ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΚΑΤΕΥΘΥΝΣΗ : «ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ ΚΑΙ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ»

ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΤΑΛΑΝΤΩΣΕΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΕΝΙΣΧΥΜΕΝΩΝ ΜΕ ΝΑΝΟΣΩΛΗΝΕΣ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΤΑ ΜΗΚΟΣ ΤΩΝ ΖΩΝΩΝ ΔΙΑΤΜΗΣΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ



ΑΝΔΡΟΜΑΧΗ – ΕΥΣΕΒΙΑ ΖΟΥΡΙΔΑΚΗ Διπλ.Μηχανικός Παραγωγής & Διοίκησης

Επιβλέπων : Καθηγητής Κωνσταντίνος Π. Προβιδάκης

XANIA, 25-11-2008

Περιεχόμενα

1. Περίληψη	3
2. Ονοματολογία	4
3. Εισαγωγή	6
3.1 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTube - CNT)	6
3.2 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα	15
3.3 Μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα	24
3.4 Νανοσύνθετα υλικά	29
4. Μοντελοποίηση και προσομοίωση με χρήση πεπερασμένων στοιχείων	31
4.1 Αναφορά στις ήδη υπάρχουσες τεχνικές και μοντέλα	
4.2 Μηχανική μοντελοποίηση του CNT σε ενισχυμένα πολυμερή	
4.3 Περιγραφή αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης στα άκρα του CNT	
4.4 Φόρτιση και συνοριακές συνθήκες	41
4.5 Δημιουργία και σταθερότητα του πλέγματος	41
4.6 Μοντελοποίηση της ολίσθησης του συστήματος CNT-μήτρας κατά μήκ	ος των
αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης	
5. Προσομοίωση αποτελεσμάτων με ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων	
6. Προσομοίωση του μηγανισμού απορρόφησης ενέργειας του νανοσύνθετου	υλικού
σε ταλάντωση	62
7. Επαλήθευση μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων	
8. Συμπεράσματα	70
9. Μελλοντικές εφαρμογές	71
10. Βιβλιογραφία	
1 11 1	

1. Περίληψη

Για τη μοντελοποίηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός νανοσύνθετου υλικού που υπόκεινται σε αξονική φόρτιση, κατασκευάζεται ένα αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου (RVE) το οποίο αποτελείται από ένα μονοστρωματικό νανοσωλήνα άνθρακα (CNT) μέσα σε μήτρα πολυμερούς. Η μοντελοποίηση αυτή γίνεται χρησιμοποιώντας πεπερασμένα στοιχεία.

Το νανοσύνθετο υλικό καταπονείται εντός της ελαστικής του περιοχής, δηλαδή κάτω από το όριο διαρροής του, γιατί μια ενδεχόμενη πλαστική του παραμόρφωση θα οδηγούσε σε μόνιμη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του και θα το καθιστούσε ακατάλληλο για εφαρμογές απόσβεσης ταλαντώσεων.

Παρατηρήθηκε ότι όταν το RVE φορτίζεται αξονικά, τόσο ο νανοσωλήνας άνθρακα όσο και η μήτρα απορροφούν ενέργεια μέχρι το σημείο που η μέγιστη διατμητική τάση στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας να υπερβεί την επιφανειακή διατμητική αντοχή προκαλώντας ολίσθηση του CNT μέσα στη μήτρα. Από αυτό το σημείο και έπειτα το εξωτερικά παρεχόμενο μηχανικό έργο στο σύστημα αποθηκεύεται μόνο στη μήτρα ως ελαστική ενέργεια, η οποία διαδοχικά απελευθερώνεται όταν το φορτίο αντιστρέφεται.

Ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται σε αντίθετη κατεύθυνση προκαλώντας συμπεριφορά υστέρησης στην τάση – παραμόρφωση του νανοσύνθετου υλικού, κατά την οποία η διαχεόμενη ενέργεια ανά κύκλο εξαρτάται από την επιφανειακή αντοχή, τη γεωμετρία, την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων άνθρακα, τις σχετικές ελαστικές ιδιότητες των CNT και της μήτρας και την περιεκτικότητα σε CNT.

Παράλληλα εντοπίζονται οι ζώνες ολίσθησης στα άκρα του CNT, οι οποίες εμφανίζονται όταν η εξωτερική τάση υπερβεί την τιμή της κρίσιμης τάσης. Οι ζώνες ολίσθησης μεταφέρονται προς το μέσο του CNT κατά την έννοια του μήκους του μέχρι ολόκληρη η επιφάνεια του CNT να ολισθήσει μέσα στη μήτρα.

Για τη μοντελοποίηση της ολίσθησης στην περιοχή της μήτρας γύρω από το CNT κατά μήκος των αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης, ειδικά στοιχεία που αναφέρονται ως «επιδερμικά στοιχεία», εισάγονται στην κοινή επιφάνεια του CNT και της μήτρας.

Στη συνέχεια της μελέτης γίνεται ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από την μελέτη με πεπερασμένα στοιχεία και επαληθεύονται μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων.

Η πρακτική εφαρμογή αυτών των νανοσύνθετων υλικών είναι μεγάλη αφού συνδυάζουν καλή αντοχή με μεγάλη ικανότητα απόσβεσης ταλαντώσεων και αντοχή σε ερπυσμό και κόπωση.

2. Ονοματολογία

- $\sigma_{c,b}$: κρίσιμο φορτίο λυγισμού
- Ec: μέτρο ελαστικότητας υλικού
- m: ακέραιος που αντιστοιχεί στην ιδιομορφή του λυγισμού
- d₀: διάμετρος ράβδου
- L: μήκος ράβδου
- k: συντελεστής που εξαρτάται από τις ιδιότητες της μήτρας
- K_n(x,n): συνάρτηση Bessel δευτέρου βαθμού
- t: χρόνος μετάδοσης θερμότητας
- Τ₀: θερμοκρασία στο άκρο της ράβδου
- T_L : θερμοκρασία της ράβδου για t = 0
- ρ: πυκνότητα
- c_p : θερμοχωρητικότητα
- k: θερμική αγωγιμότητα
- $L_{M,RVE}$: μισό μήκος RVE
- L: μισό μήκος CNT
- α: μήκος συντελεστή υπέρθεσης
- V_M: όγκος RVE
- V_{CNT}: όγκος CNT
- $v_f\!\!:\kappa.o.$ periektikótyta se CNT
- x: πλευρά τετράγωνου RVE
- $σ_\infty$: αξονική φόρτιση
- σ₀: κρίσιμη τάση
- σs: τάση κορεσμού

τ_c: διατμητική αντοχή

τ_{zx}: διατμητική τάση

σz: μέγιστη τάση στα άκρα του CNT

ε: παραμόρφωση

 $U_{c},\,\Delta U_{c}$: enérgeia pou apobykeúetai sto CNT

 $U_M,\,\Delta U_M$: enérgeia pou apoqukeúetai sto RVE

Ε_{CNT} : εμβαδό επιφάνειας με CNT

 E_{CF} : εμβαδό επιφάνειας με CF

 A_{CNT} : εμβαδό παράπλευρης επιφάνειας με CNT

 A_{CF} : εμβαδό παράπλευρης επιφάνειας με CF

q: ρυθμός μετάδοσης θερμότητας

Nu: μέσος αριθμός Nusselt

Ra: αριθμός Rayleigh

Pr: αριθμός Prandtl

3. Εισαγωγή

Οι όροι νανοϋλικό και νανοσύνθετο υλικό αντιπροσωπεύουν κάτι νέο και συναρπαστικό στην επιστήμη των υλικών. Ως νανοσύνθετο ορίζεται ένα σύνθετο υλικό όπου τουλάχιστο μία από τις διαστάσεις ενός εκ των συστατικών του αντιπροσωπεύεται στην κλίμακα των nm. Η πιο ενδιαφέρουσα και πολλά υποσχόμενη προοπτική στην εξέλιξη των νανοσύνθετων υλικών είναι η εύρεση τρόπων δημιουργίας μακροσκοπικών υλικών τα οποία προσαρμόζονται σύμφωνα με τις πρότυπες φυσικές, χημικές, ηλεκτρικές και θερμομηχανικές ιδιότητες των πολύ μικρών αντικειμένων τα οποία εμπεριέχουν.

3.1 Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon NanoTube - CNT)

Από τα πιο δημοφιλή νανοσωματίδια είναι οι νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι πρωτοεμφανίστηκαν στις αρχές της δεκαετίας του '90 από τον S.Iijima [7]. Οι ομοιοπολικοί δεσμοί των ατόμων του άνθρακα στα CNT είναι sp² και παρουσιάζονται στο Σχ.1 όπου κάθε άτομο ενώνεται με τρία γειτονικά όπως στο γραφίτη. Οι σωλήνες μπορούν ωστόσο να θεωρηθούν ως αναδιπλωμένα φύλλα γραφίνης (Σχ.2) όπου η γραφίνη είναι μία στρώση ατόμων γραφίτη.



Σχ. 1: Η ατομική δομή των CNT όπου φαίνεται η σύνδεση των επιμέρους ατόμων άνθρακα



Σχ. 2: Δημιουργία του σωληνωτού σχήματος του CNT (wikipedia [54])

Υπάρχουν τρεις τρόποι με τους οποίους ένα φύλλο γραφίνης μπορεί να αναδιπλωθεί για να δημιουργήσει ένα νανοσωλήνα, όπως παρουσιάζεται στο Σχ.3.



Σχ. 3: Τρόποι αναδίπλωσης των ατόμων C στα CNT (από τον P.Harris (2007) [1])

Ο τρόπος αναδίπλωσης του φύλλου γραφίνης καθορίζεται από ένα 'διάνυσμα αναδίπλωσης' (chiral vector) (n,m), που κάνει συγκεκριμένο τον τρόπο που το φύλλο της γραφίνης αναδιπλώνεται (Σχ.8). Οι ακέραιοι n και m δηλώνουν την κατεύθυνση των διανυσμάτων κατά μήκος των δύο διαστάσεων στην κυψελοειδή κρυσταλλική

δομή της γραφίνης. Av m=0 οι νανοσωλήνες ονομάζονται 'zig-zag', av n=m τότε οι νανοσωλήνες ονομάζονται 'armchair', ενώ στη γενική περίπτωση 'chiral'. Αυτή η δομή μπορεί να γίνει κατανοητή από το Σχ.4. Για παράδειγμα, για να δημιουργηθεί ένας νανοσωλήνας με διάνυσμα αναδίπλωσης (6,3) το φύλλο αναδιπλώνεται έτσι ώστε το άτομο που βρίσκεται στην θέση (0,0) να ταυτιστεί με αυτό στη θέση (6,3).



Σχ. 4: Διάνυσμα (n,m)στη δομή του CNT και μοναδιαία διανύσματα στο φύλλο γραφίνης (από P.Harris (2007) [1])

Δύο επιπλέον κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι οι μονοστρωματικοί νανοσωλήνες (Single-Walled Carbon Nanotubes – SWCNTs) και οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες (Multi-Walled Carbon Nanotubes – MWCNTs) όπου η εξωτερική τους διάμετρος κυμαίνεται από 1 – 100 nm. Αυτοί μπορεί να έχουν είτε ανοικτά είτε κλειστά άκρα. Τα κλειστά δύο άκρα στο τελείωμα του νανοσωλήνα κατά την αναδίπλωση του φύλλου γραφίνης αποτελούνται από εξάγωνες και πεντάγωνες δομές ατόμων άνθρακα σε αντίθεση με τον υπόλοιπο νανοσωλήνα που αποτελείται μόνο από εξάγωνες δομές [1].

Στο Σχ.5 παρουσιάζεται η δομή των νανοσωλήνων άνθρακα συγκριτικά με άλλα υλικά που έχουν ως βάση τον άνθρακα. Όπως φαίνεται, κάθε άτομο άνθρακα στη δομή του διαμαντιού ενώνεται με ομοιοπολικό δεσμό με τα άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα στην τετραεδρική δομή. Αυτές οι τρισδιάστατες τετραεδρικές δομές που σχηματίζουν εξαμελής ομάδες ατόμων, είναι πολύ σταθερές προσδίδοντας έτσι στο διαμάντι την υψηλή του αντοχή. Τα φουλερένια είναι μία οικογένεια αλλοτροπικών μορφών άνθρακα, μορίων δηλαδή τα οποία αποτελούνται πλήρως από άνθρακα και έχουν το σχήμα σφαίρας με οπή, ή έλλειψης ή σωλήνα ή επιπέδου. Τα σφαιρικά φουλερένια ονομάζονται επίσης 'buckyballs' ενώ τα κυλινδρικά ονομάζονται νανοσωλήνες άνθρακα. Τα φουλερένια αποτελούνται από ενωμένα φύλλα διακλαδιζόμενων εξαγωνικών δακτυλίων αλλά μπορούν επίσης να περιέχουν στο φύλλο να καμπυλωθεί στο χώρο.



Σχ. 5: Δομή διαφόρων αλλοτροπικών μορφών άνθρακα (από E.Broda [3])

Μία τυπική ομάδα πεπλεγμένων μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζεται στο Σχ.6 με τη βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (TEM).



Σχ. 6: Δομή μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα (ΤΕΜ). Τα κίτρινα βέλη αντιπροσωπεύουν τα SWCNTs (από P.Harris (2007) [1])

Η δομή ενός τυπικού SWCNTs παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ.7.



Σχ. 7: Μονοστρωματικοί νανοσωλήνες (από Welsman & Subramoney (2006) [4])

Οι πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα αποτελούνται από πολλαπλές στρώσεις αναδιπλωμένου γραφίτη για τη δημιουργία του σωληνοειδούς σχήματός τους. Υπάρχουν δύο μοντέλα τα οποία χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν τις δομές των πολυστρωματικών νανοσωλήνων. Το μοντέλο της "Ρώσικης κούκλας" (Σχ.8), όπου τα φύλλα του γραφίτη είναι τοποθετημένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους και το μοντέλο του "παπύρου" (Σχ.9), όπου ένα μονό φύλλο γραφίτη αναδιπλώνεται όπως μια εφημερίδα σε ρολό.



Σχ. 8: Μοντέλο "Ρώσικης κούκλας"



Σχ. 9: Μοντέλο του "παπύρου"

Η δομή ενός τυπικού MWCNTs παρουσιάζεται σχηματικά στο Σχ.10



Σχ. 10: Πολυστρωματικοί νανοσωλήνες (από Welsman & Subramoney (2006) [4])

Στην πραγματικότητα τα MWNTs είναι ομοκυλινδρικά SWNTs με απόσταση μεταξύ δύο στρωμάτων SWNTs περίπου 0.35nm. Κάθε άτομο που ανήκει σε έναν φλοιό έχει τρία κοντινά γειτονικά άτομα, ενωμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικό δεσμό (Σχ.1), ενώ τα άτομα διαφορετικών στρωμάτων στα MWNTs δεν συνδέονται με ομοιοπολικούς δεσμούς και μόνη αλληλεπίδραση μεταξύ τους είναι οι δυνάμεις Van der Waals. Οι δυνάμεις Van der Waals είναι πολύ αδύναμες συγκριτικά με τους ομοιοπολικούς δεσμούς. [1] Μία απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τριών ατομικών πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα παρουσιάζεται στο Σχ.11.



Σχ. 11: Απεικόνιση από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο τριών ατομικών MWCNTs (από τον P.Harris (2007) [1])

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των μηχανικών και των επιστημόνων τα τελευταία είκοσι χρόνια. Μπορούν να θεωρηθούν ως μεγαλομόρια ατόμων άνθρακα, ή ως μικρά φύλλα γραφίνης αναδιπλωμένα σε κύλινδρο. Οι

νανοσωλήνες άνθρακα παρασκευάστηκαν συστηματικά για πρώτη φορά από τον καθηγητή Sumio Iijima του πανεπιστημίου Meijo της Ιαπωνίας το 1991 [7].

Η διάμετρος του νανοσωλήνα είναι περίπου 1000 με 10.000 φορές μικρότερη της διαμέτρου της ανθρώπινης τρίχας (Σχ. 12). Για να γίνει πιο κατανοητή η παραπάνω διαφορά αρκεί να συγκρίνουμε ένα κινητό τηλέφωνο με το ύψος του Empire State του Manhattan (Σχ.13). Οι νανοσωλήνες άνθρακα ως νανοδομές, έχουν εξαιρετικές μηχανικές και ηλεκτρικές ιδιότητες όπως υψηλή αντοχή, σκληρότητα, παραμόρφωση, ελαστικότητα και θερμική / ηλεκτρική αγωγιμότητα.



Σχ. 12: Τυπική ανθρώπινη τρίχα συγκριτικά με CNTs





Σχ. 13: Το Empire State στο Manhattan συγκριτικά με ένα κινητό τηλέφωνο (www.wikipedia.com, www.nokia.com)

3.2 Ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα

Οι εκπληκτικές μηχανικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα και των νανοσύνθετων υλικών με μήτρα πολυμερούς μπορούν να επιτευχθούν μόνο αν υπάρχει επαρκής ικανότητα μεταφοράς φορτίου μεταξύ της μήτρας και της ενίσχυσης [19-22]. Έχει αποδειχθεί ότι σε κάποιες περιπτώσεις το μεταφερόμενο φορτίο μεταξύ των νανοσωλήνων και της περιβάλλουσας μήτρας μπορεί να αυξηθεί εισάγοντας χημικές ενώσεις στην επιφάνεια των CNT που να τα συνδέουν σταθερά με την μήτρα [23-26]. Πάντως απαιτείται περισσότερη έρευνα για την πλήρη κατανόηση της επίδρασης της επιφάνειας επαφής του νανοσωλήνα και του πολυμερούς στις γενικές μηχανικές ιδιότητες των συστατικών.

• Μηχανικές ιδιότητες

Η μικρή διάμετρος και ο υψηλός λόγος μήκους προς διάμετρο του νανοσωλήνα άνθρακα επιδρά επίσης σημαντικά στις μηχανικές του ιδιότητες. Η πιο σημαντική επίδραση είναι ο συνδυασμός της υψηλής ελαστικότητας και της υψηλής αντοχής με υψηλή ακαμψία. Αυτές οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα οδηγούν τους ερευνητές σε μια νέα γενιά υλικών υψηλής απόδοσης.

• Αντοχή

Η αντοχή ενός υλικού δεν εξαρτάται μόνο από τον τύπο του αλλά και από τη διαδικασία φόρτισής του, την πίεση στην επιφάνειά του και την θερμοκρασία. Είναι συνδεδεμένη με τις ανομοιομορφίες και τις ατέλειες της δομής οι οποίες μπορεί να παρουσιαστούν στα στερεά και μόνο σε λίγες περιπτώσεις τα υλικά έχουν αντοχές κοντά στις θεωρητικά υπολογιζόμενες. Συνήθως διακρίνονται δύο είδη στερεών λόγω των διαφορετικών τύπων απόκρισης τάσης - παραμόρφωσης. Ο πρώτος τύπος είναι τα ψαθυρά υλικά που χαρακτηρίζονται από την απουσία πλαστικής παραμόρφωσης. Ο δεύτερος τύπος είναι τα όλκιμα υλικά που είναι τα περισσότερα μέταλλα και τα απλά ιονικά στερεά.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι τα πιο ισχυρά και σκληρά υλικά στη γη όσον αφορά την αντοχή σε εφελκυσμό και το μέτρο ελαστικότητας. Αυτή η αντοχή οφείλεται στους ομοιοπολικούς sp² δεσμούς που δημιουργούνται ανάμεσα στα επιμέρους άτομα άνθρακα.

Για την κατανόηση της μεγάλης αντοχής και ακαμψίας του υλικού των νανοσωλήνων άνθρακα θεωρούμε τέσσερις ράβδους από διαφορετικά υλικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Αυτές οι ράβδοι έχουν κυκλική διατομή διαμέτρου 1m και φορτίζονται υπό την επίδραση του βάρους τους. Στο Σχ.14 υπολογίζεται το μήκος θραύσης, δηλαδή το κρίσιμο μήκος της ράβδου για κάθε διαφορετικό υλικό που την οδηγεί σε θραύση στη στήριξη. Στο Σχ.18 παρουσιάζεται το μέγιστο βέλος κάμψης ράβδων με διάμετρο 1m συγκριτικά με μια ράβδο από χάλυβα ίδιου μήκους. Στα Σχ. 14 και 16 φαίνεται η υπεροχή του νανοσωλήνα άνθρακα που είναι αδιαμφισβήτητη.



