

Multi-Scale Modeling of Graphene/Polymer Nanocomposites-Molecular Interfacial Interactions

Umut Çalışkan^{a,1}, Saadettin Kahraman^a, Talha Koçyiğit^a

^aErciyes Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Kayseri 38039, Türkiye
ORCID ID: 0000-0002-8043-2799
ORCID ID: 0000-0003-0775-8263
ORCID ID: 0000-0002-6332-9618

Abstract

This paper presents a multi-scale modeling approach involving interfacial interactions to predict the elastic properties and mechanical behavior of single-layer graphene-reinforced nanocomposites under tension load. A multi-scale model was developed using the finite element method of the tripartite structure consisting of graphene in epoxy, the interfacial region and their Van Der Walls interactions. The effect of graphene chirality was investigated by proposing a methodology of graphene-Van Der Walls interactions-polymer with determined geometric dimensions. Parametric modeling was performed to model the interactions between Van Der Walls, graphene and interface material atoms using the finite element method with molecular mechanics approach. Numerical analysis of graphene nanoparticles by embedding them in an epoxy with their real dimensions is not an appropriate task today. In particular, it is not possible to analyze these real graphene nanoparticles as multiple by randomly dispersing them in the epoxy polymer. Therefore, in this research, a model was developed to overcome this problem and to investigate the effect of molecular interactions on loads in different axes. The results show that graphene nanocomposites in armchair geometry give higher stress values and behave more rigidly. As the volume ratio increases, the mechanical performances increase. It is seen that the graphene direction is much stronger than the thickness direction. It is clear that the volume ratio effect in the thickness direction has a slight effect on the tensile behavior.

Keywords: “Graphene, Nanocomposite, Finite element method, Representative volume element, Van der Walls interactions”

1. Giriş

Bütün canlıların en temel elementi karbon elementidir. Karbonun allotroplarından biri de grafitir. Bir tek karbon atomu kalınlığındaki grafit katmanına grafen yapı denir [1]. Grafen levhalar, bilinen malzemeler arasında en ince, en güçlü ve en sert malzemeler olarak kabul edilmektedir. Bu karbon bazlı malzemeler üzerindeki en erken çalışmaların 1960'lara kadar izi sürülebilir. Bununla birlikte, yalnızca son on yılda birkaç katmanlı grafit düzlem nanoyapıları üretilmiş ve karakterize edilmiştir [2]. Karbon-karbon atomları arasındaki kovalent bağ, yapıyı bilinen en sağlam malzemelerden biri yapmaktadır. KNT'ler (Karbon Nanotüpler) mükemmel düzeyde fiziksel ve mekanik özelliklere sahip, düşük yoğunluklu nanoyapılardır. Genel olarak kullanılan çelik malzemelerden çok yüksek elastik modülü, eğme modülü, uzama, tokluk gibi özellikleri vardır [3]. Epoksi polimerler, mükemmel yapışmaları, önemli mekanik ve yüksek elektriksel yalıtım özellikleri ve nispeten iyi kimyasal dirençleri nedeniyle iyi bilinmektedir. Epoksi artık mikro elektronikten havacılık yapılarına kadar çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Tek bir grafen tabakanın yuvarlamasıyla oluşturulan yapıya tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) denilmektedir [1]. Spanos ve diğerleri [4] grafen bazlı kompozitlerde elastik mekanik özelliklerin verimli hesaplanması için üç boyutlu bir mikromekanik yarı sürekli sonlu eleman formülasyonu uygulamıştır. Heterojen bir yaklaşım izleyerek matrisi ve arayüzey davranışını tanımlamak için makroskopik özellikler kullanıldı. Grafen tabakasının ayrık doğası ortaya çıkarılmış ve kompozit modelde atomistik mikro yapısına olan bağımlılık dikkate alınmıştır. Bu hibrit yöntem, matrisin moleküler nano yapısının ayrıntılı temsilinden kaçınılması nedeniyle çekicidir ve hesaplama maliyeti ve karmaşıklığındaki önemli azalma nedeniyle tercih edilebilir. Sonuçlar, grafen bazlı bir kompozitin elastik mekanik özelliklerinin, kullanılan grafen levhanın boyutuna, hacim fraksiyonuna ve ayrıca arayüz bölgesinin sertliğine bağlı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayetullahi ve diğerleri [5] bir polimer/tek duvarlı karbon nanotüp (SWNT) nanokompozitinin çekme, eğilme ve burulma yüklemesi altında doğrusal olmayan özellikleri için çok ölçekli modelleme sunmuştur. Hem armchair hem de zigzag SWNT'lerin mekanik özelliklerini tahmin etmek için moleküler mekanik teorisine dayanan bir sonlu eleman (FE) modeli geliştirdiler. Eşdeğer giriş elemanı daha sonra, SWNT ile polimer arasındaki ara fazın mekanik tepki üzerindeki etkilerinin incelenebileceği silindirik bir temsili hacim elemanı (RVE) oluşturmak için kullanıldı.

¹ Sorumlu Yazar. Tel.: +90-352-207-6666-32155.

