

Simulazioni numeriche per ottimizzare i compositi a base di grafene

Il grafene per le sue proprietà può rivelarsi una valida alternativa a fibre o nanotubi di carbonio come rinforzo in materiali compositi. Il gruppo di Trento ha ideato un codice numerico gerarchico per il progetto industriale di nanocompositi dalle proprietà ottimizzate, irraggiungibili col solo metodo sperimentale trial and error.

In anni recenti, enormi sforzi sono stati dedicati allo studio del grafene per le sue eccezionali proprietà elettroniche, termiche, ottiche e meccaniche [1], con la prospettiva di sfruttarle per applicazioni in vari campi [2]. Il grafene è alla base di tutte le forme grafiche di carbonio e consiste di un singolo strato di atomi di carbonio ibridizzati sp^2 disposti in una struttura a "nido d'ape" (fig.1). Dal punto di vista delle proprietà meccaniche, la resistenza del grafene è la più elevata misurata sperimentalmente, in seguito allo studio di Lee et al., i quali sono riusciti a determinare le proprietà elasto-plastiche e la resistenza intrinseca di membrane sospese di grafene monostrato tramite nanoindentazione in un microscopio a forza atomica, trovando un modulo di Young di 1 TPa e una resistenza intrinseca di 130 GPa [3].

Una delle applicazioni più interessanti del grafene è nel campo dei nanocompositi, dove potrebbe potenzialmente sostituire le fibre e i nanotubi di carbonio o le nanoargille, migliorando le proprietà termiche o meccaniche ottenibili [4]. Come i nanotubi, il grafene presenta, oltre a proprietà meccaniche ideali eccezionali e una ridotta densità di massa, anche un'elevatissima area specifica, che lo rende efficace anche a basse concentrazioni, riducendo così i costi di produzione dei relativi compositi. Tuttavia, rimangono ancora molti aspetti da studiare. Ad esempio, in passato è stato studiato il drastico impatto della difettosità dei nanotubi di carbonio sulle proprietà meccaniche delle strutture macroscopiche derivate [5-7]. Come per i nanotubi, in un materiale a bassa dimensionalità come grafene, l'introduzione di singoli difetti può determinare una riduzione di modulo di Young sino al 20% [8-10]. Allo stesso modo, rimangono da studiare gli effetti della sua funzionalizzazione e le proprietà di suoi materiali derivati di sintesi più agevole, come

l'ossido di grafene [11]. Per le applicazioni legate ai compositi, occorre studiare le proprietà di interfaccia con diversi tipi di polimeri, gli effetti della geometria ondulata ("crumpling") del grafene (fig.1), e vari altri effetti che possono incidere sulle loro proprietà meccaniche macroscopiche. Occorre studiare in dettaglio come ottimizzare le prestazioni meccaniche dei compositi (modulo, resistenza, tenacità...) variando le proprietà dei materiali costituenti, le densità volumetriche, eventuale struttura gerarchica (ad esempio nel caso di compositi rinforza-

ti sia con nanomateriali che con fibre tradizionali), allineamento dei rinforzi, e altri parametri di fabbricazione. Un'indagine sperimentale su questi aspetti risulterebbe onerosa, quindi è importante sviluppare modelli numerici affidabili per la simulazione multiscala del comportamento meccanico di strutture composite di grafene in funzione dei numerosi parametri di fabbricazione. Per fare questo, sono stati sviluppati vari approcci teorici e numerici al Laboratorio di Nanomeccanica Bioispirata e del Grafene dell'Università di Trento.

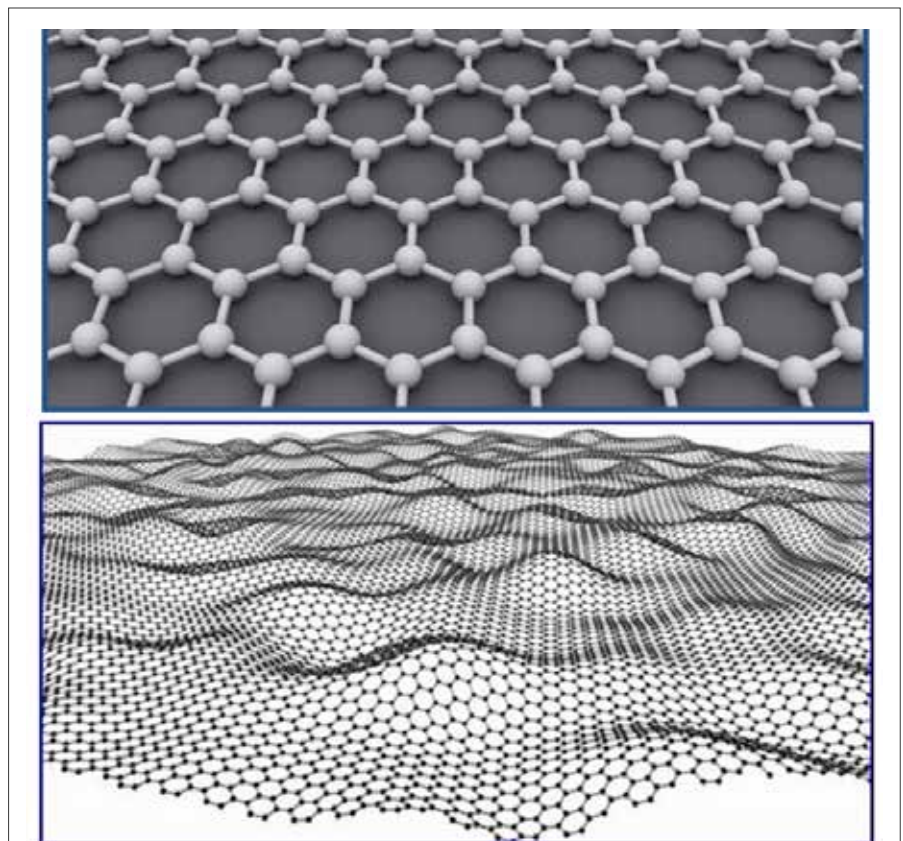


Fig.1: Struttura a "nido d'ape" del grafene e ondulazione ("crumpling") del monostrato

Elan-tech® Engineering Materials Systems

Adhesives & Sealants



Epoxy Resins for Composite Materials



Epoxy & Polyurethane Tooling Resins



ELANTAS Italia srl
Strada Antolini
43044 Collecchio (PR) Italy
www.elantas.com/italia
SalesEEM.elantas.italia@altana.com