Σχ. 14: Κρίσιμο μήκος αστοχίας διαφορετικών υλικών από εζωτερική βαρυτική φόρτιση

ΥΛΙΚΟ	ΑΝΤΟΧΗ ΣΕ ΕΦΕΛΚΥΣΜΟ (MPa)	ПҮКNОТНТА (gr/cm ³)
Ανθρακονήματα	5600	1.75
Αλουμίνιο	200	2.7
Κατασκευαστικός χάλυβας	370	7.8
CNT	35000	1.2

Πίνακας 1.Ιδιότητες των υλικών του Σχ.14

Οι μεμονωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν πολύ μικρότερη αντοχή σε συμπίεση απ' ότι σε εφελκυσμό. Εξαιτίας της οπής στη δομή τους και του υψηλού λόγου μήκους προς διάμετρο, τείνουν να λυγίσουν υπό φορτίο συμπίεσης, στρέψης ή κάμψης. Ωστόσο στα νανοσύνθετα υλικά, όπου το CNT περιβάλλεται από πλαστική μήτρα, αυξάνοντας την εξωτερική τάση συμπίεσης στην διεύθυνση του CNT το οδηγούμε τελικά σε ολίσθηση μέσα στη μήτρα λόγω συμπίεσης. Για να καθοριστεί ο κίνδυνος εμφάνισης λυγισμού στο CNT, υπολογίζεται το κρίσιμο φορτίο λυγισμού σ_{c,b} σύμφωνα με τον Timoshenko (1936) [34] και τους Lanit & Fung (1972) [35] για συνεχώς στηριζόμενες ράβδους οι οποίες υπόκεινται σε αξονική συμπίεση μέσω της σχέσης:

$$\sigma_{C,b} = E_C \left(\frac{m\pi d_o}{4L}\right)^2 + \frac{2k}{\pi} \left(\frac{4L}{m\pi d_o}\right)^2$$
(1)

όπου (E_c) είναι το μέτρο ελαστικότητας του υλικού του CNT, (m) είναι ένας ακέραιος που αντιστοιχεί στην ιδιομορφή του λυγισμού και (k) είναι ένας συντελεστής που εξαρτάται από τις ιδιότητες της μήτρας και δείχνει την αλληλεπίδραση του CNT με αυτή. Ο τελευταίος αυτός όρος, μπορεί να παίρνει τη μέγιστη ή την ελάχιστη τιμή του οι οποίες υπολογίζονται σύμφωνα με τις ακόλουθες σχέσεις [35]:

$$k_{max} = \frac{4\pi E_{M} \frac{1 - v_{M}}{1 + v_{M}}}{(3 - 4v_{M}) K_{0} \left(\frac{m\pi d_{o}}{4L}, 0\right)}$$
(2)

$$k_{\min} = \frac{4\pi E_{M} \frac{1 - v_{M}}{1 + v_{M}}}{(3 - 4v_{M}) K_{0} \left(\frac{m\pi d_{o}}{4L}, 0\right) + \frac{m\pi d_{o}}{4L} K_{1} \left(\frac{m\pi d_{o}}{4L}, 1\right)}$$
(3)

όπου $K_n(x,n)$ είναι η συνάρτηση Bessel δευτέρου βαθμού.

Το κρίσιμο φορτίο λυγισμού του περιβαλλόμενου από μήτρα CNT, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη γεωμετρία του και τις ελαστικές ιδιότητες (δηλ. το μέτρο ελαστικότητας και το λόγος του Poisson) της μήτρας. Μόνο σε κοντούς νανοσωλήνες (δηλαδή νανοσωλήνες με λόγο μήκους προς διάμετρο μικρότερο από 20) το κρίσιμο φορτίο λυγισμού παίρνει χαμηλές τιμές, ενώ για μακρύτερους μπορεί να φτάσει σε υψηλά επίπεδα όπως εμφανίζεται στο Σχ.15 στο οποίο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για CNTs διαμέτρου 30nm και μήκους 30μm που βρίσκονται μέσα σε μήτρα πολυμερούς. Στα περισσότερα νανοσύνθετα υλικά στη μηχανική, ο κίνδυνος εμφάνισης λυγισμού σε νανοσωλήνες άνθρακα που βρίσκονται μέσα σε μήτρα είναι πρακτικά αμελητέος λόγω του ότι η περιβάλλουσα μήτρα προσφέρει συνεχή στήριξη στο νανοσωλήνα οδηγώντας το σε πολύ υψηλές ιδιομορφές. Ο Lourie και οι συνεργάτες του το 1998 [31] κατέληξαν πειραματικά σε παρόμοια συμπεράσματα για CNT που ήταν ενσωματωμένα σε εποξική μήτρα χρησιμοποιώντας TEM.



Σχ. 15: Διάγραμμα κρίσιμου λυγισμού για ιδιοσυχνότητες 30nm x 30μm MWCNT ενισχυμένους με πολυμερική μήτρα

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ελαστικοί, λεπτοί, μακριοί, άκαμπτοι και ανθεκτικοί. Ακόμη και υπερβολικές παραμορφώσεις είναι αναστρέψιμες. Για παράδειγμα, όταν υποβληθούν σε κάμψη αντί να σπάσουν, λυγίζουν και έτσι ανακτούν το αρχικό τους σχήμα (Σχ. 16) για γωνίες κάμψης μεγαλύτερες από 120°.



Σχ.16: Παραμορφωσιμότητα των υλικών

Αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας και το όριο θραύσης των νανοσωλήνων άνθρακα που συλλέχθηκαν από πειραματικές και θεωρητικές παρατηρήσεις (περίπου 1ΤΡα μέτρο ελαστικότητας και 0.5 ΤΡα όριο θραύσης) μας δίνουν την αφορμή για

στους νανοσωλήνες άνθρακα ειδικά για περαιτέρω έρευνα και τους πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNT). Οι τελευταίοι δεν έχουν μελετηθεί όσο οι μονοστρωματικοί, αν και ανακαλύφθηκαν πρώτοι και οι μηχανικές τους ιδιότητες διαφέρουν ελάγιστα από αυτές των μονοστρωματικών.

Στον (πίνακα 2) παρουσιάζονται οι ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα συγκριτικά με άλλα υλικά για να γίνει κατανοητό πόσο ωφέλιμη μπορεί να είναι η χρήση τέτοιων υλικών.

Υλικό	Μέτρο ελαστικότητας (GPa)	Αντοχή σε εφελκυσμό (MPa)	Πυκνότητα(gr/cm ³)
Ανθρακονήματα	531	5600	1.75
Αλουμίνιο	70	200	2.7
Κατασκευαστικός χάλυβας	200	70	7.8
CNT	1200	35000	1.2

Πίνακας 2. Ιδιότητες των υλικών του Σχ. 16

Θερμικές Ιδιότητες

Η θερμοκρασία αποτελεί μια σημαντική παράμετρο στην αντοχή ενός υλικού αφού ο μηγανισμός της μετατόπισης ενεργοποιείται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Σχ. 17). Τα CNTs είναι εύθραυστα σε χαμηλή θερμοκρασία, ανεξάρτητα από τη διάμετρο και την συστροφή τους. Η ελαστικότητά τους σε θερμοκρασία δωματίου δεν οφείλεται σε καμία πλαστική παραμόρφωση αλλά στην υψηλή τους αντοχή και στη μοναδική ιδιότητα του εξαγωνικού πλέγματος να παραμορφώνεται ελαστικά απορροφώντας ενέργεια.

Βρέθηκε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι ικανοί να μεταδίδουν 6 kW/mK σε θερμοκρασία δωματίου ενώ ο χαλκός, ένα μέταλλο γνωστό για την εξαιρετική θερμική του αγωγιμότητα, έχει θερμική αγωγιμότητα 0.385 kWm⁻¹K⁻¹. Η σταθερότητα στη θερμοκρασία των νανοσωλήνων άνθρακα εκτιμάται στους 2800°C σε συνθήκες κενού και περίπου στους 750°C στον αέρα [57] (θερμοκρασία τήξεως του χαλκού 1084,62°C ή 1357,77°K).



(www.nanocyl.com)

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν ιδιαίτερα υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Αυτό είναι προφανές στο Σχ. 18 όπου παρουσιάζεται η σχέση του χρόνου που απαιτείται για τη μετάδοση θερμότητας μέσω του υλικού του CNT σε σύγκριση με άλλα γνωστά αγώγιμα υλικά. Ο χρόνος μετάδοσης θερμότητας δίνεται από ένα τύπο που προέρχεται από διαφορικές εξισώσεις σχετιζόμενες με τη ροή θερμότητας κατά μήκος των υλικών αυτών και του χρόνου που απαιτείται για τη μεταφορά αυτή. Η εξίσωση που μας δίνει το χρόνο μετάδοσης θερμότητας είναι

$$t = \ln \left(T_0 / T_L \right) \left(\rho c_p / k \right) \tag{4}$$

όπου

 T_0 : η θερμοκρασία του άκρου της ράβδου για χρόνο t

 T_L : η θερμοκρασία της ράβδου όταν t = 0

ρ : η πυκνότητα

c_p: η θερμοχωρητικότητα και

k :η θερμική αγωγιμότητα

Η ποσότητα ln (T₀ / T_L) είναι σταθερή για όλα τα υλικά και τα αποτελέσματα για την άλλη ποσότητα προέρχονται από τιμές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

Χάλυβας Κατασκευών	t = 100%
Αλουμίνιο $t = 19\%$	
Ανθρακονήματα $t = 15\%$	
$\mathbf{L}^{\text{CNT}} \mathbf{t} = 0.15\%$	

Σχ.18: Χρόνος	; μετάδοσης	θερμότητας
---------------	-------------	------------

Υλικά	k (W/mK)	ρ (kg/m ³)	c _p (J/kgK)
Κατασκευαστικός χάλυβας	46	7800	460
Αλουμίνιο	210	2700	900
Ανθρακονήματα	250	1750	2100
CNT	6000	1200	600

Πίνακας 3. Θερμική αγωγιμότητα, πυκνότητα και θερμοχωρητικότητα των υλικών του Σχ.18

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχ. 18 δείχνουν ότι αν ο χρόνος θερμικής αγωγιμότητας για μια ράβδο χάλυβα κατασκευών είναι 100% τότε ο αντίστοιχος χρόνος για ράβδο αλουμινίου ίδιου μήκους είναι 19%, για ράβδο από ανθρακονήματα 15% ενώ για ράβδο από CNT είναι μόλις 0,15%. Είναι φανταστικό το πόσο γρήγορα μπορεί να μεταφερθεί η θερμότητα μέσα σε τέτοια υλικά.

• Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Λόγω της συμμετρίας και των μοναδικών ηλεκτρικών ιδιοτήτων στη δομή της γραφίνης, η δομή του νανοσωλήνα επηρεάζει τις ηλεκτρικές του ιδιότητες. Θεωρητικά, μεταλλικοί νανοσωλήνες μπορεί να έχουν πυκνότητα ρεύματος 1000 φορές μεγαλύτερη από ότι μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χαλκός.

Οι μονοστρωματικοί νανοσωλήνες λειτουργούν είτε ως μέταλλα (παράλληλα στον άξονά τους) είτε ως ημιαγωγοί (κάθετα στον άξονά τους), γεγονός το οποίο εξαρτάται από την ελαστικότητα και τη διάμετρο του σωλήνα. Το μικροσκόπιο σάρωσης σηράγγων (Scanning Tunneling Microscope - STM) επιτρέπει τη μέτρηση της διαμέτρου και της δομής του προς μελέτη σωλήνα (Σχ. 19). Από την άλλη μεριά, αν μετρηθεί το ρεύμα που διέρχεται από μια σήραγγα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης, τότε είναι δυνατή η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων ιδιαίτερα στην κατασκευή των δεσμών. Με αυτό τον τρόπο μπορούν να παρατηρηθούν οι μεταλλικοί και οι ημιαγώγιμοι σωλήνες.



Σχ. 19: STM εικόνα για SWNT (οι μαύρες κουκίδες αντιστοιχούν σε εξάγωνα).

Σε χαμηλές θερμοκρασίες, οι μονοστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα συμπεριφέρονται ως κβαντωμένα συμφασικά σύρματα όπου η αγωγιμότητα εμφανίζεται διαμέσου διακριτών ηλεκτρικών καταστάσεων σε μεγάλες αποστάσεις. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι οι μεταλλικοί μονοστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα έχουν εξαιρετικά μεγάλη συνοχή στο μήκος και ότι η παρουσία ατελειών ή ασυνεχειών δεν επηρεάζει την αγωγιμότητα των ηλεκτρονίων. Αυτό δεν συμβαίνει στην περίπτωση των ημιαγώγιμων SWCNT.

Στα MWCNT εμφανίζονται τα ίδια αποτελέσματα με αυτά των μεταλλικών SWCNT, ανεξάρτητα από την πολύ μεγάλη τους διάμετρο και τα πολλαπλά στρώματα που έχουν. Πρόσφατα πραγματοποιήθηκαν δύο σημαντικά πειράματα τα οποία αναπαριστούν αυτές τις ασυνήθιστες ιδιότητες.

Το πρώτο έγινε από τον Frank και τους συνεργάτες του [32], οι οποίοι ανακάλυψαν μια απλή μέθοδο για τη μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός απλού MWCNT.

Πολλά MWCNT τοποθετήθηκαν πάνω σε μακροσκοπικές ίνες, οι οποίες βρίσκονταν συνεχώς σε επαφή λόγω διέλευσης ηλεκτρικού ρεύματος. Το μήκος αυτών των ινών δεν επηρέαζε το πείραμα. Αυτά τα δύο αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι MWCNT είναι βαλλιστικοί αγωγοί (Σχ. 20).



Σχ. 20: Απεικόνιση πειράματος: καθώς ο νανοσωλήνας πλησιάζει το υγρό μέταλλο, αυξάνει η αγωγιμότητα σταδιακά (από Frank και συνεργάτες του, Science 280, 1744 (1998) [32].

Το δεύτερο πείραμα έγινε από τον Bachtold και τους συνεργάτες του [33], οι οποίοι μέτρησαν την αντοχή ενός απλού MWCNT, που βρισκόταν σε προκαθορισμένους ηλεκτρικούς συνδέσμους (Σχ. 21), σε μαγνητικό πεδίο εφαρμοζόμενο παράλληλα στον άξονα συμμετρίας του σωλήνα. Σε χαμηλή θερμοκρασία, η αντίσταση μεταβάλλεται ανάλογα με το πεδίο. Εξαιτίας της διέλευσης ηλεκτρικού φορτίου, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται στο νανοσωλήνα βρέθηκε ότι είναι πλήρως καθορισμένα και ταλαντεύονται περιοδικά. Ο διαχωρισμός των άκρων που παρατηρείται, δείχνει ότι η διάδοση δεν είναι βαλλιστική στα MWCNT, αλλά διάχυτη. Ανεξάρτητα από το γεγονός αυτό, μεγάλα ηλεκτρικά φορτία (πάνω από 1 mA) μπορεί να περάσουν μέσα από τους νανοσωλήνες.



Σχ. 21: Πείραμα του Bachtold και των συνεργατών του [33]:Μέτρηση της αντοχής ενός MWCNT που περιέχεται σε προκαθορισμένους ηλεκτρικούς συνδέσμους σε μαγνητικό πεδίο που εφαρμόζεται παράλληλα του άζονα συμμετρίας του σωλήνα

3.3 Μέθοδοι σύνθεσης των νανοσωλήνων άνθρακα

Έχουν αναπτυχθεί τεχνικές σύνθεσης μεγάλων ποσοτήτων νανοσωλήνων, συμπεριλαμβανομένου της εκκένωσης τόξου, της κοπής με laser, της σύνθεσης με πλάσμα CO, και της χημικής απόθεσης σε κενό (Chemical Vapor Deposition - CVD). Οι περισσότερες από αυτές τις διαδικασίες συμβαίνουν σε κενό ή υπό την παρουσία αραιών αερίων. Η ανάπτυξη νανοσωλήνων άνθρακα με την τεχνική CVD γίνεται σε κενό ή υπό ατμοσφαιρική πίεση. Μεγάλες ποσότητες νανοσωλήνων μπορούν να συντεθούν με αυτές τις μεθόδους, πλεονεκτώντας έναντι της κατάλυσης και της συνεχούς διαδικασίας σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα που είναι περισσότερο εφαρμόσιμες. Μια άλλη διαδικασία για την παραγωγή νανοσωλήνων είναι η λειοτρίβηση υψηλής ενέργειας σε σφαιρόμυλο.

Από μερικούς ερευνητές επικρατεί η άποψη ότι οι καταλύτες ή οι μέθοδοι σύνθεσης σφυρηλατημένου χάλυβα της Δαμασκού (μια μέθοδος σφυρηλάτησης η οποία χάθηκε με την πάροδο των αιώνων) παρέχουν ζωτικής σημασίας υποδείξεις για την κατασκευή φθηνών νανοσωλήνων, καθώς πρόσφατα ανακάλυψαν ότι αποτελούσαν συστατικό των αρχαίων αυτών μεταλλικών ξιφών. [4-5]

<u>Μέθοδος εκκένωσης – εξάχνωσης τόξου</u>

Νανοσωλήνες παρατηρήθηκαν το 1991 σε αιθάλη άνθρακα που δημιουργήθηκε σε ηλεκτρόδια γραφίτη κατά τη διαδικασία δημιουργίας βολταϊκού τόξου (arc discharge), χρησιμοποιώντας ρεύμα 100A, που προοριζόταν για την παραγωγή φουλερινών. [6] Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας, ο άνθρακας που περιέχεται στο αρνητικό ηλεκτρόδιο εξαχνώνεται λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που αναπτύσσονται. Επειδή οι νανοσωλήνες ανακαλύφθηκαν μέσω αυτής της τεχνικής θεωρείται η δημοφιλέστερη μέθοδος για την σύνθεση νανοσωλήνων. Η απόδοση αυτής της μεθόδου ξεπερνά το 30% του βάρους και μπορεί να συνθέσει τόσο μονοστρωματικούς όσο και πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα μήκους πάνω από 50 μm (Σχ. 22). [2]



Σχ.22: Απεικόνιση του μηχανισμού εκέννωσης τόζου και εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο προϊόντων με κραματωμένη και από καθαρό γραφίτη άνοδο (από τους B. Yakobson, R. Smalley, (1997) [123])

Koπή με laser

Σε αυτή τη διαδικασία, ένα παλμικό laser ατμοποιεί ένα στόχο από γραφίτη σε υψηλής θερμοκρασίας αντιδραστήρα ενώ ταυτόχρονα εισέρχεται ανθρακούχο αέριο στο θάλαμο. Οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται στις ψυχρότερες επιφάνειες του αντιδραστήρα καθώς ο ατμοποιημένος άνθρακας συμπυκνώνεται. Μία υγρής ψύξης επιφάνεια μπορεί να τοποθετηθεί στο σύστημα για την συλλογή των νανοσωλήνων (Σχ.23).



Σχ. 23: Σχηματική απεικόνιση της κοπής με laser (από τους B. Yakobson, και R.Smalley, (1997) [123])

Αυτή η τεχνική επινοήθηκε από τον Richard Smalley και τους συνεργάτες του στο Πανεπιστήμιο Rice ο οποίος, όταν ανακαλύφθηκαν οι νανοσωλήνες άνθρακα παραμόρφωνε με υπερφόρτωση με ακτίνες laser μέταλλα για την παραγωγή ποικίλων μεταλλικών μορίων. Οι ερευνητές αναγκάστηκαν με αυτή την ανακάλυψη να αντικαταστήσουν τα μέταλλα με γραφίτη ώστε να δημιουργήσουν πολυστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα. [9] Αργότερα η ομάδα αυτή χρησιμοποίησε ένα σύνθετο γραφίτη και μεταλλικά μόρια καταλύτη (μεγαλύτερη απόδοση έδινε το μείγμα κοβαλτίου – νικελίου) για τη σύνθεση μονοστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα. [10] Αυτή η μέθοδος είχε απόδοση περίπου 70% και μπορούσε να συνθέσει κυρίως μονοστρωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα με ελεγχόμενη διάμετρο που καθορίζονταν από την επίδραση της θερμοκρασίας. Παρόλα αυτά η μέθοδος ήταν πιο ακριβή συγκριτικά με τις άλλες μεθόδους σύνθεσης (arc discharge ή chemical vapor deposition). [2]

<u>Χημική απόθεση σε κενό (CVD)</u>



Σχ. 24: Ανάπτυξη νανοσωλήνων με πλάσμα ενσωματωμένο σε CVD

Η φάση της απόθεσης ιζήματος άνθρακα μέσω ατμοποίησης με καταλύτη (catalytic vapor phase deposition) εμφανίστηκε για πρώτη φορά το 1959, [11] αλλά χρησιμοποιήθηκε ως διαδικασία σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα πολύ αργότερα, το 1993 [12]. Το 2007, ερευνητές του πανεπιστημίου του Cincinnati ανέπτυξαν μια διαδικασία παραγωγής ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα μήκους 18 mm μέσω ενός συστήματος σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα του ΕΤ3000 της εταιρίας FirstNano (Σχ.25) [13].