E-posta adresi: ucaliskan@erciyes.edu.tr

Sonuçlar, ara fazın nanokompozit sertliği üzerinde küçük bir etkisi olmasına rağmen (Tek duvarlı nano tüp uzunluğu)/(RVE uzunluğu) oranının, nanokompozit sertliğini önemli ölçüde etkilediğini gösterdi. Khalili ve Haghbin [6] çok ölçekli malzeme modellemesi kullanarak nanokompozitlerin doğrusal olmayan çekme davranışı üzerindeki nanotüp spesifikasyonlarının rolünü araştırmışlardır. Ayrıca, doğrusal olmayan modellenmiş SWCNT'lerin kompozitleri üzerindeki çap, kiralite ve hacim fraksiyonunun etkisini de incelediler. Polimer içine gömülü farklı SWCNT'lerden oluşan çeşitli RVE'leri birleştirmek için çok ölçekli modelleme uygulandı. Nanokompozitlerin elde edilen gerilme-şekil değiştirme eğrileri, Zigzaglar yerine armchair Tek duvarlı nano tüplerin kullanılmasının, çekme yüklemesinde nanokompozitleri daha sert hale getirdiğini ortaya koydu. Ayrıca KNT'nin çapı, gerilme-şekil değiştirme eğrileri üzerinde ters bir etkiye sahipti. Kiralite ve türden bağımsız olarak daha küçük çaplı KNT'lerin kullanılması, nanokompozitleri gerilimde daha güçlü hale getirdi. Ayrıca, çapın etkisi, KNT'lerin daha yüksek hacim fraksiyonlarında daha belirgindi. Tserpes ve diğerleri [7] karbon nanotüple güçlendirilmiş kompozitlerin çekme davranışını modellemek için çok ölçekli temsili bir hacim elemanını araştırdı. İzole edilmiş karbon nanotüplerin davranışını simüle etmek için değiştirilmiş Morse atomlar arası potansiyeline dayanan ilerleyici bir kırılma modeli ve matrisi modellemek ve RVE'yi oluşturmak için sonlu elemanlar yöntemi kullanıldı. Nanokompozitin çekme davranışı üzerindeki arayüzey kesme mukavemetinin etkisi de incelenmiştir. Rijitliğin etkilenmediği, çekme mukavemetinin ise arayüzey kesme mukavemetinin azalmasıyla önemli ölçüde azaldığı bulundu. Zeng ve diğerleri [8] polimer nanokompozitlerin modellenmesi için mikromekanik ve sonlu elemanlar yöntemi (FEM) gibi orta ölçekli veya makro ölçekli tekniklerin sınırlamalarını araştırmışlardır. Sonlu elemanlar ve mikromekanik yöntemler birleştirilerek yeni bir yaklaşım olan Sonlu Elemanlar-Mikro geliştirildi. Bu yaklaşım, grafen / epoksi nanokompozitlerin polimerde rastgele dağıtılmış grafen levhalar ile sertliğini tahmin edebilmektedir. Sonlu eleman simülasyonu kullanılarak, polimer matrisin bir süreklilik fazı olduğu varsayılmıştır ve fazlar arası bölgedeki Van der Waals etkileşimleri doğrusal olmayan yay elemanları kullanılarak simüle edildi. Atomistik modelleme yaklaşımı kullanılarak, grafen levhanın her karbon-karbon bağı yapısal bir giriş olarak modellendi. Sonlu elemanlar yöntemi ile hizalanmış grafen levhalara sahip nanokompozitlerin modülü hesaplandıktan sonra, rasgele dağıtılmış grafen levhalarla sahip nanokompozitlerin sertliği tahmin edilmiştir. Guo ve diğerleri [9] grafen takviyeli kompozitlerin mekanik özelliklerini analiz etmek için yeni bir çok ölçekli simülasyon yöntemi önerdi. Atomistik ve makroskopik ölçekler, önerilen sonlu eleman modelleme yaklaşımında birleştirilmiştir. Nano ölçekli analizde, grafenin bir uzay çerçeve yapısı seçildi, karbon atomları düğümler olarak tanımlandı ve karbon-karbon kovalent bağları nano ölçekli girişlerle temsil edildi. Matrisin ve arayüzün makroskopik homojen izotropik modeli, kompozitlerin temsili hacim elemanına dahil edildi. Grafen hacim oranı ve farklı eğim açılarının kompozitlerin mekanik özellikleri üzerindeki etkisi eksenel gerilim altında incelenmiştir. Simülasyon sonuçları, grafen hacim fraksiyonundaki artışla birlikte kompozitlerin Young modüllerinin önemli ölçüde arttığını gösterdi. Kompozitlerin Young modülleri, büyük ölçüde grafenin boyutuna bağlıydı. Khalili ve Haghbin [10] darbe yüklerinde tek duvarlı karbon nanotüp takviyeli nanokompozitlerde takviye malzemelerinin ana tasarım parametrelerinin etkisini araştırmak için çok ölçekli malzeme modellemesi uygulamışlardır. Ayrıca KNT çapının, kiralitesinin ve hacim fraksiyonunun nanokompozitlerin farklı temsili hacim elemanlarının darbe davranışı üzerindeki etkisini de incelediler. KNT'leri moleküler mekanikteki atomik yapılarına dayalı olarak sonlu elemanlar modelleme yazılımında uzay çerçeve yapılarındaki giriş elemanları aracılığıyla modellediler. Çeşitli temsili hacim elemanlar bir çekme darbe yüküne maruz bırakıldı ve elde edilen tepkiler, nanokompozit yapılarındaki KNT'lerin etkili tasarım parametrelerini değerlendirmek için analiz edildi. Darbeden sonraki bir zaman periyodunda temsili hacim elemanların şekil değiştirme enerjisi yoğunluğu ve eksenel şekil değiştirme salınımları şeklindeki sonuçlar, matris KNT'lerin eklenmesi nedeniyle nanokompozitlerin darbe davranışında büyük bir gelişme olduğunu göstermektedir. temsili hacim elemanlarda daha küçük çaplı KNT'lerin uygulanması, nanokompozitlerde daha iyi bir darbe mukavemetine neden oldu. Parashar ve Mertiny [11] grafen ile modifiye edilmiş polimer nanokompozitlerin kırılma özelliklerini inceledi. Sonlu elemanlar ortamında üç boyutlu temsili hacim elemanı tabanlı çok ölçekli bir model geliştirilmiştir. Grafen tabakaları atomistik bir durumda modellenirken, polimer matrisi bir süreklilik olarak modellenmiştir. Grafen/polimer nanokompozitlerin kırılma özellikleri sanal çatlak kapatma tekniği ile birlikte incelenmiştir. Sonuçlar, grafen ile güçlendirilmiş bir polimerde yatan bir çatlak için gerinim enerjisi salınım hızı açısından kırılma özelliklerinin etkilendiğini göstermektedir. Mortazavi ve diğerleri [12] grafen epoksi nanokompozitlerin etkin termal iletkenliğini değerlendirmek için moleküler dinamik (MD) ve sonlu eleman yöntemlerini kullanan çok ölçekli bir şema geliştirdi. Önerilen hiyerarşik çok ölçekli yaklaşım, üç farklı ölçeği içeriyordu. İlk olarak, atomik ölçekte grafen epoksi birleşiminde termal iletimin araştırılması için MD simülasyonları kullanıldı. Elde ettikleri sonuçlar, iki farklı sertleştirici kimyasal için tek katmanlı grafenin ısı iletkenliğinin epoksi matrisle yaklaşık %30 oranında azaldığını gösterdi. Kumar ve Srivastava [13] sonlu elemanlar yöntemini kullanarak sürekli ortam mekaniğine dayalı 3 boyutlu nano ölçekli temsili hacim elemanı kullanarak KNT ve grafen bazlı nanokompozitlerin etkili elastik özelliklerini değerlendirmeyi ve karşılaştırmayı amaçladı. Çeşitli elastik sabitleri değerlendirmek için temsili hacim elemanların sonlu elemanı modeline farklı periyodik yer değiştirme sınır koşulları uygulandı. Matris malzemesinin, hacim fraksiyonunun ve takviye uzunluğunun elastik özellikler üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Öngörülen sonuçlar, analitik ve/veya yarı deneysel sonuçlar ve literatürdeki mevcut sonuçlar ile doğrulanmıştır. KNT ve grafen bazlı nanokompozitlerin tüm elastik sertlik özelliklerinin matris malzemesine göre daha iyi olduğu bulunmuş olmasına rağmen, sırasıyla KNT ve grafen bazlı nanokompozitlerde düzlem dışı ve düzlem içi sertlik özellikleri daha iyi gelişmiştir. Ayrıca uzun nanodolguların (grafen ve KNT), kısa boy ile karşılaştırıldığında elde edilen nanokompozitlerin normal elastik modülünü arttırmada daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Ahmadi ve diğerleri [14] çok ölçekli karbon nanotüp/karbon fiber takviyeli polietilenden yapılmış L-şekilli numunelerin eğilme testi altındaki davranışını genişletilmiş sonlu elemanlar yöntemini kullanarak araştırmıştır. Çok ölçekli kompozitin mekanik özellikleri, stokastik bir sonlu eleman modu ile elde edildi. Başlangıçta, nanotüplerin mekanik özelliklerini nano ölçekte hesaplamak için moleküler dinamik simülasyonları kullanıldı. Daha sonra sonlu elemanlar yöntemi kullanılarak karbon nanotüp/polietilen nanokompozitin özellikleri elde edilmiştir. Matrisin mekanik özellikleri, nanotüp takviyeli polietilenin özellikleri olarak düşünüldüğünde, bir sonraki ölçekte karbon fiberler kompozitlere dahil edilmiştir. Hadden ve diğerleri [15] grafen nanoplateletler (GNP)/epoksi kompozitlerin elastik özelliklerini tahmin etmek için hiyerarşik çok ölçekli bir modelleme