Nel 2013, l'Unione Europea, nell'ambito del progetto Future Emerging Technologies Flagship ICT, ha approvato i due più grandi progetti di ricerca mai finanziati. Tra questi il progetto "Grafene" che, coordinato dall'Università di Chalmers, coinvolge oltre 100 gruppi di ricerca da circa 20 Stati Europei e distribuirà nei prossimi anni 1 G€, principalmente su progetti a bando, per lo sviluppo di tecnologie a base grafene [12]. Il gruppo di Trento con la fondazione Bruno Kessler si occupa del progetto di compositi a base di grafene, all'interno del relativo Work Package, e per applicazioni industriali high-tech. L'esperienza del gruppo è testimoniata dal progetto e realizzazione del materiale più tenace del mondo, 10 volte più del Kevlar [13]. Uno degli obiettivi prefissati è svolgere simulazioni per permettere di determinare come ottimizzare le diverse proprietà meccaniche di tali materiali in funzione delle specifiche applicazioni. Di seguito vengono citati alcuni esempi dei sistemi considerati, adottando un approccio molto semplice di modellizzazione, precedentemente utilizzato per effettuare simulazioni multiscale sulla rigidezza e la resistenza di mega-strutture a base di nanotubi [7], o per la progettazione di nanofibre tenaci ispirate alla tela di ragno, basate su compositi di PVA rinforzati con nanotubi [14].

MODELLO NUMERICO UTILIZZATO

Il modello utilizzato è descritto in [7] e, nella sua versione più semplice, si basa su un approccio denominato "Hierarchical Fibre Bundle Model" (HFBM), in cui un campione è discretizzato in un insieme di molle (o "fibre") disposti in serie e parallelo. Alle singole fibre sono assegnate delle resistenze statisticamente distribuite secondo una distribuzione di Weibull del tipo:

$$p(\sigma) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

dove σ_0 e m sono parametri di scala e di forma, rispettivamente. Per modellizzare materiali eterogenei, come nei compositi, le fibre di ogni fascio possono assumere diverse proprietà meccaniche. La k -sima fibra è caratterizzata da modulo di Young E_k , lunghezza l_k , sezione trasversale A_k e resistenza distribuita secondo l'equazione (1). I vari tipi di fibre si combinano per formare "fasci" (bundles), con comportamento meccanico complesso che emerge dalle proprietà meccaniche e la disposizione delle fibre costitutive. Il comportamento sforzo-deformazione del provino è determinato imponendo una deformazione crescente e la rottura delle singole fibre individuali avviene quando la loro resistenza statisticamente assegnata viene superata. Dopo ogni evento di rottura, il carico viene ridistribuito in modo uniforme tra le fibre nello stesso fascio di quella fratturata (ripartizione uniforme del carico). La resistenza del fascio è ottenuta come il valore di tensione massimo raggiunto nella simulazione prima della rottura, cioè quando tutte le fibre parallele del fascio hanno ceduto. Dal momento che le resistenze delle fibre vengono assegnate in modo casuale, i risultati sono diversi per ogni simulazione, e i valori medi possono essere derivati da simulazioni ripetute. Il modello è replicato in uno schema gerarchico a varie scale di lunghezza ("livelli") per prevedere il comportamento meccanico multiscale. Questo è implementato come descritto in [7], cioè il comportamento meccanico di input di una "fibra" al livello $i = h-1$ è statisticamente ricavato dall'output derivante dalle simulazioni al livello h , quello al livello $i = h-2$ da simulazioni al livello $i = h-1$, e così via, fino al livello gerarchico più basso $i = 1$. Questa procedura è illustrata in figura 2a. Laddove necessario, il modello può essere esteso a 2 dimensioni adottando una griglia bidimensionale, per modellizzare anche effetti di taglio o prove di flessione [15].

- Simulazioni numeriche per ottimizzare i compositi a base di grafene -

SIMULAZIONI

"Nanoribbons" di grafene

I Nanoribbons (nano-nastri) di grafene sono prodotti attraverso l'apertura (o "unzipping") di nanotubi di carbonio, attraverso un trattamento ossidante in soluzione [16]. Utilizzando il modello presentato precedentemente, è stato caratterizzato teoricamente numericamente il comportamento meccanico di nanoribbon per valutare la possibile influenza di difetti sul comportamento meccanico alla microscala e alla macroscala. Per fare questo, sono stati utilizzati i parametri ottenuti sperimentalmente da Lee et al. [3] per il grafene monostrato modellizzato al livello 1 nell'approccio HFBM. La distribuzione di Weibull risultante per la resistenza per i nastri di grafene nel bundle corrisponde ai parametri $\sigma_0 = 131$ GPa e $m = 14$.

I campioni sono discretizzati ad ogni livello con $N_x \times N_y = 10^3 \times 10^2$ fibre, e le simulazioni vengono ripetute tipicamente 10^3 volte per calcolare i valori medi.

Alcune tipiche curve sforzo-deformazione per queste strutture sono mostrate in figura 3a. Le diverse curve corrispondono a simulazioni separate, che si differenziano a causa della variazione statistica in parametri di livello 1. La legge costitutiva elastica non lineare utilizzata si riflette nel comportamento non lineare osservato fino a frattura. La resistenza media ottenuta è di 91 GPa, il che mostra come un aumento di scala porti ad una notevole diminuzione di resistenza, anche senza considerare l'effetto dei difetti. Questo è dovuto alla variazione statistica delle resistenze a livello nanoscopico, che favorisce la nucleazione ed evoluzione del danno.

Oltre a questo effetto, il ruolo dei difetti (come vacanze singole o multiple, interstiziali, impurità sostitutive, ecc [17]), è decisivo nel determinare la resistenza complessiva di un fascio di nanoribbon. Questo può essere verificato introducendo delle vacanze distribuite casualmente nella matrice di fibre ad un singolo livello nel modello, con un determinato rapporto volumetrico (ossia percentuale). Data la bassa dimensionalità del grafene, la presenza anche di piccole percentuali di difetti nei nanoribbon riduce drasticamente la resistenza. I risultati sono illustrati in figura 3b in scala logaritmica: si ottiene una riduzione di resistenza sino a 100 volte per una percentuale di difetti del solo 10%.

