NUMERIČKO MODELIRANJE MEHANIČKOG PONAŠANJA NANOKOMPOZITNIH STRUKTURA

Brčić, Marino

Doctoral thesis / Disertacija

2012

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Rijeka, Faculty of Engineering / Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:190:338604

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Image not found or type unknown

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Engineering

Image not found or type unknown

DIGITALNA KNJIŽNICA

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

NUMERIČKO MODELIRANJE MEHANIČKOG PONAŠANJA NANOKOMPOZITNIH STRUKTURA

Doktorska disertacija

Marino Brčić

Rijeka, 2012.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
TEHNIČKI FAKULTET

NUMERIČKO MODELIRANJE MEHANIČKOG PONAŠANJA NANOKOMPOZITNIH STRUKTURA

Doktorska disertacija

Marino Brčić

Mentor: Red. prof. dr. sc.Marko Čanađija

Rijeka, 2012.

Sveučilište u Rijeci
TEHNIČKI FAKULTET
-Fakultetsko vijeće-
Klasa: 602-04/07-02/4
Ur. br.: 2170-57-43-07-15
Rijeka, 03. prosinca 2007.

Fakultetsko vijeće Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, na svojoj 4. (4.) u akad. god. 2007./08./09./10., održanoj 30. studenog 2007., donijelo je sljedeću

ODLUKU

Sukladno izvješću Stručnog povjerenstva, u sastavu: izv. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing., red. prof. dr. sc. Josip Brnić, dipl. ing., red. prof. dr. sc. Ivo Alfirević, dipl. ing. (FSB Zagreb), prihvaća se tema doktorskog rada pristupnika ***Marina Brčića, dipl. ing. strojarstva*** pod radnim naslovom: ***"Numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura".***

Mentorom se imenuje izv. prof. dr. sc. Marka Čanađiju, dipl. ing.

Dekan

Red. prof. dr. sc. Tonči Mikac, dipl. ing.

Dostaviti:
1. Marino Brčić, dipl. ing.
2. Mentor, red. prof. dr. sc. Marko Čanađija
3. Služba studentske evidencije, ovdje
4. Pismohrana FV, ovdje

Sažetak

U ovom je radu predstavljeno numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih materijala, zasnovano na računalnoj homogenizaciji kao višerazinskoj metodi modeliranja. Kao uvod, dana je kratka povijest nanomaterijala i teorijska pozadina o ugljičnim nanocijevima i numeričkom modeliranju istih. Također, dana je teorija o kompozitnim materijalima, budući se na teoriji kompozita zasniva i teorija nanokompozitnih materijala. Posebna pozornost obraćena je međudjelovanju između osnovne matrice nanokompozitnog materijala i ugljične nanocijevi kao poboljšanja te je predstavljen način numeričkog modeliranja takvih međudjelovanja koji se najvećim djelom zasnivaju na slabim van der Waals vezama. U svrhu analize tih međudjelovanja razvijen je i poseban program, koji na osnovu zadanih parametara omogućuje modeliranje veze između matrice nanokompozita i nanocijevi ili između dva različita sloja unutar višestrukih ugljičnih nanocijevi. Problem modeliranja nanokompozitnih struktura je višerazinski problem, stoga je dio rada posvećen višerazinskim metodama, gdje je veća pažnja posvećena računalnoj homogenizaciji prvog reda. Upravo je na računalnoj homogenizaciji prvog reda i upotrebi reprezentativnog volumnog elementa baziran program za numeričko modeliranje nanokompozita. U svrhu verifikacije programa, dana su 4 modela nanokompozitnih materijala, različitih karakteristika, a dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima drugih autora.

Abstract

A method for the numerical modelling of mechanical behaviour of nanocomposite materials, which is based on computational homogenization as a multiscale method, is presented in this work. As an introduction, a brief history of the nanomaterials and theoretical background about the carbon nanotubes and numerical modelling of the carbon nanotubes is presented. Also, the theory about composite materials is given, since it is also the basis of the nanocomposite materials theory. A special attention is devoted to the nanocomposite matrix and reinforcement interaction. A method of numerical modelling of those interactions, which are mainly based on the weak van der Waals forces, is presented. An algorithm is developed for analysis of those interactions, which enables modelling of bonds between nanocomposite matrix and nanotubes or between two different layers of multiwalled carbon nanotubes, based on input parameters. Since the problem of modeling nanocomposite structures is a multiscale problem, one part of this work is dedicated to multiscale modeling methods, especially to the first order computational homogenization. Computational homogenization and representative volume element are the basis of the presented software for numerical modelling of the nanocomposites. For the purpose of the software verification, 4 models of the nanocomposite material, with different characteristics, are presented. Obtained results are compared with the results from the other authors.

Predgovor

Želio bih se zahvaliti mentoru, red. prof. dr. sc. Marku Čanađiji, na vodstvu tijekom trajanja poslijediplomskog studija i istraživanja koje je prethodilo ovom radu i na korisnim sugestijama te pregledu predloženog rukopisa doktorske disertacije. Njegovo iskustvo i sposobnost usmjeravanja na sagledavanje problema na nov način bilo je od dragocjene pomoći. Također, ovim putem želio bih izraziti zahvalnosti i red. prof. dr. sc. Josipu Brniću, predstojniku Zavoda za tehničku mehaniku na sugestijama koje su me poboljšale kao znanstvenika, ali i kao osobu.

Rad na ovom istraživanju ne bi bio moguć bez potpore Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske temeljem projekta br. 069-0691736-1737 pod naslovom "Numerička analiza odziva konstrukcija za određena područja eksploatacije" s red. prof. dr. sc. Josipom Brnićem kao glavnim istraživačem.

Suradnja s kolegama i prijateljima sa Zavoda za tehničku mehaniku Tehničkog fakulteta u Rijeci posebno me je zadužila. Njihovo znanje i potpora bila je dodatni izvor snage pri izradi ove disertacije. Boravak i istraživački rad na fakultetu Vysoké učení technické v Brnu, Češka, oplemenili su me novim i korisnim spoznajama bitnim u izradi ovog rada. Ovaj je četveromjesečni boravak realiziran putem znanstvenog projekta (069-0691736-1737), a u okviru potpisane *ERASMUS* razmjene između Sveučilišta u Rijeci

(Tehnički fakultet u Rijeci/Zavod za tehničku mehaniku) i Sveučilišta u Brnu (Vysoké učení technické v Brnu/Zavod za mehaniku).

Veliku zahvalnost dugujem i svojoj obitelji, roditeljima i sestri koji su mi bili potpora kroz školovanje i život. Konačno, zahvaljujem se supruzi Andrijani, sinu Mihaelu i kćeri Luciji na njihovom strpljenju, razumijevanju i ohrabrivanju kroz cijeli poslijediplomski studij. Zajedno su učinili bezbrojne žrtve i ustupke tijekom izrade ovog rada, u nadi da će ugledati svjetlo dana. Stoga je ova disertacija posvećena njima.

Sadržaj

1. **Uvod** **1**

2. **Nanomaterijali – dosadašnje spoznaje** **5**

3. **Ugljične nanocijevi** **11**

3.1. Podjela nanocijevi 11

3.2. Vrste jednostrukih ugljičnih nanocijevi 14

3.3. Konačnoelementni model ugljične nanocijevi 18

4. **Nanokomopozitni materijali** **23**

4.1. Uvod u kompozitne materijale 23

4.2. Podjela kompozitnih materijala 24

4.2.1. Kompoziti poboljšani česticama 26

4.2.2. Kompoziti poboljšani vlaknima 28

4.2.2.1. Uzdužna elastična svojstva 32

4.2.2.2. Poprečna elastična svojstva 35

4.2.2.3. Ravninski modul smicanja 37

4.2.3. Odnosi između naprezanja i deformacija jednosmjernih vlaknastih kompozita 39
4.2.3.1. Općeniti anizotropni materijali 39
4.2.3.2. Ortotropni materijali 42
4.2.3.3. Poprečno izotropni materijali 43
4.3. Uvod u nanokompozite 47
4.3.1. Nanokompoziti poboljšani česticama 49
4.3.2. Nanokompoziti poboljšani nanopločama 49
4.3.3. Nanokompoziti poboljšani nanovlaknima 50
4.3.4. Pregled nanokompozita s obzirom na materijal matrice 53
5. **Modeliranje interakcije** **55**
5.1. Van der Waals veze 55
5.2. Modeliranje van der Waals veza 58
5.2.1. Nelinearni zakon kohezije ugljične nanocijevi i matrice 59
5.3. Van der Waals veze u višestrukim ugljičnim nanocijevima 61
6. **Višerazinsko modeliranje** **65**
6.1. Uvod u višerazinsko modeliranje 65
6.1.1. Osnovna podjela višerazinskih metoda 66
6.2. Računalna homogenizacija kao redoslijedna višerazinska metoda 67
6.3. Računalna homogenizacija prvog reda 69
6.3.1. Osnovne karakteristike razina 69
6.3.2. Osnovni principi računalne homogenizacije 70
6.3.3. Reprezentativni volumenski element (RVE) 71
6.4. Dvorazinsko modeliranje 72

6.4.1. Rubni uvjeti na nano razini 72

6.4.1.1. Rubni uvjeti definirani pomakom 73

6.4.1.2. Periodički rubni uvjeti 74

6.4.2. Mikroskopski tenzor naprezanja 76

6.4.3. Mikroskopska kondenzirana matrica krutosti 79

6.4.3.1. Jednadžba sustava RVE-a 80

6.4.3.2. Kondenzirana matrica krutosti RVE-a 80

6.4.3.3. Mikroskopska matrica krutosti 82

6.4.4. Postupak dvorazinske računalne homogenizacije 84

7. **Numeričke simulacije** **87**

7.1. Osnovne značajke programa NanoFem 87

7.2. Primjeri jednostruke nanocijevi 90

7.2.1. Modeliranje kovalentnih veza 90

7.2.2. Primjer i verifikacija modela 91

7.3. Primjer i verifikacija modela višestruke nanocijevi 95

7.4. Primjeri višerazinskog modeliranja nanokompozitnih struktura 99

7.4.1. Priprema i osnovne osobine mikro modela i RVE-a 99

7.4.1.1. Model nanokompozita – nanocijev 5, 5 – usmjerena orijentacija 102

7.4.1.2. Model nanokompozita – nanocijev 5, 5 – nasumična orijentacija 109

7.4.1.3. Model nanokompozita – nanocijev 5, 5 – 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija 113

7.4.1.4. Model nanokompozita – nanocijev 5, 5 – 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija 117

7.4.1.5. Model nanokompozita – nanocijev 10, 10 – jedan element u mikro mreži 119

7.4.2. Usporedba rezultata 123

7.4.3. Model nanokompozita – nanocijev 10, 10 – jedan element u mikro mreži – savršena interakcija 125

8. Zaključak 129

Popis literature 131

Popis oznaka i simbola 143

Popis slika 147

Popis tablica 151

Životopis 155

1. Uvod

Otkrićem ugljičnih nanocijevi (engl. c*arbon nanotubes*) 1991. godine [1] započela je era novih nanotehnologija. Velika se važnost pritom daje novim materijalima, nanomaterijalima. Jedan od osnovnih nanomaterijala su svakako ugljične nanocijevi, koje posjeduju izuzetna svojstva, kao što su vlačna čvrstoća, električna i termička svojstva i kemijska stabilnost. Te njihove značajke uvelike pridonose poboljšanju mehaničkih svojstava osnove tj. matrice kompozitnog materijala i razvoju novih vrsta kompozita – nanokompozita.

Od početaka korištenja u vojnoj industriji za vrijeme drugog svjetskog rata pa sve do komercijalizacije u zrakoplovnoj i auto industriji u drugoj polovici prošlog stoljeća, kompozitni materijali postali su najrašireniji materijal korišten u inženjerske svrhe zbog svojih iznimnih svojstava. Njihova osnovna prednost u odnosu na monolitne materijale su visoka čvrstoća i krutost te duži zamorni vijek trajanja. Dodatne prednosti iskazuju se u vidu bolje otpornosti na hrđanje i habanje, poboljšana temperaturna svojstva i toplinska provodljivost te bolja zvučna izolacija. Samim time i ideja o upotrebi ugljičnih nanocijevi za izradu nanokompozitnih materijala, s poboljšanim mehaničkim svojstvima, dolazi kao logičan sljedeći korak.

Kako se radi o nanokompozitima, gdje je barem jedan od materijala korištenih u izradi kompozita, reda veličine nanometra, vidljivo je da se radi o dvije različite duljinske

razine. Mehanička je svojstva novih nanomaterijala vrlo teško odnosno nemoguće odrediti korištenjem klasičnih načina i metoda modeliranja, upravo zbog te razlike u razinama. Također, vrlo je teško vršiti i eksperimentalna istraživanja te se računalno modeliranje i višerazinske metode (eng. *multiscale methods*) modeliranja nameću kao sasvim logičan izbor. Uporabom višerazinskih strategija modeliranja premostit će se makroskopske tj. mikroskopske, s jedne strane, te nanoskopske veličine i vrijednosti s druge strane.

U ovom se radu daje teorija o višerazinskom modeliranju nanokompozitnih materijala poboljšanih ugljičnim nanocijevima. Poseban osvrt dan je na dvorazinsku računalnu homogenizaciju prvog reda, budući je ta metoda osnova novog načina numeričkog modeliranja nanokompozitnih materijala. Računalna homogenizacija prvog reda korištena je u modeliranju nanokompozita, no u ovoj je disertaciji po prvi put predstavljena metoda modeliranja nanokompozita, bazirana na računalnoj homogenizaciji prvog reda, gdje je u reprezentativnom volumenskom elementu nanocijev modelirana pomoću grednih konačnih elemenata, kao prostorna okvirna konstrukcija. Također, po prvi puta se u obzir uzima i nelinarno međudjelovanje između matrice nanokompozita i nanocijevi i to pomoću posebno modeliranih štapnih konačnih elemenata. Razvijen je softver koji u tu svrhu koristi spomenutu metodu. Motivacija za izradu programa na temelju računalne homogenizacije, rezultat je upravo nedostatak dostupnih metoda i postupaka koji se temelje na mehanici kontinuuma, a ne molekularne dinamike, za proračun mehaničkog ponašanja nanokompozita. Autorova želja je da izrađeni softver posluži kao temelj budućeg komercijalnog programa za modeliranje nanokompozitnih struktura i materijala ili barem da vlastiti program posluži kao uspješan dodatak na postojeće konačnoelemente programe. Potrebno je naglasiti da su ulazni podaci te sam model, na mikro i nano razini, pripremljeni u komercijalnom konačnoelementnom softveru.

Rad je organiziran u osam poglavlja, kako slijedi.

Drugo poglavlje predstavlja kratki pregled dosadašnjih istraživanja na području nanomaterijala. Poseban naglasak dan je na području ugljičnih nanocijevi i nanokompozitnih materijala, njihovoj kratkoj povijesti te dosadašnjim pokušajima modeliranja istih.

U trećem se poglavlju daju detaljnija teorijska razmatranja o ugljičnim nanocijevima i podjela po vrstama. Dani su osnovni izrazi koji karakteriziraju takvu jednu nanostrukturu. U ovom poglavlju predstavljen je i način numeričkog modeliranja ugljičnih nanocijevi primjenom metode konačnih elemenata i zakona mehanike kontinuuma. Dane su osnovne karakteristike grednog konačnog elementa pomoću kojeg se modelira nanocijev.

Nanokompoziti su dio velike obitelji kompozitnih materijala. Četvrto poglavlje posvećeno je upravo kompozitnim materijalima. Tako je poglavlje podijeljeno u dva dijela. Uvodni dio, gdje je dan teorijski pregled kompozitnih materijala, zajedno s osnovnim konstitutivnim jednadžbama koje karakteriziraju svaki kompozitni materijal te drugi dio posvećen uvodu u nanokompozitne materijale, s kratkim pogledom na osnovnu podjelu i vrste nanokompozita, s obzirom na oblik poboljšanja i vrstu materijala matrice kompozita.

Peto poglavlje posvećeno je interakciji između osnovnog materijala budućeg nanokompozita i njegovog poboljšanja tj. nanocijevi. Kako je zaključeno da su van der Waals veze osnova međudjelovanja između matrice nanokompozita i poboljšanja, odnosno nanocijevi, posebna pažnja dana je teoriji takvih veza i prikladnom načinu modeliranja istih. Također, u kratkim crtama opisana je uloga van der Waals veza u višestrukim ugljičnim nanocijevima.

Šesto poglavlje bavi se osnovom ove disertacije, a to su višerazinske metode modeliranja materijala. Nakon kratkog uvoda i podjele višerazinskih metoda, težište je prebačeno na računalnu homogenizaciju prvog reda kao višerazinsku metodu modeliranja. Dani su osnovni principi modeliranja, a predstavljen je i reprezentativni volumenski element (RVE). Detaljnije je pojašnjena dvorazinska računalna

homogenizacija, koja je osnova modeliranja mehaničkog ponašanja nanokompozitnih strukutra, odnosno teme ove disertacije.

Sedmo poglavlje rezervirano je za numeričke primjere. Tako je dan numerički model i primjer jednostruke ugljične nanocijevi te numerički model i primjer dvostruke ugljične nanocijevi. Predstavljen je i primjer nanokompozitne strukture, točnije predstavljen je primjer modeliranja polimernog nanokompozita poboljšanog jednostrukom ugljičnom nanocijevi, uporabom dvorazinske metode predstavljene u šestom poglavlju. Svi primjeri verificirani su i uspoređivani s analitičkim i numeričkim rezultatima drugih autora.

Završno, osmo poglavlje donosi osvrt na dobivene rezultate, razna opažanja i diskusiju. Doneseni su zaključci o ispravnosti i valjanosti ovakvog načina modeliranja nanokompozita na temelju usporedbi dobivenih rezultata s rezultatima drugih autora. Također, autor predstavlja svoje planove i smjernice budućih istraživanja u domeni nanokompozitnih materijala i nanostruktura općenito.

U radu su također sadržani popisi korištenih oznaka, slika, tablica i literature.

2. Nanomaterijali – dosadašnje spoznaje

Od samih početaka nanotehnologija, ugljične nanocijevi izazvale su najveći interes znanstvenika, upravo zbog svojih iznimnih mehaničkih, ali i ostalih karakteristika. Kako su upravno ugljične nanocijevi najčešći materijal koji sudjeluje u poboljšavanju mehaničkih svojstava kompozitnog materijala, potrebno je u ovom poglavlju ukratko dati dosadašnje spoznaje na području istraživanja i modeliranja ugljičnih nanocijevi.

Povijest nastanka ugljičnih nanocijevi nije u potpunosti jasno određena te se stoga ne može otkriće ugljičnih nanocijevi pripisati jednoj osobi, tj. grupi istraživača. Priča o ugljičnim nanocijevima krenula je 1950.-tih godina. Roger Bacon je 1958. godine proučavao taljenje grafita pod visokim pritiskom i temperaturama. Povećavanjem pritiska primijetio je da ugljik iz stanja pare prelazi direktno u kruto stanje, te se na probnim elektrodama stvaraju naslage u obliku stalagmita odnosno dlaka. Godine 1960. objavio je rad [2] u kojem opisuje razvoj, strukturu i svojstva tih grafitnih dlaka. Rad je postao prekretnica za mnoge istraživače, jer je otrkio cijelo novo polje istraživanja. U tom smjeru je 1970.-tih godina, točnije 1971. godine, krenuo Morinobu Endo, tada student poslijediplomskog studija na Sveučilištu Orleans, Francuska, koji je završio pripremu i razvoj ugljičnih niti [3], [4]. Smatralo se da su takva ugljična vlakna ustvari prve ugljične nanocijevi, no ta vlakna nisu zadovoljila dimenzijske zahtjeve pa su naknadno proglašena barelenima (eng. *barrelene*).

Sredinom 1980.-tih, Smalley i suradnici s Rice Universitya razvili su kemiju fulerena (eng. *fullerene*) [5]. Fulereni su, geometrijski gledano, kavezne konstrukcije atoma ugljika, složenih u heksagonalnu mrežu. Otkriće fulerena pokrenulo je lavinu istraživanja na tom području te je tako znanstvenik istraživač NEC korporacije Sumio Iijima 1991. godine otkrio višestruke ugljične nanocijevi u netopljivom materijalu lučno spaljene šipke grafita [1]. Upravo se to otkriće i taj rad [1] u znanstvenim krugovima često uzima kao početak ere ugljičnih nanocijevi. Te kavezne konstrukcije atoma ugljika, nanocijevi, pokazale su iznimna svojstva koja su posljedica njihove simetrične konstrukcije.

Kako je ugljična nanocijev u biti mrežasta ploča atoma ugljika, smotana u cijev, možemo reći da je zakrivljenost nanocijevi osnovni čimbenik definiranja vrsta nanocijevi. Glavne vrste nanocijevi, tj. uzorci, koji također ovise o zakrivljenosti, su *armchair* i *zig-zag* uzorak nanocijevi. Istraživanja utjecaja zakrivljenosti na mehanička svojstva nanocijevi baziraju se na analitičkim istraživanjima. Simulacije Yakobsona i dr. (1996.) [6] pokazuju da su ugljične nanocijevi izrazito elastične i mogu podnijeti ekstremna naprezanja bez znakova krtosti ili plastičnosti.

Od prve pojave ugljičnih nanocijevi, razvilo se nekoliko tehnika proizvodnje nanocijevi. Tako su 1993. godine Iijima i dr. [7] i Bethune i dr. [8] neovisno zabilježili sintezu ugljičnih nanocijevi dodavanjem katalizatora na osnovi prijelaznih metala ugljiku prilikom lučnog pražnjenja. Osnovne metode sinteza za jednostruke i višestruke ugljične nanocijevi uključuju električni luk (de la Chapelle i dr. 1998.) [9], lasersku ablaciju, odstranjenje (Rinzler i dr. 1996.) [10], plinsku fazu katalitičkog razvoja iz ugljičnog monoksida (Nikolaev i dr. 1999.) [11] te uklanjanje kemijskim isparavanjem (eng. *chemical vapor deposition, CVD*) iz ugljikovodika (Ren i dr. 1998.) [12]. Za uporabu ugljičnih nanocijevi u kompozitima potrebne su velike količine nanocijevi te bi proporcionalno povećanje ograničenja tehnika električnog luka i laserske ablacije uvelike povećalo troškove izrade nanokompozita. Stoga je možda CVD tehnika najperspektivnija za rast proizvodnje i komercijalizaciju nanocijevi, time i nanokompozita.

Za bolje razumijevanje mehaničkih svojstava nanocijevi, neposredno time i nanokompozita, veliki broj istraživača pokušali su opisati ugljične nanocijevi. Treacy i dr. (1996.) [13] mjerenjem su istraživali modul elastičnosti višestrukih nanocijevi, transmisijskim elektronskim mikroskopom. Prosječna vrijednost, na 11 uzoraka bila je 1,8 TPa. Wong i suradnici (1997.) [14] prvi su izvršili direktna mjerenja krutosti i čvrstoće pojedine višestruke nanocijevi, koristeći atomsku mikroskopiju. Yu i suradnici (2000.) [15] istražili su vlačno opterećenje jednostrukih i višestrukih nanocijevi, i u svojim su rezultatima zabilježili vlačnu čvrstoću jednostruke nanocijevi u rasponu od 13 do 52 GPa, s prosječnim modulom elastičnosti od 320 do 1470 GPa. Također, Xie i dr. (2000.) [16] su testirali vlačnu čvrstoću nanocijevi te dobili rezultate od 3,6 do 450 GPa. Tada je predloženo da se za čvrstoću i krutost nanocijevi, dobivenih CVD procesom, uzima donja, niža vrijednost.

Do sličnih zapažanja dovela su i teorijska razmatranja Lu 1997. [17], Yakobson i dr. 1997. [18], Bernholc i dr. 1998. [19], iako je zabilježeno malo povezanosti između teorijskih predviđanja i eksperimentalnih proučavanja. Važnija teorijska razmatranja izvršili su Overney i dr. (1993.) [20] koristeći numeričku, Keating Hamiltonian empirijsku metodu. Iijima i dr. (1996.) [21] proučavali su odziv nanocijevi pri tlačnom opterećenju koristeći modeliranje molekularnom dinamikom. Također, potrebno je spomenuti i rad Ruoffa i dr. iz 2003. godine [22] koji daju teorijska predviđanja usporedno s eksperimentalnim rezultatima.

U teorijskim su razmatranjima nanokonstrukcije bile modelirane zasebno, u dva različita sustava mehanike – molekularnoj dinamici i mehanici konstrukcija. Radovi temeljeni na molekularnoj mehanici, točnije molekularnoj dinamici (Iijima i dr. [21], Yakobson i dr. [18], Chang i dr., 2003. [23], Liew i dr. 2005. [24], Zhang, Huang 2008. [25]) ograničeni su u smislu vremena i veličine. Proučavanje nanokompozita na razini nanomehanike, gdje se model mjeri u redu veličine nanometra, a sastoji se od velikog broja atoma, prevelik je zalogaj za simulaciju korištenjem molekularne dinamike. Za opisivanje deformacija atomskih veza ugljičnih nanocijevi, u molekularnoj mehanici koristi se kut između dvije veze, dok se u mehanici konstrukcija za definiranje tj. opis

deformacija koristi savijanje grednog elementa, koji zamjenjuje vezu među atomima. Prvi radovi koji su koristili metode mehanike kontinuuma (Govindjee, Sackman 1999. [26]), za procjenu svojstava nanocijevi, ispitivali su valjanost pristupa te metode određivanjem Youngovog modula. Pokazano je da se pretpostavke mehanike kontinuuma na nano razini moraju iznimno poštivati da bi se dobili prihvatljivi rezultati. Od važnijih radova u sferi modeliranja nanocijevi mehanikom kontinuuma, spomenimo radove dvojca Li, Chou [27], [28], [29], [30] , te Kalamkarova i dr. (2005.) [31], u kojima se model nanocijevi bazira na zamjeni atoma i vezu između njih, čvorovima i grednim elementima.

Jedno od rješenja u modeliranju nanocijevi i nanokompozita bila bi kombinacija dviju gore navedenih metoda, odnosno korištenje molekularne dinamike u lokaliziranim dijelovima gdje je dinamika atoma važna, te korištenje numeričkih metoda koje se temelje na principima mehanike kontinuuma, kao što su metoda konačnih elemenata ili druge bezmrežne numeričke metode, u ostalim područjima analize. Od važnijih radovi iz tog područja su svakako radovi Liu, Karpov i dr., 2004. [32], Curtin, Miller, 2003. [33] te rad grupe autora Cheng i dr. iz 2008. godine [34].

U dosadašnjim spoznajama oko modeliranja ugljičnih nanocijevi valja napomenuti važnije radove iz područja proučavanja izvijanja, termomehaničkih svojstava i stabilnosti ugljičnih nanocijevi. Tu se izdvajaju radovi autora Zhang, Tan i Wanga iz 2006. godine [35], Kuang i dr. [36] te rad grupe autora Arani i dr. iz 2008. godine [37], koji su proučavali izvijanje modela ugljične nanocijevi uzrokovano aksijalnim opterećenjem, u potpunosti modeliranom u komercijalnom konačnoelementnom softveru (ANSYS). Iz područja stabilnosti nanocijevi potrebno je izdvojiti rad o mehaničkim svojstvima ugljične nanocijevi s prazninom u strukturi, na osnovu simulacija metodom molekularne dinamike, grupe autora Sammalkorpi i dr. iz 2004. godine [38] te rad [39] Wanga i dr. (2007.) pomoću miješanog modela mehanike kontinuuma i molekularne mehanike.

Kako je već rečeno, većina istraživanja na području nanokompozita vršena je s polimerskim nanokompozitima. Međutim, postoji i nekoliko istraživanja s keramičkim i metalnim nanokompozitima. Jedno od njih je i istraživanje provedeno od strane Ma i

suradnika (1998.) [40] koji su formirali nanokompozit koji se sastoji od ugljičnih nanocijevi i silikonkarbida (SiC), miješajući nanočestice silikonkarbida s određenim postotkom ugljičnih nanocijevi. Zabilježili su 10% poboljšanje čvrstoće i izdržljivosti na lom u usporedbi s monolitnom keramikom. Također, preliminarna ispitivanja metalnih nanokompozita s udjelom ugljičnih nanocijevi nastalih neelektričnim polaganjem (Chen i dr. 2000. [41], Xu i dr. 2002. [42]), pokazala su mala poboljšanja u električnoj vodljivosti aluminija s povećanim udjelom nanocijevi (Xu i dr. 1999. [43]).

Kod modeliranja nanokompozita posebnu pažnju potrebno je posvetiti ispravnom modeliranju sučelja tj. interakcije između pojačanja, umetka odnosno ugljične nanocijevi i osnovnog materijala odnosno matrice kompozita. Kako je upravo interakcija između nanocijevi i matrice ključna u određivanju krajnjih mehaničkih svojstava nanokompozita, veliki broj znanstvenika posvetio se upravo tom problemu, rezultat čega je velik broj radova. Potrebno je izdvojiti rad grupe autora Tan i dr. [44] iz 2007. godine, koji opisuje interakciju između nanocijevi i matrice kompozita preko van der Waals veza, rad autora Desai i Haque [45], 2005. godina i Lu i dr. [46], 2007. godina te rad znanstvenika Kin-Tak Laua [47], koji proučava teoriju prijenosa naprezanja između nanocijevi i matrice kroz upotrebu aproksimacije lokalne gustoće, elastičnih ljuski i standardnih modela izvlačenja vlakana te zaključuje da se porastom debljine nanocijevi povećava smično naprezanje sučelja. Već je spomenuto da je potrebno višerazinsko modeliranje nanokompozitnih materijala. Postoji nekoliko načina izvođenja modeliranja na više razina. U radu [48] dan je pregled modela višerazinskog modeliranja, dok je pojedinačan pregled višerazinskog modeliranja dan u radovima kako slijedi. Rad autora Spanos i Kontsos [49] uvodi višerazinsku Monte Carlo metodu konačnih elemenata za određivanje mehaničkih svojstava polimernog nanokompozita, koja se zasniva na stohastičkoj metodi generiranja slučajnih brojeva. Još jedan rad koji uspješno kombinira metode molekularne dinamike i metodu konačnih elemenata, ovaj put u svrhu višerazinskog modeliranja nanokompozita, je rad autora Namilae, Chandra, [50]. Ovdje je veza između molekularne dinamike i metode konačnih elemenata model sučelja dan preko parametara kohezijske zone sučelja. Nadalje, potrebno je spomenuti još nekoliko značajnih radova na temu višerazinskog modeliranja, koji se temelje na upotrebi reprezentativnog volumenskog

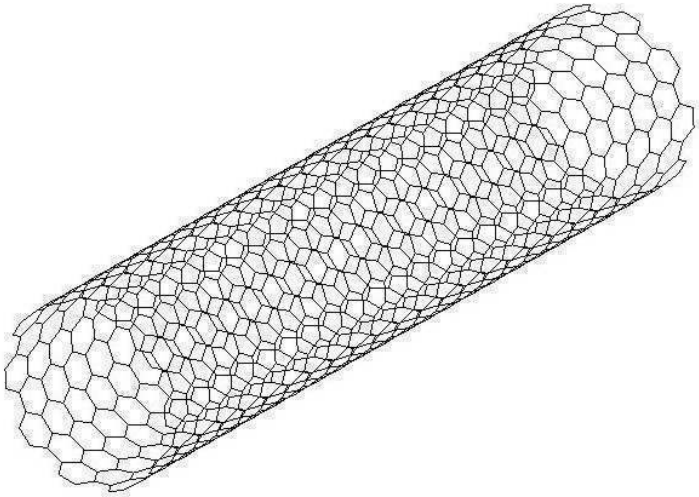
elementa, RVE, (eng. r*epresentative volume element*), metoda koja je korištena u izradi ove disertacije, a to su, redom, rad [51] grupe autora Tserpes, Papanikos, Labeas i Pantelakis, rad autora Li i Chou [52] te rad [53] grupe autora Figiel i dr. Najznačajniji radovi ovog područja su svakako radovi grupe autora Kouznetsova, Geers i Brekelmans, [54], [55], koji su autoru disertacije služili kao vrlo inspirativno štivo. U kasnijim poglavljima ove disertacije, metoda reprezntativnog volumenskog elementa bit će podrobnije pojašnjena.

3. Ugljične nanocijevi

U uvodu je spomenuto da su ugljične nanocijevi osnovni i najvažniji proizvod novih nanotehnologija. Smatraju se novom generacijom poboljšanja za kompozitne materijale, jer upravo zbog svoje nano veličine imaju mali prostor za pojavu defekta odnosno nedostataka, što kod običnih vlakana koji služe kao poboljšanje u kompozitnim materijalima, nije slučaj. Također, jedna od glavnih karakteristika ugljičnih nanocijevi je njihova vlačna čvrstoća. Tako znanstveni radovi daju eksperimentalne vrijednosti vlačne čvrstoće ispod 65 GPa [28], no teorijske vrijednosti variraju u rasponu od 100 GPa [56] do 300 GPa [57].

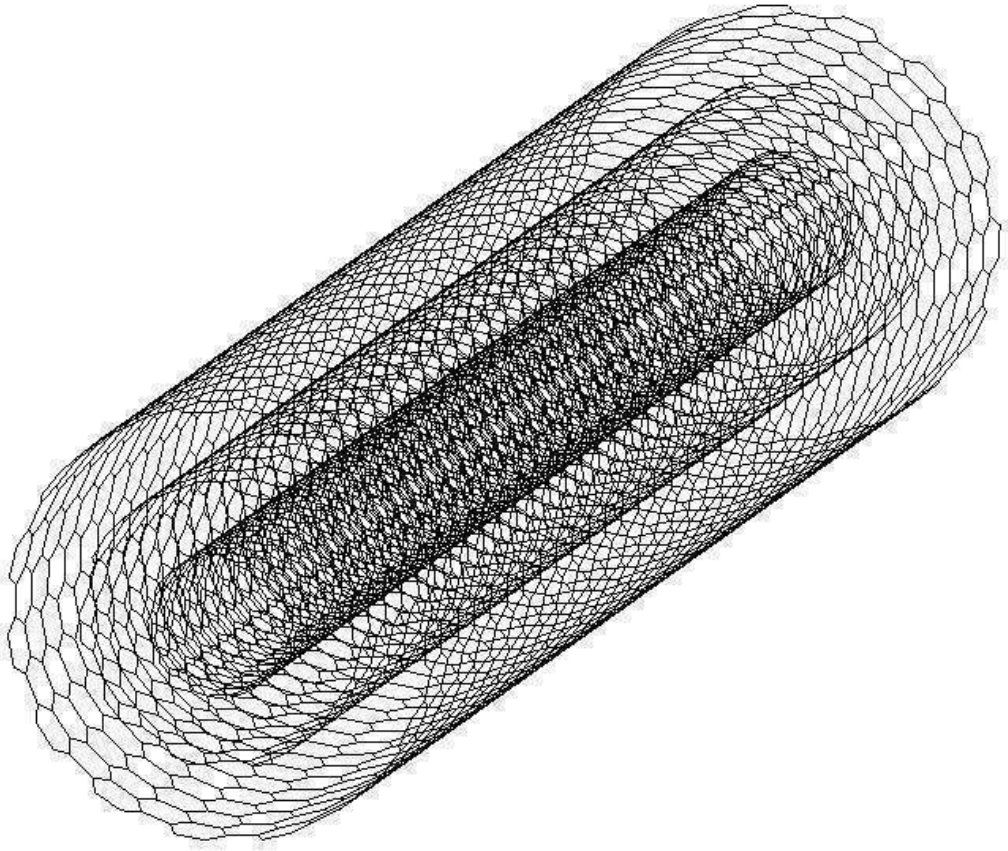
3.1. Podjela nanocijevi

Ugljičnu nanocijev možemo predočiti kao veliku molekulu koja se sastoji od atoma ugljika, složenih u heksagonalnu mrežu. Također, možemo je promatrati kao grafitnu ploču, debljine jednog atoma, smotanu u cijev s velikim omjerom promjera i duljine, slika 3.1.



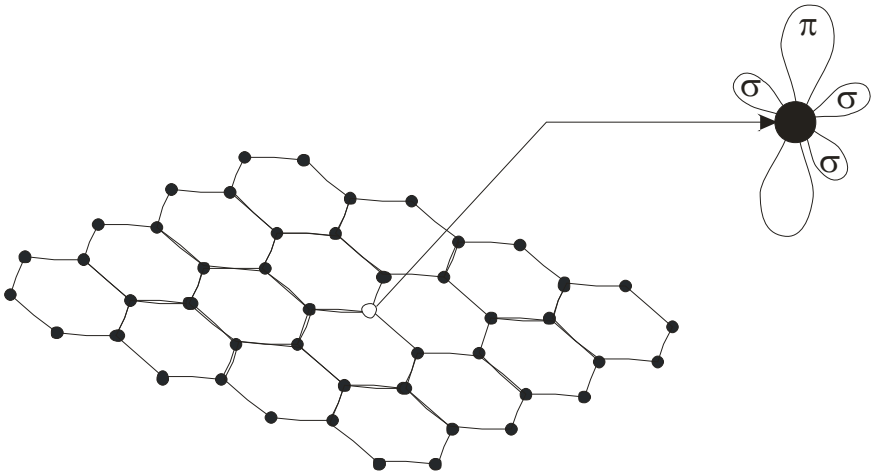
Slika 3.1. Osnovna ugljična nanocijev [109].

Takav jedan cilindar, prikazan na gornjoj slici, možemo smatrati osnovnom konstrukcijskom jedinicom. Ta se osnovna konstrukcijska jedinica naziva jednostruka ugljična nanocijev (eng. *single walled carbon nanotube, SWNT*). Koristeći osnovnu konstrukcijsku jednicu možemo formirati i višestruku ugljičnu nanocijev (eng. *multi walled carbon nanotube, MWNT*), slika 3.2. Dakle, osnovna podjela ugljičnih cijevi, prema vrsti, je podjela na jednostruke i višestruke ugljične nanocijevi.



Slika 3.2. Višestruka (trostruka) ugljična nanocijev [110].

Ugljik posjeduje 6 elektrona, od toga dva u *1s* stanju, a preostala četiri su valencijski elektroni koji okupiraju *2s* i *2p* orbitale [58]. *1s* orbitale su zauzete s dva elektrona koji se zovu jezgreni elektroni. Oni su snažno vezani za jezgru i ne sudjeluju u atomskom vezanju. Dakle, imaju mali utjecaj na fizička svojstva ugljičnog materijala. Sljedeći omotač je puno fleksibilniji pa se *2s* i *2p* orbitale miješaju međusobno stvarajući tako sp^3, sp^2 i *sp* hibridizirane orbitale. Kod ugljičnih nanocijevi ključna je sp^2 hibridizirana orbitala. Hibridizacija podrazumijeva miješanje valencijskih stanja. U sp^2 orbitali jedna *2s* i dvije *2p* orbitale se miješaju i stvaraju tri ravninske kovalentne σ veze. Drugim riječima, svaki atom ugljika formira kovalentnu σ vezu s tri susjedna atoma, stvarajući tako heksagonalnu grafitnu mrežu, slika 3.3.



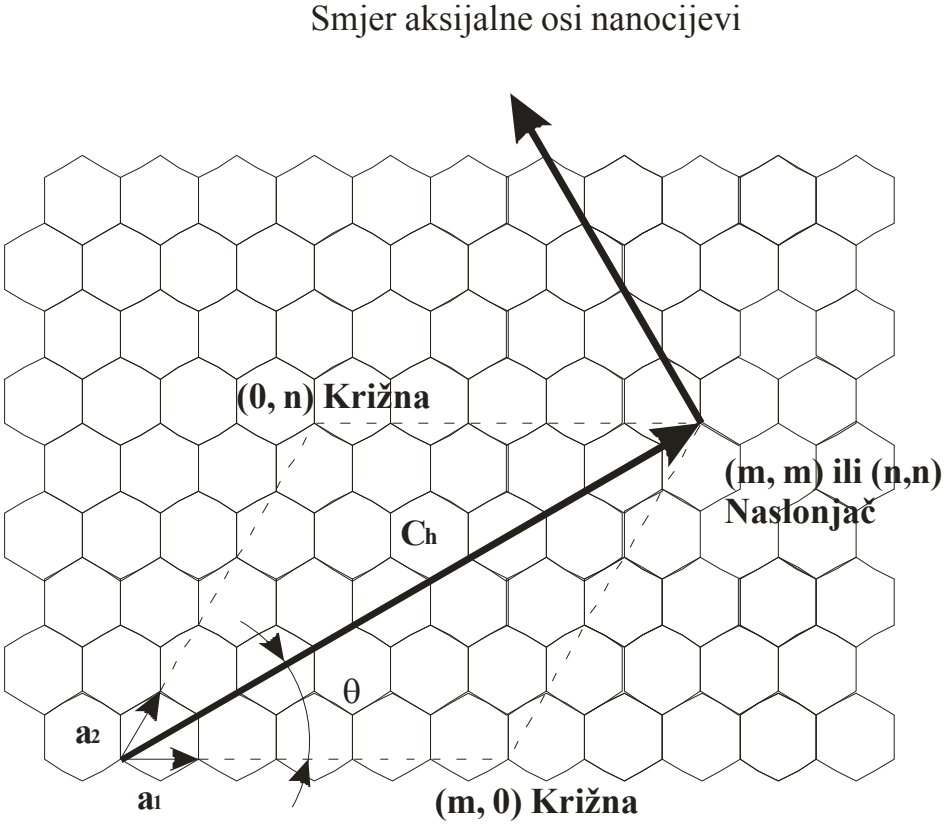
Slika 3.3. σ i π veze (orbitale) u sp^2 konfiguraciji atoma ugljika [58].

