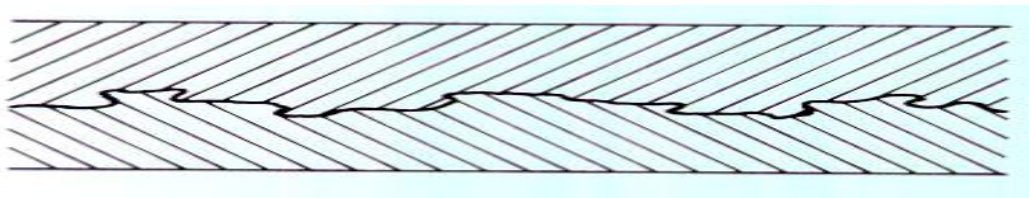
Σχήμα 3.11: Ηλεκτροστατική έλξη επιφανειών

Χημικός δεσμός. Ο χημικός δεσμός δύναται να αναπτυχθεί μεταξύ των χημικών ομάδων στην μήτρα και μίας συμβατής χημικής ουσίας στην επιφάνεια του εγκλείσματος (Σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.12: Ανάπτυξη χημικών δεσμών μεταξύ δύο επιφανειών

Μηχανική πρόσφυση. Η μηχανική πρόσφυση εξαρτάται αποκλειστικά από τη μηχανική επαφή των δύο επιφανειών που σχετίζεται άμεσα με τον βαθμό τραχύτητας (Σχήμα 3.13).



Σχήμα 3.13: Μηχανική πρόσφυση επιφανειών

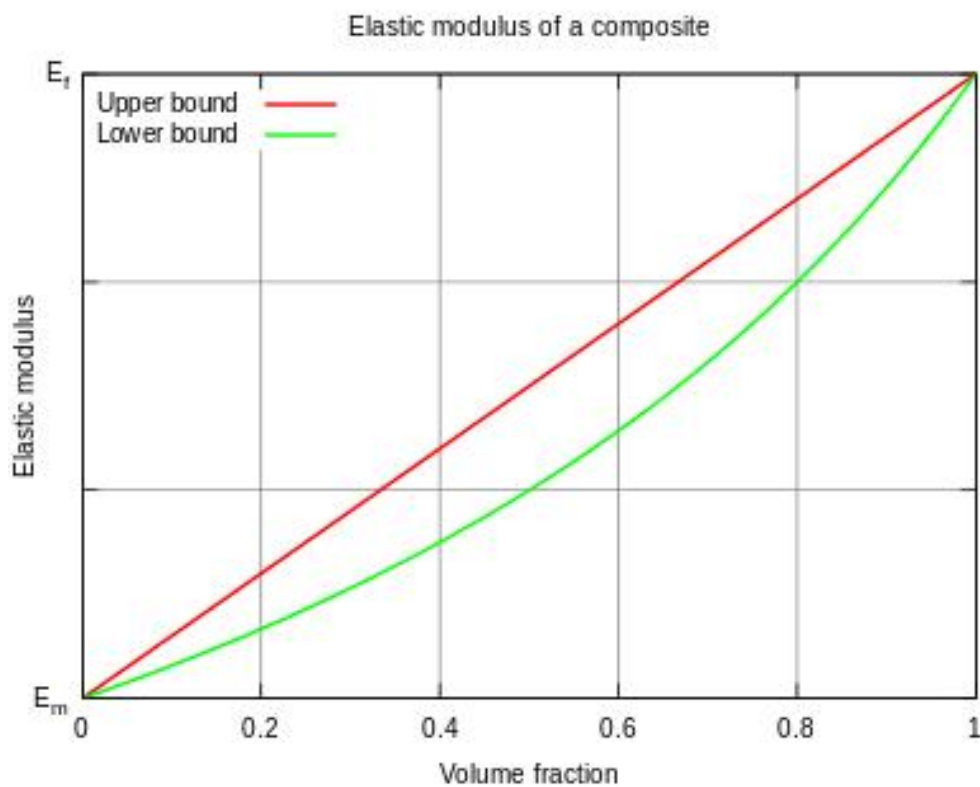
3.11 ΝΟΜΟΣ ΤΩΝ ΜΙΓΜΑΤΩΝ

Στην επιστήμη των υλικών, ο νόμος των μιγμάτων (Rule Of Mixtures, ROM) αποτελεί έναν σταθμισμένο όρο ο οποίος χρησιμοποιείται για τη πρόβλεψη ιδιοτήτων, όπως το μέτρο ελαστικότητας, ινωδών και πολύστρωτων σύνθετων υλικών [25,37]. Σε αυτή τη προσέγγιση λαμβάνουν χώρα οι παρακάτω παραδοχές:

- Η ενίσχυση είναι συνεχής και ομοιόμορφα κατανεμημένη εντός της μήτρας.
- Η ενδιάμεση φάση απουσιάζει θεωρώντας τέλεια επαφή μεταξύ των φάσεων.
- Τα ασκούμενα φορτία έχουν παράλληλη ή κάθετη διεύθυνση στη φάση ενίσχυσης
- Αρχικά, δεν υπάρχουν παραμένουσες τάσεις στη φάση ενίσχυσης.

- Οι δύο φάσεις του σύνθετου βρίσκονται στην ελαστική περιοχή παραμορφώσεων.

Μέσω των Halpin-Tsai εξισώσεων περιγράφονται τα άνω και κάτω όρια των ιδιοτήτων αυτών, τα οποία αντιστοιχούν σε φορτίσεις παράλληλες και κάθετες στη διεύθυνση των ινών αντίστοιχα [37], όπως φαίνεται στο παράδειγμα του Σχήματος 3.14.



Σχήμα 3.14: Ποιοτική περιγραφή άνω και κάτω ορίου μέτρου ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού με τον νόμο των μιγμάτων

Για το μέτρο ελαστικότητας ενός σύνθετου υλικού ισχύουν οι εξισώσεις 4.1 και 4.2 για το άνω και το κάτω όριο αντίστοιχα.

$$E_c = V_f E_r + (1 - V_f) E_m \quad (4.1)$$

$$E_c = \left(\frac{V_f}{E_r} + \frac{1-V_f}{E_m} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

όπου E_c , E_r , E_m το μέτρο ελαστικότητας του σύνθετου, της ενίσχυσης και της μήτρας αντίστοιχα.

Στη παρούσα εργασία πραγματοποιείται η σύγκριση του μέτρου ελαστικότητας που προκύπτει από την εξέταση του πολύστρωτου νανοσύνθετου υλικού που μοντελοποιήθηκε, με το μέτρο ελαστικότητας που υπολογίζεται από την αντικατάσταση της Σχέσης (4.1), ώστε να βγουν χρήσιμα συμπεράσματα.

4. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΠΡΟΣΕΓΓΙΣΗ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

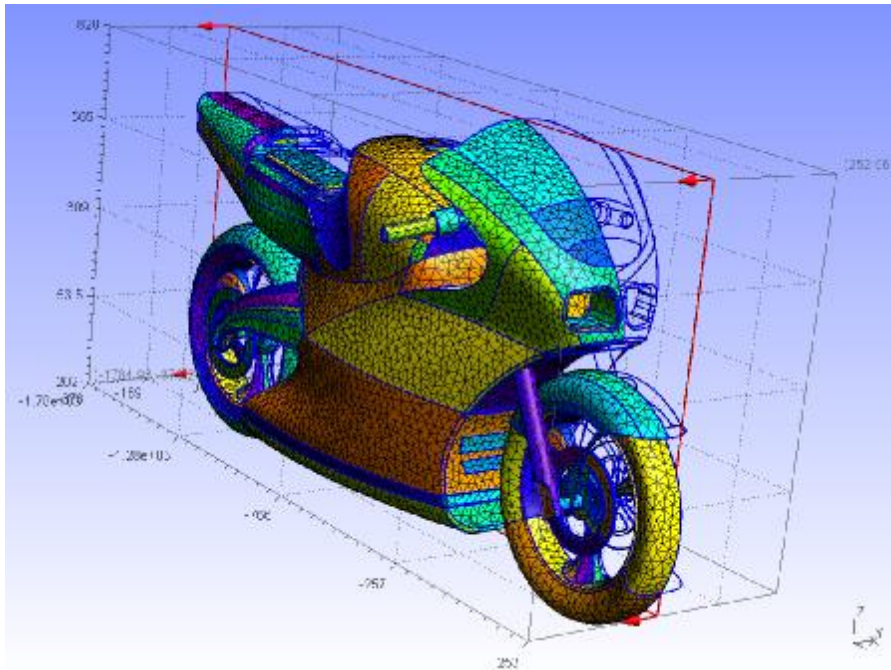
4.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η αριθμητική μοντελοποίηση των ενισχυμένων με γραφένιο νανοσύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο των Πεπερασμένων Στοιχείων. Για την εφαρμογή της μεθόδου αυτής επιλέχθηκε το λογισμικό πακέτο πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea. Κατά τη μοντελοποίηση του νανοσύνθετου υλικού πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός σε τρεις επιμέρους φάσεις, α) τη φάση της ενίσχυσης με γραφένιο (graphene reinforcement), β) τη φάση της μήτρας (matrix) και γ) την ενδιάμεση φάση της διεπιφάνειας (interface). Οι β και γ φάσεις μοντελοποιήθηκαν εφαρμόζοντας τη μηχανική συνεχούς μέσου ενώ η ενισχυτική φάση προσεγγίσθηκε ατομιστικά με τη μέθοδο της μοριακής μηχανικής.

4.2 Η ΜΕΘΟΔΟΣ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Η μέθοδος των Πεπερασμένων Στοιχείων (Finite Element Analysis, FEA) αποτελεί ένα πολύ δημοφιλές και παράλληλα χρήσιμο εργαλείο στα χέρια των μηχανικών. Χρησιμοποιείται για την ανάλυση προβλημάτων σε πάρα πολλές εφαρμογές καθώς χαρακτηρίζεται από πολλά πλεονεκτήματα εκ των οποίων τα κυριότερα είναι η ταχύτητα επεξεργασίας, η ακρίβεια του αποτελέσματος καθώς και η ευκολία στη κατανόηση και στο χειρισμό προγραμμάτων που υποστηρίζουν τη μέθοδο αυτή. Παρόλα αυτά κρίνεται απαραίτητη η προσοχή κατά την εισαγωγή των δεδομένων του προβλήματος. Η φιλοσοφία της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων έχει ως εξής: Η κατασκευή θεωρείται ως

άθροισμα ενός πεπερασμένου αριθμού μικρών δομικών μονάδων που ονομάζονται στοιχεία και συνδέονται μεταξύ τους με σημεία που καλούνται κόμβοι. Η συμπεριφορά των στοιχείων αυτών προκύπτει από ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων που επιλύονται μέσω του ηλεκτρονικού υπολογιστή. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζεται ένα παράδειγμα μοντέλου πεπερασμένων στοιχείων.



Σχήμα 4.1: Μοτοσυκλέτα σε μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων

Τα βήματα που απαιτούνται για τη μοντελοποίηση ενός προβλήματος είναι τα παρακάτω:

- Ορισμός της γεωμετρίας: Στο πρώτο στάδιο λαμβάνονται υπόψη όλα τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κατασκευής προς μοντελοποίηση (Σχήμα 4.2). Ο σχεδιασμός πραγματοποιείται μέσω των κατάλληλων εντολών που παρέχονται από τα λογισμικά πακέτα πεπερασμένων στοιχείων.



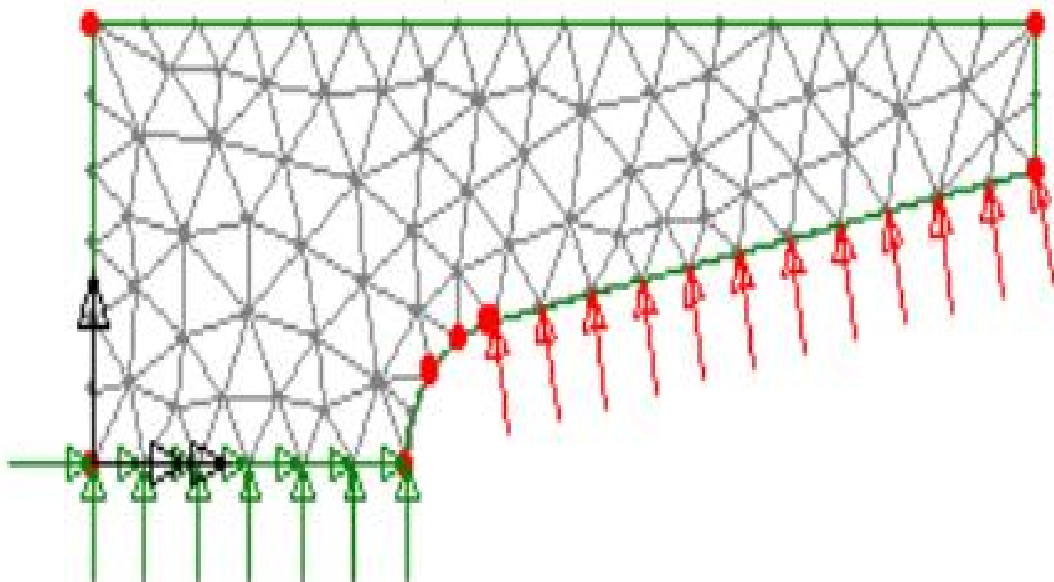
Σχήμα 4.2: Ορισμός γεωμετρίας μοντέλου

- Χωρισμός σε πεπερασμένα στοιχεία: Κατά το χωρισμό της κατασκευής σε πεπερασμένα στοιχεία πραγματοποιούνται επιλογές για το μέγεθος και το σχήμα του μοναδιαίου στοιχείου. Επίσης δίνεται η δυνατότητα μείωσης του μεγέθους των στοιχείων τοπικά, τεχνική που εφαρμόζεται συνήθως σε περιοχές συσσώρευσης τάσεων, ώστε να υπάρχει μεγαλύτερη ακρίβεια στα ενδιαφερόμενα σημεία (Σχήμα 4.3).



Σχήμα 4.3: Βαθμιαία ελάττωση μεγέθους των πεπερασμένων στοιχείων

- Επιλογή υλικού κατασκευής: Τα προγράμματα πεπερασμένων στοιχείων περιέχουν λίστα υλικών όπως ο χάλυβας και ο χυτοσίδηρος από την οποία διαλέγεται το κατάλληλο.
- Εφαρμογή οριακών συνθηκών: Κατά την εφαρμογή των οριακών συνθηκών καθορίζονται τα μεγέθη και ο τύπος φορτίσεων (σημειακά ή καταναμημένα), ο τύπος στήριξης (άρθρωση, πάκτωση κ.α.) καθώς και τα σημεία εφαρμογής τους στους κόμβους του μοντέλου (Σχήμα 4.4).

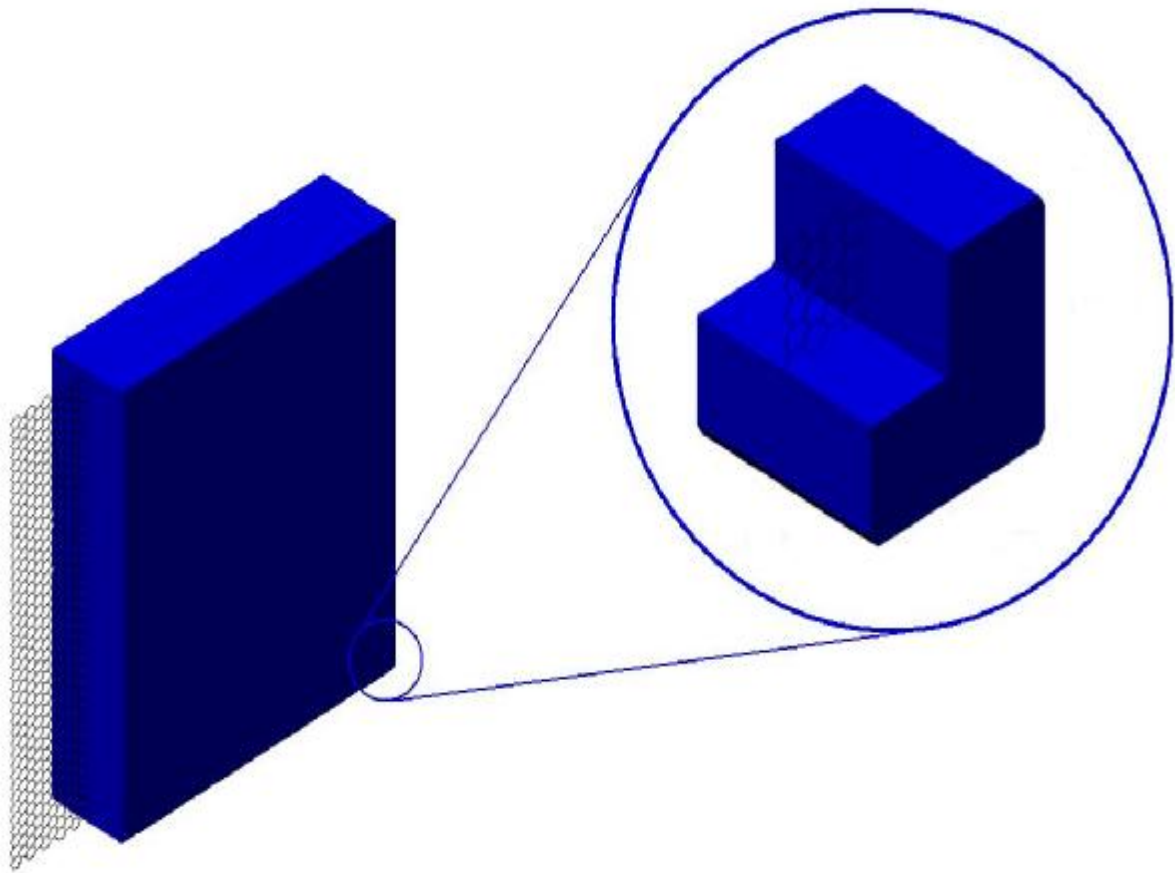


Σχήμα 4.4: Εφαρμογή οριακών συνθηκών σε μοντέλο πεπερασμένων στοιχείων

4.3 ΜΙΚΡΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

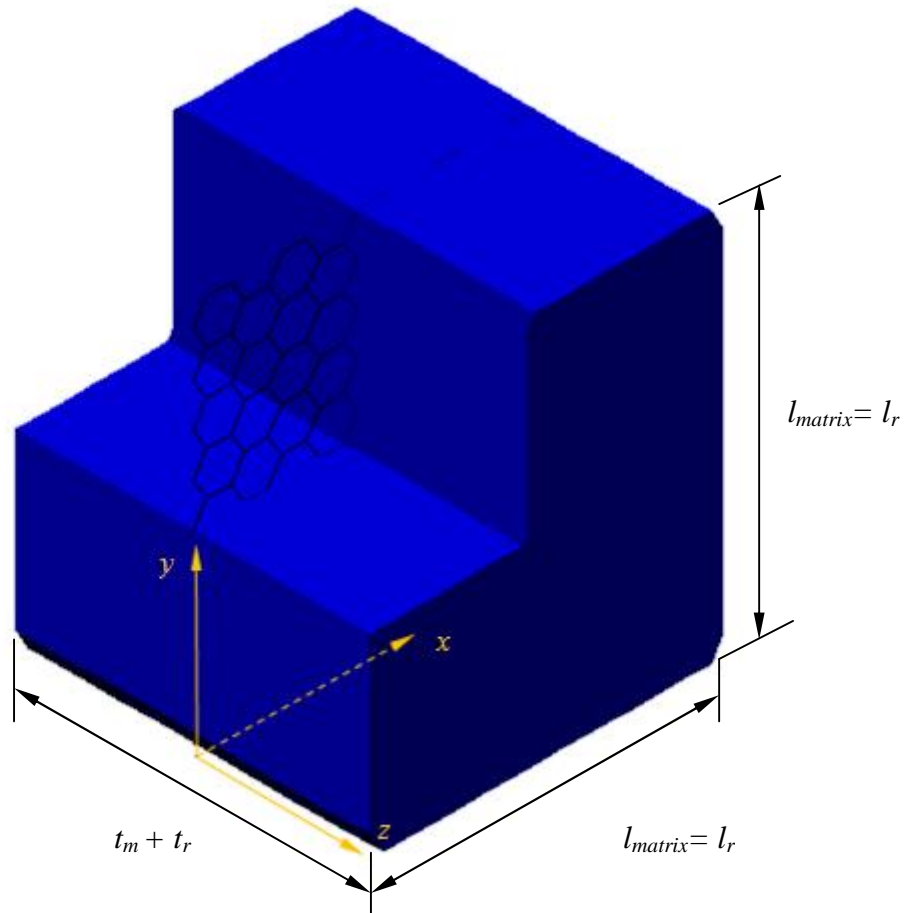
Στη παρούσα εργασία εξετάζεται νανοσύνθετο υλικό ενισχυμένο με τετραγωνικό φύλλο γραφενίου πάχους $t_r = 0.34$ nm και πλευράς l_r . Η μήτρα έχει διαστάσεις πάχους t_m και πλευράς $l_{matrix} = l_r$. Το φύλλο γραφενίου θεωρείται συνεχής ενίσχυση και τοποθετείται στο μέσο του πάχους της μήτρας. Ακόμη το

καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων (x,y,z) έχει τοποθετηθεί ως σύστημα αναφοράς όπου το xy επίπεδο είναι ευθυγραμμισμένο με τις κύριες διαστάσεις του φύλλου γραφενίου και κατά μήκος του άξονα z ορίζεται το πάχος των φάσεων. Με αυτά τα δεδομένα και γνωρίζοντας το κλάσμα όγκου της ενίσχυσης V_f ορίζεται πλήρως η γεωμετρία του μοντέλου. Λόγω της συμμετρίας και της ομοιομορφίας της δομής του νανοσύνθετου, καταφεύγουμε στη μοντελοποίηση του αντιπροσωπευτικού του όγκου [24] με τον οποίο μπορούμε να προβλέψουμε ιδιότητες για μεγαλύτερων διαστάσεων νανοσύνθετα υλικά, μειώνοντας έτσι κατά πολύ το υπολογιστικό κόστος του προβλήματος (Σχήμα 4.5).



Σχήμα 4.5: Επιλογή αντιπροσωπευτικού στοιχείου νανοσύνθετου

Το μοναδιαίο νανοσύνθετο υλικό διαστασιολογείται στο παρακάτω Σχήμα 4.6:



Σχήμα 4.6: Διαστασιολόγηση μοναδιαίου νανοσύνθετου υλικού

Το κλάσμα όγκου ενίσχυσης V_f (*volume fraction*) του μοναδιαίου μοντέλου και άρα ολόκληρου του νανοσύνθετου ορίζεται ως ο λόγος του όγκου V_r που καταλαμβάνει η ενίσχυση προς τον συνολικό όγκο V_{tot} που καταλαμβάνει το νανοσύνθετο:

$$V_f = \frac{V_r}{V_{tot}} = \frac{V_r}{V_r + V_m} \quad (4.1)$$

όπου V_m ο όγκος της μήτρας. Για τον πλήρη γεωμετρικό προσδιορισμό του μοναδιαίου όγκου η διάσταση $l_r = l_{matrix}$ προέκυψε μετά από πειραματισμούς σε μοντέλα νανοσύνθετων και μεμονωμένων φύλλων γραφενίου, ενώ το πάχος μήτρας επιλέχθηκε αρχικά ίσο με $t_m=2$ nm αντιστοιχώντας σε κλάσμα όγκου ίσο με $V_f=17\%$, με εναλλαγές της τιμής αυτής κατά τη διάρκεια της προσέγγισης.

4.4 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΛΛΟΥ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Τα φύλλα γραφενίου εξετάστηκαν ως μεμονωμένα καθώς και ως φάση ενίσχυσης στο νανοσύνθετο υλικό, ώστε να προσδιοριστούν οι ακριβείς διαστάσεις του αντιπροσωπευτικού μοναδιαίου όγκου του νανοσύνθετου. Παρακάτω περιγράφεται η γεωμετρία του φύλλου γραφενίου καθώς και η αριθμητική του προσέγγιση.

4.4.1 Θέσεις ατόμου άνθρακα

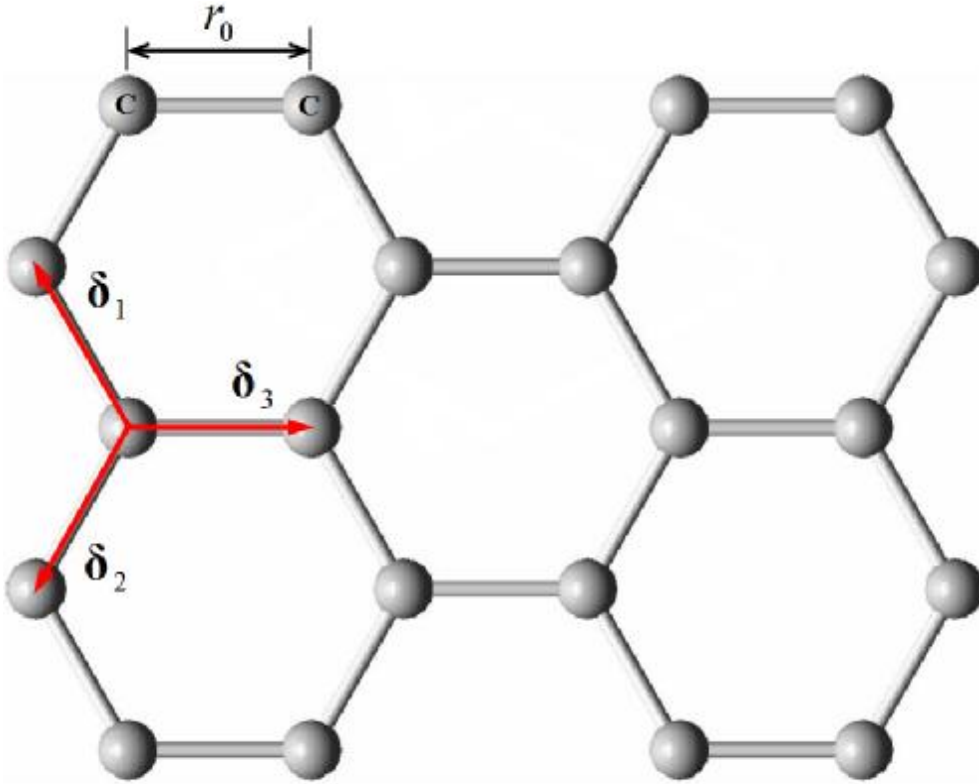
Όπως είναι γνωστό από προηγούμενες ενότητες το φύλλο γραφενίου είναι το μοναδιαίο φύλλο του γραφίτη και η γεωμετρία του αποτελείται από επαναλαμβανόμενες εξαγωνικές κυψελίδες ατόμων άνθρακα. Οι θέσεις των ατόμων αυτών μπορούν να προσδιοριστούν με τη βοήθεια των διανυσμάτων δ_1 , δ_2 , δ_3 που ενώνουν το κάθε άτομο με το γειτονικό του, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7. Τα διανύσματα αυτά στις Καρτεσιανές συντεταγμένες εκφράζονται με τις παρακάτω Σχέσεις.

$$\delta_1 = r_0 [0 \quad 1 \quad 0]^T \quad (4.2)$$

$$\delta_2 = r_0 [-\sqrt{3}/2 \quad -1/2 \quad 0]^T \quad (4.3)$$

$$\delta_3 = r_0 [\sqrt{3}/2 \quad -1/2 \quad 0]^T \quad (4.4)$$

Με r_0 συμβολίζεται το μήκος του ομοιοπολικού δεσμού που ισούται με 0,1421nm.



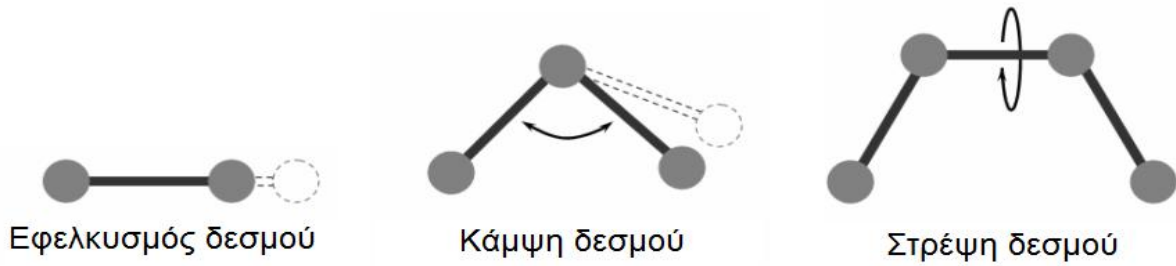
Σχήμα 4.7: Διανύσματα δ_1 , δ_2 και δ_3

4.4.2 Διατομικές αλληλεπιδράσεις

Για την αριθμητική προσομοίωση των διατομικών αλληλεπιδράσεων και τη μηχανική ελαστική συμπεριφορά του φύλλου γραφενίου [10,23], χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις δυναμικής ενέργειας της μοριακής χημείας. Έτσι, η συνολική δυναμική ενέργεια που χαρακτηρίζει το φύλλο γραφενίου λόγω των αλληλεπιδράσεων αυτών είναι η εξής:

$$U = \sum U_r + \sum U_q + \sum U_t \quad (4.5)$$

όπου U_r , U_θ , U_τ η δυναμική ενέργεια λόγω εφελκυστικών, κάμπτικών και στρεπτικών τάσεων που ασκούνται στους δεσμούς αντίστοιχα (Σχήμα 4.8).



Σχήμα 4.8: Εφελκυσμός κάμψη και στρέψη δεσμού

Οι σχέσεις (4.6), (4.7) και (4.8), αποτελούν τις θεμελιώδεις εξισώσεις δυναμικής ενέργειας στις τρεις περιπτώσεις φόρτισης:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (4.6)$$

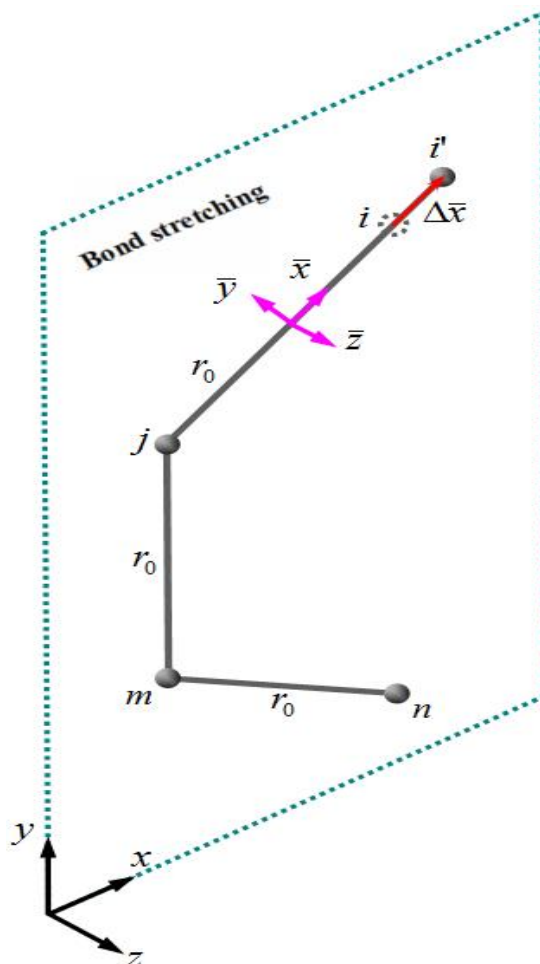
$$U_q = \frac{1}{2} k_q (\Delta q)^2 \quad (4.7)$$

$$U_t = \frac{1}{2} k_t (\Delta f)^2 \quad (4.8)$$

Με k_r , k_θ , k_t συμβολίζονται οι σταθερές δύναμης λόγω εφελκυσμού, κάμψης και στρέψης αντίστοιχα. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν από τη βιβλιογραφία [23], είναι $k_r = 652 \text{ nN nm}^{-1}$, $k_\theta = 0.876 \text{ nN nm rad}^{-2}$ και $k_t = 0.278 \text{ nN nm rad}^{-2}$. Επίσης όπου Δr , $\Delta \theta$ και $\Delta \varphi$ οι μετατοπίσεις λόγω των αντίστοιχων φορτίσεων.