Per confrontare queste previsioni con dei valori sperimentali, sono stati considerati i dati tratti da Xu et al. [18] su fibre di grafene. Le dimensioni delle fibre sono di lunghezza 1 m e raggio $r = 20$ nm. I risultati sperimentali per prove di trazione su queste fibre generano valori di resistenza di circa 140 MPa. Per mo-

dellare questo sistema sono stati utilizzati 3 livelli gerarchici con $N_x = N_y = 100$ ad ogni livello, per estendersi sul range complessivo da considerare. Le simula-

zioni sono effettuate per varie percentuali di difetti (uniformemente distribuiti a tutti i livelli). Si ottiene un accordo con i valori sperimentali per una percentua-

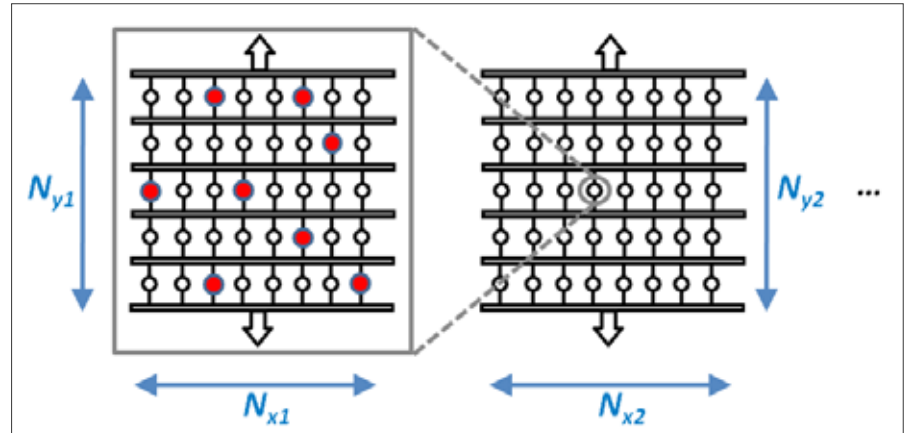


Fig.2: Rappresentazione schematica della procedura gerarchica multiscala utilizzata nel modello HFBM

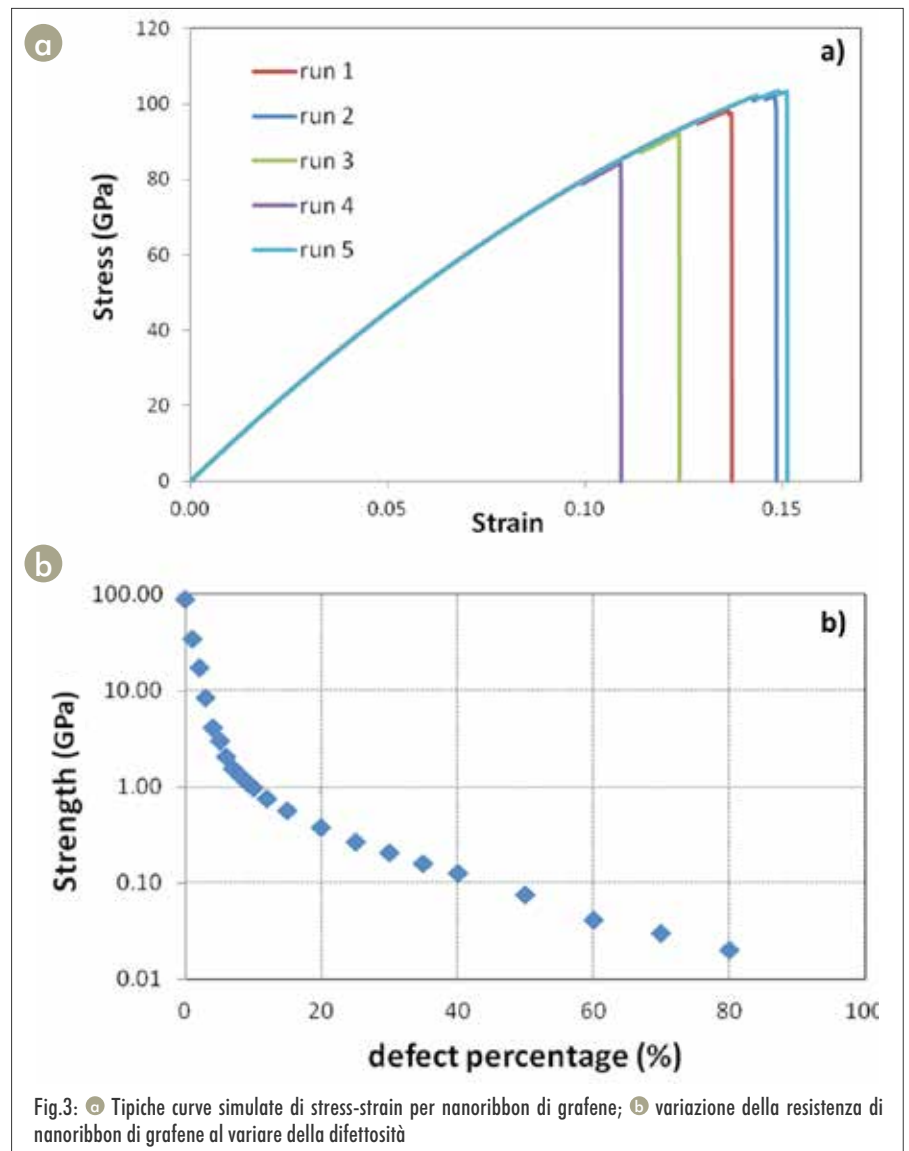


Fig.3: a) Tipiche curve simulate di stress-strain per nanoribbon di grafene; b) variazione della resistenza di nanoribbon di grafene al variare della difettosità

- Simulazioni numeriche per ottimizzare i compositi a base di grafene -

le di difetti di circa il 20%. In tal modo, è possibile dedurre la percentuale reale di difetti del materiale, in base alle proprietà meccaniche misurate, tramite il modello numerico. Questo risultato di un elevato contenuto di difetti è in linea con l'analisi [18] in cui le "proprietà meccaniche delle fibre possono essere migliorate con l'ottimizzazione del processo di filatura e post annealing per ridurre i vuoti".