U takvoj konfiguraciji, atomu ugljika preostaje jedna nehibridizirana π veza, za vezanje s preostalim atomima na određenoj udaljenosti. Upravo su te π veze ključne za formiranje višestrukih ugljičnih nanocijevi jer one povezuje dva sloja, tj. dvije nanocijevi unutar višestruke nanocijevi. Te veze, van der Waals veze (VDW) su slabe u usporedbi s kovalentnim vezama i o njima će detaljnije biti riječi u sljedećem poglavlju.

3.2. Vrste jednostrukih ugljičnih nanocijevi

Ugljična nanocijev, kao cilindar, definirana je pomoću promjera i kuta zakrivljenosti θ ili vektorom zakrivljenosti $\vec{C}_h$ (eng. *chiral vector*) [31]. Vektor zakrivljenosti je smjer kojim se grafitna ploča namata da bi se formirala nanocijev i linearna je kombinacija jediničnih translacijskih vektora u heksagonalnoj mreži, slika 3.4:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 . \tag{3.1}$$



Slika 3.4. Vektor zakrivljenosti u sastavu nanocijevi.

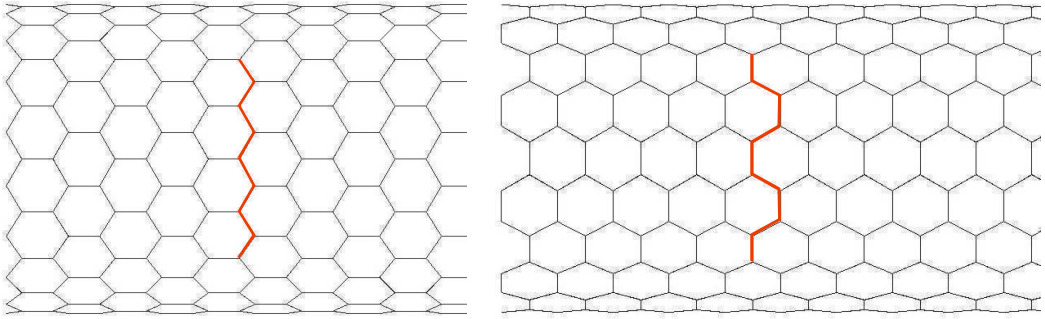
U izrazu (3.1) *n* i *m* su cijeli brojevi koji predstavljaju broj koraka uzduž ugljičnih veza heksagonalne mreže, dok su $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$ jedinični vektori, kao što je prikazano na slici 3.4. Kut zakrivljenosti θ se može izračunati na sljedeći način [59]:

$$\sin\theta = \frac{\sqrt{3}\cdot m}{2\cdot\left(\sqrt{m^2+mn+n^2}\right)}. \tag{3.2}$$

S definiranim kutom zakrivljenosti i cijelim brojevima *n* i *m*, možemo definirati tri osnovna uzorka tj. vrste nanocijevi, danim u tablici 3.1., slika 3.5.:

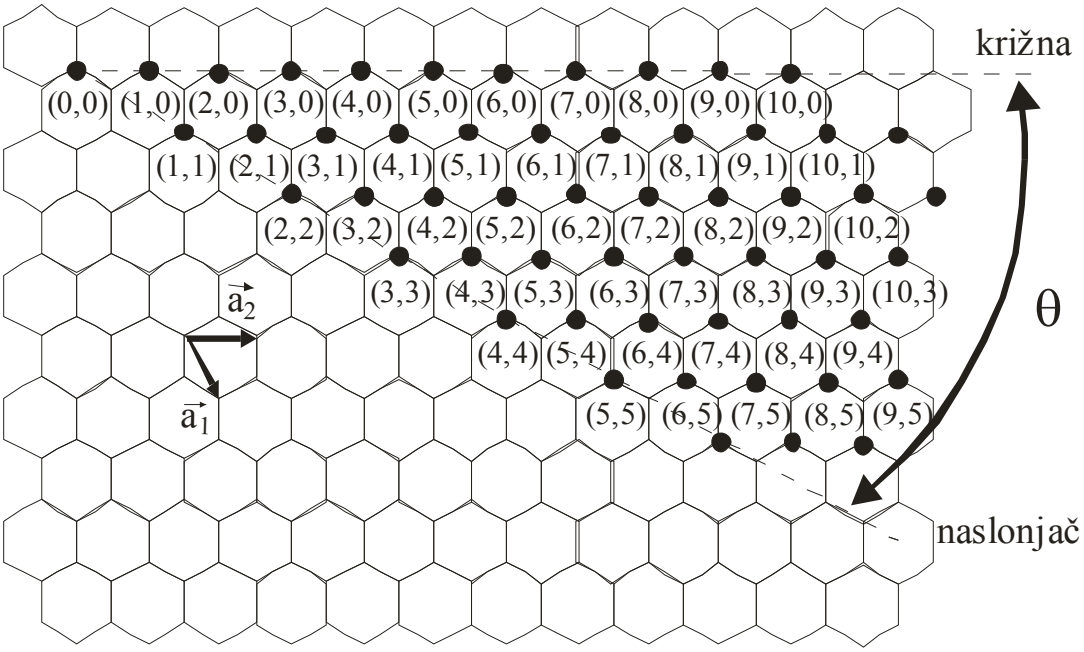
Tablica 3.1. Vrste nanocijevi s obzirom na zakrivljenost.

Vrsta nanocijevi:	Vektor (m, n):	Kut zakrivljenosti, θ:
Križna (eng. *zig-zag*)	(0, n) ili (m, 0)	0°
Naslonjač (eng. *armchair*)	(m, m) ili (n, n)	30°
Zakrivljena (eng. *chiral*)	(m, n); $m \neq 0$, $n \neq 0$	$0° < \theta < 30°$



a) b)

Slika 3.5. Uzorci nanocijevi: a) križna, b) naslonjač.



Slika 3.6. Shematski prikaz određivanja vrste nanocijevi [59].

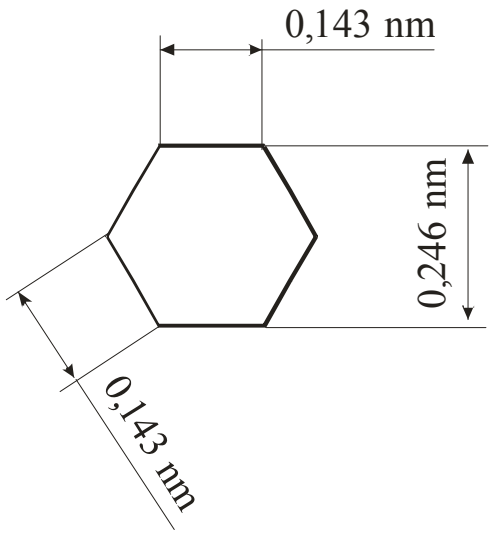
Možemo reći da postoje dvije vrste nanocijevi (križna i naslonjač) te treća osnovna zakrivljena nanocijev s kutom zakrivljenosti u rasponu od 0° do 30° te vektorima (*n, m*), gdje su *n* i *m* cijeli brojevi koji predstavljaju broj koraka po ugljičnim vezama heksagonalne rešetke. Slika 3.6 predstavlja shemu određivanja vrste nanocijevi obzirom na brojeve *m* i *n*. Također, važna karakteristika je i promjer nanocijevi d_{nt}, koji se računa izrazom (3.3):

$$d_{nt} = \frac{O_{nt}}{\pi}, \tag{3.3}$$

gdje je O_{nt} opseg nanocijevi, odnosno duljina vektora $\vec{C}_h$, (3.4):

$$O_{nt} = \left|\vec{C}_h\right| = a \cdot \sqrt{m^2 + mn + n^2}\ . \tag{3.4}$$

U izrazu (3.4) *a* je duljina jediničnih vektora $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$, koja iznosi 0,246 nm, a definirana je udaljenošću između atoma ugljika, koja iznosi 0,246 nm (slika 3.7).



Slika 3.7. Uzorak ćelije heksagonalne mreže.

3.3. Konačnoelementni model ugljične nanocijevi

Jednostruka ugljična nanocijev se može okarakterizirati kao prostorna okvirna konstrukcija [27, 28, 29, 31] koja se sastoji od atoma ugljika vezanih kovalentnom vezom, kao što je prikazano na slici 3.1. Slika 3.7. prikazuje dijelić nanocijevi, točnije jednu heksagonalnu ćeliju, iz koje je vidljivo da kovalentna veza između atoma ugljika posjeduje karakterističnu duljinu i kut. Stoga je moguće analizirati ponašanje takve nanocijevi koristeći konačno elementni model istih karakteristika kao i nanocijev. Da bi se kovalentna veza zamijenila grednim konačnim elementom, a atom ugljika čvorom, potrebno je pronaći vezu između molekularne mehanike i mehanike konstrukcija.

Vezu između atoma ugljika unutar nanocijevi može se izraziti pomoću polja sila koje nastaje međudjelovanjem između elektrona i jezgre te između jezgre i jezgre. To polje sila izraženo je pomoću izraza za ukupnu potencijalnu energiju:

$$U = \sum U_r + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_{vdw}\,, \tag{3.5}$$

gdje je U_r energija vezana za rastezanje veza, U_θ energija vezana za savijanje veza, U_Φ energija vezana za uvijanje veza, dok U_{vdw} predstavlja van der Waals međudjelovanje, o kojem će detaljnije biti govora u poglavljima koji slijede. Pod pretpostavkom malih deformacija, za definiranje ukupne potencijalne energije dovoljne su prve tri energije veza:

$$U_r = \frac{1}{2} k_r \left(r - r_0\right)^2 = \frac{1}{2} k_r \left(\Delta r\right)^2, \tag{3.6}$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} k_\theta \left(\theta - \theta_0\right)^2 = \frac{1}{2} k_\theta \left(\Delta \theta\right)^2, \tag{3.7}$$

$$U_\phi = \frac{1}{2} k_\phi \left(\Delta \phi\right)^2. \tag{3.8}$$

U gornjim izrazima Δr (3.6), $\Delta\theta$ (3.7) i $\Delta\phi$ (3.8) predstavljaju, redom, promjenu duljine veze, promjenu kuta veze i promjenu kuta uvijanja. Također, konstanta k_r predstavlja konstantu sile produljenja veze, k_θ konstantu sile savijanja veza, dok k_ϕ predstavlja otpor na uvijanje.

Pomaci atoma nanocijevi uslijed djelovanja vanjskog opterećenja na nanocijev, ograničeni su kovalentnim vezama te je ukupna deformacija nanocijevi rezultat tih međudjelovanja kovalentnih veza. Stoga, kovalentne veze možemo smatrati, odnosno zamijeniti izotropnim grednim elementima te tako, umjesto ugljične nanocijevi, nastaje prostorna okvirna konstrukcija. Ovi gredni elementi imaju karakterističnu duljinu L, površinu poprečnog presjeka A i moment inercije I. Ako tada gredne elemente podvrgnemo djelovanju tri pojedinačna opterećenja (aksijalno opterećenje, savijanje, uvijanje), budući su u izrazima (3.5) do (3.8) dane potencijalne energije za individualna opterećenja, a da bi se mogli povezati molekularni parametri s mehaničkim, dobivamo sljedeće izraze:

- Potencijalna energija deformiranja grede uslijed aksijalnog opterećenja:

$$U_A = \frac{1}{2}\int_0^L \frac{N^2}{EA}\,\mathrm{d}L = \frac{1}{2}\frac{N^2 L}{EA} = \frac{1}{2}\frac{EA}{L}\left(\Delta L\right)^2. \tag{3.9}$$

- Potencijalna energija deformiranja grede zbog savijanja:

$$U_M = \frac{1}{2}\int_0^L \frac{M^2}{EI}\,\mathrm{d}L = \frac{2EI}{L}\alpha^2 = \frac{1}{2}\frac{EI}{L}\left(2\alpha\right)^2. \tag{3.10}$$

- Potencijalna energija deformiranja grede zbog uvijanja:

$$U_T = \frac{1}{2}\int_0^L \frac{T^2}{GJ}\,\mathrm{d}L = \frac{1}{2}\frac{T^2 L}{GJ} = \frac{1}{2}\frac{GJ}{L}\left(\Delta\beta\right)^2. \tag{3.11}$$

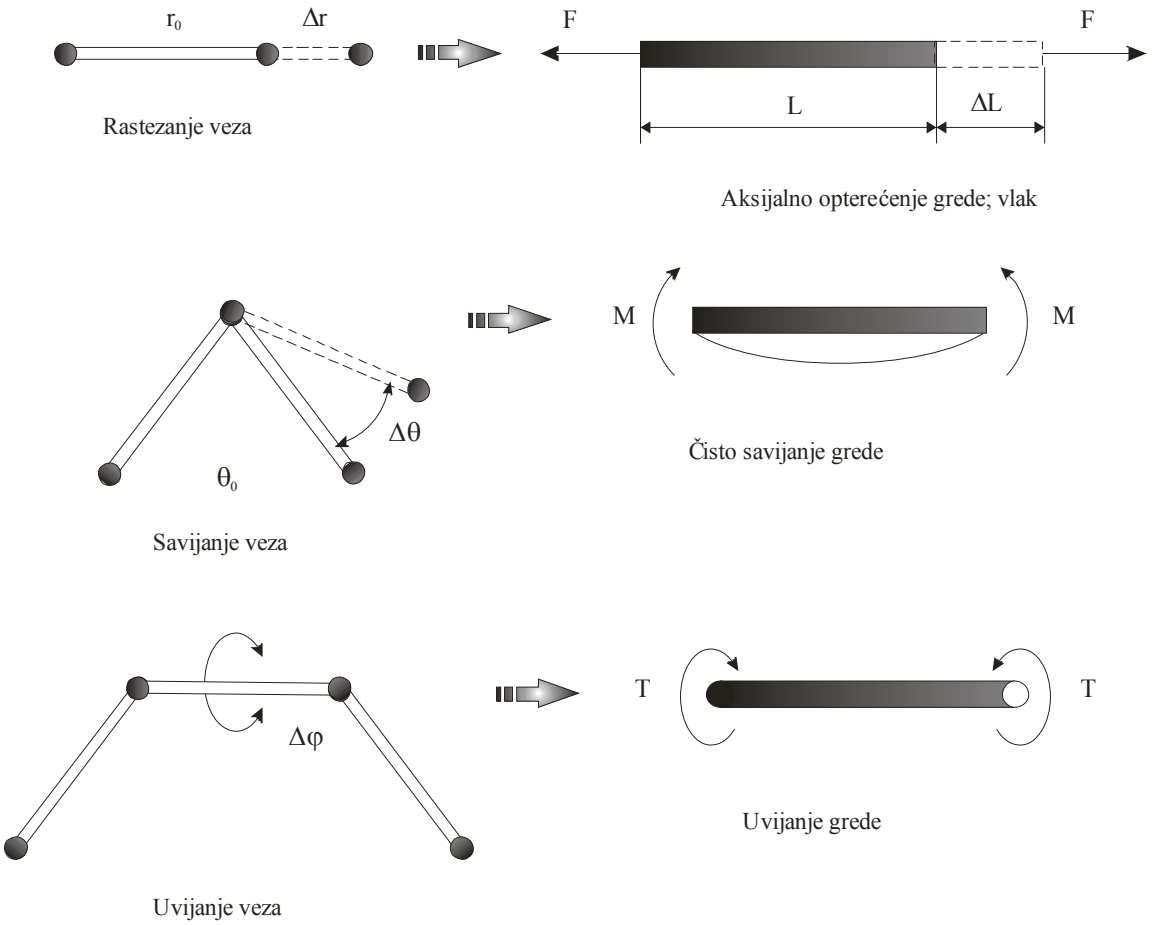
Izraz (3.9) predstavlja aksijalnu deformaciju, ΔL, u izrazu (3.10) $\propto$ je kut savijanja, a u izrazu (3.11) $\Delta\beta$ predstavlja kut uvijanja. Izrazi za potencijalne energije (3.6 – 3.8) predstavljaju iste veličine, ali u dva različita sustava, molekularnoj mehanici i mehanici konstrukcija. Izjednačavanjem izraza (3.6), (3.7) i (3.8) s izrazima (3.9), (3.10) i (3.11), uz pretpostavku da je ΔL jednako Δr, $\propto$ jednako $\Delta\theta$ te $\Delta\beta$ jednako $\Delta\Phi$, slika 3.8., dobivamo poveznicu između dva gore navedena sustava mehanika, odnosno direktnu vezu između molekularnih parametara k_r, k_θ, k_ϕ i mehaničkih parametara, tj. aksijalne krutosti (EA), krutosti na savijanje (EI) te krutosti na uvijanje (GJ), kako slijedi u izrazima (3.12), (3.13) i (3.14):

$$\frac{EA}{L} = k_r\,, \tag{3.12}$$

$$\frac{EI}{L} = k_\theta\,, \tag{3.13}$$

$$\frac{GJ}{L} = k_\phi\,. \tag{3.14}$$

Gore dani izrazi dovoljni su za modeliranje jednostruke ugljične nanocijevi pomoću grednih konačnih elemenata.



Slika 3.8. Veza između parametara molekularne mehanike i mehanike konstrukcija.

4. Nanokompozitni materijali

4.1. Uvod u kompozitne materijale

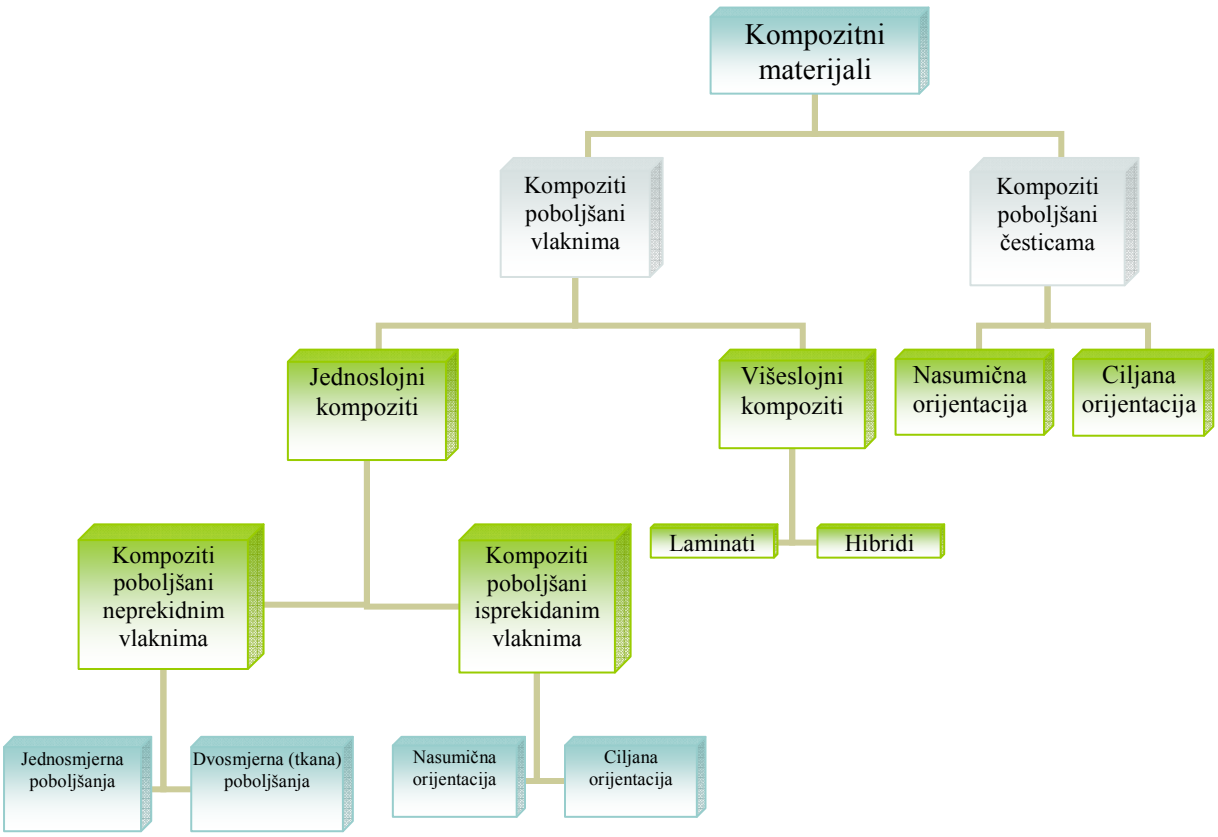
Svaki materijal koji se sastoji od dva ili više posebna sastavna materijala može se smatrati kompozitnim materijalom. To je ujedno i osnovna definicija kompozitnog materijala prema [60]. Svrha tog miješanja sastavnih materijala poboljšanje je mehaničkih svojstva konačnog materijala. No, ne možemo sve materijale klasificirati kao kompozitne materijale. Primjerice, uobičajeni komercijalni metali u svom sastavu sadrže i neželjene nečistoće, plastični materijali u sastavu posjeduju male količine posebnih umetaka, lubrikanata i slično. Dakle, druga, proširena definicija kompozitnog materijala zasniva se na činjenici da, kao rezultat kombinacije dvaju ili više sastavnih materijala, nastaju značajne promjene svojstava ukupnog konačnog kompozitnog materijala. Ove su promjene najočitije kada su poboljšanja u obliku vlakana, kada je njihov volumni udio u konačnom materijalu veći od 10% i kada su njihova mehanička svojstva barem pet puta veća od ostalih sastavnih materijala. Sama riječ „kompozit“ označava mješavinu, smjesu ili kombinaciju. Pojam „nanokompozit“ prema [61] označava kompozitni materijal kod kojeg je barem jedna dimenzija jedne od sastavnica nanoskopska veličinom, odnosno reda veličine nanometra (10^{-9} m). Kod kompozita, isprekidana sastavnica obično je

snažnija i čvršća od neprekidane sastavnice te se naziva „poboljšanje“ (eng. *reinforcement*), dok se neprekidana sastavnica naziva „matrica“ materijala (eng. *matrix*).

Mehanička svojstva kompozitnog materijala ovise o svojstvima njegovih sastavnica, njihovoj raspodjeli unutar kompozita te međudjelovanju između sastavnica. Prilikom opisa kompozitnog materijala potrebno je osim navođenja sastavnica koje sudjeluju u kompozitu i njihovih svojstava, navesti i geometriju poboljšanja u odnosu na sustav kompozita, budući da ukupna svojstva kompozitnog materijala nisu samo zbroj volumnog udjela svojstava sastavnica, već je to opisano na sinergistički način, odnosno, svojstva konačnog materijala bolja su od svojstava pojedinačnih sastavnica. Tako se geometrija poboljšanja može definirati preko oblika, veličine i veličine raspodjele unutar kompozita. U skladu s tim, sustavi koji sadrže poboljšanja istih geometrijskih svojstava, se mogu razlikovati na više načina, primjerice različitom raspodjelom ili orijentacijom poboljšanja unutar kompozita. Dakle, svi su čimbenici jednako važni u određivanju svojstava kompozita i na svaki od njih treba obratiti pozornost prilikom teoretskog određivanja i opisivanja kompozitnih materijala.

4.2. Podjela kompozitnih materijala

Sama podjela kompozitnih materijala ovisi upravo o gore navedenim čimbenicima poboljšanja (oblik, veličina i veličina raspodjele), odnosno ovisi o obliku poboljšanja, koncentraciji poboljšanja u kompozitnom materijalu te o orijentaciji poboljšanja. Kratki shematski prikaz podjele odnosno klasifikacije kompozitnih materijala dan je na slici 4.1.



Slika 4.1. Podjela kompozitnih materijala.

Koncentracija poboljšanja u kompozitnom materijalu se smatra najvažnijim parametrom prilikom definiranja kompozita budući da direktno utječe na svojstva kompozitnog materijala te je doprinos jedne sastavnice ukupnim svojstvima kompozita određen i definiran upravo time. Koncentracija se mjeri tj. određuje volumnim odnosno težinskim udjelom (eng. *volume or weight fraction*). Pored toga, koncentracija je varijabla kojom se jednostavno manipulira i koju je jednostavno kontrolirati prilikom proizvodnje kompozitnih materijala. Raspodjela koncentracije poboljšanja u kompozitnom materijalu je mjera homogenosti materijala, što je važna karakteristika koja određuje do koje se mjere reprezentativni dio materijala razlikuje, u fizičkim i mehaničkim svojstvima, od prosječnih svojstava materijala. U skladu s navedenim, nejednolikost materijala vodi ka tome da mehanička svojstva kompozitnog materijala izravno određuje najslabija sastavnica.

Orijentacija poboljšanja utječe na izotropnost sustava. Kada su poboljšanja kompozitnog materijala u obliku čestica, s približno jednakim mjerama, kompozit se u osnovi ponaša kao izotropan materijal. Kada su mjere čestica poboljšanja nejednake, tada se kompozit može ponašati kao izotropan materijal samo ako su čestice nasumično orijentirane. U protivnom, kompozit je anizotropan, što je prednost, primjerice kod kompozita poboljšanih neprekidnim vlaknima, budući se ta anizotropnost može kontrolirati prilikom proizvodnje i prilagoditi konstrukcijskim potrebama.

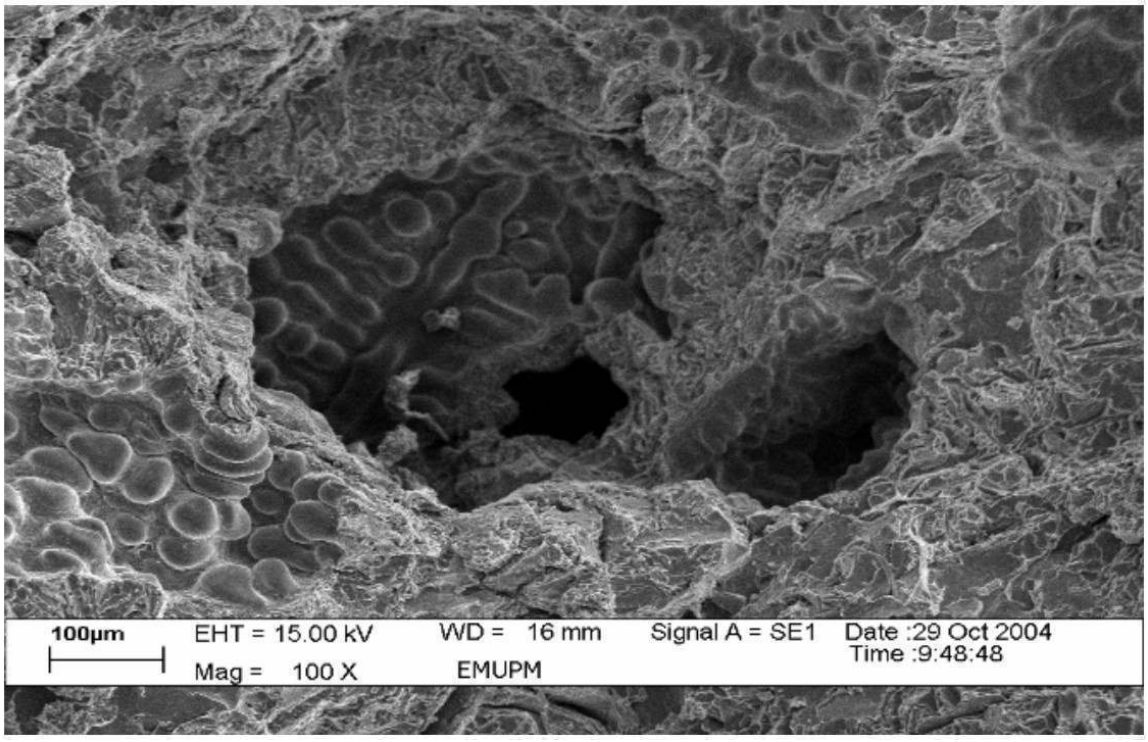
U skladu s navedenim, a prema slici 4.1., kompozitne materijale možemo podijeliti u dvije osnovne skupine: kompozite poboljšane česticama (eng. *particulate composites*) i kompozite poboljšane vlaknima (eng. *fibrous composites*).

4.2.1. Kompoziti poboljšani česticama

Utjecaj poboljšanja na svojstva kompozita uvjetovan je dimenzijom poboljšanja. Zbog svojstvene tvrdoće naspram matrice kompozita, čestice stavljaju ograničenja na plastičnu deformaciju materijala matrice. Također, čestice sudjeluju u preuzimanju opterećenja, ali u puno manjoj mjeri nego, primjerice, vlakna postavljena paralelno sa smjerom opterećenja u kompozitima poboljšanim vlaknima. Stoga su čestice efikasne u povećanju krutosti kompozita, ali ne nude puno mogućnosti za poboljšanje čvrstoće. Tako, na primjer, smještanjem tvrdih čestica u krhku matricu smanjujemo čvrstoću kompozita zbog pojave koncentracije naprezanja oko čestice u odnosu na matricu. Međutim, čestice kao poboljšanja kompozita se uvelike koriste kada je potrebno poboljšati svojstva matrice kao što su termička i električna vodljivost, poboljšanje svojstava na povišenim temperaturama, smanjenje trenja, povećanje otpora habanju, poboljšanje obradivosti, povećanje površinske tvrdoće te smanjenje skupljanja materijala. U većini slučajeva, matrice se poboljšavaju česticama radi smanjenja troškova.

U česticama poboljšanom kompozitu, kombinirati se mogu čestice i matrice metalnih i nemetalnih materijala. Izbor ovisi o traženim krajnjim karakteristikama kompozita. Primjerice, čestice olova se miješaju sa slitinama bakra i čelika da bi im se poboljšala

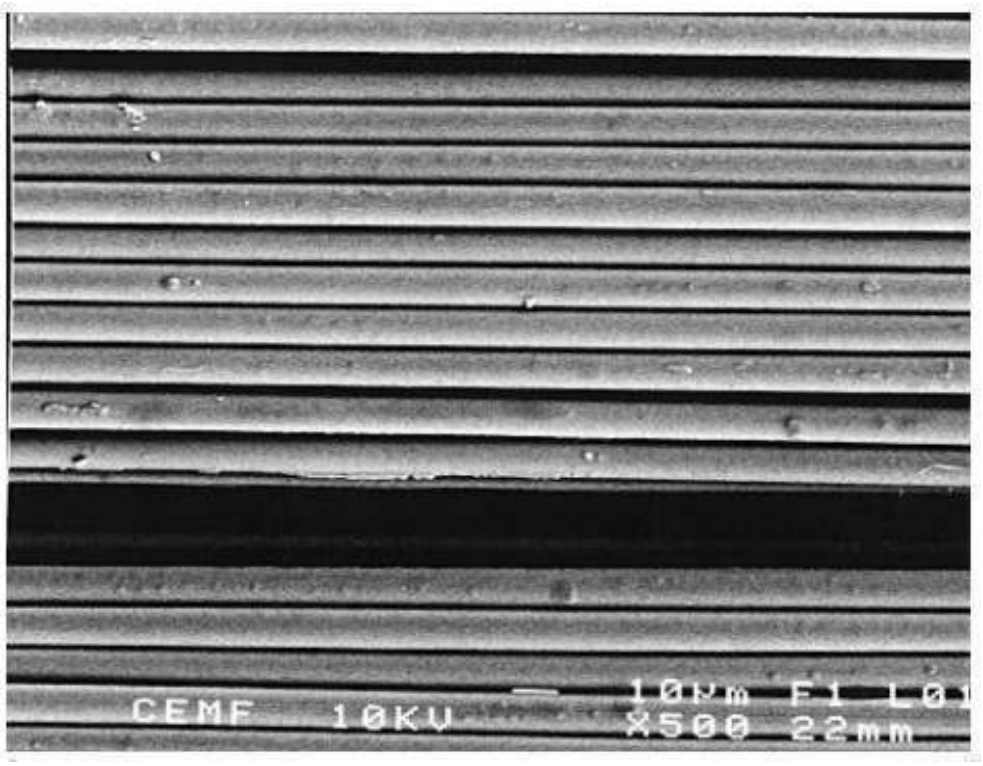
obradivost. Slika 4.2. prikazuje silikon – aluminij kompozit (SiO_2 – LM6) s 20% udjelom silikon dioksida, točnije početak širenja pukotine u rastezljivoj matrici nakon vlačnog testa [62]. Keramal (eng. *cermet*) je primjer keramičko – metalnog kompozita. Tako se keramali bazirani na oksidima koriste kao materijali za alate za rezanje visokim brzinama, cijevi termoelementne zaštite, prigušivače peći i slično. Anorganska punila se koriste za poboljšanje svojstava plastičnih materijala, kao što su površinska tvrdoća, smanjenje skupljanja i smanjenje pojave pukotina nakon oblikovanja, poboljšanje otpora na vatru i.t.d. Iz ovih nekoliko navedenih primjera uporabe kompozitnih materijala poboljšanih česticama, vidljivo je da su takvi kompoziti vrlo važna vrsta kompozitnih materijala, no daljnja razmatranja kompozita usredotočit će se na vlaknima poboljšane kompozite, upravo zbog njihove sličnosti i povezanosti s nanokompozitima.



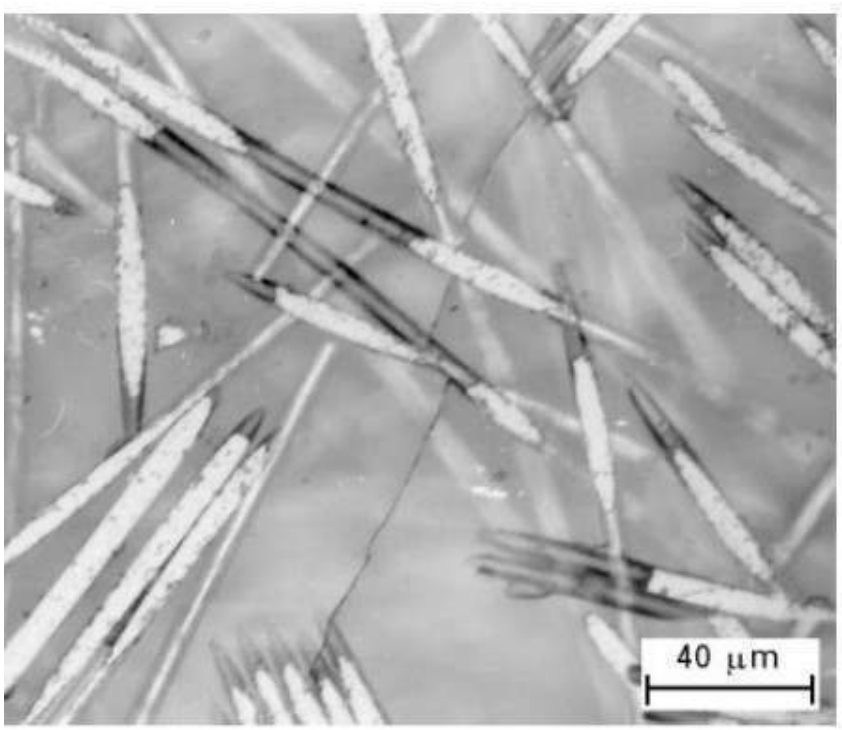
Slika 4.2. Fraktografski snimak silikon – aluminij kompozita (SiO_2 – LM6) s 20% udjela silikon dioskida (SiO_2), snimljeno SEM mikroskopom [62].

4.2.2. Kompoziti poboljšani vlaknima

Vlakna, kao takva, zbog male površine poprečnog presjeka, nisu iskoristiva u inženjerskim aplikacijama. No, uvelike se koriste za formiranje kompozitnih materijala. Matrica kompozita služi za povezivanje vlakana te za prijenos opterećenja na vlakna. Vlakna kao poboljšanja mogu biti kratka ili duga u odnosu na ukupnu duljinu. Kompoziti s dugim vlaknima nazivaju se kompoziti poboljšani neprekidnim vlaknima (eng. *continuous fiber reinforced composite*), slika 4.3., dok se kompoziti s kratkim vlaknima nazivaju kompoziti poboljšani isprekidanim vlaknima (eng. *discontinuous fiber reinforced composite*), slika 4.4.



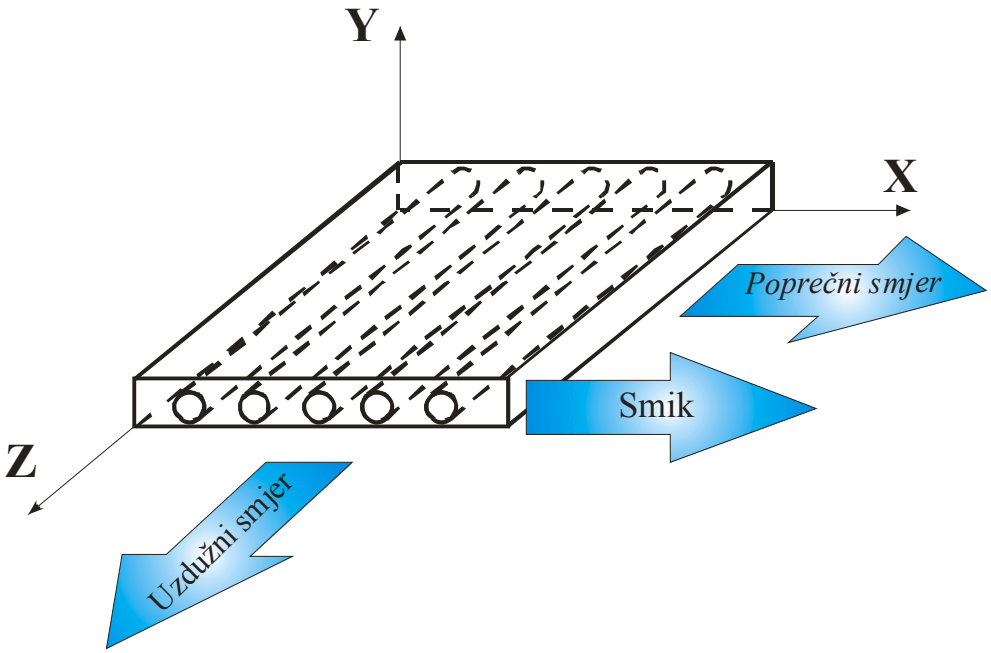
Slika 4.3. SEM mikroskopska slika neprekidnog staklenog vlakna u polimernom kompozitu [63].



Slika 4.4. OM (optička mikrografija) slika isprekidanih vlakana staklenog kompozita [64].

Vlaknasti kompoziti se mogu razvrstati kao jednoslojni ili višeslojni kompoziti. Jednoslojni kompoziti se, u biti, mogu sastojati od više zasebnih slojeva, ali uvijek s istom orijentacijom vlakana i s istim svojstvima te se takva laminirana struktura može nazvati jednoslojnim kompozitom. U još nekoliko posebnih slučajeva kompozit se može nazvati jednoslojnim. Primjerice, kod lijevanih kompozita s isprekidanim vlaknima, nema izrazitih slojeva iako orijentacija vlakana na poprečnoj ravnini kompozita nije jednolika te se takav kompozit može zvati jednoslojnim. Većina kompozita koji se koriste u konstrukcijskoj primjeni su višeslojni kompoziti, odnosno sastoje se od više slojeva vlaknastih kompozita. Svaki sloj laminata je, ustvari, jednoslojni kompozit, s različitom orijentacijom. Kada su sastavnice materijala kompozita u svakom sloju jednake, tada je riječ o laminatu (eng. *laminate*). U protivnom, kada postoje slojevi za različitim sastavnicama, riječ je o hibridnim višeslojnim kompozitima (eng. *hybrid*).

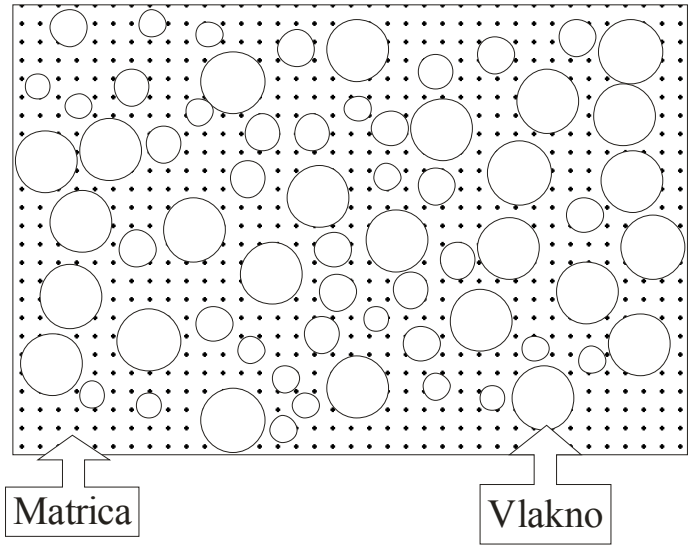
Očito je da je jednoslojni kompozit osnovni sastavni modul svakog kompozita, odnosno laminirane konstrukcije. Stoga je prikladno da se više pažnje posveti upravo jednoslojnim jednosmjernim kompozitima. Karakteristični jednosmjerni kompozit prikazan je na slici 4.5. Sastoji se od paralelnih vlakana ugrađenih u matricu materijala. Nekoliko takvih slojeva, različitih orijentacija vlakana, može se spojiti u jedan laminirani kompozit te tako udovoljiti konstrukcijskim zahtjevima za čvrstoćom i krutosti. Takav se jedan sloj, općenito, ponaša ortotropski, s tri ravnine simetrije. Te ravnine simetrije, prikazane na slici 4.5., nazivaju se i ravnine materijala. Smjer paralelan s vlaknima naziva se uzdužni smjer (eng. *longitudinal*), os *Z*, smjer okomit na vlakna je poprečan smjer (eng. *transverse*). U ovom slučaju, svaki smjer koji leži u ravnini *X* – *Y* je okomiti smjer.