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται μια δομή φύλλου γραφενίου με τέσσερα άτομα άνθρακα (C-C-C-C) στις θέσεις i , j , m και n , σύμφωνα με το (x,y,z) σύστημα συντεταγμένων. Κατά τη παραμόρφωση του ενός δεσμού λόγω εφελκυσμού (Bond Stretching) το άτομο άνθρακα της θέσης i μετατοπίζεται κατά $\Delta \bar{x}$ σύμφωνα με ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ και καταλήγει στη θέση i' . Έτσι η Σχέση (4.6) μπορεί να γραφεί με βάση το τοπικό σύστημα συντεταγμένων ως:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (\Delta \bar{x})^2 \quad (4.9)$$

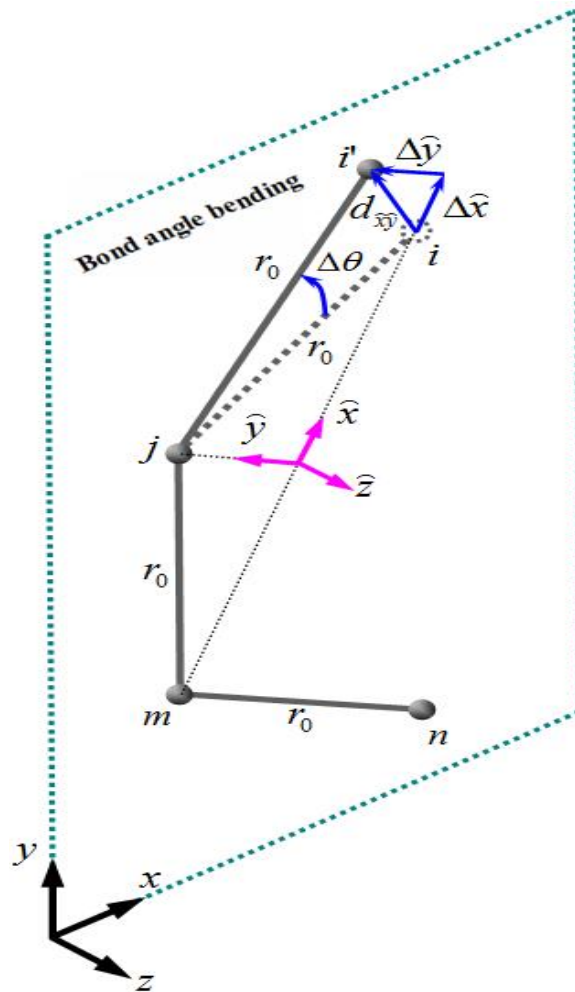


Σχήμα 4.9: Εφελκυσμός C-C δεσμού

Η φάση της κάμψης των δεσμών απεικονίζεται στο Σχήμα 4.10. Το άτομο της θέσης i μετατοπίζεται κατά $\Delta x'$ και $\Delta y'$ στη θέση i' σύμφωνα με το νέο σύστημα συντεταγμένων (x', y', z') .

Για πολύ μικρές μετατοπίσεις η μεταβολή της γωνίας των δεσμών θεωρείται ότι διαγράφει ευθύγραμμο τμήμα και είναι:

$$\Delta q = \frac{d_{xy}}{r_0} = \frac{\sqrt{(\Delta x')^2 + (\Delta y')^2}}{r_0} \quad (4.10)$$



Σχήμα 4.10: Κάμψη γωνίας C-C-C δεσμών

Αντικαθιστώντας τη Σχέση 4.10 στη Σχέση 4.7 προκύπτει η δυναμική ενέργεια λόγω κάμψης που αποθηκεύεται στη C-C-C-C δομή σύμφωνα με το $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$ σύστημα συντεταγμένων:

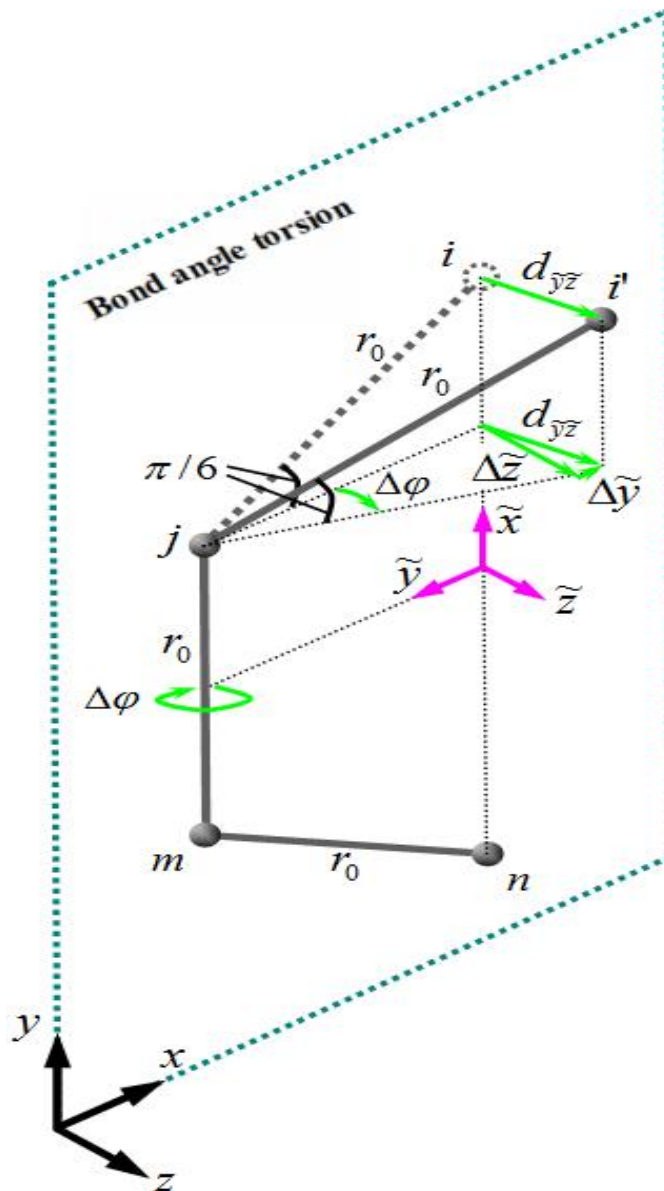
$$U_q = \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta \hat{x})^2 + \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta \hat{y})^2 \quad (4.11)$$

Τέλος η φάση της στρέψης δεσμού απεικονίζεται στο Σχήμα 4.11. Η μεταβολή του ατόμου άνθρακα εδώ γίνεται κατά μήκος του \tilde{z} άξονα στο $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ σύστημα συντεταγμένων. Για μικρές μετατοπίσεις η μεταβολή της γωνίας των δεσμών είναι:

$$\Delta f = \frac{d_{\tilde{y}\tilde{z}}}{r_0 \cos(p/6)} = \frac{\Delta \tilde{z}}{r_0 \cos(p/6)} \quad (4.12)$$

Αντικαθιστώντας τη παραπάνω Σχέση 4.12 στη Σχέση 4.8 προκύπτει η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στη C-C-C-C δομή σύμφωνα με το $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ σύστημα συντεταγμένων:

$$U_t = \frac{1}{2} \frac{k_t}{\cos^2(p/6) r_0^2} (\Delta \tilde{z})^2 \quad (4.13)$$



Σχήμα 4.11: Στρέψη C-C-C-C δεσμών

Η συνολική αποθηκευμένη δυναμική ενέργεια του φύλλου γραφενίου (Σχέση 4.5) προκύπτει με την αντικατάσταση των Σχέσεων 4.9, 4.11 και 4.13:

$$U = \sum \frac{1}{2} k_r (\Delta \bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta x)^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta y)^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_t}{\cos^2(p/6) r_0^2} (\Delta \tilde{z})^2 \quad (4.14)$$

Οι δεύτερες παράγωγοι όλων των όρων δυναμικών ενεργειών που παρουσιάζονται στην παραπάνω εξίσωση δίνουν τους αντίστοιχους συντελεστές δυσκαμψίας σύμφωνα με την θεωρία του Castigliano.

4.4.3 Πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου

Τα στοιχεία τύπου ελατηρίου που χρησιμοποιήθηκαν αντιπροσωπεύουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Πρόκειται για τρισδιάστατα δίκωμα στοιχεία ελατηρίου με έξι βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο. Τα μητρώα δυσκαμψίας τους εκφράζονται με ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων $(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$. Εφαρμόζοντας τη συμβατική διατύπωση μετατόπισης, η εξίσωση ισορροπίας των στοιχείων ελατηρίων με βάση το παραπάνω σύστημα συντεταγμένων είναι η ακόλουθη. Ο δείκτης se υποδηλώνει την έννοια του στοιχείου ελατηρίου (spring element).

$$\hat{\mathbf{K}}^{se} \hat{\mathbf{u}}^{se} = \hat{\mathbf{f}}^{se} \quad (4.15)$$

όπου $\hat{\mathbf{K}}^{se}$ το μητρώο δυσκαμψίας του στοιχείου, $\hat{\mathbf{u}}^{se}$ το γενικό διάνυσμα μετατόπισης και $\hat{\mathbf{f}}^{se}$ το γενικό διάνυσμα δύναμης, για τα οποία ισχύουν οι παρακάτω Σχέσεις:

$$\hat{\mathbf{K}}^{se} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{k}}^{se} & -\hat{\mathbf{k}}^{se} \\ -\hat{\mathbf{k}}^{se} & \hat{\mathbf{k}}^{se} \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

$$\hat{\mathbf{u}}^{se} = \left[u_{\hat{x}p}^{se} \quad u_{\hat{y}p}^{se} \quad u_{\hat{z}p}^{se} \quad u_{\hat{x}q}^{se} \quad u_{\hat{y}q}^{se} \quad u_{\hat{z}q}^{se} \right]^T \quad (4.17)$$

$$\hat{\mathbf{f}}^{se} = \left[f_{\hat{x}p}^{se} \quad f_{\hat{y}p}^{se} \quad f_{\hat{z}p}^{se} \quad f_{\hat{x}q}^{se} \quad f_{\hat{y}q}^{se} \quad f_{\hat{z}q}^{se} \right]^T \quad (4.18)$$

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζονται τα τρία είδη στοιχείων ελατηρίου διαφορετικής δυσκαμψίας. Το στοιχείο που προσομοιώνει τον εφελκυσμό του δεσμού υποδηλώνεται με δείκτη cc και το μητρώο δυσκαμψίας του ορισμένο μέσω του $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ τοπικού συστήματος συντεταγμένων είναι το εξής:

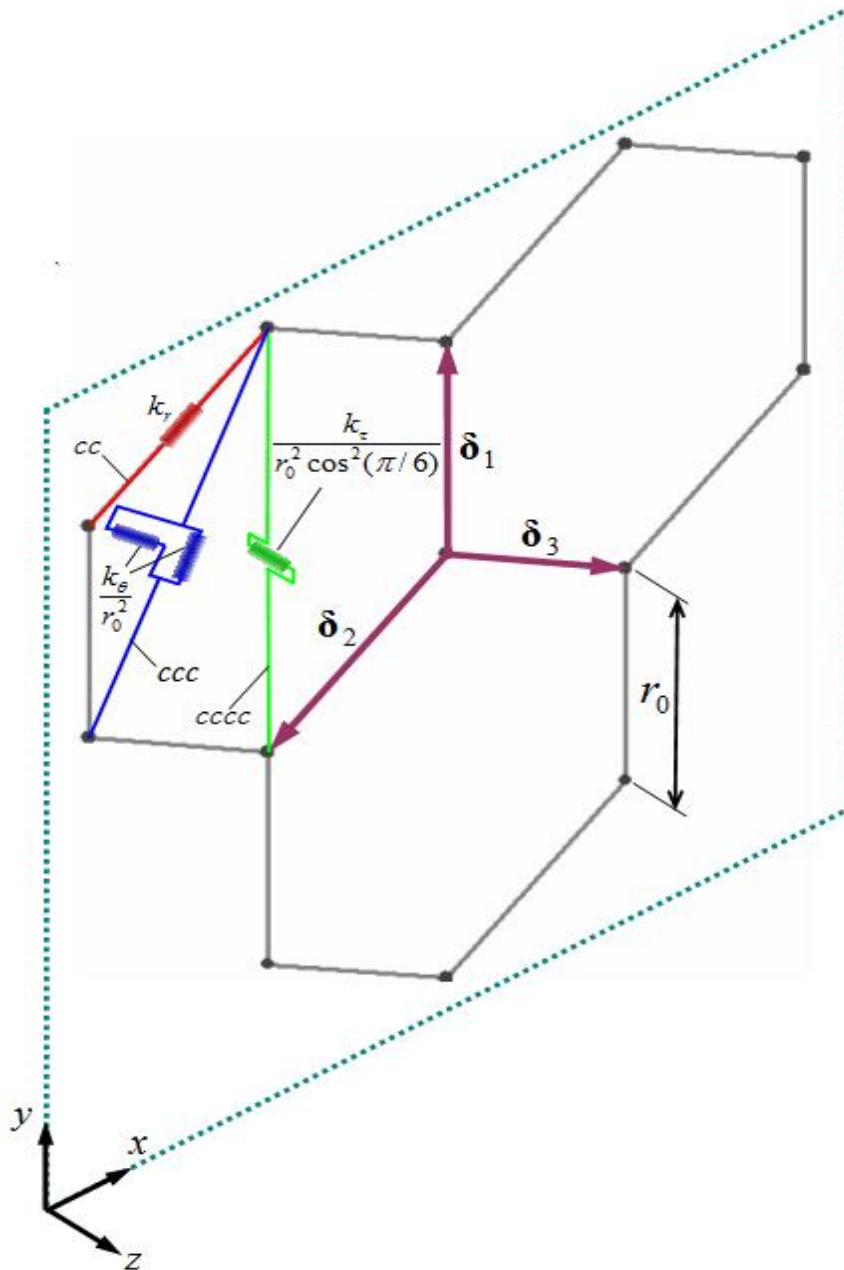
$$\bar{\mathbf{k}}^{cc} = \begin{bmatrix} k_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

Η κάμψη της γωνίας των δεσμών αντιπροσωπεύεται από το επανομαζόμενο ccc στοιχείο στο οποίο αντιστοιχεί το μητρώο δυσκαμψίας που ορίζεται από το $(\acute{x}, \acute{y}, \acute{z})$ σύστημα συντεταγμένων:

$$\acute{\mathbf{k}}^{ccc} = \begin{bmatrix} k_q / r_0^2 & 0 & 0 \\ 0 & k_q / r_0^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

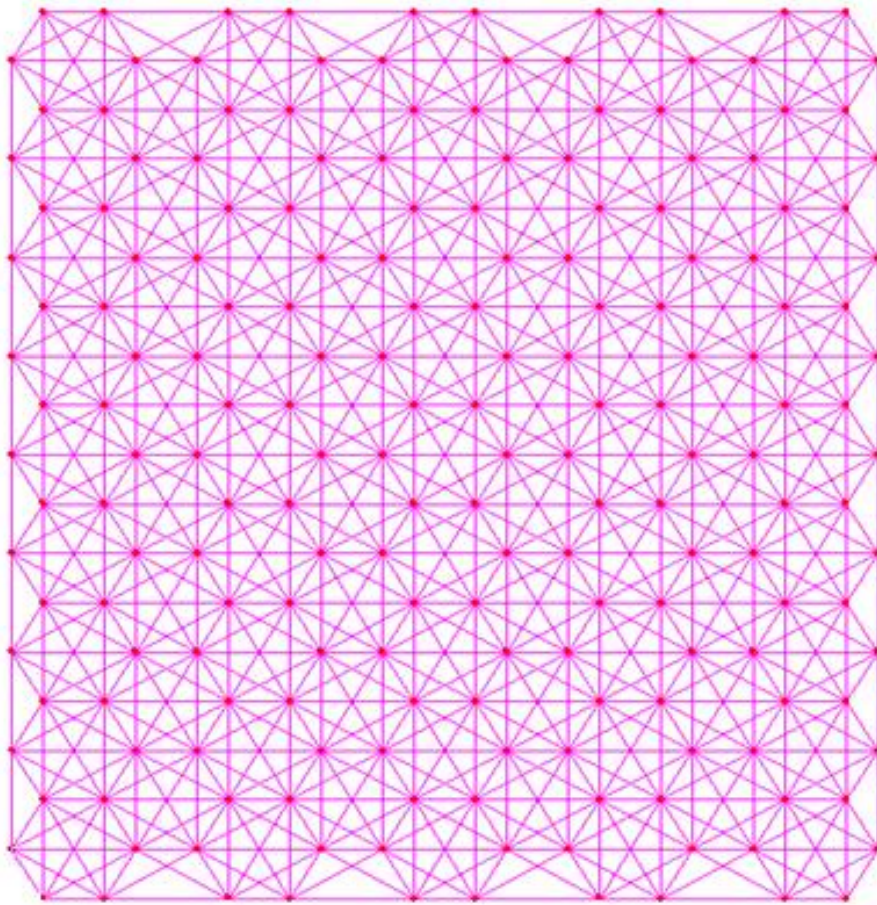
Τέλος οι στρεπτικές φορτίσεις προσομοιώνονται από το $cccc$ στοιχείο με μητρώο δυσκαμψίας που ορίζεται από το $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ σύστημα συντεταγμένων και είναι το εξής:

$$\tilde{\mathbf{k}}^{ccc} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k_t}{\cos^2(\rho/6)r_0^2} \end{bmatrix} \quad (4.21)$$



Σχήμα 4.12: Προσομοίωση διατομικών αλληλεπιδράσεων

Στο Σχήμα 4.13 παρατίθεται ένα μοντέλο φύλλου γραφενίου με τα πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα μελέτη:

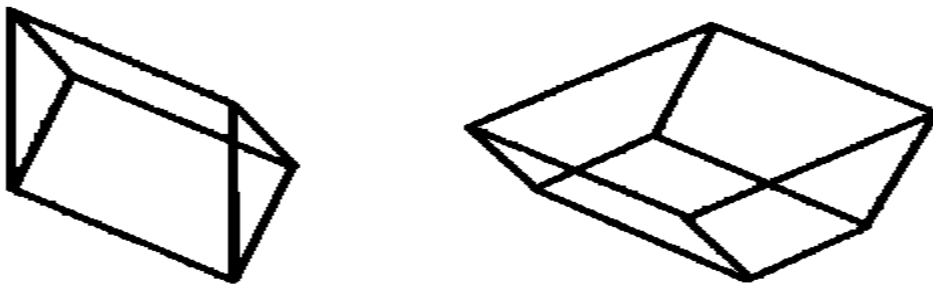


Σχήμα 4.13: Μοντέλο φύλλου γραφενίου με πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου

4.5 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΜΗΤΡΑΣ

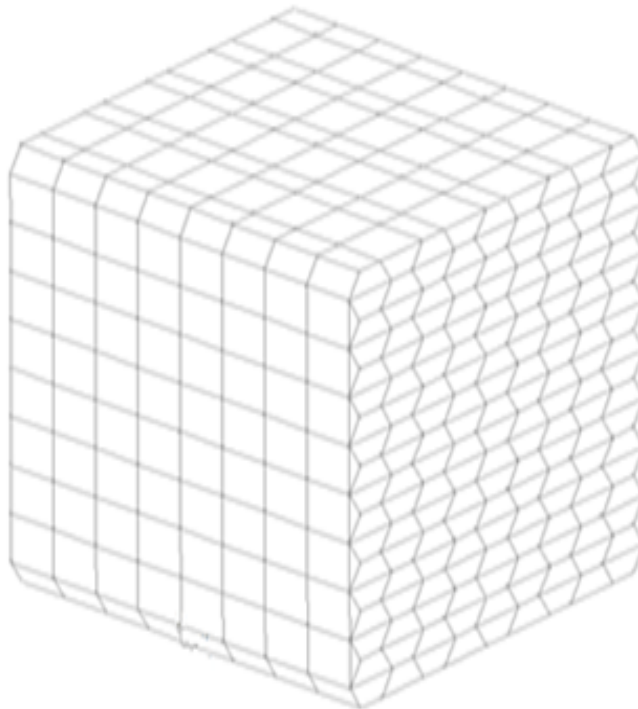
Όπως προαναφέραμε σε προηγούμενη ενότητα η μητρική φάση προσομοιώθηκε χρησιμοποιώντας τη μηχανική συνεχούς μέσου. Αυτό συνεπάγεται ότι λήφθηκε υπόψη η συνολική γεωμετρία του όγκου της μήτρας και όχι η θέση του κάθε ατόμου στο χώρο. Κάλλιστα θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η ατομιστική προσέγγιση της μήτρας, παρόλα αυτά κάτι τέτοιο κρίθηκε περιττό καθώς το πρόβλημα θα γινόταν χρονοβόρο και θα αποκτούσε τεράστια πολυπλοκότητα. Έτσι τελικά θεωρούμε τη μήτρα ως ένα συνεχές ελαστικό μέσο μέτρου ελαστικότητας E_m και λόγου Poisson ν_m .

Η διακριτοποίηση της μήτρας πραγματοποιήθηκε μέσω των τρισδιάστατων πεπερασμένων στοιχείων όγκου (*volume elements*) που απεικονίζονται στο Σχήμα 4.14. Τα στοιχεία αυτά έχουν έξι και οχτώ κόμβους με τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο. Επίσης σημειώνεται ότι επιλέχθηκαν γραμμικής παρεμβολής στοιχεία (*linear interpolation*) για την εξοικονόμηση υπολογιστικού κόστους.



Σχήμα 4.14: Πεντάεδρα και εξάεδρα πεπερασμένα στοιχεία όγκου

Ο συνολικός όγκος της μήτρας ενός νανοσύνθετου μοντέλου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.15:



Σχήμα 4.15: Διακριτοποίηση μήτρας με πεπερασμένα στοιχεία όγκου

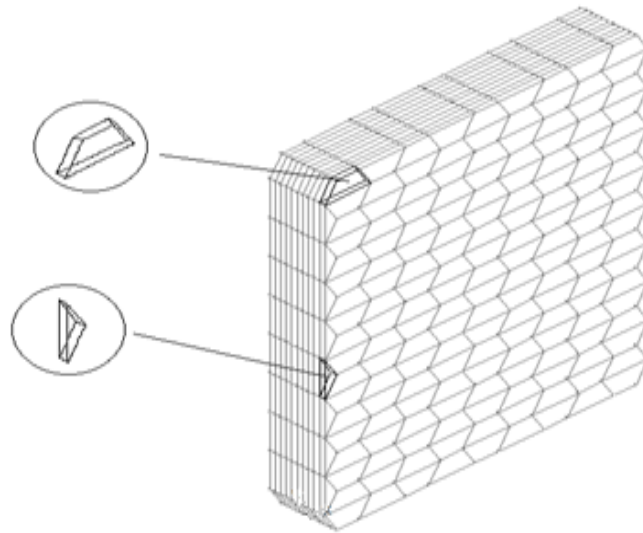
4.6 ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ

Η φάση της διεπιφάνειας όπως έχει αναφερθεί αποτελεί μια παράμετρος απόδοσης των ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών η οποία σε αρκετές προσεγγίσεις δεν λαμβάνεται υπόψη. Στη συνέχεια θα αναλυθούν οι προσεγγίσεις που εφαρμόστηκαν για τη μοντελοποίηση της διεπιφάνειας του νανοσύνθετου υλικού που εξετάζεται, με σκοπό να εκτιμηθεί η συνεισφορά της στις ιδιότητες του.

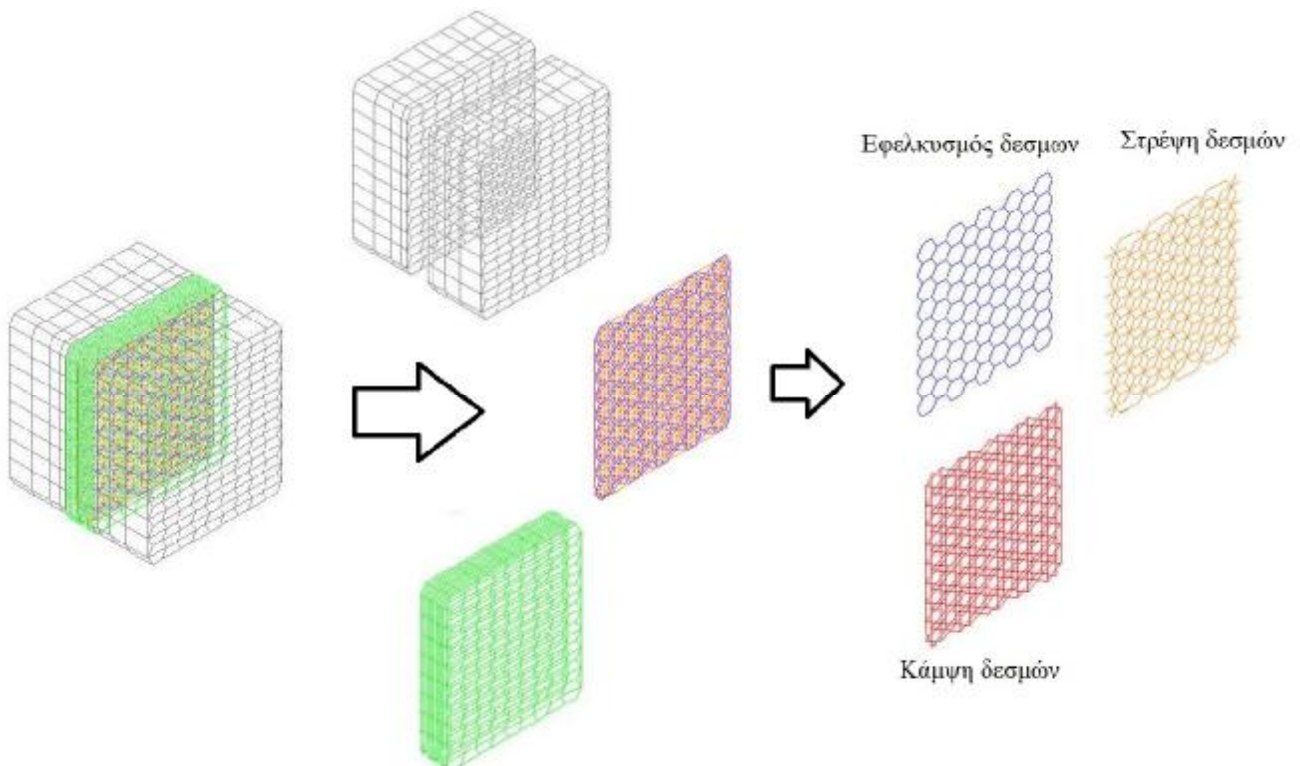
4.6.1 Δομή

Η διεπιφάνεια στη παρούσα εργασία λαμβάνεται ως ξεχωριστή ενδιάμεση φάση και εκπροσωπεί τους δεσμούς πρόσφυσης που αναπτύσσονται κατά την επαφή των φάσεων μήτρας και ενίσχυσης. Για τη μοντελοποίηση της, ακολουθήθηκε η μέθοδος της μηχανικής συνεχούς μέσου και τα πεπερασμένα στοιχεία όγκου που χρησιμοποιήθηκαν έχουν τη γεωμετρία και χαρακτηριστικά που περιγράφονται στην υποενότητα 4.2. Το κύριο χαρακτηριστικό της διεπιφάνειας, αφορά τις ιδιότητες της, οι οποίες μεταβάλλονται καθώς κινούμαστε μεταξύ των ορίων των γειτονικών φάσεων μήτρας και ενίσχυσης. Αυτή η μεταβολή περιγράφεται με τη χρήση εξισώσεων, που συσχετίζουν τις ιδιότητες της διεπιφάνειας με την εκάστοτε θέση του σημείου που εξετάζεται. Οι τιμές των ιδιοτήτων αυτών θεωρείται ότι κυμαίνονται ανάμεσα στις τιμές των ιδιοτήτων των γειτονικών φάσεων. Έτσι με την διαδικασία αυτή προσομοιώνεται μια φάση η οποία δεν υφίσταται ως υλικό, καθότι αντιπροσωπεύει τους αναπτυσσόμενους δεσμούς πρόσφυσης που αναλύθηκαν στο κεφάλαιο 3. Ακόμα, κατά τη μοντελοποίηση νανοσύνθετων υλικών με διεπιφάνεια, εφαρμόστηκαν ορισμένες τροποποιήσεις, όπως η αλλαγή του μεγέθους των στοιχείων της διεπιφάνειας σε μικρότερα (Σχήμα 4.16), και η βαθμιαία μείωση του μεγέθους των στοιχείων της μήτρας καθώς πλησιάζουμε προς την ενδιάμεση φάση. Έτσι η προσέγγιση στη περιοχή της διεπιφάνειας

αλλά και γύρω από αυτή, γίνεται με μεγαλύτερη λεπτομέρεια. Τέλος στο Σχήμα 4.17 παρατίθεται η αναλυτική απεικόνιση του αντιπροσωπευτικού μοναδιαίου όγκου του νανοσύνθετου υλικού στα επιμέρους στοιχεία όγκου, μήτρας και διεπιφάνειας και στα στοιχεία τύπου ελατηρίου της ενίσχυσης.



Σχήμα 4.16: Προσομοίωση διεπιφάνειας νανοσύνθετου υλικού

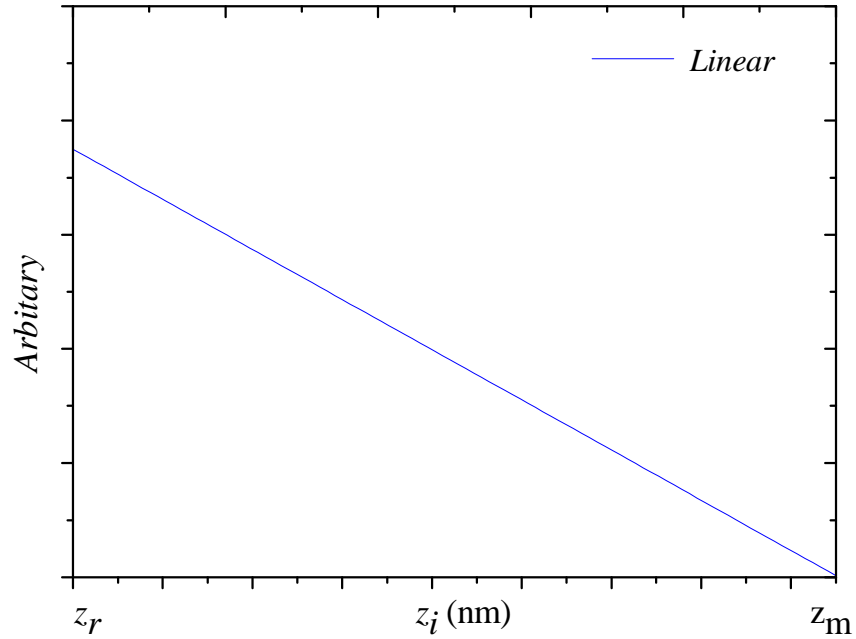


Σχήμα 4.17: Ανάλυση επιμέρους στοιχείων νανοσύνθετου υλικού και φύλλου γραφενίου

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω οι ιδιότητες της διεπιφάνειας προσεγγίσθηκαν με τη χρήση εξισώσεων. Στη παρούσα εργασία εστιάσαμε στις μηχανικές ιδιότητες της διεπιφάνειας μέσω γραμμικών και εκθετικών εξισώσεων οι οποίες περιγράφονται στις παρακάτω υποενότητες.

