



بررسی تأثیر آسیب ساختاری بر روی خواص مکانیکی نانولوله کربن

رهام رفیعی^{۱*}، رضا پورعزیزی^۲

۱- استادیار گروه هوافضا، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران
۲- کارشناس ارشد، گروه هوافضا، دانشکده علوم و فنون نوین، دانشگاه تهران، تهران
* کدپستی ۱۴۳۳۵۵۹۴۱، roham.rafiiee@ut.ac.ir

چکیده- هدف اصلی این تحقیق، بررسی تأثیر آسیب‌های ساختاری موجود در نانولوله کربنی بر روی خواص مکانیکی نانولوله کربن تک جداره می‌باشد. در فرایند رشد نانولوله کربنی و همچنین به هنگام عملیات عامل‌دار کردن نانولوله کربنی، پیوندهای کربن-کربن در ساختار نانولوله کربن تخریب می‌شوند. برای بررسی تأثیر آسیب مذکور، سه پارامتر تعداد پیوند تخریب شده، توزیع و آرایش قرارگیری آنها در ساختار نانولوله کربنی به صورت تصادفی در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش مدل المان محدود نانولوله سالم، با استفاده از روش محیط پیوسته نانومقیاس ساخته شده، آسیب ساختاری به صورت کاملاً تصادفی بر روی پیوندهای نانولوله اعمال می‌شود. دو نوع آسیب متداول موسوم به استون-والز و جای خالی مورد ارزیابی واقع گردیده، مقادیر مدول یانگ بدست آمده برای نانولوله آسیب دیده با نانولوله سالم مقایسه می‌شود. نتایج نشان می‌دهند که تأثیر آسیب استون-والز به مراتب کمتر از آسیب جای خالی می‌باشد. همچنین نتایج بدست آمده دلالت بر کاهش خطی مدول یانگ بر اثر افزایش میزان چگالی آسیب جای خالی دارد. روش ارائه شده در این پژوهش برخلاف مدل‌های ارائه شده توسط دیگران، هر سه متغیر، تعداد، آرایش و موقعیت قرارگیری آسیب را به صورت کاملاً تصادفی مدل‌سازی در نظر می‌گیرد و لذا رهیافت مورد نظر از یک الگوی کاملاً تصادفی پیروی می‌کند.
کلیدواژگان: نانولوله کربن؛ آسیب ساختاری؛ مدل المان محدود؛ مدول یانگ؛ تحلیل تصادفی.

The effects of structural defects on the mechanical properties of CNT

R. Rafiee^{1*}, R. Pourazizi²

1-Assist. Prof., Aerospace Dept., Faculty of New Sciences & Tech., Univ. of Tehran, Tehran, Iran
2-MSc., Aerospace Eng., Aerospace Dept., Faculty of New Sciences & Tech., Univ. of Tehran, Tehran, Iran
* P.O.B 1439955941, Tehran, Iran. roham.rafiiee@ut.ac.ir

Abstract- The aim of this study is to investigate the influence of structural defects on the mechanical properties of single-walled carbon nanotubes. During the growth process and functionalization of carbon nanotubes (CNTs), the Carbon-Carbon bonds in their nano-structure are broken. To evaluate the influence of this defect on the Young's modulus of CNT, the number of broken C-C bonds, distribution and their arrangements in the nano-structure of CNT are all treated as random parameters. In this study, the finite element model of the CNT is built using nanoscale continuum mechanics approach and then structural defects are applied randomly. The Young's modulus of two defect types, known as Stone - Wales and Vacancy are investigated. The results reveal that the influence of Stone - Wales defect on the Young's modulus of CNT is much less than that of Vacancy one. Moreover, a linear decrease in Young's modulus with respect to the increase in defect density is observed. In contrast to the available researchers in open literature, three parameters consisting of the number, distribution and arrangement of defects are modeled on the basis of full stochastic simulation.

Keywords: Carbon Nanotube; Structural Defect; FEM; Young's Modulus; Stochastic Analysis.

حاوی نانولوله کربن^۱ نیز در این بین به علت خواص ویژه مکانیکی، حرارتی و الکتریکی نانولوله کربن بیشترین توجه را

۱- مقدمه

امروزه استفاده از نانوکامپوزیت‌ها، به خاطر خواص منحصر به فردشان بسیار مورد علاقه قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌های

1. Carbon Nanotube (CNT)

نانولوله در بستر رزین نیز بر روی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاوی نانولوله کربن تأثیر بسزایی دارند [۱۰،۹].

با توجه به پیچیدگی روش‌های آزمایشگاهی در مقیاس نانو، پیش‌بینی خواص مکانیکی نانولوله کربن با تکیه بر روشهای مدل‌سازی جایگاه ویژه‌ای را به خود اختصاص داده است. به طور کلی روشهای مدل‌سازی نانوکامپوزیت‌ها به روشهای مدل‌سازی اتمی و مدل‌سازی محیط پیوسته از نوع تحلیلی و یا عددی تقسیم می‌شود [۱۱]. حجم بالای محاسبات روشهای مدل‌سازی اتمی و محدود بودن آنها به طول بسیار کوچک و زمان بسیار کوتاه، باعث شده است تا استفاده از روش‌های مدل‌سازی محیط پیوسته رونق خاصی پیدا کنند.

در این مقاله به منظور بررسی میزان کاهش مدول طولی نانولوله کربن در اثر بوجود آمدن عیوب ساختاری ذاتی و همچنین عیوب حاصل از عامل‌دار کردن نانولوله کربن، ابتدا با استفاده از روش‌های مدل‌سازی محیط پیوسته نانومقیاس به مدل‌سازی نانولوله کربن سالم پرداخته شده، مدول طولی آن استخراج می‌شود. سپس عیوب مذکور به صورت کاملاً تصادفی به نانولوله کربن اعمال شده، مدول طولی نانولوله آسیب دیده محاسبه می‌گردد. در نهایت، به علت تحلیل تصادفی صورت گرفته، نتایج از دیدگاه آماری نیز مورد ارزیابی واقع می‌شود.

۲- ساختار نانولوله کربنی و انواع آسیب

نانولوله کربن را می‌توان یک ورقه گرافینی^۲ فرض کرد، که مدور شده و به صورت استوانه درآمدن باشد. در این حالت هر اتم کربن به سه اتم کربن دیگر با پیوند کووالانسی متصل است. خصوصیات نانولوله‌های کربن به نوع مدور شدن، طول و قطر آنها بستگی دارد.

ساختار اتمی نانولوله کربن توسط شاخص کایرالیته^۳ توصیف می‌شود، که به صورت بردار کایرال به صورت رابطه (۱) توصیف می‌شود [۱۲].

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1)$$

در رابطه (۱)، n و m اعداد صحیح و a_1 و a_2 نیز بردارهای واحد هستند و در شکل ۱ نمایش داده شده‌اند. در شکل ۱، زاویه θ ، معرف زاویه کایرال است و بین صفر تا ۳۰ درجه تغییر می‌کند.

به خود جلب کرده است [۲،۱]. نتایج تحقیقات آزمایشگاهی حاکی از این واقعیت هستند که تنها با افزودن مقدار بسیار کمی از نانولوله کربنی به رزین‌های پلیمری، مدول یانگ نانوکامپوزیت حاصل به میزان قابل ملاحظه‌ای از خود رشد نشان می‌دهد [۴،۳].

