

Aleksander Muc¹, Małgorzata Chwał²

Politechnika Krakowska, Wydział Mechaniczny, Instytut Konstrukcji Maszyn, al. Jana Pawła II 37, 31-864 Kraków

MODELE MECHANICZNE KOMPOZYTÓW Z UDZIAŁEM NANORUREK WĘGLOWYCH

Kompozyty wzmocnione nanorurkami węglowymi stanowią nową grupę materiałów, których rozwój zapoczątkowało odkrycie nanorurek węglowych przez Iijimę w 1991 r. W ostatnich latach obserwujemy gwałtowny rozwój badań tej nowej odmiany alotropowej węgla oraz możliwości jego zastosowania w różnych dziedzinach życia. Do niezwykłych właściwości nanorurek węglowych należy duża wytrzymałość i sztywność przy wymiarach rzędu nanometrów i małej gęstości. Ze względu na skalę opisywanych struktur (nano) często nie wystarczają już klasyczne teorie stosowane w mechanice lub mikromechanice, lecz wymagane jest korzystanie z metod fizyki ciała stałego lub mechaniki kwantowej. Celem pracy jest dokonanie przeglądu stosowanych modeli i koncepcji opisu właściwości mechanicznych nanorurek i kompozytów z udziałem nanorurek węglowych.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, kompozyty wzmocnione nanorurkami węglowymi, modele mechaniczne

MECHANICAL MODELS OF CARBON NANOTUBES BASED COMPOSITES

The discovery of carbon nanotubes by Iijima in 1991 has started experimental and theoretical studies in this area. Many researches have reported excellent mechanical properties of the nanotubes, i.e. high stiffness, high strength, low density and structural perfection. These exceptional properties of carbon nanotubes have opened wide field for using them in technological applications, e.g. as composites reinforcement. Usually the classical mechanical and micromechanical theories are not sufficient to describe nanostructures with the required accuracy so that it is necessary to use either the classical molecular dynamics relations or the quantum mechanics approach. The aim of the present paper is to review the mechanical models of carbon nanotubes (Tab. 3) and carbon nanotubes based composites (Tab. 4). Finally we compare these models by calculation the value of Young modulus for two different volume fraction of nanostructures: 10 and 20% (Fig. 3).

Key words: carbon nanotubes, carbon nanotubes based composites, mechanical models

WPROWADZENIE

Obecnie w wielu dziedzinach życia obserwujemy coraz szersze zastosowanie materiałów kompozytowych z uwagi na lepsze od materiałów tradycyjnych właściwości fizykochemiczne. Materiały kompozytowe, rozumiane jako wytwór człowieka będący połączeniem dwóch lub więcej składników (faz) o różnych właściwościach fizykochemicznych, charakteryzują się odmiennymi właściwościami od tworzących go faz. Składniki tworzące to: materiał wiążący, zwany osnową, oraz materiał polepszający właściwości mechaniczne osnowy, zwany umocnieniem lub zbrojeniem. Osnowa pełni rolę ośrodka przenoszącego obciążenia pomiędzy poszczególnymi cząstkami zbrojenia, wypełnia przestrzeń pomiędzy nimi, a ponadto zabezpiecza je przed szkodliwym wpływem otoczenia. Zbrojenie ma za zadanie przenosić obciążenia oraz zapewnić sztywność i wytrzymałość kompozytu. Standardowo właściwości mechaniczne materiału kompozytowego określone są wytrzymałością umocnienia, sztywnością osnowy oraz wytrzymałością połączenia na granicy zbrojenie-osnowa. Właściwości na granicy faz zależne są od sił

tarcia, spójności oraz możliwości reakcji chemicznych pomiędzy składnikami [2, 3]. Wiązanie na granicy faz ma przede wszystkim za zadanie efektywne przekazywanie obciążeń z jednego składnika materiału kompozytowego na drugi, aby zapobiec niekorzystnemu zjawisku koncentracji naprężeń. Dodatkowo właściwości połączenia na granicy faz nie powinny ulegać zmianom w trakcie procesu eksploatacji konstrukcji. Materiały kompozytowe mogą mieć osnowy metaliczne, ceramiczne lub polimerowe oraz umocnienia dyspersyjne, włókniste bądź cząstkami. Do cech wyróżniających materiały kompozytowe z całej grupy materiałów konstrukcyjnych należą między innymi:

- mały ciężar właściwy ρ powiązany równocześnie z dużą właściwą sztywnością (E/ρ) i wytrzymałością (R/ρ),
- wysoka odporność materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej lub ceramicznej na korozję,
- niskie przewodnictwo cieplne,
- odporność materiałów kompozytowych o osnowie ceramicznej na działanie wysokich temperatur,

¹ dr hab. inż., prof. PK, ² mgr inż.