Compositi di grafene e ossido di grafene

Il grafene è comunemente incorporato in una matrice polimerica, come polipropilene (PP) o polietilene (PE), due dei materiali plastici più utilizzati al mondo. Il punto chiave nello sviluppo dei nanocompositi è la dispersione dei rinforzi nella matrice. Infatti, il grafene tende a formare agglomerati irreversibili a cau-

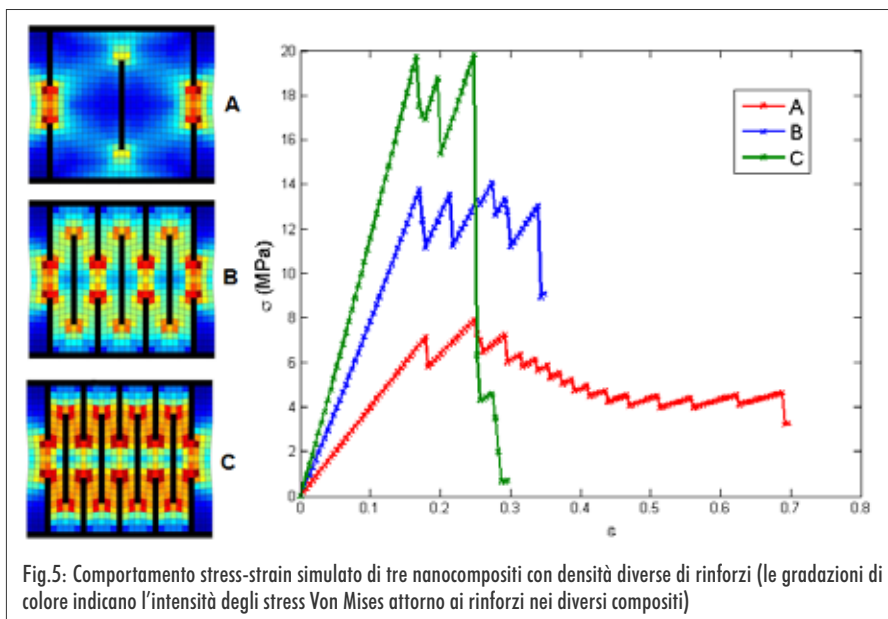
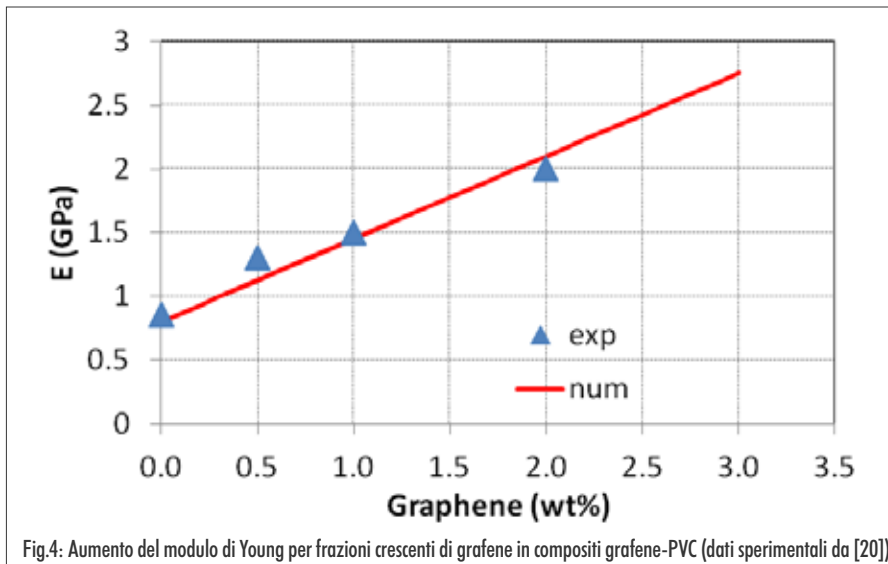
sa della sua elevata superficie specifica. Forma, dimensioni e dispersione del grafene impattano sulle proprietà meccaniche compressive, come modulo di Young, resistenza alla frattura o energia dissipata, e quindi la modellazione numerica è necessaria per accompagnare i risultati sperimentali nel prevedere le caratteristiche dei compositi finali.

Un altro sistema considerato nelle simulazioni è un composito a matrice PVC rinforzato con grafene. Esistono dati sperimentali in letteratura su questo sistema, che è di interesse per la sua flessibilità, conduttività, elevata resistenza meccanica e stabilità termica [19]. In particolare è stato trovato un miglioramento significativo delle proprietà meccaniche rispetto a film in PVC puro con un carico 2 % wt. di grafene, come ad esempio un aumento del 58% nel modulo di Young e un miglioramento di

quasi 130% della resistenza. Simulazioni HFBM sono state effettuate su questo sistema utilizzando per il PVC una resistenza a trazione di 25 MPa e modulo di Young di 0.8 GPa, e considerando varie percentuali di fibre di grafene nella matrice. Anche in questo caso, tre livelli gerarchici sono utilizzati per le simulazioni. I risultati numerici sono confrontati con i dati sperimentali in figura 4, trovando un ottimo accordo. Si trova un aumento lineare nel modulo di Young per percentuali crescenti di grafene, almeno per piccoli valori, che è l'intervallo di valori che può essere realizzato sperimentalmente. Per maggiori percentuali, sperimentalmente si trovano valori di modulo di Young che saturano, probabilmente a causa dei citati problemi di una dispersione imperfetta di grafene nella matrice polimerica, tuttavia questo effetto non può essere catturato da un modello 1D, e occorre passare ad una modellazione 2D (o 3D) come descritto sotto.

I risultati sperimentali e numerici mostrano comunque che le proprietà meccaniche migliorano notevolmente anche a carichi di grafene molto bassi (solitamente <2%), con un aumento della resistenza alla trazione [20] ed una diminuzione dell'allungamento a rottura. Ciò è dovuto al conflitto tra resistenza e tenacità tipico dei materiali artificiali, che può essere risolto attraverso l'uso di architetture gerarchiche, come accade nei materiali biologici. Questo problema può essere studiato tramite codici numerici che possono suggerire strategie da seguire sperimentalmente. Un esempio è lo studio dell'effetto della densità e sovrapposizione spaziale dei rinforzi, che permette di evidenziare effetti di "crack-shielding" o di concentrazioni di stress, ricavando configurazioni che massimizzano la lunghezza media delle cricche che provocano la rottura, con conseguente aumento dell'energia dissipata, a costo di una riduzione limitata di resistenza (fig.5).