میزان کارآمدی نانولوله کربنی در تقویت پلیمر در مقیاس نانو به ساختار اتمی نانولوله کربنی و در مقیاس ماکرو به پدیده انتقال بار از رزین اطراف به نانولوله بستگی دارد. ساختار اتمی نانولوله کربنی که متشکل از کربن‌های هیبرید شده SP^2 می‌باشد، از ایجاد پیوند قوی و مستحکم کووالانسی بین نانولوله و رزین ممانعت بعمل می‌آورد. لذا انتقال بار از محیط رزین به نانولوله از طریق برهم‌کنش‌های ضعیف واندروالس صورت می‌پذیرد. برخی از محققان با استفاده از فرایند عامل‌دار کردن^۱ نانولوله کربنی، به ایجاد پیوند کووالانسی بین نانولوله و رزین اطراف می‌پردازند [۶،۵]. در این فرایند، برخی از پیوندهای کربن-کربن بر روی ساختار نانولوله کربن تخریب شده، اتم کربنی که ظرفیت پیوندی آن آزاد شده است به واسطه عامل کربوکسیلیک اضافه شده با رزین اطراف پیوند کووالانسی ایجاد می‌کند. بدین ترتیب با ایجاد پیوندهای کووالانسی جانبی بین نانولوله کربن و رزین اطراف، پدیده انتقال بار/تنش از رزین به نانولوله کربن افزایش یافته، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ارتقا می‌یابد [۸،۷]. عامل‌دار کردن نانولوله کربن علی‌رغم افزایش سطح انتقال بار از رزین به نانولوله کربن، باعث ایجاد تخریب در ساختار نانولوله کربنی گردیده، این امر خود افت خواص مکانیکی نانولوله کربن را به صورت منفرد بدنبال خواهد داشت. از طرف دیگر، علاوه بر این موضوع، تقریباً تولید نانولوله کربن با ساختاری بدون عیب و سالم غیرممکن می‌باشد که این امر ناشی از فرایند رشد و تولید آنها می‌باشد. لذا مطالعه تأثیر آسیب‌های ذاتی ناشی از فرایند تولید و همچنین آسیب‌های القا شده در اثر عامل‌دار کردن نانولوله کربنی در ساختار اتمی نانولوله کربن، اهمیت ویژه‌ای دارد.

شایان ذکر است که در مقیاس‌های بالاتر همانند مسو و مکرو، مواردی همانند تجمع خوشه‌ای نانولوله کربن در توده‌های موضعی، شکل غیرمستقیم نانولوله کربنی به علت ضریب منظری بالای آنها و همچنین توزیع غیریکنواخت

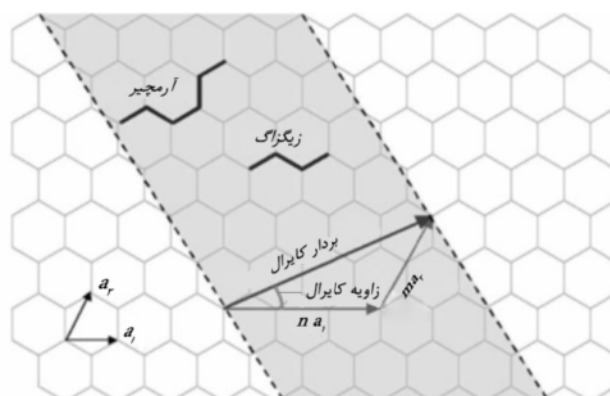
2. Graphene Sheet
3. Chirality

1. Functionalization

در عیب موسوم به استون-والز، دو پیوند کربن-کربن شکسته شده و دو پیوند دیگر به وجود می‌آید که باعث می‌شوند، چهار عدد از شش ضلعی‌های بر روی نانولوله به دو هفت ضلعی و دو پنج ضلعی تبدیل شود و از همین حیث این عیب تحت عنوان آسیب ۵-۷-۷-۵ معرفی می‌شود. این آسیب در شکل ۳ نمایش داده شده است.

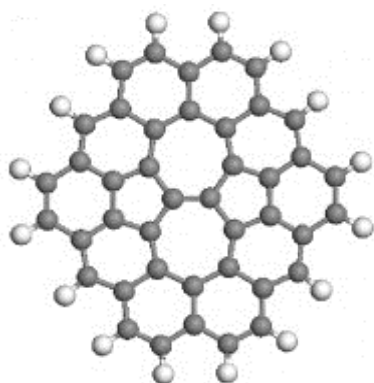
نوع دیگری از آسیب استون-والز در صورتی پدید می‌آید که یک دایمر C_2 از مجاورت یک پنج‌ضلعی بر روی کلاهک نانوساختار برداشته شود و پیوندهای جدید شکل یابند. این نوع آسیب که تحت عنوان آسیب ۵-۸-۵ شناسایی می‌شوند در شکل ۴ نمایش داده شده است.

نوع دوم عیوب نانولوله کربن، که با نام جای خالی معرفی می‌شود اغلب ناشی از فرایند عامل‌دار کردن نانولوله کربن می‌باشد؛ ولی در حین تولید نانولوله کربن چند جداره نیز می‌تواند به وقوع بپیوندد. این عیب در شکل ۵ نمایش داده شده است.

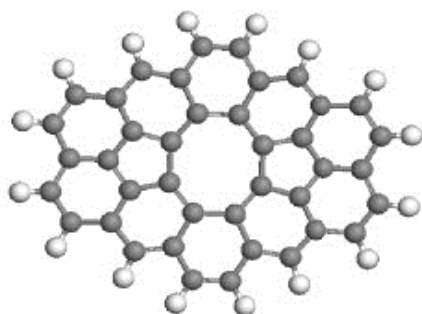


شکل ۱ نحوه مدور شدن لایه گرافن برای تولید نانولوله کربن [۱۳]

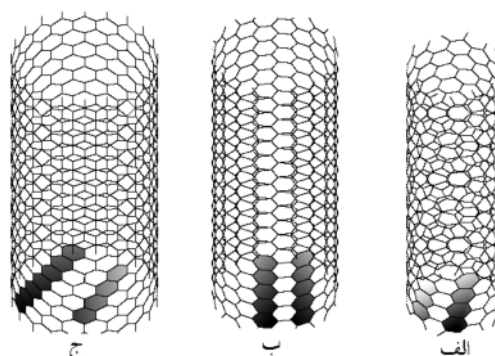
با توجه به مقادیر مختلف زاویه θ ، سه گونه ساختار کلی موسوم به زیگزاگ^۱، آرمچیر^۲ و کایرال^۳ برای نانولوله کربن موجود می‌باشد که در آنها به ترتیب زاویه مذکور معادل صفر، ۳۰ درجه و مقداری بین صفر و ۳۰ درجه می‌باشد. شاخص کایرال حالت زیگزاگ به صورت $(n,0)$ و حالت آرمچیر به صورت (n,n) نشان داده می‌شود. حالت کایرال به صورت (n,m) که $n \neq m$ است، شناسایی می‌گردد. در شکل ۲ به صورت موردی سه نوع مختلف از نانولوله کربنی تک جداره نمایش داده شده است. عیوب نانولوله کربن را می‌توان به دو دسته اصلی تقسیم نمود. دسته اول این عیوب به عیب ساختاری استون-والز^۴ موسوم است که یک عیب ذاتی و ناشی از فرایند رشد نانولوله کربن در حین تولید می‌باشد.