Slika 4.5. Prikaz jednog sloja jednosmjernog kompozita.

Ovakav sloj najbolja svojstva ima u uzdužnom smjeru. Ponašanje materijala u ostalim (okomitim) smjerovima je približno jednako te se stoga može reći da je takav sloj poprečno izotropan. Sloj kompozita kakav je prikazan na slici 4.5. u praksi nije čest, javlja se samo u slučaju vlakana s velikim promjerom. Shematski prikaz karakterističnog

jednoslojnog kompozita s jednosmjernim vlaknima dan je na slici 4.6. Vlakna su nasumično raspoređena po poprečnom presjeku sloja te mjestimice mogu biti u dodiru.



Slika 4.6. Shematski prikaz poprečnog presjeka jednoslojnog kompozita s nasumičnim rasporedom vlakana.

Proračun čvrstoće konstrukcija podrazumijeva usporedbu stvarnog stanja naprezanja i deformacija s dopuštenim stanjem naprezanja i deformacija. Kod izotropnih materijala, to podrazumijeva usporedbu glavnih naprezanja s dopuštenim, budući da pravac glavnih naprezanja ne utječe na rezultat. Kako vlaknasti kompoziti nisu izotropni već ortotropni, pravac glavnog naprezanje se ne mora nužno poklapati s pravcem najviše prekidne čvrstoće te stoga najveće naprezanje ne može biti kriterij dimenzioniranja konstrukcija tj. materijala. Stvarno polje naprezanja određuje se analizom opterećenja laminirane strukture, uzimajući u obzir vrijednost krutosti u različitim smjerovima. Dopušteno polje naprezanja zavisi od dozvoljenih naprezanja u glavnim smjerovima materijala. Kod jednosmjernih kompozita postoji pet karakterističnih vrijednosti naprezanja:

- Uzdužno vlačno naprezanje,
- Uzdužno tlačno naprezanje,
- Poprečno vlačno naprezanje,
- Poprečno tlačno naprezanje,
- Posmično naprezanje.

Eksperimentalna ispitivanja pokazala su da su ova naprezanja neovisna te da postoji nekoliko fizičkih varijabli koje utječu na vrijednosti tih naprezanja. Stoga je potrebno odrediti elastična svojstva materijala, kao što su moduli elastičnosti u tri glavna pravca, moduli smicanja u tri osnovne ravnine. Kako vlaknasti kompoziti posjeduju iznimne sposobnosti u uzdužnom smjeru, smjeru vlakana, dalje u ovom poglavlju, pozornost će se usmjeriti na uzdužna ponašanja i naprezanja kompozita poboljšanih neprekidnim vlaknima. Uzdužna naprezanja su puno veća u usporedbi s naprezanjima u drugim smjerovima.

4.2.2.1. Uzdužna elastična svojstva

Na svojstva kompozita uvelike utječe odnos udjela matrice i poboljšanja. Taj udio označen je pomoću volumnog udjela (eng. *volume fraction*) ili težinskog udjela (eng. *weight fraction*). Težinski udio je lakše odrediti prilikom proizvodnje kompozita, no u teorijskoj analizi kompozita koristi se volumni udio. Volumni udio vlakna u kompozitu definiran je prema (4.1):

$$V_v = \frac{v_v}{v_k}, \tag{4.1}$$

gdje je malim slovom v označen volumen, dok indeksi označavaju da li se radi o vlaknima (v) ili kompozitu (k). Na isti način označen je i volumni udio matrice u kompozitu, (4.2):

$$V_m = \frac{v_m}{v_k}. \tag{4.2}$$

Opet, kao i u prethodnom izrazu, v_k označava volumen ukupnog kompozita, dok je s v_m označen volumen matrice. Naravno, vrijedi:

$$v_k = v_v + v_m. \tag{4.3}$$

Za određivanje uzdužnih karakteristika kompozita, točnije vlačne čvrstoće i uzdužnog modula elastičnosti, može se pretpostaviti da vlakna imaju jednolika svojstva, odnosno isti promjer po cijeloj duljini, da su neprekidna i međusobno paralelna. Također, može se pretpostaviti da postoji savršeno vezanje za matricu kompozita, odnosno da ne može doći do klizanja vlakna u kompozitu. Na taj način, deformacije vlakna, matrice i kompozita su jednake:

$$\varepsilon_v = \varepsilon_m = \varepsilon_k \,. \tag{4.4}$$

Ako se vlakna i matrica ponašaju elastično, tada vrijedi izraz za naprezanja vlakana i matrice:

$$\sigma_v = E_{v_U} \cdot \varepsilon_v \,, \tag{4.5}$$

$$\sigma_m = E_m \cdot \varepsilon_m \,. \tag{4.6}$$

Naprezanje vlakna, σ_v djeluje na površini poprečnog presjeka vlakna, A_v dok naprezanje matrice, σ_m djeluje na površini poprečnog presjeka matrice, A_m. Tada su opterećenja koja djeluju na vlaknima, F_v odnosno matrici, F_m jednaka:

$$F_v = \sigma_v \cdot A_v = E_{v_U} \cdot \varepsilon_v \cdot A_v \,, \tag{4.7}$$

$$F_m = \sigma_m \cdot A_m = E_m \cdot \varepsilon_m \cdot A_m \,. \tag{4.8}$$

Ukupno opterećenje kompozita jednako je zbroju ova dva opterećenja:

$$F_k = F_v + F_m = \sigma_k A_k = \sigma_v A_v + \sigma_m A_m \,, \tag{4.9}$$

odnosno, naprezanje kompozita možemo pisati kao:

$$\sigma_k = \frac{F_k}{A_k} = \frac{\sigma_v A_v + \sigma_m A_m}{A_k} . \tag{4.10}$$

Za kompozite s paralelnim vlaknima, volumni udio se može izraziti preko površine poprečnog presjeka:

$$V_v = \frac{A_v}{A_k}, \tag{4.11}$$

$$V_m = \frac{A_m}{A_k}, \tag{4.12}$$

te se izraz (4.10) može napisati kao:

$$\sigma_k = \sigma_v V_v + \sigma_m V_m . \tag{4.13}$$

Ako se izraz (4.13) derivira po deformaciji, a jednako vrijedi za vlakna, matricu i kompozit, dolazi se do sljedećeg izraza:

$$\frac{d\sigma_k}{d\varepsilon} = \frac{d\sigma_v}{d\varepsilon} V_v + \frac{d\sigma_m}{d\varepsilon} V_m , \tag{4.14}$$

gdje $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ predstavlja nagib dijagrama naprezanja – deformacija kod određene deformacije. Ako je ta karakteristika materijala linearna, tada se nagib dijagrama $\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$ može zamijeniti odgovarajućim modulom elastičnosti te izraz (4.14) prelazi u:

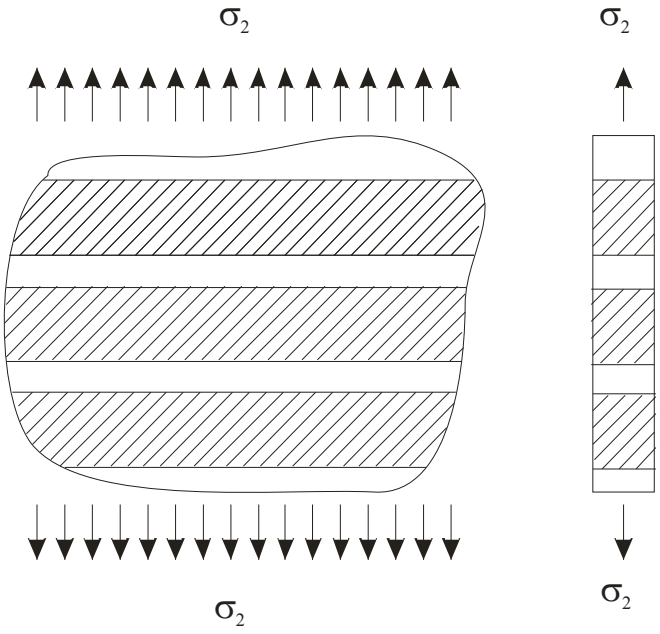
$$E_{k_U} = E_{v_U} V_v + E_m V_m . \tag{4.15}$$

Izraz (4.15) naziva se i zakon miješanja kompozita (eng. *rule of mixtures*), odnosno označava da je utjecaj vlakana i matrice na svojstva kompozita proporcionalan njihovom

volumnom udjelu. Indeks „U“ u gornjim izrazima označava da se radi o uzdužnim vrijednostima (modula elastičnosti).

4.2.2.2. Poprečna elastična svojstva

Poprečna svojstva , točnije poprečni modul elastičnosti je svojstvo koje ovisi o matrici kompozita i lokalnom stanju naprezanja. Tako se jednosmjerni vlaknasti kompoziti, za slučaj poprečnih opterećenja, mogu pretpostaviti jednostavnijim oblikom, prikazanim na slici 4.7.



Slika 4.7. Jednostavniji oblik poprečno opterećenog jednosmjernog kompozita.

Tada se može pretpostaviti da se pojavljuju jednaka naprezanja i kod matrice i kod vlakana, što vodi ka sljedećem izrazu za poprečni modul elastičnosti kompozita [65]:

$$\frac{1}{E_{k_P}} = \frac{V_v}{E_{v_P}} + \frac{V_m}{E_m} \quad \text{ili} \quad E_{k_P} = \frac{E_{v_P} E_m}{V_v E_m + V_m E_{v_P}}. \tag{4.16}$$

U prethodnom izrazu indeks „P“, odnosno E_{v_p} označuje poprečni modul elastičnosti vlakna, tj. E_{k_P} poprečni modul elastičnosti kompozita. Smjer uzdužno postavljenih vlakana djeluje ograničavajuće na matricu te se stoga modul elastičnosti matrice u izrazu (4.16) može zamijeniti sljedećim izrazom, koji u sebi sadrži Poissonov koeficijent te na taj način uzima u obzir takva ograničenja:

$$E_m^{'} = \frac{E_m}{1-\nu_m^2}. \tag{4.17}$$

Tako izraz (4.16) prelazi u:

$$E_{k_P} = \frac{E_{v_P} E_m^{'}}{V_v E_m^{'} + V_m E_{v_P}}. \tag{4.18}$$

Izraz (4.18) daje podcijenjene vrijednosti za poprečni modul elastičnosti kompozitnog materijala. Stoga autori Halpin i Tsai u svojem radu [66] daju prijedlog proračuna za poprečni modul elastičnosti, zasnovan na empirijskim rezultatima:

$$E_{k_P} = \frac{E_m\left(1+\xi\eta V_v\right)}{1-\eta V_v}, \tag{4.19}$$

gdje se η računa prema:

$$\eta = \frac{E_{k_P} - E_m}{E_{k_P} + \xi E_m}. \tag{4.20}$$

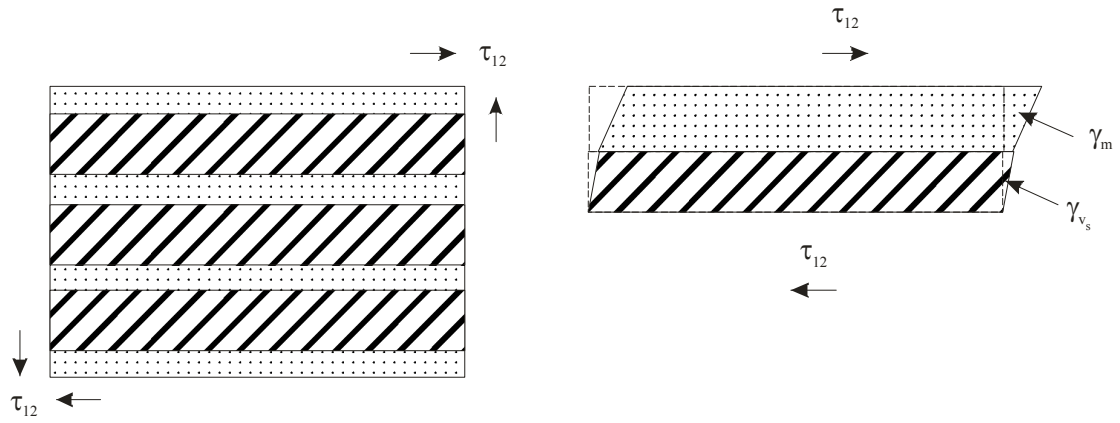
Koeficijent ξ predstavlja koeficijent prilagodbe krivulje, koji se određuje iz eksperimentalnih vrijednosti poprečnog modula elastičnosti kompozita. Tako taj koeficijent iznosi ξ = 1 za kompozite sa staklenim ili ugljičnim vlaknima, s velikim volumnim udjelom vlakana te, u tom slučaju, izraz (4.19) iznosi:

$$E_{k_P} = E_m \frac{\left(1+V_v\right) E_{v_P} + V_m E_m}{V_m E_{v_P} + \left(1+V_v\right) E_m} . \tag{4.21}$$

4.2.2.3. Ravninski modul smicanja

Kao i kod poprečnih svojstava kompozita, tako je i ponašanje jednosmjernih vlaknastih kompozita pod utjecajem ravninskog, uzdužnog smicanja ovisno o svojstvima matrice kompozita i lokalne raspodjele naprezanja. Reakcija jednog sloja jednosmjernih vlaknastih kompozita na smicanje paraleno s vlaknima može se idealizirati modelom prikazanim na slici 4.8., koji se sastoji od elementa vlakna i elementa matrice, opterećenih konstantnim i jednakim smičnim naprezanjem. Iako su im smična naprezanja jednaka, smične deformacije su različite, te se prosječna smična deformacija može pisati kao:

$$\gamma_s = \gamma_{v_s} V_v + \gamma_m V_m . \tag{4.22}$$



Slika 4.8. Ravninsko smicanje jednosmjernog vlaknastog kompozita.

Izraz (4.22) se može pisati i u obliku:

$$\frac{\tau_s}{G} = \frac{\tau_s}{G_v} V_v + \frac{\tau_s}{G_m} V_m \,. \tag{4.22}$$

Budući je smično naprezanje, τ_s, jednako tada se izraz (4.22) može pojednostaviti:

$$\frac{1}{G} = \frac{V_v}{G_v} + \frac{V_m}{G_m} \tag{4.23}$$

odnosno

$$G = \frac{G_v G_m}{V_v G_m + V_m G_v}, \tag{4.24}$$

gdje su G_v i G_m moduli smicanja vlakna odnosno matrice. I u ovom slučaju kao i u slučaju poprečnog modula elastičnosti, rezultati su podcijenjeni te se može predstaviti Halpin – Tsai relacija za modul smicanja:

$$G = G_m \frac{1 + \xi \eta V_v}{1 - \eta V_v}, \tag{4.25}$$

gdje je η:

$$\eta = \frac{G_v - G_m}{G_v + \xi G_m} \,. \tag{4.26}$$

Najbolje vrijednosti za modul smicanja u usporedbi s eksperimentalnim rezultatima, dobivaju se za $\xi = 1$, kada izraz (4.25) postaje:

$$G = G_m \frac{\left(1 + V_v\right) G_v + V_m G_m}{V_m G_v + \left(1 + V_v\right) G_m} \,. \tag{4.27}$$

4.2.3. Odnosi između naprezanja i deformacija jednosmjernih vlaknastih kompozita

4.2.3.1. Općeniti anizotropni materijali

Stanje naprezanja elementarnog tijela može se predstaviti s devet komponenti [67]: σ_x, σ_y, σ_z, τ_{xy}, τ_{yz}, τ_{xz}, τ_{yx}, τ_{zy}, τ_{zx}. Ako se standardno označene koordinatne osi zamijene osima *1, 2, 3* kao što je prikazano na slici 4.9., tada se stanje naprezanja, prikazano pomoću Hookeovog zakona, može pisati kao:

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{1111} & C_{1122} & C_{1133} & C_{1123} & C_{1131} & C_{1112} & C_{1132} & C_{1113} & C_{1121} \\ C_{2211} & C_{2222} & C_{2233} & C_{2223} & C_{2231} & C_{2212} & C_{2232} & C_{2213} & C_{2221} \\ C_{3311} & C_{3322} & C_{3333} & C_{3323} & C_{3331} & C_{3312} & C_{3332} & C_{3313} & C_{3321} \\ C_{2311} & C_{2322} & C_{2333} & C_{2323} & C_{2331} & C_{2312} & C_{2332} & C_{2313} & C_{2321} \\ C_{3111} & C_{3122} & C_{3133} & C_{3123} & C_{3131} & C_{3112} & C_{3132} & C_{3113} & C_{3121} \\ C_{1211} & C_{1222} & C_{1233} & C_{1223} & C_{1231} & C_{1212} & C_{1232} & C_{1213} & C_{1221} \\ C_{3211} & C_{3222} & C_{3233} & C_{3223} & C_{3231} & C_{3212} & C_{3232} & C_{3213} & C_{3221} \\ C_{1311} & C_{1322} & C_{1333} & C_{1323} & C_{1331} & C_{1312} & C_{1332} & C_{1313} & C_{1321} \\ C_{2111} & C_{2122} & C_{2133} & C_{2123} & C_{2131} & C_{2112} & C_{2132} & C_{2113} & C_{2121} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} \end{bmatrix}, \tag{4.28}$$

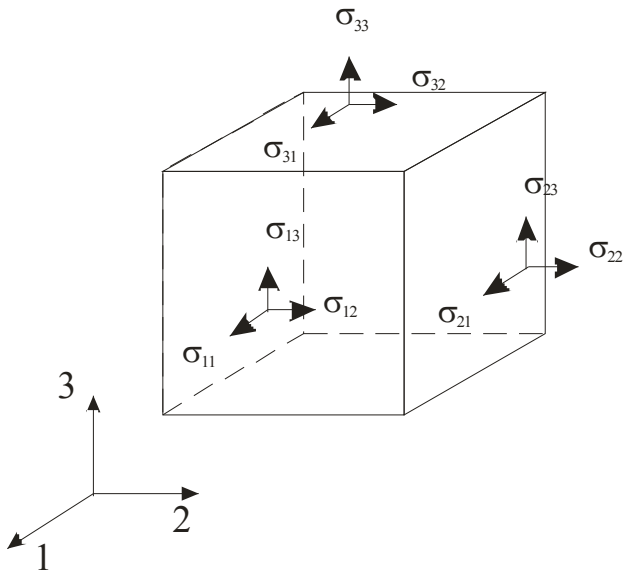
odnosno, stanje deformacija:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{32} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{1111} & S_{1122} & S_{1133} & S_{1123} & S_{1131} & S_{1112} & S_{1132} & S_{1113} & S_{1121} \\ S_{2211} & S_{2222} & S_{2233} & S_{2223} & S_{2231} & S_{2212} & S_{2232} & S_{2213} & S_{2221} \\ S_{3311} & S_{3322} & S_{3333} & S_{3323} & S_{3331} & S_{3312} & S_{3332} & S_{3313} & S_{3321} \\ S_{2311} & S_{2322} & S_{2333} & S_{2323} & S_{2331} & S_{2312} & S_{2332} & S_{2313} & S_{2321} \\ S_{3111} & S_{3122} & S_{3133} & S_{3123} & S_{3131} & S_{3112} & S_{3132} & S_{3113} & S_{3121} \\ S_{1211} & S_{1222} & S_{1233} & S_{1223} & S_{1231} & S_{1212} & S_{1232} & S_{1213} & S_{1221} \\ S_{3211} & S_{3222} & S_{3233} & S_{3223} & S_{3231} & S_{3212} & S_{3232} & S_{3213} & S_{3221} \\ S_{1311} & S_{1322} & S_{1333} & S_{1323} & S_{1331} & S_{1312} & S_{1332} & S_{1313} & S_{1321} \\ S_{2111} & S_{2122} & S_{2133} & S_{2123} & S_{2131} & S_{2112} & S_{2132} & S_{2113} & S_{2121} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \end{bmatrix}. \tag{4.29}$$

U indeksnom zapisu izrazi (4.28) i (4.29) glase:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl} \,, \tag{4.30}$$

$$\varepsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \,. \tag{4.31}$$



Slika 4.9. Stanje naprezanja elementarnog tijela.

U izrazima (4.28) do (4.31), C_{ijkl} predstavlja tenzor elastičnosti (eng. *elasticity tensor*), dok S_{ijkl} predstavlja tenzor podatljivosti (eng. *compliance tensor*). Zbog simetričnosti tenzora naprezanja odnosno tenzora deformacija ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}$), broj se neovisnih elastičnih konstanti u izrazima (4.28) i (4.29) smanjuje s 81 na 36. Tako se izrazi za tenzore naprezanja i deformacija anizotropnog materijala mogu pisati kao:

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_4\\ \tau_5\\ \tau_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16}\\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26}\\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36}\\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46}\\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56}\\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_4\\ \gamma_5\\ \gamma_6\end{bmatrix}, \tag{4.32}$$

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_4\\ \gamma_5\\ \gamma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix}S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16}\\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26}\\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36}\\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46}\\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56}\\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_4\\ \tau_5\\ \tau_6\end{bmatrix}, \tag{4.33}$$

ili u indeksnom zapisu (za $i, j = 1, 2,3,\ldots,6$):

$$\sigma_i = C_{ij}\varepsilon_j\,, \tag{4.34}$$

$$\varepsilon_i = S_{ij}\sigma_j\,. \tag{4.35}$$

Rad po jedinici volumena tada se može izraziti preko sljedećeg izraza:

$$W = \frac{1}{2}C_{ij}\varepsilon_i\varepsilon_j\,. \tag{4.36}$$

Izraz (4.34) možemo prikazati i deriviranjem po ε_i prethodnog izraza (4.36):

$$\sigma_i = \frac{\partial W}{\partial \varepsilon_i} = C_{ij}\varepsilon_j\,. \tag{4.37}$$

Dodatnim deriviranjem dolazi se do izraza:

$$C_{ij} = \frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j}, \tag{4.38}$$

a isto vrijedi i za obrnut redoslijed deriviranja:

$$C_{ji} = \frac{\partial^2 W}{\partial \varepsilon_j \partial \varepsilon_i}, \tag{4.39}$$

može se zaključiti da je:

$$C_{ij} = C_{ji}, \tag{4.40}$$

$$S_{ij} = S_{ji}. \tag{4.41}$$

Na taj se način, stanje naprezanja ili deformacija, može prikazati pomoću šest komponenti, dok se izrazi (4.32) i (4.33) mogu iskazati pomoću 21 konstante.

4.2.3.2. Ortotropni materijali

U slučaju ortotropnih materijala, koji imaju tri međusobno okomite ravnine simetrije, relacije za naprezanja i deformacije imaju isti oblik kao u izrazima (4.32) i (4.33), ali se broj neovisnih elastičnih konstanti smanjuje na devet. Tada spomenuti izrazi dobivaju sljedeći oblik:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix}, \tag{4.42}$$

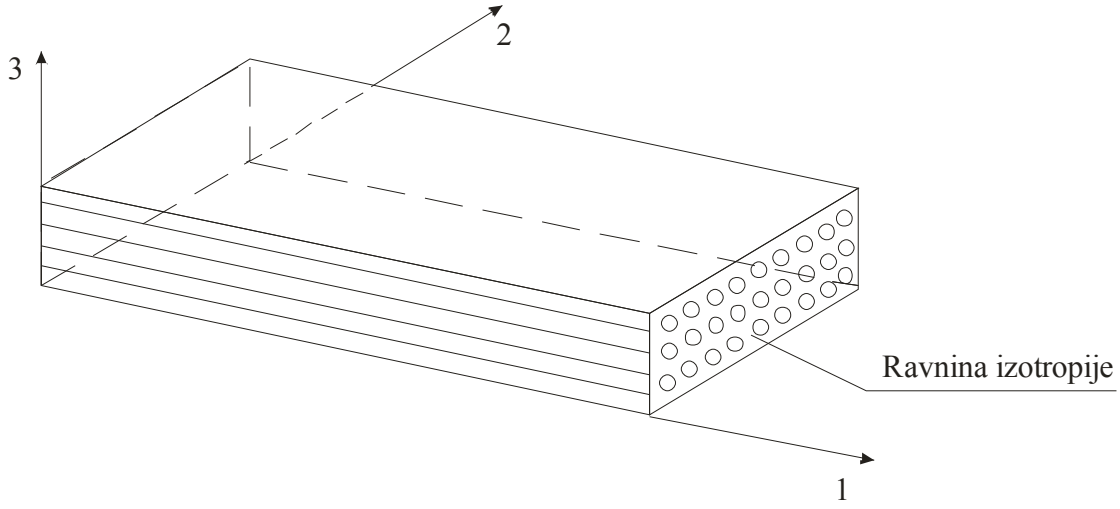
$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_4 \\ \gamma_5 \\ \gamma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0 \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_4 \\ \tau_5 \\ \tau_6 \end{bmatrix}. \tag{4.43}$$

Tri se važne primjedbe u vezi odnosa naprezanja i deformacija mogu primijetiti iz izraza (4.42) i (4.43):

- ne postoji sprega između normalnih naprezanja σ_1, σ_2, σ_3 i posmičnih deformacija γ_4, γ_5, γ_6, odnosno normalna naprezanja koja djeluju u smjeru glavne osi materijala stvaraju samo normalne deformacije,
- ne postoji sprega između posmičnih naprezanja τ_4, τ_5, τ_6 i normalnih deformacija ε_1, ε_2, ε_3, odnosno posmična naprezanja koja djeluju na glavnim ravninama materijala stvaraju samo posmične deformacije,
- ne postoji sprega između posmičnih naprezanja koja djeluju u jednoj ravnini i posmičnih deformacija u drugoj ravnini, odnosno posmična naprezanja koja djeluju na glavnoj ravnini stvaraju posmične deformacije u toj ravnini.

4.2.3.3. Poprečno izotropni materijali

Ortotropni materijal je uzdužno izotropan kada je jedna od glavnih ravnina ujedno i ravnina izotropije, tj. kada u svakoj točki ravnine postoje ista mehanička svojstva u svim smjerovima. Većina jednosmjernih vlaknastih kompozita, pogotovo s visokim volumnim udjelom vlakana, s vlaknima u heksagonalnoj mreži, se mogu smatrati poprečno izotropnima, s ravninom izotropije okomitom na vlakna, kao što je prikazano na slici 4.10.



Slika 4.10. Ortotropni materijal s poprečnom izotropijom.

Izrazi (4.42) i (4.43) za poprečno izotropne materijale se pojednostavljuju budući da su indeksi 2 i 3, za tu ravninu izotropije, u elastičnim konstantama zamjenjive, odnosno:

$$C_{12} = C_{13}\,, \tag{4.44}$$

$$C_{22} = C_{33}\,, \tag{4.45}$$

$$S_{12} = S_{13}\,, \tag{4.46}$$

$$S_{22} = S_{33}\,. \tag{4.47}$$

Također, indeksi 5 i 6 su zamjenjivi:

$$C_{55} = C_{66}\,, \tag{4.48}$$

$$S_{55} = S_{66}\,. \tag{4.49}$$

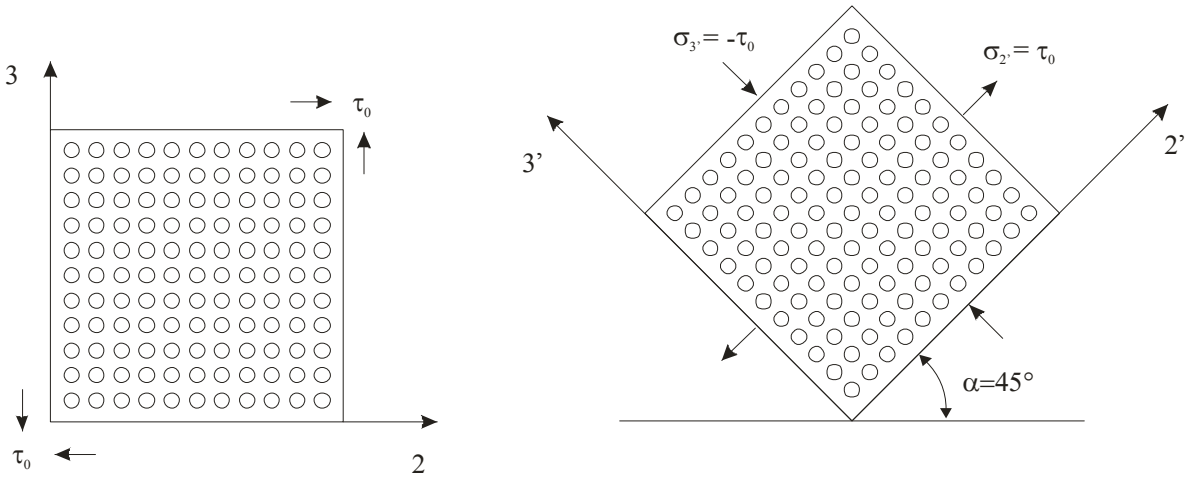
Izrazi (4.42) i (4.43) za poprečno izotropne materijale tada izgledaju:

$$\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_4\\ \tau_5\\ \tau_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0\\ C_{12} & C_{23} & C_{22} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & (C_{22}-C_{23})/2 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_4\\ \gamma_5\\ \gamma_6\end{bmatrix}, \tag{4.50}$$

$$\begin{bmatrix}\varepsilon_1\\ \varepsilon_2\\ \varepsilon_3\\ \gamma_4\\ \gamma_5\\ \gamma_6\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & 0 & 0 & 0\\ S_{12} & S_{22} & S_{23} & 0 & 0 & 0\\ S_{12} & S_{23} & S_{22} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 2(S_{22}-S_{23}) & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & S_{55}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\sigma_1\\ \sigma_2\\ \sigma_3\\ \tau_4\\ \tau_5\\ \tau_6\end{bmatrix}. \tag{4.51}$$

Izrazi (4.50) i (4.51) vrijede budući da konstanta krutosti C_{44} nije neovisna. Ako se razmotri slučaj posmično opterećenog uzdužno izotropnog materijala, kako je prikazano na slici 4.11a., gdje vrijedi da je $\tau_0 = \tau_{23}$, s rezultirajućim deformacijama $\gamma_0 = \gamma_{23}$, tada iz izraza (4.42) imamo:

$$\tau_4 = \tau_{23} = C_{44}\gamma_{23} = C_{44}\gamma_4 = \tau_0 . \tag{4.52}$$



a) b)

Slika 4.11. Naprezanja u ravnini izotropije poprečno izotropnog materijala za: a) element sa stranicama paralelnim s koordinatnim osima, b) element zarotiran za 45°.

Stanje naprezanja prikazano na slici 4.11a. isto je stanju naprezanja na elementu zarotiranom za 45° i podvrgnutom vlačnom i tlačnom naprezanju, kao što je prikazano na slici 4.11b., tj. vrijedi:

$$\sigma_2' = \tau_0; \quad \sigma_3' = -\tau_0 . \tag{4.53}$$

To rezultira normalnim deformacijama:

$$\varepsilon_2' = -\varepsilon_3' = \frac{\gamma_{23}}{2}; \quad \varepsilon_1 = 0 . \tag{4.54}$$

Tada, se iz izraza (4.42) može napisati:

$$\sigma_2' = C_{2'2'}\varepsilon_{2'} + C_{2'3'}\varepsilon_{3'} = C_{22}\varepsilon_{2'} - C_{23}\varepsilon_{3'} , \tag{4.55}$$

odnosno:

$$\sigma_{2'} = \varepsilon_{2'}\left(C_{22} - C_{23}\right) = \frac{\gamma_{23}}{2}\left(C_{22} - C_{23}\right), \tag{4.56}$$

budući da zbog poprečne izotropije vrijedi da je $C_{2'2'} = C_{22}$ i $C_{2'3'} = C_{23,}$ iz prethodnih izraza proizlazi da je:

$$C_{44} = \frac{C_{22} - C_{23}}{2} . \tag{4.57}$$

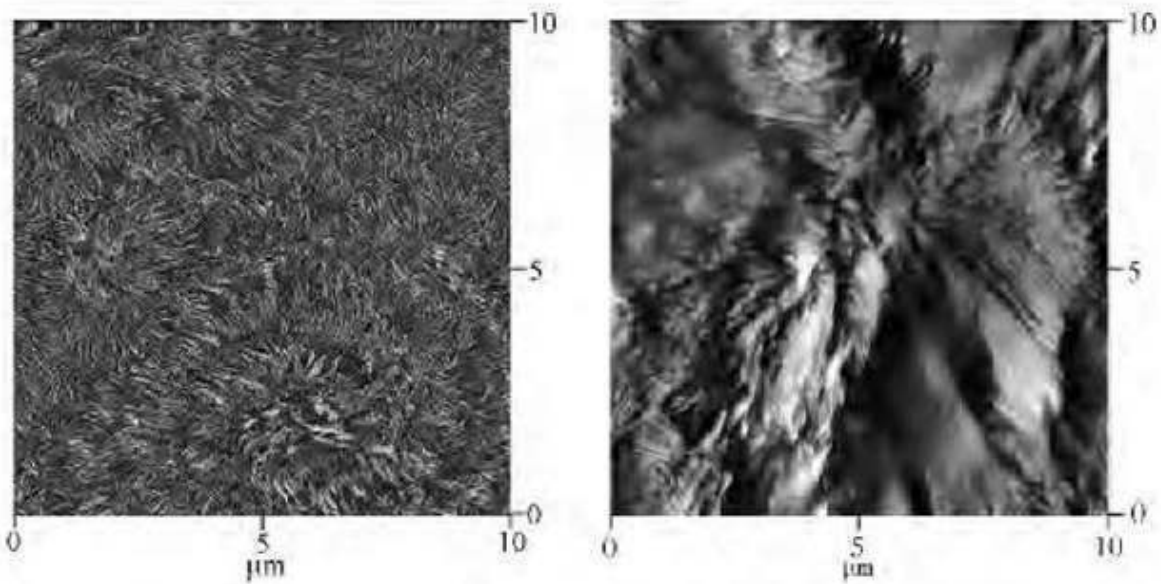
Na taj je način, ortotropni materijal s poprečnom izotropijom, opisan sa samo pet neovisnih elastičnih konstanti.

4.3. Uvod u nanokompozite

Već je rečeno da punila tj. poboljšanja mijenjaju mehanička svojstva matričnog materijala kompozita povećanjem ukupne čvrstoće te smanjenjem mogućnosti nastanka pukotina. Općenito, poboljšanje mehaničkih svojstava matričnog materijala i samog kompozitnog materijala ovisno je o svojstvima punila, njihovoj raspodjeli u matrici kompozita i interakcijom između matrice i poboljšanja. Kako je kod nanokompozita uloga poboljšanja sada prebačena na nanočestice i nanomaterijale, dimenzije punila smanjene su s reda mikrometra na red nanometra. Time se postižu značajna poboljšanja mehaničkog ponašanja kompozitnog materijala, ali istodobno nastaju i problemi prilikom teorijskog modeliranja mehaničkog ponašanja takvih kompozita. Povrh toga, drastičnim smanjenjem dimenzija poboljšanja, povećava se površina međudjelovanja između poboljšanja i matrice, samim time, svojstva kompozita postaju ovisna upravo o svojstvima tih međudjelovanja te se stoga više pažnje mora posvetiti ispravnom modeliranju međudjelovanja matrica – poboljšanje. O tome će više riječi biti u narednom poglavlju.

Nanometarska veličina punila u nanokompozitu vodi ka nekoliko čimbenika po kojima se nanokompoziti razlikuju od običnih kompozita. Prije svega, zbog svoje veličine, nanopoboljšanja su manje mehaničke, električne i optičke greške unutar materijala, u usporedbi s poboljšanjima običnih kompozita. To znači da dodavanje nanopoboljšanja u kompozitni materijal ne vodi nužno ka manjoj duktilnosti, čak naprotiv. Spomenuto je da mala veličina nanopoboljšanja vodi ka iznimno velikoj površini međudjelovanja između matrice i poboljšanja. Prema [68], ako se usporedi površina jednog 10 μm dugačkog ugljičnog vlakna s jednom 1 nm dugačkom jednostrukom ugljičnom nanocijevi, površina vlakna se poveća za faktor 10000, čime se znantno poveća površina međudjelovanja. Također, kod polimernih kompozita, nanočestice utječu i na polimerizaciju, stvrdnjavanje ili kristalizaciju prilikom sinteze polimera. Slika 4.12. prikazuje AFM (eng. *Atomic force microscope*) mikrografski snimak običnog polietilena i polietilena poboljšanog nanočesticama [68]. U slučaju nanopolietilena, kristalizirana struktura nije sređena kao u slučaju običnog polietilena. Do

sličnih rezultata došli su i autori rada [69], ali ovog puta u slučaju polietilen tereftalata (PET plastika).



a) b)

Slika 4.12. AFM mikrografski snimak koji prikazuje promjenu u kristalizaciji za: a) polietilen niske gustoće, b) polietilen niske gustoće s 5% volumnog udjela titanijum dioksid nanočestica [68].

Tri su osnovne kategorije nanomaterijala koje služe kao poboljšanja u nanokompozitima, prema [70]:

- nanočestice (eng. *nanoparticles*),
- nanoploče (eng. *nanoplatelet*),
- nanovlakna (eng. *nanofibers*).

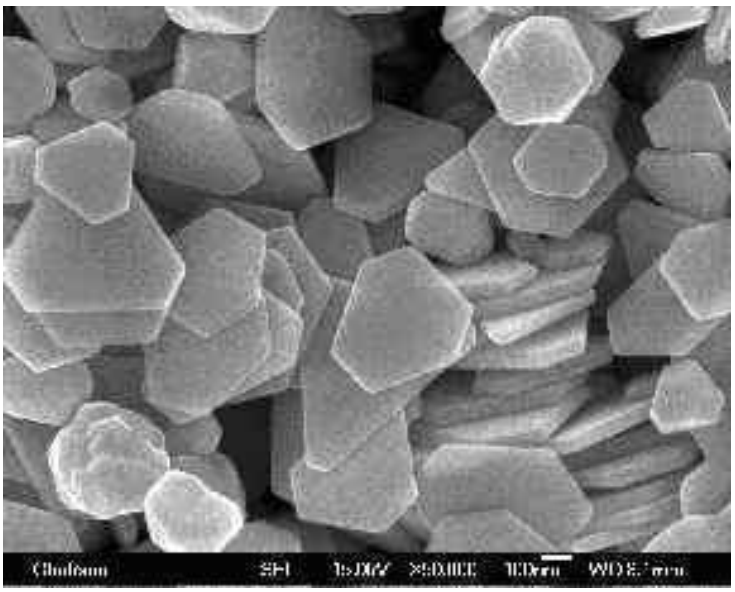
4.3.1. Nanokompoziti poboljšani nanočesticama

Kompoziti poboljšani česticama najraširenija je vrsta korištenih kompozita. Smanjivanjem dimenzija čestica na nanometarsku veličinu, dolazi se do novih nanokompozitnih materijala s novim svojstvima. Iako sam pojam čestice podrazumijeva dimenziju čestice promjera reda 10 000 nanometara, izraz nanočestice označuje čestice promjera između 1 i 100 nanometara, no isto tako, budući da se pojedinačna molekula veličinom može smjestiti u red nanočestica, nju ne možemo direktno smatrati nanočesticom.

Kod nanokompozita poboljšanih nanočesticama problem može izazvati stvaranje nehomogenosti materijala zbog pretjeranog nagomilavanja nanočestica zbog privlačnih van der Waals sila. Zbog različitih naprezanja unutar takvog nanokompozitnog materijala, moguće su pojave pukotina te se posebna pozornost mora posvetiti samom načinu proizvodnje nanočestica. Prednosti nanočestica kao poboljšanja su neočekivana optička svojstva, budući da zbog malih dimenzija mogu zarobiti svoje elektrone i izazvati kvantne efekte. Stoga je i apsorpcija solarnog zračenja puno veća u nanočestičnim kompozitima. Također, veliki omjer površine i volumena, nanočesticama pruža veliku moć difuzije, posebno pri povišenim temperaturama, što u konačnici izaziva veliki problem i opasnost prilikom rukovanja nanočesticama i proizvodnje takve vrste nanokompozita, budući da nanočestice zbog svojih katalitičkih svojstava i citotoksičnosti, probijaju kroz membrane organizma.

4.3.2. Nanokompoziti poboljšani nanopločama

Ugljične nanoploče (sl. 4.13.) također nude obećavajuća svojstva kao materijal poboljšanja u nanokompozitnom materijalu. Sastoje se velikog broja slojeva grafita, spojenih slabim van der Waals vezama. Skidanjem slojeva grafita dobivaju se pojedinačne grafitne ploče s velikim dimenzijskim omjerom, koje se na taj način mogu smatrati i dvodimenzionalnim poboljšanjem kompozitnih materijala.



Slika 4.13. SEM mikrografski snimak srebrnih (Ag) nanoploča [71].