4.6.2 Μηχανικές ιδιότητες διεπιφάνειας με γραμμική συμπεριφορά

Η ευθεία του Σχήματος 4.18 δηλώνει την μεταβολή μιας ιδιότητας της διεπιφάνειας συναρτήσει της κάθετης απόστασης από τη φάση ενίσχυσης z_i , η οποία, όπως αναφέρθηκε στην υποενότητα 4.2 ορίζεται κατά μήκος του άξονα z . Με $z_r=0$ συμβολίζουμε τη θέση του συνόρου διεπιφάνειας-φύλλου γραφενίου ενώ με z_m τη θέση του συνόρου διεπιφάνειας-μήτρας. Όσο προχωράμε προς τα άκρα της ευθείας και προς τα δύο αυτά σύνορα, τόσο περισσότερο πλησιάζει η ιδιότητα της διεπιφάνειας, την τιμή της ιδιότητας της κοντινότερης γειτονικής φάσης, όπου τελικά οι δύο τιμές συμπίπτουν. Φαινομενολογικά, η ευθεία δηλώνει τη σταθερού ρυθμού μείωση της ιδιότητας, καθώς απομακρυνόμαστε από την ενισχυτική φάση, έως ότου φτάσουμε στην ελάχιστη τιμή της, στη θέση z_m .



Σχήμα 4.18: Γραμμική συμπεριφορά ιδιοτήτων διεπιφάνειας

Ακόμα, επισημαίνεται ότι η συμπεριφορά της μεταβολής των ιδιοτήτων, ισχύει για όλη την επιφάνεια επαφής της ενίσχυσης με τη μήτρα, δηλαδή όπου εμφανίζεται η ενδιάμεση φάση.

Στη παρούσα εργασία εφαρμόστηκε η παραπάνω μέθοδος στην ιδιότητα του μέτρου ελαστικότητας και του λόγου Poisson της διεπιφάνειας χρησιμοποιώντας τις παρακάτω Σχέσεις:

$$E_i(z_i) = Az_i + B \quad (4.22)$$

$$\nu_i(z_i) = A'z_i + B' \quad (4.23)$$

όπου E_i, ν_i το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson της διεπιφάνειας αντίστοιχα, και z_i η απόσταση από τη φάση ενίσχυσης με $z_r \leq z_i \leq z_m$. Για τις συνοριακές θέσεις ισχύει:

$$E_i(z_i = z_r) = E_r \quad (4.24)$$

$$\nu_i(z_i = z_r) = \nu_r \quad (4.25)$$

$$E_i(z_i = z_m) = E_m \quad (4.26)$$

$$\nu_i(z_i = z_m) = \nu_m \quad (4.27)$$

όπου E_r, E_m τα μέτρα ελαστικότητας ενίσχυσης και μήτρας αντίστοιχα. Με τη λύση του συστήματος προκύπτει η ακριβής μορφή της εξίσωσης ευθείας.

4.6.3 Μηχανικές ιδιότητες διεπιφάνειας με εκθετική συμπεριφορά

Η περιγραφή των ιδιοτήτων με εκθετική συνάρτηση παρουσιάζει αρκετά διαφορετική συμπεριφορά. Στη παρούσα εργασία, αυτή η προσέγγιση εφαρμόστηκε για τη περιγραφή του μέτρου ελαστικότητας και του λόγου Poisson σύμφωνα με εξισώσεις της βιβλιογραφίας [9]. Κατά τον υπολογισμό των εξισώσεων αυτών λαμβάνεται υπόψη και ο συντελεστής πρόσφυσης k μέσω του οποίου καθορίζεται η ποιότητα πρόσφυσης των φάσεων ενίσχυσης και μήτρας.

Οι εξισώσεις εκθετικής συμπεριφοράς που εφαρμόστηκαν είναι οι εξής:

$$E_i(z_i) = Az_i e^{-cz_i} + B \quad (4.28)$$

$$\nu_i(z_i) = A'z_i e^{-c'z_i} + B' \quad (4.29)$$

όπου $E_i(z_i)$ και $\nu_i(z_i)$ το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson αντίστοιχα, ενώ με z_i συμβολίζεται η απόσταση από την ενίσχυση με $z_r \leq z_i \leq z_m$. Από

αυτές τις εξισώσεις παρατηρούμε τρεις σταθερές σε κάθε Σχέση, τις A, B, c και τις A', B' και c' . Οι τρεις εξισώσεις που απαιτούνται για την επίλυση του κάθε συστήματος προκύπτουν από τις γνωστές συνοριακές συνθήκες καθώς και από τις Σχέσεις 4.30 και 4.31 που δίνονται από τη βιβλιογραφία:

$$\left[\frac{dE_i(z_i)}{dz_i} \right]_{z_i=z_m} = 0 \quad (4.30)$$

$$\left[\frac{dv_i(z_i)}{dz_i} \right]_{z_i=z_m} = 0 \quad (4.31)$$

4.6.4 Συντελεστής πρόσφυσης

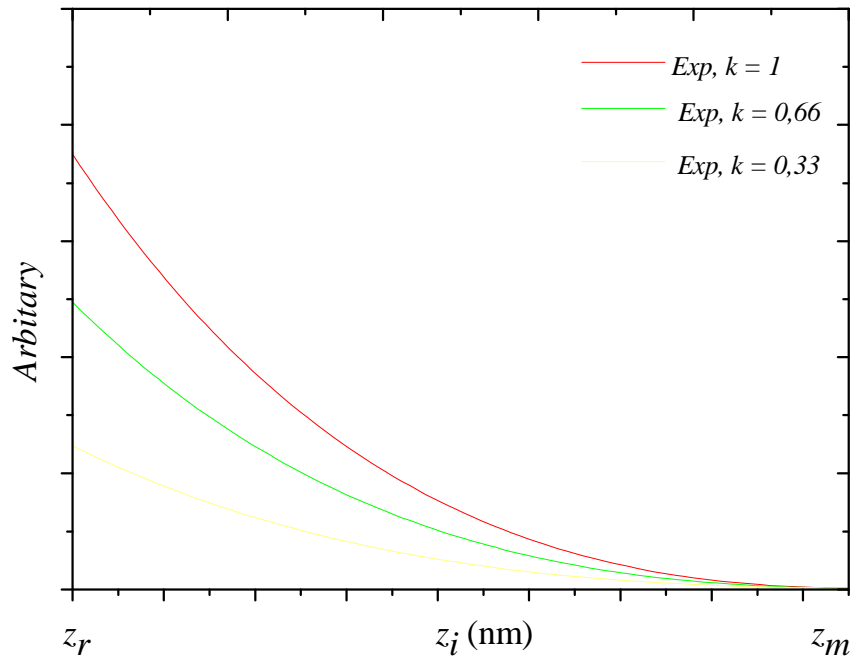
Ο συντελεστής πρόσφυσης k όπως προαναφέρθηκε αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για τη ποιότητα της πρόσφυσης των συνιστωσών φάσεων του σύνθετου υλικού. Η μέγιστη τιμή του είναι $k=1$ αντιπροσωπεύοντας τη τέλεια πρόσφυση, κάτι που αποτελεί στόχο στη παραγωγή σύνθετων υλικών. Στους υπολογισμούς ο συντελεστής k λαμβάνει χώρα στις εκθετικές συναρτήσεις κατά την εφαρμογή της συνοριακής συνθήκης μεταξύ διεπιφάνειας και ενίσχυσης, όπως υποδεικνύει η βιβλιογραφία [9]. Οι Σχέσεις αυτές είναι οι παρακάτω:

$$E_i(z_r = 0) = kE_r \quad (4.32)$$

$$v_i(z_r = 0) = kv_r \quad (4.33)$$

όπου E_r , v_r το μέτρο ελαστικότητας και ο λόγος Poisson της ενίσχυσης φύλλου γραφενίου, και $z_r=0$ η θέση του στον άξονα z του (x,y,z) συστήματος συντεταγμένων όπως έχει ευθυγραμμιστεί κατά το στάδιο μοντελοποίησης του νανοσύνθετου (Σχήμα 4.5).

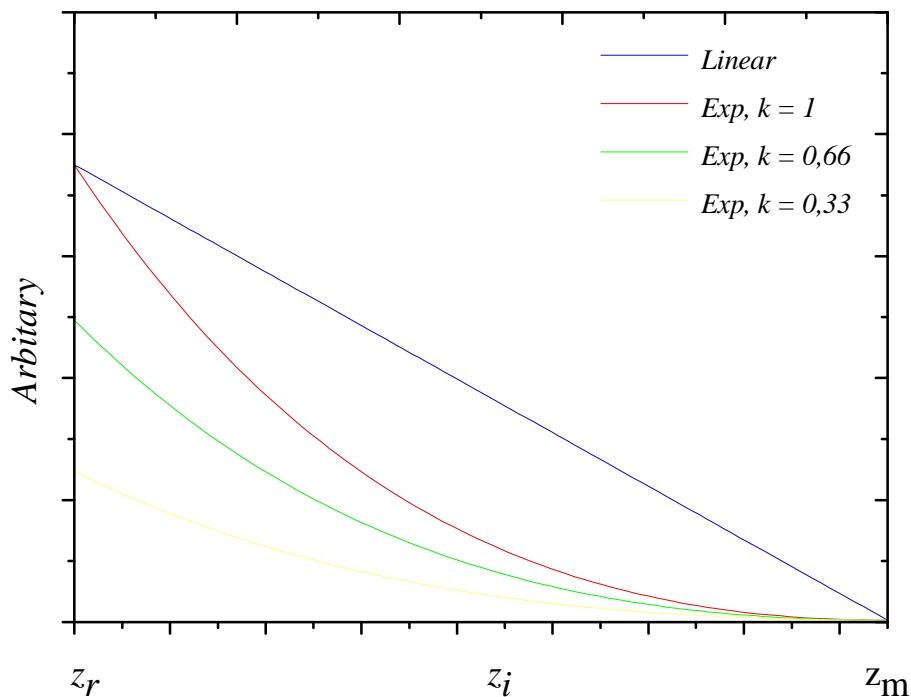
Στη παρούσα εργασία η διερεύνηση της ποιότητας της διεπιφάνειας μέσω αυτών των εξισώσεων, πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας συντελεστές $k = 1$, $k = 0.66$ και $k = 0.33$ για άριστη, μέτρια και κακή πρόσφυση αντίστοιχα. Η ποιοτική αναπαράσταση των συναρτήσεων που περιγράφουν αυτές τις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.19.



Σχήμα 4.19: Εκθετική συμπεριφορά ιδιοτήτων διεπιφάνειας για διάφορους συντελεστές πρόσφυσης

Όπως παρατηρούμε η μείωση του συντελεστή πρόσφυσης επηρεάζει τη διεπιφάνεια σε όλο το διάστημα z_i υποβαθμίζοντας τις ιδιότητες της. Προφανώς για πολύ μικρές τιμές k διαρρηγνύεται ο δεσμός πρόσφυσης που συνεπάγεται την αποκόλληση του ενισχυτικού υλικού από το μητρικό. Η έννοια της εκθετικής καμπύλης στη πραγματικότητα υποστηρίζει ότι η διεπιφάνεια χαρακτηρίζεται από τις υψηλές ιδιότητες της ενίσχυσης μόνο στη πολύ κοντινή της περιοχή, ενώ πέρα από αυτή οι ιδιότητες τείνουν προς τα επίπεδα της μήτρας. Έτσι, λόγω του τρόπου με τον οποίο κατανέμονται οι ιδιότητες στη διεπιφάνεια, η προσέγγιση αυτή πλησιάζει περισσότερο τη πραγματικότητα.

Στο Σχήμα 4.20 συγκρίνονται τα δύο είδη προσέγγισης των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας. Είναι ξεκάθαρο ότι οι καμπύλες εκτός από τον τρόπο μεταβολής διαφέρουν και στις ιδιότητες που προσδίδουν. Για συγκεκριμένη θέση εντός της διεπιφάνειας, αντιστοιχεί διαφορετική τιμή σε κάθε περίπτωση. Η γραμμική συμπεριφορά παίρνει τις μεγαλύτερες τιμές καθ' όλο το πάχος της διεπιφάνειας ενώ από τις εκθετικές συμπεριφορές, εκείνη με τον χαμηλότερο συντελεστή πρόσφυσης προσφέρει τη χαμηλότερη ενίσχυση. Τέλος αυτές οι παρατηρήσεις επιβεβαιώνονται στο κεφάλαιο 5 των αριθμητικών αποτελεσμάτων.



Σχήμα 4.20: Ποιοτική αναπαράσταση των διάφορων προσεγγίσεων που εφαρμόστηκαν στη διεπιφάνεια

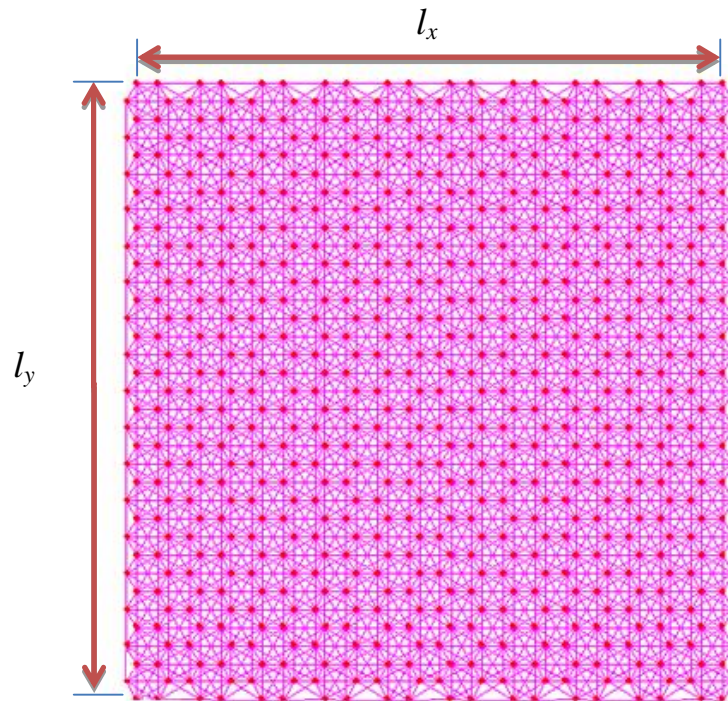
5. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων μεμονωμένων φύλλων γραφενίου και ενισχυμένων με φύλλα γραφενίου νανοσύνθετων υλικών τετραγωνικών διαστάσεων. Για τον προσδιορισμό των διαστάσεων του αντιπροσωπευτικού φύλλου γραφενίου καθώς και του νανοσύνθετου υλικού, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση σε διάφορα μεγέθη όπου τελικά επιλέχθηκε το μοντέλο στο οποίο παρατηρήθηκε ικανοποιητική σύγκλιση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Για τη προσέγγιση της μήτρας χρησιμοποιήθηκε υλικό εποξικής ρητίνης (*epoxy*) μέτρου ελαστικότητας $E_m = 3 \text{ GPa}$ και λόγου Poisson $\nu_m = 0.34$, στοιχεία που αντλήθηκαν από τη βιβλιογραφία [19]. Ακόμα, κατά την εξέταση του επιλεγμένου αντιπροσωπευτικού νανοσύνθετου, εφαρμόστηκαν διάφοροι πειραματισμοί στη φάση της διεπιφάνειας, όπου προκύπτει καθαρή εικόνα για την επίδρασή της, στις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου. Τέλος, σημειώνεται ότι οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσύνθετων εξετάστηκαν εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες και στα δύο είδη διευθύνσεων των φύλλων γραφενίου (*zigzag-armchair*).

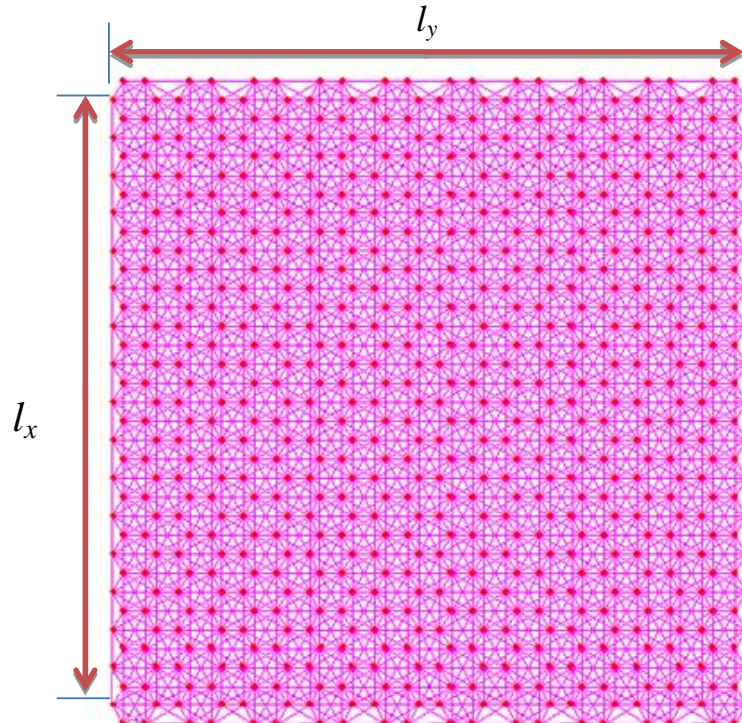
5.1 ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΥΛΛΩΝ ΓΡΑΦΕΝΙΟΥ

Κατά τη πρόβλεψη της ελαστικής συμπεριφοράς μεμονωμένων φύλλων γραφενίου εξετάστηκαν μοντέλα με πλευρά 2 έως 10 nm. Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 ορίζονται τα μήκη πλευρών l_x και l_y των *zigzag* και *armchair* φύλλων γραφενίου αντίστοιχα. Σημειώνεται ότι με l_x εκφράζεται η απόσταση μεταξύ των σημείων εφαρμογής των συνοριακών συνθηκών ενώ με l_y το πλάτος του

μοντέλου, όπως φαίνεται παρακάτω. Η διάσταση του πάχους στον άξονα z είναι $t_r = 0,34$ nm.

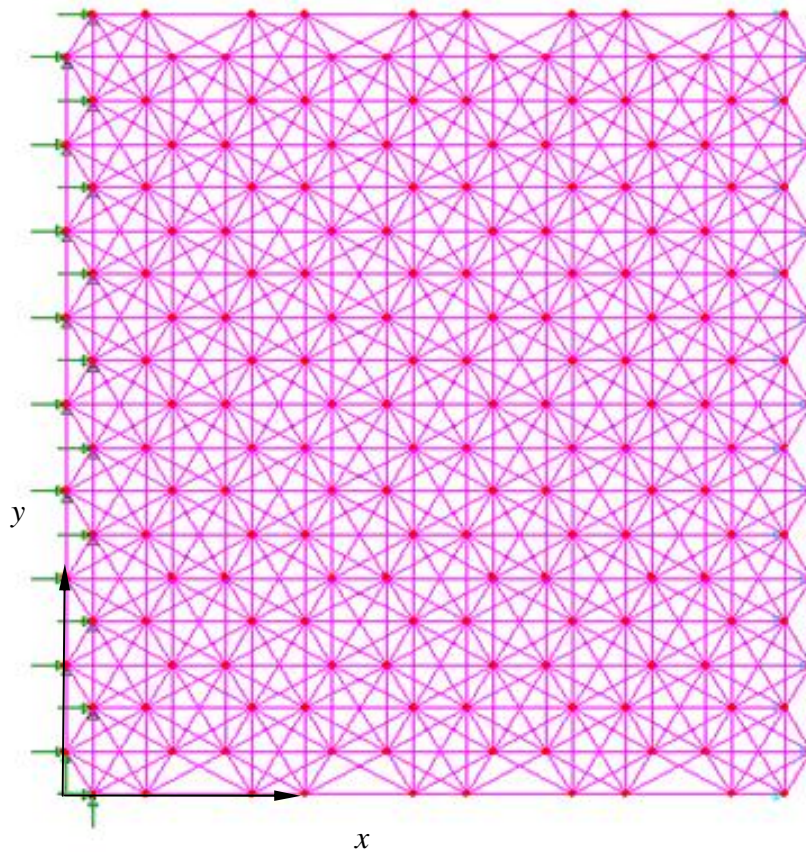


Σχήμα 5.1: Ορισμός διαστάσεων l_x - l_y φύλλου γραφενίου σε zigzag φόρτιση



Σχήμα 5.2: Ορισμός διαστάσεων l_x - l_y φύλλου γραφενίου σε armchair φόρτιση

Οι συνοριακές συνθήκες εφαρμόζονται στα άκρα των zigzag και armchair φύλλων γραφενίου. Οι κόμβοι στο ένα άκρο πακτώνονται, ενώ στο άλλο εφαρμόζονται κομβικές μετατοπίσεις με κατεύθυνση που καθορίζεται με βάση το είδος της ιδιότητας που θέλουμε να υπολογίσουμε. Το Σχήμα 5.3 απεικονίζει την εφαρμογή των συνοριακών συνθηκών σε ένα zigzag φύλλο γραφενίου.



Σχήμα 5.3: Εφαρμογή συνοριακών συνθηκών σε zigzag φύλλο γραφενίου

Οι διαστάσεις των πλευρών των φύλλων γραφενίου διαφέρουν με μικρές αποκλίσεις. Έτσι, για την απλοποίηση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων υπολογίστηκε το μέσο μήκος των πλευρών l_m για την armchair και zigzag διεύθυνση (Πίνακας 1). Σημειώνεται ότι οι διαστάσεις του παρακάτω Πίνακα ισχύουν και στο στάδιο μοντελοποίησης των νανοσύνθετων υλικών, όπου η μήτρα έχει πλευρά $l_{\text{matrix}}=l_m$, ενώ η μόνη διάσταση που αλλάζει είναι αυτή του πάχους στον άξονα z .

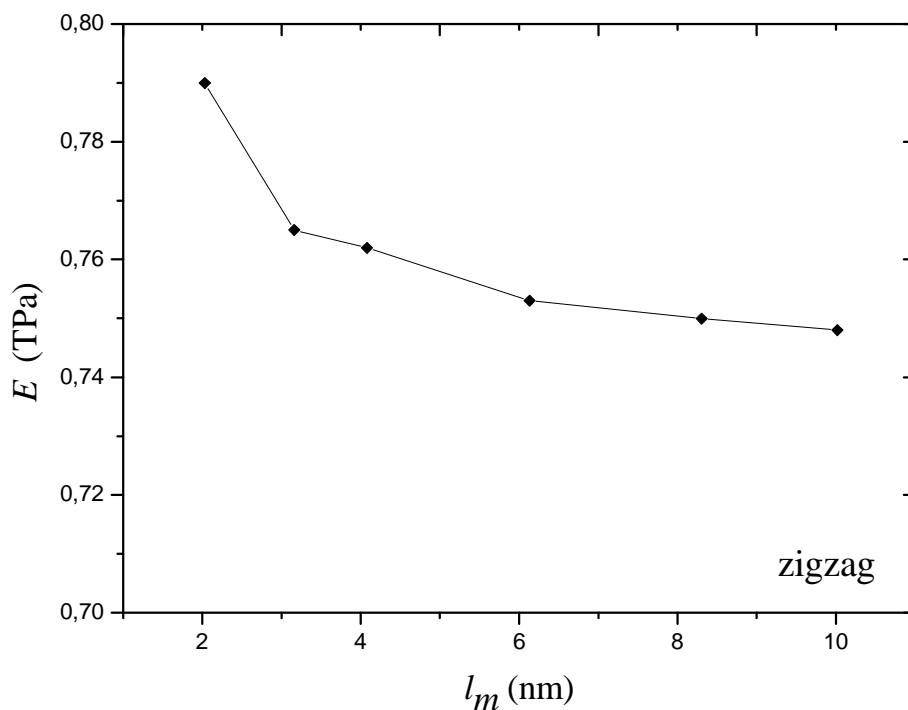
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΠΛΕΥΡΑΣ	l_x	l_y	$l_m = (l_x + l_y)/2$
ZIGZAG	1,847	2,215	2,031
	3,126	3,199	3,162
	3,978	4,184	4,081
	6,11	6,153	6,131
	8,241	8,368	8,304
	9,947	10,091	10,019
ARMCHAIR	1,969	1,989	1,979
	2,953	3,268	3,11
	3,938	4,12	4,029
	5,907	6,252	6,079
	8,122	8,383	8,252
	9,845	10,089	9,967

Πινάκας 1: Υπολογισμός μέσης πλευράς l_m φύλλων γραφενίου

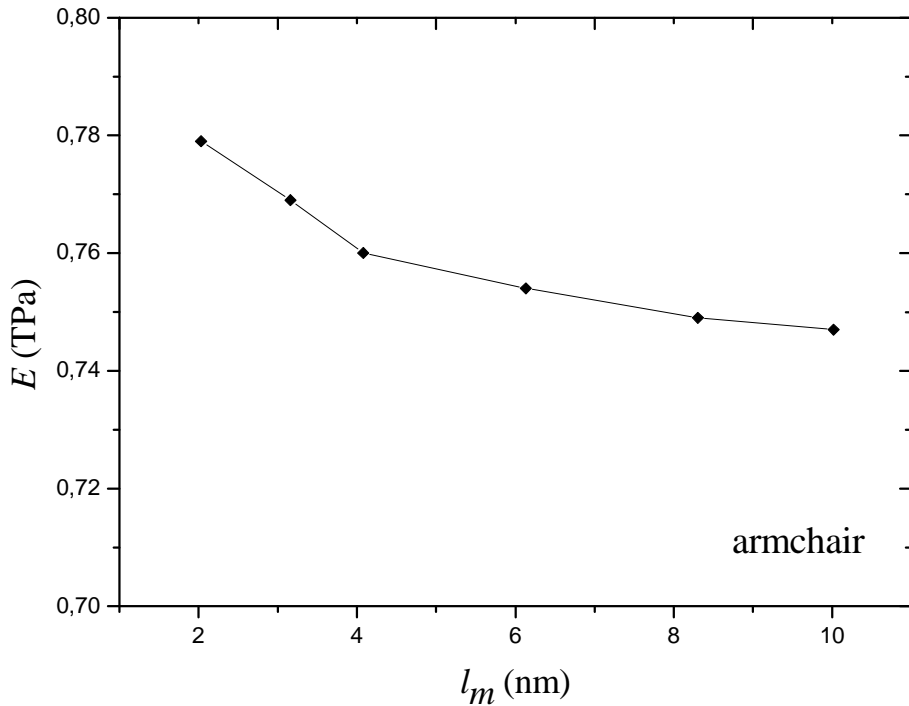
Κατά τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των φύλλων γραφενίου εφαρμόστηκαν οι οριακές συνθήκες με αξονική εφελκυστική μετατόπιση των κόμβων στο άκρο φόρτισης, και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η αντικατάσταση της Σχέσης 5.1:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^q f_i}{\frac{l_y t}{\frac{\Delta l_x}{l_x}}} \quad (5.1)$$

όπου f_i η αντίδραση του κόμβου i κατά τη διεύθυνση του άξονα φόρτισης x και q ο συνολικός αριθμός των πακτωμένων κόμβων του φύλλου γραφενίου. Στα Σχήματα 5.4 και 5.5 παρουσιάζονται τα διαγράμματα μέτρου ελαστικότητας των zigzag και armchair φύλλων γραφενίου συναρτήσει του μέσου μήκους των πλευρών τους l_m . Παρατηρούμε ότι αυξάνοντας τις διαστάσεις του φύλλου γραφενίου το μέτρο ελαστικότητας φθίνει συγκλίνοντας σε μια σταθερή τιμή.



Σχήμα 5.4: Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του



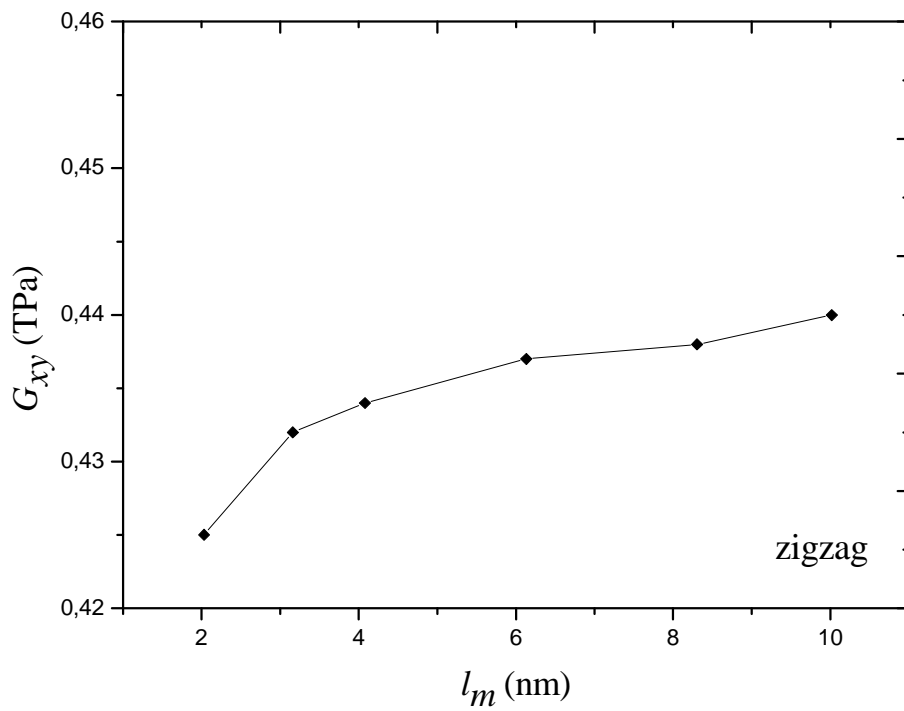
Σχήμα 5.5: Μεταβολή μέτρου ελαστικότητας ενός armchair φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Προκειμένου να υπολογίσουμε το μέτρο διάτμησης των φύλλων γραφενίου χρησιμοποιούμε τη παρακάτω σχέση:

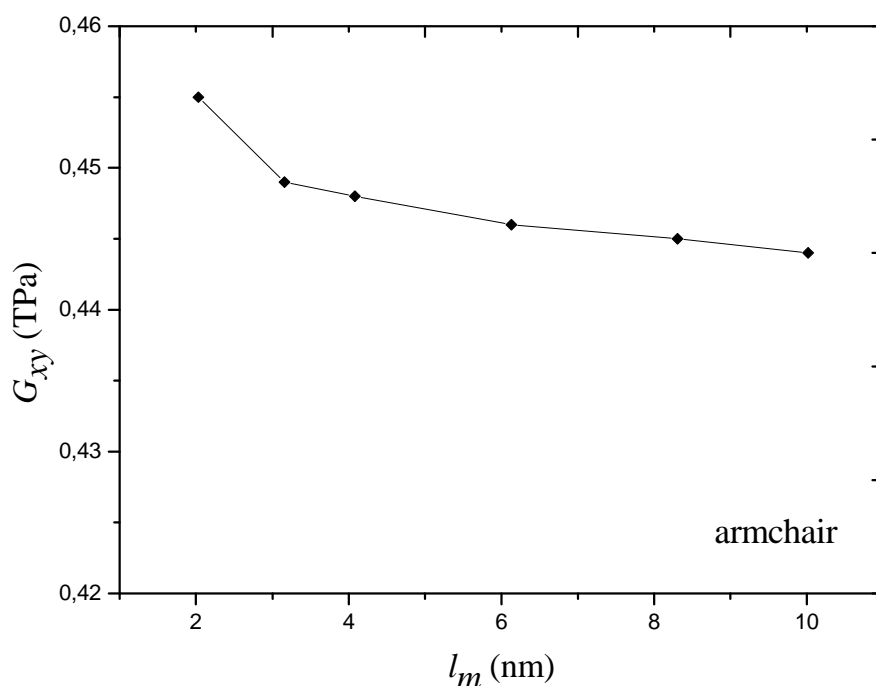
$$G_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^q f_i}{\frac{l_y t}{\Delta_x}} \cdot \frac{1}{l_x} \quad (5.2)$$

όπου f_i η αντίδραση του κόμβου i κατά τη διεύθυνση του άξονα φόρτισης y και q ο συνολικός αριθμός των πακτωμένων κόμβων του φύλλου γραφενίου. Τα Σχήματα 5.6 και 5.7 απεικονίζουν το μέτρο διάτμησης συναρτήσει της μέσης πλευράς, σε zigzag και armchair φύλλα γραφενίου. Γενικά παρατηρείται μικρή

διακύμανση των τιμών με εύρος περίπου 20 GPa. Τα armchair φύλλα γραφενίου παίρνουν ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές μέτρου διάτμησης και έχουν φθίνουσα συμπεριφορά ενώ τα zigzag φύλλα παρουσιάζουν την αντίθετη κατάσταση.