شکل ۳ عیب ساختاری استون-والز از نوع (۵-۷-۷-۵) [۱۴]



شکل ۴ عیب ساختاری استون-والز از نوع (۵-۸-۵) [۱۴]



شکل ۲ الف- نانولوله کایرال (۱۰،۵) ب- نانولوله آرمچیر (۲۰،۰) ج- نانولوله زیگزاگ (۱۰،۱۰)

1. Zigzag
2. Armchair
3. Chiral
4. Stone-Wales

با استفاده از رابطه (۲) بدست می‌آید [۱۶]:

$$(X, Y, Z) = \left[R \cos\left(\frac{x}{R}\right), R \sin\left(\frac{x}{R}\right), y \right] \quad (2)$$

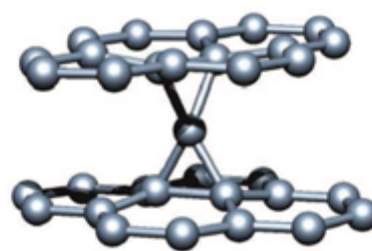
در رابطه ۲، X ، Y و Z مختصات اتم‌های کربن در ساختار نانولوله کربن می‌باشند که از ورود مختصات اتم‌های کربن در ساختار گرافین (x, y) در نگاشت ۲ بدست می‌آیند. مختصات گره‌های معرف اتم‌های کربن نانولوله کربن در قالب مختصات گره‌های مدل المان محدود به نرم‌افزار انسیس وارد شدند. سپس از المان تیر موسوم به BEAM4 برای مدل‌سازی پیوندهای کربن-کربن استفاده می‌گردد. این المان یک المان تیر سه‌بعدی الاستیک و دارای ۶ درجه آزادی است که قابلیت تحمل بارهای کششی، فشاری، پیچشی و خمشی را دارد و محدودیتی برای کرنش و تغییر شکل بزرگ ندارد. لذا با توجه به ماهیت پیوند کربن-کربن و بارهای اعمالی به ساختار نانولوله، از این المان استفاده شده است. ضخامت جداره نانولوله کربن ۰/۳۴ نانومتر و طول نانولوله‌های کربنی ۱۰ برابر قطر آنها در نظر گرفته می‌شود تا از اثرات خطای عددی ناشی از شرایط مرزی بر روی رفتار کلی سازه ممانعت به عمل آید. خواص مکانیکی و هندسی المان‌ها نیز با استفاده از روابط توسعه داده شده توسط لی و چو [۱۷] به صورت مندرج در جدول ۱ محاسبه می‌شوند.

مدل المان محدود انواع نانولوله‌های آرمچیر و زیگزاگ با قطرهای مختلف در نرم‌افزار المان محدود با استفاده از اطلاعات گفته شده ساخته می‌شوند. برای استخراج مدول محوری نانولوله کربن، یک سر نانولوله به صورت کامل از هر حرکتی مقید شده، به انتهای دیگر جابجایی محوری اعمال می‌شود. مدول الاستیک نانولوله بر اساس حل المان محدود و خروجی‌های قرائت شده پس از تحلیل از رابطه (۳)، محاسبه می‌شود.

$$E_{CNT} = \frac{\sum f_z}{\varepsilon_z} = \frac{A}{\Delta L/L} \quad (3)$$

جدول ۱ خواص مکانیکی و هندسی المان‌ها

قطر المان	۰/۱۴۷ (نانومتر)
مدول الاستیک	۵/۴۸ (تراپاسکال)
مدول برشی	۰/۸۷۱ (تراپاسکال)
ضریب پواسون	۲/۱۵



شکل ۵ آسیب جای خالی حاصل از پیوند کوالانت بین جداره‌های نانولوله کربنی و یا بین نانولوله کربنی و رزین

۳- مدل‌سازی نانولوله کربن

مدل‌سازی‌های صورت گرفته بر روی نانولوله کربن را می‌توان در دو زیرگروه کلی مدل‌سازی اتمی یا شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و مدل‌سازی محیط پیوسته به صورت تحلیلی/عددی تقسیم کرد [۱۱]. ریشه مدل‌سازی اتمی بر حل معادله شرودینگر به صورت مستقیم و یا جایگزینی معادله شرودینگر با قانون دوم نیوتن به منظور استخراج موقعیت اتم‌ها استوار است. شبیه‌سازی مولکولی به علت پیچیدگی روابط و فرمولاسیون حاکم و حجم بالای محاسبات آن نه تنها محدود به سیستم‌های مشتمل بر تعداد محدودی از اتم‌ها می‌شوند، بلکه تنها قابل اعمال به مقیاس‌های زمانی بسیار کوتاه در مرتبه پیکوثانیه می‌باشند [۱۵]. به همین دلیل استفاده از مدل‌سازی محیط پیوسته که ریشه در روابط توسعه داده شده در حوزه تئوری الاستیسیته دارد، مورد توجه محققان قرار گرفته است که می‌تواند به صورت تحلیل و یا عددی صورت پذیرد. در این پژوهش نیز از روش محیط پیوسته نانومقیاس برای مدل‌سازی نانولوله کربن استفاده می‌شود. در روش محیط پیوسته نانومقیاس به جای جایگزینی کل نانولوله کربنی به یک سازه پیوسته (استوانه توپر و یا توخالی)، پیوندهای کربن-کربن ساختار اتمی نانولوله کربن به یک عضو پیوسته که بیان‌گیر برهم‌کنش بین اتمی پیوند می‌باشد، جایگزین می‌شود. مزیت این روش در این امر نهفته است که ساختار مشبک نانولوله کربن در مدل‌سازی حفظ می‌گردد.

همان‌طور که قبلاً ذکر شد، نانولوله کربن را می‌توان به صورت یک ورق گرافن رول شده تصور نمود. لذا مختصات اتم‌های کربن از نگاشت مختصات اتم‌های کربن در ورق گرافین

1. Lattice Structure

سیس اقدام به تحلیل مطابق روش توضیح داده شده در بخش قبل نموده، مدول الاستیک نانولوله کربنی مورد مطالعه را گزارش می‌دهد. این برنامه برای هر نانولوله با تعداد آسیب معرفی شده توسط کاربر، به اندازه‌ای تکرار می‌شود که انحراف معیار نتایج کمتر از ۰/۰۱ باشد. به عبارت دیگر، معیار همگرایی براساس حصول انحراف معیار کمتر از ۱٪ برای مدول طولی نانوله آسیب دیده تعریف می‌شود. لازم به ذکر است که اگر المان‌های حذف شده از ساختار نانولوله کربن در دو انتهای نانولوله واقع شوند (یکی از گره‌های المان، گرهی باشد که قیود شرط مرزی بر روی آن اعمال شده باشد)، نتایج تحت تأثیر شرایط مرزی قرار می‌گیرد. لذا به منظور ممانعت از این امر، بعد از حذف پیوندهای کربن-کربن به صورت اتفاقی، بررسی به عمل می‌آید که این المان‌ها در منتهی‌الیه نانولوله واقع نشده باشند. نمودار جریان مراحل مربوط به اجرای برنامه در شکل ۷ نمایش داده شده است. برای بیان تعداد آسیب از پارامتری به نام چگالی آسیب^۲ استفاده می‌شود:

$$D = \frac{N_d}{N_t} \quad (5)$$

که در آن N_d تعداد پیوندهای تخریب شده و N_t کل پیوندها می‌باشد.

