



HAL
open science

Stability of carbon nanotubes and fabrication and mechanical properties of carbon nanotube based composites

Genwei Wang

► **To cite this version:**

Genwei Wang. Stability of carbon nanotubes and fabrication and mechanical properties of carbon nanotube based composites. Mechanics [physics.med-ph]. École normale supérieure de Cachan - ENS Cachan, 2006. Chinese. NNT: . tel-00136102

HAL Id: tel-00136102

<https://theses.hal.science/tel-00136102>

Submitted on 12 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ENSC-

**THESE DE DOCTORAT
DE L'ECOLE NORMALE SUPERIEURE DE CACHAN**

Présentée par

Monsieur Genwei WANG

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE NAORMALE SUPERIEURE DE CACHAN

Domaine

Mécanique- Génie Mécanique Génie Civil

Sujet de la these:

**Stabilité du Nanotubes de Carbone; Fabrication et Comportement Mécanique
du Composites à Base des Nanotubes**

Thèse présentée et soutenue à Beijing le 08 mai 2006 devant le jury compose de:

Jinbo BAI	Professeur	Président & Rapporteur
Gengkai HU	Professeur	Rapporteur
Yapu ZHAO	Professeur	Examineur
Longmao ZHAO	Professeur	Examineur
Xuefeng SHU	Professeur	Examineur
Han ZHAO	Professeur	Directeur de thèse

Laboratoire de Mécanique et Technologie Cachan
ENS CACHAN/CNRS/UMR8535
61, avenue du Président Wilson, 94235 CACHAN CEDEX (France)

太原理工大学博士学位论文

**碳纳米管稳定性及其复合材料的制备
和力学性质**

学科专业	固体力学
研究方向	纳米材料力学
研 究 生	王根伟
指导教师	杨桂通教授 赵亚溥研究员 (中国) 赵 涵教授 (法国)
培养单位	太原理工大学应用力学研究所 LMT Cachan, ENS Cachan

2006 年 4 月

Stability of Carbon Nanotubes and Fabrication and Mechanical Properties of Carbon Nanotube Based Composite

Dissertation Submitted to

Taiyuan University of Technology

and

Ecole Normale Supérieure de Cachan

In partial fulfillment of the requirement

for the Doctoral Degree of Philosophy

by

Genwei WANG

Dissertation Supervisor: Prof. Guitong YANG (China)

Prof. Yapu ZHAO (China)

Prof. Han ZHAO (France)

Institute of Applied Mechanics, Taiyuan University of Technology

LMT Cachan, Ecole Normale Supérieure de Cachan

April 2006

碳纳米管稳定性及其复合材料的制备和力学性质研究

摘 要

碳纳米管由于其高强度，低密度，大长细比，铜和硅的导电性，金刚石的导热性，DNA的尺寸，碳的化学性质，一经发现就受到了异乎寻常的关注，其独特的性质使得碳纳米管无论作为功能材料还是结构材料都有着极为广泛的潜在应用。本文从碳纳米管在NEMS结构和复合材料的应用出发，研究了碳纳米管在自重以及在纳米开关范德华力作用下的吸合稳定性，制备了基于碳纳米管的微米/纳米杂交强化复合材料，并对复合材料在动静态压缩载荷作用下的力学响应进行了实验研究，取得了以下成果：

1) 借助连续介质力学的柱(梁)理论研究了单壁碳纳米管在自重作用下的稳定性。通过使用量纲分析，找到两个控制碳纳米管长细比 l_{cr}/R 的无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R 。力学分析确定了长细比 l_{cr}/R 与无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R 的关系。通过理论分析发现碳纳米管在自重作用下的临界长细比 l_{cr}/R 高达 10^6 。

2) 使用双悬臂梁模型，利用大变形理论建立了范德华力作用下具有碳纳米管-碳纳米管结构的吸合非线性方程，用Galerkin对方程组进行了离散，并用Newton-Rhapon方法进行了数值求解。通过分析碳纳米管轴线挠度的斜率来确定吸合点，对碳纳米管间的距离，内径，吸合长度等进行了详细分析，为基于碳纳米管的NEMS结构设计提供参考和指导。

3) 用流动化学气相沉积法在平均直径4微米的SiC颗粒上制备了多壁

碳纳米管，通过机械搅拌，将不同含量的SiC/CNT与环氧树脂混合，通过抽真空，注入模具，室温固化，高温固化，切割等步骤，做成了微米/纳米杂交强化的复合材料。

4) 利用制备好的杂交强化复合材料圆柱形试件，在MTS810试验机上进行了准静态压缩实验，得到了不同体积含量的材料压缩强度和弹性模量。静态压缩实验表明真空度对复合材料强度有着很重要的影响。

5) 用分离式Hopkinson压杆首次对杂交强化复合材料试件进行了动态压缩实验。将动态实验结果与静态实验结果进行了比较，发现由于SiC/CNT杂交强化作用，动态屈服强度的提高大于静态屈服强度的提高。

6) 用SEM对动静态压缩实验后的试件破坏界面进行了观察，发现由于有SiC颗粒做载体，没有发生通常碳纳米管增强复合材料中常见的碳纳米管团聚现象，碳纳米管在基体内有很好地分散。电镜观察还发现碳纳米管与碳化硅颗粒之间的连接强度比较弱，成为影响复合材料强度的一个不可忽视的因素。

关键词 碳纳米管，稳定性，纳米开关，吸合，复合材料，制备，压缩实验

STABILITY OF CARBON NANOTUBES AND FABRICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE BASED COMPOSITE

ABSTRACT

Since its discovery, carbon nanotube (CNT) has captured exceptional attention from physicists, chemists and materials scientists alike. Its extraordinary properties, high strength, low density, huge aspect ratio, electrical conductivity of copper and silicon, thermal conductivity of diamond, size of DNA, the chemistry of carbon, hold great promise for enormous potential application in both functional and structural direction. In this paper, for the application of carbon nanotubes in NEMS, the stability of carbon nanotube under its weight and the pull-in stability of carbon nanotube based nanoswitch structure are studied. A CNTs reinforced micro/nano multiscale hybrid composite is fabricated and its mechanical properties are investigated by static and dynamic compressive test. The obtained results are outlined as following:

a) By using continuum rod model, the stability of single walled carbon nanotube under its weight is studied. Two dimensionless numbers, $\rho gR/E$ and t/R , which govern the aspect ratio of carbon nanotube, are found by dimension analysis. Research results show that the critical aspect ratio can reach to the order of 10^6 .

b) Double cantilevered model with large deformation is used to construct nonlinear pull-in equations for carbon nanotube-carbon nanotube based structures. Galekin method is applied to discretize the equations and

numerical simulation is carried out to solve the nonlinear equations by New-Phapson iteration method. This pull-in instability study offers data on the nanotube gap size and length for nanoswitch design.

c) Floating chemical vapor deposition (CVD) method is used to grow aligned multiwalled carbon nanotubes on the surface of SiC particles with an average size of 4 μm . Different loadings of SiC/CNT are added into epoxy matrix by mechanical blending. Carbon nanotube reinforced micro/nanoscale hybrid composite specimens are made after the processes of vacuum, infusing, ambient temperature solidification, high temperature solidification and cutting.

d) As prepared composite cylindrical specimens are studied by static compressive test with MTS810 material experimental machine. The compressive strength and elastic modulus are obtained. Static compressive experimental results show that vacuum has very important influence on the strength of composites.

e) Dynamic compressive test is made for the first time to investigate the strength of hybrid composites with split Hopkinson press bar. Comparison with static results, the increment of strength under dynamic impact is bigger.

f) SEM observation on the fracture surface shows that carbon nanotubes are dispersed homogeneously. No aggregation of carbon nanotube is found due to SiC acting as a carrier. The aggregation usually appears in carbon nanotube reinforced composites. It is also found that bad link between carbon nanotubes and SiC particles exists, which has impressive influence on the strength of composites.

KEY WORDS: Carbon nanotube, stability, Nanoswitch, Pull-in, composite, fabrication, compressive test

STABILITY OF CARBON NANOTUBES AND FABRICATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE BASED COMPOSITE

SYNTHESIS

Introduction

The discovery ^[1] of carbon nanotubes (CNTs) has provoked enormous interest in their fundamental behavior and potential applications. Researchers ^[2, 3] have envisioned CNTs as the most viable candidates to dominate the coming 21st century revolution in nanotechnology. Carbon nanotubes can be thought of as rolled up sheets of graphite that are sometimes capped on each end, with structures that vary depending on the conditions under which they are synthesized. There are two basic types of nanotubes. Single walled nanotubes (SWNTs) have one shell of carbon atoms in a hexagonal arrangement. Multiwalled nanotubes (MWNTs) consist of multiple concentrically nested carbon tubes. Each type has its advantages and disadvantages. MWNTs are easier and less expensive to produce, whereas current synthesis methods for SWNTs result in a great deal of concentrations of impurities that require removal by acid treatment. On the other side MWNTs have a higher occurrence of structural defects than SWNTs, which diminishes their useful properties.

Although there are varying reports in the literature on the exact properties of carbon nanotubes, theoretical and experimental results have shown extremely high elastic modulus, greater than 1 TPa and reported strengths 10–100 times higher than the strongest steel at a fraction of the weight. CNTs is the preferred choice for building block for supporting system for the space elevator.

The rapid growth of the micro/nano scale fabrication technologies in recent years leads to various development of Micro/Nanoelectromechanical systems (MEMS/NEMS).

Cantilever-based MEMS /NEMS structures such as microcantilever sensors [6, 7], microaccelerometers [8], atomic force microscope (AFM) [9], microswitch [10] etc are widely used.

Nanotweezer is one of carbon nanotube applications. Kim and Lieber [11] are the first to attach two carbon nanotube bundles to a tapered glass structure to fabricate a nanoscale tweezers. Voltage is applied to the electrode to open and close the free ends of the cantilever nanotubes. Akita [12] et al attaches two carbon nanotubes on the metal electrodes patterned on a conventional Si tip to fabricate such nanotweezers.

The Stability of a vertical SWNT under its own weight [13]

During of the applications of CNTs, an isolated and long carbon nanotube will offer more opportunities. The stability of carbon nanotube under its own weight is a practical problem. The critical length of the arm (CNT) is a crucial parameter for the design of tweezers-like NEMS structure.

A vertical SWNT under its own weight, with the lower end clamped, is schematically shown in Fig 1. By using dimensional analysis, three independent dimensionless numbers, l_{cr}/R , $\rho gR/E$, t/R , were found. l_{cr}/R is the critical aspect ratio, $\rho gR/E$ ratio of gravity to elastic resilience, t/R ratio of half wall thickness to radius of SWNT. The relationship of three dimensionless numbers was found by elastic column model as

$$\left(\frac{l_{cr}}{R}\right)^3 = 3.92 \frac{E}{\rho gR} \left[1 + \left(\frac{t}{R}\right)^2\right] \quad (1)$$

It was found that the ratio l_{cr}/R , which increases almost linearly with t/R , is very large (in the order of 10^6) because of the high Young's modulus and low density (see Fig. 2). The influence of the dimensionless number $\rho gR/E$ on the vertical stability of SWNT is showed in Fig. 3. The analytical result shows that as the dimensionless number $\rho gR/E$ increases, the critical ratio l_{cr}/R must decrease to maintain its stability of SWNT.

Several actual calculation samples of different radii of middle plane and critical lengths of SWNT are showed in Table 1 and Fig. 4.

The pull-in Stability study of nanotubes under van der Waals forces influence ^[14]

As the structure scale reaches micro/nano scale, the forces like Casimir ^[15], van der Waals ^[16, 17] forces plays much more important influence on the structures. Dequesnes ^[17] et al studies the cantilever nanotube pull-in instability under van der Waals and electrical forces influence. Their van der Waals force is nanotube -substrate force, which is not applied to nanotweezers' nanotube-nanotube structure. During their derivation of van der Waals force, the thickness of the single-wall carbon nanotube structure is not reflected as a parameter in their van der Waals force expression. Rotkin ^[18] obtains the analytical solution of the nanotube-substrate system by modeling the system as one degree of freedom system and setting the first, second derivatives of the system total energy to be zero. As the nanotube-substrate structure also forms capacitance-like structure, the electrical force together with vdW force is included in Rotkin's model. A more general model is presented to calculate the van der Waals force by considering the nanotube interior and exterior radii influence (i.e. thickness) and modeling the nanotube as continuous system.

For the two cantilevered SWNTs under van der Waals force in Fig. 5, the governing equations are

$$EI_1 \frac{\partial^4 u_1}{\partial x^4} = \frac{EA_1}{2L} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} \right)^2 dx + f_{vdW}(u_1, u_2), \quad (2)$$

$$EI_2 \frac{\partial^4 u_2}{\partial x^4} = \frac{EA_2}{2L} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_2}{\partial x} \right)^2 dx + f_{vdW}(u_1, u_2), \quad (3)$$

where E is Young's modulus, u_1 , u_2 deflections of SWNTs, A_1 , A_2 areas of cross section, L the length of SWNT.

Several dimensionless numbers as follow are introduced to nondimensionalize the

equations.

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad U_1 = \frac{u_1}{T}, \quad U_2 = \frac{u_2}{T}, \quad \beta = \frac{r_1}{T}, \quad \eta = \frac{AL^4}{2\sqrt{2}E(r_1T)^{7/2}}. \quad (4)$$

Here η only indicates the order of the ratio of van der Waals energy to nanotube bending energy, not the actual ratio because the critical parameter, the thickness is not shown in η .

In order to compute the coupled nonlinear equations, Galerkin method was applied to discretize the two equilibrium equations. Newton-Rhapson method is applied to solve the discretized nonlinear equations. Several results are showed in Fig. 8-11.

This pull-in instability study offers the data of the nanotube gap size and length for nanotweezer design. The model accounts the large deformation as a nonlinear part in the governing equations, which can be easily extended to the study of other structures under van der Waals force influence.

Fabrication and mechanical properties of micro/nanoscale hybrid composite ^[19]

Another most important application of CNTs is nanocomposite. Composite is a complex material, in which two or more chemically distinct materials with a distinct interface combine to produce new structural or functional properties that cannot be achieved by any of the components acting alone. Owing to its unexampled advantages over many traditional materials, the research and application of composite are developed rapidly. CNTs' superior mechanical properties (strength and ductility), high aspect ratio, low density, good thermal and electronic conductivity make them attractive candidates as a reinforcement filler material. CNTs offer an appealing mechanism to dramatically improve both strength and stiffness characteristics, as well as add multifunctionality to polymer based composite systems. Recently research on multiscale hybrid materials with CNTs included has arisen ^[20-22]. It has been proved that the existence of carbon nanotubes could

greatly improve the interfacial strength between fiber or particle and matrix^[20, 21]. Most of them focus on fabrication of materials and simple tensile tests. To my knowledge, static and dynamic compressive experimental results for this kind of composite are still unavailable.

Herein, we fabricate a micro/nanoscale hybrid composite, in which SiC particle of average 4 micron with multiwalled carbon nanotubes grow on were mechanically blent with epoxy resin. Static and dynamic compressive tests were made to study compressive response of both specimens with and without SiC/CNT.

Chemical vapor deposition (CVD) method was used to grow aligned multiwalled carbon nanotubes on the surface of SiC particles at 650 - 750 °C^[21]. Fig. 10a shows a scanning electronic microscope (SEM) image of as-received SiC particles with an average size of 4 μm. These particles are irregular in shape and have several flat surfaces. Fig. 10b display a low magnification SEM image of typical product. Carbon nanotubes are aligned and perpendicular to some of flat surfaces. Weight proportion of SiC particle and carbon nanotube is about 3±0.2 : 1. They are 10 - 20 μm long. Fig. 10c are enlarged image of carbon nanotubes grown on SiC particles. They are 10 - 50 nm in diameter. 3% wt SiC/CNTs were first dispersed in the liquid epoxy. The suspension was mechanically stirred for 40 minutes and degassed for 10 minutes. After adding hardener, the suspension was stirred for 10 minutes and degassed for 10 minutes again. At last the solution was fallen over the cylindrical mold, vacuumed for 30 minutes. The specimens were first solidified at room temperature for 24 hours, then increased temperature to 60 °C and held for 12 hours. At last temperature was increased to 90 °C and held for 24 hours. Pure epoxy specimens were made for comparison. The dimensions of cylindrical specimens are 10 mm in length and 10 mm in diameter.

3% wt SiC/CNT were filled in epoxy resin, good electric conductivity achieved. Static compressive tests were conducted on material testing machine (MTS 810) at a loading rate of 0.01 mm/s. Split Hopkinson press bar (SHPB) is a commonly used experimental technique to study constitutive laws of materials at high strain rates^[23]. It is showed in Fig.

11. 10 m/s was chosen as impact speed for dynamic compressive tests. Dynamic fracture surface of 3% wt SiC/CNT specimen is shown in Fig. 10d. It can be seen that part of carbon nanotubes grown on SiC particle were taken off, which means bad link between SiC particle and carbon nanotubes exists. Fig. 12 shows the typical static and dynamic compressive stress – strain curves of the specimens with and without SiC/CNT. Young's modulus increases (from 1708 MPa to 2202 MPa) by 30% with 3% wt SiC/CNT from the static test. But for dynamic test, the equivalent Young's modulus hardly changes. Increments of strength of both static and dynamic compressive test are shown in Fig. 13. It is clear that Increment of strength under dynamic loading is bigger than under static loading.

References

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354: 56-58
- [2] Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Jorio A. Unusual properties and structure of carbon nanotubes. *Annual Review of Materials Research*, 2004, 34:247-278
- [3] Ajayan P M and Zhou O Z. Applications of carbon nanotubes, in *Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications* (eds. Dresselhaus M S, Dresselhaus G and Avouris Ph), Springer Publications, 2001, 80:391-425.
- [4] Qian D, Wagner G J, Liu W K et al. Mechanics of carbon nanotubes. *Applied mechanics reviews*, 2002, 55: 495-599.
- [5] Edward B C. Design and deployment of a space elevator. *Acta Astronautica*, 2000, 47(10): 735-744
- [6] Thundat T, Oden P I and Warmack R. J. Microcantilever sensors. *Microscale Thermophysical Engineering*, 1997,1: 185-99.
- [7] Du L, Kwon G, Arai F, Fukuda T, Itoigawa K and Tukahara Y. Structure design of micro touch sensor array. *Sensors and Actuators A*, 2003, 107: 7-13
- [8] Kovacs A and Vizvary Z. Structural parameter sensitivity analysis of cantilever and bridge -type accelerometers. *Sensors and Actuators A*, 2001, 89: 197-205.
- [9] Ishikawa M, Yoshimura M and Ueda K. Carbon nanotube as a Probe for friction force microscopy. *Physica B*, 2002 , 323: 184-6.
- [10] Adamschik M, Kusterer J, Schmid P, Schad K B, Grobe D, Floter A and Kohn E.

- Diamond microwave relay. *Diamond and Related Materials*, 2002, 11: 672-6.
- [11] Kim P and Lieber C M. Nanotube nanotweezers. *Science*, 1999, 286: 2148-50.
- [12] Akita S, Nakayama Y, Mizooka S, Takano Y, Okawa T, Miyatake Y, Yamanaka S, Tsuji M and Nosaka T. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 1691-3.
- [13] Wang G W, Zhao Y P and Yang G T. The stability of a vertical single-walled carbon nanotube under its own weight. *Materials & Design*, 2004, 25:453-457
- [14] Wang G W, Zhang Y, Zhao Y P and Yang G T. Pull-in stability study of nanotubes under van der Waals forces influence. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2004, 14:1119-1125.
- [15] Buks E and Roukes M L. Stiction adhesion energy and casimir effect in micromechanical systems. *Physical Review B*, 2001, 63: 033402.
- [16] Lin W H and Zhao Y P. Dynamics behavior of nanoscale electrostatic actuators. *Chinese Physics Letters* 2003, 20: 2070-3.
- [17] Dequesnes M, Rotkin S V and Aluru N R. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology*, 2002, 13: 20-31.
- [18] S.V. Rotkin, *Theory of Nanotube Nanodevices*, in *Nanostructured Materials and Coatings for Biomedical and Sensor Applications* (eds. Gogotsi Y G and Uvarova I V), Kluwer, 2003: 257-277.
- [19] Wang G W, Zhao H, Bai J B and Zhao Y P. Fabrication and mechanical properties of micro/nanoscale hybrid composite. Appear in 1st IEEE International Conference of Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2006, Zhuhai.
- [20] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, Ren Z F, and Chou T W. Carbon Nanotube/Carbon Fiber Hybrid Multiscale Composites. *Journal of Applied Physics*. 2002, 91:6034-6037.
- [21] Ci L and Bai J. Novel Micro/Nanoscale Hybrid Reinforcement : Multiwalled Carbon Nanotubes on SiC Particles. *Advanced Materials*, 2004, 16:2021-2024.
- [22] Agrawal S, Kumar A, Frederick M J and Ramanath G. Hybrid Microstructures from Aligned Carbon Nanotubes and Silica Particles. *Small*, 2005, 1:823-826.
- [23] Zhao H and Gary G. On the use of SHPB techniques to determine the dynamic behavior of materials in the rang of small strains. *International Journal of Solids and Structures*, 1996, 33:3363-3375.

- [24]Tang Z K, Zhang L, Wang N, et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2001, 292:2462-2465.
- [25]Ajayan P M and Iijima S. Smallest carbon nanotube. *Nature*, 1992, 358: 23-23
- [26]Strong K L, Anderson D P, Lafdi K, and Kuhn J N. Purification process for single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41: 1477-1488.
- [27]Smally R E, Yakobson B I. The future of fullerenes. *Solid State Communication*, 1998, 107(11): 597-606.
- [28]Meyer R R, Sloan J, Dunin-Borkowski R E, et al. Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2000, 289: 1324-1326.
- [29]Lebedkin S, Schweiss P, Renker B, et al. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, 2002: 40 417-40423.

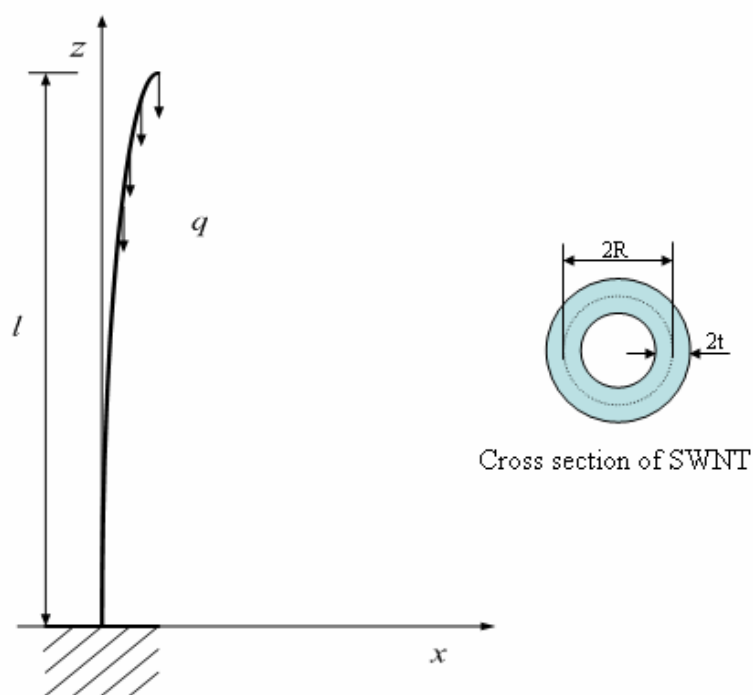


Fig.1 Schematic of the single-walled carbon nanotube under its own weight, the lower end being clamped.

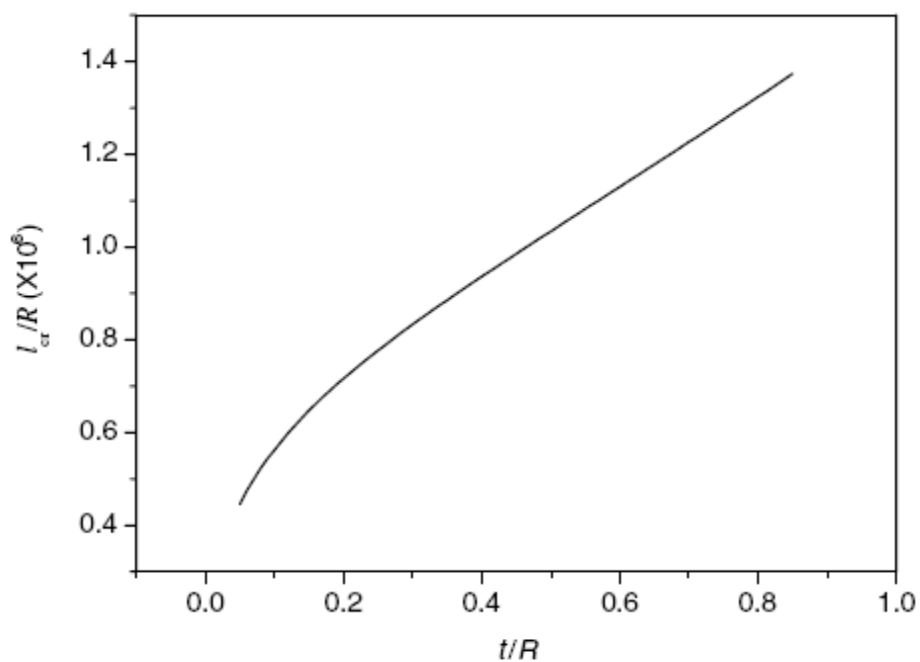


Fig. 2 The relationship between l_{cr}/R and t/R

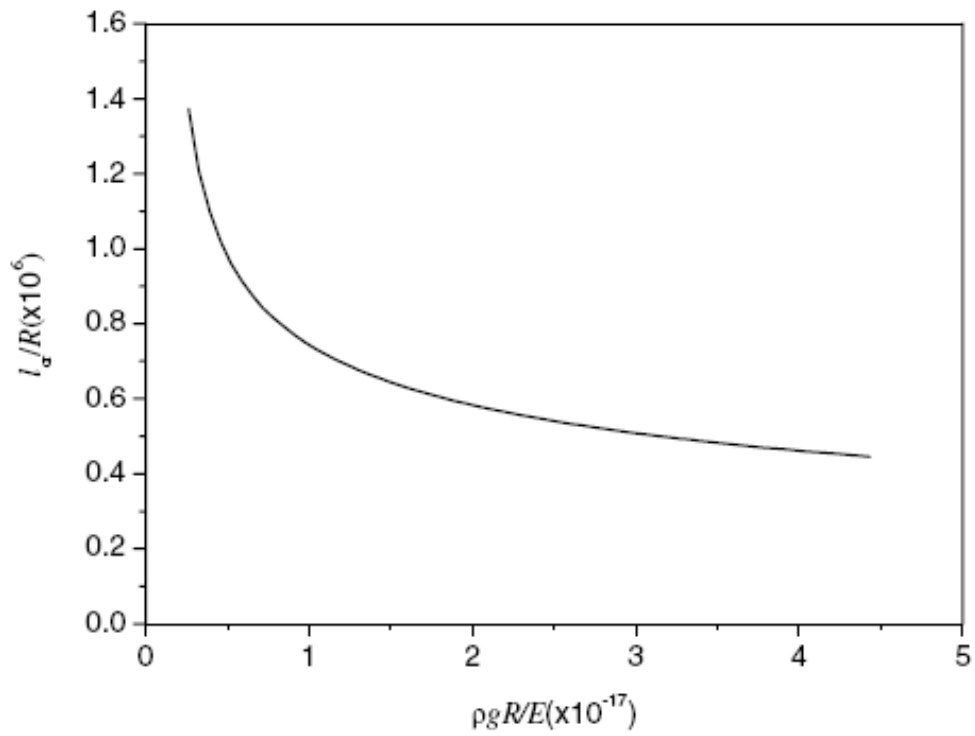


Fig. 3 The relationship between l_{cr}/R and $\rho gR/E$.

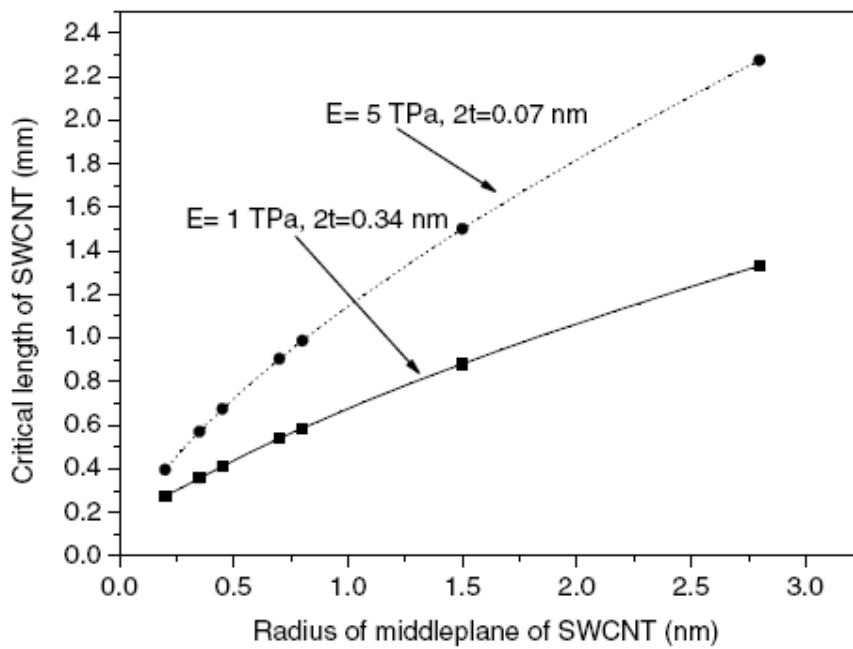


Fig. 4 The schematic of the radius of middle plane of SWCNT versus the critical length of SWCNT. The square and dots from left to right present the calculating results of 0.2, 0.35, 0.45, 0.7, 0.8, 1.5 and 2.8 nm, respectively.

Table 1 The critical lengths calculated by Eq.(1) according to different radii of middle plane of SWNT.