- dobra odporność na pękanie i lokalne uszkodzenia materiałów kompozytowych o osnowie polimerowej.

Wspomniane powyżej elementy są nader istotne w problemach związanych z wytwarzaniem i eksploatacją materiałów kompozytowych nowej generacji, tzn. nanokompozytów. W tym aspekcie ważne jest dokonywanie właściwych podziałów i klasyfikacji rodzajów materiałów kompozytowych, wprowadzając ogólnie akceptowalne kryteria. W tabeli 1 przedstawiono jeden z podziałów sztucznych materiałów kompozytowych, wprowadzając jako kryterium wielkość umocnienia.

TABELA 1. Podział materiałów kompozytowych
TABLE 1. Classification of the composites materials

Opis	Materiały kompozytowe		
	nanokompozyt	mikrokompozyt	makrokompozyt
Wymiar umocnienia	10 ⁻⁹ m	10 ⁻⁶ m	10 ⁻³ m
Udział wagowy	1÷20%	5÷70%	30÷60%
Przykłady zastosowań	sondy chemiczne i genetyczne, sensory, superwytrzymałe materiały	stopy metaliczne, termoplasty utwardzane, wzmacnianie termoplastów i duroplastów, materiały spiekane	galwanizowana stal, wzmacniane struktury betonowe, wirniki helikopterów, narty, opony, taśmy przenośnikowe

Wiele prac [4-8] dowodzi, iż właściwości materiałów kompozytowych wzrastają, gdy wzrasta współczynnik kształtu umocnienia oraz gdy maleje jego wymiar poprzeczny. Wówczas rośnie siła oddziaływań między osnową a umocnieniem. Powyższy fakt spowodował poszukiwanie napełniaczy o strukturze w skali nanometrów i rozpoczęcie prac badawczych nad nową generacją kompozytów - nanokompozytami. W tabeli 2 zaprezentowano podział nanokompozytów ze względu na kształt umocnienia. Najczęściej spotykane osnowy nanokompozytów to materiały polimerowe.

TABELA 2. Kształty umocnienia nanokompozytów
TABLE 2. Forms of the nanocomposites reinforcement

Umocnienie	
Kształt	Materiał
nanorurki	węglowe, borowe, borowo-azotowe
nanodruty (nanowłókna)	węglowe
nanopłytki	krzemiany
nanocząstki	talk, kreda
nanopianki	wtrącenia gazowe

NANORURKI WĘGLOWE

Odkrycie dokonane w 1985 r. przez Croto, Smaleya i Curla [9] nowej odmiany alotropowej węgla o wielkości nanometrów nazwanej fulerem lub „węglową piłecz-

ką” spowodowało lawinowy rozwój badań w tej dziedzinie fizykochemii ciała stałego. Fulereny różnią się ułożeniem atomów węgla w sieci krystalicznej od znanego już diamentu i grafitu, a ich cząsteczki zbudowane są z dużej liczby atomów węgla począwszy od sześćdziesięciu (C₆₀, C₇₀ itd.) o unikatowej strukturze przestrzennej. Kolejnym postępowaniem w nauce było odkrycie przez Iijimę w 1991 r. nanorurek węglowych, a następnie nanokrystalitów węgla o strukturze cebulkowej oraz nanokapsulek węglowych. Nanorurki, jako nowa forma nanostrukturalnego węgla, mogą występować w formie jednościennej lub wielościennej o średnicy nawet poniżej 1 nm, a o długości wiele rzędów większej od średnicy. Nanorurki powstają z pasma struktury siatki grafitu wyciętego na ukos i zwiniętego w rulon bez szwu. Tak utworzone struktury mogą różnić się konfiguracją sześciokątnych pierścieni węglowych względem osi nanorurki, tzw. skrętnością (ang. *chirality*). Geometria nanorurki określona jest przez wektor chiralności C_b (rys. 1)

$$C_b = na_1 + ma_2 \quad (1)$$

gdzie a₁ i a₂ są wektorami jednostkowymi w dwuwymiarowej siatce sześciokątnej, a m i n oznaczają liczby naturalne, podające współrzędne sześciokąta na płaszczyźnie grafitowej i oznaczają sposób „zwinięcia” płaszczyzny w nanorurkę. Rozróżnia się trzy podstawowe grupy nanorurek jednościennych w zależności od kąta chiralności θ (ang. *chiral angle*):

- o konfiguracji armchair (ang. *armchair*), θ = 30°, m = n,
- o konfiguracji zygzakowej (ang. *zig-zag*), θ = 0°, m lub n = 0,
- o konfiguracji chiralnej (ang. *chiral*), 0° < θ < 30°, m ≠ n, rys. 1.