yöntemi geliştirilmiş ve deneysel olarak doğrulanmışlardır. Çok ölçekli modelleme yöntemi, moleküler düzeyde MD simülasyonunu ve mikroskobik düzeyde mikromekanik simülasyonu içerir. Modeli doğrulamak ve modelleme yönteminin yeteneklerine ilişkin ispat sağlamak için modellenen malzemelerin numunelerinin üretimi ve testi kullanıldı. Elde edilen verilere göre, geliştirilen çok ölçekli modelleme yöntemi doğrudur ve GNP ile güçlendirilmiş kompozitlerin mekanik davranışına fiziksel içgörü sağlayabilir, kompozitteki GNP hacim fraksiyonu, ve GNP dağılım kalitesinin, kompozitin enine gerilme özellikleri üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu sonuçlarına varılmıştır. Manta ve diğerleri [16] deneysel verilerle bir grafen/polimer nanokompozitin elektriksel tepkisini simüle eden ve geliştirilen sayısal yöntemi doğruladı. Yaklaşımları çok ölçekli yöntemeye dayanan hizalanmış ve rastgele dağıtılmış nanoparçacıkları hesaba katan bir birim hücre ve temsili bir hacim elemandan (RVE) oluşuyordu. Birim hücre düzeyinde, malzeme nano özellikleri (dolgu geometrisi, elektriksel bileşen ve arayüzey özellikleri) bir yerel direnç cebirsel matrisine entegre edilmiştir. Malzeme mimarisi daha sonra birim hücre elektriksel özelliklerinin kullanıcı tanımlı dağılımı ile mikro düzeyde modellenmiştir. İstatistiksel bir örnek incelenerek ve ortalama elektrik tepkisi, doğrudan (DC) ve alternatif akım (AC) ölçümleriyle karşılaştırıldı. Modelin gelişmiş nanokompozit sistemleri tasarlamak ve optimize etmek için etkili, esnek ve zaman açısından verimli bir araç olduğu kanıtlandı. Gresil ve diğerleri [17] grafen nanokompozitin termal yayılımını (α) ve ilgili α 'yı bir dağılım indeksi ile ölçen, temassız kızılötesi termografi haritalama kullanarak nicel bir dağılım karakterizasyon yöntemi sunmuştur. Önerilen yöntemin ana avantajı, sistemin termal özelliklerini ölçmenin yanı sıra, daha az çaba ve maliyetle geniş bir alan üzerindeki dağılımı değerlendirebilmesiydi. Bu termal haritalamanın gerçek çözünürlüğü, grafen nano levhacıkların (GNP) dağılımının doğru bir resmini veren piksel başına 200 μm 'ye ulaştı. Dağılım sonrası işlem, kompozitin yönlü termal iletkenliğinde GNP'nin ağırlıkça %5'inde %400'e varan artışa kadar bir gelişme gösterdi. Maxwell-Garnet etkili ortam yaklaşımı, ölçülen verilerle olumlu şekilde karşılaştırılan termal iletkenliği tahmin etmek için önerildi. Malzeme davranışlarının modellenmesinde nümerik ve analitik yöntemler araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmaktadır. Malzeme teknolojilerinin gelişmesinde ise farklı konseptlerdeki malzemelerin kullanılması ile nümerik analizler-sonlu elemanlar ve sonlu farklar yöntemleri kabiliyetleri gereği daha ön plana çıkmaktadır [18-20].

Çalışmada farklı hacim oranlarında ve kiral geometrisinde grafen takviyeli polimerik nanokompozitlerin farklı yüklemeye yönerindeki çekme davranışları araştırılmıştır. Çekme davranışları tespitinde sayısal olarak çok ölçekli analiz tekniği kullanılmıştır. Çalışmanın dikkat çekici noktası ise grafen/polimer arayüzeylerinde oluşan van der Waals bağlarının dikkate alınarak sayısal modele adapte edilmesidir. PYTHON dilinde parametrik olarak gerçekleştirilen analizlerin gerilme-şekil değiştirme davranışları ortaya konmuştur.

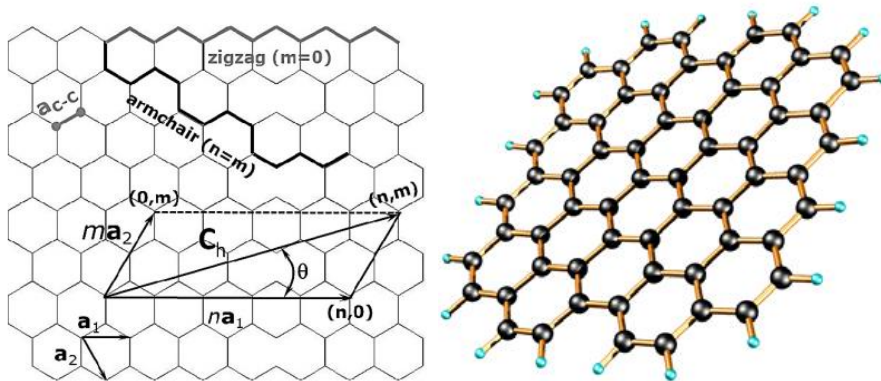
2. Çok Ölçekli Modelleme

2.1. Grafen Tabakasının Geometrisi

Grafen tabakası, her bir atomun 1.421 Å uzunluğundaki çok güçlü kovalent bağlarla en yakın üç komşuya bağlandığı karbon atomları arasındaki altıgen bağlardan oluşan bir kafestir. Grafen levhalarının birçoğunun mekanik ve elektriksel özellikleri, özellikle bağların atomik düzenini tanımlayan vektörün yönüne ve uzunluğuna bağlıdır. Bu vektör, yani kiral vektör veya kiralite indeksi C_h , grafen tabakasındaki birim hücrenin iki a_1 ve a_2 vektöründen üretilir. Kiral vektör, n birim a_1 ve m birim a_2 'den oluşur (Şekil 1) [6]:

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2, \quad bn \geq m \quad (1)$$

(n, m) ile belirtilen kiralite indeksi, grafen levha üzerindeki kiral vektörün uzunluğunu ve yönünü temsil etmektedir. Kiralite indeksi ile ilgili olarak, üç tip grafen tabakası tanımlanmıştır. Armchair grafen tabakaları (n, n) ile ve Zigzag grafen tabakaları ($n, 0$) ile tanımlanır. Farklı kiralite indekslerine sahip olanlar, Kiral grafen levhalardır.