R(nm)	0.2 ^[24]	0.35 ^[25]	0.45 ^[26]	0.7 ^[27]	0.8 ^[28]	1.5 ^[29]	2.8 ^[29]
l_{cr1} (mm)	0.2745	0.3569	0.4111	0.5381	0.5857	0.8813	1.332
l_{cr2} (mm)	0.3956	0.5706	0.6738	0.9035	0.9875	1.5008	2.275

$\rho = 1.33 \times 10^3 \text{Kg/m}^3$

$l_{cr1} : 2t = 0.34 \text{ nm}, E = 1 \text{ TPa}$ $l_{cr2} : 2t = 0.07 \text{ nm}, E = 5 \text{ TPa}$

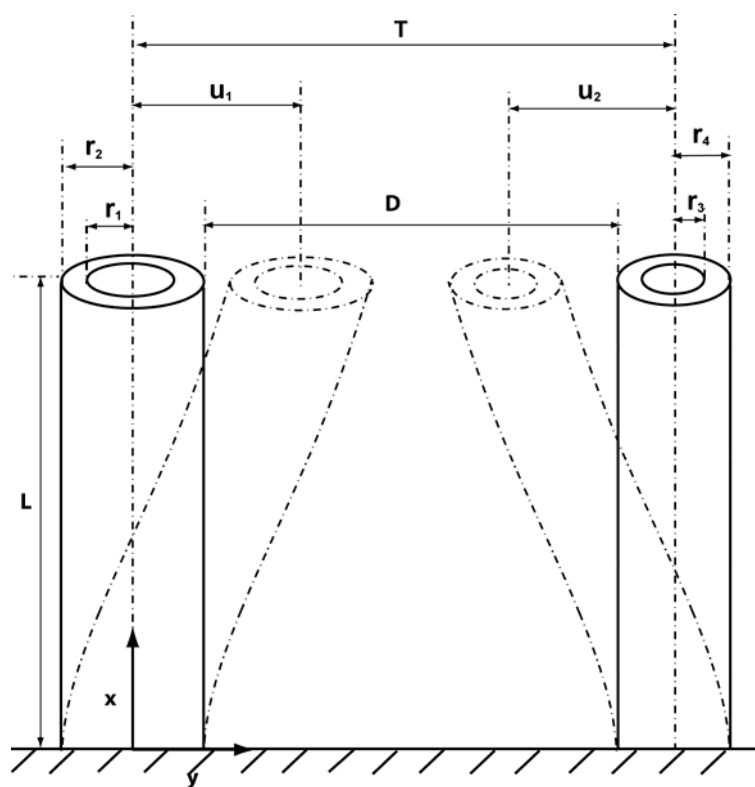


Fig. 5 Schematic diagram of two nanotubes and coordinate system.

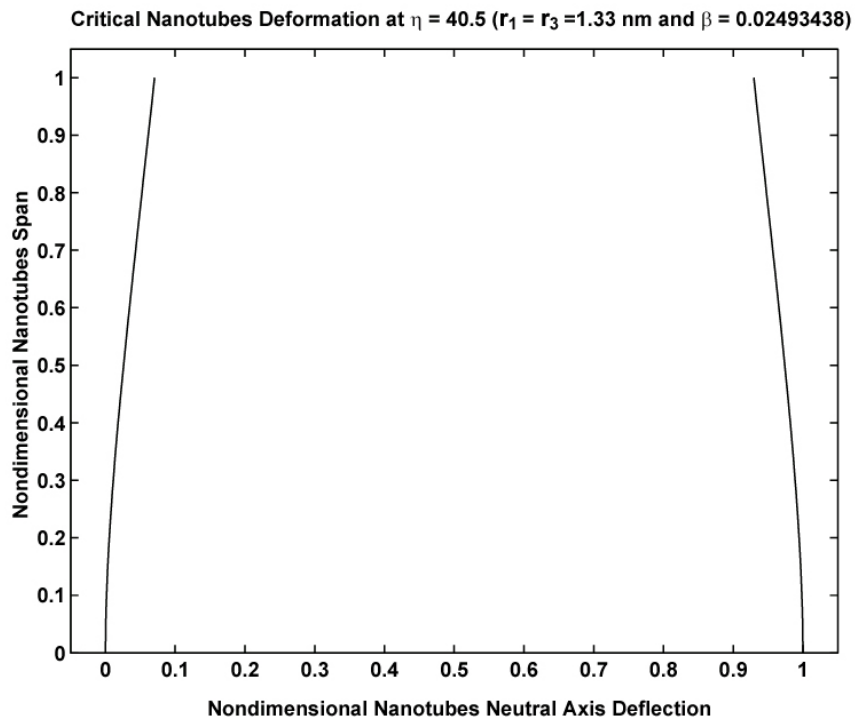


Fig. 6 The two nanotubes neutral axes deflection at $\eta = 40.5$, $r_1 = r_3 = 1.33$ nm, $t = 0.34$ nm.

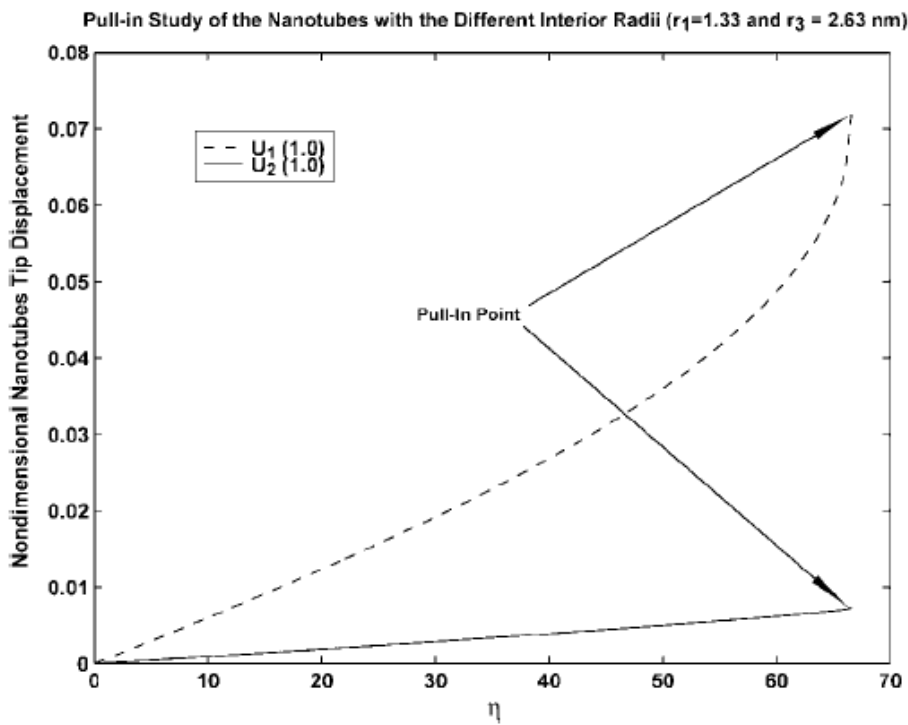


Fig. 7 Pull-in study of two nanotubes with different interior radii.

$r_1 = 1.33$ nm, $r_3 = 2.63$ nm, $t = 0.34$ nm and $D = 50$ nm.

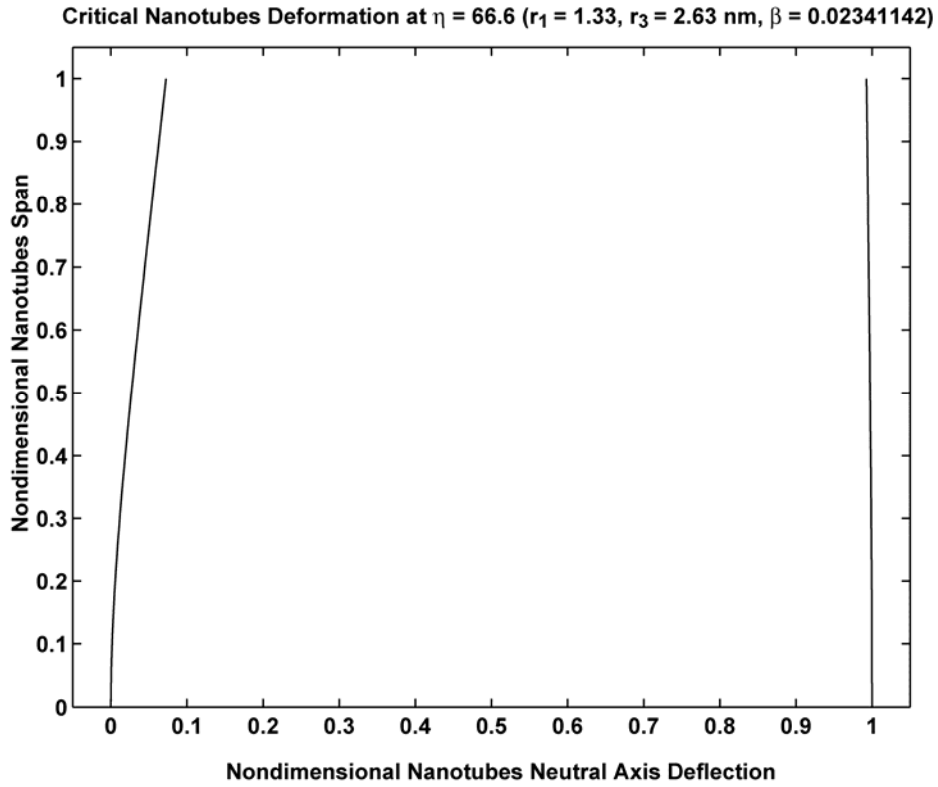


Fig. 8 The two neutral axes pull-in deflection of the nanotubes with different interior radii at $\eta = 66.6$.

$r_1 = 1.33$ nm, $r_3 = 2.63$ nm, $t = 0.34$ nm and $D = 50$ nm.

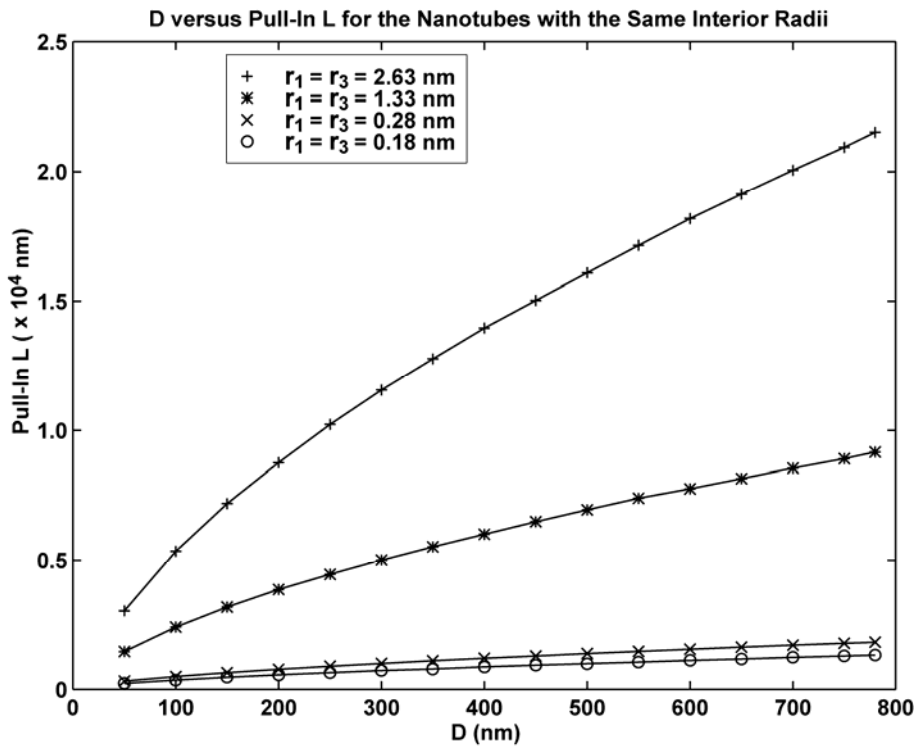


Fig. 9 Pull-in nanotube length L for the two nanotube system with the same interior radii as D changes

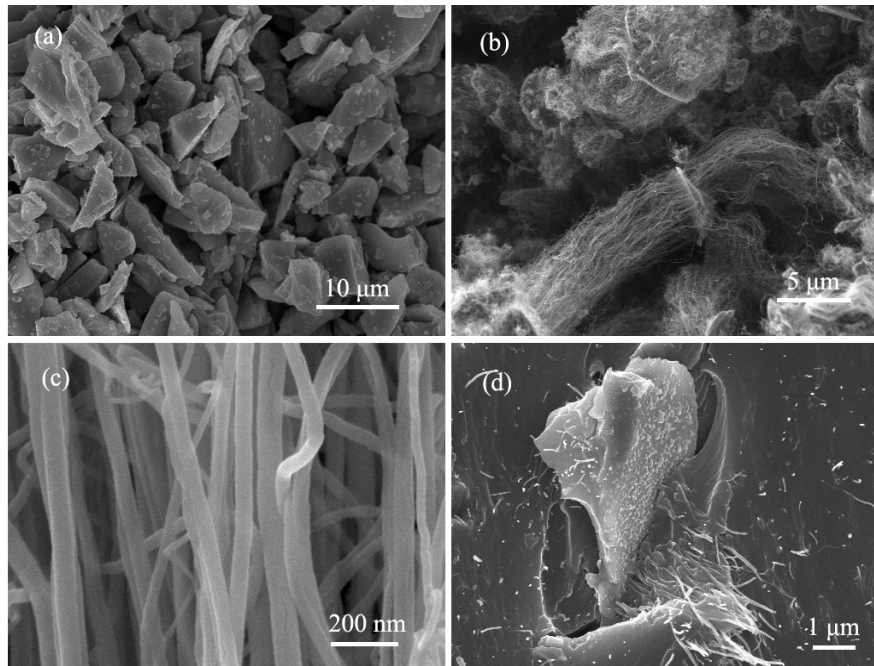


Fig. 10. SEM images of SiC particle (a) before and (b) after carbon nanotubes growth, and (c) enlarged SEM image of carbon nanotubes on SiC particle. (d) Dynamic fracture surface of 3% wt SiC/CNT specimen.

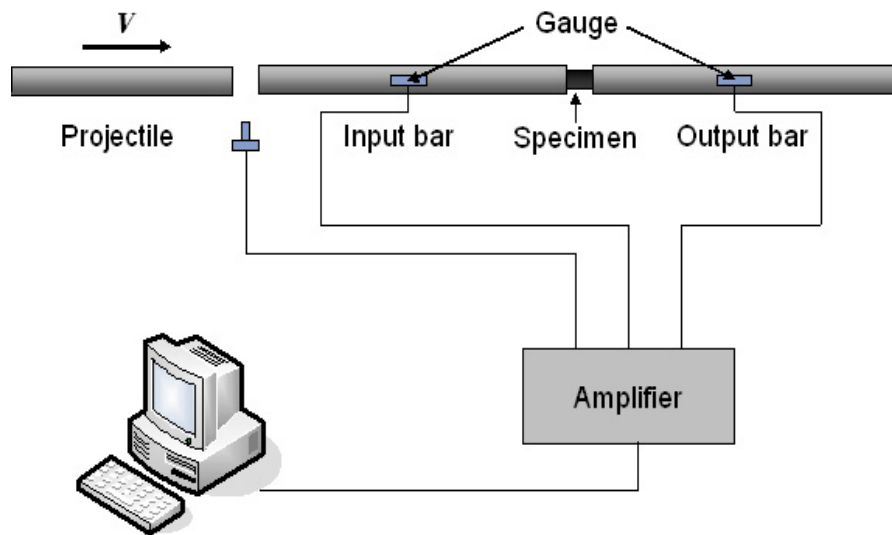


Fig. 11. Schematic of split Hopkinson press bar (SHPB) setup

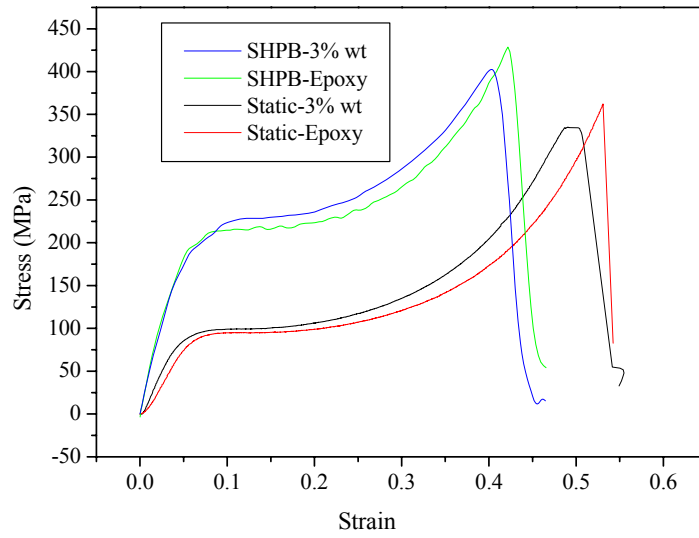


Fig. 12. Typical static and dynamic compressive stress- strain curves of specimens with and without SiC/CNT reinforced.

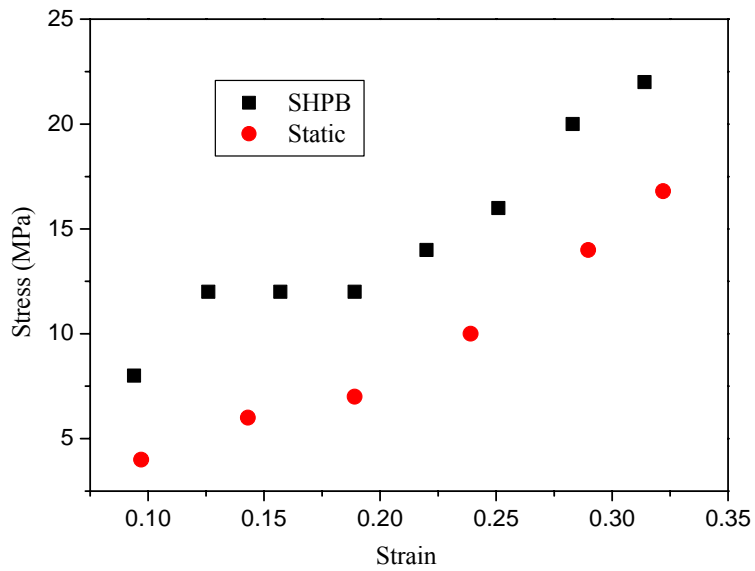


Fig. 13. Increments of strength of both static (round) and dynamic (square) tests.

目 录

第一章 绪 论.....	1
1.1 引 言.....	1
1.2 碳纳米管的结构、性质和应用.....	3
1.3 碳纳米管力学相关性质的研究现状.....	6
1.3.1 碳纳米管的弹性模量.....	6
1.3.2 碳纳米管在拉、压、弯、扭作用下的变形分析.....	10
1.3.3 表面力作用下的碳纳米管变形分析.....	14
1.4 本文主要工作.....	16
参考文献.....	18
第二章 碳纳米管自重作用下的稳定性分析.....	22
2.1 碳纳米管的连续介质模型.....	22
2.1.1 梁模型.....	22
2.1.2 壳模型.....	24
2.1.3 准连续介质模型.....	25
2.2 碳纳米管在自重作用下的稳定性分析.....	28
2.2.1 量纲分析.....	28
2.2.2 弹性柱模型.....	29
2.3.3 算例和分析.....	31
2.3 本章小结.....	34
参考文献.....	35
第三章 碳纳米管在 NEMS 中的吸合力学行为分析.....	38
3.1 碳纳米管在 NEMS 中的应用.....	38

3.2 NEMS 结构中作用力分析	39
3.2.1 van der Waals 力	39
3.2.2 Casimir 力	43
3.3 基于碳纳米管的纳米开关吸合力学分析	43
3.3.1 力学模型	44
3.3.2 Galerkin 方法	47
3.3.3 计算结果分析	48
3.4 本章小结	54
参考文献	55
第四章 一类微/纳尺度杂交强化复合材料的制备	57
4.1 碳纳米管增强复合材料的制备研究进展	57
4.2 碳纳米管的制备	59
4.2.1 电弧放电法	59
4.2.2 激光蒸发法	60
4.2.3 化学气相沉积法	61
4.3 SiC/CNT 结构的制备	61
4.4 杂交增强复合材料的制备	66
4.4.1 模具的准备	66
4.4.2 复合材料的制备	67
4.5 本章小结	71
参考文献	71
第五章 碳纳米管复合材料的实验和理论研究	73
5.1 碳纳米管复合材料的有效弹性模量	73
5.2 碳纳米管复合材料界面强度分析	81
5.3 杂交复合材料的静态压缩实验研究	82
5.4 杂交复合材料的动态压缩实验研究	86

5.4.1 分离式 Hopkinson 压杆	86
5.4.2 SHPB 实验	88
5.5 实验结果与理论分析	90
5.6 本章小结	95
参考文献	95
第六章 全文总结	98
致 谢	100
攻读博士学位期间发表的论文	101
博士学位论文独创性声明	102

符号说明

A	碳纳米管的横截面积
D	两根碳纳米管间的距离
E	杨氏模量
E_{vdw}	范德华能量
I	截面惯性矩
l_{cr}	碳纳米管的临界长度
L	碳纳米管的长度
N_1, N_2	碳纳米管轴向力
P	集中载荷
q	单位长度碳纳米管的重量
r_1, r_2	第一根碳纳米管的内半径和外半径
r_3, r_4	第二根碳纳米管的内半径和外半径
R_o, R_i	碳纳米管的外半径和内半径
$R_2 = r_2/r_1, R_3 = r_3/r_1, R_4 = r_4/r_1$	
t	碳纳米管的半壁厚
T	两根碳纳米管轴线之间的距离
u_1, u_2	碳纳米管的挠度
U_1, U_2	碳纳米管的无量纲挠度
U_B	弹性弯曲能
U_S	弹性拉伸能

ν	泊松比
V	体积含量
w	碳纳米管的挠度
$\beta = r_1/T$	
ρ	碳纳米管的密度
ρ_1, ρ_2	单位体积内的原子数
$\phi_i(\xi)$	悬臂梁的形函数
σ	范德华半径
σ_{\max}	碳纳米管的屈服应力
τ_c	界面剪切强度
$\eta = AL^4/2\sqrt{2}E(r_1T)^{7/2}$	

第一章 绪 论

1.1 引 言

纳米科学技术是80年代末期刚刚诞生并正在崛起的新科技,是一个多种学科交叉汇合而出现的新学科。它的基本涵义是在纳米尺度($10^{-9}\sim 10^{-7}$ m)内认识,控制和操作单个原子,分子或者超分子,创造具有新的功能和特性的材料,器件和系统。纳米不仅是一个空间尺度上的概念,而且也是一种新的思维方式。

纳米科学技术的出现添补了人类对原子、分子和宏观物体之间的中间领域认识的空白。在这个领域,材料和结构出现了许多既不同于宏观物体,也不同于原子,分子尺度的奇异现象。原子、分子、分子团和组件在不需人主动介入而自动有序排列,具有自组装(Self Assembly)效应,如印刷诱导自组装(Lithographically Induced Self-Assembly, LISA)。因结构和组成尺寸达到纳米级,与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度相当或更小时,周期性边界条件破坏而呈现出异常的物理、化学和生物特性的小尺寸效应,如对光的宽频带强吸收,蓝移现象等。随着尺寸减小,位于表面的原子数目占相当大的比例,比表面急剧增大,导致纳米材料具有极高的表面活性,而出现了特殊的表面和界面现象。当粒子尺寸减小到某一临界值时,费米能级附近的电子能级由准连续态变为离散态或者能级变宽的现象,如宏观导电的金属在纳米尺度时,在低温下会出现绝缘性。这些现象所表现出来的特性有着极其广泛的潜在的应用,引发了人们对于纳米技术的无限遐想,也预示着一场新的技术革命。世界各国都在纳米科学技术领域纷纷投入巨资。

根据研究对象和研究方法的不同,纳米科学技术包括三个方面的内容:纳米材料研制,纳米器件和系统开发,纳米科学计算和模拟。

根据发展时间和发展进程,纳米科学技术产品可以分为4个阶段^[1]:

1) 第一阶段(~2001-): 被动的纳米结构。这一阶段主要集中在纳米颗粒的分散,纳米块体材料以及对纳米材料的检测和控制。

2) 第二阶段(~2005-): 主动的纳米结构。纳米晶体管,放大器,药物的目标释放,化学传感器,纳米开关/纳米镊子等都出现在这个阶段。这个阶段的目标是制造新奇的器件和器件系统,信息技术,现代生物科学,纳米技术,社会科学将被结合在一起。

3) 第三阶段(~2010-): 3D纳米系统和纳米系统的系统。这个阶段的研究将集中在用各种合成、集成技术制造不同种类的纳米结构,和超分子系统工程,包括纳米

尺度和多尺度的网络结构，人工组织，纳米机电系统，基于纳米器件的细胞目标治疗等。

4) 第四阶段 (~2015-)：各类分子纳米系统。这个阶段中，纳米系统的每个分子具有特定结构，发挥不同的作用。分子作为一个器件，组合在一起成为具有新功能的结构。研究将集中在分子和超分子系统设计的原子操作，单个分子的动力学，分子机器，光与物体间的控制相互作用等。

在人们对材料的研究进程中，碳元素由于以单质和化合物广泛存在于自然界，排在地球中元素丰度的第14位，而备受关注。1991年，日本NEC公司的科学家Iijima^[2]在高分辨率透射电镜 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM) 下发现了碳纳米管。在碳纳米管发现前，碳纤维一直是一种非常重要的复合材料增强纤维，最初应用在火箭、宇航及航空等尖端科学技术中，现在还广泛应用于体育器械、纺织、化工机械及医学领域。比碳纤维性能还要优越的碳纳米管的发现立刻吸引了大量的来自物理，化学，材料，力学等领域的学者投身其中，引起了碳纳米科学的飞速发展，使该领域成为十多年来纳米材料研究的热点之一。有一段时间内，碳纳米管几乎成了纳米材料的代名词。

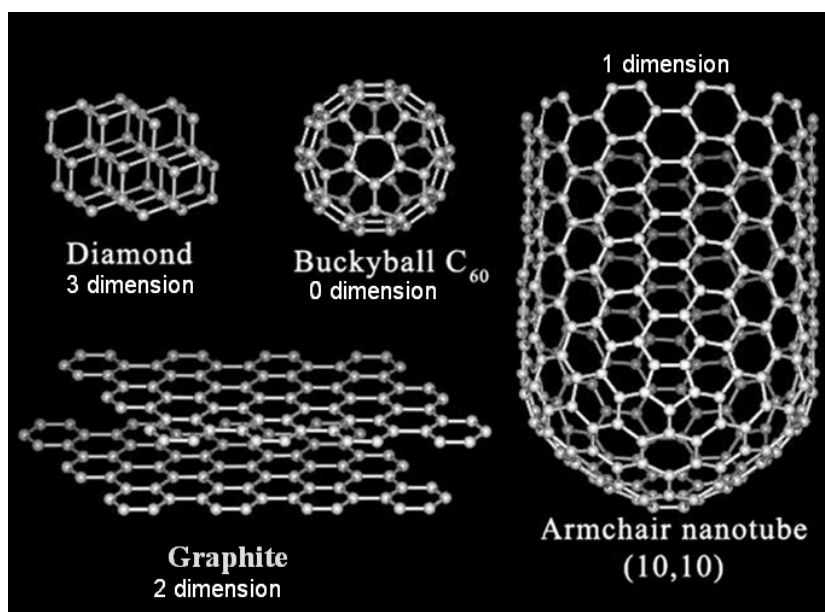


图1-1 碳的同素异形体

Fig.1-1 Allotropes of carbon

碳纳米管是分子尺度的碳纤维，它和金刚石、石墨、富勒烯 (C₆₀) 一样，是碳的一种同素异形体。人们分别把富勒烯，碳纳米管，石墨和金刚石称作碳元素的零维，

一维，二维和三维存在形式。自然界中，金刚石、石墨都不可能完全以单质形式存在，因为它们不封闭的结构使得它们即使内部无缺陷，也必然会在表面留下很多悬键，而C₆₀和碳纳米管则不同，如果结构无缺陷，它们构成的是一个封闭结构。这也是碳纳米管惰性强的主要原因。

1.2 碳纳米管的结构、性质和应用

最简单的碳纳米管可以看作是一层石墨片层卷起形成的，称为单壁碳纳米管（Single walled carbon nanotube, SWCNT）。通常单壁碳纳米管的直径为0.7—10nm^[3]，直径大于3 nm时，单壁碳纳米管就不稳定^[4,5]。如果碳纳米管包含两层以上的石墨片层，就称为多壁碳纳米管（Multi-walled carbon nanotube, MWCNT），片层之间的距离为0.34~0.4 nm。

石墨片层的碳原子之间是SP²杂化，相互之间以碳-碳σ键结合起来，形成由六边形组成的蜂窝状结构作为碳纳米管的骨架。每个碳原子有一个未成对的p电子位于垂直与片层的π轨道上，相邻原子上未参与杂化的一对P电子π轨道相互重叠形成跨越整个碳纳米管的共轭π电子云。电子可以在层内运动，而在层间阻力很大。

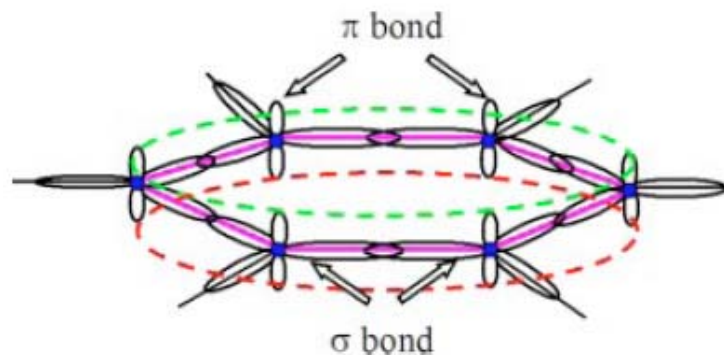
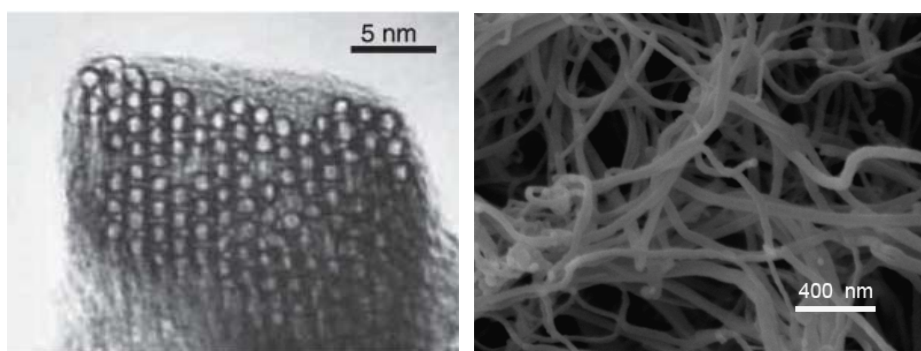