Rys. 1. Parametry geometryczne siatki heksagonalnej węgla [10]

Fig. 1. Geometric parameters of the hexagonal carbon lattice

Analiza teoretyczna poparta badaniami eksperymentalnymi wskazuje na możliwość istnienia nanorurek o różnej wielkości i skrętności, których zakończenia są odpowiednimi „czaszami” fulerenowymi. Do zamknięcia nanorurki wystarczają pięciokątne pierścienie węglowe. Duże zainteresowanie nanorurkami jest związane

z ich wyjątkowymi właściwościami mechanicznymi, chemicznymi, elektrycznymi, magnetycznymi i optycznymi, których nie posiada żaden z innych znanych materiałów konstrukcyjnych. Nanorurki węglowe są materiałem o bardzo małych rozmiarach (rzędu nm), małej gęstości (ok. $0,8 \text{ g/cm}^3$), dużej smukłości, a przy tym posiadają dużą sztywność (E ok. 1,1 TPa), dużą wytrzymałość na rozciąganie (R od 45 do 100 GPa), najwyższą odporność na zginanie, wysoką odporność termiczną (do 2800°C w próżni i do 750°C w powietrzu), wspaniałe właściwości elektryczne (mogą być półprzewodnikiem, jak i wykazywać bardzo dobrą przewodność elektryczną w zależności od konfiguracji atomów węgla w siatce krystalicznej) [11-15].

Autorów poniższego opracowania interesuje zastosowanie nanorurek węglowych jako materiału umacniającego, a za cel pracy postawiono sobie:

- przegląd modeli opisujących właściwości nanorurek węglowych oraz modeli mechanicznych stosowanych do opisu właściwości mechanicznych kompozytów wzmacnianych nanorurkami węglowymi,
- ocenę przydatności poszczególnych modeli do oszacowania właściwości mechanicznych nanorurek oraz kompozytów z udziałem nanorurek węglowych.

MODELE MECHANICZNE NANORUREK WĘGLOWYCH

Do opisu zachowania struktur węglowych w skali nano nie wystarczają już klasyczne teorie stosowane w mechanice lub mikromechanice. Konieczne jest wykorzystanie bardziej ogólnych zasad fizyki ciała stałego i rozpoczęcie budowy modelu opisu nanostruktur węglowych, a następnie nanokompozytów od rozważania potencjałów oddziaływań międzyatomowych. W przypadku nanostruktur węglowych stosuje się różne koncepcje, które przede wszystkim mają umożliwić określenie na drodze eksperymentalnej stałych materiałowych występujących w modelu. W tabeli 3 zestawiono modele stosowane do opisu właściwości mechanicznych nanorurek węglowych.

TABELA 3. Przykłady modeli mechanicznych nanorurek węglowych

TABLE 3. Examples of the carbon nanotubes mechanical models

Modele nanorurek węglowych	
Model	Rodzaj
fizyki ciała stałego	<ul style="list-style-type: none"> • potencjał Tersoffa-Brennera • potencjał Keatinga • potencjał Lennarda-Jonesa • bariery potencjału
mechaniki continuum	<ul style="list-style-type: none"> • belka • siatka • cylinder • powłoka

mechaniki kwantowej	<ul style="list-style-type: none"> • aproksymacja • gęstość energii • silne wiązania atomowe
---------------------	---

