http://mechanics.journals.modares.ac.ir

مجله علمی پژوهشی
مهندسی مکانیک مدرس
دوره ۱۲ شماره ۵ دی ۱۳۹۱ ص ص ۱-۱۱

تاریخچه مقاله:
دریافت ۹۱/۳/۲۴
پذیرش ۹۱/۴/۲۲
ارائه در سایت ۹۱/۸/۳۰

مدل‌سازی فاز واسط در مواد نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله‌های کربنی به روش شبیه‌سازی چند مقیاسه

مهناز ذاکری[۱*]، مهدی شایانمهر[۲]، محمود مهرداد شکریه[۳]

۱- استادیار دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران
۲- دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی هوافضا، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران
۳- استاد دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
* تهران، صندوق پستی ۳۳۸۱-۱۶۷۶۵، m.zakeri@kntu.ac.ir

چکیده- مطالعهٔ اتصال بین نانولوله و رزین دربرگیرندهٔ آن، یکی از مسائل مهم در بررسی رفتار مواد نانوکامپوزیت تقویت شده با نانولوله‌های کربنی است. در این مقاله، نانولوله کربنی و رزین اطراف آن به صورت یک المان حجمی در نظر گرفته شده و رفتار مکانیکی آن با استفاده از روش اجزای محدود تحلیل می‌شود. برای مدل‌سازی اتصالات، از المان فنر غیرخطی استفاده شده و نیروی مؤثر بین نانولوله و رزین، بر اساس معادله لنارد- جونز تعیین می‌شود. ضخامت فاز واسط بین ۱/۷ تا ۳/۸ آنگستروم‌متر تغییر داده می‌شود تا تأثیر آن بر رفتار المان حجمی مطالعه شود. بارگذاری کششی المان حجمی به دو صورت انجام می‌شود تا اتصال کامل بین نانولوله و رزین بررسی شود. در ادامه، میزان مدول الاستیسیته طولی المان حجمی با نسبت منظریهای مختلف و ضخامت‌های مختلف فاز واسط محاسبه شده و با نتایج تئوری قانون اختلاط در حوزه میکرومکانیک مقایسه و ارزیابی می‌شوند. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که در نسبت منظری‌های بسیار کم، میزان مدول الاستیسیته نزدیک به مقدار آن برای رزین یا نانولوله منفرد است ولی با افزایش نسبت منظری عملکرد اتصالات بهتر شده و این مقدار به قانون اختلاط همگرا می‌شود.

کلیدواژگان: مدل‌سازی نانولوله کربنی، نانوکامپوزیت، فاز واسط، معادله لنارد- جونز.

Interface modeling of nanotube reinforced nanocomposites by using multi-scale modeling method

M. Zakeri[1*], M. Shayanmehr[2], M.M. Shokrieh[3]

1- Assist. Prof., Aerospace Eng., K. N. Toosi Univ. of Tech., Tehran, Iran
2- MSc Student, Aerospace Eng., K. N. Toosi Univ. of Tech., Tehran, Iran
3- Prof., Mech. Eng., Iran Univ. of Science and Tech., Tehran, Iran
* P.O.B. 16765-3381 Tehran, Iran. m.zakeri@kntu.ac.ir

Abstract- Studying of connection between a carbon nanotube (CNT) and its surrounding matrix is an important issue in investigation of the behavior of nanocomposites reinforced with carbon nanotubes. In this paper, the carbon nanotube and its surrounding matrix is considered as a volume element and its mechanical behavior is analyzed using finite element method. Interface joints are modeled utilizing nonlinear spring elements; and effective force between CNT and matrix is determined based on Lennard-Jones equation. The interface thickness is changed between 1.7-3.8Am, to study its effect on the volume element behavior. Tensile loading of volume element is applied in two ways to investigate the perfect connection between nanotube and matrix. Subsequently, tensile longitudinal elastic modulus of volume elements with different aspect ratios of nanotube and thickness of interface are calculated and compared with the results of rule of mixture theory in micro mechanics field. The results of this research indicate that for low aspect ratios, the amount of elastic modulus is near to individual resin or nanotube. But, increasing the aspect ratio causes the connections to be more efficient and results converge to rule of mixture.

Keywords: Carbon Nanotube Modeling, Nanocomposite, Interface, Lennard-Jones Equation.

۱- مقدمه

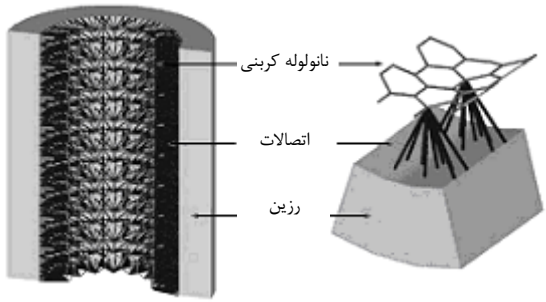
مواد مرکب با زمینهٔ پلیمری، مواد پیشرفته‌ای هستند که کاربرد گسترده‌ای در صنایع گوناگون دارند. در این مواد، پلیمر سازندهٔ زمینه دارای مدول برشی و استحکام کمتری در مقایسه با الیاف تقویت کننده می‌باشد. نانوکامپوزیت‌های کربن، معمولاً از زمینهٔ پلیمر و تقویت کننده نانولوله کربنی تشکیل شده‌اند. افزودن نانولوله‌های کربنی به زمینه موجب افزایش سفتی، چقرمگی و استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌ها خواهد شد [۱]. عمده کاربردهای سازه‌ای این نانوکامپوزیت‌ها در مصارف نظامی و هواپیماهای تجاری است که در طراحی آنها کاهش وزن نقش بسیار عمده‌ای دارد.

با توجه به پراکندگی وسیع داده‌های به دست آمده از شیوه‌های آزمایشگاهی، محققان زیادی مطالعات خود را معطوف روش‌های تئوری و عددی جهت شناسایی خواص مؤثر نانولوله‌ها کرده‌اند تا هم مشاهدات صورت پذیرفته توسط داده‌های آزمایشگاهی توجیه گردند و هم اطلاعات مورد نیازی که با شیوه‌های آزمایشگاهی قابل دستیابی نیستند، استخراج شوند. از اینرو تحقیقات زیادی در زمینه استخراج و مشخصه‌سازی خواص مکانیکی نانولوله‌های کربن به روشهای گوناگون انجام شده است [۴،۲].

از سوی دیگر، یکی از مسائل مهم در بررسی رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانولوله‌های کربنی، مطالعه اتصال بین نانولوله و رزین دربرگیرندهٔ آن است که به عنوان فاز واسط مطرح می‌شود. مطالعات بسیار محدودی فاز واسط را در قالب برهم‌کنش غیرپیوندی یا نیروهای ضعیف واندروالس در نظر گرفته‌اند. اما اغلب پژوهشگران، اتصال بین نانولوله و رزین اطراف آن را از نوع کامل و بی نقص تلقی کرده‌اند [۵]. برای مدل‌سازی دقیق این اتصالات، بسیاری از محققان از روش چند مقیاسه استفاده کرده‌اند [۸،۶]. نقطه شروع مدل‌سازی چند مقیاسه، در مقیاس نانو می‌باشد. مقیاس طول مؤثر در مقیاس نانو، قابلیت لحاظ کردن ابعادی معادل با ابعاد ذره تقویت کننده را دارا می‌باشد. روند حل در مدل‌سازی چند مقیاسه به این ترتیب است که اطلاعات خروجی هر مقیاس به عنوان ورودی برای مقیاس بالاتر بکار می‌رود، بدین ترتیب، خروجی مقیاس نانو به عنوان ورودی برای مقیاس میکرو استفاده می‌شود. با این روش می‌توان بخشی از نانوکامپوزیت حاوی رزین و نانولوله را به صورت یک المان حجمی در نظر گرفت، طوری که رفتار آن معرف رفتار نانوکامپوزیت باشد. المان حجمی معرف باید شامل نانو لوله کربنی، فاز واسط، و رزین اطراف آن باشد. شکل ۱ نمونه‌ای از المان حجمی حاوی اجزای تشکیل دهندهٔ نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد.