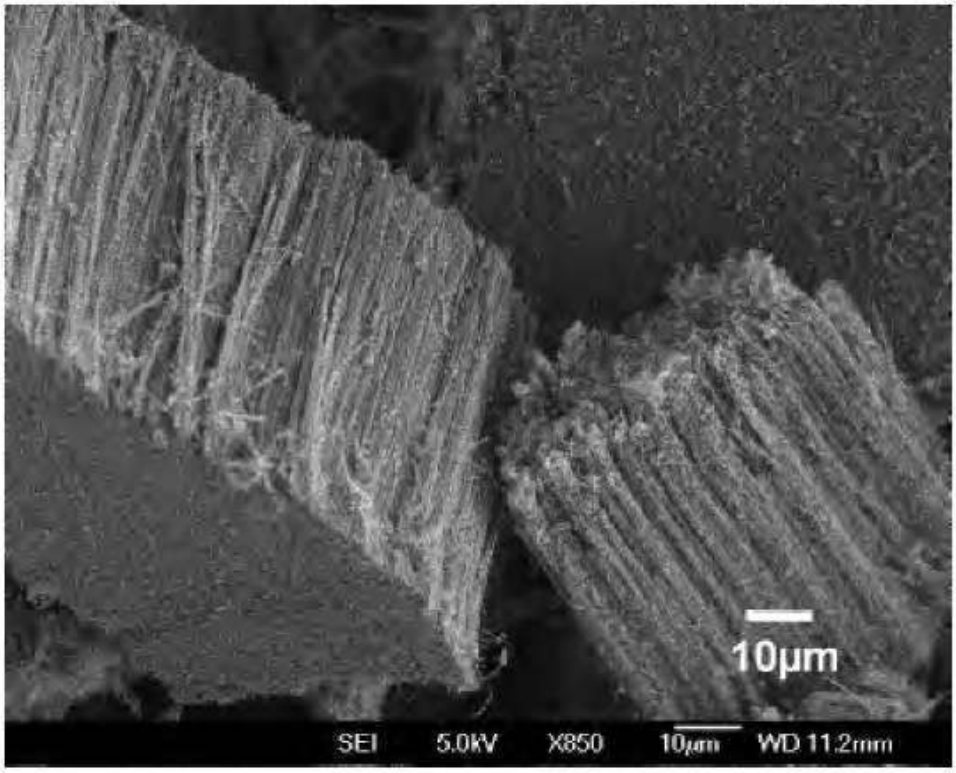
Kada se tako odvojena poboljšanja ravnomjerno rasporede unutar trodimenzionalne matrice kompozita, geometrija ploče mnogostruko više puta doprinosi poboljšanju svojstava konačnog materijala nego obična vlakna. Takva dvodimenzionalna struktura pojačanja čini ovakve nanokompozite pogodne za primjenu kao difuzijske granične filmove ili premaze, a budući da nisu foto osjetljivi, štite matricu, primjerice polimera od ultraljubičastog zračenja. Također, zbog visoke električne provodljivosti, pružaju odličnu zaštitu od elektromagnetskih smetnji. Trenutno, njihova najveća prednost u odnosu na preostala nano poboljšanja je isplativost, odnosno manji troškovi proizvodnje.

4.3.3. Nanokompoziti poboljšani nanovlaknima

Upravo zbog svojih, ranije navedenih, iznimnih karakteristika, nanokompoziti poboljšani nanovlaknima, odnosno nanocijevima, najrasprostranjeniji su te su predmet istraživanja brojnih znanstvenika. Obje vrste nanocijevi, i jednostruka ugljična i višestruka ugljična nanocijev, mogu služiti kao poboljšanje matrice nanokompozita, bez izričitih prednosti odnosno nedostataka jedne vrste u odnosu na drugu. Obzirom na navedeno, u ovoj disertaciji najveća pozornost se daje upravo kompozitima poboljšanim jednostrukim ugljičnim nanocijevima.

Da bi se iskoristile najbolje karakteristike nanocijevi kao poboljšanja kompozitnog materijala, potrebno je obratiti pozornost na njihovu raspodjelu tj. disperziju u matrici kompozita. Svako gomilanje punila smanjuje površinu međudjelovanja poboljšanja i matrice i samim time se umanjuju jedinstvena svojstva nanokompozita. Pretjeranim gomilanjem, nanopunila postaju obična punila mikrorazine. Kontroliranje veličine nanocijevi i njihovog gomilanja iznimno je teško zbog njihove velike zakrivljenosti i posljedične velike površinske energije. Da bi se smanjila površinska energije, samim time smanjilo i gomilanje nanocijevi, koriste se silani (silicijevi hibridi) i organotitanati, uz ostale procese poput kemijskog taloženja.

Osim gomilanja, problem kod nanocijevi je i taj što dolaze proizvedene u snopovima, kao što je prikazano na slici 4.14. [68]. Da bi se iskoristila njihova prednost, odnosno visoka površina dodira s matricom, nanocijevi iz snopa treba rastaviti na jedinke. Kod nanocijevi u snopu samo vanjske nanocijevi sudjeluju u preuzimanju opterećenja, dok nanocijevi unutar snopa kližu i ne primaju nikakvo opterećenje. Izazov leži u izvlačenju nanocijevi iz snopa bez prekida nanocijevi. Jednom kada se nanocijevi izvuku iz snopa važno ih je pravilno i jednoliko rasporediti u matrici materijala. Autori u radu [72] predlažu grupiranje nanocijevi u funkcionalnu grupu te nekovalentnu modifikaciju površine takve grupe ugljičnih nanocijevi koje dolaze u interakciju s matricom. Takav postupak ne utječe na kemijsku prirodu nanocijevi. Takvu proceduru potvrđuju radovi [73] i [74].



Slika 4.14. SEM mikrografski snimak snopova višestrukih ugljičnih nanocijevi, proizvedenih kemijskim taloženjem [68].

Premda se gotovo svi materijali mogu koristiti kao matrica nanokompozita, tri vrste materijala matrice nanokompozita prednjače. Tako se nanokompoziti, ovisno o izboru materijala matrice, mogu podijeliti na:

- nanokompozite s metalnom matricom,
- nanokompozite s keramičkom matricom,
- nanokompozite s polimernom matricom.

4.3.4. Pregled nanokompozita s obzirom na materijal matrice

Nanovlakna unutar metalne matrice posjeduju mogućnost hvatanja defekata i tako smanjuju podložnost metala deformaciji. No, uključivanje nanovlakana u metalnu matricu predstavlja veliki problem. Prva prepreka je činjenica da se mnoge tvari rastope u tekućem metalu. Druga prepreka je činjenica da povećanjem temperature, povećava se mogućnost gomilanja i sinteriranja nanovlakana. Područje nanokompozita s metalnom matricom je relativno novo i neistraženo te je trenutni fokus istraživanja ovakvih kompozita usmjeren prema traženju ispravnog načina pravilnog raspoređivanja nanocijevi unutar metalne matrice i ispitivanju interakcije između nanocijevi i metalne matrice.

Glavni problem keramičkih materijala je krhki lom. Stoga je glavni cilj upotrebe nanocijevi kao poboljšanja u keramičkim nanokompozitima, smanjenje mogućnosti pojave loma, povećanje otpora na ogrebotine te sprječavanje površinskih pukotina koje iniciraju lom. Također, nanovlakna mogu u matricu unijeti i tlačno naprezanje, koje sprječava pojavu ili otvaranje pukotine. Kao i kod metalnih nanokompozita, tako i kod keramičkih, temperatura proizvodnje keramičkih kompozita predstavlja problem kod ugradnje nanovlakana u keramičku matricu.

Nanokompoziti koji su privukli najviše pažnje istraživača su polimerni nanokompoziti, odnosno nanokompoziti s polimernom matricom. Kod takvih nanokompozita, poboljšanje svojstava dolazi u vidu poboljšanja elastičnih modula i konačne čvrstoće, ali i većoj temperaturnoj otpornosti i smanjenoj zapaljivosti. Naravno, da bi se postigle sve te prednosti, potrebno je pratiti sve dosad navedeno o pravilnoj raspodjeli nanovlakana unutar matrice te voditi računa o različitim svojstvima nanokompozita ovisno o volumnom udjelu nanovlakana.

5. Modeliranje interakcije

Kako je već rečeno, poznavanje nanokompozita zahtijeva poznavanje određenih karakteristika i značajki takvih materijala. Jedna od značajki s vrlo važnom ulogom u nanokompozitnom materijalu jest i interakcija između osnovnog materijala, matrice kompozita i poboljšanja, u ovom slučaju nanocijevi, budući da se mehaničko opterećenje prenosi s osnovnog materijala na poboljšanje putem takve interakcije. Broj tih interakcija odnosno međusučelja, međudjelovanja između matrice i nanocijevi, je vrlo velik upravo zbog veličine nanocijevi u odnosu na ostatak matrice. U slučaju da su te interakcije slabe ili ne postoje, nanocijev može slobodno klizati unutar matrice, ne pružajući nikakvo poboljšanje kompozitu. U ovom poglavlju razmotrit će se teorijska pozadina međudjelovanja matrica – nanocijev.

5.1. Van der Waals veze

Superiorna mehanička svojstva ugljičnih nanocijevi samo po sebi ne znači da će i nanokompozit imati iznimna mehanička svojstva. Karakteristična čvrstoća nanokompozita uvelike ovisi o uspješnom prijenosu mehaničkog opterećenja s matrice kompozita na poboljšanje, odnosno ovisi o čvrstoći međusučelja, međudjelovanja između matrice i poboljšanja kompozitnog materijala. Obično, u kompozitnom materijalu,

sastavnice se ne stapaju u potpunosti te tako stvaraju međusučelje, koje se, teoretski, može smatrati zasebnim materijalom sa zasebnim mehaničkim svojstvima. Ako je kompozit, primjerice, vlačno opterećen i ako postoji savršeno vezanje između matrice i nanocijevi, tj. postoji jako međudjelovanje, tada se opterećenje prenosi na nanocijev, a kako je vlačna čvrstoća nanocijevi velika, tada i nanokompozit može podnijeti velika opterećenja. Međutim, ako je međusučelje slabo, tada opterećenjem nanokompozita dolazi do sloma međudjelovanja i opterećenje se ne prenosi na nanocijev, odnosno opterećenje koje može podnijeti nanokompozit je manje. Slična situacija je i kod uzdužnog širenja pukotine kod nanokompozita. Kada pukotina dođe do međusučelja, imat će tendenciju širenja duž međusučelja, budući je ono slabije od nanocijevi. Ako je međusučelje slabo tada će pukotina izazvati lom međusučelja, sukladno tome i lom nanokompozita. Stoga je vrlo važno poznavati neka mehanička svojstva takvog međusučelja, za ispravno modeliranje nanokompozitnih materijala.

U poglavlju 3. ove disertacije, bilo je govora o ugljičnim nanocijevima i svojstvima atoma ugljika. Tako je rečeno da atom ugljika posjeduje 6 elektrona i tri kovalentne σ veze te nehibridiranu π vezu. Slika 3.3. prikazuje takve σ i π veze (orbitale) u sp^2 konfiguraciji atoma ugljika. Dalje je navedeno da su upravo te π veze ključne za formiranje višestrukih ugljičnih nanocijevi, ali i za formiranje međudjelovanja matrice i poboljšanja, tj. nanocijevi. Te veze, koje su puno slabije od kovalentnih veza, nazivaju se van der Waals veze (VDW), prema nizozemskom fizičaru i termodinamičaru Johannes Diderik van der Waalsu (1837. – 1923.) [75].

Van der Waals veze, ili VDW veze, nisu kovalentne te ih možemo pretpostaviti silama između dva atoma na određenoj udaljenosti r. VDW sile mogu biti privlačne ili odbojne. Privlačnost se pojavi na određenoj udaljenosti između dva atoma, dok se odbojnost pojavljuje kada udaljenost između njih postanje manja od zbroja njihovih dodirnih polumjera. Ovu interakciju između dva atoma možemo modelirati i predstaviti pomoću energije koja se javlja upravo zbog VDW sila, odnosno pomoću općenitog Lennard – Jones „6 – 12“ potencijala [76], nazvanog prema engleskom matematičaru John Lennard – Jonesu (1894. – 1954.) [77]:

$$U(r) = 4\varepsilon_{LJ}\left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r}\right)^{6}\right]. \tag{5.1}$$

Lennard – Jones potencijal predstavljen je područjem privlačenja i područjem odbojnosti. U izrazu (5.1) r označava udaljenost između atoma u interakciji, dok su ε_{LJ} i σ_{LJ} Lennard – Jones parametri, koji prema [78], za atome ugljika, iznose:

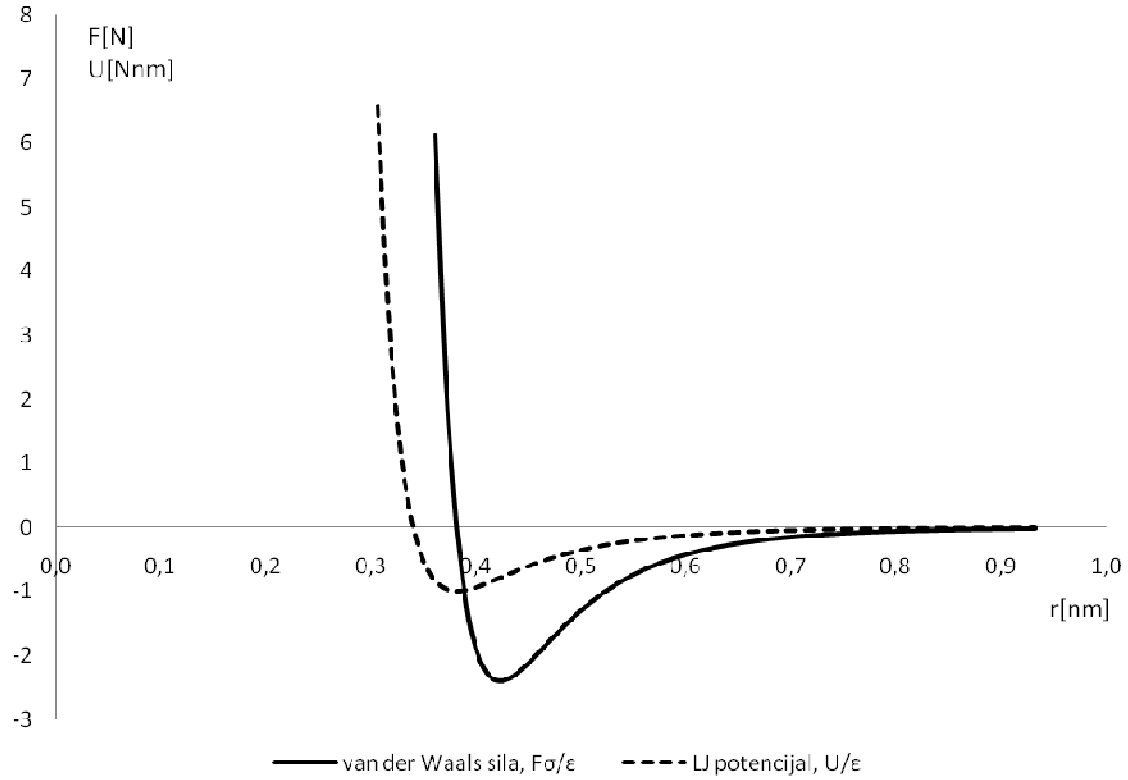
$$\varepsilon_{LJ} = 3,86 \cdot 10^{-13} \text{ Nnm}, \tag{5.2}$$

$$\sigma_{LJ} = 0,34 \text{ nm}. \tag{5.3}$$

Pretpostavka je da Lennard – Jones potencijal (5.1) djeluje na udaljenosti između atoma do $2,5\sigma_{LJ}$, odnosno na većim udaljenostima ne postoje tj. ne razmatraju se interakcije između dva atoma ugljika. Deriviranjem izraza (5.1) po udaljenosti r dolazi se do izraza za VDW silu između dva atoma:

$$F_{VDW}(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = 24\frac{\varepsilon_{LJ}}{\sigma_{LJ}}\left[2\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r}\right)^{13} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r}\right)^{7}\right]. \tag{5.4}$$

Slika 5.1. prikazuje odnos VDW sile, odnosno Lennard – Jones potencijala i udaljenosti r između dva atoma u međusobnoj interakciji.



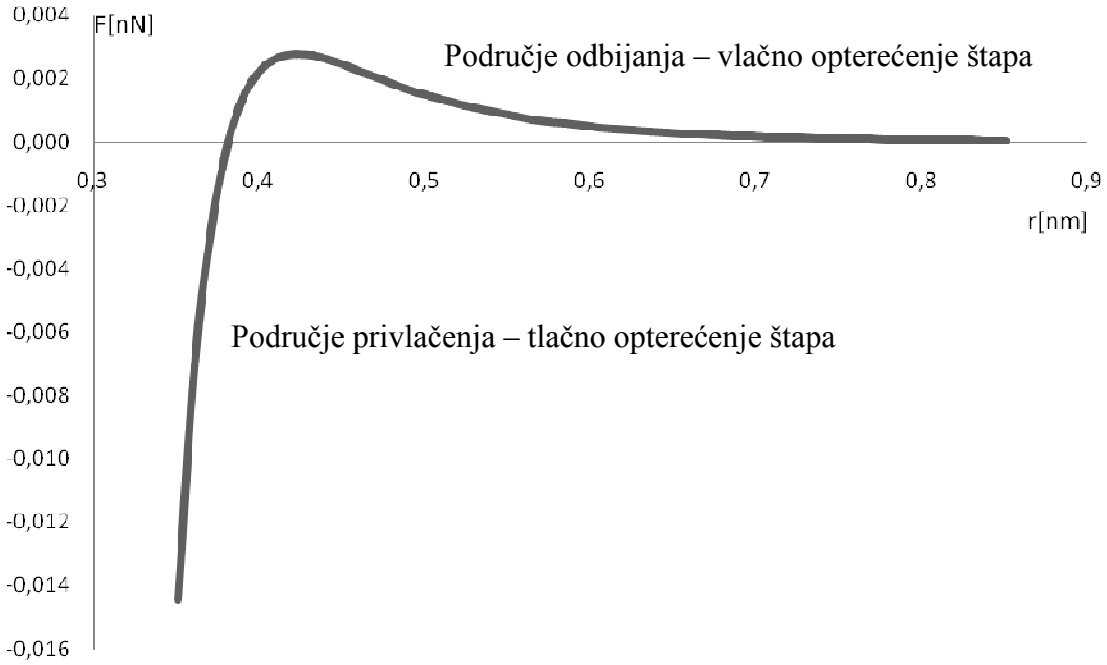
Slika 5.1. VDW sile i Lennard – Jones potencijal u odnosu na udaljenost atoma.

5.2. Modeliranje van der Waals veza

Atom ugljične nanocijevi može formirati vezu s nekoliko atoma matrice, sve dok je udaljenost između njih manja od $2{,}5\sigma_{LJ}$ (0,85nm). VDW vezu tada možemo modelirati pomoću štapnog elementa, opterećenog tlačnom ili vlačnom silom, prema izrazu (5.4).

Prema slici 5.1. vidljivo je da je VDW sila veoma nelinearna, stoga je štapni element potrebno modelirati kao nelinearni element s modificiranom krivuljom opterećenje – pomak, proizašlom iz izraza za VDW silu (5.4). VDW sila je unutrašnja sila koja djeluje između dva atoma, atoma nanocijevi i atoma matrice, koji se nalaze na određenoj udaljenosti. Da bi istu modelirali pomoću štapnog elementa potrebno je za štapni element zadati odnos opterećenja i pomaka štapa kada primijenimo opterećenje na štap, da bi savladali tu VDW silu. Zbog toga je krivulja opterećenje – pomak za nelinerani štapni element, dana na slici 5.2., suprotna od krivulje za VDW silu na slici 5.1. Krivulja opterećenje – pomak, sa slike 5.2., sastoji se od dva posebna područja, ovisno o

udaljenosti između dva atoma odnosno duljini štapnog elementa. To su područja odbijanja, kada djeluje vlačno opterećenje na štap, te područje privlačenja dva atoma, kada djeluje tlačno opterećenje na štap. Također, na slici 5.2. vidljivo je da pri udaljenostima većim od 0,85 nm nema međudjelovanja između dva atoma, odnosno ne formiraju se VDW veze.



Slika 5.2. Krivulja opterećenje – pomak za nelinearni štapni element.

5.2.1. Nelinearni zakon kohezije ugljične nanocijevi i matrice

Na osnovi Lennard – Jones potencijala (5.1) za VDW veze, može se prikazati i kohezijsko naprezanje, tj. naprezanje međudjelovanja između nanocijevi i matrice. Tako su autori rada [79] uspostavili sljedeći zakon kohezije za međusučelje između ugljičnih nanocijevi i, u ovom slučaju, polimerne matrice:

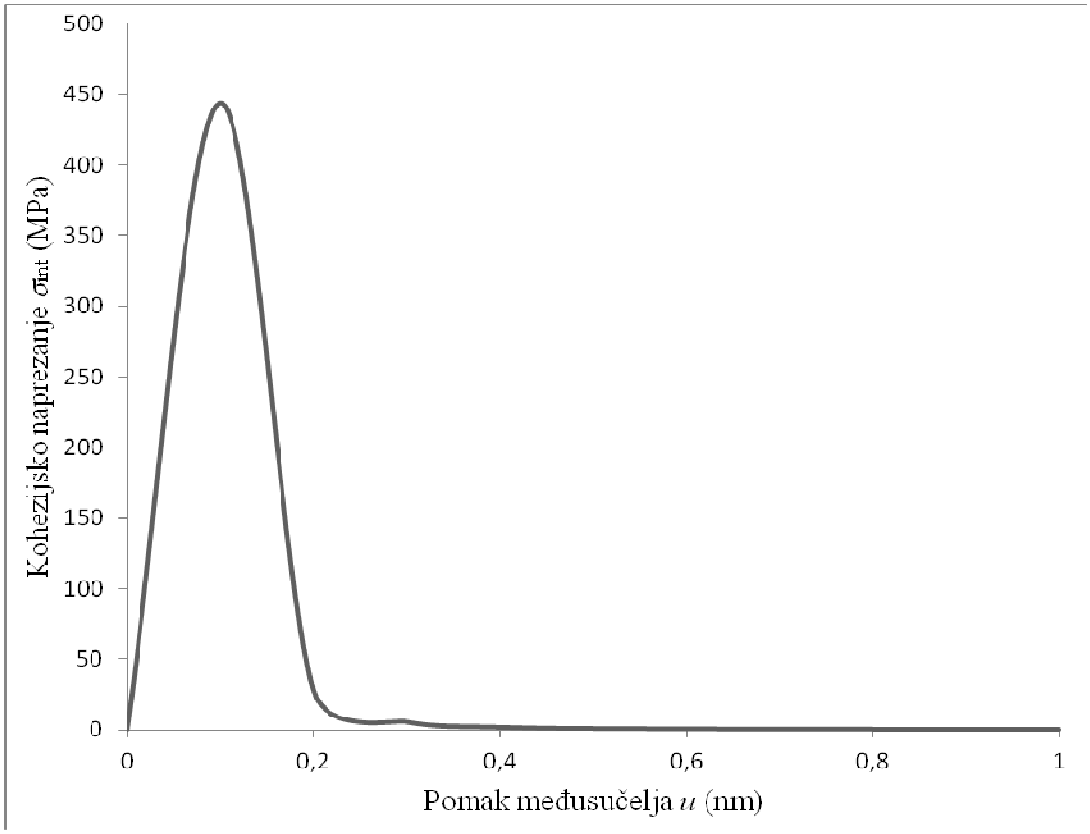
$$\sigma_{\text{int}} = 3,07\sigma_{maks}\left[\left(1+0,682\frac{\sigma_{maks}}{\Phi_{uk}}u\right)^{-4} - \left(1+0,682\frac{\sigma_{maks}}{\Phi_{uk}}u\right)^{-10}\right]. \tag{5.5}$$

U izrazu (5.5), sa σ_{int} označeno je normalno kohezijsko naprezanje, u označava pomak nanocijev – matrica sučelja, dok σ_{maks} i Φ_{uk} označavaju čvrstoću kohezije i ukupnu kohezijsku energiju. Čvrstoća kohezije i ukupna kohezijska energija vezane su uz Lennard – Jones parametre σ_{LJ} (5.3) i ε_{LJ} (5.2) te se mogu izraziti na sljedeći način:

$$\sigma_{maks} = \frac{6\pi}{5}\rho_p\rho_c\varepsilon_{LJ}\sigma_{LJ}^2\,, \tag{5.6}$$

$$\Phi_{uk} = \frac{4\pi}{9}\sqrt{\frac{5}{2}}\rho_p\rho_c\varepsilon_{LJ}\sigma_{LJ}^3\,. \tag{5.7}$$

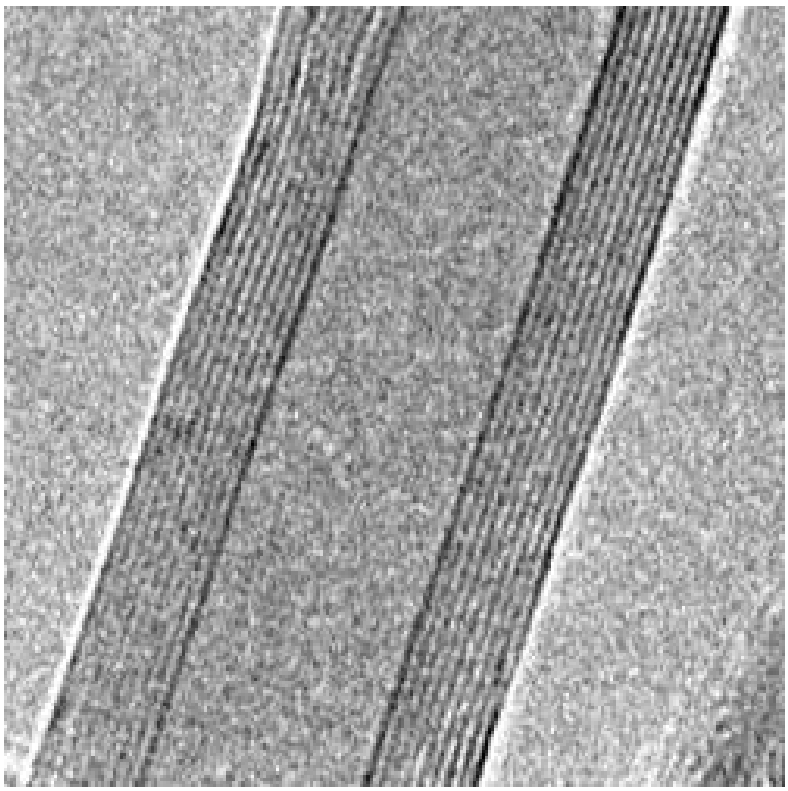
Sa ρ_c označena je površinska gustoća ugljične nanocijevi, tj. broj atoma ugljika po jedinici površine nanocijevi, dok je s ρ_p označena volumna gustoća matrice. Ako je riječ, primjerice, o nanokompozitu s polietilenskom matricom, s vrijednostima za $\rho_c = 3,82\times10^{19}$ m^{-2}, odnosno $\rho_p = 3,1\times10^{28}$ m^{-3} [44], tada prema izrazu (5.6), maksimalna čvrstoća kohezije iznosi $\sigma_{maks} = 444$ MPa. Prema slici 5.3. vidljivo je da kohezijska čvrstoća opada s povećanjem pomaka međusučelja matrica – nanocijev.



Slika 5.3. Nelinearni zakon kohezije za slučaj ugljične nanocijevi i polietilenske matrice.

5.3. Van der Waals veze u višestrukim ugljičnim nanocijevima

U ovom dijelu, kada su detaljno opisane van der Waals nekovalentne veze, mogu se detaljnije opisati višestruke ugljične nanocijevi, prikazane na slikama 3.2. i 5.4. U poglavlju 3.1. rečeno je da su višestruke ugljične nanocijevi sastavljene od nekoliko jednostrukih nanocijevi različitih polumjera. Budući su ti slojevi međusobno konstrukcijski neovisni, mogu imati različite zakrivljenosti, dok je udaljenost između dva zasebna sloja višestrukih ugljičnih nanocijevi, prema [80], jednaka razmaku između dva paralelna sloja grafita te iznosi 0,34 nm. Na slici 5.4. prikazan je snimak TEM mikroskopom (eng. *transmission electron microscopy*), višestruke ugljične nanocijevi, s devet slojeva, vanjskog promjera 12 nm, a unutarnjeg 10 nm [81].



Slika 5.4. TEM snimak deveterostruke ugljične nanocijevi [81].

Vezanje VDW vezama, slojevima višestruke nanocijevi dozvoljava slobodno klizanje i uvijanje, neovisno o drugim slojevima. Autori rada [82] na osnovi činjenice da pri vlačnom opterećenju višestruke nanocijevi samo vanjski sloj preuzima opterećenje, pretpostavljaju da višestruke nanocijevi imaju manju krutost od jednostrukih. Također, upravo zbog mogućnosti međuslojnog klizanja, višestruke nanocijevi posjeduju i drugačije karakteristike. Unutrašnji slojevi se mogu oduprijeti poprečnom radijalnom progibu vanjskog sloja upravo zbog VDW sila. Na taj se način unutrašnji sloj višestruke nanocijevi odupire radijalnom skupljanju vanjskog sloja u vlačnom opterećenju nanocijevi. Kod tlačnog opterećenja, unutrašnji sloj će preuzeti opterećenje na sebe, ovisno o konstrukciji višestruke nanocijevi, približno istovremeno kada i vanjski sloj. Uz sve navedeno te uz činjenice da je višestruke nanocijevi lakše proizvesti i da višestruke nanocijevi nemaju sklonost grupiranju čime je poboljšana disperzija unutar matrice kompozita, zaključujemo da su višestruke ugljične nanocijevi bolje poboljšanje matrice nanokompozitnih materijala od jednostrukih. No, bez obzira na to saznanje, u ovoj disertaciji pozornost ostaje na jednostrukim ugljičnim nanocijevima, radi lakšeg

modeliranja, ali i zbog činjenice da cilj disertacije nije određivanje najboljih kombinacija nanokompozitnih materijala, već prijedlog ispravnog modeliranja nanokompozitnih struktura.

6. Višerazinsko modeliranje

Višerazinske metode postaju ili će postati vrijedan alat u konstruiranju, kao što je računalom potpomognuto projektiranje (eng. *computer aided engineering, CAE*), na mikro razini, bilo olakšano uporabom metode konačnih elemenata. Dostupnost novih alata za višerazinsko modeliranje doprinijet će razvoju novih nanomaterijala i nanouređaja. Konačni cilj je integracija nanostruktura u osnovne mogućnosti računalnih projektiranja i proizvodnje, pri čemu je nužno savršeno poznavanje karakteristika takvih nanomaterijala odnosno ispravan način njihova modeliranja.

6.1. Uvod u višerazinsko modeliranje

Glavni cilj višerazinskih računskih metoda znanosti materijala je brzo i točno predviđanje svojstava i mogućnosti novih materijala. To je vrlo teško postići pomoću tradicionalnih metoda modeliranja i simulacija na jednoj dužinskoj i vremenskoj razini. Stoga je potrebno koristiti višerazinske metode i strategije prilikom modeliranja, da bi se premostili problemi kod makroskopskog opisa ponašanja materijala, gdje se takav jedan opis rasprostire na više dužinskih i vremenskih razina. Izazov kod višerazinskog modeliranja je neprimjetni prijelaz s jedne razine na drugu, i to tako da se izračunati parametri i svojstva mogu prenositi preko razina. Tako se, primjerice, komponente na nanorazini koriste povezane s komponentama pet ili šest reda veće veličine tj. razine. U

takvom hibridnom sustavu, gdje se dužinska razina prostire od reda nanometra do reda nekoliko milimetara, djelovanje između razina igra najvažniju ulogu u izvedbi kompletnog sustava. Upravo stoga jednorazinske metode koje se baziraju na temeljnim zakonima mehanike ili metode molekularne mehanike nailaze na velike probleme. Unatoč činjenici da se, prema Mooreovom zakonu [83], snaga računala udvostručuje svakih osamnaest mjeseci te činjenici da stolna računala danas mogu modelirati sustav od milijun atoma, to i dalje nije dovoljno za točno modeliranje zahtjevnih hibridnih sustava kao što je nanokompozitni materijal. Odnosno, za konačne metode ti sustavi su premali, dok su za molekularnu dinamiku preveliki. Jedini odgovor su, dakle, višerazinske metode.

Uvodne korake u višerazinsko modeliranje započeo je svojim istraživanje heterogenih materijala njemački znanstvenik Woldemar Voigt (1850. – 1919.) [84], gdje je u radu [85] prvi put predstavljen zakon miješanja. Istraživanje su svojim radovima nastavili Sachs 1928. godine [86], Reuss 1929. [87] te Taylor 1938. godine [88], no tek je kasniji interes za kompozitne materijale pokrenuo novi val razvoja višerazinskih metoda. Najpriznatiji doprinosi su radovi autora Eshelbya iz 1957. godine [89] te Hilla iz 1965. godine [90].

6.1.1. Osnovna podjela višerazinskih metoda

Kako je rečeno, višerazinske metode u osnovi podrazumijevaju korištenje podataka i informacija s jedne razine pomoću kojih modeliraju ponašanje materijala na većim razinama. U konačnici, cilj višerazinskih metoda modeliranja je predviđanje, opisivanje, mjerenje i karakteriziranje makroskopskog ponašanja materijala pomoću dosljednog modeliranja mehaničkog ponašanja heterogene, višefazne, anizotropne mikrostrukture. U osnovi, metode višerazinskog modeliranja mogu se podijeliti na dvije osnovne vrste: redoslijedne hijerarhijske (eng. *sequential hierarchial*) [90] i istodobne (eng. *concurrent*) [92].

Redoslijedne višerazinske metode zasnivaju se na nizu računalnih metoda koje su povezane na taj način da se proračunati podaci na manjoj razini direktno koriste za definiranje i proračun parametara, odnosno kao ulazni podaci za sljedeću višu razinu. Istodobne višerazinske metode, kao što im sam naziv govori, istodobno koriste nekoliko računalnih metoda, koje su međusobno povezane i kod kojih se različite razine ponašanja materijala promatraju istodobno. Ove metode, prema [93], međusobno komuniciraju usklađenim procedurama. Iako su privlačne, istodobne višerazinske metode nisu se u potpunosti razvile u općenite procedure. Tako autori rada [94] opisuju novi stil istodobnih višerazinskih metoda, koje su zasnovane na usklađenim atomističkim i kontinuum metodama, gdje se atomski detalji materijala pozivaju i koriste samo kada su stvarno neophodni. Ostatak materijala tretira se kao kontinuum unutar okvira konačnih elemenata.

6.2. Računalna homogenizacija kao redoslijedna višerazinska metoda

Kako se ova disertacija zasniva na metodi računalne homogenizacije, ostatak ovog poglavlja bit će posvećen ovoj vrsti redoslijedne višerazinske metode modeliranja. Kako je već rečeno, redoslijedne metode su takve metode u kojima se temeljni parametri određeni na najmanjoj dimenzijskoj razini koriste kao ulazni parametri za problem graničnih vrijednosti većih dimenzijskih razina. Ulazni parametri obično su oblika početnih uvjeta ili graničnih, rubnih uvjeta.

Najjednostavniji oblik homogenizacije kao višerazinske metode je zasigurno zakon miješanja, kod kojeg se ukupna svojstva računaju s obzirom na udio sastavnica materijala, iskazanim preko volumnog udjela. Ovakav pristup u obzir uzima samo mikrostrukturna svojstva te vrijedi samo za linearna svojstva materijala. Poboljšana metoda homogenizacije, predstavljena u radu [89], zasniva se na određivanju svojstava ukupnog materijala pomoću rješavanja problema graničnih vrijednosti za sfernu ili elipsoidnu česticu jednog materijala okruženu beskonačnom matricom drugog materijala. Ovakav pristup daje prihvatljive rezultate samo za geometrijski pravilne strukture. Još

jedna u nizu homogenizacije je i matematički asimptotski pristup homogenizaciji, predstavljen u knjigama [95] i [96]. Ovdje se primjenjuje asimptotski razvoj polja pomaka i naprezanja s obzirom na omjer veličine nejednakosti u strukturi materijala i makrostrukture, što se kasnije koristi za aproksimaciju makroskopske raspodjele takvih nejednakosti. Ovaj pristup pruža dobre rezultate naprezanja i deformacija, ali je ograničen na vrlo jednostavne mikroskopske geometrije i male deformacije.

Unatrag nekoliko godina razvijena je višerazinska (dvorazinska) računalna homogenizacija složenih višefaznih čvrstih tijela, koja se zasniva na umetnutim problemima graničnih vrijednosti, za svaku razinu, te je pogodna za slučaj nelinearnih karakteristika materijala. Njene glavne značajke su te da nije potrebno predznanje temeljnih karakteristika makro razine, budući da rješenja za makro razinu proizlaze iz rješenja na mikro razini, zatim različite faze mikrostrukture mogu se modelirati proizvoljnim nelinearnim osnovnim modelom. Problem na mikro razini klasičan je problem granične vrijednosti te je prikladan za rješavanje klasičnom metodom konačnih elemenata, što je ujedno i prednost ovakve vrste višerazinskog modeliranja. Nekoliko je različitih tehnika računalne homogenizacije razvijeno, ovisno o problemu za koji se odnosi:

- Računalna homogenizacija prvog reda,
- Računalna homogenizacija drugog reda, pogodna za uklanjanje mana homogenizacije prvog reda,
- Računalna homogenizacija problema provođenja topline,
- Računalna homogenizacija tankih ploča i ljuski,
- Računalna homogenizacija problema međusučelja kompozita.

Naglasak će biti na računalnoj homogenizaciji prvog reda, koja je temelj ove disertacije, a koja se svojim postavkama u potpunosti uklapa u okvir mehanike kontinuuma. Osnovna ideja računalne homogenizacije prvog reda je dodjeljivanje jednog reprezentativnog volumenskog elementa (dalje u tekstu RVE), svakoj točki integracije elementa na makro razini.

6.3. Računalna homogenizacija prvog reda

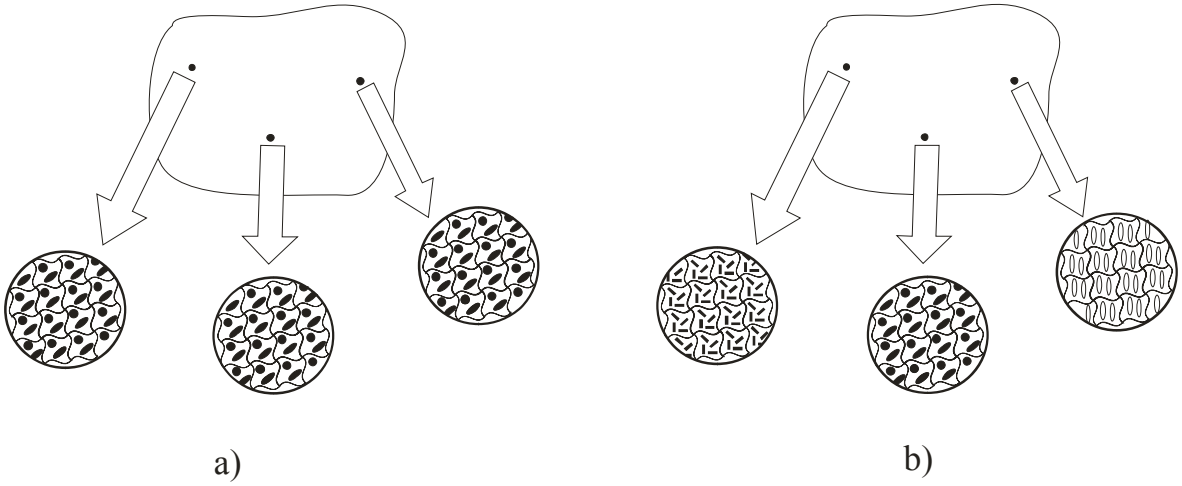
Prvi radovi na području homogenizacije prvog reda pojavili su se 1985. godine [97], odnosno 1987. godine [98]. Glavna značajka tadašnjih radova bila je ograničenost na male deformacije te linearno ponašanje materijala, iako računalna homogenizacija prvog reda nije ograničena veličinom deformacije, a pogotovo je uspješna kod nelinearnih odziva materijala.

6.3.1. Osnovne karakteristike razina

Materijal se na makro razini može smatrati homogenim, dok se na mikro razini smatra heterogenim, zbog različite građe sastavnica odnosno komponenti. Općenito vrijedi da je dužinska mjera na mikro razini puno veća od molekularnih dimenzija, a istodobno da je dužinska mjera makro razine puno veća od iste na mikro razini. Kada je riječ o nanokompozitnim materijalima, tada se može govoriti o dvije razine, mikro razini i nano razini i gdje vrijedi sljedeći izraz:

$$l_{nano} << l_{mikro} . \tag{6.1}$$

Metoda homogenizacije zasniva se, između ostalog, na temeljnoj pretpostavci periodičnosti mikrostrukture, odnosno, kako je riječ o nanomaterijalima, o periodičnosti nanostrukture. Periodičnost može biti globalna, koja podrazumijeva da se krajnja razina, u ovom slučaju mikrorazina, sastoji od prostorno raspoređenih jediničnih ćelija ili može biti lokalna, što je istinita i stvarna pretpostavka kod računalne homogenizacije. Ta lokalna periodičnost podrazumijeva da se na nanorazini mogu pojaviti različite strukture koje se ponavljaju samo u neposrednoj blizini pojedine aktualne točke mikro razine, što kasnije omogućuje i modeliranje nejednolike raspodjele, primjerice poboljšanja u matrici kompozitnog materijala. Pojednostavljeni prikaz dan je na slici 6.1.



