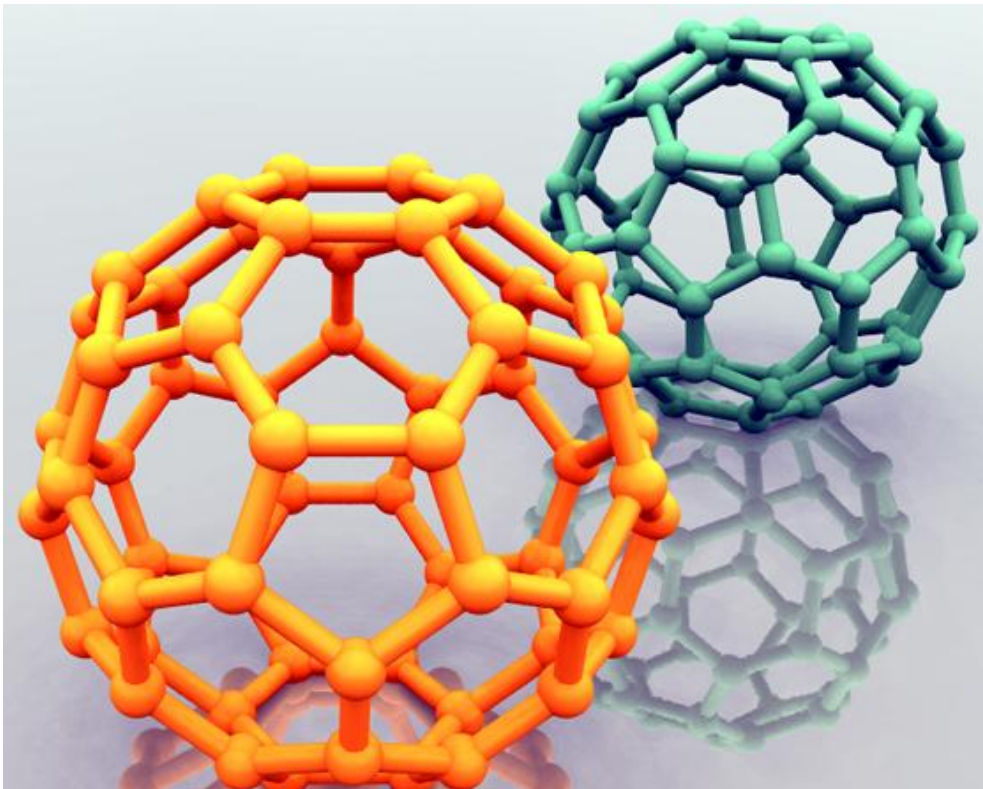


**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΠΑΤΡΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗΣ  
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ  
ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ**



**ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ:  
ΡΟΜΠΟΚΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ ΓΙΑΝΝΟΠΟΥΛΟΣ Ι. ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΠΑΤΡΑ 2012**



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν τεύχος αποτελεί την Πτυχιακή Εργασία που εκπονήθηκε στο Τμήμα Μηχανολογίας του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Πάτρας και αναφέρεται στην αριθμητική πρόβλεψη των ελαστικών μηχανικών ιδιοτήτων (α) φουλερενίων και (β) ενισχυμένων με φουλερένια σύνθετων υλικών.

Τα τελευταία χρόνια, νανοϋλικά όπως το γραφένιο, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φουλερένια κ.α. έχουν προσελκύσει το έντονο ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών ομάδων και επιστημόνων χάρη στις μοναδικές μηχανικές, ηλεκτρικές, θερμικές και οπτικές ιδιότητες τους, που τα κάνουν εξαιρετικά χρήσιμα σε πάρα πολλές εφαρμογές. Αυτές οι εξαιρετικές ιδιότητες που παρέχουν τα καθιστούν ως εξαιρετικά μέσα ενίσχυσης άλλων υλικών για τη δημιουργία νανοσύνθετων υλικών. Η αυξημένη συνεπώς ζήτηση των υλικών αυτών κάνει επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης διαφορετικών μεθόδων προσομοίωσης της συμπεριφοράς τους καθώς οι πειραματικές μέθοδοι σε επίπεδο νανοκλίμακας έχουν μεγάλο κόστος και είναι χρονοβόρες.

Η παρούσα εργασία προτείνει μια πρωτότυπη αριθμητική μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων πολλαπλής κλίμακας κατά την οποία συνδυάζεται η μοριακή μηχανική με τη θεωρία συνεχούς μέσου για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς ενισχυμένων υλικών με φουλερένια. Η συγκεκριμένη μέθοδος εφαρμόστηκε σε μεμονωμένα φουλερένια αλλά και νανοσύνθετα υλικά ενισχυμένα με φουλερένια διαφόρων μεγεθών σε διάφορες κατά όγκο περιεκτικότητες. Η παρούσα εργασία βοήθησε τον συγγραφέα στην απόκτηση γνώσεων γύρω από τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων και την νανοτεχνολογία.

Ευχαριστώ θερμά των επιβλέποντα καθηγητή Δρ. Γιαννόπουλο Ι. Γεώργιο, επιστημονικό συνεργάτη του Τμήματος Μηχανολογίας, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε κατά την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Εδώ και αρκετό καιρό, η νανοτεχνολογία και οι δυνατότητές της έχουν συναρπάσει τόσο την επιστημονική κοινότητα, όσο και τον υπόλοιπο κόσμο σε παγκόσμιο επίπεδο. Η εξέλιξη της επιστημονικής έρευνας και της τεχνολογίας έδειξε ότι η σύνθεση και ο έλεγχος των υλικών σε διαστάσεις νανομέτρων αναδεικνύουν νέες ιδιότητες και χαρακτηριστικά των υλικών και των συστημάτων. Η ραγδαία εξέλιξη των εφαρμογών της νανοτεχνολογίας κάνει επιτακτική την ανάγκη ανάπτυξης υπολογιστικών μοντέλων ικανών να προσομοιώσουν τη συμπεριφορά των νανοϋλικών με αξιοπιστία και μικρό υπολογιστικό και οικονομικό κόστος

Στη παρούσα μελέτη εξετάζονται και προβλέπονται αριθμητικά οι ελαστικές μηχανικές ιδιότητες μεμονωμένων φουλερενίων αλλά και νανοσύνθετων υλικών ενισχυμένων με φουλερένια. Τα μοντέλα προσομοίωσης είναι υβριδικού τύπου καθώς τα φουλερένια μοντελοποιούνται σε ατομιστικό επίπεδο με τη βοήθεια εξισώσεων δυναμικής ενέργειας που παρέχει η μοριακή χημεία ενώ η ενισχυόμενη φάση (μήτρα) μοντελοποιείται χρησιμοποιώντας θεωρία του συνεχούς μέσου και μακροσκοπικές ιδιότητες. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στη διεπιφάνεια μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης η οποία θεωρείται ότι παρέχει μέσες ιδιότητες σε σχέση με τις γειτνιαζουσες φάσεις.

Η παρούσα πτυχιακή είναι οργανωμένη σε κεφάλαια όπως αναλύεται παρακάτω.

Στο πρώτο κεφάλαιο παρουσιάζονται εισαγωγικά στοιχεία για την νανοτεχνολογία και τις εφαρμογές της.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται περιγραφή των αλλοτροπιών του

άνθρακα και πιο συγκεκριμένα των φουλερενίων.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται εκτενής αναφορά στα σύνθετα και ειδικότερα στα νανοσύνθετα υλικά στα οποία και εστιάζει η παρούσα πτυχιακή.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζεται αναλυτικά η μέθοδος αριθμητικής μοντελοποίησης των φουλερενίων, της μήτρας αλλά και της μεταξύ τους διεπιφάνειας.

Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται ομαδοποιημένα τα αποτελέσματα που αφορούν τις ελαστικές μηχανικές ιδιότητες των προς μελέτη φουλερενίων και νανοσύνθετων με φουλερένια υλικών.

Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συνολικά συμπεράσματα αυτής της προσπάθειας.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ</b>	<b>ΣΕΛΙΔΑ</b>
<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b>	<b>iii</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b>	<b>v</b>
<b>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ</b>	<b>vii</b>
<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	<b>1</b>
1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ	1
1.1.1 Νανοδομημένα υλικά	5
1.1.2 Νανοεργαλεία	8
1.1.3 Νανοσυσκευές	8
1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ	9
<b>2. ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ</b>	<b>15</b>
2.1 ΔΙΑΜΑΝΤΙ	15
2.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ	16
2.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ	17
2.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ	18
2.5 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ	27
2.6 ΦΟΥΛΕΡΙΤΕΣ	32
<b>3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ</b>	<b>33</b>
3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	35
3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	36
3.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	44
3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	45
3.5 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ	48
3.6 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	52
3.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ	53
3.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	56
<b>4. ΑΡΙΜΗΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ</b>	<b>63</b>
4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ	64
4.1.1 Προεπεξεργασία	67

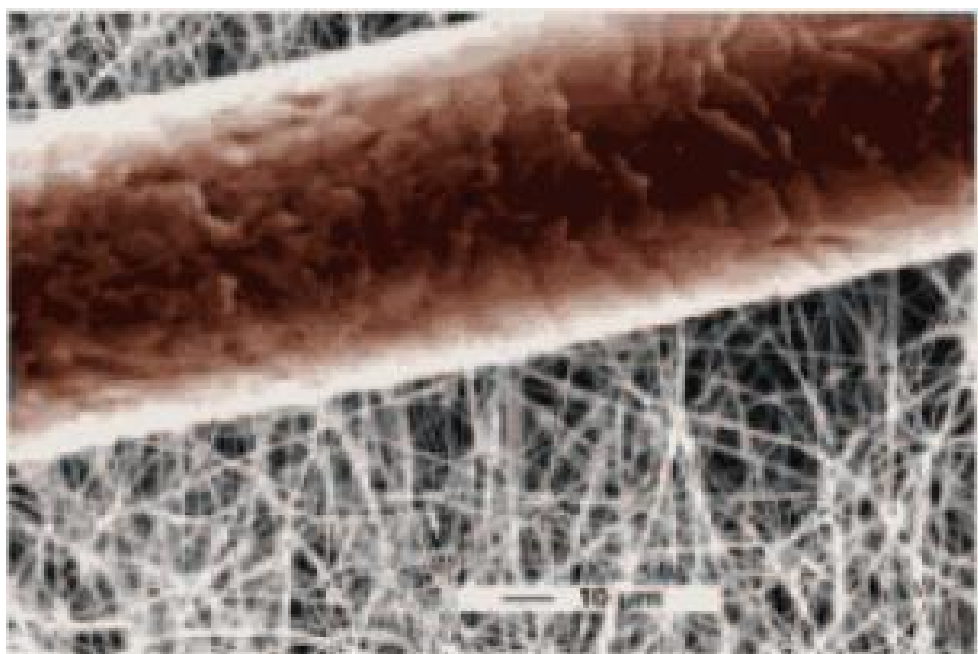
4.1.2 Επίλυση του προβλήματος	71
4.1.3 Μετεπεξεργασία	74
4.2 ΜΙΚΡΟΜΗΧΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	77
4.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ	80
4.3.1 Μετασχηματισμός θεμελιώδους εξίσωσης δυναμικής ενέργειας	80
4.3.2 Πεπερασμένα στοιχεία μοντελοποίησης	86
4.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΗΤΡΑΣ	90
4.5 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ	91
4.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΟΥΣ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΟΓΚΟΥ	96
<b>5. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>99</b>
5.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ	99
5.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ	108
<b>6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>113</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>115</b>



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

Σε έναν από τους πολλούς κλάδους της τεχνολογίας λαμβάνει χώρα και η 'Νανοτεχνολογία'. Νανοτεχνολογία είναι η επιστήμη (νανοεπιστήμη) εκείνη που ασχολείται με τις αρχές αλλά και τις εφαρμογές της φυσικής όταν το αντικείμενο εργασίας μας είναι σε νανοδιαστάσεις, δηλαδή υπερβολικά μικρές διαστάσεις. Συγκεκριμένα, ένα νανόμετρο ισούται με  $10^{-9}$  μέτρα και για μία πιο περιγραφική έννοια του όρου «νανοδιάσταση», αρκεί να αναφέρουμε ότι μία τρίχα του ανθρώπου έχει πλάτος 80.000 nm, ένας κόκκος άμμου 100.000 nm και ένας ιός γύρω στα 100 nm διάμετρο. Το Σχήμα 1.1 παρουσιάζει μια εικόνα νανοϊνιδίων που είναι 10 έως 100 φορές μικρότερης διαμέτρου από τις συμβατικές υφαντικές ίνες.



**Σχήμα 1.1:** Απεικόνιση νανοϊνιδίων σε σύγκριση με την ανθρώπινη τρίχα.

Όταν το χαρακτηριστικό μέγεθος μιας μικροδομής είναι από 1 έως 100 nm, τότε εμπεριέχεται σε κλίμακα ιδιαίτερων φυσικών φαινομένων, όπου το μέγεθος και το σχήμα την επηρεάζουν σημαντικά την συμπεριφορά. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε μοναδικές ιδιότητες και δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιούν τέτοιου είδους νανοδομημένα υλικά σε καινοτόμες εφαρμογές και συσκευές.

Ένας από τους σημαντικότερους λόγους που η Νανοτεχνολογία βρίσκεται και θα συνεχίσει να βρίσκεται στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος είναι ότι μας βοηθά να καλύψουμε ένα μεγάλο κενό που έχουμε στην κατανόηση της ύλης. Μέχρι τώρα, γνωρίζουμε αρκετά πράγματα για τα υποατομικά σωματίδια αλλά και το πώς συμπεριφέρονται κάποια μεμονωμένα άτομα και μόρια με τη συμβολή της Φυσικής και της Χημείας. Ακόμα, έχουμε πολλές πληροφορίες για τη συμπεριφορά της ύλης στον μακρόκοσμο, αντίθετα με την συμπεριφορά συστημάτων ατόμων ή και μορίων (μικρόκοσμος). Η Νανοτεχνολογία μας επέτρεψε να εμβαθύνουμε σε αυτές τις διαστάσεις.

Ένας άλλος λόγος, εξίσου σημαντικός, είναι ότι τα φαινόμενα της νανοκλίμακας «γεννούν» μεγάλες προσδοκίες για εκπληκτικές εφαρμογές. Για παράδειγμα είναι δυνατή η αρχιτεκτονική εξειδικευμένων μορίων άτομο-προς άτομο.

Για τους λόγους που προαναφέρθηκαν αλλά και για πολλούς άλλους, δικαιολογούνται οι κυβερνήσεις προηγμένων κρατών που δαπανούν μεγάλα ποσά και χρηματοδοτούν προγράμματα σε πανεπιστήμια ή ιδρύματα που έχουν σχέση με την Νανοτεχνολογία.

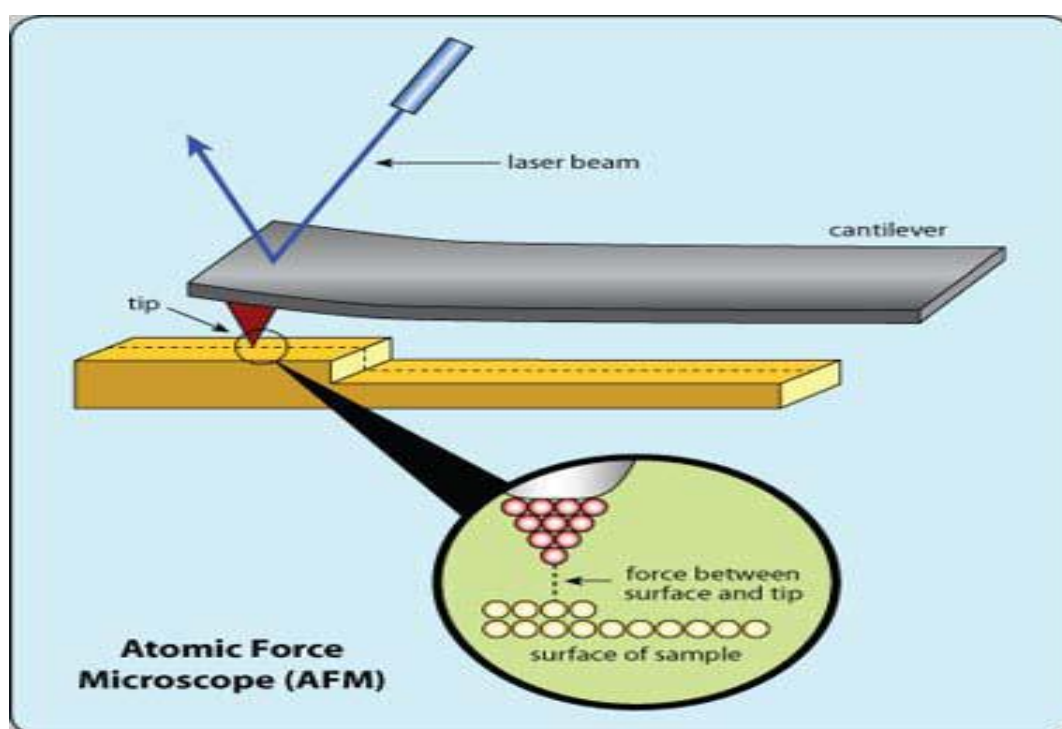
Μια μικρή αναφορά στην ιστορική εξέλιξη της Νανοτεχνολογίας έχει ως εξής, η απαρχή της μπορεί να τοποθετηθεί σε μια ιστορική ομιλία ενός μεγάλου και διορατικού νομπελίστα φυσικού του Richard P. Feynman, την οποία έδωσε στις 29 Δεκεμβρίου 1959 στο ετήσιο συνέδριο της Αμερικανικής Ένωσης Φυσικών που διεξήχθη στο

Τεχνολογικό Ινστιτούτο της Καλιφόρνια. Στην ομιλία που έδωσε ο Feynman εξετάζει τις επιπτώσεις που θα είχε ο ενδεχόμενος έλεγχος της ύλης στην ατομική κλίμακα, προσβλέπει σε καλύτερα ηλεκτρονικά μικροσκόπια, και πραγματεύεται μερικές πολύ πρωτότυπες ιδέες που προκάλεσαν αίσθηση αλλά και αντιδράσεις εκείνη την εποχή [1]. Το 1965 ο Gordon Moore [2] περιγράφει το νόμο Moore σύμφωνα με τον οποίο ο αριθμός των τρανζίστορς που μπορεί να τοποθετηθούν σε ένα ολοκληρωμένο κύκλωμα αυξάνονται εκθετικά, δίνοντας μια πολύ σημαντική κατεύθυνση στην ιστορία των ηλεκτρονικών υπολογιστών. Το 1974 ο Norio Taniguchi, καθηγητής στο πανεπιστήμιο του Τόκιο, δημοσιεύει μία από τις πλέον γνωστές εργασίες [3] στην οποία αναφέρεται σαφώς στον όρο «νανοτεχνολογία». Συγκεκριμένα αναφέρει ότι *«η νάνο-τεχνολογία κυρίως συνίσταται στον διαχωρισμό, τη συνένωση και την παραμόρφωση υλικών σε ατομικό ή μοριακό επίπεδο»*. Σημαντικοί σταθμοί στην ανάπτυξη της Νανοτεχνολογίας ήταν το 1981 η ανακάλυψη του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM), αλλά και η πρώτη δημοσίευση που έκανε λόγο για μοριακή μηχανική με ακρίβεια ατόμου από τον K. Eric Drexler (Σχήμα1.2).



**Σχήμα 1.2:** Μηχανική σε μικροδιαστάσεις.

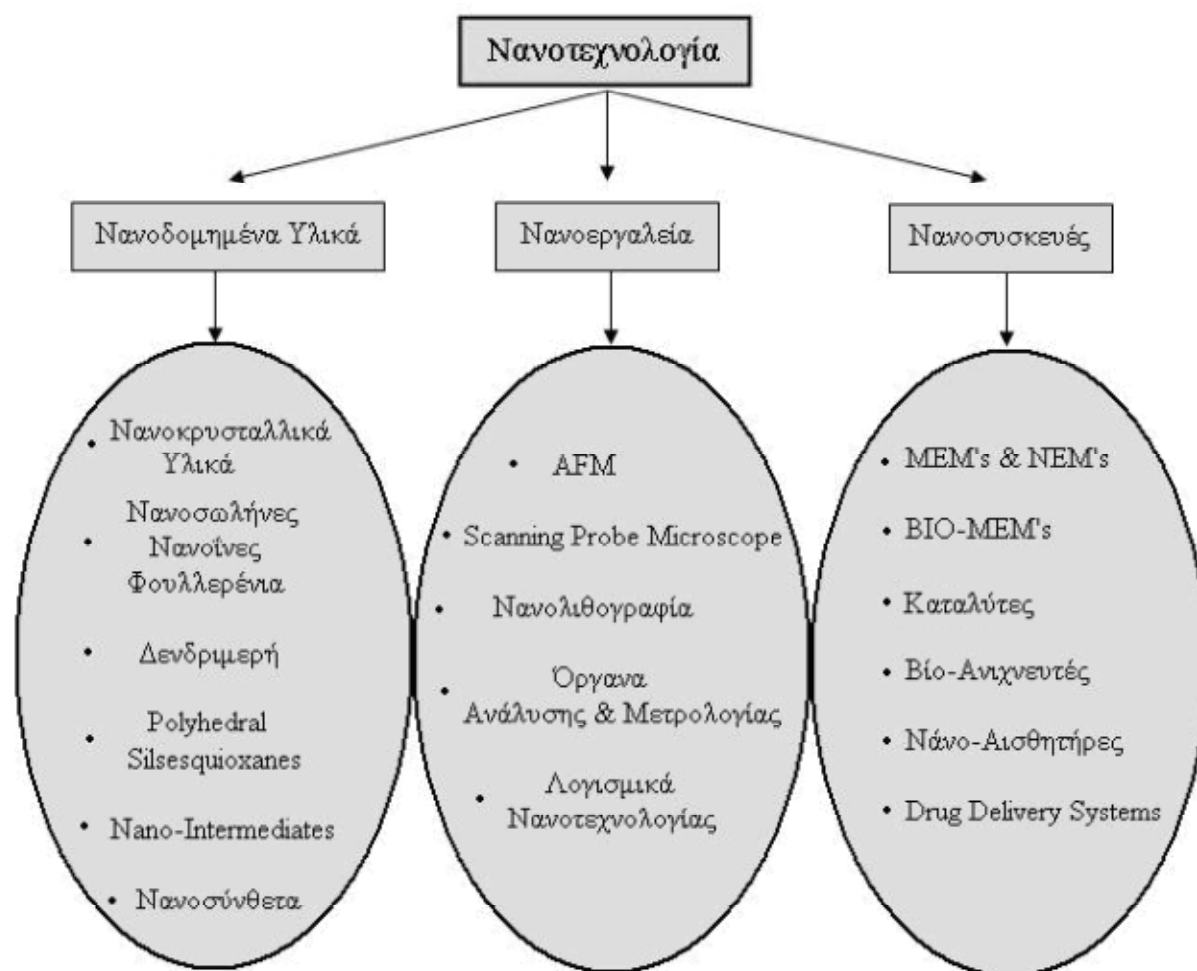
Στην συνέχεια, το 1985 η ανακάλυψη των φουλερενίων και το 1986 η ανακάλυψη του Μικροσκοπίου Ατομικής Δύναμης (Atomic Force Microscopy, AFM) (Σχήμα 1.3), έδωσαν μεγάλη δυναμική, που επιβεβαιώνεται με την δημοσίευση πολλών ερευνητικών προσπαθειών για την νανοκλίμακα και την έκδοση πολλών νέων επιστημονικών περιοδικών που αφορούν αποκλειστικά τις νανοδιαστάσεις. Τέλος το 1991 είναι μία χρονιά, τομή στη νανοτεχνολογία καθότι ο S.Iijima [4] εισάγει στη νανοτεχνολογία τους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλού τοιχώματος, για τους οποίους θα γίνει εκτενής αναφορά παρακάτω.



**Σχήμα 1.3:** Μικροσκόπιο ατομικής δύναμης.

Έτσι σταδιακά η Νανοτεχνολογία από τα τέλη του 20<sup>ου</sup> αιώνα μέχρι και σήμερα άρχισε να εξελίσσεται ραγδαία και να εμπλέκεται με πολλά επιστημονικά πεδία, όπως η Ιατρική, η Βιολογία, η Επιστήμη Υλικών, η Χημική Μηχανική και άλλα, παράλληλα οι τεχνολογίες προχωράνε και βοηθούν όχι μόνο την παρατήρηση και την πρόβλεψη

φαινομένων που συμβαίνουν σε νάνο κλίμακα αλλά και στην κατασκευή νάνο διατάξεων. Τα τρία βασικά παρακλάδια της νανοτεχνολογίας είναι τα νανοδομημένα υλικά, τα νανοεργαλεία και οι νανοσυσκευές καθένα από τα οποία περιλαμβάνει πολλές εφαρμογές (Σχήμα 1.4).



**Σχήμα 1.4:** Τομείς νανοτεχνολογίας.

### 1.1.1 Νανοδομημένα υλικά

Τα νανοδομημένα υλικά είναι ο μεγαλύτερος τομέας και ίσως ο σημαντικότερος καθώς αποτελούν απαραίτητο συστατικό για τους δύο παρακάτω τομείς. Οι βασικότερες κατηγορίες νανοδομημένων υλικών

είναι οι εξής:

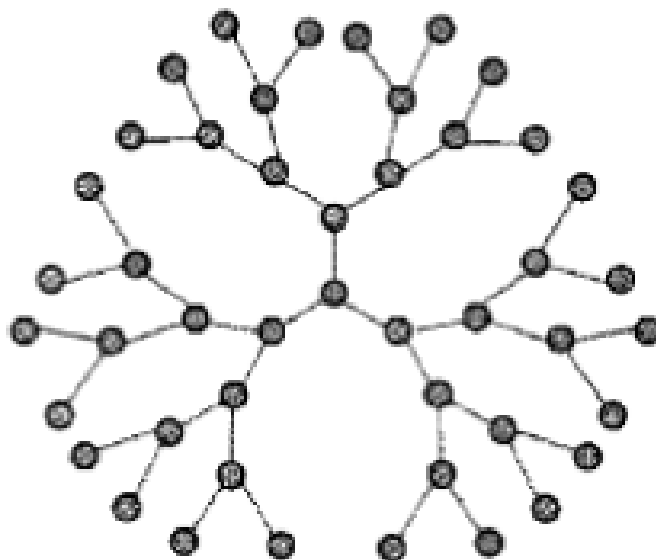
- Νανοκρυσταλλικά υλικά
- Νανοςωλήνες άνθρακα και φουλερένια
- Δενδριμερή
- Polyhedral Silsesquioxanes
- Νανοσύνθετα

Στα νανοκρυσταλλικά υλικά περιλαμβάνονται νανοςωματίδια σε μορφή κόκκου (nanoparticles) τα οποία δύνανται να είναι κεραμικά, μέταλλα και οξειδία μετάλλων. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες γίνονται προσπάθειες να κατασκευασθούν μικροδομές με χρήση αυτών των νανοςωματιδίων. Με συναρμολόγηση των νανοςωματιδίων επιτυγχάνεται η κατασκευή τέτοιων μικροδομών, οι οποίες κυρίως έχουν τη δομή ενός κρυσταλλίτη. Χρησιμοποιούνται ως εγκλείσματα σε νανοσύνθετα για τις πολύ καλές μαγνητικές, ηλεκτρικές και οπτικές ιδιότητες.

Οι νανοςωλήνες και φουλερένια άνθρακα αναλύονται παρακάτω λεπτομερώς.

Τα δενδριμερή αποτελούν μια ξεχωριστή και σχετικά καινούρια κατηγορία πολυμερών που έχει προσελκύσει το ερευνητικό ενδιαφέρον. Τα πολυμερικά αυτά συστήματα νάνο-κλίμακας είναι υπερδιακλαδωμένα και εμφανίζουν συμπαγή υδροδυναμικό όγκο σε διαλύματα και μεγάλες επιφάνειες αλληλεπίδρασης. Αν και μπορεί να είναι υδατοδιαλυτά, δεν εμφανίζουν ρεοπάχυνση η οποία είναι μία κλασική ρεολογική συμπεριφορά των πολυμερών σε διαλύματα. Η παρασκευή των δενδριμερών γίνεται με συγκλίνουσες ή αποκλίνουσες μεθόδους προκειμένου να προκύψουν οι διακριτές γενεές. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ένα δενδριμερές τρίτης γενιάς (Σχήμα 1.5). Η δομή του σε συνδυασμό με την ποικιλία των δενδριμερών που έχουν παρασκευαστεί

μέχρι σήμερα τα κάνει υποψήφια για πολλές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας. Τέλος, τα δένδριμερή βρίσκουν εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών, τη βιολογία και τη βιοϊατρική.



**Σχήμα 1.5:** Σχηματική απεικόνιση δένδριμερούς τρίτης γενιάς.

Η κατηγορία υλικών Polyhedral Silsesquioxanes ανήκει στα υβριδικά υλικά καθότι έχει δύο βασικές συνιστώσες, μία ανόργανη και μία οργανική. Τα συγκεκριμένα υλικά αντικαθιστούν τα κλασικά ανόργανα πυριτικά υλικά που χρησιμοποιούνταν κυρίως στα ηλεκτρονικά και τα φωτονικά συστήματα. Οι ιδιότητες των υβριδικών αυτών υλικών είναι αξιοσημείωτες και αυτό διότι συνδυάζουν τις φυσικές ιδιότητες της ανόργανης συνιστώσας και τις χημικές ιδιότητες της οργανικής συνιστώσας. Σε αυτά προστίθεται το γεγονός ότι είναι νανοδομημένα κάτι που επηρεάζει σημαντικά τις μακροσκοπικές ιδιότητες. Συγκεκριμένα όταν χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικά μπορεί να βελτιώσουν σημαντικά τη διαλυτότητα, τη θερμική και θερμομηχανική σταθερότητα, την αντίσταση στη διάβρωση και τη φωτιά ενώ παράλληλα

αυξάνουν τη δυσκαμψία και την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Τα νανοσύνθετα υλικά αναλύονται σε παρακάτω παραγράφους λεπτομερώς.

### **1.1.2 Νανοεργαλεία**

Τα νανοεργαλεία είναι έξυπνα τεχνάσματα ή συσκευές που χρησιμοποιούνται για να διαχειριστούν ζητήματα νάνο κλίμακας ή ακόμη και ζητήματα σε ατομικό επίπεδο. Συσκευές όπως μικροσκόπιο ατομικής δύναμης (Atomic Force Microscope, AFM), συσκευές απόθεσης στρώματος ατόμων και εργαλεία νανολιθογραφίας έχουν τη δυνατότητα να αντιμετωπίζουν και να διερευνούν επιτυχώς προβλήματα σε ατομικό και μοριακό επίπεδο. Άλλα νανοεργαλεία περιλαμβάνουν τις τεχνικές κατασκευής, όργανα ανάλυσης και μετρολογίας και λογισμικά για την ανάπτυξη και έρευνα της νανοτεχνολογίας. Τα νανοεργαλεία βρίσκουν εφαρμογές, εκτός των άλλων, στη λιθογραφία, τη χημική απόθεση ατμών (Chemical Vapor Deposition, CVD) καθώς και σε ρευστοδυναμικές νανοδιατάξεις.

### **1.1.3 Νανοσυσκευές**

Ως νανοσυσκευή ορίζεται οποιαδήποτε ολοκληρωμένη διάταξη με νανοδομημένες συνιστώσες η οποία έχει σαν κύρια λειτουργία την αποσαφήνιση προβλημάτων που απαιτούν επιδέξιο χειρισμό νάνο κλίμακας. Στις συνιστώσες των νανοσυσκευών περιλαμβάνονται νανοϋλικά, ημιαγώγιμα οργανικά μόρια, πολυμερή και διάφορα άλλα χημικά ή γενικότερα υλικά υψηλής καθαρότητας.



## 1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Εκτιμάται πως η Νανοτεχνολογία μπορεί να δώσει λύσεις σε πολλά προβλήματα της κοινωνίας μέσω κάποιων καινοτομιών. Ένα σύνολο από εφαρμογές που αφορά τα νανοσωματίδια, τους νανοσωλήνες και τα φουλερένια παρουσιάζεται στους παρακάτω παραγράφους.

Τα νανοσωματίδια αλλάζουν τις ιδιότητες του υλικού, για παράδειγμα τα μέταλλα γίνονται σκληρότερα, τα κεραμικά υλικά μαλακότερα. Μπορούν να βρουν εφαρμογή στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στη συσκευασία τροφίμων και στη αυτοκινητοβιομηχανία κάνουν χρήση της νέας αυτής τεχνολογίας. Άλλες βραχυπρόθεσμες χρήσεις αφορούν την συλλογή της ηλιακής ενέργειας (φωτοβολταϊκά), ιατρικά όργανα διάγνωσης και αισθητήρες, νέοι τύποι μνήμης υπολογιστών και πίνακες ηλεκτρικών κυκλωμάτων.

Σημαντικές εφαρμογές έχουν εξελιχθεί στην ιατρική, ο οποίος είναι ένας τομέας με μεγάλες προσδοκίες όσον αφορά την ανθρώπινη ευημερία. Με την ανάπτυξη νέων υλικών και το συνδυασμό της νανοτεχνολογίας με την βιοτεχνολογία είναι πιθανό να δημιουργηθούν τεχνητά όργανα και εμφυτεύματα που μέσω της κυτταρικής ανάπτυξης θα μπορούν να αντικαταστήσουν καταστρεμμένα νευρικά κύτταρα, κατεστραμμένες περιοχές του δέρματος ή ακόμα και κόκαλα. Επιπλέον η συνεργασία νανοτεχνολογίας και ιατρικής θα μπορέσει να δημιουργήσει διαγνωστικά όργανα μεγάλης ακριβείας και άμεσης διάγνωσης των ασθενειών. Επίσης μια ακόμα εφαρμογή στην ιατρική είναι η μεταφορά φαρμάκων μέσω των νανοσωματιδίων επειδή αυτά έχουν καλύτερη διαλυτότητα και απορροφητικότητα σε σχέση με μεγαλύτερα σωματίδια. Τα νανοσωματίδια μπορούν να μεταφέρουν και να ελευθερώσουν το φάρμακο σε επιθυμητές δόσεις πάνω από μία επιλεγόμενη περιοχή μειώνοντας έτσι τη διάχυση του φαρμάκου σε γειτονικές περιοχές που

ίσως προκαλέσει βλάβες. Επιβάλλεται να αναφέρουμε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα συνεισφέρουν θετικά στην καταπολέμηση του καρκίνου, ένα θέμα που πρέπει να επιλυθεί όσο το δυνατόν γρηγορότερα γι' αυτό και τα τελευταία χρόνια γίνονται ιατρικά πειράματα με μεγάλη συχνότητα. Συγκεκριμένα μικροσκοπικές ίνες καθαρού άνθρακα (νανοσωλήνες) σε συνδυασμό με τροποποιημένες ακτίνες λέιζερ λειτουργούν σαν μικροσκοπικές θερμάστρες που μπορούν επιλεκτικά να καταστρέψουν καρκινικά κύτταρα. Όταν εκτίθενται σε υπέρυθη ακτινοβολία, οι νανοσωλήνες απελευθερώνουν το ενεργειακό τους πλεόνασμα με τη μορφή θερμότητας, αυτή ακριβώς την ιδιότητά τους εκμεταλλεύτηκαν οι ερευνητές για να επιτεθούν στα καρκινικά κύτταρα. Το πρόβλημα της παραπάνω εκδοχής είναι το πώς μπορεί να θεραπευτεί ο καρκίνος χωρίς να προκληθούν βλάβες σε υγιείς ιστούς του σώματος.

Υπάρχουν επίσης μελλοντικές περιβαλλοντικές εφαρμογές στηριζόμενες στην νανοτεχνολογία. Για παράδειγμα οι νανοσωλήνες πάλι μπορούν να γίνουν αποθηκευτικό μέσο για το υδρογόνο δίνοντας νέες πιθανότητες για ανανεώσιμη ενέργεια. Άλλη μια εφαρμογή είναι στο φιλτράρισμα του νερού, αφού οι ερευνητές πειραματίζονται με μεμβράνες που αποτελούνται από νανοσωλήνες άνθρακα για την αφαλάτωση και μέσω νανοαισθητήρων για τον προσδιορισμό μολυσματικών παραγόντων στο νερό, άλλα νανοϋλικά όπως το διοξείδιο του τιτανίου σε νανοκλίμακα, έχουν μεγάλη δυνατότητα στο φιλτράρισμα και καθαρισμό του νερού.