لیو و چن [۹] یک المان حجمی استوانه‌ای از نانوکامپوزیت را با استفاده از روش اجزای محدود و با فرض اتصال کامل در فاز واسط مدل کردند. ایشان نتایج این مدل‌سازی چند مقیاسه را با داده‌های آزمایشگاهی ارزیابی کردند. فیشر و همکاران [۱۰] نیز با ترکیبی از روش اجزای محدود و مدل‌های میکرومکانیکی، رفتار المانهای حجمی حاوی نانولوله مستقیم و منحنی را بررسی کردند. آیت اللهی و همکاران از روش چند مقیاسه برای مدل کردن نانولوله استفاده کرده‌اند [۱۱]. آنان برای مدل کردن نانو کامپوزیت، یک تیر معادل با در نظر گرفتن خواص نانولوله و ناحیه فاز واسط در نظر گرفتند. شکریه و رفیعی [۱۲] از مدل الاستیک خطی برای مدل کردن نانولوله استفاده کرده‌اند. در مدل‌سازی ایشان بر اساس روش چند مقیاسه، ناحیه اتصالات بین رزین و نانولوله توسط المان‌های فنر غیرخطی مدل شده و نتایج آن نزدیکی خوبی با نتایج تحلیلی نشان داد. ایدهٔ استفاده از المان حجمی معرف توسط سایر پژوهشگران نیز به کار رفته است [۱۴،۱۳].

در این مقاله، پیوند کربن-کربن در ساختار مولکولی نانولوله‌ها توسط المان تیر سه بعدی در مقیاس نانو مدل شده و با استفاده از روش اجزای محدود، در یک المان حجمی معرف از نانوکامپوزیتی با رزین پلیمری (اپوکسی) به عنوان عامل مقاوم‌ساز قرار می‌گیرند.



شکل ۱ شماتیک اجزای المان حجمی نانوکامپوزیت [۱۴]

برای شبیه‌سازی اتصال بین نانولوله کربنی و رزین، از روش

مدل‌سازی چندمقیاسه استفاده می‌شود. بدین منظور، نیروی پیوندهای واندروالسی میان اتمهای نانولوله و رزین با المان فنر غیرخطی بر اساس پتانسیل لنارد- جونز مدل می‌شود.

۲- نیروهای مؤثر در فاز واسط

به طور طبیعی، اتصال بین نانولوله و رزین پیرامون آن از طریق پیوندهای واندروالس صورت می‌پذیرد که نقش بسیار مهمی در انتقال بار از رزین اطراف به نانولوله دارد. عملکرد صحیح این اتصالات در فاز واسط، یک عامل بحرانی و حائز اهمیت در مقاوم‌سازی پلیمر به وسیله نانولوله است. سازه اتمی نانولوله کربن که از هیبریداسیون اتم‌های کربن به صورت sp^2 تشکیل شده است [۱۵]، امکان تشکیل پیوند کوالانت بین اتم‌های کربن نانولوله و مولکول‌های پلیمر اطراف را فراهم نمی‌آورد و اتصال تنها از طریق پیوندهای ضعیف واندروالس و الکترواستاتیک تحقق می‌یابد [۱۶].

برای توصیف روابط بین اتمی در بررسی پیوندهای واندروالس میان اتم‌های نانولوله و رزین ماده مرکب، از مکانیک کوانتومی استفاده می‌شود. بنابراین فقط حرکات آهسته (آهسته‌تر از ارتعاشات حرارتی) در اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌ها مورد بررسی قرار گرفته و از ساختار الکترونیکی داخلی صرف‌نظر می‌شود. اتم‌ها و مولکول‌ها به یکدیگر نیروهای درونی وارد می‌کنند که توسط مقادیر لحظه‌ای انرژی پتانسیل کل سیستم تعیین می‌شود. این پتانسیل‌ها عموماً به عنوان اطلاعات معلوم در نظر گرفته می‌شوند که یا به صورت آزمایشگاهی مشخص می‌شوند، و یا از طریق میانگین‌گیری از حرکت الکترون- والانس‌های میدان کلمب یون‌ها محاسبه می‌شوند که در محاسبه آنها از شیوه‌های کوانتومی استفاده می‌شود. راه‌حل‌های تحلیلی معادلات دینامیکی ذرات، تنها برای یک گروه محدود از مسائل مطلوب هستند و تنها برای سیستم‌هایی با درجات آزادی اندک امکان‌پذیرند [۱۷].

شیوه‌های عددی حل معادلات کلاسیک حرکت برای سیستم‌های چند ذره‌ای با پتانسیل‌های بین اتمی معلوم، قابل استفاده هستند و در حالت کلی با عنوان دینامیک مولکولی نامیده می‌شوند. دینامیک مولکولی سعی دارد تا روابط کوانتومی را در حیطه مکانیک کلاسیک توصیف کند. از اینرو با کمک گرفتن از معادلات دینامیک مولکولی، می‌توان پیوندهای بین اتمی را با المان‌های مکانیکی شبیه‌سازی کرد.

با توجه به این‌که نیروهای واندروالس از نوع نیروهای پایستار هستند، برای توصیف آنها از تابع پتانسیلی به شکل زیر استفاده می‌شود [۱۷]:

$$U = U(r_1, r_2, ..., r_N) \qquad (۱)$$

تابع U، انرژی پتانسیل سیستم نامیده می‌شود. مشتق جزئی U نسبت به مختصات ذره iام، نیروی برآیند اجزای متناظر را که توسط این ذره به خاطر پتانسیل U احساس می‌شود نتیجه می‌دهد. با توجه به این امر که سهم انرژی پیوندهای واندروالس در فاز واسط سه برابر در مرتبه ارقام بیشتر از انرژی پیوند الکترواستاتیک است، معمولاً الگوی اساسی در برهم‌کنش‌های دوبه‌دویی برهم‌کنش کوتاه برد در نظر گرفته می‌شود و از پیوندهای الکترواستاتیک در برابر واندروالس صرف‌نظر می‌شود.

۲-۱- برهم‌کنش کوتاه برد

برای یک جفت اتم یا مولکول خنثی الکتریکی، میدان الکترواستاتیک یون یا هسته اتمی دارای بار مثبت، به واسطهٔ محاط شدن هسته با ابر الکترونی منفی، خنثی می‌شود. مکانیک کوانتوم به ارزیابی حرکت الکترونی می‌پردازد و یک چارچوب فرضی در نظر گرفته و در آن یک چگالی احتمالی از الکترون‌ها (ابر الکترونی) ایجاد می‌کند. ابر الکترونی حاوی بار منفی است و با هستهٔ اتم که دارای بار مثبت است جاذبه مقطعی ایجاد می‌کند. این جاذبه با افزایش فاصله بین هسته و ابر الکترونی کاهش می‌یابد.