图1-2 石墨片层的键结构

Fig.1-2 Bond structures of a graphite layer

碳纳米管与石墨片层有点不同的是碳纳米管壁是弯曲的，形成空间拓扑结构，其中有一部分产生SP³杂化。碳纳米管不总是笔直的，局部可能出现凹凸的现象，这是由于在六边形结构中混杂了五边形和七边形。出现五边形的地方，由于张力的关系导致碳纳米管向外凸出。如果五边形恰好出现在碳纳米管的顶端，就形成碳纳米管的封口。出现七边形的地方碳纳米管则向内凹进。



a) 单壁碳纳米管束^[6] b) 互相缠绕的多壁碳纳米管

图1-3 碳纳米管的存在形态

a) SWCNT bundle^[6] b) Entangled MWCNTs

Fig. 1-3 Existence of carbon nanotubes

碳纳米管的纳米尺寸使其具有很大的比表面积。碳纳米管的比表面积与壁厚有关。壁厚越小，比表面积越高，所以单壁碳纳米管具有较大的比表面积。对于1~2 nm的单壁碳纳米管，外比表面积之和可以达到8000 m²/g。比表面积大，管间的范德华力作用的效果就强。碳纳米管的比表面积与其成束状况关系很大。随着碳纳米管层数的增加，趋向于单根存在。通常多壁碳纳米管以互相缠绕形态存在，单壁碳纳米管多成束存在，见图1-3。

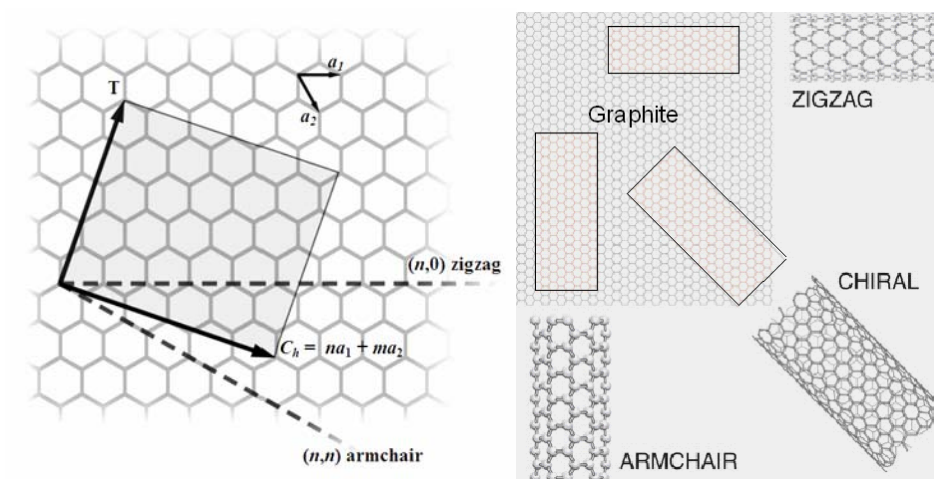


图1-4 碳纳米管的手性

Fig.1-4 The chirality of SWCNT

根据构成单壁碳纳米管的石墨片层的螺旋性，可以将单壁碳纳米管分为非手性型

(对称)和手性型(不对称)^[3]。有两种非手性的碳纳米管:扶手型(Armchair)和锯齿型(Zigzag)。

碳纳米管上原子排列的方向常用矢量 $\mathbf{C}_h(n, m)$ 表示, \mathbf{C}_h 也称作螺旋向量。

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 = (n, m) \quad (1-1)$$

式中 n, m 是整数, 且 $0 \leq |n| \leq |m|$; \mathbf{a}_1 和 \mathbf{a}_2 分别表示两个基矢, 它们的夹角为 60° 。

手性角定义为矢量 \mathbf{C}_h 和 \mathbf{a}_1 之间的夹角, 取值范围为 $0^\circ \leq |\theta| \leq 30^\circ$ 。锯齿型和扶手型碳纳米管分别对应于 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 30^\circ$, 即 $n \neq 0, m = 0$ 和 $n = m$ 。螺旋向量 \mathbf{C}_h 和基矢 \mathbf{a}_1 与它们之间的夹角的关系由下式确定。

$$\cos \theta = \frac{\mathbf{C}_h \cdot \mathbf{a}_1}{|\mathbf{C}_h| |\mathbf{a}_1|} = \frac{2n + m}{2\sqrt{m^2 + n^2 + mn}} \quad (1-2)$$

从碳纳米管的构造过程可以看出, 螺旋向量 \mathbf{C}_h 的数值是碳纳米管的管周长, 所以碳纳米管的直径为

$$d = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi} \quad (1-3)$$

与 \mathbf{C}_h 垂直的矢量 \mathbf{T} 叫平移向量, 是沿碳纳米管轴向重复碳纳米管单胞的最短距离, 可以表示为

$$\mathbf{T} = t_1\mathbf{a}_1 + t_2\mathbf{a}_2 = \frac{2m+n}{d_R}\mathbf{a}_1 + \frac{2n+m}{d_R}\mathbf{a}_2 \quad (1-4)$$

d_R 是 $2m+n$ 和 $2n+m$ 的最大公约数。

设 x 为 m, n 的最大公约数, 则

$$\mathbf{T} = \sqrt{3}\mathbf{C}_h / d_R \quad (1-5)$$

其中

$$d_R = \begin{cases} x, & n-m \text{ 不是 } 3x \text{ 的整数倍} \\ 3x, & n-m \text{ 是 } 3x \text{ 的整数倍} \end{cases} \quad (1-6)$$

碳纳米管的导电性与其结构紧密相关, 可能是导体, 也可能是半导体, 取决于管的手性。通过对单壁碳纳米管电子能带结构的计算表明, 当碳纳米管 (n, m) 满足 $2n + m = 3q$ (q 是整数)时, 碳纳米管表现出金属性, 为导体, 否则就是半导体。与石墨类似, 碳纳米管层间的电阻比较大。有大约三分之二的单壁碳纳米管为半导体, 三分之一为导体。多壁碳纳米管则多为导体。由于碳纳米管大的长细比和高的导电性, 很低的含量(0.01%甚至0.004%)就可以达到渗透阈值^[7]。

由于 $\text{C}=\text{C}$ 键是自然界中最强的价键, 因此碳纳米管具有极高的轴向强度, 高于任何已知的材料, 其理论抗拉强度为钢的100倍, 而密度仅为钢的1/6。碳纳米管具有

很大的长细比 (>1000)。有美国科学家^[8]在Si基底上制备出直径1.4 nm, 长度4 cm的单壁碳纳米管, 长细比达到 10^7 。我们的理论计算表明^[9], 直立单壁碳纳米管在自重作用下临界长细比可以达到 10^6 。

碳纳米管的中空结构, 使得碳纳米管的密度比较低。一般来说, 单壁碳纳米管的密度约为 1.33 g/cm^3 , 而多壁碳纳米管的密度为 $1.6\sim 1.7 \text{ g/cm}^3$ 。由于碳纳米管的高强度, 低密度, 大长细比使得其成为复合材料极好的增强纤维, 甚至是太空升降机绳索唯一可以选择的材料^[10]。Zheng等人^[11]在理论上预测出多壁碳纳米管的内管可以在外管中以高达十亿赫兹的频率做往返运动。

由于碳纳米管独特的性质, 使得其可以广泛地应用在纳米尺度的器件(如纳米镊子^[12-14], AFM扫描针尖^[15], 化学传感器^[16], 纳米秤^[17]), 制作纳米材料的模板^[18], 复合材料的增强纤维^[19], 驻能驻气材料^[20], 场发射器^[21]等。

1.3 碳纳米管力学相关性质的研究现状

随着碳纳米管的广泛应用, 涉及到的力学问题也就越来越广泛, 与任何其他材料一样, 自从碳纳米管被发现后, 碳纳米管的弹性性质, 如杨氏模量, 泊松比, 弯曲刚度等就成为研究的热点。下面我们对碳纳米管力学相关性质的研究进展进行回顾。

1.3.1 碳纳米管的弹性模量

自从碳纳米管被发现起, 大量工作集中在确定它的弹性模量上。对碳纳米管弹性模量的研究主要分为实验观测, 原子学模拟和连续介质力学模型研究。

最早用理论方法预测碳纳米管弹性模量的可能是 Overney^[22]。他用经验 Keating Hamiltonian 方法研究了包含 100, 200, 400 个原子的 (5, 5) 碳纳米管的结构刚度, 后来 Treacy^[23]等指出, Overney 的结果应该在 1.5 到 5.0 TPa。Lu^[24]用经验力常数模型 (Force-constant model) 系统地研究了碳纳米管的力学性质, 他认为碳纳米管的弹性模量对半径, 手性和管壁数目不敏感, 得到的碳纳米管的杨氏模量为约为 1 TPa, 剪切模量约为 0.5 TPa, 泊松比约为 0.28。Hernandez 等人^[25]考虑了曲率效应, 利用非正交紧束缚方法研究了碳纳米管的弹性性质, 认为杨氏模量对碳纳米管直径的依赖性不大, 约为 1.22~1.26 TPa。当直径增大时, 杨氏模量也增大, 接近于石墨片层的极限值。

Robertson^[26]等用 Brenner 经验势和第一原理研究了半径小于 0.9 nm 的单壁碳纳米管的能量和弹性性质。他们的结果表明应变能与 $1/R^2$ 有着一致的线性关系, 这说

明小变形梁理论在小半径极限的情况下仍然有效。Gao^[5]研究了半径比较大的单壁碳纳米管，得到类似的应变能和 $1/R^2$ 的线性关系。用分子动力学模拟密排的单壁碳纳米管，通过计算势能函数的二阶导数，得到杨氏模量值在 640.30 GPa 和 673.49 GPa 之间。

近几年，分子力学模型被用来研究碳纳米管的弹性性质。最近的研究结果表明，碳纳米管的弹性模量具有尺寸效应。

在这个模型中，碳纳米管整个系统的空间位能可以写为键的能量和非键能量的总和。

$$U = \sum U_r + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_\omega + \sum U_{vdW} + \sum U_{es} \quad (1-7)$$

其中 U_r 是键的拉伸能量， U_θ 是键角变化引起的能量， U_ϕ 是二面角改变引起的能量， U_ω 是面外旋转引起的能量， U_{vdW} 是范德华能， U_{es} 是静电势。

Li^[27]等用分子力学模型研究了单壁碳纳米管的弹性性质，出于小变形假设，他们省略了静电力作用和范德华能，发现当直径小于 1 nm 时，杨氏模量和剪切模量对管径有很强的依赖性。随着直径减小，杨氏模量和剪切模量急剧减小。后来他们将最初为单壁碳纳米管提出的分子结构力学方法拓展到研究多壁碳纳米管，考虑层间范德华力作用，得到杨氏模量约为 1.05 ± 0.05 TPa，比单壁碳纳米管略高，剪切模量为 0.40 ± 0.05 TPa，比单壁碳纳米管略低。碳纳米管的手性，直径，层数对弹性性质的影响虽然不大，但是很容易分辨出来。Chang^[28]等也用分子力学模型来研究碳纳米管的弹性性质，他们仅考虑了键角变化和键的伸长，得到杨氏模量为 1.06 TPa，泊松比为 0.16。Chang 所得杨氏模量的值以及变化趋势与 Li 的结果非常吻合。但是在直径小于 1 nm 时，锯齿型单壁碳纳米管的泊松比比扶手型的对直径更敏感。

Yakobson 等^[29]用 Tersoff-Brenner 势函数模拟了单壁碳纳米管在轴向载荷作用下响应，将模拟结果和连续壳模型进行比较，得到碳纳米管的杨氏模量为 5.5 TPa，有效厚度为 0.066 nm。Zhou 等^[30]根据电子能带理论估计了应变能和杨氏模量，在连续介质弹性理论上拟合卷曲能，压缩或拉伸能和弯曲能，得到单壁碳纳米管的杨氏模量为 5.1 TPa，有效厚度为 0.071 nm。Vodenitcharova 等^[31]用连续介质力学的环理论来模拟单壁碳纳米管受到静水压力，得到杨氏模量为 4.88 TPa，有效壁厚为 0.0617 nm。

Wang 等人^[32]研究了 YBB 的薄壳模型的尺寸依赖性。在直径小于 1.5 nm 时，碳纳米管的杨氏模量，剪切模量，泊松比，壁厚都对直径很敏感。泊松比对手性极其敏感，杨氏模量，剪切模量，壁厚等对手性则不敏感。

从前面的分析可以看出，对碳纳米管的弹性性质来讲，无论使用哪种分析方法，

都是在直径小于 1 或 1.5nm 才有明显的尺寸效应。到目前为止，明显的尺寸效应只有在理论分析中才能发现。因为临界尺寸太小，所以目前通过实验来验证尺寸效应还有困难。

除去人们在理论分析中的努力外，在实验中确定碳纳米管的弹性模量方面，人们也做出了很多尝试。

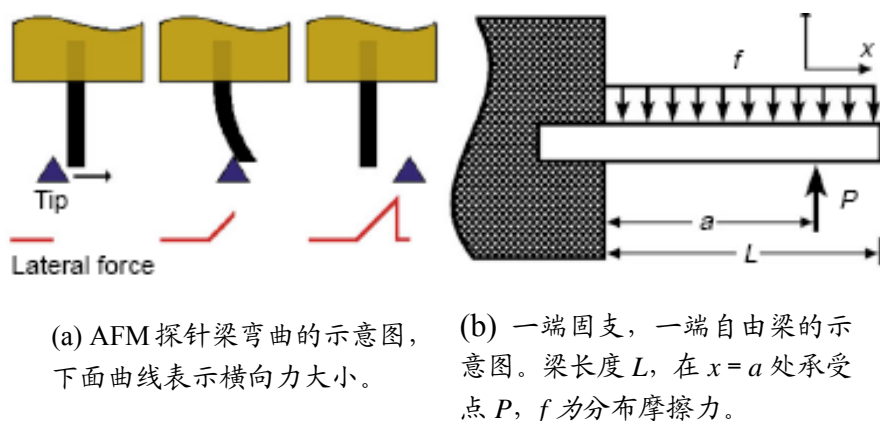


图 1-5 横向原子力显微镜测量碳纳米管力学性质的原理的示意图

Fig.1-5 Overview of one approach to probe mechanical properties of nanotubes and nanorods.

Treacy^[23]等在 TEM 中测量与时间有关的碳纳米管的热振动振幅，通过对 11 根碳纳米管的杨氏模量的计算，得到电弧放电法制备的多壁碳纳米管的平均杨氏模量为 1.8 TPa，但数据比较分散，最大的达到 4 TPa，最小的只有 0.4 TPa。Krishnan 等^[33]做了一个单壁碳纳米管相似实验，得到 27 根单壁碳纳米管的平均杨氏模量为 1.3-0.4/+0.6TPa。Wong^[34]等将碳纳米管分散在用普通光刻技术得到的基体上，然后利用 AFM 探针将多壁碳纳米管慢慢压弯，测量原理如图 1-5。用悬臂梁位移等于 $PL^3/3EI$ 来计算得到的弹性模量。实验中测量了直径在 26~76 nm 之间的多壁碳纳米管，平均弹性模量为 1.28 ± 0.59 TPa。由于实验工程中碳纳米管受到 AFM 探针作用可能发生扭转，因此会导致误差。Lourie 等人^[35]用拉曼光谱测量了环氧树脂基体中碳纳米管的压缩变形，得到单壁碳纳米管杨氏模量为 2.8~3.6 TPa，多壁碳纳米管杨氏模量为 1.7~2.4 TPa。Salvetat 等人^[36]用 AFM 探针压迫分散在抛光的氧化铝多孔膜上碳纳米管管束。用两端固支梁的理论来计算碳纳米管的弹性模量，得到碳纳米管的杨氏模量为 810_{-160}^{+410} TPa。这种方法测得的剪切模量是单壁碳纳米管管束之间发生相对滑移的强度，并不是本身的剪切模量，并且假设管束与模板之间没有滑动，因此结果有一

点偏差。Pan^[37]等人用一种小样品拉伸机之间测量了宏观碳纳米管的弹性模量。他们得到的杨氏模量为 0.45 ± 0.23 TPa，拉伸强度为 1.72 ± 0.64 GPa。Yu 等^[38]用两个 AFM 探针组合，在 SEM 中测量了单根多壁碳纳米管和单壁碳纳米管束的弹性模量。通过计算得到最外层碳纳米管的拉伸强度为 11~63 GPa，杨氏模量为 0.27~0.95 TPa。图 1-6 和图 1-7 给出了碳纳米管杨氏模量的理论和实验结果。

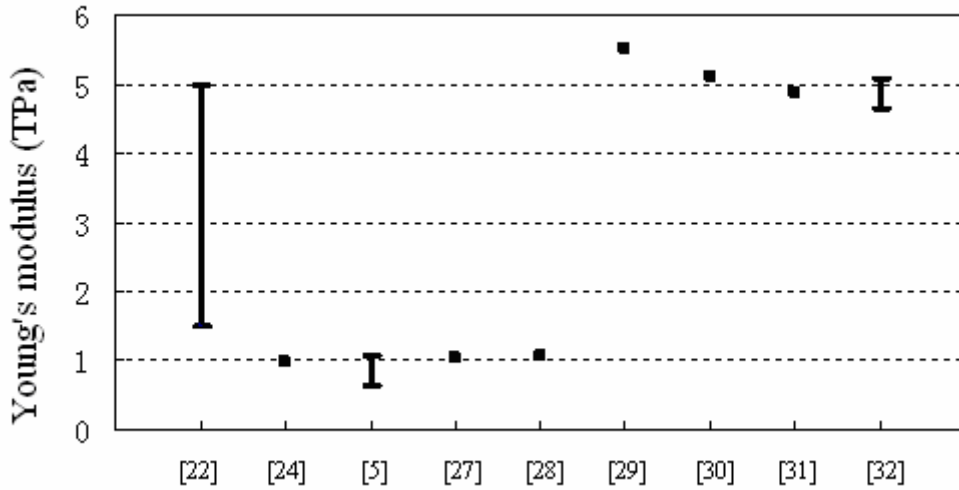


图 1-6 碳纳米管杨氏模量的理论研究结果

Fig.1-6 Theoretical results of Young's moduli of carbon nanotubes

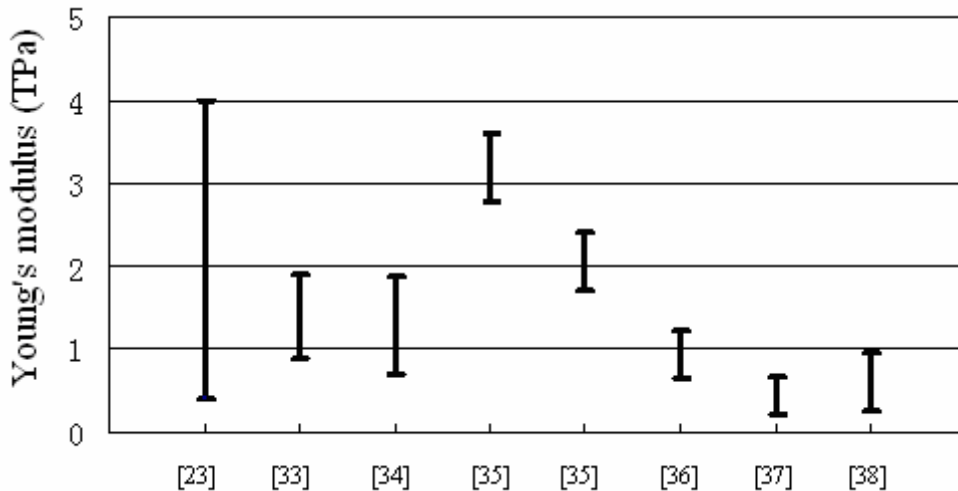


图 1-7 碳纳米管杨氏模量的实验结果

Fig.1-7 Experimental results of Young's moduli of carbon nanotubes

与轴向相比,碳纳米管径向力学行为研究的则比较少。Shen^[39]等用扫描力显微镜径向压缩一些约 10 nm 的多壁碳纳米管,得到压缩强度大于 5.3 GPa,同时发现径向压缩模量随着压力增大而增大,变形可达到 46%。Yu^[40]等用 AFM 轻敲模式对单根碳纳米管进行纳米压痕研究,观察到的变形特征与 Shen 等的观察结果类似。他们利用 Hertz 接触模型估计多壁碳纳米管的有效压痕模量值从 0.3 GPa 到 4 GPa。Palaci 等人^[41]研究了 39 根具有同一外径/内径比($R_{\text{ext}}/R_{\text{int}}=2.2\pm 0.2$)的多壁碳纳米管的纳米压痕,也用 Hertz 理论估计了径向模量。他们发现,碳纳米管的径向杨氏模量随着碳纳米管外径的变大而迅速降低,最后趋近于 30 ± 10 GPa。

到目前为止,对碳纳米管的杨氏模量和有效壁厚还存在争议。从实验中得到的数据分散性很大,原因是实验中使用的制备方法不同,得到的碳纳米管也不同,这些碳纳米管中都不同程度的存在着缺陷。还有一个原因是因为实验方法和测量精度引起的误差。用原子学模拟得到的数值的准确性,则取决于所选取势函数的准确性。实验得到的数值与理论模拟得到的数据的差别在于,实验中使用碳纳米管都有不同程度的缺陷,而理论分析中都认为碳纳米管是无缺陷的。现在多数研究人员在实际应用中采用 1 TPa 和 0.34 nm 作为碳纳米管的杨氏模量和壁厚。

1.3.2 碳纳米管在拉、压、弯、扭作用下的变形分析

碳纳米管在拉伸作用下的变形

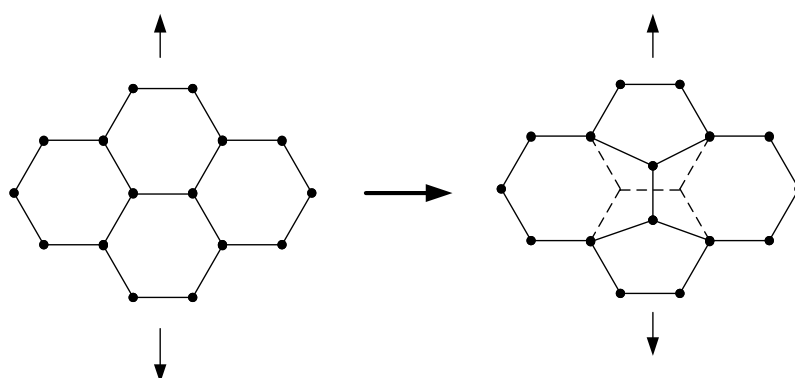


图 1-8 stone-wales 形变

Fig. 1-8 stone-wales transmission

碳纳米管宏观的力学实验很难观察到变形的细节,因此分子动力学就成了细节研

究的重要工具。受到轴向拉伸的碳纳米管，在超出弹性形变后，碳纳米管呈现特殊的塑性形变以消除应力，这种塑性变形成为 Stone-Wales 形变。原来的 6-6-6-6 结构会变成 5-7-7-5，见图 1-8。

Yakobson 等人^[42]基于 Tersoff-Brenner 势函数模拟了单壁碳纳米管在轴向拉伸作用下的形貌和断裂过程。在判断碳纳米管断裂的临界点时，Yakobson 等人用了如下判据：当一个或几个 C—C 键几乎同时断裂并导致管壁产生“孔”时，断裂发生。他们模拟单壁碳纳米管的断裂并得到了很有趣的结果(图 1-9)：起初随着应力的增加，在碳纳米管网格中出现 Stone-Wales 变形，碳管出现了类似颈缩的现象，超过临界点后，继续拉伸单壁碳纳米管，大量 Stone-Wales 变形出现，且在大角度弯曲下的变形出现了两断裂端有原子链相连的情况，随着进一步拉伸原子链只剩下了一条，但这条原子链在很长时间内都不会断开。此外他们还模拟了双壁碳纳米管的断裂，得出了与单壁碳纳米管断裂类似的情形。他们还发现碳纳米管的脆韧性依赖于自身的结构，5-7-7-5 的滑移与手性有关。

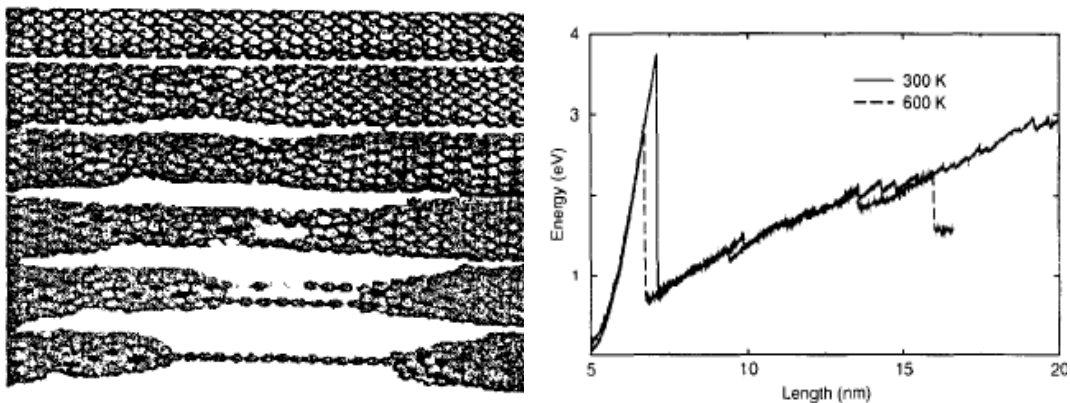


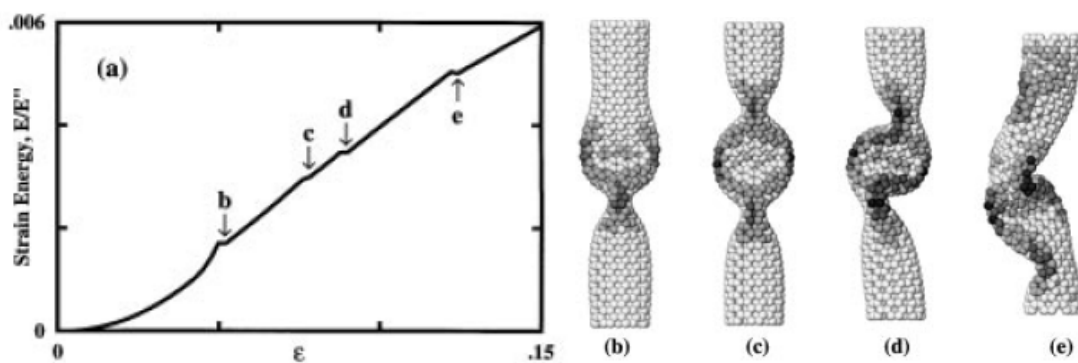
图 1-9 单壁碳纳米管在拉伸作用下的断裂过程

Fig.1-9 Fracture process of carbon naotube under tension

碳纳米管在压缩作用下的变形

由于实验操作单根碳纳米管的难度太大，目前碳纳米管在轴向压缩的变形行为研究方法主要有分子动力学和有限元模拟。

Yakobson 等人^[29]采用 Tersoff-Brenner 势的分子动力学，模拟了碳纳米管压缩下的屈曲。在图 1-10 中可以看到在加载过程中有 4 个失稳突跳形态。每次失稳突跳都对应一次明显的形状变化。



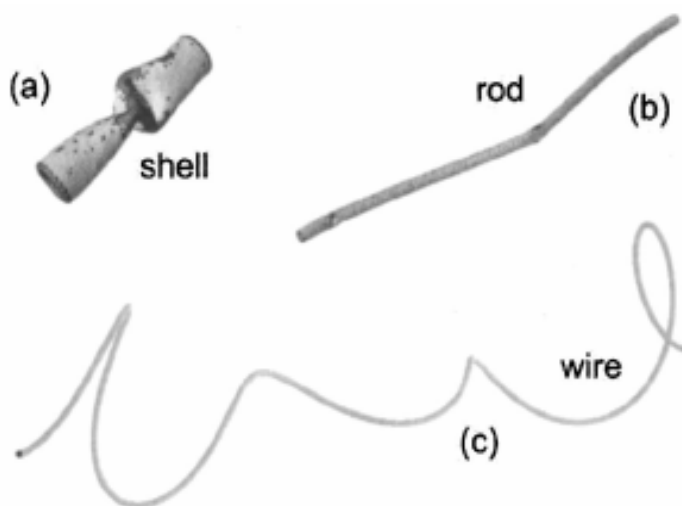
(a) 与形状变化相对应，应变能显示 4 个奇异点；

(b) $\varepsilon_1 = 0.05$; (c) $\varepsilon_2 = 0.076$; (d) $\varepsilon_3 = 0.09$; (e) $\varepsilon_4 = 0.13$ 。

图 1-10 对长为 6 nm，直径 1 nm 的扶手型(7, 7)的碳纳米管的分子动力学模拟

Fig.1-10 MD simulation of armchair carbon nanotube under axial compression

Buehler 等^[43]用 Tersoff 势模拟了单壁碳纳米管在压载作用下的 3 种变形方式，见图 1-11。当长细比较小小时，碳纳米管表现出一个圆柱壳的特征。提高长细比，当长细比大于 20 时，碳纳米管在压缩载荷作用下，表现出一个 Euler 杆的屈曲形态。继续提高长细比，一个类似线一样的变形形态。



(a) 类圆柱壳的屈曲；(b) 类杆的局部屈曲；(c) 类线的变形。

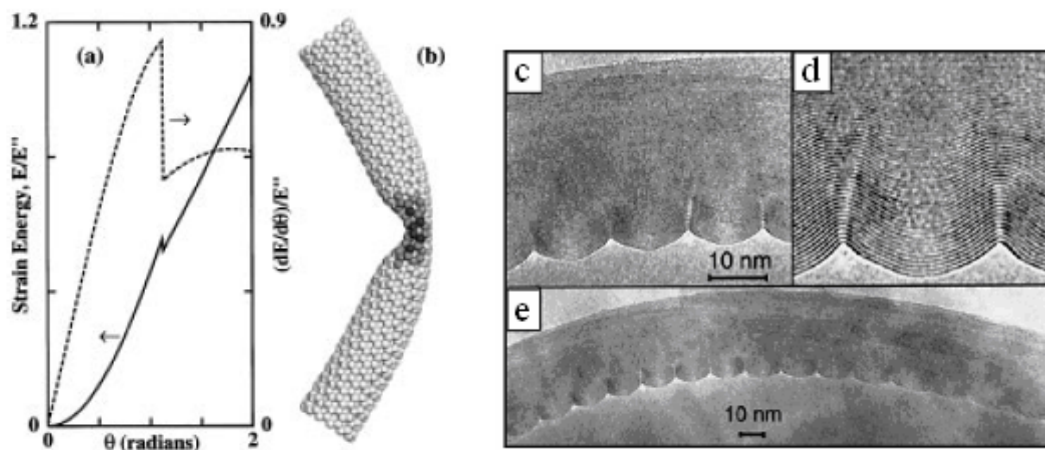
图 1-11 不同长细比的单壁碳纳米管轴向压缩变形机理的示意图

(a) Shell-like buckling; (b) Rod-like local behavior; (c) Wire-like deformation.