Σχ.25: Κάθετα ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα (Vertically-aligned multiwall carbon nanotube - VA-MWNT) που αναπτύσσονται από μεμβράνες καταλύτη μετάλλου σε ORNL με CVD (από M.José-Yacamán [12])

Κατά τη διαδικασία CVD, προπαρασκευάζεται ένα υπόστρωμα από μόρια μεταλλικού καταλύτη, συνήθως νικέλιο, κοβάλτιο, σίδηρο ή συνδυασμό τους. Το μεταλλικό υπόστρωμα μπορεί επίσης να παραχθεί με άλλους τρόπους συμπεριλαμβανομένου της αναγωγής διαλυμάτων ή στερεών οξειδίων. Οι διάμετροι των νανοσωλήνων σχετίζονται με το μέγεθος των μεταλλικών μορίων. Μέθοδοι ελέγχου του υποστρώματος είναι η χρήση μεταλλικό υποστρώματος (Σχ.24). Για να ξεκινήσει η ανάπτυξη των νανοσωλήνων, το υπόστρωμα θερμαίνεται στους 700° C

και δύο αέρια εισέρχονται στον αντιδραστήρα: ένα αναγωγικό αέριο (όπως η αμμωνία, το άζωτο, το υδρογόνο κλπ) και ένα αέριο που περιέχει άνθρακα (όπως το ακετυλένιο, το αιθυλένιο, η αιθανόλη, το μεθάνιο κ.α.). Οι νανοσωλήνες αναπτύσσονται στην πλευρά που υπάρχει ο μεταλλικός καταλύτης. Το αέριο που περιέχει άνθρακα σπάει μερικώς στην περιοχή του μεταλλικού μορίου και ο άνθρακας μεταφέρεται στα άκρα του μορίου όπου αρχίζει να σχηματίζεται ο νανοσωλήνας (Σχ.26). Ο μηχανισμός αυτός είναι ακόμα υπό ανάπτυξη. Τα μόρια του καταλύτη παραμένουν στις άκρες του αναπτυσσόμενου νανοσωλήνα κατά τη διαδικασία ανάπτυξης ή παραμένουν στη βάση του νανοσωλήνα, ανάλογα με την συγκράτηση των μορίων του καταλύτη και του υποστρώματος.



Η μέθοδος CVD είναι η πιο κοινή για εμπορικές παραγωγές νανοσωλήνων άνθρακα. Για αυτό το λόγο, τα μεταλλικά νανομόρια αναμειγνύονται με ιδιαίτερη προσοχή με καταλύτες (π.χ., MgO, Al₂O₃, κλπ) ώστε να αυξήσουν την συγκεκριμένη περιοχή για να έχουν μεγαλύτερη απόδοση του καταλύτη κατά την αντίδραση των πρώτων υλών άνθρακα με τα μεταλλικά μόρια. Ένα σημαντικό θέμα σε αυτή την διαδικασία σύνθεσης είναι η απομάκρυνση του καταλύτη μέσω χρήσης οξέως, η οποία μπορεί να προκαλέσει καταστροφή της αρχικής δομής των νανοσωλήνων άνθρακα. Παρόλα αυτά, εναλλακτικοί καταλύτες διαλυτοί στο νερό δείχνουν να επιδρούν αποτελεσματικά στην ανάπτυξη των νανοσωλήνων. [14]

Αν το πλάσμα δημιουργηθεί από την εφαρμογή μεγάλου ηλεκτρικού πεδίου κατά τη διαδικασία σύνθεσης, τότε η ανάπτυξη του νανοσωλήνα θα γίνει κατά τη διεύθυνση του ηλεκτρικού πεδίου. [15] Με κατάλληλη ρύθμιση της γεωμετρίας του αντιδραστήρα καθίσταται δυνατή η σύνθεση κάθετα ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα [16]. Χωρίς το πλάσμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα που συντίθενται είναι τυχαία κατανεμημένοι. Κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες, ακόμα και με απουσία του πλάσματος, πολλοί κοντινοί νανοσωλήνες θα δημιουργηθούν και θα αναπτύσσονται σε κάθετη διεύθυνση με αποτέλεσμα να δημιουργούν ένα πυκνό πλέγμα που μοιάζει με χαλί ή δάσος (Σχ. 27).



Σχ.27: Πυκνό πλέγμα νανοσωλήνων που μοιάζει με δάσος (από M.José-Yacamán [12])

Αντίθετα από τις παραπάνω μεθόδους, η CVD είναι ικανή να αναπτύξει απευθείας νανοσωλήνες σε ένα επιθυμητό υπόστρωμα κατακόρυφα ευθυγραμμισμένους, οι οποίοι πρέπει να συλλεχθούν με ιδιαίτερες τεχνικές. Οι επιθυμητές περιοχές ανάπτυξης ελέγχονται μέσω προσεκτικής εξάχνωσης με καταλύτη [2]. Το 2007, ο Iijima ανέπτυξε μια υψηλής αποδοτικότητας τεχνική CVD για την σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα από καμφορά. [17] Μια ομάδα του πανεπιστημίου Rice επικεντρώθηκε στην εύρεση μεθόδων παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων από νανοσωλήνες υψηλής καθαρότητας ειδικού τύπου. [18]. Η προσέγγισή τους ανέπτυξε μακριές ίνες από πολλά μικρά κομμάτια τα οποία κόβονταν από ένα νανοσωλήνα. Οι ίνες αυτές, είχαν την ίδια διάμετρο και ήταν του ίδιου τύπου με τους νανοσωλήνες από τους οποίους προήλθαν.

3.4 Νανοσύνθετα υλικά

Ο όρος νανοσύνθετα υλικά αναφέρεται σε σύνθετα υλικά (συνήθως πλαστικά) στα οποία το / τα συστατικά ενίσχυσης είναι σε νανοκλίμακα. Τα νανοσύνθετα εκμεταλλεύονται πλήρως τις μηχανικές ιδιότητες των νανοϋλικών από τα οποία αποτελούνται. Για παράδειγμα, η υψηλή αντοχή ενός απλού νανοσωλήνα άνθρακα δεν είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμη ιδιότητα εξαιτίας των μικρών φυσικών διαστάσεων του νανοϋλικού (διάμετρο λίγων nm και μήκος μερικών μm), ενώ η ίδια ιδιότητα είναι μερικώς εκμεταλλεύσιμη όταν το υλικό τοποθετείται σε μια πλαστική μήτρα. Γυαλί ή ίνες από ανθρακονήματα συμπεριφέρονται με παρόμοιο τρόπο συμπεριφοράς συστατικών που ανήκουν σε συνθέσεις μακριών ινών. Ένα σημαντικό παράδειγμα που δείχνει το πώς συνεργάζονται οι νανοσωλήνες / οι νανοίνες με τις πλαστικές μήτρες είναι η συμπεριφορά τους στη συμπίεση. Ανεξάρτητα από το υψηλό μέτρο ελαστικότητας των προαναφερθέντων νανοϋλικών η αντίστασή τους σε λυγισμό είναι περιορισμένη εξαιτίας του μεγάλου λόγου μήκους προς διάμετρο. Ωστόσο, όταν τοποθετείται σε πλαστική μήτρα, άρα υποστηρίζεται συνεχώς από αυτή, η αντοχή στη συμπίεση αυξάνεται μέχρι το σημείο που ο λυγισμός πρακτικά εξαλείφεται (Σχ.15)

Άλλο ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των νανοσύνθετων είναι η αντοχή τους στον ερπυσμό και στην κόπωση. Οι νανοσωλήνες παίζουν ρόλο στη γεφύρωση των ρωγμών (crack bridging) και λειτουργούν σαν εσωτερικοί περιορισμοί για περιπτώσεις υπερβολικής ελαστικής ή πλαστικής παραμόρφωσης της περιβάλλουσας

μήτρας. Επίσης μπορούν να επιτευχθούν εξαιρετικές ηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες για τα νανοσύνθετα που περιέχουν νανομόρια υψηλής αγωγιμότητας (Σχ.14, 16, 18). Τα αγώγιμα πολυμερή είναι μόνο ένα μέρος από αυτά τα επιτεύγματα.

Η χρήση των νανοσύνθετων διαδίδεται σε όλο το φάσμα των τεχνολογικών εφαρμογών. Τα πιο διαδεδομένα είναι τα νανοσύνθετα με νανομόρια που έχουν σφαιρικό σχήμα ή σχήμα φύλλων για διάφορες εφαρμογές ενώ νανομόρια με σχήμα βελόνας (π.χ. νανοσωλήνες, νανοίνες και νανοσύρματα) ολοένα και περισσότερο γίνονται πιο δημοφιλή. Η ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων και η διατμητική αντοχή της διεπιφάνειας με τη μήτρα είναι σημαντικές ιδιότητες που καθορίζουν το βαθμό εκμετάλλευσης της εξαιρετικής τους μηχανικής συμπεριφοράς.

Πρόσφατα, οι ερευνητές πρότειναν τη χρήση των νανοσωλήνων άνθρακα που βρίσκονται σε νανοσύνθετα πολυμερή, για εφαρμογές παθητικών αποσβέσεων ταλάντωσης, με αφορμή μετρήσεων που έδειξαν ότι αυτά τα υλικά μπορούν να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες ελαστικής ενέργειας χωρίς ιδιαίτερες μεταβολές στη δομή.

Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιείται ένα κατάλληλο φυσικό μικρομοντέλο για να εξηγήσει την απόκριση του νανοσύνθετου σε ένα κύκλο τάσης – παραμόρφωσής του. Τα νανοσύνθετα από πλαστική μήτρα και νανοσωλήνες άνθρακα στην οποία εμπεριέχονται συμπεριλαμβάνει τα θερμοσκληραινόμενα (δηλ. εποξικές ρητίνες και πολυεστέρες) και τα θερμοπλαστικά (δηλ. πολυαιθυλένιο, πολυαμίδιο, πολυαιθεροκετόνη και πολυαμίδιο – ιμίδιο). Αυτά παράγονται με συγκεκριμένες διαδικασίες παραγωγής για νανοσύνθετα με μακριές ίνες όπως η διαμόρφωση σε μήτρα μέσω μεταφοράς ρητίνης (resin transfer molding (RTM)), η διαμόρφωση σε μήτρα μέσω έκχυσης (injection molding), η διαμόρφωση σε μήτρα με παρουσία κενού (vacuum assisted molding (autoclaves)) και η συνήθης ανάμειξη και έκχυση σε μεταλλικό καλούπι.

Πριν την τοποθέτηση των CNT στη μήτρα, χρησιμοποιούνται συνήθως υπέρηχοι σε υδατικό διάλυμα ή διάλυμα αιθανόλης ή πολυπροπυλενικής αλκοόλης, ώστε τα μπλεγμένα CNT να διαχωριστούν για να μπορούν να συλλεχθούν. Για να δημιουργηθούν σταθερά εναιωρήματα, πρέπει να σπάσει ο διπλός δεσμός μεταξύ των ατόμων άνθρακα στα λιπόφιλα CNT, χρησιμοποιώντας χημικές ουσίες ή κατεργασίες με πλάσμα, εισάγοντας υδροφιλικές πολικές ομάδες όπως υδροξύλιο, καρβονύλιο ή καρβοξύλιο.

4. Μοντελοποίηση και προσομοίωση με χρήση πεπερασμένων στοιχείων

Το λεπτό κυλινδρικό σχήμα των νανοσωλήνων άνθρακα αποτελεί εξαιρετική πρόκληση για κάθε υπολογιστική μέθοδο όταν αυτά εμπεριέχονται σε πολυμερικές μήτρες. Οι μοντελοποιήσεις και η προσομοίωση μπορούν να βοηθήσουν στην κατανόηση, την ανάλυση και το σχεδιασμό των νανοϋλικών. Στην νανοκλίμακα, αναλυτικά μοντέλα είναι δύσκολο να επαληθευτούν, ενώ για τη διεξαγωγή πειραμάτων απαιτούνται μεγάλα χρηματικά ποσά και συνήθως δεν είναι αποτελεσματικά. Τα κύρια θέματα στις προσομοιώσεις είναι η κατάλληλη επιλογή των μοντέλων και των θεωριών για τα προβλήματα που παρουσιάζονται.

Σημαντικές προσομοιώσεις μέσω υπολογιστή εξαρτώνται από την ακρίβεια των μαθηματικών μοντέλων των υλικών που μελετώνται. Για τα μοντέλα της μηχανικής του συνεχούς μέσου που χρησιμοποιούνται για τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων διαφόρων υλικών, οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες αριθμητικές τεχνικές είναι η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων και η μέθοδος των συνοριακών στοιχείων. Η μοντελοποίηση υλικών στη νανοκλίμακα χρησιμοποιώντας καλά καθορισμένες προσεγγίσεις της μηχανικής του συνεχούς μέσου αποτελεί πρόκληση στην υπολογιστική μηχανική.

Πολλές φυσικές και χημικές μέθοδοι ενεργοποίησης των νανοσωλήνων χρησιμοποιήθηκαν για την ενίσχυση των δεσμών μεταξύ των νανοσωλήνων και της πολυμερούς μήτρας (§3.4). Παρόλα αυτά, είναι δύσκολο να υπολογίσει κανείς την αντοχή μεταξύ νανοσωλήνων και πολυμερούς καθώς τα μεγέθη είναι πολύ μικρά [29] και επειδή η διατμητική τάση που αναπτύσσεται σε αυτή τη διεπιφάνεια είναι ανομοιόμορφη.

Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων (FEM) ([30], [84]) είναι μια ικανή τεχνική που αρχικά αναπτύχθηκε για αριθμητικές λύσεις πολύπλοκων προβλημάτων στη μηχανική και παραμένει μια μέθοδος που επιλέγεται για πολύπλοκα συστήματα. Στη μέθοδο πεπερασμένων στοιχείων, τα δομικά συστήματα μοντελοποιούνται από ένα σύνολο κατάλληλων πεπερασμένων στοιχείων συνδεδεμένων μεταξύ τους με κοινά σημεία τους κόμβους. Τα στοιχεία έχουν φυσικές ιδιότητες όπως πάχος, συντελεστή θερμικής διαστολής, πυκνότητα, μέτρο ελαστικότητας, μέτρο διάτμησης και λόγο του Poisson για διάφορες διευθύνσεις.

Κατά την δομική προσομοίωση η εφαρμογή της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων βοηθά στο να συνειδητοποιήσει κανείς την κατανομή της δυσκαμψίας και την ανάπτυξη των τάσεων στην κατασκευή και επίσης να ελαχιστοποιήσει το βάρος και να βελτιστοποιήσει τα υλικά καθώς και να ελαχιστοποιήσει το κόστος. Τα πεπερασμένα στοιχεία επιτρέπουν τον εντοπισμό των επικίνδυνων σημείων συγκέντρωσης παραμόρφωσης στις κατασκευές και δίνουν επίσης την κατανομή των τάσεων σε όλη την κατασκευή.

Σε αυτή τη μελέτη το λογισμικό της ανάλυσης των πεπερασμένων στοιχείων που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση του μοντέλου είναι το Marc Mentat 2005. Το πρόγραμμα αυτό χρησιμοποιεί τη φιλοσοφία της μηχανικής του συνεχούς μέσου για την επίλυση των προβλημάτων. Η μηχανική του συνεχούς μέσου είναι ένας κλάδος της μηχανικής που ασχολείται με την ανάλυση της κινηματικής και μηχανικής συμπεριφοράς των υλικών τα οποία μοντελοποιούνται σαν ένα συνεχές μέσο όπως π.χ. τα στερεά. Η μηχανική του συνεχούς μέσου θεωρεί την ύλη ως ομογενή χωρίς εσωτερικές ανωμαλίες ή άλλες ετερογενείς μικροδομές και θεωρεί ότι όλες οι ιδιότητες μπορούν να κατανεμηθούν ομοιόμορφα. Οι νόμοι που διέπουν αυτά τα υλικά και που εκφράζονται με τη μορφή διαφορικών εξισώσεων ονομάζονται καταστατικοί νόμοι και αποτελούν εκφράσεις θεμελιωδών φυσικών νόμων όπως η διατήρηση της μάζας και η διατήρηση της ορμής και της ενέργειας.

Υλικά όπως τα στερεά δημιουργούνται από μόρια διεσπαρμένα μέσα στον κενό χώρο. Εκτός από αυτά τα κενά σε μακροσκοπική κλίμακα τα υλικά έχουν ρωγμές και ασυνέχειες. Παρόλα αυτά αρκετά φυσικά φαινόμενα μπορεί να μοντελοποιηθούν θεωρώντας ότι τα υλικά είναι συνεχή. Συνεχές θεωρείται ένα σώμα το οποίο μπορεί να διαιρεθεί σε απειροστά μικρά τμήματα τα οποία έχουν ιδιότητες ίδιες με αυτές του συνεχούς υλικού. Η εγκυρότητα του μακροσκοπικού συνεχούς φυσικού μοντέλου εξαρτάται από το είδος του προβλήματος και από την τάξη μεγέθους στην οποία λαμβάνουν χώρα τα φυσικά φαινόμενα που μελετώνται.

Σε αυτή τη μελέτη η προσέγγιση της μηχανικής του συνεχούς μέσου εφαρμόζεται στο μοντέλο για τη συμπεριφορά του νανοσύνθετου υλικού για τους ακόλουθους λόγους:

- Ένα μοντέλο που βασίζεται στη μοριακή μηχανική θα απαιτούσε τη μεμονωμένη μοντελοποίηση εκατομμυρίων ατόμων είτε εξαγωνικής διάταξης στο χώρο (MWCNT ομοκεντρικά στρώματα) είτε πολυμερικές αλυσίδες περιπλεκόμενες γύρω από τα MWCNTs με πολύπλοκες αλληλεπιδράσεις μεταξύ τους. Αυτή η προσέγγιση είναι ανέφικτο να δοθεί με τα ήδη υπάρχοντα υπολογιστικά συστήματα και λογισμικά αριθμητικής ανάλυσης λόγω του απαγορευτικά μεγάλου αριθμού κόμβων.
- Η μηχανική του συνεχούς μέσου είναι η μέθοδος που επιλέγεται για την μοντελοποίηση νανοσύνθετων υλικών με CNTs από την υπάρχουσα βιβλιογραφία και επιβεβαιώνεται μέσω πειραματικών μελετών. Εξάλλου ένα πεπερασμένο στοιχείο με διάσταση περίπου 1nm θα ήταν συγκρίσιμο με το μέγεθος της εξαγωνικής κυψέλης ενός CNT και κατά συνέπεια δεν θα είχε φυσικό νόημα.

4.1 Αναφορά στις ήδη υπάρχουσες τεχνικές και μοντέλα

Η ιδέα της δημιουργίας ενός αντιπροσωπευτικού στοιχείου όγκου που περιλαμβάνει ένα μόνο νανοσωλήνα είναι κοινή με πολλές σύγχρονες εργασίες (Li και Saigal (2007) [47], Tserpes και συνεργατών (2008) [117]) παρόλο που έχει εκφραστεί κάποια κριτική σχετικά με την αλληλεπίδραση μεταξύ των RVE τα οποία, στη γενική περίπτωση, ούτε παραλληλισμένα μεταξύ τους είναι ούτε ανεξάρτητα. Παρόλα αυτά είναι αλήθεια ότι για μικρή περιεκτικότητα του νανοσύνθετου υλικού σε νανοσωλήνες, ο χώρος της περιβάλλουσας μήτρας που επηρεάζεται από την ύπαρξη του νανοσωλήνα περιορίζεται μέσα στο RVE και κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί ανεξαρτησία μεταξύ των γειτονικών RVE.