Σχήμα 5.6: Μεταβολή μέτρου διάτμησης ενός zigzag φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του

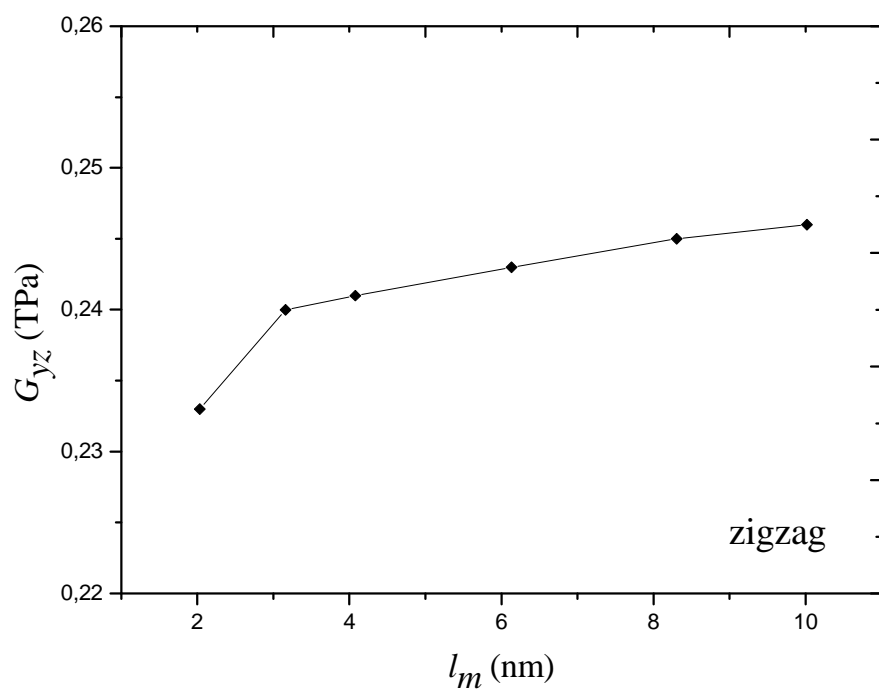


Σχήμα 5.7: Μεταβολή μέτρου διάτμησης ενός armchair φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του

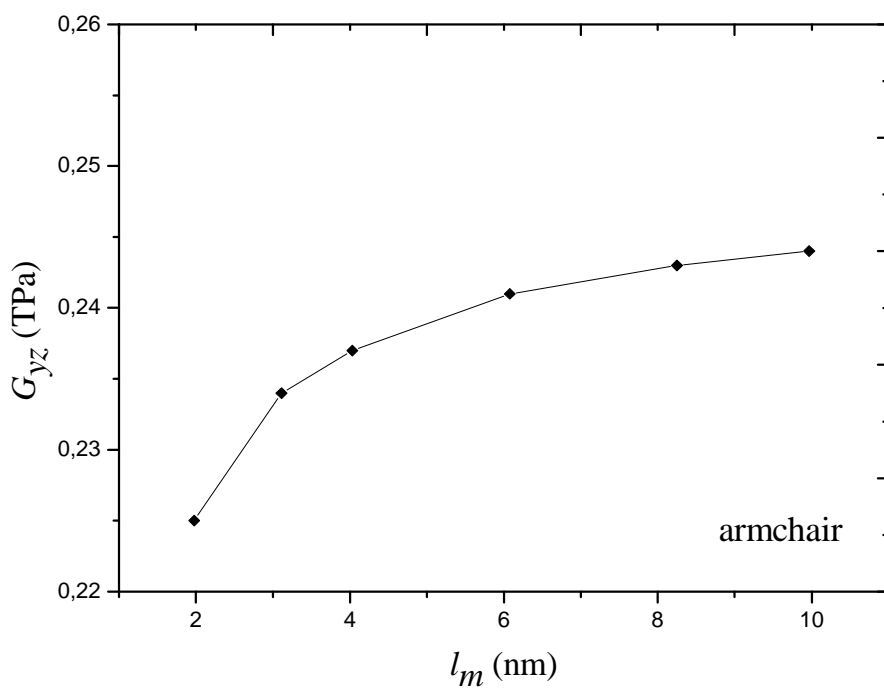
Για τον υπολογισμό του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω σχέση:

$$G_{yz} = \frac{\sum_{i=1}^q f_i}{\frac{l_y t}{\Delta_x} l_x} \quad (5.3)$$

όπου f_i η αντίδραση του κόμβου i κατά τη διεύθυνση του άξονα φόρτισης z και q ο συνολικός αριθμός των πακτωμένων κόμβων του φύλλου γραφενίου. Τα Σχήματα 5.8 και 5.9 δείχνουν τη συμπεριφορά των φύλλων γραφενίου σε φόρτιση εγκάρσιας διάτμησης. Όπως βλέπουμε, η συμπεριφορά είναι παρόμοια στις δύο περιπτώσεις με αύξηση της ιδιότητας και σύγκλιση στα 240 GPa.

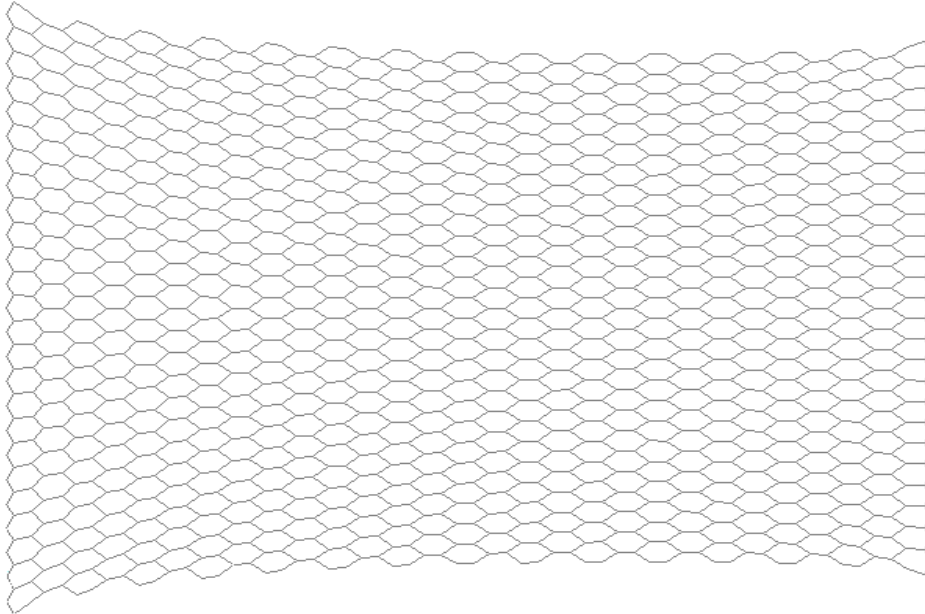


Σχήμα 5.8: Μεταβολή εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του



Σχήμα 5.9: Μεταβολή εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Τέλος υπολογίσθηκε ο λόγος Poisson ν_{xy} των φύλλων γραφενίου. Το Σχήμα 5.10 παρουσιάζει τη παραμορφωμένη κατάσταση ενός zigzag φύλλου γραφενίου σε εφελκυστική φόρτιση, όπου παρατηρείται η εγκάρσια μετατόπιση των κόμβων.



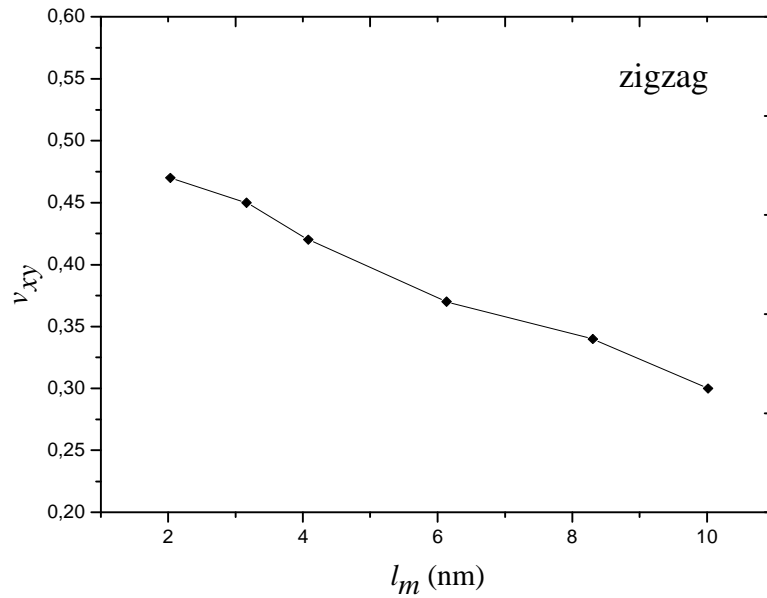
Σχήμα 5.10: Παραμόρφωση ενός zigzag φύλλου γραφενίου κατά την εφαρμογή εφελκυσμού

Χρησιμοποιώντας τη Σχέση 5.4 καταλήξαμε στον υπολογισμό του λόγου παραμορφώσεων ν_{xy} :

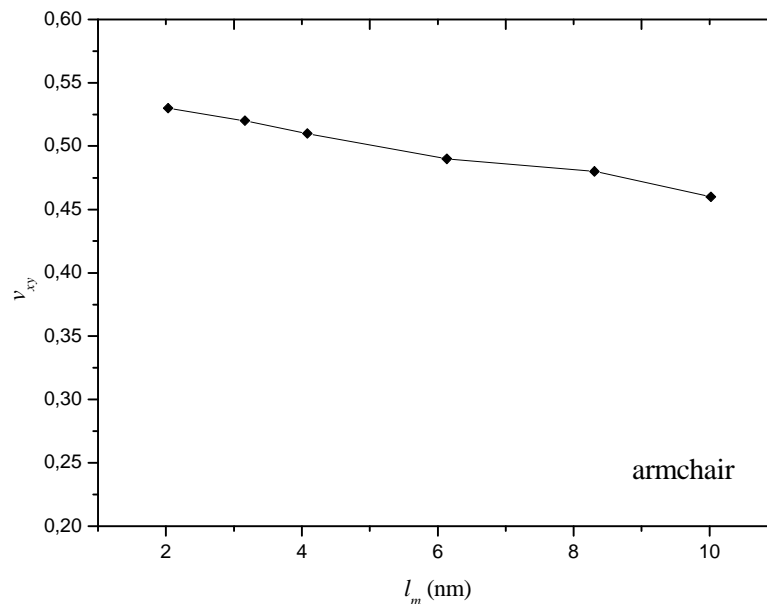
$$\nu_{xy} = \frac{\frac{\Delta l_y}{l_y}}{\frac{\Delta l_x}{l_x}} \quad (5.4)$$

Από τα Σχήματα 5.11 και 5.12 συμπεραίνουμε ότι καθώς αυξάνονται οι διαστάσεις των φύλλων γραφενίου, ο λόγος Poisson παρουσιάζει μείωση. Επίσης τα armchair φύλλα γραφενίου παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές ν_{xy} από

τα zigzag φύλλα κάτι που σημαίνει ότι εμφανίζεται μεγαλύτερη εγκάρσια παραμόρφωση στα armchair φύλλα γραφενίου.



Σχήμα 5.11: Μεταβολή του λόγου Poisson ενός zigzag φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του



Σχήμα 5.12: Μεταβολή του λόγου Poisson ενός armchair φύλλου γραφενίου συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Γενικά από τη μελέτη των διαγραμμάτων που παρουσιάστηκαν παρατηρούμε ότι η ιδιότητα του μέτρου ελαστικότητας εμφανίζει τις υψηλότερες τιμές σε αντίθεση με το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης που παρουσιάζει τις χαμηλότερες, διαφέροντας κατά μια τάξη μεγέθους. Επίσης προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι μηχανικές ελαστικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου συγκλίνουν καθώς αυξάνεται το μέγεθός τους. Συγκεκριμένα το μοντέλο με πλευρά $l_m=8\text{nm}$ παρουσιάζει ικανοποιητικό ποσοστό απόκλισης περίπου ίσο με 5% από την αμέσως προηγούμενη τιμή, γεγονός που το καθιστά κατάλληλο αντιπροσωπευτικό μέγεθος ενός οποιουδήποτε φύλλου γραφενίου με θεωρητικά άπειρες διαστάσεις. Για την επιβεβαίωση των παραπάνω, πραγματοποιείται διεξοδική προσέγγιση πραγματοποιείται και στο στάδιο των νανοσύνθετων υλικών, έτσι ώστε να επιβεβαιωθεί το συμπέρασμα που προέκυψε για το φύλλο γραφενίου πλευράς $l_m=8\text{nm}$, ακόμα και όταν αυτό αποτελεί μέρος ενός πολυφασικού υλικού.

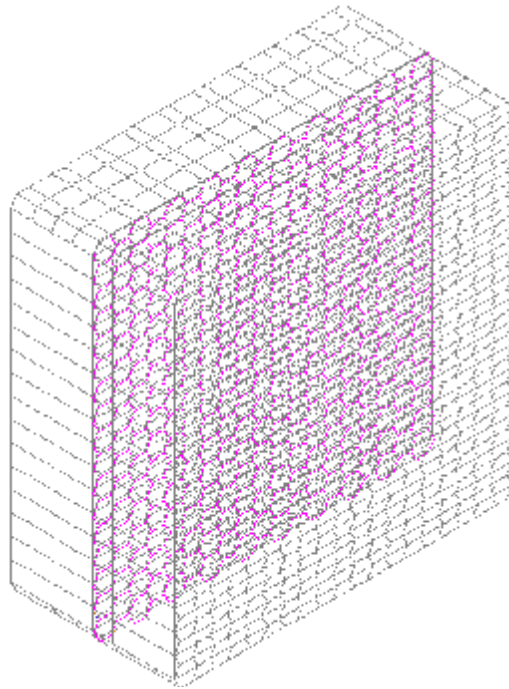
5.2 ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΠΟΛΥΣΤΡΩΤΩΝ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα αποτελέσματα της προσομοίωσης των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζονται σε αυτό το κεφάλαιο. Σε πρώτη φάση το νανοσύνθετο εξετάζεται με απουσία της διεπιφάνειας, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται με διάφορες παραλλαγές που έχουν περιγραφεί παραπάνω (κεφάλαιο 4).

5.2.1 Προσομοίωση με απουσία διεπιφάνειας

Για τη προσομοίωση νανοσύνθετων με απουσία διεπιφάνειας επιλέχθηκε περιεκτικότητα ενίσχυσης $V_f = 17\%$. Η πλευρά της μήτρας και του

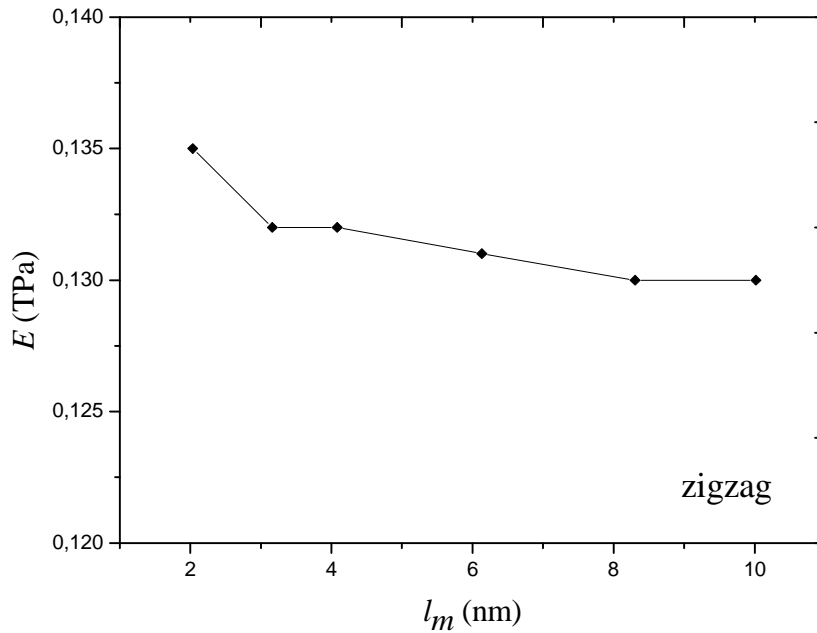
συνολικού νανοσύνθετου, ισούται με την πλευρά του φύλλου γραφενίου και επομένως με l_m , όπως έχει θεωρηθεί στη παράγραφο 5.1. Επίσης, τα είδη καταπονήσεων και η μέθοδος εφαρμογής των οριακών συνθηκών παραμένουν ίδια, όπως περιγράφηκαν για τη προσομοίωση μεμονωμένων φύλλων γραφενίου. Τα αρχικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται αφορούν τον έλεγχο της εγκυρότητας του συμπεράσματος της προηγούμενης παραγράφου που αφορά τη διάσταση $l_m=8\text{nm}$ ως τη κατάλληλη για τη προσομοίωση του μοναδιαίου αντιπροσωπευτικού νανοσύνθετου υλικού. Έτσι χρησιμοποιήθηκαν μοντέλα με πλευρά 2-10nm. Το Σχήμα 5.13 απεικονίζει ένα νανοσύνθετο πλευράς 4nm.



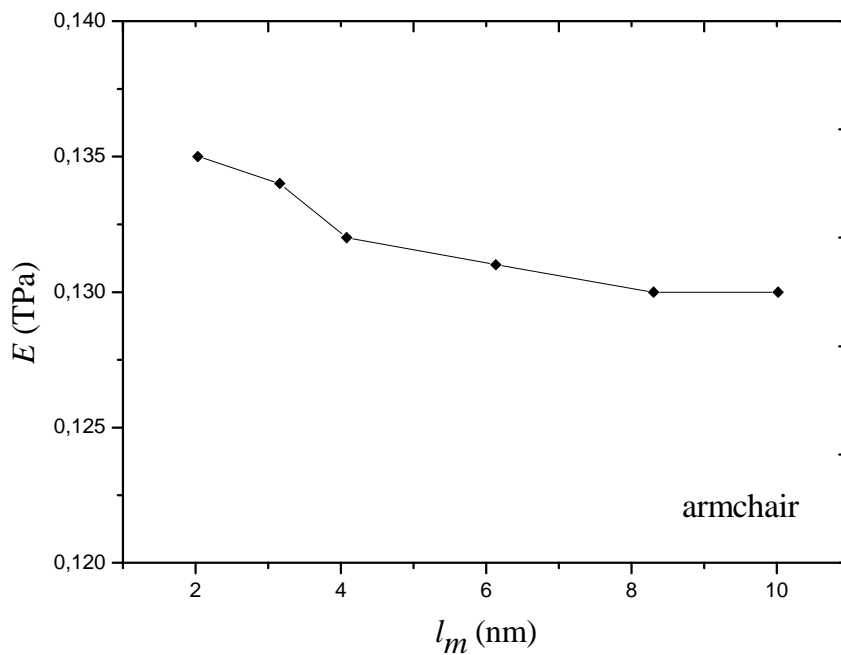
Σχήμα 5.13: Νανοσύνθετο υλικό πλευράς 4 nm

Τα Σχήματα 5.14 και 5.15 παρουσιάζουν τη συμπεριφορά του μέτρου ελαστικότητας E του νανοσύνθετου σε συνάρτηση με τη μεταβολή της μέσης πλευράς του. Είναι φανερό ότι η ενισχυτική φάση βελτιώνει σε μεγάλο βαθμό τη δυσκαμψία του νανοσύνθετου ανεβάζοντας την ιδιότητα του μητρικού υλικού κατά δύο τάξεις μεγέθους, δεδομένου του κλάσματος όγκου ενίσχυσης V_f . Επίσης παρατηρούμε την εμφάνιση φθίνουσας συμπεριφοράς καθώς η l_m

αυξάνεται. Τέλος παρουσιάζεται σύγκλιση της ιδιότητας στη τιμή των 130 GPa και στις δύο διευθύνσεις φόρτισης.

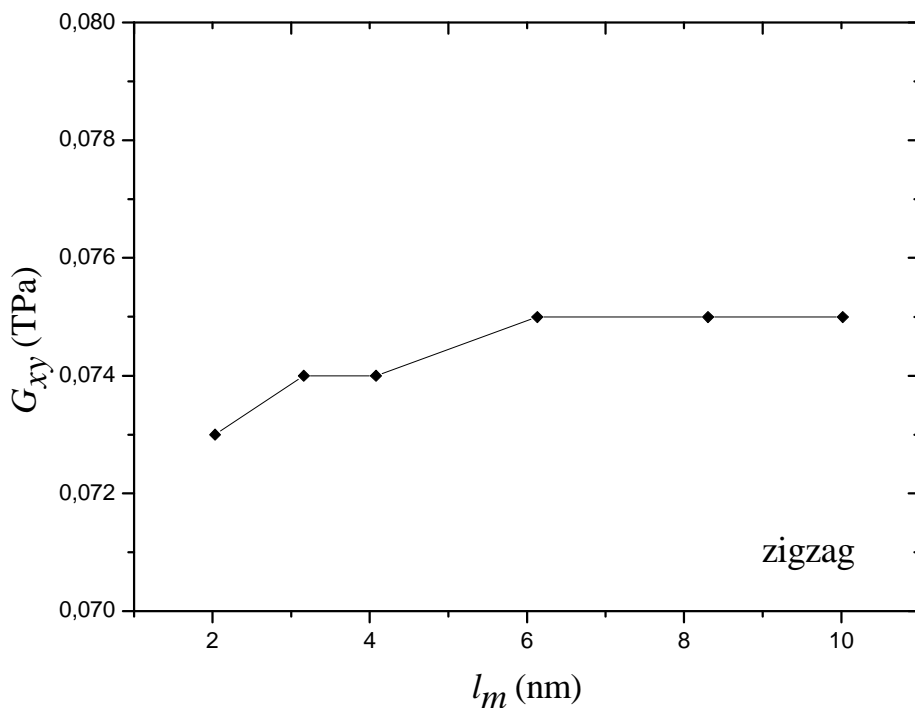


Σχήμα 5.14: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

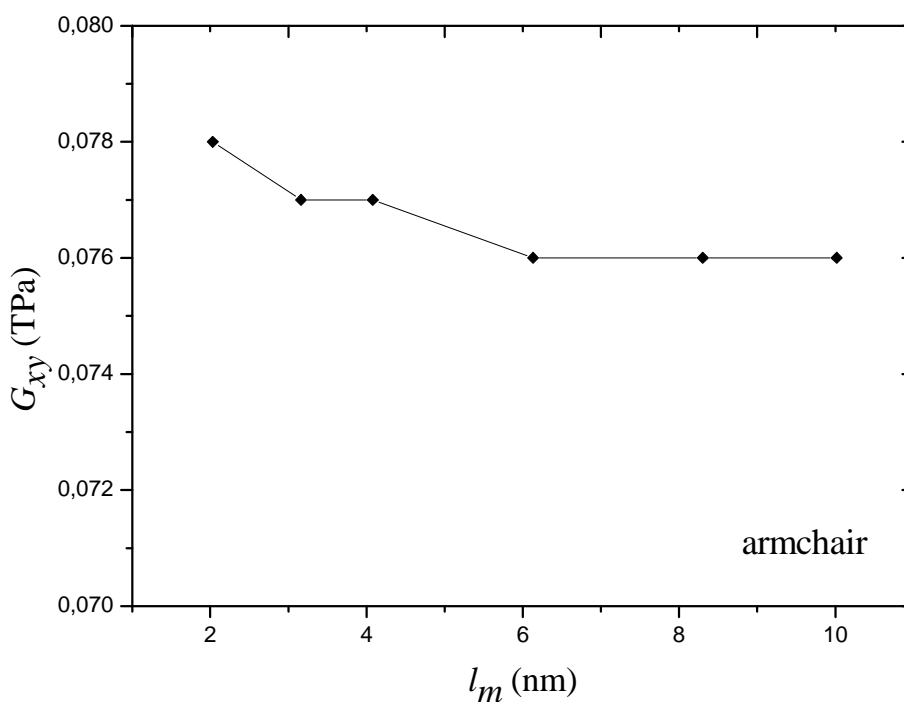


Σχήμα 5.15: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Τα Σχήματα 5.16 και 5.17 παρουσιάζουν την συμπεριφορά των νανοσύνθετων υλικών πλευράς l_m σε διάτμηση. Ποιοτικά παρατηρούνται ομοιότητες με τη συμπεριφορά της αντίστοιχης καμπύλης για μεμονωμένα φύλλα γραφενίου. Η τιμή στην οποία συγκλίνει η ιδιότητα είναι 75 GPa.

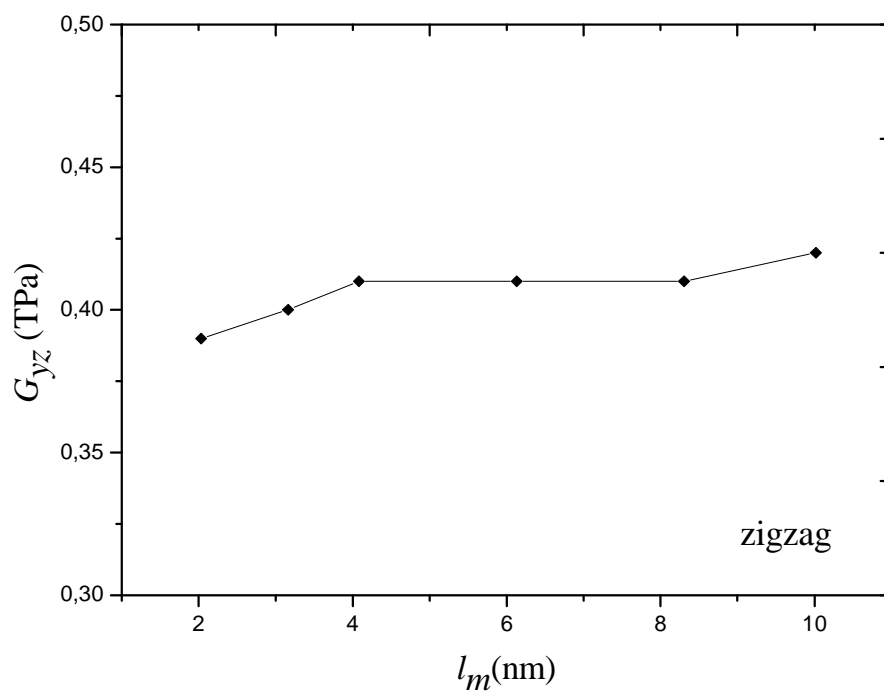


Σχήμα 5.16: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

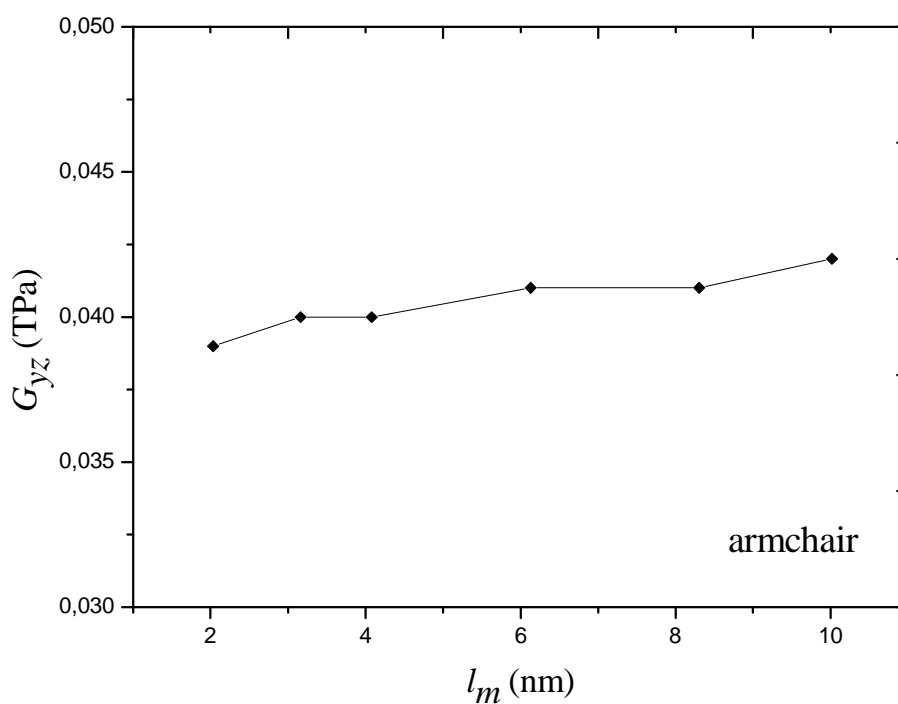


Σχήμα 5.17: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Τέλος τα Σχήματα 5.18 και 5.19 απεικονίζουν τη συμπεριφορά της καμπύλης του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης συναρτήσει της μέσης πλευράς l_m . Όπως βλέπουμε καταλαμβάνεται σχετικά μικρό εύρος τιμών με αμελητέες διακυμάνσεις, και η συγκλίνουσα τιμή και των δύο γραφημάτων είναι τα 41 GPa.



Σχήμα 5.18: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του



Σχήμα 5.19: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

Από τα παραπάνω διαγράμματα αποδείχθηκε ότι η συμπεριφορά του φύλλου γραφενίου δεν άλλαξε με την προσέγγιση του, ως φάση ενίσχυσης υλικού επομένως η διάσταση $l_m=8\text{nm}$ χαρακτηρίζει τη πλευρά του μοναδιαίου νανοσύνθετου υλικού δίχως διεπιφάνεια. Εξετάζοντας το συγκεκριμένο αυτό νανοσύνθετο, δίνεται η δυνατότητα πρόβλεψης της συμπεριφοράς οποιονδήποτε διαστάσεων νανοσύνθετων υλικών συνεχούς ενίσχυσης με φύλλο γραφενίου.