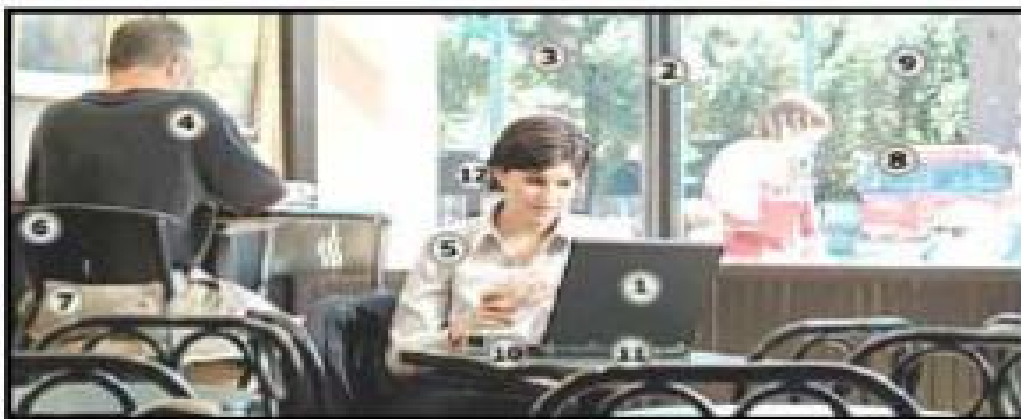
Επίσης έχουν αναπτυχθεί 'έξυπνα' υφάσματα με τη βοήθεια της νανοτεχνολογίας που έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν τις φυσικές τους ιδιότητες ανάλογα με τις συνθήκες περιβάλλοντος ή ακόμα να ρυθμίζουν ζωτικές λειτουργίες του οργανισμού. Η εισαγωγή των νανοσωματιδίων στα υφάσματα μπορεί να τα κάνει πολύ ανθεκτικά απέναντι στο νερό, τους λεκέδες και στο τσαλάκωμα.

Γενικά ο αριθμός των νέων εφαρμογών της νανοτεχνολογίας φαντάζει σχεδόν απεριόριστος. Η βιομηχανία της νανοτεχνολογίας είναι ήδη στο δρόμο για να προσφέρει τα αποτελέσματά της από τα εργαστήρια στην αγορά. Οι εφαρμογές της υπολογίζεται ότι θα αντιπροσωπεύσουν μια αγορά τρισεκατομμυρίων δολαρίων μέχρι το 2015 και μάλιστα κατανεμημένες σύμφωνα με το Σχήμα 1.6.



**Σχήμα 1.6:** Ποσοστά μελλοντικών εφαρμογών νανοτεχνολογίας (πηγή : National Science Foundation, NSF).

Στο Σχήμα 1.7 παρουσιάζονται μελλοντικές εφαρμογές της νανοτεχνολογίας σε επίπεδο παραγωγής νανοπροϊόντων.

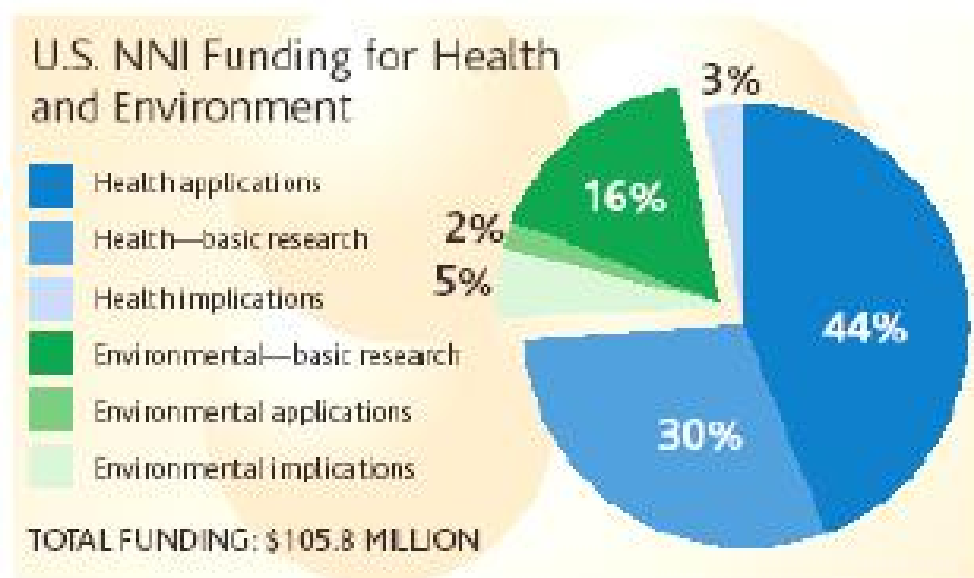


1. Οργανικές φωτοδιόδοι (OLED's) για οθόνες
2. Φωτοβολταϊκό φιλμ που μετατρέπει το φως στην ηλεκτρική ενέργεια
3. Επικαλυμμένα παράθυρα με νανοϋλικά, με αντίσταση στη φθορά και αυτοκαθαριζόμενα με υπεριώδεις ακτίνες
4. Υφάσματα ένδυσης με αντίσταση στους λεκέδες και έλεγχο της θερμοκρασίας
5. Ο ευφυής ματισμός μετρά το σφυγμό και την αναπνοή
6. Δέρματα ελαφρά αλλά πολύ ανθεκτικά
7. Αρθροπλαστική ισχίου με εμφυτεύματα από βιοσυμβατά υλικά με χρήση νανοϋλικών
8. Χρώματα από νανοϋλικά για να αποτρέπεται η διάβρωση
9. Θερμοχρωμικό γυαλί για να ρυθμίζει το φως
10. Μαγνητικά μέσα για μεγάλη αποθηκευτική μνήμη
11. Κυψέλες καυσίμων με νανοσωλήνες άνθρακα στην ηλεκτρονική και τα οχήματα
12. Νανοκατασκευασμένο μόσχευμα

**Σχήμα 1.7:** Μελλοντικές εφαρμογές νανοτεχνολογίας.

Το κυβερνητικό ερευνητικό πρόγραμμα στις ΗΠΑ, National Nanotechnology Initiative (NNI), χρησιμοποιεί το 11% του συνολικού προϋπολογισμού των 961 εκατομμυρίων \$ σε περιβαλλοντικές μελέτες

και όλη η χρηματοδότηση λέγεται ότι περιορίζεται στη εύρεση λύσεων περιβαλλοντικών προβλημάτων με χρήση της νανοτεχνολογίας (Σχήμα 1.8).



**Σχήμα 1.8** : US NNI χρηματοδότηση για την υγεία και το περιβάλλον. (2004)

Η νανοτεχνολογία παρατηρούμε λοιπόν ότι είναι η επιστήμη του μέλλοντος. Η νανοτεχνολογία θα αποτελέσει το ‘κλειδί’ για να ‘ανοίξουμε’ πολλούς τομείς της φυσικής, της ιατρικής, της βιολογίας, της τεχνολογίας, του περιβάλλοντος, της καθημερινότητάς μας. Προβλήματα που φαντάζουν άλυτα, προβλήματα που οι μέχρι σήμερα μέθοδοι ή τεχνικές δεν μπορούν να αγγίξουν με την ανάπτυξη της νανοεπιστήμης και της νανοτεχνολογίας άρχισαν να δείχνουν κατανοητά, επιπλέον η εύρεση της λύσης του κάθε προβλήματος είμαστε σε θέση να πούμε ότι είναι θέμα χρόνου.



## 2. ΑΛΛΟΤΡΟΠΙΚΕΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

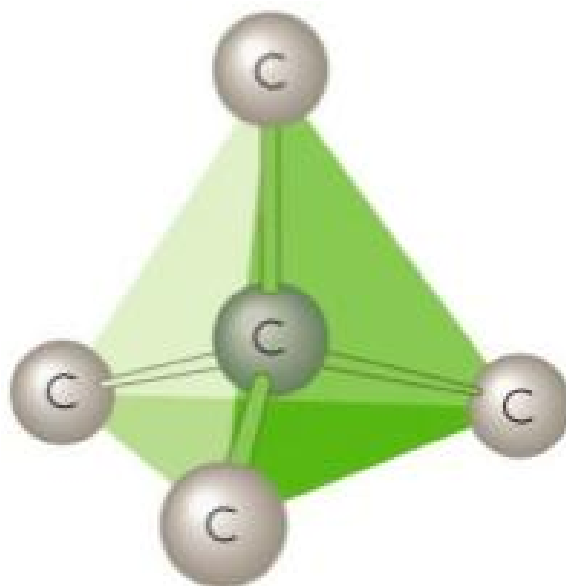
### 2.1 ΔΙΑΜΑΝΤΙ

Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι πολλά από τα υλικά της Νανοτεχνολογίας είναι αλλοτροπικές μορφές άνθρακα. Το διαμάντι που είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό και ο γραφίτης που είναι ένα από τα μαλακότερα αποτελούν δύο αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα. Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούν τέσσερις συγκεκριμένες ανθρακικές δομές, αυτή του διαμαντιού, του γραφίτη, του φουλερενίου και των νανοσωλήνων άνθρακα.

Το διαμάντι είναι μια μορφή ιδιαίτερης σημασίας καθώς χαρακτηρίζεται από εξαιρετικές ιδιότητες, όπως:

- Έχει την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα από οποιοδήποτε στερεό σε θερμοκρασία δωματίου, πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού.
- Είναι ιδανικό οπτικό υλικό ικανό να μεταδώσει φως από το μακρύ υπέρυθρο μέχρι το υπεριώδες ενώ έχει ασυνήθιστα μεγάλο δείκτη διάθλασης.
- Είναι με διαφορά το σκληρότερο γνωστό υλικό.

Στο διαμάντι κάθε άτομο άνθρακα ενώνεται με τα γειτονικά του μέσω υβριδικών  $sp^3$  δεσμών σχηματίζοντας ένα κανονικό τετράεδρο με ίσες μεταξύ τους γωνίες των 109 μοιρών όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.1.

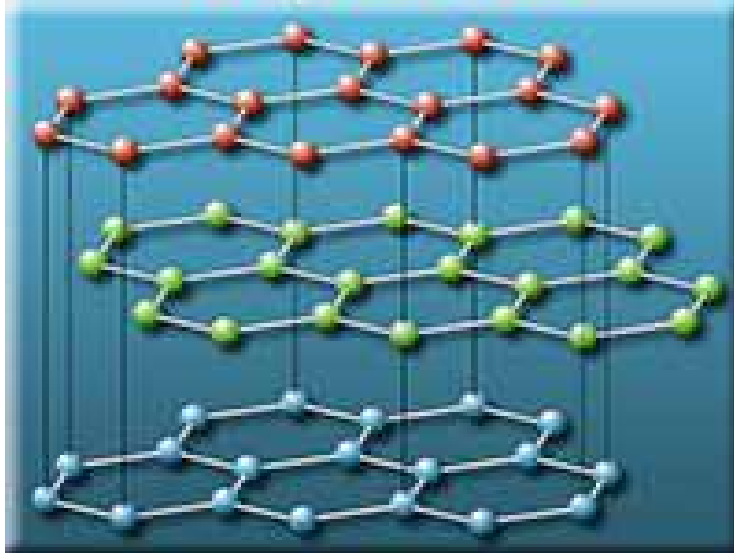


**Σχήμα 2.1:** Κρυσταλλική δομή διαμαντιού.

## 2.2 ΓΡΑΦΙΤΗΣ

Ο γραφίτης έχει τρισδιάστατη δομή αποτελούμενος από παράλληλα στρώματα ατόμων άνθρακα τοποθετημένα σε εξαγωνικό πλέγμα (Σχήμα 2.1.). Τα άτομα συγκρατούνται στο πλέγμα με υβριδικούς  $sp^2$  δεσμούς. Η αλληλεπίδραση μεταξύ γειτονικών φύλλων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ισχύ των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων στο επίπεδο του κάθε φύλλου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ενώ η απόσταση μεταξύ δύο ατόμων στο ίδιο φύλλο είναι  $1,42\text{\AA}$ , η απόσταση μεταξύ δύο φύλλων είναι  $3,35\text{\AA}$ , αρκετά δηλαδή μεγαλύτερη. Η συγκεκριμένη τιμή της απόστασης μεταξύ των φύλλων οφείλεται στο εύρος των  $\pi$  δεσμών οι λοβοί των οποίων είναι κάθετοι στο επίπεδο του κάθε φύλλου. Οι ιδιότητες ενός ιδανικού κρυστάλλου γραφίτη διαφέρουν εξετάζοντας τη συμπεριφορά του στο επίπεδο των γραφιτικών φύλλων ή στη διεύθυνση κάθετα σε αυτά, εμφανίζοντας μεγάλη ανισοτροπία.

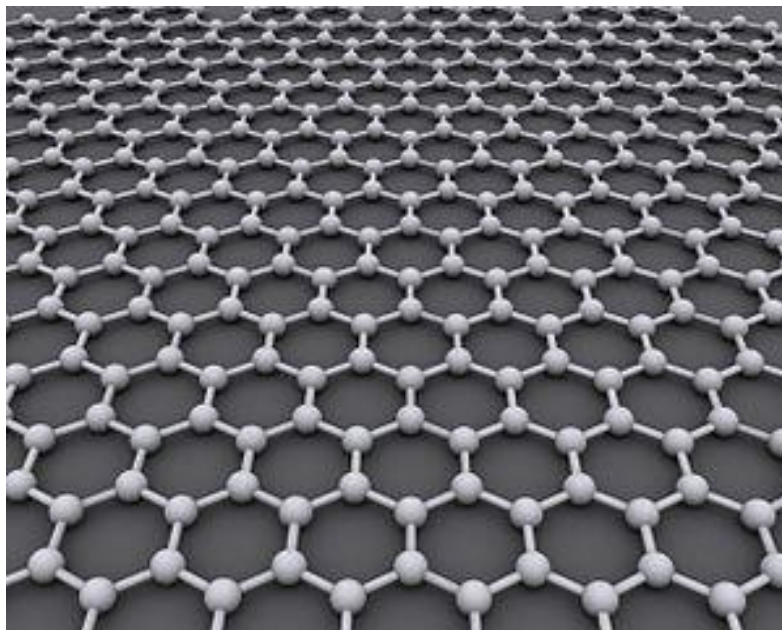




**Σχήμα 2.2:** Δομή γραφίτη.

### 2.3 ΓΡΑΦΕΝΙΟ

Το *γραφένιο* είναι το όνομα που δίνουμε σε κάθε ένα από αυτά τα στρώματα του γραφίτη (Σχήμα 2.3).



**Σχήμα 2.3:** Δομή γραφενίου.

Αποτελείται δηλαδή από ένα «φύλλο» πάχους ενός μόνο ατόμου άνθρακα. Οι ερευνητές επιδίδονται σε μία προσπάθεια κατάτμησης του άνθρακα στα επίπεδα του ακριβώς για να μπορέσουν να μελετήσουν λεπτομερώς τις φυσικοχημικές και μηχανικές ιδιότητες αυτής της δομής. Όμως δε μπορούν να κατασκευαστούν τμήματα γραφενίου χωρίς ελαττώματα, όπως για παράδειγμα η απουσία ατόμων άνθρακα από διάφορα σημεία της δομής, κάτι το οποίο το καθιστά εύθραυστο. Το γραφένιο είναι ουσιαστικά το υλικό από το οποίο αποτελούνται οι νανοσωλήνες άνθρακα.

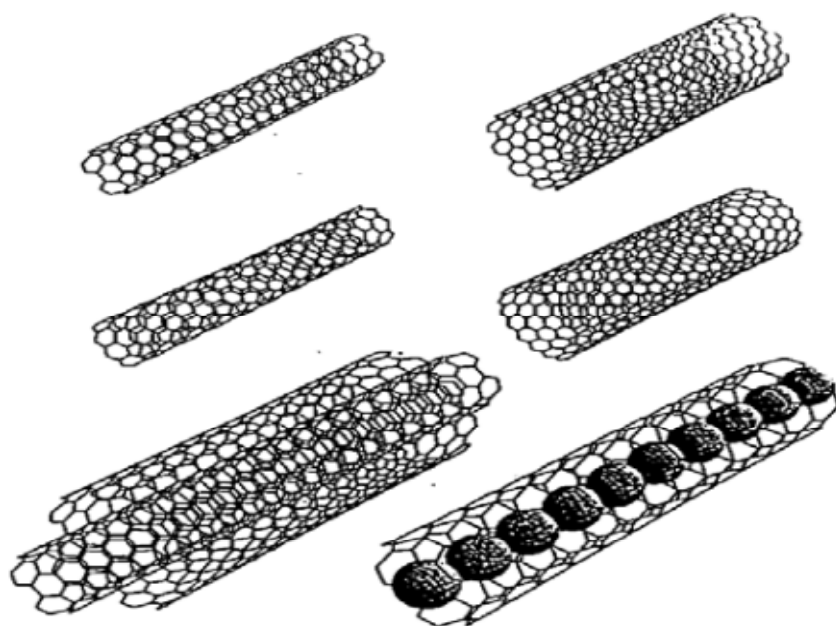
## 2.4 ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ

Η ιδέα της χρήσης ψευδομονοδιάστατων πληρωτικών υλικών σαν ενισχυτικά μέσα δεν είναι καθόλου καινούργια. Το άχυρο για παράδειγμα χρησιμοποιήθηκε σαν ενίσχυση στον πηλό για την παραγωγή τούβλων από το 4000 π.Χ.. Τις τελευταίες δεκαετίες ίνες φτιαγμένες από υλικά όπως η αλουμίνα, το γυαλί, το βόριο, το καρβίδιο του πυριτίου (SiC) και κυρίως οι ίνες άνθρακα (Σχήμα 2.4) χρησιμοποιούνται σαν ενίσχυση στα σύνθετα υλικά.



**Σχήμα 2.4** : Ρολά ινών άνθρακα.

Ωστόσο, οι συμβατικές αυτές ίνες έχουν διαστάσεις στη μεσοκλίμακα με διαμέτρους δεκάδων μικρομέτρων και μήκος της τάξης των χιλιοστόμετρων. Οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι εντυπωσιακές, με τις ίνες άνθρακα να επιδεικνύουν μέτρο ελαστικότητας και αντοχή με τιμές 230-725 GPa και 1.5-4.8 GPa αντίστοιχα. Τα τελευταία χρόνια νανοϊνες άνθρακα αναπτύσσονται από την αέρια φάση με διαμέτρους της τάξης των 100 nm και μήκη μεταξύ 20 και 100  $\mu\text{m}$ . Αυτές οι μικρές διαστάσεις σημαίνουν ότι οι νανοϊνες αυτές έχουν πολύ μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μονάδα μάζας από τις συμβατικές ίνες άνθρακα επιτρέποντας μεγαλύτερη αλληλεπίδραση με τη μήτρα του συνθέτου. Επίσης έχουν εκπληκτικές μηχανικές ιδιότητες με το μέτρο του Young να κυμαίνεται στο εύρος 100-1000 GPa και την αντοχή μεταξύ 2.5 και 3.5 GPa. Ωστόσο το υπέρτατο υλικό ενίσχυσης είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes) μπορούν να περιγραφούν απλά σαν ένα γραφιτικό φύλλο (graphene) τυλιγμένο σε σχήμα κυλίνδρου με διάμετρο της τάξεως των νανομέτρων (Σχήμα 2.5).



**Σχήμα 2.5:** Διάφορες δομές νανοσωλήνων άνθρακα.

Αποτελεί επομένως μονοδιάστατη νανοδομή ενώ και ο λόγος μήκους προς διάμετρο μπορεί να ξεπερνά το 10000. Η ανακάλυψη τους αποδίδεται στον Sumio Iijima για λογαριασμό της NEC το 1991, συγκεκριμένα ανακάλυψε ότι η εναπόθεση άνθρακα στην κάθοδο κατά τη διάρκεια της διαδικασίας κατασκευής φουλερενίων από την αιθάλη, σε ένα τόξο συνεχούς ρεύματος έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία σωλήνων, οι οποίοι έχουν δομή όπως αυτή του γραφίτη. Η ανακάλυψη αυτή έχει δώσει μεγάλη ώθηση στον τομέα της έρευνας των φουλερενίων. Οι νανοσωλήνες περιλαμβάνουν ομόκεντρα φύλλα του γραφίτη, τα οποία στις άκρες τους καλύπτονται από τους ημισφαιρικούς θόλους φουλερενίων. Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί προβλέφθηκε αρχικά και στη συνέχεια επαληθεύτηκε πειραματικά ότι έχουν αξιόλογες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες, γι' αυτό και χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό ενίσχυσης. Ο συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με τη χαμηλή τους πυκνότητα τους καθιστά ιδανικούς για πολυμερικά σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης, ίσως να αποτελούν την επόμενη γενιά ινών άνθρακα. Κανένα άλλο υλικό στο παρελθόν δεν έχει επιδείξει το συνδυασμό μηχανικών, θερμικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που τους αποδίδεται, οι ιδιότητες αυτές καθιστούν τους νανοσωλήνες ιδανικούς όχι μόνο για μια πληθώρα εφαρμογών, αλλά και για έρευνα πάνω σε θεμελιώδη ζητήματα της επιστήμης. Πιο συγκεκριμένα, αυτός ο συνδυασμός ιδιοτήτων κάνει τους νανοσωλήνες ιδανικούς υποψηφίους για υλικά πλήρωσης στα σύνθετα, ερευνάται ακόμη η δυνατότητα κατασκευής θερμικά αγωγίμων συνθέτων υλικών, λόγω της μεγάλης θερμικής αγωγιμότητας των νανοσωλήνων. Ωστόσο το πιο πολλά υποσχόμενο πεδίο έρευνας έχει να κάνει με τη μηχανική βελτίωση των πλαστικών χρησιμοποιώντας νανοσωλήνες άνθρακα ως ενισχυτικά υλικά.

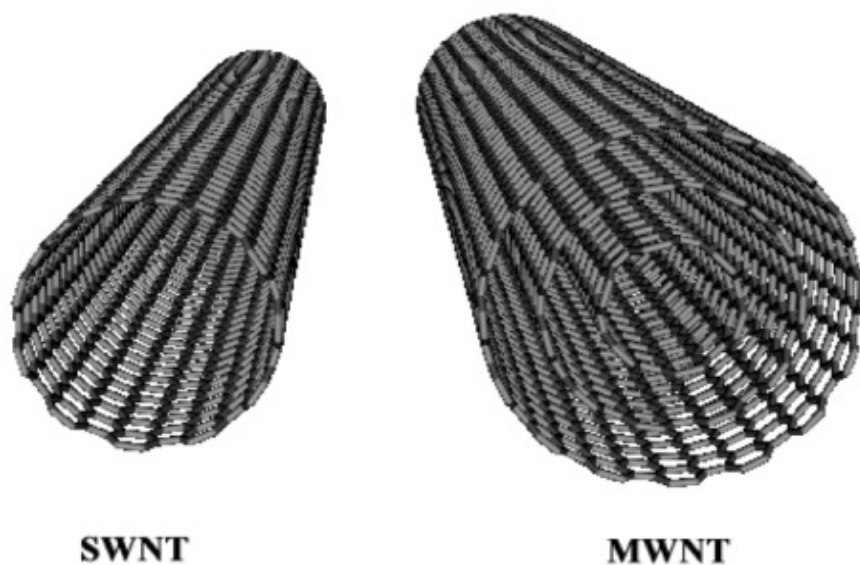
Οι νανοσωλήνες μπορούν να έχουν διαμέτρους από 1 nm έως και 100 nm και μήκη που φτάνουν ακόμα και τα χιλιοστά. Η πυκνότητά τους μπορεί να είναι ιδιαιτέρως χαμηλή (περίπου  $1.3 \text{ g/cm}^3$ ) και το μέτρο ελαστικότητάς τους είναι ανώτερο από όλες τις ίνες άνθρακα με τιμές που ξεπερνούν το 1 TPa. Η αντοχή τους όμως είναι αυτή που θέτει τους νανοσωλήνες πραγματικά εκτός συναγωνισμού. Η υψηλότερη αντοχή που έχει μετρηθεί για νανοσωλήνα άνθρακα είναι 63 GPa. Αυτή η τιμή είναι μια τάξη μεγέθους μεγαλύτερη από τις ίνες άνθρακα υψηλής αντοχής. Ακόμα και οι πιο αδύναμοι τύποι νανοσωλήνων έχουν αντοχές αρκετών GPa. Απαιτείται όμως πολύ δουλειά ακόμα για να εκμεταλλευτούμε πλήρως τις ιδιότητες τους. Γι' αυτό το λόγο πάρα πολλά εργαστήρια σε όλο τον κόσμο έχουν επιδοθεί σε έναν μαραθώνιο έρευνας με αντικείμενο αυτά τα υλικά της νανοκλίμακας, πράγμα που επιβεβαιώνεται από το πλήθος των δημοσιεύσεων στα επιστημονικά περιοδικά.

Οι τρόποι παρασκευής των νανοσωλήνων άνθρακα είναι:

- Εξάχνωση ηλεκτροδίων άνθρακα με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου εκκένωσης (electric-arc discharge technique).
- Φωτοδιάσπαση γραφίτη με τη χρήση laser (laser ablation, laser evaporation technique). Ένα κομμάτι άνθρακα εξατμίζεται με ακτινοβολία από laser σε υψηλή θερμοκρασία και αδρανή ατμόσφαιρα. Οι παραγόμενοι σωλήνες έχουν μικρή διασπορά ως προς τη διάμετρο.
- Καταλυτική χημική απόθεση από ατμό (catalytical chemical vapor deposition, CCVD). Αέριες ενώσεις του άνθρακα (συνήθως υδρογονανθράκων ή μονοξειδίου του άνθρακα) διασπώνται καταλυτικά με τη χρήση μεταλλικών καταλυτών ( Fe , Co , Ni )

υποστηριγμένων σε υποστρώματα οξειδίων μετάλλων ή αιρουμένων στην αέρια φάση.

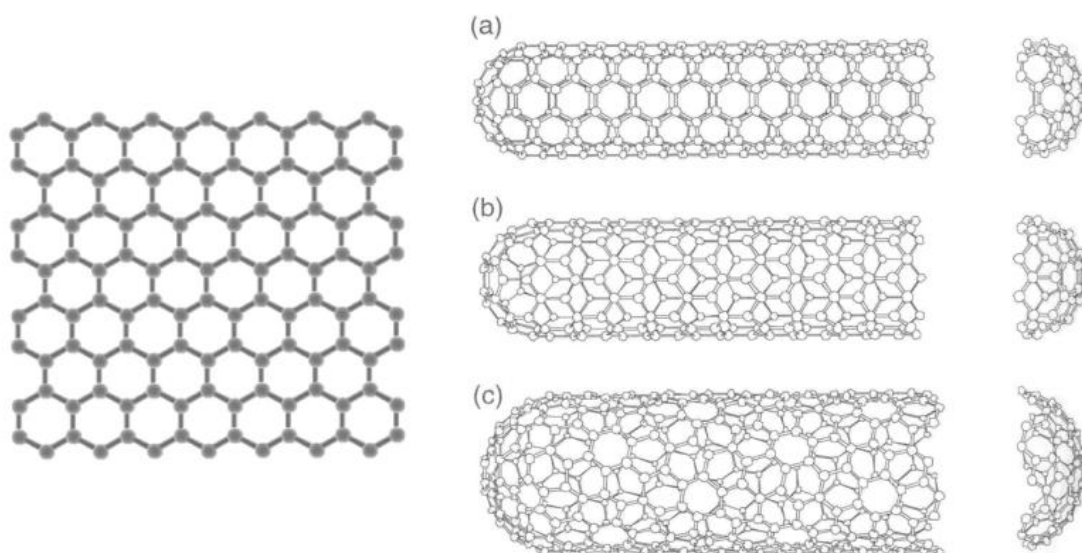
Τα προϊόντα μπορεί να είναι πολλαπλού τοιχώματος νανοσωλήνες (MWCNTs) ή μονού τοιχώματος (SWCNTs) ανάλογα με τις παραμέτρους της μεθόδου (Σχήμα 2.6). Γενικά, ενώ οι πολυφλοιϊκοί νανοσωλήνες μπορούν να συντεθούν και χωρίς τη χρήση καταλύτη, οι μονοφλοιϊκοί απαιτούν την παρουσία του. Το μέγεθος μάλιστα των καταλυτικών σωματιδίων καθορίζει και τη διάμετρο του νανοσωλήνα. Αν και υπάρχουν και άλλες μέθοδοι παρασκευής, παραπάνω αναφέρθηκαν οι πιο σημαντικές.



**Σχήμα 2.6:** Είδη νανοσωλήνων: Αριστερά μονού και δεξιά πολλαπλού τοιχώματος.

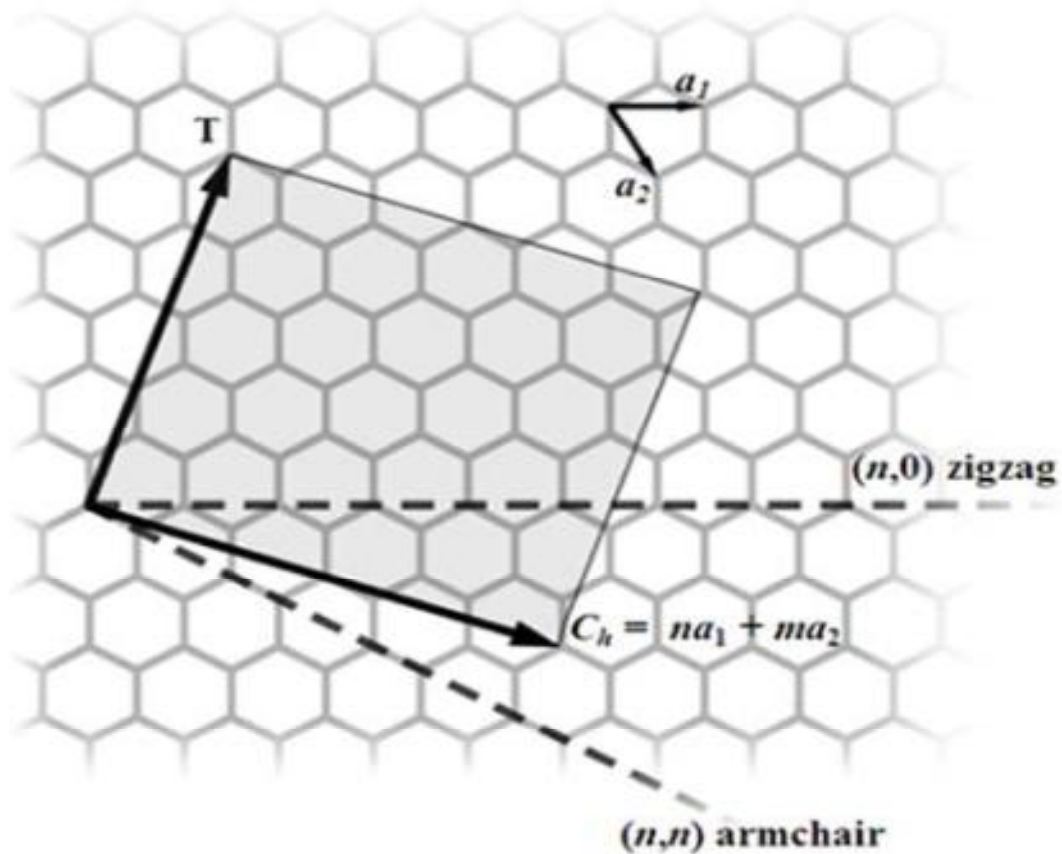
Ας εξηγήσουμε κάποια πράγματα για την δομή των νανοσωλήνων άνθρακα. Όπως αναφέραμε πιο πάνω οι νανοσωλήνες μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτουν από ένα φύλλο γραφίτη, αν αυτό διπλωθεί ώστε τα δύο άκρα του να ενωθούν, όμως ο τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη δεν είναι μοναδικός. Έχοντας ένα φύλλο γραφίτη όπως

φαίνεται στα αριστερά του Σχήματος 2.6, αν περιστραφεί η άνω πλευρά κατά την κάθετη διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την κάτω πλευρά, τότε δημιουργείται ο σωλήνας τύπου armchair (a), αν περιστραφεί κατά την οριζόντια διεύθυνση ώστε να συμπέσει με την δεξιά πλευρά, τότε προκύπτει ο νανοσωλήνας zig-zag (b) και αν η περιστροφή γίνεται με οποιοδήποτε άλλο τρόπο, για παράδειγμα με τέτοιο τρόπο ώστε το άνω αριστερό άκρο να ενωθεί με το κάτω δεξιό, τότε σχηματίζεται ο σωλήνας τύπου chiral (c). Όλοι αυτοί τρόποι αναδίπλωσης του φύλλου γραφίτη συνοψίζονται στο Σχήμα 2.76.



**Σχήμα 2.7:** Σχηματισμοί νανοσωλήνα ύστερα από δίπλωμα ενός φύλλου γραφίτη.

Για μια πιο λεπτομερή περιγραφή του νανοσωλήνα μπορεί να χρησιμοποιηθεί η έννοια του χειραλικού διανύσματος (chiral vector), το μέτρο του οποίου είναι το μήκος της περιφέρειας του νανοσωλήνα, δηλαδή  $|\mathbf{C}_h|=2\pi R=\pi D$ , όπου  $D$  είναι η διάμετρος. Το παραπάνω διάνυσμα ορίζεται ως  $\mathbf{C}_h=n\mathbf{a}_1+m\mathbf{a}_2$ , όπου  $\mathbf{a}_1$  και  $\mathbf{a}_2$  τα διανύσματα πλέγματος του γραφίτη και  $n, m$  ακέραιοι θετικοί αριθμοί (Σχήμα 2.8).



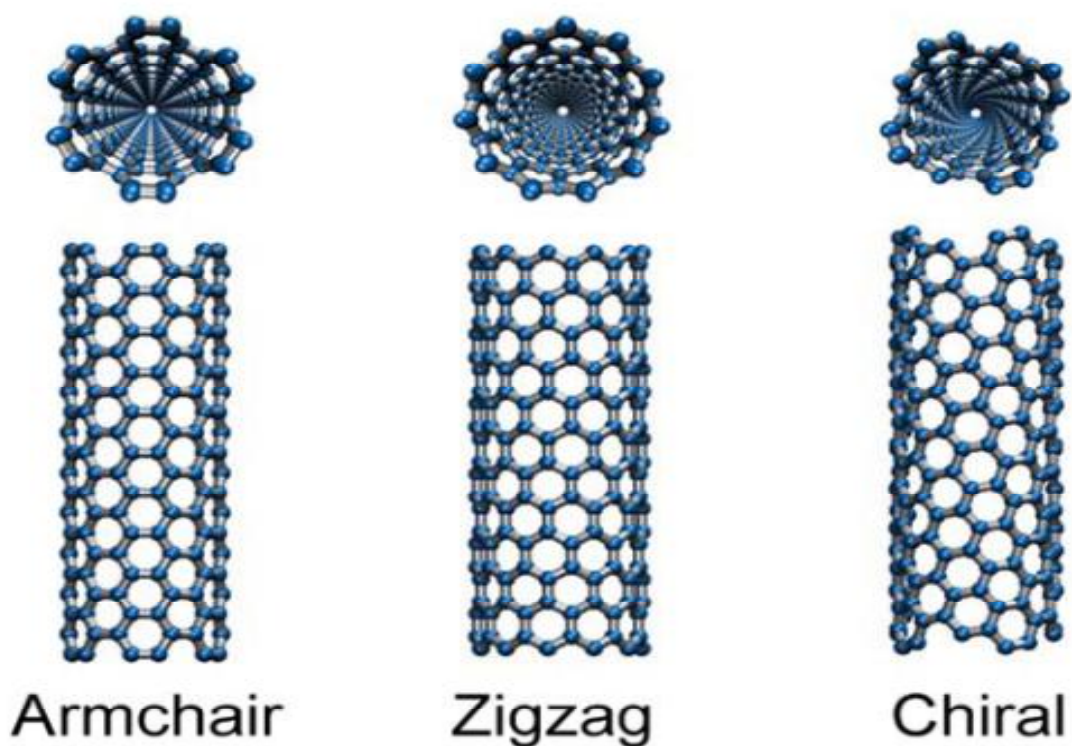
**Σχήμα 2.8:** Σχηματική αναπαράσταση του χειραλικού διανύσματος.

Αν ισχύει  $n=m$  (κι επομένως  $\theta=30^\circ$  όπου  $\theta$  είναι η γωνία μεταξύ του  $C_h$  και του  $a_1$ , τότε ο νανοσωλήνας είναι τύπου armchair. Αν  $n=0$ ,  $m \neq 0$  ή  $n \neq 0$ ,  $m=0$  (κι επομένως  $\theta=0^\circ$ ) ο νανοσωλήνας είναι τύπου zigzag. Οι δύο παραπάνω κατηγορίες εντάσσονται στους μη χειραλικούς (achiral). Χειραλικοί (chiral) είναι αυτοί που έχουν τέτοια δομή, ώστε η κατοπτρική τους εικόνα να μη μπορεί να ταυτιστεί με κανένα τρόπο με την αρχική. Μαθηματικά, είναι αυτοί όπου λαμβάνουν οποιοσδήποτε άλλες τιμές  $n$ ,  $m$  (Σχήμα 2.9).