Slika 6.1. Globalna (a) i lokalna periodičnost (b).

6.3.2. Osnovni principi računalne homogenizacije

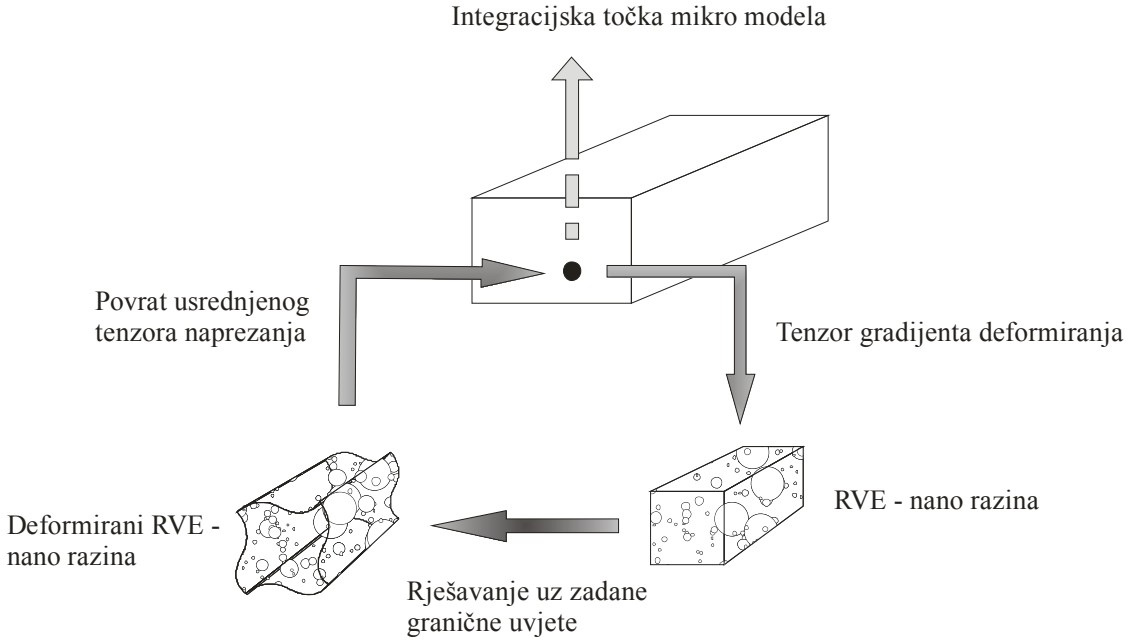
U radu [97] predstavljena su, u četiri koraka, osnovna načela homogenizacijske metode, kako slijedi:

- Definiranje reprezentativnog volumenskog elementa, kod kojeg je poznato mehaničko ponašanje sastavnica,
- Utvrđivanje rubnih uvjeta nanorazine na osnovu ulaznih mikroskopskih varijabli i njihova primjena na RVE,
- Proračun mikroskopskih izlaznih varijabli pomoću analize deformiranog RVE-a,
- Dobivanje numeričkih odnosa između mikroskopskih ulaznih i izlaznih varijabli, tj. podataka.

Drugi korak se može još označiti i kao mikro – nano prijelaz, dok se treći korak prema sličnoj analogiji može označiti i kao nano – mikro prijelaz.

Shematski prikaz osnovnog principa računalne homogenizacije prikazan je na slici 6.2., a kratki sažetak je sljedeći. Polazna točka je proračun tenzora gradijenta deformiranja i to za svaku integracijsku točku elementa modela na mikro razini. Naravno, ako se cijeli proces temelji na metodi konačnih elemenata. Takav tenzor gradijenta

deformiranja služi za stvaranje rubnih uvjeta za RVE koji se dodjeljuje toj integracijskoj točki mikro modela. Rješavanjem problema rubnih uvjeta RVE-a, dobiva se tenzor naprezanja koji je rezultat uprosječivanja polja naprezanja RVE-a po volumenu RVE-a. Takvo osrednjeno polje naprezanja je, u stvari, tenzor naprezanja za aktualnu integracijsku točku mikro modela. Na taj način, reakcija u materijalnoj točki mikro razine ovisi isključivo o prvom gradijentu polja pomaka, te se zbog toga ovakav način homogenizacije naziva računalna homogenizacija prvog reda.



Slika 6.2. Shematski prikaz osnovnog načina rada računalne homogenizacije prvog reda.

6.3.3. Reprezentativni volumenski element (RVE)

Reprezentativni volumenski element predstavlja geometrijsku strukturu promatranog materijala na nano razini. To je model nanostrukture materijala pomoću koje se određuju svojstva homogene mikrostrukture, u određenoj materijalnoj točki. Upravo odgovarajući izbor RVE-a određuje točnost modeliranja heterogenog materijala. Prema radu [99], postoje dvije različite definicije RVE-a. Prva, koja zahtijeva da RVE bude statistički uzorak nanostrukture, odnosno da uključuje sve elemente koji sudjeluju u nanostrukturi te

druga definicija, koja kaže da je RVE najmanji nanostrukturalni volumen koji dovoljno točno predstavlja ukupna mikroskopska svojstva. Prema prvoj definiciji očito je da, za slučaj nejednolikih struktura, RVE može biti poprilično velik. Druga definicija dozvoljava manju veličinu RVE-a, a opet dovoljnu za točno i precizno određivanje tj. modeliranje ponašanja mikrostrukture. Sam koncept RVE-a predstavljen je 1963. godine. Autor Hill [100] je tvrdio da je RVE dobro definiran ako prikazuje nanostrukturu materijala i ako se reakcije nastale zbog jednolikih pomaka i zbog vlačnih rubnih uvjeta podudaraju.

6.4. Dvorazinsko modeliranje

Osnova dvorazinskog modeliranja pomoću računalne homogenizacije je određivanje rubnih uvjeta za RVE na nano razini. Tada problem prelazi u sferu problema graničnih vrijednosti, koji je u ovoj disertaciji riješen pomoću metode konačnih elemenata.

6.4.1. Rubni uvjeti na nano razini

RVE je, prema konačno elementnim postupcima, u ravnoteži kada je zadovoljen uvjet:

$$\mathbf{N}_{un} = \mathbf{N}_{van}\,, \tag{6.2}$$

odnosno, kada su uravnotežene unutrašnje čvorne sile, $\mathbf{N}_{un}$ i vanjske čvorne sile $\mathbf{N}_{van}$. Ovaj se uvjet mora zadovoljiti uporabom rubnih uvjeta. Dvije se vrste rubnih graničnih uvjeta obično primjenjuju kada je riječ od homogenizaciji, a direktno su vezane za mikroskopski gradijent deformiranja i uvjeta (6.3.), koji je poznat i kao uvjet prijelaza razine, odnosno:

$$\mathbf{F}_{m} = \overline{\mathbf{F}}_{nano}\,. \tag{6.3}$$

Prema uvjetu (6.3), mikroskopski gradijent deformiranja $\mathbf{F}_{\mathrm{m}}$ jednak je volumenski osrednjenom gradijentu deformiranja nano razine $\overline{\mathbf{F}}_{nano}$.

6.4.1.1. Rubni uvjeti definirani pomakom

Prvi slučaj rubnih uvjeta definira ograničenja u vidu pomaka rubnih čvorova RVE-a. Položaj svake točke, svakog čvora na granici RVE-a opisan je pomoću mikroskopskog gradijenta deformiranja:

$$\mathbf{x} = \mathbf{F}_m \cdot \mathbf{X}\,, \tag{6.4}$$

gdje je **X** početni vektor položaja točke, a **x** trenutni vektor položaja točke. Kako je u proračunima metodom konačnih elemenata potrebno izračunati stanje deformacije u okolici točke iz poznatih pomaka, tada je, prema [101], veza između vektora pomaka i tenzora deformacije:

$$\mathbf{F}_m = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \left(\mathbf{u} + \mathbf{X}\right)}{\partial \mathbf{X}} = \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial \mathbf{X}} + \mathbf{I}\,. \tag{6.5}$$

Veza (6.5) zasniva se na izrazima za opis pomaka točke:

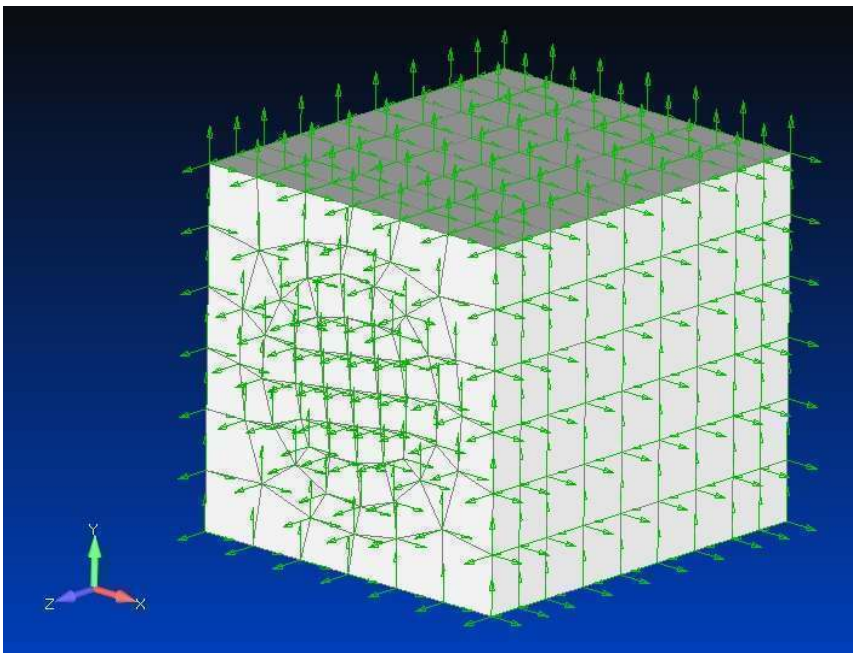
$$\mathbf{u} = \mathbf{x} - \mathbf{X} \tag{6.6}$$

i gradijenta deformiranja:

$$\mathbf{F}_m = \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial \mathbf{X}}\,. \tag{6.7}$$

Koristeći prethodne izraze, izraz (6.4) može se promijeniti tako da daje zadane pomake čvorova na rubu tj. granici RVE-a, kao što je prikazano na slici 6.3., te se takvi rubni uvjeti mogu nazvati i uvjetom potpuno zadanih rubnih pomaka:

$$\mathbf{u}_i = \left(\mathbf{F}_m - \mathbf{I}\right) \cdot \mathbf{X}_i, \quad i = 1, N_i\,. \tag{6.5}$$

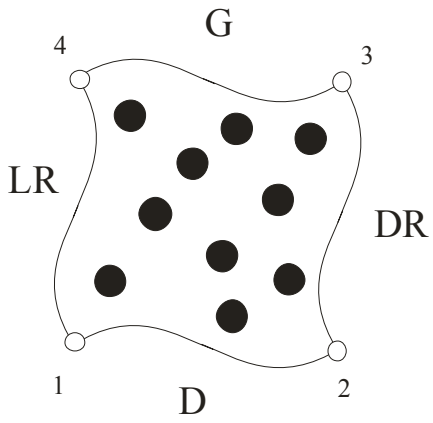


Slika 6.3. Trodimenzionalni RVE s definiranim pomacima rubnih čvorova.

N_i je broj čvorova sa zadanim pomacima na navedeni način, a to su ujedno i svi čvorovi na rubu, tj. granici RVE-a. Na slici 6.3. zadani pomaci rubnih čvorova prikazani su zelenim strelicama, no njihov intenzitet ovisi o izrazu (6.5) i mikroskopskom gradijentu deformiranja u trenutnoj integracijskoj točki mikro mreže.

6.4.1.2. Periodički rubni uvjeti

Periodički rubni uvjeti primjenjuju se za slučaj lokalne periodičnosti sustava, gdje je naglašeno da se elementi u neposrednoj blizini RVE-a deformiraju na isti način. Drugim riječima, dva susjedna RVE-a posjeduju jednake deformacije, tako da niti u jednom trenutku ne dolazi do preklapanja ili odvajanja. Periodički rubni uvjeti mogu se pojasniti na dvodimenzionalnom RVE-u, prikazanom na slici 6.4. Za takav jedan RVE vrijedi pravilo usklađenosti dva suprotna ruba, odnosno, oblik rubova ostaje jednak i naprezanja koja djeluju na ta dva ruba imaju jednake, ali suprotne vrijednosti.



Slika 6.4. Dvodimenzionalni RVE za opis periodičnosti.

Zbog navedene početne periodičnosti RVE-a, vrijede sljedeći izrazi za par čvorova koji se nalaze na suprotnim rubovima:

$$\mathbf{X}_G - \mathbf{X}_D = \mathbf{X}_4 - \mathbf{X}_1, \tag{6.6}$$

$$\mathbf{X}_{DR} - \mathbf{X}_{LR} = \mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1. \tag{6.7}$$

U gornjim izrazima dani su vektori položaja čvorova na gornjem (G), donjem (D), lijevom (LR) i desnom (DR) rubu, odnosno vektori položaja kutnih čvorova 1, 2 i 4, u nedeformiranom stanju. Ako se položaj čvora iskaže pomoću mikroskopskog gradijenta deformiranja, kako je slučaj u izrazu (6.4), tada se uvjet periodičnosti RVE-a može napisati u sljedećem obliku:

$$\mathbf{x}_G - \mathbf{x}_D = \mathbf{F}_m \cdot \left(\mathbf{X}_G - \mathbf{X}_D\right) = \mathbf{F}_m \cdot \left(\mathbf{X}_4 - \mathbf{X}_1\right), \tag{6.8}$$

$$\mathbf{x}_{DR} - \mathbf{x}_{LR} = \mathbf{F}_m \cdot \left(\mathbf{X}_{DR} - \mathbf{X}_{LR}\right) = \mathbf{F}_m \cdot \left(\mathbf{X}_2 - \mathbf{X}_1\right). \tag{6.9}$$

Ako se gornji izrazi primjene za kutne čvorove, može se zaključiti da je vektor položaja kutnih čvorova u deformiranom stanju jednak:

$$\mathbf{x}_i = \mathbf{F}_m \cdot \mathbf{X}_i, \quad i = 1, 2, 4. \tag{6.10}$$

Budući su lijevi i gornji rub povezani s neovisnim desnim i donjim rubom te, prema izrazima (6.6) i (6.7), vidljivo je da čvor 3 nije potreban za matematičko definiranje periodičnih rubnih uvjeta dvodimenzionalnog RVE-a. Periodički rubni uvjeti u smislu pomaka čvorova na rubu, mogu se u konačnici izraziti sljedećim izrazima:

$$\mathbf{u}_G = \mathbf{u}_D + \mathbf{u}_4 - \mathbf{u}_1 , \tag{6.11}$$

$$\mathbf{u}_{DR} = \mathbf{u}_{LR} + \mathbf{u}_2 - \mathbf{u}_1 , \tag{6.12}$$

gdje je pomak rubnih čvorova (1,2 i 4), u analogiji s izrazom (6.5), jednak:

$$\mathbf{u}_i = \left(\mathbf{F}_m - \mathbf{I}\right) \cdot \mathbf{X}_i , \quad i = 1,2,4 . \tag{6.13}$$

6.4.2. Mikroskopski tenzor naprezanja

S poznatim i definiranim rubnim uvjetima, može se riješiti problem na nano razini. Nakon rješavanja takvog problema potrebno je odrediti tenzor naprezanja koji će se vratiti na mikro razinu, na temelju rezultata s nano razine. Kako je prijelaz s mikro na nano razinu bio vođen i definiran deformacijom, (6.5), (6.13), povratni proces, tj. prijelaz s nano na mikro razinu bit će vođen i predstavljen teoremom prosječne energije, odnosno principom virtualnog rada. Taj teorem, koji se prema [97] i [100] naziva još i Hill – Mandel uvjet, zahtjeva da je volumenski prosjek virtualnog rada vanjskih sila RVE-a jednak virtualnom radu na mikro razini:

$$\delta W_m = \delta W_n , \tag{6.14}$$

uz uvjet da je virtualni rad zbog vanjskih sila na RVE jednak virtualnom radu unutrašnjih sila RVE-a:

$$\delta W_{un} = \delta W_{van} . \tag{6.15}$$

Hill – Mandel uvjet (6.14) izražen pomoću tenzora gradijenta deformiranja i prvog Piola – Kirchhoffova tenzora naprezanja $\mathbf{P}_{\mathrm{m}}$, izgleda:

$$\mathbf{P}_m \delta \mathbf{F}_m^T = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \mathbf{P}_n \delta \mathbf{F}_n^T dV_0 . \tag{6.16}$$

Indeksi *m* i *n* označavaju da se radi o vrijednostima na mikro odnosno nano razini, redom, dok indeks „0“ znači da se radi o početnim vrijednostima (volumena i površine) RVE-a. Desna strana izraza (6.16) može se izraziti i pomoću Cauchyeva tenzora naprezanja $\boldsymbol{\sigma}_{n_{RVE}}$:

$$\delta W_n = \int_V \boldsymbol{\sigma}_{n_{RVE}} \nabla \delta \mathbf{u} dV = \boldsymbol{\sigma}_{n_{RVE}} \int_\Gamma \mathbf{n} \delta \mathbf{u} d\Gamma \tag{6.17}$$

ili koristeći prvi Piola – Kirchhoff tenzor naprezanja:

$$\delta W_n = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} \mathbf{P}_n \delta \mathbf{F}_n^T dV_0 = \frac{1}{V_0} \int_{\Gamma_0} \mathbf{p} \delta \mathbf{x} d\Gamma_0 , \tag{6.18}$$

gdje je **p** vektor ukupnog naprezanja. U izrazu (6.17) *V* označuje trenutni volumen RVE-a, dok je **n** normala na trenutnu površinu RVE-a *Γ*, dok operator ∇ označuje da se deriviranje vršilo po materijalnim koordinatama, dok se do krajnjeg izraza u (6.18) došlo pomoću teorema divergencije i relacije:

$$\mathbf{P}_n \nabla_{0n} \delta \mathbf{x} = \nabla_{0n} \left(\mathbf{P}_n^T \delta \mathbf{x} \right) - \left(\nabla_{0n} \mathbf{P}_n^T \right) \delta \mathbf{x} = \nabla_{0n} \left(\mathbf{P}_n^T \delta \mathbf{x} \right), \tag{6.19}$$

predstavljene u radu [102]. Na taj način može se i predstaviti izraz za srednju vrijednost naprezanja RVE-a, koja će kasnije biti osnova za izražavanje naprezanja na mikro razini, pomoću podataka s nano razine:

$$\overline{\mathbf{P}}_n = \frac{1}{V_0}\int_{\Gamma_0} \mathbf{pX} d\Gamma_0 \,. \tag{6.20}$$

Nametanjem Hill – Mandel uvjeta, vrijedi:

$$\mathbf{P}_m = \overline{\mathbf{P}}_n \,, \tag{6.21}$$

odnosno, uz (6.20):

$$\mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0}\int_{\Gamma_0} \mathbf{pX} d\Gamma_0 \,, \tag{6.22}$$

tj. mikroskopski tenzor naprezanja $\mathbf{P}_m$ jednak je volumenskom prosjeku tenzora naprezanja $\overline{\mathbf{P}}_n$ nano razine. Ako je usrednjavanje vršeno na temelju prvog Piola – Kirchhoff tenzora naprezanja, tada se Cauchyev tenzor naprezanja mikro razine može pisati kao:

$$\boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{J}^{-1}\mathbf{P}_m\mathbf{F}_m^T \,, \tag{6.23}$$

gdje je **J** determinanta Jacobiane i daje odnos trenutnog i početnog volumena RVE-a:

$$\mathbf{J} = \frac{V}{V_0} = \det\left(\mathbf{F}_m\right). \tag{6.24}$$

Ako se koriste rubni uvjeti opisani pomakom tada izraz (6.22) postaje:

$$\mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0}\sum_{i=1}^{N_i} \mathbf{f}_i \mathbf{X}_i \,, \tag{6.25}$$

gdje su $\mathbf{f}_i$ reaktivne vanjske sile (čvorne sile) za sve čvorove na rubu, granici RVE-a, a $\mathbf{X}_i$ vektor položaja rubnih čvorova u nedeformiranom stanju. Sukladno tome, N_i je broj rubnih čvorova RVE-a. Ako se, pak, koriste periodički rubni uvjeti, izraz (6.22) glasi:

$$\mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0}\sum \mathbf{f}_i^v \mathbf{X}_i \,, \tag{6.26}$$

gdje su $\mathbf{f}_i^v$ reaktivne čvorne sile u opisanim čvorovima (6.15) i one, zajedno s vektorom položaja istih čvorova, definiraju tenzor naprezanja.

6.4.3. Mikroskopska kondenzirana matrica krutosti

U linearnom konačno elementnom problemu na razini RVE-a matrica krutosti ista je u svim integracijskim točkama te ju nije potrebno računati posebno za svaku integracijsku točku, što nije slučaj kod nelinearnog konačno elementnog problema. Tada je potrebno računati matricu krutosti RVE-a u svakoj integracijskoj točki mikro razine. Takvu matricu krutosti potrebno je odrediti numerički na temelju mikroskopskog naprezanja i mikroskopskih deformacija u toj integracijskoj točki, budući da primjenom metode računalne homogenizacije, konstitutivni zakoni ponašanja mikro razine nisu unaprijed poznati. Matrica krutosti mikro razine može se dobiti kondenziranjem matrice krutosti nano razine, smanjivanjem ukupnog broja jednadžbi sustava RVE-a na jednadžbe ovisne o opterećenju koje djeluje na rubovima, tj. granici RVE-a i pripadnim rubnim pomacima.

6.4.3.1. Jednadžba sustava RVE-a

Osnovna jednažba konačnog elementa [101] ili jednadžba krutosti konačnog elementa ima sljedeći oblik:

$$\mathbf{k}^e\mathbf{u}^e = \mathbf{f}^e, \tag{6.27}$$

gdje $\mathbf{f}^e$ predstavlja vektor čvornih sila konačnog elementa „*e*“, $\mathbf{u}^e$ vektor čvornih pomaka konačnog elementa „*e*“, dok je $\mathbf{k}^e$ matrica krutosti konačnog elementa „*e*“, koja se može izraziti i pomoću matrice elastičnih konstanti **C** i matrice veze deformacija – čvornih pomaka **B**:

$$\mathbf{k}^e = \int_V \mathbf{B}^T\mathbf{C}\mathbf{B}dV, \tag{6.28}$$

Jednadžba sustava RVE-a se, prema [101], dobiva združivanjem osnovnih jednadžbi (6.27) svih konačnih elemenata „*e*“ te izgleda:

$$\mathbf{K}\mathbf{U} = \mathbf{F}_R. \tag{6.29}$$

$$\mathbf{K} = \sum_e \mathbf{k}^e, \tag{6.30}$$

$$\mathbf{U} = \sum_e \mathbf{u}^e, \tag{6.31}$$

$$\mathbf{F}_R = \sum_e \mathbf{f}^e. \tag{6.32}$$

6.4.3.2. Kondenzirana matrica krutosti RVE-a

Da bi se sustav jednadžbi (6.29) riješio, potrebno je uvesti rubne uvjete. U oba slučaja rubnih uvjeta (periodički ili pomakom opisani),poznati su pomaci rubnih čvorova RVE-a.

Na taj način, parcijalizacijom se jednadžba konstrukcije može svesti na sljedeći oblik [101]:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{mm} & \mathbf{K}_{mr} \\ \mathbf{K}_{rm} & \mathbf{K}_{rr} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{U}_m \\ \mathbf{U}_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_m \\ \mathbf{F}_r \end{bmatrix}, \tag{6.31}$$

gdje su s indeksom *m* označene komponente rubnih čvorova, a s indeksom *r* komponente preostalih čvorova. Matrica konstrukcije **K** povezuje sve sile i pomake konstrukcije. Budući da su uvođenjem rubnih uvjeta, na rubovima RVE-a poznati pomaci, tada izraz (6.31) možemo pisati na sljedeći način:

$$\begin{bmatrix} \mathbf{K}_{mm} & \mathbf{K}_{mr} \\ \mathbf{K}_{rm} & \mathbf{K}_{rr} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{U}_m \\ \mathbf{U}_r \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_m \\ 0 \end{bmatrix}, \tag{6.32}$$

gdje su $\mathbf{U}_m$ komponente vektora pomaka rubnih čvorova, $\mathbf{F}_m$ vektor vanjskih čvornih sila rubnih čvorova, $\mathbf{U}_r$ komponente vektora pomaka preostalih čvorova. Kako se matrica krutosti RVE-a, sa svojim komponentama $\mathbf{K}_{mm}$, $\mathbf{K}_{mr}$, $\mathbf{K}_{rm}$, $\mathbf{K}_{rr}$, uzima kada je rješenje konvergiralo, na kraju koraka, uz eliminiranje vektora sila unutarnjih čvorova RVE-a, dolazi se do reducirane jednadžbe sustava RVE-a:

$$\mathbf{K}_{RVE}\mathbf{U}_m = \mathbf{F}_m, \tag{6.33}$$

koja povezuje promjene rubnih pomaka s rubnim čvornim silama. U izrazu (6.33), reducirana matrica $\mathbf{K}_{RVE}$ ima oblik:

$$\mathbf{K}_{RVE} = \mathbf{K}_{mm} - \mathbf{K}_{mr}\mathbf{K}_{rr}^{-1}\mathbf{K}_{rm}. \tag{6.34}$$

6.4.3.3. Mikroskopska matrica krutosti

Nakon određivanja kondenzirane matrice krutosti RVE-a, potrebno je odrediti mikroskopsku matricu krutosti pomoću izrazu koji povezuje tenzore naprezanja i deformacije mikro razine:

$$\delta \mathbf{P}_m = \mathbf{C}_m^4 \delta \mathbf{F}_m^T . \tag{6.35}$$

U gornjem izrazu $\mathbf{C}_m^4$ predstavlja tenzor četvrtog reda, odnosno traženu konačnu mikroskopsku matricu krutosti, u trenutnoj integracijskoj točki mikro razine. Da bi se do nje došlo, potrebno je izraz (6.33) napisati u obliku:

$$\sum_j \mathbf{K}_m^{ij} \delta \mathbf{u}_j = \delta \mathbf{f}_i , \tag{6.36}$$

gdje su *i* i *j*:

$$i, j = 1, N_i , \tag{6.37}$$

a N_i broj rubnih čvorova sa zadanim pomacima, ovisno o odabranim rubnim uvjetima. Također, u izrazu (6.36) $\mathbf{K}_m^{ij}$ predstavlja komponente kondenzirane matrice $\mathbf{K}_{RVE}$ iz izraza (6.34) vezane za rubne čvorove. Izraz (6.36) predstavlja i varijaciju čvornih sila te ga se može uvrstiti u izraz za mikroskopski tenzor naprezanja, (6.25) ili (6.26), opet ovisno o korištenim rubnim uvjetima. Na taj način, varijacijski izraz mikroskopskog tenzora naprezanja postaje:

$$\delta \mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0} \sum_i \delta \mathbf{f}_i \mathbf{X}_i , \tag{6.38}$$

$$\delta \mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0} \sum_i \sum_j \left(\mathbf{K}_m^{ij} \delta \mathbf{u}_j \right) \mathbf{X}_i . \tag{6.39}$$

Uvrštavanjem jednadžbe:

$$\delta \mathbf{u}_j = \mathbf{X}_j \delta \mathbf{F}_m^T \tag{6.40}$$

u izraz (6.39), dobije se:

$$\delta \mathbf{P}_m = \frac{1}{V_0} \sum_i \sum_j \left(\mathbf{X}_i \mathbf{K}_m^{ij} \mathbf{X}_j \right)^{LK} \delta \mathbf{F}_m^T , \tag{6.41}$$

gdje eksponent *LK* označuje lijevu konjugaciju tenzora četvrtog reda, odnosno:

$$\mathbf{S}_{ijkl}^{LK} = \mathbf{S}_{jikl} . \tag{6.42}$$

Srednji dio izraza (6.41) je, u stvari, tražena konačna mikroskopska matrica krutosti:

$$\mathbf{C}_m^4 = \frac{1}{V_0} \sum_i \sum_j \left(\mathbf{X}_i \mathbf{K}_m^{ij} \mathbf{X}_j \right)^{LK} . \tag{6.43}$$

Kako je naprezanje u mikroskopskoj konačno elementnoj mreži iskazano preko Cauchyeva tenzora naprezanja, potrebno je i jednadžbu (6.35) iskazati preko Cauchyeva tenzora naprezanja:

$$\delta \boldsymbol{\sigma}_m = \mathbf{C}_m^4 \delta \mathbf{F}_m^T , \tag{6.44}$$

pa se tako izraz za konačnu mikroskopsku matricu krutosti može dobiti variranjem izraza za mikroskopski Cauchyev tenzor naprezanja (6.23):

$$\frac{\delta \boldsymbol{\sigma}_m}{\delta \mathbf{F}_m^T} = \frac{\left(\mathbf{J}^{-1}\mathbf{P}_m\mathbf{F}_m^T\right)}{\delta \mathbf{F}_m^T}, \tag{6.45}$$

$$\frac{\delta \boldsymbol{\sigma}_m}{\delta \mathbf{F}_m} = \frac{\delta \det \mathbf{F}_m^{-1}}{\delta \mathbf{F}_m}\mathbf{P}_m\mathbf{F}_m^T + \det \mathbf{F}_m^{-1}\frac{\delta \mathbf{P}_m}{\delta \mathbf{F}_m}\mathbf{F}_m^T + \det \mathbf{F}_m^{-1}\mathbf{P}_m\delta \mathbf{F}_m^T \tag{6.46}$$

$$\frac{\delta \boldsymbol{\sigma}_m}{\delta \mathbf{F}_m} = -\mathbf{J}^{-1}\mathbf{F}_m^{-T}\mathbf{P}_m\mathbf{F}_m^T + \mathbf{J}^{-1}\frac{1}{V_0}\sum_i\sum_j\left(\mathbf{X}_i\mathbf{K}_m^{ij}\mathbf{X}_j\right)^{LK}\mathbf{F}_m^T + \mathbf{J}^{-1}\mathbf{P}_m\mathbf{I} \tag{6.47}$$

i uvrštavanjem izraza (6.25) ili (6.26) i (6.41):

$$\delta \boldsymbol{\sigma}_m = \left[-\boldsymbol{\sigma}_m\mathbf{F}_m^{-T} + \frac{1}{V_0}\sum_i\sum_j\left(\mathbf{X}_i\mathbf{K}_m^{ij}\mathbf{X}_j\right)^{LK} + \frac{V_0}{V}\frac{1}{V_0}\sum_i^i\mathbf{f}_i\mathbf{X}_i\mathbf{I}\right]\delta \mathbf{F}_m^T \tag{6.48}$$

$$\delta \boldsymbol{\sigma}_m = \left[\frac{1}{V_0}\sum_i\sum_j\left(\mathbf{X}_iK_m^{ij}\mathbf{X}_j\right)^{LK} + \frac{1}{V}\sum_i\mathbf{f}_i\mathbf{I}\mathbf{X}_i - \boldsymbol{\sigma}_m\mathbf{F}_m^{-T}\right]\delta \mathbf{F}_m^T, \tag{6.49}$$

$$\mathbf{C}_m^4 = \left[\frac{1}{V_0}\sum_i\sum_j\left(\mathbf{X}_i\mathbf{K}_m^{ij}\mathbf{X}_j\right)^{LK} + \frac{1}{V}\sum_i\mathbf{f}_i\mathbf{I}\mathbf{X}_i - \boldsymbol{\sigma}_m\mathbf{F}_m^{-T}\right], \tag{6.50}$$

gdje je **I** jedinični tenzor.

6.4.4. Postupak dvorazinske računalne homogenizacije

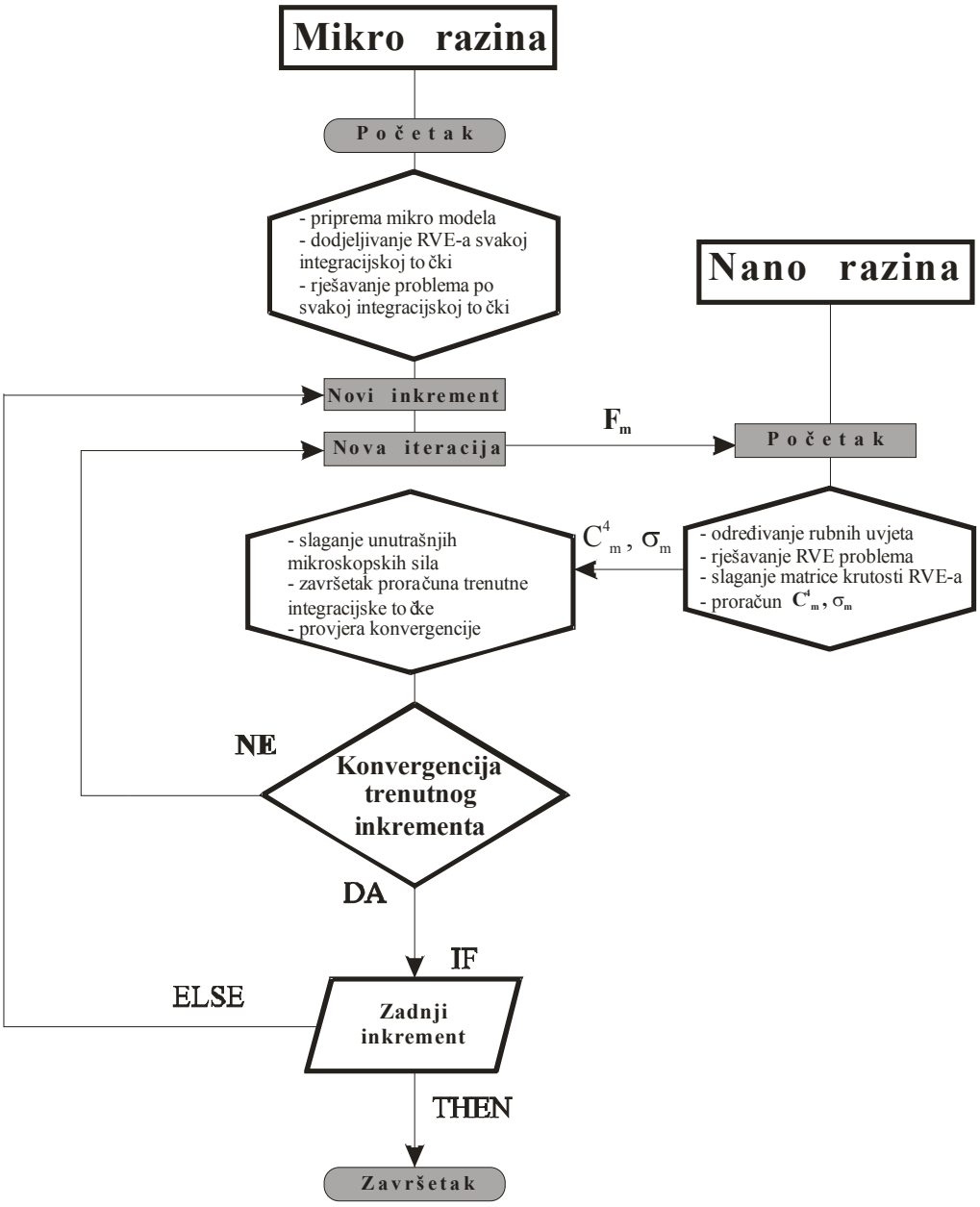
Osnovni pregled metode računalne homogenizacije dan je blok dijagramom, sl. 6.5., koji shematski pojašnjava osnovne korake i principe dvorazinske računalne homogenizacije korištene u ovom primjeru.

Prvi korak je priprema mikroskopskog modela, koji je diskretiziran konačnim elementima. Vanjsko opterećenje koje djeluje na mikro model podijeljeno je proizvoljnim brojem inkremenata, tj. koraka. Svakoj integracijskoj točki mikro modela

dodijeljen je jedan reprezentativni volumenski element, dok broj integracijskih točaka ovisi o redu Gaussove integracije. U prvoj iteraciji prvog koraka mikro mreže, u svakoj integracijskoj točki određuje se, točnije računa se gradijent deformiranja, $\mathbf{F}_{\mathrm{m}}$, pomoću kojeg se određuju rubni uvjeti za RVE dodijeljen toj točki. Za primjere u ovoj disertaciji odabrani su rubni uvjeti opisani pomakom, opisani u poglavlju 6.4.1.1., stoga se na osnovu dodijeljenog gradijenta deformiranja određuju zadani pomaci za rubne čvorove RVE-a, na nano razini.

Sljedeći korak je rješavanje problema RVE-a. Kao rezultat dobivaju se osrednjeni tenzor naprezanja i matrica krutosti, predstavljeni u izrazima (6.49) i (6.50). Takav tenzor naprezanja i matrica krutosti vraćaju se u integracijsku točku mikro modela, kao mikroskopski tenzor naprezanja $\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}}$ i konačna mikroskopska matrica krutosti $\mathbf{C}_m^4$. Na osnovu dobivenih informacija provjerava se ravnoteža unutarnjih i vanjskih sila modela na mikro razini, odnosno provjerava se konvergencija. Ukoliko su navedena opterećenja u ravnoteži, inkrementalna konvergencija je postignuta te se može prijeći na sljedeći inkrement vanjskog opterećenja. Ukoliko konvergencija nije postignuta, procedura se ponavlja u sljedećoj iteraciji, sve dok se ne dostigne željena tolerancija, ovisno o odabranim parametrima konvergencije. No u sljedećoj iteraciji, mikroskopski gradijent deformiranja, na osnovu kojeg se određuju zadani pomaci RVE-a, računa se na osnovu dobivenih tenzora naprezanja $\boldsymbol{\sigma}_{\mathrm{m}}$ i konačne mikroskopske matrice krutosti $\mathbf{C}_m^4$ u prethodnoj iteraciji.

Nakon završetka i zadnjeg konvergiranog inkrementa vanjskog opterećenja mikro modela, daju se konačni rezultati u vidu pomaka čvorova i naprezanja u elementima mikro mreže.



Slika 6.5. Shematski prikaz osnovnih koraka dvorazinske računalne homogenizacije.

7. Numeričke simulacije

U ovom poglavlju bit će predstavljeni numerički primjeri i modeli jednostruke i višestruke ugljične nanocijevi. Također, predstavit će se i primjer višerazinskog modeliranja nanokompozitnog materijala poboljšanog jednostrukom ugljičnom nanocijevi. Za numeričke simulacije izrađen je vlastiti softver, NanoFem, koji će ukratko biti prikazan, a nakon čega slijedi prikaz primjera.

7.1. Osnovne značajke programa NanoFem

Kako je u uvodu ovog poglavlja rečeno, za numeričke simulacije pripremljen je softver naziva NanoFem. Osnovna konstrukcija softvera, odnosno platforma programa preuzeta je iz doktorske disertacije prof. Čanađije [103] i programa FemFem, no glavnina programa, odnosno sam rješavač višerazinskog modeliranja i posebne potrebne datoteke razvio je autor ove disertacije.

NanoFem je razvijen u programskom jeziku Fortran 90. U tu svrhu koristio se Compaqov Visual Fortran, inačica 6.6c. Slijedi kratak pregled najvažnijih osobina programa NanoFem:

- rješava nelinearne probleme višerazinskog modeliranja nanokompozitnih struktura uporabom metode računalne homogenizacije, uz naslijeđene opcije rješavanja problema iz linearne statike, velikih plastičnih deformacija i spregnute probleme termoplastičnosti pri velikim deformacijama.
- Ugrađeni su štapni elementi, gredni elementi, heksaedarski prostorni elementi, uz naslijeđene klasične izoparametrijske elemente sa četiri čvora, mješovite izoparamterijske elemente s tri polja i četiri čvora te mješovite izoparametrijske elemente s pet polja i četiri čvora za termomehaničke probleme.
- Mreže mogu biti heterogene, odnosno u jednoj mreži mogu se koristiti različite vrste konačnih elemenata s različitim brojem stupnjeva slobode. Također, moguće je korištenje dviju različitih mreža, što je neophodno kod metode računalne homogenizacije.
- Mogu se rješavati problemi prostornog stanja deformacije, odnosno trodimenzionalni problemi.
- Materijalne zakonitosti obuhvaćaju linearnu elastičnost, nelinearnu elastičnost (štapni elementi), plastičnost pri velikim deformacijama i termoplastičnost pri velikim deformacijama.
- Za rješavanje sustava linearnih jednadžbi ugrađeni su sljedeći rješavači: LAPACKov (eng. *Linear Algebra PACKage*) direktni rješavač LA_PBSVX, koji koristi Choleskyevu dekompoziciju [104] i [105] za trakasto pohranjene matrice, SLAP/DLAP iteracijski rješavač temeljen na metodi predkondicioniranih konjugiranih gradijenata [106] (shema pohranjivanja za rijetke matrice), direktni rješavač za simetrične i nesimetrične matrice iz FEAPpv [107].
- Mreža konačnih elemenata priprema se u komercijalnom softveru za konačno elementnu analizu FEMAP/NX Nastran, nakon čega se dobije ASCII datoteka s ulaznim podacima. Takva ulazna datoteka spremna je za analizu u NanoFemu, nakon manjih modifikacija. Realne varijable u NanoFemu računaju se u dvostrukoj preciznosti.