Οι μηχανικές ελαστικές ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας εξετάζονται σε συνάρτηση με τη διακύμανση του κλάσματος όγκου ενίσχυσης V_f . Από την Σχέση 4.1 έχουμε:

$$V_f = \frac{V_r}{V_{tot}} = \frac{l_m l_m t_r}{l_{tot} l_{tot} t_{tot}} \quad (5.5)$$

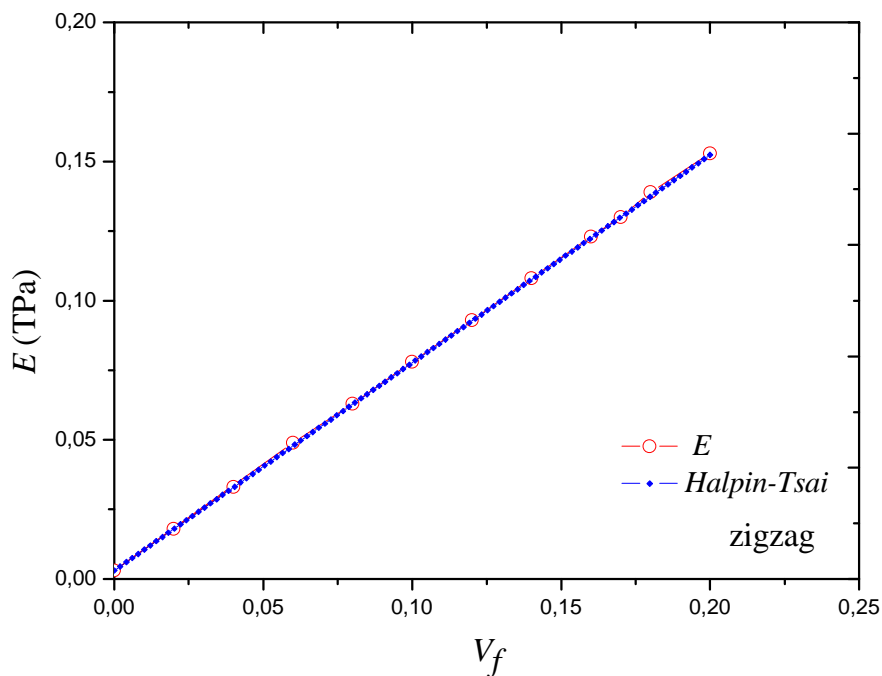
όπου l_{tot} , t_{tot} η πλευρά και το πάχος του νανοσύνθετου αντίστοιχα. Γνωρίζουμε όμως ότι $l_{tot}=l_m$, επομένως τελικά:

$$V_f = \frac{t_r}{t_{tot}} \Rightarrow t_{tot} = \frac{t_r}{V_f} \quad (5.6)$$

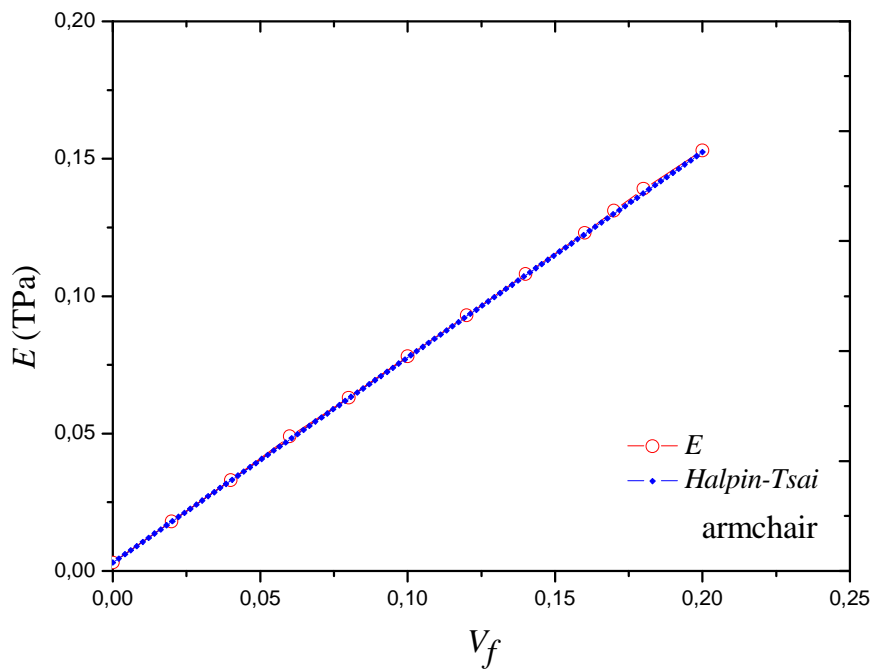
Η παραπάνω Σχέση μας δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού του πάχους του νανοσύνθετου για αυθαίρετες τιμές V_f .

Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τις καμπύλες μέτρου ελαστικότητας, διάτμησης και εγκάρσιας διάτμησης συναρτήσει του κλάσματος V_f . Στη περίπτωση του μέτρου ελαστικότητας γίνεται σύγκριση με την καμπύλη της εξίσωσης Halpin Tsai. Γενικά παρατηρείται η σχεδόν γραμμική συμπεριφορά της καμπύλης στις τρεις ιδιότητες γεγονός που φανερώνει ότι οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου με απουσία διεπιφάνειας ενισχύονται ανάλογα με τον όγκο που καταλαμβάνει η φάση της ενίσχυσης

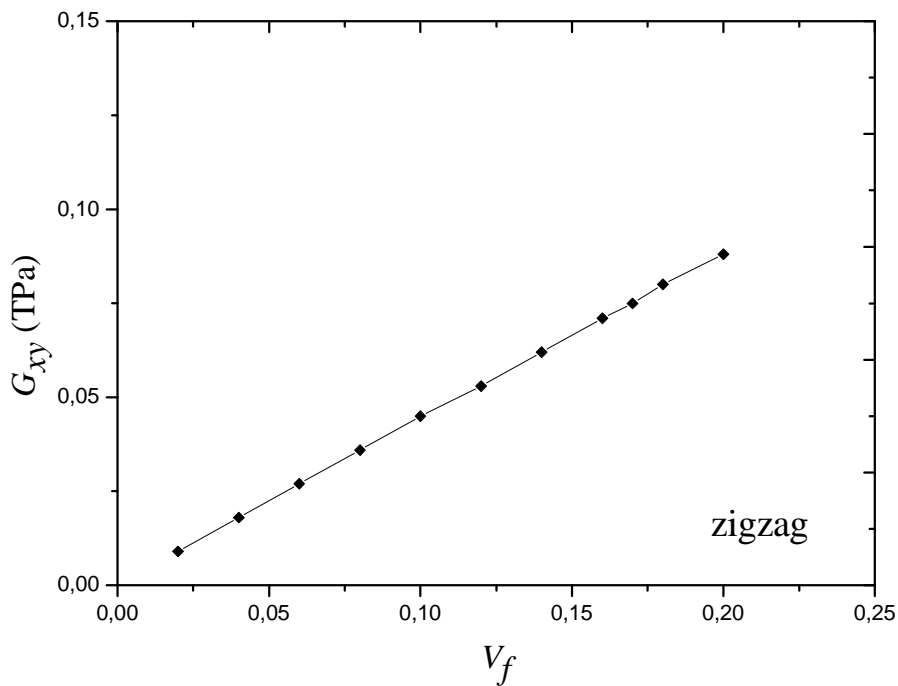
μέσα σε αυτό. Επίσης, αναμενόμενη είναι η υπερίσχυση του μέτρου ελαστικότητας έναντι των άλλων ιδιοτήτων, καθότι το ίδιο συνέβη στη περίπτωση των μεμονωμένων φύλλων γραφενίου. Τέλος, επίσης αναμενόμενο είναι το γεγονός ότι η καμπύλη Halpin Tsai συμπίπτει με το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου αφού οι υποθέσεις που ισχύουν για τη πρώτη, συμπίπτουν με τη συγκεκριμένη προσέγγιση του νανοσύνθετου για συνεχής ενίσχυση και απουσία διεπιφάνειας.



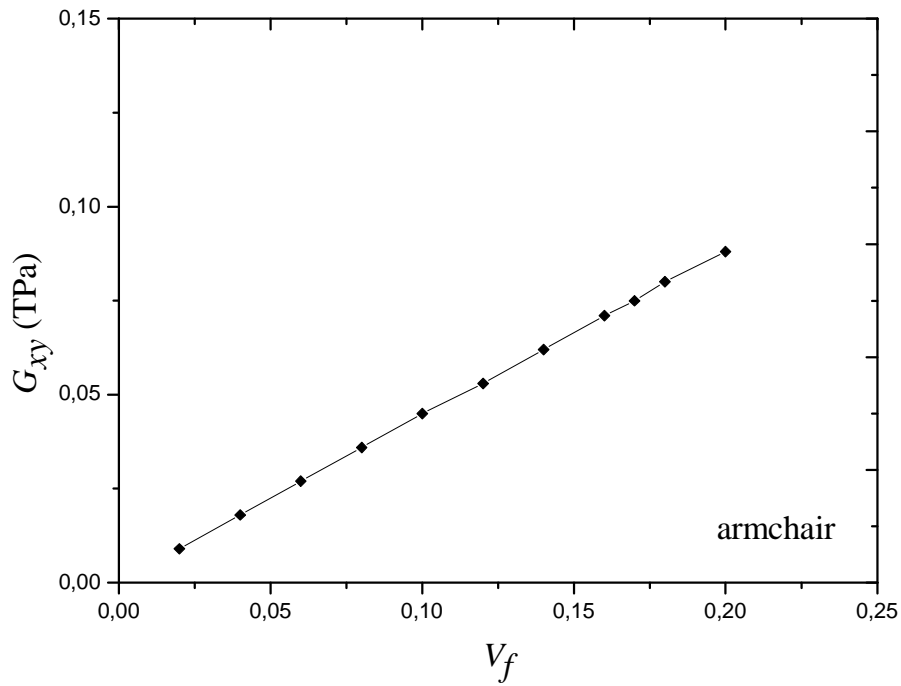
Σχήμα 5.20: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



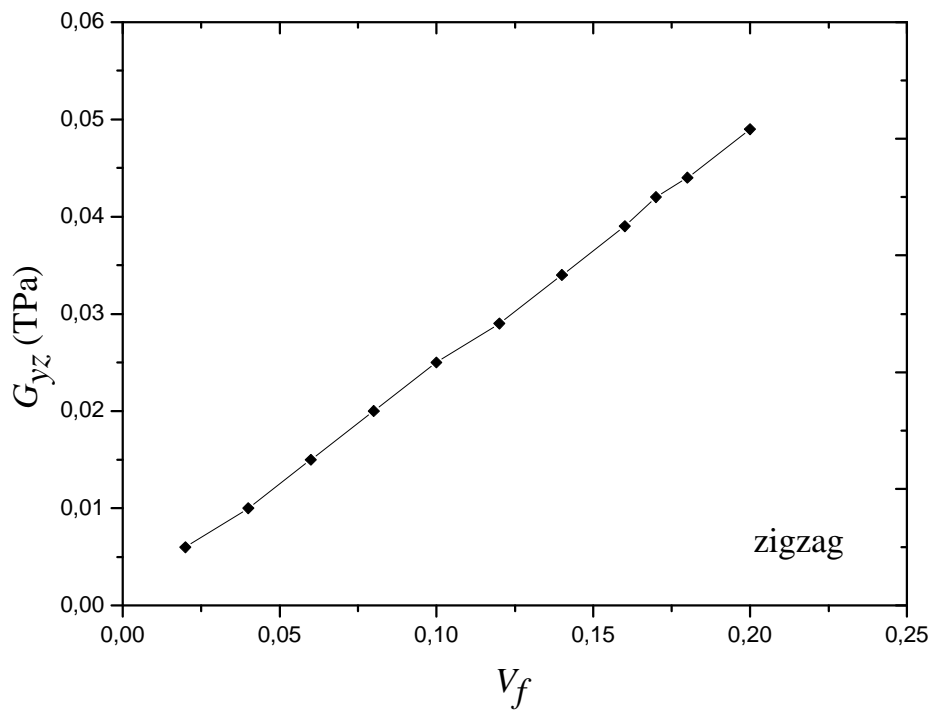
Σχήμα 5.21: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



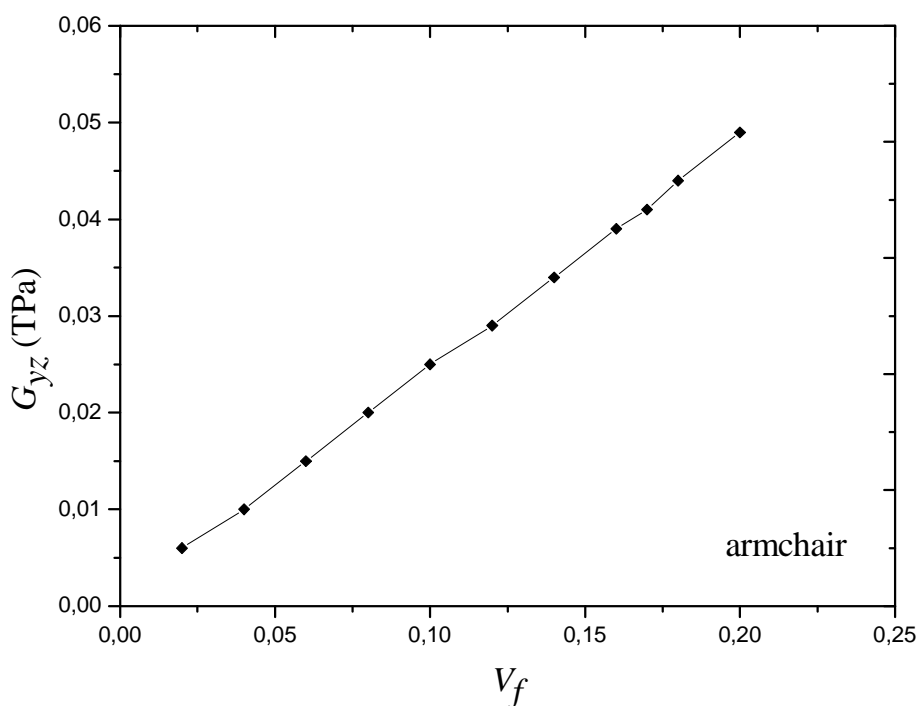
Σχήμα 5.22: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σε σύγκριση με την εξίσωση



Σχήμα 5.23: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.24: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.25: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με απουσία διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης

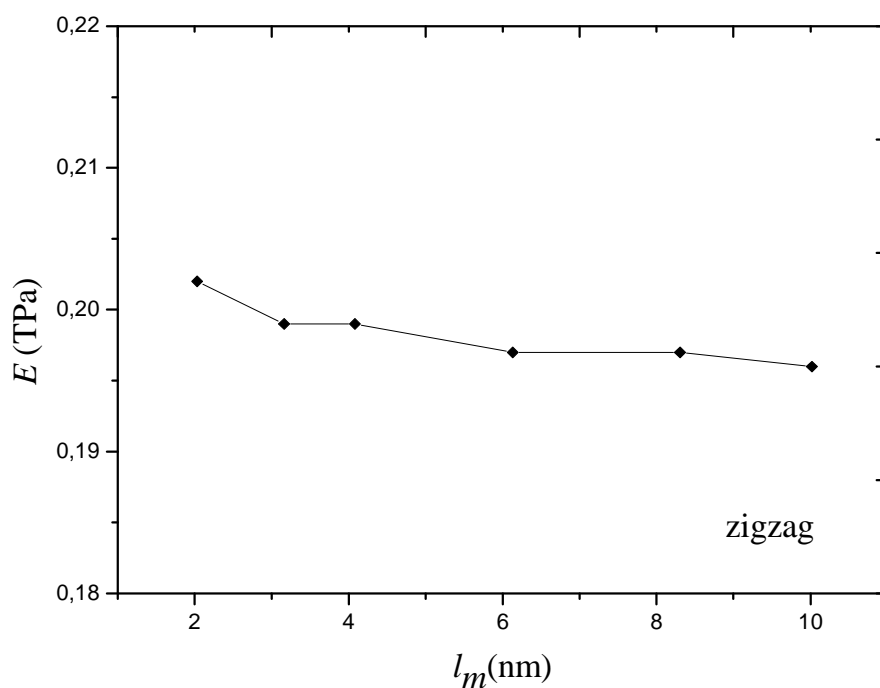
5.2.2 Προσομοίωση με παρουσία διεπιφάνειας

Στο στάδιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσομοίωσης νανοσύνθετων υλικών με παρουσία διεπιφάνειας. Τα αποτελέσματα αυτά χωρίζονται σε δύο υποκατηγορίες, καθώς όπως έχει αναφερθεί οι ιδιότητες της διεπιφάνειας προσεγγίζονται με δύο τρόπους, μέσω γραμμικών και μέσω εκθετικών εξισώσεων.

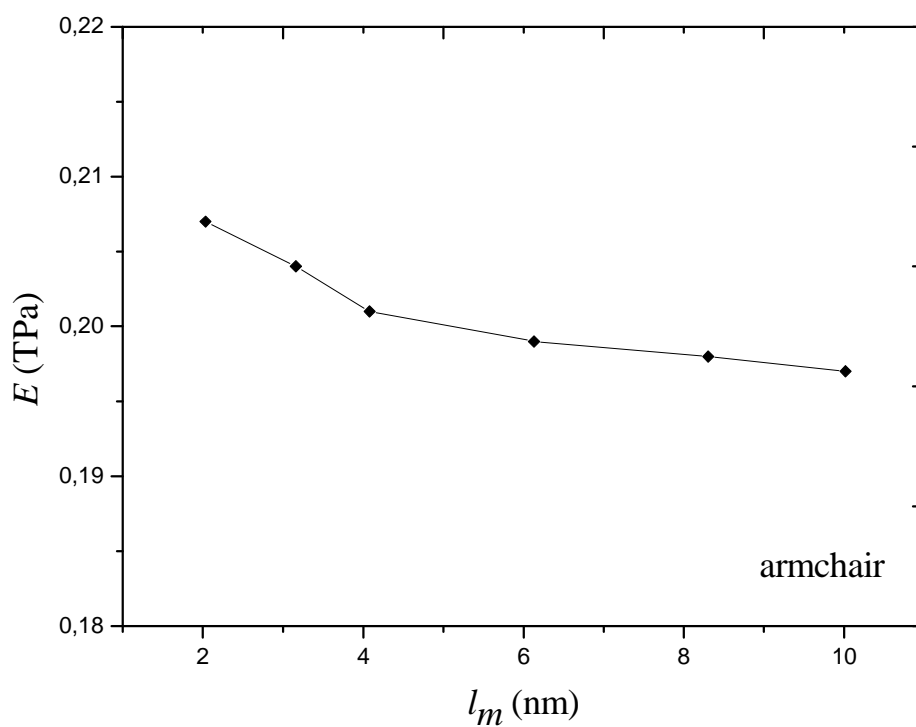
Διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς. Κατά τη προσέγγιση των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων νανοσύνθετων με γραμμική μεταβολή των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας, αρχικά πραγματοποιείται η προσομοίωση σε διάφορα μεγέθη νανοσύνθετων ώστε, περισσότερο για τυπικούς λόγους, να επιβεβαιώσουμε την

αρχική επιλογή διάστασης της πλευράς του μοναδιαίου αντιπροσωπευτικού νανοσύνθετου και σε αυτό το στάδιο, ενώ στη συνέχεια εστιάζουμε στο συγκεκριμένο μοντέλο εξετάζοντας το με διακυμάνσεις στο κλάσμα όγκου ενίσχυσης V_f , αλλά και στο πάχος T_i της διεπιφάνειας για τις zigzag armchair διευθύνσεις.

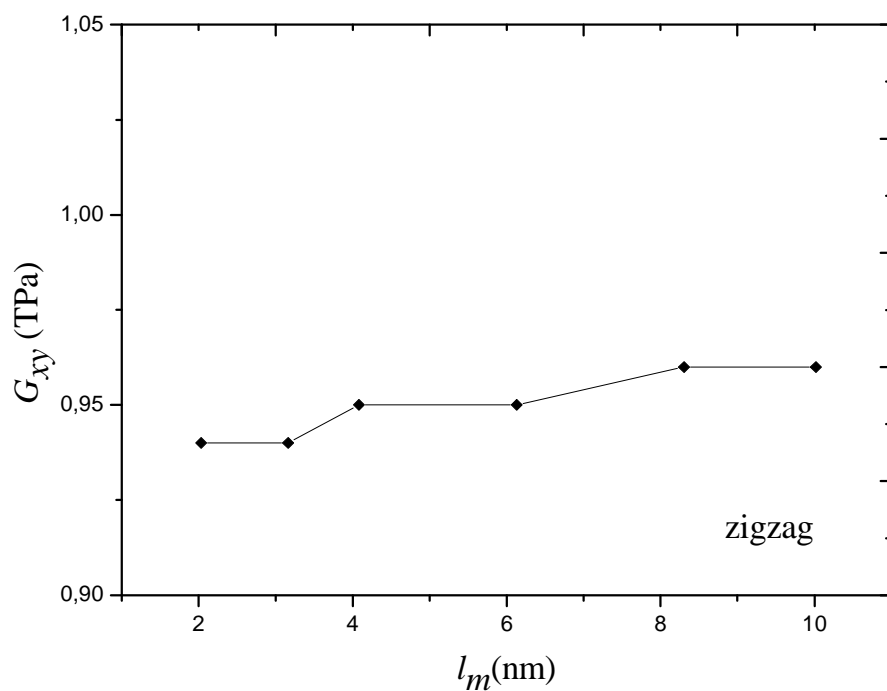
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι καμπύλες των μέτρων ελαστικότητας, διάτμησης και εγκάρσιας διάτμησης του νανοσύνθετου σε συνάρτηση με τη μέση πλευρά l_m . Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, έτσι και εδώ φυσιολογικά εμφανίζεται σύγκλιση των ιδιοτήτων του νανοσύνθετου καθώς αυξάνει η μέση πλευρά του. Επίσης, παρατηρείται ότι η φάση της διεπιφάνειας προσδίδει περίπου 30% ενίσχυση στις ιδιότητες μέτρου ελαστικότητας και διάτμησης, χωρίς όμως να παρουσιάζεται ενίσχυση στο εγκάρσιο μέτρο διάτμησης του νανοσύνθετου. Η συμπεριφορά αυτή τονίζεται ότι ισχύει για ελαστικές παραμορφώσεις. Τέλος, αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι καμπύλες που αναφέρονται στις ιδιότητες συναρτήσεως της μέσης πλευράς τους, παρουσιάζουν την ίδια ποιοτική συμπεριφορά ως προς τη μονοτονία τους, στις περιπτώσεις μεμονωμένου φύλλου γραφενίου, νανοσύνθετου με απουσία και παρουσία διεπιφάνειας. Ο λόγος που εμφανίζεται αυτή η συμπεριφορά ουσιαστικά οφείλεται στη συμπεριφορά που παρουσιάζουν οι αντίστοιχες ιδιότητες του μεμονωμένου φύλλου γραφενίου σε μικρές διαστάσεις πλευρών, όπου ανήκει το εύρος $l_m = 2-10$ nm που εξετάστηκε.



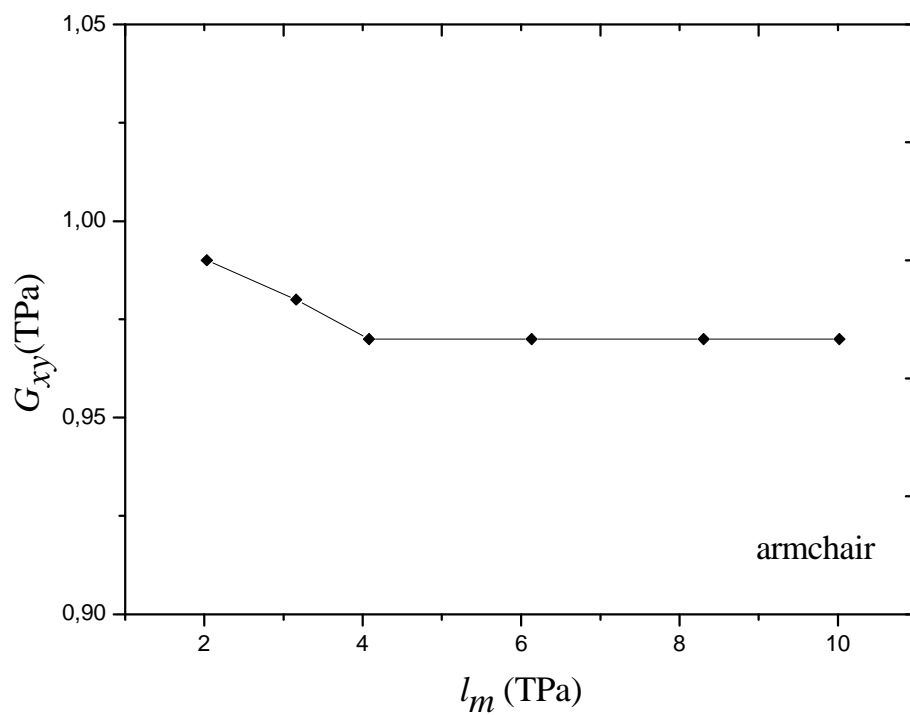
Σχήμα 5.26: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του



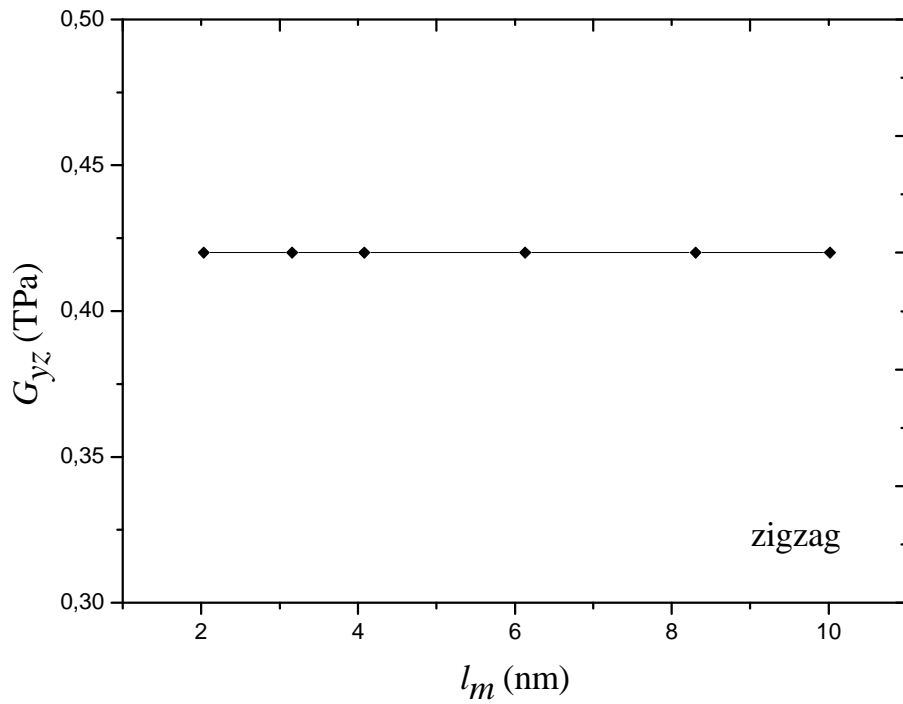
Σχήμα 5.27: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του



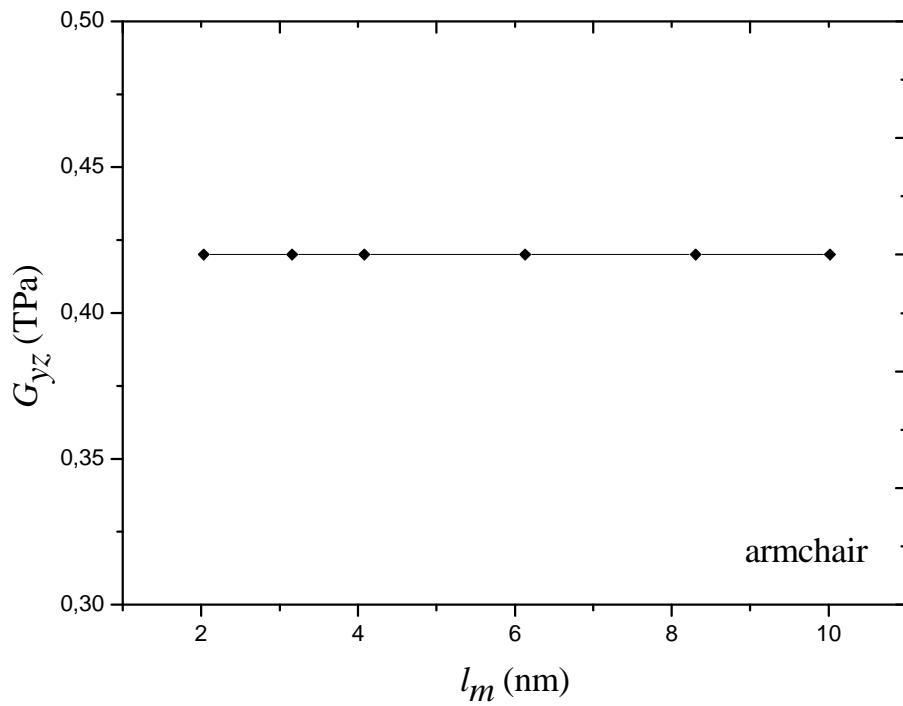
Σχήμα 5.28: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του