در شکل ۸ روند همگرایی نتایج برای یک نانولوله (۱۲۰ و) حاوی ۴٪ آسیب به عنوان مطالعه موردی براساس تعداد اجرای کد نمایش داده شده است. همان گونه که از شکل ۸ مشخص است بعد از حدود ۴۵۰ بار اجرای برنامه، انحراف معیار حدود ۱٪ خواهد شد. با استفاده از برنامه نوشته شده به بررسی تأثیر میزان تخریب پیوندهای کربن-کربن در انواع نانولوله‌های کربنی (۹۰ و)، (۱۲۰ و)، (۵۰۵ و)، (۷۰۷ و) و (۹۰۹ و) پرداخته شد و نتایج محاسبه شده برای مدول نانولوله‌های مختلف بر حسب چگالی آسیب در شکل ۹ ارائه شده است.

همان گونه که از اعداد بدست آمده مشخص است تقریباً برای تمامی نانولوله‌ها با حذف ۱ درصد از پیوندهای کوالانسی حدود ۶٪ و با حذف ۲ درصد از پیوندهای کوالانسی حدود ۱۱/۵٪- افزایش چگالی آسیب نیز کاهش مدول طولی رفتار تقریباً خطی از خود نشان می‌دهند.

که در آن f_z معرف نیروی تکیه‌گاهی پس از تحلیل می‌باشد. L طول نانولوله و (ΔL) تغییر طول وارده بر نانولوله می‌باشد که برابر با ۱ نانومتر در نظر گرفته شده است. A معرف سطح مقطع نانولوله کربنی می‌باشد که توسط رابطه (۴) محاسبه می‌گردد.

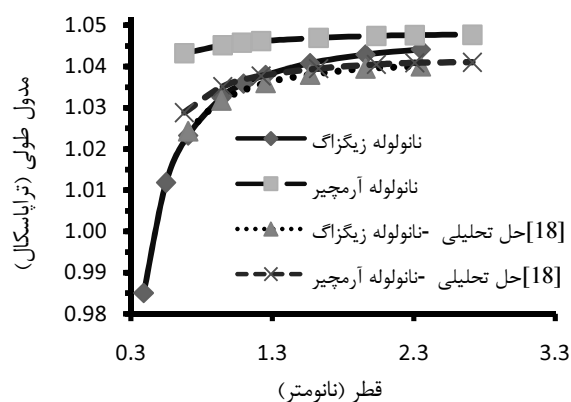
$$A = \pi \times \left[(R+t/2)^2 - (R-t/2)^2 \right] \quad (4)$$

در رابطه (۴) مقادیر t و R به ترتیب معرف ضخامت دیواره و شعاع نانولوله کربنی می‌باشند. همان گونه که پیشتر ذکر شد، ضخامت جداره ۰/۳۴ نانومتر در نظر گرفته شده است. نتایج بدست آمده از تحلیل نانولوله‌های مختلف در مقایسه با حل تحلیلی موجود در داده‌های منتشره [۱۸] مطابق شکل ۶ ارائه شده است.

تطابق مناسب نتایج بدست آمده از تحلیل المان محدود با حل تحلیلی، حاکی از صحت روند مدل‌سازی و قابل اعتماد بودن آن است.

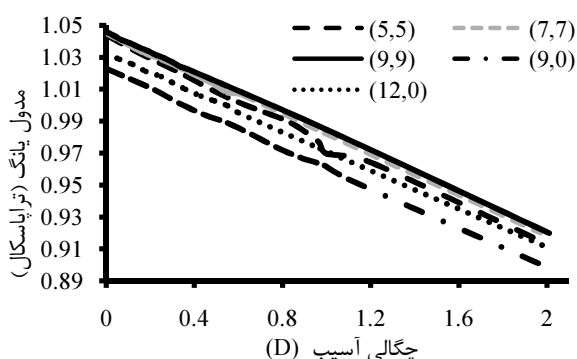
۴- بررسی تأثیر آسیب ساختاری نوع جای خالی

به منظور بررسی تأثیر آسیب ساختاری نوع جای خالی بر روی مدول الاستیک نانولوله کربن، برنامه‌ای در نرم‌افزار انسیس نوشته شد. این برنامه بر اساس استفاده از منطق روش مونت-کارلو^۱ [۱۹] به صورت کاملاً تصادفی اقدام به حذف پیوندهای کربن-کربن در ساختار نانولوله کربنی می‌نماید و هر سه پارامتر تعداد پیوندهای حذف شده، آرایش و موقعیت قرارگیری آنها را به صورت اتفاقی انتخاب می‌نماید.



شکل ۶ نمودار تغییرات مدول طولی با قطر نانولوله کربن

خالی به نانولوله‌ها اعمال و کاهش مدول یانگ را گزارش داده‌اند.



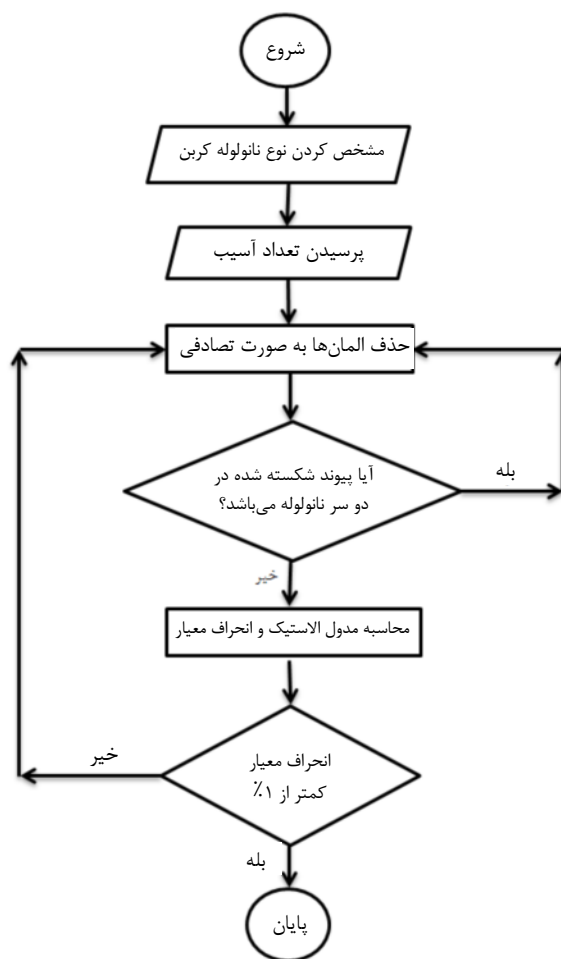
شکل ۹ نمودار مدول یانگ انواع نانولوله بر حسب چگالی آسیب

قوامیان و همکارانش [۲۱] به ایجاد آسیب در نانولوله کربن پرداختند. آنها آسیب جای خالی را نبود یک اتم کربن در نظر گرفته‌اند و تنها آسیب‌های ناشی از تولید نانولوله کربن را بررسی نموده‌اند و آسیب‌های ناشی از عاملدار کردن نانولوله-کربن را بررسی نکرده‌اند. در پژوهش آنها با ایجاد ۱٪ آسیب جای خالی برای نانولوله کربن زیگزاگ حدود ۱۰٪ و در نانولوله کربن آرمچیر حدود ۹٪ افت مدول یانگ مشاهده شده است. در جدول ۲، مقایسه‌ای بین نتایج گزارش شده توسط دیگران با نتایج بدست آمده در این پژوهش ارائه شده است. برخی از محققان به صورت کلی یک نوع نانولوله را بررسی کرده‌اند، به همین دلیل نتایج بدست آمده در این تحقیق برای انواع آن نوع نانولوله خاص به صورت بازه‌ای بیان شده است. این نتایج تطابق خوبی را با روشهای دینامیک مولکولی و المان محدود نشان می‌دهد.