Modele fizyki ciała stałego

Do opisu oddziaływań pomiędzy atomami węgla w strukturze nanorurki najczęściej wykorzystuje się model oparty na potencjale Tersoffa-Brennera [10]. Model ten bazuje na równowadze sił międzyatomowych, które są obliczane z energii potencjalnej dwóch atomów, a następnie wzdłuż N-atomów danego układu. Ostatecznie wyliczane są stałe materiałowe występujące w modelu. Kolejny model zastosowany przez Overneya i współpracowników [16] wykorzystuje potencjał Keatinga, który uwzględnia dwa rodzaje deformacji atomów węgla, tj. rozciąganie sąsiednich dwóch atomów i zginanie opisywane oddziaływaniem trzech sąsiednich atomów. Stosując potencjał Keatinga, można wyznaczyć teoretycznie dla określonej nanostruktury węgla (w sensie geometrii i liczby atomów) częstotliwość drgań własnych, a następnie, wykorzystując stosowane w mechanice metody obliczenia stałych mechanicznych na podstawie widma częstotliwości drgań własnych, określić wartości modułów Younga na zginanie. Zhou i współpracownicy [17] oszacowali energię odkształcenia i moduł Younga, bazując na teorii barier potencjału (ang. *electronic band theory*). Uwzględniając wszystkie zajęte wiązania elektronowe, obliczyli oni całkowitą energię układu, a następnie podzielili ją na energię „zwinięcia”, rozciągania i zginania. Ostatecznie połączyli te trzy wartości z oszacowaniem bazującym na kontynualnej teorii sprężystości, otrzymując w ten sposób moduł Younga. Ważnym aspektem przy modelowaniu nanorurek węglowych są reakcje międzyatomowe. Do określenia tych reakcji stosuje się potencjał Lennarda-Jonesa [18, 19], bazujący na odległościach międzyatomowych, długościach wiązań oraz średnicach zderzeń. Zastosowanie tego potencjału daje duże wartości energii wiązań atomowych, a stosuje się go przeważnie, gdy odległości międzyatomowe są większe od $3,4 \text{ \AA}$.

Modele mechaniki continuum

Govindjee i Sackman [5] jako pierwsi zastosowali metody mechaniki continuum do oszacowania właściwości mechanicznych nanorurek węglowych. Pokazali, iż w celu uzyskania poprawnych wyników w skali nano należy ostrożnie stosować zasady mechaniki continuum, ponieważ właściwości materiału zależą silnie od jego wymiarów, podczas gdy continuum materiałowe z założeniem uwzględnia przekrój poprzeczny. W modelu belkowym (ang. *beam model*) [5, 16] nanorurka traktowana jest jak continuum materiałne i określana jest jej sztywność na zginanie. Model belkowy stosowany jest do opisu małych deformacji nanorurek węglowych. Daje on

dobrze wyniki w przypadku małych promieni nanorurki, natomiast nawet dla niewielkich odkształceń długich i cienkich rurek wnioski mogą być błędne [8]. W celu określenia stałych sprężystości dla nanorurek oraz ich zależności od cech struktury (tj. rozmiaru i chiralności) porównano właściwości nanorurek z właściwościami diamentu i grafitu. Lu [20] zaadaptował model siatkowy warstwy grafitowej (ang. *lattice model*). Model stosowany był z powodzeniem do oszacowania właściwości sprężystych grafitu. Reakcje międzyatomowe w pojedynczej warstwie węgla są aproksymowane do sumy par potencjałów między atomami. Lokalna struktura warstwy nanorurki jest konstruowana z odwzorowania wiernokątnego grafitowej warstwy na cylindrycznej powierzchni. Lu wnioskuje, że właściwości elastyczne nanorurek są takie same dla wszystkich nanorurek o promieniu większym od 1 nm. Pipes i współpr. [21] upraszczają podejście do oszacowania modułu Younga jednościennej nanorurki, bazując na sztywności warstwy grafitowej tworzącej nanorurkę. Yacobson i współpr. [22] badali niestateczność nanorurek węglowych poza zakresem sprężystym przy użyciu modelu powłokowego (ang. *shell model*), aby wyjaśnić deformacje nanorurek. Symulacje numeryczne wykazały, że nanorurki mają bardzo wysoką energię odkształcenia, wytrzymują olbrzymie naprężenia bez żadnych oznak kruchości, uplastyczniania czy atomowego przegrupowania, a zwiększenie obciążenia powoduje przeskok siatki węglowej w nowe, odwracalne położenie - bifurkacja. Każda zmiana kształtu nanorurki związana jest z nagłym obniżeniem energii układu i osobliwością na wykresie naprężenie-odkształcenie.

Modele mechaniki kwantowej

Modele nanorurek węglowych wykorzystujące mechanikę kwantową, ogólnie mówiąc, dają bardziej dokładne wyniki niż modele fizyczne ciała stałego, ale wymagają skomplikowanych obliczeń zmierzających do dokładnego rozwiązania równania Schrödingera. Ścisłe rozwiązanie możliwe jest jedynie dla ograniczonej liczby problemów i często wymaga wielu przybliżeń i założeń. Model aproksymacyjny zakłada, że elektrony są w niezmiennym stanie pochodzącym z ich średnich pozycji, która w rzeczywistości zmienia się bardzo szybko, porównywanym do ruchu jądra. Gdy jądro jest nieruchome, ruch elektronów może być rozpatrywany oddzielnie. W aproksymacji Hartree-Focka określenie stanu podstawowego uzyskuje się przez zastosowanie zmiennej cząstki ze znormalizowanym zbiorem funkcji falowych. Rozwiązanie równania polega na minimalizacji oczekiwanej wartości hamiltonianu H . Hamiltonian składa się tutaj z energii kinetycznej jednego elektronu i potencjału kulombowskiego jądra oraz z oddziaływań kulombowskich dwóch elektronów. Metoda aproksymacyjna daje dobre rezultaty dla układów