Un altro nanomateriale, recentemente oggetto di molti studi per le proprietà meccaniche simili al grafene (ma leggermente inferiori: il modulo di Young è circa pari a 200 GPa) ma una maggiore facilità di sintesi e preparazione, è l'ossido di grafene (GO). Anche in questo caso è stata studiata l'efficacia del materiale come rinforzo per compositi, anche data la relativa facilità di dispersione nei polimeri. Sono quindi stati studiati alcuni casi specifici di compositi a base di GO. Come una matrice polimerica ideale è stata considerata la gelatina nella forma di fibre macroscopiche (fig.6) [15]. L'elevata affinità chimica dei due materiali ostacola la rinaturazione della gelatina in collagene e provoca un rimescolamento quasi ideale nel composito GO-gelatina. Aggiungendo solo 1% di GO si ottiene un aumento



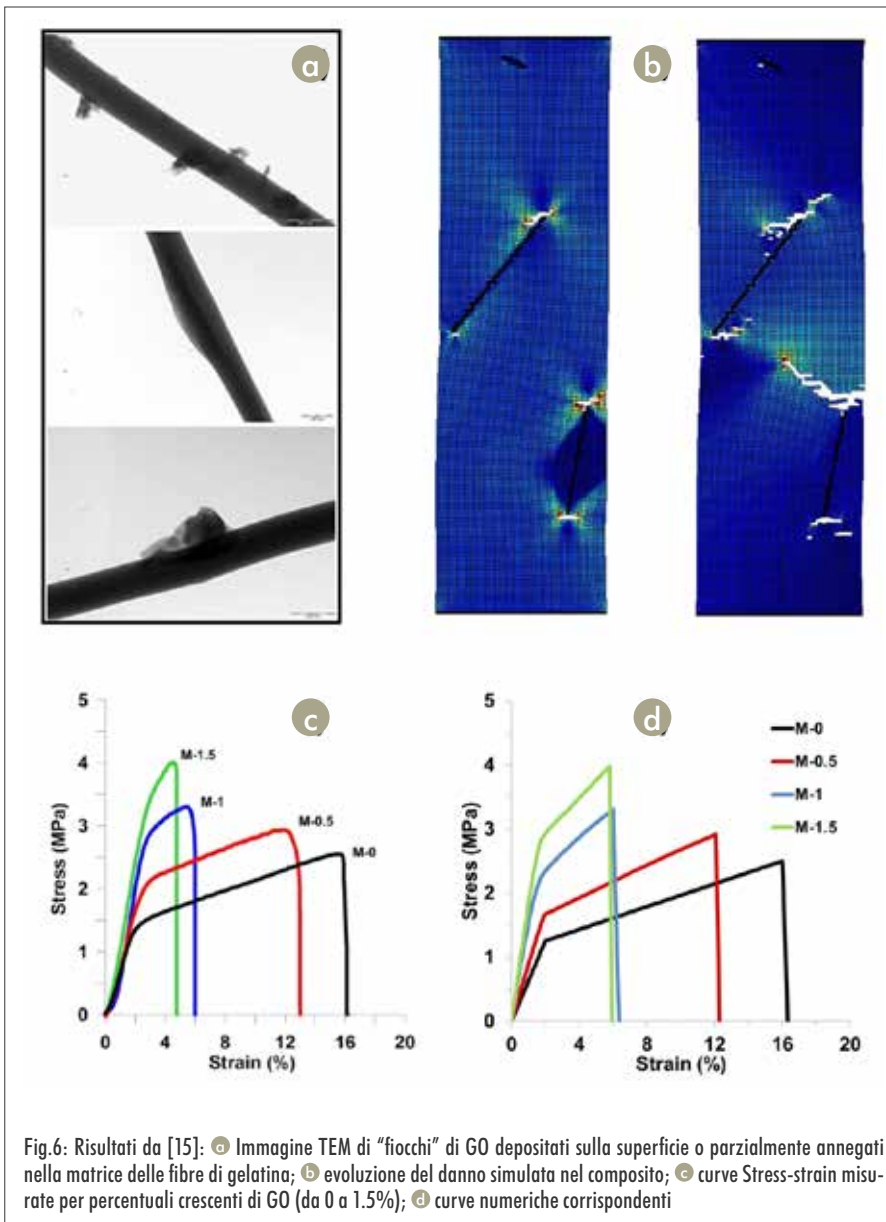
- Simulazioni numeriche per ottimizzare i compositi a base di grafene -

del modulo di Young superiore al 50% ed un aumento di resistenza alla frattura superiore al 60%. Le simulazioni numeriche in questo caso sono in buon accordo con i dati sperimentali e permettono di evidenziare il meccanismo di progressione del danno nei campioni compositi. Le simulazioni mostrano che le fratture si sviluppano alla nanoscala nelle regioni alle estremità dei rinforzi a causa delle concentrazioni di sforzi, ma la loro propagazione è parzialmente neutralizzata dal comportamento non lineare della matrice, in cui si concentrano le deformazioni e il danneggiamento presso il sito iniziale della fessura, limitando così ulteriore propagazione. Questo comportamento, mostrato in figura 6b, è coerente con le previsioni in letteratura [21].
Le risultanti curve sforzo-deformazione per le diverse percentuali di rinforzo

di GO nella matrice (M0.5, M1, M1.5) sono mostrate in fig.6c. Si ottiene un notevole accordo con le curve sperimentali (fig.6d), con solo una leggera discrepanza nel tratto di danneggiamento per il campione M1.5. Le simulazioni predicono correttamente un aumento del modulo elastico prima e dopo il punto di snervamento per percentuali crescenti di GO, nonché un aumento tensione di snervamento. Allo stesso tempo, le simulazioni predicono una fragilizzazione del composito all'aumentare della percentuale di GO, cosicché lo strain di frattura diminuisce. In sintesi, il gruppo di Trento ha ideato un codice numerico gerarchico per il progetto industriale di nanocompositi dalle proprietà ottimizzate, irraggiungibili col solo metodo sperimentale trial and error.