برای دستیابی به فواصل خاصی که به طول تعادلی یا طول پیوندی منسوب است، نیروی جاذبه موجود در هسته اتم‌ها یا یون‌ها به واسطهٔ نیروی دافعه ابر الکترونی متعادل می‌شود و طول مدنظر را ایجاد می‌کند. اما کاهش بیش از حد در فاصله اتمی منجر به رشد سریع برآیند نیروهای دافعه می‌شود.

متداول‌ترین مدل ریاضی برای بیان خواص جاذبه / دافعه در برهم‌کنش بین اتم‌ها و مولکول‌های خنثی، پتانسیل لنارد- جونز[1] است که با معادلهٔ (۲) بیان می‌شود:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad (۲)$$

که در آن r فاصلهٔ بین اتم‌ها و ε و σ پارامترهای واندروالس

1. Lennard - Jones (LJ)

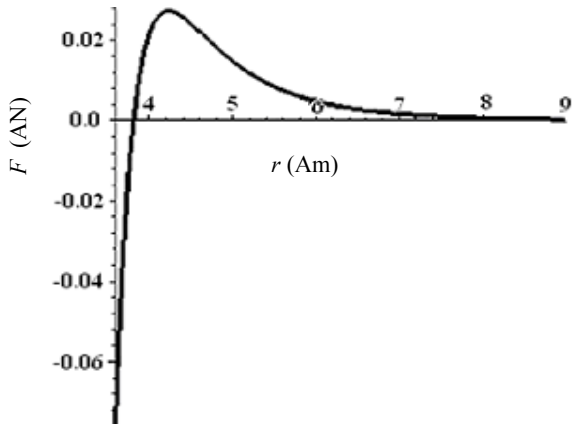
می‌باشند که برای اتم‌های کربن به ترتیب معادل ۰/۲۳۲ کیلوژول بر مول و ۰/۳۴ نانومتر هستند. طول پیوندی نیز برابر با $\rho = 2^{1/6}\sigma$ در نظر گرفته می‌شود [۱۷].

در رابطهٔ پتانسیل LJ، ترم اول بیانگر دافعهٔ بین اتمی است که در فاصله‌های جدایی کم تأثیر دارد و ترم دوم بیانگر جاذبهٔ پیوندی بین دو اتم یا مولکول است. در این مدل، برای محاسبه نیروهای واندروالس از معادله زیر استفاده می‌شود [۱۰]:

$$F_{LJ}(r) = -24\frac{\varepsilon}{\sigma}\left[2\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{7}\right] \qquad (۳)$$

در حالتی که فاصله اتمی r بزرگ باشد، پتانسیل کوتاه‌برد به صفر تنزل پیدا می‌کند. در چنین شرایطی می‌توان برای هر اتم جاری، برهم‌کنش ذره را تنها با نزدیکترین همسایگانش تخمین زد که فاصله آنها نیز نباید از شعاع بحرانی R بیشتر باشد. R شعاع میانبر پتانسیل است و مقدار آن معمولاً چند برابر فاصله معادل ρ می‌باشد.

در شکل۲ نمودار تغییرات نیروی لنارد- جونز بر حسب تغییرات فاصله بین اتم‌های کربن رسم شده است. از این نمودار مشخص است که نیروی واندروالس به شدت غیرخطی بوده، از دو ناحیه متمایز دافعه و جاذبه تشکیل شده است. چنانچه فاصله بین دو اتم از ۰/۸۵ نانومتر (۸/۵ آنگستروم متر) بیشتر شود، نیروی واندروالس نیز به سمت صفر میل می‌کند و می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.



شکل۲ تغییرات نیروی واندروالس لنارد- جونز برحسب فاصله بین اتمی

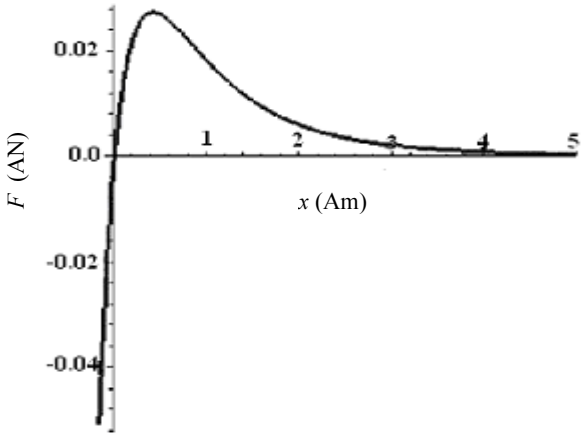
با توجه به شکل ۲، میزان فاصله‌ای که اتم‌های کربن در معادله لنارد- جونز در فاصله تعادلی و بدون نیرو قرار دارند برابر با ۳/۸ آنگستروم است ($\sqrt[6]{2}\sigma = 3.8$). لذا برای بدست آوردن معادله‌ای برحسب جابجایی، لازم است که مقدار این عدد از شعاع کم شود. در این صورت رابطهٔ (۳) به شکل زیر خواهد شد [۱۱]:

$$F(x) = -24\frac{\varepsilon}{\sigma}\left[2\left(\frac{\sigma}{x+\sqrt[6]{2}\sigma}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma}{x+\sqrt[6]{2}}\right)^{7}\right] \qquad (۴)$$

شکل ۳ نمودار نیرو بر حسب جابجایی را بر اساس رابطه (۴) نمایش می‌دهد.

۳- مدلسازی المان حجمی حاوی نانولوله

مدلسازی و تحلیل رفتار المان حجمی معرف نانوکامپوزیت، با استفاده از نرم افزار اجزای محدود انسیس[1]، انجام می‌گیرد. در این قسمت، جزئیات مدلسازی سه بخش مختلف این المان حجمی مشتمل بر نانولوله، رزین اطراف و اتصالات در فاز واسط ارائه می‌شود.



شکل ۳ تغییرات نیروی واندروالس لنارد- جونز برحسب جابجایی

۳-۱- مدلسازی نانولوله کربنی

در این پژوهش، نانولوله‌ای با ساختار زیگزاگ (۰و۱۵) مورد استفاده گرفته است که قطر نسبتا بالایی دارد. با انتخاب قطر بالا برای نانولوله، انحنای لوله کاهش یافته و از انحراف پیوند یا واپیچش در پیوندهای کربن-کربن جلوگیری می‌شود. برای مدل‌سازی، مختصات تمامی نقاط یا اتمهای کربن نانولوله مورد

1. ANSYS

نظر وارد نرم‌افزار اجزای محدود می‌شود و سپس پیوندهای کووالانسی با المان تیر مدل‌سازی می‌شوند. شکل ۴ نمونه‌ای از نانولوله‌های (۰و۱۵) و مدل‌سازی پیوند اتمهای کربن آن با استفاده از المان‌های تیر را نشان می‌دهد.

۳-۲- مدل‌سازی رزین اطراف نانولوله

در نانوکامپوزیتها، معمولا کسرحجمی نانولوله کربنی محصور در رزین از ۱ درصد تا ۱۰ درصد تغییر می‌کند [۱۸]. در این تحقیق میزان کسر حجمی نانولوله برابر با ۵ درصد از حجم کل در نظر گرفته می‌شود.