Ο Safar και οι συνεργάτες του [30] πρότειναν το 2008 ένα τέτοιο RVE το οποίο περιλάμβανε ένα και μόνο CNT περιβαλλόμενο από τη μήτρα του και θεωρώντας ελαστικές συνδέσεις στο χώρο μεταξύ του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας. Η εργασία αναφέρονταν σε ένα (8,8) μονοστρωματικό νανοσωλήνα άνθρακα με διάμετρο 1.08nm θεωρώντας ένα κυλινδρικό RVE που περιλάμβανε στο κέντρο του

το CNT και περιβάλλονταν από τη μήτρα. Το μοντέλο αυτό αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό του μέτρου ελαστικότητας του νανοσύνθετου υλικού μοντελοποιώντας τη σύνδεση μεταξύ του CNT και της μήτρας ως ελαστικούς συνδέσμους.

Ο Zhou και οι συνεργάτες του [110] το 2004 πρότειναν ένα μικρομηχανικό μοντέλο προκειμένου να περιγράψουν την εξέλιξη της αποκόλλησης στη διεπιφάνεια CNT και μήτρας καθώς αυξάνονταν το φορτίο. Με τη μελέτη τους αυτή, οι ερευνητές θεώρησαν ότι η αποσύνδεση συμβαίνει σε ολόκληρο το μήκος του CNT και στη μελέτη τους παρουσίασαν μια προσομοίωση ενός μακρομοντέλου, το οποίο αποτελούνταν από τυχαία προσανατολισμένους νανοσωλήνες βασιζόμενοι στα αποτελέσματα που είχαν για τα RVE.

Μια πιο πρόσφατη μελέτη, του 2008 (Tserpes και συνεργάτες [117]) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι όταν μια σταθερή διατμητική τάση που αναπτύσσονταν κατά μήκος του RVE υπερέβαινε την διατμητική αντοχή, τότε η διεπιφάνεια θα αστοχούσε απότομα δημιουργώντας έτσι μια ταχεία μείωση της ικανότητας παραλαβής φορτίου του συγκεκριμένου στοιχείου.

Αρκετές μελέτες παρουσιάστηκαν τα τελευταία χρόνια (Zhan, Wang, (2005) [118], Liao και Li, (2001) [97], Weisenberger και συνεργάτες (2004) [99], Wong και συνεργάτες, (2003) [102], Wagner και Vaia, (2004) [103], Xu και συνεργάτες, (2002) [105], Zhang και συνεργάτες, (2008) [106]) οι οποίες μέτρησαν τη διατμητική τάση μεταξύ νανοσωλήνα άνθρακα και πολυμερών σε νανοσύνθετα υλικά και τα αποτελέσματά τους κυμαίνονταν μεταξύ 35MPa και 170 MPa. Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι σε συγκεκριμένες περιπτώσεις η διατμητική αντοχή μπορεί να φτάσει και τα 375MPa (Gojny και συνεργάτες, (2003) [98], Du και συνεργάτες, (2007) [106]) ή ακόμα και τα 500MPa (Zhang and Mylvaganam, (2007) [107]). Η πλειοψηφία των μελετών που παρουσιάστηκαν τα τελευταία χρόνια, χρησιμοποίησε κλασσικές πειραματικές τεχνικές για τη μέτρηση της διατμητικής αντοχής μεταξύ CNT και πολυμερούς.

Ο Χu και οι συνεργάτες του (2002) [105] παρουσίασαν μία δημοσίευση που αφορούσε λεπτές μεμβράνες πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα σε εποξική μήτρα. Σε αυτή την εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα τροποποιημένο μοντέλο Kelly-Tyson για τον υπολογισμό των διατμητικών τάσεων που αναπτύσσονταν στη διεπιφάνεια.

Ο Andrews και ο Weisenberger (2004), σε έρευνά τους για νανοσύνθετα υλικά με νανοσωλήνες άνθρακα, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο αυξανόμενος αριθμός των διαταραχών στην διεπιφάνεια CNT και πολυμερούς οδηγεί σε δημιουργία λαιμού και τελικά σε αστοχία του ίδιου του CNT [104].

4.2 Μηχανική μοντελοποίηση του CNT σε ενισχυμένα πολυμερή

Για τη μοντελοποίηση της μηχανικής συμπεριφοράς ενός νανοσύνθετου υλικού που υπόκεινται σε αξονική φόρτιση, κατασκευάζεται ένα αντιπροσωπευτικό στοιχείο όγκου με ένα μόνο νανοσωλήνα στο κέντρο (Σχ.29) και περιβάλλεται από πλαστική μήτρα (Σχ.28). Η διάμετρος του CNT είναι 10nm και το μήκος του είναι 10μm που αντιστοιχεί σε ένα λόγο μήκους προς διάμετρο 1000:1. Το μοντέλο αποτελείται από





Σχ. 28: Μισό αντιπροσωπευτικού όγκου στοιχείο (RVE)



Σχ. 29: Μισό του Νανοσωλήνας άνθρακα που βρίσκεται στο κέντρο του RVE

Το μήκος του RVE θεωρείται ότι είναι $2L_{M,RVE}$, και ισούται με το μήκος του CNT το οποίο είναι 2L συν μια μικρή ποσότητα που αντιστοιχεί στο μήκος της επικάλυψης ώστε να επιτρέπεται η ομογενοποιήσει των τάσεων στη διεύθυνση του άξονα. Στην πραγματικότητα αυτή η παραδοχή είναι παρόμοια με την πραγματική των νανοσύνθετων υλικών που παράγονται με εξώθηση (Potschke [116]) (Σχ. 30).



Σχ. 30: Μικρογραφίες ΤΕΜ νανοσύνθετων υλικών PC-MWNT σε τομή κάθετη στη διεύθυνση της εζώθησης για: (α) 1%κ.β. MWNT, (β) 2%κ.β. MWNT, (γ) 5%κβ. MWNT και (δ) 5%κ.β. MWNT σε τομή κατά μήκος της διεύθυνσης εζώθησης (Potschke [116])

Η εξίσωση που συνδέει τα μήκη της μήτρας, του νανοσωλήνα άνθρακα και της υπέρθεσης στα άκρα είναι:

$$L_{M,RVE} = (1+a)L \tag{5}$$

όπου a είναι το μήκος του συντελεστή υπέρθεσης.

Θεωρώντας ότι η εξωτερική διάμετρος του CNT είναι 10nm και η κατ' όγκο περιεκτικότητα, v_f, των CNT στο νανοσύνθετο υλικό είναι 3%, μπορεί να υπολογιστεί η διάμετρος του RVE. Επίσης αν θεωρηθεί ότι η διατομή του RVE είναι τετραγωνική πλευράς x τότε ο όγκος δίνεται από την εξίσωση:

$$V_{M} = x^{2} \left(2L + 2aL \right) = 2x^{2}L \left(1 + a \right)$$
(6)

Αντίστοιχα, ο όγκος του CNT δίνεται από την εξίσωση:

$$V_{CNT} = \frac{\pi d^2}{4} 2L \tag{7}$$

Η κατ' όγκο περιεκτικότητα σε CNT στο νανοσύνθετο υλικό είναι:

$$v_f = \frac{V_{CNT}}{V_{MATRIX} + V_{CNT}} = \frac{V_{CNT}}{V_M}$$
(8)
Από τις σχέσεις (6), (7) και (8) προκύπτει:

$$v_f = \frac{\frac{\pi d^2 L}{4}}{\left[x^2 L(1+a)\right]} = \frac{\pi d^2}{4x^2(1+a)}$$
(9)

Από τη σχέση (8) υπολογίζεται η πλευρά του τετραγωνικού RVE:

$$x = \frac{d}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\nu_f (1+a)}} \tag{10}$$

Αντικαθιστώντας $v_f = 0.3\%$, d=10nm, a=0.1 και 2L=10μm στην σχέση (10) υπολογίζεται το μέγεθος του RVE: x = 46 nm

Το αρχικό μοντέλο το οποίο παρουσιάζεται στο Σχ. 26 είναι αξονοσυμμετρικό και κεντροσυμμετρικό με συμμετρική φόρτιση. Για αυτό μπορεί να απλοποιηθεί και να αντικατασταθεί με το 1/8° του μοντέλου όπως παρουσιάζεται στο Σχ. 31.



Σχ. 31: Το 1/8° του αρχικού μοντέλου

4.3 Περιγραφή αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης στα άκρα του CNT

Όταν το RVE φορτίζεται αξονικά, τόσο ο νανοσωλήνας άνθρακα όσο και η μήτρα απορροφούν ενέργεια μέχρι το σημείο που η μέγιστη διατμητική τάση στην επιφάνεια του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας να υπερβεί την επιφανειακή διατμητική αντοχή προκαλώντας ολίσθηση του CNT μέσα στη μήτρα. Από αυτό το σημείο και έπειτα το εξωτερικά παρεχόμενο μηχανικό έργο στο σύστημα αποθηκεύεται μόνο στη μήτρα ως ελαστική ενέργεια, η οποία διαδοχικά απελευθερώνεται όταν το φορτίο αντιστρέφεται.

Ο μηχανισμός αυτός επαναλαμβάνεται σε αντίθετη κατεύθυνση προκαλώντας συμπεριφορά υστέρησης στην τάση – παραμόρφωση του νανοσύνθετου υλικού, κατά την οποία η διαχεόμενη ενέργεια ανά κύκλο εξαρτάται από την επιφανειακή αντοχή, τη γεωμετρία, την ευθυγράμμιση των νανοσωλήνων άνθρακα, τις σχετικές ελαστικές ιδιότητες των CNT και της μήτρας και την περιεκτικότητα σε CNT. Η τιμή αυτών των νανοσύνθετων υλικών πρακτικά είναι μεγάλη καθώς συνδυάζουν καλή αντοχή με υψηλή συχνότητα απόσβεσης ταλαντώσεων και ερπυσμό με αντοχή στην κόπωση.

Το RVE υπόκειται σε ομοιόμορφη αξονική τάση ίση με σ_{∞} στα άκρα του. Το φορτίο μεταφέρεται μερικώς στην πλαστική μήτρα και μερικώς κατά μήκος του νανοσωλήνα άνθρακα. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία μέσω αναλύσεων της διατμητικής υστέρησης σε απλοποιημένα μοντέλα (Wagner (2002) [42]) αλλά και μέσω πιο πολύπλοκων αναλύσεων με πεπερασμένα στοιχεία (Li και Saigal (2007) [47]) ότι οι διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται στην επιφάνεια των CNT φτάνουν την μέγιστη τιμή τους στα άκρα του νανοσωλήνα και μειώνονται γρήγορα στο μέσο του υπό την προϋπόθεση ότι δεν υπερβαίνουν την διατμητική αντοχή (υπό κρίσιμη φόρτιση). Αν η εξωτερική εφελκυστική τάση σ_∞ αυξηθεί μέχρι μια χαρακτηριστική τιμή σ_c παρατηρείται στο νανοσώνθετο υλικό πως όταν η μέγιστη διατμητική τάση στα άκρα του CNT φτάσει την επιφανειακή διατμητική αντοχή τ_c, τότε η μήτρα ξεκινά να ολισθαίνει γύρω από το νανοσωλήνα. Η χαρακτηριστική τιμή της τάσης σ_c ονομάζεται στο Σχ. 32α.



Σχ. 32α: Κρίσιμη φόρτιση. Ξεκινά η ολίσθηση της μήτρας στα άκρα του CNT

Σε όλη την μελέτη θεωρείται ότι τα υλικά καταπονούνται εντός της ελαστικής τους περιοχής. Αυτό σημαίνει ότι η τάση βρίσκεται κάτω από το όριο διαρροής. Ο λόγος

που μελετάτε η συμπεριφορά των υλικών μόνο στην ελαστική περιοχή είναι γιατί μια ενδεχόμενη πλαστική παραμόρφωση του υλικού θα οδηγούσε σε μόνιμη μεταβολή των μηχανικών ιδιοτήτων του και θα το καθιστούσε ακατάλληλο για εφαρμογές απόσβεσης ταλαντώσεων.

Στόχος αυτής της μελέτης είναι να εντοπιστούν οι ζώνες ολίσθησης στο εσωτερικό του νανοσωλήνα και ο τρόπος που αυτές επιδρούν στη συμπεριφορά του υλικού.

Αν η εξωτερική τάση υπερβεί την κρίσιμη τιμή, σ_c, τότε εμφανίζεται μια ζώνη ολίσθησης της σταθερής διατμητικής τάσης η οποία μεταφέρεται προς το μέσο του νανοσωλήνα κατά την έννοια του μήκους καθώς αυξάνεται η τάση σ_∞ (Σχ.32β). Θεωρητικά το φαινόμενο αυτό μπορεί να συνεχιστεί μέχρι ολόκληρη η επιφάνεια του CNT να γλιστρήσει μέσα στη μήτρα. Το επίπεδο της εξωτερικά εφαρμοζόμενης τάσης στο οποίο συμβαίνει αυτό, καλείται «τάση κορεσμού» σ_s (Σχ. 32γ) και πρακτικά είναι τόσο μεγάλη που μπορεί να συμβεί και κορεσμού» τος αυτό μαρεί να συμβεί και κορεσμός με το να γλιστρήσουν πλήρως μέσα στη μήτρα.



Σχ. 32β: Υπερκρίσιμη φόρτιση. Η ολίσθηση της μήτρας γύρω από το CNT εμφανίζεται στη ζώνη ολίσθησης όπου η διατμητική τάση παραμένει σταθερή



Σχ. 32γ: Κορεσμός. Η ζώνη ολίσθησης καλύπτει όλο το μήκος του CNT.

4.4 Φόρτιση και συνοριακές συνθήκες

Από τη μεγάλη ποικιλία νανοσωλήνων σε διάμετρο (μερικά nm) και μήκος (από μερικά nm σε μερικά μm), μελετήθηκαν πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα (MWCNTs) με διάμετρο 10nm και μήκος 10μm. Η επιφανειακή διατμητική αντοχή θεωρήθηκε ίση με 35MPa σύμφωνα με τον Wagner (2002) [31]. Για συνθήκες ομοιόμορφης τάσης στα άκρα του μοντέλου (RVE) το μήκος του συντελεστή επικάλυψης λήφθηκε 0.1. Για να προσδιοριστεί η επίδραση του v_f στην ποσότητα απορροφόμενης ενέργειας του νανοσύνθετου υλικού για v_f =3% το μέτρο ελαστικότητας των MWCNTs θεωρήθηκε 1TPa και ο λόγος του Poisson ίσος με 0.2.

Το υλικό της μήτρας που επιλέχθηκε για την προσομοίωση ήταν Πολυαιθεραιθεροκετόνη (Poly-Ether-Ether-Ketone (PEEK)), ένα θερμοπλαστικό υλικό το οποίο έχει υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό και διάτμηση σε συνδυασμό με καλές χημικές ιδιότητες και εξαιρετική αντοχή σε ερπυσμό και κόπωση ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες (τήκεται στους 343 °C). Το μέτρο ελαστικότητας του PEEK λήφθηκε 3.5GPa και ο λόγος του Poisson 0.35 (δεδομένα που λήφθησαν από τα φύλλα ιδιοτήτων Victrex PEEK).

Ενώ το PEEK παρουσιάζει υψηλή απόδοση συγκριτικά με άλλα θερμοπλαστικά η χρήση του δεν είναι ιδιαιτέρως διαδεδομένη λόγω της δυσκολίας παραγωγής του, της υψηλής θερμοκρασίας τήξης, του υψηλού ιξώδους σε συνθήκες τήξης και του υψηλού κόστους. Στο νανοσύνθετο υλικό που χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο που κατασκευάστηκε επιλέχθηκε PEEK με ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα 3% κ.ο. περιεκτικότητας σε CNT και φυσικές διαστάσεις των CNT Ø10 nm x 10 μm, κι αυτό γιατί πειραματικά αποτελέσματα υπάρχουν για το υλικό αυτό τόσο στη μικρο-κλίμακα όσο και στη μέσο- κλίμακα. Στο Κεφάλαιο 7 αυτής της διατριβής οι αριθμητικές προβλέψεις συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα.

4.5 Δημιουργία και σταθερότητα του πλέγματος

Η κύρια υπόθεση για την επιλογή του μεγέθους των στοιχείων ιδιαίτερα στην περιοχή εμφάνισης των ζωνών ολίσθησης στα άκρα του CNT ήταν να μπορεί επακριβώς να προσομοιωθεί το μέγεθος της ανάπτυξης των διατμητικών τάσεων και της επίδρασης της ολίσθησης μεταξύ του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας στην κοινή επιφάνεια επαφής.

Για τη μελέτη της επίδρασης του μεγέθους των στοιχείων στην εγκυρότητα των αποτελεσμάτων και κατ' επέκταση του ελέγχου της ευαισθησίας του πλέγματος πεπερασμένων στοιχείων έγιναν οι ακόλουθες δοκιμές και συγκρίσεις μεταξύ των διακριτοποιήσεων του συστήματος του CNT και της μήτρας:

Α. Το μήκος των στοιχείων του CNT και της μήτρας μακριά από το άκρο του CNT είναι 20nm. Τα πρώτα 20nm του CNT στο ελεύθερο άκρο του, χωρίζονται σε τέσσερα στοιχεία, μήκους 5nm το κάθε ένα. Η ίδια διακριτοποίηση έγινε και στα γειτονικά 20nm από την πλευρά της μήτρας. Το εξωτερικό φορτίο θεωρήθηκε 35MPa που αντιστοιχεί στο μισό της τάσης θραύσης του PEEK. Η κατανομή των διατμητικών τάσεων παρουσιάζεται στο Σχ. 33α.



Σχ. 33α: Κατανομή διατμητικών τάσεων για διαίρεση του μοντέλου ανά 5nm

B. Μια δεύτερη διακριτοποίηση στο πλέγμα, έγινε στο μοντέλο που παρουσιάζεται στην περίπτωση Α διαχωρίζοντας τα στοιχεία από την πλευρά του CNT και το τελευταίο στοιχείο από την πλευρά της μήτρας από μήκος 5nm στη μέση (δηλαδή στοιχεία 2.5nm). Η ίδια εξωτερική φόρτιση εφαρμόστηκε και ο τρόπος ανάπτυξης των τάσεων φαίνεται στο Σχ. 33β.



Σχ. 33β: Κατανομή διατμητικών τάσεων για διαίρεση του μοντέλου ανά 2.5nm

C. Η τελική διακριτοποίηση του πλέγματος περιλαμβάνει την υποδιαίρεση των τριών τελευταίων στοιχείων από την πλευρά του CNT και των δύο τελευταίων στοιχείων από την πλευρά της μήτρας ανά 1.25 nm, όπως φαίνεται στο Σχ. 33γ.



Σχ. 33γ: Κατανομή διατμητικών τάσεων για διαίρεση του μοντέλου ανά 1.25nm

Όπως φαίνεται στα Σχ. 33β και 33γ οι διαφορές στην κατανομή των διατμητικών τάσεων είναι αμελητέες. Για αυτό, η πυκνότητα του πλέγματος που εμφανίζεται στο Σχ.33β θεωρήθηκε η πιο κατάλληλη για τη μελέτη των αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης κατά μήκος της κοινής επιφάνειας της μήτρας και του νανοσωλήνα άνθρακα.

Η διακριτοποίηση του $1/8^{\rm ou}$ του μοντέλου στην εγκάρσια κατεύθυνση του RVE δίνεται στο Σχ. 34.



Σχ.34: Διακριτοποίηση σε εγκάρσια τομή

4.6 Μοντελοποίηση της ολίσθησης του συστήματος CNT-μήτρας κατά μήκος των αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης

Για τη μοντελοποίηση της ολίσθησης στην περιοχή της μήτρας γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα κατά μήκος των αναπτυσσόμενων ζωνών ολίσθησης ειδικά στοιχεία που αναφέρονται ως «επιδερμικά στοιχεία» εισάγονται στην κοινή επιφάνεια του CNT και της μήτρας.