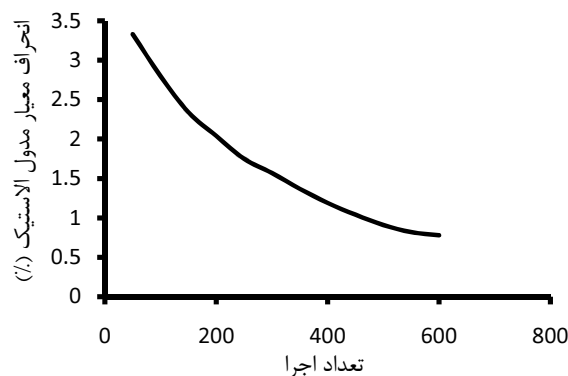
۵- بررسی تأثیر آسیب نوع استون-والز

در این پژوهش، آسیب نوع ۵-۷-۷-۵ بر روی نانولوله‌های (۱۲۰) و (۹۰۹) مورد بررسی قرار گرفته است. برای این منظور پس از مدل‌سازی نانولوله کربن تعدادی آسیب بر روی نانولوله به صورت تصادفی اعمال شده و تحلیل تا زمانی ادامه پیدا کرده تا انحراف معیار مدول طولی نانولوله از ۱٪ کمتر شود. در شکل ۱۰ مدل المان محدود نانولوله معیوب حاوی عیب ۵-۷-۷-۵ نمایش داده شده است.

نتایج حاصل از این تحلیل در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۷ نمودار جریان مدل‌سازی و تحلیل نانولوله عیب‌دار



شکل ۸ مطالعه موردی روند همگرایی نتایج بر حسب تعداد اجرا برنامه

یوآن و لیو [۲۰] با استفاده از روش دینامیک مولکولی به بررسی تغییرات مدول یانگ نانولوله‌های (۵۵) و (۱۰ و ۱۰) در اثر اعمال آسیب جای خالی پرداختند. آنها ۱ تا ۸ درصد آسیب جای

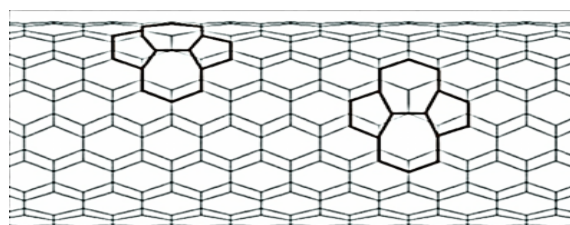
جدول ۲ مقایسه مقادیر بدست آمده برای مدول یانگ با نتایج دیگر محققان

نام محقق	نوع نانولوله	تعداد/ درصد آسیب جای خالی	روش مطالعه	درصد کاهش مدول یانگ	درصد کاهش مدول
ساکسنا و لال [۲۲]	آرمچیر	۱	دینامیک مولکولی	۰/۹	۰/۶۷-۰/۲۷
شارما و همکاران [۲۳]	آرمچیر	۳	دینامیک مولکولی	۲/۹	۲-۰/۶
چن و همکاران [۲۴]	آرمچیر	۳	دینامیک مولکولی	۳	۲-۰/۶
یوان و لیو [۲۰]	آرمچیر (۵و۵)	٪۱	دینامیک مولکولی	۷/۹	۴/۹-۱
قوامیان و همکاران [۲۱]	آرمچیر (۱۰و۱۰) زیگزاگ (۱۴و۰)	٪۱	المان محدود	۸/۷	۶
		٪۱		۹/۴	۶/۱

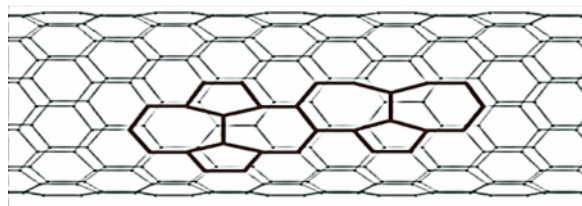
نیز در جدول ۴ ارائه شده است. ایشان با استفاده از روش المان محدود به بررسی تأثیر آسیب پرداخته‌اند.

جدول ۴ مقایسه نتایج بدست آمده از مدل سازی آسیب استون-والز

نوع نانولوله	روش	مدول یانگ (TPa)	تعداد آسیب	درصد کاهش مدول در این پژوهش
(۲۰و۲۰)	المان محدود	۱/۱۳	۴	۰/۴
			۶	۰/۵



الف- نانولوله (۲۰و۲۰)



ب- نانولوله (۱۲و۰)

شکل ۱۰ مدل سازی آسیب استون-والز

جدول ۳ مدول یانگ بدست آمده در نانولوله‌های حاوی آسیب استون-والز

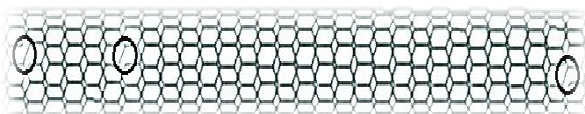
نوع نانولوله	تعداد آسیب	روش مطالعه	میانگین مدول یانگ (GPa)	درصد کاهش مدول
(۱۲و۰)	۱	المان محدود	۱۰۲۹/۴	۰/۳
	۲		۱۰۲۸/۵	۰/۴
	۴		۱۰۲۷/۲	۰/۵
(۲۰و۲۰)	۱	المان محدود	۱۰۴۵/۶	۰/۲
	۲		۱۰۴۴/۵	۰/۳
	۴		۱۰۴۳/۵	۰/۴
	۶		۱۰۴۲/۸	۰/۵

مقایسه نتایج بدست آمده با پژوهش شیاو و جیلسی [۲۵]

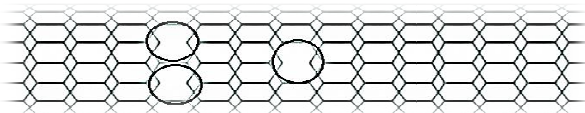
با توجه به نتایج مندرج در جدول ۳ مشاهده می‌شود که کاهش مدول یانگ در نانولوله زیگزاگ نسبت به نانولوله آرمچیر بیشتر بوده و همچنین با افزایش عیوب میزان روند کاهش مدول یانگ کمتر می‌شود. روند کاهش آهنگ افت مدول یانگ با افزایش تعداد آسیب استون-والز برای نانولوله (۲۰و۲۰) در شکل ۱۱ ارائه شده است. به عبارت دیگر با افزایش این نوع آسیب، نرخ کاهش مدول محوری نانولوله از حد مشخصی متجاوز نمی‌شود. از نتایج ارائه شده در جدول ۲ و مقایسه آن با نتایج مندرج در جدول ۳ کاملاً مشخص است که تأثیر عیب از نوع جای خالی به مراتب بیشتر از عیب نوع استون-والز می‌باشد؛ لذا می‌توان اذعان داشت که عامل‌دار کردن نانولوله، مدول الاستیک محوری را بیشتر از عیوب ذاتی کاهش می‌دهد. این نتیجه گیری توسط سایر محققان نیز گزارش شده است [۲۵،۲۳]. بنابراین بررسی آسیب نوع جای خالی از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشد.