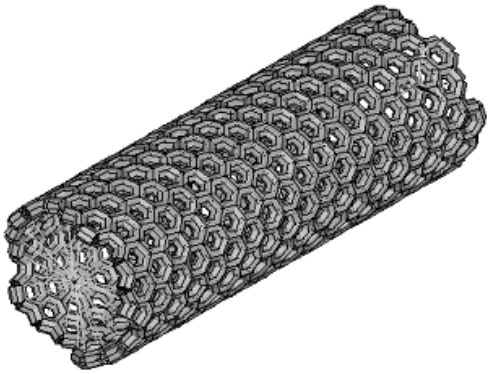
مادهٔ رزین از نوع اپوکسی با مدول الاستیسیتهٔ ۱۰ گیگا پاسکال و ضریب پواسون ۰/۳ درصد انتخاب شده است. برای مدل‌سازی رزین از المان مکعبی توپر ۹۵[1] استفاده شده است. این المان در حالت هندسه فضایی با ساختاری همگن شامل ۲۰ گره به کار می‌رود [۱۹]. شکل ۵ نمونه‌ای از مش‌بندی رزین در المان حجمی حاوی نانولوله را نشان می‌دهد.

۳-۳- مدل‌سازی اتصالات

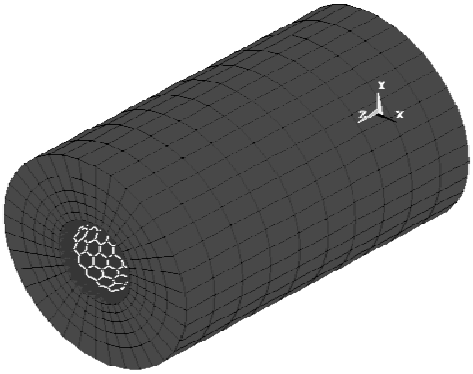
برای مدل‌سازی اتصالات، ابتدا باید ضخامت فاز واسط مشخص گردد. با توجه به اینکه ضخامت دیوارهٔ نانولوله کربنی برابر با ۳/۴ آنگستروم متر (Am) است، فرض می‌شود که اتم‌های کربن در دایره میانی این ضخامت واقع شده باشند. همچنین رزین نمی‌تواند به داخل نانولوله نفوذ کند و داخلی‌ترین لایه رزین، مقارن با سطح بیرونی نانولوله خواهد بود (شکل ۶). بدین ترتیب حداقل ضخامت ناحیه فاز واسط معادل با ۱/۷ آنگستروم متر می‌باشد.

از سوی دیگر، با توجه به شکل ۲ بیشترین فاصله‌ای که اتمهای کربن در معادله لنارد- جونز در فاصله تعادلی قرار دارند ۳/۸ Am است. بنابر این برای بررسی تأثیر ضخامت فاز واسط در این پژوهش، ضخامت فاز واسط در مدل‌سازی‌ها در محدودهٔ همین مقادیر تغییر داده می‌شود.

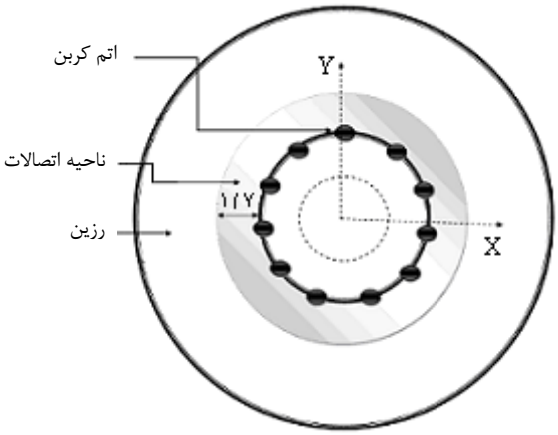
با توجه به ماهیت غیرخطی پیوند واندروالس، برای مدل‌سازی اتصالات از المان فنر غیرخطی استفاده می‌شود طوری که رفتار نمودار شکل ۳ را شبیه‌سازی کنند. چیدمان المانهای فنر بکار رفته برای اتصالات در فاز واسط در شکل ۷ نشان داده شده است. این المانها در تمام طول نانولوله ایجاد شده و فاز واسط را تشکیل می‌دهند. شکل ۸ نمونه‌ای از پوشش کامل نانولوله توسط اتصالات را نمایش می‌دهد.



شکل۴ نمایی از مدل اجزای محدود نانولوله که پیوند اتمهای کربن با استفاده از المان تیر برقرار شده است.



شکل ۵ مدل المان حجمی حاوی نانولوله و رزین

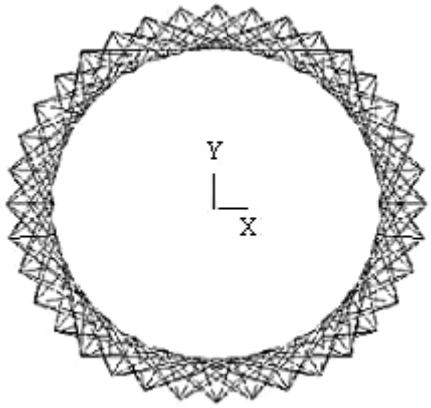


شکل ۶ نمای بالای المان حجمی حاوی نانولوله کربنی، فاز واسط و رزین

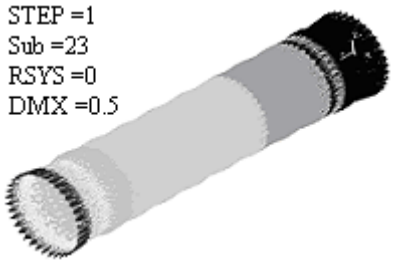
1. SOLID 95

در مدل‌سازی اتصالات، دو نکتهٔ مهم مورد توجه قرار گرفته است. اولین نکته، کم شدن تأثیر اتصالات پس از اعمال کرنش یا جابجایی طولی بر روی المان است. هنگامی که المان حجمی تحت بارگذاری قرار می‌گیرد، بسیاری از پیوندهای فاز واسط به دلیل افزایش طول به میزان فراتر از محدودهٔ اعمال نیرو، از بین می‌روند و پیوند جدید ایجاد نمی‌شود. زیرا بر اساس نمودار لنارد- جونز، نیروی اتم‌های کربن نانولوله با رزین اطراف به فاصله بین آنها بستگی داشته و با افزایش فاصله از حد مشخصی به بعد، نیرو به سمت صفر میل می‌کند. هر چند برخی از محققین از روشهای حل دینامیکی برای مدل کردن پیوندهای جدید پس از اعمال بار استفاده کرده‌اند، اما این روشهای حل بسیار پیچیده و زمان‌بر هستند و در برخی موارد مانند مرجع [۲۰]، روش پیشنهاد شده قادر به مدل‌سازی دقیق و صحیح در طولهای کوتاه نانولوله نمی‌باشد [۱۰].

برای برطرف کردن این مشکل، باید راهکاری اتخاذ شود که پس از اعمال جابجایی و کرنش در سیستم، تعداد پیوندها از میزان واقعی آن کمتر نشود. برای این منظور، یک شعاع پوشش[1] برای اتصالات در نظر گرفته شده است.