Αυτά τα στοιχεία είναι λεπτά (πάχους 0.03nm) στοιχεία της μήτρας τα οποία αφαιρούνται από το μοντέλο δημιουργώντας έτσι ένα μικρό κενό μεταξύ των στοιχείων του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας όταν η διατμητική τάση που αναπτύσσεται σε αυτά υπερβαίνει την διατμητική αντοχή στην κοινή επιφάνεια του CNT και της μήτρας. Ωστόσο, έχει ήδη αναφερθεί ότι η κοινή επιφάνεια δεν καταστρέφεται όταν ξεπεραστεί η διατμητική αντοχή αλλά ολισθαίνει υπό σταθερή διατμητική τάση (ίση με την διατμητική αντοχή). Έτσι τα γειτονικά πεπερασμένα στοιχεία της μήτρας και του CNT φορτίζονται με μια ομοιόμορφη και αντίθετης φοράς διατμητική τάση όπως παρουσιάζεται στα Σχ.35α και 35β. Επίσης για να εξισορροπιστεί η επίδραση του λόγου του Poisson (π.χ. η μήτρα και το CNT τείνουν να συρρικνωθούν υπό την επίδραση των εφελκυστικών τάσεων) περιορίζεται η κίνηση των ασύνδετων πλέον κόμβων στην διεύθυνση της ακτίνας.



Σχ. 35α: Φορτίο 35MPa στα στοιχεία της επιφάνειας της μήτρας κατά την απομάκρυνση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 35β: Φορτίο 35MPa στην επιφάνεια του CNT κατά την απομάκρυνση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων και περιορισμός κίνησης ασύνδετων κόμβων στη διεύθυνση της ακτίνας

Το πάχος των επιδερμικών στοιχείων (Σχ. 36) είναι δύο τάξεις μεγέθους μικρότερο του πάχους των γειτονικών στοιχείων του νανοσωλήνα άνθρακα και των στοιχείων της μήτρας για αυτό και η αφαίρεσή τους δεν επηρεάζει ουσιαστικά την μεταφορά των τάσεων.



Μεταξύ του ελεύθερου άκρου του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας εμφανίζεται ένα μικρό κενό μήκους 2.5nm (όσο το μήκος ενός πεπερασμένου στοιχείου). Η αδυναμία μεταφοράς της ορθής τάσης στο άκρο του νανοσωλήνα άνθρακα δεν προκαλεί σοβαρά σφάλματα εξαιτίας των ακόλουθων λόγων:

- Η ακριβής γεωμετρία στο τέλος του νανοσωλήνα άνθρακα είναι άγνωστη.
- Η σύνδεση μεταξύ των ομοαξονικών SWCNTs που σχηματίζουν ένα MWCNT και της περιβάλλουσας μήτρας στο άκρο περιέχουν μερικές ομόκεντρες κυλινδρικές διατάξεις των ατόμων άνθρακα και όχι ολόκληρες επιφάνειες. Αυτό οδηγεί σε μια εξαιρετικά μικρή περιοχή στην οποία μεταδίδεται η δύναμη.
- Μετά την ολίσθηση της μήτρας στο άκρο του CNT η μεταξύ τους σύνδεση στο άκρο χάνετε γρήγορα και δεν υπάρχουν πλέον στη συνέχεια. Επίσης λόγω των μικρών διαστάσεων στην τελική επιφάνεια των νανοσωλήνων η μηχανική του συνεχούς μέσου δεν είναι εφαρμόσιμη.
- Η μεταφορά των τάσεων σε ένα πολυστρωματικό νανοσωλήνα άνθρακα έχει παρατηρηθεί πως συμβαίνει μεταξύ των ομόκεντρων κυλίνδρων [SWCNTs].
 Έτσι ένα SWCNT ολισθαίνει μέσα στο MWCNT καθώς χάνεται η σύνδεση των άκρων μεταξύ του CNT και της μήτρας.

5. Προσομοίωση αποτελεσμάτων με ανάλυση πεπερασμένων στοιχείων

Το σύστημα μήτρας - νανοσωλήνα άνθρακα προσομοιώθηκε προκειμένου να μελετηθεί η μεταφορά των τάσεων κατά μήκος του CNT και να προκύψει η καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης του υλικού σε εφελκυσμό. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βήματα που έγιναν στη μελέτη αυτή ώστε να προκύψουν τα αποτελέσματα:

- Για τον προσδιορισμό της εξωτερικής φόρτισης σε κάθε μοντέλο του συστήματος CNT-μήτρας, η εξωτερική εφελκυστική τάση, σ_∞, αυξάνονταν μέχρι η μέγιστη διατμητική τάση στα άκρα του CNT να φτάσει την διατμητική αντοχή. Έπειτα από κάθε επανάληψη καταγράφονταν η παραμόρφωση του RVE ανάλογα με την εξωτερική φόρτιση. Παρατηρήθηκε ότι το RVE παραμορφώνονταν γραμμικά και ελαστικά όταν η κρίσιμη τάση έπαιρνε την τιμή 2.86MPa.
- Στη συνέχεια, η πρώτη σειρά από επιδερμικά στοιχεία στο ελεύθερο άκρο του CNT αφαιρέθηκε από το μοντέλο, όπως εμφανίζεται στο Σχ. 35. Ο υπολογισμός της εξωτερικής τάσης έγινε ακολουθώντας ακριβώς την ίδια διαδικασία που περιγράφτηκε στο προηγούμενο βήμα. Έπειτα από κάθε αφαίρεση σειρών με επιδερμικά στοιχεία, τα γειτονικά πεπερασμένα στοιχεία της μήτρας και του νανοσωλήνα άνθρακα φορτίζονταν με μια ομοιόμορφη και αντίθετης φοράς διατμητική τάση ίση με 35MPa όπως περιγράφτηκε στην παράγραφο 4.6.



Σχ. 35: Αφαίρεση της 1^{ης} σειράς επιδερμικών στοιχείων

- Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόζονταν κάθε φορά που μία σειρά από επιδερμικά στοιχεία αφαιρούνταν.
- Σε κάθε επαναληπτικό βήμα ελέγχονταν η ισοδύναμη τάση von Mises στο υλικό της μήτρας ούτως ώστε να βρίσκεται συνεχώς στην ελαστική περιοχή του υλικού.
- Για τον προσδιορισμό της καμπύλης τάσης παραμόρφωσης, μελετήθηκε επίσης η παραμόρφωση του RVE κατά μήκος του διαμήκους άξονα z.
- Στη συνέχεια έγινε περαιτέρω μελέτη για τον υπολογισμό της αποβαλλόμενης ενέργειας ανά κύκλο, λαμβάνοντας υπόψη την απορρόφηση ενέργειας τόσο από τον νανοσωλήνα άνθρακα όσο και από τη μήτρα μέχρι η μέγιστη διατμητική τάση παραμόρφωσης στην επιφάνεια μήτρας νανοσωλήνα άνθρακα να υπερβεί τη διατμητική αντοχή. Ο υπολογισμός αυτός επετεύχθει εισάγοντας μία σκέψη για την μεταφορά ενέργειας στις ανενεργές ζώνες του πολυμερούς υλικού γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα καθώς εμφανίζονται οι ζώνες ολίσθησης στα άκρα του νανοσωλήνα (βλ. Κεφάλαιο 7).

Τα αποτελέσματα της διαδικασίας που περιγράφτηκε παραπάνω παρουσιάζονται στα Σχ. 36-39.

Στο Σχ. 36 παρουσιάζονται οι χρωματικοί χάρτες μετατόπισης. Το αρχικό μοντέλο στο οποίο δεν έχουν αρχίσει να εμφανίζονται οι ζώνες ολίσθησης παρουσιάζεται στο Σχ.36α, ενώ στα Σχ. 36β-36δ παρουσιάζονται οι χρωματικοί χάρτες μετατόπισης για τα μοντέλα στα οποία έχει αφαιρεθεί μία σειρά επιδερμικών στοιχείων, έξι σειρές με επιδερμικά στοιχεία και δώδεκα σειρές με επιδερμικά στοιχεία αντίστοιχα.



Σχ. 36α: Μετατόπιση κατά τη διεύθυνση του άζονα z πριν την ολίσθηση



Σχ. 36β: Μετατόπιση κατά τη διεύθυνση του άζονα z κι εμφάνιση της ζώνης ολίσθησης κατά την αφαίρεση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 36γ: Μετατόπιση κατά τη διεύθυνση του άζονα z κι εμφάνιση της ζώνης ολίσθησης κατά την αφαίρεση έζι σειρών επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 36δ: Μετατόπιση κατά τη διεύθυνση του άζονα z κι εμφάνιση της ζώνης ολίσθησης κατά την αφαίρεση δώδεκα σειρών επιδερμικών στοιχείων

Στο Σχ.37 παρουσιάζεται η κατανομή της ορθής τάσης σz :



Σχ. 37α: Κατανομή ορθών τάσεων σ_z πριν την ολίσθηση



Σχ. 37β: Κατανομή ορθών τάσεων σ_z κατά την αφαίρεση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 37γ: Κατανομή ορθών τάσεων σ_z κατά την αφαίρεση έζι σειρών επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 37δ: Κατανομή ορθών τάσεων σ_z κατά την αφαίρεση δώδεκα σειρών επιδερμικών στοιχείων

Τα αποτελέσματα για την ισοδύναμη τάση κατά von Mises παρουσιάζονται στο Σχ.38 και αφορούν πάλι τα ίδια μοντέλα που αναφέρθηκαν στην αρχή. Η ανάλυση αυτών των τάσεων εξασφαλίζει ότι το υλικό παραμορφώνεται διαρκώς στην ελαστική του περιοχή.



Σχ. 38α: Κατανομή ισοδύναμων von Mises τάσεων πριν την ολίσθηση



Σχ. 38β: Κατανομή ισοδύναμων von Mises τάσεων κατά την αφαίρεση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 38γ: Κατανομή ισοδύναμων von Mises τάσεων κατά την αφαίρεση έζι σειρών επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 38δ: Κατανομή ισοδύναμων von Mises τάσεων κατά την αφαίρεση δώδεκα σειρών επιδερμικών στοιχείων

Στο Σχ.39 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την διατμητική τάση τ_{zx} όπου φαίνονται ξεκάθαρα και οι ζώνες ολίσθησης για όλα τα μοντέλα που επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν.



Σχ. 39β: Κατανομή διατμητικής τάσης τ_{zx} κατά την αφαίρεση της πρώτης σειράς επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 39γ: Κατανομή διατμητικής τάσης τ_{zx} κατά την αφαίρεση έζι σειρών επιδερμικών στοιχείων



Σχ. 39δ: Κατανομή διατμητικής τάσης τ_{zx} κατά την αφαίρεση δώδεκα σειρών επιδερμικών στοιχείων

Για τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν παραπάνω, ορίστηκαν τα διαγράμματα που δείχνουν τη σχέση μεταξύ της εξωτερικής εφελκυστκής τάσης σ_∞ με την μετατόπιση, το μήκος της ζώνης ολίσθησης, την παραμόρφωση και την μέγιστη διατμητική τάση στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα. Τα διαγράμματα αυτά παρουσιάζονται στη συνέχεια και οι αντίστοιχες τιμές, εμφανίζονται στον Πίνακα 4.

Πλήθος σειρών επιδερμικών	σ_{∞}	δ_{∞}	3	Μήκος ζώνης
στοιχειων που αφαιρουνται	(MPa)	(nm)	(%)	ολισθησης (nm)
No sliding	0	0	0.017	0.0
1	2.86	2.04	0.024	2.5
2	6.70	5.94	0.032	5.0
3	7.73	7.16	0.039	7.5
4	11.50	10.66	0.047	10.0
5	11.60	11.08	0.054	12.5
6	12.00	11.75	0.061	15.0
7	10.50	10.82	0.069	17.5
8	12.20	12.60	0.076	20.0
9	12.80	13.44	0.084	25.0
10	11.40	12.94	0.091	30.0
11	11.50	13.70	0.098	35.0
12	15.00	16.94	0.106	40.0

Πίνακας 4. Αποτελέσματα της μελέτης



Σχ. 40: Διάγραμμα εξωτερικής εφελκυστικής τάσης συναρτήσει της μετατόπισης



Σχ. 41: Διάγραμμα εξωτερικής εφελκυστικής τάσης συναρτήσει του μήκους της ζώνης ολίσθησης



Σχ. 42: Διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης



Σχ.43: Διάγραμμα εξωτερικής εφελκυστικής τάσης συναρτήσει της μέγιστης τάσης στα άκρα του CNT

Η μετατόπιση του νανοσωλήνα άνθρακα μέσα στη μήτρα παρουσιάζεται στο Σχ.36. Παρατηρείται ότι κατά την εξωτερική εφελκυστική τάση η μετατόπιση ξεκινά από τα άκρα του CNT και μεταφέρεται στο κέντρο του κατά μήκος του διαμήκους άξονα z. Καθώς αφαιρούνται επιδερμικά στοιχεία γύρω από τον νανοσωλήνα άνθρακα, τα γειτονικά στοιχεία της μήτρας ολισθαίνουν πάνω στο CNT.

Σε όλες τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν, η ορθή (αξονική) τάση ήταν ομοιόμορφη στην περιοχή μακριά από τον νανοσωλήνα, αλλά όσο πλησίαζε τον νανοσωλήνα γινόταν ανομοιόμορφη ειδικά στα άκρα του. Όπως παρουσιάζεται στο Σχ.37 οι μέγιστες τάσεις μεταφέρονται από τη μήτρα στο CNT και αντίστροφα στα δύο άκρα. Η μήτρα από τη μεριά της φαίνεται ανενεργή, πριν αρχίσει η ολίσθηση στα άκρα του CNT, ενώ με την αφαίρεση των επιδερμικών στοιχείων τα γειτονικά στοιχεία της μήτρας γύρω από τον νανοσωλήνα άνθρακα ενεργοποιούνται σταδιακά με την ανάπτυξη των ζωνών ολίσθησης.

Οι ισοδύναμες τάσεις von Mises οι οποίες παρουσιάζονται στο Σχ.38 δε διαφέρουν από αυτές του Σχ.37. Οι μέγιστες τάσεις και πάλι μεταφέρονται στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα και οι ζώνες ολίσθησης στην περιοχή της μήτρας αναπτύσσονται κατά την αφαίρεση επιδερμικών στοιχείων. Μπορεί επομένως να θεωρηθεί ότι οι ισοδύναμες von Mises τάσεις ταυτίζονται με τις ορθές σ_z στη διεύθυνση του άξονα z.

Η κατανομή της διατμητικής τάσης τ_{zx} παρουσιάζεται στο $\Sigma\chi$.39 όπου καθίστανται προφανείς οι ζώνες ολίσθησης που αναφέρονται στην παράγραφο 4.3.

Η μέγιστη τάση στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα, φτάνει την κρίσιμη τιμή η οποία αντιστοιχεί στην διατμητική αντοχή της διεπιφάνειας. Αν η παραπάνω τάση υπερβεί την κρίσιμη τιμή τότε η μήτρα ολισθαίνει γύρω από το CNT.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι μέγιστες διατμητικές τάσεις εμφανίζονται στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα κι εκεί ακριβώς εμφανίζονται και οι ζώνες ολίσθησης. Πριν την δημιουργία αυτών των ζωνών τα στοιχεία της μήτρας γύρω από τον νανοσωλήνα άνθρακα φαίνεται να είναι ανενεργά και όχι ασύνδετα κατά μήκος του όπως εμφανίζεται στην εργασία του Zhou και των συνεργατών του (2004) [110] και στη συνέχεια βαθμιαία γίνονται ενεργά καθώς αφαιρούνται επιδερμικά στοιχεία.

Οι ζώνες ολίσθησης αναπτύσσονται κατά μήκος του CNT καθώς αυξάνεται η εξωτερική φόρτιση. Αυτό το φαινόμενο εμφανίζεται μέχρι να ολισθήσει όλη η επιφάνεια του CNT μέσα στη μήτρα, πράγμα που συμβαίνει όταν εμφανιστεί το φαινόμενο του κορεσμού. Πρακτικά η τάση κορεσμού είναι τόσο μεγάλη που υπερβαίνει την τάση αστοχίας του νανοσύνθετου υλικού και υπολογίζεται ως:

$$\sigma_{\rm s} = \tau_{\rm c} \left(\pi \, d_{\rm CNT} \, L_{\rm CNT} \right) / x^2 \rightarrow \sigma_{\rm s} = 5196 \text{ MPa} = 5.2 \text{ GPa}$$
(11)

Είναι λοιπόν προφανές ότι δεν υπάρχει μείωση στην ικανότητα παραλαβής φορτίου λόγω αστοχίας της διεπιφάνειας μεταξύ CNT και μήτρας (Tserpes, Papanikos, Labeas, Pantelakis, 2008, [112]) ή αστοχία της μήτρας λόγω δημιουργίας λαιμού (Andrews and Weisenberger, 2004, [103].

Το διάγραμμα της εφελκυστικής τάσης συναρτήσει της μετατόπισης κατά μήκος του άξονα z παρουσιάζεται στο Σχ.40. Η μορφή αυτού του διαγράμματος δείχνει την ελαστική συμπεριφορά του RVE και ότι η ολίσθηση μεταξύ των στοιχείων του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας που θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε απόκλιση από τη γραμμική συμπεριφορά δεν συμβαίνει σε σχέση με τις μικρές παρεκκλίσεις που μελετώνται.

Στο Σχ.41 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο αυξάνουν οι ζώνες ολίσθησης με αύξουσα την εξωτερική φόρτιση. Το μήκος της ζώνης ολίσθησης σταματά να αυξάνει όταν η μέγιστη τάση στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα φτάσει τη τιμή της επιφανειακής διατμητικής τάσης, και η μήτρα ξεκινά να ολισθαίνει γύρω από τον νανοσωλήνα.

Η καμπύλη τάσης - παραμόρφωσης που παρουσιάζεται στο Σχ.42 δείχνει ότι το RVE παραμορφώνεται γραμμικά μέχρι την κρίσιμη τάση (2.86MPa) και στη συνέχεια παραμορφώνεται ελαστικά μεν αλλά μη γραμμικά.

Όπως φαίνεται στο Σχ. 43 η μέγιστη ορθή τάση στον νανοσωλήνα άνθρακα αυξάνει γραμμικά μέχρι την κρίσιμη τάση και στη συνέχεια συνεχίζει να αυξάνει με αυξανόμενο ρυθμό.

6. Προσομοίωση του μηχανισμού απορρόφησης ενέργειας του νανοσύνθετου υλικού σε ταλάντωση

Η ανάλυση με χρήση πεπερασμένων στοιχείων, που παρουσιάστηκε, έχει σκοπό την αριθμητική προσέγγιση των ιδιοτήτων απόσβεσης ταλαντώσεων των νανοσύνθετων που περιέχουν CNT κατά μήκος του άξονα φόρτισης.

Οι εφαρμογές απόσβεσης ταλαντώσεων στους νανοσωλήνες άνθρακα σε ενισχυμένα πολυμερή φαίνεται να εντείνουν σημαντικά την ικανότητα μείωσης των ταλαντώσεων στα πλαστικά που χρησιμοποιούνται σε κατασκευές. Ο Koratkar και οι συνεργάτες του, το 2005, [36] αναφέρουν μία αύξηση στο συντελεστή απώλειας του πολυμερούς κατά δέκα φορές περισσότερο για εποξικές μήτρες με περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα μόνο 2% και ο Suhr και οι συνεργάτες του (2005) [37] μέτρησαν διπλασιασμό του μεγέθους αυτού, για πλήρως ευθυγραμμισμένους νανοσωλήνες άνθρακα με αναλογία όγκου 50%. Επιτεύχθηκε επίσης τριπλασιασμός του μεγέθους της απόσβεσης ταλαντώσεων σε πυκνές ομάδες πολυστρωματικών νανοσωλήνων άνθρακα οι οποίες είναι ευθυγραμμισμένες στη διεύθυνση του φορτίου σε ράβδους που υπόκεινται σε κάμψη (Koratkar και συνεργάτες (2002) [38]).