همان گونه که از شکل ۱۲ مشخص است، کمترین مقدار مدول بدست آمده مربوط به حذف المان طولی می‌باشد. در نانولوله زیگزاگ، المان طولی نقش مهم‌تری در تغییر شکل محوری نانولوله نسبت به المان‌های مورب ایفا می‌نماید و همین امر موجب کاهش هرچه بیشتر مدول الاستیک در اثر حذف این نوع المان می‌باشد. به همین دلیل بیشترین مدول الاستیک و یا به عبارت دیگر کمترین میزان کاهش مدول نسبت به نانولوله سالم در حذف المان با زاویه ۶۰ درجه به وجود می‌آید. این امر در حذف ۳ المان نیز مشهود است که در شکل ۱۳ نمایان می‌باشد.

شکل ۱۴ نیز موقعیت بیشترین و کمترین مدول بدست آمده پس از حذف ۴ المان از نانولوله آرمچیر (۵.۵) را نشان می‌دهد. در نانولوله آرمچیر حذف پیوندهای زاویه‌دار نسبت به پیوندهای عمود بر محور طولی نانولوله تأثیر بیشتری بر روی افت مدول محوری نانولوله دارد. این رفتار نیز به علت تأثیر ناچیز پیوندهای عمود بر محور طولی منطقی می‌باشد.

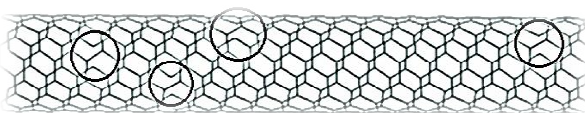


الف- بیشترین مدول

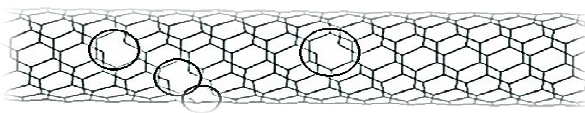


ب- کمترین مدول

شکل ۱۳ موقعیت سه المان حذف شده در نانولوله (۹۰) در نانولوله معیوب



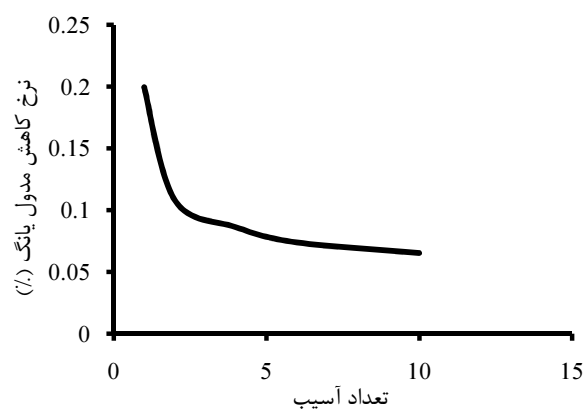
الف- بیشترین مدول



ب- کمترین مدول

شکل ۱۴ موقعیت چهار المان حذف شده در نانولوله (۵۵)

نتایج بدست آمده همگی صحه‌گذار این مطلب می‌باشند که

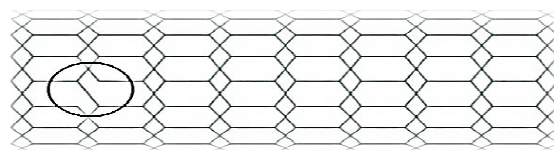


شکل ۱۱ روند نرخ کاهش مدول یانگ نانولوله (۲۰ و ۲۰) در اثر اعمال آسیب استون-والز

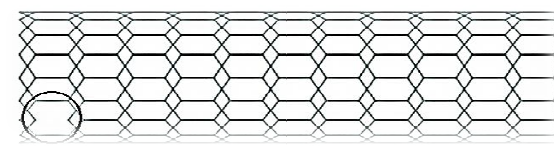
۶- بررسی توپولوژی آسیب نوع جای خالی

در بخش قبلی به مطالعه میزان کاهش مدول یانگ نانولوله-کربن در اثر حذف پیوندهای کربن-کربن پرداخته شد. در این بخش به بررسی مکان و آرایش پیوند حذف شده در نانولوله-کربن با کمترین و بیشترین مدول بدست آمده پرداخته می‌شود. این مطالعه به صورت موردی بر روی نانولوله (۰.۹) و (۵.۵) انجام خواهد شد.

با حذف یک المان در نانولوله (۰.۹) بیشترین میزان مدول الاستیک ۱/۰۱۹ تراپاسکال و کمترین میزان مدول الاستیک ۱/۰۱۱ تراپاسکال بدست آمد. آسیب ایجاد شده در نانولوله‌های مرتبط با کمترین و بیشترین مدول بدست آمده در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

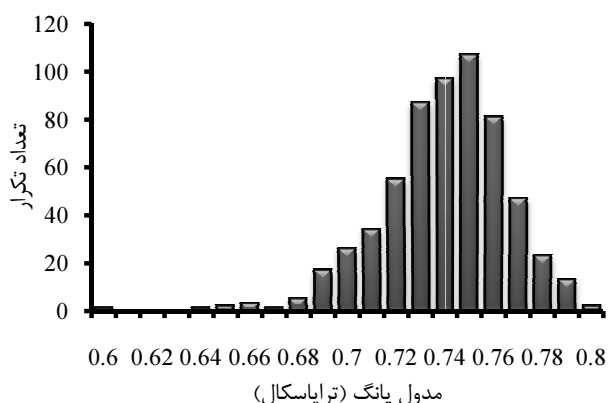


الف- بیشترین مدول

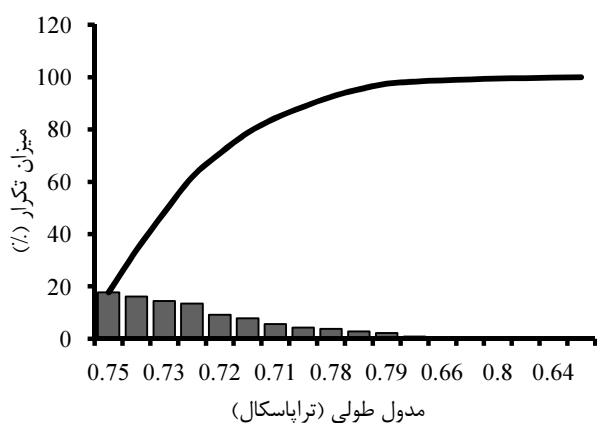


ب- کمترین مدول

شکل ۱۲ موقعیت المان حذف شده در نانولوله (۹۰) در نانولوله آسیب دیده



شکل ۱۵ نمودار فراوانی مدول یانگ نانولوله (۱۲ و ۰) با ۵٪ آسیب در ۶۰۰ اجرا



شکل ۱۶ نمودار پارتو نانولوله (۱۲ و ۰) حاوی ۵٪ آسیب جای خالی

برای حالت‌هایی که مدول میانگین و غالب بر هم منطبق می‌باشد، تابع توزیع گوسی انتخاب مناسبی برای توصیف پیوسته نتایج مدل‌سازی خواهد بود و برای حالت‌هایی که مدول میانگین و غالب بر هم منطبق نیستند از تابع توزیع احتمالی ویبول^۴ استفاده می‌شود. با توجه به نزدیک بودن مقادیر مدول غالب و میانگین در نتایج بدست آمده، هر دو توزیع مورد ارزیابی واقع می‌شود.