Şekil 1. Grafen Tabakasının Geometrisi

2.2. Moleküler Mekanik Modelleme

Hesaplamalı nanobilimde, birkaç yüz ila milyarlarca atom içeren bir sistemin enerjisi, atomlar arası potansiyeller kullanılarak değerlendirilir. Bir n-cisim nanoyapısının toplam potansiyel enerji fonksiyonu, her zaman, kendisini oluşturan atomların koordinatları cinsinden ifade edilebilen konfigürasyon potansiyel enerjisini ifade ettiği anlaşılmıştır. En basit yol, bu enerjiyi iki ve üç cisim vb. potansiyel enerji fonksiyonlarını içeren bir küme açılımı olarak aşağıdaki gibi ifade etmektir [6],

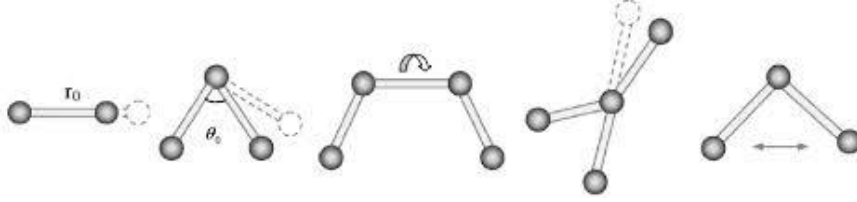
$$H_I = \frac{1}{2!} \sum_i \sum_{j \neq i} V_2(r_i, r_j) + \frac{1}{3!} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} V_3(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2)$$

burada V_n , n-cisim atomlar arası potansiyel fonksiyonlardır. Potansiyeller atomik koordinatların fonksiyonlarıdır, ancak pratikte atomlar arası mesafeler cinsinden ifade edilirler. Bu nedenle potansiyel enerji, atomlar arası ayrılmaya ve ayrıca tek tek atomları bağlayan bağlar arasındaki açılara bağlıdır.

Moleküler mekanikte, grafen levhalar, karbon atomları içeren büyük bir molekül olarak kabul edilir. Bu nedenle, potansiyel enerji fonksiyonu, yalnızca karbon atomlarının çekirdeklerinin göreceli konumuna bağlı olan sterik potansiyel enerji şeklinde ifade edilir. Bir nanoyapı kuvvet alanının genel formu şu şekilde ifade edilir [6]:

$$U = \sum U_r + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_W + \sum U_{vdw} \quad (3)$$

burada U_r bağ gerilmesidir, U_θ bağ açısı bükülmesidir, U_ϕ dihedral açı burulmasıdır, U_W düzlem dışı burulmadır ve U_{vdw} moleküldeki bağlı olmayan Van der Waals etkileşimleridir.



Şekil 2. Atomlar arası bağların potansiyel oluşumları

Moleküler mekanik modelleme yöntemi, klasik yapı mekaniğinde bir uzay çerçevesi olarak GNP yapısının atomik özelliklerini simüle etmeyi amaçlamaktadır. Bu nedenle, grafen levhalarındaki karbon atomları çerçevedeki eklemler olarak kabul edilir ve buna karşılık olarak karbon bağları yük taşıyan kiriş elemanları olarak kabul edilir (Şekil 2). Basit harmonik fonksiyonlar ve Amber kuvvet alanı, moleküler mekanikte potansiyel enerji terimlerini tanımlamak için aşağıdaki gibi uygulanır [6]:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r (r - r_0)^2 = \frac{1}{2} k_r (\Delta r)^2 \quad (4)$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 = \frac{1}{2} k_\theta (\Delta \theta)^2 \quad (5)$$

$$U_\tau = \frac{1}{2} k_\tau (\tau - \tau_0)^2 = \frac{1}{2} k_\tau (\Delta \tau)^2 \quad (6)$$

burada k_r , k_θ , k_τ sırasıyla bağ germe kuvveti, bağ açısı bükme kuvveti ve burulma direnci sabitidir ve Δr , $\Delta \theta$ and $\Delta \tau$ sembolleri bağ germe artışını, bağ açısı değişimini ve burulma açısı değişimini temsil eder. Yapı mekaniğinde, L uzunluğunda bir karbon bağı temsil eden üniform bir kiriş elemanının deformasyonlardan kaynaklanan gerinim enerjisi aşağıdaki gibi ifade edilir [6]:

$$U_A = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{N^2}{EA} dL = \frac{1}{2} \frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2} \frac{EA}{L} (\Delta L)^2 \quad (7)$$

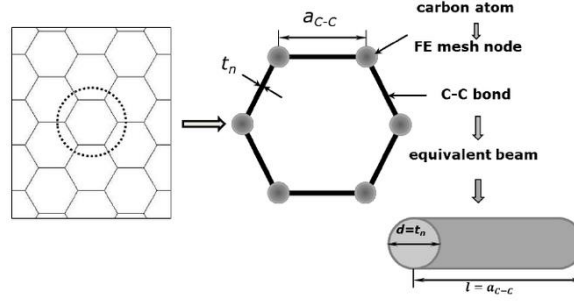
$$U_T = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{T^2}{GJ} dL = \frac{1}{2} \frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2} \frac{GJ}{L} (\Delta \beta)^2 \quad (8)$$

$$U_M = \frac{1}{2} \int_0^L \frac{M^2}{EI} dL = \frac{2EI}{L} \alpha^2 = \frac{1}{2} \frac{EI}{L} (2\alpha)^2 \quad (9)$$

U_A , U_T ve U_M , sırasıyla saf aksel kuvvet N, saf eğilme momenti M ve saf burulma T nedeniyle bir kiriş elemanının gerinim enerjileridir. ΔL , α and $\Delta \beta$ sırasıyla aksel gerilme deformasyonu, kirişin uçlarındaki dönüş açısı ve kirişin uçları arasındaki bağlı dönüştür. Şimdi, Denklemler'de yapısal mekanikteki gerinim enerjileri arasında doğrudan bir ilişki kurarak. (7)–(9) ve moleküler

mekanikte potansiyel enerjiler, Denk. (4)–(6), aynı deformasyonları varsayarak, kiriş elemanlarının elastik (Young modülü E ve kesme modülü G) ve geometrik özellikleri (L uzunluğu ve kesit alanı A) şu şekilde elde edilir [6]:

$$\frac{EA}{L} = k_r, \quad \frac{EI}{L} = k_\theta, \quad \frac{GJ}{L} = k_\tau, \quad (10)$$



Şekil 3. Uzay-kafes yöntemi ile modellenen grafen levha

Kolaylık sağlamak için kiriş elemanları dairesel bir kesit olarak kabul edilir (Şekil 3). Amber kuvvet alanından moleküler mekanik parametrelerinin bilinmesiyle, kiriş elemanlarının E , G ve çapı (d), aşağıdaki ilişkiler yoluyla yapısal mekanik modellemede uygulanmaya hazırdır [6]:

$$d = 4 \sqrt{\frac{k_\theta}{k_r}}, \quad E = \frac{k_r^2 L}{4\pi k_\theta}, \quad G = \frac{k_r^2 k_\tau L}{8\pi k_\theta^2} \quad (11)$$

$$k_r = 938 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2} = 6.52 \times 10^{-7} \text{ N nm}^{-1}$$

$$k_\theta = 126 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2} = 8.76 \times 10^{-10} \text{ N nm}^{-1} \text{ rad}^{-2} \quad (12)$$

$$k_\tau = 40 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ rad}^{-2} = 2.78 \times 10^{-10} \text{ N nm}^{-1} \text{ rad}^{-2}$$

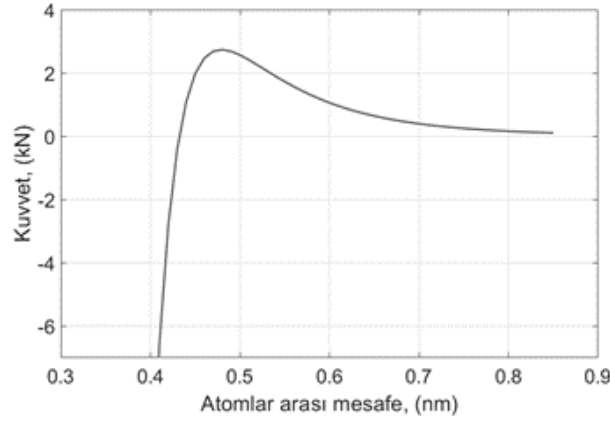
Bu formülasyon, dairesel iki düğümlü kiriş elemanları için türetilen matris sistemi çözülerek sonlu elemanlar yönteminde uygulanmıştır. Her düğümün altı serbestlik derecesi (DOF), üç öteleme (x , y , z) ve üç dönme serbestlik derecesi (DoF) vardır.