- Izlazni rezultati se dobivaju u ASCII obliku, ali mogu se dobiti i u zapisu prikladnom za naknadnu obradu u FEMAP/NX Nastranu i GID-u.
- Za probleme koje rješava metoda računalne homogenizacije, vrste mehaničkog opterećenja su koncentrirana sila te zadani pomaci čvorova. Za ostale probleme, naslijeđene su sljedeće vrste opterećenja: vlastita težina, pritisak te pritisak na površinu kao prateće opterećenje.
- Za nelinearne probleme koristi se Newton – Raphsonova metoda. Matrica krutosti se računa u svakoj iteraciji. Kao kriterij konvergencije mogu se koristiti pomaci, rad i rezidualne sile. Ovi kriteriji mogu se koristiti istovremeno, sva tri, samo jedan ili kombinirano, pri čemu je moguć ručni unos tolerancije konvergencije za svaki kriterij.
- Moguće je zadati maksimalni broj iteracija po pojedinačnom koraku svake mreže.
- Broj konačnih elemenata i čvorova nije ograničen. Kod heksaedarskih konačnih elemenata moguće je odabrati red integracije, odnosno broj integracijskih točaka po konačnom elementu (2 red = 2x2x2 integracijskih točaka, 3 red = 3x3x3 integracijskih točaka,…).
- Vrijednosti naprezanja i deformacija, koje su izračunate u Gaussovim točkama integracije, interpoliraju se u čvorne vrijednosti prema algoritmu opisanom u Felippa [108].
- Pri pokretanju programa moguć je odabir orijentacije RVE-a, za probleme modeliranja nanokompozita.

7.2. Primjeri jednostruke nanocijevi

Na osnovu teorije dane u poglavlju 3., točnije potpoglavlju 3.3, dan je primjer modeliranja jednostruke ugljične nanocijevi.

7.2.1. Modeliranje kovalentnih veza

Samo modeliranje kovalentnih veza može se podijeliti u dva koraka. U prvom koraku zamijenjuje se kovalentna veza između atoma ugljika s grednim elementima te se u tom koraku moraju izračunati karakteristike grednog elementa, kao što su površina poprečnog presjeka, moment inercije i torzijska konstanta. Do tih karakteristika dolazi se upotrebom parametara k_r, k_θ, k_ϕ iz izraza (3.12), (3,13) i (3.14) i to tako da se module elastičnosti grednog konačnog elementa odabire proizvoljno, veličine 1 nN/nm^2, dok se modul smicanja računa prema [67] te iznosi:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} = 0,384\,\mathrm{nN/nm^2}\,, \tag{7.1}$$

U gornjem izrazu Poissonov broj iznosi 0,3. Duljina grednog konačnog elementa prema [59], iznosi 0,143 nm.

Vrijednosti konstanti k_r, k_θ, k_ϕ preuzete su iz prethodnih radova o ugljičnim nanocijevima [27] i njihov iznos je sljedeći:

$$k_r = 938 \quad \mathrm{kcal/mol\,\mathring{A}^2} = 651,72 \quad \mathrm{nN/nm}\,, \tag{7.2}$$

$$k_\theta = 126 \quad \mathrm{kcal/mol\,rad^2} = 0,875 \quad \mathrm{nNnm/rad^2}\,, \tag{7.3}$$

$$k_\varphi = 40 \quad \mathrm{kcal/mol\,\mathring{A}^2} = 0,2779 \quad \mathrm{nNnm/rad^2}\,. \tag{7.4}$$

Korištenjem gornjih vrijednosti, dolazi se do sljedećih karakteristika grednog konačnog elementa, tablica 7.1., koji je korišten kao model kovalentnih veza između

atoma ugljika. Treba napomenuti da je za oblik poprečnog presjeka grednog elementa odabran puni kružni poprečni presjek.

Tablica 7.1. Karakteristike grednog konačnog elementa.

	Iznos:	Jedinica:
Površina poprečnog presjeka, A:	92,544	nm^2
Momenti inercije, $I_1 = I_2$:	0,1243	nm^4
Torzijska konstanta, J :	0,10277	nm^4

7.2.2. Primjer i verifikacija modela

Drugi korak modeliranja kovalentnih veza je zamjena nanocijevi prostornom okvirnom konstrukcijom koristeći gredni element predstavljen ranije. Autor ove disertacije predstavio je takav model u radu [109] te će ovdje postupak ukratko biti pojašnjen. Takva okvirna konstrukcija opterećuje se aksijalno te se iz dobivenih rezultata određuju modul elastičnosti i smicanja te Poissonov broj konstrukcije odnosno ugljične nanocijevi. Moduli dobiveni na takav način služe za provjeru ispravnosti modela. Ta ispravnost temelji se na usporedbi s eksperimentalnim rezultatima drugih autora.

Nanocijevi, oba uzorka (križni i naslonjač), ograničene su tako da tvore konzolu, uklještene, a na svom slobodnom kraju opterećene su silom, vrijednosti 5 nN. Tablica 7.2. daje neka geometrijska svojstva nanocijevi te svojstva konačnoelementne mreže za dva različita uzorka nanocijevi. Razlika u geometrijskim i mrežnim svojstvima proizlazi iz različitog rasporeda heksagonalnih mreža u uzorcima nanocijevi.

Tablica 7.2. Geometrijske karakteristike i karateristike mreže nanocijevi.

Uzorak / vrijednost:	Naslonjač uzorak:	Križni uzorak:
Broj čvorova:	2821	2953
Broj elemenata:	4210	4410
Početna duljina, L [nm]:	17,22	17,283
Srednji promjer, D_{nt} [nm]:	1,352	1,404
Debljina, t [nm]:	0,34	0,34
Površina, A [nm^2]:	1,445	1,5

Moduli elastičnosti za oba uzorka nanocijevi izračunati su preko sljedećeg izraza, prema [67]:

$$E = \frac{F \cdot L}{A \cdot \Delta L}, \tag{7.5}$$

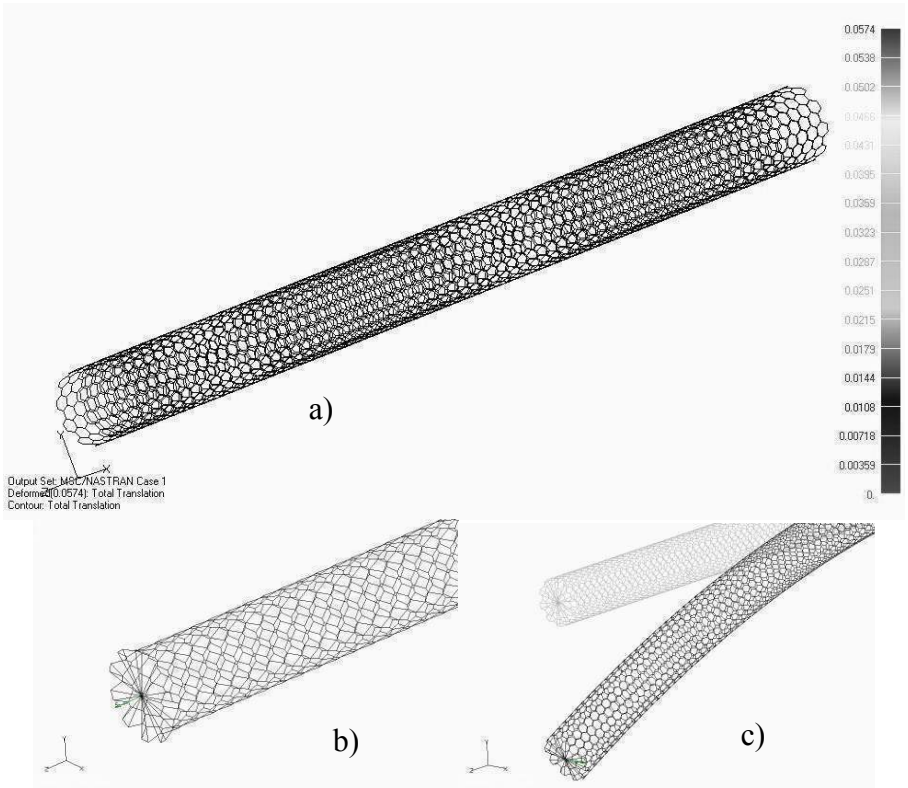
u kojem se površina poprečnog presjeka nanocijevi računa pomoću izraza (7.6):

$$A = D_{nt} \cdot \pi \cdot t\ . \tag{7.7}$$

Pregled dobivenih modula elastičnosti dan je u tablici 7.3, dok slika 7.1. prikazuje nanocijev uzorka „naslonjač", opterećenu s tri vrte opterećenja i deformaciju nakon opterećenja.

Tablica 7.3. Rezultati aksijalnog opterećenja nanocijevi.

Uzorak / vrijednost:	Naslonjač uzorak:	Križni uzorak:
Aksijalna sila, F [nN]:	5	5
Produljenje, ΔL [nm]:	0,05739	0,055
Izračunati modul elastičnosti, E [TPa]:	1,038	1,047



Slika 7.1. "Naslonjač" nanocijev, a) aksijalno opterećena, b) uvijanje, c) savijanje.

Proračun modula smicanja vrši se preko izračunatog smanjenja promjera ΔD na slobodnom kraju nanocijevi, uz korištenje dole navedenih izraza za poprečnu i duljinsku deformaciju [67] te izraz za modul smicanja (7.1). U tablici 7.4. dani su rezultati za modul smicanja.

$$\nu = \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_z}, \tag{7.8}$$

$$\varepsilon_z = \frac{\Delta L}{L}, \tag{7.9}$$

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta D}{D_{nt}}. \tag{7.10}$$

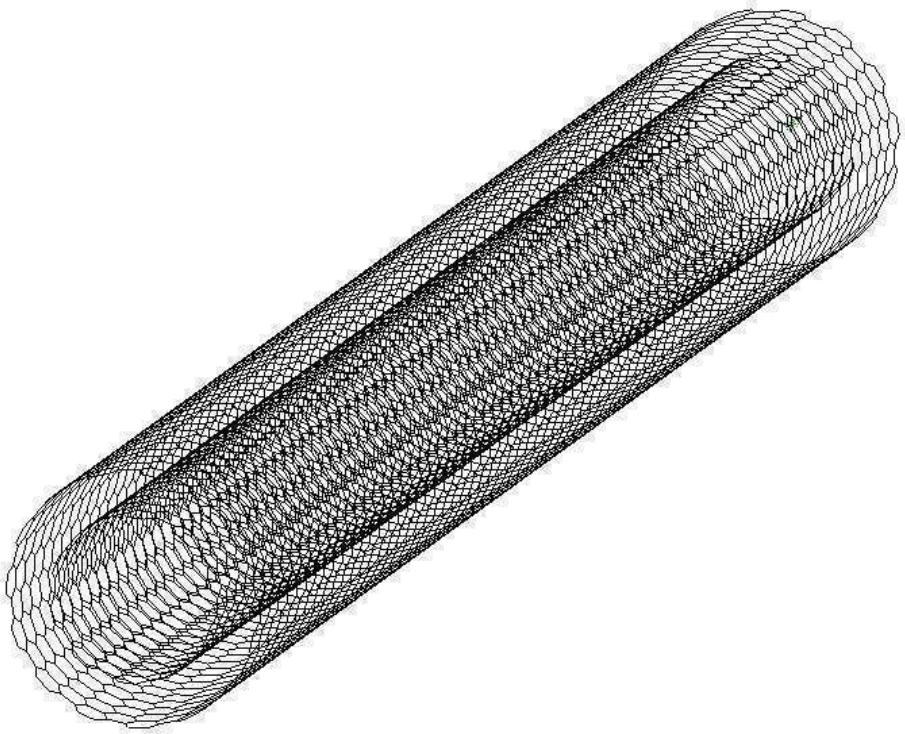
Tablica 7.4. Izračunati moduli smicanja za oba uzorka nanocijevi.

Uzorak / vrijednost:	Naslonjač uzorak:	Križni uzorak:
Poprečna deformacija, ε_p:	0,000793	0,000377
Duljinska deformacija, ε_z:	0,00332	0,00318
Poissonov broj, v:	0,238	0,12
Modul smicanja, G [TPa]:	0,4196	0,467

Usporedbom prikazanih rezultata za modul elastičnosti i modul smicanja s rezultatima drugih autora [31], koji za modul elastičnosti jednostruke ugljične nanocijevi, "naslonjač" i "križni" uzorak, s promjerom od 1,35 do 1,4 nm, daju vrijednosti u rasponu od 1,01 do 1,04 TPa, te za modul smicanja u rasponu od 0,4 do 0,45 TPa, može se zaključiti da je predstavljeni model ugljične nanocijevi ispravan i prikladan za daljnje korištenje u modeliranju nanokompozitnih struktura. Autori u radu [31] prostorno okvirnu konstrukciju nanocijevi zamjenjuju ekvivalentnim grednim konačnim elementom prstenastog poprečnog presjeka. Također, valja napomenuti, da je prema radu [31], modul smicanja za "naslonjač" uzorak nešto manji od modula smicanja "križnog" uzorka nanocijevi, što je slučaj i u predstavljenom primjeru te dodatno potvrđuje ispravnost predstavljenog modela i načina modeliranja.

7.3. Primjeri i verifikacija modela višestruke nanocijevi

Koristeći dosadašnja saznanja i vrijednosti iz poglavlja 3.3.2. za modeliranje kovalentnih veza, može se predstaviti model višestruke ugljične nanocijevi. U tu svrhu konstruirana je dvostruka ugljična nanocijev (eng. *double walled carbon nanotube, DWNT*), prikazana na slici 7.2., a predstavljena u radu [110] autora ove disertacije.



Slika 7.2. Model dvostruke ugljične nanocijevi.

Karakteristike grednog elementa za modeliranje kovalentnih veza između dva atoma ugljika dane su u tablici 7.1. Korištenjem takvog elementa, modelirana je višestruka nanocijev sa slike 7.2., koja se sastoji od unutrašnje naslonjač (10, 10) nanocijevi te vanjske naslonjač (15, 15) nanocijevi. Karakteristike za pojedini sloj tj. nanocijev dane su u tablici 7.5., tj. tablici 7.6.

Tablica 7.5. Karakteristike geometrije i mreže unutrašnje cijevi.

Unutrašnja nanocijev	Vrijednost:
Vrsta nanocijevi:	Naslonjač
Zakrivljenost:	10, 10
Prosječni promjer:	1,4 nm
Duljina:	17,22 nm
Broj čvorova:	2820
Broj elemenata:	4210

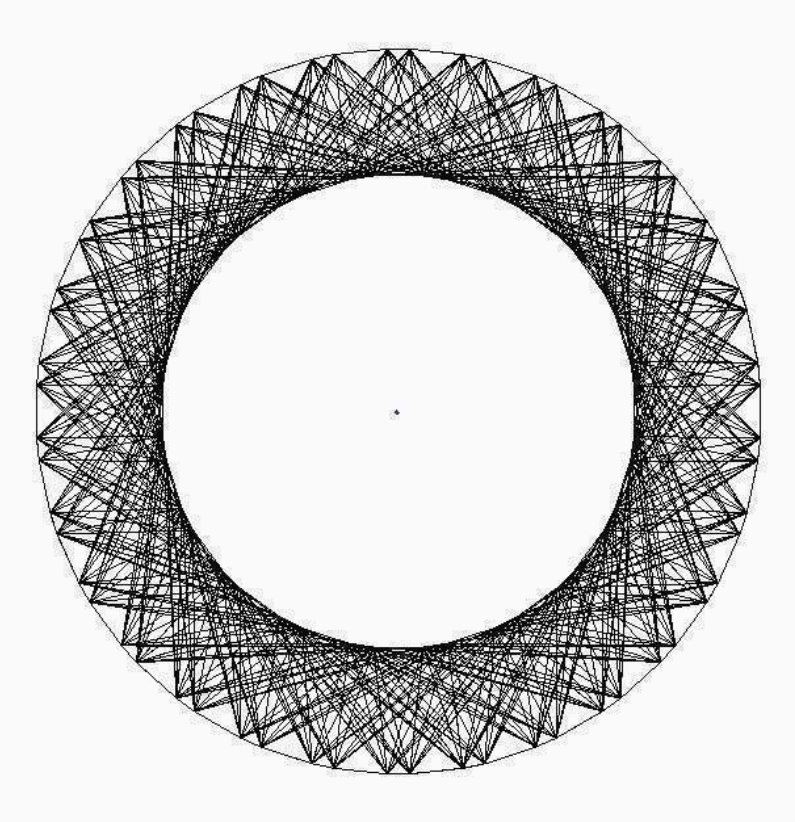
Tablica 7.6. Karakteristike geometrije i mreže vanjske cijevi.

Vanjska nanocijev	Vrijednost:
Vrsta nanocijevi:	Naslonjač
Zakrivljenost:	15, 15
Prosječni promjer:	2,08 nm
Duljina:	17,22 nm
Broj čvorova:	4230
Broj elemenata:	6315

VDW veze modelirane su štapnim konačnim elementom, na način predstavljen u poglavlju 5.2. Kao što je rečeno, VDW veze između dva sloja višestruke ugljične nanocijevi, formiraju se između atoma ugljika koji su na međusobnoj udaljenosti manjoj od 0,85 nm. Jedan atom može formirati nekoliko VDW veza s atomom ugljika na susjednom sloju višestruke nanocijevi. Kako u ovom primjeru, udaljenost između dvije nanocijevi, dva sloja, iznosi 0,38 nm očito je da će mreža VDW štapova biti jako gusta. Za tu svrhu, napravljena je aplikacija, računalni program, koji će biti ukratko opisan, kako slijedi.

Program, radnog naziva „Vanderwaals.exe“, iz ulazne datoteke, koja je unaprijed pripremljena u komercijalnom končano elementnom programu, uzima potrebne podatke te, ovisno o tome da li se radi o slučaju formiranja VDW veza za nanokompozitni materijal ili višestruku ugljičnu nanocijev, spaja čvorove na udaljenosti manjoj od 0,85 nm štapnim elementima (eng. *rod*). Korisnik odabire jednu od dvije ponuđene opcije. Ako se radi o formiranju VDW veza kod nanokompozitnih materijala, tada program formira štapne elemente između dva različita svojstva, tj. između dvije različite vrste konačnih elemenata (gredni elementi, koji predstavljaju nanocijev i prostorni elementi

koji predstavljaju matricu kompozita). U ovom slučaju, ne formiraju se VDW veze između atoma istih svojstava. Ako korisnik odabere opciju višestrukih ugljičnih nanocijevi, tada se VDW veze, tj. štapovi formiraju između dva različita sloja nanocijevi. U ovom slučaju radi se o istom svojstvu konačnih elemenata, tj. grednim elementima, ali program razlikuje posebne slojeve te spaja atome na udaljenosti manjoj od 0,85 nm, ali ne i atome na istome sloju, tj. na istoj nanocijevi. Gotov model, s formiranom mrežnom štapnih elemenata prikazan je na slici 7.3.



Slika 7.3. Gotova „gusta“ mreža VDW veza, tj. štapnih elemenata kod dvostruke ugljične nanocijevi.

Pripremljeni model, s formiranim VDW vezama, ograničen je na jednom kraju tako da formira konzolni nosač, dok je na slobodnom kraju opterećen aksijalnom silom, iznosa 5 nN. Modul elastičnosti, izračunat je prema izrazu (7.5), ali se u ovom slučaju površina poprečnog presjeka dvostruke nanocijevi računa prema izrazu:

$$A = \frac{\pi}{4}\left[\left(d_v + 0.34\right)^2 - \left(d_u - 0.34\right)^2\right], \tag{7.11}$$

gdje je s d_v označen promjer vanjske cijevi, a s d_u promjer unutarnje nanocijevi. Koristeći izraze (7.5) i (7.11), uz dobiveno produljenje ΔL = 0,0223444 nm, modul elastičnosti dvostruke ugljične nanocijevi iznosi E = 1,04 TPa, dok autori rada [29] daju za isti slučaj dvostruke nanocijevi modul elastičnosti u rasponu E = 1,05 ± 0,05 TPa. Eksperimentalni rezultati autora rada [111] daju vrijednosti od 0,95 TPa.

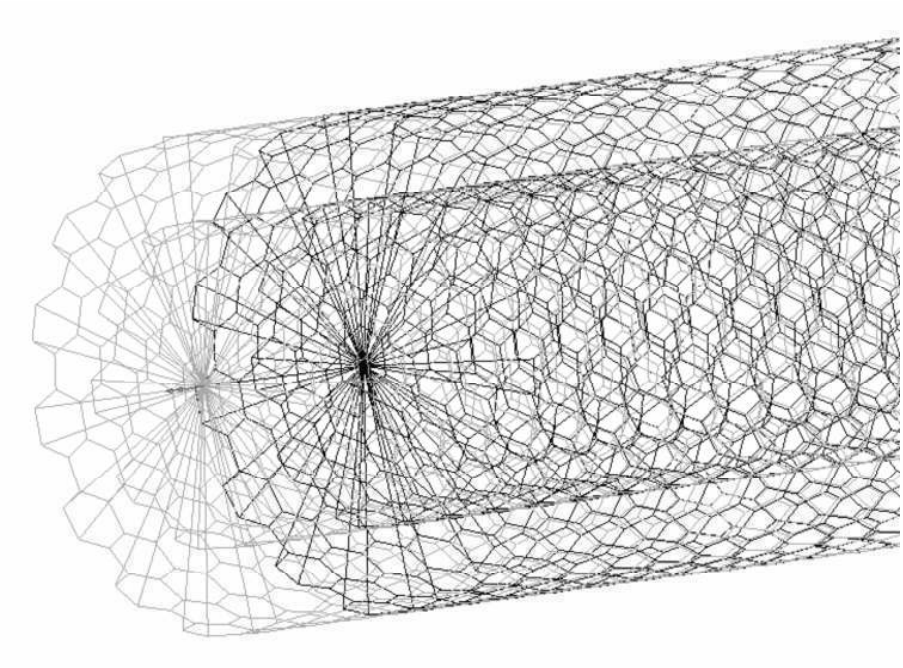
Da bi se odredio modul smicanja dvostruke ugljične nanocijevi, potrebno je istu opteretiti uvijanjem. Isti konzolni model, u ovom slučaju opterećen je momentom uvijanja M = 5 nNnm, slika 7.4. Modul smicanja se, prema [67], računa na sljedeći način:

$$G = \frac{M \cdot L}{\varphi \cdot I_t}, \tag{7.12}$$

gdje je L duljina nanocijevi, φ kut uvijanja slobodnog kraja nanocijevi, a I_t torzijski moment inercije, koji se za dvostruku ugljičnu nanocijev računa preko izraza:

$$I_t = \frac{\pi}{32}\left[\left(d_v + 0.34\right)^4 - \left(d_u - 0.34\right)^4\right]. \tag{7.13}$$

Sa izračunatim kutom uvijanja, φ = 0,06091656 rad te koristeći izraze (7.12) i (7.13), izračunati modul smicanja dvostruke ugljične nanocijevi iznosi G = 0,435 TPa, što je u usporedbi s rezultatima iz rada [29], gdje autori za modul smicanja daju vrijednosti od 0,4 TPa, sasvim prihvatljivo. Nadalje, autori istog rada napominju da je modul smicanja višestruke nanocijevi manji od modula smicanja zasebne jednostruke nanocijevi, što rezultati modela iz ove disertacije potvrđuju, za slučaj jednostruke nanocijevi križnog uzorka. Potrebno je napomenuti da nisu poznati podaci o numeričkoj metodi te karakteristike mreže konačnih elemenata korištene u radu [29].



Slika 7.4. Uvijanje dvostruke ugljične nanocijevi.

7.4. Primjeri višerazinskog modeliranja nanokompozitnih struktura

Modeliranje nanokompozitnog materijala višerazinski je problem modeliranja, točnije svodi se na dvorazinski problem. Prva, mikro razina idealizirana tako da se može poistovjetiti s makroskopskim značajkama nanokompozitnog materijala, dok je druga razina nanoskopska razina, koja opisuje temeljni materijalni sastav nanokompozita. U toj drugoj nano razini, opisani sastav nanokompozita čine matrica osnovnog materijala te jednostruka ugljična nanocijev u ulozi poboljšanja. Iz navedenog, očito je da je upotreba dvorazinske metode računalne homogenizacije, predstavljene u poglavlju 6.4. ove disertacije logičan i pravilan izbor modeliranja.

7.4.1. Priprema i osnovne osobine mikro modela i RVE-a

Na temelju dosadašnjih teorijskih saznanja iz ove disertacije, modeliran je osnovni primjer nanokompozitnog materijala. Radi potvrde rezultata dobivenih ovakvim načinom modeliranja, model nanokompozita pripremljen je na takav način da odgovara modelu

nanokompozita koji je razmatran u radu drugih autora, konkretno radu autora Chen i Liu, [112]. Model istih karakteristika predstavili su i autori rada [51] te će se rezultati dobiveni metodom predstavljenom u ovoj disertaciji usporediti s navedenim rezultatima. Osnovne karakteristike modela nanokompozita predstavljenog u navedenim radovima dane su u tablici 7.7.

U oba rada, kao poboljšanje nanokompozitnog materijala korištena je jednostruka ugljična nanocijev. Kod takvih modela potrebno je pozornost obratiti na sljedeće karakteristike, a to su:

- Modul elastičnosti nanocijevi,
- Omjer duljina/promjer nanocijevi,
- Volumni udio nanocijevi u kompozitu.

Dakako, potrebno je paziti i na usmjerenost nanocijevi kao poboljšanja te njihovu raspodjelu unutar matrice nanokompozita. Radi ispravnosti potvrde rezultata, potrebno je napraviti model istih osnovnih karakteristika.

Tablica 7.7. Osnovne karakteristike modela nanokompozita u radovima [51] i [112].

Karakteristika:	Rad [51]	Rad [112]
Vrsta nanocijevi:	Jednostruka	Jednostruka
Omjer duljina/promjer, L_n/d_n:	-	10
Volumni udio, V_n:	3,617%	3,617%
Modul elastičnosti nanocijevi, E_n:	1000 GPa	1000 GPa
Modul elastičnosti matrice, E_m:	100 GPa	100 GPa

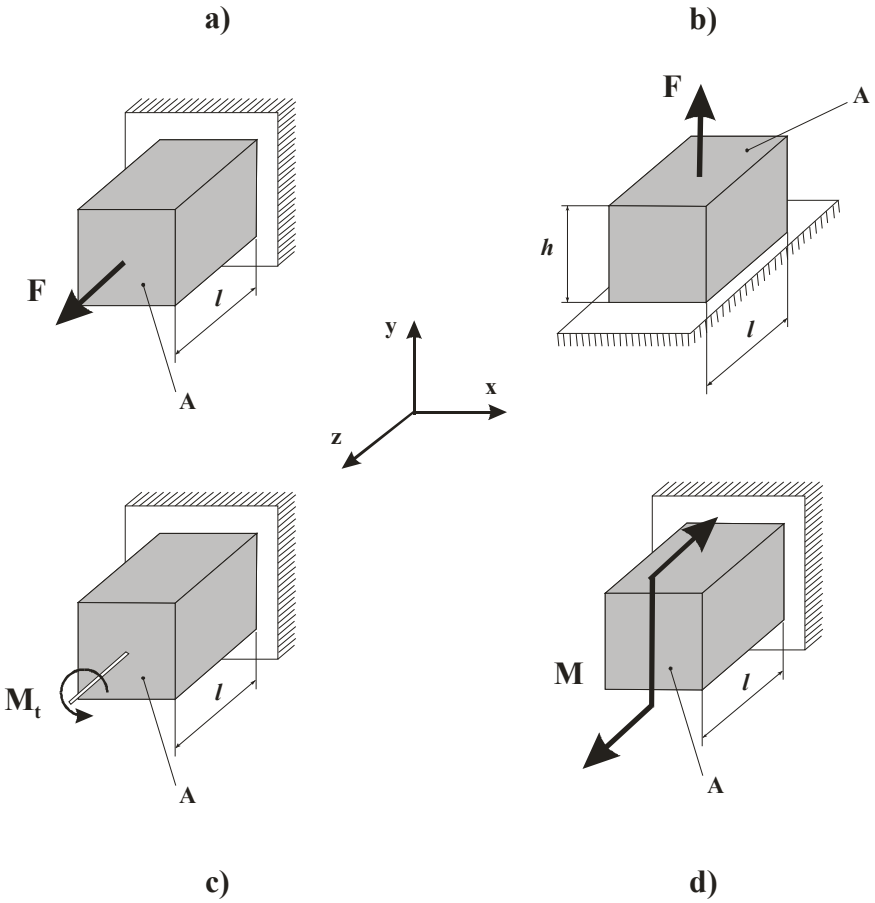
Uzimajući u obzir navedene činjenice i karakteristike, pripremljeno je pet različitih slučajeva, odnosno modela nanokompozita. U svim primjerima, cjelokupan model sastoji se od dva dijela; mikroskopski dio, mikro model te nanoskopski dio, odnosno nano model kojeg predstavlja RVE. Razmotrit će se četiri različita slučaja opterećenja, pomoću kojih se dolazi do osnovnih mehaničkih karakteristika kojima se opisuje kompozitni materijal, odnosno osnovnih materijalnih značajki. Tako su opterećenja sljedeća, slika 7.5.:

a) Uzdužno ili aksijalno opterećenje,

b) Poprečno optećerenje,

c) Uvijanje,

d) Savijanje.



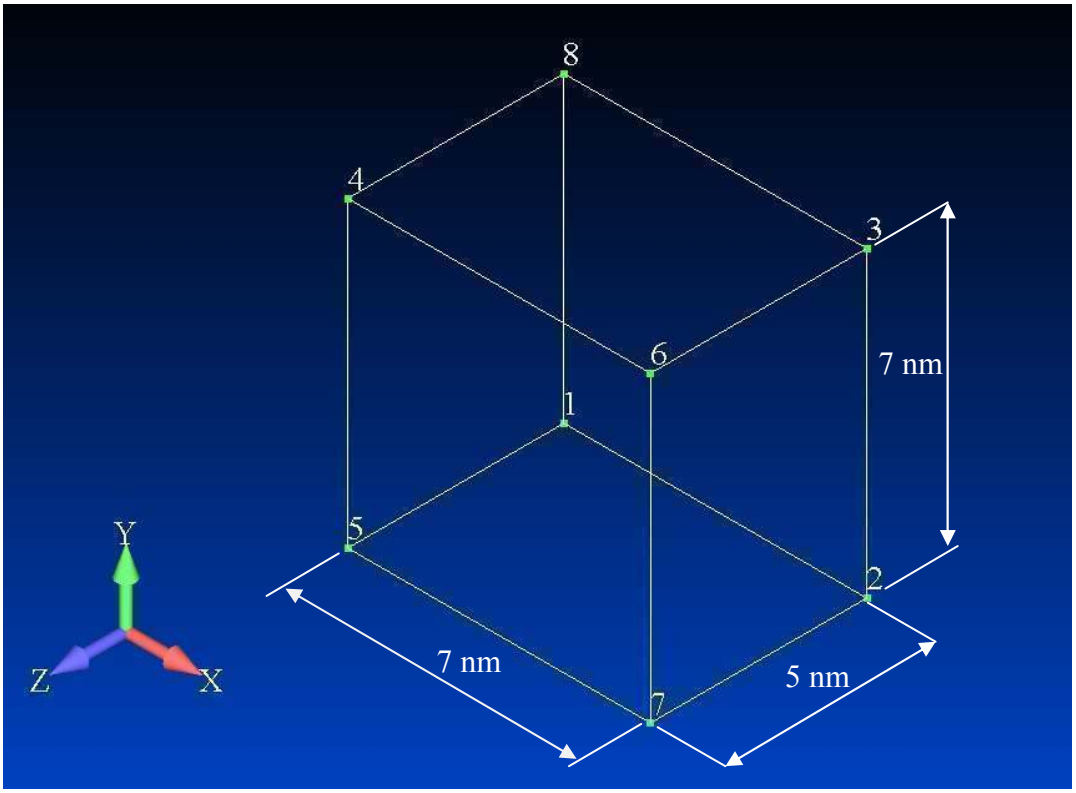
Slika 7.5. Vrste opterećenja na mikro razini.

Na gornjoj slici, razlika između uzdužnog i poprečnog opterećenja vezana je za usmjerenost ugljične nanocijevi unutar RVE-a. Tako je kod primjera s uzdužno usmjerenom nanocijevi unutar RVE-a, opterećenje koje djeluje u uzdužnom smjeri nanocijevi uzdužno (slika 7.5a), dok je opterećenje koje djeluje poprečno na uzdužnu smjer nanocijevi, poprečno (slika 7.5b). U svim će se prikazanim primjerima, kod heksaedarskih konačnih elemenata, koristiti osam integracijskih točaka, odnosno red Gaussove integracije je 2 za sve heksaedarske konačne elemente. To konkretno znači da se u svakoj točki integracije na mikro razini poziva jedan RVE model. Takav RVE, koji

predstavlja nano model nanokompozitne strukture, sastoji se od heksaedarskih konačnih elemenata koji predstavljaju matricu nanokompozita, grednih konačnih elemenata kojima je modelirana nanocijev te štapnih konačnih elemenata pomoću kojih je modelirano međudjelovanje između matrice i nanocijevi.

7.4.1.1. Model nanokompozita – nanocijev 5, 5 – usmjerena orijentacija

Prvi primjer predstavlja nanokompozitni materijal poboljšan jednostrukom ugljičnom nanocijevi. Na mikro razini postavljen je jedan heksaedarski konačni element, s osam čvorova, prikazan na slici 7.6.



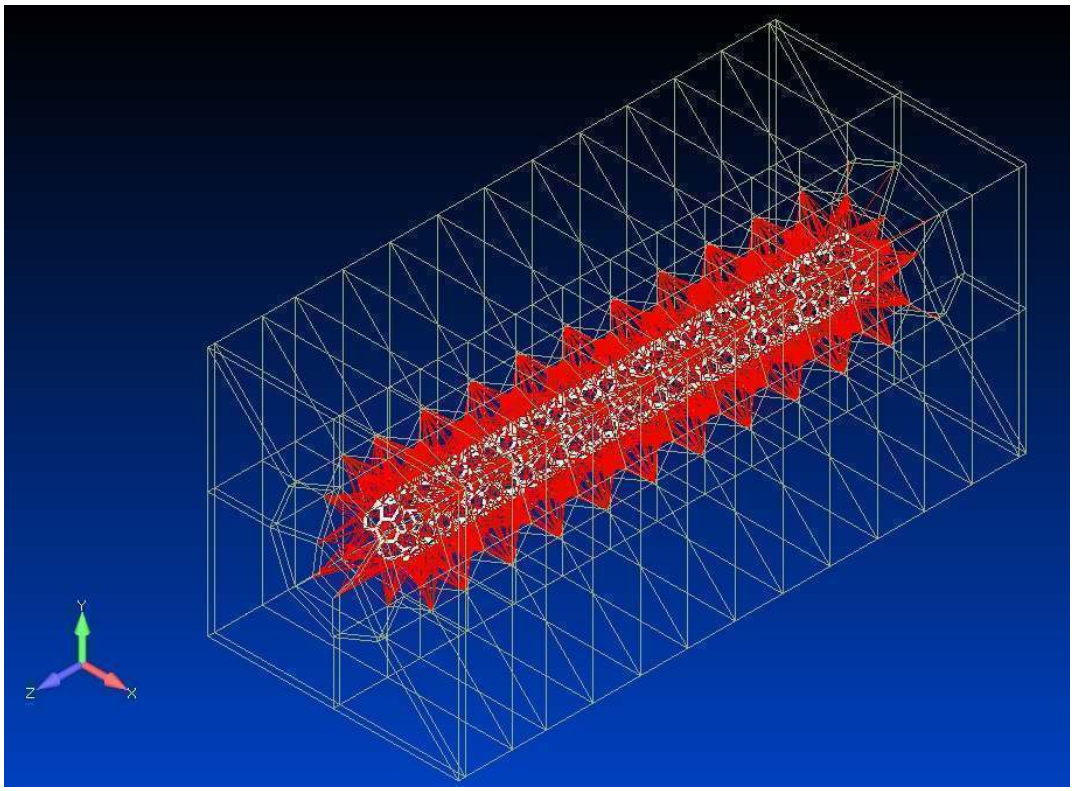
Slika 7.6. Mikro model – heksaedarski konačni element s označenim čvorovima i dimenzijama.

U svakoj integracijskoj točki ovakvog elementa na mikro razini, poziva se jedan RVE. U ovom slučaju, nanocijev unutar RVE-a, prikazanog na slici 7.7., orijentirana je paralelno s uzdužnom osi RVE modela, odnosno paralelno s globalnom Z osi mikro modela. Na taj način, modeliranje ovakvog nanokompozita može se poistovjetiti s

modeliranjem jednosmjernih vlaknastih kompozita. Osnovne karakteristike RVE-a dane su u tablici 7.8.

Tablica 7.8. Osnovne karakteristike RVE modela ovog dijela primjera.

Karakteristika:	Vrijednost:
D × Š × V (nm):	8,39 × 3,7 × 3,7
Ukupan broj elemenata:	3484
Ukupan broj čvorova:	826
Broj CHEXA elemenata:	126
Broj BEAM elemenata:	845
Broj ROD elemenata:	2513
Broj rubnih čvorova:	144



Slika 7.7. RVE model: gredni elementi nanocijevi označeni bijelom bojom, štapni elementi van der Waals veza označeni crvenom bojom.

Ulogu poboljšanja nanokompozita u ovom primjeru preuzima jednostruka ugljična nanocijev, „naslonjač“ uzorka, s vektorom zakrivljenosti (5, 5). Nanocijev je modelirana grednim konačnim elementima, prema naputku iz poglavlja 7.2. Nanocijev s takvim postavkama posjeduje modul elastičnosti od 1025 GPa, što se poklapa s primjerom danim u radovima [51] i [112]. Također, da bi se potvrdila ispravnost rezultata, potrebno je poklapanje i ostalih parametara, a to su volumni udio nanocijevi u nanokompozitu te omjer duljine i promjera nanocijevi. Karakteristike nanocijevi korištene u RVE-u ovog primjera, dane su u tablici 7.9.

Tablica 7.9. Karakterstike ugljične nanocijevi korištene u trenutnom slučaju RVE-a.

Nanocijev:	
Vrsta:	Jednostruka, naslonjač
Zakrivljenost:	5, 5
Promjer, d_n:	0,678 nm
Duljina, L_n:	6,88 nm
Omjer duljina/promjer:	10,14
Modul elastičnosti, E_n:	1025 GPa
Volumni udio, V_n :	3,7 %
Broj elemenata:	845

Matrica nanokompozitnog materijala modelirana je heksaedarskim konačnim elementima. Postavke tih elemenata identične su postavkama heksaedarskih konačnih elemenata na mikro razini, s modulom elastičnosti E_m = 100 GPa te Poisonovim koeficijentom ν = 0,3. Međudjelovanje, odnosno interakcije između matrice i poboljšanja, nanocijevi, kako je već navedeno, izvedena je pomoću štapnih konačnih elemenata. Ova je veza detaljnije pojašnjena u poglavlju 5.2., a u poglavlju 7.3. predstavljen je izvedbeni način modeliranja takvih veza.

Do osnovnih materijalnih značajki, kako je rečeno, dolazi se na način da se model na mikro razini optereti sa četiri različita, pojedinačna slučaja opterećenja, kako je prikazano na slici 7.5.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Aksijalno opterećen element na mikro razini prikazan je na slici 7.5a. Element je na jednom kraju ograničen tako da su onemogućeni translacijski pomaci (slika 7.6., stranica sa čvorovima 1, 2, 3 8), dok je na slobodnom kraju (slika 7.6., stranica sa čvorovima 4, 5, 6, 7) opterećen uzdužnom silom, veličine F = 1000 N. Nakon provedene analize, pomak slobodnog kraja odnosno produljenje elementa mikro razine iznosi Δl = 0,0008644 mm. Korištenjem izraza (7.5), uz površinu poprečnog presjeka A = 49 mm^2 te duljinu elementa l = 5 mm, dolazi se do uzdužnog modula elastičnosti nanokompozita E_z^{nano}. Također, korištenjem izraza (7.8) i (7.9) te modificiranjem izraza (7.10) tako da prikazuje relativno smanjenje dimenzija poprečnog presjeka odnosno poprečnu deformaciju (7.14), dolazi se do Poissonovog koeficijenta.

$$\varepsilon_p = \frac{\Delta a}{a}. \tag{7.14}$$

U gornjem izrazu, s a je označena duljina stranice poprečnog presjeka mikro elementa, dok je s Δa označena promjena duljine iste stranice. Rezultati za uzdužni modul elastičnosti i Poissonov koeficijent dani su u tablici 7.10. Indeksi uz Poissonov koeficijent označuju osi, tj. smjer uzdužnih i poprečnih deformacija. U ovom slučaju, indeksi „*zx*“ označuju uzdužnu deformaciju u smjeru *z* osi te poprečnu deformaciju u smjeru *x* osi. Zbog geometrije modela, Poissonov koeficijent s indeksom „*zy*“ može se poistovjetiti Poissonovom koeficijentu ν_{zx}.