Fig.1-11 Different modes of deformation of carbon nanotubes

碳纳米管在弯矩作用下的变形

Yakobson 等^[29]模拟了弯矩作用下的单壁碳纳米管的弯曲变形，如图 1-12b 所示 (13, 0) 的碳纳米管，长度 8 nm，直径 1.02 nm。应变能首先以 2 次方的形式增长，当到达临界值时突然降低，认为此时碳纳米管发生了弹性屈曲，然后能量基本线性增长。Wong^[34]等人用 AFM 对多壁碳纳米管弯曲响应进行测试时发现，当载荷较小时，力和位移是线性关系，当载荷增加到某一临界值时，会突然降低，然后继续增长，但刚度明显降低。Poncharal^[17]等在机电激振多壁碳纳米管的在实验中发现，多壁碳纳米管在受压一侧会出现波纹状的起皱现象，但同样的起皱现象在单壁碳纳米管不会出现。对于直径较大的碳纳米管，它的弯曲刚度会从 1GPa 降低到 0.1 GPa。



(a) 应变能曲线 (实线) 和力曲线 (虚线); (b) 屈曲后, 形成的一个绞节点;
(c-e) 实验中观察到的多壁碳纳米管弯曲后形成的褶皱。

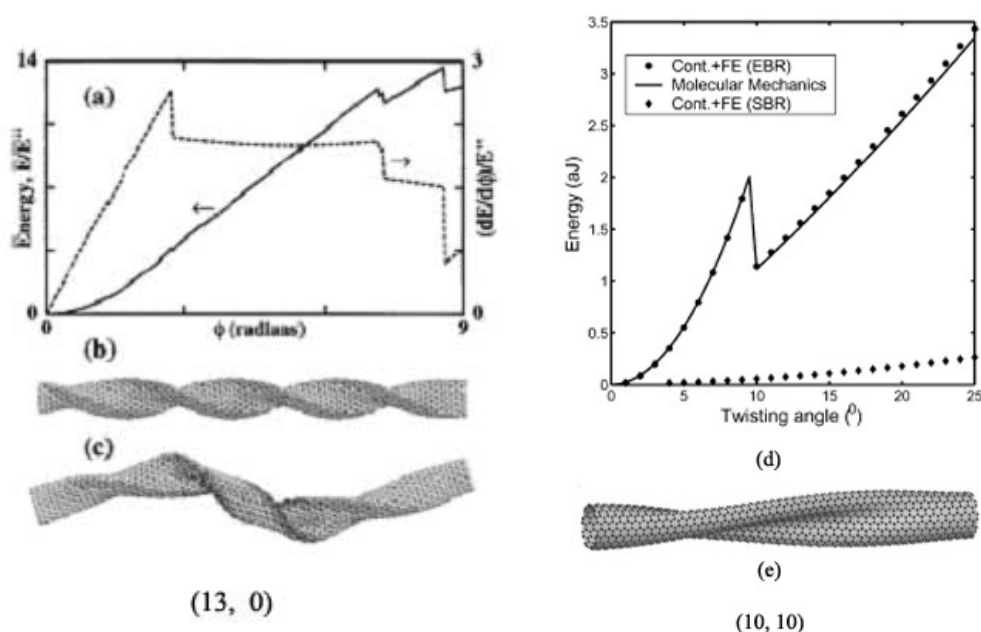
图 1-12 碳纳米管的弯曲^[29, 17]

Fig. 1-12 Bending of carbon naotubes^[29, 17]

碳纳米管在扭转作用下的变形

研究碳纳米管在扭转作用下变形的比较少。Yakobson 等人^[29]模拟了一个 23 nm 长的锯齿型碳纳米管 (13, 0) 在扭转作用下的变形。变形能是扭转角度的一个函数。当扭转角为 2.7 时，碳纳米管变成一条直的螺旋带 (图 1-13b)。当扭转角为 7.2 时，

整个碳纳米管的螺旋轴线不再是直线。当扭转角为 8.6 时，碳纳米管就会缠绕在一起。Arroyo 等人^[44] 用准连续介质理论的薄膜模型研究了 (10, 10) 碳纳米管的扭转变形，见图 1-10e。



(a) 能量/作用力和转角的关系; (b) 转角为 2.7; (c) 转角为 7.2;
(d) 能量和转角的关系; (e) 转角为 25°。

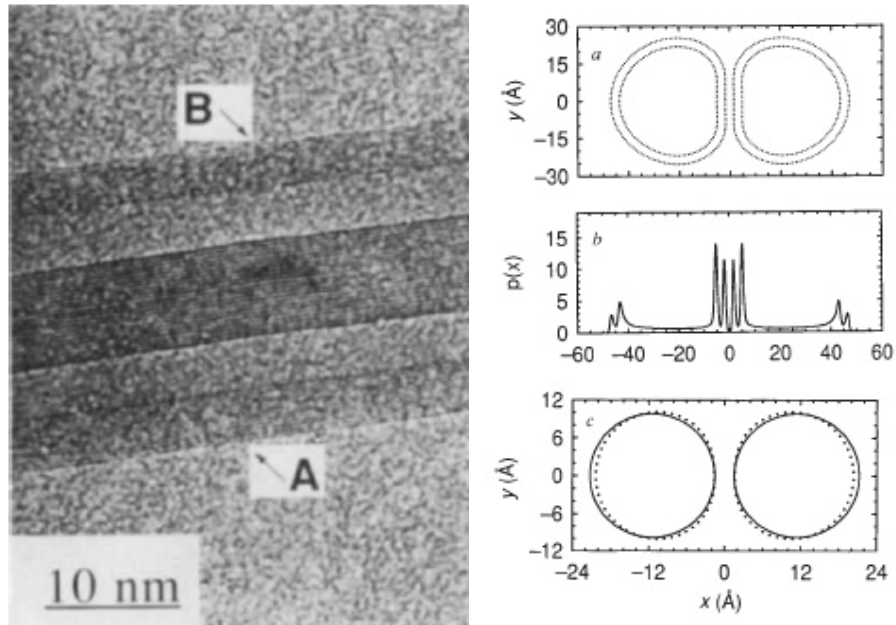
图 1-13 碳纳米管的扭转变形

Fig.1-13 Twist of carbon nanotubes

1.3.3 表面力作用下的碳纳米管变形分析

虽然碳纳米管常被看作是圆柱形结构，然而这种结构并不一定总是稳定的。碳纳米管在使用过程中，不可避免的要跟外界发生接触，在表面范德华力的作用下，碳纳米管就会发生变形，因此对这个问题的研究就显得非常重要。

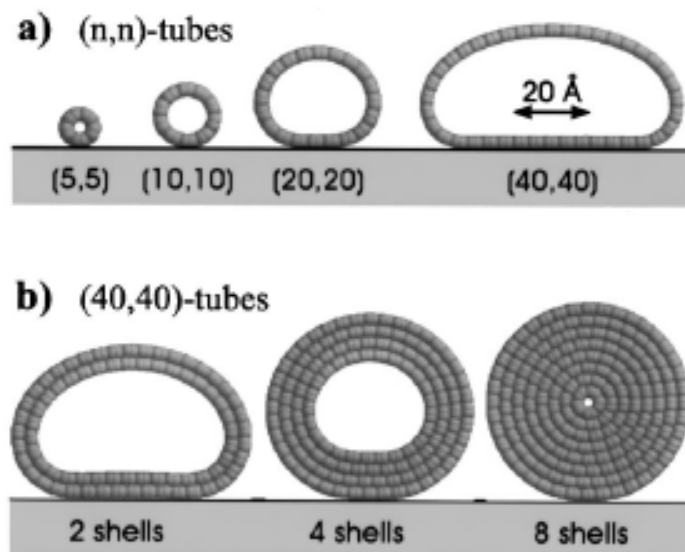
Ruoff^[45]等首次研究了相邻两根碳纳米管之间的径向变形（图 1-14）。在 TEM 图片中可以看到两根碳纳米管相邻平面由于范德华力的作用产生的局部扁平形态。A, B 两根碳纳米管的内外部分的平均层间距分别差 0.07 nm 和 0.08 nm，这个差别就是接触区域范德华力引起的压缩所致。



左边：两个相邻碳纳米管 A 和 B 的 HRTEM 图像；右边：(a) 两双层个碳纳米管在范德华力作用下的变形计算结果，(b) 对应于(a)的原子密度。在接触区域投影原子密度非常高，说明有变形产生，(c) 两相邻的单壁碳纳米管变形的计算结果。

图 1-14 碳纳米管在范德华力作用下的变形^[45]

Fig.1-14 Deformation of carbon nanotube under surface forces ^[45]



a) 径向变形分别为 0%，2%，13%和 42%； b) 径向变形分别为 42%，25%，5%，<1%。

图 1-15 碳纳米管径向变形的分子力学模拟结果^[46]

Fig.1-15 Molecular mechanics simulation of radial deformation of carbon nanotubes^[46].

Hertel^[46]等用分子力学计算了单壁和多壁碳纳米管在基底上的吸附变形（图1-15），发现碳纳米管的径向变形与管径，层数都有关系，管的径向和轴向变形将会导致高能量的结合。随着管径增大，横截面的变形也迅速增大，但随着管壁的增加，碳纳米管的刚度增加，变形就随之减小。

Gao^[5]用分子动力学对单壁碳纳米管的圆形截面和塌陷截面两种构型的稳定性进行了分析。通过对能量的对比找到两个临界半径 R_{\min} 和 R_{\max} 。对于 $R < R_{\min}$ 的碳纳米管，可以保持稳定的圆形截面；对于 $R_{\min} < R < R_{\max}$ 的碳纳米管，圆形截面和塌陷截面都可能存在；对于 $R > R_{\max}$ 的碳纳米管，则只能以塌陷截面的形式存在，这是一个自塌陷问题。这里得到的临界半径 R_{\min} 和 R_{\max} 分别约等于1.1 nm和3 nm，它们对碳纳米管的手性不敏感。Gao等的研究对象是一根独立的单壁碳纳米管，Yu等证明当碳纳米管与表面接触时，由于表面力的存在会促进塌陷，所以需要进行修正。

Pantano^[47]和Tang^[48]都对自塌陷做了进一步的研究。Pantano用基于连续介质壳理论的有限元模型对此进行了分析，得到了类似的结果。他的有限元模型不仅可以用来模拟单壁碳纳米管，也可以模拟多壁碳纳米管。Tang等人给出了临界半径 R_{\min} 和 R_{\max} 与两个长度 d_0 和 $\sqrt{D/W_{flat}}$ 之间的解析关系，其中 d_0 是两平行石墨片层的平衡距离， W_{flat} 是分离两个平行石墨片层单位面积上所需要的功， D 是碳纳米管的有效弯曲刚度。Tang等人得到的两个临界半径都小于Gao等人^[5]的研究结果。

1.4 本文主要工作

NEMS和复合材料是碳纳米管应用的两个主要领域，本文针对碳纳米管在这两个领域的应用开展研究工作。虽然有大量实验研究和理论工作针对碳纳米管的力学性质展开，但对于NEMS系统中碳纳米管结构极限设计的研究却很少。NEMS中的纳米开关/镊子是碳纳米管一个非常重要的应用方向。此类结构的极限设计是一个值得关注的内容。由于纳米开关/镊子的结构和尺度，在表面力作用下，满足一定条件碳纳米管臂就会发生吸合。对于这个问题，Dequesnes^[49]等人用单自由度模型，研究了在范德华力和静电力作用下，悬臂碳纳米管与基底的吸合行为。显然单自由度模型并不能反应系统的真实情况，因此用连续模型来研究是非常必要的。另外碳纳米管的临界长度也是结构设计关心的一个参数。对于碳纳米管复合材料，虽然有很多人在研究，但到目前为止没有很成功的实践，碳纳米管的分散和对齐，界面强度，制备成本仍然制

约着它的应用。

在碳纳米管应用中，单根碳纳米管的性能起着决定性的作用，从前面的分析中可以看到，目前在这方面还有大量的工作要做，因此对单根碳纳米管的力学性能研究仍然十分重要。关于碳纳米管在NEMS结构中应用的力学性质研究进展我们在第三章给予介绍。复合材料作为碳纳米管一个非常重要的应用，离大规模应用也还有很长的路要走。碳纳米管在复合材料应用中的力学问题，我们放在第五章中进行介绍。本文将碳纳米管在NEMS结构和复合材料应用中的力学问题作为研究的重点。

本文主要内容分为以下几个部分：

1) 用连续介质力学的柱(梁)理论研究单壁碳纳米管在自重作用下稳定性进行分析。通过使用量纲分析，找到两个控制碳纳米管长细比 l_{cr}/R 的无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R ，系统研究了 l_{cr}/R 与无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R 的关系。通过理论分析发现碳纳米管在自重作用下的临界长细比 l_{cr}/R 高达 10^6 。采用碳纳米管几何尺寸的实验数据和两种理论碳纳米管强度值，进行了几个实例分析。

2) 将碳纳米管—碳纳米管纳米开关结构看作双悬臂梁结构，利用大变形理论建立了范德华力作用下具有此类结构的吸合非线性方程，并用Galerkin对方程组进行了数值求解。通过分析碳纳米管轴线挠度的斜率来确定吸合点，对碳纳米管间的距离，内径，吸合长度等进行了详细分析，为基于碳纳米管的NEMS结构设计提供参考和指导。

3) 用流动化学气相沉积法在平均直径4微米的SiC颗粒上制备了多壁碳纳米管，通过机械搅拌，将不同含量的SiC/CNT与环氧树脂混合，通过抽真空，注入模具，室温固化，高温固化，切割等步骤，做成了微米/纳米杂交强化的复合材料。

4) 利用制备好的杂交强化复合材料圆柱形试件，在MTS810试验机上进行了准静态压缩实验，得到了不同体积含量的材料压缩强度和弹性模量，同时研究了真空度对复合材料强度的影响。

5) 以10 m/s的速度，用分离式Hopkinson压杆对杂交强化复合材料试件进行了动态压缩实验。将动态实验结果与静态实验结果进行了比较，发现由于SiC/CNT杂交强化作用，动态屈服强度的提高大于静态屈服强度的提高。

6) 用SEM对动静态压缩实验后的试件破坏界面进行了观察，发现由于有SiC颗粒做载体，没有发生通常碳纳米管增强复合材料中常见的碳纳米管团聚现象。电镜观察还发现碳纳米管与碳化硅颗粒之间的连接强度比较弱。

参考文献

- [1] Roco M C. Nanoscale science and engineering: unifying and transforming tools. American Institute of Chemical Engineers Journal, 2004, 50(5): 890-897.
- [2] Iijima S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [3] Saito R, Dresselhaus G and Dresselhaus M S. Physical properties of carbon nanotubes. London: Imperial college press, 1998.
- [4] Hertel T, Walkup R E, Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces. Physical Review B, 1998,58:13870-13873.
- [5] Gao G H, Cagin T and Goddard W A. Energetics, structure, mechanical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes. Nanotechnology, 1998, 9:184-191.
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes. Science, 1996, 273: 483-487.
- [7] Sandler J K W, Kirk J E, Kinloch I A, et al. Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. Polymer, 2003 44: 5893.
- [8] Zheng L X, O'Connell M J, Doorn S K, et al. Ultralong single-wall carbon nanotubes. Nature Materials, 2004, 3: 673-676.
- [9] Wang G W, Zhao Y P, Yang G T. The stability of a vertical single-walled carbon nanotube under its own weight. Materials & Design, 2004, 25(6): 453-457.
- [10]Edward B C. Design and deployment of a space elevator. Acta Astronautica, 2000, 47(10): 735-744.
- [11]Zheng Q S and Jiang Q. Multiwalled carbon nanotubes as gigahertz oscillators. Physical Review Letters, 2002, 88: 045503.
- [12]Kim P and Lieber C M. Nanotube nanotweezers. Science, 1999, 286: 2148-2150
- [13]Akita S, Nakayama Y, and Mizooka S, et al. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. Applied Physics Letters, 2001, 79: 1691-1693.
- [14]Jang J E, Cha S N and Choi Y, et al. Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes Applied Physics Letters, 2005, 87: 163114-3.
- [15]Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G, et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. Nature, 1996, 384:147-150.

- [16]Kong J, Franklin N R and Zhou C. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [17]Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, et al. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 1999, 283:1513-1516.
- [18]Ajayan P M, Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. *Nature*, 1993, 361:333 - 334.
- [19]Ajayan P M, Stephan O, Colliex C et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 1994, 265: 1212-1214
- [20]Chen P, Wu X, Lin J et al. High H₂ Uptake by alkali-doped carbon nanotubes under ambient pressure and moderate temperatures. *Science*, 1999, 285:91-93.
- [21]de Heer W A, Châtelain A, Ugarte D. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 1995, 270:1179-1180.
- [22]Overney G, Zhong W, and Tomanek D. Structural rigidity and low-frequency vibrational-modes of long carbon tubules, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1993, 27:93–96.
- [23]Treacy, M.M., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M. Exceptionally high Young’s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 38: 678.
- [24]Lu J P. Elastic properties of carbon nanotubes and nanoropes. *Physics Review Letters*, 1997, 79:1297-1300.
- [25]Hernandez E, Goze C, Bernier P, et al. Elastic Properties of Single-wall Nanotubes. *Applied Physics A*, 1999, 26 :287-292.
- [26]Robertson DH, Brenner DW, and Mintmire JW. Energetics of nanoscale graphitic tubules, *Physical Review B*, 1992, 45:12592–12595.
- [27]Li C, Chou TW. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. *International Journal of Solids Structure*, 2003, 40(10):2487 – 2499.
- [28]Chang T and 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*, 2003, 51:1059-1074.
- [29]Yakobson B I, Brabec C J and Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instability beyond linear response. *Physical Review Letters*, 1996, 76: 2511-2514.
- [30]Zhou X, Zhou J J and Ou-Yang Z C. Strain energy and Young’s modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory. *Physics Review B*, 2000, 62: 13692-6.

- [31]Vodenitcharova T, Zhang LC. Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 2003, 68(16): 165401.
- [32]Wang L, Zheng Q, Liu J Z et al. Size dependence of the thin-shell model for carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2005,95:105501.
- [33]Krishnan A, Dujardin E, Ebbesen T W, et al. Young's modulus of single-walled nanotubes. *Physical Review B*, 1998, 58: 14013–14019.
- [34]Wong E W, Sheehan P E and Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1971-1975.
- [35]Lourie O, Cox D M, and Wagner H D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 1998, 81:1638–1641.
- [36]Salvetat J P, Kulik A J, Bonard J M et al. Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 1999, 11:161–165.
- [37]Pan ZW, Xie SS, Lu L et al. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes, *Applied Physical Letters*, 1999, 74:3152–3154.
- [38]Yu MF, Files BS, Arepalli S et al. Tensile loading of ropes of single wall carbon nanotubes and their mechanical properties. *Physical Review Letters*, 2000, 84: 5552–5555
- [39]Shen W, Jiang B, Han B S et al. Investigation of the radial compression of carbon nanotubes with a scanning probe microscope. *Physical Review Letters*, 2000, 84(16):3634-3637
- [40]Yu M F, Kowalewski T, Ruof R S. Investigation of the radial deformability of individual carbon nanotubes under controlled indentation force. *Physical Review Letters*, 2000, 85(7) : 1456-1459
- [41]Palaci I, Fedrigo S, Brune H, et al. Radial elasticity of multiwalled carbon nanotubes. *Physical Review Letters*, 2005, 94(17):175502.
- [42]Yakobson B I, Campbell M P, Brabec C J, et al. High strain rate fracture, and C-chain. unraveling in carbon nanotubes. *Computational Material Science*, 1997, 8: 341-348
- [43]Buehler M J, Kong Y and Gao H. Deformation mechanisms of very long single-wall carbon nanotubes subject to compressive loading. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2004, 126:245-249.
- [44]Arroyo M and Belytschko T. An atomistic-based finite deformation membrane for single layer crystalline films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50 :1941-1977.

- [45] Ruoff R S, Tersoff J, Lorents D C, et al. Radial deformation of carbon nanotubes by van der Waals forces. *Nature (London)*, 1993, 364(6437):514-516.
- [46] Hertel T, Walkup RE, and Avouris P. Deformation of carbon nanotubes by surface van der Waals forces, *Physical Review B*, 1998, 58:13870-13873.
- [47] Pantano A, Parkes D M and Boyce M C. Mechanics of deformation of single- and multi-wall carbon nanotubes. *Journal of the mechanics and physics of solids*, 2004, 52:789-821.
- [48] Tang T, Jagota A, Hui C Y, et al. Collapse of single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97:074310.
- [49] Dequesnes M, Rotkin S V and Aluru N R. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches. *Nanotechnology*, 2002, 13: 120-131.

第二章 碳纳米管自重作用下的稳定性分析

随着对碳纳米管研究的深入，碳纳米管制备技术的不断改良，人们对碳纳米管的应用进行了各种各样的尝试。对碳纳米管力学行为的理解程度，决定着碳纳米管的应用范围。实验和分子动力学研究已经证明碳纳米管的力学行为可以影响到它的电子特性，所以碳纳米管在各种载荷作用下的力学响应也得到越来越多的关注。从理论，实验到数值模拟的各种研究手段都被广泛应用到碳纳米管的研究中来。大量的理论和数值模拟表明连续介质理论在研究碳纳米管的力学行为的有效性。

2.1 碳纳米管的连续介质模型

由于分子动力学等原子学模拟方法和实验本身的限制，连续介质理论就进入了人们的视野。虽然碳纳米管的特征尺度在纳米，但将连续介质模型用于研究碳纳米管取得了不断的成功。根据碳纳米管的尺度特征，目前有三种连续介质模型被用来表征碳纳米管，分别是梁模型（Beam model），壳模型（Shell model）和准连续介质模型（Quasi-continuum model）。

2.1.1 梁模型

由于碳纳米管具有很高的长细比，所以首先会想到利用弹性梁模型来研究它。选用梁模型的还有一个原因就是模型简单。

对于悬臂碳纳米管受到横向集中载荷而弯曲的情况，用梁的挠度公式就可以确定。Wong^[1]等用挠度公式研究了碳纳米管受到集中载荷和分布摩擦力的情形。

$$EI \frac{d^4 w}{dx^4} = -f + P\delta(x-a) \quad (2-1)$$

其中 E 为碳纳米管的杨氏模量， I 为截面惯性矩， w 为碳纳米管的挠度， x 为碳纳米管的轴向坐标， f 为分布摩擦力， P 为作用在 $x=a$ 处的集中载荷。

如果碳纳米管的端部轴向受到集中载荷，则就是 Euler 稳定问题。Dai^[2]等人将多壁碳纳米管做成 AFM 探针，看作是铰支的杆，则轴向的临界屈曲载荷就可以用求得

$$P = \frac{\pi^2 EI}{L^2} \quad (2-2)$$

其中 L 为碳纳米管的长度。

如果碳纳米管周围受到介质作用，比如碳纳米管在复合材料基体中，就需要引入 Winkler 模型。单位长度受到周围介质作用的力可以表示为

$$p = -kw(x) \quad (2-3)$$

其中 k 为周围介质的弹簧常数， $w(x)$ 为嵌在基体内的碳纳米管的挠度。Lourie^[3]和 Ru^[4]用它来研究嵌入基体内的碳纳米管的屈曲问题。

对于碳纳米管的振动问题，则可以用梁的横向振动方程来描述。对于一个承受轴向载荷 F 和横向分布压力 $p(x)$ 的碳纳米管，其控制方程为

$$EI \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + \rho A \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} = p(x) + F \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} \quad (2-4)$$

其中 E 为杨氏模量， I 为碳纳米管的截面惯性矩， w 为梁的挠度， x 为轴向坐标， ρ 为碳纳米管的密度， A 为碳纳米管的横截面积， t 为时间。

于是长度为 L 的碳纳米管的 n 阶共振频率为^[5, 6]

$$\omega_n = \frac{\beta_n^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} = \frac{\beta_n^2}{2L^2} \sqrt{\frac{E(R_o^2 + R_i^2)}{\rho}} \quad (2-5)$$

其中 R_o ， R_i 分别为碳纳米管的外半径和内半径。 β_n 为一个依赖于 n 和边界条件的常数。对于两端固支的碳纳米管有 $\beta_1 = 4.73$ ， $\beta_2 = 7.85$ 和 $\beta_3 = 10.996$ 。

不同边界条件下的振动频率表达式有大量的著作可以查阅，比如参考文献[7]。

如果碳纳米管在基体中，则共振频率为^[7, 8]

$$\omega_n = \sqrt{\frac{\beta_n^4 EI + kL^4}{\rho AL^4}} \quad (2-6)$$

前面都使用的是单梁的理论模型，对于多壁碳纳米管，如果考虑层间作用力，就变成了多梁模型。多梁模型与单梁模型最大的区别就是在控制方程中引入范德华作用，其中的系数可以表示为^[9]

$$c = \frac{3.2 \times 10^2 \text{ ergs/cm}^2}{0.16d^2}, \quad d = 0.142 \text{ nm} \quad (2-7)$$

以双壁碳纳米管的波的传播^[10]为例说明范德华作用的引入。对于一个双壁碳纳米管，双梁模型的控制方程为

$$EI_1 \frac{\partial^4 w_1}{\partial x^4} + \rho A_1 \frac{\partial^2 w_1}{\partial t^2} = c(w_2 - w_1) \quad (2-8)$$

$$EI_2 \frac{\partial^4 w_2}{\partial x^4} + \rho A_2 \frac{\partial^2 w_2}{\partial t^2} = -c(w_2 - w_1) \quad (2-9)$$

Wang 等人^[11]分别用 Euler-Bernoulli 梁模型和 Timoshenko 梁模型研究了碳纳米管中波的特性,发现 Euler-Bernoulli 梁模型不适宜被用振动频率在 THz 的情况。单梁模型适用于单壁碳纳米管和大直径的双壁碳纳米管。

对于梁模型的适用范围,Harik^[12,13]进行了研究。他给出了 Euler 梁模型应用到碳纳米管的条件。

2.1.2 壳模型

当碳纳米管比较短,或者研究碳纳米管的局部变形时,梁模型就不太适用,此时应该使用壳模型。大概是 Yakobson^[14]等人最先使用壳的能量方程来研究碳纳米管。他们在用连续介质理论进行对比研究时,把碳纳米管近似地看成壳,用从头算法 (*ab initio method*) 和半经验势的方法得到碳纳米管的能量,然后将计算结果带入连续介质模型中壳的能量方程

$$E = \frac{1}{2} \iint \left\{ D \left[(\kappa_x + \kappa_y)^2 - 2(1-\nu)(\kappa_x \kappa_y - \kappa_{xy}^2) \right] + \frac{C}{(1-\nu^2)} \left[(\varepsilon_x + \varepsilon_y)^2 - 2(1-\nu)(\varepsilon_x \varepsilon_y - \varepsilon_{xy}^2) \right] \right\} dS \quad (2-10)$$

其中 D 为弯曲刚度, C 为面内刚度, κ 为曲率, ε 为面内应变, x, y 为局部坐标。

得到能量后,用能量二阶导数确定 C 和 D 。运用关系式 $D = Yh^3 / 12(1-\nu^2)$ 和 $C = Yh$, Yakobson 得到了碳纳米管的杨氏模量 $Y = 5.5 \text{ TPa}$ 和壁厚 $h = 0.066 \text{ nm}$ 。

Donnell 方程是最常用的圆柱壳方程,是很多圆柱壳方程的基础,它具有如下的形式:

$$D \nabla^8 w = \nabla^4 p(x, \theta) + F_x \frac{\partial^2}{\partial x^2} \nabla^4 w + 2 \frac{F_{x\theta}}{R} \frac{\partial^2}{\partial x \partial \theta} \nabla^4 w + \frac{F_\theta}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \nabla^4 w - \frac{Eh}{R^2} \frac{\partial^4 w}{\partial x^4} - \rho h \frac{\partial^2}{\partial t^2} \nabla^4 w \quad (2-11)$$

同样壳方程也存在单壳模型和多壳模型,公式 (2-11) 只能用于单壁碳纳米管,

如果要用于多壁碳纳米管，则需要考虑范德华力的影响。Ru^[15], Wang^[16], Pantano^[17], Han^[18]等人在这方面做了很多工作。

2.1.3 准连续介质模型

准连续介质模型就是在连续介质力学的框架内耦合原子学的特征，使得在研究微观力学问题时能有效地模拟原子系统的运动，而不必对系统内的每一个原子进行计算，可以大大地节省计算量。准连续介质力学的方法已经被很多研究人员采用^[19-24]。下面介绍两个基于 Cauchy-Born 法则（简称 Born 法则）的准连续介质力学方法。

薄膜模型（Membrane model）

通常认为单壁碳纳米管只有单层原子厚度的石墨片层卷曲而成的封闭圆柱壳体，因此对于壁厚只有单个原子的单壁碳纳米管，薄膜是描述起变形的理想模型。薄膜模型本质是基于晶体弹性理论，应用 Cauchy-Born 法则到碳纳米管这样的曲面结构。薄膜模型假设原子都位于薄膜上，晶格矢量形成弯曲的膜上的弦，并用 Born 法则描述薄膜的变形。

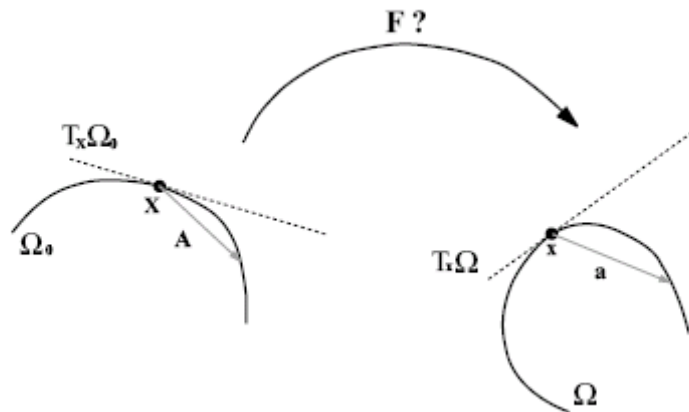


图 2-1 标准 Born 法则应用遇到的困难

Fig. 2-1 Illustration of the difficulties encountered when trying to apply the standard Born rule to surfaces.