2.3. Grafen/Polimer Arayüzeyi Moleküler Etkileşimler (Van der Waals Bağları)

Nanokompozitlerde nano dolgu maddesi olarak grafenin kullanılmasının temel amacı, yükü matristen nanoparçacıklara aktarmak ve sonuç olarak nanokompozitlerin sertliğini iyileştirmektir. Bu yük transferi temel olarak nanopartiküller ve matris arasındaki Van der Waals etkileşimleri aracılığıyla gerçekleştirilir. Grafen takviyeli polimerlerde polimerin hacim oranı grafenden çok daha büyük olduğu için, polimer zincirlerindeki moleküler etkileşimi grafenin modellendiği yaklaşımla modellemek çok zordur. Bu nedenle polimer, modelleme prosedüründe bir uzlaşma olarak mikro ölçekte bir sürekli ortam olarak modellenir. Polimeri oluşturmak için 8 düğümlü katı elemanlar kullanılır ve izotopik davranış varsayılır. Young modülü ve Poisson oranı sırasıyla 2 GPa ve 0.35 olarak kabul edilmiştir. Polimer ile ilişkili elementlerin boyutu, grafen üzerindeki altıgen halkalar kadar küçük seçilir.

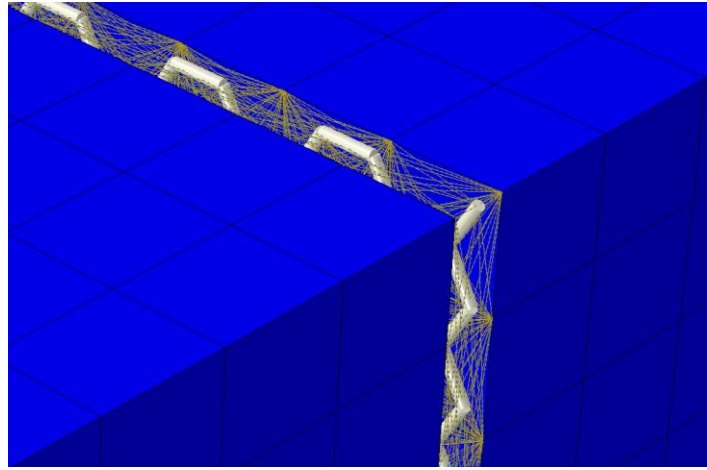
Polimerin grafen ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimler, zayıf elektrostatik ve van der Waals (vdW) kuvvetleri aracılığıyla gerçekleşir. vdW kuvveti ile karşılaştırıldığında, grafen ve polimer arasındaki etkileşimi tanımlamada elektrostatik kuvvetin katkısı ihmal edilebilir [21]. vdW kuvveti, aşağıdaki gibi Lennard Jones "6–12 potansiyeli" temelinde etkileşen iki atom arasındaki mesafe cinsinden ifade edilir [21]:

$$F_{udW} = \frac{48e}{r} \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} + 0.5 \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (13)$$



Şekil 4. vdW etkileşimleri için Kuvvet-Yer değiştirme eğrisi

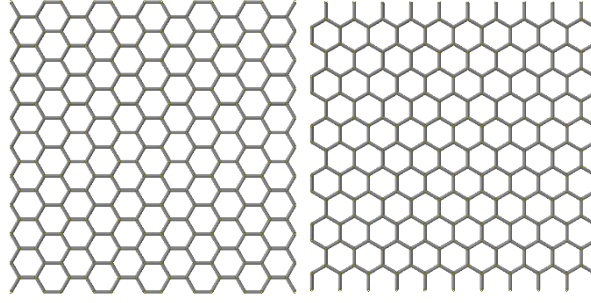
e ve σ , sırasıyla $0.4396 \text{ kJmol}^{-1}$ ve 0.3851 nm büyüklüğünde Lennard-Jones parametreleridir [22]. Van der Waals, grafenin karbon atomları ve çevresindeki polimerin iç yüzeyinin düğümleri arasındaki etkileşimler, aksel translyon konektör tipi (CONN3D2) kullanılarak modellenmiştir. Atomik seviyede kuvvet-yer değiştirme davranışına (Denk. (13)) karşılık gelen verileri (Şekil 4), Van der Waals etkileşimlerinin doğrusal olmayan davranışını tariflemek için yazılıma bir kod aracılığı ile adapte edilmiştir. Polimerin düğümleri ile grafen arasında bu etkileşimleri oluşturmak için bir kod yazılmıştır. Bu şekilde, sadece grafen düğümü (atom) ve polimerin bitişik düğümleri arasındaki Van der Waals etkileşimi oluşturulmuştur. Şekil 5'te VdW etkileşimlerinin sonlu elemanlar modeli gösterilmektedir.



Şekil 5. Grafen tabakası, polimer ve VdW etkileşimleri

2.4. Temsili Hacim Eleman ve Sayısal Model

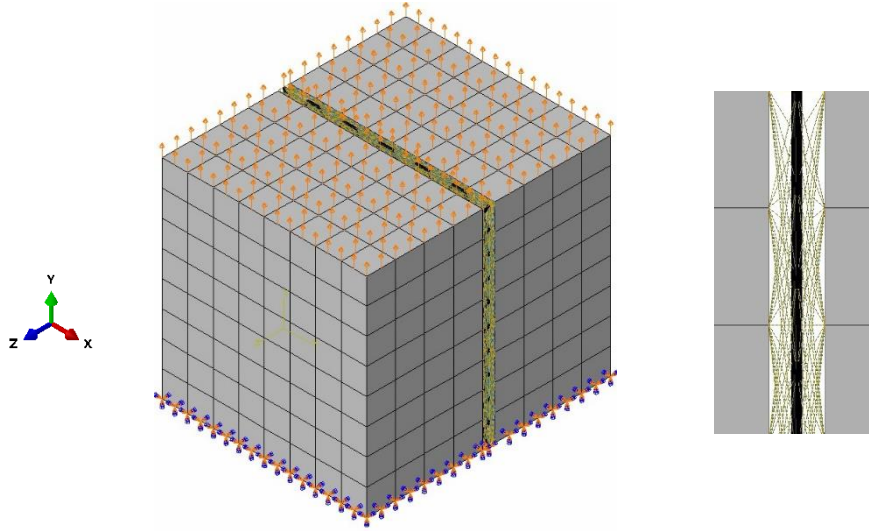
Bu çalışmada, moleküler yapısal modellemenin uygulanması için altı serbestlik derecesine sahip lineer Euler-Bernoulli kiriş elemanları kullanılmıştır. Bu eleman, E ve G gibi bilinen elastik parametrelere ve ayrıca moleküler yapısal modelleme yönteminden elde edilen çapa dayanmaktadır. Kiriş elemanları, moleküler yapısındaki karbon atomlarının koordinatları aracılığıyla geometrik olarak modellenen bir uzay-çerçeve yapısına uygulanır. Koordinatlar, bir nanomalzeme modelleme programı kullanılarak elde edilmiştir. Kiriş elemanları, grafen levhaların kiralitesi ile ilgili olarak iki uygun karbon atomu arasında yer alır. Bu çalışmada iki farklı grafen levha kullanılmıştır. Şekil 6, ABAQUS'ta [23] grafen levhaların modellenmesini ve kullanımını göstermektedir. İstenilen kril indeksine göre grafenler nanomalzeme modelleme yazılımında çizilmiş, her bir atomun koordinatları üç boyutlu olarak satır satır istenmiştir. Sonlu elemanlar yazılımında uzay-kafes yöntemi ile kiriş eleman modellenmesi sırasında daha önce alınan koordinatlar adapte edilerek parametrik olarak modellenmiştir.