Σύμφωνα με τον Ajayan και τους συνεργάτες του (2006) [39] η επιφανειακή ολίσθηση μεταξύ του νανοσωλήνα άνθρακα και της πολυμερούς μήτρας συμβάλλει στην απόσβεση των ταλαντώσεων. Οι Rajoria και Jalili (2004) [40] αναφέρουν μια αξιοσημείωτη αύξηση τόσο του μέτρου ελαστικότητας όσο και του μέτρου απόσβεσης χρησιμοποιώντας μονοστρωματικά CNTs σε πολυμερή, αλλά σε πιο πρόσφατη εργασία τους (2005) [41] αναφέρουν ότι καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται από τη χρήση MWCNTs. Επίσης στην ίδια μελέτη αναφέρουν ότι υπάρχουν βέλτιστες αναλογίες όγκου CNTs, που εξαρτώνται από το πλάτος, την συχνότητα της ταλάντωσης και τις διευθύνσεις των CNTs στο νανοσύνθετο υλικό για τις οποίες παρατηρείται μέγιστη απόσβεση ταλαντώσεων. Ο Zhou και οι συνεργάτες του, το 2004, [42] μοντελοποιούν τη δυναμική συμπεριφορά των νανοσύνθετων CNT χρησιμοποιώντας ένα τεσσάρων φάσεων σύνθετο υλικό, το οποίο αποτελείται από pητίνη, κενά και ασύνδετους νανοσωλήνες ακολουθώντας στατιστική κατανομή Weibull.

Όταν η διατμητική τάση στη διεπιφάνεια μεταξύ του νανοσωλήνα άνθρακα και της μήτρας υπερβεί την αντοχή κατά τη διάρκεια της εξωτερικής φόρτισης, συμβαίνει ολίσθηση που οδηγεί σε εκπομπή επιφανειακής ενέργειας (Barber και συνεργάτες (2006) [43], (2004) [44], Qian και συνεργάτες (2000) [45]). Λόγω του μεγάλου βαθμού ανομοιομορφίας των διατμητικών τάσεων κατά μήκος του CNT, οι οποίες αποδείχτηκαν πειραματικά από μικροδιάθλαση ακτίνων – X (Young και συνεργάτες (2004) [46]), η νανοολίσθηση ξεκινά στα άκρα του CNT όπου εκεί φτάνουν και στη μέγιστη τιμή τους και συνεχίζουν μέχρι το κέντρο καθώς αυξάνει το εξωτερικό φορτίο.

Ο μηχανισμός stick-slip συμπεριφοράς του συστήματος του CNT και της μήτρας σε ένα κύκλο παρουσιάζεται στο Σχ.44 για συμμετρική φόρτιση σε εφελκυσμό και συμπίεση.



Σχ. 44: Μηχανισμός stick - slip

Όσο η εξωτερική τάση, σ_∞, βρίσκεται κάτω από την κρίσιμη τάση σ_c τόσο ο νανοσωλήνας άνθρακα όσο και η μήτρα φορτίζονται ελαστικά όπως περιγράφεται παραπάνω. Σε αυτή τη φάση, CNT και μήτρα, δρουν σα δυο ελατήρια παράλληλα συνδεδεμένα μεταξύ τους, με αξιοσημείωτα διαφορετικές σταθερές. Όπως εξηγήθηκε, η μήτρα λαμβάνει μόνο ένα μικρό μέρος της φόρτισης ενώ ο νανοσωλήνας άνθρακα λαμβάνει τα μεγαλύτερα φορτία. Η αποθηκευμένη ενέργεια στο CNT είναι U_{C1} και στη μήτρα U_{M1}.

Καθώς η εξωτερική τάση σ_∞ αυξάνει πέρα της σ_c, η μήτρα αρχίζει να γλιστρά γύρω από το νανοσωλήνα άνθρακα. Κατά τη διάρκεια αυτής της φάσης η κατάσταση των τάσεων στον νανοσωλήνα άνθρακα θα αλλάξει καθώς η ζώνη ολίσθησης θα αναπτύσσεται προς το μέσον του. Η αποθηκευμένη ενέργεια RVE είναι:

$$U_{c2} = U_{c1} + \Delta U_{c12} \quad \text{gia to CNT}$$
(12)

$$U_{M2} = U_{M1} + \Delta U_{M12} \cdot \gamma i \alpha \tau \eta \mu \eta \tau \rho \alpha$$
⁽¹³⁾

Όταν η εξωτερικά εφαρμοζόμενη τάση φτάσει τη μέγιστη τιμή σ_{max} αρχίζει να μειώνεται, οδηγώντας σε σταδιακή ελαστική αποφόρτιση της μήτρας και του ενσωματωμένου νανοσωλήνα άνθρακα. Όταν η φόρτιση του νανοσωλήνα φτάσει το μηδέν θα αρχίσει τότε αντίθετη πορεία κατά τη συνεχή ελαστική αποφόρτιση του υλικού της μήτρας που αντιστοιχεί στη ζώνη ολίσθησης. Αυτή η φάση θα συνεχίζεται μέχρι η επιφανειακή διατμητική τάση να φτάσει ξανά την κρίσιμη τάση τ_{crit}. Η αποθηκευμένη ενέργεια στο RVE θα είναι:

$$U_{c_3} = U_{c_2} - 2U_{c_1} = \Delta U_{c_{12}} - U_{c_1}$$
 yia to CNT (14)

$$U_{M3} = U_{M2} - 2U_{M1} = \Delta U_{M12} - U_{M1} . για τη μήτρα$$
(15)

Στη συνέχεια, η ζώνη ολίσθησης κατά την αντίθετη φόρτιση θα αρχίσει να εμφανίζεται στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα κι έτσι η ελεύθερη επιφάνεια του υλικού της μήτρας που ανήκει στην ανενεργή ζώνη και την οδηγεί σε απορρόφηση ελαστικής ενέργειας καθώς παραμορφώνεται σε συμπίεση γίνετε ενεργή. Στο τέλος της φάσης όταν η εξωτερική τάση γίνει σ_{min} η αποθηκευμένη ενέργεια στο RVE θα είναι

$$U_{c4} = U_{c3} - \Delta U_{c34} = \Delta U_{c12} - \Delta U_{c34} - U_{c1}$$
 yia to CNT (16)

$$U_{M4} = U_{M3} - \Delta U_{M34} = \Delta U_{M12} - \Delta U_{M34} - U_{M1}. \ \gamma \iota \alpha \tau \eta \ \mu \eta \tau \rho \alpha \qquad (17)$$

Ο ίδιος μηχανισμός που περιγράφεται παραπάνω εμφανίζεται κατά την αντίθετη κατεύθυνση όταν αλλάζει πρόσημο η εξωτερική φόρτιση. Η αποθηκευμένη ενέργεια στο νανοσωλήνα άνθρακα και στη μήτρα στο τέλος της φάσης αυτής θα είναι αντίστοιχα:

$$U_{c5} = U_{c4} + 2U_{c1} = \Delta U_{c12} - \Delta U_{c34} + U_{c1} \gamma \iota \alpha \text{ to CNT}$$
(18)

$$U_{M5} = U_{M4} + 2U_{M1} = \Delta U_{M12} - \Delta U_{M34} + U_{M1} \gamma \iota \alpha \tau \eta \mu \eta \tau \rho \alpha$$
(19)

Τελικά, ομοίως με τον τρόπο που περιγράφτηκε στο δεύτερο βήμα του μηχανισμού, η απορρόφηση της ενέργειας εφελκυσμού από τη μήτρα επαναλαμβάνεται μέχρι την σ_{max}. Τότε η αποθηκευμένη ενέργεια εφελκυσμού στο μοντέλο (RVE) θα είναι:

$$U_{c6} = U_{c5} + \Delta U_{c34} = \Delta U_{c12} + U_{c1} = U_{c2} \quad \gamma \iota \alpha \text{ to CNT}$$
(20)

$$U_{M6} = U_{M5} + \Delta U_{M34} = \Delta U_{M12} + U_{M1} = U_{M2} \gamma i \alpha \tau \eta \mu \eta \tau \rho \alpha$$
(21)

Ο παραπάνω κλειστός βρόχος που προήλθε από την ανάλυση της ελαστικής ενέργειας οδηγεί σε ένα απλό υπολογισμό της απορροφούμενης ενέργειας ανά κύκλο για το μοντέλο προσθέτοντας απλώς τα βαθμωτά μεγέθη (δηλ. τις ενέργειες).

Παρόλο που οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν τόσο μικρές φυσικές διαστάσεις (διάμετρο μερικά nm και μήκος μερικά μm) υπερβαίνουν χίλιες φορές την εξωτερική επιφάνεια που καταλαμβάνουν τα ανθρακονήματα ίσου όγκου, όπως φαίνεται παρακάτω για περιεκτικότητα 3%.

Αναζητείται ο αριθμός των νανοσωλήνων άνθρακα και ο αντίστοιχος των ανθρακονημάτων που περιέχονται σε μία επιφάνεια 1cm x 1cm.

Το εμβαδό της επιφάνειας του νανοσωλήνα άνθρακα είναι:

$$E_{CNT} = \frac{\pi d^2}{4} \rightarrow \mu \varepsilon$$
 διάμετρο CNT $d = 10nm$ (22)

Και το εμβαδό της επιφάνειας για τα ανθρακονήματα είναι:

$$E_{CF} = \frac{\pi D^2}{4} \to \mu \varepsilon \, \delta \iota \dot{\alpha} \mu \varepsilon \tau \rho o \, CF \, D = 10 \, \mu m$$
(23)

Θεωρώντας ότι η περιεκτικότητα είναι ίδια και για τους νανοσωλήνες άνθρακα και για τα ανθρακονήματα έχουμε:

$$\frac{N\pi d^2}{4} = 0.03 \to N = 3.8197 \times 10^{10}$$
 για τα CNT (24)

$$\frac{n\pi D^2}{4} = 0.03 \to n = 3.8197 \times 10^4$$
για τα CF (25)

Επομένως το ζητούμενο εμβαδόν της παράπλευρης επιφάνειας που καταλαμβάνεται αντίστοιχα από τα CNT και τα CF είναι:

$$A_{CNT} = N\pi d10 = 12 * 10^6 mm^2 \to A_{CNT} = 12m^2$$
(26)

$$A_{CF} = n\pi D 10 = 12 * 10^3 mm^2 \rightarrow A_{CF} = 0.0012m^2$$
(27)

Βρέθηκε λοιπόν ότι τα CNT καταλαμβάνουν μεγαλύτερη επιφάνεια από τα CF επομένως για να υποστεί διάτμηση αυτή η επιφάνεια πρέπει να απορροφηθεί και περισσότερη ενέργεια.

Η εξίσωση διάχυσης για κυλινδρικά συστήματα συντεταγμένων είναι:

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(kr\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial\phi}\left(k\frac{\partial T}{\partial\phi}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k\frac{\partial T}{\partial z}\right) + q = \rho c_p \frac{\partial T}{\partial t}$$
(28)

Για τη μονοδιάστατη περίπτωση η παραπάνω εξίσωση γίνεται:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(kr\frac{dT}{dr}\right) + \stackrel{\bullet}{q} = 0 \longrightarrow \frac{1}{r}\left(k\frac{dT}{dr} + kr\frac{d^2T}{dr^2}\right) + \stackrel{\bullet}{q} = 0$$
(29)

Ο ρυθμός μετάδοσης της θερμότητας υπολογίστηκε από τις παραπάνω εξισώσεις:

$$q = 0.00357 mJ / mm^3$$
 (30)

7. Επαλήθευση μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων

Η προτεινόμενη συμπεριφορά νανοσωλήνα άνθρακα ενισχυμένο σε σύνθετη μήτρα PEEK επιβεβαιώνεται χρησιμοποιώντας πειραματικά αποτελέσματα από δοκιμές που έχουν διεξαχθεί τόσο σε νάνο όσο και σε μέσο κλίμακα χρησιμοποιώντας διαφορετικές πειραματικές τεχνικές.

Η πρώτη δοκιμή που χρησιμοποιήθηκε για τον καθορισμό της ισχύος του προτεινόμενου stick-slip μοντέλου ήταν από πειραματική εργασία του J.Woods και των συνεργατών του [137]. Αυτοί χρησιμοποίησαν φασματοσκοπία του Raman για να μετρήσουν την αξονική τάση που αναπτύσσεται στο εσωτερικό ευθυγραμμισμένων νανοσωλήνων άνθρακα σε πολυμερική μήτρα με κοντινή (~32MPa) επιφανειακή διατμητική αντοχή υπό εφελκυσμό. Τα πειραματικά αποτελέσματα (ροζ κουκίδες στο Σχ. 45) παρουσιάζονται συγκριτικά με το διάγραμμα σ_z - σ_∞ του Σχ.43 (Κεφάλαιο 5). Παρατηρήθηκε ταύτιση των αριθμητικών προβλέψεων με τα πειραματικά δεδομένα τα οποία επετεύχθησαν με νανοσωλήνες άνθρακα ακολουθώντας μια αρχικά γραμμική και αυξανόμενου ρυθμού άνοδο μετά από το ξεκίνημα της ολίσθησης στην κρίσιμη τάση όπως προβλέπεται από τη θεωρία.



Σχ. 45: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μελέτης με πειραματικά αποτελέσματα

Η ένταση της απόσβεσης ταλαντώσεων της νανοσύνθεσης PEEK-CNT έχει καθοριστεί σε προηγούμενη μη δημοσιευμένη έρευνα από το IMMG S.A. (2008). Σε αυτή την έρευνα περιγράφεται ότι οι ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες άνθρακα συμβάλλουν δραστικά στην αύξηση του μέτρου απωλειών του νανοϋλικού με 3% κ.o.CNTs σε σχέση με το μη ενισχυμένο θερμοπλαστικό υλικό PEEK. Επίσης αναφέρεται ότι η απόκριση σε ελεύθερη ταλάντωση του δοκιμίου που

χρησιμοποιήθηκε (μία ράβδος 5mm σε διάμετρο επί 80mm μήκος από υλικό CNT-PEEK) αποτελούνταν από δύο συνιστώσες, δηλαδή μια απόσβεση βισκοελαστικής φύσης που εξαρτώνταν από την ταχύτητα η οποία αποδόθηκε μονάχα στο PEEK και μία ισχυρή συνιστώσα απόσβεσης που εξαρτώνταν από το πλάτος ταλάντωσης η οποία μπορεί να αποδοθεί από τον προταθέντα μηχανισμό stick-slip που περιγράφεται στην εργασία αυτή. Η μετρηθείσα απόκριση του υλικού αυτού το οποίο περιείχε νανοσωλήνες άνθρακα της ίδιας γεωμετρίας και της ίδιας περιεκτικότητας με αυτή που ελήφθη στην μελέτη μέσα σε PEEK δίνεται στο Σχ.46



Σχ.46: Μετρηθήσα απόκριση του υλικού που περιείχε CNT συγκριτικά με αυτή που ελήφθη από τη μελέτη μέσα σε ΡΕΕΚ

Όπως φαίνεται στο Σχ.46 η παρατηρηθείσα αποσβενόμενη ελεύθερη ταλάντωση του συστήματος βρίσκεται σε συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Η διαχεόμενη μηχανική ενέργεια (0.00357 mJ/mm³ ανά κύκλο φόρτισηςαποφόρτισης) που υπολογίστηκε στο Κεφάλαιο 6 καταλήγει σε αξιοσημείωτη θέρμανση του δοκιμίου η οποία μπορεί να υπολογιστεί από την ακόλουθη ανάλυση:

Θεωρούμε μία ράβδο διαστάσεων Ø5nn x 80mm CNT-PEEK όπως παρουσιάζεται στο Σχ.47. Υποβάλλοντας τη ράβδο αυτή σε εφελκυσμό - συμπίεση μεγέθους ±9.5MPa σε συχνότητα 100Hz και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 20° C, η θερμότητα που αναπτύσσεται στο εσωτερικό θα είναι:

$$q = 0.00357 mJ / mm^{3} \times 100 Hz = 0.357 mJ / mm^{3}s$$
(31)



Σχ.47: Απεικόνιση της θερμοκρασίας όπως αναπτύσσεται σε ράβδο που υπόκεινται σε εφελκυσμό και συμπίεση

Λύνοντας την εξίσωση της μεταφοράς θερμότητας σε πολικές συντεταγμένες, λαμβάνουμε την ακόλουθη κατανομή θερμοκρασίας:

$$T = T_0 + \frac{\dot{q}}{4k} \left(\frac{D^2}{4} - r^2 \right)$$
(32)

όπου T_0 είναι η θερμοκρασία της επιφάνειας του δοκιμίου και k ο συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας. Για να βρούμε την απαιτούμενη επιφανειακή θερμοκρασία, υπολογίζεται η συνολική παραγόμενη θερμοροή ανά μονάδα μήκους.

$$\frac{\dot{Q}}{L} = \dot{q}\frac{\pi D^2}{4} = 7.01\frac{mJ}{mm s} \rightarrow \dot{Q} = 560.77mJ/\sec$$
(33)

Για ένα κάθετο κύλινδρο ο μέσος αριθμός Nusselt υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\bar{N}u = \left\{ 0.825 + 0.387 \left[Ra \left(1 + \left(\frac{0.492}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{\frac{-16}{9}} \right]^{\frac{1}{6}} \right\}^2 + 0.97 \frac{L}{D}$$
(34)

Για τον αέρα σε θερμοκρασία $\sim 20^{\circ}$ C λαμβάνουμε:

$$Ra = 10^{6}$$
$$Pr = 0.7$$
$$k_{air} = 0.02W / m k$$

Έτσι ο μέσος αριθμός Nusselt είναι: Nu = 32.05

Επίσης η σχέση που συνδέει τον μέσο αριθμό Nusselt με το μήκος, το συντελεστή συναγωγής και τη θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin είναι:

$$\bar{h} = \frac{Nu * k}{L} \to \bar{h} = 10W / m^2 K$$
(35)

Όμως η απαιτούμενη θερμοκρασία στην επιφάνεια υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\dot{Q} = \bar{h} \pi D L \left(T_{\infty} - T_0 \right) \tag{36}$$

Έτσι η επιφανειακή θερμοκρασία της ράβδου υπολογίστηκε όπως απεικονίζεται στο Σχ.47 στους 24.6° C. Το αποτέλεσμα αυτό (24,6 βαθμοί κελσίου) βρίσκεται σε πολύ καλή συμφωνία με τη μετρηθείσα τιμή των 25,2 βαθμών κελσίου στο δοκίμιο που έγινε με θερμοζεύγη που τοποθετήθηκαν στην επιφάνειά του

Στο εσωτερικό της ράβδου η θερμότητα υπολογίζεται από την εξίσωση (32) και είναι:

$$T = (24.6 + 273) + 0.357 \times 10^6 \times \frac{0.005^2}{8 \times 0.92} = 299K \to T = 26^\circ C$$
(37)

8. Συμπεράσματα

- Κατά τη φόρτιση-αποφόρτιση οι νανοσωλήνες άνθρακα ακολουθούν την παραμόρφωση της μήτρας μέχρι το σημείο όπου ξεκινά η ολίσθηση στα άκρα του CNT όταν η διατμητική τάση υπερβεί την επιφανειακή διατμητική αντοχή Η επιφάνεια της μήτρας και του νανοσωλήνα άνθρακα που βρίσκεται εκτός των ζωνών ολίσθησης ακολουθεί την παραμόρφωση της μήτρας.
- Καθώς το μέτρο ελαστικότητας του νανοσωλήνα άνθρακα υπερβεί αυτό της μήτρας κατά τρεις φορές περισσότερο, οι τάσεις μεταφέρονται από τη μήτρα στον νανοσωλήνα άνθρακα κατά μήκος των έντονων ζωνών ολίσθησης στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα και όχι στην υπόλοιπη επιφάνειά του. Αυτό οδηγεί στην ανάπτυξη ανενεργών περιοχών στην πολυμερική μήτρα (οι οποίες αναφέρονται ως «ανενεργές ζώνες» σε αυτή την μελέτη).
- Καθώς η ολίσθηση προχωρά στα άκρα του νανοσωλήνα άνθρακα, οι «ανενεργές ζώνες» γίνονται σταδιακά ενεργές αποθηκεύοντας έτσι ελαστική ενέργεια. Όταν η εξωτερική τάση αντιστραφεί τότε η ολίσθηση σταματά και οι παραμένουσες τάσεις περιορίζονται στη μήτρα (φάση κολλήματος -"stick"). Ανάλογα με το μέγεθος της τάσης, η μήτρα σταδιακά ολισθαίνει σε αντίθετη κατεύθυνση απελευθερώνοντας την αποθηκευμένη ενέργεια (φάση ολίσθησης – "slip"). Αυτή η "stick – slip" διαδικασία παράγει απόσβεση που εξαρτάται από το πλάτος και είναι ανεξάρτητη της συχνότητας της ταλάντωσης.