شکل ۷ چیدمان المانهای فنر ناحیه اتصالات در محیط نانولوله



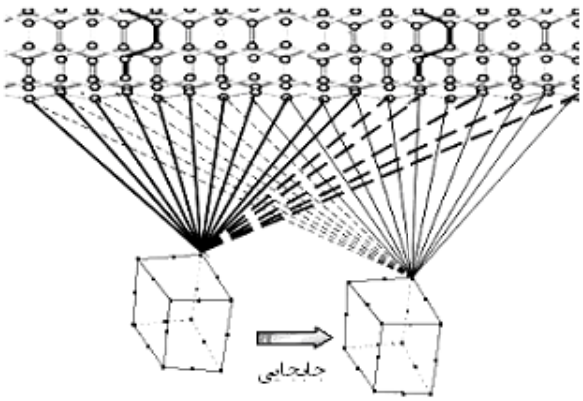
شکل ۸ پوشش کامل نانولوله توسط اتصالات فاز واسط

1. Cutoff Radius

بدین معنا که هنگام مدل‌سازی، المانهای فنر معرف پیوند واندروالس میان اتم‌های کربن-کربن، میان اتم‌هایی با فاصله بیشتر از مقدار مؤثر در رابطه لنارد- جونز نیز ایجاد می‌گردد. در واقع، در آغاز بارگذاری و اعمال کرنش‌های بسیار کم، بسیاری از این اتصالات فنری به دلیل فاصله زیاد بین اتمها (فواصل بیش از ۰/۸۵ آنگستروم)، غیرفعال بوده و هیچ نیرویی به هم وارد نمی‌کنند. اما با افزایش کرنش و جابجایی نسبی بین رزین و نانولوله، فنرهای فعال قبلی از فاصله مؤثر دور گشته و به دلیل صفر شدن نیرو در آنها، غیر فعال می‌شوند در حالیکه با تغییر فاصله بین اتمها، بخشی از فنرهایی که قبلا غیر فعال بوده‌اند، وارد عمل می‌شوند و پیوندهای جدید برای اعمال نیروی اتصال بین نانولوله و رزین برقرار می‌شود.

در شکل ۹ طرحی از اتصالات ایجاد شده میان نانولوله و یک المان مکعبی رزین نشان داده شده است. در این شکل خطوط ضخیم و توپر بیانگر پیوندهای فعال در حالت اولیه بوده و خطوط ضخیم خط چین، نشانگر پیوندهای غیر فعال حالت اولیه است. همچنین خطوط باریک توپر و خط چین به ترتیب بیانگر پیوندهای فعال و غیر فعال در حالت ثانویه (پس از جابجایی نسبی المانهای رزین) است.

دومین نکتهٔ قابل توجه در مدل‌سازی اتصالات، پیوندهای واندروالسی میان اتمهای کربن نانولوله با اتمهای غیرکربن موجود در رزین اپوکسی اتصالات است. رزین اپوکسی شامل مجموعه‌ای از اتم‌ها از جمله کربن و اکسیژن است که بر اساس رابطهٔ لنارد- جونز، این اتم‌ها همواره تحت یک میدان خاص به هم نیرو وارد می‌کنند. بنابر این، پیوند واندروالس اکسیژن– کربن نیز در اتصالات وجود دارد.



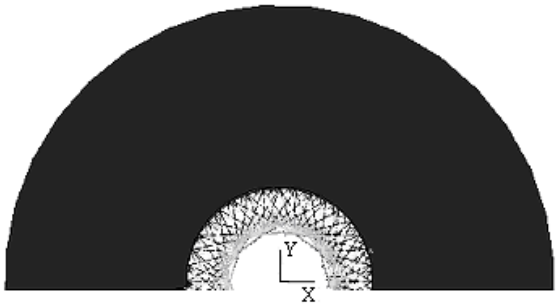
شکل ۹ نمایش نحوهٔ عملکرد المانهای فنر در شعاع پوشش

برای وارد کردن تأثیر این پیوندها در مدل، به جای استفاده از معادله پتانسیل لنارد- جونز برای پیوند اکسیژن-کربن که حجم محاسبات و فشردگی ناحیه اتصالات را بالا می‌برد، می‌توان میزان پیوندهای کربن-کربن را افزایش داد تا فقدان پیوند اکسیژن-کربن را جبران کند. به همین دلیل برای مدل کردن رزین از المانهای مکعبی ۲۰ گرهی استفاده شده و با بررسی نتایج حاصل از مدلهای مختلف، مساحت رویهٔ هر المان در مجاورت نانولوله، ۳ برابر شش ضلعی‌های نانولوله انتخاب شد تا المانهای رزین بقدر کافی ریز باشند.

پس از مدل شدن اتصالات، المان حجمی نانوکامپوزیت کامل شده و مورد تحلیل قرار می‌گیرد. در شکل ۱۰ مقطع برش خورده‌ای از یک المان حجمی نشان داده شده است که نانولوله در قسمت داخلی آن قرار گرفته و اتصالات بین آن با رزین اطراف، بطور کامل برقرار می‌باشد.

۳-۴- بارگذاری المان حجمی

برای اعمال کشش محوری بر المان نانوکامپوزیت، یک انتهای آن توسط قیود تکیه‌گاهی ثابت شده و بر انتهای دیگر آن جابجایی کوچکی به مقدار ۱ آنگستروم متر اعمال می‌شود. همانطور که قبلاً اشاره شد کیفیت اتصالات و عملکرد صحیح آنها نقش مهمی در رفتار نانوکامپوزیت دارد. از اینرو در این تحقیق، اعمال بار بر المـــان حجمی به دو صورت انجام گرفته و نتایج آنها با مدل تئوری قانون اختلاط[1] برای محاسبهٔ مدول یانگ طولی مادهٔ مرکب مقایسه می‌شود.



شکل ۱۰ نمای برش خورده المان حجمی شامل نانولوله کربنی، رزین و اتصالات فاز واسط

۱- حالت بارگذاری اول (نوع A): در این نوع بارگذاری، جابجایی کششی یکنواخت فقط به گره‌های المانهای رزین اعمال می‌شود. بدین معنی که بار اعمال شده بر نانوکامپوزیت مستقیماً به نانولوله وارد نشده و انتقال بار یا جابجایی به نانولوله فقط از طریق اتصالات فاز واسط انجام می‌شود. بنابر این در صورت عملکرد ناقص اتصالات، تأثیر نانولوله بر رفتار کلی المان حجمی کمرنگ خواهد شد.

۲- حالت بارگذاری دوم (نوع B): در این نوع بارگذاری، جابجایی کششی یکنواخت بر تمام گره‌های انتهای المان حجمی اعمال می‌شود. بدین ترتیب علاوه بر رزین، نانولوله نیز مستقیماً تحت بار خارجی قرار می‌گیرد که در صورت انتخاب صحیح پارامترهای هندسی مدل، نشان دهندهٔ اتصال کامل بین رزین و نانولوله است.

۴- بررسی نتایج تحلیل اجزای محدود

در این قسمت، ابتدا تأثیر ابعاد نانولوله و نیز تأثیر شعاع پوشش بر رفتار المان حجمی بررسی می‌شود تا مقادیر مناسبی از این پارامترها برای ادامهٔ پژوهش انتخاب گردد. سپس مدل های نهایی بر اساس این مقادیر ایجاد شده و نتایج حاصل از آنها با نتایج تئوری مقایسه می‌شود.