Şekil 6. ABAQUS'de modellenen grafen tabakaları

Nanokompozitlerin çok ölçekli malzeme modellemesindeki ana ilke, analiz edilecek malzeme sisteminin bir temsilcisi olarak bir Temsili Eleman (Representative volume element, RVE) oluşturmaktır. Bir GNP/polimer nanokompozitinin sayısal simülasyonunda, nano parçacık moleküler mekanik tarafından daha doğru bir şekilde modellenirken, kompozit mukavemeti ve sertliği üzerinde daha az önemli etkiye sahip olan polimer kısmı, FEM'de bir süreklilik olarak ortak katı elementlerle temsil edilir.

Bu çalışmada polimer, Young modülü 2 GPa ve Poisson oranı 0.35 olan lineer elastik bir malzeme olarak kabul edilmiştir. Uzayda her bir düğüm için altı serbestlik derecesine sahip doğrusal kübik sekiz düğümlü elemanlar, Sonlu elemanlardaki polimer kısmını birbirine bağlamak için kullanılır. GNP parametrelerinin etkisini araştırmak için farklı temsili hacim eleman düzenlemeleri modellenmiştir. Temsili hacim elemanlar farklı miktarlarda polimer içine gömülmüş 2 farklı farklı armcahir (6,6) ve Zigzag (10,0) GNP boyutundan oluşur. GNP'ler, polimer ile aynı uzunlukta temsili hacim elemanın ortasında bulunur. GNP hacim oranı ABAQUS ile hesaplanır ve GNP'nin kalınlığı grafit levhalardaki ara katman boşluğuna eşit olarak alınır, yani 0.34 nm'dir [13]. Şekil 7, ABAQUS'ta modellenen GNP ve çevreleyen polimeri içeren bir temsili hacim elemanı göstermektedir.



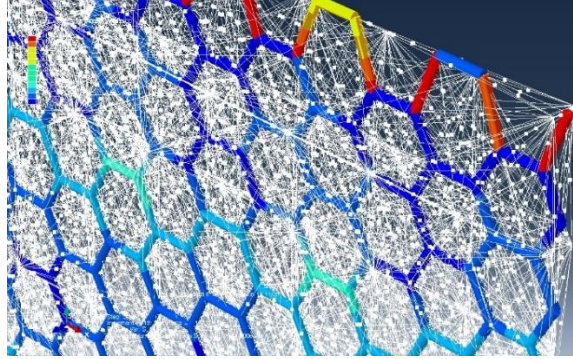
Şekil 7. Polimer, grafen tabakası ve moleküler etkileşimleri içeren ve ABAQUS'de modellenen temsili hacim eleman

GNP ile çevreleyen polimer arasındaki etkileşim, çok fazlı malzeme modellemede kritik bir noktadır. Bu nedenle, ABAQUS'ta bir yetenek olarak "gömülü eleman", arayüzü temsili hacim elemanları modellemek için kullanılır. Bu yetenek, çok fazlı yapılarda takviye elemanları için başarıyla kullanılmaktadır. Analiz prosedüründe, her bir RVE'nin bir ucu tamamen sınırlandırılmıştır ve %10 şekil değiştirme elde edene kadar diğer uca artımlı bir aksel yer değiştirme uygulanmıştır. Bu yöntem, temsili hacim elemanların çekme davranışının değerlendirilmesinde yaygın olarak kullanılır [14]. Kiriş elemanlarının GNP içindeki doğrusal olmama durumu göz önüne alındığında, analizin genel olarak doğrusal olmayan sonuçlar vermesine olanak sağlanmıştır. Normal gerilme, şekil değiştiren bölgelerden toplam kuvvet çıktısı ile istenir ve yazılım çıktılarından hesaplanır.

Bu çalışmada, GNP parametrelerinin nanokompozitlerin çekme davranışı üzerindeki etkisini araştırmak için (6, 6) Armchair ve (10, 0) Zigzag GNP'ler olmak üzere dört tip GNP kullanılmıştır. Polimere %1, %2 ve %5 hacim oranlarında eklenmiştir. Armchair (6, 6) ve Zigzag (10, 0) GNP'ler hemen hemen eşit uzunluktadır.

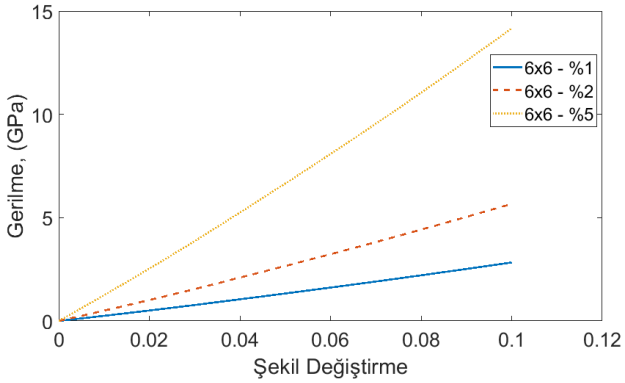
3. Sonuçlar

Nanokompozitlerin gerilme davranışı üzerindeki grafen levha özelliklerinin rolünü araştırmak için çok ölçekli malzeme modellemesi kullanılmıştır. Özellikle, doğrusal olmayan modellenmiş grafenlerin kiralite ve hacim fraksiyonlarının nanokompozitleri üzerindeki etkisi malzemelerin atomları arasındaki etkileşimlerinde dikkate alınması ile incelenmiştir. Polimer içine gömülü farklı GNP'lerden oluşan çeşitli temsisi hacim elemanları birleştirmek için çok ölçekli modelleme uygulanmıştır. Grafen levhalar, uzay çerçeve yapıları durumunda atomik yapılarına dayalı olarak sürekli ortam mekaniğinde modellenmiştir. Bu yapıdaki nanopartiküller, moleküler mekanikteki karbon bağlarının özelliklerine benzeyecek şekilde tanımlanır. Temsisi hacim elemanların polimer kısmı, modelleme kolaylığı açısından lineer elastik sürekli malzeme olarak modellenmiştir.