9. Μελλοντικές εφαρμογές

Οι μονοστρωματικοί και πολυστρωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα, οι ιδιαίτερες και ξεχωριστές δομές τους και οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες, έχουν ευρύτατα μελετηθεί για πολλές εφαρμογές συμπεριλαμβανομένης της εκπομπής ηλεκτρονίων με συσσώρευση υδρογόνου και άλλες [6-9].



Σχ.48: Έγχρωμη οθόνη Samsung 4.5" (από W. Choi και συνεργάτες, Appl. Phys. Lett. (1999) [124]).

Μια πολλά υποσχόμενη εφαρμογή των νανοσωλήνων άνθρακα είναι να ενισχύσουν σύνθετα υλικά για βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, της ηλεκτρικής τους αγωγιμότητας και της μεταφοράς θερμότητας.

Η αντοχή και η ελαστικότητα των νανοσωλήνων άνθρακα κάνει δυνατή τη χρήση τους ως ελεγκτές άλλων νανοδομών, πράγμα που δείχνει ότι πρόκειται να παίξουν σημαντικό ρόλο στην μηχανική της νανοτεχνολογίας. Μία μελέτη που δημοσιεύτηκε το 2006 στο περιοδικό *Nature* έδειξε ότι κάποιοι νανοσωλήνες άνθρακα που εμφανίστηκαν στο χάλυβα της Δαμασκού, πιθανότατα να συνέβαλλαν στην εκπληκτικά υψηλή αντοχή των σπαθιών που ήταν φτιαγμένα από αυτό το υλικό. [68-69].

Λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων των νανοσωλήνων άνθρακα, μια μεγάλη ποικιλία δομών έχει προταθεί για την κατασκευή καθημερινών αντικειμένων όπως ρούχα και αθλητικός εξοπλισμός σε ανταγωνισμό με ζακέτες και διαστημικούς ανελκυστήρες (Σχ.49) [70]. Παρόλα αυτά ο διαστημικός ανελκυστήρας απαιτεί

περαιτέρω προσπάθειες για την βελτίωση της τεχνολογίας των νανοσωλήνων άνθρακα, καθώς η εφελκυστική αντοχή των νανοσωλήνων άνθρακα πρακτικά μπορεί να βελτιωθεί κι άλλο [18](Σχ.50)



Σχ. 49: Διαστημικός ανελκυστήρας



Σχ. 50: Διαστημικός ανελκυστήρας με χρήση της τεχνολογίας των CNT [125]
Ένας διαστημικός ανελκυστήρας θα αποτελούνταν από ένα καλώδιο 4 στερεωμένο στην επιφάνεια της Γης 6, φτάνοντας μέχρι το διάστημα. Τοποθετώντας ένα αντίβαρο 3 στο τελικό άκρο (ή προεκτείνοντας περαιτέρω το καλώδιο για τον ίδιο σκοπό), μέσω της αδράνειας διασφαλίζεται ότι το καλώδιο μένει συνεχώς τεντωμένο, σε αντίθεση με την βαρυτική έλξη των κατώτερων στρωμάτων, επιτρέποντας έτσι στον διαστημικό ανελκυστήρα να παραμένει σε τροχιά γύρω από τη Γη 1. Καθώς το κέντρο βάρους 2, μεταφερθεί στο σημείο 5 θα επιτραπεί περαιτέρω κίνηση λόγω της περιστροφής της Γης.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν πολλές ιδιότητες που τα κάνουν ιδανικά συστατικά για ηλεκτρικά κυκλώματα. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι παρουσιάζουν ισχυρό ηλεκτρο-φωνικό συντονισμό, πράγμα που δείχνει ότι κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες τάσης συνεχούς ρεύματος (dc) η ροή και η ταχύτητα των ηλεκτρονίων καθώς και η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων του σωλήνα προκαλεί ταλάντωση σε συχνότητα THz (Σχ.51).



Σχ. 51: Ενισχυτές με οπές (το μέτρο δείχνει τις διαστάσεις των ενισχυτών σε cm)[126]

Οι ενισχυτές που έχουν νανοσωλήνες είναι κατασκευασμένοι ώστε να λειτουργούν σε θερμοκρασία δωματίου και είναι ικανοί για ψηφιακούς διακόπτες χρησιμοποιώντας ένα μόνο ηλεκτρόνιο (Σχ.52) [127].



Σχ. 52: Σχηματική απεικόνιση ενισχυτή με νανοσωλήνα (από Tans και συνεργάτες, Nature 393, 49 (1998).

Ένα βασικό εμπόδιο για την κατανόηση των νανοσωλήνων ήταν η έλλειψη της τεχνολογίας σε μαζική παραγωγή. Παρόλα αυτά, οι ερευνητές της IBM το 2001 έδειξαν τον τρόπο που οι ενισχυτές μπορούσαν να αναπτυχθούν σε μέγεθος, ακριβώς όπως οι ενισχυτές από σιλικόνη. Η διαδικασία που χρησιμοποίησαν ονομάστηκε «εποικοδομητική καταστροφή» η οποία περιλαμβάνει την αυτόματη αστοχία των ελαττωματικών νανοσωλήνων στα δισκία (Σχ.53) [128].



Σχ. 53: Δισκία 2 in, 4 in, 6 in, and 8 in [128]

Από τότε η διαδικασία αυτή έχει αναπτυχθεί περαιτέρω και έχουν κατασκευαστεί περισσότερα από δέκα δισεκατομμύρια δισκία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων με πλήρως ευθυγραμμισμένες ενώσεις νανοσωλήνων. Επίσης έχει βρεθεί ότι λαθεμένα ευθυγραμμισμένοι νανοσωλήνες μπορούν να μετακινηθούν αυτόματα χρησιμοποιώντας τεχνικές φωτολιθογραφίας.

Το πρώτο ολοκληρωμένο κύκλωμα μνήμης από νανοσωλήνα κατασκευάστηκε το 2004. Μία από τις κύριες προκλήσεις έχει αποτελέσει η αγωγιμότητα των νανοσωλήνων. Βασιζόμενος στα λεπτά χαρακτηριστικά της επιφάνειάς του, ένας νανοσωλήνας μπορεί να λειτουργήσει ως αγωγός ή ως ημιαγωγός. Μια πλήρως αυτοματοποιημένη μέθοδος έχει ωστόσο αναπτυχθεί για να μετακινήσει τους μη – ημιαγώγιμους σωλήνες. [77]

Μια εναλλακτική μέθοδος κατασκευής ενισχυτών πέρα από τους νανοσωλήνες άνθρακα είναι και η χρήση τυχαίων δικτύων τους [78]. Αυτή η προσέγγιση πρωτοεμφανίστηκε από την εταιρία Nanomix Inc. τον Ιούλιο του 2002 [79]. Πρωτοδημοσιεύτηκε στην βιβλιογραφία του επιστημονικού εργαστηρίου του ναυτικού των Η.Π.Α. το 2003 μέσω ανεξάρτητης ερευνητικής εργασίας. Αυτή η προσέγγιση επέτρεψε επίσης στη Nanomix να φτιάξει τον πρώτο ενισχυτή πάνω σε ελαστικό και διαφανές υπόστρωμα. [81-82].

Η εύκαμπτη δομή των νανοσωλήνων τους επιτρέπει να χρησιμοποιούνται σε ένα ευρύ φάσμα θεμάτων μέσα και γύρω από το ανθρώπινο σώμα. Παρόλο που συχνά τους συναντάμε σε εφαρμογές που αφορούν τη θεραπεία του καρκίνου, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επίσης ως μέσον για την έκχυση φαρμακευτικών ουσιών στο ανθρώπινο σώμα. Οι νανοσωλήνες βοηθούν στη μείωση των δοσολογιών των φαρμάκων εντοπίζοντας την κατανομή τους στα παθολογικά κύτταρα, καθώς και στην ελάττωση του κόστους από τις φαρμακευτικές εταιρίες και από τους καταναλωτές τους. Ο νανοσωλήνας μεταφέρει συνηθέστερα τη φαρμακευτική ουσία με ένα από τους ακόλουθους δύο τρόπους: η φαρμακευτική ουσία μπορεί να τοποθετηθεί στην παράπλευρη επιφάνεια ή στα άκρα του νανοσωλήνα ή μπορεί να τοποθετηθεί μέσα στο νανοσωλήνα. Και οι δύο αυτοί τρόποι είναι αποτελεσματικοί για τη μεταφορά και τη διανομή φαρμακευτικών ουσιών μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην κατασκευή των χειρολαβών των αγωνιστικών ποδηλάτων. Η χειρολαβή EC70 DH, η οποία δημιουργήθηκε από την Easton, έχει κερδίσει βραβεία για την απίστευτη αντοχή και το χαμηλό της βάρος.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε νανοηλεκτρομηχανικά συστήματα, συμπεριλαμβανομένων στοιχείων μηχανικής μνήμης και ηλεκτρικές μηχανές στη νανοκλίμακα (Σχ. 54).



Σχ. 54: Νανοκινητήρας [131]

Στο Σχ. 54, απεικονίζεται σχηματικά ένας νανοκινητήτρας κατασκευασμένος από χρυσά πτερύγια σε σχήμα κουπιού, τα οποία περιστρέφονται γύρω από ένα πολυστρωματικό νανοσωλήνα άνθρακα. Η μηγανή, που κατασκευάστηκε από των ερευνητή Alex Zettl και τους συναδέλφους του, είναι περίπου 300 φορές μικρότερη από τη διάμετρο της ανθρώπινης τρίχας και η τεχνολογία που αναπτύσσεται γύρω από αυτήν επιτρέπει την κατασκευή ακόμη μικρότερων – μέχρι και πέντε φορές. Ο συνθετικός περιστροφικός νανοκινητήρας έχει ρυθμιστεί στους 33,000 κύκλους το δευτερόλεπτο και πιστεύεται ότι μπορεί να πετύχει μέχρι και ένα δισεκατομμύριο στροφές το δευτερόλεπτο. Λόγω του ότι οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα συνδέουν τα πτερύγια στην άτρακτο πρακτικά δεν εμφανίζουν τριβή, κι επομένως η μηγανή μπορεί να λειτουργεί απεριόριστα χωρίς να φθείρεται. Είναι επίσης τόσο ανθεκτικό δύσκολες περιβαλλοντικές που μπορεί να αντέξει σε συνθήκες συμπεριλαμβανομένων της υπερβολικής θερμοκρασίας και της ακτινοβολίας.

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν προταθεί ως πιθανές διαβιβαστικές ουσίες γονιδίων σε συνδυασμό με πεδία ραδιοσυχνοτήτων για την καταστροφή καρκινικών κυττάρων.[83-84]

Οι εταιρίες Eikos και Unidym αναπτύσσουν διαφανείς ηλεκτρικά αγώγιμες ταινίες νανοσωλήνων άνθρακα για να αντικαταστήσουν το οξείδιο του ινδίου κασσιτέρου (ITO). Οι ταινίες νανοσωλήνων άνθρακα είναι μηχανικά ισχυρότερες από τις ταινίες ITO κι αυτό τις κάνει ιδιαίτερα αξιόπιστες σε οθόνες αφής και εύκαμπτες οθόνες. [86] Οι ταινίες νανοσωλήνων είναι πολλά υποσχόμενες σε ότι αφορά την κατασκευή οθονών Η/Υ, κινητών τηλεφώνων, PDAs, και ATMs (Σχ.55).



Σχ. 55: Ένα PDA

Οι νανοσωλήνες άνθρακα θεωρούνται πιο ανθεκτικοί από το διαμάντι και έρευνες έχουν γίνει για την εισαγωγή τους στην ύφανση αλεξίσφαιρων ενδυμάτων. Οι νανοσωλήνες μπορούν αποτελεσματικά να εμποδίσουν τη σφαίρα να διαπεράσει το σώμα, αλλά η δύναμη και η ταχύτητά της είναι πιθανό να προκαλέσουν κατάγματα οστών και εσωτερική αιμορραγία. [87]

Μια σφόνδυλος (Σχ.56) φτιαγμένη από νανοσωλήνες άνθρακα μπορεί να περιστρέφεται σε υπερβολικά μεγάλη ταχύτητα σε ένα ταλαντευόμενο μαγνητικό άξονα και πιθανότατα μπορεί να αποθηκεύει ενέργεια που σε πυκνότητα φτάνει αυτή των συμβατικών φυσικών καυσίμων. Εφόσον η ενέργεια μπορεί να προστεθεί και να αφαιρεθεί από τους σφόνδυλους με μεγάλο βαθμό απόδοσης σε μορφή ηλεκτρισμού, αυτοί μπορεί να αποτελέσουν τρόπο αποθήκευσης ηλεκτρικής ενέργειας, κάνοντας το ηλεκτρικό δίκτυο πιο αποδοτικό και ποικίλους ενεργειακούς προμηθευτές (π.χ. αεριοστρόβιλοι) πιο προσαρμοσμένους στις ενεργειακές ανάγκες. Η πρακτική εφαρμογή αυτής της τεχνολογίας εξαρτάται έντονα από το κόστος μαζικής παραγωγής, την αντοχή των νανοσωλήνων και το ρυθμό αστοχίας τους κάτω από συνθήκες μεγάλης φόρτισης.



Σχ. 56: Ένας κινητήρας με σφόνδυλο

Αγώγιμοι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται εδώ και πολλά χρόνια σε ψήκτρες ηλεκτρικών μηχανών. Αντικατέστησαν τον παραδοσιακό μαύρο άνθρακα ο οποίος είναι περισσότερο ρυπογόνος από τις σφαιρικές φουλερίνες. Οι νανοσωλήνες βελτιώνουν την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, γιατί εκτείνονται σε όλο τον όγκο δια μέσου της πλαστικής μήτρας της ψήκτρας.

Μελλοντικές εφαρμογές των μεμβρανών νανοσωλήνων περιλαμβάνουν τα φίλτρα διοξειδίου του άνθρακα που προέρχονται από τις εκπομπές σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. [4]

Οι νανοσωλήνες μπορούν να ανοιχτούν και να γεμίσουν με άλλα υλικά όπως βιολογικά μόρια, αυξάνοντας την πιθανότητα εφαρμογών τους στη βιοτεχνολογία.

10. Βιβλιογραφία

[1] P. Harris, Carbon nanotube science and technology, <u>http://www.personal.rdg.ac.uk/~scsharip/tubes.htm</u>, (2007)

[2] Collins, P.Avouris, Nanotubes for Electronics. *Scientific American* (2000) 67- 69 www.crhc.uiuc.edu/ece497nc/fall01/papers/NTs_SciAm_2000.pdf

[3] Ewelina Broda, Carbon Nanotubes, http://www.fh-muenster.de/fb1/downloads/personal/CarbonNanotubes.pdf

[4] B.Welsman, S.Subramoney, Carbon Nanotubes, The Electromechanical Science Interface, (2006) 42-46

[5] Inman, Mason <u>Legendary Swords' Sharpness</u>, <u>Strength From Nanotubes</u>, <u>Study</u> <u>Says</u>", *National Geographic*. (2006) http://news.nationalgeographic.com/news/2006/11/061116-nanotech-swords.html

[6] Secret's out for Saracen sabres, *NewScientistTech* (2006) <u>http://www.newscientiststech.com/channel/tech/nanotechnology/mg19225780.151</u>

[7] Iijima, Sumio Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354** (1991) 56–58. doi:10.1038/354056a0 www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/abs/354056a0.html

[8] T.Ebbesen, P.Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes *Nature* **358** (1992) 220–222.

<u>doi:10.1038/358220a0</u>,

www.nature.com/nature/journal/v358/n638/abs/358220a0.html

[9] Guo, Ting Self-Assembly of Tubular Fullerenes J. Phys. Chem. 99 (1995) 10694–10697.

<u>doi:10.1021/j100027a002</u>, <u>http://pubs.acs.org/cgi-</u> bin/abstract.cgi/jpchax/1995/99/i27/f-pdf/f_j100027a002.pdf?sessid=600613

[10] Guo, Ting Catalytic growth of single-walled manotubes by laser vaporization *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49–54.

doi:10.1016/0009-2614(95)00825-O, http://www.orgchem.science.runl/molmat/mm-web/education/caput-college/ChewPhysLett-1995-243-49.pdf

[11] J.Walker, Carbon Formation from Carbon Monoxide-Hydrogen Mixtures over Iron Catalysts. I. Properties of Carbon Formed". *J. Phys. Chem.* **63** (1959) 133 doi:10.1021/j150572a002, http://pubs.acs.org/cgibin/abstract.cgi/jpchax/1959/63/i02/f-pdf/f_j50572a002.pdf?sessid=600613 [12] M.José-Yacamán, "Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure". *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 657 doi:10.1063/1.108857,

http://scitation.aip.org/getabs/selvet/GetabsSelvet?prog=normal&id=APPLAB000062 000006000657000001&idtype=CVips&gifs=yes

[13] Beckman, Wendy UC Researchers Shatter World Records with Length of Carbon Nanotube Arrays, University of Cincinnati (2007) http://www.uc.edu/news/NR.asp?id=5700

[14] A.Eftekhari, Jafarkhani, Parvaneh; Moztarzadeh, Fathollah. High-yield synthesis of carbon nanotubes using a water-soluble catalyst support in catalytic chemical vapor deposition *Carbon* **44** (2006) 1343

[15] Z.Ren, Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. Science 282 (1998) 1105. <u>http://dx.doi.org/10.1126%2Fscience.282.5391.1105</u> www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/9804545 , www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/282/5391/1105

[16] SEM images & TEM images of carbon nanotubes, aligned carbon nanotube arrays, and nanoparticles, <u>http://www.nano-lab.com/imagegallery.html</u>

[17] Carbon Nanotubes from Camphor: An Environment-Friendly Nanotechnology *Journal of Physics*. **61** (2007) 1742-6596 <u>http://www.iop.org/EJ/article/1742-6596/61/1129/jpconl7_6_129.pdf</u>

[18] Boyd, Jade, Rice chemists create, grow nanotube seeds, *Rice University* (2006) www.media.rice.edu/media/NewsBot.asp?MODE=VIEW&ID=9070

[19] W.Huang, S.Taylor, K. Fu, Y.Lin, D.Zhang, T.Hanks, A.Rao, Y.Sun, *NanoLetters* 2 (2002) 311.

[20] V.Santos, A.Martinez-Hernandez, M.Lozada-Cassou, A.Alvarex-Castillo *Nanotechnology* **13** (2002) 495.

[21] S.Banerjee, S.Wong, Journal of the American Chemical Society 124 (2002) 8940.

[22] S.Sinnott, Journal of Nanoscience and Nanotechnology 2 (2002) 113

[23] S. Frankland, A.Caglar, D. Brenner, M.Greibel, J. Phys. Chem. B106 (2002) 3046.

[24] Y.Hu, I.Jang, S. Sinnott, Composite Science and Technology 63 (2003) 1663.

[25] Y.Hu, S. Sinnott, Journal of Materials Chemistry 14 (2004) 719.