Καταλήγοντας θα αναφερθούμε στην ιδιότητα των νανοσωλήνων και θα παραθέσουμε και μερικούς πίνακες. Οι νανοσωλήνες είναι εξαιρετικά ανθεκτικοί κατά μήκος του άξονά τους, το χαρακτηριστικό τους αυτό βρίσκει χρήση στην ενίσχυση άλλων υλικών. Το μέτρο



ελαστικότητας τόσο για τους πολυφλοιϊκούς όσο και για μονοφλοιϊκούς σωλήνες είναι άνω του 1 TPa και μειώνεται καθώς η διάμετρος τους αυξάνει. Φορτίσεις μέχρι και 30 GPa δε καταστρέφουν τη βασική δομή του σωλήνα. Η πυκνότητα τους εξαρτάται από την ακριβή δομή τους. Ενδεικτικά, η πυκνότητα ενός zig-zag νανοσωλήνα υπολογίζεται 1.34 gr/cm<sup>3</sup>. Στο παρελθόν έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες για τον υπολογισμό του μέτρου ελαστικότητας των νανοσωλήνων όπου ανάλογα με την διαδικασία του κάθε πειράματος ή με την μοντελοποίηση του νανοσωλήνα προκύπτουν διαφορετικές τιμές.



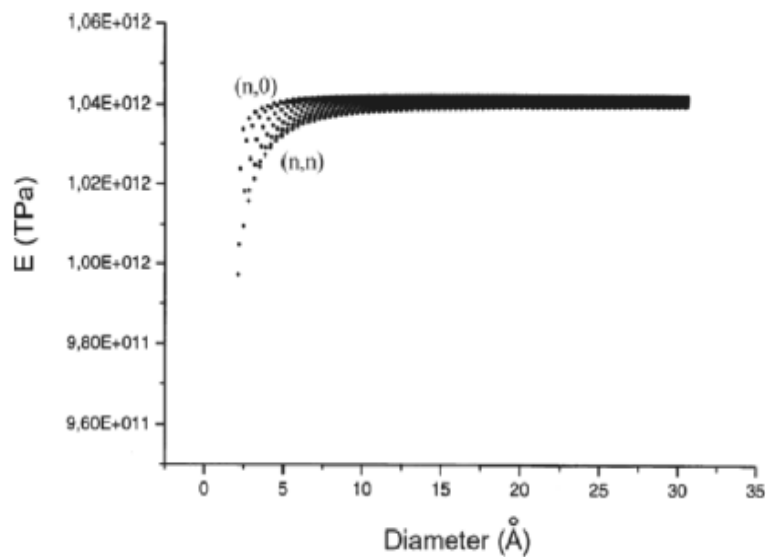
**Σχήμα 2.9:** Τα είδη των νανοσωλήνων μονού τοιχώματος SWNT.

Στον παρακάτω Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες τόσο των SWCNT όσο και των MWCNT.

**Πίνακας 2.1 :** Μηχανικές ιδιότητες νανοσωλήνων.

	$L/D$	Young's modulus (TPa)	$A$ (TPa)	$B$ (TPa)	Proportional strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Proportional strain limit	Elastic strain limit	Maximum strain
Single-walled	4.5	1.043	-2.625	1.211	$6.103 \times 10^4$	$1.369 \times 10^5$	$1.404 \times 10^5$	0.0585	0.231	0.280
CNT of (10,10)	9.1	1.031	-2.522	1.190	$6.271 \times 10^4$	$1.421 \times 10^5$	$1.485 \times 10^5$	0.0594	0.236	0.279
Two-walled	4.5	1.161	-2.543	1.259	$7.231 \times 10^4$	$1.614 \times 10^5$	$1.624 \times 10^5$	0.0627	0.247	0.279
CNT of (5,5) and (10,10)	9.1	1.175	-2.810	1.362	$7.287 \times 10^4$	$1.633 \times 10^5$	$1.684 \times 10^5$	0.0621	0.242	0.281
Three-walled	4.5	1.000	-2.358	1.160	$6.068 \times 10^4$	$1.430 \times 10^5$	$1.434 \times 10^5$	0.0605	0.238	0.281
CNT of (5,5), (10,10) and (15,15)	9.1	0.972	-2.275	1.120	$5.645 \times 10^4$	$1.381 \times 10^5$	$1.414 \times 10^5$	0.0611	0.246	0.282
Four-walled	4.5	0.932	-2.234	1.103	$6.075 \times 10^4$	$1.343 \times 10^5$	$1.382 \times 10^5$	0.0654	0.235	0.281
CNT of (5,5), (10,10), (15,15) and (20,20)	9.1	0.872	-2.132	1.023	$5.784 \times 10^4$	$1.278 \times 10^5$	$1.327 \times 10^5$	0.0633	0.241	0.280

Στο παρακάτω Σχήμα 2.10 έχουμε το διάγραμμα του μέτρου ελαστικότητας του νανοσωλήνα σε σχέση με την διάμετρο του, όπου αναπαρίσταται η κατανομή του μέτρου ελαστικότητας τόσο για τους νανοσωλήνες τύπου armchair όσο και για τους νανοσωλήνες τύπου zig-zag.



**Σχήμα 2.10:** Διάγραμμα μέτρου ελαστικότητας-διάμετρο νανοσωλήνα.

Στον Πίνακα 2.2 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα σε σχέση με άλλα υλικά.

**Πίνακας 2.2 :** Οι βασικές ιδιότητες των νανοσωλήνων σε σχέση με άλλα υλικά.

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Παραμόρφωση θραύσης (%)	Εφελκυστική αντοχή (GPa)	Πυκνότητα (g/cm)
SWCNT	1210	4	65	1.4
MWCNT	1260	1.5	65	1.8
Ίνα άνθρακα	152	1.2	2.1	1.6
Τιτάνιο	103	15	0.9	4.5
Αλουμίνιο (2024)	69	16	0.5	2.7
Χάλυβας (1050)	207	9	0.8	7.8

## 2.5 ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΑ ΑΝΘΡΑΚΑ

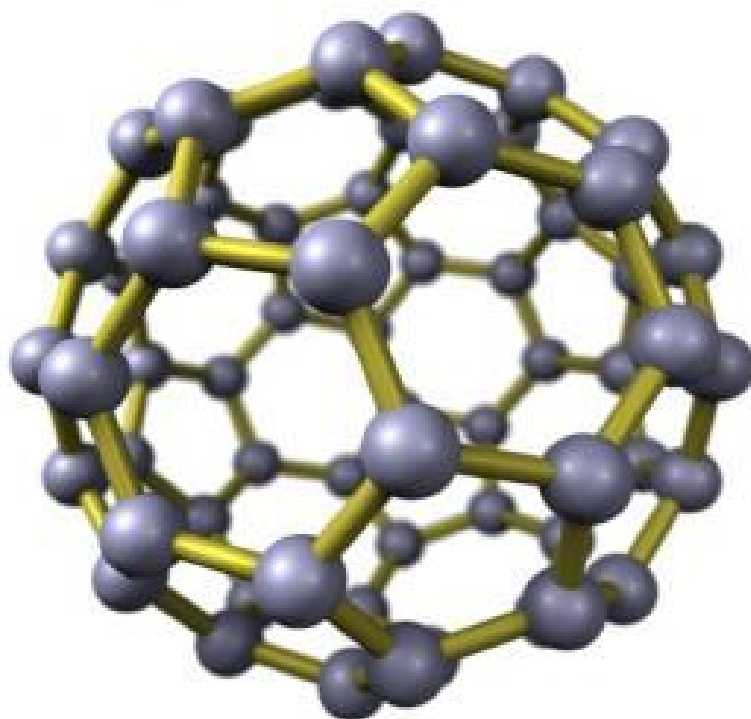
Τα φουλερένια (fullerenes) είναι ανθρακικές δομές (όπως και οι νανοσωλήνες άνθρακα ή ο γραφίτης) με σφαιρικό σχήμα και ανακαλύφθηκαν το 1985 από τους Harold Kroto (Μ. Βρετανία), James R. Heath, Sean O'Brien, Robert Curl και Richard Smalley (Η.Π.Α), από τους οποίους οι Kroto, Curl και Smalley βραβεύτηκαν με βραβείο Νόμπελ Χημείας το 1996 για την ανακάλυψη αυτής της οικογένειας ενώσεων. Παρακάτω θα κάνουμε μια ιστορική ανασκόπηση, αφού η δυνατότητα σχηματισμού των φουλερενίων είχε προβλεφθεί σε αρκετές μελέτες, κυρίως θεωρητικής φύσης, αρκετά πριν την τυχαία ως προς το στόχο αλλά εμπνευσμένη ως προς την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων ανακάλυψή τους το 1985. Το 1966 ο David Jones κάτω από το ψευδώνυμο Daedalus διατύπωσε την εικασία ότι αν μπορούσαν με κάποιο τρόπο να εισαχθούν πεντάγωνα ανάμεσα στα εξάγωνα ενός

φύλλου γραφίτη, θα προκαλείτο κάμψη του γραφιτικού φύλλου, με αποτέλεσμα τον τελικό σχηματισμό γιγάντιων κλειστών δομών που θα αποτελούνταν από άνθρακα, σήμερα γνωστά ως γιγάντια φουλερένια. Στα τέλη της δεκαετίας τού 1960 αρκετές ερευνητικές ομάδες αναζητούσαν την ύπαρξη μη-επίπεδων αρωματικών συστημάτων. Η σύνθεση του κοραννουλενίου, ενός κοίλου μορίου που απαρτίζεται από πενταμελείς και εξαμελείς δακτυλίους, εμφανίζει αρωματικό χαρακτήρα και αποτελεί τμήμα του σχήματος του C<sub>60</sub> (με τη διαφορά ότι οι ακραίοι άνθρακες είναι υδρογονωμένοι), ήταν το έναυσμα για να διατυπωθεί το 1970 από τον Eiji Osawa η εκτίμηση για τη σταθερότητα του C<sub>60</sub>. Κινούμενοι από την ομοιότητα της δομής του κοραννουλενίου με τμήμα μιας μπάλας ποδοσφαίρου οι Osawa με τον Yoshida προέβλεψαν τον επόμενο χρόνο στο βιβλίο 'Aromaticity' ότι το μόριο θα διέθετε σφαιρική συμμετρία όμοια με το σχήμα μιας μπάλας ποδοσφαίρου προχωρώντας και στην, όπως αποδείχτηκε εκ των υστέρων, λανθασμένη εκτίμηση ότι θα επρόκειτο για ένα σουπεραρωματικό μόριο. Η πρώτη φασματοσκοπική απόδειξη της ύπαρξης C<sub>60</sub> και ανώτερων φουλερενίων ήρθε το 1984 από τους Rohlfiing, Cox και Kaldor των ερευνητικών εργαστηρίων της εταιρίας Exxon στο New Jersey των ΗΠΑ, οι οποίοι παρατήρησαν ότι κατά την εξάχνωση του γραφίτη με χρήση laser, σχηματίζονται μεγάλα συσσωματώματα άνθρακα C<sub>n</sub>. Χρησιμοποιώντας time-of-flight φασματομετρία μάζας προσδιόρισαν την κατανομή μαζών και διαπίστωσαν ότι στην περιοχή των μεγάλων συσσωματωμάτων άνθρακα, παράγονταν ιόντα μόνο με άρτιο αριθμό ατόμων άνθρακα. Ανάμεσα στα παραγόμενα είδη περιλαμβάνονταν και τα C<sub>60</sub> και C<sub>70</sub>, πλην όμως δεν έγινε κάποια ειδική αναφορά γι' αυτά από τους συγγραφείς. Το επόμενο έτος, 1985, ο Harold Kroto (University of Sussex, UK), ο οποίος ασχολείτο με τις διεργασίες σχηματισμού ανθρακικών αλυσίδων σε γιγάντια άστρα, επισκέφθηκε τον Richard

Smalley στο Rice University, στις ΗΠΑ. Ο Smalley είχε αναπτύξει μια τεχνική ανάλυσης μέσω φασματομετρίας μάζας προκειμένου να προσδιορίσει τα χημικά είδη που παράγονταν κατά την ακτινοβόληση με παλμικό laser ενός στερεού στόχου, εν προκειμένω γραφίτη. Η εργασία είχε ως στόχο την προσομοίωση σε εργαστηριακές συνθήκες του σχηματισμού χημικών ειδών, όπως τα κυανοπολυϊνία  $HC_7N$  και  $HC_9N$ , που είχαν ανιχνευτεί στο διάστημα. Παράλληλα όμως, διαπίστωσαν ότι με κατάλληλη ρύθμιση των συνθηκών παράγονταν αποκλειστικά το χημικό είδος  $C_{60}$ , το οποίο έδινε κορυφή στο 720 του φάσματος μάζας και σε μικρότερο βαθμό το  $C_{70}$ . Αποκλείοντας τις λιγότερο πιθανές γεωμετρικές απαντήσεις για το σχήμα του  $C_{60}$  κατέληξαν σύντομα στο ορθό συμπέρασμα: Η ιδιαίτερη σταθερότητα του  $C_{60}$  οφείλεται στη σφαιρική δομή του, η οποία είναι αυτή του κόλουρου εικοσάεδρου με  $I_h$  συμμετρία. Η ανακάλυψη των φουλερενίων οδήγησε στην απονομή του βραβείου Nobel Χημείας το 1996 στους τρεις κυριότερους ερευνητές Harold W. Kroto, Richard E. Smalley και Robert F. Curl. Παρά την ανακάλυψή τους τα φουλερένια παρέμειναν άγνωστα ως προς τις ιδιότητές τους καθώς σχηματίζονταν σε πολύ μικρές ποσότητες χωρίς δυνατότητα απομόνωσης. Η δεύτερη σημαντική εξέλιξη σχετικά με τα φουλερένια ήταν η εύρεση μεθόδου παραγωγής τους σε απομονώσιμες ποσότητες. Αυτό έγινε το 1990 από τους Krätschmer, Lamb, Fostiropoulos και Huffman, οι οποίοι προσπαθώντας να αναπαράγουν τις συνθήκες μέσω των οποίων παράγονται κόκκοι άνθρακα στο διάστημα, επιχείρησαν εξάχνωση του γραφίτη σε ηλεκτρικό τόξο κάτω από ατμόσφαιρα ηλίου. Το αποτέλεσμα ήταν ο σχηματισμός ενός προϊόντος διαλυτού στο βενζόλιο, το οποίο ανταποκρινόταν πλήρως στη φασματοσκοπική περιγραφή του  $C_{60}$  στο IR που περιλάμβανε τέσσερις ισχυρές, οξείες κορυφές επάνω στο συνεχές που οφειλόταν στη συνήθη

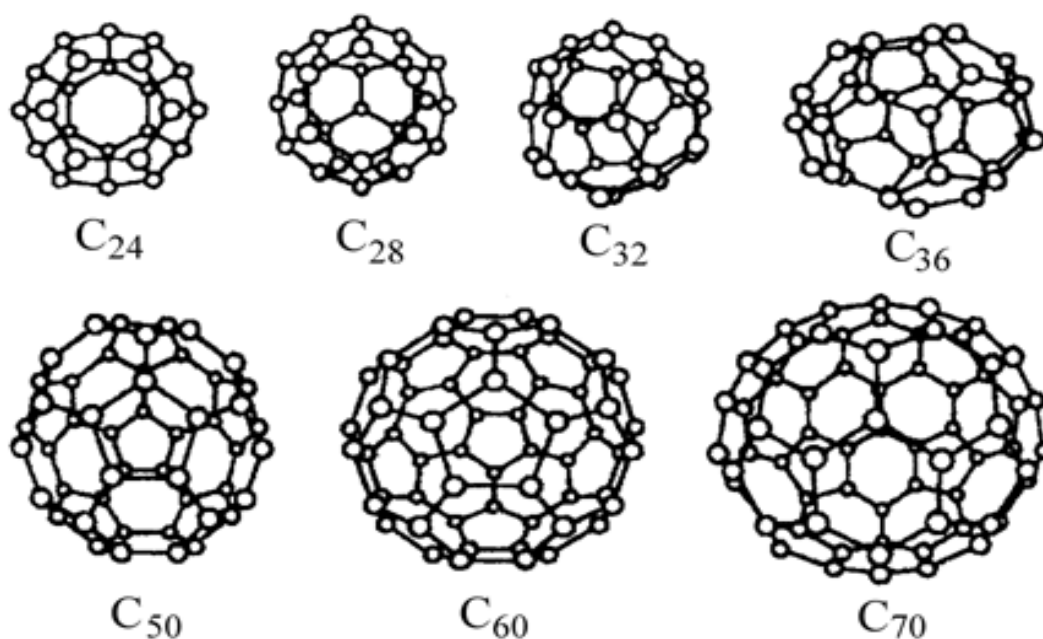
αιθάλη που παραγόταν, ενώ οι μελέτες περίθλασης ακτινών-Χ έδειξαν μόρια με το προβλεπόμενο μέγεθος για το C<sub>60</sub>. Το προϊόν απομονώθηκε με εξάχνωση ή εκχύλιση με βενζόλιο προκειμένου να χαρακτηριστεί φασματοσκοπικά και κρυσταλλογραφικά. Με τη μέθοδο αυτή παράγονται μαζί με το C<sub>60</sub> και ανώτερα μέλη της ομόλογης σειράς.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, συμπεραίνουμε ότι το σταθερότερο μόριο ήταν το C<sub>60</sub> (αποτελείται από 60 άτομα άνθρακα) το οποίο παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.11. Το μόριο αυτό αποτελείται από ένα σφαιρικό συγκρότημα εξήντα ατόμων άνθρακα. Κάθε μόριο αποτελείται από ομάδες ατόμων άνθρακα που είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους για να σχηματίσουν πενταγωνικούς και εξαγωνικούς γεωμετρικούς σχηματισμούς. Συνολικά ένα μόριο απαρτίζεται από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα, τα οποία είναι διαταγμένα ώστε να μην υπάρχουν δύο πεντάγωνα με κοινή πλευρά.



**Σχήμα 2.11** : Το σταθερότερο μόριο C<sub>60</sub> (φουλερένιο).

Η μοριακή επιφάνεια συνεπώς παρουσιάζει την συμμετρία μπάλας ποδοσφαίρου. Το υλικό που αποτελείται από μόρια C<sub>60</sub> είναι γνωστό σαν μπακμινστερφουλερένιο (buckminster fullerene) προς τιμή του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller ο οποίος ανακάλυψε το γεωδαιτικό θόλο. Κάθε μόριο του C<sub>60</sub> είναι απλά ένα μοριακό αντίγραφο ενός τέτοιου θόλου ο οποίος συχνά αναφέρεται ως 'buckyball' για συντομία. Ωστόσο, φουλερένια με λιγότερα από 60 άτομα άνθρακα ή περισσότερα, είναι εξίσου κοινά (Σχήμα 2.12). Ο όρος φουλερένια (fullerene) χρησιμοποιείται για να δηλώσει την κατηγορία υλικών που αποτελούνται από αυτού του είδους τα μόρια.



**Εικόνα 2.12:** Φουλερένια με διάφορους αριθμούς ατόμων άνθρακα.

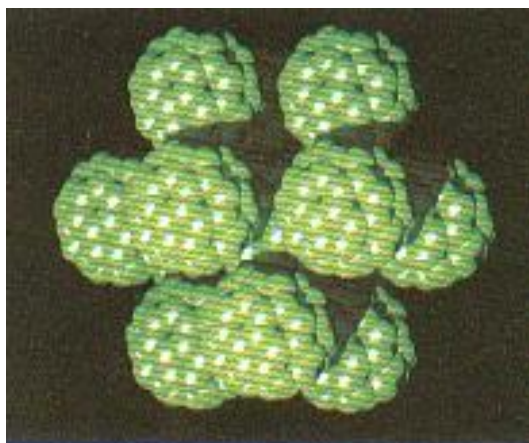
Τα άτομα άνθρακα σε ένα φουλερένιο συνδέονται μεταξύ τους με σκοπό να σχηματίσουν αυτό το σφαιρικό μόριο, και σε στερεή κατάσταση οι μονάδες C<sub>60</sub> σχηματίζουν μια κρυσταλλική δομή και διατάσσονται σε μία εδροκεντρωμένη κυβική συμμετρία. Σαν καθαρά

κρυσταλλικό στερεό, το υλικό αυτό είναι ηλεκτρικά μονωτικό. Όμως με την προσθήκη των κατάλληλων προσμίξεων, μπορεί να γίνει πολύ αγωγίμο και ημιαγωγίμο. Τα φουλερένια είναι γενικά σταθερά μόρια και απαιτούν θερμοκρασίες της τάξεως των 1000°C και άνω για να διασπαστούν οι δεσμοί μεταξύ των ανθράκων οι οποίοι το αποτελούν.

Μετά την ανακάλυψη των φουλερενίων, πολλοί χημικοί έστρεψαν το ερευνητικό τους ενδιαφέρον στην χημική ανάλυση αυτών των μορίων. Στη συνέχεια πολλοί από τους επιστήμονες που μελετούν πολυμερή υλικά μετατόπισαν την προσοχή τους σε αυτόν τον τομέα, δηλαδή προσπάθησαν να χρησιμοποιήσουν αυτό το μόριο ως δομική μονάδα για να κατασκευάσουν νέα σύνθετα υλικά με ασυνήθιστες ιδιότητες.

## 2.6 ΦΟΥΛΕΡΙΤΕΣ

Τα ελεύθερα φουλερένια ενώνονται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις van der Waals και εξαιτίας αυτής της έλξης, τα μόρια σχηματίζουν κρυστάλλους κυβικού εδροκεντρωμένου πλέγματος, που ονομάστηκαν *φουλερίτες*. (Σχήμα 2.13). Η απόσταση ανάμεσα στα γειτονικά μόρια του κρυστάλλου είναι 1nm. Ο καθαρός φουλερίτης που αποτελείται μόνο από C<sub>60</sub> μόρια είναι μονωτής. Οι κρύσταλλοι αυτοί είναι άλλη μια αλλοτροπική μορφή του άνθρακα



Σχήμα 2.13 : Δομή φουλεριτών.



### 3. ΣΥΝΘΕΤΑ ΚΑΙ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρύτατα από τον άνθρωπο από αρχαιοτάτων χρόνων. Υλικά που εύκολα βρίσκουμε στη φύση π.χ. (ξύλο, πέτρα, πηλός, κόκαλα) χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα από τον άνθρωπο, ο οποίος σύντομα έμαθε να βελτιώνει τις ιδιότητες τους ενισχύοντας τα υλικά αυτά με πρόσθετα συστατικά.

Για παράδειγμα, οι Αιγύπτιοι (5000 π.Χ.) χρησιμοποιούσαν την τεχνική της ενίσχυσης τούβλων πηλού με πλέγμα άχυρων (Σχήμα 1.3), με αποτέλεσμα τη μείωση των τάσεων συστολής που αναπτύσσονταν κατά την ξήρανση του πηλού.



**Σχήμα 3.1:** Τούβλα από άμμο, λάσπη και άχυρα.

Επίσης, παρατήρησαν ότι οι πλάκες από πολύστρωτες βέργες ξύλου, παρουσίαζαν πολύ μεγαλύτερη αντοχή από το φυσικό ξύλο έναντι στρέβλωσης που οφειλόταν στην απορρόφηση υγρασίας. Στη Μεσοποταμία (1000 π.Χ.) εφαρμόστηκε η τεχνική του βερνικόματος των τούβλων και των πλακιδίων με σκοπό τον περιορισμό της επιφανειακής φθοράς, ενώ, κατά τους Ρωμαϊκούς χρόνους, η οδοποιία στηρίχθηκε στην ενίσχυση του οδοστρώματος με τρίμματα κεραμιδιών.

Προηγμένα σύνθετα υλικά κατασκευάζονται μαζικά το 1935 με την χρήση ινών υαλοβάμβακα ως ενισχυτικό πληρωτικό μέσο σε πλαστικά υλικά. Αυτά τα πρώιμα πλαστικά χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά σε πολεμικές επιχειρήσεις από την πολεμική αεροπορία. Στις αρχές της δεκαετίας του 1950 κατασκευάστηκαν τα πρώτα διαφανή πλαστικά (με ενίσχυση ινών γυαλιού), τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή πλαστικών επικαλύψεων (καρίνα) στα σκάφη, για σκελετούς αυτοκινήτων και καμπίνες φορτηγών. Το 1964 διατέθηκαν στην αγορά, αρχικά σε μικρές ποσότητες, οι ίνες άνθρακα (carbon fibers), οι οποίες τελευταία αποτελούν τις ευρύτερα χρησιμοποιούμενες ενισχύσεις στις αεροδιαστημικές κατασκευαστικές εφαρμογές και σε πολλές άλλες. Το 1971 διατέθηκαν στο εμπόριο οι ίνες αραμιδίου, οι οποίες τώρα χρησιμοποιούνται ευρύτατα στα ελαστικά αυτοκινήτων, καθώς και σε αρκετές αεροδιαστημικές και ναυπηγικές κατασκευές.

Η ειδική αντοχή (λόγος αντοχής προς πυκνότητα) και η ειδική δυσκαμψία (λόγος δυσκαμψίας προς πυκνότητα) των ενισχυτικών ινών βαίνουν συνεχώς αυξανόμενες τα τελευταία 30 χρόνια, για παράδειγμα η ειδική αντοχή και η ειδική δυσκαμψία των ινών γυαλιού, άνθρακα, αραμιδίου και βορίου έχουν φθάσει στο 10-14πλάσιο των αντίστοιχων τιμών του αλουμινίου (ελαφρό μέταλλο). Τα σύνθετα υλικά καλύπτουν μεγάλο μέρος των εφαρμογών των νέων τεχνολογιών αιχμής στις κατασκευές και έχουν μεταβάλει σημαντικά τις ακολουθούμενες

διαδικασίες σχεδίασης, παραγωγής, ελέγχου και συντήρησης.

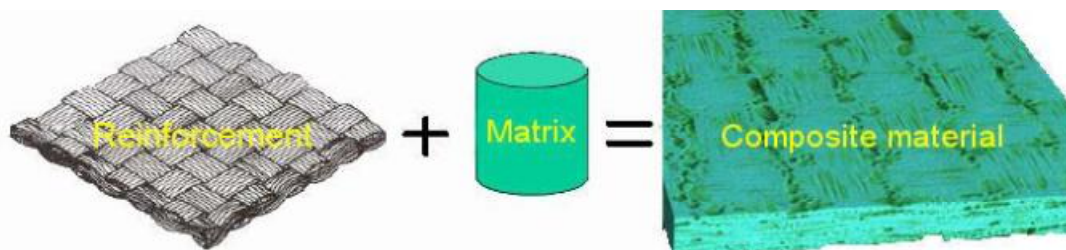
Η μεγάλη ποικιλία ινών και ρητινών, καθώς και οι διάφορες μέθοδοι κατασκευής παρέχουν στο σχεδιαστή τη δυνατότητα να επιλέξει το πιο κατάλληλο σύστημα υλικών που καλύπτει τις απαιτήσεις του, σύστημα που έχει συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που πολλές φορές μπορεί να είναι και μοναδικά. Το μικρό βάρος, η υψηλή αντοχή, η εξαιρετική αντοχή σε διάβρωση, η πολύ καλή συμπεριφορά σε κόπωση, σε κρούση και στη διάδοση ρωγμών, οι σχετικά εύκολες διαδικασίες παραγωγής και το μικρό κόστος συντήρησης είναι μερικοί από τους παράγοντες εκείνους που έχουν οδηγήσει τα σύνθετα υλικά στην πρώτη θέση μεταξύ των κατασκευαστικών υλικών για μεγάλο πλήθος εφαρμογών

### **3.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Για ένα σύστημα ο όρος “*σύνθετο*” σημαίνει ότι αποτελείται από δύο ή περισσότερα διακριτά μέρη. Από γενική άποψη, λοιπόν, ένα υλικό αποτελούμενο από δύο ή περισσότερα διαφορετικά υλικά ή φάσεις, μπορεί να χαρακτηριστεί ως *σύνθετο υλικό* (composite material). Πιο ειδικά, σήμερα, ως σύνθετα αναγνωρίζονται εκείνα τα υλικά, τα οποία συντίθενται από επιμέρους υλικά με σημαντικά διαφορετικές μηχανικές και φυσικές ιδιότητες μεταξύ τους, ενώ και το ίδιο το σύνθετο υλικό έχει επίσης σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες από εκείνες των συστατικών του (Σχήμα 3.2). Για να καταταχθεί ένα υλικό στην κατηγορία των σύνθετων, θα ακολουθείται ο εξής κανόνας: Το υλικό πρέπει να προκύπτει ως συνδυασμός συστατικών μερών, στα οποία οι ιδιότητες του ενός από τα μέρη αυτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερες από του άλλου (τουλάχιστον 5πλάσιες) και η κατ’ όγκο περιεκτικότητα του ενός να μην

είναι πολύ μικρή (> 10 %).

(Agarwal–1990) : “ Σύνθετα είναι τα υλικά, τα οποία μακροσκοπικά αποτελούνται από δύο ή περισσότερα χημικά ευδιάκριτα συστατικά μέρη που έχουν μια συγκεκριμένη διαχωριστική επιφάνεια μεταξύ τους.”



**Σχήμα 3.2:** Σχηματική αναπαράσταση δημιουργίας συνθέτου υλικού.

Το ένα, από τα συστατικά μέρη, χαρακτηρίζεται ως **συστατικό ενίσχυσης** και προσδίδει στο σύνθετο βελτιωμένες μηχανικές, κυρίως, ιδιότητες. Το δεύτερο συστατικό καλείται **μήτρα**, είναι συνήθως χαμηλής πυκνότητας και η συμμετοχή του στο σύνθετο εξασφαλίζει τη μέγιστη δυνατή εκμετάλλευση των ιδιοτήτων της ενίσχυσης.

### 3.2 ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

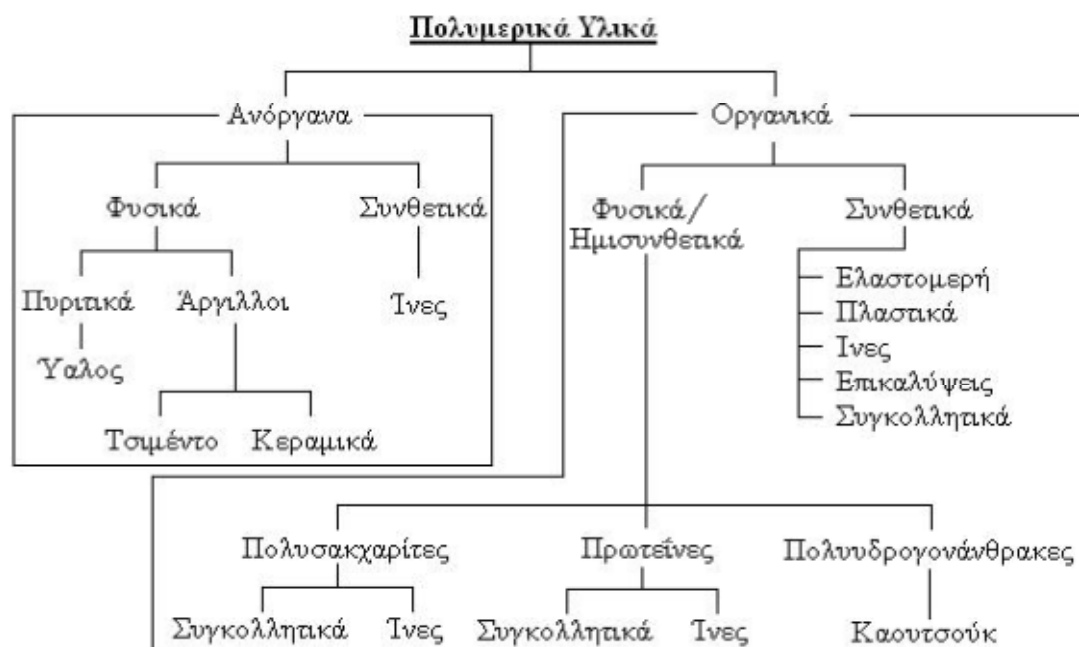
Η ταξινόμηση των συνθέτων υλικών δε γίνεται με τρόπο απόλυτο, παρ' όλα αυτά μπορεί να γίνει διαχωρισμός κύρια βάσει του τύπου της μήτρας (matrix) και του τύπου του εγκλείσματος (inclusion or filler). Ο ρόλος της μήτρας είναι πολλαπλός αφού έχει συνδετικό ρόλο ως συγκολλητική ουσία, προστατεύει το έγκλεισμα από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, συνεισφέρει στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου, μεταφέρει το φορτίο μέσω της διεπιφάνειας στο έγκλεισμα και τέλος η μήτρα είναι αυτή που καθορίζει και το βιομηχανικό εξοπλισμό

που θα χρειαστεί. Ο ρόλος του εγκλείσματος είναι τελείως διαφορετικός. Κατ' αρχάς όταν το έγκλεισμα ενισχύει τις μακροσκοπικές ιδιότητες του συνθέτου τότε καλείται «ενισχυτικό» (reinforcement). Για παράδειγμα ίνες και κόκκοι με υψηλό μέτρο δυσκαμψίας όταν αναμιχθούν σε μία εποξική ρητίνη θα λειτουργήσουν ως ενισχυτικά μέσα, καθώς οι τελικές ιδιότητες του συνθέτου, όπως η δυσκαμψία και η αντοχή σε εφελκυσμό, θα αυξηθεί σημαντικά. Αυτό συμβαίνει γιατί το ενισχυτικό μέσο παραλαμβάνει δια μέσου της μήτρας το φορτίο. Η γεωμετρία του ενισχυτικού παίζει εξίσου καθοριστικό ρόλο. Χαρακτηριστικά αναφέρονται οι ίνες, οι οποίες είναι εγκαρσώς ισότροπες, εμφανίζουν, δηλαδή, ανισοτροπία τόσο στις μηχανικές όσο και στις θερμικές και ηλεκτρικές ιδιότητες. Αυτό σημαίνει ότι έχουν διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας, συντελεστή θερμικής διαστολής και διαφορετική αγωγιμότητα στη διαμήκη διεύθυνση της ίνας και στην εγκάρσια. Σε κάθε περίπτωση τα εγκλείσματα είναι αυτά που ουσιαστικά συμβάλουν στις τελικές ιδιότητες του συνθέτου, τις μηχανικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές, θερμικές, οπτικές και άλλες ενώ παράλληλα καθορίζουν τη θραυστομηχανική συμπεριφορά του συνθέτου.

Έτσι με βάση την μήτρα, τα σύνθετα υλικά διακρίνονται:

**α) Σύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας (Polymer Matrix Composites, PMC's):** Η συγκεκριμένη κατηγορία υλικών είναι ίσως η δημοφιλέστερη στον τομέα συνθέτων υλικών, με πάρα πολλές εφαρμογές αλλά και πολλά υποσχόμενη για το μέλλον. Αυτό οφείλεται στον τύπο της μήτρας, η οποία είναι ένα πολυμερές. 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 ανώτερες εφαρμογές. Οι αναρίθμητοι τύποι συνθέτων υλικών

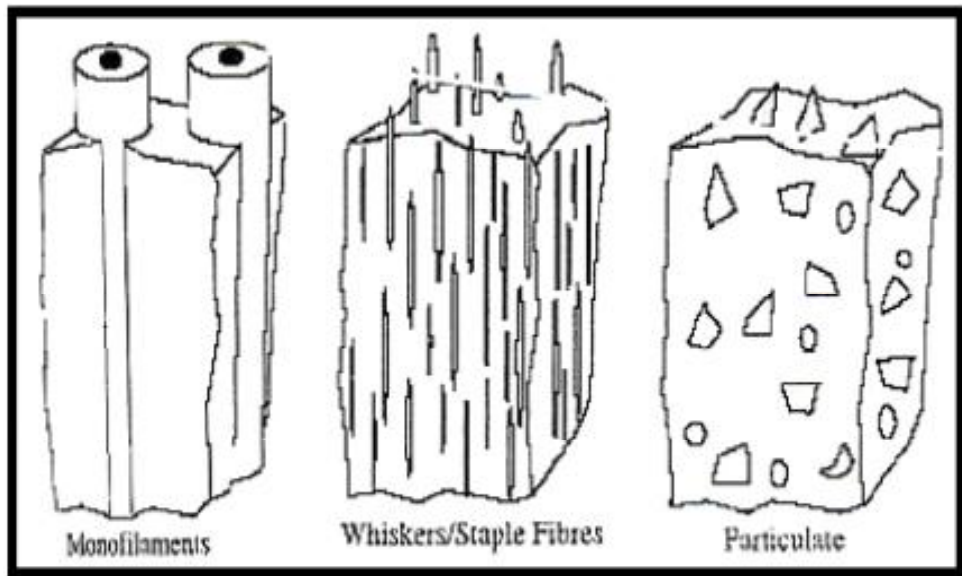
πολυμερικής μήτρας είναι αποτέλεσμα της ποικιλίας των πολυμερών που ήδη υπάρχει σε συνδυασμό με τους διαφορετικούς τύπους ενίσχυσης (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 3.3:** Σχεδιάγραμμα των διαφόρων πολυμερών βάσει της χημικής τους σύστασης.