۴-۱- نسبت منظری نانولوله

نسبت منظری نانولوله کربنی (نسبت طول به قطر)، پارامتر مهمی در فرآیند مدل‌سازی و تحلیل است. زیرا افزایش آن سبب افزایش تعداد المانها و گره‌ها در تمام اجزای مدل المان حجمی شده و حجم محاسبات و زمان تحلیل اجزای محدود را به شدت افزایش می‌دهد. از سوی دیگر، کاهش بیش از حد نسبت منظری سبب ضعیف شدن اتصالات و نیز افزایش تأثیرگذاری شرایط مرزی بر رفتار نانولوله خواهد شد. بهمین جهت، ابتدا باید نسبت منظری مناسب برای مدل کردن نانولوله انتخاب گردد، طوری که نیازی به افزایش زیاد در طول نانولوله نباشد. بدین منظور، رفتار تنش- کرنش در پنج مدل المان حجمی شامل نانولوله‌هایی با طول یکسان و نسبت منظری‌های ۱ تا ۵، مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت.

نمودار تنش برحسب کرنش (شکل ۱۱) نشان می‌دهد که تا حدود کرنش ۲/۴ درصد، هر پنج نمونه بصورت خطی رفتار می‌کنند و پس از آن رفتارها بتدریج غیرخطی می‌گردد.

1. Rule of Mixture

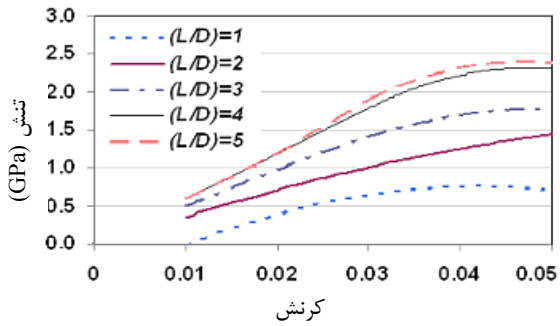
کمترین میزان شیب منحنی در ناحیه خطی، مربوط به نسبت منظری ۱ است و با افزایش نسبت منظری، رفتار المان تغییر کرده و شیب در ناحیه خطی افزایش می‌یابد.

همان‌طور که از نمودارها ملاحظه می‌شود، با افزایش نسبت منظری از ۴ به ۵، رفتار المان حجمی در ناحیه خطی تغییر نمی‌کند. این همگرایی بدین معنی است که تأثیر طول محدود بر رفتار مدلها از بین رفته و نیازی به افزایش نسبت منظری به مقادیر بالاتر از ۵ نمی‌باشد. از اینرو در ادامهٔ این پژوهش، این نسبت منظری برای مدل‌سازی‌ها در نظر گرفته می‌شود.

۴-۲- تأثیر شعاع پوشش

پیش از این شرح داده شد که برای جلوگیری از کاهش تعداد اتصالات فنری در فاز واسط، المانهای غیرفعالی به مدل اضافه می‌شوند که پس از اعمال کشش، امکان فعال شدن آنها وجود دارد. برای مدل‌سازی صحیح فاز واسط، لازم است که تأثیر شعاع پوشش این المانهای فنر بر رفتار المان حجمی بررسی شده و مقدار مناسبی برای آن در نظر گرفته شود.

بدین منظور، چهار المان حجمی نانوکامپوزیت با نسبت منظری ۵ برای نانولوله و ضخامت ۱/۷ آنگستروم متر برای فاز واسط با فرض اتصال کامل بین نانولوله و رزین، مدل شده و مقادیر متفاوتی برای شعاع پوشش اتصالات آنها در نظر گرفته شد. رفتار تنش-کرنش این المانها در نمودارهای شکل ۱۲ ارائه شده است. شیب این منحنیها در نواحی خطی و غیرخطی به عنوان مدول الاستیسیته مماسی در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

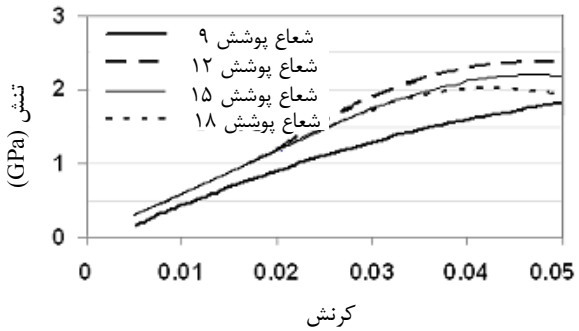


شکل ۱۱ نمودار تغییرات تنش-کرنش با فرض شعاع پوشش ۱۵ Am و ضخامت ۱/۷ Am برای فاز واسط

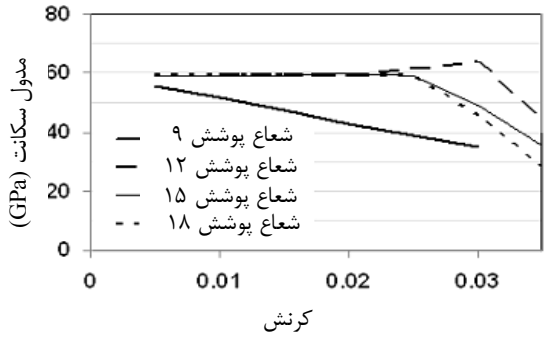
از شکلهای ۱۲ و ۱۳ ملاحظه می‌شود که برای شعاع پوشش ۹ Am، تغییرات تنش برحسب کرنش کاملا غیرخطی است و مدول الاستیسیته مماسی همواره روند کاهشی دارد.

بنابر این با انتخاب این مقدار برای شعاع پوشش، تعداد المانهای فنری فعال پس از اعمال کشش کاهش یافته و این امر باعث کاهش سفتی اتصال می‌شود که خطای زیادی در تحلیلها ایجاد خواهد کرد. اما انطباق نمودارها برای مقادیر بالاتر شعاع پوشش نشان می‌دهد که تا حدود کرنش ۲/۲ درصد، رفتار المان‌ها کاملاً خطی و مشابه یکدیگر است. پس از آن تا کرنش ۲/۵ درصد، رفتار المانها به تدریج غیرخطی شده و در نهایت، مقدار مدول مماسی به سرعت کاهش می‌یابد. با توجه به اینکه رفتار المانها در ناحیهٔ خطی برای شعاع پوشش‌های ۱۵ Am، ۱۸ و ۲۲ یکسان است، مقدار ۱۵ آنگستروم متر برای شعاع پوشش مناسب بوده و نیازی به افزایش آن و استفاده از المانهای فنر بیشتر در مدل‌سازی فاز واسط نمی‌باشد.

پس از انتخاب شعاع پوشش مناسب، تأثیر ضخامت ناحیه فاز واسط بر مدول یانگ طولی المان (E) بررسی می‌شود. برای ارزیابی و صحت‌سنجی نتایج، مقادیر حاصل از مدل‌سازی با نتایج مدل تئوری قانون اختلاط در حوزهٔ میکرومکانیک مقایسه می‌شوند. در ادامه، رابطهٔ این تئوری برای محاسبه مدول یانگ طولی به اختصار معرفی می‌گردد.



شکل ۱۲ نمودار تغییرات تنش بر حسب کرنش با فرض نسبت منظری ۵ برای نانولوله و ضخامت ۱/۷ Am برای فاز واسط



شکل ۱۳ نمودار تغییرات مدول مماسی بر حسب کرنش

۴-۳- قانون اختلاط برای محاسبهٔ مدول یانگ طولی مواد مرکب در مقیاس

در مقیاس میکرو مکانیک، روابط تئوری برای تعیین مدول یانگ کششی معادل برای ماده مرکبی متشکل از رزین و الیاف پیوسته، تابعی از مدولهای یانگ هر جزء و نسبت حجمی آنها است. متداولترین مدل تئوری مورد استفاده جهت محاسبه مدول یانگ طولی برای یک مادهٔ کامپوزیت، قانون اختلاط است. قانون اختلاط برای محاسبه مدول یانگ طولی بصورت زیر بیان می‌شود [۲۱]:

$$E = E_f v_f + E_m v_m \qquad (۵)$$

که در آن E، E_f، E_m، v_f و v_m به ترتیب بیانگر مدول کششی کامپوزیت، مدول کششی الیاف، مدول کششی رزین، کسر حجمی الیاف و کسر حجمی رزین می‌باشد.