Σχήμα 5.29: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

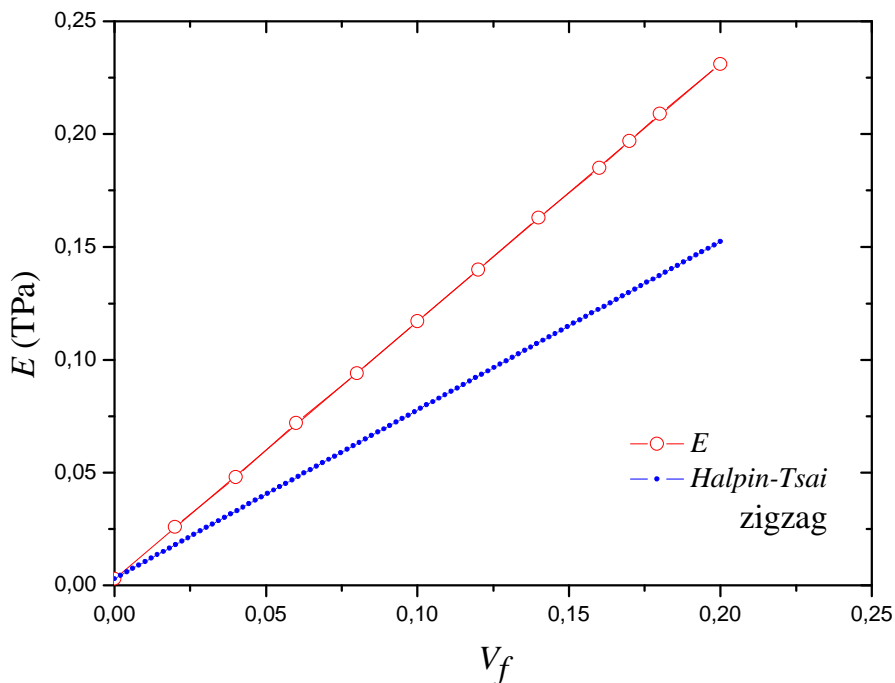


Σχήμα 5.30: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

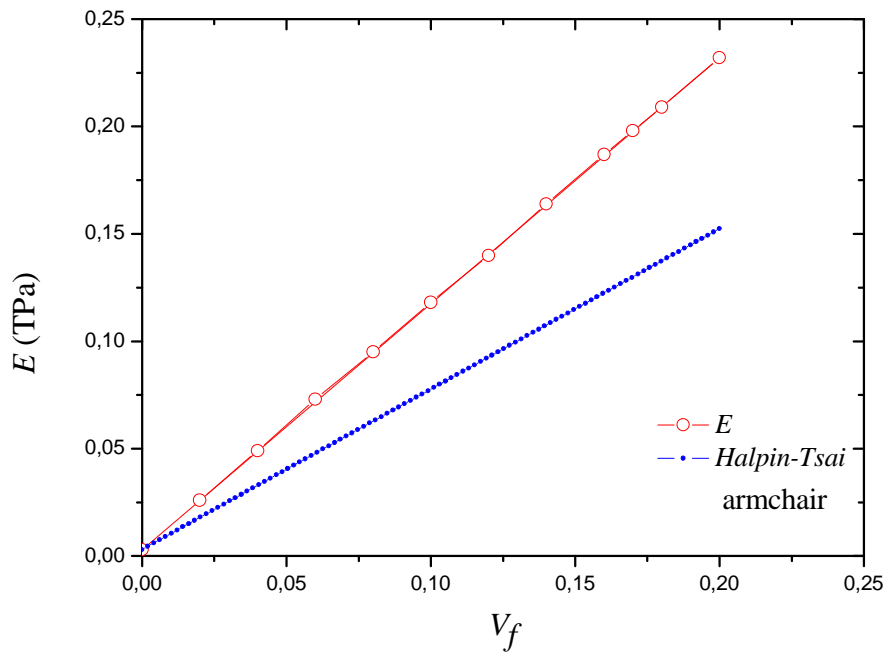


Σχήμα 5.31: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με γραμμική συνάρτηση διεπιφάνειας συναρτήσει της μέσης πλευράς του

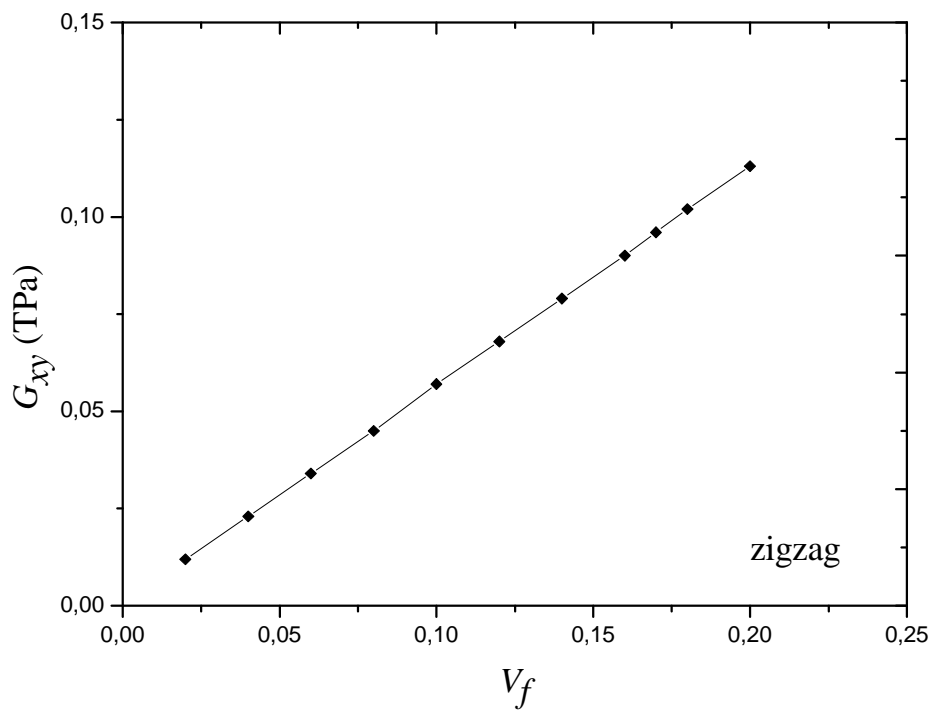
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που αφορούν τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης V_f για zigzag και armchair φύλλα γραφενίου αντίστοιχα. Η καμπύλη του μέτρου ελαστικότητας συγκρίνεται με τη καμπύλη της εξίσωσης Halpin Tsai. Όπως βλέπουμε παρατηρείται όμοια συμπεριφορά με τις αντίστοιχες καμπύλες των νανοσύνθετων με απουσία διεπιφάνειας, όπου υπάρχει γραμμική συσχέτιση της ιδιότητας με το κλάσμα όγκου ενίσχυσης. Επίσης όπως αναμενόταν, οι ιδιότητες σε αυτή τη περίπτωση παρουσιάζονται πιο ενισχυμένες κάτι που διακρίνουμε και από τη σύγκριση με τη Halpin Tsai καμπύλη στο διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας. Η καμπύλη που αντιπροσωπεύει το αποτέλεσμα της προσομοίωσης βρίσκεται σε πολύ υψηλότερο επίπεδο. Αυτό συμβαίνει διότι, η εξίσωση Halpin Tsai αντιπροσωπεύει νανοσύνθετα με απουσία διεπιφάνειας, όπως έχει αναφερθεί.



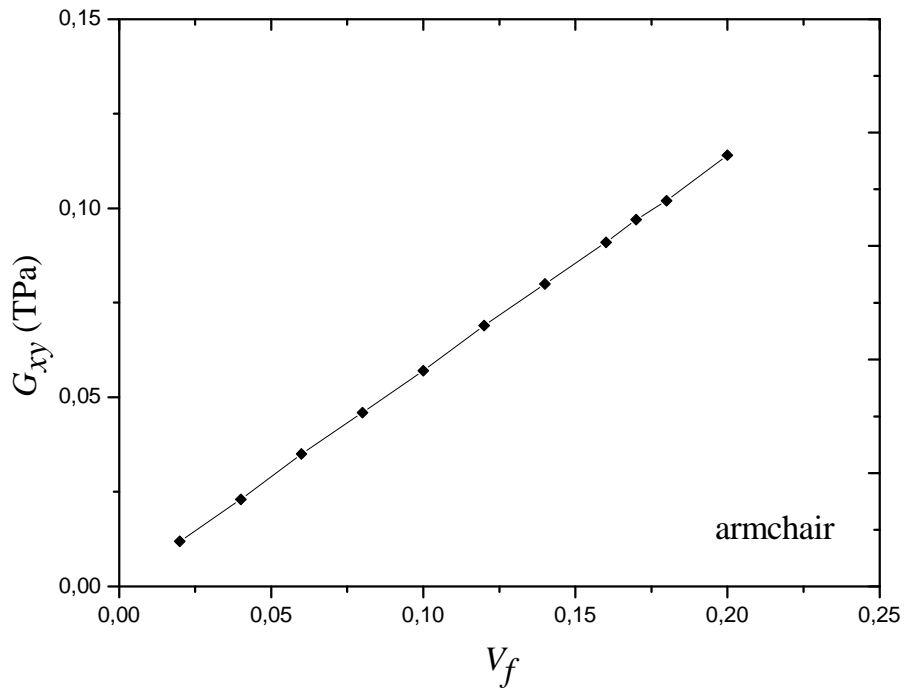
Σχήμα 5.32: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



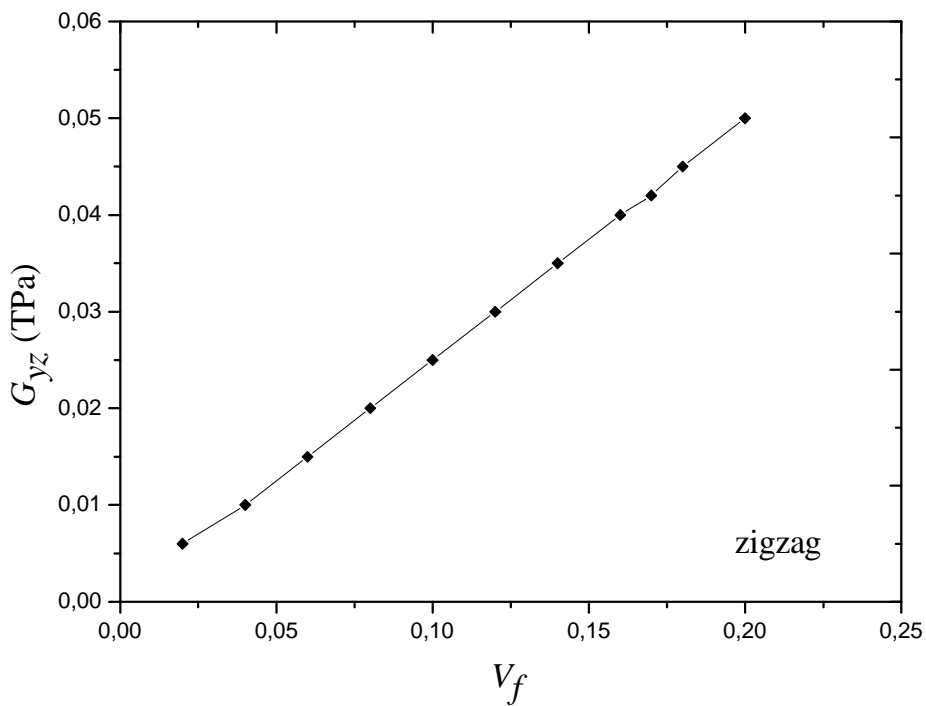
Σχήμα 5.33: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



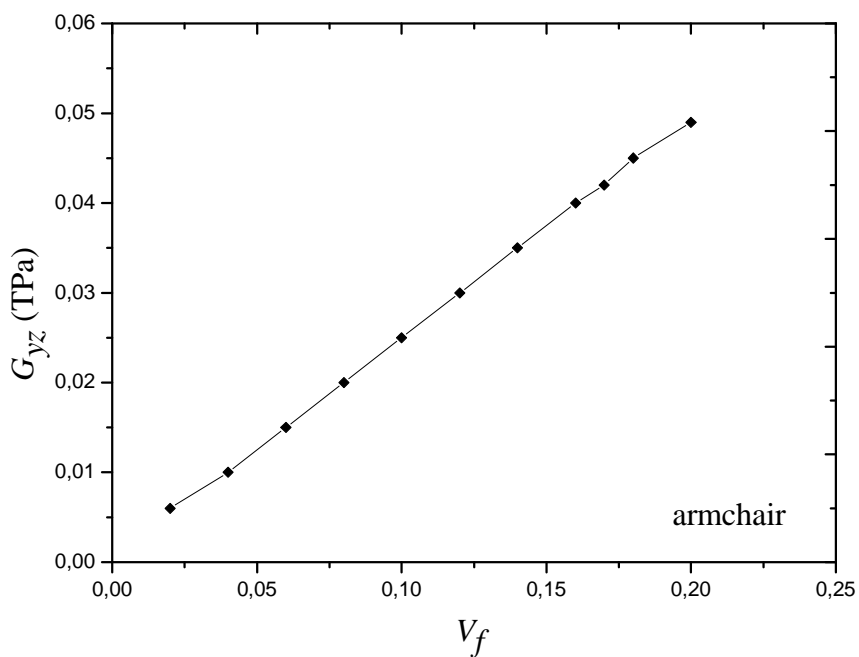
Σχήμα 5.34: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.35: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης

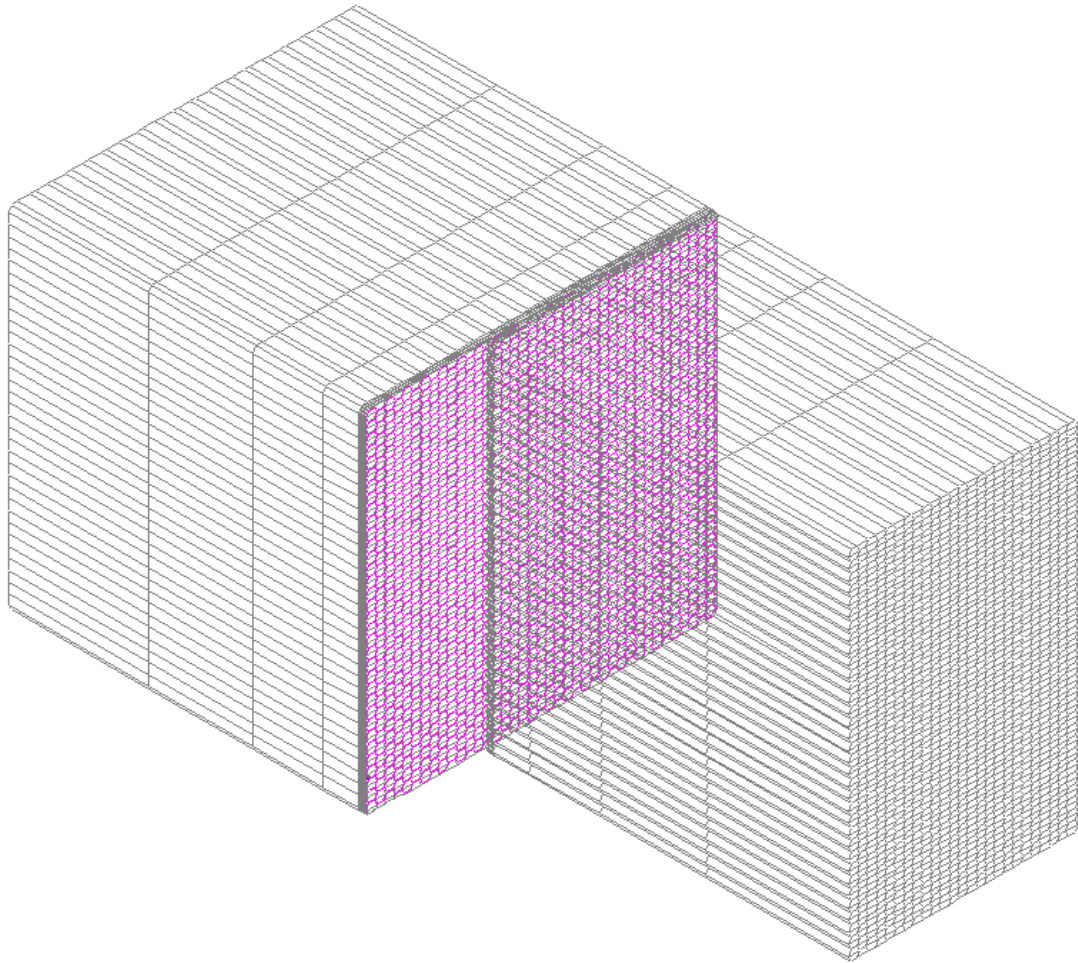


Σχήμα 5.36: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.37: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού γραμμικής συνάρτησης διεπιφάνειας συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης

Στο Σχήμα 5.38 βλέπουμε ένα νανοσύνθετο υλικό κλάσματος όγκου ενίσχυσης ίσο με $V_f = 2\%$. Έχει αφαιρεθεί μέρος της μήτρας για καλύτερη οπτική εικόνα. Η ενίσχυση καταλαμβάνει σχετικά πολύ μικρό όγκο στο σύνολο του νανοσύνθετου και ως συνέπεια εμφανίζονται χαμηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων.



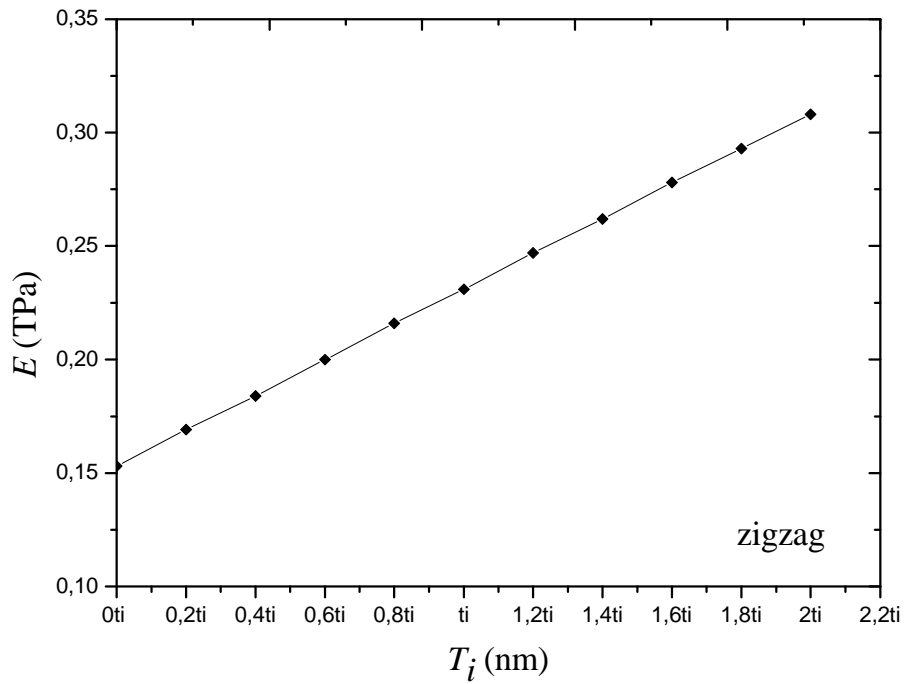
Σχήμα 5.38: Απεικόνιση νανοσύνθετου μοντέλου με κλάσμα όγκου $V_f=2\%$

Τέλος στα παρακάτω διαγράμματα εξετάζονται οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου σε συνάρτηση με τη διακύμανση του πάχους διεπιφάνειας. Στη παρούσα εργασία το πάχος διεπιφάνειας T_i για ευκολότερη κατανόηση εκφράζεται συναρτήσει του αρχικού πάχους $t_i = 0.17$ nm και ο παρακάτω Πίνακας 2 παρουσιάζει τις διαστάσεις που επιλέχθηκαν.

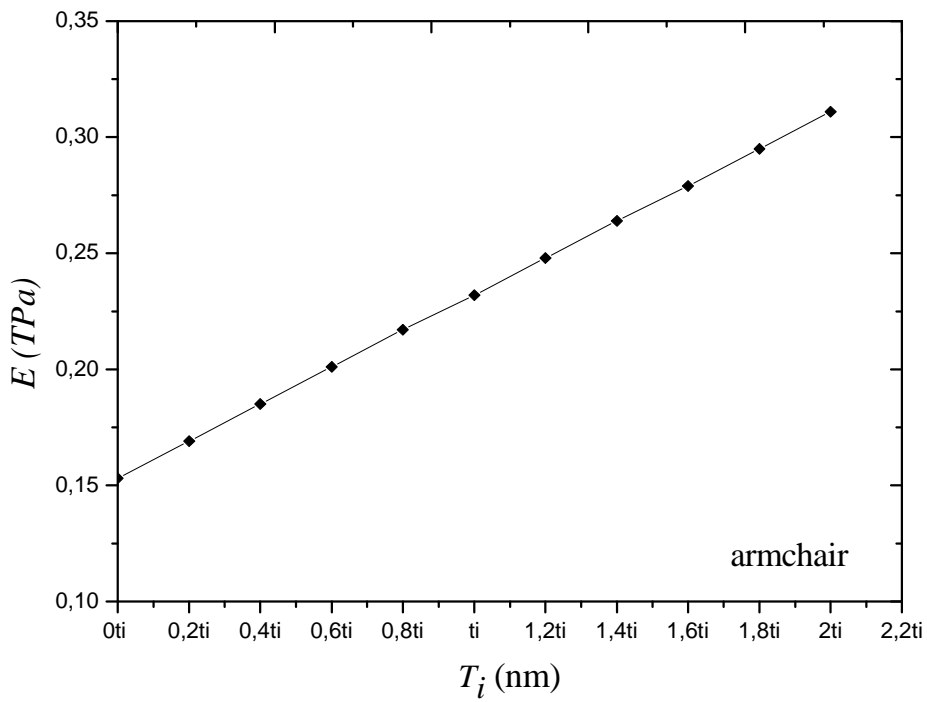
ΠΑΧΟΣ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ T_i	T_i (nm)
$0.2t_i$	0.034
$0.4t_i$	0.068
$0.6t_i$	0.102
$0.8t_i$	0.136
t_i	0.17
$1.2t_i$	0.204
$1.4t_i$	0.238
$1.6t_i$	0.272
$1.8t_i$	0.306
$2t_i$	0.34

Πίνακας 2: Διαστάσεις πάχους διεπιφάνειας T_i σε nm

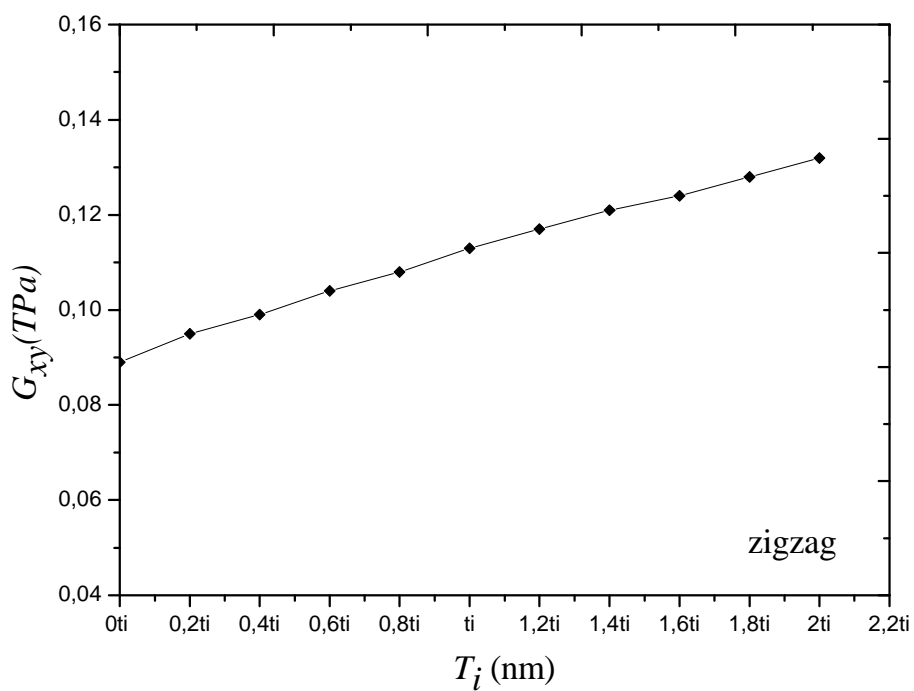
Τα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζουν τη συμπεριφορά του νανοσύνθετου υλικού με διεπιφάνεια ιδιοτήτων γραμμικής συμπεριφοράς, υπό συνθήκες εφελκυσμού, διάτμησης και εγκάρσιας διάτμησης σε συνάρτηση με το πάχος διεπιφάνειας και με σταθερό κλάσμα όγκου $V_f = 20\%$. Παρατηρούμε ότι οι καμπύλες μέτρου ελαστικότητας και διάτμησης παρουσιάζουν αύξηση σε γραμμική σχέση με το πάχος διεπιφάνειας, με τις πρώτες να έχουν μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης, ενώ η καμπύλη του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης παραμένει σταθερή.



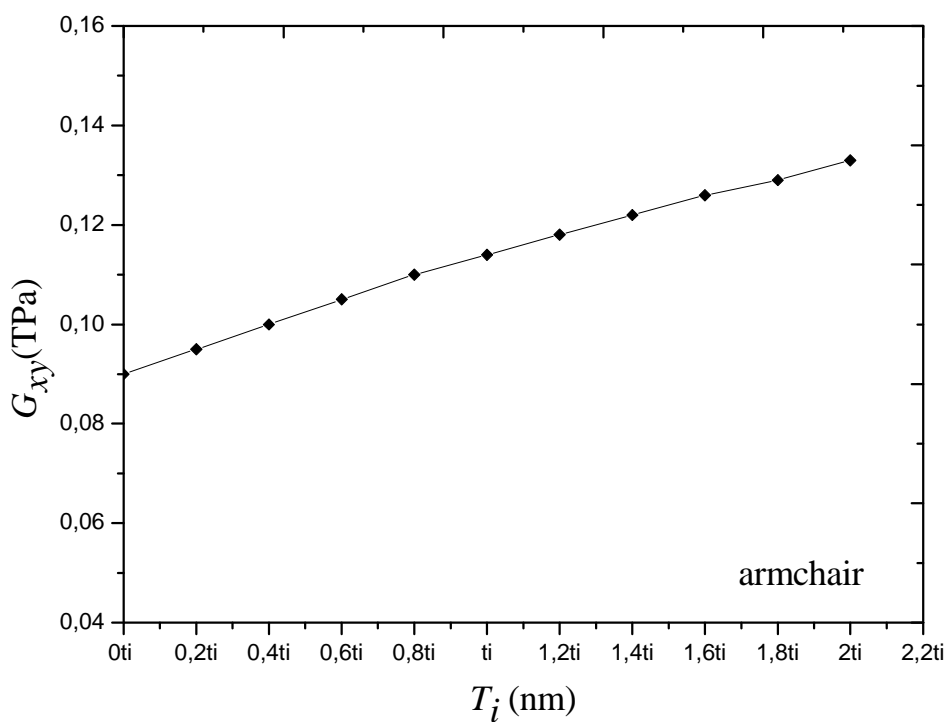
Σχήμα 5.39: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοςύνθετου υλικού με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας



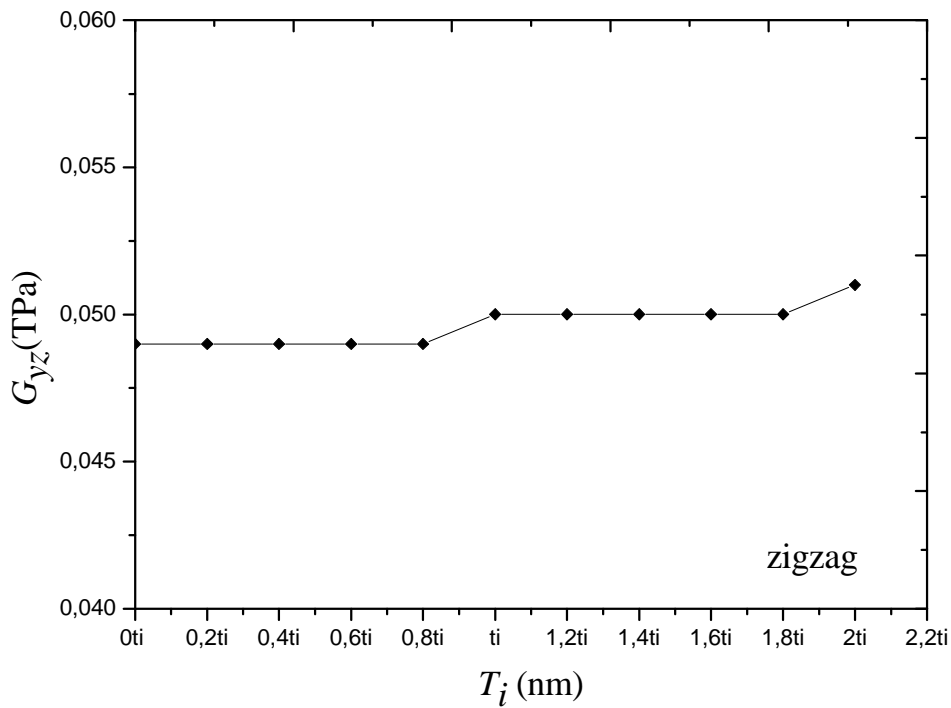
Σχήμα 5.40: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοςύνθετου υλικού με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας



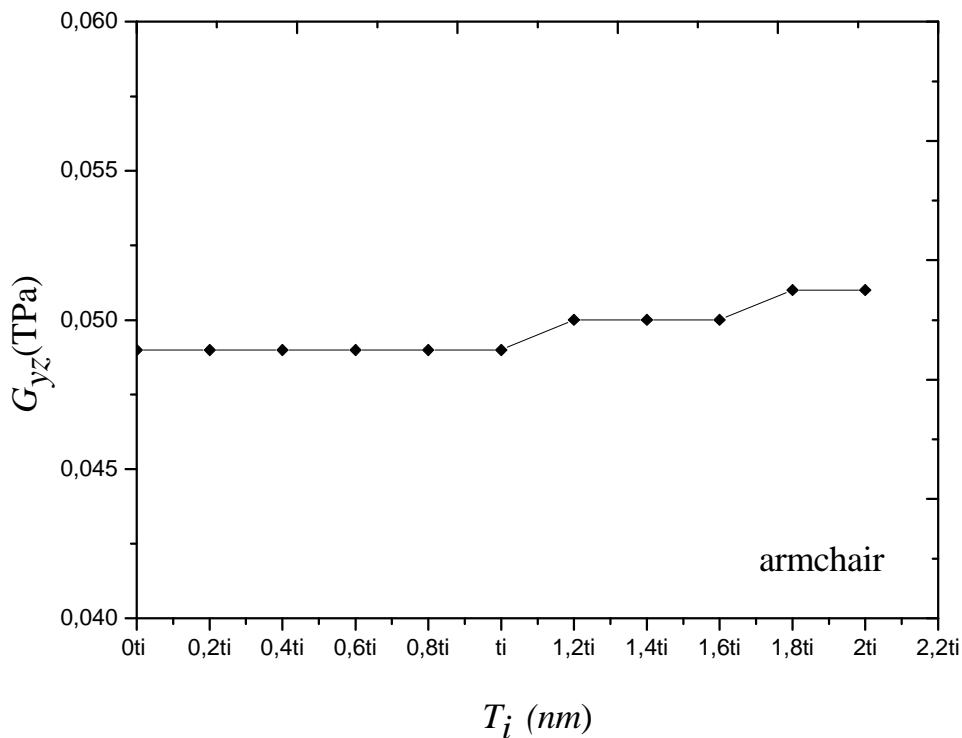
Σχήμα 5.41: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας



Σχήμα 5.42: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας

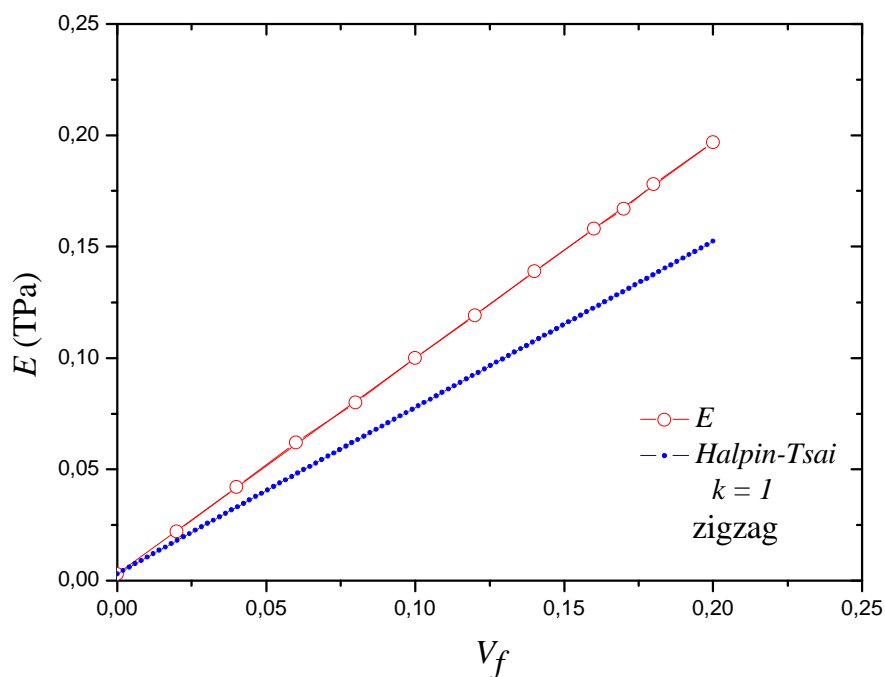


Σχήμα 5.43: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας

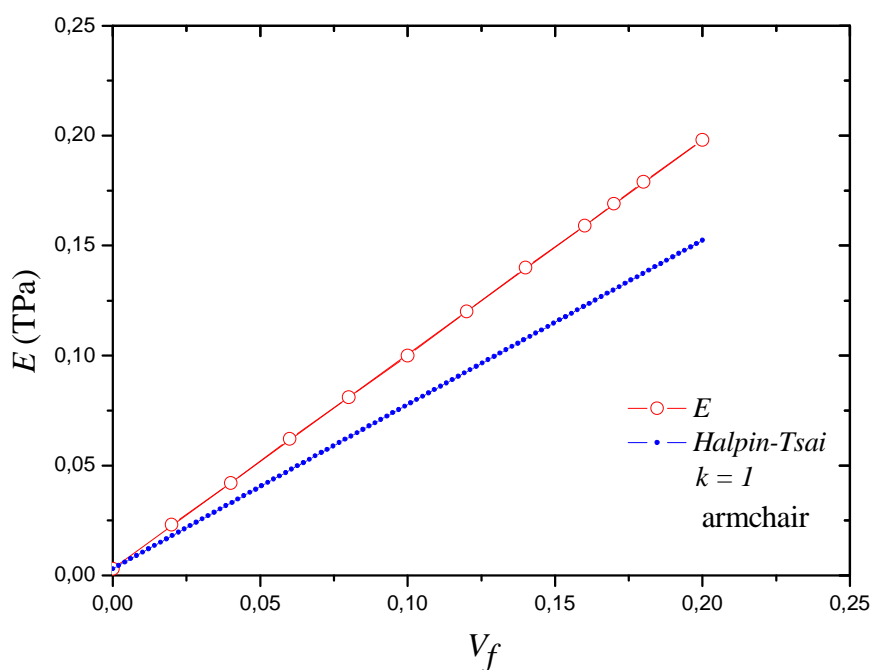


Σχήμα 5.44: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου με διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς υλικού συναρτήσει του πάχους διεπιφάνειας

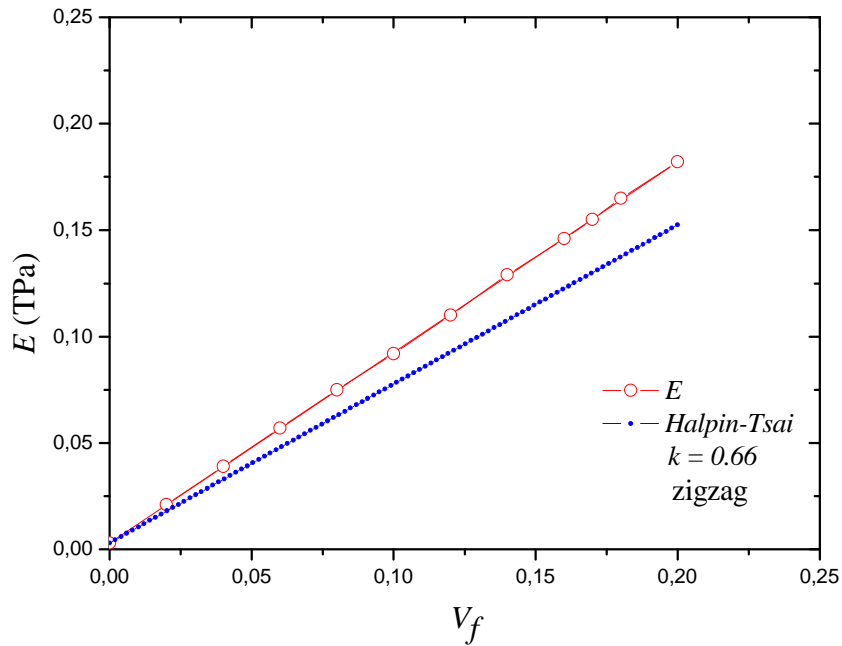
Διεπιφάνεια εκθετικής συμπεριφοράς. Η προσομοίωση νανοσύνθετων διεπιφάνειας με εκθετική συμπεριφορά πραγματοποιήθηκε για τρεις διαφορετικούς συντελεστές πρόσφυσης $k=1$, $k=0.33$ και $k=0.66$ όπως περιγράφεται στο κεφάλαιο 4. Τα αποτελέσματα που παρατίθενται σε αυτή την υποενότητα αφορούν τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου για zigzag και armchair διευθύνσεις, σε συνάρτηση με το κλάσμα όγκου ενίσχυσης V_f . Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα μέτρου ελαστικότητας για όλους τους συντελεστές και σε σύγκριση με την εξίσωση Halpin Tsai. Όπως βλέπουμε, το συγκεκριμένο είδος διεπιφάνειας προσδίδει μικρότερου βαθμού ενίσχυση στο νανοσύνθετο σε σύγκριση με τη διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς. Επίσης όσο μειώνεται ο συντελεστής πρόσφυσης k , τόσο περισσότερο πλησιάζει η καμπύλη της προσομοίωσης, αυτή της Halpin Tsai εξίσωσης, και τόσο πιο ασθενής είναι η ιδιότητα της διεπιφάνειας. Τέλος, επισημαίνεται ότι επιβεβαιώθηκαν οι προβλέψεις που έγιναν με βάση τη ποιοτική απεικόνιση των εξεταζόμενων περιπτώσεων (Σχήμα 4.19), και αφορούσαν το μέγεθος της ενίσχυσης που προσδίδεται ανάλογα με τον τύπο διεπιφάνειας και το συντελεστή πρόσφυσης.



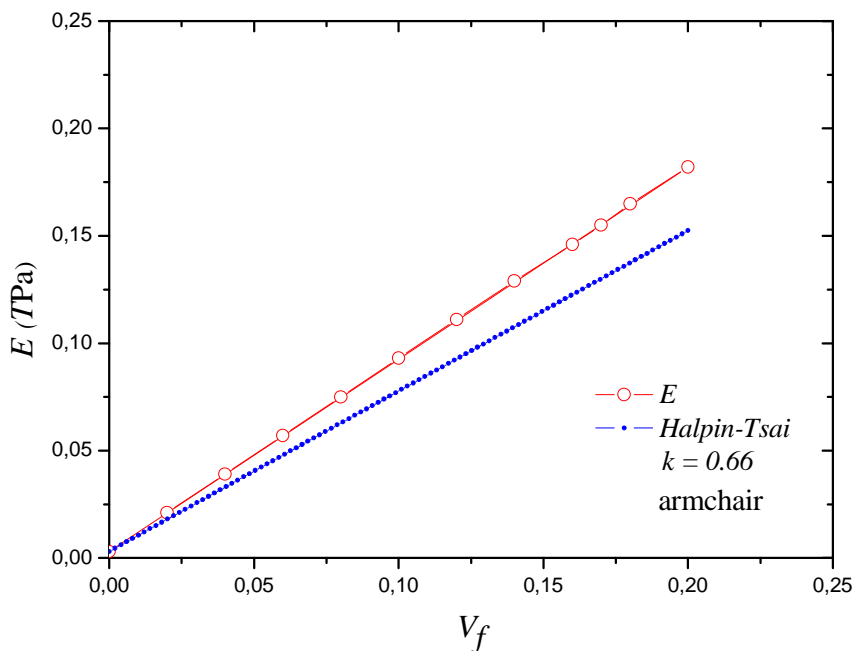
Σχήμα 5.45: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



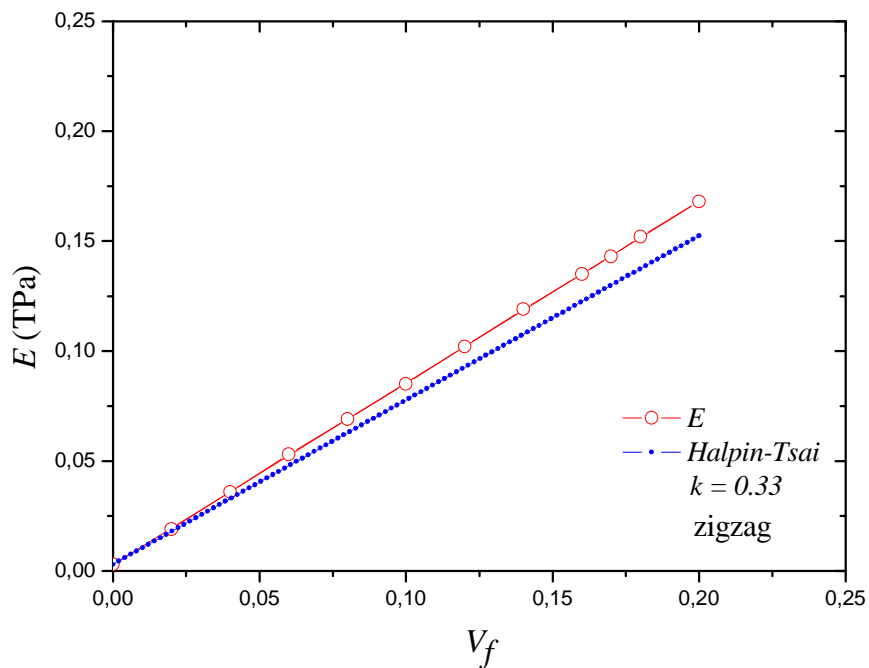
Σχήμα 5.46: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



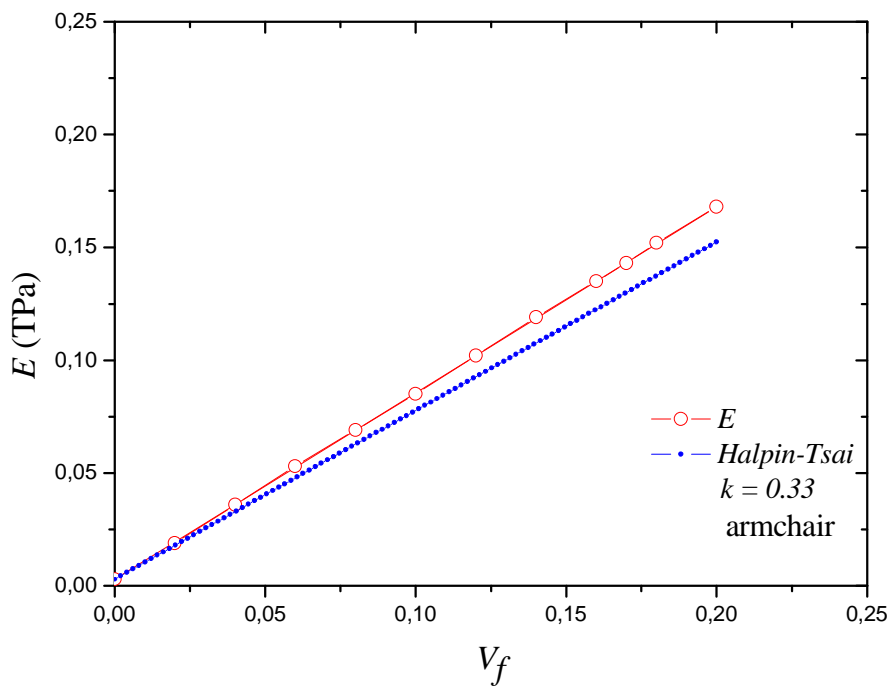
Σχήμα 5.47: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.66$ συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai



Σχήμα 5.48: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.66$ συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai

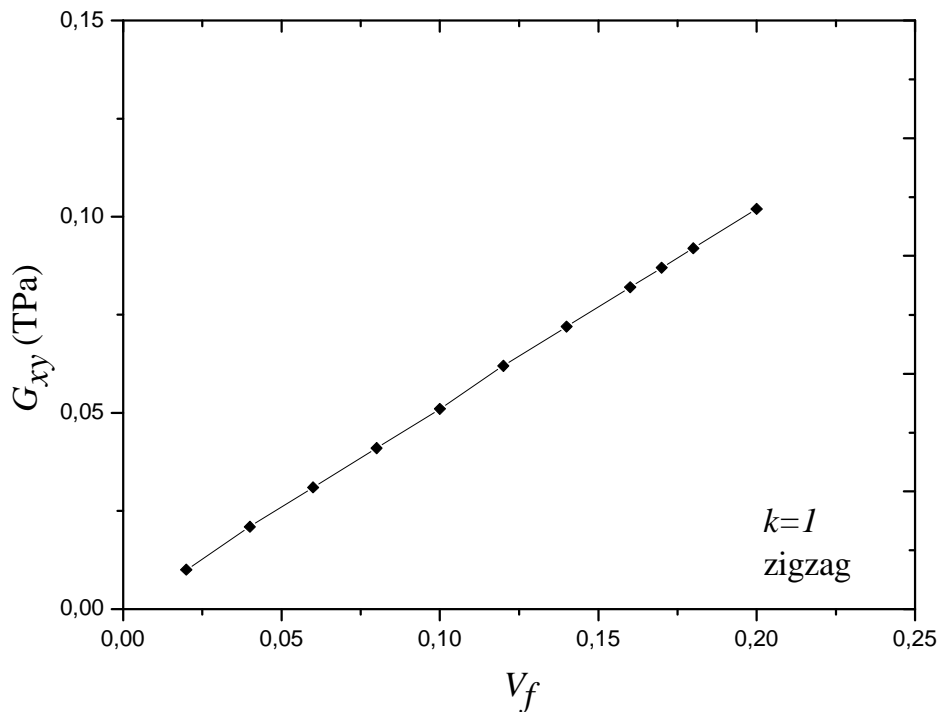


Σχήμα 5.49: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.33$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai

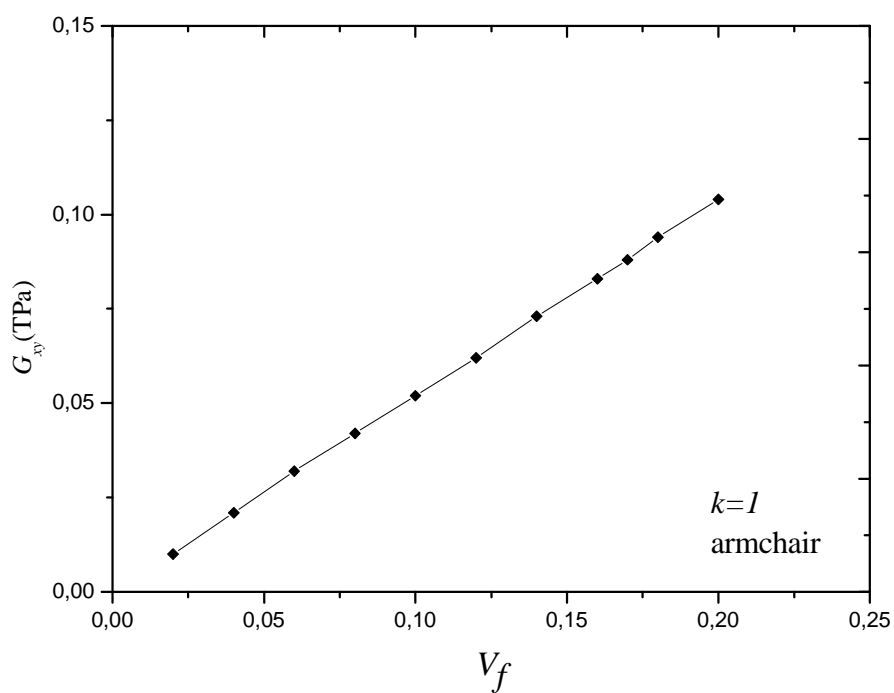


Σχήμα 5.50: Μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.33$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης και σύγκριση με την εξίσωση Halpin-Tsai

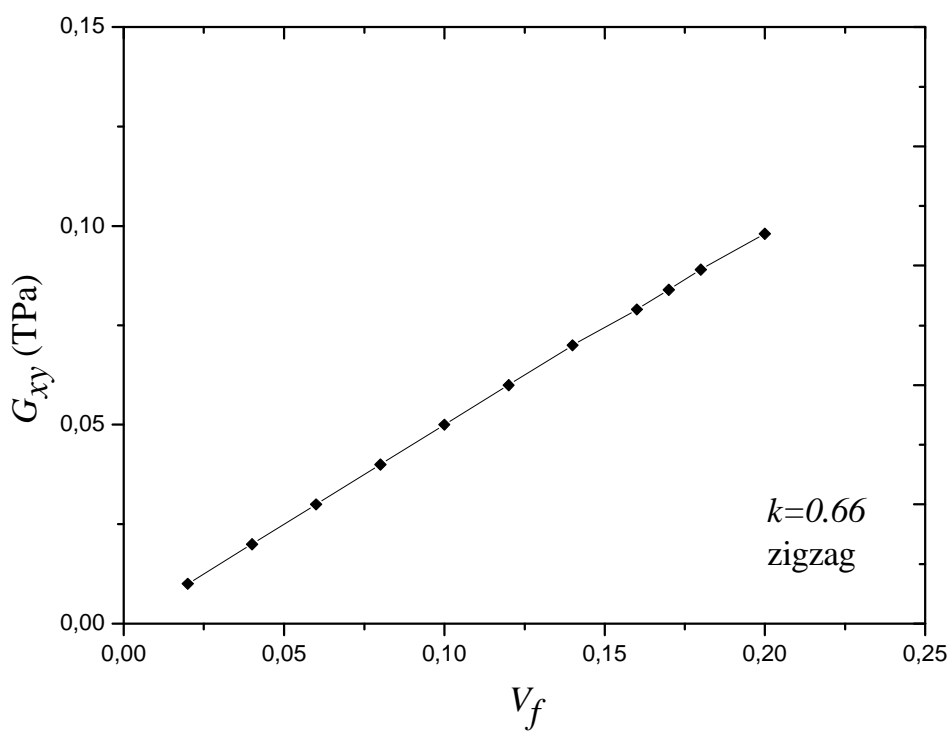
Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του μέτρου διάτμησης καθώς και του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης του νανοσύνθετου συναρτήσει του λόγου V_f για τους τρεις συντελεστές πρόσφυσης. Από τα διαγράμματα προκύπτει ότι οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται ευθέως ανάλογα με το κλάσμα όγκου, με το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης να δίδει χαμηλότερο εύρος τιμών. Τέλος όπως παρατηρήθηκε και στα διαγράμματα μέτρου ελαστικότητας, η μείωση του συντελεστή πρόσφυσης k συνεπάγεται την αποδυνάμωση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας.



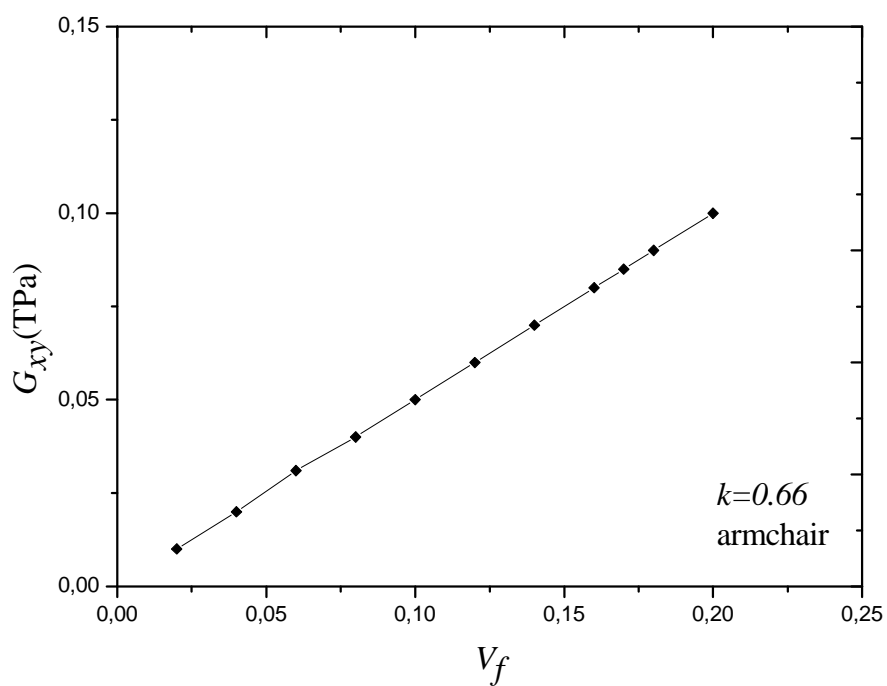
Σχήμα 5.51: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k = 1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



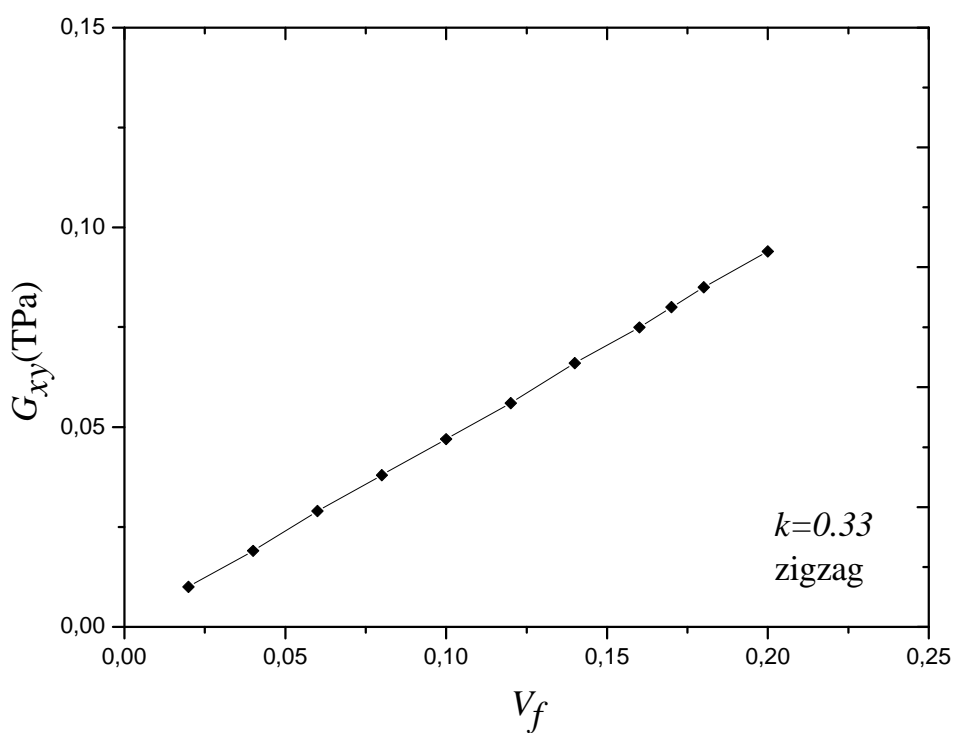
Σχήμα 5.52: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k = 1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



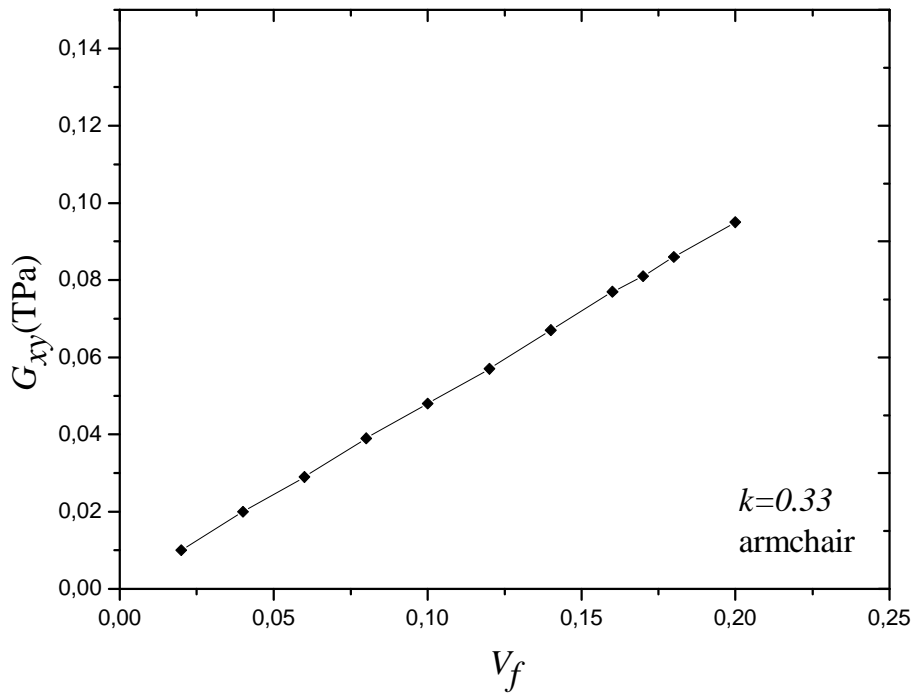
Σχήμα 5.53: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k = 0,66$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



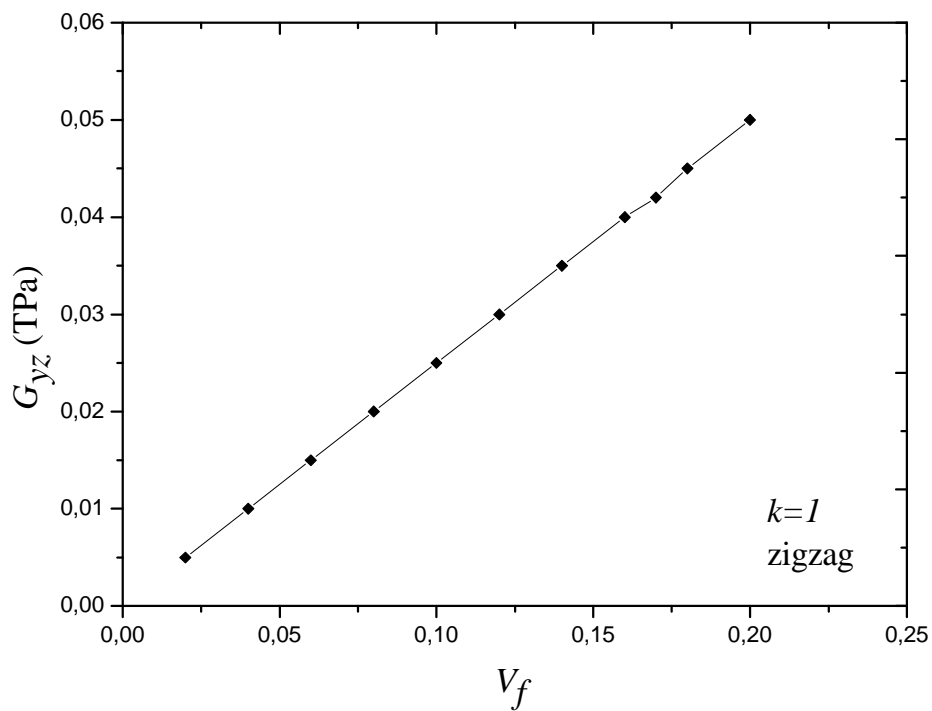
Σχήμα 5.54: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0,66$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



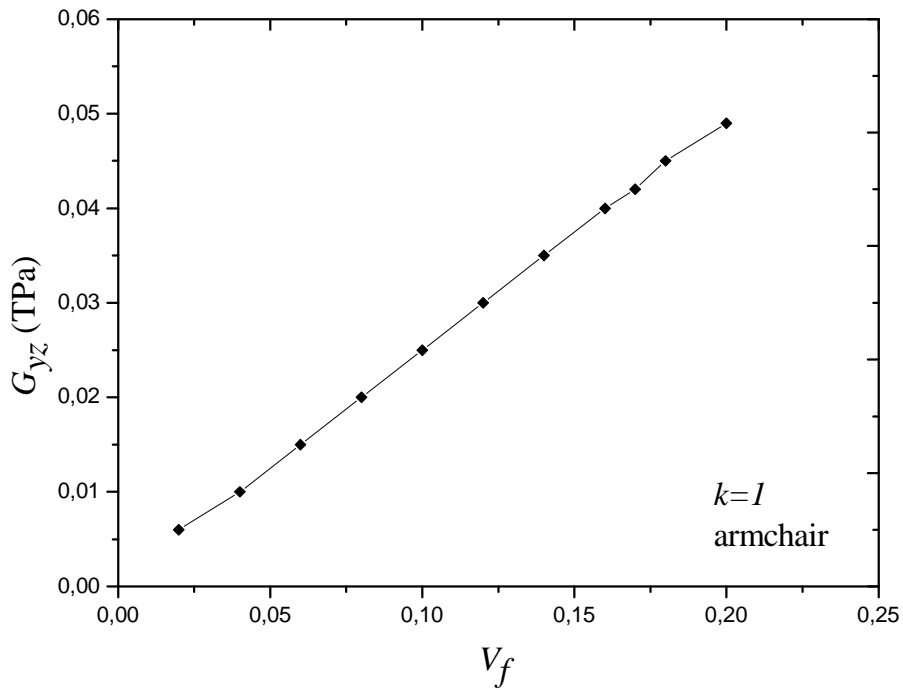
Σχήμα 5.55: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0,33$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



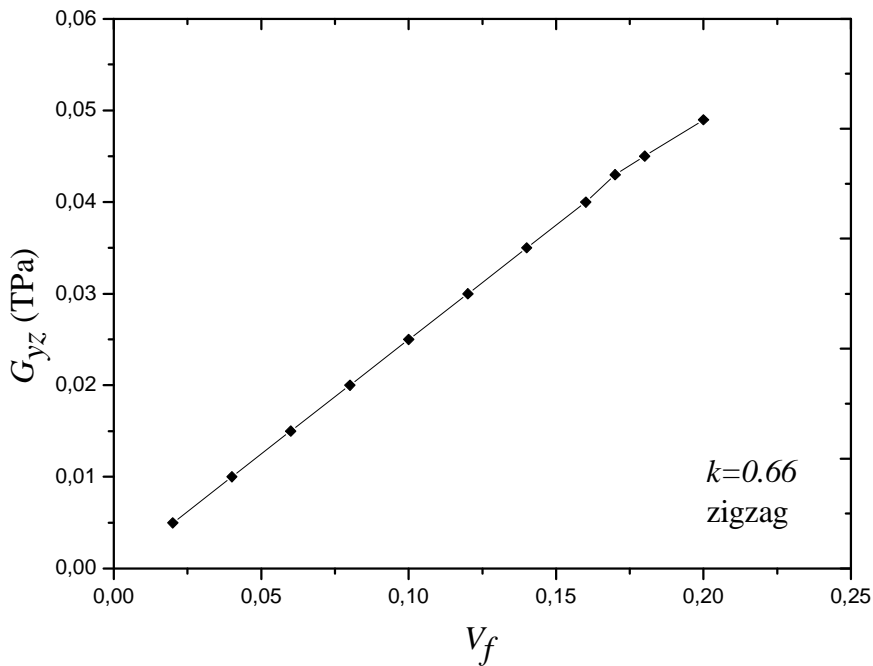
Σχήμα 5.56: Μεταβολή του μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0,33$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