تابع ویبول یک تابع توزیع آماری دو پارامتری می‌باشد که توسط دو پارامتر شکلی و مقیاس مشخصه‌سازی می‌شود. فرم کلی این تابع به صورت معادله (۶) بیان می‌شود [۱۳]:

$$W(E) = \left(\frac{k}{\lambda}\right) \left(\frac{E}{\lambda}\right)^{k-1} e^{-\left(\frac{E}{\lambda}\right)^k} \quad (6)$$

که در آن، k و λ و E به ترتیب معرف پارامتر شکلی، پارامتر

هر چه زاویه المان‌ها نسبت به محور نانولوله کمتر باشد، تأثیر بیشتری در کاهش مدول طولی خواهند داشت و همین‌طور تجمع آسیب‌ها باعث کاهش هرچه بیشتر مدول یانگ می‌شود. شایان ذکر است که اگر تمامی پیوندهای شکسته شده در یک طول و دورتادور نانولوله قرار بگیرند تأثیر بیشتری نسبت به حالتی که پیوندهای شکسته شده در طول نانولوله کربن پخش شوند خواهد داشت. هرچه این آسیب‌ها متراکم‌تر نیز باشند تأثیر بیشتری در کاهش مدول الاستیک نانولوله کربن خواهند داشت. محققان دیگر نیز که به روش‌های دیگر مانند دینامیک مولکولی به بررسی اهمیت مکان و نحوه قرارگیری آسیب در نانولوله کربن پرداخته‌اند، به نتایج مشابهی دست یافته‌اند [۲۶].

۷- تحلیل آماری نتایج

با توجه به این امر که برای هر حالت مطالعه موردی، برنامه نوشته شده برای تحلیل نانولوله معیوب به صورت تصادفی اقدام به اعمال آسیب در ساختار نانولوله می‌نماید، می‌بایستی برنامه نوشته شده به دفعات به اجرا درآید تا معیار همگرایی تعریف شده حاصل شود. در این بخش به تحلیل آماری نتایج بدست آمده پرداخته می‌شود. برای مطالعه موردی نتایج بررسی نانولوله معیوب (۱۲ و ۰) با چگالی آسیب ۵٪ مورد ارزیابی واقع می‌شود. برای این که در نانولوله (۱۲ و ۰) با چگالی آسیب ۵٪ به انحراف معیار مطلوب دست پیدا شود، نیاز به اجرای برنامه به تعداد ۶۰۰ مرتبه بوده است. در بین این اجراها کمترین مدول بدست آمده ۶۰۲/۷ گیگاپاسکال و بیشترین مدول بدست آمده ۸۰۰/۵ گیگاپاسکال می‌باشد. توزیع فراوانی مدول‌های بدست آمده برای نانولوله (۱۲ و ۰) حاوی ۵٪ آسیب در شکل ۱۵ ارائه شده است.

نمودار پارتو^۱ مرتبط با نانولوله (۱۲ و ۰) حاوی ۵٪ آسیب نیز در شکل ۱۶ رسم شده است. در این نمودار درصد فراوانی هر کدام از مدول‌های الاستیک به ترتیب صعودی مرتب می‌شود و درصد انباشتگی نیز نمایش داده می‌شود. بر طبق داده‌های آماری و نمودارهای ارائه شده، مدول غالب^۲ ۰/۷۵ تراپاسکال می‌باشد و مدول میانگین^۳ ۰/۷۴ تراپاسکال بدست می‌آید. مشاهده می‌گردد که برای نانولوله ذکر شده مدول غالب و مدول میانگین بر روی هم منطبق نمی‌شود.

1. Pareto Plot
2. Mode Value
3. Mean Value

4. Weibull Probability Density Function

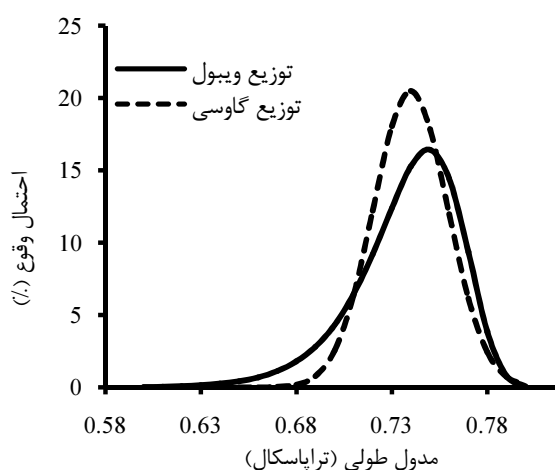
لذا دو نوع آسیب استون-والز و جای خالی مورد ارزیابی واقع شده است. به منظور بررسی آسیب جای خالی و مدل سازی نزدیک به واقعیت حاکم، سه متغیر تعداد پیوندهای تخریب شده، آرایش و توزیع آنها در طول نانولوله کربن به صورت کاملاً تصادفی در نظر گرفته شده‌اند. تفاوت اصلی مطالعه حاضر با مطالعات صورت گرفته توسط دیگران، در این امر نهفته است که اغلب محققان به بررسی تأثیر آسیب جای خالی حاصل از فرایند تولید نانولوله کربن پرداخته‌اند و اتم کربن را به همراه تمامی پیوندهایی که در ساختار نانولوله تشکیل می‌دهد حذف کرده‌اند. این امر در واقع معادل حذف ۳ پیوند متمرکز در یک محل می‌باشد؛ این در حالی است که در فرایند عامل‌دار کردن نانولوله، اولاً پیوندهای کربن-کربن شکسته می‌شود و اتم کربن از بین نمی‌رود و دوماً توزیع آسیب در طول نانولوله به صورت کاملاً تصادفی بوده و ممکن است بر روی یک اتم متمرکز نشود. برای شبیه‌سازی نانولوله معیوب حاصل از عامل‌دار کردن نانولوله کربن، برنامه‌ای نوشته شده است که به صورت تصادفی اقدام به حذف پیوندهای کربن نموده، نتایج را ارائه می‌دهد.

نتایج حاصل از مدل‌سازی آسیب استون-والز بیانگر این واقعیت هستند که با افزایش این آسیب تأثیر آنها کمتر شده، میزان افت خواص در حالت وجود عیب موسوم به جای خالی از عیب استون-والز به مراتب بیشتر است. نتایج نشان می‌دهد که بر اثر تخریب پیوندها و بروز آسیب جای خالی به میزان ۱٪ کل پیوندها بطور متوسط در تمامی نانولوله‌ها حدود ۶٪ و در اثر تخریب پیوندها به میزان ۲٪ کل پیوندها بطور متوسط در تمامی نانولوله‌ها حدود ۱۲-۱۳٪، مدول یانگ نانولوله معیوب نسبت به نانولوله سالم از خود افت نشان می‌دهد. میزان کاهش مدول یانگ در اثر افزایش چگالی آسیب نیز رفتاری تقریباً خطی از خود نشان می‌دهد. با بررسی توپولوژی آسیب، مشخص گردید که حداکثر کاهش مدول طولی نیز در نانولوله آرمچیر هنگامی رخ می‌دهد که پیوندهای با زاویه ۶۰ درجه تمامی پیوندهای تخریب شده را در بر بگیرند و این کاهش هنگامی به حداکثر خود می‌رسد که پیوندهای شکسته شده در نزدیکی یکدیگر باشند. پیوندهای عرضی نیز تأثیر بسیار ناچیزی روی مدول یانگ نانولوله کربن نخواهند داشت. در نانولوله‌های زیگزاگ نیز حذف پیوندهای طولی بیشترین تأثیر را روی مدول یانگ نانولوله دارند. در نهایت تحلیل آماری بر روی نتایج حاصل از مدل‌سازی تصادفی صورت گرفته است و احتمال رخداد آسیب‌های مختلف تحلیل گردیده است.