o odległościach międzyatomowych nie większych niż 3,3 Å (tzn. mniejszych od promieni nanorurek). Model gęstości energii został zaproponowany w pracy Hohenberga i współpr. [23]. Podstawowy stan energetyczny układu jest funkcją gęstości elektronowej, a w wielu przypadkach potencjał elektronowy, spowodowany przez pole zewnętrzne, pochodzi od jądra. Procedurę wyliczenia stanu energetycznego układu powiązaną ze stanem podstawowym pokazali również Kohn i współpr. [24]. Nazwali ją aproksymacją lokalnej gęstości (ang. *local-density approximation LDA*), ponieważ model gęstości energii z założenia koresponduje z jednorodnym gazem elektronowym. Powyższe założenie może być wadliwe, ale jedynie przy lokalnej niejednorodności spowodowanej obecnością jądra. Celem tej metody jest otrzymanie stanu podstawowego przez możliwość uwzględnienia zmian położenia cząstki (elektronu) poprzez wprowadzenie odpowiedniej postaci funkcji falowej stanowiącej rozwiązanie równania Schrödingera. Prowadzi do tzw. jednoelektronowego równania Schrödingera. Teoria ścisłych wiązań elektronowych (ang. *tight-binding method*) została zapoczątkowana przez Slatera i współpr. [25]. Zaletą tej metody jest możliwość uchwycenia dużo większego zakresu niż wyżej omawiane metody przy równoczesnym utrzymaniu większych dokładności niż w metodach fizyki ciała stałego. W metodzie ścisłych wiązań liniowa kombinacja orbitali atomowych przyjęta jest jako funkcja falowa. Całkowita energia elektronu może być wyliczona z hamiltonianu. Siły międzyatomowe są wyliczane wprost, bazując na twierdzeniu Hellmanna-Feynmana, a reszta procedury obejmuje klasyczną dynamikę molekularną. Całkowita energia układu jest sumą reakcji międzyatomowych oraz sumą energii obsadzonych orbitali. Problem polega na parametryzacji granic stosowalności hamiltonianu czy też transformacji z jednego układu do drugiego, np. kiedy jeden atom przeskakuje ze struktury diamentu do struktury grafitu, to natura sąsiadów ulega zmianie.

MODELE MECHANICZNE KOMPOZYTÓW Z UDZIAŁEM NANORUREK WĘGLOWYCH

Prowadzone obecnie prace badawcze w dziedzinie nanokompozytów węglowych zmierzają do opracowania tanich technologii wytwarzania nanorurek węglowych, ale także do eksperymentalnego i teoretycznego określenia ich właściwości fizykochemicznych. W tym rozdziale przedstawimy trzy modele opisujące właściwości nanokompozytów węglowych: model fizyczny oddziaływań atomowych, model stosujący metody mechaniki continuum oraz model numeryczny (tab. 4).

TABELA 4. Przykłady modeli kompozytów z udziałem nanorurek węglowych

TABLE 4. Models of the carbon nanotubes based composites

Modele nanokompozytów	Uwagi
modele fizyczne wykorzystujące teorie potencjału	silny wpływ promienia nanorurki na wartość modułu Younga
modele stosujące opisy mechaniki continuum	nie uwzględniają nieciągłości struktury wewnątrz nanorurki
modele numeryczne	nie uwzględniają oddziaływań na granicy faz

Modele fizyczne wykorzystujące teorie potencjału bazują na oddziaływaniach międzyatomowych w siatce heksagonalnej nanorurki oraz na jej geometrii. Podejście to stosuje relacje oddziaływań wyrażone poprzez potencjał Tersoffa-Brennera. Punktem wyjścia do rozważań jest definicja komórki elementarnej, tzn. nanorurki z otaczającą ją warstwą żywicy i traktowanie ich jako ciał jednorodnych - continuum materialne. Promień nanorurki węglowej R_n definiuje się jako funkcję długości wiązania atomów węgla b oraz parametrów siatki (m,n) - rys. 1:

$$R_n = \sqrt{3}(b/2\pi)\Delta \text{ [nm]}, \quad \Delta = \sqrt{m^2 + n^2 + mn} \quad (2)$$