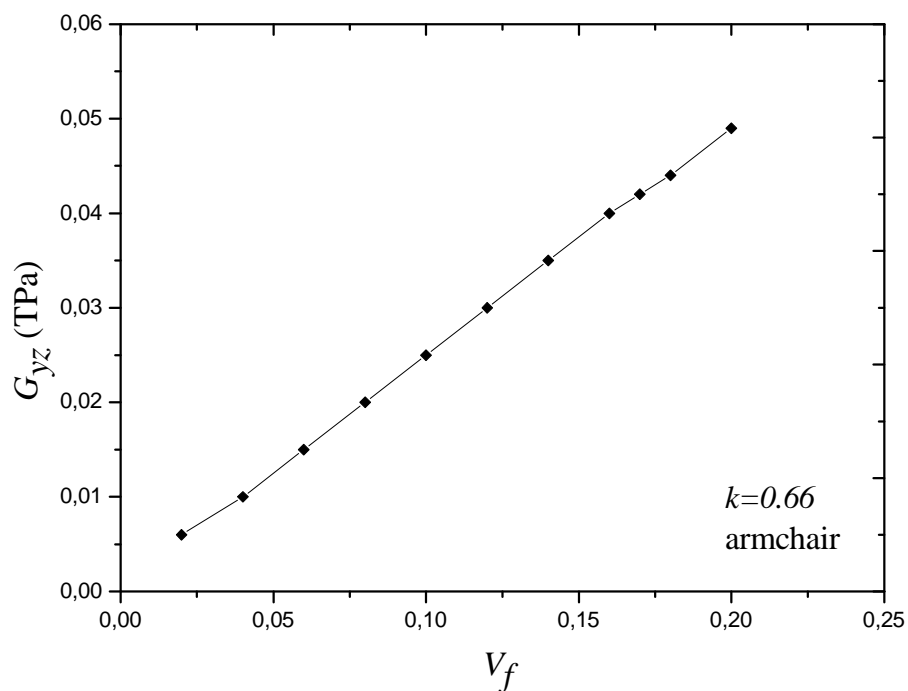
Σχήμα 5.57: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



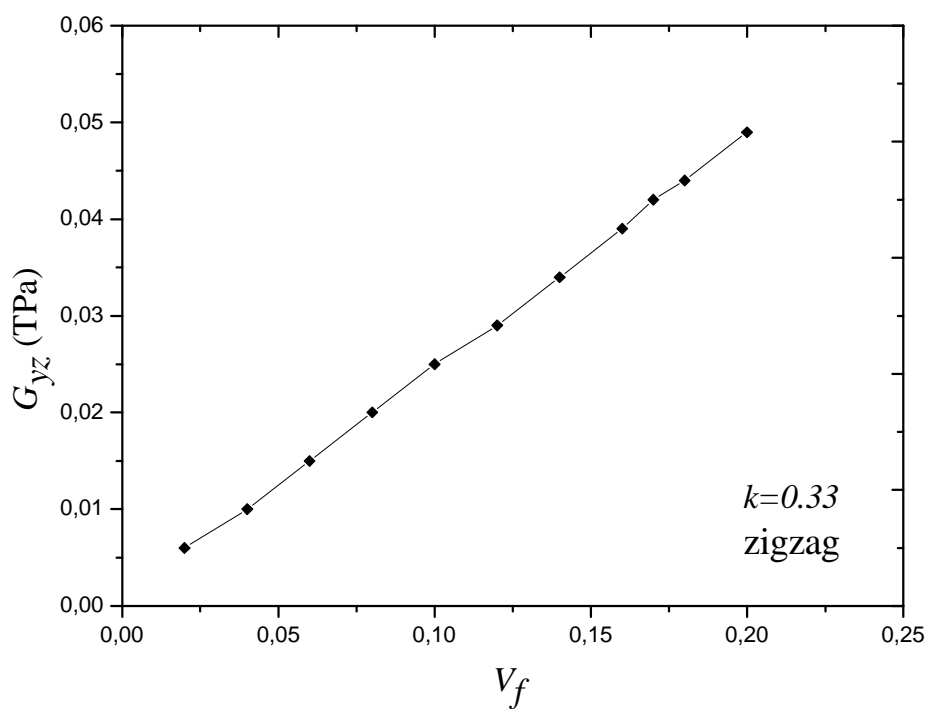
Σχήμα 5.58: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k = 1$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



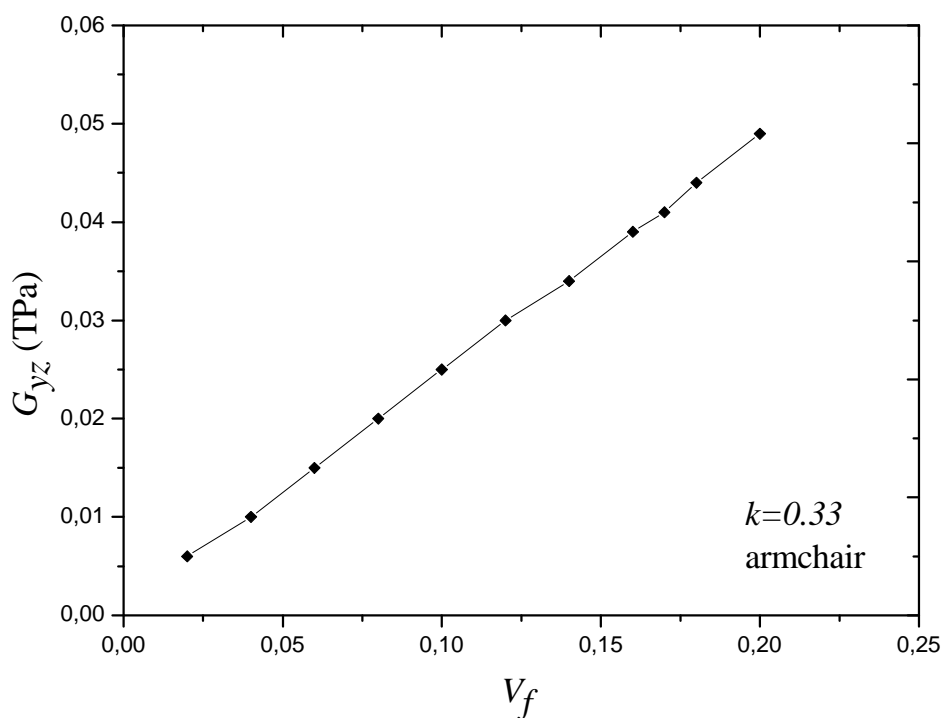
Σχήμα 5.59: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k = 0.66$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.60: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.66$ συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης



Σχήμα 5.61: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός zigzag νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.33$ συναρτήσεως του κλάσματος όγκου ενίσχυσης

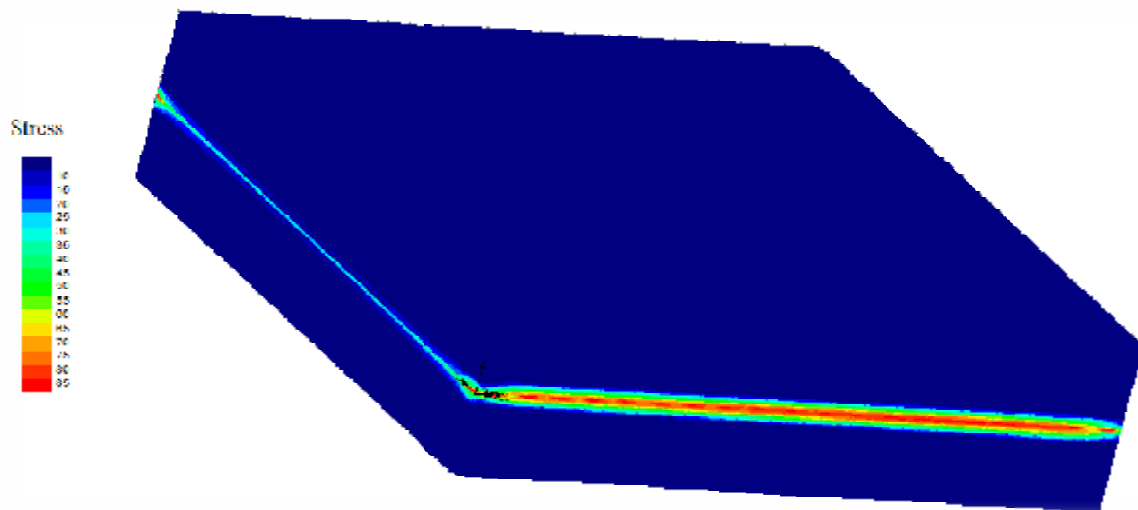


Σχήμα 5.62: Μεταβολή του εγκάρσιου μέτρου διάτμησης ενός armchair νανοσύνθετου υλικού εκθετικής συνάρτησης διεπιφάνειας με $k=0.33$ συναρτήσει του κλάσματος όγκου ενίσχυσης

5.3 ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑΤΑ

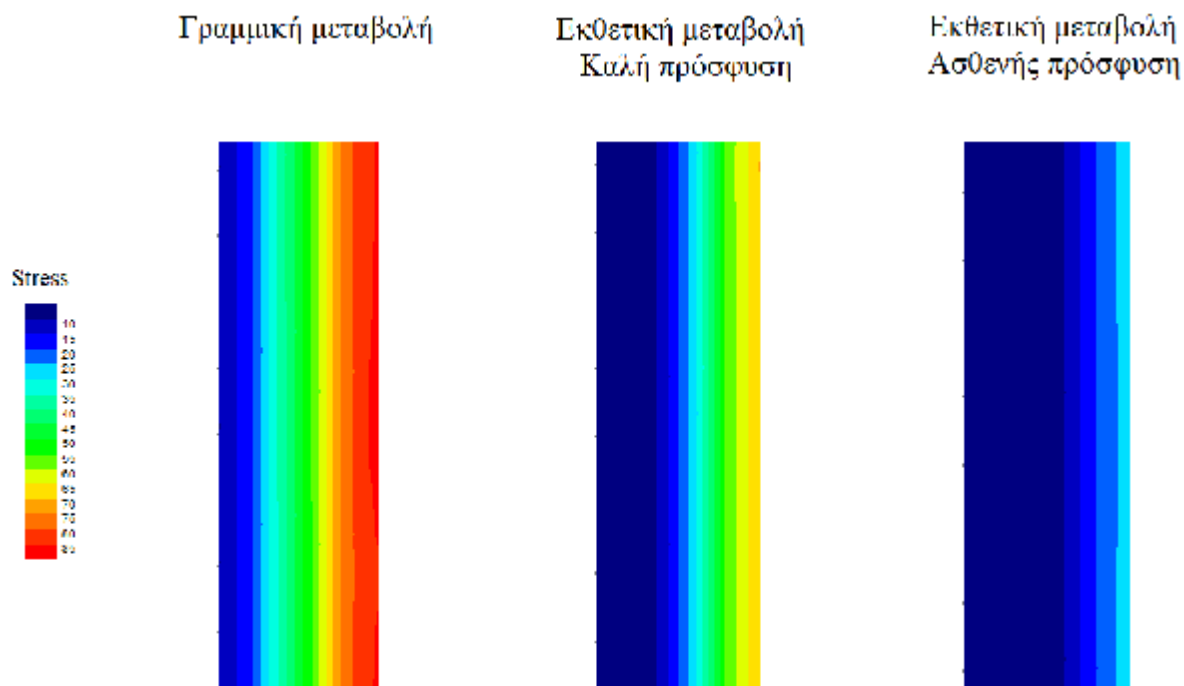
Για τη καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς του νανοσύνθετου υλικού κατά τη καταπόνηση του παρατίθενται και περιγράφονται μερικά αντιπροσωπευτικά περιγράμματα. Αρχικά παρουσιάζονται τα περιγράμματα συγκέντρωσης τάσεων και στη συνέχεια τα περιγράμματα μετατοπίσεων συγκεκριμένα για τη φόρτιση εφελκυσμού.

Κατά τη συγκέντρωση τάσεων υπό τον εφελκυσμό του νανοσύνθετου στο Σχήμα 5.63, φαίνεται ξεκάθαρα η αποφόρτιση της μήτρας με το φύλλο γραφενίου να παραλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος των τάσεων. Το ίδιο συμβαίνει και για τις φόρτισεις διάτμησης και εγκάρσιας διάτμησης με μικρές διαφοροποιήσεις. Η συμπεριφορά αυτή αναμενόταν καθώς στο υλικό μεγαλύτερης δυσκαμψίας συγκεντρώνονται περισσότερες τάσεις για μια δεδομένη παραμόρφωση στην ελαστική περιοχή.



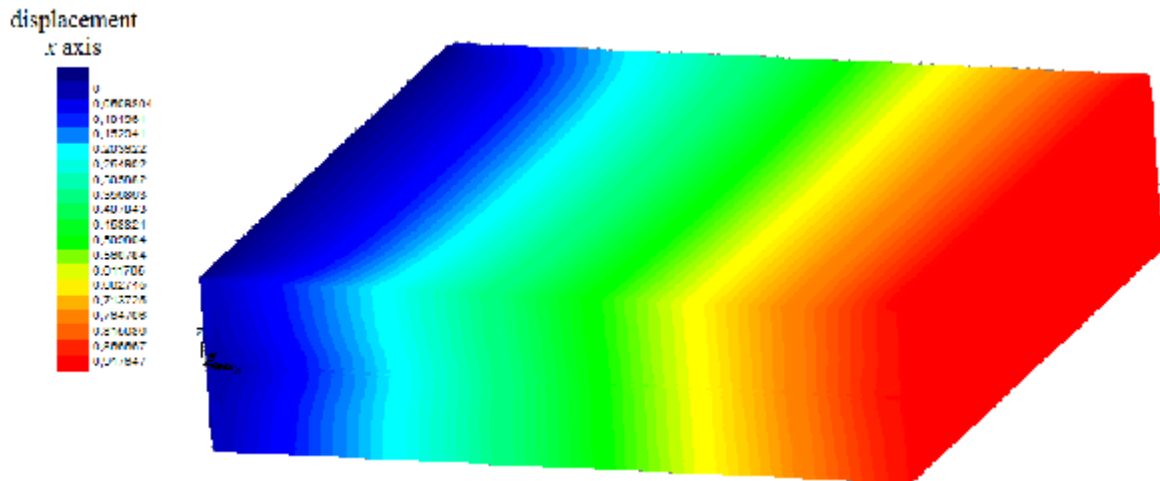
Σχήμα 5.63: Συγκέντρωση τάσεων υπό εφελκυσμό

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα περιγράμματα τάσης όπου γίνεται σύγκριση των προσεγγίσεων της διεπιφάνειας (Σχήμα 5.64). Παρατηρούμε ότι στην προσέγγιση της διεπιφάνειας με γραμμική συμπεριφορά συγκεντρώνονται περισσότερες τάσεις αφού χαρακτηρίζεται από δυσκαμψία. Στις υπόλοιπες δύο περιπτώσεις φυσιολογικά παρατηρείται μικρότερη συσσώρευση τάσεων.



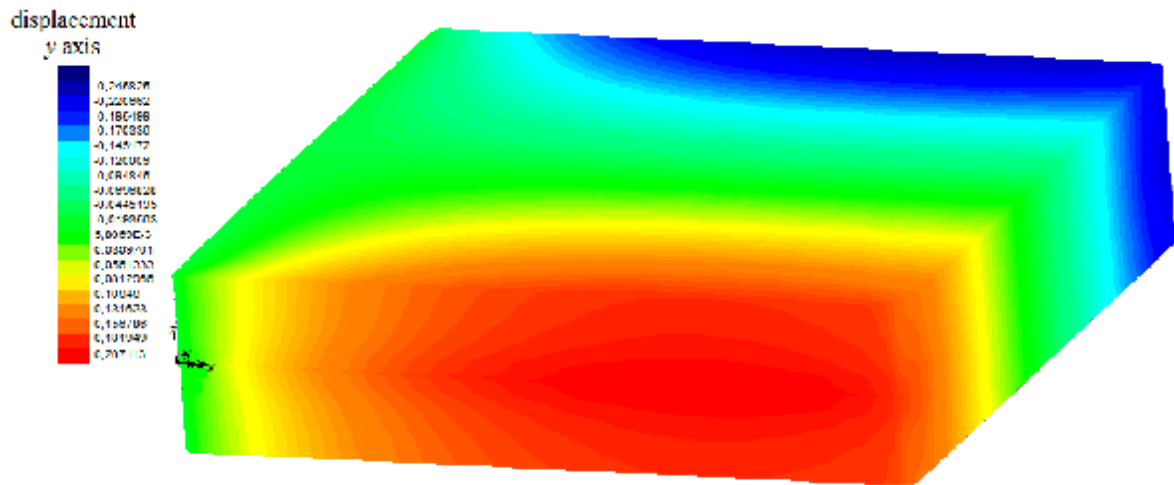
Σχήμα 5.64: Περίγραμμα τάσης των προσεγγίσεων της διεπιφάνειας

Περνώντας στα περιγράμματα μετατόπισης για τον εφελκυσμό του νανοσύνθετου αρχικά παρατίθεται η αξονική παραμόρφωση (Σχήμα 5.65). Παρατηρούμε ότι τα σημεία φόρτισης είναι αυτά τα οποία μετατοπίζονται περισσότερο ενώ στη περιοχή του φύλλου γραφενίου εμφανίζεται μια αντίσταση λόγω της αυξημένης δυσκαμψίας.



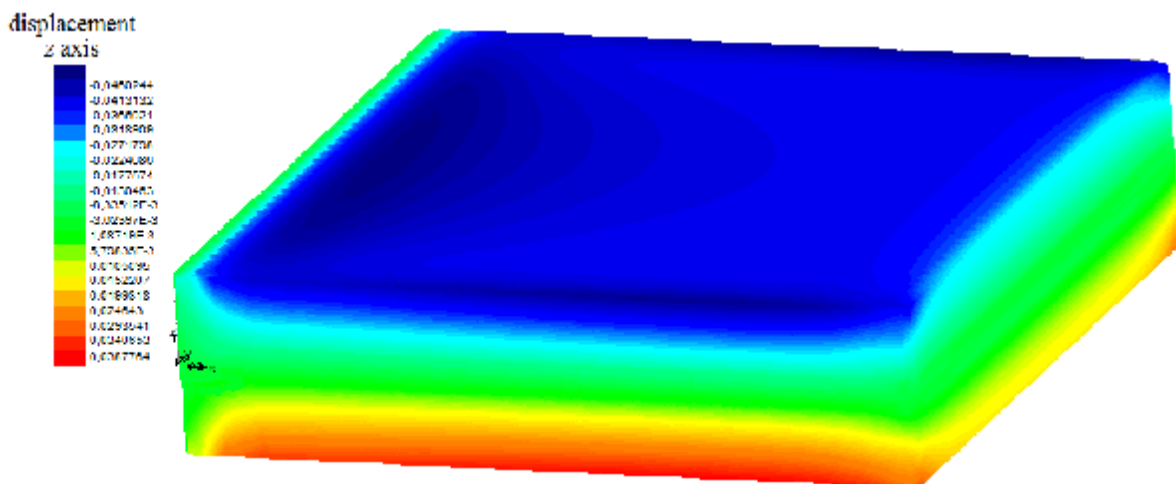
Σχήμα 5.65: Μετατόπιση κατά τον x άξονα

Συνεχίζοντας στο περίγραμμα για την εγκάρσια μετατόπιση λόγω εφελκυσμού (Σχήμα 5.66) παρατηρούμε ότι το νανοσύνθετο συμπιέζεται με φυσιολογικό τρόπο. Η ενίσχυση και σε αυτή τη περίπτωση προβάλλει αντίσταση σύμφωνα με τη διακύμανση των χρωμάτων.



Σχήμα 5.66: Μετατόπιση κατά τον y άξονα

Τέλος έχουμε τη παραμόρφωση εκτός του επιπέδου xy κατά τον εφελκυσμό του νανοσύνθετου (Σχήμα 5.67). Είναι φανερό ότι το υλικό και πάλι συμπίεζεται αυτή τη φορά με την περιοχή ενίσχυσης να μένει σε σταθερό σημείο.



Σχήμα 5.67: Μετατόπιση κατά τον z άξονα

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν στη παρούσα εργασία από τη προσομοίωση πολύστρωτων νανοσύνθετων υλικών συνεχούς ενίσχυσης με γραφένιο τετραγωνικής μορφής παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω:

- Οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των φύλλων γραφενίου και κατ' επέκταση των ενισχυμένων με φύλλα γραφενίου σύνθετων υλικών συγκλίνουν σε μια σταθερή τιμή για διαστάσεις πλευρών 8nm και άνω.
- Το φύλλο γραφενίου προσθέτει μεγάλου βαθμού δυσκαμψία ως ενισχυτική φάση σύνθετου υλικού.
- Οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου υλικού διαφέρουν ελάχιστα, όσον αφορά την εφαρμογή των οριακών συνθηκών στη zigzag και armchair διεύθυνση της φάσης ενίσχυσης.
- Γενικά, η προσθήκη διεπιφάνειας, προσδίδει σημαντική ενίσχυση στις μηχανικές ιδιότητες του νανοσύνθετου για ελαστικές παραμορφώσεις, με εξαίρεση το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης το οποίο παραμένει σταθερό.
- Το πάχος διεπιφάνειας με γραμμική συμπεριφορά έχει γραμμική σχέση με το μέτρο ελαστικότητας και διάτμησης ενώ δεν επηρεάζει το εγκάρσιο μέτρο διάτμησης.
- Η διεπιφάνεια με γραμμική συμπεριφορά υπερτερεί της διεπιφάνειας εκθετικής συμπεριφοράς σε μηχανικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα τη περαιτέρω ενίσχυση του νανοσύνθετου.
- Η διεπιφάνεια εκθετικής συμπεριφοράς προσεγγίζει τη πραγματικότητα καλύτερα από τη διεπιφάνεια γραμμικής συμπεριφοράς καθώς αντιπροσωπεύει σε μεγαλύτερο βαθμό τη πραγματική κατανομή των

ιδιοτήτων μέσα σε αυτή δίνοντας μεγαλύτερη έμφαση στις περιοχές των συνόρων της με τις γειτονικές φάσεις.

- Η υποβάθμιση του συντελεστή πρόσφυσης συνεπάγεται τη μείωση των ιδιοτήτων της διεπιφάνειας με εκθετική συμπεριφορά και κατ' επέκταση την μείωση των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων του νανοσύνθετου.
- Η αύξηση του κλάσματος όγκου ενίσχυσης είναι ευθέως ανάλογη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων του νανοσύνθετου υλικού.

Τέλος τονίζεται ότι η μέθοδος προσέγγισης και τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται θεωρούνται πρωτότυπα, και για το λόγο αυτό θα υποβληθούν για δημοσίευση σε διεθνές επιστημονικό περιοδικό με κριτές, με τους εξής συγγραφείς και τίτλο:

G.I. Giannopoulos, I.G. Kallivokas

Numerical simulation of graphene based nanocomposites by using a hybrid interphase.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Αθανασάκος Γ. (2008), *Στατικές και Δυναμικές Ελαστικές Σταθερές των Κοκκοδών Σύνθετων Υλικών*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία.
- [2] Αλεξάκης Α.(2009), *C₆₀ και Νανοσωλήνες*. Θεσσαλονίκη: Διπλωματική Εργασία.
- [3] Γαλιώτης Κ., Παπαγγέλης Κ., Παρθένιος Ι., Τάσης Δ., Novoselof Κ. *Μηχανική συμπεριφορά δισδιάστατων κρυστάλλων: Η περίπτωση του Γραφενίου*. Πρόγραμμα επιστημονικών μελετών. 1-12, 2011.
- [4] Γεωργατζινός Σ. (2010), *Πρόβλεψη Συμπεριφοράς και Αστοχιών Νανοδομών με Υπολογιστικές Διαδικασίες*. Πάτρα: Διδακτορική διατριβή.
- [5] Γεωργιάδης Ι. (2010), *Νανοσωλήνες Άνθρακα: Σύνθεση, Δομή, Ιδιότητες και Εφαρμογές*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία.
- [6] Δρακόπουλος Ε. (2010), << *Κατασκευή Μοντελοποίηση και Μελέτη της Φυσικής και Μηχανικής Συμπεριφοράς Σύνθετων υλικών Πολυμερικής Μήτρας Ενισχυμένης με Νανοσωλήνες Άνθρακα* >>. Πάτρα: Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης.
- [7] Καστάνης Δ., *Παρασκευή και Χαρακτηρισμός Ενισχυτικών Νανοδομών και Πολυμερών Σύνθετων Υλικών Βασισμένων στους Νανοσωλήνες Άνθρακα*. Πάτρα: Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης.
- [8] Κυπαρισσίδης Κ., Καμμόνα Ο., Χαϊτίδου Σ. *Εφαρμογές Νανοτεχνολογίας στην Ιατρική*. Intellectum, 5-20, 2008.
- [9] Κυρίτση Χ. (2003), *Αριθμητική Προσομοίωση Διάρρηξης Δεσμού Πρόσφυσης σε Ανομοιογενή Υλικά*. Πάτρα: Διδακτορική Διατριβή.
- [10] Λιοστάτος Α., Μουκανίδης, Κ.Α. (2011), *Παραμετρική Ανάλυση Ελαστικών Μηχανικών Ιδιοτήτων Φύλλων Γραφενίου με μια Νέα Μέθοδο Δομικής Μηχανικής*. Πάτρα: Πτυχιακή Εργασία.

- [11] Λούρου Σ. (2012), *Νανοτεχνολογία και Εφαρμογές*. Λαμία: Πτυχιακή Εργασία.
- [12] Μπαμπαβέα Ε., Μπιμπλή, Σ., Τσαντίλη Α., *Νανοϋλικά: Φουλερένια και Νανοσωλήνες Άνθρακα, Δομή Φυσικές και Χημικές Ιδιότητες-Βιολογικές και Θεραπευτικές Εφαρμογές*, *Φαρμακευτική*, 21, 10-21, 2008.
- [13] Νταράρας Ε., (2008), *Φωτοκαταλυτική Συμπεριφορά των Στηριζόμενων σε Οξειδωτικούς Φορείς Φουλερενίων*. Πάτρα: Διδακτορική Διατριβή.
- [14] Παντελής Δ., *Μη Μεταλλικά Τεχνικά Υλικά*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2008.
- [15] Ραβανή Φ., (2009), *Μελέτη της Επιφανειακής Χημείας Σύνθετων Υλικών Βασισμένων σε Άνθρακα*. Πάτρα: Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης.
- [16] Ρομπόκος Γ. (2012), *Ατομική Ανάλυση Ελαστικής Συμπεριφοράς Νανοςύνθετων Υλικών Ενισχυμένων με Φουλερένια*. Πάτρα: Πτυχιακή Εργασία.
- [17] Τσίρος Α. (2011), *Ατομιστική Προσομοίωση Μηχανικής Συμπεριφοράς Νανοσωλήνων Άνθρακα*. Πάτρα: Πτυχιακή Εργασία.
- [18] A. Das, G. Kasaliwal, R. Jurk, R. Boldt, D. Fischer, K. W. Stockelhuber, G. Heinrich, *Rubber Composites Based on Graphene Nanoplatelets, Expanded Graphite, Carbon Nanotubes and their Combination: A comparative study*, *Composites Science and Technology*, Vol. 72, pp. 1961-1967, 2012.
- [19] A. Yasmin, I. Daniel, *Mechanical and Thermal Properties of Graphite Platelet/ Epoxy Composites*, *Polymer*, Vol. 45, pp. 8211-8219, 2004.
- [20] B.W. Rosen, *Mechanics of Composite Strengthening*, *Fibre Composite Materials*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, pp. 37-45, 1965.
- [21] Callister W. D., *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
- [22] G. E. Moore, *Cramming More Components Integrated Circuits*, *Electronics*, Vol. 38, pp. 114-117, 1965.

- [23] G. I. Giannopoulos, *Elastic Buckling and Flexural Rigidity of Grapheme Nanoribbons by Using a Unique Translational Spring Element per Interatomic Interaction*, Computational Materials Science, Vol. 53, pp. 388-395, 2012.
- [24] G. I. Giannopoulos, S. K., Georgatzinos, D. E., Katsareas, N. K. Anifantis, *Numerical Prediction of Young's and Shear Moduli of Carbon Nanotube Composites Incorporating Nanoscale and Interfacial Effects*, Tech Science Press, pp. 1-17, 2009.
- [25] G. I. Giannopoulos, D. Karagiannis, N. K. Anifantis, *Micromechanical Modelling of Mechanical Behavior of Ti-6Al-4V/TiB Composites Using FEM Analysis*, Computational Materials Science, Vol 39, pp.437-445, 2007.
- [26] J. Du, H. Cheng, *The Fabrication, Properties, and Uses of Graphene/ Polymer Composites*, Macromolecular Chemistry and Physics, pp. 1060-1077, 2012.
- [27] J. A. King, D. R. Klimek, I. Miskioglu, G. M. Odegard, *Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelet/Epoxy Composites*, Journal of Applied Polymer Science, pp. 4217-4223, 2013.
- [28] N. Taniguchi, On the Basic Concept, of "Nano-Technology", *Proceeding of the Production Engineering, International Conference*, Part II, Japan Society of Precision Engineering, Tokyo, 1974.
- [29] P.M. Ajayan, P. Redlich, M. Riihle, "Structure of carbon nanotube-based nanocomposites", *J. Microsc.-Oxford* 185, 275-282 (1997)
- [30] R. P. Feynman, *Theory of Fundamental Processes*, Addison Wesley Publishing Company, New York, Vol 1, 1961.
- [31] S. Ahmed, H. S.Wajid, T. Ahmed, S. Das, F. Irin, A. F. Jankowski, M. J. Green, *High Performance Pristine Graphene/ Epoxy Composites with Enhanced Mechanical and Electrical Properties*, Macromolecular Materials and Engineering, pp.339-347, 2013.
- [32] S. Chatterjee, F.Nafezaferi, N. H. Tai, L. Schlagenhauf, F.A Nuesch B.B.T. Chu, *Size and Synergy Effects of Nanofiller Hybrids including Graphene*

Nanoplatelets and Carbon Nanotubes in Mechanical Properties of Epoxy Composites, Carbon, Vol 50, pp. 5380-5386, 2012.

[33] S. Chatterjee, J.W. Wang, W. S. Kuo, N. H. Tai, C. Salzmann, W. L. Li, R. Hollerz, F. A. Nuesch, B.B.T. Chu, *Mechanical Reinforcement and Thermal Conductivity in Expanded Graphene Nanoplatelets Reinforced Epoxy Composites*, Chemical Physics Letters, Vol. 531, pp. 6-10,2012.

[34] S. Clara, D. Donatella, *Introduction to Polymer Nanocomposites for Food Packaging Applications, Eco-Sustainable Food Packaging based on Polymer Nanomaterials*, Freiburg, pp. 1-39, 2011.

[35] S.Iijima, *Helical Microtubes of Graphitic Carbon*, Letters of Nature, Vol. 354, pp. 56-58, 1991.

[36] Z. Hashin, The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials, Journal of Applied Mechanics, Vol. 29, pp. 143-150, 1962.

[37] http://en.wikipedia.org/wiki/Rule_of_mixtures