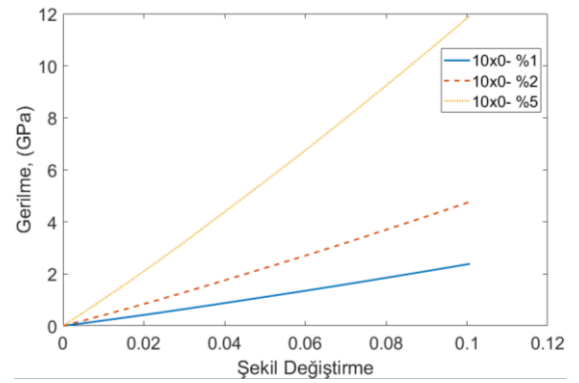


Şekil 8. Çekme yükü altındaki grafen ve VdW bağları

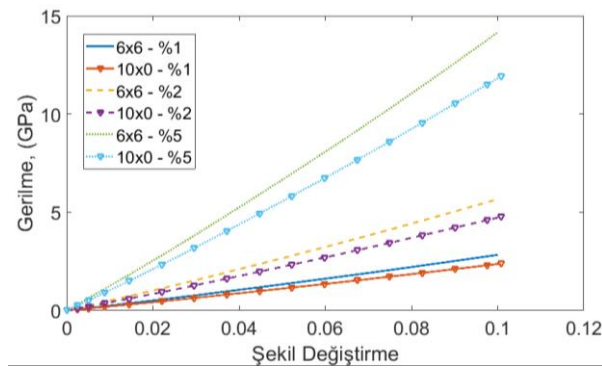
Her biri % 1, 2 ve 5 hacim oranında ve aynı geometrik özelliklerde iki farklı kiralite endeksine sahip (6,6), armchair ve (10,0), zigzag GNP'den oluşan 6 RVE, ayrı aşamalı prosedürlerde analiz edilmiştir. (6,6) ve (10,0) GNP'lerin neredeyse eşit uzunlukta (2,3 nm) iki farklı tür grafen yapıdır. Hacim oranının çekme davranışı üzerindeki etkisi grafen doğrultusunda ve kalınlık doğrultusunda olmak üzere çok boyutlu olarak araştırılmıştır.



a) Armchair

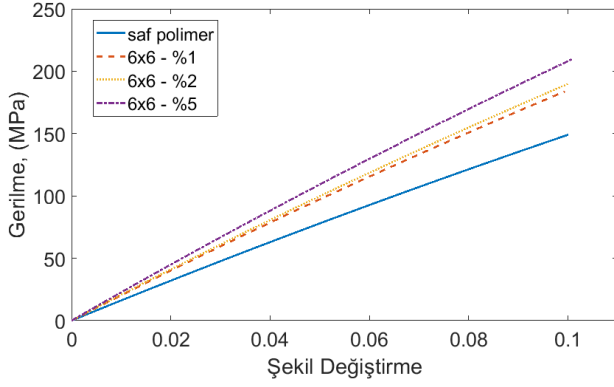


b) Zigzag

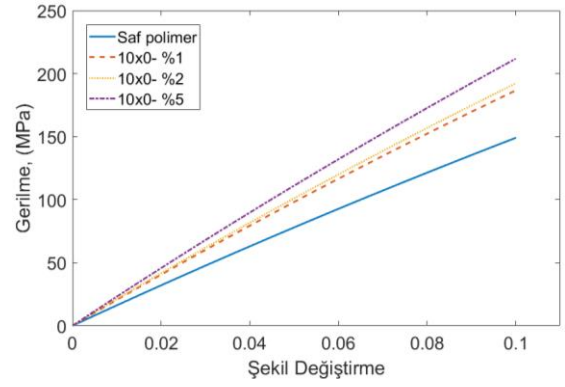


c) Armchair-Zigzag

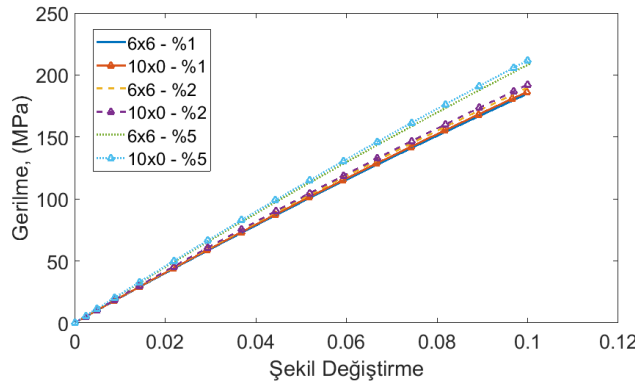
Şekil 9. Polimerik nanokompozitin grafen doğrultusundaki (y yönü) çekme davranışına grafen kiralitesi ve hacim oranı etkisi



a) Armchair



b) Zigzag



c) Armchair-Zigzag

Şekil 10. Polimerik nanokompozitin grafenin kalınlık doğrultusundaki (z yönü) çekme davranışına grafen kırilitesi ve hacim oranı etkisi

Şekil 8 çekme yükü altındaki grafen nanokompozitin arayüzey bağlarını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi grafenin her bir atomu kendisi çevreleyen polimer atomları ile bağ kurmaktadır. Bağ kurulmasında Şekil 4'deki grafikten ortaya çıkan bir kural vardır. Atomik seviyede kuvvet yer değiştirme eğrisine göre yaklaşık 8 nm'den sonra atomlar arası çekim kuvveti 0 (sıfır)'a yaklaşmaktadır. Bu durum bağ kurulumunun modellenmesinde kullanılmıştır. Yazılan bir program ile uzayda bağ kurma ihtimali olan grafen ve polimer atomlarının koordinatları alınarak ve tekrar uzayda iki nokta arasındaki uzaklık hesabı yapılarak uzaklığı 8 nm'den küçük olan tüm grafen ve polimer atomları arasında bağ kurulmuştur. Burada en önemli nokta polimer atomlarının belirlenmesidir çünkü grafen atomları grafen geometrisinden dolayı sabittir. Polimer atomları ise kullanıcıya bağlıdır. Yapılan ön çalışmalar sonucunda polimer atomlarının yerleri yaklaşık olarak grafen hücresi boyutlarında ayarlanmıştır. Oluşturulan bağ sayısı yazılım açısından sınırlıdır. Bu çalışmada kullanılan grafen geometrisi sabit olduğu için analizlerde oluşan ortalama VdW bağları sayısı 10000 adettir.

Şekil 9'da ise temsili hacim elemanı olan polimerik nanokompozitin grafen doğrultusundaki (y yönü) çekme davranışları farklı hacim oranı ve kırilitesiye sahip grafenler için verilmiştir. Grafen doğrultusundan kasıt grafenin eni veya boyunun doğrultusudur. Grafenin yük taşıdığı bu yöndeki etkisi aşikâr olurken diğer yöndeki etkisinde merak uyandıran diğer bir konudur. Grafenin polimer içerisindeki hacim oranı arttıkça gerilme seviyeleri artmıştır. Analizler lineer elastik olduğu için lineer bir artış görülmektedir. Benzer durum zigzag kıriliteli nanokompozitlerde de gözükmektedir. Armchair ve zigzag geometriye sahip nanokompozitlerin sonuçlarında ise armchair geometrideki nanokompozitlerin daha yüksek gerilme seviyesine ulaştığı sonucu çıkmaktadır. Şekil 10 benzer şekilde nanokompozitlerin diğer yöndeki (grafen kalınlık yönü) çekme altındaki gerilme şekil değiştirme değişimini vermektedir. Grafen kalınlık boyunca nano seviyede çok düşük yükler taşımaktadır. Ancak grafen-polimer arasındaki kurulan bağlar nedeni ile yük taşıma kabiliyetinin polimer-grafen-polimer arasındaki yük transferi ile modellemek çalışmanın başarısını göstermektedir. Kalınlık boyunca yük taşıma kapasitesi az olsa da saf polimerin mekanik özelliğini grafen takviyesi iyileştirmiştir. Saf polimerin gerilme seviyesi 150 MPa civarında olurken hacim oranına göre sırası ile % 1, 2 ve 5 armchair geometrilili grafen takviyeli nanokompozitlerin en büyük gerilme seviyeleri 184, 190 ve 210 MPa civarında olmuştur. Benzer durum zigzag geometrilili nanokompozitlerde de vardır. Armchair ve zigzag geometrilili nanokompozitler karşılaştırıldığında ise gerilme seviyelerinin çok yakın olduğu sonucu çıkmaktadır.