W celu zdefiniowania efektywnych właściwości mechanicznych komórki elementarnej wprowadzany jest efektywny promień R_{ne}

$$R_{ne} = \sqrt{3}(b/2\pi)\Delta + v/2 \text{ [nm]} \quad (3)$$

gdzie v równe jest długości wiązań Van der Waalsa. Dla tak zdefiniowanej komórki wprowadzane są efektywne wartości modułów Younga. Moduł Younga, w kierunku osi nanorurki jednowarstwowej, określany jest z zależności

$$E = A/R_n + B \text{ [GPa]} \quad (4)$$

$$A = 429,6 \text{ GPa/nm}, \quad B = 8,42 \text{ GPa}$$

Natomiast moduł Younga E_n wyznaczony z porównania powierzchni zajmowanej przez nanorurkę i kompozyt ma postać

$$E_n = E(R_n/R_{ne})^2 = (AR_n + BR_n^2)/R_{ne}^2 \text{ [GPa]} \quad (5)$$

W wielu badaniach eksperymentalnych moduł Younga wyznaczany jest metodą zginania lub poprzez określenie częstotliwości rezonansowych. Prowadzi to oczywiście do rozbieżności z wartością modułu Younga wyznaczoną w próbie rozciągania. Z uwagi na to wprowadzono następującą zależność:

$$E_{nflex}/E_n = 1 + [(R_{ne} - v)/R_{ne}]^2 \quad (6)$$

Można powiedzieć, że im większe promienie nanorurek węglowych, tym większe różnice pomiędzy wartościami otrzymanywanych modułów Younga.

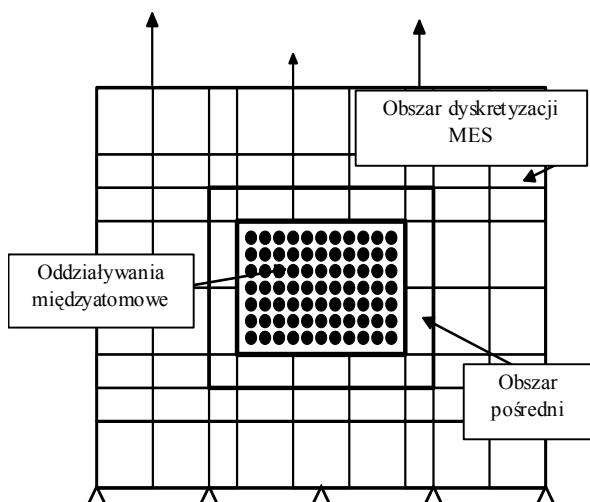
Modele stosujące opisy mechaniki continuum są bardziej zbliżone do fenomenologicznego podejścia inżynierskiego poprzez zastosowanie prawa mieszanin stwarzzonego z modelem Coxa. Model Coxa opisuje rozkład naprężeń wzdłuż rozciąganych włókien krótkich zatopionych w osnowie. Występuje tutaj oczywiste podobieństwo pomiędzy umocnieniem materiału kompozytowego włóknami krótkimi i nanorurkami. W modelu Johnsona i Birta [18] moduł Younga w kierunku nanorurek wyraża się wzorem

$$E = E_n V_n [1 - \{2 \tanh(\beta L/2)/\beta L\}] + (1 - V_n) E_o \text{ [GPa]} \quad (7)$$

$$\beta = \sqrt{H/\pi E_n r_o^2}, \quad H = 2\pi G_o / \ln(1/\sqrt{V_n})$$

gdzie V_n oznacza udział objętościowy nanorurek, r_o średni promień nanorurek, L ich średnią długość, E_n , E_o , G_o moduły Younga nanorurek, osnowy i moduł Kirchhoffa osnowy. Relacja powyższa wymaga jedynie informacji o podstawowych parametrach materiałowych zastosowanych nanorurek oraz żywic i może być łatwo stosowana we wszystkich obliczeniach inżynierskich.