۴-۴- تأثیر ضخامت فاز واسط بر مدول یانگ طولی

همانگونه که قبلا بیان شد، حداقل ضخامت ناحیه فاز واسط معادل با ۱/۷ Am است. اما بسته به کیفیت اتصال نانولوله به رزین، این مقدار می‌تواند تا ۳/۸ Am افزایش یابد. شکل ۱۴ تأثیر ضخامت فاز واسط را بر مدول الاستیسیته طولی در ناحیهٔ خطی نشان می‌دهد. در این شکل نمودار تغییرات مدول یانگ برای دو حالت بارگذاری A و B رسم شده و با نتایج قانون اختلاط مقایسه شده است. ملاحظه می‌شود که در هر سه حالت با افزایش ضخامت فاز واسط، سفتی اتصال کمتر شده و مدول یانگ طولی شروع به کاهش می‌کند. در ضخامت ۱/۷ آنگستروم بیشترین میزان مدول، مربوط به حالت دوم بارگذاری است که بیانگر اتصال کامل است. اما با افزایش ضخامت فاز واسط، نتیجهٔ قانون اختلاط بیشتر از نتایج مدل‌سازی حاضر می‌شود. علت این امر می‌تواند به عدم محاسبهٔ حجم فضای میان رویه در قانون اختلاط مربوط باشد.

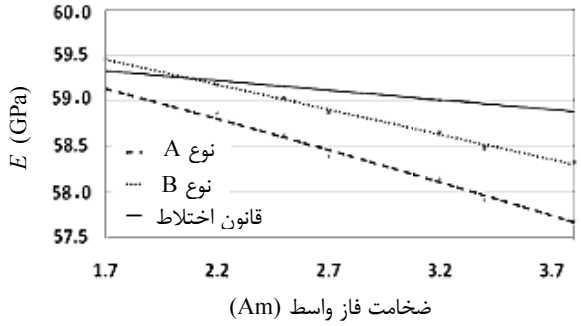
در مورد بارگذاری نوع A، تفاوت بیشتری با نتایج قانون اختلاط وجود دارد، گرچه شیب تغییرات آن تقریباً مشابه حالت دوم بارگذاری است. در واقع با افزایش ضخامت فاز واسط، نیروی مؤثر بین اتمهای نانولوله و رزین کمتر شده و با ضعیفتر شدن اتصالات، انتقال بار از رزین به نانولوله به خوبی صورت نمی‌گیرد. البته در مجموع، تأثیر ضخامت فاز واسط بر سفتی المان حجمی چندان قابل توجه نبوده و تغییرات مدول یانگ طولی با افزایش ضخامت این ناحیه از ۱/۷ Am به ۳/۸ Am حداکثر به ۲/۴ درصد می‌رسد که مربوط به بارگذاری نوع اول است.

۴-۵- تأثیر نسبت منظری بر مدول یانگ طولی

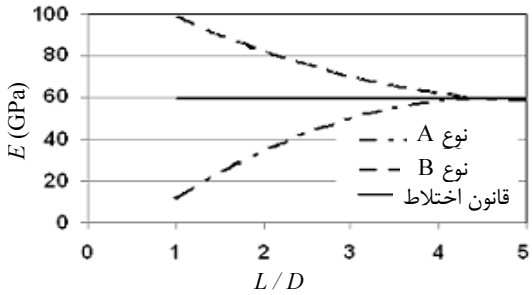
بررسی تأثیر نسبت منظری بر رفتار نانولوله در بخش (۱-۵) نشان داد که انتخاب نسبت منظری ۵ برای مدل‌سازی نانولوله مناسب است. در این بخش، تأثیر نسبت منظری بر مدول یانگ طولی برای المانهای حجمی با فرض شعاع پوشش ۱۵ آنگستروم‌متر و ضخامت فاز واسط ۱/۷ Am تحت بارگذاری نوع A و B، با نتایج تئوری حاصل از قانون اختلاط مقایسه می‌شود.

نمودار شکل ۱۵ نشان می‌دهد که در حالت اول بارگذاری، برای مقادیر بسیار کم نسبت منظری نانولوله کربنی محصور در رزین اپوکسی، میزان مدول طولی بسیار اندک و نزدیک به مقدار آن برای رزین اپوکسی است. زیرا در نسبت منظری بسیار کم، فاز واسط ضعیف بوده و انتقال بار از رزین به نانولوله به خوبی انجام نمی‌گیرد. بهمین جهت سفتی مادهٔ مرکب عمدتا ناشی از سفتی رزین است و نانولوله، تأثیر چندانی در تقویت آن ندارد. اما با افزایش نسبت منظری، اتصالات بیشتری وارد عمل شده و تأثیر نانولوله در تحمل بار، بیشتر می‌شود. با افزایش نسبت منظری نانولوله، میزان مدول یانگ افزایش پیدا می‌کند و درحدود نسبت منظری ۵، این میزان به مقدار پیش‌بینی شده بر اساس قانون اختلاط می‌رسد و قابل قبول می‌باشد.

در حالت بارگذاری دوم، ابتدا مدول یانگ طولی بسیار بالا ناشی از تأثیر زیاد مدول طولی نانولوله است که این امر نیز به دلیل ضعیف بودن فاز واسط است.



شکل ۱۴ تغییرات مدول یانگ طولی برحسب ضخامت فاز واسط برای نانولوله با نسبت منظری ۵



شکل ۱۵ تغییرات مدول یانگ طولی برحسب نسبت منظری در مقایسه با نتایج قانون اختلاط

با افزایش نسبت منظری نانولوله، مدول یانگ مادهٔ مرکب به مقدار مدول الاستیسیته حاصل از رابطه اختلاط نزدیک شده و درحدود نسبت منظری ۵، به نتایج تئوریک همگرا می‌شود. بنابر این، انتخاب نسبت منظری ۵ برای مدل‌سازی المان حجمی، از نظر انتقال بار بین رزین و نانولوله نیز انتخاب مناسبی بوده و با شواهد تئوری همخوانی دارد.

۵- جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در این مقاله رفتار کششی یک المان حجمی از نانوکامپوزیت حاوی رزین اپوکسی و نانولوله کربنی، با استفاده از روش اجزای محدود مدل‌سازی و تحلیل شد. نتایج این تحلیلها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- رفتار این مادهٔ مرکب با نسبت منظری‌های مختلف برای نانولوله، تا حدود کرنش ۲/۴ درصد خطی بوده و پس از آن به تدریج غیرخطی می‌شود.

۲- با افزایش نسبت منظری نانولوله از ۱ تا ۵، مدول الاستیسیته طولی المان نانوکامپوزیت در ناحیه خطی تغییر می‌یابد و به میزان مدول یانگ محاسبه شده بر اساس قانون اختلاط نزدیک می‌شود. بعد از نسبت منظری۴، رفتار المان تقریباً بدون تغییر می‌شود. نتایج به‌دست آمده با فرض نسبت منظری ۵ برای نانولوله کربنی، همخوانی کاملی با نتایج تئوری داشته و بنابر این، این نسبت منظری مقدار مناسبی برای مدل‌سازی یک المان حجمی خواهد بود.