Born 法则假设宏观尺度下均匀变形梯度对于微观尺度的均匀变形同样适用，被广泛应用于建立原子变形和连续变形之间的联系，所以连续介质理论中的当前构型和

初始构型的关系式就可以应用到晶格矢量的变形

$$\mathbf{a} = \mathbf{F}\mathbf{A} \quad (2-12)$$

其中 \mathbf{a} 和 \mathbf{A} 分别表示变形后和变形前的晶格矢量， \mathbf{F} 是变形梯度。运用 Born 法则，只要单元内部原子的变形梯度相同，那么所有的内部原子的能量都相同。因此单元的总能量就等于代表原子的能量乘以单元原子总数。

对于 3D 的薄膜，变形梯度 \mathbf{F} 实际上是变形前后质点切平面的映射（图 2-1），所以无法直接用 Born 法则将变形前的晶格矢量 \mathbf{A} 映射到变形后的晶格矢量 \mathbf{a} 上。更形象地看，如果将石墨层卷成碳纳米管，直接应用 Born 法则的结果是卷曲后石墨层晶格矢量的长度和角度都没有变化，因此能量将保持不变，这显然与实际情况不符。

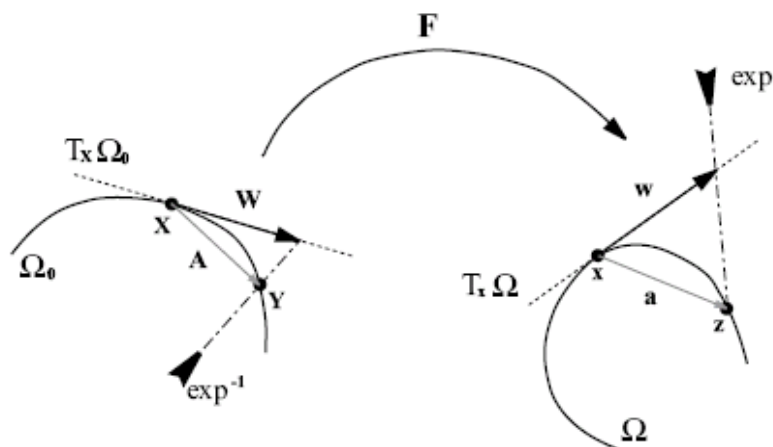


图 2-2 指数 Born 法则的应用

Fig. 2-2 Illustration of the proposed extension of the Born rule.

针对这种情况，Arroyo^[19]等人应用微分几何中的指数映射概念，对 Born 法则进行了修正，创造性地提出了指数 Born 法则，使薄膜模型能够精确地模拟碳纳米管的曲面结构。图 2-2 直观地表示了修改后的 Born 法则的示意图，具体描述请参看文献 [19, 20]。他们将修改后的 Born 法则结合势函数，引入到连续介质理论当中，用有限元进行模拟。虽然他们的模拟结构与分子力学的结果相符，但是当出现大变形时，就不再适用。偏差主要来源于两个方面：对于扭转来说，随着变形增加原子间距也随之增加，此时 Born 法则的近似会产生误差；对于弯曲，大角度变形时，发生屈曲部分的原子间距会减小，连续介质的基本假设无法描述这些离散的原子，因此这个方法还局限于弹性变形的研究。

基于原子势的连续介质方法模型

Born 法则描写了原子的均匀变形，同时要求材料具有中心对称性，而碳纳米管管壁的原子是六边形结构，不满足中心对称的要求。Zhang 等人^[21]将六边形结构分成两个子结构，使得每个子结构分别是中心对称的，如图 2-3 所示，分别为实心圆和空心圆两组，两个子结构之间可以有相对位移 $\boldsymbol{\eta}$ ， $\boldsymbol{\eta}$ 称为内位移，它描述的是两个具有中心对称结构之间的移动。若两个原子在同一个子结构中在称为两个原子同组。

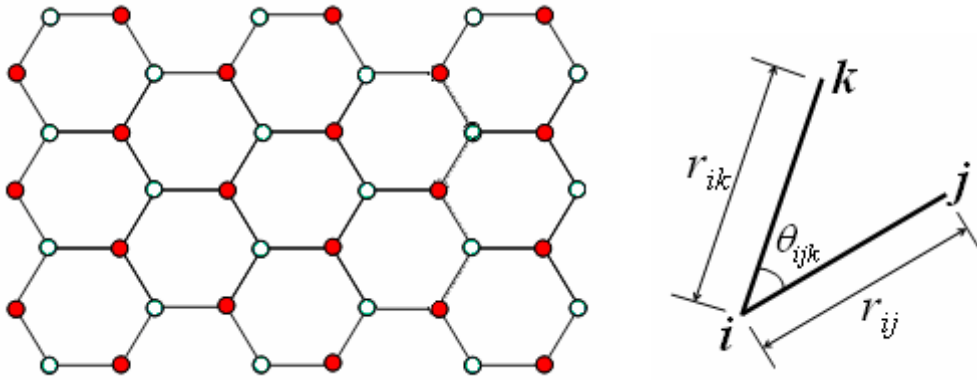


图 2-3 碳纳米管六边形网格和键与键角的示意图

Fig.2-3 Schematic illustration of hexagonal lattice structure and bonds and bond angle

碳原子 i, j 形成的键用矢量 \mathbf{r}_{ij}^0 表示，由 Born 法则 (2-12)，变形后键 \mathbf{r}_{ij}^0 变为 \mathbf{r}_{ij} ，则

$$\mathbf{r}_{ij} = \begin{cases} \mathbf{F} \cdot \mathbf{r}_{ij}^0 & i, j \text{ 同组} \\ \mathbf{F} \cdot (\mathbf{r}_{ij}^0 + \boldsymbol{\eta}) & i, j \text{ 不同组} \end{cases} \quad (2-13)$$

其中 \mathbf{F} 为变形梯度。图 2-3 中相邻的原子才能成键，即键由处在不同组的两个原子之间形成。变形之后的键长，键角就可以相应表示出来。

使用 Brenner-Tersoff 的多体势函数，得到碳纳米管的应变能密度，然后得到碳纳米管的杨氏模量。后来 Liu^[22]等人又基于此方法发展了原子有限元法 (Atomic-scale finite element method, AFEM)，将传统有限元和原子有限元方法结合起来计算碳纳米管的问题，克服了分子动力学的局限性，大大节省时间。

2.2 碳纳米管在自重作用下的稳定性分析*

碳纳米管由于其独特的性质，在很多方面都有着潜在的应用，一根单独的足够长的碳纳米管无论对于研究还是技术应用都是大家所期望的。最近有研究者^[25-27]将碳纳米管粘结到预制好的金属电极上，做成纳米镊子或者纳米开关。显然在这些结构中，碳纳米管在各种载荷（静电力，重力，范德华力等）的作用下的稳定性是个值得关注的问题。一根直立的碳纳米管会在跟自身长度成正比的重力作用下失稳，因此直立碳纳米管的临界长度就是 NEMS 设计中一个至关重要的参数。

2.2.1 量纲分析

量纲分析认识和研究复杂现象以及解决工程技术问题的通用和重要的工具，借助于量纲分析，当存在着多种影响因素的情况下，往往能分辨出哪些因素是主要的。下面用量纲分析来寻找哪些是起控制作用的无量纲数。

对一根直立碳纳米管来讲，临界长度具有如下函数关系

$$l_{cr} = f(E, \rho g, R, t) \quad (2-14)$$

其中 l_{cr} 是单壁碳纳米管的临界长度， E 是杨氏模量， ρ 是碳纳米管的密度， g 是重力加速度， R 是碳纳米管中面的半径， t 是碳纳米管的半壁厚。

方程 (2-14) 中相应各物理量的量纲如下

$$[l_{cr}] = [R] = [t] = L$$

$$[E] = ML^{-1}T^{-2}$$

$$[\rho g] = ML^{-2}T^{-2}$$

可以看到，所有物理量的基本量纲是 M ， L 和 T 。由 Buckingham 的 π 定理，方程 (2-14) 可以改写成

$$\frac{l_{cr}}{R} = f\left(\frac{\rho g R}{E}, \frac{t}{R}\right) \quad (2-15)$$

通过量纲分析，方程 (2-15) 给出几个独立无量纲数之间的一般关系。对 l_{cr}/R 起控制作用的无量纲数是 $\rho g R/E$ 和 t/R 。 $\rho g R/E$ 是重力与弹性恢复力之间的比值。下面来讨论几个无量纲数的具体关系。

* 本节内容已发表在 Materials and Design (2004)25: 453-457

2.2.2 弹性柱模型

对于图2-4所示的一根长为 l ，底端夹支，在自重作用下的单壁碳纳米管，我们用弹性柱模型来研究。

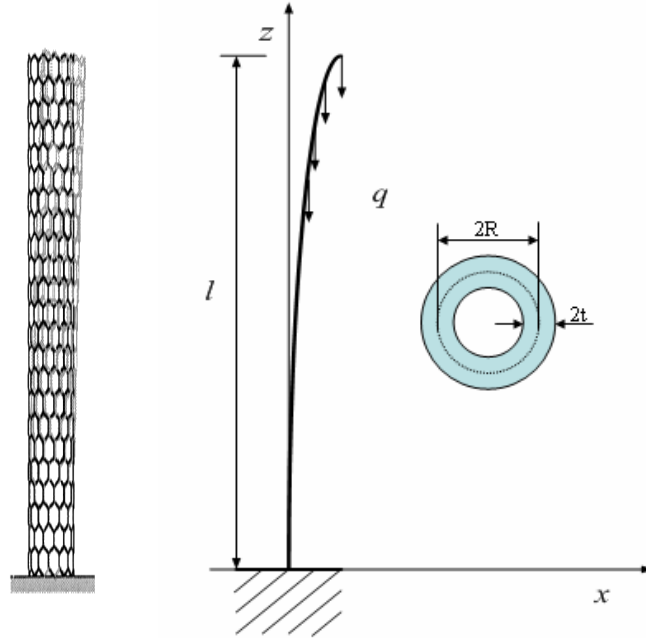


图 2-4 碳纳米管在自重作用下的示意图

Fig. 2-4 Schematic of the single-walled carbon nanotube under its weight, the lower end being clamped

系统的控制方程如下^[28]

$$EIx''' + q(l-z)x' = 0 \quad (2-16)$$

其中 I 是碳纳米管的惯性矩， q 是单位长度碳纳米管的重量， l 是碳纳米管的长度。 z 是从夹支端算起。

在夹支端（ $z=0$ ）位移和转角都为零。在自由端（ $z=l$ ）弯矩和剪力均为零。对于零剪力条件 $EIx'''(z=l)=0$ ，方程（2-17）自动满足。因此边界条件为

$$\begin{aligned} x' &= 0, & z &= 0 \\ x'' &= 0, & z &= l \end{aligned}$$

对于一个中面半径为 R ，厚度为 $2t$ 的碳纳米管，它的截面惯性矩为

$$I = \frac{1}{4}\pi[(R+t)^4 - (R-t)^4] \quad (2-17)$$

单位长度碳纳米管的重量为

$$q = \rho g \pi [(R+t)^2 - (R-t)^2] \quad (2-18)$$

那么方程 (2-16) 可以写成

$$2(R^2 + t^2)Ex''' + 4\rho g(l-z)x' = 0 \quad (2-19)$$

引入下列无量纲数

$$X = \frac{x}{R}, \quad Z = \frac{z}{R}, \quad x' = X', \quad x''' = \frac{1}{R^2} X''' \quad (2-20)$$

$$2 \left[1 + \left(\frac{t}{R} \right)^2 \right] X''' + \frac{4\rho g R}{E} \frac{(l-z)}{R} X' = 0 \quad (2-21)$$

令 $X' = U$ ，则

$$2 \left[1 + \left(\frac{t}{R} \right)^2 \right] U'' + \frac{4\rho g R}{E} \frac{(l-z)}{R} U = 0 \quad (2-22)$$

相应的边界条件变成

$$U = 0, \quad Z = 0 \quad (2-23)$$

$$U' = 0, \quad Z = \frac{l}{R} \quad (2-24)$$

令 $t_1 = 1 + (t/R)^2$ ， $P = 4\rho g R/E$ ， $L = \frac{l-Z}{R}$ ，则

$$2tU'' + PLU = 0 \quad (2-25)$$

令 $\eta = \frac{2}{3}\sqrt{TL^3}$ ， $V = UT^{-1/6}L^{-1/2}$ ，则

$$\frac{d^2V}{d\eta^2} + \frac{1}{\eta} \frac{dV}{d\eta} + \left(1 - \frac{1/3^2}{\eta^2} \right) V = 0 \quad (2-26)$$

这里 $T = P/2t_1$ 。

贝赛尔方程有通解

$$V = AJ_{\frac{1}{3}}(\eta) + BJ_{-\frac{1}{3}}(\eta) \quad (2-27)$$

将 $V = UT^{-1/6}L^{-1/2}$ 代入上式，有

$$U = T^{\frac{1}{6}}L^{\frac{1}{2}}V = T^{\frac{1}{6}}L^{\frac{1}{2}}[AJ_{\frac{1}{3}}(\eta) + BJ_{-\frac{1}{3}}(\eta)] \quad (2-28)$$

(2-28)可以分成下面两个部分

$$T^{\frac{1}{6}}L^{\frac{1}{2}}AJ_{\frac{1}{3}}(\eta) = \frac{T^{\frac{1}{3}}LA}{3^{\frac{1}{3}}\Gamma(\frac{4}{3})} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (TL^3)^k}{k! \cdot 3^k \cdot [4 \cdot 7 \cdots (3k+1)]} \right\} \quad (2-29)$$

$$T^{\frac{1}{6}}L^{\frac{1}{2}}BJ_{-\frac{1}{3}}(\eta) = \frac{3^{\frac{1}{3}}B}{\Gamma(\frac{2}{3})} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (TL^3)^k}{k! \cdot 3^k \cdot [2 \cdot 5 \cdot 8 \cdots (3k-1)]} \right\} \quad (2-30)$$

考虑边界条件 (2-25)，联立(2-28)，(2-29)，(2-30)，则系数 A 必须满足

$$A = 0 \quad (2-31)$$

将式(2-29)，(2-30)，(2-31)代入 (2-23)，得到

$$1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k (TL^3)^k}{k! \cdot 3^k \cdot [2 \cdot 5 \cdot 8 \cdots (3k-1)]} = 0 \quad (2-32)$$

令 $\lambda = T(l/R)^3$ ，利用数值迭代，求得满足方程 (2-32) 的最小 λ

$$\lambda_{\min} = 7.84 \quad (2-33)$$

于是

$$2 \frac{\rho g R}{E} \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{R}\right)^2} \left(\frac{l_{cr}}{R}\right)^3 = 7.84 \quad (2-34)$$

或者

$$\left(\frac{l_{cr}}{R}\right)^3 = 3.92 \frac{E}{\rho g R} \left[1 + \left(\frac{t}{R}\right)^2 \right] \quad (2-35)$$

这就是我们寻找的几个无量纲数之间的关系。

2.3.3 算例和分析

如果 $t/R = 1$ ，即相当于一个半径为 $2t$ 的实心杆。方程 (2-35) 就变成

$$\left(\frac{l_{cr}}{R}\right)^3 = 7.84 \frac{E}{\rho g R} \quad (2-36)$$

这与[28]中的结果相同。

图2-5给出了 l_{cr}/R 与 t/R 之间的关系曲线。单壁碳纳米管的厚度取 $2t = 0.34 \text{ nm}$ ，杨氏模量取 $E = 1 \text{ TPa}$ 。根据 t/R 的物理意义，它的值被限制在0.05-0.85，分别对应于

$R = 3.4 \text{ nm}$ 和 $R = 0.2 \text{ nm}$ 。由曲线可以看到， l_{cr}/R 随着 t/R 的增加而单调增加。除了在曲线的开始部分外， l_{cr}/R 和 t/R 几乎是线性关系。开始部分的斜率要比其它部分大的多。这表明随着 t/R (< 0.1) 的减小，即 R ($R > 1.7 \text{ nm}$) 增大， l_{cr}/R 急剧减小。

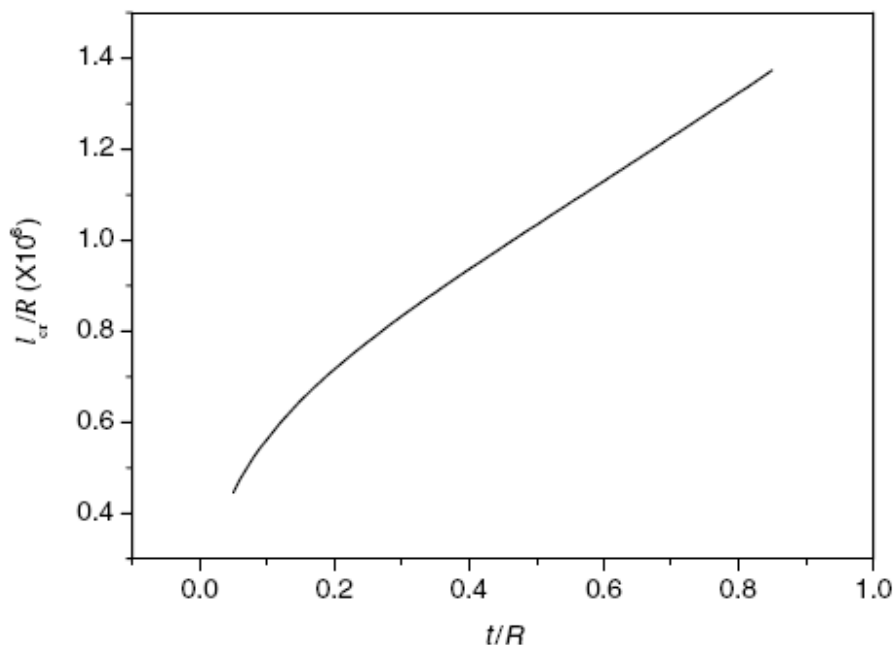


图2-5 l_{cr}/R 与 t/R 之间的关系曲线

Fig. 2-5 The relationship between l_{cr}/R and t/R .

由图2-6可以看到，长细比 l_{cr}/R 随着无量纲数 $\rho g R/E$ 的增大而单调减小。根据物理意义和 R 的取值， $\rho g R/E$ 被限制在 2.6068×10^{-18} – 4.43156×10^{-17} 。需要注意的是，图2-5和图2-6中 t/R 的取值在同样范围。

由图2-5和图2-6可以看到，由于单壁碳纳米管的高杨氏模量和低密度，临界长度与管中面半径之比 l_{cr}/R 在 10^6 的量级。

下面我们来看几个具体例子。

首先，将方程 (2-36) 改写成

$$l_{cr} = 1.5763 \sqrt{\frac{E}{\rho g} (R^2 + t^2)} \quad (2-37)$$

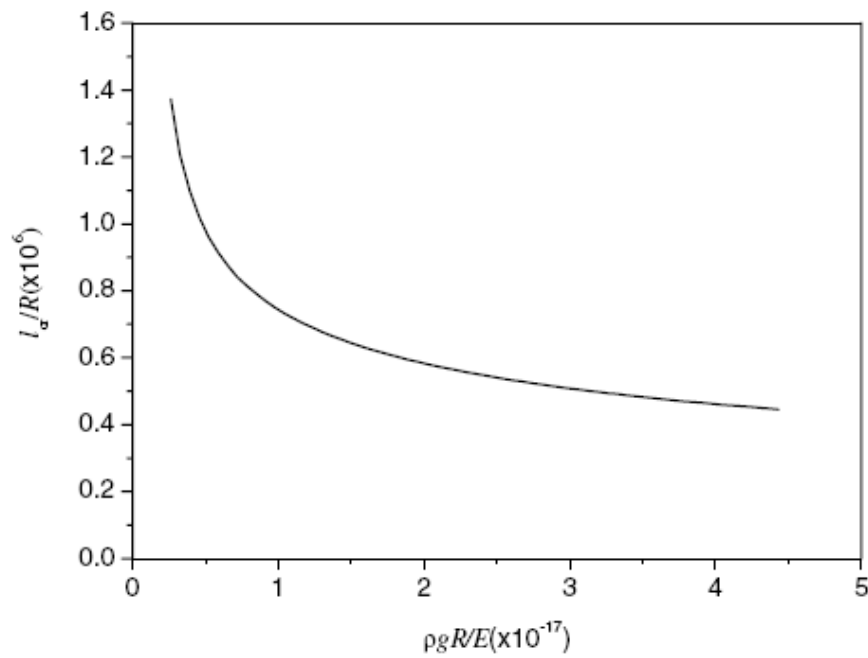


图2-6 l_{cr} / R 与 $\rho g R / E$ 之间的关系曲线

Fig. 2-6 The relationship between l_{cr} / R and $\rho g R / E$

对于单壁碳纳米管，我们采用 $\rho = 1.33 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ ，杨氏模量 $E = 1 \text{ TPa}$ ，厚度 $2t = 0.34 \text{ nm}$ 作为计算参数得到临界长度 l_{cr1} 。虽然大多数研究者采用上面的数据，但 Yakobson 等人^[14]，Zhou 等人^[29]，Vodenitcharova 等人^[30] 认为应该采用一个更大的杨氏模量（5 TPa）和更小的壁厚（大约 0.7 nm）作为单壁碳纳米管的材料常数，所以我们用这些数值计算了第二个临界长度 l_{cr2} 。Sawada 和 Hamada^[31] 采用 Tersoff 势计算碳纳米管的内聚能（Cohesive energy），预测 0.4 nm 是碳纳米管的极限直径，所以所有中面半径小于 0.2 nm 的数据，都不在计算范围之内。算例中的碳纳米管中面半径数据全部来自于文献中的实验数据。图 2-7 和表 2-1 给出了对应于不同中面半径的单壁碳纳米管在自重作用下的临界长度 l_{cr1} 和 l_{cr2} ，可以看到 l_{cr2} 值比 l_{cr1} 大大约 50%。

表 2-1 不同中面半径对应的临界长度

Table 2-1 The critical lengths calculated by Eq.(2-37) according to different radii of middle plane of SWNT

R(nm)	0.2 ^[32]	0.35 ^[33]	0.45 ^[34]	0.7 ^[35]	0.8 ^[36]	1.5 ^[37]	2.8 ^[37]
l_{cr1} (mm)	0.2745	0.3569	0.4111	0.5381	0.5857	0.8813	1.332
l_{cr2} (mm)	0.3956	0.5706	0.6738	0.9035	0.9875	1.5008	2.275
$\rho = 1.33 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$ l_{cr1} : $2t = 0.34 \text{ nm}$, $E = 1 \text{ TPa}$ l_{cr2} : $2t = 0.07 \text{ nm}$, $E = 5 \text{ TPa}$							

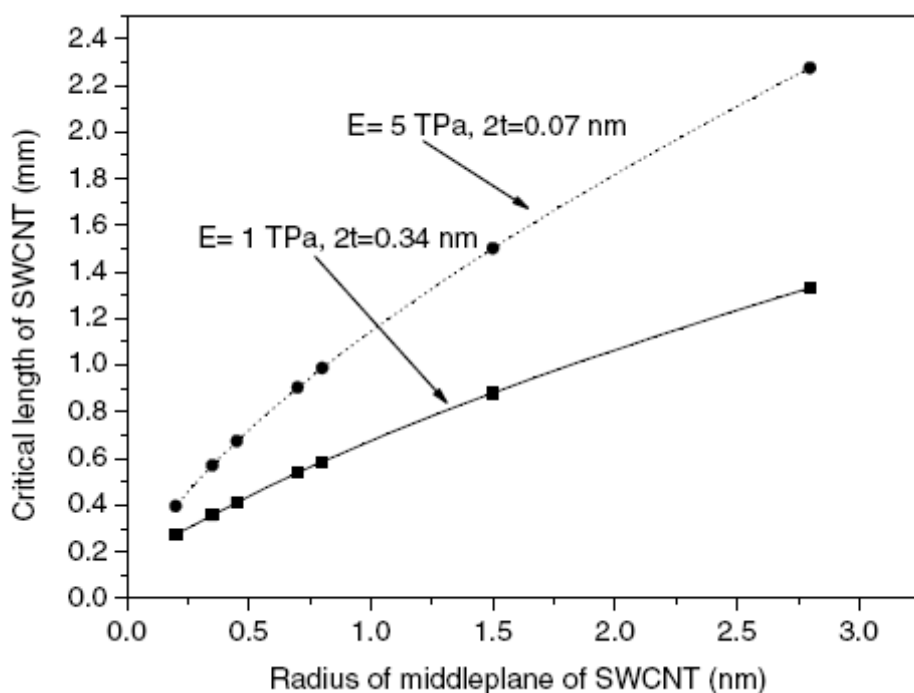


图2-7 采用不同杨氏模量和壁厚计算的几个实例

Fig. 2-7 Several examples for different Young's moduli and thicknesses

如果不考虑层间范德华力的作用, 这个研究也可以直接用来预测直立多壁碳纳米管在自重作用下的临界长度, 相当于几个单独的单壁碳纳米管在自重作用下的稳定性。由图2-7可以看出, 不考虑范德华作用时, 多壁碳纳米管的临界长度取决于最内层的碳纳米管。

如果考虑层间范德华力的作用, 则相当于层间有弹簧连接, 系统的刚度增加, 因此临界长度就会相应提高。

因此对于单壁碳纳米管的分析得到的结果相当于碳纳米管的极小值。

2.3 本章小结

本章首先对碳纳米管的连续介质力学模型进行了系统的总结, 重点介绍了梁模型, 壳模型和准连续介质模型三类方法, 最后用连续介质力学的柱模型对单壁碳纳米管在自重作用下的稳定性进行了详细的分析。在对单壁碳纳米管的稳定性分析中, 用量纲分析找到了3个无量纲数, 并通过连续介质力学分析确定了它们之间的关系。在分析中发现了单壁碳纳米管的临界长细比可以高达 10^6 。

参考文献

- [1] Wong E W, Sheehan P E and Lieber C M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 1997, 277: 1971-1975
- [2] Dai H J, Hafner J H, Rinzler A G et al. Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy. *Nature*, 1996, 384:147-150.
- [3] Lourie O, Cox D M, and Wagner H D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 1998, 81:1638–1641
- [4] Ru C Q. Column buckling of multiwalled carbon nanotubes with interlayer radial displacements. *Physical Review B*, 2000, 62:16962.
- [5] Treacy, M.M., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M. Exceptionally high Young’ s modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 1996, 38: 678.
- [6] Poncharal P, Wang Z L, Ugarte D, et al. Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes. *Science*, 1999, 283:1513-1516
- [7] Timoshenko S. *Vibration problems in Engineering*. Wiley, New York, 1974.
- [8] Yoon J, Ru Q C and Mioduchowski A. Vibration of an embedded multiwall carbon nanotube. *Composites Science and Technology*, 2003, 63(11):1533-1542.
- [9] SaitoR, Matsuo R, Kimura T et al. Anomalous potential barrier of double-wall carbon nanotube. *Chemical Physics Letters*, 2001, 348:187-193.
- [10]Yoon J, Ru C Q and Mioduchowski A. Sound wave propagation in multiwall carbon nanotube. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93: 4801-4806.
- [11]Wang Q, Varadan V K. Wave characteristics of carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, 43(2): 254-265.
- [12]Harik V M. Mechanics of carbon nanotubes: applicability of the continuum-beam models. *Computatioanl Materials Science*, 2002, 24:328-342.
- [13]Harik V M. Range of applicability for the continuum beam model in the mechanics of carbon nanorods. *Solid state communication*, 2001, 120:331-335.
- [14]Yakobson B I, Brabec C J and Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instability beyond linear response. *Physical Review Letters*, 1996, 76: 2511-2514.
- [15]Ru C Q. Axially compressed buckling of a double walled carbon nanotube embedded in an elastic medium. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2001, 49: 1265-1279.

- [16] Wang C Y, Ru C Q and Mioduchowski A. Axially compressed buckling of pressured multiwall carbon nanotubes. *International Journal of Solids and Structures*, 2003, 40:3892-3911.
- [17] Pantano A, Parkes D M and Boyce M C. Mechanics of deformation of single- and multi-wall carbon nanotubes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 2004, 52:789-821.
- [18] Han Q and Lu G. Torsional buckling of a double-walled carbon nanotube embedded in an elastic medium. *European Journal of of Mechanics A/Solids*, 2003, 22: 875–883.
- [19] Arroyo M and Belytschko T. An atomistic-based finite deformation membrane for single layer crystalline films. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2002, 50 :1941-1977.
- [20] Arroyo M, Belytschko T A. A finite deformation membrane based on inter-atomic potentials for the transverse mechanics of nanotubes. *Mechanics of Materials*, 2003, 35:193-215.
- [21] Zhang P, Huang Y, Gao H et al. Fracture nucleation in single-wall carbon nanotubes under tension: a continuum analysis incorporating interatomic potentials. *Journal of Applied Mechanics*, 2002, 69: 454-458.
- [22] Liu B, Huang Y, Jiang H, et al. The atomic-scale finite element method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 2004, 193: 1849~1864.
- [23] Li C, Chou TW. A structural mechanics approach for the analysis of carbon nanotubes. *International Journal of Solids Structure*, 2003, 40(10):2487–2499.
- [24] Chang T and 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*, 2003, 51:1059 – 1074.
- [25] Kim P and Lieber C M. Nanotube nanotweezers. *Science*, 1999, 286: 2148-2150
- [26] Akita S, Nakayama Y, and Mizooka S, et al. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 1691-1693.
- [27] Jang J E, Cha S N and Choi Y et al. Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 163114-3
- [28] Landau L D, Lifshitz E M. *Theory of elasticity*. Third English ed. Oxford: Pergamon Press, 1986.