BIBLIOGRAFIA/REFERENCES

- [1] Geim, A.K. & Novoselov, K.S. 2007 *The rise of graphene*. *Nature Materials* 6, 183-191.
- [2] Novoselov, K.S. 2011 *Nobel Lecture: Graphene: Materials in the Flatland*. *Rev Mod Phys* 83, 837-849.
- [3] Lee, C., Wei, X.D., Kysar, J.W. & Hone, J. 2008 *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. *Science* 321, 385-388.
- [4] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I. & Seal, S. 2011 *Graphene based materials: Past, present and future*. *Progress in Materials Science* 56, 1178-1271.
- [5] Pugno, N.M. 2007 *The role of defects in the design of space elevator cable: From nanotube to megatube*. *Acta Mater* 55, 5269-5279.
- [6] Pugno, N.M. 2007 *Young's modulus reduction of defective nanotubes*. *Applied Physics Letters* 90.
- [7] Pugno, N.M., Bosia, F. & Carpinteri, A. 2008 *Multiscale stochastic simulations for tensile testing of nanotube-based macroscopic cables*. *Small* 4, 1044-1052.
- [8] Pugno, N. 2006 *New quantized failure criteria: application to nanotubes and nanowires*. *International Journal of Fracture* 141, 313-323.
- [9] Pugno, N.M. & Ruoff, R.S. 2004 *Quantized fracture mechanics*. *Philosophical Magazine* 84, 2829-2845.
- [10] Pugno, N.M. 2006 *Dynamic quantized fracture mechanics*. *International Journal of Fracture* 140, 159-168.
- [11] Zhu, Y., James, D.K. & Tour, J.M. 2012 *New Routes to Graphene, Graphene Oxide and Their Related Applications*. *Advanced Materials* 24, 4924-4955.
- [12] Saini, A. 2014 *EU Graphene Flagship project aims for technological breakthroughs*. *Mrs Bull* 39, 393-394.
- [13] Pugno, N.M. 2014 *The "Egg of Columbus" for Making the World's Toughest Fibres*. *Plos One* 9, e93079.
- [14] Bosia, F., Buehler, M.J. & Pugno, N.M. 2010 *Hierarchical simulations for the design of supertough nanofibers inspired by spider silk*. *Physical Review E* 82.
- [15] Panzavolta, S., Bracci, B., Gualandi, C., Focarete, M.L., Treossi, E., Kouroupis-Agalou, K., Rubini, K., Bosia, F., Brely, L., Pugno, N.M., et al. 2014 *Structural reinforcement and failure analysis in composite nanofibers of graphene oxide and gelatin*. *Carbon* 78, 566-577.
- [16] Kosynkin, D.V., Higginbotham, A.L., Sinitskii, A., Lomeda, J.R., Dimiev, A., Price, B.K. & Tour, J.M. 2009 *Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons*. *Nature* 458, 872-875.
- [17] Banhart, F., Kotakoski, J. & Krasheninnikov, A.V. 2011 *Structural Defects in Graphene*. *ACS Nano* 5, 26-41.
- [18] Xu, Z. & Gao, C. 2011 *Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres*. *Nat Commun* 2, 571.
- [19] Vadukumpully, S., Paul, J., Mahanta, N. & Valiyaveetil, S. 2011 *Flexible conductive graphene/poly(vinyl chloride) composite thin films with high mechanical strength and thermal stability*. *Carbon* 49, 198-205.
- [20] Chen, G., Wu, D., Weng, W. & Wu, C. 2003 *Exfoliation of graphite flake and its nanocomposites*. *Carbon* 41, 619-621.
- [21] Gao, H., Ji, B., Jäger, I.L., Arzt, E. & Fratzl, P. 2003 *Materials become insensitive to flaws at nanoscale: Lessons from nature*. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 100, 5597-5600.



COMPOTEC

EXCELLENCE IN COMPOSITES
www.compotec.it



4/5/6 FEB. 2015 CARRARA_ITALY

7^{EDITION} compotec

RASSEGNA INTERNAZIONALE
COMPOSITI E TECNOLOGIE
CORRELATE

INTERNATIONAL EXHIBITION
COMPOSITES AND RELATED
TECHNOLOGIES

www.compotec.it

SPONSOR BANCARI/SPONSORING BANKS:



La lista completa dei patrocini e degli sponsor è pubblicata sui rispettivi siti web
Visit our websites to read the full list of sponsors and cooperators

ORGANIZZATORE/ORGANIZER:



Numerical simulations for the optimization of Graphene-based composites

Due to its exceptional properties, graphene can be a viable alternative to carbon fibres and nanotubes as reinforcement in composite materials. The Trento's group has developed a hierarchical code for the industrial design of nanocomposites with optimized properties, not achievable by experimental trial and error.

In recent years, tremendous efforts have been devoted to the study of graphene for its exceptional electronic, thermal, optical and mechanical properties [1], with the prospect of exploiting them for applications in various fields [2]. Graphene is the basis of all forms of graphitic carbon and consists of a single layer of sp² hybridized carbon atoms arranged in a honeycomb structure (fig.1). From the point of view of mechanical properties, the resistance of graphene is the highest ever measured experimentally, following the study by Lee et al., who were able to determine the elastoplastic behaviour and the intrinsic strength of suspended membranes of a graphene monolayer via nanoindentation in an Atomic force microscope, finding a Young's modulus of 1 TPa and an intrinsic strength of 130 GPa [3].

One of the most interesting applications of graphene is in the field of nanocomposites, where it could potentially replace carbon nanotubes or fibres, improving the thermal and mechanical properties can be obtained [4].

As for nanotubes, graphene has, in addition to exceptional ideal mechanical properties and a reduced bulk density, a high specific surface area, which makes it effective even at low concentrations, thus reducing production costs of the related composites. However, there are still many aspects to be studied. For example, in the past studies were performed on the drastic impact of defects in carbon nanotubes on the mechanical properties of the related macrostructures [5-7]. As for carbon nanotubes, in a material of low dimensionality as graphene, the introduction of individual defects can lead to a reduction of the Young's modulus of up to 20% [8-10]. Similarly, much remains to be studied on the effects of graphene functionalization and on the properties of its derived materials such as

Graphene Oxide, which can be synthesized more easily [11]. For applications related to composites, it is necessary to study the properties of the interface with different types of polymers, the effects of crumpling of graphene (fig.1), and various other effects which may affect the macroscopic mechanical properties. It is therefore necessary to study in detail how to optimize the mechanical performance of the composites (Young's modulus, strength, toughness...) by varying the properties of the constituent materials, the volumetric percentage, possible hierarchical structure (in the case of composites reinforced with both nanomaterials and with traditional fibers), alignment of the reinforcements, and other manufacturing parameters. Clearly, an experimental investigation of these aspects would be excessively expensive, so it is important to develop reliable numerical models for the simulation of the multiscale mechanical behaviour of graphene-based composite structures as a function of several manufacturing parameters. To do this, various theoretical and numerical approaches have been developed at the Laboratory of Bioinspired and Graphene Nanomechanics of the University of Trento, led by Professor Nicola Pugno.