**β) Σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας (Metal Matrix Composites, MMC's):** Τα υλικά αυτά αποτελούν μια σημαντική κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών. Κλασσικά μέταλλα όπως το αλουμίνιο, το νικέλιο και το τιτάνιο χρησιμοποιούνται ως μήτρα προς ενίσχυση. Οι τύποι ενίσχυσης για μεταλλικές μήτρες περιορίζονται κυρίως σε κεραμικά υλικά μορφής κόκκων ή ινών. Το βασικό πλεονέκτημα μιας μεταλλικής μήτρας έναντι μιας πολυμερικής είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υψηλές θερμοκρασίες και συγκεκριμένα μεγαλύτερες από 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 συγκόλληση ή κόλληση. Τα δύο βασικά μειονεκτήματα των υλικών αυτών είναι η υψηλή πυκνότητά τους και η δυσκολία κατασκευής τους, που οδηγούν σε κατασκευές μεγάλου βάρους και υψηλού κόστους αντίστοιχα. Τέλος, στα σύνθετα υλικά μεταλλικής μήτρας μπορεί να προσαρτηθεί ένα μέρος των κραμάτων μετάλλων. Κράματα αλουμινίου και τιτανίου με ευρύτατες εφαρμογές αποτελούν αντικείμενο εκτενούς έρευνας. Στην πλειοψηφία τους, όμως, τα κράματα δεν ανήκουν στα σύνθετα υλικά, καθώς, σύμφωνα με τον ορισμό των συνθέτων υλικών η διεπιφάνεια εγκλείσματος – μήτρας πρέπει να εμφανίζει χημική σταθερότητα συναρτήσει του χρόνου, κάτι που είναι δύσκολο να συμβεί στα κράματα μετάλλων. Ο λόγος είναι ότι στα κράματα τα εγκλείσματα ενώνονται κατά βάση χημικά με το μητρικό υλικό. Επιπρόσθετα, τα μέταλλα είναι πολύ ευαίσθητα στην οξείδωση κάτι που συμβάλλει στην χημική τροποποίηση της διεπιφάνειας. Ένα παράδειγμα συνθέτου υλικού μεταλλικής μήτρας, που δεν αντιμετωπίζει το παραπάνω πρόβλημα, είναι το κράμα που θα προκύψει στην περίπτωση παρεμβολής μικτών μεταλλικών κρυστάλλων στο διάκενο του κρυσταλλικού πλέγματος του μετάλλου, που παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών στις διεπιφάνειες των κρυστάλλων. Φυσικά ο ορισμός του τι είναι σύνθετο υλικό δεν εξαιρεί τα κράματα από μία ξεχωριστή κατηγορία υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες που βρίσκουν ολοένα και περισσότερες εφαρμογές (Σχήμα 3.4).



**Σχήμα 3.4:** Σχηματική αναπαράσταση ινωδών, με πολύ λεπτές ίνες (whiskers) και κοκκωδών MMC σύνθετων υλικών.

γ) **Σύνθετα υλικά κεραμικής μήτρας (Ceramic Matrix Composites, CMC's):** Ως κεραμικά ορίζονται όλα τα ανόργανα μη μεταλλικά υλικά τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες (>1000 °C). Τα κεραμικά είναι υλικά δύσκαμπτα, εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, έχουν μεγάλη αντοχή σε θλίψη και πολύ μικρή σε εφελκυσμό, έχουν χαμηλή πυκνότητα ενώ το βασικότερο πλεονέκτημα είναι ότι παρουσιάζουν υψηλότετη πυρίμαχη, αντιδιαβρωτική και αντιτριβική συμπεριφορά. Το κύριο μειονέκτημα τους είναι ότι η μικροδομή τους επηρεάζει σημαντικά τη μακρομηχανική συμπεριφορά τους. Αυτό πρακτικά σημαίνει πως ατέλειες που μπορεί να υπάρχουν ή να δημιουργηθούν στο υλικό, όπως κενά ή μικρορωγμές, θα οδηγήσουν σε ταχεία διάδοση των ρωγμών όταν θα υποστεί κάποια φόρτιση. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικά ίνες ή κόκκοι. Το πλέον διαδεδομένο σύνθετο υλικό κεραμικής μήτρας είναι το οπλισμένο σκυρόδεμα. Το σκυρόδεμα είναι από μόνο του ένα σύνθετο υλικό το οποίο περιέχει ανόργανα υλικά και συγκεκριμένα άμμο, χαλίκι, γαρμπίλι και σκύρα και προκύπτει όταν συνδυαστούν με τσιμεντοκονία



και νερό. Το σκυρόδεμα χρησιμοποιείται κύρια σε κατασκευές, όχι ως αυτοτελές υλικό αλλά 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. Σήμερα, κυκλοφορούν κεραμικά τα οποία χαρακτηρίζονται ως προηγμένα καθότι παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ηλεκτρικές, ηλεκτρονικές, οπτικές ή μαγνητικές ιδιότητες και προορίζονται για συγκεκριμένες εφαρμογές. Ενδεικτικά αναφέρονται παρακάτω μερικά από τα προηγμένα κεραμικά υλικά: Οξειδία ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $UO_2$ , πυριτικά γυαλιά), Καρβίδια ( $B_4C$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $WC$ ), Νιτρίδια ( $Si_3N_4$ ,  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $BN$ ), Βορίδια ( $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ ), Πυριτίδια ( $MoSi_2$ ,  $TiSi_2$ ), Φθορίδια ( $CaF_2$ ,  $LiF$ ).

Επιπρόσθετα, τα σύνθετα υλικά κατηγοριοποιούνται βάσει του τύπου του εγκλείσματος σε :

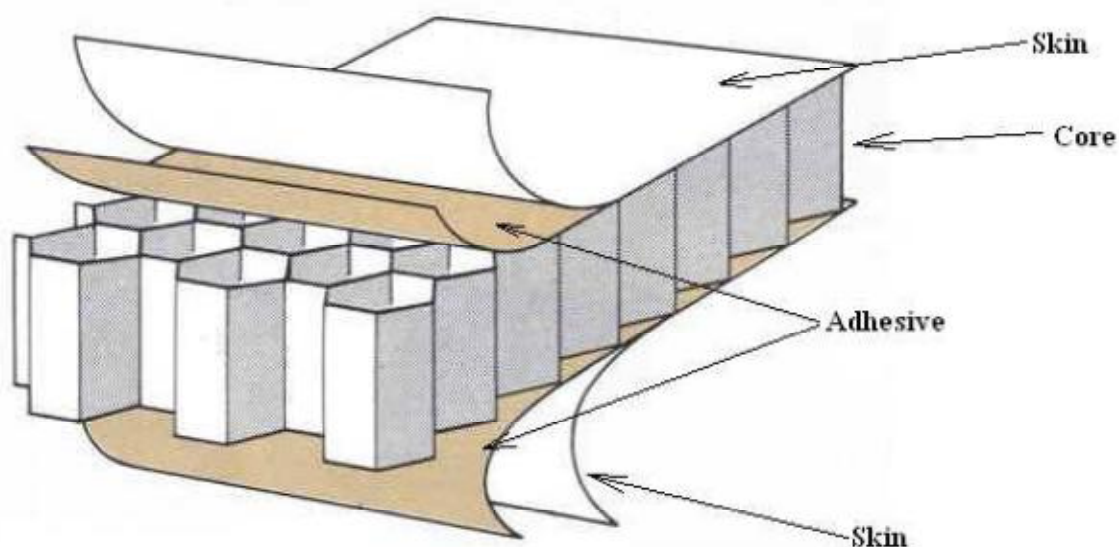
**i) Κοκκώδη σύνθετα υλικά:** Τα συγκεκριμένα υλικά έχουν μήτρα οποιασδήποτε από τις παραπάνω κατηγορίες και εγκλείσματα τα οποία είναι σε μορφή κόκκων. Το σχήμα, το μέγεθος και το υλικό του κόκκου ποικίλουν με αποτέλεσμα να αποτελούν μια μεγάλη κατηγορία στον τομέα των συνθέτων υλικών.

**ii) Ινώδη σύνθετα υλικά:** Όπως και στα κοκκώδη, η μήτρα ενός ινώδους συνθέτου υλικού μπορεί να είναι πολυμερική, μεταλλική και κεραμική. Οι ίνες διακρίνονται σε κοντές και μακριές ανάλογα με το λόγο μήκους-διαμέτρου  $l / d$ . Συγκεκριμένα για λόγο  $l / d \leq 100$  οι ίνες χαρακτηρίζονται ως κοντές ή ασυνεχείς ενώ για λόγο  $l / d \geq 100$  χαρακτηρίζονται ως μακριές ή συνεχείς. Ο προσανατολισμός και η διάταξη των ινών παίζει καθοριστικό ρόλο στις ιδιότητες των συνθέτων και βάσει αυτών διακρίνονται σε μονοδιευθυντικά και πολυδιευθυντικά. Τα πολυδιευθυντικά μπορεί να είναι σύνθετα με ίνες τυχαίας διεύθυνσης και με ίνες σε πλέξη ύφανσης δύο ή τριών διαστάσεων. Οι πλέον

διαδεδομένες είναι οι ίνες άνθρακα, γυαλιού και Kevlar καθότι βρίσκουν πολύ μεγάλη εφαρμογή.

**iii) Επίπεδων φύλλων ή λεπτών στρωμάτων (σάντουιτς υλικά):**

Τα σάντουιτς υλικά αποτελούν μια ξεχωριστή κατηγορία συνθέτων υλικών (Σχήμα 3.5). Τα σύνθετα υλικά τύπου σάντουιτς παρουσιάζουν μεγάλη απορρόφηση ενέργειας με αποτέλεσμα να αποσβαίνουν τις μηχανικές ταλαντώσεις ή ακόμη και κρουστικά φορτία ενώ παράλληλα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σαν ηχομονωτικά υλικά. Χρησιμοποιούνται, επίσης, για βέλτιστες αεροδυναμικές επιφάνειες που χαρακτηρίζονται από τη διατήρηση του σχήματός τους ακόμα και κάτω από την επίδραση υψηλών φορτίων. Η δομή τους όπως φαίνεται και στο σχήμα είναι το εξωτερικό περίβλημα πάνω και κάτω που καλείται επιδερμίδα (skin) και το εσωτερικό του είναι ο πυρήνας (core) που μπορεί να είναι πολυμερικός αφρός, μια κυψελωτή δομή ή μία δομή που μπορεί να αποσβέσει κρουστικά φορτία. Ο πυρήνας συνδέεται με την επιδερμίδα με συγκολλητικά μέσα (adhesive) όπως εποξικές κόλλες.



**Σχήμα 3.5:** Σχηματική απεικόνιση δομής σάντουιτς υλικού

iv) **Φυσικά σύνθετα:** Τα φυσικά σύνθετα είναι αυτά τα οποία υπάρχουν στη φύση, των οποίων τόσο η δομή όσο και η συμπεριφορά τους παρουσιάζουν ομοιότητες με τα υπόλοιπα σύνθετα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα φυσικών συνθέτων υλικών είναι το ξύλο, τα οστά, το μπαμπού, οι μύες και διάφοροι άλλοι ιστοί του ανθρώπινου σώματος. Όσον αφορά τα οστά αυτά αποτελούνται από επάλληλες στοιβάδες και συγκεκριμένα την εξωτερική, που λέγεται περίοστεο και αποτελείται από συνδετικό ιστό, την οστεΐνη, που είναι ουσία οργανική, συμπαγής και σκληρή και στο εσωτερικό της σπογγώδης και, τέλος, τον μυελό των οστών που είναι μια ουσία μαλακή.

v) **Πράσινα σύνθετα:** Ως πράσινα, χαρακτηρίζονται τα σύνθετα τα οποία είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον. Υλικά τα οποία είναι κατεξοχήν πράσινα είναι αυτά που προέρχονται από τη φύση. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται μήτρες και εγκλείσματα τα οποία υπάρχουν στη φύση. Ως μήτρα, μπορεί να χρησιμοποιηθεί φυσική ρητίνη, η οποία αποτελείται από πολυμερισμένα οξέα, εστέρες και τερπενοειδή, η οποία παρασκευάζεται από τα δέντρα, όταν αυτά τραυματιστούν, και εκκρίνεται στο φλοιό προκειμένου να προστατεύσει το εσωτερικό του. Από τα πλέον γνωστά είναι το ρετσίνι, φυσική ρητίνη που εκκρίνεται από τα πεύκα, το ήλεκτρο (κεχριμπάρι), το οποίο είναι και το πιο άκαμπτο, και η λάκα της ανατολής που προέρχεται από δέντρο της Κίνας και βρίσκει εφαρμογές σε βαφές ξύλων.

### 3.3 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Τα σύνθετα υλικά έχουν σε γενικές γραμμές χαμηλή πυκνότητα, πράγμα που τους προσδίδει υψηλές ειδικές ιδιότητες και έτσι έχουμε τον σχεδιασμό ελαφρύτερων κατασκευών (ως ειδική ιδιότητα προσδιορίζεται ο λόγος της μηχανικής ιδιότητας που μας ενδιαφέρει προς την πυκνότητα του υλικού) όπως το ειδικό μέτρο ελαστικότητας  $E / \rho$ , το ειδικό όριο διαρροής  $\sigma_y / \rho$  και το ειδικό όριο θραύσης  $\sigma_f / \rho$  [5]. Η μορφοποίηση του τελικού προϊόντος ενός σύνθετου υλικού γίνεται συνήθως σε ένα στάδιο, χωρίς να χρειάζονται ενδιάμεσες κατεργασίες, γεγονός που προσδίδει ευελιξία στο σχεδιασμό προϊόντων. Το κόστος παραγωγής και χρήσης εξαρτημάτων από σύνθετα υλικά, πολλές φορές είναι υψηλό, λόγω του κόστους των επιμέρους υλικών που συνθέτουν το σύνθετο (κυρίως των ινών). Ωστόσο με την απλοποίηση της γεωμετρίας των εξαρτημάτων, που μπορεί να επιτευχθεί λόγω της αξιοποίησης της ανισοτροπίας των υλικών αυτών και της μη αναγκαιότητας περαιτέρω κατεργασίας τους, το συνολικό κόστος της κατασκευής μειώνεται κατά πολύ. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αυτού του γεγονότος είναι τα κύρια στροφέα των ελικοπτέρων όπου με την χρήση συνθέτων υλικών ο αριθμός κομματιών και το συνολικό κόστος κατασκευής μειώθηκε κατά 1/3. Γενικά μπορούμε να πούμε ότι το κόστος κατασκευής κομματιών από σύνθετα υλικά είναι γενικά μικρότερο των αντίστοιχων μεταλλικών κομματιών.

Άλλα πλεονεκτήματα των συνθέτων υλικών αφορούν κυρίως έναν παράγοντα πολύ σημαντικό για τις αερομεταφορές, την ασφάλεια. Τα σύνθετα που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική βιομηχανία είναι κυρίως υλικά με οργανική μήτρα, η οποία δεν είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στη διάβρωση. Τα σύνθετα υλικά αυτά έχουν εξαιρετική συμπεριφορά σε

κόπωση, ενώ η ινώδης ενίσχυση εξασφαλίζει υψηλή αντοχή και σε αιφνίδιες μεταβολές φορτίου. Γενικά η διάδοση βλαβών είναι βραδεία, ενώ οι πολλαπλοί τρόποι θραύσης που εισάγονται με τη χρήση σύνθετων υλικών κάνουν την κατασκευή να λειτουργεί με ανοχή στη βλάβη και να παραμένει ασφαλής μεταξύ δύο προγραμματισμένων ελέγχων.

Από μειονεκτήματα έχουμε δυο μορφές αστοχίας των συνθέτων υλικών, την αστοχία ινών και την αστοχία της μήτρας. Η αστοχία των ινών μπορεί να προέλθει κυρίως από την υπέρβαση των μηχανικών φορτίων τα οποία μπορεί να φέρει ένα δομικό στοιχείο κατασκευασμένο από σύνθετα υλικά [6]. Η αστοχία της μήτρας περιγράφεται από ένα σύνθετο μηχανισμό ο οποίος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Καθώς τα σύνθετα είναι ανισότροπα υλικά, μία από τις κυριότερες αιτίες για την αστοχία της μήτρας είναι η φόρτιση της κατασκευής σε διεύθυνση διαφορετική από αυτήν των ινών. Ένας ακόμη λόγος για την αστοχία της μήτρας είναι η βαθμιαία υποβάθμιση των ιδιοτήτων της λόγω της έκθεσης σε ακραίες περιβαλλοντικές συνθήκες. Τα πολυμερή τα οποία και αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό των μητρών είναι πολύ ευαίσθητα στην απορρόφηση υγρασίας και παρουσιάζουν έντονη βισκοελαστική συμπεριφορά [7].

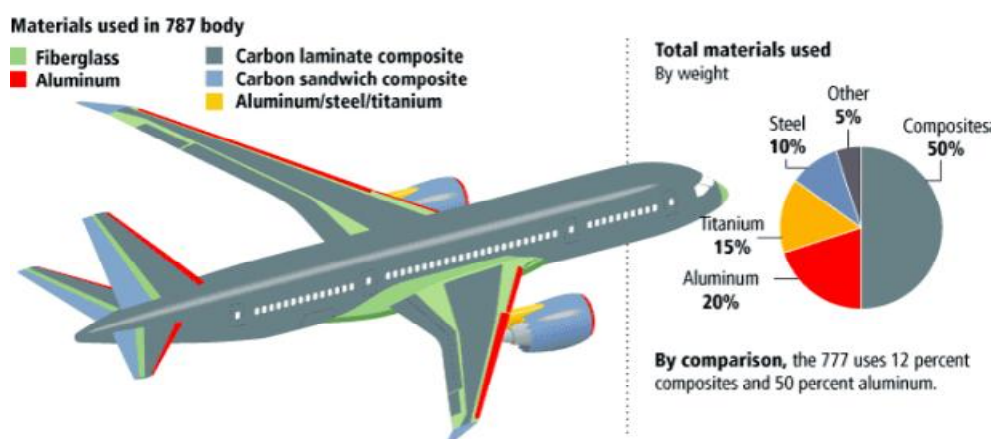
### **3.4 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Τα σύνθετα υλικά βρίσκουν εφαρμογές στην καθημερινή ζωή των ανθρώπων σε βαθμό που ο μέσος άνθρωπος δεν έχει αναλογιστεί ποτέ. Η εξέλιξη της τεχνολογίας συμβάλλει στην περαιτέρω αντικατάσταση των κοινών υλικών από τα σύνθετα με ταχύ ρυθμό με αποτέλεσμα να βρίσκουν αμέτρητες εφαρμογές μερικές από τις οποίες περιγράφονται παρακάτω.

Εδώ και αρκετά χρόνια χρησιμοποιούνται τηλέφωνα τα οποία κατασκευάζονται από βακελίτη, μια θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη φορμαλδεΰδης φαινολών. Για την κατασκευή ντουλαπιών κουζίνας αλλά και δωματίων, ο βακελίτης συνδυάζεται με ξύλο, σε μορφή πριονιδίου, και προκύπτει ένα σύνθετο υλικό το οποίο αντικαθιστά το κοινό ξύλο. Ο βασικότερος λόγος που αποφεύγεται το καθαρό ξύλο για οικιακή χρήση είναι ο οικονομικός, ενώ εξίσου σημαντικός λόγος είναι και η συντήρηση που απαιτεί. Πρωτοπόρος στη χρήση συνθέτων υλικών είναι ο μηχανοκίνητος αθλητισμός. Στη φόρμουλα 1, όπου τα οχήματα κινούνται στο όριο και η ενεργητική και παθητική ασφάλεια είναι εξίσου σημαντικές, τα σύνθετα υλικά έχουν τον πρώτο λόγο. Το αμάξωμα και οι αεροτομές κατασκευάζονται από υφαντά ινών άνθρακα με ρητίνη (CFRP), με αποτέλεσμα να είναι ιδιαίτερα ελαφρύ ενώ ταυτόχρονα να έχει τη δυνατότητα να αντέχει στις πολύ υψηλές φορτίσεις που δέχεται την ώρα του φρεναρίσματος ή την ώρα που παίρνει μια στροφή με μεγάλη ταχύτητα. Οι μεγάλες αυτοκινητοβιομηχανίες επενδύουν πολλά χρήματα στο μηχανοκίνητο αθλητισμό προκειμένου να χρησιμοποιήσουν την τεχνολογία αυτή και να την αξιοποιήσουν στα αυτοκίνητα μαζικής παραγωγής.

Τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται ευρέως και στη ναυπηγική. Εδώ και αρκετά χρόνια οι παραδοσιακές ξύλινες ψαρόβαρκες έχουν αντικατασταθεί από σύνθετα υλικά και συγκεκριμένα από πολλές στρώσεις υφαντών, από ίνες γυαλιού, με πολυεστέρα. Το ερευνητικό ενδιαφέρον στρέφεται στο κατά πόσο όλο και μεγαλύτερα μέρη πλοίων θα αντικαθίστανται από σύνθετα, καθώς υπάρχουν πολλοί παράγοντες που πρέπει να εξεταστούν, όπως η αντίσταση στη διάβρωση, από την επίδραση του θαλασσινού νερού, η συμπεριφορά σε σύνθετες καταπονήσεις και κρουστικά φορτία. Επίσης, τα σύνθετα υλικά αποτελούν βασικό κατασκευαστικό υλικό στην αεροναυπηγική. Ο

άνθρωπος, προτού κάνει την πρώτη πτήση, γνώριζε πολύ καλά ότι χρειάζεται να κατασκευάσει μια ελαφριά κατασκευή προκειμένου να «πετάξει». Για το σκοπό αυτό κατασκεύασε και εξέλιξε αεροσκάφη, τα οποία αρχικά ήταν κατασκευασμένα από ξύλο και στη συνέχεια κυρίως από αλουμίνιο, παράλληλα το σχήμα των αεροσκαφών γινόταν όλο και πιο αεροδυναμικό ενώ χρησιμοποιούνταν κινητήρες με βέλτιστη απόδοση. Σήμερα, όπου τα σύνθετα υλικά βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, έχει κατασκευασθεί το πρώτο αεροπλάνο 100% από σύνθετα υλικά (Σχήμα 3.6).



**Σχήμα 3.6:** Η κατανομή και το ποσοστό που τα σύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται πλέον σε ένα επιβατικό αεροσκάφος. Εδώ στο νεότερο και πιο εξελιγμένο μέλος της εταιρείας Μπόινγκ το 787.

Τα παραπάνω είναι μερικές από τις εφαρμογές των συνθέτων υλικών, οι οποίες είναι πρακτικά αμέτρητες, καθώς η ποικιλία που υπάρχει σε σύνθετα υλικά σε συνδυασμό με το γεγονός ότι μπορεί να κατασκευασθεί σχεδόν οτιδήποτε από σύνθετα υλικά είναι, επίσης, αμέτρητα μεγέθη. Το σίγουρο είναι πως τα σύνθετα υλικά απασχολούν και θα συνεχίσουν να απασχολούν τη βιομηχανία και την επιστημονική κοινότητα, η σωστή συνεργασία των οποίων μπορεί να επιφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα για τον άνθρωπο και τον καταπονημένο πλανήτη Γη.

### 3.5 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ ΥΛΙΚΑ

Οι όροι *νανοϋλικό* και *νανοσύνθετο* τα χαρακτηρίζουμε ως νέα πεδία στην Επιστήμη των Υλικών, αλλά στην πραγματικότητα τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται εδώ και αιώνες και υπάρχουν γύρω μας στη φύση. Ορθά όμως τους θεωρούμε καινούργιους όρους αφού τα τελευταία χρόνια ο χαρακτηρισμός, ο έλεγχος και η συμπεριφορά της ύλης στις νανοδιαστάσεις, διερευνήθηκαν διεξοδικά [8]. Τα νανοσύνθετα υλικά είναι υλικά ευρείας κλίμακας, τα οποία αποτελούνται από δύο ή περισσότερες συνιστώσες εκ των οποίων τουλάχιστο μία πρέπει να βρίσκεται σε νάνο-κλίμακα. Για παράδειγμα, ένα πολυμερές που παίζει το ρόλο του μητρικού υλικού, όταν αναμιχθεί με ένα έγκλεισμα, που βρίσκεται σε νάνο-διάσταση, όπως νανοσωλήνες άνθρακα ή φουλερένια, δημιουργεί ένα σύνθετο υλικό το οποίο χαρακτηρίζεται ως νανοσύνθετο.

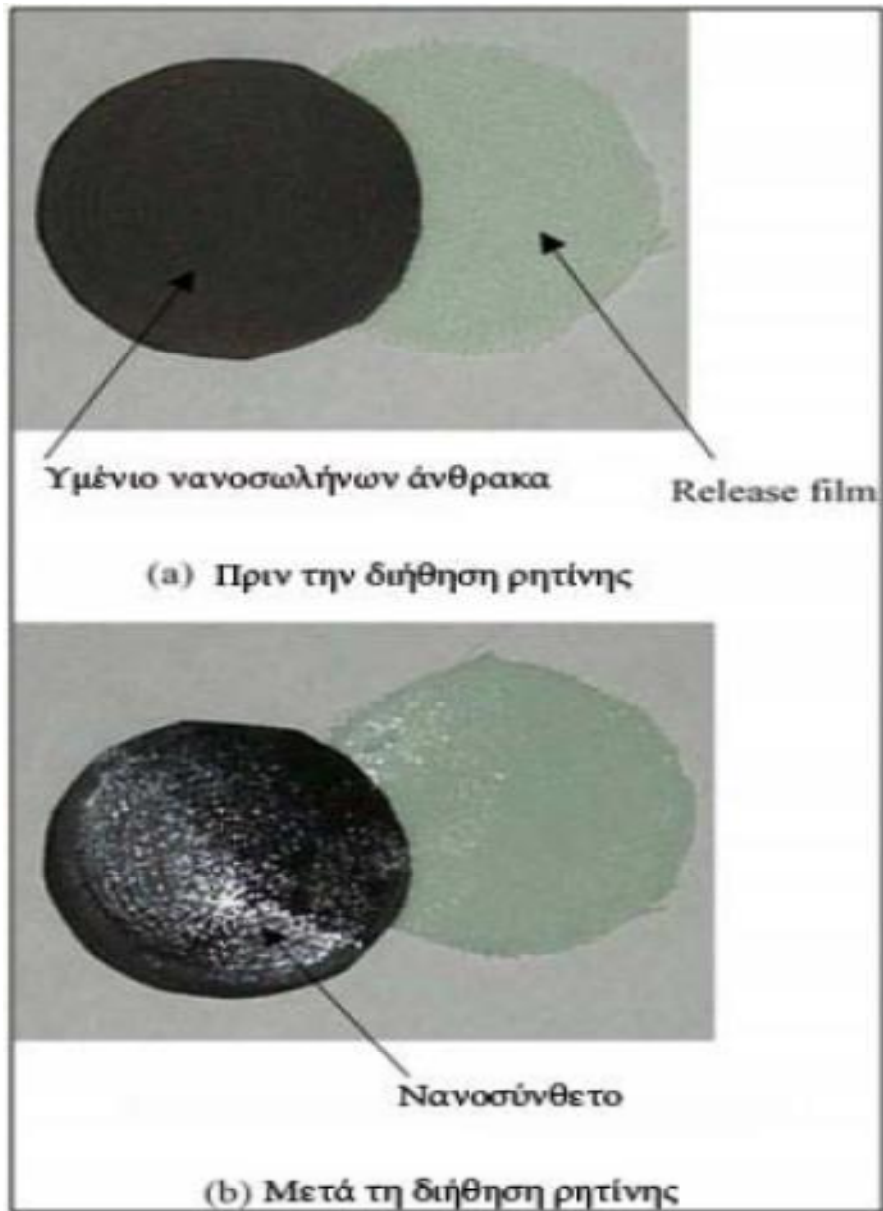
Τα νάνο-εγκλείσματα μπορεί να είναι:

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

Το ρόλο του μητρικού υλικού μπορεί να παίζει ένα πολυμερές, ένα κεραμικό υλικό ή ένα μέταλλο.

Η πρόκληση και το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών είναι να βρούμε τρόπους να δημιουργήσουμε μακροδομές που θα ωφελούνται από τις μοναδικές φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των νανοδομών που θα υπάρχουν μέσα τους (Σχήμα 3.7).





**Σχήμα 3.7:** Παρασκευή νανοσύνθετου υλικού.

Φυσικά υλικά όπως τα κόκκαλα, τα δόντια, είναι πολύ καλά παραδείγματα της πετυχημένης εφαρμογής αυτής της ιδέας, προσφέροντας άριστες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με αυτές των συστατικών τους. Τέτοια σύνθετα υλικά παρουσιάζουν πολύ καλά οργανωμένες δομές τόσο σε μακροσκοπικό επίπεδο, όσο και στις νανοδιαστάσεις. Συνήθως τα υλικά αυτά αποτελούνται από δύο συστατικά: το υλικό της ενίσχυσης, οι διαστάσεις του οποίου είναι στην

νανοκλίμακα και τη μήτρα που φιλοξενεί την ενίσχυση, και η οποία είναι ένα μαλακό υλικό, συνήθως πρωτεϊνικής φύσης.

Η νανοκλίμακα, όπως γίνεται κατανοητό, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο. Από μηχανική άποψη, ο μηχανισμός για αυτά τα βιοσύνθετα είναι απλός: η μήτρα μεταφέρει τη φόρτιση μέσω διάτμησης στην ενίσχυση. Ένας μεγάλος λόγος μήκους προς τη διάμετρο (aspect ratio) της ενίσχυσης αντισταθμίζει το χαμηλό μέτρο ελαστικότητας της μαλακής πρωτεϊνικής μήτρας, οδηγώντας σε βελτιωμένη δυσκαμψία του συνθέτου. Επίσης η αντοχή στη θραύση των βιοσύνθετων εξαρτάται από τη μέγιστη αντοχή σε εφελκυσμό της ενίσχυσης. Έτσι, η χρήση νανοδομών επιτρέπει την προσέγγιση της μέγιστης θεωρητικής αντοχής του υλικού, καθώς οι μηχανικές ιδιότητες δεν επηρεάζονται από ατέλειες στη νανοκλίμακα [9]. Αυτή η παρατήρηση είναι μια επέκταση της κλασσικής προσέγγισης για ανθεκτικά υλικά, σύμφωνα με την οποία πρέπει να μειώνονται οι διαστάσεις τόσο ώστε να αποκλείονται κρίσιμες ατέλειες. Γι' αυτό, χρησιμοποιούνται ως ενίσχυση υλικά με υψηλή κρυσταλλικότητα και με διαστάσεις σε νανόμετρα, οπότε όλες οι ατέλειες εκτός από τις ατομικές μπορούν να εξαλειφθούν (Σχήμα 3.8). Αυτή η εξερεύνηση των ιδιοτήτων σαν συνάρτηση των ατελειών δεν περιορίζεται μόνο στις μηχανικές, καθώς ένα μεγάλο εύρος από τις φυσικές ιδιότητες των υλικών επίσης εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των ατελειών. Ακόμη, η μικρή κλίμακα μεγέθους μπορεί να δημιουργήσει διάφορα εγγενή φαινόμενα, για παράδειγμα μέσω του κβαντικού περιορισμού ή της δραματικής αύξησης της διεπιφανειακής περιοχής.



**Σχήμα 3.8 :** Τυπικές φωτογραφίες μεμβράνης νανοσωλήνων άνθρακα πολλαπλού τοιχίου (αριστερά), σκέτης εποξικής ρητίνης (μέση) και νανοσύνθετου (δεξιά).

Η ιδέα της ανάπτυξης δομικών και λειτουργικών νανοσύνθετων υλικών με βελτιωμένη συμπεριφορά βρίσκεται αυτή τη στιγμή στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος για μια ευρεία ποικιλία μεταλλικών, κεραμικών και πολυμερικών μητρών, αν και έμφαση έχει δοθεί κυρίως στα πολυμερή υλικά. Τα υλικά ενίσχυσης μπορούν να είναι είτε οργανικά είτε ανόργανα, με πολύ μεγάλη ποικιλία συνδυασμών και δομών. Το σύνθετο που προκύπτει γενικά παρουσιάζει πλήθος βελτιωμένων ιδιοτήτων, τόσο ώστε να είναι δύσκολο να το διακρίνουμε σε δομικό ή λειτουργικό.

Μερικά από τα υλικά που χρησιμοποιούνται ευρέως ως υλικά ενίσχυσης είναι διάφορες αλλοτροπίες του άνθρακα, όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φύλλα γραφενίου και άλλα. Οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φύλλα γραφενίου έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον γιατί προβλέφθηκε αρχικά και στη συνέχεια επαληθεύτηκε πειραματικά ότι έχουν αξιόλογες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες. Ο

συνδυασμός αυτών των ιδιοτήτων με τη χαμηλή τους πυκνότητα τα καθιστά ιδανικά για πολυμερικά σύνθετα υλικά υψηλής απόδοσης.

### **3.6 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Τα νανοσύνθετα υλικά ξεχωρίζουν από όλα τα υπόλοιπα σύνθετα γιατί εμφανίζουν εξαιρετικές ιδιότητες που τα κοινά σύνθετα δεν μπορούν να προσεγγίσουν. Αυτό που τα κάνει τόσο ξεχωριστά είναι τα εγκλείσματα τα οποία βρίσκονται σε νάνο κλίμακα και εμφανίζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες ως αυτόνομα συστατικά. Αρκεί το μητρικό υλικό να ενισχυθεί με 5 έως 6% κατά βάρος σε νάνο εγκλείσματα για την επίτευξη βέλτιστων ιδιοτήτων. Οι ιδιότητες, όμως, των νανοσύνθετων 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 νανοσύνθετων 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 μικρο-ίνα. Στην περίπτωση αυτή το βάρος της ενίσχυσης θα παρέμενε ίδιο αλλά η διεπιφάνεια του νάνο-συνθέτου θα ήταν τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή του μικροσύνθετου. Τέλος, εξίσου σημαντικό είναι το γεγονός ότι στη νάνο κλίμακα εμφανίζονται μοριακά, ατομικά και πυρηνικά φαινόμενα.

### 3.7 ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΚΑΙ ΜΕΙΟΝΕΚΤΗΜΑΤΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ

Μερικά από τα βασικότερα πλεονεκτήματα των νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζονται εν συντομία παρακάτω:

- Βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες.
- Υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα η οποία μπορεί να προσεγγίζει ή ακόμη και να ξεπερνάει αυτή των μετάλλων.
- Περιορισμένη διάχυση μορίων αέρα, διαφόρων αέριων υδρογονανθράκων και μορίων νερού. Η ιδιότητα αυτή είναι πολύ σημαντική καθώς υπάρχουν πολλές περιπτώσεις όπου η διάχυση τέτοιων μορίων είναι απαγορευτική, όπως σε συσκευασίες τροφίμων.
- Υψηλή αντοχή σε έντονα τοξικό (χημικό) περιβάλλον, μία ιδιότητα που καθιστά τα νανοσύνθετα ιδανικά υλικά για τη χρησιμοποίησή τους σε ανθρώπινο οργανισμό. Είναι, δηλαδή, υλικά κατάλληλα για εφαρμογές στη βιοτεχνολογία και τη βιοϊατρική. Στην περίπτωση αυτή τα νανοσύνθετα ανήκουν στην κατηγορία των βιοϋλικών.
- Τα νανοσύνθετα υλικά δύνανται να είναι άφλεκτα ενώ παράλληλα, ακόμη και στην περίπτωση που επέλθει καύση, διαχέονται λιγότερο τοξικά αέρια και καπνοί προς το περιβάλλον, γεγονός που τα καθιστά φιλικότερα προς το περιβάλλον.
- Εμφανίζουν θερμική σταθερότητα.
- Τα νανοσύνθετα μπορεί να έχουν λείες και στιλπνές επιφάνειες. Επομένως, μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την κατασκευή αντικειμένων με καλαίσθητες επιφάνειες, κάτι που είναι

απαραίτητο προκειμένου ένα προϊόν να είναι ελκυστικό στον αγοραστή.

- Ένα εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να προκύψει εύκολα ένα υβριδικό νανοσύνθετο. Για παράδειγμα, για την κατασκευή μίας πολύστρωτης πλάκας με ίνες άνθρακα μπορεί να γίνει χρήση εποξικής ρητίνης ενισχυμένης με νανοσωλήνες άνθρακα αντί καθαρής ρητίνης, μέσω της μεθόδου RTM, γεγονός που μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την πρόσφυση μεταξύ των ινών άνθρακα και του πολυμερούς και άρα να βελτιώσει τις μηχανικές ή ακόμη και τις ηλεκτρικές ιδιότητες.
- Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι τα νανοσύνθετα υπερτερούν των κοινών συνθέτων λόγω του ότι τα πρώτα χαρακτηρίζονται από χαμηλή πυκνότητα και επομένως προκύπτουν νανοσύνθετα με ειδικές ιδιότητες που είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες των κοινών συνθέτων.