Złożoność procesów fizycznych i form zniszczenia struktur wykonywanych z nanokompozytów wzmacnianych nanorurkami węglowymi stwarza konieczność ich analizy numerycznej. Niestety wymaga to odmiennej metodyki dyskretyzacji problemu szczególnie ze względu na konieczność połączenia efektów brzegowych na granicy struktury występujących w skali makro- i nanoskali, czyli oddziaływań międzyatomowych charakterystycznych do opisu nanostruktury węglowej. Koncepcję rozwiązania tego problemu zaproponowali Kwon i Jung [10], postulując podział struktury na dwa podobszary (rys. 2). Pierwszy obejmuje cały obszar struktury, na której wykonujemy klasyczną dyskretyzację MES problemu, traktując strukturę jako continuum materialne. Drugi obszar jest obszarem oddziaływań międzyatomowych, np. dla określonej siatki heksagonalnej występującej w nanorurkach. Zagadnienie to można rozwiązać numerycznie, przyjmując określoną postać oddziaływań międzyatomowych, np. w formie potencjału Tersoffa-Brennera.



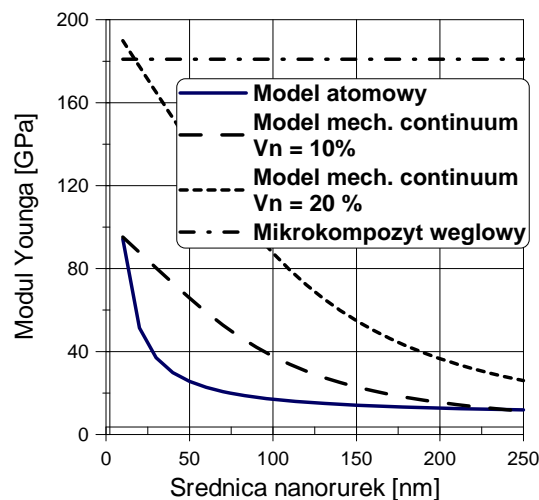
Rys. 2. Dyskretyzacja MES struktury wykonanej z kompozytu wzmocnionego nanorurkami węglowymi

Fig. 2. Coupling between the atomic and the finite element domains

Problem ten sprowadza się numerycznie do algebraicznego rozwiązania układu równań nieliniowych. Po numerycznym, niezależnym rozwiązaniu powyższych problemów dokonujemy ich sprzężenia w strefie nazwanej obszarem pośrednim. W obszarze tym wyznaczamy, jak zaburzenia siatki podstawowej MES deformują położenia atomów węgla. Następnie oceniamy wpływ wielkości sił reakcyjnych powstających w wyniku deformacji atomów na przemieszczenia podstawowej siatki MES struktury. Iteracyjnie powtarzamy powyższe procedury obliczeń aż do osiągnięcia wymaganej dokładności rozwiązania problemu w obszarze przejściowym. Jest to na pewno podejście zbliżające nas do rzeczywistych efektów występujących w nanostrukturach materiału kompozytowego, jednakże wadą jest brak uwzględnienia oddziaływań międzyatomowych na granicy faz umocnienie-osnowa.

PORÓWNANIE MODELI

W celu porównania modeli mechanicznych nanokompozytów węglowych oszacowano wartość modułu Younga dla dwóch różnych udziałów objętościowych nanorurek węglowych w kompozycie: 10 i 20%, (rys. 3). W modelach przyjęto nanorurki węglowe o średnicach od 10 do 250 nm, o długości 3000 nm zatopione w żywicy epoksydowej.



Rys. 3. Porównanie wartości modułów Younga

Fig. 3. Comparing of the Young modulus value

Widoczna jest analogiczna tendencja spadku wartości modułu Younga wraz ze wzrostem promieni nanorurek węglowych. Uzyskana wartość modułu Younga jest niższa od wartości uzyskiwanych dla klasycznych mikrokompozytów włóknistych (E ok. 180 GPa). Tak niska wartość E dla nanokompozytów spowodowana jest wieloma czynnikami, z których najważniejsze to nierównomierne rozproszczenie nanorurek w osnowie polimerowej, niekorzystne warunki powstające podczas deformacji materiału wzmocniającego, który w rzeczywistości jest siatkową strukturą trójwymiarową. Moduły Younga uzyskane z badań eksperymentalnych są dużo niższe niż ich wartości wynikające z modeli teoretycznych. Różnice spowodowane są wieloma założeniami wprowadzonymi w modelach mechanicznych nanostruktur węglowych, a niskie wartości modułu Younga uzyskane eksperymentalnie prawdopodobnie są wynikiem niewystarczającego przekazywania obciążenia z osnowy na umocnienie, czyli słabą jakością fazy pośredniej.