In 2013, the European Union, as part of the ICT Future Emerging Technologies Flagship, approved the two largest research projects ever funded. These include the "Graphene" Flagship which, coordinated by Chalmers University, will involve in the coming years more than 100 research groups from 20 European countries and will distribute 1G€, mainly on competitive calls, for the development of graphene-based technologies [12]. The Trento group with the Fondazione Bruno Kessler is involved in the project, working on graphene-based composites in the corresponding Work Package, and for high-tech in-

dustrial applications. The experience of the group is highlighted by the conception and realization of the world's toughest material, 10 times more than Kevlar [13]. One of the objectives is to perform simulations to allow the optimization of different mechanical properties of these materials, in view of to specific applications. In this contribution, we will discuss some examples of the considered systems, adopting a very simple approach, previously used to perform multiscale simulations on the stiffness and strength of mega-structures based on nanotubes [7], or for the design of extremely tough PVA-based composite nanofibers reinforced with carbon nanotubes, inspired by spider webs, [14].

NUMERICAL MODEL

The model used is described in [7] and in its simplest version is based on an approach called "Hierarchical Fiber Bundle Model" (HFBM), in which a sample is discretized into a set of springs (or "fibers") arranged in series and parallel. The individual fibers are assigned statistically distributed strengths according to a Weibull distribution of the type:

$$p(\sigma) = \frac{m}{\sigma_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{m-1} e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m}$$

where σ_0 and m are scale and shape parameters, respectively. To model heterogeneous materials, such as composites, the fibers of each bundle can assume various mechanical properties. The k -th fiber is characterized by a Young's modulus E_k , length l_k , cross section A_k , and strength distributed according to Eq. (1). The various types of fibers combine to form "bundles", with complex mechanical behavior that emerges from the mechanical properties and the arrangement of the constituent fibers.

- Numerical simulations for the optimization of Graphene-based composite -

The stress-strain behavior of the specimen is determined by imposing an increasing deformation and fracture of individual fibers occurs when their statistically assigned strength is exceeded. After each damage event, the load is redistributed uniformly among the fibers in the same bundle section (Equal Load Sharing). The strength of the bundle is obtained as the maximum stress value reached in the simulation before rupture, that is, when all the parallel fibers in a fibre section of the bundle have failed. Since the strengths of the fibers are randomly assigned, the results are different for each simulation, and the average values can be derived from repeated simulations. The model can be replicated in a hierarchical scheme at various length scales ("levels") to predict the macroscopic mechanical behaviour of a micro- or nano- structured material. This is implemented as described in [7], i.e. the input mechanical behavior of a fiber at level $i = h-1$ is statistically derived from the output resulting from simulations at level h , that at level $i = h-2$ from simulations at level $i = h-1$, and so on, until the lowest hierarchical level $i = 1$ is reached. This procedure is schematically shown in fig.2a. Where necessary, the model can be extended to two dimensions by adopting a two-dimensional grid, to model the additional effects of shear or bending [15].

SIMULATIONS

Graphene Nanoribbons

The Graphene Nanoribbons are generally produced through the "unzipping" of carbon nanotubes, through an oxidising treatment in solution [16]. Using the model presented above, the mechanical behavior of nanoribbons has been characterized theoretically and numerically to assess the possible influence of defects at the microscale and at the macroscale. To do this, we used the parameters obtained experimentally by Lee et al. [3] for graphene monolayers at level 1 in the HFBM approach. The resulting Weibull strength distribution for graphene ribbons in the bundle are $\sigma_0 = 131$ GPa and $m = 14$. Samples are simulated at every level with $N_x \times N_y = 10^3 \times 10^2$ fibers, and the simulations are repeated typically 10^3 times to calculate the mean values.

Some typical stress-strain curves for these structures are shown in fig.3a. The different curves correspond to separate simulations, which differ because of the statistical variation in level 1 parameters. The adopted non-linear elastic constitutive law is reflected in the observed non-linear behavior up to fracture.

An average strength of 91 GPa is obtained, which shows that a scale in-

crease leads to a considerable strength decrease, even without explicitly considering the effect of defects. This is due to the statistical variation of strength at the nanoscale, which favors the nucleation and evolution of the damage.

In addition to this effect, the role of defects (such as single or multiple vacancies, interstitials, substitutional impurities, etc. [17]), is crucial in determining the overall strength of a nanoribbon bundle. This can be verified by introducing randomly distributed vacancies in the matrix of fibers at a single level in the model, with a given volume ratio (i.e. percentage). As expected, given the low dimensionality of graphene, the presence of even small percentages of defects drastically reduces the strength of the nanoribbons. Results are shown in fig.3b in logarithmic scale: a reduction of strength up to 100 times is obtained for a defect percentage of only 10%.

To compare these predictions with experimental values, we considered the data from Xu et al. [18] on graphene fibers. The fibers are of length 1 m and radius 20 nm. Experimental tensile test results for these fibers generate strength values of about 140 MPa. To model this system, we used 3 hierarchical levels with $N_x = N_y = 100$ at each level, in order to extend the overall range to be considered. Simulations are carried out for various defects percentages (evenly distributed at all levels). An agreement with the experimental values is obtained for a defect percentage of about 20%. Thus, it is possible to deduce the actual percentage of defects of the material, according to the measured mechanical properties, using a numerical procedure. This result of a high content of defects is in line with the analysis in [18], in which the "mechanical properties of the fibers can be significantly improved optimization of the spinning and post annealing process to reduce the voids".

Graphene and graphene oxide composites

Graphene is commonly incorporated in a polymer matrix, such as polypropylene (PP) or polyethylene (PE), two of the most commonly used plastic materials in the world. A key point in the development of nanocomposites is the dispersion of the reinforcement in the matrix. Indeed, graphene tends to form irreversible agglomerates because of its high specific area. The effect of shape, size and dispersion of graphene on the overall mechanical properties, such as Young's modulus, fracture strength or dissipated energy is considerable, and

therefore numerical modeling is required to accompany experimental results in predicting the characteristics of the final composite.