- [29] Zhou X, Zhou J J and Ou-Yang Z C. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotube calculated from electronic energy-band theory. *Physical Review B*, 2000, 62: 13692.
- [30] Vodenitcharova T, Zhang L C. Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube. *Physical Review B*, 2003, 68: 165401.
- [31] Sawada S, Hamada N. Energetics of carbon nanotubes. *Solid State Communication*, 1992, 83(11): 917-919.
- [32] Tang Z K, Zhang L, Wang N, et al. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2001, 292:2462-2465.
- [33] Ajayan P M and Iijima S. Smallest carbon nanotube. *Nature*, 1992, 358: 23-23
- [34] Strong K L, Anderson D P, Lafdi K, and Kuhn J N. Purification process for single-wall carbon nanotubes. *Carbon*, 2003, 41: 1477-1488.
- [35] Smally R E, Yakobson B I. The future of fullerenes. *Solid State Communication*, 1998, 107(11): 597-606.
- [36] Meyer R R, Sloan J, Dunin-Borkowski R E, et al. Discrete atom imaging of one-dimensional crystals formed within single-walled carbon nanotubes. *Science*, 2000, 289: 1324-1326.
- [37] Lebedkin S, Schweiss P, Renker B, et al. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. *Carbon*, 2002: 40 417-40423.

第三章 碳纳米管在 NEMS 中的吸合力学行为分析[†]

NEMS是纳机电系统（Nanoelctromechanics System）的英文缩写，是继MEMS（Microelctromechanics System，微机电系统）之后现代科学技术发展的一个趋势，也是纳米技术应用的重要领域。相对MEMS而言，NEMS是指功能单元的特征尺寸在纳米尺度的机电系统。碳纳米管作为一个纳米尺度的具有独特性质的结构和功能材料在NEMS中占据着非常重要的位置。由于静电力，表面力等的作用，碳纳米管会产生变形，其力学行为影响着整个NEMS器件的性能。已有实验证明碳纳米管的变形会对它本身的电学行为产生很大影响。因此对于碳纳米管在NEMS中力学行为的研究也变得非常重要。

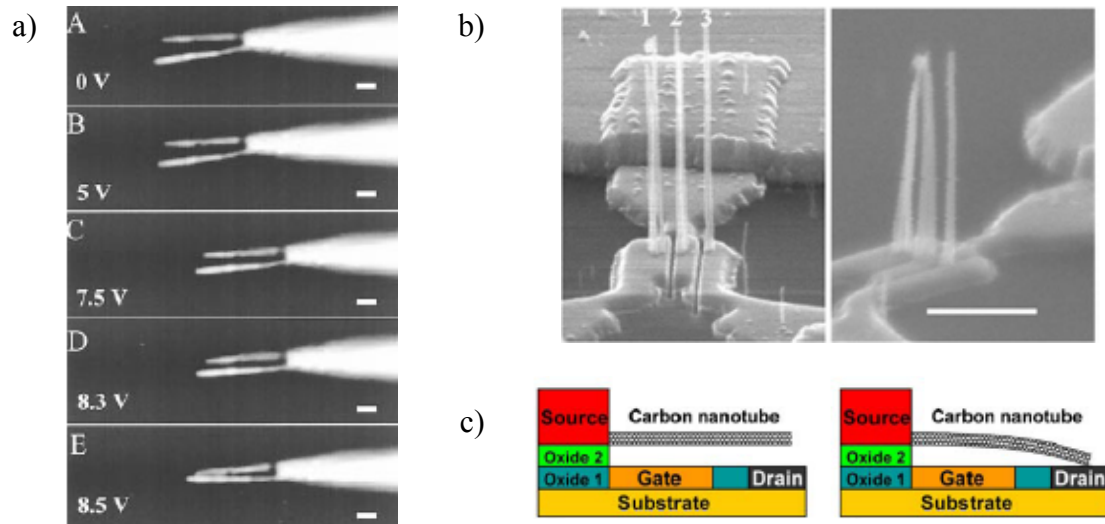
随着碳纳米管的纳米镊子，纳米开关的应用，在表面力作用下结构的吸合（Pull-in）稳定性问题就变得非常重要。本章将研究基于单壁碳纳米管的纳米镊子的吸合稳定性，为此类结构的设计提供参考。

3.1 碳纳米管在 NEMS 中的应用

近年来，快速发展的微/纳米制造工艺导致了各种微/纳机电系统的出现。碳纳米管因其奇特的电学，化学，物理，力学特性成为NEMS器件中一个重要的候选材料。作为出色的功能和结构组件，碳纳米管广泛出现在纳米镊子(Nanotweezers)^[1-3]，纳米开关(Nanoswitch)^[4]，纳米传感器(Nanosensor)^[5]，纳米轴承(Nanobearing)^[6]等纳米器件中。

如果说纳米导线是利用了它优良导电性能的话，那纳米开关和纳米镊子就是它电学和力学性质的完美结合。不同的是纳米开关是用来开关电路，而纳米镊子是用来夹持或者检测纳米尺度物体的。Kim和Lieber^[1]首先将两束碳纳米管分别粘接到两个锥形玻璃尖端，做成一个纳米尺度的镊子，在两束碳纳米管之间施加电压控制它们的开合（图3-1a）。随后Akita^[2]等人在传统硅针尖的金属电极上实现了同样的结构。Jang等人^[3]在金属电极上分别实现了2束碳纳米管和3束碳纳米管组成的纳米开关/镊子结构(图3-1b)。

[†] 本章主要内容发表在 Journal of Micromechanics and Microengineering, 14:1119-1125 (2004).



a) 碳纳米管纳米镊子^[1] b) 3碳纳米管纳米开关^[3] c) 碳纳米管-基底结构的纳米开关^[4]

图 3-1 碳纳米管在 NEMS 中的应用 (标尺均为 1 微米)

a) CNTs nanotweezers^[1] b) Three CNTs nanoswitch^[3] c) CNT-substrate nanoswitch^[4]

Fig.3-1 Applications of CNTs in NEMS (Scale bar, 1 μm)

3.2 NEMS 结构中作用力分析

在NEMS结构中，由于实现特定功能的需要，静电力是最常用到的驱动力。与宏观结构不同的是，表面力起着不可忽视的作用。我们都知道，体积 $\sim L^3$ ，面积 $\sim L^2$ ，则表面积和体积比 $\sim L^{-1}$ 。随着器件特征尺寸的减小，表面积和体积比将增大，面积力和体积力之比也将同样增大。当结构达到微米或纳米尺度时，原来在宏观尺度上可以忽略的表面力，像Casimir力^[7,8]，范德华(van der Waals)力^[9]等就变得极为重要，有时甚至将成为主导因素。

本节我们对van der Waals力，Casimir力做一个简单的介绍。

3.2.1 van der Waals 力^[9, 10]

范德华力来源于偶极矩的涨落，又称范德华键，存在于任何两个粒子之间。它是色散力 (Dispersion force)、极性力(Dipole force)和诱导偶极力(Dipole induced force)之和，其大小与粒子间距的六次方成反比。

非极性分子有瞬间的偶极距。瞬间偶极距将在邻近分子中诱导出偶极距，瞬间偶极距与诱导偶极距的相互作用力叫色散力。这种相互作用的能量叫色散能。London 推出两个分子之间色散能的近似表达式。

$$E = -\frac{3}{2} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \frac{\alpha_1 \alpha_2 h}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad (3-1)$$

式中, ν_1 , ν_2 是波尔原子中的轨道频率, α_1 , α_2 是极化率, h 是Planck常数, ϵ_0 是真空中介电常数, r 是两个分子之间的距离。

极性分子有永久偶极距, 偶极距间产生静电吸引作用, 其相互作用的能量就称为极性能, 也称Keesom能。偶极分子间的作用力能随分子永久偶极距的增大而增大, 但它随温度升高而降低, 与热力学温度成反比。

$$E = -\frac{u_1^2 u_2^2}{3kT(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad (3-2)$$

式中, u_1 , u_2 为偶极矩(Dipole moment)。

永久偶极距将诱导邻近分子时发生电荷位移, 出现诱导偶极距。永久偶极距和诱导偶极距之间存在吸引作用, 此相互作用的能量称为诱导能, 也称为Debye能。

$$E = -\frac{(u_1^2 \alpha_2 + u_2^2 \alpha_1)}{(4\pi \epsilon_0)^2 r^6} \quad (3-3)$$

极性力和诱导偶极力只存在于极性分子, 色散力则不论是极性分子还是非极性分子都存在。这些作用力不仅存在于不同分子间, 而且存在于同一分子内的不同原子或基团之间。实验表明一般分子间的这三种作用力中, 色散力是主要的。色散力在许多现象(粘附, 物理吸附, 润湿, 气、液和薄膜特性, 液体中粒子的絮凝等)中起着作用。

分子距离较远时, 吸引力较明显; 而当分子靠近时, 就会出现斥力。和吸引力相比, 排斥力是短程力, 其作用能近似表达为

$$E_{\text{repulsive}}(r) = \frac{B}{r^n} \quad (3-4)$$

B 是个正值常数, n 是约9~12的数值。这样分子间的相互作用的势能可表达为

$$E_{\text{vdW}}(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6} \quad (3-5)$$

Lennard - Jones 认为, 对大多数物质 $n=12$ 符合较好。这样分子间作用势就可以表达成“Lennard - Jones 势”或者“6-12势”

$$E_{\text{vdW}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad (3-6)$$

式中常数 B 和 C 可通过实验予以测定。

上式还可以写成

$$E_{vdw}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (3-7)$$

这个形式因为简单而被广泛使用。图 3-2 给出了 ε , σ 的物理意义。 ε 称为范德华势阱深度(van der Waals potential well depth), σ 称为范德华半径(van der Waals radius)。在 $r = 2^{1/6} \sigma = 1.12\sigma$ 处, 范德华能取最小值 $E_{vdw}(r) = -\varepsilon$ 。在 $r = \sigma$ 处, 范德华能 $E_{vdw}(r) = 0$ 。

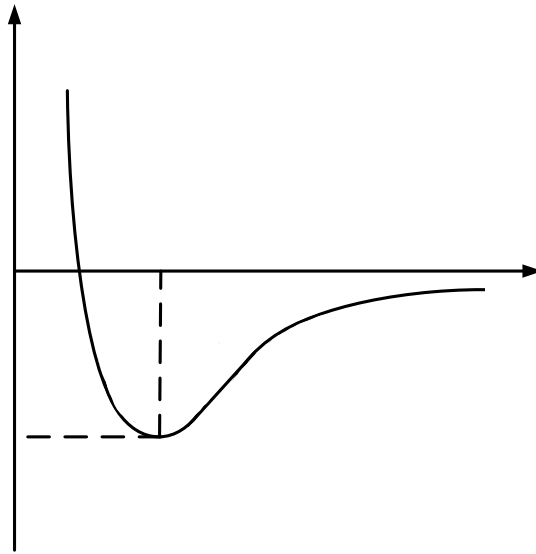


图3-2 范德华能量

Fig. 3-2 van der Waals energy

$E(r)$

前面我们得到了两个原子或分子之间范德华能的表达式。对于粒子与宏观物体, 宏观物体与宏观物体之间的范德华能, 我们可以通过积分一个物体内的所有原子对另外一个物体所有原子范德华能得到。假设两个粒子之间是纯粹的吸引力, 那么两个表面之间的范德华能表示为

$$E_{vdw}(r) = \int_{V_1} \int_{V_2} \frac{C\rho_1\rho_2}{r^6} dV_1 dV_2 \quad (3-8)$$

其中 V_1 和 V_2 是两个积分体积, r 是体积 V_1 和 V_2 中两个原子间的距离。

范德华力则可以通过能量对距离求导得到。

$$F_{vdw} = \partial E_{vdw} / \partial D \quad (3-9)$$

D 为表面间的距离。

0

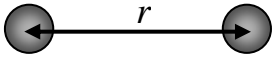
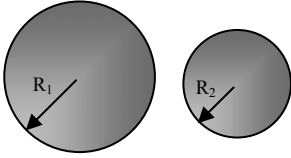
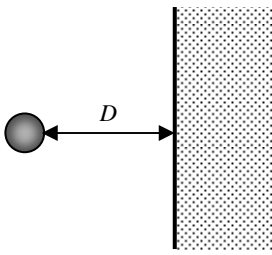
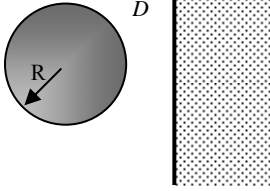
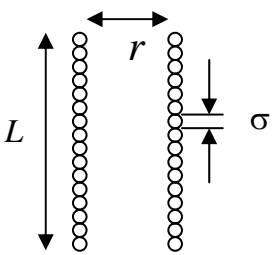
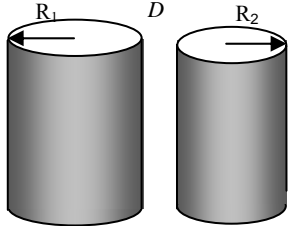
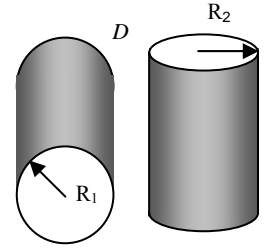
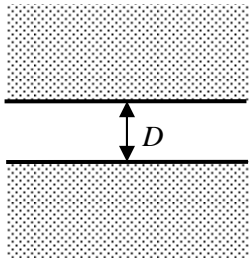
σ

ε

表3-1 给出了几种不同表面间范德华能的表达式。

表3-1 不同表面间的范德华能^[9]

Table 3-1 van der Waals energy between surfaces

<p>两个原子</p>  $E_{vdW} = -C/r^6$	<p>两个球</p>  $E_{vdW} = \frac{-A}{6D} \frac{R_1 R_2}{(R_1 + R_2)}$
<p>原子与平面</p>  $E_{vdW} = -\pi C \rho / 6D^3$	<p>球与表面</p>  $E_{vdW} = -AR/6D$
<p>两个平行链分子</p>  $E_{vdW} = -3\pi CL/8\sigma^2 r^5$	<p>两个平行圆柱体</p>  $E_{vdW} = \frac{-AL}{12\sqrt{2}D^{3/2}} \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
<p>两个互相垂直圆柱体</p>  $E_{vdW} = -A\sqrt{R_1 R_2} / 6D$	<p>两个平面</p>  $E_{vdW} = -A/12\pi D^2 \text{ (单位面积上)}$

表中 $A = \pi^2 C \rho_1 \rho_2$ ，称为Hamaker常数。 ρ_1 和 ρ_2 分别为两个物体单位体积内的原子数目。 C 是原子对势的系数。

3.2.2 Casimir 力

Casimir力是作用在两块平行，中性的导电板之间的吸引力，它来源于电磁场中量子真空涨落。与范德华力一样，对于宏观物体来说，Casimir力可以忽略，但在纳米尺度，比如两个物体距离在纳米尺度时，Casimir力有着不可忽视的作用。通常距离小于1 μm 时，Casimir力才可以被测量得到。1996年Lamoreaux^[11]精确地测量了Casimir力的大小。两个平板间的Casimir力可以由下面公式给出

$$F = \frac{\pi^2 \hbar c}{240L^4} A \quad (3-10)$$

其中 A 为平板的面积; \hbar 为Planck常数除以 2π , $\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{Js}$; c 是光速, $c = 2.998 \times 10^8 \text{m/s}$; L 是两个板间的距离。

对于一个球和平板，则Casimir力公式被修正为^[12]

$$F = \frac{\pi^3}{360} R \frac{\hbar c}{L^3} \quad (3-11)$$

其中 R 为球的半径, $R \gg L$ 。这种情况下，Casimir力的大小与平板的面积无关。

不像范德华力，Casimir力对物体的几何形状极其依赖。对于两个薄半圆金属球壳，它们之间的作用力变为斥力。

3.3 基于碳纳米管的纳米开关吸合力学分析

在NEMS中，基于纳米开关原理的结构是最常见的应用。纳米镊子和纳米开关本质是一样的，都是靠静电力或者别的作用力作为驱动力，实现悬臂结构的吸合或者分开。基于碳纳米管的纳米开关一般有两种形式。一种是碳纳米管-基底结构，另一种是碳纳米管-碳纳米管结构。Dequesnes^[13]等把第一种结构简化成单自由度模型，研究了在范德华力和静电力作用下，悬臂碳纳米管与基底的吸合行为。对于连续系统来讲，单自由度模型不能反应系统的真实情况，因此用连续模型来研究系统响应是非常必要的。Hwang^[4]等人用原子模拟（Atomic simulation）研究了碳纳米管-基底结构的吸合和分离。他们将吸合过程分为无接触，短程无接触和完全接触三个阶段，同样将分离过程分为完全接触，边缘接触和无接触三个阶段。其中短程无接触和边缘接触都属于瞬时状态。他们通过模拟发现在吸合和分离过程中，由于碳纳米管和基底的粘附作用，能量曲线产生了滞后现象（Hysteresis）。

对于没有静电力作用的纳米开关，范德华力将成为影响系统稳定的最主要作用

力。本节将用悬臂梁模型讨论仅在范德华力作用下，悬臂碳纳米管与碳纳米管的吸合，为此类结构的极限设计提供参考和指导。

3.3.1 力学模型

如图3-3所示为两根一端自由，另一端固支的碳纳米管。它们之间有范德华力作用。如3.2节所述，整个系统的范德华能可以通过对两个体积的积分得到。对于本问题中碳纳米管结构的范德华能，我们采用4个实心圆柱体的范德华能叠加来得到。

$$E_{vdW}(shell1, shell2) = E_{vdW}(sc2, sc4) - E_{vdW}(sc2, sc3) - E_{vdW}(sc1, sc4) + E_{vdW}(sc1, sc3) \quad (3-12)$$

这里 $shell1$ 是第一根碳纳米管，其内径为 r_1 ，外径为 r_2 。 $Shell2$ 是第二根碳纳米管，其内径为 r_3 ，外径为 r_4 。 $sc1$ 是半径为 r_1 的实心圆柱体， $sc2$ 是半径为 r_2 的实心圆柱体， $sc3$ 是半径为 r_3 的实心圆柱体， $sc4$ 是半径为 r_4 的实心圆柱体。

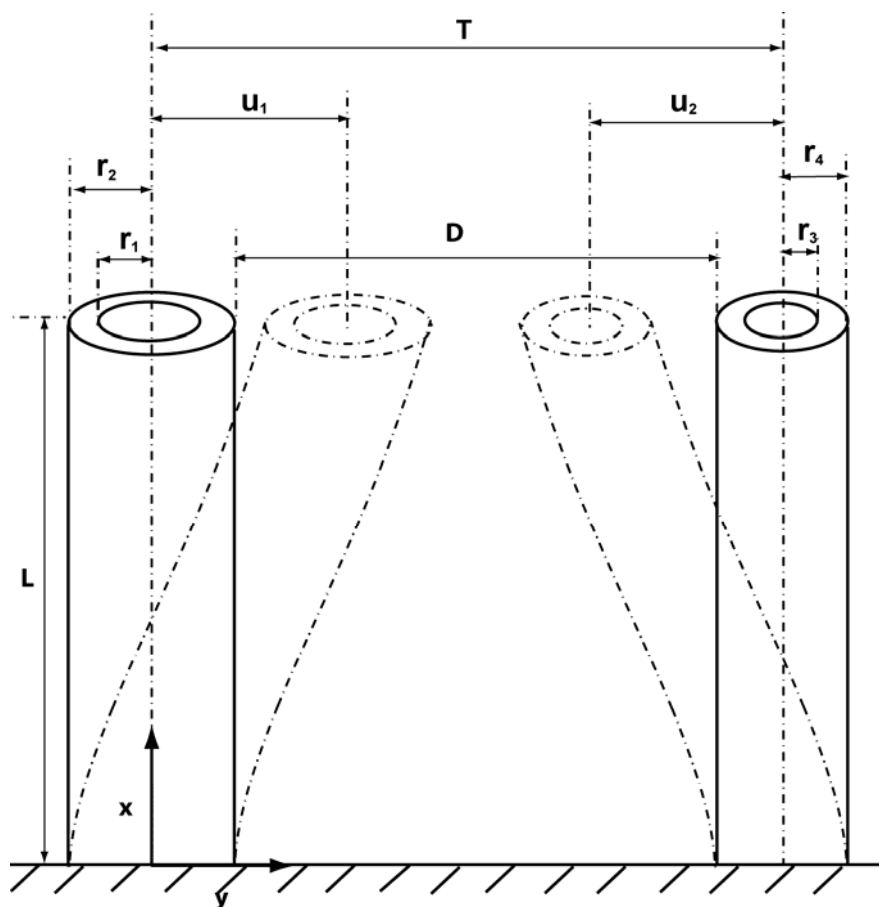


图3-3 坐标系和碳纳米管的示意图

Fig.3-3 Schematic diagram of the two nanotubes and the coordinate system

假设两个碳纳米管的壁厚和长度相同，使用表3-1中两个圆柱体间范德华能的公式，这样两个碳纳米管之间的范德华能就可以写成

$$E_{vdw} = -\frac{AL}{12\sqrt{2}} \left[\frac{1}{(D-u_1-u_2)^{3/2}} \left(\frac{r_2 r_4}{r_2+r_4} \right)^{1/2} - \frac{1}{(D+t-u_1-u_2)^{3/2}} \left(\frac{r_2 r_3}{r_2+r_3} \right)^{1/2} - \frac{1}{(D+t-u_1-u_2)^{3/2}} \left(\frac{r_1 r_4}{r_1+r_4} \right)^{1/2} + \frac{1}{(D+2t-u_1-u_2)^{3/2}} \left(\frac{r_1 r_3}{r_1+r_3} \right)^{1/2} \right] \quad (3-13)$$

需要指出的是，上式中 u_1 是第一根碳纳米管的坐标，而 u_2 并不是第二根碳纳米管的坐标。 $T-u_2$ 才是第二根碳纳米管的坐标，并且 $u_2 \geq 0$ 。

对范德华能求导，假设负电荷范德华力均匀分布，用两个表面间的范德华力除以长度作为单位长度上受到的范德华力，并且方向为水平。

$$f_{vdw} = \frac{d(E_{vdw}/L)}{dD} = \frac{A}{8\sqrt{2}} \left[\frac{1}{(D-u_1-u_2)^{5/2}} \left(\frac{r_2 r_4}{r_2+r_4} \right)^{1/2} - \frac{1}{(D+t-u_1-u_2)^{5/2}} \left(\frac{r_2 r_3}{r_2+r_3} \right)^{1/2} - \frac{1}{(D+t-u_1-u_2)^{5/2}} \left(\frac{r_1 r_4}{r_1+r_4} \right)^{1/2} + \frac{1}{(D+2t-u_1-u_2)^{5/2}} \left(\frac{r_1 r_3}{r_1+r_3} \right)^{1/2} \right] \quad (3-14)$$

碳纳米管可以看作是悬臂梁结构，两个碳纳米管的平衡方程形式完全相同。对第一根碳纳米管，其弹性弯曲能量为

$$U_{B1} = \frac{EI_1}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \right)^2 dx \quad (3-15)$$

在轴力 N_1 作用下其弹性拉伸能量为

$$U_{s1} = \frac{N_1}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} \right)^2 dx \quad (3-16)$$

对于本例中的碳纳米管，没有轴向力作用，所以 $U_{s1} = 0$ 。

由碳纳米管大变形引起的弹性拉伸能量为^[14]

$$U_{N1} = \frac{A_1 E}{2L} \left[\frac{1}{2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} \right)^2 dx \right]^2 \quad (3-17)$$

范德华力所做的功为

$$W_{vdw1} = \int_0^L \int_0^{u_1} f_{vdw} du dx \quad (3-18)$$

利用虚功原理, 有 $\delta(U_{B1} + U_{s1} + U_{N1} - W_{vdw1}) = 0$, 可以得到第一根碳纳米管的控制方程为

$$EI_1 \frac{\partial^4 u_1}{\partial x^4} = \frac{EA_1}{2L} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x^2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} \right)^2 dx + f_{vdw}(u_1, u_2) \quad (3-19)$$

同样可以得到第二根碳纳米管的控制方程

$$EI_2 \frac{\partial^4 u_2}{\partial x^4} = \frac{EA_2}{2L} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x^2} \int_0^L \left(\frac{\partial u_2}{\partial x} \right)^2 dx + f_{vdw}(u_1, u_2) \quad (3-20)$$

需要指出的是方程 (3-19) 和 (3-20) 中的 f_{vdw} 满足牛顿第三定律, 大小相等, 方向相反。对于悬臂梁, 在固支端, 位移和转角均为零; 在自由端, 弯矩和剪力为零, 因此可以得到如下边界条件:

$$u_1(0) = 0, \quad \frac{\partial u_1(0)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_1(L)}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 u_1(L)}{\partial x^3} = 0, \quad (\text{第一根碳纳米管}) \quad (3-21)$$

$$u_2(0) = 0, \quad \frac{\partial u_2(0)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial^2 u_2(L)}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial^3 u_2(L)}{\partial x^3} = 0 \quad (\text{第二根碳纳米管}) \quad (3-22)$$

引入下面的无量纲数,

$$\xi = \frac{x}{L}, \quad U_1 = \frac{u_1}{T}, \quad U_2 = \frac{u_2}{T}, \quad \beta = \frac{r_1}{T} \quad (3-23)$$

方程 (3-19) 和 (3-20) 可以写成无量纲形式

$$U_1^{(4)} = \frac{2}{(R_2^2 + 1)\beta^2} U_1'' \int_0^1 (U_1')^2 d\xi + \frac{\eta}{R_2^4 - 1} F_{vdw}(U_1, U_2) \quad (3-24)$$

$$U_2^{(4)} = \frac{2}{(R_3^2 + R_4^2)\beta^2} U_2'' \int_0^1 (U_2')^2 d\xi + \frac{\eta}{R_4^4 - R_3^4} F_{vdw}(U_1, U_2) \quad (3-25)$$

$$\text{其中 } ()' = \frac{\partial}{\partial \xi}, \quad ()^{(4)} = \frac{\partial^4}{\partial \xi^4}, \quad \eta = \frac{AL^4}{2\sqrt{2}E(r_1 T)^{7/2}},$$

$$F_{vdw} = \frac{1}{(1 - \beta R_2 - \beta R_4 - U_1 - U_2)^{5/2}} \left(\frac{R_2 R_4}{R_2 + R_4} \right)^{1/2} - \frac{1}{(1 - \beta R_2 - \beta R_3 - U_1 - U_2)^{5/2}} \left(\frac{R_2 R_3}{R_2 + R_3} \right)^{1/2} \\ - \frac{1}{(1 - \beta - \beta R_4 - U_1 - U_2)^{5/2}} \left(\frac{R_4}{1 + R_4} \right)^{1/2} + \frac{1}{(1 - \beta - \beta R_3 - U_1 - U_2)^{5/2}} \left(\frac{R_3}{1 + R_3} \right)^{1/2} \quad (3-26)$$

这里参数 $\frac{2}{(R_2^2 + 1)\beta^2}$ 和 $\frac{2}{(R_3^2 + R_4^2)\beta^2}$ 表示的是非线性拉伸对碳纳米管整体挠度

的贡献。参数 β 表示碳纳米管半径与两根碳纳米管之间距离的比值，这里假设碳纳米管的壁厚固定。 β 是个很小的数，所以非线性项对方程的贡献相对比较大。

范德华能的量级^[9]

$$E_{vdW} \propto \frac{AL}{D^{3/2}} r_1^{1/2} \quad (3-27)$$

碳纳米管的弯曲能量的量级

$$E_{bending} \propto EI \int_0^L \left(\frac{d^2 u}{dx^2} \right)^2 dz \propto Er_1^4 \left(\frac{D}{L^2} \right)^2 L = Er_1^4 \frac{D^2}{L^3} \quad (3-28)$$

于是有

$$\frac{E_{vdW}}{E_{bending}} \propto \frac{AL}{D^{3/2}} r_1^{1/2} \frac{L^3}{Er_1^4 D^2} = \frac{AL^4}{E(r_1 D)^{7/2}} \propto \eta \quad (3-29)$$

这里 η 给出的是范德华能和弯曲能比值的量级估计，而不是准确的比值，因为碳纳米管的特征参数壁厚并没有出现在参数 η 中。

同样，无量纲化后的边界条件变为

$$U_1(0) = 0, U_1'(0) = 0, U_1''(1) = 0, U_1'''(1) = 0 \quad (3-30)$$

$$U_2(0) = 0, U_2'(0) = 0, U_2''(1) = 0, U_2'''(1) = 0 \quad (3-31)$$

3.3.2 Galerkin 方法

由于获得解析解的困难，下面我们用Galerkin方法来求解非线性方程（3-24）和（3-25）。

首先将 U_1 和 U_2 进行如下形式的展开。

$$U_1(\xi) = \sum_{i=1}^N a_i \phi_i(\xi) \quad (3-32)$$

$$U_2(\xi) = \sum_{i=1}^N b_i \phi_i(\xi) \quad (3-33)$$

其中 N 为模态数， a_i ， b_i 为待定系数， $\phi_i(\xi)$ 是Craig和Chang^[15]给出的悬臂梁形函数。Dowell^[16]和Dugundji^[17]给出了渐进估计和简单表达式。将（3-32）和（3-33）式代入（3-24）和（3-25）式。用 $\phi_i(\xi)$ 乘以（3-24）和（3-25）式，然后从0到1积分得到

$$\left. \begin{aligned}
 & \int_0^1 \phi_1 \left\{ \sum_{i=1}^N a_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_2^2 + 1)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N a_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_2^4 - 1} F_{vdW} \right\} d\xi = 0 \\
 & \int_0^1 \phi_2 \left\{ \sum_{i=1}^N a_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_2^2 + 1)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N a_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_2^4 - 1} F_{vdW} \right\} d\xi = 0 \\
 & \dots\dots\dots \\
 & \int_0^1 \phi_N \left\{ \sum_{i=1}^N a_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_2^2 + 1)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N a_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_2^4 - 1} F_{vdW} \right\} d\xi = 0 \\
 & \int_0^1 \phi_1 \left\{ \sum_{i=1}^N b_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_3^2 + R_4^2)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N b_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_4^4 - R_3^4} F_{vdW} \right\} d\xi = 0 \\
 & \int_0^1 \phi_2 \left\{ \sum_{i=1}^N b_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_3^2 + R_4^2)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N b_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_4^4 - R_3^4} F_{vdW} \right\} d\xi = 0 \\
 & \dots\dots\dots \\
 & \int_0^1 \phi_N \left\{ \sum_{i=1}^N b_i \phi_i^{(4)} - \left[\frac{2}{(R_3^2 + R_4^2)\beta^2} \int_0^1 \left(\sum_{i=1}^N b_i \phi_i' \right)^2 d\xi \right] \sum_{i=1}^N b_i \phi_i'' + \frac{\eta}{R_4^4 - R_3^4} F_{vdW} \right\} d\xi = 0
 \end{aligned} \right\} \quad (3-34)$$