Τα νανοσύνθετα υλικά αν και παρουσιάζουν πολλά και σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των κοινών συνθέτων υλικών, παράλληλα παρουσιάζουν και κάποια μειονεκτήματα, τα οποία όμως δεν μπορούν να γενικευτούν. Το βασικότερο μειονέκτημα που παρουσιάζουν τα νανοσύνθετα υλικά πολυμερικής μήτρας είναι οι δυσκολίες που παρουσιάζονται στην κατασκευή τους. Ο λόγος έγκειται στο ότι τα νανοεγκλείσματα έχουν την τάση να έλκονται μεταξύ τους, έλξη η οποία οφείλεται κυρίως σε δυνάμεις Van der Waals, δημιουργώντας συσσωματώματα. Τα συσσωματώματα πρέπει να «σπάσουν» κατά τη διαδικασία κατασκευής του συνθέτου, γεγονός που αποτελεί πονοκέφαλο για τους ερευνητές. Η ύπαρξη συσσωματωμάτων επιδρά αρνητικά στην μηχανική συμπεριφορά των νανοσύνθετων για τους ακόλουθους λόγους:

- Ο βασικότερος λόγος είναι ότι τα νάνο-εγκλείσματα δεν συνεισφέρουν το μέγιστο δυνατό στις τελικές ιδιότητες του νανοσύνθετου καθότι οι διεπιφάνειες είναι υποβαθμισμένες σε σχέση με την κατά βάρος περιεκτικότητα.
- Εξίσου σημαντικό είναι πως τα συσσωματώματα δεν έχουν πάντα συμπαγή δομή, έχουν χαμηλή πυκνότητα και ακανόνιστη μορφολογία και άρα λειτουργούν μέσα στο μητρικό υλικό ως ατέλειες ή κενά. Το αποτέλεσμα σε αυτή την περίπτωση είναι να μειώνεται σημαντικά η αντοχή του νανοσύνθετου σε θραύση καθότι οι ατέλειες και τα κενά στην μικροδομή του υλικού αποτελούν περιοχές συγκέντρωσης τάσεων από όπου θα ξεκινήσουν οι μικρορωγμές οι οποίες θα οδηγήσουν, τελικά, το υλικό σε αστοχία. Μικρή υποβάθμιση μπορεί να υποστεί και η δυσκαμψία του νανοσύνθετου.
- Όταν τα συσσωματώματα έχουν πιο συμπαγή δομή μπορεί να δράσουν σαν κόκκοι μικρο-κλίμακας. Στην περίπτωση αυτή το νανοσύνθετο εκφυλλίζεται σε μικρο-σύνθετο, γεγονός απολύτως ανεπιθύμητο εφόσον η κατά βάρος περιεκτικότητα σε νάνο εγκλείσματα δεν μπορεί να ξεπερνάει κατά πολύ το 5% ενώ παράλληλα το κόστος των νάνο-εγκλεισμάτων και γενικότερα το κόστος κατασκευής του νανοσύνθετου, συνήθως, είναι πολύ μεγαλύτερο.

Επομένως, για να προκύψουν οι επιθυμητές ιδιότητες των νανοσύνθετων πρέπει καταρχήν να υπάρξει ομογενής διασπορά των νάνο-εγκλεισμάτων μέσα στο μητρικό υλικό χωρίς τη παρουσία συσσωματωμάτων. Για να συμβεί αυτό χρειάζονται συνήθως χρονοβόρες διεργασίες που κοστίζουν καθώς απαιτούν και ακριβό εξοπλισμό.

Φυσικά, τα νανοσύνθετα είναι σχετικά νέα υλικά και συνεχώς αναπτύσσονται μέθοδοι που διευκολύνουν την κατασκευή τους και μειώνουν το κόστος.

Τα νανοϋλικά αποτελούν στο σύνολό τους αντιμαχόμενο ζήτημα στην επιστημονική κοινότητα. Αυτό προκύπτει από το ότι οι ατομικής ή μοριακής κλίμακας διαστάσεις τους μπορεί να είναι επικίνδυνες για τον άνθρωπο και τη φύση. Τα νανοϋλικά μπορούν να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό με μεγάλη ευκολία με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος καρκινογενέσεων, οπότε και πρέπει να τηρούνται οι συνθήκες ασφαλείας. Όπως καθετί νέο, έτσι και τα νανοϋλικά και κατ' επέκταση τα νανοσύνθετα έχουν προσελκύσει τόσο το επιστημονικό όσο και το βιομηχανικό ενδιαφέρον. Η χρήση τους, όμως, πρέπει να είναι ορθολογική, να γίνεται με μέτρο και να στοχεύει στη βελτίωση της ποιότητας ζωής του ανθρώπου και όχι στο υπερκέρδος. Το γεγονός αυτό τονίζεται από επιστήμονες καθώς υπάρχει εμπειρία από το παρελθόν. Για παράδειγμα, τα πλαστικά μπήκαν στη ζωή του ανθρώπου και κατέκλυσαν τον κόσμο χωρίς να υπάρχει ενδιαφέρον για το περιβάλλον και μόνο ύστερα από πολύ μεγάλες πιέσεις χρησιμοποιούνται, πλέον, πλαστικά που είναι ανακυκλώσιμα και φιλικότερα προς το περιβάλλον.

### **3.8 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ**

Τα νανοσύνθετα υλικά έχουν γίνει πλέον αντικείμενο προς χρήση και όχι απλά ένα αντικείμενο επιστημονικής έρευνας. Είναι χαρακτηριστικό πως τα έτη 2006-2007 περίπου 50000 άνθρωποι και 550 εταιρείες στη Γερμανία αναμείχθηκαν με τέτοιου είδους υλικά. Από το 2001 η Toyota χρησιμοποιεί νανοσύνθετα υλικά για την κατασκευή προφυλακτών αυτοκινήτων, ενώ η General Motors το 2002



κατασκεύασε από νανοσύνθετα ένα σύστημα «step assists», για τη διευκόλυνση επιβίβασης και αποβίβασης των ανθρώπων προς και από το αυτοκίνητο, για τα Chevrolet Astro και GMC Safari. Στην περίπτωση των αυτοκινήτων όπως και οποιουδήποτε άλλου μέσου μεταφοράς είναι γνωστό πως το βάρος παίζει καθοριστικό ρόλο στο σχεδιασμό. Έτσι ένα ελαφρύτερο αυτοκίνητο σημαίνει λιγότερα καύσιμα και επομένως μακροπρόθεσμα μικρότερο κόστος ή ακόμη και λιγότερους ρύπους. Τα παραπάνω ικανοποιούνται από τη χρήση νανοσύνθετων υλικών καθώς είναι ελαφρύτερα. Στο βάρος έρχεται να προστεθεί η υψηλότερη αντοχή τόσο σε εφελκυσμό αλλά ακόμη περισσότερο σε διάτμηση σε ευρύ θερμοκρασιακό φάσμα τιμών. Τα νανοσύνθετα υλικά μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε μονωτικά και για περίβλημα καλωδίων καθώς πολλά από αυτά δεν είναι εύφλεκτα. Επιπρόσθετα, τα υλικά αυτά παρουσιάζουν χημική σταθερότητα, κάτι που τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα για επιφάνειες που βρίσκονται σε τοξικό περιβάλλον. Τέλος, λόγω του ότι είναι λιγότερο πορώδη, χρησιμοποιούνται για συσκευασίες τροφίμων, ποτών, κενού αέρος, για την προστασία ιατρικών εξαρτημάτων αλλά και οποιουδήποτε άλλου προϊόντος από εξωτερικούς παράγοντες.

Στην αυτοκινητοβιομηχανία αναφέρθηκαν ήδη κάποιες εφαρμογές που κυρίως έχουν να κάνουν με τα πλεονεκτήματα της μηχανικής συμπεριφοράς των νανοσύνθετων υλικών (προφυλακτήρες). Είναι, όμως, γνωστό ότι η εμφάνιση είναι ένας καθοριστικός παράγοντας στην προώθηση ενός προϊόντος (marketing) όπως και ο χρόνος ζωής. Είναι πολύ σημαντικό, πλέον, για έναν αγοραστή αυτοκινήτου το αυτοκίνητο, ξέχωρα από τη παθητική και ενεργητική ασφάλεια που μπορεί να του προσφέρει να είναι αισθητικά ωραίο και, επιπλέον, να μπορεί να το συντηρήσει και να το προφυλάξει από τους εξωτερικούς περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως την υγρασία και την ακτινοβολία του

ήλιου. Για το σκοπό αυτό έχει κατασκευαστεί στιλβωτικό με την προσθήκη νανοςύνθετων υλικών που προστατεύει τις εξωτερικές επιφάνειες του αυτοκινήτου που είναι κατασκευασμένες από χρώμιο, αλουμίνιο, χάλυβα, ίνες γυαλιού και διάφορα πλαστικά στο εσωτερικό του ενώ παράλληλα τα γυαλίζει. Ταυτόχρονα, η Mercedes (Σχήμα 3.9) αξιοποιεί τη νανοτεχνολογία για τη βαφή των αυτοκινήτων προστατεύοντας έτσι τα μέταλλα από τη διάβρωση, καθώς δεν επιτυγχάνεται η διάχυση των μορίων του νερού αλλά και άλλων μορίων που τελικά καταστρέφουν τα μέταλλα.



**Σχήμα 3.9:** (a) Βαφή από νανοςύνθετα που χρησιμοποιεί η Mercedes, (b) Πλαστικά στο εσωτερικό του αυτοκινήτου κατασκευασμένα από PP ενισχυμένο με PS για την βελτίωση της επιφάνειας και την αποφυγή γρατζουνιών, (c) Στιλβωτικό από νανούλικά που προστατεύει την επιφάνεια του αυτοκινήτου και (d) 3D απεικόνιση καυσίμου DIESEL με προσμίξεις οξειδίων μετάλλων.

Ίσως, όμως, το βασικότερο πλεονέκτημα αυτής της βαφής είναι ότι προστατεύει την επιφάνεια του αυτοκινήτου από τις γρατζουνιές. Τέλος, κατασκευάζονται πλαστικά στο εσωτερικό του αυτοκινήτου τα οποία με τη σειρά τους έχουν καλύτερη ποιότητα επιφάνειας καθώς έχουν καλύτερη όψη και επιπρόσθετα αποφεύγονται οι γρατζουνιές. Τέτοια πλαστικά έχουν κατασκευασθεί από μίξη πολυπροπυλενίου PP (μήτρα) / πολυστυρενίου PS.

Τα νανοσύνθετα υλικά χρησιμοποιούνται και για λόγους υγιεινής. Μερικά χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι η κατασκευή σαπουνιών με νανοσωματίδια αργύρου “*nano-silver particles*” τα οποία έχουν αντιβακτηριδιακή και αντισηπτική δράση, ενώ παράλληλα διατηρούν το δέρμα καθαρό με ευχάριστη υφή. Με την ίδια φιλοσοφία έχουν κατασκευασθεί συσκευές όπως ποντίκια για υπολογιστές με επικάλυψη διοξειδίου του τιτανίου (TiO<sub>2</sub>) και *nano-silver particles*. Τέτοια ποντίκια χρησιμοποιούνται από εταιρείες, σχολεία, νοσοκομεία καθώς εκεί γίνεται χρήση από πολλά άτομα ταυτόχρονα και ο τακτικός καθαρισμός φαντάζει, μάλλον, αδύνατος. Για τον ίδιο λόγο η τεχνολογία αυτή με την αντίστοιχη επικάλυψη χρησιμοποιείται ακόμη και σε πόμολα για πόρτες. Η νέα αυτή τάση «αυτοκαθαρισμού» διευρύνεται και στην ένδυση κύρια για τους αθλητές. Έτσι κατασκευάζονται κάλτσες οι οποίες έχουν αντιβακτηριδιακή, αντιμυκητιακή δράση, ενώ παράλληλα διατηρούν σταθερή τη θερμοκρασία, μειώνουν το στατικό ηλεκτρισμό, πλένονται και το βασικότερο διατηρούν ευχάριστη μυρωδιά (Σχήμα 3.10). Για τους παραπάνω λόγους έχουν κατασκευασθεί είδη υγιεινής κύρια για κοινόχρηστους χώρους επικαλυμμένα με νανοσύνθετα υλικά διατηρώντας τους έτσι «καθαρούς».



**Σχήμα 3.10:** (α) Ποντίκι Η/Υ, (β) κάλτσες και (γ) σαπούνι με χρήση νανοϋλικών και σχεδιαστική φιλοσοφία την αντιβακτηριδιακή, αντιμυκητιακή δράση και την ευχάριστη υφή.

Τέλος, αναφέρεται ενδεικτικά και η αξιοποίηση της νανοτεχνολογίας από τον αθλητισμό. Για παράδειγμα αξιοποιήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα για την κατασκευή μπαστουνιού του γκολφ, μπαστούνια τα οποία είναι σαφώς ανώτερα από τα αντίστοιχα που είναι κατασκευασμένα από τιτάνιο. Η φιλοσοφία είναι ότι κατά το χτύπημα της μπάλας του γκολφ με το μπαστούνι θέλουμε να μεταβιβαστεί, με ελάχιστες απώλειες και ακαριαία, η ενέργεια που θα αποδώσει το μπαστούνι (Σχήμα 3.11).



**Σχήμα 3.11:** (α) Μπαστούνι του γκολφ και (β) ρακέτα του τένις κατασκευασμένα από πολυμερικά νανοςύνθετα ενισχυμένα με νανοσωλήνες άνθρακα για βέλτιστες επιδόσεις.

Μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα και τα φουλερένια στο μέλλον, ακριβώς λόγω των ιδιοτήτων τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε πάρα πολλές εφαρμογές. Αξιοποιώντας τις μηχανικές τους ιδιότητες μπορούν να αξιοποιηθούν σε διάφορες κατασκευές επιτυγχάνοντας πολύ υψηλά όρια αντοχής (σε εφελκυσμό), μεγάλο μέτρο ελαστικότητας με πολύ χαμηλό βάρος. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα που δίδεται παραπάνω με το μπαστούνι του γκολφ, όπου τα συμβατικά υλικά όπως και το πολλά υποσχόμενο Τιτάνιο φαντάζουν μάλλον «μικρά» μπροστά στους νανοσωλήνες άνθρακα. Άλλο παράδειγμα είναι μια ρακέτα του τένις που κατασκευάστηκε από νανοσωλήνες άνθρακα με την ίδια σχεδιαστική φιλοσοφία.



## 4. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΗ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ

Η αριθμητική προσομοίωση των ενισχυμένων με φουλερένια νανοσύνθετων υλικών (*nanocomposites*) πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της Μεθόδου των Πεπερασμένων Στοιχείων. Η επιλογή της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε λόγω του ότι επιτρέπει την εύκολη εισαγωγή στο μοντέλο μιας πληθώρας στοιχείων τύπου γραμμής και όγκου. Για την εφαρμογή της μεθόδου επιλέχθηκε το εμπορικό λογισμικό πακέτο πεπερασμένων στοιχείων Lusas Fea [10].

Η μοντελοποίηση του νανοσύνθετου υλικού έγινε με τη βοήθεια μικρομηχανικής ανάλυσης σύμφωνα με την οποία απαιτείται η μοντελοποίηση μιας περιοδικά επαναλαμβανόμενης στοιχειώδους κυψελίδας και μόνο. Η στοιχειώδης κυψελίδα έχει το πλεονέκτημα ότι έχει μικρό όγκο και δύναται να περιέχει μόνο ένα φουλερένιο εφόσον θεωρηθεί ομοιογενής η διασπορά της ενίσχυσης στη μήτρα. Με τον τρόπο αυτό το υπολογιστικό κόστος μειώνεται δραματικά καθώς δεν απαιτείται η χρήση μεγάλου αριθμού πεπερασμένων στοιχείων.

Για την μοντελοποίηση της στοιχειώδους κυψελίδας απαιτήθηκε η επιμέρους μοντελοποίηση τριών ξεχωριστών φάσεων: α) Της ενίσχυσης (φουλερένιο - *fullerene*), β) της μήτρας (*matrix*) και γ) της διεπιφάνειας (*interface*) μεταξύ μήτρας και ενίσχυσης. Το φουλερένιο μοντελοποιήθηκε ατομιστικά υπό την έννοια ότι λήφθηκε υπόψη η νανογεωμετρία του και οι διατομικές αλληλεπιδράσεις. Αυτό έγινε με τη χρήση τρισδιάστατων ευθύγραμμων στοιχείων τύπου ελατηρίου. Τα στοιχεία αυτά παρείχαν κατάλληλες δυσκαμψίες στις τρεις διευθύνσεις του τοπικού συστήματος συντεταγμένων τους ώστε να καταστεί εφικτή η αξιόπιστη προσομοίωση των διατομικών αλληλεπιδράσεων. Η μήτρα

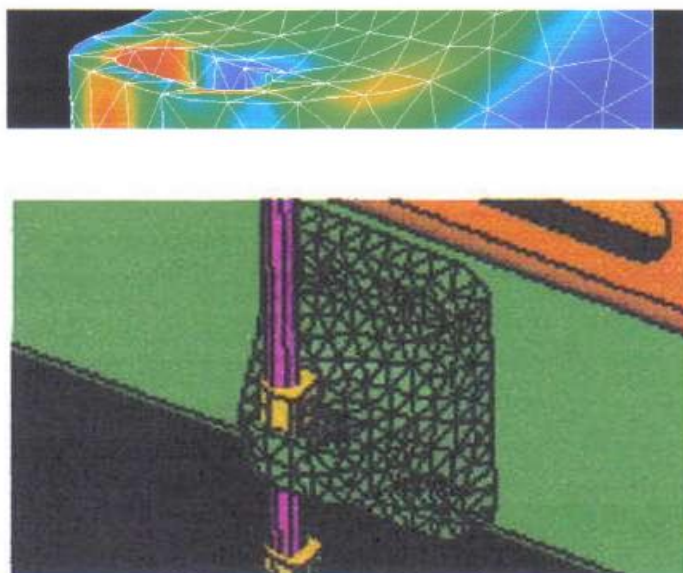
μοντελοποιήθηκε ως συνεχές μέσο με τη χρήση πεπερασμένων στοιχείων όγκου κατάλληλων ισότροπων μακροσκοπικών ιδιοτήτων. Τέλος η διεπιφάνεια μοντελοποιήθηκε με τη χρήση τρισδιάστατων ευθύγραμμων ακτινικών στοιχείων τύπου ελατηρίου, μεταβλητής δυσκαμψίας κατά το μήκος τους.

#### **4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ**

Τα τελευταία σαράντα περίπου χρόνια η εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων, με την χρήση των μαθηματικών, της φυσικής, της εφαρμοσμένης μηχανικής και της πληροφορικής έχει ευρέως εφαρμοστεί στην οικοδομική, σε θερμικά προβλήματα καθώς και στη μελέτη διάδοσης ροής σε ρευστά και προβλήματα διάχυσης. Η διαδικασία της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων συνίσταται σε τρεις σημαντικές φάσεις: (1) την *προεπεξεργασία (pre-processing)*, στην οποία ορίζεται η γεωμετρία του προς επίλυση προβλήματος καθώς οι ιδιότητες των υλικών από τα οποία αποτελείται η υπό ανάλυση κατασκευή, επίσης δημιουργείται το πλέγμα των πεπερασμένων στοιχείων, καθώς και οι συνοριακές συνθήκες του προβλήματος (2) το στάδιο *επίλυσης (solution)*, κατά τη διάρκεια του οποίου το πρόγραμμα επιλύει τις εξισώσεις του πεδίου των πεπερασμένων στοιχείων, και (3) την *μετεπεξεργασία (post-processing)*, στην οποία ο αναλυτής έχει την δυνατότητα επεξεργασίας των αποτελεσμάτων με τη βοήθεια διαγραμμάτων και/ή ισοεπιφανειών και επιπλέον ελέγχει την ακρίβεια της λύσης με μεθόδους στατιστικής ανάλυσης, μελετάει τις τιμές των αρχικών ποσοτήτων (όπως οι μετατοπίσεις και οι τάσεις), και παράγει και εξετάζει τις πρόσθετες ποσότητες (όπως τις εξειδικευμένες τάσεις και



τους δείκτες σφαλμάτων). Το Σχήμα 4.1 δείχνει τυπικά παραδείγματα εφαρμογής της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων σε μηχανολογικά εξαρτήματα. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων είναι πολυάριθμα και σημαντικά. Με τη βοήθεια της μεθόδου αυτής καθορίζεται η πραγματική συμπεριφορά ενός μηχανολογικού εξαρτήματος υπό την επίδραση διαφόρων συνθηκών φόρτισης, και μπορεί επομένως να βελτιωθεί κατασκευαστικά πριν από την κατασκευή του τελικού εξαρτήματος.



**Σχήμα 4.1.** Εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων στην ανάλυση μηχανολογικών κατασκευών.

Μετά την ανάπτυξη ενός λεπτομερειακού πρότυπου σχεδίου CAD το πρόγραμμα των πεπερασμένων στοιχείων μπορεί να διαχωρίσει το πρότυπο σε πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων. Μια υπάρχουσα κατασκευή η οποία απαιτείται να βελτιωθεί κατασκευαστικά, μπορεί να αναλυθεί με τη μέθοδο αυτή, ώστε να επιταχυνθεί η διαδικασία εξέλιξης της και να επέλθει βελτίωση των μηχανικών της ιδιοτήτων με σύγχρονη μείωση του κόστους παραγωγής. Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων

FEA εφαρμόζεται σήμερα με επιτυχία σε μεγάλους τερματικούς σταθμούς υπολογιστών για την επίλυση πολύπλοκων κατασκευαστικών προβλημάτων.

Επίσης σημαντικό είναι να αναφερθούν οι περιορισμοί εφαρμογής της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων σε πρακτικά προβλήματα. Παρόλο που η τιμή των εμπορικών πακέτων λογισμικού και του απαραίτητου υλικού (hardware) μειώνεται, αποτελούν ακόμη μια σημαντική επένδυση για την αριθμητική επίλυση μεγάλων κατασκευαστικών προβλημάτων π.χ. εφαρμογές στην αεροναυπηγική, οικοδομική κλπ.. Η μέθοδος μπορεί να μειώσει την ανάγκη πειραματικής δοκιμής των προϊόντων, αλλά δεν μπορεί να την αντικαταστήσει εντελώς. Πιθανώς το σπουδαιότερο είναι ότι ένας άπειρος χρήστης μπορεί να καταλήξει σε ανακριβή αποτελέσματα, στα οποία και θα βασιστούν οι τελικές αποφάσεις ανάπτυξης της τελικής μορφής ενός προϊόντος. Τα προγράμματα πεπερασμένων στοιχείων είναι απαιτητικά εργαλεία, δεδομένου ότι ο αναλυτής που χρησιμοποιεί τέτοια προγράμματα πρέπει να είναι γνώστης όχι μόνο της θεωρίας ελαστικότητας ή της μηχανικής ρευστών, αλλά επίσης να χειρίζεται με ευελιξία τα εφαρμοσμένα μαθηματικά, την πληροφορική, και να έχει πλήρη γνώση της θεωρίας των πεπερασμένων στοιχείων.

Ποιο όμως λογισμικό πρόγραμμα πεπερασμένων στοιχείων πρέπει να χρησιμοποιήσει ο αναλυτής λεπτομερώς για την επίλυση ενός καθορισμένου προβλήματος; Η απάντηση του ερωτήματος έγκειται στον τύπο επίλυσης του υπό επίλυση προβλήματος και όχι στην προσωπική προτίμηση του, καθ' όσον τα υπάρχοντα εμπορικά λογιστικά προγράμματα είναι προορισμένα για την επίλυση ορισμένης κατηγορίας προβλημάτων, δηλαδή κάθε πρόγραμμα επιλύει με ακρίβεια μια ορισμένη ομάδα προβλημάτων π.χ. μερικά προγράμματα λύνουν προβλήματα ρευστομηχανικής, άλλα δε επιτυγχάνουν με ακρίβεια την

στατική μελέτη των κτιρίων. Ο υπολογιστής ο οποίος θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί εξαρτάται από τον τύπο της ανάλυσης. Ένα τυπικό πρόβλημα πεπερασμένων στοιχείων απαιτεί ένα γρήγορο, σύγχρονο υποσύστημα δίσκων για την επίτευξη της επιθυμητής απόδοσης. Οι απαιτήσεις μνήμης εξαρτώνται από το πρόγραμμα που χρησιμοποιείται κατά περίπτωση, αλλά προκειμένου να επιτευχθεί επαρκής απόδοση, ένας υπολογιστής με 128 έως 512 Mbytes μνήμης ανά χρήστη είναι μια αποδεκτή λύση. Καθ' όσον η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων επιλύει ένα πολύ μεγάλο αριθμό γραμμικών εξισώσεων πρέπει ο υπολογιστής να διαθέτει μεγάλη χωρητικότητα μνήμης για να μπορεί να αποθηκεύσει όλα τα δεδομένα του προβλήματος κατά το στάδιο της επεξεργασίας και ανάλυσης των αποτελεσμάτων. Εφ' όσον οι αριθμητικές αναλύσεις προβλημάτων με πεπερασμένα στοιχεία μπορεί να διαρκούν αρκετές ώρες στα γρηγορότερα συστήματα, έτσι η υπολογιστική ισχύς είναι παράγοντας ουσιαστικής σημασίας.

#### **4.1.1 Προεπεξεργασία**

Όπως αναφέρθηκε και πιο πάνω, η ανάλυση με πεπερασμένα στοιχεία αποτελείται από τις φάσεις της προεπεξεργασίας, της επίλυσης και της μετεπεξεργασίας. Οι στόχοι είναι να αναπτυχθεί ένα κατάλληλο πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων, να οριστούν οι κατάλληλες ιδιότητες υλικού, και να εφαρμοστούν οι οριακές συνθήκες υπό μορφή περιορισμών και φορτίων.

Το πλέγμα των πεπερασμένων στοιχείων υποδιαιρεί τη γεωμετρία σε στοιχεία τα οποία συνδέονται μεταξύ τους στους κόμβους. Οι κόμβοι που είναι στην πραγματικότητα σημειακές θέσεις στο χώρο, βρίσκονται γενικά στα κορυφές των στοιχείων. Για μια δισδιάστατη (2D) ανάλυση, ή μια τρισδιάστατη (3D) ανάλυση λεπτού κελύφους, τα στοιχεία είναι

ουσιαστικά 2D, αλλά μπορούν να στρεβλωθούν ελαφρώς για να προσαρμοστούν σε μια τρισδιάστατη επιφάνεια. Ένα παράδειγμα είναι το -γραμμικό τετράπλευρο στοιχείο επίπεδου λεπτού κελύφους. Ο όρος επίπεδο λεπτό κέλυφος αναφέρεται ουσιαστικά στην κλασική θεωρία των επίπεδων κελυφών, ο όρος γραμμικός καθορίζει την παρεμβολή των μαθηματικών ποσοτήτων δηλαδή γεωμετρικών συνιστωσών, μετατοπίσεων, παραμορφώσεων και τάσεων, κατά μήκος του στοιχείου, και ο όρος τετράπλευρος περιγράφει τη γεωμετρία του στοιχείου. Το Σχήμα 4.2 δείχνει τον διαχωρισμό ενός προτύπου σε πλέγμα τρισδιάστατων πεπερασμένων στοιχείων.



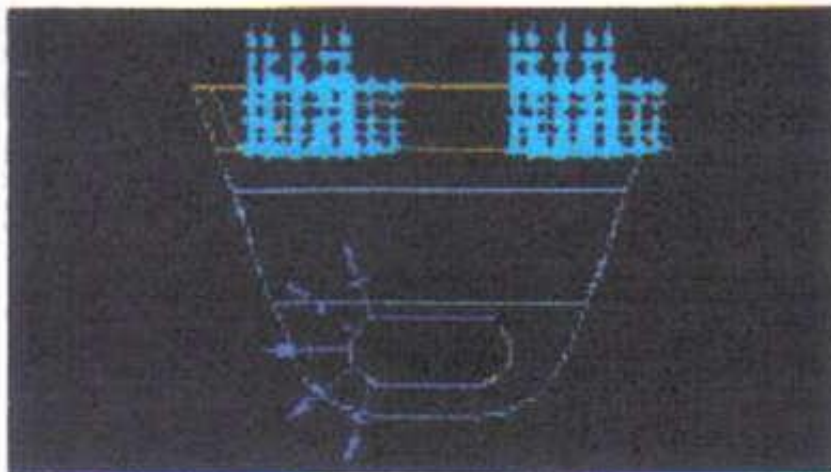
**Σχήμα 4.2:** Πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων.

Για μια τρισδιάστατη στερεά ανάλυση, τα στοιχεία έχουν φυσικό πάχος στις τρεις διαστάσεις τους. Τα κοινά παραδείγματα περιλαμβάνουν το στερεό γραμμικό παραλληλεπίπεδο και τα στερεά παραβολικά τετραεδρικά στοιχεία. Επιπλέον, υπάρχουν πολλά ειδικά στοιχεία, όπως τα αξονοσυμμετρικά για τις περιπτώσεις όπου η γεωμετρία, οι ιδιότητες του υλικού και οι οριακές συνθήκες είναι συμμετρικές ως προς τον άξονα. Οι βαθμοί ελευθερίας του προτύπου ορίζονται στους κόμβους. Τα στερεά στοιχεία έχουν γενικά τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο (δηλ. τρεις μετατοπίσεις). Οι περιστροφές ολοκληρώνονται μέσω των

μετατοπίσεων ομάδων κόμβων σχετικά με άλλους κόμβους. Τα στοιχεία κελυφών, έχουν έξι βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο: τρεις μετατοπίσεις και τρεις περιστροφές. Η προσθήκη περιστροφικού βαθμού ελευθερίας επιτρέπει την αξιολόγηση των ποσοτήτων μέσω του επίπεδου κελύφους, όπως οι καμπτικές τάσεις λόγω της περιστροφής ενός κόμβου σχετικά με άλλο. Κατά συνέπεια, για τις δομές στις οποίες η κλασική θεωρία λεπτών κελυφών είναι μια έγκυρη προσέγγιση, η πρόσθεση ενός επιπλέον βαθμού ελευθερίας σε κάθε κόμβο, παρακάμπτει την ανάγκη της προτυποποίησης του φυσικού πάχους. Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας σε κάθε κόμβο εξαρτάται επίσης από τον τύπο της ανάλυσης. Για μια θερμική ανάλυση, παραδείγματος χάριν, μόνο η θερμοκρασία υπάρχει σε κάθε κόμβο, επομένως έχουμε ένα και μοναδικό βαθμό ελευθερίας για κάθε κόμβο.

Η ανάπτυξη του πλέγματος είναι συνήθως η πιο χρονοβόρα διαδικασία στην ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων. Στο παρελθόν, οι θέσεις των κόμβων καθορίζονταν χειροκίνητα ώστε να προσεγγιστεί η γεωμετρία. Η πιο σύγχρονη προσέγγιση είναι να αναπτυχθεί το πλέγμα άμεσα στη γεωμετρία CAD, η οποία μπορεί να είναι α) δικτύωμα, με σημεία και καμπύλες να αντιπροσωπεύουν τα όρια της γεωμετρίας, β) επιφανειακή, με επιφάνειες οι οποίες καθορίζουν τα όρια της γεωμετρίας, ή γ) στερεά, καθορίζοντας έναν όγκο ο οποίος συνθέτει τη γεωμετρία. Η στερεά γεωμετρία προτιμάται, αλλά συχνά η επιφανειακή γεωμετρία μπορεί να δημιουργήσει ένα σύνθετο μίγμα το οποίο δεν θα μπορέσει να αποδοθεί από τη στερεά γεωμετρία. Συγχρόνως με την ακριβή απόδοση της γεωμετρίας, θα πρέπει να εφαρμοστεί και μια απλούστευση της σε σημεία μη σημαντικά για τα τελικά αποτελέσματα, ώστε να εξοικονομηθεί χρόνος κατά την επίλυση του προβλήματος. Η εμπειρία των αναλυτών εδώ είναι ουσιαστική.

Η γεωμετρία διαχωρίζεται με έναν αλγόριθμο ταξινόμησης ή έναν αυτόματο αλγόριθμο ελεύθερου διαχωρισμού. Ο πρώτος ταξινομεί ένα ορθογώνιο πλέγμα επάνω σε μια γεωμετρική περιοχή, η οποία πρέπει να έχει το σωστό αριθμό πλευρών. Τα ταξινομημένα πλέγματα μπορούν να χρησιμοποιήσουν το ακριβές στερεό γραμμικό τρισδιάστατο στοιχείο παραλληλεπίπεδου, αλλά μπορούν να είναι πολύ χρονοβόρο, εάν όχι αδύνατο, να εφαρμοστούν για μια σύνθετη γεωμετρία. Ο ελεύθερος διαχωρισμός υποδιαιρεί αυτόματα τις περιοχές σε επιμέρους στοιχεία, με τα πλεονεκτήματα του γρήγορου διαχωρισμού, της εύκολης μεταβίβασης του μεγέθους του πλέγματος (για ένα πυκνότερο πλέγμα στις περιοχές μεγάλης κλίσης), και των προσαρμοστικών ικανοτήτων. Τα μειονεκτήματα περιλαμβάνουν την παραγωγή τεράστιων προτύπων και την παραγωγή διαστρεβλωμένων στοιχείων. Είναι πάντα σημαντικό να ελεγχθεί η στοιχειώδης διαστρέβλωση πριν από την επίλυση. Τα αποδεκτά επίπεδα διαστρέβλωσης εξαρτώνται από τον επιλυτή που χρησιμοποιείται. Μια από τις πολλές εφαρμογές των οριακών συνθηκών σε πρακτικά προβλήματα δείχνεται στο Σχήμα 4.3.



**Σχήμα 4.3:** Εφαρμογή των οριακών συνθηκών.

Οι ιδιότητες των υλικών που απαιτούνται ποικίλλουν με τον τύπο επίλυσης. Μια γραμμική στατική ανάλυση, παραδείγματος χάριν, θα απαιτήσει το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, το λόγο Poisson και ίσως και την πυκνότητα υλικού. Κάποια παραδείγματα των περιορισμών δηλώνουν μια κομβική μετατόπιση ή μια θερμοκρασία. Τα φορτία περιλαμβάνουν τις δυνάμεις, τις πιέσεις και τη ροή θερμότητας. Είναι προτιμητέο να εφαρμοστούν οι οριακές συνθήκες στη γεωμετρία CAD, με το πρόγραμμα πεπερασμένων στοιχείων να τις μεταφέρει στο πρότυπο, για να επιτρέψει την απλούστερη εφαρμογή των προσαρμοστικών αλγορίθμων και των αλγορίθμων βελτιστοποίησης.

#### 4.1.2 Επίλυση του προβλήματος

Ενώ οι φάσεις προεπεξεργασίας και μετεπεξεργασίας της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων είναι χρονοβόρες για τον αναλυτή, η λύση είναι συνήθως μια μαζική επεξεργασία, και είναι απαιτητική σε υπολογιστικούς πόρους. Οι κύριες εξισώσεις συγκεντρώνονται και λύνονται αριθμητικά π.χ. με την μέθοδο (Gauss, Seidel, Jacobi κτλ) Η διαδικασία εξαρτάται όχι μόνο από τον τύπο ανάλυσης (π.χ. στατική ή δυναμική), αλλά και από τον τύπο και τις ιδιότητες των στοιχείων του προτύπου, τις ιδιότητες του υλικού και τις οριακές συνθήκες. Στην περίπτωση μιας γραμμικής στατικής δομικής ανάλυσης, οι εξισώσεις των πεπερασμένων στοιχείων είναι της μορφής:

$$\mathbf{Ku} = \mathbf{f} \quad (4.1)$$

όπου το  $\mathbf{K}$  είναι το μητρώο δυσκαμψίας του συστήματος,  $\mathbf{u}$  το διάνυσμα επικόμβιων μετατοπίσεων/, και το διάνυσμα  $\mathbf{f}$  περιέχει επικόμβιες δυνάμεις. Η σχέση παραμόρφωσης-μετατόπισης μπορεί να εισαχθεί στην

σχέση τάσης-παραμόρφωσης για να εκφράσει την τάση σαν συνάρτηση των μετατοπίσεων. Στις περιπτώσεις συμβατότητας των τάσεων και παραμορφώσεων, οι διαφορικές εξισώσεις ισορροπίας σε συνδυασμό με τις οριακές συνθήκες, καθορίζουν την μοναδική λύση των άγνωστων μετατοπίσεων, η οποία καθορίζει τις παραμορφώσεις και τάσεις μέσα στο υλικό. Οι πιθανότητες της αναλυτικής επίλυσης των εξισώσεων της μηχανικής είναι μικρές ακόμη και για την πιο απλή γεωμετρία της κατασκευής, ως εκ τούτου παρουσιάζεται η ανάγκη της κατά προσέγγιση αριθμητικής επίλυσης των.