Tablica 7.10. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi - usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,0008644 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,0004878 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0172 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,00696 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	118,048 GPa
Poissonov koeficijent, v_{zx}:	0,405

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini - usmjerena orijentacija

U slučaju kada opterećenje djeluje okomito na uzdužni smjer nanocijevi (y smjer na slici 7.6.), moguće je odrediti poprečni modul elastičnosti nanokompozita s jednosmjernim poboljšanjem, odnosno s nanocijevima usmjerenim u aksijalnom smjeru. Model na mikro razini ograničen je i opterećen prema slici 7.5b., uz identične postavke parametara analize kao i u slučaju a) aksijalnog opterećenja. Na ovaj način dolazi se do modula elastičnosti nanokompozita u poprečnom, y smjeru te do Poissonova koeficijenta karakterističnog za poprečno opterećen nanokompozitni materijal. Indeksi uz Poissonov koeficijent kod poprečno opterećenog modela, također označuju osi, tj. smjer uzdužnih i poprečnih deformacija. U ovom slučaju, indeksi „yx“ označuju uzdužnu deformaciju u smjeru y osi te poprečnu deformaciju u smjeru x osi. Zbog geometrije modela, Poissonov koeficijent s indeksom „yz“ može se poistovjetiti Poissonovom koeficijentu v_{yx}. Rezultati su dani u tablici 7.11.

Tablica 7.11. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi - usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,00196 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,00067 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,028 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0095 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	102,04 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{yx}:	0,34

c) Uvijanje modela na mikro razini - usmjerena orijentacija

Uvijanjem modela na mikro razini moguće je odrediti modul smicanja nanokompozita. Sada je mikro model ograničen na način opisan u a) slučaju, a opterećen momentom uvijanja oko uzdužne z osi, kao što je prikazano na slici 7.5c. Na ovaj način, do modula smicanja dolazi se pomoću izraza (7.12), a kako se radi o kvadratnom poprečnom presjeku, torzijski moment inercije se, prema [67] računa prema sljedećem izrazu:

$$I_t = 0{,}141 \cdot a^4 . \tag{7.15}$$

Nakon provedene analize, dolazi se do kuta uvijanja φ te uporabom izraza (7.12) i (7.15) do modula smicanja mikro modela odnosno modeliranog nanokompozita. Rezultati ovakvog opterećenja dani su u tablici 7.12. Potrebno je napomenuti da se do kuta uvijanja slobodnog kraja elementa došlo pomoću pomaka čvorova elementa.

Tablica 7.12. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi - usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,0011316 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	45,68 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini - usmjerena orijentacija

Savijanjem mikro modela moguće je provjeriti prethodno dobiven modul elastičnosti nanokompozita. Mikro model ograničen je identično prethodnom primjeru (a i c) i opterećen momentom savijanja oko x osi, M_x, kako je prikazano na slici 7.5d. Nakon provedene analize, očitani su pomaci odnosno progib slobodnog kraja elementa na mikro razini. Upotrebom metode diferencijalne jednadžbe elastične linije, prema [67], dolazi se do izraza za progib slobodnog kraja konzolnog nosača:

$$v_{\max} = -\frac{M_x l^2}{2EI_x}, \tag{7.16}$$

gdje je l duljina elementa, E traženi modul elastičnosti, a I_x aksijalni moment inercije:

$$I_x = \frac{a^4}{12}. \tag{7.17}$$

Tako je izraz za modul elastičnosti:

$$E = \frac{6Ml^2}{v_{\max} a^4}. \tag{7.18}$$

Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7.13.

Tablica 7.13. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi - usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,00148 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	147,4 GPa

Ako se dobiveni modul elastičnosti usporedi s uzdužnim modulom elastičnosti dobivenim u a) slučaju, vidljivo je nepodudaranje. Nekoliko je razloga tome. Prvi, logični, je premalen broj heksaedarskih konačnih elemenata na mikro razini. Nadalje, prema radu [102], odabir periodičkih rubnih uvjeta najvjerojatnije bi polučio manju razliku, odnosno, kod rubnih uvjeta definiranih pomakom položaji svih rubnih točaka određeni su pomoću mikroskopske deformacije, što vodi ka linearnom preslikavanju rubova RVE-a. Na taj način, najbolji rezultati upotrebom računalne homogenizcije prvog reda postižu se kod linearnih slučajeva, odnosno vlačne i tlačne deformacije te smicanja. Tako bi modeliranje korištenjem metode računalne homogenizacije drugog reda zasigurno polučilo bolje rezultate prilikom savijanja.

7.4.1.2. Model nanokompozita – nanocijev 5,5 – nasumična orijentacija

U prethodnom primjeru, nanocijev unutar matrice nanokompozitnog materijala, odnosno unutar RVE-a orijentirana je tako da se njena uzdužna os poklapa sa z osi RVE modela, odnosno RVE u svakoj mikroskopskoj integracijskoj točki bio je jednako orijentiran, tako da se u konačnici takav nanokompozit može poistovjetiti s jednosmjernim vlaknastim kompozitima. Kako je u stvarnosti vrlo teško postići takvu jednosmjernu orijentaciju nanocijevi kao poboljšanja unutar kompozita, zbog same fizionomije ugljičnih nanocijevi, o čemu je već bilo riječi u poglavlju 4.3.3., u realnom primjeru nanocijevi nisu jednosmjerno orijentirane u matrici nanokompozita. Stoga je unutar programa NanoFem ugrađen algoritam koji omogućuje nasumičnu orijentaciju

RVE-a, odnosno omogućuje da u svakoj integracijskoj točki elementa na mikro razini RVE model bude drugačije orijentiran. Korisniku programa se pruža mogućnost odabira nasumične orijentacije putem korisničkog sučelja.

Sa tako nasumično orijentiranim RVE modelima, provedene su analize sa četiri različita opterećenja na mikro razini. Mikro model, kao i postavke mikro i nano mreže te sve ostale postavke, identične su primjeru 7.4.1.1., da bi se mogli usporediti dobiveni rezultati. Jedina razlika je, dakle, nasumična orijentacija RVE-a u svakoj integracijskoj točki mikro mreže.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Postavke opterećenja, kao i postavke mreže i dimenzije, identične su aksijalno opterećenom modelu iz prethodnog primjera. Tada se, nakon provedene analize te uz dobivene rezultate, konačni rezultati za uzdužni modul elastičnosti u slučaju nasumične orijentacije mogu dati u tablici 7.14.

Tablica 7.14. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,0009605 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,0004978 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0192 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,00711 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	106,237 GPa
Poissonov koeficijent, v_{zx}:	0,37

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Kao i u slučaju aksijalnog opterećenja, u ovom primjeru također se poklapaju sve postavke mreže, modela i opterećenja, te su, nakon provedene analize, rezultati dani u tablici 7.15.

Tablica 7.15. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,001816 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,000689 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,026 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0098 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	110,081 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{yx}:	0,38

c) Uvijanje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Za određivanje modula smicanja nanokompozita s nasumično orijentiranim nanocijevima, potrebno je mikro model opteretiti uvijanjem, s identičnim postavkama kao i u slučaju uvijanja u primjeru 7.4.1.1. Dobiveni rezultati dani su u tablici 7.16.

Tablica 7.16. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,001125 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	45,93 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Posljednji slučaj opterećenja, s nasumičnom orijentacijom RVE-a je slučaj savijanja moment savijanja M_x. Kao i u prethodnim slučajevima kod nasumične orijentacije, tako se i ovdje sve postavke mreže, modela i opterećenja poklapaju sa slučajem savijanja kod uzdužno orijentiranog RVE-a. Rezultati su prikazani u tablici 7.17.

Tablica 7.17. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija.

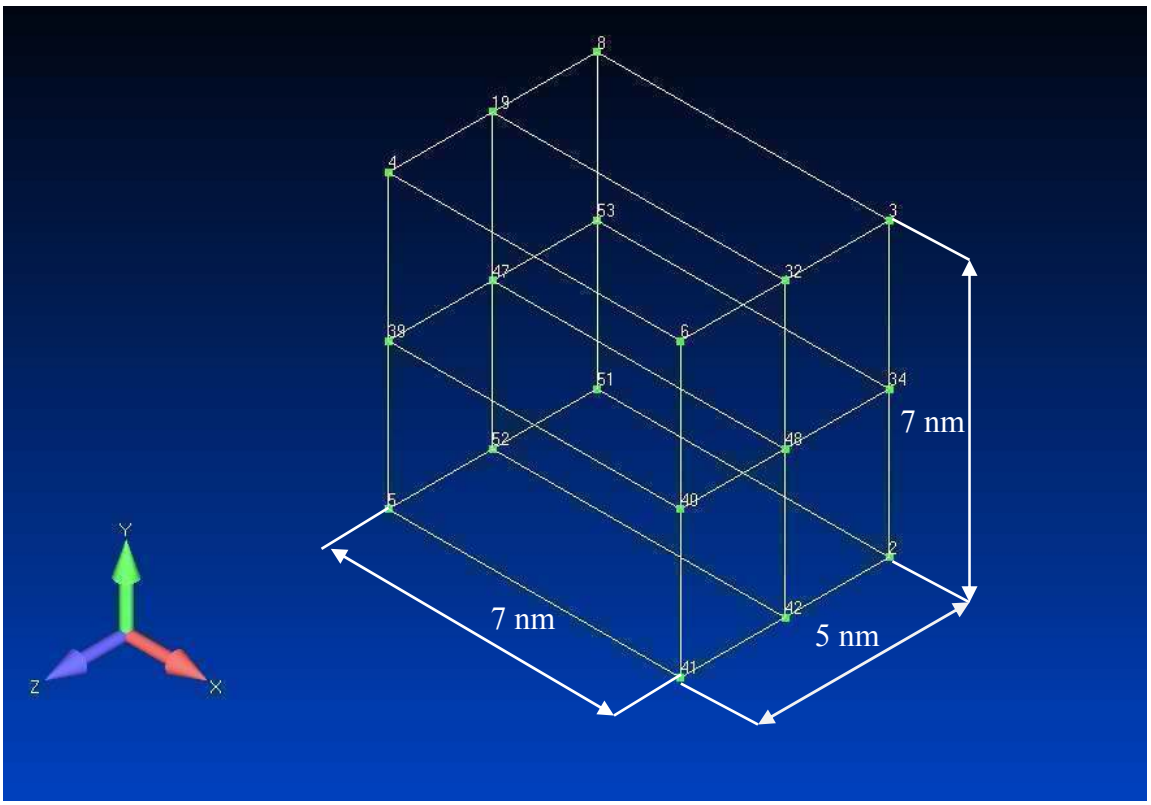
Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,001865 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	117,24 GPa

Nakon četiri provedena slučaja opterećenja, s uzdužno orijentiranim i nasumično orijentiranim RVE-om, mogu se usporediti dobiveni rezultati. Manji uzdužni modul elastičnosti kod modela s nasumično orijentiranim nanocijevima može se obrazložiti upravo orijentacijom nanocijevi. Kod modela s uzdužno orijentiranim nanocijevima, dobiven je veći uzdužni modul elastičnosti, dok je poprečni modul elastičnosti puno manji, čemu je razlog uzdužna orijentacija nanocijevi, odnosno veće preuzimanje aksijalnih opterećenja i naprezanja u aksijalnom, uzdužnom smjeru. Kod primjera s nasumičnom orijentacijom nanocijevi, razlika između uzdužnog i poprečnog modula elastičnosti je manja. Kako se radi o materijalu s nasumično orijentiranim nanocijevima, a ne jednosmjerno uzdužnim, ta dva modula trebala bi se poklapati. Smanjenje te razlike moguće je očekivati povećanjem broja elemenata na mikro razini. Objašnjenje leži u činjenici da, bez obzira na nasumičnu orijentaciju RVE-a u svakoj integracijskoj točki, u okolici same točke nalaze se RVE-i iste orijentacije kao i u samoj točki. Povećanjem broja točaka većim brojem elemenata (ili promjenom reda integracije) dolazi se do boljeg proračuna tj. procjene modula elastičnosti. Takav materijal može podjednako podnijeti

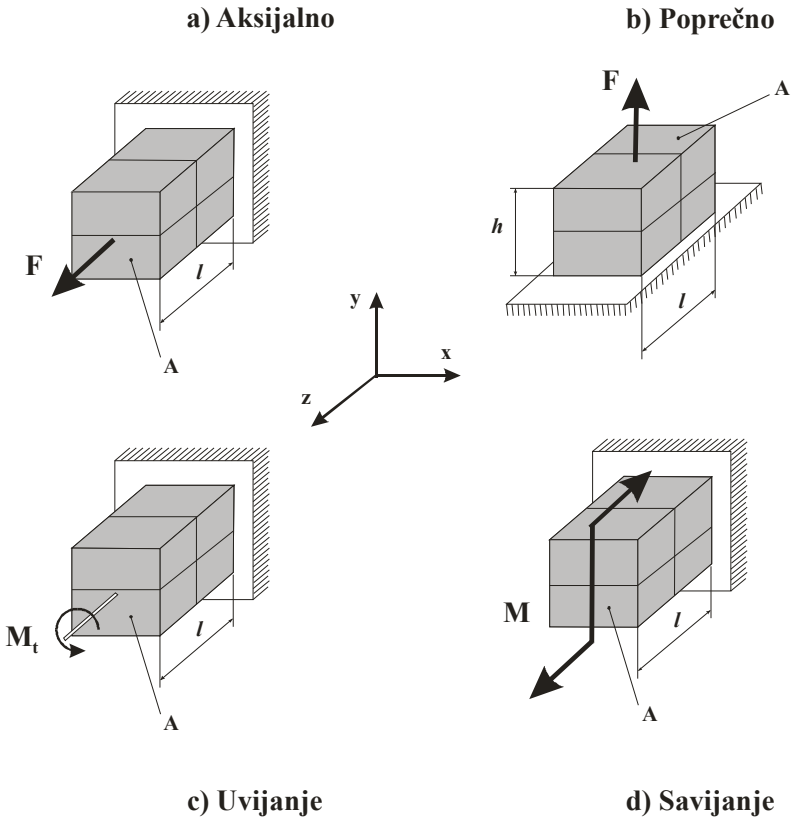
opterećenje bez obzira na smjer opterećenja. Nepodudaranje modula elastičnosti dobivenog preko savijanja s preostalim modulima pojašnjeno je kod modela s usmjerenom orijentacijom.

7.4.1.3. Model nanokompozita – nanocijev 5,5 – 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija

Sljedeći primjer koji će se razmatrati jest primjer modeliranja nanokompozita sa četiri heksaedarska konačna elementa u mikro mreži, kao što je prikazano na slici 7.8. Tako pripremljen model posjeduje 18 čvorova te 32 integracijske točke, što produljuje vrijeme trajanja proračuna za četiri puta u odnosu na primjere s jednim heksaedarskim konačnim elementom na mikro razini. Razmotrit će se ponovo četiri vrste opterećenja, slika 7.9. Postavke RVE-a te sam RVE identični su kao i u prethodnim primjerima.



Slika 7.8. Mikro mreža sa četiri heksaedarska konačna elementa.



Slika 7.9. Vrste opterećenja za trenutni slučaj modeliranja.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Mikro model opterećen je aksijalno, prema slici 7.9a. Aksijalno odnosno uzdužno opterećenje se razlikuje od poprečnog opterećenja, prikazanog na slici 7.9b, zbog udužno usmjerene nanocijevi unutar RVE-a. Rezultati dobiveni nakon provedene analize prikazani su u tablici 7.18.

Tablica 7.18. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,000892 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,0003816 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0178 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,00545 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	114,39 GPa
Poissonov koeficijent, v_{zx}:	0,306

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Rezultati poprečno opterećenog mikro modela, slika 7.9b, dani su u tablici 7.19. Ovdje se pod poprečnim opterećenjem smatra opterećenje okomito na uzdužno usmjerenu nanocijev unutar RVE-a.

Tablica 7.19. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,00198 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,000511 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,028 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0073 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	101,01 GPa
Poissonov koeficijent, v_{yx}:	0,26

c) Uvijanje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Modul smicanja nanokompozita sa četiri konačna elementa u mikro mreži odredit će se uvijanjem, kako je prikazano na slici 7.9c. Dobiveni rezultati dani su u tablici 7.20.

Tablica 7.20. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,00094862 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	54,492 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

U ovom ciklusu rezultata, preostao je slučaj savijanja mikro modela, slika 7.9d, rezultati kojeg su dani u tablici 7.21.

Tablica 7.21. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,00187 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	116,92 GPa

7.4.1.4. Model nanokompozita – nanocijev 5,5 – 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija

Slijedeći niz primjera odnosi se na nanokompozit sa četiri konačna elementa u mikro mreži, ali s nasumično orijentiranim RVE-om na nanorazini. Kao i u prethodnim primjerima, i ovdje će se dati rezultati za četiri slučaja opterećenja, kako je prikazano na slici 7.9.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

U tablici 7.22. dani su rezultati aksijalno opterećenog mikro modela. Kako se ovdje radi o nasumično orijentiranim nanocijevi, tj. RVE-u, aksijalno opterećenje poklapa se s a) slučajem poglavlja 7.4.1.3.

Tablica 7.22. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,0009878 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,0003795 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0197 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,00542 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	103,3 GPa
Poissonov koeficijent, v_{zx}:	0,275

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Opterećenje ovog primjera poklapa se s poprečnim opterećenjem dosadašnjih primjera. Dobiveni rezultati prikazani su u tablici 7.23.

Tablica 7.23. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,001912 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,000535 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,027 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0076 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	104,6 GPa
Poissonov koeficijent, v_{yx}:	0,28

c) Uvijanje modela na mikro razini – uzdužna orijentacija

Rezultati uvijanja prikazani su u tablici 7.24.

Tablica 7.24. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,0009512 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	54,343 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini – nasumična orijentacija

Rezultati preostalog slučaja, slučaja savijanja mikro modela, slika 7.9d, dani su u tablici 7.25.

Tablica 7.25. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,00197 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	110,96 GPa

Nakon provedenih slučajeva opterećenja, s usmjerenom i nasumičnom orijentacijom, za mikro model sa četiri heksaedarska konačna elementa, može se potvrditi činjenica da bi se razlika između uzdužnog i poprečnog modula elastičnosti kod modela s nasumičnom orijentacijom RVE-a, trebala smanjiti, što je rezultat povećanja broja konačnih elemenata u mikro mreži, samim time i povećanja broja integracijskih točaka. Nadalje, prepostavke o boljem modeliranju savijanja upotrebom periodičkih rubnih uvjeta i homogenizacije drugog reda, potvrđene su dobivenim rezultatima.

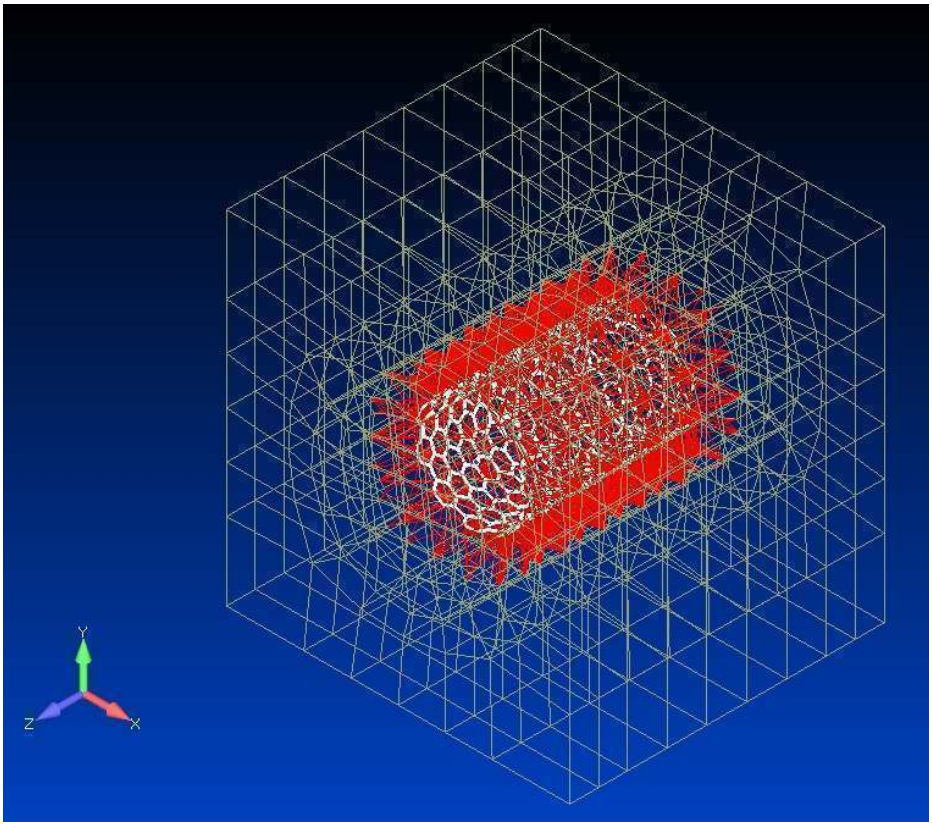
7.4.1.5. Model nanokompozita – nanocijev 10, 10 – jedan element u mikro mreži

Treći razmatrani primjer također predstavlja nanokompozitni materijal poboljšan jednostrukom ugljičnom nanocijevi, ali je u ovom primjeru nanocijev „naslonjač“ uzorka sa zakrivljenošću (10, 10). Da bi rezultati mogli biti uspoređeni s dosadašnjim danim rezultatima te rezultatima drugih autora, volumni udio nanocijevi u nanokompozitu poklapa se s dosadašnjim volumnim udjelom (3,7 %), kao i modul elastičnosti nanocijevi, koji za ovakvu nanocijev iznosi 1038 GPa. Mikro model identičan je mikro modelu u

seriji primjera poglavlja 7.4.1.1. odnosno 7.4.1.2., slika 7.6. RVE se u ovom primjeru razlikuje od dosadašnjeg, stoga su osnovi podaci RVE-a dani u tablici 7.26., dok je sam RVE prikazan na slici 7.10. Materijalne značajke nanokompozita modeliranog s navedenim RVE-om, odredit će se na isti način kao i u prethodnim primjerima, pomoću četiri slučaja opterećenja, slika 7.5., ovog puta samo s usmjerenom orijentacijom nanocijevi tj. RVE-a. Rezultati su dani tablično, za svaki pojedinačni slučaj opterećenja.

Tablica 7.26. Osnovne karakteristike RVE-a s (10, 10) nanocijevi.

Karakteristika:	Vrijednost:
D × Š × V (nm):	5,45 × 5,95 × 5,95
Ukupan broj elemenata:	3290
Ukupan broj čvorova:	1160
Broj CHEXA elemenata:	388
Broj BEAM elemenata:	730
Broj ROD elemenata:	2172
Broj rubnih čvorova:	354



Slika 7.10. RVE model s (10, 10) nanocijevi: gredni elementi nanocijevi označeni bijelom bojom, štapni elementi van der Waals veza označeni crvenom bojom.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Tablica 7.27. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,000902 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,0005 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,018 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0071 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	113,12 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{zx}:	0,39

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Tablica 7.28. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,00193 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,00074 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0275 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0105 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	103,62 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{yx}:	0,38

c) Uvijanje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Tablica 7.29. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,001159 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	44,6 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini – usmjerena orijentacija

Tablica 7.30. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,0014 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	156,18 GPa

7.4.2. Usporedba rezultata

Nakon prikazanih primjera može se izvršiti usporedba dobivenih rezultata s rezultatima drugih autora, konkretno, s rezultatima autora danih u radu [51], [112]. Potrebno je odmah naglasiti razlike u metodama modeliranja i rezultata u navedenim radovima i metodom i rezultatima iz ove disertacije. Autori u radu [51] koriste jednorazinsko modeliranje implementirano direktno u reprezentativni volumenski element. Drugim riječima, ne koriste modeliranje na zasebnim razinama. Nadalje, nanocijev unutar RVE-a nije modelirana kao prostorna okvirna konstrukcija, već je zamijenjena ekvivalentnim grednim konačnim elementima, složenim u liniji. Autori istog rada u svom istraživanju interakciju između nanocijevi i matrice nanokompozita smatraju savršenom. U radu [112], autori također koriste jednorazinsko modeliranje nanokompozita pomoću RVE-a. Također, nanocijev unutar RVE-a modelirana je pomoću tankog sloja trodimenzionalnih kvadratičnih konačnih elemenata, gdje je interakcija između takvih nanocijevi i matrice nanokompozita također smatrana savršenom.

Da bi se rezultati iz radova [51] i [112] mogli uspoređivati s rezultatima iz ove disertacije, parametri nanokompozita, RVE-a i nanocijevi (volumni udio nanocijevi, modul elastičnosti nanocijevi, modul elastičnosti matrice nanokompozita) poklapaju se s istim parametrima navedenih radova. Radi bolje preglednosti, dobiveni rezultati ove disertacije i rezultati iz navedenih radova drugih autora dani su u tablici 7.31.

Nakon provedenih analiza, može se potvrditi pretpostavka da bi se uzdužni i poprečni moduli elastičnosti kod nanokompozita s nasumično orijentiranim nanocijevima trebali poklapati. Razlika između ta dva modula kod primjera sa četiri konačna elementa na mikro razini, puno je manja nego kod primjera s jednim konačnim elementom na mikro razini. Razlog tome je, orijentacija RVE-a u okolici integracijske točke. Povećanjem broja točaka većim brojem elemenata ili promjenom reda integracije, dolazi se do bolje procjene modula elastičnosti. Znatne razlike između modula elastičnosti dobivenog preko aksijalno opterećenja i savijanja, potvrđuju već navedenu činjenicu da metoda računalne homogenizacije prvog reda te rubni uvjeti određeni pomakom nisu najbolje rješenje za modeliranje problema savijanja. No, i taj se nedostatak može ublažiti povećanjem broja elemenata na mikro razini, što je vidljivo iz usporedbe rezultata za modul elastičnosti dobiven preko opterećenja savijanjem za primjer s jednim elementom u mikro mreži i za primjer sa četiri konačna elementa u mikro mreži.

U rezultatima je uočljiva odlična podudarnost rezultata drugih autora u radovima [51] i [112] s rezultatima koje predviđa zakon miješanja kompozita (4.15), što se može objasniti činjenicom da autori u oba navedena rada vezu između matrice i nanocijevi smatraju savršenom. Također, izraz za zakon miješanja kompozita (4.15) precjenjuje modul elastičnosti nanokompozita jer podrazumijeva savršeno vezanje matrice kompozita i poboljšanja. Dakle, savršena interakcija vodi ka višim vrijednostima modula elastičnosti. U stvarnosti je teško izvesti savršenu interakciju matrice i poboljšanja, pogotovo ako je poboljšanje u obliku ugljičnih nanocijevi, stoga autor disertacije smatra da je predloženi način modeliranja interakcije, odnosno da su rezultati dobiveni u primjerima ove disertacije bliži stvarnom stanju u nanokompozitnom materijalu. Iz navedenih rezultata još se može primijetiti neznatna promjena modula smicanja, ovisno o orijentaciji nanocijevi, tj. RVE-a.

Tablica 7.31. Pregled rezultata.

Primjer: (orijentacija: usmjerena = „U“; nasumična = „N“)										
			RVE (5, 5) 1 mikro el.		RVE (5, 5) 4 mikro el.		RVE (10, 10) 1 mikro el.	Tserpes et al. [51]	Chen et al. [112]	Zakon miješanja (4.15)
			U	N	U	N	U	U	U	U
Vrijednost	E_n	[GPa]	1025	1025	1025	1025	1038	1000	1000	1000
	E_m	[GPa]	100	100	100	100	100	100	100	100
	V_n	%	3,7	3,7	3,7	3,7	3,7	3,617	3,617	3,7
	E_z	[GPa]	118,048	106,237	114,39	103,3	113,12	132,9	132,55	133,34
	v_{zx}	-	0,405	0,37	0,306	0,275	0,9	-	0,3	-
	E_y	[GPa]	102,04	110,081	101,01	104,6	103,62	105,1	84,92	-
	v_{yx}	-	0,34	0,38	0,26	0,28	0,38	-	0,3799	-
	G	[GPa]	45,68	45,93	54,49	54,34	44,6	-	-	-
	E_z (savijanje)	[GPa]	147,4	117,26	116,92	110,96	156,18	-	-	-

7.4.3. Model nanokompozita – nanocijev 10, 10 – jedan element u mikro mreži – savršena interakcija

Za dodatnu potvrdu ispravnosti predstavljenog načina modeliranja nanokompozita, pripremljen je i četvrti primjer nanokompozita, poboljšan ugljičnom nanocijevi uzorka „naslonjač“, zakrivljenosti (10, 10), ali s volumnim udjelom nanocijevi unutar nanokompozita od 4,8%. Ovaj primjer se osim volumnim udjelom, od ostalih razlikuje i različitom interakcijom između nanocijevi i matrice nanokompozita. Promjenom krutosti štapnih konačnih elemenata koji su u službi modeliranja van der Waals veza, tj. interakcija, direktno se mijenja ponašanje nanokompozita. Na taj način, interakcija tako varira od savršenog vezanja (eng. *perfect bonding*) do stvarnog primjera vezanja matrice nanokompozita i nanocijevi, kako je modelirano u prijašnjim primjerima ove disertacije. Na sljedećem primjeru prikazani su materijalne značajke nanokompozitnog materijala za slučaj savršenog vezanja matrice i nanocijevi.

a) Aksijalno opterećenje modela na mikro razini – uzdužna orijentacija

Tablica 7.32. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – uzdužna orijentacija.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	49 mm^2
Duljina elementa, l:	5 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	Aksijalno, F = 1000 N
Produljenje, Δl:	0,000758 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,00041 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,015 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0058 %
Uzdužni modul elastičnosti, E_z^{nano} :	134,61 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{zx}:	0,38

b) Poprečno opterećenje modela na mikro razini

Tablica 7.33. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi.

Rezultat:	Vrijednost:
Površina popr. presjeka, A:	35 mm^2
Duljina elementa, l:	7 mm
Duljina stranice, a:	7 mm
Opterećenje:	F = 1000 N, y smjer
Produljenje, Δl:	0,00165 nm
Smanjenje duljine stranice, Δa:	0,000622 mm
Duljinska deformacija, ε_z:	0,0235 %
Poprečna deformacija, ε_p:	0,0088 %
Poprečni modul elastičnosti, E_y^{nano} :	121,21 GPa
Poissonov koeficijent, ν_{yx}:	0,37

c) Uvijanje modela na mikro razini

Tablica 7.34. Rezultati opterećenja uvijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi.

Rezultat:	Vrijednost:
Moment uvijanja, M_t:	3500 Nmm
Duljina elementa, l:	5 mm
Kut uvijanja slobodnog kraja, φ:	0,00101 rad
Torzijski moment inercije, I_t:	338,541 mm^4
Modul smicanja, G:	51,18 GPa

d) Savijanje modela na mikro razini

Tablica 7.35. Rezultati opterećenja savijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi.

Rezultat:	Vrijednost:
Stranica kvadratnog popr. presjeka, a:	7 mm
Duljina, l:	5 mm
Moment savijanja, M_x:	3500 Nmm
Aksijalni moment inercije, I_x:	200,08 mm^4
Dobiveni progib slobodnog kraja, v_{max}:	0,0013 mm
Dobiveni modul elastičnosti, E:	166,9 GPa

Dobiveni rezultati mogu se usporediti s rezultatima autora Liu i Chena, koji daju vrijednosti modula elastičnosti nanokompozita u dva svoja rada, [113] i [114]. U radu [113], autori modeliraju nanokompozit na sličan način kao i u radu [112], dakle jednorazinskim RVE-om, s nanocijevi modeliranom kvadratičnim konačnim elementima, unutar cilindričnog RVE-a. U radu [114] isti autori predstavljaju modeliranje nanokompozita putem RVE-a, ali metodom graničnih elemenata (eng. *boundary element method*). Nanocijev unutar RVE-a također je modelirana pomoću tankog sloja kvadratičnih konačnih elemenata. U oba rada, podrazumijeva se savršena interakcija između matrice i nanocijevi. Usporedba rezultata radova [113] i [114] s gornjim rezultatima, dana je u tablici 7.36.

Autor ove disertacije u proučavanju problema modeliranja nanokompozitnih materijala, nije naišao na identičan primjer nanokompozita, odnosno na primjer nanokompozita s istim volumnim udjelom nanocijevi i interakcijom koja nije savršena. Stoga je za potvrdu ispravnosti načina modeliranja nanokompozita predstavljenog u ovoj disertaciji potrebno sagledati sve dobivene rezultate. Tako, rezultati dobiveni za model nanokompozita s volumnim udjelom nanocijevi od 4,8% i savršenom interakcijom, neznatno odstupaju od rezultata drugih autora [113, 114] i modulom elastičnosti dobivenim preko zakona miješanja kompozita (4.15), ali se zato podudaraju s rezultatima danima u radovima [51] i [112], bez obzira na malu razliku u volumnom udjelu nanocijevi. Kako je savršenu interakciju između ugljičnih nanocijevi i matrice nanokompozitnog materijala u stvarnosti gotovo nemoguće izvesti, autor disertacije zaključuje da je predstavljeni način modeliranja, odnosno, da su predstavljeni modeli, dani u poglavljima 7.4.1.1. do 7.4.1.5., bliži stvarnim mehaničkim karakteristikama nanokompozitnih materijala.

Tablica 7.36. Usporedba rezultata.

			Primjer: (orijentacija: usmjerena = „U“; nasumična = „N“)			
			RVE (10, 10) 1 mikro el.	Chen et al. [113]	Chen et al. [114]	Zakon miješanja (4.15)
			U	U	U	U
Vrijednost	E_n	[GPa]	1038	1000	1000	1000
	E_m	[GPa]	100	100	100	100
	V_n	%	4,8	4,871	5	4,8
	E_z	[GPa]	134,61	143,84	145	143,2
	v_{zx}	-	0,38	0,485	-	-
	E_y	[GPa]	121,21	133,36	-	-
	v_{yx}	-	0,37	0,3	-	-
	G	[GPa]	51,18	-	-	-
	E_z (savijanje)	[GPa]	166,9	-	-	-

8. Zaključak

U ovome radu prikazan je način numeričkog modeliranja mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura koji se temelji na dvorazinskoj metodi računalne homogenizacije prvog reda. Predstavljen je i način modeliranja interakcija između matrice nanokompozitnog materijala i ugljičnih nanocijevi. Predložene metode potvrđene su kroz primjere nanokompozitnog materijala s različitim karakteristikama reprezentativnog volumenskog elementa i usporedbom s rezultatima drugih autora. Tako su predstavljeni primjeri nanokompozita s poboljšanjem u obliku jednostruke ugljične nanocijevi, zakrivljenosti (5, 5), volumnog udjela od 3,7%. Modeli su na mikro razini modelirani s jednim i sa četiri konačna heksaedarska elementa, dok je orijentacija nanocijevi tj. RVE-a bila uzdužno usmjerena i nasumično orijentirana. Predstavljena su i dva primjera nanokompozita, poboljšana uzdužno usmjerenim jednostrukim ugljičnim nanocijevima veće zakrivljenosti (10, 10), ali različitih volumnih udjela (3,7% i 4,8%). Posljednji primjeri su na mikro razini modelirani s jednim heksaedarskim konačnim elementom. U svim je primjerima, osim u posljednjem s volumnim udjelom nanocijevi od 4,8%, interakcija modelirana tako da predstavlja realnu situaciju u nanokompozitnom materijalu, odnosno nije smatrana savršenom.

Značenje i znanstveni doprinos ove disertacije ogleda se kroz činjenicu da se računalna homogenizacija prvog reda koristila za modeliranje nanokompozita, gdje je kao poboljšanje korištena jednostruka ugljična nanocijev, koja je modelirana kao

prostorna okvirna konstrukcija, pomoću grednih konačnih elemenata. Također, novost u korištenju metode računalne homogenizacije prvog reda u modeliranju nanokompozita je i modeliranje međudjelovanja između matrice nanokompozita i ugljičnih nanocijevi pomoću nelinearnih štapnih konačnih elemenata. Na taj način se, promjenom krutosti tih štapnih konačnih elemenata, može mijenjati i svojstvo međudjelovanja, tj. interakcije, od stvarnog stanja do savršenog vezanja.

Usprkos novinama koje predložena metoda donosi u modeliranje nanokompozitnih materijala, ovakvo rješenje daleko je od konačnog. Promjene koje bi unaprijedile predloženu metodu već su spomenute, a to su upotreba periodičkih rubnih uvjeta kod rješavanja problema reprezentativnog volumenskog elementa, umjesto korištenih rubnih uvjeta određenih pomakom te promjena reda računalne homogenizacije, iz homogenizacije prvog reda u homogenizaciju drugog reda, kao osnove višerazinske metode modeliranja. Na taj način bi se mogli rješavati problemi s kompleksnijim slučajevima opterećenja.

S ovim radom ne prestaju istraživanja na temu modeliranja nanocijevi i nanokompozita. Budući se napori trebaju koncentrirati na poboljšanje razvijenog softvera za modeliranje nanokompozita i nanomaterijala općenito, u smislu optimiziranja pojedinih algoritama, što će u konačnici dovesti do smanjenja vremena proračuna odnosno do mogućnosti pripreme modela s većim brojem čvorova i elemenata na mikro i nano razini.