这是一个 $2 \times N$ 个方程组成的方程组，有 $2 \times N$ 个未知数（ $a_i, b_i, i = 1, N$ ），利用Newton-Rhapson方法来求解。

3.3.3 计算结果分析

由于大多数研究者^[18]采用1 TPa和0.34 nm作为单壁碳纳米管的杨氏模量和壁厚，如果没有特殊说明，下面的算例均使用这两个值作为材料常数。

图3-4给出了算法收敛性分析。当两根碳纳米管间距离 $D = 50$ nm，半径 $r_1 = r_3 = 1.33$ nm，杨氏模量 $E = 1$ TPa，碳纳米管壁厚 $t = 0.34$ nm，模态数分别选取1, 3, 5时，吸合参数 η 为35, 40, 40.5。继续提高模态数时，吸合参数 η 趋近于40.5。本章中所有的算例都采用的是5模态。前面我们提到过吸合参数 η 表示的是范德华能和弯曲能比值的量级。由（3-24）式中 η 的定义可知，改变Hamaker常数 A ，或者碳纳米管长度 L ，或者杨氏模量 E ，或者碳纳米管的内径 r_1 ，或者两根碳纳米管中线的距离 T ，都可以改变 η 值。如果碳纳米管的材料参数（ A, L, E, r_1 ）保持不变，那么改变 η 的直接方法就是改变两根碳纳米管中线的距离 T 。图4中的两根碳纳米管有相同的内径，壁

厚, 长度和杨氏模量, 所以 U_1 和 U_2 的值相同。虽然继续提高模态数时, 吸合参数 η 会趋近于某个值, 但是发生吸合时的碳纳米管端部挠度并不趋近于某一个固定值。当系统达到吸合点时, 曲线的斜率急剧增长。当斜率趋近于无限时, 吸合就发生了^[19]。这也是用数值方法找到吸合位移的困难所在。在吸合点附近, η 微小的变化都会引起碳纳米管位移 $U_i (i=1,2)$ 巨大的变化。临界碳纳米管位移 $U_i (i=1,2)$ 极大地依赖于 η 。图5给出图4中临界吸合参数 $\eta = 40.5$ 时, 碳纳米管中线的挠度曲线。

图3-6给出的是两个不同半径 ($r_1 = 1.33 \text{ nm}$, $r_3 = 2.63 \text{ nm}$) 的碳纳米管端部位移随吸合参数变化而变化的曲线。在这个系统中, 作用在两根碳纳米管上的范德华力大小相同, 方向相反, 大半径的碳纳米管因为弯曲刚度大, 所以范德华力引起的挠度就小。图3-7给出了图3-6中吸合参数 $\eta = 66.6$ 时, 两根碳纳米管中线的挠度曲线。

图3-8给出了对于相同内径碳纳米管, 参数 β 和吸合参数 η 随着距离 D 改变而变化的情况。在这个算例中, 碳纳米管的内径 r_1, r_3 被选取为 2.63 nm , 1.33 nm ^[20], 0.28 nm ^[21], 0.18 nm ^[22], 管间距离 D 从 50 nm 变化到 780 nm 。 β 随着 D 增大单调减小, 而 η 不。

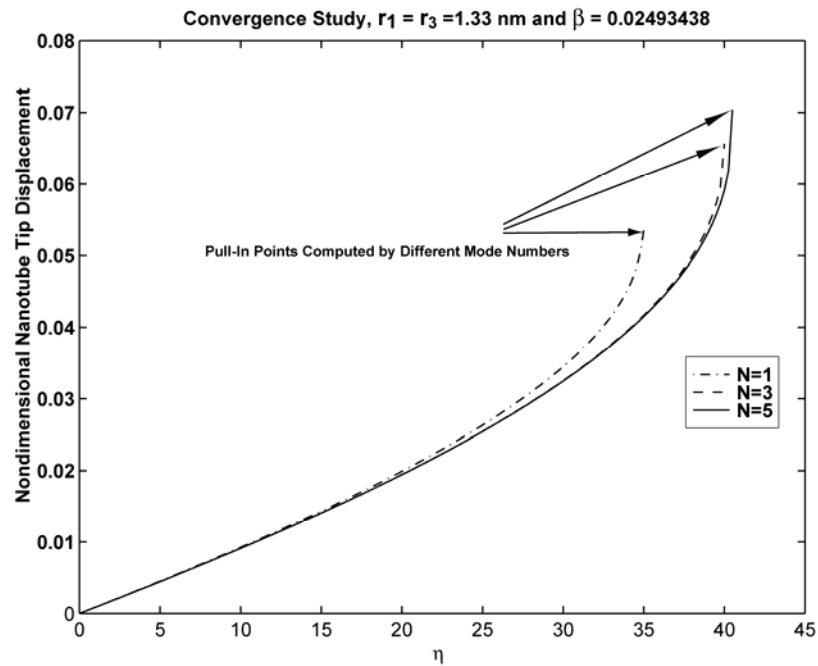


图3-4 收敛性分析
Fig.3-4 Convergence study

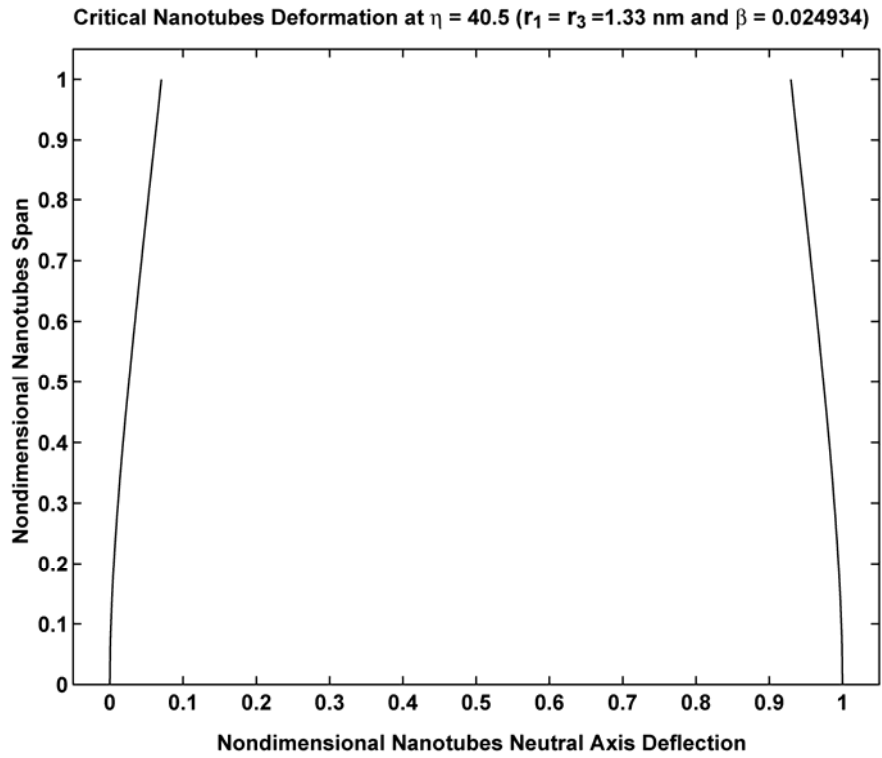


图3-5 两根碳纳米管中轴线挠度曲线

Fig.3-5 The two nanotubes' neutral axes deflection at the pull-in

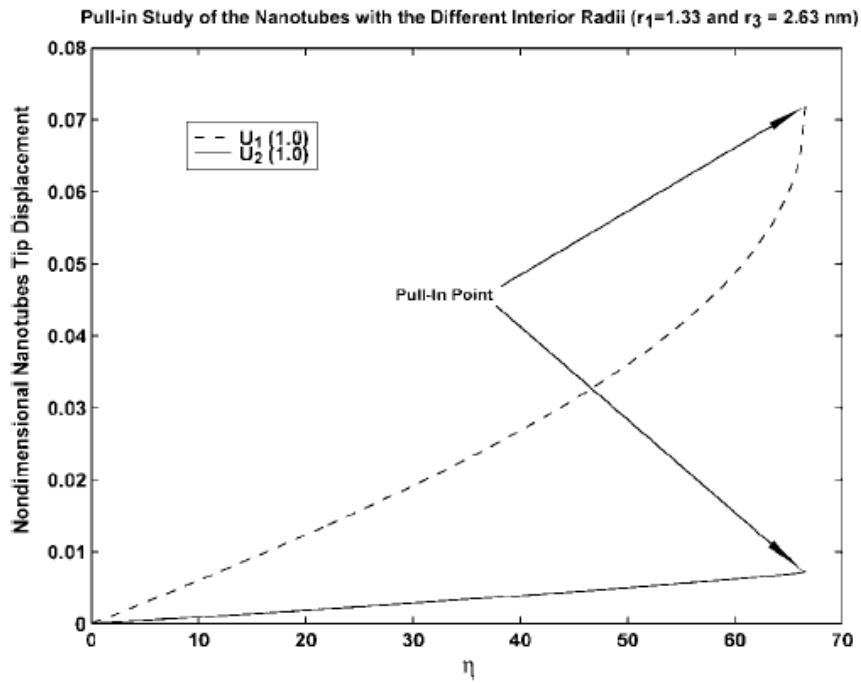


图3-6 不同半径碳纳米管的吸合

Fig. 3-6 Pull-in study of two nanotubes with different interior radii

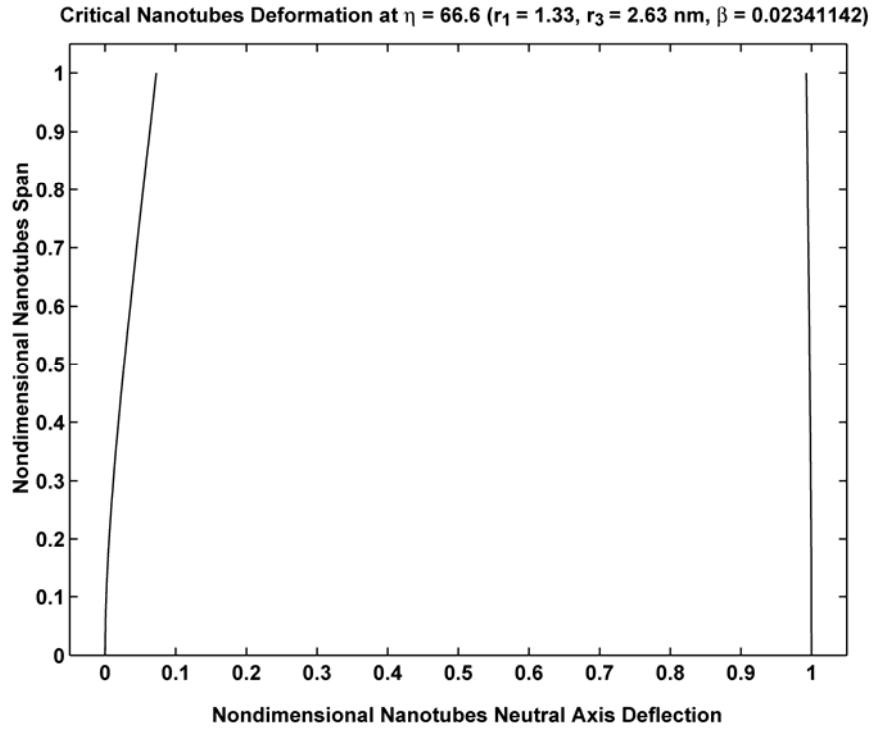


图3-7 不同半径两根碳纳米管中线的挠度曲线

Fig. 3-7 The two neutral axes pull-in deflection of the nanotubes with different interior radii.

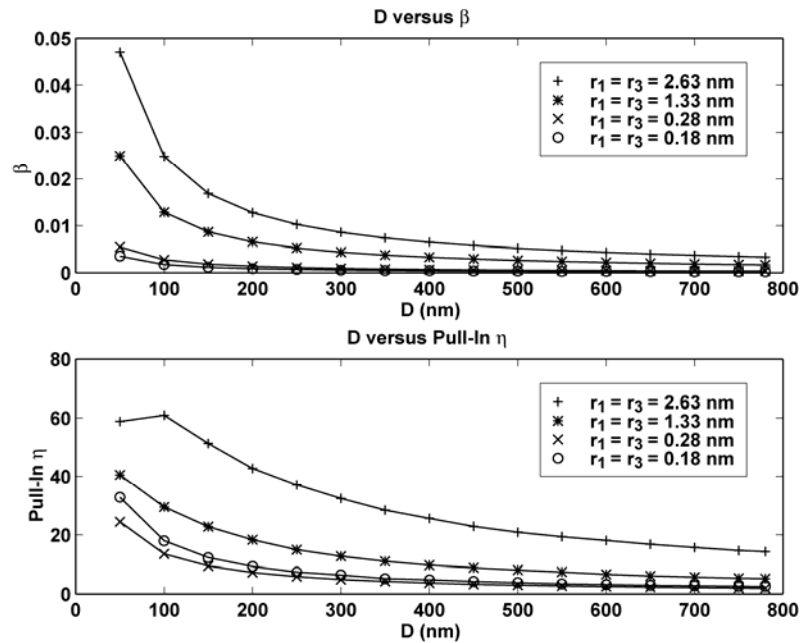


图3-8 相同内径下, 参数 β 和 η 与 D 关系

Fig. 3-8 β and pull-in η for the two nanotube system with the same interior radii as D changes

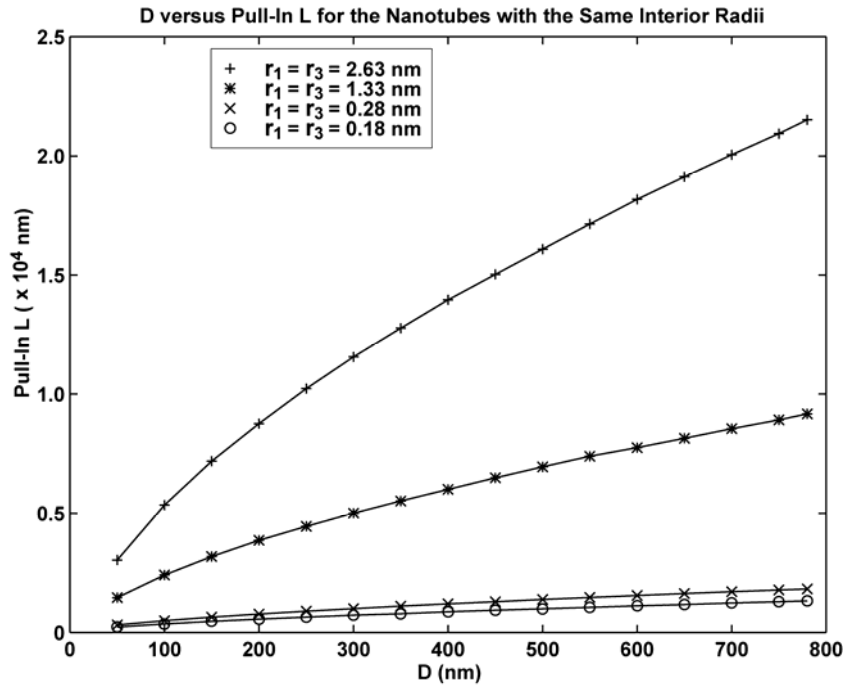


图3-9 相同半径下，吸合长度与距离的关系

Fig.3-9 Pull-in nanotube length L for the two nanotube system with the same interior radii as D changes

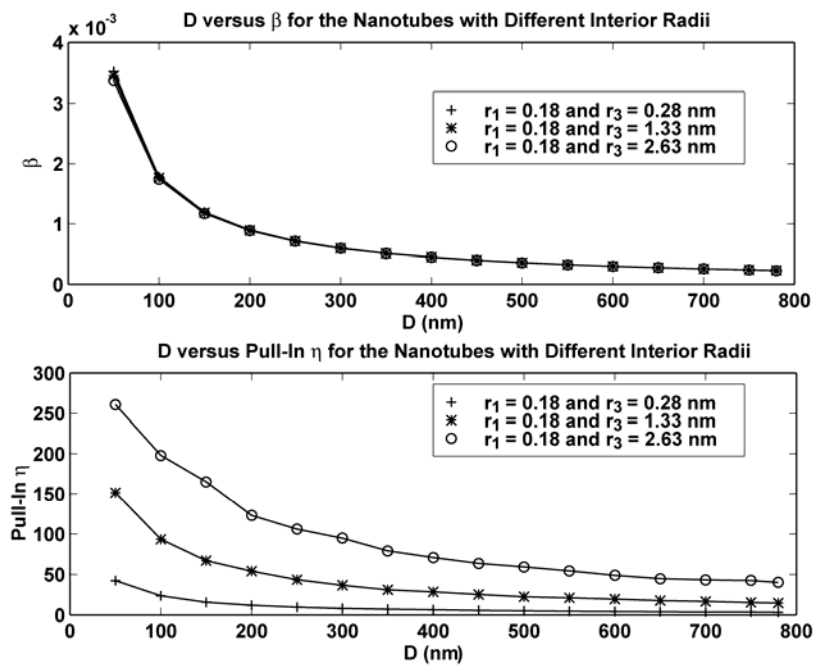


图3-10 不同内径下，参数 β 和 η 与 D 关系

Fig. 3-10 β and pull-in η for the two nanotube system with the different interior radii as D changes

图3-9计算了4种相同直径的碳纳米管的临界吸合长度 L 与管间距离 D 关系。这里 Hamaker 常数 $A = 23.8 \times 10^{-2} \text{ J}^{[23]}$ 。显然，临界吸合长度 L 随着距离 D 增长而单调增加。当 D 增大时，范德华力减小，而碳纳米管壁厚，内径并不改变，即碳纳米管的弯曲刚度并不变，所以增加碳纳米管的长度是唯一使系统发生吸合的途径。这相当于提高了整个系统的柔度。

图3-10给出了对于不同内径碳纳米管，参数 β 和吸合参数 η 随着距离 D 改变而变化的情况。在这个算例中，固定 $r_1 = 0.18 \text{ nm}$ ， r_2 则分别选取 0.28 nm ， 1.33 nm ， 2.63 nm 。图3-11给出了吸合参数 η 和吸合长度 L 的关系。

虽然大多数研究者采用 $E = 1 \text{ TPa}$ 和 $t = 0.34 \text{ nm}$ 作为单壁碳纳米管的材料常数，但仍有人持不同意见^[24, 25, 26]，他们建议应该采用 $E = 5 \text{ TPa}$ 和 $t = 0.07 \text{ nm}$ 作为单壁碳纳米管的材料常数。图3-12给出了相同半径 $r_1 = r_3 = 1.33 \text{ nm}$ ，杨氏模量和厚度不同时，吸合长度 L 和管间距离 D 之间的关系曲线。

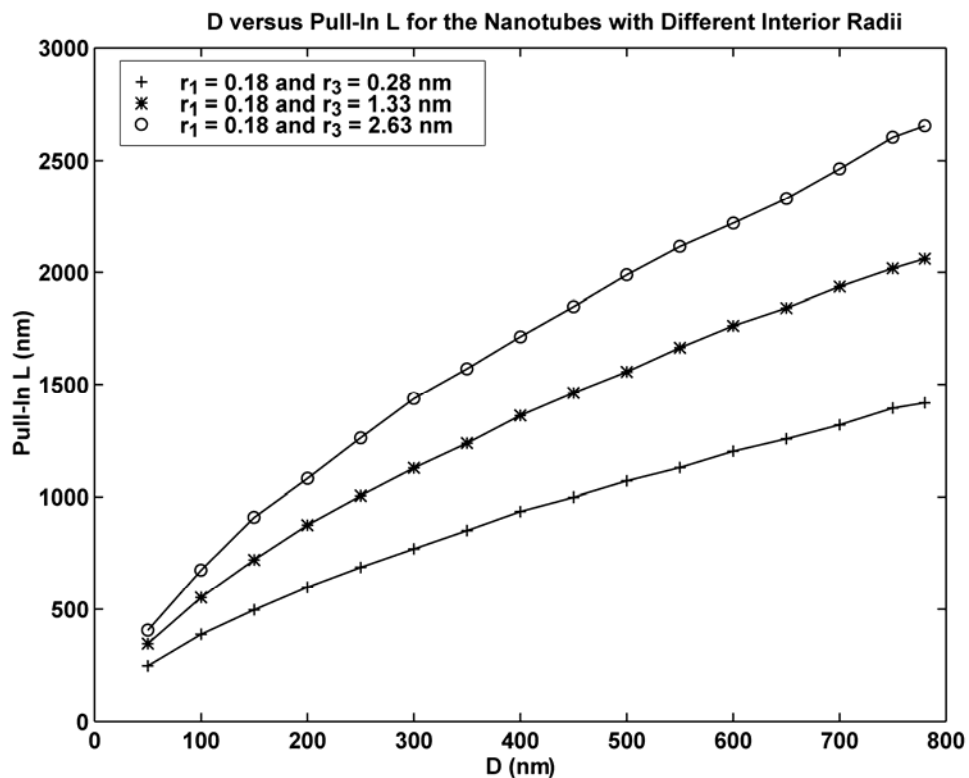


图3-11 不同半径碳纳米管的吸合长度与距离的关系曲线

Fig. 3-11 Pull-in nanotube length L for the two nanotube system with the different interior radii as D changes

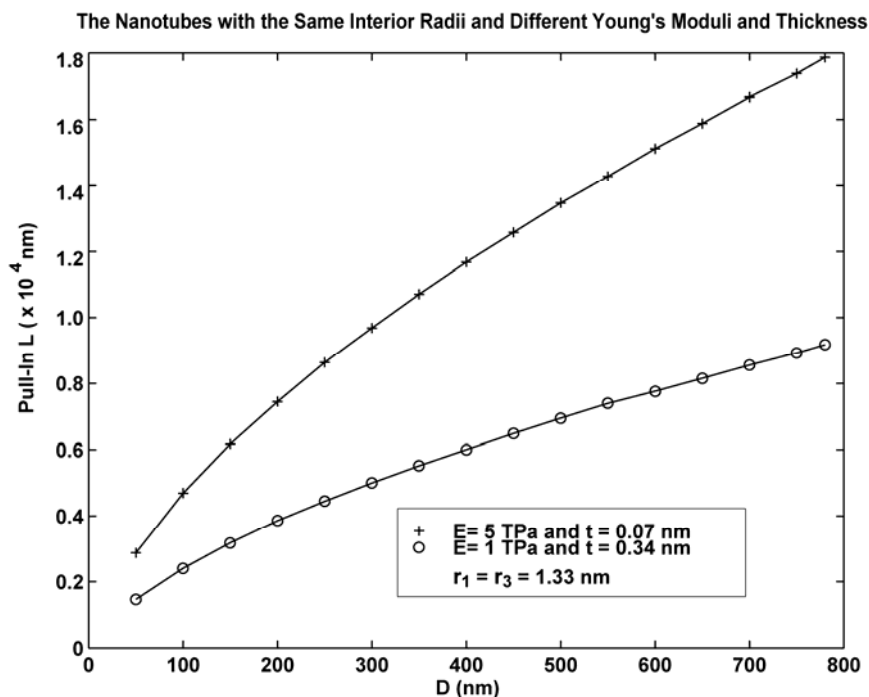


图3-12 不同材料常数的对比

Fig. 3-12 Comparison of the pull-in nanotube length L as D changes for 2 sets nanotubes with the same interior radii

计算结果与文献[4]中观察到的现象一致。当碳纳米管比较长时，系统的范德华力比较大，已经发生吸合的碳纳米管，即使撤销施加的外加电场，仍然保持吸合状态，说明此时碳纳米管间的范德华力大于它们的弹性恢复力，也大于碳纳米管处于原始分开状态时的范德华力。而当碳纳米管比较短时，系统的范德华力较小，就需要更大的驱动力，临界吸合电压就会变大，撤掉外加电场后，碳纳米管自动恢复到原来直立状态，此时碳纳米管的弹性恢复力大于它们之间的范德华力。

3.4 本章小结

碳纳米管由于其独特的性质，成为NEMS系统中结构功能元件的一个极佳选择。本章首先简要介绍了碳纳米管在NEMS，特别是在纳米镊子中的应用，然后介绍了NEMS系统通常要涉及到的范德华力和Casimir力，最后对基于碳纳米管的纳米开关/镊子在纯范德华力作用的吸合失稳进行了分析。利用大变形理论，通过分析碳纳米管轴线挠度的斜率来确定吸合点，对碳纳米管间的距离，内径，吸合长度等进行了详细分析，为基于碳纳米管的NEMS结构设计提供参考和指导。由于在范德华力的推导过

程中没有考虑碳纳米管层间的相互作用力，所以应用到多壁碳纳米管时，需要进行修改。

参考文献

- [1] Kim P and Lieber C M. Nanotube nanotweezers. *Science*, 1999, 286: 2148-2150
- [2] Akita S, Nakayama Y, and Mizooka S, et al. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope. *Applied Physics Letters*, 2001, 79: 1691-1693.
- [3] Jang J E, Cha S N and Choi Y et al. Nanoelectromechanical switches with vertically aligned carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 2005, 87: 163114-3
- [4] Hwang H J and Kang J W. Carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switch. *Physica E*, 2005, 27: 163-175.
- [5] Kong J, Franklin N R and Zhou C. Nanotube molecular wires as chemical sensors. *Science*, 2000, 287: 622-625.
- [6] Fennimore A M, Yuzvinsky T D and Han W Q, et al. Rotational actuators based on carbon nanotubes. *Nature*, 2003, 424: 408-410.
- [7] Buks E and Roukes M. Stiction adhesion energy and casimir effect in micromechanical systems. *Physical Review B*, 2001, 63: 7-13.
- [8] Lin W H and Zhao Y P. Dynamics behavior of nanoscale electrostatic actuators *Chinese Physics Letters*, 2003, 20: 2070-2073
- [9] Isrealachvili J N. Intermolecular and surface forces (Second edition). Academic Press, 1992.
- [10] 周公度 段连运 结构化学基础（第三版），北京，北京大学出版社，2002.
- [11] Lamoreaux S K. Demonstration of the Casimir force in the 0.6 to 6 μm range. *Physical Review Letters*, 1997, 78: 5-8.
- [12] Mohideen U and Roy A. Precision measurement of the Casimir force from 0.1 to 0.9 mm, 1998, 81: 4549-4552.
- [13] Dequesnes M, Rotkin S V and Aluru N R. Calculation of pull-in voltages for carbon-nanotube-based nanoelectromechanical switches, *Nanotechnology*, 2002, 13: 120-131.
- [14] McDonald P H, Jr. Nonlinear dynamic coupling in a beam vibration. *Journal of*

- Applied Mechanics, 1955, 22: 573-578.
- [15] Chang T C and Craig R R, Jr. Normal modes of uniform beams. J. Eng. Mech., Div ASCE, 1969, 95: 1027-1031
- [16] Dowell E H. On asymptotic approximations to beam model shapes. Journal of Applied Mechanics, 1984, 51: 439
- [17] Dugundji J. Simple expression for higher vibration modes of uniform Euler beams. AIAA Journal, 1988, 26(8): 1013-4
- [18] Ru C Q. Elastic models for carbon nanotubes. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology (American Scientific Publishers), 2004, 2: 731-744.
- [19] Zhang X M, Chau F S, Quan C, et al. A study of the static characteristics of a torsional micromirror. Sensors and Actuators A, 2001, 90: 73-81.
- [20] Lebedkin S, Schweiss P, Renker B, et al. Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization. Carbon, 2002: 40 417-423.
- [21] Strong K L, Anderson D P, Lafdi K, and Kuhn J N. Purification process for single-wall carbon nanotubes. Carbon. 2003, 41: 1477-1488.
- [22] Ajayan P M and Iijima S. Smallest carbon nanotube Nature, 1992, 358: 23.
- [23] Peukert W, Mehler C and Gotzinger M. Novel concepts for characterisation heterogeneous particulate surfaces. Applied Surface Science, 2002, 196: 30-40.
- [24] Yakobson B I, Brabec C J and Bernholc J. Nanomechanics of carbon tubes: Instability beyond linear response. Physical Review Letters, 1996, 76: 2511-4.
- [25] Zhou X, Zhou J J and Ou-Yang Z C. Strain energy and Young's modulus of single-wall carbon nanotubes calculated from electronic energy-band theory. Physics Review B, 2000, 62: 13692-6.
- [26] Vodenitcharova T and Zhang L C Effective wall thickness of a single-walled carbon nanotube Physics Review B, 2003, 68: 165401.