4. Yorum ve Öneriler

GNP'lerin kiralite ve hacim fraksiyonunun nanokompozitlerinin çekme davranışı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. ABAQUS yazılımında çok ölçekli malzeme modellemesi, GNP/polimer nanokompozitin temsili bir hacim elemanı üzerindeki çekme yüklemesini simüle etmek için kullanılmıştır. GNP'ler, moleküler mekanikte uzay çerçeve yapıları olarak değiştirilmiş Morse potansiyeli aracılığıyla atomik yapılarına göre modellenmiştir. Temsili hacim elemanlarda GNP ve polimer oluşturularak farklı boyutlardaki farklı miktarlarda Armchair ve Zigzag GNP'ler ile arayüz modellemesi yapılmıştır. Arayüz etkileşimleri VdW bağları ile modellenmiştir. Temsili hacim elemanların elde edilen gerilme şekil değiştirme eğrileri, nanokompozitlerin gerilme davranışının, GNP'lerin hacim fraksiyonu ve kiralitesine bağlılığını göstermiştir. Temsili hacim elemanları Armchair GNP'leri ile kullanmak, özellikle daha yüksek uygulanan gerilmelerde, çekme yüklemesi altında daha yüksek mukavemet ve tokluk ile sonuçlanmıştır. Benzer şekilde daha yüksek hacim oranı ile de bu durum sağlanmıştır. Grafenin kalınlık yönündeki davranışı ise saf polimerin mekanik özelliklerini az da olsa anlamlı şekilde iyileştirmiştir.

Kaynaklar

- [1] Asa, E. “Deforme olabilir sınır koşullarında karbon nanotüplerin doublet mekanik teorisine göre eksenel titreşim analizi”, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2019.
- [2] Y. Chandra, F. Scarpa, R. Chowdhury, S. Adhikari and J. Siens, “Multiscale hybrid atomistic-FE approach for the nonlinear tensile behaviour of graphene nanocomposites”, *Composites: Part A*, vol. 46, pp. 147-153, 2013.
- [3] Karbon Nanotüp İle Güçlendirilmiş Polimer Kompozitlerin Çok Ölçekli Modellenmesi, TÜBİTAK, Proje No:115M550, 2018. <https://app.trdizin.gov.tr/publication/project/detail/TWpBek5EUTA>
- [4] K.N. Spanos, S.K. Georgantzinos, N.K. Anifantis, “Mechanical properties of graphene nanocomposites: A multiscale finite element prediction”, *Composite Structures*, vol. 132, pp. 536-544, 2015
- [5] M.R. Ayatollahi, S. Shadlou and M.M. Shokrieh, “Multiscale modeling for mechanical properties of carbon nanotube reinforced nanocomposites subjected to different types of loading”, *Composite Structures*, vol. 93, pp. 2250-2259, 2011.
- [6] S.M.R. Khalili and A. Haghbin, “Multi-scale modeling of nonlinear tensile behavior in single-walled carbon nanotube reinforced nanocomposites”, *International Journal of Modeling and Optimization*, vol. 1, pp. 199-204, 2011.
- [7] K.I. Tserpes, P. Papanikos, G. Labeas, and Sp.G. Pantelakis, “Multi-scale modeling of tensile behavior of carbon nanotube-reinforced composites”, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 49, pp. 51-60, 2008.
- [8] Z. Shokrieh, M. Seifi, M.M. Shokrieh, “Simulation of stiffness of randomly-distributed-graphene/epoxy nanocomposites using a combined finite element-micromechanics method”, *Mechanics of Materials*, vol. 115, pp. 16-21, 2017.
- [9] Z. Guoa, L. Songa, G.B. Chaib, Z. Lia, Y. Lia, and Z. Wanga, “Multiscale finite element analyses on mechanical properties of graphene-reinforced composites”, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 0, pp. 1-8, 2018.
- [10] S.M.R. Khalili and A. Haghbin, “Investigation on design parameters of single-walled carbon nanotube reinforced nanocomposites under impact loads”, *Composite Structures*, vol. 98, pp. 253-260, 2013.
- [11] A.Parashar and P. Mertiny, “Multiscale model to investigate the effect of graphene on the fracture characteristics of graphene/polymer nanocomposites”, *Nanoscale Research Letters*, vol. 7, pp. 595, 2012.
- [12] B. Mortazavi, O. Benzerara, H. Meyer, J. Bardon and S. Ahzi, “Combined molecular dynamics-finite element multiscale modeling of thermal conduction in graphene epoxy nanocomposites”, *Carbon*, vol. 60, pp. 356-365, 2013.
- [13] D. Kumar and A. Srivastava, “Elastic properties of CNT- and graphene-reinforced nanocomposites using RVE”, *Steel and Composite Structures*, vol. 21, pp. 1085-1103, 2016.
- [14] M. Ahmadi, R. Ansari and S. Rouhi, “Fracture behavior of the carbon nanotube/carbon fiber/polymer multiscale composites under bending test – a stochastic finite element method”, *Mechanics of Advanced Materials and Structures*, vol. 0, pp. 1-9, 2018.

- [15] C.M. Hadden , D.R. Klimek-McDonald , E.J. Pineda , J.A. King , A.M. Reichenadter , I. Miskioglu , S. Gowtham , G.M. Odegard , Mechanical properties of graphene nanoplatelet/carbon fiber/epoxy hybrid composites: Multiscale modeling and experiments, *Carbon*, vol. 95, pp. 100-112, 2015.
- [16] A. Manta, M Gresil, and C Soutis, “Simulated electrical response of randomly distributed and aligned graphene/polymer nanocomposites”, *Composite Structures*, vol. 192, pp. 452-459, 2018.
- [17] M. Gresil, Z. Wang, Q. A. Poutrel and C. Soutis, “Thermal Diffusivity Mapping of Graphene Based Polymer Nanocomposites”, www.nature.com/scientificreports, vol. 7, pp. 5536, 2017.
- [18] M. D. Demirbas, D. Çakır, “Modeling of 2D Functionally Graded Circular Plates with Artificial Neural Network”, *International Scientific and Vocational Journal*, vol. 4(2), pp. 97-110, 2020.
- [19] C. Boğa, “Elastic Analysis of an Hollow Cylinder Made from Functionally Graded Material Exposed to Internal Pressure”, *International Scientific and Vocational Journal*, vol. 2(1), pp. 56-66, 2018.
- [20] M. D. Demirbas, M. Oğuz, İ. Erişen, “Investigation of Buckling Behavior of Beams with Artificial Neural Network”, *International Scientific and Vocational Journal*, vol. 5(1), pp. 64-106, 2021.
- [21] R. Roham, S. Amirali. “Estimating Young’s modulus of graphene/polymer composites using stochastic multi-scale modelling”, *Composites Part B*, vol. 173, pp. 106842, 2019.
- [22] Shokrieh, Z., Shokrieh, M.M. 2019. “A new model to simulate the creep behavior of graphene/epoxy nanocomposites”, *Polymer Testing*, 75, 321-326.
- [23] ABAQUS/Standart (Version 2019), User’s manual, Finite Element Software. Available from: <http://www.simulia.com>