Ένα πλέγμα πεπερασμένων στοιχείων είναι μια σχέση μετατόπισης-κομβικής μετατόπισης, η οποία, μέσω της μεθόδου της παρεμβολής καθορίζει τη μετατόπιση οπουδήποτε σε ένα στοιχείο όταν δίδονται οι τιμές των κομβικών βαθμών ελευθερίας. Εισάγοντας αυτήν την σχέση στη σχέση παραμορφώσεων-μετατοπίσεων, μπορούμε να εκφράσουμε την παραμόρφωση σα συνάρτηση των κομβικών μετατοπίσεων, με βάση τη μέθοδο της παρεμβολής. Υπενθυμίζοντας ότι η έκφραση για την δυναμική ενέργεια ενός ελαστικού σώματος περιλαμβάνει ένα ολοκλήρωμα για την αποθηκευμένη ενέργεια παραμόρφωσης (εξαρτώμενη από το πεδίο των παραμορφώσεων) και τα ολοκληρώματα για το έργο που παράγεται από τις εξωτερικές δυνάμεις (εξαρτώμενα από τα πεδία των μετατοπίσεων), μπορούμε επομένως να εκφράσουμε τη δυναμική ενέργεια του συστήματος σα συνάρτηση των κομβικών μετατοπίσεων.

Εφαρμόζοντας την αρχή της ελάχιστης δυναμικής ενέργειας, θέτουμε με το μηδέν τη μερική παράγωγο της δυναμικής ενέργειας, αναφορικά με το διάνυσμα των κομβικών βαθμών ελευθερίας, οπότε προκύπτει ένα άθροισμα ολοκληρωμάτων ακαμψίας για κάθε στοιχείο, που πολλαπλασιάζεται με το κομβικό διάνυσμα μετατοπίσεων, είναι ίσο με το άθροισμα των ολοκληρωμάτων φόρτισης. Το κάθε ολοκλήρωμα



ακαμψίας αποδίδει ένα μητρώο ακαμψίας κάθε στοιχείου, που αθροίζονται για να παραγάγουν το μητρώο ακαμψίας του συστήματος, και το άθροισμα των ολοκληρωμάτων των φορτίων παράγουν το εφαρμοσμένο διάνυσμα φόρτισης με αποτέλεσμα την σχέση (4.1). Στην πράξη, οι κανόνες ολοκλήρωσης εφαρμόζονται στα στοιχεία, τα φορτία εμφανίζονται στο διάνυσμα  $\mathbf{f}$ , και οι κομβικοί βαθμοί ελευθερίας εμφανίζονται στο διάνυσμα  $\mathbf{U}$ .

Οι μέθοδοι επίλυσης των εξισώσεων με τη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων είναι άφθονες. Στην περίπτωση του γραμμικής στατικής εξίσωσης, η αντιστροφή του  $\mathbf{K}$  είναι υπολογιστικά δαπανηρή και αριθμητικά ασταθής. Μια καλύτερη τεχνική είναι η απαλοιφή Cholesky, μια μορφή της τεχνικής Gauss, και μια δευτερεύουσα παραλλαγή της απαλοιφής LDU. Το μητρώο δυσκαμψίας  $\mathbf{K}$  μπορεί να παραγοντοποιηθεί αποτελεσματικά σε LDU, όπου το μητρώο  $\mathbf{L}$  είναι κάτω τριγωνικό, το  $\mathbf{D}$  διαγώνιο, και το  $\mathbf{U}$  άνω τριγωνικό, με αποτέλεσμα να ισχύει η σχέση:

$$\mathbf{LDU}\mathbf{u} = \mathbf{f} \quad (4.2)$$

Δεδομένου ότι τα μητρώα  $\mathbf{L}$  και  $\mathbf{D}$  αντιστρέφονται με ευκολία, και το  $\mathbf{U}$  είναι άνω τριγωνικό, το διάνυσμα  $\mathbf{u}$  μπορεί να καθοριστεί από την μέθοδο αντικατάστασης προς τα πίσω. Μια άλλη δημοφιλής προσέγγιση είναι η μέθοδος κυματομορφής, η οποία συγκεντρώνει και συγχρόνως μειώνει τις εξισώσεις. Μερικές από τις καλύτερες σύγχρονες μεθόδους λύσης υιοθετούν τις τεχνικές αραιών μητρώων (δηλ. Μητρώων) που έχουν πολλά μηδενικά στοιχεία). Επειδή οι ακαμψίες μεταξύ κόμβων είναι διάφορες του μηδενός μόνο για τα κοντινά ζευγάρια κόμβων, το μητρώο δυσκαμψίας έχει έναν μεγάλο αριθμό μηδενικών καταχωρήσεων. Αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να μειωθεί ο

χρόνος επίλυσης όπως και τον απαιτούμενο αποθηκευτικό χώρο κατά ένα παράγοντα ακόμη και μεγαλύτερο του 9. Το βασικό σημείο είναι ότι ο αναλυτής πρέπει να κατανοήσει την τεχνική επίλυσης η οποία εφαρμόζεται κάθε φορά.

Η δυναμική ανάλυση για πάρα πολλούς αναλυτές σημαίνει φασματική ανάλυση. Η γνώση των φυσικών συχνοτήτων και των μορφών φάσματος μιας κατασκευής μπορεί να είναι αρκετή στην περίπτωση μιας απλής δόνησης. Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων χρησιμοποιείται για να ερευνήσει τις επιδράσεις της μάζας, ακαμψίας και απόσβεσης. Όταν ερευνάται ένα μελλοντικό προϊόν, ή ένα υπάρχον σχεδιασμένο υλικό με πολλαπλούς τρόπους διέγερσης, θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η προσομοίωση μιας εξαναγκασμένης ταλάντωσης ώστε να εφαρμόσει την προσδοκούμενη μεταφορά ή την συχνότητα για να υπολογίσει τη μετατόπιση και ακόμη και τη δυναμική ενέργεια σε κάθε βήμα.

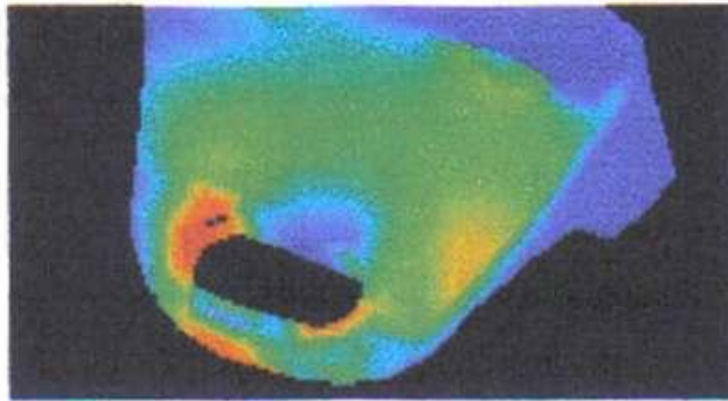
#### **4.1.3 Μετεπεξεργασία**

Αφότου έχει προετοιμαστεί ένα πρότυπο πεπερασμένων στοιχείων και έχει ελεγχθεί, αφότου έχουν εφαρμοστεί οι φορτίσεις και οι οριακές συνθήκες, και το πρόβλημα έχει επιλυθεί, το επόμενο βήμα είναι να ερευνηθούν τα αποτελέσματα της ανάλυσης. Αυτή η δραστηριότητα είναι γνωστή ως φάση μετεπεξεργασία της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων.

Η μετεπεξεργασία αρχίζει με έναν λεπτομερή έλεγχο για τα προβλήματα που μπορεί να είχαν εμφανιστεί κατά τη διάρκεια της λύσης. Τα περισσότερα προγράμματα επίλυσης (solvers) παρέχουν ένα αρχείο το γνωστό log file, στο οποίο πρέπει να αναζητηθούν προειδοποιήσεις ή λάθη, και το οποίο θα παράσχει επίσης ένα ποσοτικό

μέτρο για το πόσο σωστά έγιναν οι διαδικασίες κατά τη διάρκεια της λύσης. Έπειτα, τα φορτία αντίδρασης στους περιορισμένους κόμβους πρέπει να αθροιστούν και να εξεταστούν ως "έλεγχος λογικότητας". Τα φορτία αντίδρασης που δεν ισορροπούν την συνισταμένη των εφαρμοσμένων φορτίων για μια γραμμική στατική ανάλυση πρέπει να δημιουργήσουν αμφιβολία για την ισχύ άλλων αποτελεσμάτων.

Μόλις ελεγχθεί η λύση ώστε να εξαλειφθούν τα αριθμητικά προβλήματα, μπορούν πλέον να εξεταστούν οι ποσότητες που παρέχουν ενδιαφέρον. Υπάρχουν διαθέσιμες πολλές επιλογές απεικόνισης, η επιλογή των οποίων εξαρτάται από τη μαθηματική μορφή της ποσότητας καθώς επίσης και φυσικής έννοιάς της. Παραδείγματος χάριν, η μετατόπιση του κόμβου ενός στερεού γραμμικού παραλληλεπιπέδου στοιχείου είναι ένα χωρικό διάνυσμα 3-συνιστωσών, και η ολική μετατόπιση του προτύπου απεικονίζεται συχνά με την ταυτόχρονη επίδειξη του παραμορφωμένου προτύπου πάνω στο αρχικό πρότυπο. Ένα παράδειγμα απεικόνισης των αποτελεσμάτων μιας ανάλυσης, φαίνεται στο Σχήμα 4.4. Οι δυναμικές ικανότητες απεικόνισης και οι ικανότητες απεικόνισης με κίνηση βοηθούν πολύ στην κατανόηση του σχεδίου παραμόρφωσης. Τα κύρια διανύσματα τάσεων μπορούν να απεικονιστούν ως χρωματικά κωδικοποιημένα βέλη, απεικονίζοντας τόσο την κατεύθυνση όσο και το μέγεθος. Το μέγεθος της κύριων τάσεων ή το μέγεθος μιας τάσεως αστοχίας, όπως η τάση Von Mises, μπορεί να απεικονιστεί στο πρότυπο ως χρωματικές ζώνες. Όταν αυτός ο τύπος επίδειξης αντιμετωπίζεται ως τρισδιάστατο αντικείμενο που υποβάλλεται σε πηγές φωτός, η προκύπτουσα εικόνα είναι γνωστή ως σκιασμένη απεικόνιση τάσεων. Το μέγεθος μετατοπίσεων μπορεί επίσης να απεικονιστεί από τις χρωματικές ζώνες, αλλά αυτό ενδεχομένως να οδηγήσει στην παρερμηνεία του ως απεικόνιση τάσεων.



**Σχήμα 4.4:** Απεικόνιση αποτελεσμάτων ανάλυσης με πεπερασμένα στοιχεία.

Ένας τομέας της μετεπεξεργασίας που κερδίζει γρήγορα έδαφος είναι αυτός της προσαρμοστικής ανακατανομής του πλέγματος. Οι κανόνες λάθους όπως η ενεργειακή πυκνότητα παραμόρφωσης χρησιμοποιούνται ώστε να ανακατανεύμουν το πλέγμα του προτύπου, τοποθετώντας ένα πυκνότερο πλέγμα στις περιοχές που χρειάζονται τη βελτίωση και ένα πιο αραιό πλέγμα στους τομείς όπου δεν χρειάζεται. Η προσαρμοστικότητα απαιτεί μια συνειρμική σύνδεση μεταξύ του προτύπου και της γεωμετρίας CAD, και λειτουργεί καλύτερα εάν οι οριακές συνθήκες μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα στη γεωμετρία.

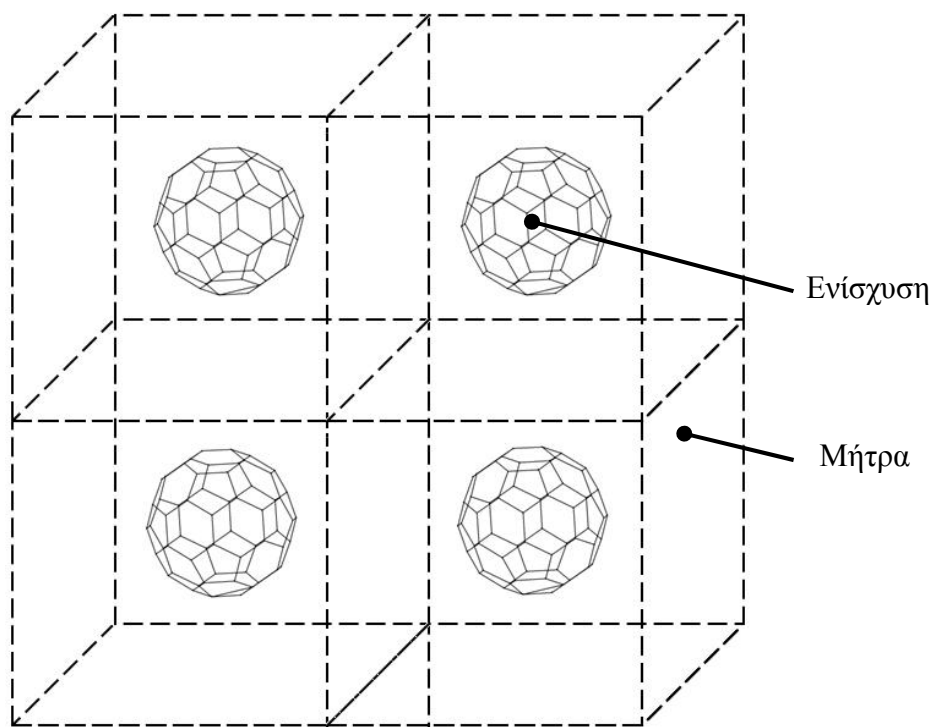
Η βελτιστοποίηση είναι ένας άλλος τομέας ο οποίος απολαμβάνει την πρόσφατη πρόοδο. Με βάση τις τιμές των διάφορων αποτελεσμάτων, το πρότυπο τροποποιείται αυτόματα σε μία προσπάθεια να ικανοποιηθούν ορισμένα κριτήρια απόδοσης και επιλύεται πάλι. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται έως ότου ικανοποιείται κάποιο κριτήριο σύγκλισης. Η βελτιστοποίηση μορφής είναι πιο σύνθετη, με τα όρια της γεωμετρίας του προτύπου να τροποποιούνται. Αυτό επιτυγχάνεται καλύτερα με τη χρησιμοποίηση των οδηγών διαστάσεων ως παραμέτρους βελτιστοποίησης, αλλά η ποιότητα πλέγματος σε κάθε επανάληψη μπορεί να μην είναι η ενδεικνύμενη.

Η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων είναι μια σχετικά πρόσφατη μέθοδος η οποία στις μέρες μας έχει εξελιχθεί αρκετά, ειδικά για τη δομική και θερμική ανάλυση. Οι δαπάνες για την εφαρμογή της τεχνολογίας αυτής στις καθημερινές μελέτες των εταιριών έχουν μειωθεί, ενώ οι ικανότητες των προγραμμάτων αυτών επεκτείνονται συνεχώς. Η μέθοδος δίνει τη δυνατότητα παραγωγής προϊόντων υψηλότερης ποιότητας σε μικρότερο χρονικό διάστημα και με μικρότερη πιθανότητα αστοχίας.

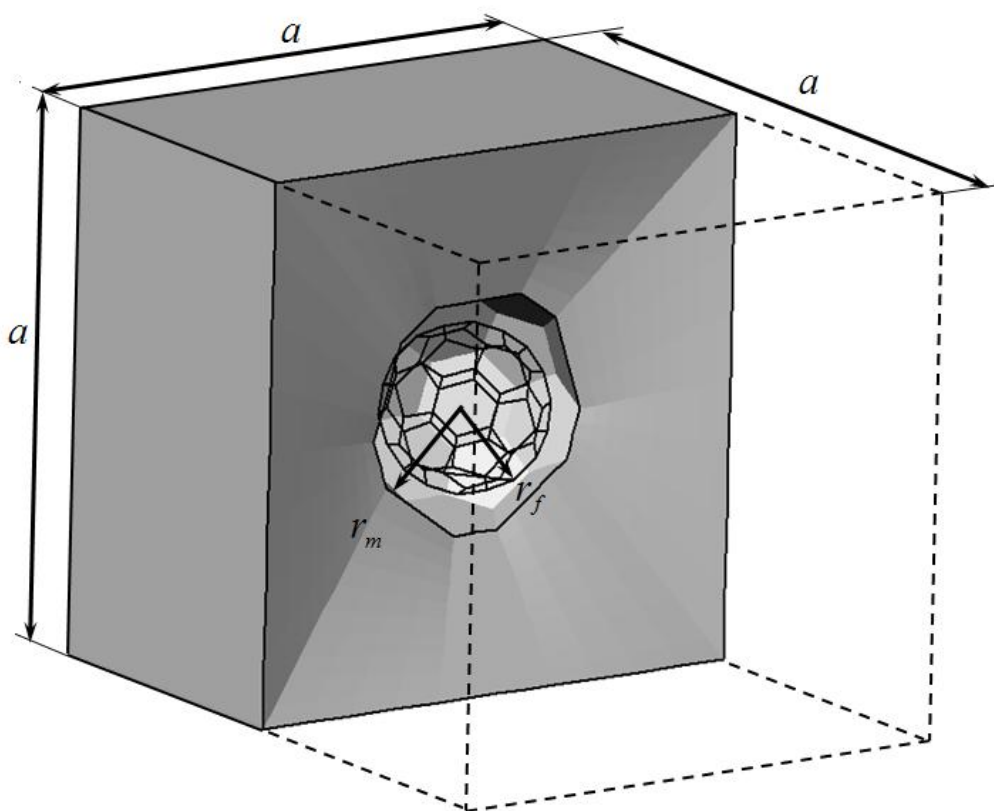
## 4.2 ΜΙΚΡΟΜΗΧΝΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στη παρούσα μελέτη, για την απλούστευση του αριθμητικού μοντέλου, γίνεται η θεώρηση ότι ένα συγκεκριμένο είδος φουλερενίων αποτελεί τη φάση ενίσχυσης και ότι τα νανοσωματίδια ενίσχυσης είναι κατανεμημένα ομοιόμορφα στο εσωτερικό της μήτρας. Θεωρείται δηλαδή ότι η κατανομή της ενίσχυσης στο νανοςύνθετο υλικό παρουσιάζει περιοδική επαναληψιμότητα κατά τον τρόπο που υποδεικνύει το Σχήμα 4.5.

Με τον τρόπο αυτό δύναται να πραγματοποιηθεί μικρομηχανική ανάλυση κατά την οποία αναλύεται αποκλειστικά ένα στοιχειώδες κύτταρο το οποίο επαναλαμβάνεται περιοδικά στο εσωτερικό του συνολικού όγκου του νανοςύνθετου. Εξαιτίας του γεγονότος ότι η νανοενίσχυση έχει σφαιρικό σχήμα και εφόσον θεωρηθεί ότι οι μικρότερες δυνατές αποστάσεις μεταξύ των διασπαρμένων στη μήτρα φουλερενίων είναι ίσες και στις τρεις διευθύνσεις, το στοιχειώδες κύτταρο όγκου θα έχει κυβικό σχήμα όπως ακριβώς απεικονίζει το Σχήμα 4.6.



**Σχήμα 4.5:** Περιοδική διασπορά της ενίσχυσης (φουλερενίου) στο εσωτερικό της μήτρας.



**Σχήμα 4.6:** Στοιχειώδες κύτταρο όγκου του νανοσύνθετου υλικού.

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα η σχεδόν σφαιρική φλοιώδη νανοδομή του φουλερενίου αναπτύσσεται πάνω σε μια μέση σφαιρική επιφάνεια ακτίνας  $r_f$ . Η συγκεκριμένη ακτίνα παρέχεται από τη μοριακή χημεία για κάθε τύπο φουλερενίου. Πάνω στην επιφάνεια αυτή θεωρείται ότι είναι τοποθετημένα τα «κέντρα» των ατόμων άνθρακα C τα οποία αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Το πάχος του φλοιού του φουλερενίου ορίζεται ίσο με την διαστρωματική απόσταση του γραφίτη, δηλαδή ίσο με  $t_f = 0.34\text{nm}$ .

Το κλάσμα όγκου (*volume fraction*)  $V_{fr}$  του στοιχειώδους κυττάρου και άρα ολόκληρου του νανοςύνθετου ορίζεται ως ο λόγος του όγκου που καταλαμβάνει η ενίσχυση  $V_f$  προς τον συνολικό όγκο του κυττάρου  $V_{tot}$  :

$$V_{fr} = \frac{V_f}{V_{tot}} = \frac{4pr_f^2t}{a^3} \quad (4.3)$$

όπου  $a$  είναι η πλευρά του κυβικού κυττάρου (βλέπε Σχήμα 4.5).

Για τον πλήρη γεωμετρικό ορισμό του στοιχειώδους κυττάρου ανάλυσης αρκεί ο προσδιορισμός της πλευράς  $a$ . Για να καταστεί αυτό εφικτό αρκεί να είναι γνωστό το κλάσμα όγκου  $V_{fr}$  του νανοςύνθετου υλικού καθώς από την Εξίσωση (4.3), προκύπτει:

$$a = \sqrt[3]{\frac{4pr_f^2t}{V_{fr}}} \quad (4.4)$$

Να τονισθεί ότι στην παρούσα ανάλυση θεωρήθηκαν μικρά κλάσματα όγκου ούτως ώστε να προκύψουν μεγάλες αποστάσεις μεταξύ

των ενισχύσεων και να αγνοηθούν έτσι τυχόν αλληλεπιδράσεις μεταξύ των νανοσωματιδίων ενίσχυσης.

### 4.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ

#### 4.3.1 Μετασηματισμός θεμελιώδους εξίσωσης δυναμικής ενέργειας

Για την αριθμητική προσομοίωση της ελαστικής μηχανικής συμπεριφοράς των φουλερενίων χρησιμοποιήθηκαν οι εξισώσεις δυναμικής ενέργειας που διέπουν τις διατομικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται στη νανοδομή τους. Σύμφωνα με τη μοριακή χημεία, η συνολική δυναμική ενέργεια των φουλερενίων λόγω των διατομικών τους αλληλεπιδράσεων, υποθέτοντας μικρές παραμορφώσεις και υιοθετώντας της πιο απλές αρμονικές μορφές, δίνεται από την συνάρτηση [11]:

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

όπου ο όρος  $U_r$  εκφράζει την ενέργεια λόγω του εφελκυσμού των δεσμών, ο όρος  $U_\theta$  εκφράζει την ενέργεια λόγω κάμψης της γωνίας των δεσμών και ο όρος  $U_\tau$  την ενέργεια λόγω στρέψης γωνίας των δεσμών και την περιστροφή τους εκτός επιπέδου. Οι παραπάνω ενέργειες δίνονται από τις ακόλουθες εκφράσεις, αντίστοιχα [12]:

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



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

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

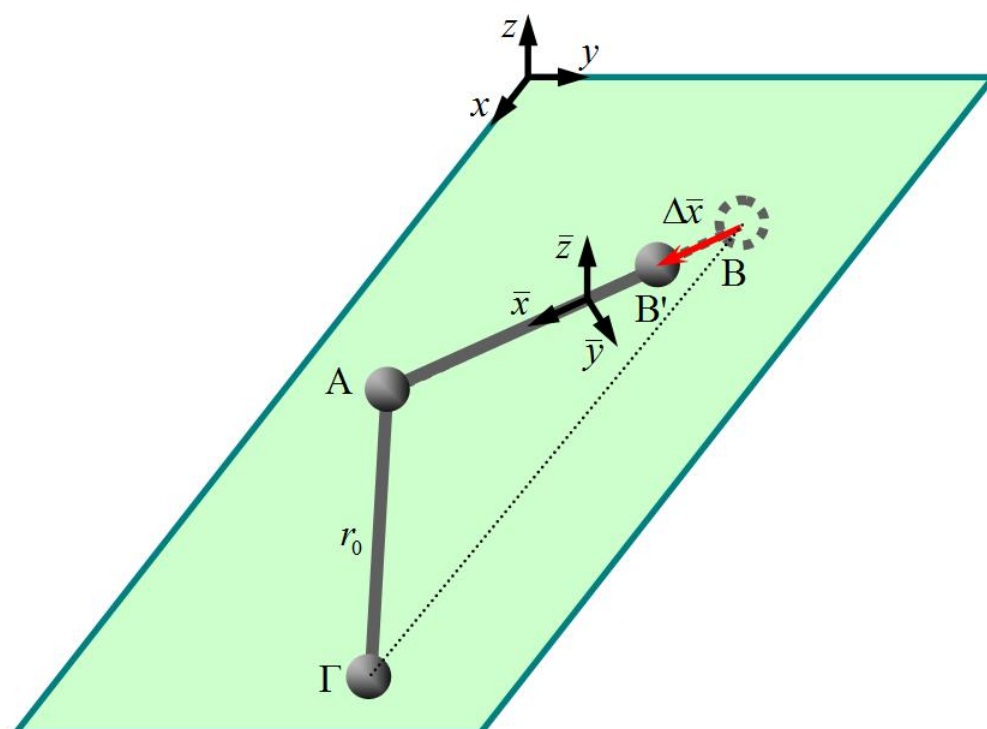
όπου  $k_r$ ,  $k_\theta$  και  $k_t$  είναι οι σταθερές δύναμης ένεκα του εφελκυσμού των δεσμών, της κάμψης της γωνίας των δεσμών, της στρέψης της γωνίας των δεσμών, αντίστοιχα και  $\Delta r$ ,  $\Delta \theta$  και  $\Delta \varphi$  εκφράζουν τη μεταβολή του μήκους του δεσμού, την μεταβολή της γωνίας κάμψης των δεσμού και τη μεταβολή της γωνίας στρέψης των δεσμών, αντίστοιχα. Οι τιμές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι  $k_r = 652 \text{ nN nm}^{-1}$ ,  $k_\theta = 0.876 \text{ nN nm rad}^{-2}$  και  $k_t = 0.278 \text{ nN nm rad}^{-2}$  [13].

Για την μοντελοποίηση των φουλερενίων απαιτείται αρχικά η εισαγωγή της γεωμετρίας τους. Για το λόγο αυτό, τα άτομα άνθρακα ορίζονται στο μοντέλο ως σημεία με τη βοήθεια γνωστών συντεταγμένων εκφρασμένες σε ένα παγκόσμιο σύστημα συντεταγμένων  $(x,y,z)$ . Είναι προφανές ότι ένα φουλερένιο ανεξαρτήτου μεγέθους μπορεί να χωρισθεί σε συγκεκριμένο αριθμό νανοδομών άνθρακα αποτελούμενων από δύο διαδοχικούς ομοιοπολικούς δεσμούς C-C και άρα τρία άτομα C. Οι νανοδομές αυτές θα καλούνται από εδώ και στο εξής C-C-C. Επομένως γίνεται κατανοητό ότι αρκεί η ανάλυση μιας τέτοιας νανοδομής προκειμένου να προσομοιωθεί ένα πλήρες φουλερένιο.

Προτού εισαχθούν οι εκφράσεις δυναμικής ενέργειας στη αριθμητική μοντελοποίηση των προαναφερόμενων νανοδομών C-C-C, θα πρέπει αρχικά να εκφραστούν σε κατάλληλα νέα τοπικά συστήματα συντεταγμένων. Ας υποθέσουμε ότι η αποτελούμενη από τρία άτομα άνθρακα, νανοδομή C-C-C του Σχήματος 4.7 βρίσκεται σε ισορροπία.

Έστω ότι οι αρχικές θέσεις των ατόμων του άνθρακα δηλώνονται

με τα γράμματα A, B και Γ και ορίζονται στο απεικονιζόμενο παγκόσμιο καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων  $(x,y,z)$ . Οι αποστάσεις AB και AΓ είναι προφανώς ίσες με το μήκος ομοιοπολικού δεσμού  $r_0$  μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Το Σχήμα 4.7 παρουσιάζει τον εφελκυσμό του ενός δεσμού που οδηγεί σε παραμόρφωση της C-C-C νανοδομής από το αρχικό της σχήμα ABΓ στο παραμορφωμένο AB'Γ.



**Σχήμα 4.7:** Εφελκυσμός δεσμού (Bond Stretching) σε μια C-C-C νανοδομή φουλερενίου.

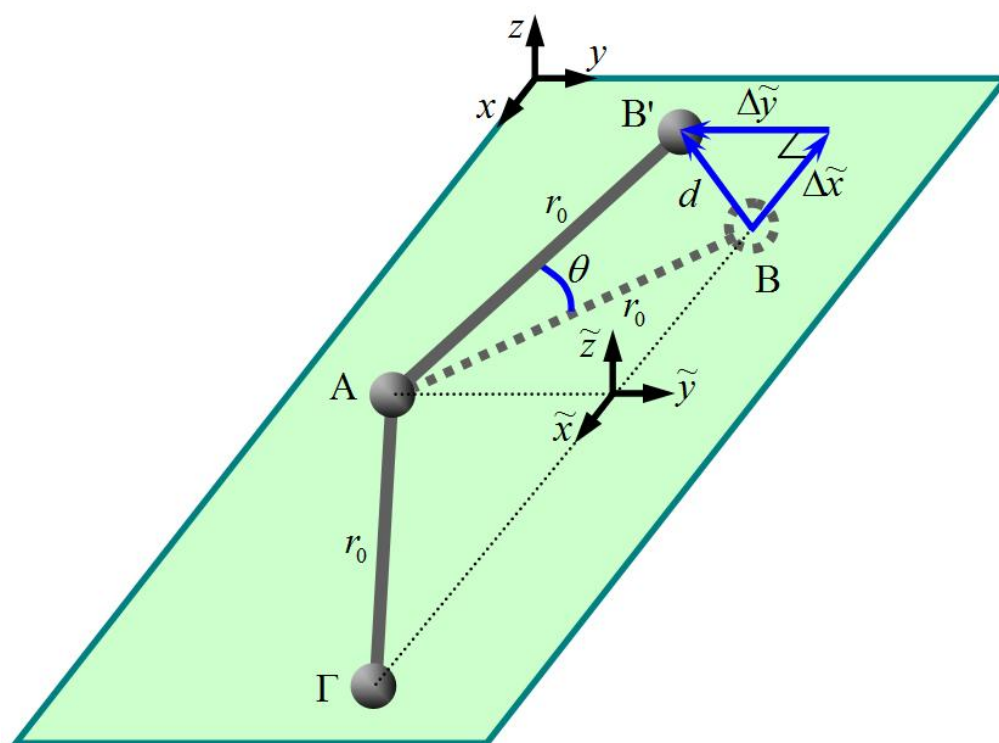
Να σημειωθεί στο σημείο αυτό, ότι όλες οι θέσεις των ατόμων άνθρακα παραμένουν στο επίπεδο  $xy$  παρά την παραμόρφωση. Η συγκεκριμένη παραμόρφωση θα μπορούσε να εκφραστεί σε ένα τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.7. Ο άξονας  $\bar{x}$  του συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων συμπίπτει με την γραμμή όπου ενώνει τις αρχικές θέσεις άνθρακα A και

B. Η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην νανοδομή δίνεται από την Εξίσωση (4.6) η οποία μπορεί να ξαναγραφτεί με βάση το προαναφερθέν σύστημα συντεταγμένων ως:

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

όπου  $\Delta \bar{x}$  είναι η μετατόπιση του σημείου B' κατά μήκος του άξονα  $\bar{x}$ .

Τώρα ας υποθέσουμε ότι η νανοδομή C-C-C υποβάλλεται σε μία παραμόρφωση της γωνίας των δεσμών από τη μορφή ABΓ στη μορφή AB'Γ όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8.



**Σχήμα 4.8:** Κάμψη γωνίας δεσμών (Bond Angle Bending) σε μια C-C-C νανοδομή φουλερενίου.

Να σημειωθεί ότι ο παραμορφωμένος δεσμός παραμένει στο

επίπεδο  $xy$  και διατηρεί το μήκος του  $r_0$ . Αυτή η κάμψη της γωνίας των δεσμών μπορεί να εκφραστεί σε ένα νέο σύστημα τοπικών συντεταγμένων  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.8. Ο άξονας  $\tilde{x}$  του συγκεκριμένου συστήματος συμπίπτει με την γραμμή που ενώνει τις αρχικές θέσεις των ατόμων άνθρακα Β και Γ ενώ ο  $\tilde{y}$  άξονας είναι κάθετος στο επίπεδο ΑΒΓ. Για μικρές παραμορφώσεις η γωνιακή μεταβολή των δεσμών είναι:

$$\Delta q = \frac{d}{r_0} \quad (4.10)$$

ή

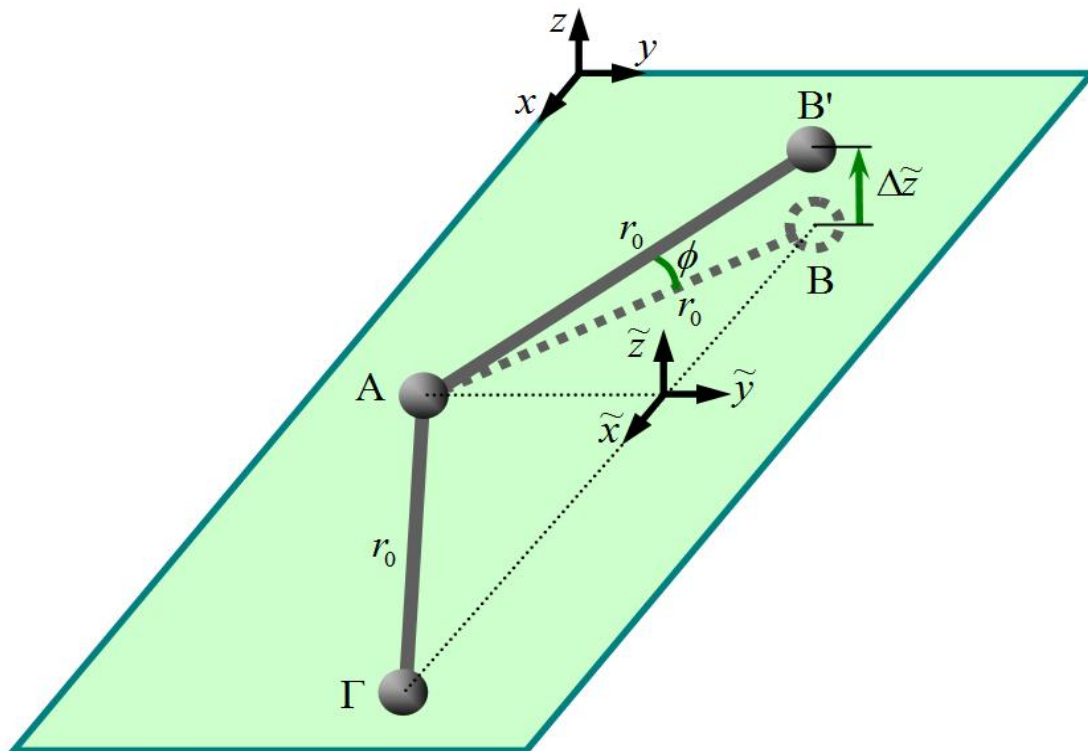
$$\Delta q = \frac{\sqrt{(\Delta \tilde{x})^2 + (\Delta \tilde{y})^2}}{r_0} \quad (4.11)$$

όπου  $d$  είναι η απόσταση ΒΒ'. Οι όροι  $\Delta \tilde{x}$  και  $\Delta \tilde{y}$  υποδηλώνουν την μετατόπιση της θέσης Β κατά μήκος των αξόνων  $\tilde{x}$  και  $\tilde{y}$ , αντίστοιχα.

Η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην νανοδομή δίνεται από την Εξίσωση (4.7). Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Εξίσωση (4.11) και σύμφωνα με το τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ , η Εξίσωση (4.7) μπορεί να πάρει την εξής μορφή:

$$U_q = \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta \tilde{x})^2 + \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta \tilde{y})^2 \quad (4.12)$$

Τέλος ας υποθέσουμε την παραμόρφωση της γωνίας στρέψης των δεσμών της νανοδομής C-C-C η οποία οδηγεί στην μορφή ΑΒ'Γ που απεικονίζεται στο Σχήμα 4.9.