مقیاس و مدول الاستیک می‌باشد. حالات خاص این تابع وقتی پارامتر شکلی آن برابر ۲ گردد به توزیع رایلی^۱ و وقتی این پارامتر برابر با یک شود به توزیع نمایی^۲ معروف است. در شکل ۱۷ نمودار ویبول و گوسی مدول نانولوله (۱۲۰۰) با ۵٪ آسیب ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۱۷ مشاهده می‌شود، نمودار توزیع ویبول کمی به سمت راست نسبت به نمودار توزیع گوسی متمایل شده است. این رفتار ناشی از این حقیقت است که احتمال رخداد مدول برای نانولوله معیوب مورد مطالعه به صورت مساوی و بیشتر از مقدار میانگین (۰/۷۵ تراپاسکال) به میزان ۴۵٪ و احتمال تحقق مدولی بیشتر و یا مساوی با مدول غالب (۰/۷۴ تراپاسکال) معادل ۶۱٪ می‌باشد.

۸- نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی مدول نانولوله معیوب و تأثیر تخریب شدن پیوندهای کوالانسی کربن-کربن در ساختار کربن نانولوله کربن با استفاده از روش المان محدود نانومقیاس پرداخته شده است. با توجه به این امر که القای آسیب ذاتی در ساختار نانولوله کربن ناشی از فرایند رشد نانولوله کربن از یک طرف و از طرف دیگر ایجاد آسیب به واسطه عامل‌دار کردن نانولوله کربن جهت افزایش پدیده انتقال بار از رزین به نانولوله، امری اجتناب‌ناپذیر در حین فرایند تولید نانوکامپوزیت‌های حاوی نانولوله کربن می‌باشد، بررسی تأثیر آسیب بر روی افت خواص نانولوله کربنی در مقیاس نانو اهمیت ویژه‌ای دارد.



شکل ۱۷ نمودار ویبول و نرمال مدول نانولوله (۱۲۰۰) با چگالی آسیب ۵٪

1. Rayleigh
2. Exponential

۹- مراجع

- [14] Qi X., Guo X., Zheng C., "Density functional study the interaction of oxygen molecule with defect sites of graphene", , *Applied Surface Science*, Vol. 259, pp. 195-200, 2012.
- [15] Tserpes K., Papanikos P., "Finite element modeling of single-walled carbon nanotubes", *Composites: Part B*, Vol. 36, No. 5, pp. 468-477, 2005.
- [16] Koloczec J., Young-Kyun K., Burian A., "Characterization of spatial correlations in carbon nanotubes-modelling studies", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 328, No. 1-2, pp. 222-225, 2001.
- [17] Li C., Chou T., "A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes", *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 40, No. 10, pp. 2487-2499, 2003
- [18] Shokrieh M.M., Rafiee R., "Prediction of Young's modulus of graphene sheets and carbon nanotubes using nanoscale continuum mechanics approach", *Materials and Design*, Vol. 30, No. 2, pp.790-795, 2010.
- [19] Kleiber M., Hien T.D., *The Stochastic Finite Element Method*, John Wiley Publisher Science, New York, 1992.
- [20] Yuan J., Liew K., "Effects of vacancy defect reconstruction on the elastic properties of carbon nanotubes", *Carbon*, Vol. 47, No. 6, pp. 1526-1533, 2009.
- [21] Ghavamian A., Rahmandoust M., Öchsner A., "A numerical evaluation of the influence of defects on the elastic modulus of single and multi-walled carbon nanotubes", *Computational Materials Science*, Vol. 62, pp. 110-116, 2012.
- [22] Saxena K.K., Lal A., "Comparative Molecular Dynamics simulation study of mechanical properties of carbon nanotubes with number of stone-wales and vacancy defects", *Procedia Engineering*, Vol. 38, pp. 2347-2355, 2012.
- [23] Sharma K., Saxena K., Shukla M., "Effect of multiple Stone-Wales and Vacancy defects on the mechanical behavior of carbon nanotubes using Molecular Dynamics", *Procedia Engineering*, Vol. 38, pp. 3373-3380, 2012.
- [24] Chen L., Zhao Q., Gong Z., Zhang H., "The effects of different defects on the elastic constants of Single-walled Carbon Nanotubes", *Proceedings of the 5th IEEE International Conference*, Xiamen, China, pp. 777-780, 2010.
- [25] Xiao J.R., Gillespie J.W. *Physics and Applications of Graphene-Theory*, InTech Publisher, pp. 367-392, 2011.
- [26] Shofner M.L., Khabashesku V.N., Barrera E.V., "Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites", *Chemistry of Materials*, Vol. 18, No. 4, pp.906-13, 2006.
- [1] Lau K.T., Gu C., Hui D., "A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials", *Composites Part B*, Vol. 37, No. 6, pp. 42536, 2006.
- [2] Belin T., Epron F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 119, No. 2, pp. 105-118, 2005.
- [3] Li F., Cheng H.M., Bai S., Su G., Dresselhaus M.S., "Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes", *Applied Physics Letters*, Vol. 77, No. 20, pp. 3161-3, 2000.
- [4] Li Y.J., Wang K.K.L., Wei J.Q., Gu Z.Y., Wang Z.C., Luo J.B., et al., "Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands", *Carbon*, Vol. 43, No. 1, pp.31-5, 2005.
- [5] Sinnott S.B., "Chemical functionalization of carbon nanotubes", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 2, No. 2, pp. 113-23, 2002.
- [6] Bahr J.L., Tour J.M., "Covalent chemistry of single-wall carbon nanotubes", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 12, No. 7, pp. 1952-8, 2002.
- [7] Frankland S.J.V., Caglar A., Brenner D.W., Griebel M., "Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube polymer interfaces", *Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 106, No. 12, pp. 3046-48, 2002.
- [8] Buffa F., Abraham G.A., Grady B.P., Resasco D., "Effect of nanotube functionalization on the properties of single-walled carbon nanotube/polyurethane composites", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 45, No. 4, pp. 490-501, 2007.
- [9] Shokrieh M.M., Rafiee R., "Stochastic multi-scale modeling of CNT/polymer composites", *Computational Materials Science*, Vol. 50, No. 2, pp.437-446, 2010.
- [10] Spanos P.D., Kontsos A., "A multiscale Monte Carlo finite element method for determining mechanical properties of polymer nanocomposites", *Probabilistic Engineering Mechanics*, Vol. 23, No. 4, pp. 456-470, 2008.
- [11] Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S., et al., "UFF, a full periodic-table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 114, No. 25, pp. 10024-10035, 1992.
- [12] Belin T., Epron F., "Characterization methods of carbon nanotubes: a review", *Materials Science and Engineering B*, Vol. 119, No. 2, pp. 105-118, 2005.
- [13] Wu Y., Zhang X., Leung A.Y.T., Zhong W., "An energy-equivalent model on studying the mechanical properties of Single-Walled carbon nanotubes", *Thin-Walled Structures*, Vol. 44, No. 6, pp. 667-676, 2006.