[26] G.Odegard, S.Frankland and T. Gates, In: AIAA/ASME/ASCE/AHS Structures, *Structural Dynamics and Materials Conference*, (2003)

[27] M.Hyer, Stress Analysis of Fiber-Reinforced Composite Materials, 1 (1998)

[28] S.Wang, R.Liang, B.Wang, Ch.Zhang, .Load-transfer in functionalized carbon nanotubes / polymer composites., *Chemical Physics Letters* **457**, (2008) 371-375

[29] X. Chen, J. Wang, M. Lin, W. Zhang, T. Feng, X. Chen, J. Chen, F. Xue, Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalised multi-walled carbon nanotubes, *Materials Science and Engineering A* **492**, (2008) 236-242

[30] K. Saffar, N.JamilPour, A.Najafi, G.Rouhi, A.Archi, A.Fereidoon, A finite Element Model for estimating Young's Modulus of Carbon Nanotube Reinforced Composites Incorporating Elastic Cross-Links, *Proceedings of World Academy of Science, Engineering and Technology*, **30**, (2008) 1307-6884 http://www.waset.org/pwaset/v30/v30-147.pdf

[31] O.Lourie, D.Cox, H.Wagner, Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, **81**(8), (1998) 1638-1641

[32] S.Frank, P.Poncharal, Z.Wang, W.Deheer, Carbon Nanotube Quantum Resistors, *Science* **280** (1998), 1744-1746

[33] A.Bachtold, C.Strunk, T.Nussbauman, C.Schonenberger, Interference and interactions in multiwall nanotubes, *Physica B: Condensed Matter*: **280** (1-4), (2000) 384-385

[34] S.Timoshenko, Theory of Elastic Stability, McGraw Hill, New York (1936)

[35] Y.Lanir, Y.Fung, Fiber composite columns under compression, *Journal of Composite Materials*, **6**, (1972), 387-401

[36] N.Koratkar, J.Suhr, Characterizing energy dissipation in single-walled carbon nanotube polycarbonate composites, *Applied Physics Letters*, **87**, (2005), 63-102.

[37] J.Suhr, N.Koratkar, P.Keblinski, P.Ajayan, Viscoelasticity in carbon nanotube composites, *Nature Materials*, **4**, (2005), 134-137.

[38] N.Koratkar, B.Wei, P.Ajayan, Carbon nanotube films for damping applications, *Advanced Materials*, **14**(13-14), (2002), 997-1000.

[39] P.Ajayan, J.Suhr, N.Koratkar, Utilizing interfaces in carbon nanotube reinforced polymer composites for structural damping, *Journal of Materials Science*, **41**, (2006), 7824-7829.

[40] H.Rajoria, N.Jalili, Determination of strength and damping characteristics of carbon nanotube-epoxy composites, Proc. *of the IMECE04*, 2004 ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 13-20, Anaheim (CA), (2004), 60792.

[41] H.Rajoria, N.Jalili, Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites, *Composites Science and Technology*, **65**, (2005), 2079-2093.

[42] X.Zhou, E.Shin, K.Wang, C.Bakis, Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites, *Composites Science and Technology*, **64**, (2004), 2425-2437.

[43] A.Barber, S.Cohen, A.Eitan, L.Schadler, H.Wagner, Fracture transitions at a carbon nanotube / polymer interface, *Advanced Materials*, **18**(1), (2006), 83-87.

[44] A.Barber, S.Coshen, S.Kenig, H.Wagner, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix, *Composites Science and Technology*, **64**, (2004), 2283-2289.

[45] D.Qian, E. Dickey, R.Andrews, T.Rantell, Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites, *Applied Physics Letters*, **76**(20), (2000), 2868-2870.

[46] J. Young., J. Eichhorn., Y-T Shyng, C.Riekel, J.Davies., Analysis of stress transfer in two-phase polymer systems using synchrotron microfocus X-ray diffraction, *Macromolecules*, **37**, (2004), 9503-9509.

[47] K.Li, S.Saigal, Micromechanical modelling of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer composites, *Material Science & Engineering A*, **457**, (2007) 44-57

[48] H.Wagner, Nanotube-polymer adhesion: a mechanics approach, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, **49**, (2008) 51-60

[49] PAjayan, J.-C. Charlier, A. Rinzler, Carbon nanotubes: From macromolecules to nanotechnology, <u>http://www.pnas.org/content/96/25/14199.full</u>

[50] Jordan Mills, Carbon Nanotube POF, http://depts.washington.edu/polylab/cn.html

[51] IBM Research, Nanoscale science department, Carbon Nanotubes, <u>http://www.research.ibm.com/nanoscience/nanotubes.html</u>

[52] IBM Research, Nanotechnology, Carbon Nanotubes, http://www.research.ibm.com/topics/popups/serious/nano/html/nanotubes.html

[53] Optical properties of carbon nanotubes, http://homes.nano.aau.dk/tgp/nanotube%20research.pdf

[54] S. Tejima, Y. Miyamoto, K Minami, M. Iizuka, H. Nakamura, Large scale simulations for Carbon Nanotubes, *Chapter 4, Epach-Making Simulation*, <u>http://www.jamster.go.jp/esc/publication/annual2003/pdf/project/chapter4/4-02minami.pdf</u>

[55] J-P Salvetat, J-M Bonard, N. Thomson, A. Kulik, L.Forro, W. Benoit, L. Zuppiroli, Mechanical properties of carbon nanotubes, *Applied Physics A, Material Science and Processing*, (1999) 255-260 http://in2.epfl.ch/CHBU/papers/ourpapers/Salvetat APA99.pdf

[56] R. Weisman, S. Subramoney, Carbon Nanotubes, *The Electromechanical Society Interface*, (2006)

[57] J.M. Lambert, P.M.Ajayan, P.Bernier, Synthesis of single and multi-shell carbon nanotubes, *Synthetic Metals* **70** (1995) 1475-1476

[58] J.Kurti, V.Zolyomi, H.Kuzmany, Theoretical Investigation of Carbon Nanotubes, http://www.unirie.ac.at/qccd/hpsc/2003/Kurti/njp3 1 125.html

[59] <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanotube</u>

[60] H.Rajoria, N. Jalili, Passive vibration damping enhancement using carbon nanotube-epoxy reinforced composites, *Composites Science and Technology* **65**, (2005) 2079-2093

[61] W.Lin, N.Qiao, On vibration and instability of carbon nanotubes conveying fluid, *Computational Materials Science* **43**, (2008) 399-402

[62] H. Zhang, K.Cai, L.Wang, Deformation of single-walled carbon nanotubes under large axial strains, *Material Letters* **62**, (2008) 3940-3943

[63] J. Niu, J. Wang, Effect of temperature on chemical activation of carbon nanotubes, *Solid State Sciences*, (2008) 1-5

[64] J-M.Lu, C.-C.Hwang, Q.-Y.Kuo, Y.-C.Wang, Mechanical buckling of multiwalled carbon nanotubes: The effects of slenderness ratio, *Physica E40*, (2008) 1305-1308

[65] G. Pham, Y. Park, Z.Liang, C.Zhang, B.Wang, Processing and modeling of conductive thermoplastic/carbon nanotube films for strain sensing, *Composites: Part B* **39**, (2008) 209-216

[66] P. Ajayan, Carbon Nanotubes: Novel architecture in nanometer space, *Prog. Crystal Growth and Charact.*, **34**, (1997) 37-51

[67] Sh Su, W Chiang, C Lin, M Yokoyama, Multi-wall carbon nanotubes: Purification, morphology and field emission performance, *Physica E40*, (2008) 2322-2326

[68] J. Kurti, V. Zolyomi, M. Kertesz, G. Sun, The geometry and the radial breathing mode of carbon nanotubes: beyond the ideal behavior, *New Journal of Physics 5*, (2003) 125.1-125.21

[69] J.Seo, E.Couteau, P.Umek, K.Hernadi, P.Marcoux, B.Lukic, Cs Miko, M. Milas, R.Gaal, L. Forro, Synthesis and manipulation of carbon nanotubes, *New Journal of Physics* **5**, (2003) 120.1-120.22, <u>http://www.njp.org</u>

[70] A. Bassi, C.Bottani, C.Casari, M.Beghi, Inelastic light scattering a multiscale characterization approach to vibrational, structural and thermo-mechanical properties of nanostructured materials, *Applied Surface Science* **226**, (2004) 271-281 <u>http://www/sciencedirect.com</u>

[71] E. Wong, P. Sheehan, C. Liebert, Nanobeam Mechanics:Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, *Science* **277**, (1997) http://www.scienceonline.org/cgi/content/abstract/27/5334/1971

[72] Y.Liu, I.Zhan, R.Zhang, W.Qiao, X.Liang, L.-C.Ling, Preparation of mesophase pitch based mesoporous carbons using an imprinting method, *New Carbon Materials*, **22**(3), (2007) 259-263

[73] W.-C.Xu, K.Takahashi, Y.Matsuo, Y.Hattori, M.Kumagai, S.Ishiyama, K.Kaneko, S.Iijima, Investigation of hydrogen storage capacity of various carbon materials, *International Journal of Hydrogen Energy* **32** (2007) 2504-2512,

[74] T.Yumura, M.Kertesz, S.Iijima, Confinement effects on site-preferences for sycloadditions into carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **444** (2007) 155-160 <u>http://www.sciencedirect.com</u>

[75] H.Moon, J.Kim, C.Kim, Y. Kim, D.Zang, Field emission and lifetime characteristics of carbon nanotube paste including nitrogen-foaming agent, *Materials Research Bulletin* **43** (2008) 2485-2490, <u>http://www/sciencedirect.com</u>

[76] <u>http://www.imec.be/wwwinter/mediacenter/en/SR2005/html/142304.html</u> Carbon Nanotubes

[77] P.Valavala, G.Odegard, Modelling techniques for determination of mechanical properties of polymer nanocomposites, *Rev.Adv.Material Science* **9**, (2005) 34-44 <u>http://www.ipme.rule-journals/RAMS/no_1905/odegard.pdf</u>

[78] M. Cecchi, A. Busetto, Computational Mechanical Modeling of the behavior of Carbon Nanotubes, *Proceedings of the 7th WSEAS International Conference on Systems Theory and Scientific Computation*, (2007) 58-65 http://delivery.acm.org/10.1145/1350000/1347905/p58cecchi:pdf?key1=1347905&key2=3397584021&coll=GUIDE&CFID=15151515&CF TOKEN=6184618

[79] A.Ma, C.Cruz, A.Giner, M.Mackley G.Regnier, F.Chinesta, Modeling elastic behavior in functionalized carbon nanotube suspensions, <u>http://esuform2008.insa-lyon.fr/proceedings/MS10/p_Ma_188.pdf</u>

[80] W.Wang, P.Ciselli, E.Kuznetsov, T.Peijs, A.H.Barber, Effective reinforcement in carbon nanotube-polymer composites *Philosophical Transactions of the Royal society A*, (2008)

[81] W.C.Shen, X.Wu, E.Montalvo, R.Crombez, J.McMinis, Surface Schene and Nano-Tribology Laboratory <u>http://www.physics.emich.edu/wshen/Pages/Gallery3.htm</u>

[82] M.Machon, S.Reich, H.Telg, J.Mauttzsch, P.Ordejon, C.Thomsen, Strength of radial breathing mode in single-walled carbon nanotubes, *The American Physical Society*, (2005)

http://www.ifkp.tu-berlin.de/fileadmin/if/thomsen/publikationen/paper/319.pdf

[83] <u>http://www.caer.uky.edu</u>, Carbon Nanotube Composite Materials, *Center of Applied Energy Research*, (2008)

[84] B.Jalalahmadi, R.Naghdabadi, Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes with introducing a new wall thickness, <u>http://endomoribu.shinshu-u.ac.jp/cgi-bin/nt06/abst_pdf.cgi?ID=123</u>

[85] A.Sears, Carbon Nanotube Mechanics: Continuum Model Development from Molecular Mechanics Virtual Experiments, *Blacksburg, VA*, (2006) <u>http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-12062006/unrestricted/Asears-Dchofront-DefRev.pdf</u>

[86] D.Baowan, N.Thamwattana, J.Hill, Mathematical Modeling for Double-Walled Carbon Nanotube Oscillators: Gigahertz Oscillatory Behavior, <u>http://www.mcc.cmu.ac.th/ASIMMOD2007/Paper/B01_Duangkamon%20Baowan.pd</u> <u>f</u>

[87] K. Kim, S. Cha, S. Hong, Microstructures and tensile behavior of carbon nanotube reinforced Cu matrix nanocomposites, http://composite.kaist.ac.kr/public/NPE96.pdf

[88] D.Troya, S. Mielke, G.Schatz, Carbon nanotube fracture – differences between quantum mechanical mechanisms and those of empirical potentials, *Chemical Physics Letters* **382** (2003) 133-141

http://www.thegouldgroup.com/assets/pdf/nu_03troya382.pdf

[89] Q.Zhao, M. Nardelli, J.Bernholc, Ultimate strength of CNTs: A theoretical study, *The American Physical Society*, **65**, (2002) http://www.physics.unc.edu/~zhou/muri/pubfiles/QZhao_PRB.ultimatestrength.pdf

[90] P. Harris, Carbon Nanotube composites, *International Materials Reviews*, **4**, (2004) <u>http://www.personal.rdg.ac.uk/~scsharip/IMP3.pdf</u>

[91] T.-W. Chou, Z.Ren, R.Ruoff, E.Thostenson, NIRT: Synthesis, Characterization and Modeling of Aligned Nanotube Arrays for Nanoscale Devices and Composites, *NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference*, (2004) http://www.nseresearch.org/2004/das/OVERVIEW%20PAGES/17-0-UDelaware_Chou.pdf [92] C.Wei, K.Cho, D.Stivastava, Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate, *The American Physical Society*, (2003) <u>http://people.nas.nasa.gov./~deepak/papers/nanomech/tensile-prb.pdf</u>

[93] A.Ogawa, An Application study of Carbon/Carbon Composites to Turbine Rotors, <u>http://send.nal.go.jp/send/eng/dlpdf.php3/nalrp2001022.pdf</u>

[94] N.Simos, H.Kirk, K.McDonald, Experimental study of radiation damage in carbon nanocomposites and graphite considered as targets in the neutrino super beam, <u>http://www.physics.princeton.etu/mmu/target/EPAC08/MOPCO93.pdf</u>

[95] M-F Yu, O.Lourie, M.Dyer, K.Moloni, T.Kelly, R.Ruoff, Strength and Breaking mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, *Science*, **287**, (2000) <u>http://netfiles.uiuc.edu/mfyu/www/Documents/Publications/Science-2000.pdf</u>

[96]

http://www.novelmaterials.net/articles/swntproperties.htm#Mechanical%20Properties

[97] K.Liao, S. Li, Interfacial characteristics of a carbon nanotube-polystyrene composite system, *Appl.Phys.Letters* **79**, (2001) 4225

[98] F. Gojny, J. Nastalczyk, Z. Roslaniec, K.Schulte, Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy composites, *Polymer Composites* (2003) <u>http://www.sciencedirect.com</u>

[99] M.Weisenberger, R.Andrews, T.Rantell, Carbon Nanotube Composites: Recent Developments in Mechanical Properties, http://www.springerlink.com/content/k33ckhmg84075rr7/fulltext.pdf

[100] A.Hague, A.Ramasetty, Theoretical study of stress transfer in carbon nanotube reinforced polymer matrix composites, *Composite Structures*, **71**, (2005)

[101] M.Wong M.Paramsothy, X.Xu, Y.Ren, S.Li, K.Liao, Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface, *Polymer* **44**, (2003) 7757-7764

[102] H. Wagner, R. Vaia, Nanocomposites: issues at the interface, *Materialstoday*, (2004) 38-42,

http://www.weizmam.ac.il/wagner/PDFpapers/SCIENTIFICPAPERS/145_MaterialsT oday_with_Vaia_Wagner2004.pdf

[103] R.Andrews, M. Weisenberger, Carbon nanotube polymer composites, *Current Opinion in Solid State and Material Science*, **8** (1), (2004) 31-37, <u>http://www.sciencedirect.com</u>

[104] X.Xu, M.M.Thwe, C.Shearwood, K.Liao, Mechanical properties and interfacial characteristics of carbon-nanotube-reinforced epoxy thin films, Applied *Physics Letters*, **81**(15), (2002) 2833-2835,

http://scitation.aip.org/getpdf/servlet/GetPDFServlet?filetype=pdf&id=APPLAB0000 81000015002833000001&idtype=cvips&prog=normal [105] Z.Q.Zhang, B.Liu, Y.L.Chen, H.Jiang, K.C.Hwang, Y.Huang, Mechanical properties of functionalized CNT, *Nanotechnology*, **19**, (2008) 6 <u>http://www.iop.org/EJ/article/0957-</u> <u>4484/1/39/395702/nano08_39_395702.pdf?request-id=b6432ed&-9eld-49fl-b382-</u> <u>2bb8ea47ffb4</u>

[106] J.H.Du, J.Bai, H-M.Cheng, The present status and key problems of CNT based polymer composites, *eXPRESS Polymer Letters*, **1**(5), (2007) 253-273

[107] L.C.Zhang, K.Mylvaganam, Fabrication and Application of Polymer Composites Compromising Carbon Nanotubes, *Recent on Nanotechnology*, **1**, (2007) 59-65

[108] R. Gibson, E.Ayorinde, Y. Wen, Vibrations of carbon nanotubes and their composites: A review, *Composites science and technology* **67**, (2007) 1-28

[109] I.Finegan, R.Gibson, Analytical modeling of damping at micromechanical level in polymer composites reinforced with coated fibers, *Composites science and technology* **60**, (2000) 1077-1084

[110] X.Zhou, E.Shin, K.Wang, C. Bakis, Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites, *Composites science and technology* **64**, (2004) 2425-2437

[111] Z.Zhang, G.Hartwig, Relation of damping and fatigue damage of unidirectional fibre composites, *International journal of fatigue*, **24**, (2002) 713-718

[112] A.Rittweger, J.Albus, E.Hornung, H.Ory, P.Mourey, "Passive damping devices for aerospace structures", *Acta Astronautica*, **50** (10), (2002) 597-608

[113] Y.Diamant, M.Folman, Influence of dewetting on the damping properties of a filled polymer system: 2. Damping properties, *Journal Polymer*, **21** (1980) 1079-1086

[114] X. Huang, Y. Ding, Z.Li, C.Sun, Theoretical study on structures and stability of Si2P2 Isomers, *Physical Chemistry B*, **104** (2000) 8764

[115] B. Akle. D. Leo, Single-walled carbon nanotubes, ionic polymer electroactive hybrid transducers, *Intelligent Material Systems and Structures*, **17**, (2006) 905-915

[116] P.Potschke, A. Bhattacharyya, A. Janke, Carbon nanotube-filled polycarbonate composites produced by melt mixing and their use in blends with polyethylene, *Carbon*, **42** (2004) 965-969

[117] K. Tserpes, P.Papanikos, G.Labeas, Sp. Pantelakis, Multi-scale modeling of tensile behavior of carbon nanotube-reinforced composites, *Theoretical and Applied fracture mechanics* **49** (2008) 51-60

[118] Y. Zhan, X.Wang, Thermal effects on interfacial stress transfer characteristics of carbon nanotubes / polymer composites, *International Journal of Solids and Structures* **42** (2005) 5399-5412

[119] http://metals.about.com/cs/properties//blproperties.htm

[120]

http://www.efunda.com/materials/common_matl/Common_Matl.cfm?MatlPhase=Soli d&MatlProp=Mechanical#Mechanical

[121] http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTapplications1.htm

[122] http://www.nanocyl.com

[123] B. Yakobson R.Smalley, American Scientist 85 (1997) 324

[124] W.Choi, et al., Applied Physics Letters (1999)

[125] http://en.wikipedia.org/wiki/Space_elevator

[126] http://en.wikipedia.org/wiki/Transistor

[127] S.Tans, et al., Nature 393, (1998) 49

[128] <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Wafer_(electronics)</u>

[129] http://en.wikipedia.org/wiki/Personal_digital_assistant

[130] http://en.wikipedia.org/wiki/Flywheel

[131] <u>http://www.flickr.com/photos/berkeleylab/2825677983/</u> Lawrence Berkeley National Laboratory's photostream

[132] W.Zhang, A.Joshi, Z.Wang, R.Kane, N.Koratkar, Creep mitigation in composites using carbon nanotube additives, *Nanotechnology*, **18**, (2007) 193109

[133] J.Yang, Z.Zhang, K.Friedrich, A.Schlarb, Creep resistance of polymer nanocomposites reinforced with multi-wall carbon nanotubes, *Macromolecular Rapid Communications*, **28**, (2007), 955-961

[134] W.Zhang, et al. Applied Physics Letters, 91 (2007) 193109

[135] Z.Zhang, G.Hartwig, Relation of damping and fatigue damage of unidirectional fibre composites, *International Journal of Fatigue*, **24**, (2002), 713-718

[136] S.Hepplestone, A.Ciavarella, C.Janke, G.Srivastava, Size and temperature dependence of the specific heat capacity of carbon nanotubes, *Surface Science*, **600** (2006) 3633-3636

[137] J.Woods et al. Composites A 32 (2001) 391