**Σχήμα 4.9:** Στρέψη γωνίας δεσμών (Bond Angle Twisting) σε μια C-C-C νανοδομή φουλερενίου.

Να τονισθεί στο σημείο αυτό ότι η νέα θέση  $B'$  του άνθρακα δεν ανήκει στο επίπεδο  $xy$  και ότι οι παραμορφωμένοι δεσμοί διατηρούν το αρχικό τους μήκος  $r_0$ . Με βάση το τοπικό σύστημα συντεταγμένων και θεωρώντας μικρές μετατοπίσεις η μεταβολή της γωνίας στρέψης των δεσμών δύναται να εκφραστεί ως εξής:

$$\Delta f = \frac{\Delta \tilde{z}}{r_0} \quad (4.13)$$

όπου  $\Delta \tilde{z}$  είναι η μετατόπιση της θέσης  $B$  κατά μήκος του άξονα  $\tilde{z}$ . Για αυτού του τύπου την παραμόρφωση, η δυναμική ενέργεια που αποθηκεύεται στην νανοδομή δίνεται από την Εξίσωση (4.8) η οποία

μπορεί να εκφραστεί, λαμβάνοντας υπ' όψιν και την Εξίσωση (4.13) και το τοπικό σύστημα συντεταγμένων  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  ως:

$$U_f = \frac{1}{2} \frac{k_t}{r_0^2} (\Delta\tilde{z})^2 \quad (4.14)$$

Αντικαθιστώντας τις Εξισώσεις (4.9), (4.12) και (4.14) στην Εξίσωση (4.5), προκύπτει η θεμελιώδης εξίσωση της δυναμικής ενέργειας ενός φουλερενίου το οποίο αποτελείται από συγκεκριμένο αριθμό C-C-C νανοδομών:

$$U = \sum \frac{1}{2} k_r (\Delta\bar{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta\tilde{x})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_q}{r_0^2} (\Delta\tilde{y})^2 + \sum \frac{1}{2} \frac{k_t}{r_0^2} (\Delta\tilde{z})^2 \quad (4.15)$$

Είναι προφανές ότι οι δεύτερες παράγωγοι όλων των όρων δυναμικών ενεργειών που παρουσιάζονται στην παραπάνω εξίσωση δίνουν αντίστοιχους συντελεστές δυσκαμψίας σύμφωνα με την θεωρία του Castigliano.

### 4.3.2 Πεπερασμένα στοιχεία μοντελοποίησης

Για την παρουσίαση των δυναμικών όρων της Εξίσωσης (4.15) χρησιμοποιήθηκαν τριών ειδών τρισδιάστατα, δίκωμα, πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου, με τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο και συγκεκριμένου τοπικού συστήματος συντεταγμένων.

Πρώτον, στοιχεία ελατηρίου, που ονομάζονται εφεξής *cc*, χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της αλληλεπίδρασης του εφελκυσμού των δεσμών (Σχήμα 4.7). Εφαρμόζοντας την συμβατική διατύπωση μετατόπισης, η εξίσωση ισορροπίας τους στο τοπικό

σύστημα συντεταγμένων τους  $(\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$  μπορεί να γραφτεί ως:

$$\mathbf{K}_{xyz}^{cc} \mathbf{u}_{xyz}^{cc} = \mathbf{f}_{xyz}^{cc} \quad (4.16)$$

όπου το  $\mathbf{K}_{xyz}^{cc}$  υποδηλώνει το μητρώο δυσκαμψίας του στοιχείου, το  $\mathbf{u}_{xyz}^{cc}$  δηλώνει το γενικό διάνυσμα μετατόπισης και το  $\mathbf{f}_{xyz}^{cc}$  δηλώνει το γενικό διάνυσμα δύναμης. Το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το γενικό διάνυσμα μετατόπισης δύναμης, είναι αντίστοιχα:

$$\mathbf{K}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{xyz}^{cc} & -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} \\ -\mathbf{k}_{xyz}^{cc} & \mathbf{k}_{xyz}^{cc} \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

$$\mathbf{u}_{xyz}^e = \left[ u_{\bar{x}o}^e \quad u_{\bar{y}o}^e \quad u_{\bar{z}o}^e \quad u_{\bar{x}i}^e \quad u_{\bar{y}i}^e \quad u_{\bar{z}i}^e \right]^T \quad (4.18)$$

$$\mathbf{f}_{xyz}^e = \left[ f_{\bar{x}o}^e \quad f_{\bar{y}o}^e \quad f_{\bar{z}o}^e \quad f_{\bar{x}i}^e \quad f_{\bar{y}i}^e \quad f_{\bar{z}i}^e \right]^T \quad (4.19)$$

όπου  $o$  και  $i$  είναι οι δύο κόμβοι των στοιχείων  $cc$  και:

$$\mathbf{k}_{xyz}^{cc} = \begin{bmatrix} k_r & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.20)$$

Δεύτερον, στοιχεία ελατήριου, που εφεξής ονομάζονται  $ccc$ , χρησιμοποιήθηκαν για την προσομοίωση της κάμψης της γωνίας των δεσμών αλλά και των στρεπτικών αλληλεπιδράσεων (Σχήματα 4.8 και 4.9). Η εξίσωση ισορροπίας των συγκεκριμένων στοιχείων στο τοπικό

τους σύστημα συντεταγμένων  $(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$  είναι:

$$\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \quad (4.21)$$

Όπου το  $\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$  υποδηλώνει το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το  $\mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$  δηλώνει το γενικό διάνυσμα μετατόπισης και το  $\mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc}$  δηλώνει το γενικό διάνυσμα δύναμης των στοιχείων. Το μητρώο δυσκαμψίας των στοιχείων, το διάνυσμα μετατόπισης και δύναμης, είναι αντίστοιχα:

$$\mathbf{K}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \begin{bmatrix} \mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} & -\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \\ -\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} & \mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} \end{bmatrix} \quad (4.22)$$

$$\mathbf{u}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \left[ u_{\tilde{x}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{y}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{z}i}^{ccc} \quad u_{\tilde{x}j}^{ccc} \quad u_{\tilde{y}j}^{ccc} \quad u_{\tilde{z}j}^{ccc} \right]^T \quad (4.23)$$

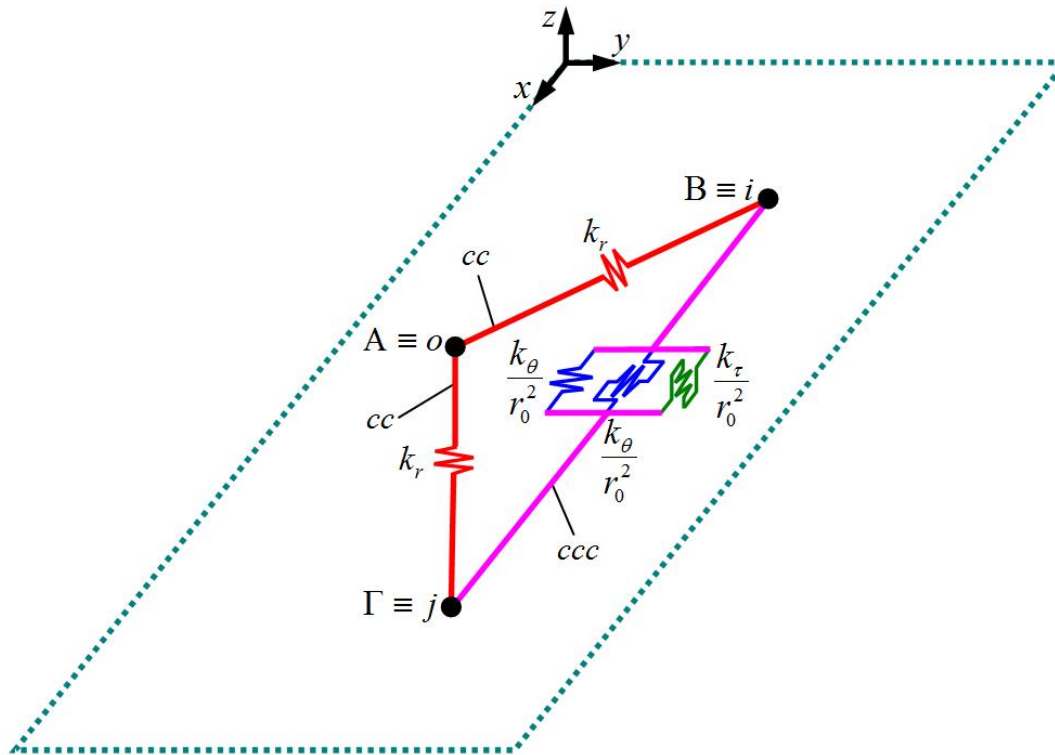
$$\mathbf{f}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \left[ f_{\tilde{x}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{y}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{z}i}^{ccc} \quad f_{\tilde{x}j}^{ccc} \quad f_{\tilde{y}j}^{ccc} \quad f_{\tilde{z}j}^{ccc} \right]^T \quad (4.24)$$

όπου  $i$  και  $j$  είναι οι δύο κόμβοι των στοιχείων  $ccc$  και:

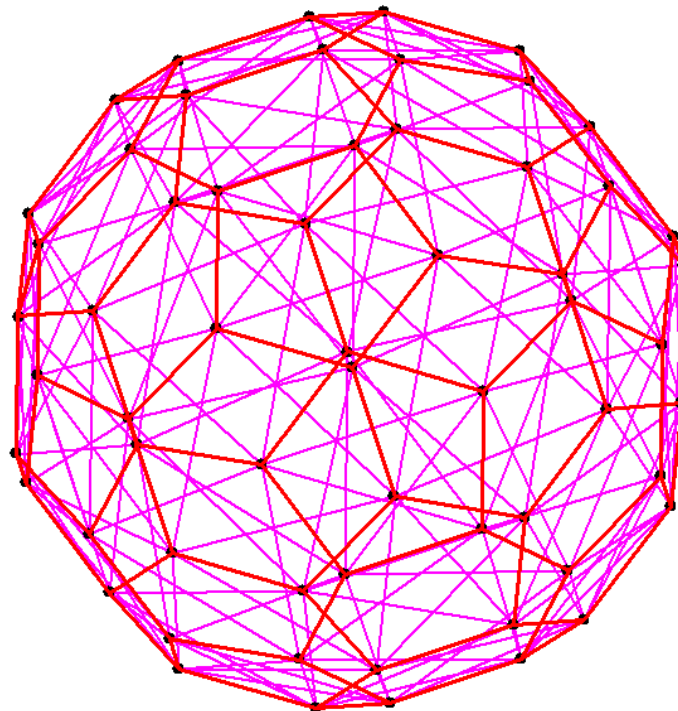
$$\mathbf{k}_{\tilde{x}\tilde{y}\tilde{z}}^{ccc} = \frac{1}{r_0^2} \begin{bmatrix} k_q & 0 & 0 \\ 0 & k_q & 0 \\ 0 & 0 & k_t \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

Στο Σχήμα 4.10 απεικονίζονται τα πεπερασμένα στοιχεία τύπου ελατηρίου που χρησιμοποιήθηκαν για την προσημείωση μιας C-C-C ναοδομής ενώ στο Σχήμα 4.11 απεικονίζεται η συνολική διακριτοποίηση του φουλερενίου C60 με τα στοιχεία αυτά.





**Σχήμα 4.10:** Προσομοίωση διατομικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ατόμων άνθρακα σε μια C-C-C νανοδομή φουλερενίου με πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου.



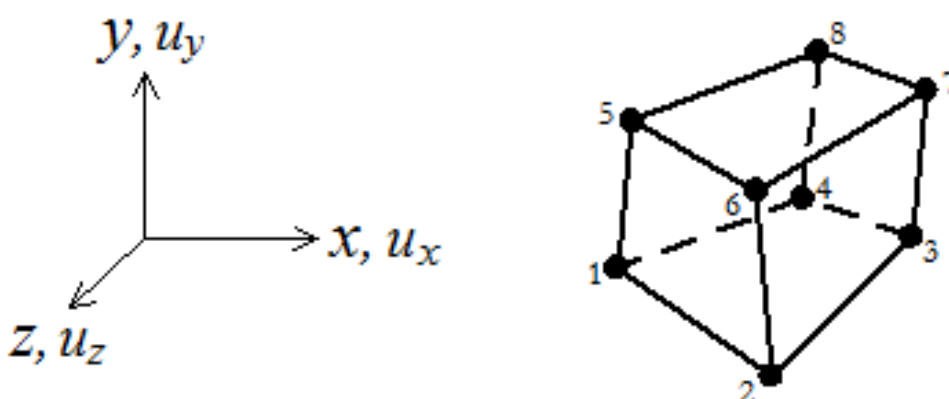
**Σχήμα 4.11:** Διακριτοποίηση φουλερενίου με πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου.

#### 4.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΜΗΤΡΑΣ

Η μήτρα θα μπορούσε και αυτή να μοντελοποιηθεί σε ατομιστικό επίπεδο. Παρόλα αυτά, κάτι τέτοιο, θα οδηγούσε σε μεγάλη αύξηση της πολυπλοκότητας και του υπολογιστικού κόστους. Για το λόγο αυτό στη παρούσα μελέτη, η μήτρα θεωρείται ως ένα συνεχές ισότροπο ελαστικό μέσο, μέτρου ελαστικότητας  $E_m$  και λόγου Poisson  $\nu_m$ . Το μέτρο ελαστικότητας της μήτρας δίδεται προφανώς από την σχέση:

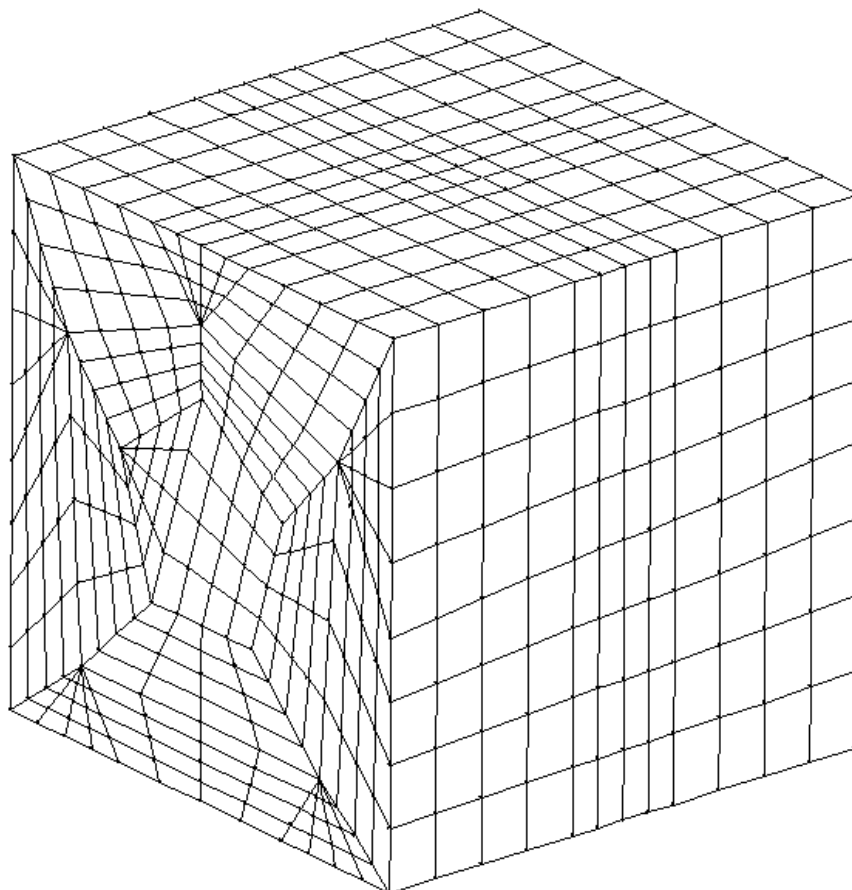
$$G_m = \frac{E_m}{2(1+\nu_m)} \quad (4.26)$$

Για την διακριτοποίηση της μήτρας υιοθετούνται τρισδιάστατα, γραμμικά, ισοπαραμετρικά, εξάεδρα, πεπερασμένα στοιχεία όγκου. Τα στοιχεία αυτά έχουν οκτώ κόμβους και παρέχουν τρεις βαθμούς ελευθερίας ανά κόμβο (τρεις μετατοπίσεις) όπως ακριβώς απεικονίζει το Σχήμα 4.12.



Σχήμα 4.12: Οκτάκομβα γραμμικά στοιχεία όγκου.

Το Σχήμα 4.13 παρουσιάζει την διακριτοποίηση μήτρας σε ένα στοιχειώδες κύτταρο όγκου.



**Σχήμα 4.13:** Διακριτοποίηση μήτρας με πεπερασμένα στοιχεία όγκου.

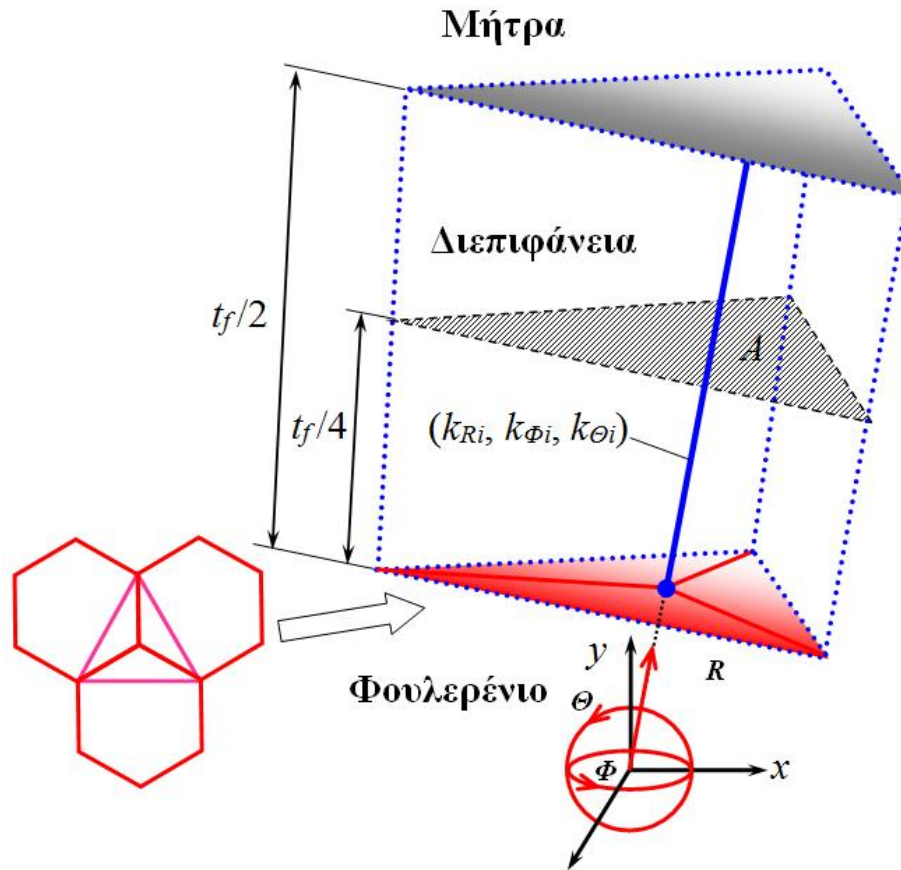
#### **4.5 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΔΙΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ**

Στη διεπιφάνεια, στη ζώνη δηλαδή μεταξύ του φουλερενίου και της μήτρας, λαμβάνουν χώρα πολύπλοκα χημικά φαινόμενα. Είναι δυνατό ανάλογα με υλικό και άρα την ατομική δομή της μήτρας να εμφανισθούν τόσο χημικοί δεσμοί μεταξύ των ατόμων των δύο φάσεων όσο και δυνάμεις Van der Waals. Συνήθως οι δεύτεροι υπερισχύουν. Γίνεται επομένως κατανοητό, ότι η ακριβής μοντελοποίηση των χημικών

αλληλεπιδράσεων με συναρτήσεις δυναμικής ενέργειας μεταξύ των δύο φάσεων αποκτά σοβαρές δυσκολίες. Ειδικά όταν χρησιμοποιηθεί σαν μήτρα ένα μη κρυσταλλικό, πολυμερές υλικό η μοντελοποίηση της διεπιφάνειας σε ατομιστικό επίπεδο καθίσταται ακόμα πιο δύσκολη καθώς ένα πολυμερές υλικό παρουσιάζει άμορφη δομή. Επομένως μία πιο γενικευμένη και ταυτόχρονα αξιόπιστη προσομοίωση της διεπιφάνειας όπως αυτή που παρουσιάζεται πιο κάτω, απλοποιεί σημαντικά τη συνολική αριθμητική μοντελοποίηση.

Όπως προαναφέρθηκε, η νανοδομή του φουλερενίου αναπτύσσεται γύρω από μια μέση ακτίνα και το πάχος του ορίζεται έμμεσα ίσο με  $t_f = 0.34\text{nm}$ . Ως εκ τούτου και από φυσικής απόψεως, το πάχος της διεπιφάνειας δύναται να ληφθεί ίσο με  $t_f/2 = 0.17\text{nm}$ . Εξαιτίας της ατομιστικής αριθμητικής προσομοίωσης του φουλερενίου, η μοντελοποίηση της διεπιφάνειας γίνεται με διακριτό τρόπο. Για την πραγματοποίηση αυτής της ιδέας, υιοθετούνται δίκομβα στοιχεία, τριών βαθμών ελευθερίας ανά κόμβο, σχήματος γραμμής και τύπου ελατηρίου συγκεκριμένης δυσκαμψίας στις τρεις διευθύνσεις του τοπικού συστήματος συντεταγμένων τους.

Το Σχήμα 4.14 παρουσιάζει αυτά τα στοιχεία, τοποθετημένα στην ακτινική διεύθυνση, να ενώνουν τα άτομα-κόμβους του φουλερενίου με αντίστοιχους κόμβους που ανήκουν στην εσωτερική σφαιρική επιφάνεια της μήτρας. Ο αριθμός των συγκεκριμένων στοιχείων που χρησιμοποιούνται για την διακριτοποίηση της διεπιφάνειας ταυτίζεται με τον αριθμό των ατόμων άνθρακα του φουλερενίου που από εδώ και στο εξής θα καλείται  $J$ . Για παράδειγμα για το φουλερένιο C60 χρησιμοποιούνται  $J = 60$  ακτινικά διεπιφανειακά στοιχεία τύπου ελατηρίου.



**Σχήμα 4.14:** Διακριτοποίηση διεπιφάνειας μεταξύ φουλερενίου και μήτρας με πεπερασμένα στοιχεία ελατηρίου κατά την ακτινική διεύθυνση.

Οι δυσκαμψίες στις τρεις διευθύνσεις που παρέχουν τα διεπιφανειακά στοιχεία, καλούμενα από εδώ και στο εξής ως  $i$ , καθορίζονται με βάση ένα τοπικό σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων  $(R, \Theta, Z)$  τοποθετημένο στο κέντρο του φουλερενίου. Θεωρείται ότι οι τιμές των συγκεκριμένων δυσκαμψιών ταυτίζονται με τη μέση δυσκαμψία που παρέχει το φουλερένιο ( $f$ ) και η μήτρα ( $m$ ). Για την ακτινική μονοαξονική διεύθυνση η δυσκαμψία ενός διεπιφανειακού στοιχείου ορίζεται ως:

$$k_{Ri} = \frac{k_{Rf} + k_{Rm}}{2} \quad (4.27)$$

όπου  $k_{Rf}$  και  $k_{Rm}$  είναι η ακτινική δυσκαμψία του φουλερενίου και μήτρας αντίστοιχα.

Για την εγκάρσια διεύθυνση  $\Phi$  η δυσκαμψία, των διεπιφανειακών στοιχείων λαμβάνονται ίσες με:

$$k_{\Phi i} = \frac{k_{\Phi f} + k_{\Phi m}}{2} \quad (4.28)$$

όπου  $k_{\Phi f}$  και  $k_{\Phi m}$  είναι δυσκαμψία του φουλερενίου και μήτρας, αντίστοιχα, στην εγκάρσια διεύθυνση.

Για την εγκάρσια διεύθυνση  $\Theta$  η δυσκαμψία, των συγκεκριμένων στοιχείων θεωρείται ίση με:

$$k_{\Theta i} = \frac{k_{\Theta f} + k_{\Theta m}}{2} \quad (4.29)$$

όπου  $k_{\Theta f}$  και  $k_{\Theta m}$  είναι δυσκαμψία του φουλερενίου και μήτρας, αντίστοιχα, στην εγκάρσια διεύθυνση  $\Theta$ . Για τον υπολογισμό των δυσκαμψιών  $k_{Rf}$ ,  $k_{\Phi f}$ ,  $k_{\Theta f}$  απαιτείται ξεχωριστή αριθμητική μελέτη του φουλερενίου, κατά την οποία πρέπει να επιβληθούν ξεχωριστά κατάλληλες ακτινικές και εγκάρσιες φορτίσεις σε αυτό. Με άλλα λόγια, σύμφωνα με την προτεινόμενη μέθοδο, η ανάλυση του νανοσύνθετου προαπαιτεί τον χαρακτηρισμό της διεπιφάνειας, ο οποίος χαρακτηρισμός της διεπιφάνειας προαπαιτεί με τη σειρά του την μεμονωμένη ανάλυση του φουλερενίου. Μια τέτοια ανάλυση καλείται ανάλυση πολλαπλών βαθμίδων και πιο συγκεκριμένα δύο βαθμίδων. Να τονισθεί στο σημείο αυτό ότι η αλλοτροπία του φουλερενίου στις εγκάρσιες διευθύνσεις

θωρείται αμελητέα και άρα λαμβάνεται  $k_{\phi_f} = k_{\theta_f}$ .

Για τον καθορισμό των δυσκαμψιών  $k_{Rm}$ ,  $k_{\phi_m}$ ,  $k_{\theta_m}$  γίνονται οι εξής συλλογισμοί. Έστω ότι η διεπιφάνεια αποτελείται αποκλειστικά από τη φάση της μήτρας. Σε αυτή την περίπτωση, για ένα στοιχειώδη όγκο διεπιφάνειας ύψους  $t_f/2$  και μέσης διατομής  $A$  (βλέπε Σχήμα 4.14), που φορτίζεται ακτινικά, σύμφωνα με τον νόμο του Hooke, ισχύει:

$$s_R = E_m e_R \quad (4.30)$$

όπου  $s_R$  και  $e_R$  είναι η ακτινική τάση και παραμόρφωση, αντίστοιχα. Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί ως:

$$\frac{f_{Ri}}{A} = E_m \frac{\Delta R}{t_f/2} \quad (4.31)$$

ή

$$f_R = \frac{2E_m A}{t_f} \Delta R \quad (4.32)$$

Από την τελευταία εξίσωση προφανώς προκύπτει η ακτινική δυσκαμψία που παρέχει ο στοιχειώδης όγκος διεπιφάνειας αν αποτελείται αποκλειστικά από υλικό μήτρας:

$$k_{Rm} = \frac{2E_m A}{t_f} \quad (4.33)$$

Θωρώντας τόσους στοιχειώδεις όγκους όσα και τα άτομα του

φουλερενίου  $j$ , προκύπτει ότι η μέση διατομή τους είναι:

$$A \approx \frac{4p(r_n + t_n/4)^2}{J} \quad (4.34)$$

Από τις Εξισώσεις (4.33) και (4.34) προκύπτει:

$$k_{Rm} = \frac{8pE_m(r_n + t_n/4)^2}{Jt_f} \quad (4.35)$$

Για τη περίπτωση εγκάρσιων-διατμητικών επιφανειακών φορτίσεων, ακολουθώντας παρόμοιους συλλογισμούς και δεδομένης της ισοτροπίας της μήτρας, προκύπτει:

$$k_{\phi_m} = k_{\theta_m} = \frac{8pG_m(r_n + t_n/4)^2}{Jt_f} \quad (4.46)$$

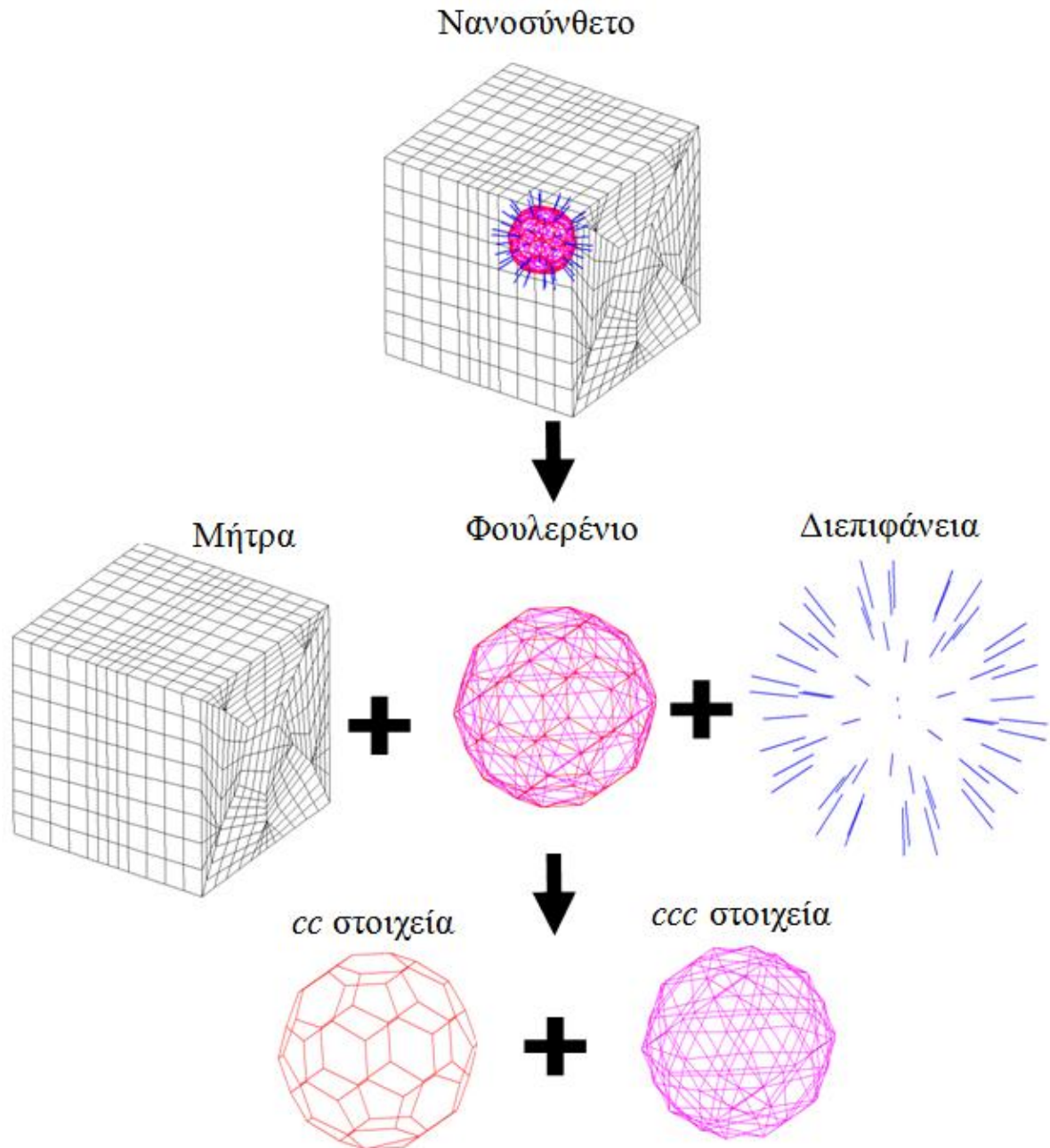
Συνοψίζοντας, θεωρείται ότι η διεπιφάνεια παρουσιάζει μέση δυσκαμψία σε σχέση με τις δύο φάσεις που την περιβάλλουν και μοντελοποιείται με διακριτό τρόπο εισάγοντος στοιχεία τύπου ελατηρίου με παραμέτρους δυσκαμψίας ορισμένες σε ένα σφαιρικό τοπικό σύστημα συντεταγμένων.

#### 4.6 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΣΤΟΙΧΕΙΩΔΟΥΣ ΚΥΤΤΑΡΟΥ ΟΓΚΟΥ

Για την προσομοίωση της ελαστικής μηχανικής συμπεριφορά του ενισχυμένου με φουλερένια σύνθετου υλικού, με βάση τη μικρομηχανική ανάλυση που αναλύθηκε παραπάνω, θα πρέπει να μοντελοποιηθούν από



κοινού το φουλερένιο, η μήτρα και η διεπιφάνεια. Στο σχήμα 4.15 απεικονίζεται συνολικά η μέθοδος μοντελοποίησης του στοιχειώδους κυττάρου με πεπερασμένα στοιχεία.



**Σχήμα 4.15:** Διακριτοποίηση στοιχειώδους κυττάρου νανοςύνθετου υλικού με πεπερασμένα στοιχεία.



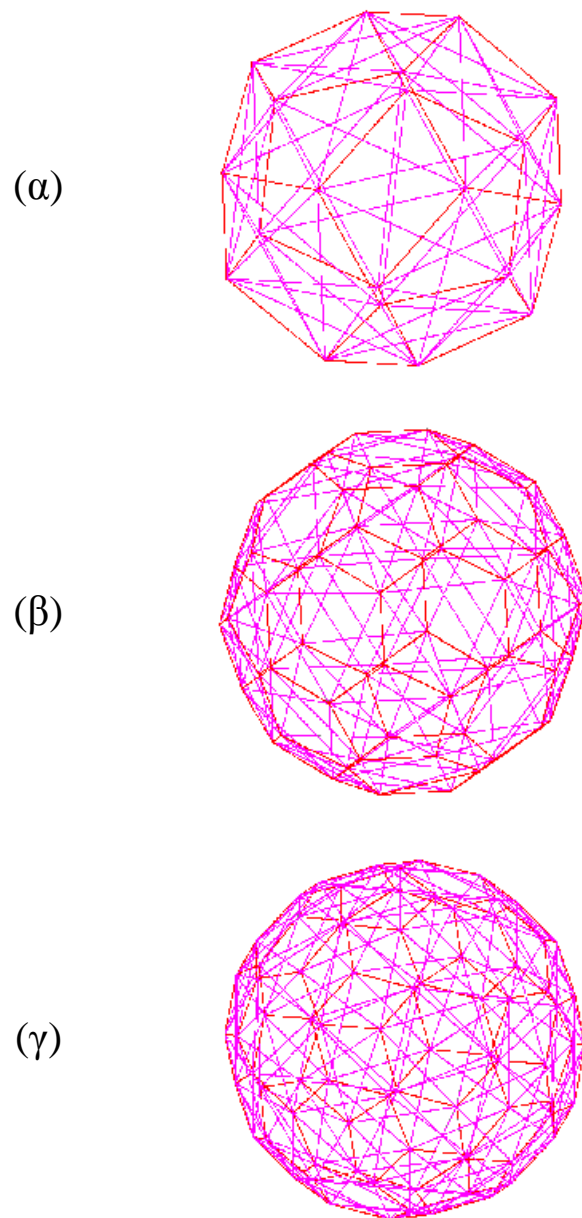
## 5. ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στις αριθμητικές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν τα φουλερένια C20, C60 και C80 τα οποία περιέχουν 20, 40 και 60 μόρια άνθρακα στη νανοδομή τους, αντίστοιχα. Σαν φάση μήτρας χρησιμοποιήθηκε εποξική ρητίνη (epoxy) με μέτρο ελαστικότητας  $E_m = 2.826\text{GPa}$  και λόγο Poisson  $\nu_m = 0.35$ , ούτως ώστε να καταστούν εφικτές συγκρίσεις με τη βιβλιογραφία. Καθότι για τον χαρακτηρισμό της διεπιφάνειας προαπαιτείται η μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς των μεμονωμένων φουλερενίων θα πρέπει σε πρώτο στάδιο να καθοριστούν συγκεκριμένες ιδιότητες τους.

### 5.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΦΟΥΛΕΡΕΝΙΩΝ

Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη της μηχανικής συμπεριφοράς των φουλερενίων C20, C60 και C80 απεικονίζονται στο Σχήμα 5.1.

Για τον υπολογισμό του ακτινικού μέτρου ελαστικότητας των φουλερενίων, όλοι οι βαθμοί ελευθερίας των κόμβων αφέθηκαν ελεύθεροι ενώ μία ακτινική θλιπτική δύναμη  $^j f_R$  επιβλήθηκε σε κάθε κόμβο  $j$  με τη βοήθεια ενός σφαιρικού συστήματος συντεταγμένων τοποθετημένο στο κέντρο του φουλερενίου. Προφανώς, οι παραπάνω συνοριακές συνθήκες προσομοιώνουν μια φόρτιση υδροστατική πίεσης.