Popis literature

[1] Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon, Nature, 354, 1991, 56-58

[2] Bacon, R., Growth, structure and properties of graphite whiskers, Journal of Applied Physics, 31, 1960, 283-291

[3] Koyama, T., Endo, M., Murayama, S., Carbon fibers obtained by thermal decomposition of vaporized hydrocarbon, The 14th Japan Congres on Materials Research, 1971, 96-98

[4] Oberlin, A., Endo, M., Koyama, T., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition, Journal of Crystal Growth, 32, 1976, 225-349

[5] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., C60 Buckminsterfullerene, Nature 318, 1985, 162-163

[6] Yakobson, B.I., Brabec, C.J., Bernholc, J., Nanomechanics of Carbon Tubes: Instabilities beyond Linear Response, Physical Review Letters, 76, 1996, 2511-2514

[7] Iijima, S., Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, Nature 363, 1993, 603-605

[8] Bethune, D.S., Klang, C.H., De Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., Cobalt - catalyzed growth of carbon nanotubes with single – atomic – layer walls, Nature 363, 1993, 605-607

[9] de la Chapelle, M.L., Lefrant, S., Journet, C., Maser, W., Bernier, P., Raman Studies on Single Walled Carbon Nanotubes produced by the Electric Arc Technique, Carbon, 36, 1998, 705-708

[10] Dai, H., Rinzler, A.G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D.T., Smalley, R.E., Single – wall nanotubes produced by metal – catalyted disproportionation of carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 260, 1996, 471-475

[11] Nikolaev, P., Bronikowski, M.J., Bradley, R.K., Rohmund, F., Colbert, D.T., Smith, K.A., Smalley, R.E., Gas – phase catalytic growth of single – walled carbon nanotubes from carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 313, 1999, 91-97

[12] Huang, Z.P., Xu, J.W., Ren, Z.F., Wang, J.H., Growth of Highly – Oriented Carbon Nanotubes by Plasma – Enhanced Hot Filament Chemical Vapor Deposition, Applied Physics Letters, 73, 1998, 3845-3847

[13] Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., Gibson, T.M., Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes, Nature 381, 1996, 680-687

[14] Wong, E.W., Sheehan, P.E., Lieber, C.M., Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes, Science, 26, 1997, 1971-1975

[15] Yu, M., Lourie, O., Dyer, M.J., Moloni, K., Kelly, T.F., Ruoff, R.S., Strength and Breaking of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load, Science 28, 2000, 637-640

[16] Xie, S., Li, W., Pan, Z., Chang, B., Sun, L., Mechanical and physical properties on carbon nanotube, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, 2000, 1153-1158

[17] Lu, J.P., Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes, Phys.Rev.Lett., 79, 1997, 1297-1300

[18] Yakobson, B.I., Campbell, M.P., Brabec, C.J., Bernholc, J., High strain rate fracture and c – chain unraveling in carbon nanotubes, Computational Materials Science, 8, 1997, 341-348

[19] Bernholc, J., Brabec, C., Buongiorno Nardelli, M., Maiti, A., Roland, C., Yakobson, B.I., Theory of growth and mechanical properties of nanotubes, Applied Physics A, 67, 1998, 39-46

[20] Overney, G., Zhong, W., Tomanek, D., Structural rigidity and low frequency vibrational modes of long carbon tubules, Zeitschrift fur Physik D, 27, 1993, 93-96

[21] Iijima, S., Brabec, C., Maiti, A., Bernholc, J., Structural flexibility of carbon nanotubes, Journal of Chemical Physics, 104, 1996, 2089-2092

[22] Ruoff, R.S., QIan, D., Liu, W.K., Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements, C. R. Physique 4, 2003, 993-1008

[23] Chang, T., Gao, H., Size – dependent elastic properties of a single – walled carbon nanotube via a molecular mechanics model, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 51, 2003, 1059-1074

[24] Liew, K.M., Wong, C.H., Tan, M.J., Tensile and compressive properties of carbon nanotube bundles, Acta Materialia, 54, 2006, 225-231

[25] Zhang, Y., Huang, H., Stability of single – wall silicon carbide nanotubes – molecular dynamics simulation, Computational Materials Science, 43, 2008, 664-669

[26] Govindjee, S., Sackman, J.L., On the use of continuum mechanics to estimate the properties of nanotubes, Solid State Communications, 110, 1999, 227-230

[27] Li, C., Chou, T.W., A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes, International Journal of Solids and Structures, 40, 2003, 2487-2499

[28] Li, C., Chou, T.W., Modeling of elastic buckling of carbon nanotubes by molecular structural mechanics approach, Mechanics of Materials, 36, 2004, 1047-1055

[29] Li, C., Chou, T.W., Elastic moduli of multi – walled carbon nanotubes and the effect of van der Waals forces, Composites Science and Technology, 63, 2003, 1517-1524

[30] Li, C., Chou, T.W., Modeling of heat capacities of multi – walled carbon nanotubes by molecular structural mechanics, Materials Science and Engineering A, 409, 2005, 140-144

[31] Kalamkarov, A.L., Georgiades, A.V., Rokkam, S.K., Veedu, V.P., Ghasemi-Nejhad, M.N., Analytical and numerical techniques to predict carbon nanotubes properties, International Journal of Solids and Structures, 43, 2006, 6832-6854

[32] Liu, W.K., Karpov, E.G., Zhang, S., Park, H.S., An introduction to computational nanomechanics and materials, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 193, 2004, 1529-1578

[33] Curtin, W.A., Miller, R.E., Atomistic/continuum coupling in computational materials science, Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering, 11, 2003

[34] Cheng, H.C., Liu, Y.L., Hsu, Y.C., Chen, W.H., Atomistic – continuum modeling for mechanical properties of single – walled carbon nanotubes, International Journal of Solids and Structures, 46, 2009, 1695-1704

[35] Zhang, Y.Y., Tan, V.B.C., Wang, C.M., Effect of strain rate on the buckling behavior of single – and double – walled carbon nanotubes, Carbon, 45, 2007, 514-523

[36] Kuang, Y.D., He, X.Q., Chen, C.Y., Li, G.Q., Buckling of functionalized single – walled nanotubes under axial compression, Carbon 47, 2009, 279-285

[37] Ghorbanpour Arani A., Rahmani, R., Arefmanesh, A., Elastic buckling analysis of single – walled carbon nanotube under combined loading by using the ANSYS software, Physica E, 40, 2008, 2390-2395

[38] Sammalkorpi, M., Krasheninnikov, A., Kuronen, A., Nordlund, K., Kaski, K., Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects, Physical Review B, 70, 2004, 1-8

[39] Wang, Q., Liew, K.M., Duan, W.H., Modeling of the mechanical instability of carbon nanotubes, Carbon, 46, 2008, 285-290

[40] Ma, R.Z., Wu, J., Wei, B.Q., Liang, J., Wu, D.H., Processing and properties of carbon nanotubes – nano – SiC ceramic, Journal of Materials Science, 33, 1998, 5243-5246

[41] Chen, X., Xia, J., Peng, J., Li, W., Xie, S., Carbon – nanotube metal – matrix composites prepared by electroless plating, Composites Science and Technology, 60, 2000, 301-306

[42] Chen, W.X., Tu, J.P., Wang, L.Y., Gan, H.Y., Xu, Z.D., Zhang, X.B., Tribological application of carbon nanotubes in a metal – based composite coating and composites, Carbon, 41, 2003, 215-222

[43] Xu, C.L., Wei, B.Q., Ma, R.Z., Liang, J., Ma, X.K., Wu, D.H., Fabrication of aluminum – carbon nanotube composites and their electrical properties, Carbon, 37, 1999, 855-858

[44] Tan, H., Jiang, L.Y., Huang, Y., Liu, B., Hwang, K.C., The effect of van der Waals – based interface cohesive law on carbon nanotube – reinforced composite materials, Composites Science and Technology, 67, 2007, 2941-2946

[45] Desai, A.V., Haque, M.A., Mechanics of the interface for carbon nanotube – polymer composites, Thin – Walled Structures, 43, 2005, 1787-1803

[46] Lu, W.B., Wu, J., Song, J., Hwang, K.C., Jiang, L.Y., Huang, Y., A Cohesive Law for Interfaces between Multi – wall Carbon Nanotubes and Polymers due to the van der Waals Interactions, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 197, 2008, 3261-3267

[47] Lau, K., Interfacial bonding characteristics of nanotube polymer, Chemical Physics Letters, 370, 2003, 399-405

[48] Zeng, Q.H., Yu, A.B., Lu, G.Q., Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites, Progress in Polymer Science, 33, 2008, 191-269

[49] Spanos, P.D., Kontsos, A., A multiscale Monte Carlo finite element method for determing mechanical properties of polymer nanocomposties, Probabilistic Engineering Mechanics, 23, 2008, 456-470

[50] Namilae, S., Chandra, N., Multiscale Model to Study the Effect of Interfaces in Carbon Nanotube – Based Composites, Journal of Engineering Materials and Technology, 127, 222-232

[51] Tserpes, K.I., Papanikos, P., Labeas, G., Pantelakis, S.G., Multi – scale modeling of tensile behaviour of carbon nanotube reinforced composites, Theoretical and Applied Fracture Mechanics, 49, 2008, 51-60

[52] Li, C., Chou, T.W., Multiscale modeling of compressive behaviour of carbon nanotube/polymer composites, Composites Science and Technology, 66, 2006, 2409-2414

[53] Figiel, L., Dunne, F.P.E., Buckley, C.P., Multiscale modelling of layered – silicate / PET nanocomposites during solid – state processing, IUTAM Symposium on Modelling Nanomaterials and Nanosystems, 13, 2009, 19-26

[54] Kouznetsova, V.G., Geers, M.G.D., Brekelmans, W.A.M., Multi – scale second – order computational homogenization of multi – phase materials: a nested finite element solution strategy, Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 193, 2004, 5525-5550

[55] Geers, M.G.D., Kouznetsova, V.G., Brekelmans, W.A.M., Multi – scale computational homogenization: Trends and challenges, Journal of Computational and Applied Mechanics, 234, 2010, 2175-2182

[56] Odegard, G.M., Gates, T.S., Nicholson, L.M., Wise, K.E., Equivalent – Continuum Modeling of Nano – Structured Materials, Composites Science and Technology, 62, 2002, 1869-1880

[57] Yakobson, B.I., Avouris, P., Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, Topics in Applied Physics, 80, 2001, 287-327

[58] Jorio, A., Dresselhaus, M.S., Saito, R., Dresselhaus, G., Raman spectroscopy in graphene related systems, Wiley – VCH, 2011, Berlin

[59] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., Physics of carbon nanotubes, Carbon, 33, 1995, 883-891

[60] Agarwal, B.D., Broutman, L.J., Analysis and performance of fiber composites, Wiley, 1980

[61] Twardowski, T.E., Introduction to nanocomposite materials, DEStech Publications, 2007, Lancaster

[62] Hamouda, A.M.S., Sulaiman, S., Vijayaram, T.R., Sayuti, M., Ahmad, M.H.M., Processing and characterisation of particulate reinforced aluminium silicon matrix composite, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 25, 2007, 11-16

[63] Freilich, M.A., Karmaker, A.C., Burstone, C.J., Goldberg, A.J., Development and clinical applications of a light – polymerized fiber – reinforced composite, The Journal of Prosthetic Dentistry, 80, 1998, 311-318

[64] Ogi, K., Takeda, N., Prewo, K.M., Fracture process of thermally shocked discontinuous fibre – reinforced glass matrix composites under tensile loading, Journal of Materials Science, 32, 1997, 6153-6162

[65] Daniel, I.M., Ishai, O., Engineering mechanics of composite materials, Oford University Press, 2006, New York

[66] Halpin, J.C., Tsai, S.W., Effects of environmental factors on composite materials, Air Force Technical Report, 1967, Dayton

[67] Brnić, J., Turkalj, G., Nauka o čvrstoći I, Tehnički fakultet Sveučilišta u Rijeci, 2004, Rijeka

[68] Ash, B.J., Eitan, A., Schadler, L.S., Polymer nanocomposites with particle and carbon nanotube fillers, Dekker Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology, 2004

[69] Bhimaraj P., Freudenberg, K., Action, J., Sawyer, G., Schadler, L., Enhancement in wear resistance and self – lubrication of PET through addition of nanofillers, 2003

[70] Thostenson, E.T., Li, C., Chou, T.W., Nanocomposites in context, Composites Science and Technology, 65, 2005, 491-516

[71] Farrell, B., Rowland, S., Goia, D.V., Silver nano – platelet precursors for ultra – thin conductors, Center for Advanced Materials Processing, 64, 2006

[72] Carrillo, A., Swarz, J.A., Gamba, J.M., Kane, R.S., Noncovalent functionalization of graphite and carbon nanotubes with polymer multilayers and gold nanoparticles, Nano Letters, 3, 2003, 1437-1440

[73] Chen, J., Liu, H., Weimer, W.A., Halls, M.D., Waldeck, D.H., Walker, G.C., Noncovalent engineering of carbon nanotube surfaces by rigid functional conjugated polymers, J. Am. Chem. Soc., 124, 2002, 9034-9035

[74] Gong, X., Liu, J., Baskaran, S., Voise, R.D., Young, J.S., Surfactant – assisted processing of carbon nanotube / polymer composites, Chem. Mater., 12, 2000, 1049-1052

[75] http://en.wikipedia.org/wiki/Johannes_Diderik_van_der_Waals, Johannes Diderik van der Waals

[76] Lennard – Jones, J.E., On the determination of molecular fields. I. From the variation of the viscosity of a gas with temperature, Proc. R. Soc. London, 106, 1924, 441-462

[77] http://en.wikipedia.org/wiki/John_Lennard-Jones, John Edward Lennard - Jones

[78] Battezzati, L., Pisani, C., Ricca, F., Equilibrium conformation and surface motion of hydrocarbon molecules physisorbed on graphit, Journal of the Chemical Society, 71, 1975, 1629-1639

[79] Jiang, L.Y., Huang, Y., Jiang, H., Ravichandran, G., Gao, H., Hwang, K.C., Liu, B., A cohesive law for carbon nanotube / polymer interfaces based on the van der Waals force, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 54, 2006, 2436-2452

[80] Kelly, B.T., Physics of graphite, Applied Science Publishers, 1981, 477, London

[81] http://www.nano-lab.com/nanotubes-research-grade.html

[82] Batra, R.C., Sears, A., Continuum models of multi – walled carbon nanotubes, International Journal of Solids and Structures, 44, 2007, 7577-7596

[83] Moore, G.E., Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, 38, 1965, 114-117

[84] http://en.wikipedia.org/wiki/Woldemar_Voigt, Woldemar Voigt

[85] Voigt, W., Theoretische studien uber die elasticitatsverhaltnisse der krystalle, Abh. Kgl. Ges. Wiss. Gottingen, Math.Kl, 34, 1887, 3-51

[86] Sachs, G., Zur ableitung einer fliessbedingung, Zeichschrift der Verein Deustcher Ingenieur, 72, 1928, 734

[87] Reuss, A., Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf grund der plastizitatsbedingung fur einkristalle, Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 9, 1929, 49-58

[88] Taylor, G.I., Plastic strain in metals, Lecture to the Institute of Metals, 1938

[89] Eshelby, J.D., The Determination of the Elastic Field o fan Ellipsoidal Inclusion, and Related Problems, Procedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences, 241, 1957, 376-396

[90] Hill, R., Continuum micro – mechanics of elastoplastic polycrystals, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 13, 2002, 89-101

[91] Kremer, K., Muller-Plathe, F., Multiscale Problems in Polymer Science: Simulation Approaches, MRS Bulletin, 26, 2001, 205-210

[92] Nakano, A., Bachlechner, M.A., Kalia, R.K., Lidorikis, E., Vashishta, P., Voyiadjis, G.Z., Campbell, T.J., Ogata, S., Shimojo, F., Multiscale simulation of nanosystems, Computing in Science and Engineering, 3, 2001, 56-66

[93] Broughton, J.Q., Abraham, F.F., Bernstein, N., Kaxiras, E., Concurrent coupling of length scales: Methodology and application, Physical Review B, 60, 1999, 2391-2403

[94] Ortiz, M., Cuitino, A.M., Knap, J., Koslowski, M., Mixed Atomistic – Continuum Models of Material Behaviour: The Art of Trascending Atomistics and Informing Continua, MRS Bulletin, 26, 2000, 216-221

[95] Sanchez – Palencia, E., Non – homogenous media and vibration theory, Journal of the Acoustical Society of America, 69, 1981, 884-884

[96] Bensoussan, A., Lionis, J.L., Papanicolau, G., Asymptotic analysis for periodic structures, North – Holland, 1978, Amsterdam

[97] Sawczuck, A., Bianchi, G., Plasticity today: modelling, methods and applications, Elsevier Science and Technology, 1985

[98] Renard, J., Marmonier, M.F., Etude de l'initiation de l'endommagement dans la matrice d'un materiau composite par une methode d'homogeneisation, Office national d'etudes et de rechercher aerospatiales, 1987, Chatillon – sous – Bagneux

[99] Drugan, W.J., Willis, J.R., A micromechanics – based nonlocal constitutive equation of representative volume element size for elastic composites, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 44, 1996, 497-524

[100] Hill, R., Elastic properties of reinforced solids: some theoretical principles, Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 11, 1963, 357-372

[101] Brnić, J., Čanađija, M., Analiza deformabilnih tijela metodom konačnih elemenata, Fintrade&Tours, 2009, Rijeka

[102] Geers, M.G.D., Kouznetsova, V.G., Scale transitions in solid mechanics based on computational homogenization, 17th CISM – IUTAM Summer school: Modelling and simulation of Multiscale continuum systems, Udine, 2010

[103] Čanađija, M., Numerička analiza nelinearnih izotermičkih i neizotermičkih procesa plastičnog deformiranja materijala, Doktorska disertacija, 2002, Rijeka

[104] LAPACK95 - Fortran95 interface to LAPACK, version 3.0., http://www.netlib.org/lapack95/index.html, 2011

[105] LAPACK - Linear Algebra PACKage, version 3.0., http://www.netlib.org/lapack/index.html, 2011

[106] SLAP, http://www.netlib.org/slap/index.html, 2011

[107] FEAPpv - A Finite Element Analysis Program: Personal Version http://www.ce.berkeley.edu/projects/feap/feappv/, 2011

[108] Felippa, C.A., Introduction to finite element methods, Department of Aerospace Engineering Sciences and Center for Aerospace Structures, University of Colorado, 2004 ,Boulder

[109] Brčić, M., Čanađija, M., Brnić, J., Strukturni model jednostruke ugljične nanocijevi, Zbornik radova Prvog susreta Hrvatskog društva za mehaniku, 2007, 43-48

[110] Brčić, M., Čanađija, M., Brnić, J., Lanc, D., Kršćanski, S., Vukelić, G., FE modelling of multi-walled carbon nanotubes, Estonian Journal of Engineering, 15, 2009, 78-86

[111] Salvetat, J.P., Bonard, J.M., Thomson, N.H., Kulik, A.J., Forro, L., Benoit, W., Zuppiroli, L., Mechanical properties of carbon nanotubes, Applied Physics A, 69, 1999, 255-260

[112] Chen, X.L., Liu, Y.J., Square representative volume elements for evaluating the effective material properties of carbon nanotube – based composites, Computational Materials Science, 29, 2004, 1-11

[113] Chen, X.L., Liu, Y.J., Evaluations of the effective material properties of carbon nanotube – based composites using a nanoscale representative volume element, Mechanics of Materials, 35, 2003, 69-81

[114] Chen, X.L., Liu, Y.J., Continuum models of carbon nanotube – based composites using the boundary element method, Electronic Journal of Boundary Elements, 1, 2003, 316-335

Popis oznaka i simbola

Oznaka	Jedinica	Naziv
$\vec{a}_1$, $\vec{a}_2$	-	Jedinični vektori
a	nm	Duljina jediničnih vektora
A	nm^2	Površina (poprečnog presjeka)
A_m	m^2	Površina poprečnog presjeka matrice
A_v	m^2	Površina poprečnog presjeka vlakna
B	-	Matrica veze deformacija – pomak
C	Pa	Matrica elastičnih konstanti materijala
C_{ijkl}	Pa	Tenzor elastičnosti
$\mathbf{C}_m^4$	N/m, Nm/rad	Konačna mikroskopska matrica krutosti, tenzor četvrtog reda
$\vec{C}_h$	-	Vektor zakrivljenosti nanocijevi
d_{nt}	nm	Promjer nanocijevi
d_u	nm	Promjer unutarnje cijevi višestruke ugljične nanocijevi
d_v	nm	Promjer vanjske cijevi višestruke ugljične nanocijevi
E	Pa	Modul elastičnosti
E_{kp}	Pa	Poprečni modul elastičnosti kompozita
E_{ku}	Pa	Uzdužni modul elastičnosti kompozita
E_m	Pa	Uzdužni modul elastičnosti matrice
E_{mp}	Pa	Poprečni modul elastičnosti matrice
E_n	Pa	Modul elastičnosti nanocijevi
E_{vp}	Pa	Poprečni modul elastičnosti vlakna
E_{vu}	Pa	Uzdužni modul elastičnosti vlakna
E_z^{nano}	Pa	Uzdužni modul elastičnosti nanokompozita
E_y^{nano}	Pa	Poprečni modul elastičnosti nanokompozita
f_i	N	Vektor vanjskih čvornih sila

F_k	N	Opterećenje kompozita
F_m	N	Opterećenje matrice
$\mathbf{F}_{\mathrm{m}}$	-	Mikroskopski tenzor gradijenta deformiranja
$\overline{\mathbf{F}}_{nano}$	-	Nanoskopski tenzor gradijenta deformiranja
F_v	N	Opterećenje vlakna
F_{VDW}	nN	van der Waals sila
G	Pa	Modul smicanja
G_m	Pa	Modul smicanja matrice
G_v	Pa	Modul smicanja vlakna
I	nm^4	Moment inercije
$\mathbf{I}$	-	Jedinični tenzor
I_t	nm^4	Torzijski moment inercije
J	nm^4	Torzijska konstanta
$\mathbf{J}$	-	Determinanta Jacobiane
$\mathbf{K}$	N/m, Nm/rad	Matrica krutosti konstrukcije
$\mathbf{k}^{\mathrm{e}}$	N/m, Nm/rad	Matrica krutosti konačnog elementa
$\mathbf{K}_{\mathrm{mm}}$, $\mathbf{K}_{\mathrm{mr}}$, $\mathbf{K}_{\mathrm{rm}}$, $\mathbf{K}_{\mathrm{rr}}$, $\mathbf{K}_m^{ij}$	N/m, Nm/rad	Komponente kondenzirane matrice krutosti konstrukcije
k_r	nN/nm	Konstanta produljenja veza
$\mathbf{K}_{\mathrm{RVE}}$	N/m, Nm/rad	Reducirana matrica krutosti konstrukcije
k_θ	$\mathrm{nNnm/rad}^2$	Konstanta savijanja veza
k_Φ	$\mathrm{nNnm/rad}^2$	Konstanta uvijanja veza
L	nm	Duljina
M_T	Nm	Moment uvijanja
M_x	Nm	Moment savijanja
$\mathbf{n}$	-	Vektor normale
n, m	-	Broj koraka uzduž ugljičnih veza heksagonalne mreže
$\mathbf{N}_{un}$	N	Vektor unutrašnjih čvornih sila
$\mathbf{N}_{van}$	N	Vektor vanjskih čvornih sila
O_{nt}	nm	Opseg nanocijevi
$\mathbf{p}$	Pa	Vektor ukupnog naprezanja
$\mathbf{P}_{\mathrm{m,n}}$	Pa	Prvi Piola – Kirchhoffov tenzor naprezanja
r	nm	Udaljenost između atoma u međudjelovanju
$\mathbf{S}_{\mathrm{ijkl}}$	Pa	Tenzor podatljivosti
t	nm	Debljina
U	J	Ukupna potencijalna energija
u	nm	Pomak međusučelja nanocijev – matrica
$U(r)$	J	Lennard – Jones potencijal
$\mathbf{u}$, $\mathbf{u}_{1\ldots4}$, $\mathbf{u}_{\mathrm{G}}$, $\mathbf{u}_{\mathrm{D}}$, $\mathbf{u}_{\mathrm{LR}}$, $\mathbf{u}_{\mathrm{DR}}$	-	Vektor pomaka

U_A	J	Potencijalna energija deformiranja grede pod aksijalnim opterećenjem
$\mathbf{u}^e$	m, rad	Vektor čvornih pomaka
U_M	J	Potencijalna energija deformiranja grede zbog savijanja
$\mathbf{U}_m$, $\mathbf{U}_r$, $\mathbf{U}$	m, rad	Vektor čvornih pomaka konstrukcije
U_r	J	Potencijalna energija rastezanja veza
U_T	J	Potencijalna energija deformiranja grede zbog uvijanja
U_{vdw}	J	Potencijalna energija van der Waals međudjelovanja
U_θ	J	Potencijalna energija savijanja veza
U_Φ	J	Potencijalna energija uvijanja veza
V	nm^3	Trenutni volumen RVE-a
V_0	nm^3	Početni volumen RVE-a
v_k	m^3	Volumen kompozita
V_m	%	Volumni udio matrice u kompozitu
v_m	m^3	Volumen matrice
V_n	%	Volumni udio nanocijevi
V_v	%	Volumni udio vlakana u kompozitu
v_v	m^3	Volumen vlakna
W	Nm=J	Rad
$\mathbf{x}$, $\mathbf{x}_{1\ldots4}$, $\mathbf{x}_G$, $\mathbf{x}_D$, $\mathbf{x}_{LR}$, $\mathbf{x}_{DR}$	m	Početni vektor položaja
$\mathbf{X}$, $\mathbf{X}_{1\ldots4}$, $\mathbf{X}_G$, $\mathbf{X}_D$, $\mathbf{X}_{LR}$, $\mathbf{X}_{DR}$	m	Trenutni vektor položaja
α	°, rad	Kut savijanja
γ, γ_s	-	Smična deformacija
γ_{ms}	-	Smična deformacija matrice
γ_{vs}	-	Smična deformacija vlakna
Δa	nm	Promjena duljine stranice RVE-a
ΔL	nm	aksijalno produljenje
Δr	nm	Promjena duljine veze
δW_m	J	Volumni prosjek virtualnog rada mikro razine
δW_n	J	Volumni prosjek virtualnog rada nano razine
δW_{un}	J	Virtualni rad unutarnjih sila
δW_{van}	J	Virtualni rad vanjskih sila
$\Delta\beta$	°, rad	Kut uvijanja
$\Delta\theta$	°, rad	Promjena kuta veze
$\Delta\Phi$	°, rad	Promjena kuta uvijanja veze
$\frac{d\sigma}{d\varepsilon}$	-	Nagib dijagrama naprezanje – deformacija
ε_i, ε_j, ε_{ij}, ε_{ji},	-	Tenzor deformacija
ε_k	-	Deformacija kompozita
ε_{LJ}	Nnm	Lennard – Jones parametar
ε_m	-	Deformacija matrice
ε_p	-	Poprečna deformacija
ε_v	-	Deformacija vlakna

ε_z	-	Uzdužna deformacija
θ	°, rad	Kut zakrivljenosti
ν	-	Poissonov koeficijent
ξ	-	Koeficijent prilagodbe krivulje
ρ_c	m^{-2}	Površinska gustoća ugljične nanocijevi
ρ_p	m^{-3}	Volumna gustoća matrice
σ, σ_x, σ_y, σ_z	Pa	Normalno naprezanje
σ_i, σ_j, σ_{ij}, σ_{ji},	Pa	Tenzor naprezanja
σ_{int}	Pa	Normalno kohezijsko naprezanje
σ_k	Pa	Normalno naprezanje kompozita
σ_{LJ}	nm	Lennard – Jones parametar
σ_m	Pa	Normalno naprezanje matrice
σ_{maks}	Pa	Čvrstoća kohezije
$\boldsymbol{\sigma}_{n_{RVE}}$	Pa	Cauchyev tenzor naprezanja
σ_v	Pa	Normalno naprezanje vlakna
τ_s, τ_{xy}, τ_{yz}, τ_{xz}, τ_{yx}, τ_{zy}, τ_{zx}	Pa	Smično naprezanje
φ	°, rad	Kut uvijanja
Φ_{uk}	J	Ukupna kohezijska energija

Popis slika

1. Slika 3.1. Osnovna ugljična nanocijev [109]. 12
2. Slika 3.2. Višestruka (trostruka) ugljična nanocijev [110]. 13
3. Slika 3.3. σ i π veze (orbitale) u sp^2 konfiguraciji atoma ugljika [58]. 14
4. Slika 3.4. Vektor zakrivljenosti u sastavu nanocijevi. 15
5. Slika 3.5. Uzorci nanocijevi: a) križna, b) naslonjač. 16
6. Slika 3.6. Shematski prikaz određivanja vrste nanocijevi [59]. 16
7. Slika 3.7. Uzorak ćelije heksagonalne mreže. 17
8. Slika 3.8. Veza između parametara molekularne mehanike i mehanike konstrukcija. 21
9. Slika 4.1. Podjela kompozitnih materijala. 25
10. Slika 4.2. Fraktografski snimak silikon – aluminij kompozita (SiO_2 – LM6) sa 20% udjela silikon dioskida (SiO_2), snimljeno SEM mikroskopom [64]. 27
11. Slika 4.3. SEM mikroskopska slika neprekidnog staklenog vlakna u polimernom kompozitu [65]. 28
12. Slika 4.4. OM (optička mikrografija) slika isprekidanih vlakana staklenog kompozita [66]. 29
13. Slika 4.5. Prikaz jednog sloja jednosmjernog kompozita. 30

14. Slika 4.6. Shematski prikaz poprečnog presjeka jednoslojnog kompozita s nasumičnim rasporedom vlakana. 31
15. Slika 4.7. Jednostavniji oblik poprečno opterećenog jednosmjernog kompozita. 35
16. Slika 4.8. Ravninsko smicanje jednosmjernog vlaknastog kompozita. 37
17. Slika 4.9. Stanja naprezanja elementarnog tijela. 40
18. Slika 4.10. Ortotropni materijal s poprečnom izotropijom. 44
19. Slika 4.11. Naprezanja u ravnini izotropije poprečno izotropnog materijala za: a) element sa stranicama paralelnim s koordinatnim osima, b) element zarotiran za 45°. 45
20. Slika 4.12. AFM mikrografski snimak koji prikazuje promjenu u kristalizaciji za: a) polietilen niske gustoće, b) polietilen niske gustoće s 5% volumnog udjela titanijum dioksid nanočestica [68]. 48
21. Slika 4.13. SEM mikrografski snimak srebrnih (Ag) nanoploča [105]. 50
22. Slika 4.14. SEM mikrografski snimak snopova višestrukih ugljičnih nanocijevi, proizvedenih kemijskim taloženjem [68]. 52
23. Slika 5.1. VDW sile i Lennard – Jones potencijal u odnosu na udaljenost atoma. 58
24. Slika 5.2. Krivulja opterećenje – pomak za nelinearni štapni element. 59
25. Slika 5.3. Nelinearni zakon kohezije za slučaj ugljične nanocijevi i polietilenske matrice. 61
26. Slika 5.4. TEM snimak deveterostruke ugljične nanocijevi [78]. 62
27. Slika 6.1. Globalna (a) i lokalna periodičnost (b). 70
28. Slika 6.2. Shematski prikaz osnovnog načina rada računalne homogenizacije prvog reda. 71
29. Slika 6.3. Trodimenzionalni RVE s definiranim pomacima rubnih čvorova. 74
30. Slika 6.4. Dvodimenzionalni RVE za opis periodičnosti. 75
31. Slika 6.5. Shematski prikaz osnovnih koraka dvorazinske računalne homogenizacije. 86
32. Slika 7.1. "Naslonjač" nanocijev, a) aksijalno opterećena, b) uvijanje, c) savijanje. 93

33. Slika 7.2. Model dvostruke ugljične nanocijevi. 95
34. Slika 7.3. Gotova „gusta“ mreža VDW veza, tj. štapnih elemenata kod dvostruke ugljične nanocijevi. 97
35. Slika 7.4. Uvijanje dvostruke ugljične nanocijevi. 99
36. Slika 7.5. Vrste opterećenja na mikro razini. 101
37. Slika 7.6. Mikro model – heksaedarski konačni element s označenim čvorovima i dimenzijama. 102
38. Slika 7.7. RVE model: gredni elementi nanocijevi označeni bijelom bojom, štapni elementi van der Waals veza označeni crvenom bojom. 103
39. Slika 7.8. Mikro mreža sa četiri heksaedarska konačna elementa. 113
40. Slika 7.9. Vrste opterećenja za trenutni slučaj modeliranja. 114
41. Slika 7.10. RVE model s (10, 10) nanocijevi: gredni elementi nanocijevi označeni bijelom bojom, štapni elementi van der Waals veza označeni crvenom bojom. 121

Popis tablica

1. Tablica 3.1. Vrste nanocijevi s obzirom na zakrivljenost. 16
2. Tablica 7.1. Karakteristike grednog konačnog elementa. 91
3. Tablica 7.2. Geometrijske karakteristike i karateristike mreže nanocijevi. 91
4. Tablica 7.3. Rezultati aksijalnog opterećenja nanocijevi. 92
5. Tablica 7.4. Izračunati moduli smicanja za oba uzorka nanocijevi. 94
6. Tablica 7.5. Karakteristike geometrije i mreže unutrašnje cijevi. 96
7. Tablica 7.6. Karakteristike geometrije i mreže vanjske cijevi. 96
8. Tablica 7.7. Osnovne karakteristike modela nanokompozita u radovima [51] i [112]. 100
9. Tablica 7.8. Osnovne karakteristike RVE modela ovog dijela primjera. 103
10. Tablica 7.9. Karakterstike ugljične nanocijevi korištene u trenutnom slučaju RVE-a. 104
11. Tablica 7.10. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi. 105
12. Tablica 7.11. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi. 106
13. Tablica 7.12. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi. 107

14. Tablica 7.13. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi. 108
15. Tablica 7.14. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija. 110
16. Tablica 7.15. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija. 111
17. Tablica 7.16. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija. 111
18. Tablica 7.17. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi – nasumična orijentacija. 112
19. Tablica 7.18. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija. 115
20. Tablica 7.19. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija. 115
21. Tablica 7.20. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija. 116
22. Tablica 7.21. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – usmjerena orijentacija. 116
23. Tablica 7.22. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija. 117
24. Tablica 7.23. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita sa (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija. 118
25. Tablica 7.24. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija. 118

26. Tablica 7.25. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (5,5) nanocijevi i 4 elementa u mikro mreži – nasumična orijentacija. 119
27. Tablica 7.26. Osnovne karakteristike RVE-a s (10, 10) nanocijevi. 120
28. Tablica 7.27. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija. 121
29. Tablica 7.28. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija. 122
30. Tablica 7.29. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija. 122
31. Tablica 7.30. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – usmjerena orijentacija. 123
32. Tablica 7.31. Pregled rezultata. 125
33. Tablica 7.32. Rezultati aksijalnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi – uzdužna orijentacija. 126
34. Tablica 7.33. Rezultati poprečnog opterećenja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi. 126
35. Tablica 7.34. Rezultati uvijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi. 127
36. Tablica 7.35. Rezultati savijanja za slučaj nanokompozita s (10, 10) nanocijevi. 127
37. Tablica 7.36. Usporedba rezultata. 128

Životopis

Marino Brčić rođen je 5. kolovoza 1979. u Šibeniku. Osnovnu je školu završio 1993. u Matuljima, dok je srednjoškolsku naobrazbu stekao u Elektrotehničkoj školi u Rijeci gdje je maturirao 1997. stekavši tako zvanje tehničara za elektroniku.

Iste je godine upisao sveučilišni studij strojarstva na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci. Tijekom studija bio je korisnik državne stipendije Ministarstva obrazovanja, znanosti i športa. Diplomski rad naslova "Eksperimentalna i numerička analiza čvrstoće uredske stolice" izrađen pod mentorstvom red. prof. dr. sc. Marka Čanađije obranio je 2004.

Tijekom apsolventske godine studija, bio je zaposlen, kao student u tvrtci „Termobil Thermo King“ na poslovima izrade tehničke dokumentacije izrade minibusa.

Po završetku studija 2005. zapošljava se na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci kao znanstveni novak na Zavodu za tehničku mehaniku. Izvodi auditorne i laboratorijske vježbe iz predmeta Statika i Nauka o čvrstoći I na sveučilišnom preddiplomskom studiju strojarstva i brodogradnje, Mehanika i elementi konstrukcija na stručnom studiju elektrotehnike, Osnove primjene metode konačnih elemenata, Metoda konačnih elemenata čvrstih tijela te Eksperimentalna ispitivanja u mehanici konstrukcija i strojeva

na sveučilišnom diplomskom studiju strojarstva. Poslijediplomski znanstveni studij smjera Računalna mehanika upisuje 2005. na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci. Temu doktorske disertacije naslova "Numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura" pod mentorstvom red. prof. dr. sc. Marka Čanađije obranio je 2007.

Kao znanstveni novak bio je uključen u znanstveni projekt "Numerička analiza nelinearnih problema u projektiranju i proizvodnji", br. 0069-006, Ministarstva znanosti i tehnologije Republike Hrvatske, od 2002. pod vodstvom glavnog istraživača red. prof. dr. sc. Josipa Brnića, a od 2007. pod vodstvom istog glavnog istraživača sudjeluje u radu na znanstvenom projektu 069-0691736-1737, pod naslovom "Numerička analiza odziva konstrukcija za određena područja eksploatacije".

Sudjelovao je na seminaru dodatne izobrazbe CISM, Modelling and simulation of multiscale continuum systems, Udine, 2010. Studijski boravak na stranoj znanstvenoj ustanovi, kao obvezu tijekom poslijediplomskog studija, u trajanju od četiri mjeseca, osiguran temeljem spomenutog znanstvenog projekta (069-0691736-1737), a u okviru ERASMUS razmjene, proveo je 2009. i 2010. na Brno University of Technology, Faculty of Mechanical Engineering.

Autor je ili koautor osamnaest znanstvenih radova objavljenih u domaćim ili stranim časopisima odnosno prezentiranih na domaćim ili inozemnim znanstvenim skupovima. Prema bazi Scopus, radovi su mu citirani dva puta. Član je Hrvatskog društva za mehaniku. Govori i piše engleski jezik. Oženjen je i otac dvoje djece.

PODACI O AUTORU I DOKTORSKOJ DISERTACIJI

1.AUTOR

Ime i prezime:	Marino Brčić
Datum i mjesto rođenja:	05. kolovoza, 1979., Šibenik
Naziv fakulteta, studija i godina završetka dodiplomskog studija:	Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, 2004.
Sadašnje zaposlenje:	Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet

2. DOKTORSKA DISERTACIJA

Naslov:	Numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura
Broj stranica, slika, tablica i bibliografskih podataka:	156, 41, 37, 114
Znanstveno polje i grana:	Strojarstvo i Temeljne tehničke znanosti, Tehnička mehanika
Voditelj rada:	Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing.
Fakultet na kojem je rad obranjen:	Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet

3.OBRANA I OCJENA

Datum prijave teme:	03. listopada 2007.
Datum predaje rada:	04. studenog 2011.
Datum prihvaćanja ocjene rada:	22. prosinca 2011.
Sastav Povjerenstva za ocjenu:	1. Izv. prof. dr. sc. Domagoj Lanc, dipl. ing., predsjednik 2. Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing., mentor 4. Red. prof. dr. sc. Zdenko Tonkvoić, dipl. ing., član, (Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb)
Datum obrane:	13. siječnja 2012.
Sastav Povjerenstva za obranu:	1. Izv. prof. dr. sc. Domagoj Lanc, dipl. ing., predsjednik 2. Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing., mentor 4. Red. prof. dr. sc. Zdenko Tonkvoić, dipl. ing., član, (Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb)
Datum promocije:	

Oznaka: DD Tek. broj: UDK 539.31/.32:519.6:621.792.052:620.173/.176:004.94(043)

Numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura

Marino Brčić

Sveučilište u Rijeci
Tehnički fakultet
Hrvatska

Ključne riječi: nanokompozitni materijali, ugljične nanocijevi, metoda konačnih elemenata, višerazinsko modeliranje, računalna homogenizacija

Sažetak: U ovom je radu predstavljeno numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih materijala, zasnovano na računalnoj homogenizaciji kao višerazinskoj metodi modeliranja. Kao uvod, dana je kratka povijest nanomaterijala i teorijska pozadina o ugljičnim nanocijevima i numeričkom modeliranju istih. Također, dana je teorija o kompozitnim materijalima, budući se na teoriji kompozita zasniva i teorija nanokompozitnih materijala. Posebna pozornost obraćena je međudjelovanju između osnovne matrice nanokompozitnog materijala i ugljične nanocijevi kao poboljšanja te je predstavljen način numeričkog modeliranja takvih međudjelovanja koji se najvećim djelom zasnivaju na slabim van der Waals vezama. U svrhu modeliranja tih međudjelovanja razvijen je i poseban program, koji na osnovu zadanih parametara stvara veze između matrice nanokompozita i nanocijevi ili između dva različita sloja unutar višestrukih ugljičnih nanocijevi. Problem modeliranja nanokompozitnih struktura je višerazinski problem, stoga je dio rada posvećen višerazinskim metodama, gdje je veća pažnja posvećena računalnoj homogenizaciji prvog reda. Upravo je na računalnoj homogenizaciji prvog reda i upotrebi reprezentativnog volumnog elementa baziran program za numeričko modeliranje nanokompozita. U svrhu verifikacije programa, dana su 4 modela nanokompozitnih materijala, različitih karakteristika, a dobiveni rezultati uspoređeni su s rezultatima drugih autora.

Rad nije objavljen.

Mentor: Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing. stroj.

Sastav Povjerenstva za ocjenu:
1. Izv. prof. dr. sc. Domagoj Lanc, dipl. ing., predsjednik
2. Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing., mentor
4. Red. prof. dr. sc. Zdenko Tonkvoić, dipl. ing., član, (Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb)

Sastav Povjerenstva za obranu:
1. Izv. prof. dr. sc. Domagoj Lanc, dipl. ing., predsjednik
2. Red. prof. dr. sc. Marko Čanađija, dipl. ing., mentor
4. Red. prof. dr. sc. Zdenko Tonkvoić, dipl. ing., član, (Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb)

Datum obrane: 13. siječnja 2012.

Rad je pohranjen na Tehničkom fakultetu Sveučilišta u Rijeci.
(156, 41, 37, 114, hrvatski jezik)

DD

UDK
539.31/.32:519.6:621.792.052:620.173/.176:004.94(043)

Numeričko modeliranje mehaničkog ponašanja nanokompozitnih struktura

I Brčić M.

II Sveučilište u Rijeci
Tehnički fakultet
Hrvatska

Ključne riječi:
nanokompozitni materijali
ugljične nanocijevi
metoda konačnih elemenata
višerazinsko modeliranje
računalna homogenizacija

Code DD No.: UDC 539.31/.32:519.6:621.792.052:620.173/.176:004.94(043)

Numerical Modelling of Mechanical Behaviour of Nanocomposite Structures

Marino Brčić

University of Rijeka
Faculty of Engineering
Croatia

Key words: Nanocomposite materials, Carbon nanotubes, Finite element method, Multiscale modelling, Computational homogenization

Summary: A method for the numerical modelling of mechanical behaviour of nanocomposite materials, which is based on computational homogenization as a multiscale method, is presented in this work. As an introduction, a brief history of the nanomaterials and theoretical background about the carbon nanotubes and numerical modeling of the carbon nanotubes is presented. Also, the theory about composite materials is given, since it is also the basis of the nanocomposite materials theory. A special attention is devoted to the nanocomposite matrix and reinforcement interaction. A method of numerical modeling of those interactions, which are mainly based on the weak van der Waals forces, is presented. An algorithm is developed for modeling of those interactions, which creates bonds between nanocomposite matrix and nanotubes or between two different layers of multiwalled carbon nanotubes, based on input parameters. Since the problem of modeling nanocomposite structures is a multiscale problem, one part of this work is dedicated to multiscale modeling methods, especially to the first order computational homogenization. Computational homogenization and representative volume element are the basis of the presented software for numerical modeling of the nanocomposites. For the purpose of the software verification, 4 models of the nanocomposite material, with different characteristics, are presented. Obtained results are compared with the results from the other authors.

This thesis has not been published.

Mentor: D. Sc. B. ME. Marko Čanađija, Prof.

Advisors:	1. D. Sc. B. ME. Domagoj Lanc, Assoc. Prof. 2. D. Sc. B. ME. Marko Čanađija, Prof. 3. D. Sc. B. ME. Zdenko Tonković, Prof. (Faculty of Mech. Eng. and Naval Architecture, Zagreb)
Reviewers:	1. D. Sc. B. ME. Domagoj Lanc, Prof. 2. D. Sc. B. ME. Marko Čanađija, Prof. 3. D. Sc. B. ME. Zdenko Tonković, Prof. (Faculty of Mech. Eng. and Naval Architecture, Zagreb)
Presentation:	13. 01. 2012.

This thesis is deposited in the library of the University of Rijeka, Faculty of Engineering.
(156, 41, 37, 114, Croatian language)

DD

UDC
539.31/.32:519.6:621.792.052:620.173/.176:004.94(043)

Numerical Modelling of Mechanical Behaviour of Nanocomposite Structures

I Brčić M.

II University of Rijeka
Faculty of Engineering
Croatia

Key words:
Nanocomposite materials
Carbon nanotubes
Finite element method
Multiscale modelling
Computational homogenization