Another system considered in simulations is a PVC matrix composite reinforced with graphene. There are experimental data in the literature on this system, which is of interest for its flexibility, conductivity, high mechanical strength and thermal stability [19]. In particular a significant improvement of mechanical properties was found compared to a pure PVC film with a loading of 2% wt. graphene, such as a 58% increase in the Young's modulus and an improvement of almost 130% in strength. HFBM simulations were carried out for this system using for PVC a tensile strength of 25 MPa and a Young's modulus of 0.8 GPa, and considering various percentages of graphene fibers in the matrix. In this case too, three hierarchical levels are used for the simulations. Numerical results are compared with experimental data in figure 4, showing a good agreement. There is a linear increase in the Young's modulus for increasing percentages of graphene, at least for small loading values, which is the range that can be achieved experimentally. For higher percentages, experimentally found values of Young's modulus saturate, probably because of the aforementioned problems of an imperfect dispersion of graphene in the polymer matrix, however, but this effect cannot be captured by a 1D model, and 2D (or 3D) modelling is necessary, as described below.

Experimental and numerical results thus show that mechanical properties improve significantly even at very low graphene loading (usually <2%), with an increase of the tensile strength [20] and a decrease in elongation at break. This is due to the conflict between strength and toughness typical of artificial materials, which may possibly be solved through the use of hierarchical architectures, as happens in biological materials. This kind of problem can be effectively studied by numerical codes that may suggest strategies to follow experimentally. An example is the study of the effect of density and spatial overlapping of the reinforcements, which can highlight the effects of crack shielding or stress concentrations, obtaining configurations that maximize the average length of the traversing cracks, resulting in increased dissipated energy, at the cost of a limited reduction of strength, as shown in fig.5.

Another nanomaterial that has been the subject of many studies recently, due to its mechanical properties similar to graphene (but slightly lower: the

Young's modulus is approximately equal to 200 GPa) and a greater ease of synthesis and preparation is Graphene oxide (GO). In this case too, the effectiveness of the material as a reinforcement for composites has been studied, especially due to the relative ease of dispersion in polymers. Some specific cases of composites based on GO were therefore studied. One example is a gelatin matrix in the form of macroscopic fibers (fig.6). The high chemical affinity of the two materials hinders the renaturation of gelatin into collagen and gives a near ideal mixing in the GO-gelatin composite. With the addition of only 1% of GO an increase in Young's modulus greater than 50% is obtained and an increase of the fracture strength greater than 60%. Numerical simulations in this case are in good agreement with the experimental data and highlight the mechanism of progression of damage in the composite samples.

The simulations show that cracks develop at the nanoscale in the regions at the ends of the reinforcements due to stress concentrations, but their propagation is partially neutralized by the non-linear behavior of the matrix, which concentrates deformation and damage at the site of initial flaws, thus limiting further propagation. This type of behavior, shown in fig.6b, is consistent with the predictions in the literature [21].

The resulting stress-strain curves for different GO reinforcement percentages in the matrix (M0.5, M1, M1.5) are shown in fig.6c. A remarkable agreement is obtained with the experimental curves (fig.6d), with only a slight discrepancy in failure deformation in sample M1.5. The simulations correctly predict an increase in the elastic modulus before and after the yield point for increasing percentages of GO, as well as an increase in yield stress. At the same time, the simulations predict an increase in the embrittlement of the composite with increasing percentage of GO, as the strain to failure decreases.

In synthesis, the Trento's group has developed a hierarchical code for the industrial design of nanocomposites with optimized properties, not achievable by experimental trial and error.

RINGRAZIAMENTI/ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge the support of the European Research Council, ERC Ideas Starting Grant n. 279985 "BIHSNAM" and the ERC Proof of Concept grant no. 619448 "Replica2", and from the European Union Seventh Framework Programme under Grant Agreement No 604391 Graphene Flagship. FB is also funded by the project BIHSNAM.

All the mentioned figures refer to the Italian version

Fig.1: Graphene honeycomb structure and monolayer crumpling

Fig.2: Schematic representation of the procedure used in the hierarchical multiscale model (HFBM)

Fig.3: a) Typical simulated stress-strain curves for graphene nanoribbons; b) strength variation of graphene nanoribbons at different defect percentages

Fig.4: Increase in the Young's modulus by increasing graphene fractions in composite graphene-PVC (experimental data from [20])

Fig.5: Simulated stress-strain behavior of three nanocomposites having different reinforcement densities (color scale indicates the intensity of the Von Mises stress around the reinforcements in the different composites)

Fig.6: Results from [15]: a) TEM image of GO flakes deposited on the surface or partially embedded in the matrix of gelatin fibers; b) simulated damage evolution in the composite; c) experimental stress-strain curves for increasing percentages of GO (0 to 1.5%); d) corresponding numerical curves



NEWS - Abbiamo ampliato la gamma delle nostre proposte con

Specialità per compositi avanzati di **MARBOCOTE**:

SEALER HP 1000 N
DISTACCANTE HP7
CLEANER

Documentazione tecnica e campionature a richiesta.

MARBOCOTE
RELEASE TECHNOLOGY



Tavole epossidiche di

TRELLEBORG.

Epoxy Board EP 678

Epoxy Board EP 700

Epoxy Board TB 650

adesivi e mastici dedicati

SOLUZIONI NELLA COSTRUZIONE, DI MODELLI STAMPI E PROTOTIPI

I nostri Clienti operano nel settore: Compositi, Modellerie, Fonderia, Prototipazione, Meccanica, Industrial Design, Scenografie, Arredamento, Automotive, Nautica, Sport, ...

A loro forniamo:

Resine bicomponenti epossidiche, poliuretatiche, siliconiche. PU e Epoxy Board, adesivi, distaccanti, sealer, cariche, tessuti tecnici. Utensili, Filtri, Accessori, Strumenti, Attrezzature ...

www.resipol.com – info@resipol.com

resipol s.r.l.

Via Terracini, 15 – 20089 Rozzano P. Sesto, MI

Tel: (+39) 02 57 51 13 35 - 335 63 50 448

Telefax : 0039 02 89 200 283