۳- برای مدل‌سازی فنرهای غیرفعال اولیه، چند مقدار مختلف از شعاع پوشش در نظر گرفته شد. ملاحظه شد که برای شعاع پوشش زیر ۱۵ آنگستروم‌متر، تغییرات تنش-کرنش رزین حاوی نانولوله بصورت غیرخطی است. برای شعاعهای پوشش ۱۵Am و بالاتر، رفتار کششی تا کرنش ۲/۵ درصد بصورت خطی است. ولی با افزایش بیشتر شعاع پوشش، تعداد المانهای مورد نیاز و در نتیجه حجم و زمان محاسبات عددی افزایش خواهد یافت. بنابراین مقدار ۱۵Am می‌تواند انتخاب مناسبی برای شعاع پوشش اتصالات باشد.

۴- با افزایش ضخامت فاز واسط، میزان مدول الاستیسیته به مقدار ناچیزی افت می‌کند که مشابه با تغییرات مدول الاستیسیته در قانون اختلاط (شکل ۱۴) است. روند کاهش مدول الاستیسیته با افزایش ضخامت برای حالت بارگذاری اول و دوم تقریباً دارای شیب یکسانی است. اما در بارگذاری نوع دوم میزان مدول الاستیسیته همواره اندکی بیشتر از بارگذاری نوع اول است.

۵- در این تحقیق دو حالت بارگذاری در نظر گرفته شد و ملاحظه گردید که با انتخاب نسبت منظری ۵، در هر دو حالت بارگذاری نتایجی مشابه برای مقدار E بدست می‌آید. بدین معنا که در بارگذاری حالت اول که نیرو فقط به رزین وارد می‌شود، اتصالات مدل شده در فاز واسط، بار را بطور کامل به نانولوله انتقال می‌دهند. در نتیجه المان حجمی همانند حالت دوم که بار به هر دو جزء رزین و نانولوله وارد می‌شود، رفتار می‌کند. این نتیجه بیانگر عملکرد صحیح اتصالات مدل شده در این تحقیق، برای انتقال بار در نسبت منظری ۵ است.

۶- فهرست علایم

D	قطر نانو لوله (Am)
E	مدول کششی کامپوزیت (Pa)
E_f	مدول کششی الیاف (Pa)
E_m	مدول کششی رزین (Pa)
L	طول نانو لوله (Am)
v_c	سرعت نور ($m.s^{-2}$)
V_{LJ}	پتانسیل لنارد- جونز
ε	پارامتر واندروالس (Am)
σ	پارامتر واندروالس ($kJmol^{-1}$)
ρ	طول پیوندی (Am)
v_f	کسر حجمی الیاف
v_m	کسر حجمی رزین

۷- مراجع

[1] Andrew R., Weisenberger M.C., "Carbon Nanotube Polymer Composites", *Corrent Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 8, 2004, pp. 31-37.

[2] Salvetat J.P., Briggs G.A.D., Bonard J.M., Bacsa R.R., Kulik A.J., Stöckli T., Burnham N.A., Forró L., "Elastic and Shear Modulus of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes", *Phys Rev Lett*, Vol. 82, No. 5, 1999, pp. 944–7.

[3] Yu M.F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S., "Strength and Breaking Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes under Tensile Load", *Science,* Vol. 287, 2000, pp. 637–640.

[4] Lu Q., Bhattacharya B., "The Role of Atomistic Simulations in Probing the Small-Scale Aspects of Fracture – A Case Study on a Single-Walled Carbon Nanotube", *Engineering Fracture Mechanics*, Vol. 72, 2005, pp. 2037–2071.

[5] Gibson R.F., *Principles of Composite Material Mechanics*, CRC Press, 2nd Edition, 2007, pp. 97-134.

[6] Luo D.M., Wang W.X., Takao Y., "Effects of the Distribution and Geometry of Carbon Nanotubes on the Macroscopic Stiffness and Microscopic Stresses of Nanocomposites", *Comp Sci and Tech*, Vol. 27, 2007, pp. 2947–2958.

[7] Tserpes K.I., Papanikos P., Labeas G.N., Pantelakis Sp.G., "Multi-Scale Modeling of Tensile Behavior of Carbon Nanotube-Reinforced Composites" *Theoretical and Appl Frac. Mech*, Vol. 49, No. 1, 2007, pp. 51-60.

[8] Spanos P.D., Kontsos A. "A Multiscale Monte Carlo Finite Element Method for Determining Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites", *Prob Eng Mech*, Vol. 23, Issue 4, 2008, pp. 456-470.

[9] Liu Y.J., Chen X.L. "Evaluations of the Effective Material Properties of Carbon Nanotube-Based Composites Using a Nanoscale Representative Volume Element", *Mech of Mat*, Vol. 35, No. 1, 2003, pp. 69–81.

[10] Fisher F.T., Bradshaw R.D., Brinson L.C. "Fiber Waviness in Nanotube-Reinforced Polymer Composites-I: Modulus Predictions Using Effective Nanotube Properties", *Comp Sci and Tech*, Vol. 63, 2003, pp. 1689–1703.

[11] Ayatollahi M.R., Shadlou S., Shokrieh M.M., "Multiscale Modeling for Mechanical Properties of Carbon Nanotube Reinforced Nanocomposites Subjected to Different Types of Loading", *Composite Structures*, Vol. 93, 2011, pp. 2250–2259.

[12] Shokrieh M.M., Rafiee R., "On the Tensile Behavior of An Embedded Carbon Nanotube in Polymer Matrix with Non-Bonded Interphase Region", *Composite Structures*, Vol. 92, No. 3, 2010, pp. 647–652.

[13] Ostoja-Starzewski M., "Material Spatial Randomness: From Statistical to Representative Volume Element", *Probabilistic Engineering Mechanics*, Vol. 21, No. 2, 2006, pp. 112–32.

[14] Lau K.T., Chiparab M., Linga H.Y., Hui D., "On the Effective Elastic Moduli of Carbon Nanotubes for Nanocomposite Structures", *Composites-Part B: Eng*, Vol. 35, No. 2, 2004, pp.95-101.

[15] Sinnott S.B., "Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes", *J. Nanoscience and Nanotechnology,* Vol. 2, No. 2, 2002, pp.113–123.

[16] Bahr J.L., Tour J.M., "Covalent Chemistry of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Journal of Materials Chemistry,* Vol. 12, 2002, pp. 1952–8.

[17] Lui W.K., Kaprov E.G., Park H.S., *Nano Mechanics and Materials: Theory, Multiscale Methods and Applications*. Wiley, 2006.

[18] Mori T., Tanaka K., "Average Stress in Matrix and Average Elastic Energy of Materials with Misfitting Inclusions", *Acta Metallurgica*, Vol. 21, No.5, 1973, pp. 571-575.

[19] *ANSYS Theory Manual*, ANSYS Inc., Europe 2009.

[20] Odegard G.M., Gates T.S., Wise K.E., Park C., Siochi E.J., "Constitutive Modeling of Nanotube–Reinforced Polymer Composites", *Composites Science and Technology*, Vol. 63, 2003, pp. 1671-1687.

[21] Kaw A.K., *Mechanics of Composite Materials*, 2nd Ed., USA, CRC Press, 2006.