ZAKOŃCZENIE

Pomimo licznych prac badawczych w tej dziedzinie działania naukowe zmierzające do opracowania modeli mechanicznych nanorurek węglowych i wytwarzaniu z nich kompozytów znajdują się jeszcze w fazie wstępnej. Świadczy o tym przede wszystkim mnogość koncepcji i teorii. Z drugiej strony obserwuje się wyraźną poprawę prac eksperymentalnych tworzących podstawę do opracowań teoretycznych. Zarówno w dziedzinie badań eksperymentalnych, jak i w analizie teoretycznej następuje wyraźne odejście od klasycznych podejść stosowanych w dziedzinie mechaniki continuum. Wywołane jest to przede wszystkim skalą problemu zbliżonego do wymiarów oddziaływań atomowych, co stwarza istotne problemy w zakresie możliwości tworzenia podstaw

teoretycznych dla wielu zagadnień dotyczących nanokompozytów. W obecnej fazie rozwoju kompozyty z udziałem nanorurek węglowych nie mogą skutecznie konkurować ze znanymi już kompozytami, gdyż osiągają gorsze właściwości mechaniczne. Potencjalnie ta nowa generacja materiałów oferuje wiele możliwości, jednak wymaga poprawy technologii wytwarzania materiałów umacnianych nanorurkami węglowymi, które same w sobie posiadają właściwości mechaniczne nieosiągalne przez inne materiały włókniste.

LITERATURA

- [1] Iijima S., Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature* 1991.
- [2] Mazurkiewicz S., *Tworzywa niemetalowe*, Wyd. 2, Kraków 1993.
- [3] Muc A., *Mechanika kompozytów włóknistych*, Księgarnia Akademicka, Kraków 2003.
- [4] Chou T.-W., Thostenson E.T., Ren Z., Recent advancement in carbon nanotubes and their composites, *Proc. ICCM/13, Abstracts*, Beijing 2001.
- [5] Govindjee G., Sackman J.L., On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes, *Solid State Communications* 1999.
- [6] Hyla I., *Wybrane zagadnienia z inżynierii materiałów kompozytowych*, PWN, Warszawa 1978.
- [7] Królikowski W., *Nanokompozyty polimerowe*, IV Szkoła Kompozytów, Wisła 2003.
- [8] Srivastava D., Wei Ch., Cho K., Nanomechanics of carbon nanotubes and composites, *Appl. Mech. Rev.* 2003.
- [9] Huczko A., *Fulereny*, WN PWN, Warszawa 2000.
- [10] Kwon Y.W., Jung S., Atomistic model for static equilibrium problems, *Sixth International Conference on Computational Structures Technology*, Scotland 2002.
- [11] Lu J.P., Elastic properties of single and multilayered nanotubes, *J. Phys. Chem. Solids* 1997.
- [12] Saltysiak B., Johnson W.S., Kumar S., Zeng J., Nanofiber reinforcement of PMMA - the hope and the reality, *Proc. 17th ASC Conf.*, West Lafayette 2002.
- [13] Thostenson E.T., Chou T.W., Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002.
- [14] Thostenson E.T., Chou T.W., Processing, structure and properties of carbon nanotubes-based polymer composites, *Proc. 17th ASC Conf.*, West Lafayette 2002.
- [15] Qian D., Wagner G.J., Liu W.K., Yu M-F., Ruoff R.S., Mechanics of carbon nanotubes, *Appl. Mech. Rev.* 2002.
- [16] Overney G., Zhong W., Tomanek D., Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules, *Zeitschrift für Physik* 1993.
- [17] Zhou X., Zhou J.J., Ou-Yang Z.C., Strain energy and Young modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from energy-band theory, *Phys. Rev.* 2000.
- [18] Jones J.E., On the determination of molecular fields-i. From the variation of the viscosity of a gas with a temperature, *Proc. Roy. Soc.* 1924.
- [19] Jones J.E., On the determination of molecular fields-ii. From the equation of state of a gas, *Proc. Roy. Soc.* 1924.
- [20] Lu H., Roy S., Sampathkumar P., Ma J., Characterization of fracture behaviour of epoxy nanocomposites, *Proc. 17th ASC Conf.*, West Lafayette 2002.
- [21] Pipes R.B., Hubert P., Self-consistent geometry, density and stiffness of carbon nanotubes, *17th ASC Conference*, West Lafayette 2002.
- [22] Yacobson B., Samsonidze G., Atomistic theory of mechanical relaxation in fullerene nanotubes, *Carbon* 2000.
- [23] Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 1964.
- [24] Kohn W., Sham L.J., Self-consistent equations including exchange correlation effects, *Phys. Rev.* 1965.
- [25] Slater J.C., Koster G.F., Wave functions for impurity levels, *Phys. Rev.* 1954.

Recenzent
Zbigniew Rosłaniec