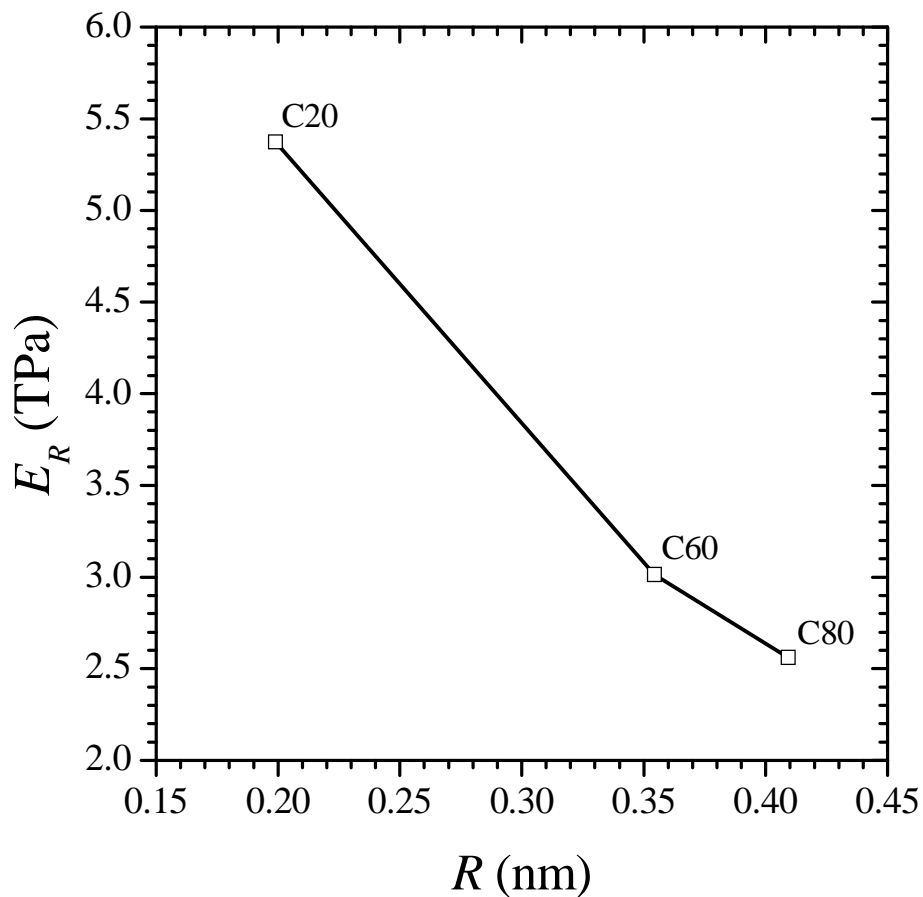
**Σχήμα 5.1:** Μοντέλα πεπερασμένων στοιχείων για τα φουλερένια (α) C20, (β) C60 και (γ) C80.

Το ακτινικό μέτρο ελαστικότητας  $E_R$  υπολογίστηκε από την ακτινική τάση  $S_R$  και την ακτινική μέση μετατόπιση σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$E_R = \frac{S_R}{e_R} = \frac{\sum_{j=1}^J f_R}{\frac{4\pi R^2}{R}} \quad (5.1)$$

όπου  $R$  είναι η αρχική ακτίνα του φουλερενίου,  $\Delta R$  είναι η μέση ακτινική μετατόπιση όλων των κόμβων, και  $J$  είναι ο συνολικός αριθμός των κόμβων του φουλερενίου.

Το Σχήμα 5.2 παρουσιάζει τη μεταβολή του ακτινικού μέτρου ελαστικότητας σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.



**Σχήμα 5.2:** Ακτινικό μέτρο ελαστικότητας σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.

Το μέτρο ελαστικότητας όγκου  $K$  (*bulk modulus*) δύναται να προσδιορισθεί από την παρακάτω σχέση:

$$K = -\frac{P}{e_v} = -\frac{P}{\frac{\Delta V}{V}} \quad (5.2)$$

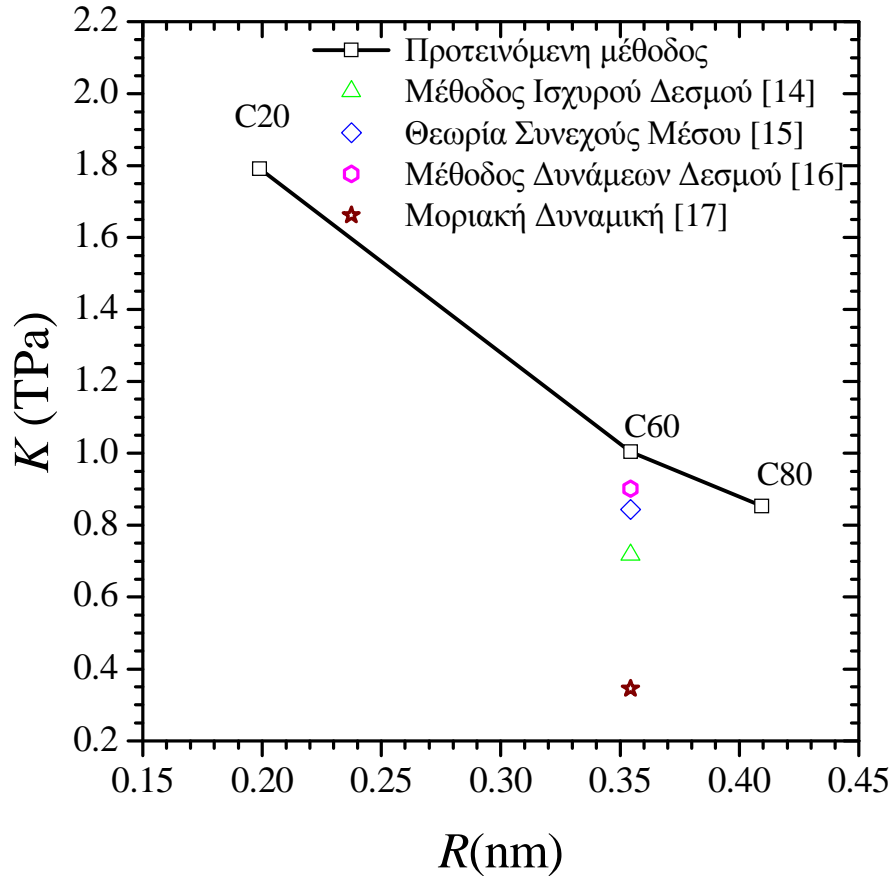
όπου  $P$  είναι η υδροστατική πίεση,  $e_v$  είναι η παραμόρφωση όγκου,  $V$  είναι ο αρχικός όγκος του φουλερενίου και  $\Delta V$  είναι η μέση μείωση του όγκου. Για τριαξονική θλίψη και για μικρές παραμορφώσεις η παραμόρφωση όγκου είναι:

$$e_v = 3e_R \quad (5.3)$$

Επομένως, βάσει της παραπάνω σχέσης και δεδομένου ότι  $P = -s_R$ , η Εξίσωση (5.2) μπορεί να γραφεί ως:

$$K = \frac{s_R}{3e_R} = \frac{E_R}{3} \quad (5.4)$$

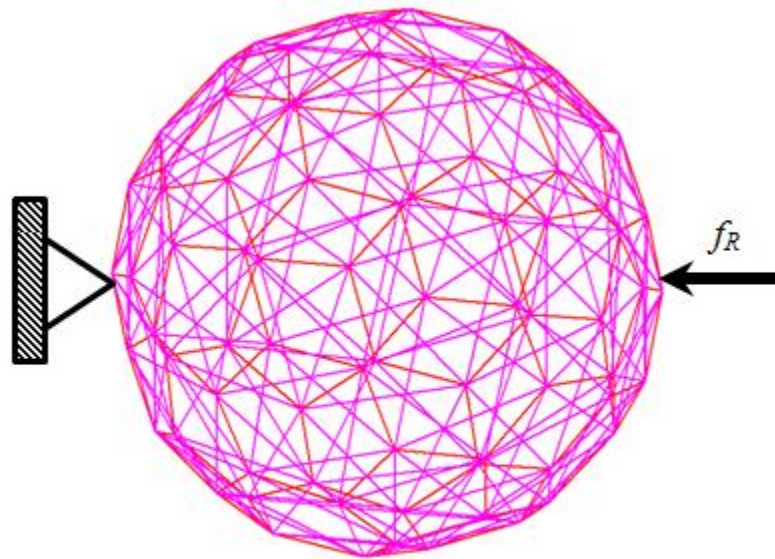
Το Σχήμα 5.3 παρουσιάζει τη μεταβολή του μέτρου ελαστικότητας όγκου σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου. Για τη περίπτωση του φουλερενίου παρέχονται συγκρίσεις με άλλες μεθόδους. Τα αποτελέσματα της παρούσας μεθόδου είναι σε καλή συμφωνία με την εκτίμηση στην αναφορά [16].



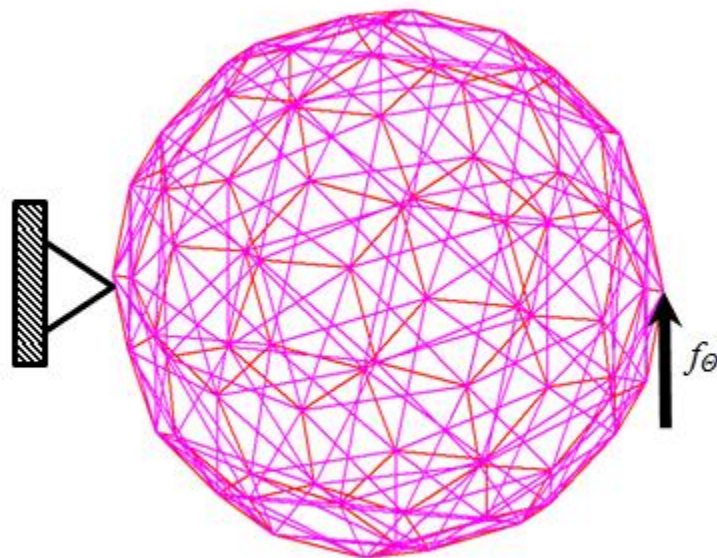
**Σχήμα 5.3:** Μέτρο ελαστικότητας όγκου σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.

Τόσο το ακτινικό μέτρο ελαστικότητας όσο και το μέτρο ελαστικότητας όγκου μειώνονται μη-γραμμικά με την αύξηση της ακτίνας του φουλερενίου. Για μεγαλύτερες ακτίνες η συγκεκριμένη αύξηση γίνεται λιγότερο έντονη. Προφανώς για άπειρη θεωρητικά ακτίνα φουλερενίου εκτιμάται ότι οι συγκεκριμένες παράμετροι θα τείνουν να παραμένουν σταθερές.

Για τον προσδιορισμό των δυσκαμψιών της διεπιφάνειας πραγματοποιήθηκαν τα παρακάτω αριθμητικά πειράματα. Πρώτον, επιβλήθηκε μια μονοαξονική φόρτιση μεγέθους  $f_R$  στα φουλερένια για τον υπολογισμό της ακτινικής μονοαξονικής δυσκαμψίας (Σχήμα 5.4α) και δεύτερον επιβλήθηκε μια διατμητική φόρτιση μεγέθους  $f_\phi$  για τον υπολογισμό των εγκάρσιων δυσκαμψιών  $k_{\theta f} \approx k_{\phi f}$  (Σχήμα 5.4β).



(α)



(β)

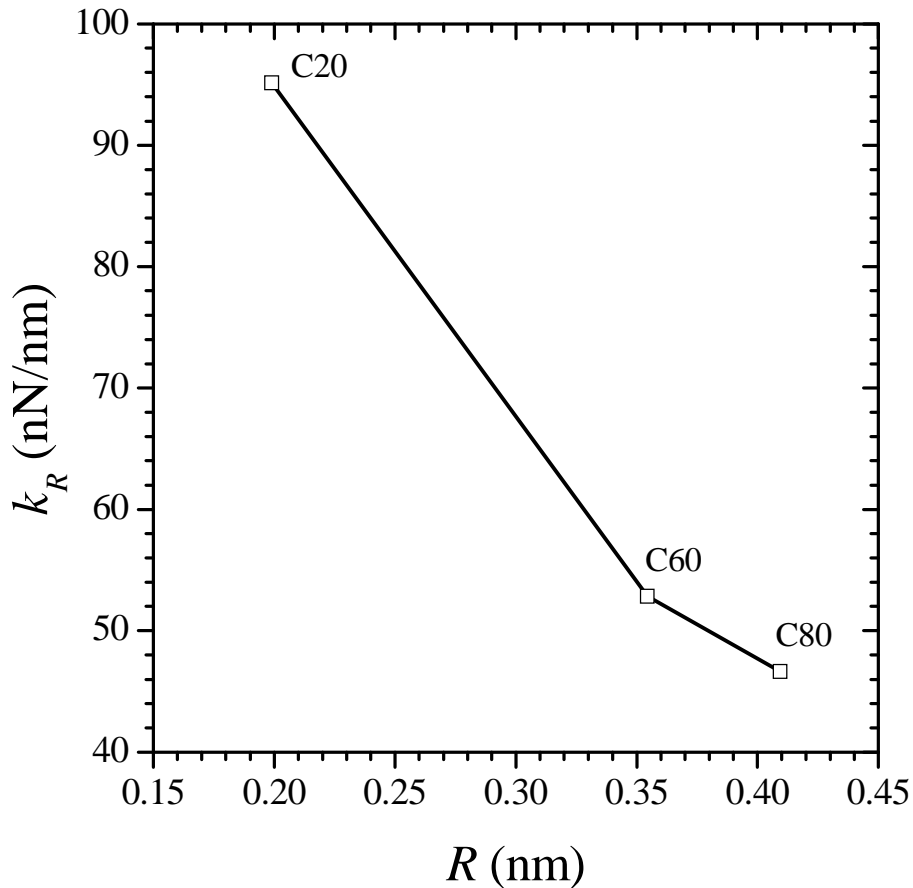
**Σχήμα 5.4:** Συνοριακές συνθήκες για την προσομοίωση αξονικής και διατμητικής φόρτισης.

Για την αξονική φόρτιση η δυσκαμψία που παρέχει το φουλερένιο μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:



$$k_R = \frac{f_R}{\Delta R} \quad (5.5)$$

Στο Σχήμα 5.5 απεικονίζεται η μεταβολή αυτής της δυσκαμψίας σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.

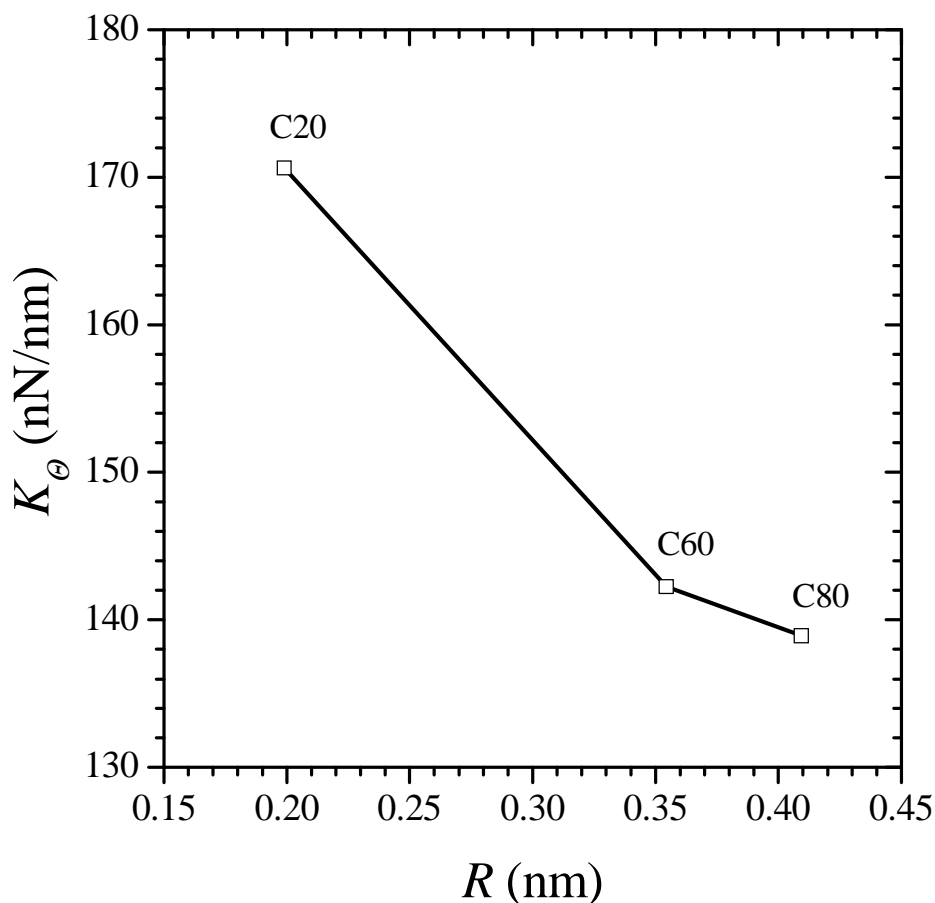


**Σχήμα 5.5:** Ακτινική μονοαξονική δυσκαμψία σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.

Η δυσκαμψία που παρέχει το φουλερένιο στη διατμητική διεύθυνση μπορεί να υπολογισθεί από τη σχέση:

$$k_\phi \approx k_\theta = \frac{f_\theta}{\Delta\theta} \quad (5.6)$$

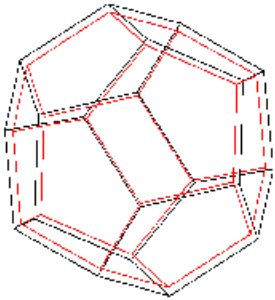
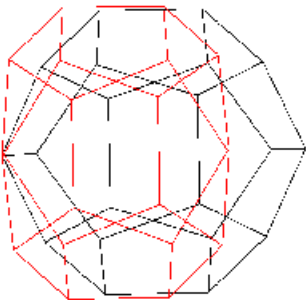
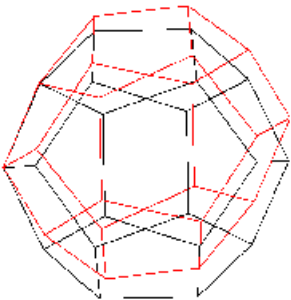
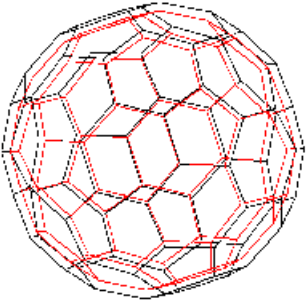
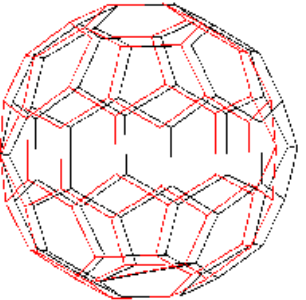
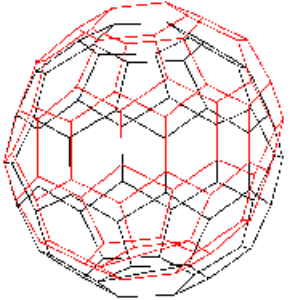
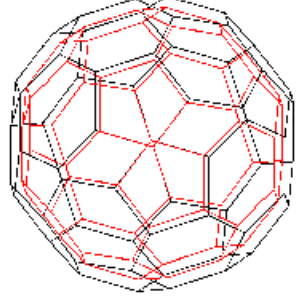
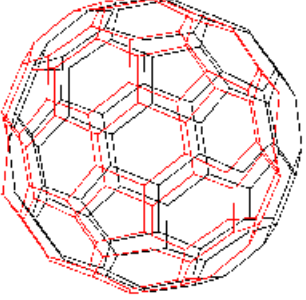
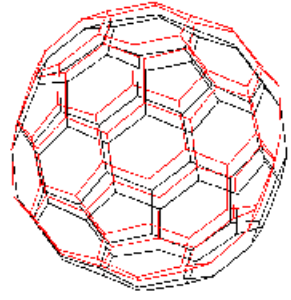
Στο Σχήμα 5.6 απεικονίζεται η μεταβολή αυτής της διατμητικής δυσκαμψίας σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.



**Σχήμα 5.6:** Διατμητική δυσκαμψία σε σχέση με την ακτίνα του φουλερενίου.

Γίνεται φανερό ότι η διατμητική δυσκαμψία είναι αρκετά υψηλότερη από την μονοαξονική ακτινική. Αυτό ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι ο εφελκυσμός των δεσμών των φουλερενίων, ο οποίος αποτελεί και την πιο ισχυρή αλληλεπίδραση, ενεργοποιείται κάτω από διατμητικά φορτία. Παρόλα αυτά, και για τις δυο φορτίσεις οι δυσκαμψίες των φουλερενίων δείχνουν να μειώνονται δραστικά και με μη γραμμικό τρόπο καθώς αυξάνεται η ακτίνα τους. Με βάσει τα Σχήματα 5.5 και 5.6 καθώς και τις Εξισώσεις (4.27) έως (4.29), η

διεπιφάνεια του νανοσύνθετου που πρόκειται να αναλυθεί παρακάτω, δύναται να χαρακτηριστεί αριθμητικά. Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζονται τα παραμορφωμένα φουλερένια σε αντιδιαστολή με τις απαραμόρφωτες δομές τους κάτω από τις φορτίσεις που αναλύθηκαν και μελετήθηκαν παραπάνω.

C20	C60	C80
Υδροστατική πίεση	Μονοαξονική φόρτιση	Διατμητική φόρτιση
		
		
		

**Σχήμα 5.7:** Παραμόρφωση φουλερενίων κάτω από υδροστατική πίεση, μονοαξονική και διατμητική φόρτιση.

## 5.2 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΕΛΑΣΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

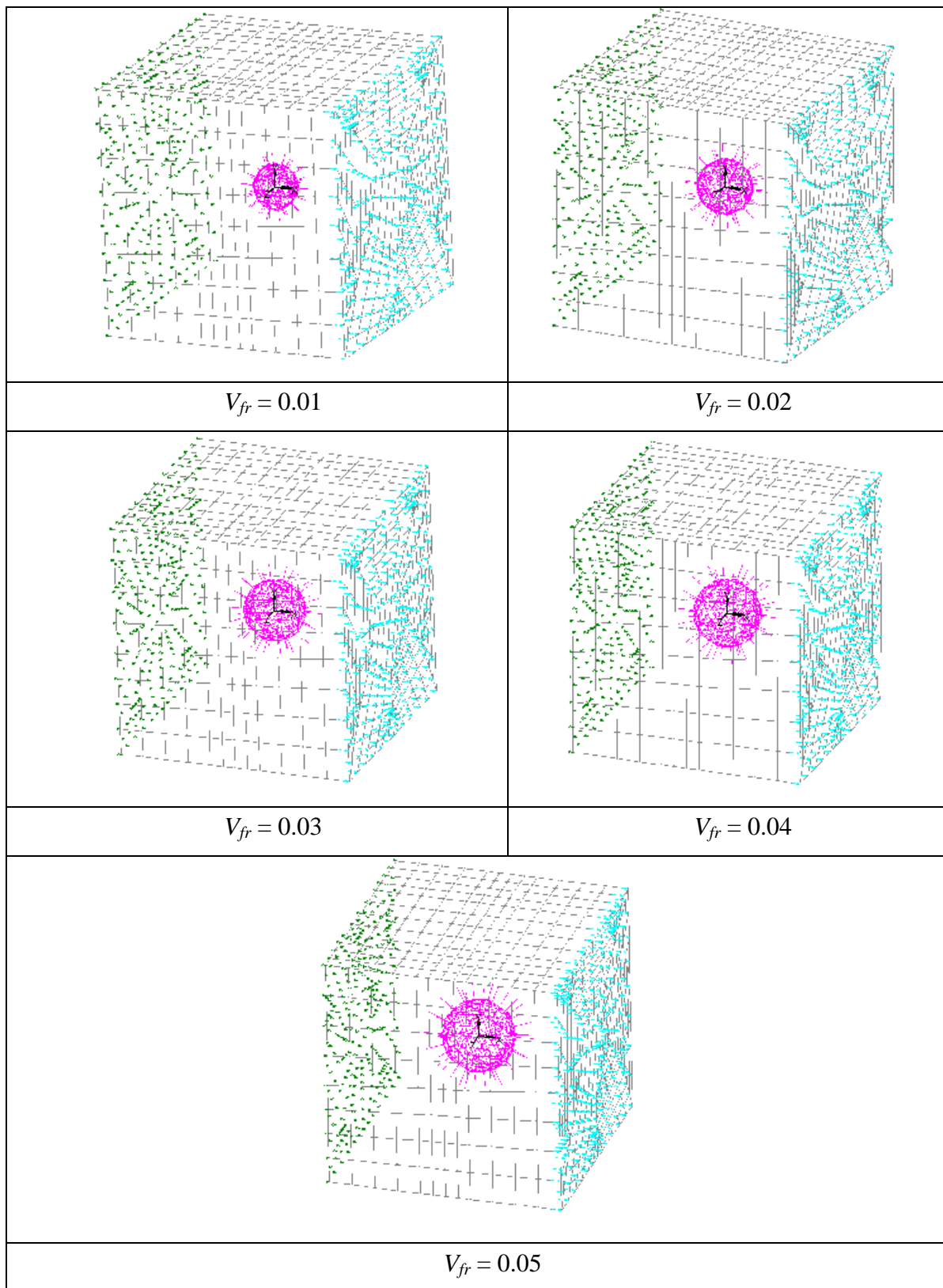
Τα μοντέλα που χρησιμοποιήθηκαν για την πρόβλεψη του μέτρου ελαστικότητας ενός νανοσύνθετου υλικού ομοιόμορφα ενισχυμένου με το φουλερένιο C60, για διάφορα κλάσματα όγκου, απεικονίζεται στο Σχήμα 5.8. Στο ίδιο σχήμα απεικονίζονται οι συνοριακές συνθήκες που επιβλήθηκαν για την ανάλυση των αντίστοιχων κυβικών στοιχειωδών κυττάρων όγκου πλευράς  $a$ .

Συγκεκριμένα η πρόβλεψη του μέτρου ελαστικότητας του νανοσύνθετου (*nanocomposite*)  $E_{nc}$  έγινε με βάση το καρτεσιανό σύστημα συντεταγμένων που φαίνεται στο Σχήμα 5.8. Μια ομοιόμορφη δύναμη  $f_x$  εφαρμόστηκε στο σύνορο  $x = a/2$  ενώ η συνθήκη  $u_x = 0$  εφαρμόστηκε στο σύνορο  $x = -a/2$ . Τα σύνορα  $y = \pm a/2$  και  $z = \pm a/2$  διατηρήθηκαν παράλληλα στο αρχικό τους σχήμα με ειδικές συνοριακές συνθήκες. Αυτό απαιτείται καθώς οι διατμητικές τάσεις στα συγκεκριμένα σύνορα πρέπει να είναι μηδέν εξαιτίας της συμμετρίας της διασποράς της ενίσχυσης μέσα στη μήτρα. Το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου υπολογίστηκε τελικά από την μέση τάση  $s_x$  που εφαρμόστηκε και την μέση παραμόρφωση  $e_x$  που προέκυψε στο σύνορο  $x = a/2$ :

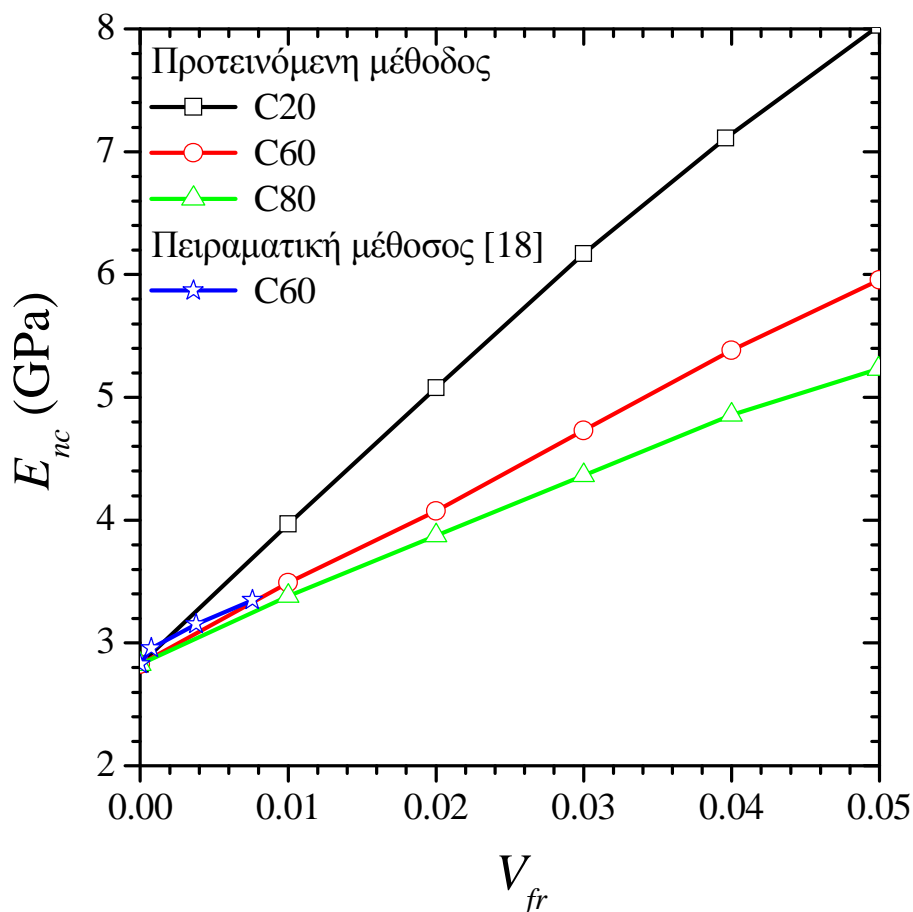
$$E_{nc} = \frac{s_x}{e_x} = \frac{\sum_{l=1}^L (-{}^l f_x)}{\frac{a^2}{\frac{\Delta x}{a}}} \quad (5.7)$$

όπου  ${}^l f_x$  είναι η δύναμη στην διεύθυνση  $x$  στον κόμβο  $l$  ο οποίος ανήκει στο σύνορο  $x = a/2$  και  $L$  είναι ο συνολικός αριθμός των

κόμβων που ανήκουν στο συγκεκριμένο σύνορο.



**Σχήμα 5.8:** Μοντέλα πεπερασμένων στοιχείων και συνοριακές συνθήκες για νανοσύνθετα υλικά ενισχυμένα με φουλερένια C60 διαφόρων κλασμάτων όγκου.



**Σχήμα 5.9:** Μέτρο ελαστικότητας νανοσύνθετου σε σχέση με το κλάσμα όγκου για διάφορα είδη ενίσχυσης.

Στο Σχήμα 5.9 παρουσιάζεται το μέτρο ελαστικότητας που προέκυψε για ένα νανοσύνθετο υλικό ενισχυμένο με τρία διαφορετικά είδη ενίσχυσης: Το φουλερένιο C20, το C60 και το C80. Για την κάθε περίπτωση εξετάστηκαν πέντε διαφορετικές κατά όγκο περιεκτικότητες ενίσχυσης από 1 έως 5%. Για τη περίπτωση του νανοσύνθετου υλικού ενισχυμένου με το φουλερένιο C60 παρέχεται σύγκριση με αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν μέσω πειραματικής μεθόδου [18].

Παρατηρείται ότι όσο μικρότερης ακτίνας είναι το φουλερένιο τόσο μεγαλύτερη ενίσχυση παρέχει στη μήτρα. Επιπρόσθετα, το μέτρο ελαστικότητας του νανοσύνθετου δείχνει να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση του κλάσματος όγκου. Καλή συμφωνία μπορεί να

παρατηρηθεί μεταξύ των παρόντων αριθμητικών αποτελεσμάτων για την περίπτωση ενίσχυσης με το φουλερένιο C<sub>60</sub> και αντίστοιχων αποτελεσμάτων που προέκυψαν με πειραματική μέθοδο.





## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία αναπτύχθηκε μια πρωτότυπη αριθμητική μέθοδος βασισμένη στη μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων, για την προσομοίωση της ελαστικής μηχανικής συμπεριφοράς τόσο μεμονωμένων φουλερενίων όσο και νανοσύνθετων υλικών ενισχυμένων με διάφορα είδη φουλερενίων. Για το σκοπό αυτό τα φουλερένια μοντελοποιήθηκαν σε ατομικό επίπεδο χρησιμοποιώντας στοιχεία τύπου ελατηρίου για την αναπαράσταση των εκφράσεων δυναμικής ενεργείας που διέπουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ατόμων άνθρακα. Για την ελάττωση της πολυπλοκότητας του μοντέλου καθώς και την μείωση του υπολογιστικού κόστους η μήτρα προσεγγίστηκε ως συνεχές μέσο με τη χρήση στοιχείων όγκου. Η διεπιφάνεια μοντελοποιήθηκε με διακριτό τρόπο χρησιμοποιώντας ακτινικά στοιχεία τύπου ελατηρίου μέσης δυσκαμψίας σε σχέση με αυτές που παρατηρούνται στις γειτονικές φάσεις της ενίσχυσης και μήτρας. Τα αριθμητικά αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αντίστοιχα αποτελέσματα που βρέθηκαν στη βιβλιογραφία και τα οποία προέκυψαν με διαφορετικές μεθόδους. Καλή συμφωνία μεταξύ τους παρατηρήθηκε.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τα αριθμητικά αποτελέσματα και αναλύσεις είναι τα εξής:

- Το μέτρο ελαστικότητας όγκου του πιο συνηθισμένου φουλερενίου C60 ( $\approx 1\text{TPa}$ ) είναι περίπου έξι φορές μεγαλύτερο από το μέτρο ελαστικότητας όγκου του χάλυβα ( $\approx 170\text{GPa}$ ).
- Όσο περισσότερα άτομα άνθρακα περιέχει ένα φουλερένιο, όσο μεγαλύτερη δηλαδή είναι η ακτίνα του, τόσο μικρότερη δυσκαμψία και μέτρο ελαστικότητας παρουσιάζει.

- Φουλερένια με μικρότερη διάμετρο ενισχύουν αποδοτικότερα ένα υλικό όσον αφορά τη δυσκαμψία του.
- Η αύξηση της περιεκτικότητας όγκου ενός δεδομένου φουλερενίου σε μια μήτρα οδηγεί σε μια σημαντική, σχεδόν γραμμική, αύξηση του μέτρου ελαστικότητας της.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] P. Feynman, *Theory of Fundamental Processes*, Vol. I, 1st Edition, Addison Wesley Publishing Company, New York (1961), p. 172.
- [2] G.E. Moore, Cramming more components onto integrated circuits, *Electronics* 38 (1965) 114-117.
- [3] 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).
- [4] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Letters of Nature* 354 (1991) 56-58
- [5] D. Hodgkinson, *Lecture Notes on Composite Materials*. MSc in Composite Materials. London, UK (2001).
- [6] D.L. Chung, *Carbon Fiber Composites*. Butterworth-Heinemann, Washington, USA (1994).
- [7] R.M. Jones, *Mechanics of Composite Materials*, Taylor & Francis, Second edition, London, UK (1999).
- [8] Τρακάκης Γεώργιος, Μηχανικές Ιδιότητες Νανοσύνθετων Υλικών, Εργασία Μεταπτυχιακής Ειδίκευσης «Επιστήμη και Τεχνολογία Πολυμερών».
- [9] H.J. Gao, B.H. Ji, I.L. Jager, E. Arzt, P. Fratzl, Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from Nature, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 100 (2003) 5997-5600.
- [10] *LUSAS user's manual*, FEA Ltd, Forge House, 66 High Street, Kingston upon Thames, Surrey KT1 1HN, UK, 1999.

- [11] A.K. Rappe, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, W.M. Skiff, UFF, a full periodic table force-field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations, *Journal of American Chemical Society* 114 (1992) 10024-10035.
- [12] B.R. Gelin, *Molecular modeling of polymer structures and properties*, Cincinnati: Hanser/Gardner Publishers, 1994.
- [13] W.D. Cornell, P. Cieplak, C.I. Bayly, I.R. Gould, K.M. Merz Jr., D.M. Ferguson, D.C. Spellmeyer, T. Fox, J.W. Caldwell, P.A. Kollman, A second generation force-field for the simulation of proteins, nuclei-acide, and organic-molecules, *Journal of American Chemical Society* 117 (1995) 5179-5197.
- [14] S.J. Woo, S.H. Lee, E. Kim, K.H. Lee, Y.H. Lee, Bulk modulus of the C<sub>60</sub> molecule via the tight binding method, *Physics Letters A*, 162 (1992) 501-505.
- [15] R.S. Ruoff, A.L. Ruoff, Is C<sub>60</sub> stiffer than diamond, *Nature* 350 (1991) 663- 664.
- [16] R.S. Ruoff, A.L. Ruoff, The bulk modulus of C<sub>60</sub> molecules and crystals: A molecular mechanics approach, *Applied Physics Letters* 59 (1991) 1553-1555.
- [17] M.S. Amer, J.F. Maguire, On the compressibility of C<sub>60</sub> individual molecules, *Chemical Physics Letters*, 476(4-6) (2009) 232-235.
- [18] A.R Mohammad, Y. Fazel, R. Javad, K. Nikhil, Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011) 733–737