第四章 一类微/纳尺度杂交强化复合材料的制备

理论计算表明,碳纳米管的力学性能明显优于其它的晶须材料,具有很高的轴向强度和刚度。碳纳米管的中空无缝结构使其具有较低的密度和良好的结构稳定性,使碳纳米管在复合材料领域具有诱人的前景。

根据基体的不同,碳纳米管复合材料可以分为

- 1) 聚合物基复合材料;用来增加或者改善聚合物功能,或者提高聚合物的强度。
- 2) 金属基复合材料;用来提高金属的强度、硬度、耐摩擦、磨损性能以及热稳定性。
- 3) 陶瓷基复合材料;用来提高陶瓷的韧性、强度以及热传导和控制电阻等。

根据功能的不同,碳纳米管复合材料又可以分为

- 1) 功能复合材料;如导电复合材料。
- 2) 结构复合材料;用来提高强度、刚度等。

通常的复合材料,在增强体加入后,要么只能增加或改善原材料的功能,要么只提高原始材料的结构性能,很少有同时改善功能和结构的。碳纳米管则是少有的同时改善功能和结构的增强体。与金属基体和陶瓷基体相比,聚合物基体的复合材料具有更容易操作,制作成本更低,用途更广泛,因此有最多的人在研究聚合物基体的碳纳米管增强复合材料。本章和下一章的工作就集中于聚合物基体的碳纳米管增强复合材料。

4.1 碳纳米管增强复合材料的制备研究进展

碳纳米管复合材料的研究起源于Ajayan^[1]等人,他们把碳纳米管和环氧树脂混合,通过切割得到了碳纳米管排列整齐的复合材料,测量了该复合材料的力学性能,但结果很不理想。随后大量的制备实验涌现,比如将多壁或单壁碳纳米管加入金属基体,加入陶瓷基体或者加入聚合物基体,但都没有很成功地实践。

通常多壁碳纳米管都相互缠绕,而单壁碳纳米管通常以束形式存在。单壁碳纳米管束内管之间只有很弱的范德华力作用,很容易滑动。另外碳纳米管表面非常平滑,有很强的惰性,与基体之间的作用力很弱。大批量地制备纯净碳纳米管,尤其是单壁碳纳米管的技术仍然不成熟,制备成本仍偏高。

因此目前主要有4个因素制约着碳纳米管复合材料的发展

- 1) 碳纳米管的分散;
- 2) 碳纳米管的对齐;
- 3) 碳纳米管与基体间的界面强度;
- 4) 碳纳米管的价格。

在这些因素中,分散性是最为基本的。理想的分散效果为:碳纳米管均匀地分散到基体内,而且每根都被聚合物包覆。这是为了更有效地传输应力到碳纳米管,同时也可以使得应力分布更均匀。碳纳米管的对齐相对来讲显得次要一些,因为对齐并不总是好事。对齐造成的是非常强的材料性质各向异性,这对块体材料来讲恰恰是需要避免的。对于纤维增强材料来讲,界面强度是一个非常重要的参数,它控制着从基体向碳纳米管传递的最大应力。

为了克服这些因素,人们付出了许多努力。目前通用的三种用来制备聚合物基复合材料的方法是溶液混和,融化搅拌和实时原位聚合^[2]。溶液混和法,是将碳纳米管与聚合物溶液混和,然后再将溶剂蒸发得到复合材料薄膜。融化搅拌是用来处理不溶性聚合物的,尤其是热塑性聚合物。这个方法利用的是热塑性聚合物在升温时会软化,超过融化温度时变成液体的性质,优点是快速,简单。这种方法最适合用来制作纤维型复合材料。实时原位聚合法的优点是可以将聚合物分子嫁接到碳纳米管的管壁上,形成更强的界面。这种方法适用于多数聚合物基体,特别适合于不溶性和热不稳定的聚合物。

为了实现更好的分散,高能超声波和表面活性剂是最常用的方法。为了得到对齐的碳纳米管,人们采取电泳^[3],挤压成型^[1],拉伸成型^[4]等方法。为了提高碳纳米管与基体之间的界面强度,表面改性^[5]和掺杂^[6]也是解决问题的办法。到目前为止,CVD法似乎是最有可能实现大量生产,降低生产成本的一个办法。

从上面的分析可以知道,为了得到获得强度和刚度都比较好的纳米复合材料,必须对齐碳纳米管,并有一个相对比较大的含量。碳纳米管必须足够长,并且半径不能太小。小半径虽然有增加了碳纳米管与基体的界面面积的好处,但导致裂纹界面缺陷的可能性非常高。

最近人们对碳纳米管的杂交结构研究逐渐兴起。Thostenson等人^[7]将碳纳米管生长在分布有催化剂的碳纤维表面,Ci等人^[8]在SiC颗粒上生长出碳纳米管阵列,Agrawal等人^[9]在微米和纳米尺度的SiO₂球形颗粒上生长碳纳米管,他们都采用的是CVD生长方法。Thostenson等人和Ci等人分别将制备好的杂交结构进一步做成复合材料,他们的实验结果表明碳纳米管的存在使得界面强度得到不同程度的提高。

碳纳米管在基体内的分散性一直是制备碳纳米管复合材料的一个难题。为了提高

碳纳米管的分散性，我们选用平均直径为4微米的SiC颗粒作为碳纳米管的载体，帮助实现碳纳米管在基体内的有效分散。

4.2 碳纳米管的制备

目前虽然碳纳米管制备方法^[10-12]多种多样，但大量可控地制备需要的碳纳米管仍然是个挑战，原因在于碳纳米管的生长机理仍然不太清楚。由于单壁碳纳米管的半径很小，石墨片层卷曲的曲率大，其生长条件比多壁碳纳米管更苛刻一些，要求催化剂的粒径更小，反应温度更高。随着时间的推移，碳纳米管制备的方法在不断的发展和改进，参数（半径，手性，长度）可控，高纯度，大规模生产，阵列或非阵列生长是制备方法的发展目标。虽然新的制备方法在不断的出现，但最常用的还是电弧放电法（Arc discharge method），激光蒸发法（Laser furnace method）和化学气相沉积法（Chemical vapor deposition）3种制备方法。下面简单介绍这几种方法，文献[11]和[12]对它们进行了较为详细的介绍，请参阅。

4.2.1 电弧放电法

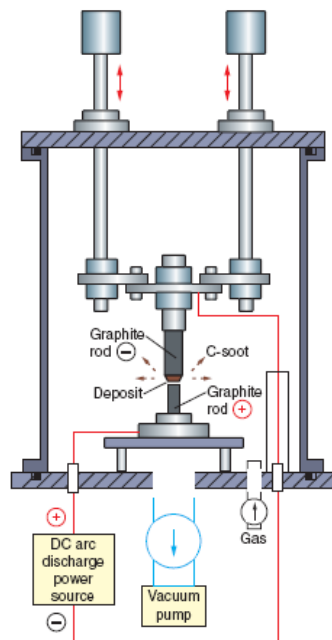


图4-1 电弧放电法装置的示意图^[11]

Fig 4-1 Schematic diagram of arc-discharge apparatus^[11]

电弧放电法是最先被用来制备碳纳米管的方法。1991年日本物理学家饭岛澄男就是从电弧放电法生产的碳纤维中首次发现碳纳米管的。电弧放电法的具体过程是：将石墨电极置于充满氦气或氢气的反应容器中，在两极之间激发出电弧，此时温度可以达到4000度左右。在这种条件下，石墨会蒸发并进行结构重排，生成的产物有富勒烯（ C_{60} ）、无定型碳和单壁或多壁的碳纳米管。通过控制催化剂和容器中的氢气含量，可以调节几种产物的相对产量。

使用这一方法制备碳纳米管技术上比较简单，但是生成的碳纳米管与 C_{60} 等产物混杂在一起，很难得到纯度较高的碳纳米管，并且得到的往往都是多层碳纳米管，而实际研究中人们往往需要的是单层的碳纳米管。用电弧放电法还很难获得碳纳米管阵列，并且是所有制备方法中，温度最高的，消耗能耗最大的。

4.2.2 激光蒸发法

激光蒸发法最初是用来生产碳簇和超细颗粒的，Smalley研究组把这个技术发展用来制备富勒烯和碳纳米管。它是将一根金属催化剂/石墨混合的石墨靶放置在一长形石英管中间，该管则置于一加热炉内。当炉温升到1200℃时，将惰性气体充入管内，由激光束蒸发石墨靶，流动的氦气将产物沉积到水冷铜柱上。激光蒸发法制备碳纳米管的基本实验装置如图4-2。

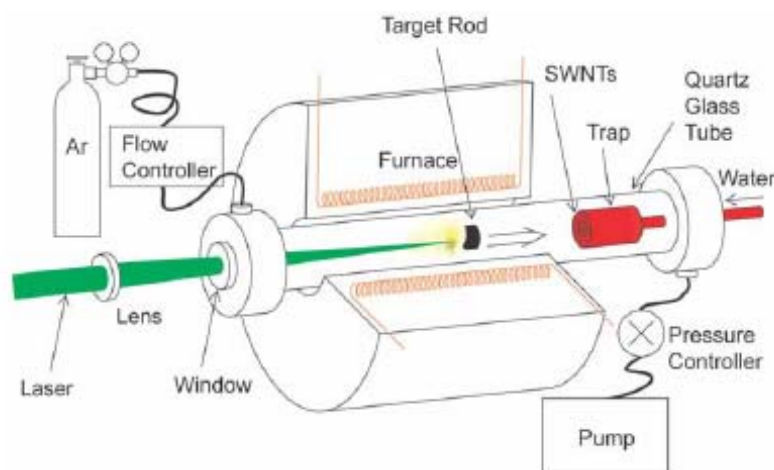


图4-2 激光蒸发法装置的示意图^[11]

Fig 4-2 Schematic diagram of laser furnace apparatus^[11]

用上述方法制备碳纳米管的过程中，随着石墨的蒸发，金属/石墨靶的表面会产

生金属富集，致使碳纳米管的产率降低，Yudasaka^[13]对此进行了改进，将金属/石墨混合靶改为纯过渡金属或其合金及纯石墨两个靶。将两靶对向放置，并同时受激光照射。这样可以消除因石墨挥发而导致靶表面金属富集引起的产量下降。

4.2.3 化学气相沉积法

化学气相沉积法，或称为碳氢气体热解法，早在1956年就被用来生产碳纤维。根据催化剂引入方式的不同，化学气相沉积法可以分为两种：基种催化裂解法（简称基种法）和浮动催化裂解法（简称浮动法）。

基种法是把催化剂颗粒预先分散在集体上，气相生长碳纳米管是在基体上进行的。浮动法一般采用铁的有机金属化合物为催化剂原料，有机金属化合物和碳氢化合物一同引入。在一定温度下，有机金属化合物分解出铁原子并聚集成一定大小的颗粒。碳氢化合物在催化剂颗粒上吸附，分解、扩散并析出碳纳米管。

化学气相沉积法的三个主要参数是碳氢化合物，催化剂和生长温度。经验表明，在低温（600—900℃）时，生长的是多壁碳纳米管，在高温（900—1200℃）时，生长的是单壁碳纳米管。这种方法突出的优点是残余反应物为气体，可以离开反应体系，得到纯度比较高的碳纳米管，同时温度亦不需要很高，相对而言节省了能量。跟电弧放电法和激光蒸发法相比，化学气相沉积法具有简单，经济，可以大量生产的优点。化学气相沉积法为碳纳米管的工业化生产奠定了基础。

目前这种方法的主要研究方向是希望通过控制模板上催化剂的排列方式来控制生成的碳纳米管的结构，已经取得了一定进展。

4.3 SiC/CNT 结构的制备

因为碳纳米管的基体的分散性一直是一个难题。为了提高碳纳米管的分散性，我们选用平均直径为4微米的SiC颗粒作为碳纳米管的载体。

SiC已成为人们广为利用的非氧化物陶瓷材料。因其低密度，高强度，高硬度、耐热性、抗氧化性、耐腐蚀性，高热导率，低热膨胀率，它已被确认为一种磨料、耐火材料、电热元件、黑色有色金属冶炼等用的原料。现在又被应用在机械工程中的结构件和化学工程中的密封件等。并已被世人证明这种材料用在包括腐蚀、磨蚀和高温以及航天等极端条件下是非常成功的。图4-3是SiC/CNT杂交强化的复合材料的示意图。

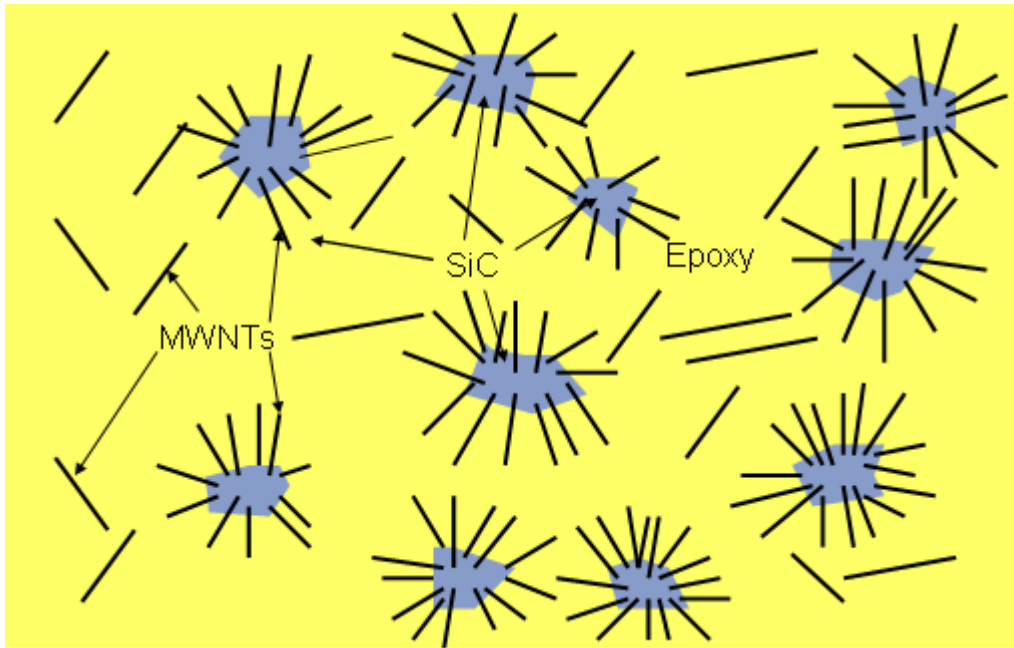


图4-3 SiC/CNT杂交强化复合材料的示意图

Fig.4-3 Schematic diagram of SiC/CNT reinforced hybrid composite

SiC/CNT是采用流动化学气相沉积法制备的，实验装置见图4-4。碳源采用的是二甲苯（Xylene），催化剂是二茂铁（Ferrocene），生长温度是600—800℃。通过改变催化剂浓度，气流速度，以及温度等条件，可以制备出不同形貌的碳纳米管。SiC/CNT和复合材料的制备都是在法国中央理工学校（Ecole Centrale Paris）的MSSMat (Soil, Structure and Material Mechanics Laboratory)实验室进行的。

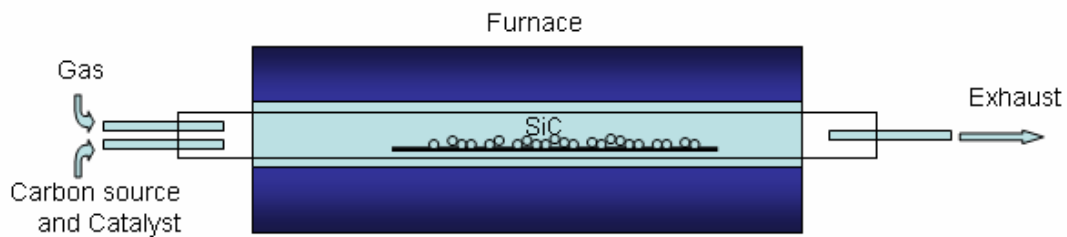


图4-4 化学气相沉积法装置的示意图

Fig. 4-4 Schematic diagram of CVD apparatus

图4-5给出实验中使用的SiC颗粒SEM图，可以看出SiC颗粒本身形状很不规则，

有很多不规则的平面。图4-6给出的是生长了多壁碳纳米管的SiC颗粒。

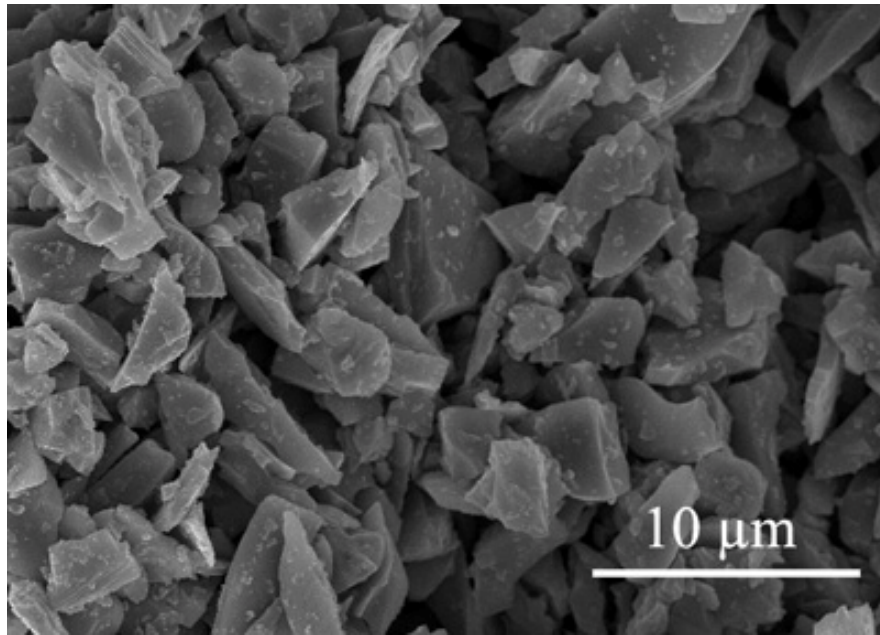


图4-5 SiC颗粒的SEM图像

Fig. 4-5 SEM image of SiC particle

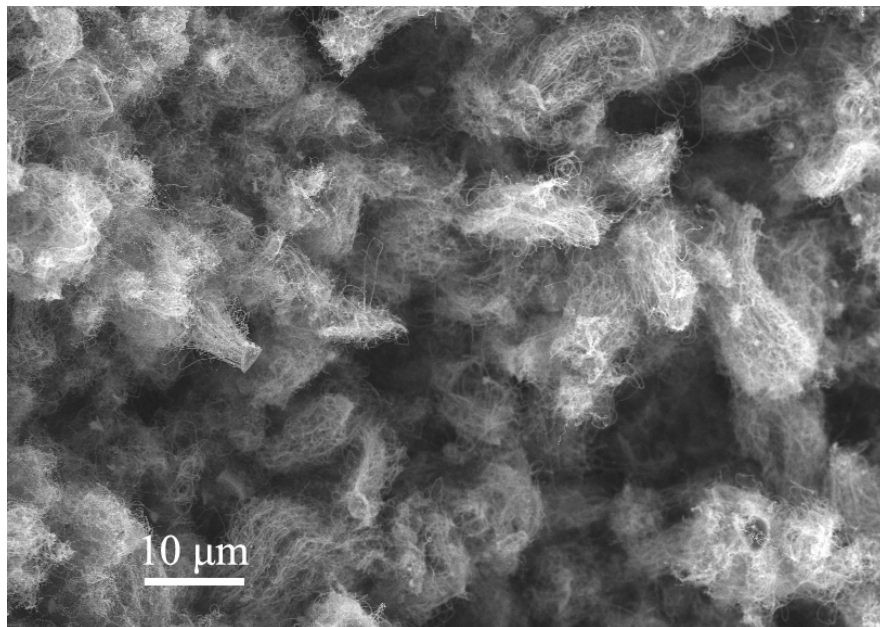


图4-6 SiC/CNT的SEM图像

Fig. 4-6 SEM image of SiC/CNT

图4-7到图4-9给出几个生长了单壁碳纳米管的SiC的放大图像，从这几个图中可以看到碳纳米管阵列垂直生长于SiC颗粒的平面。

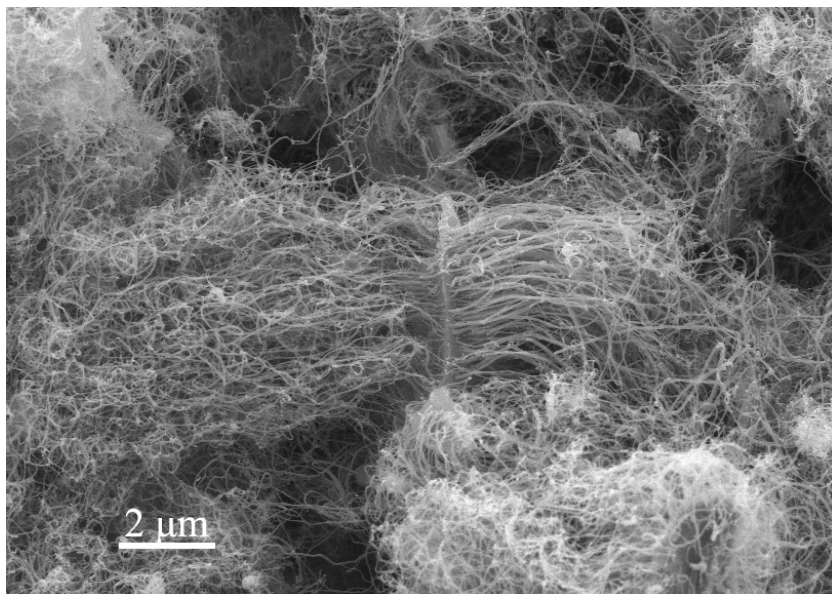


图4-7 放大的SiC/CNT的SEM图像

Fig. 4-7 Enlarged SEM image of SiC/CNT

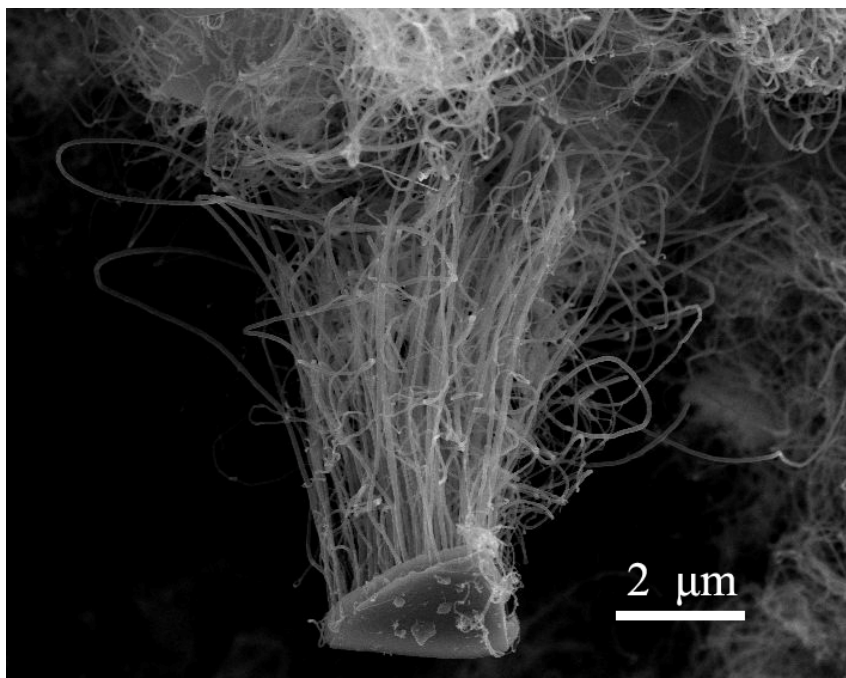


图4-8 放大的SiC/CNT的SEM图像

Fig. 4-8 Enlarged SEM image of SiC/CNT

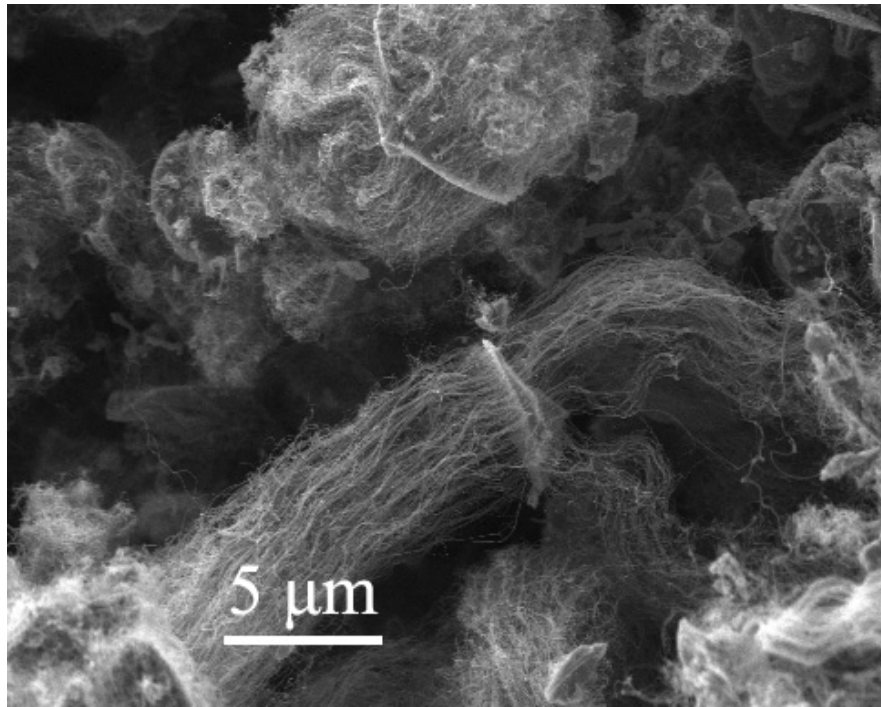


图4-9 放大的SiC/CNT的SEM图像
Fig. 4-9 Enlarged SEM image of SiC/CNT

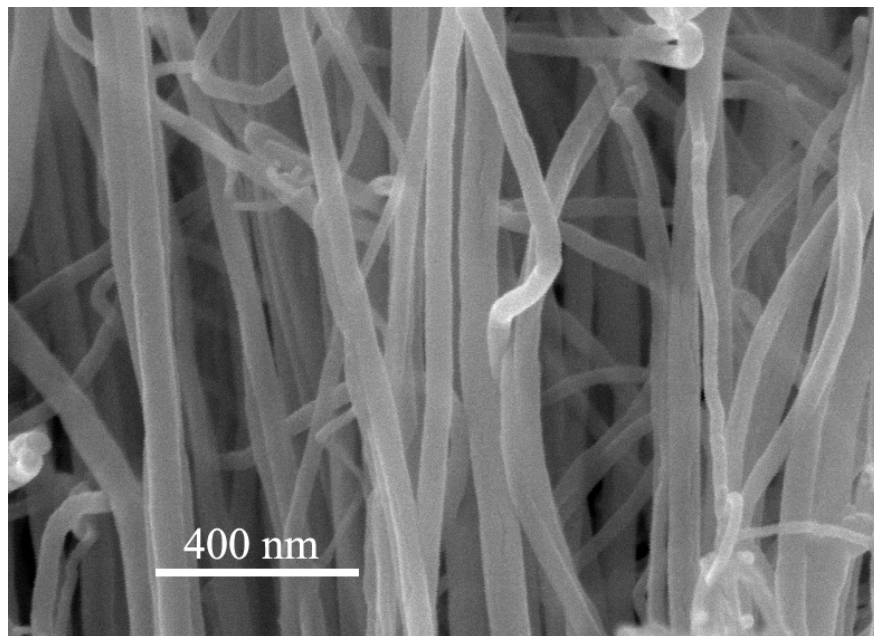


图4-10 放大的多壁碳纳米管的SEM图
Fig. 4-10 Enlarged SEM image of MWNTs

图4-10给出的是生长出来的碳纳米管放大图，他们的长度在10-20 μm ，直径在20-50 nm。从这些SEM图片中可以看出，生长出来的单壁碳纳米管并不完全是直的，中间有很多波纹状起伏，有些碳纳米管甚至折叠和缠绕在别的碳纳米管上。也不是所有的SiC颗粒的所有平面上都生长有碳纳米管。为了确定生长好SiC/CNT中SiC和碳纳米管的比例，我们通过在空气中加热SiC/CNT的办法，得到SiC和CNT的质量比大概为 $3 \pm 0.2:1$ 。SiC和多壁碳纳米管密度分别为 3.2 g/cm^3 ， $1.8-2 \text{ g/cm}^3$ ，因此实验中制备的SiC和碳纳米管的体积比约为2:1。

4.4 杂交增强复合材料的制备

4.4.1 模具的准备

制备复合材料前，首先是模具的准备。我分别选择硅橡胶和金属做模具。这两种材料各有它的特点。使用硅橡胶制作模具，制备的试样非常容易从模具中取出，但不足的是硅橡胶多次受热后容易变形，需要重新制作模具。金属模具的优点是不易变形，重复使用率高，缺点是试样比较难脱模。最后使用最多的是硅橡胶模具。



图4-11 粘好塑料棒的盒子

Fig. 4-11 Box with plastic bars adhered in

硅橡胶模具的做法如下：

- 1) 选择直径合适的塑料棒，切割成需要的长度，端部打磨光滑平整；
- 2) 将加工好的塑料棒如图4-11所示粘到事先准备好的盒子里；
- 3) 将计算好体积的硅橡胶的液体胶料和固化剂按一定比例均匀搅拌10分钟，倒入准备好的盒子中；
- 4) 放进真空箱，抽真空脱除混合时进入的气泡，然后室温放置，数小时后将塑料棒从硅橡胶中取出，模具就可以使用了。

对于金属模具，选取尺寸合适的金属块体，钻孔，抛光就可以了。

4.4.2 复合材料的制备

模具准备好后，接下来是制备复合材料，我们使用机械混和与真空处理的办法来制备。实验中选用的基体是Resoltech公司生产环氧树脂R1080，固化剂采用的是同一个公司的R1083。

R1080的主要成分是双酚A的二环氧甘油醚(diglycidyl ether of bisphenol (A), DGEBA)，分子量 ≤ 700 ，是最常用的一种环氧树脂。图4-12给出了DGEBA的分子结构式，式中n决定分子链的长度和分子量。分子式的两端是环氧树脂的功能基团。为了让环氧树脂发挥最好的功能，根据应用环境的不同，固化剂的种类往往选择多种混和使用。这里使用的固化剂1083的主要成分是异佛尔酮二胺和亚甲基二环己基胺(isophoronediamine/methylenedicyclohexylamine, IPDA/MDCHA)，分别属于脂肪族胺类固化剂和芳香族胺类固化剂。脂肪族胺类固化剂具有室温固化，反应速度快，粘度低，使用方便等优点。芳香族胺类固化剂因为有苯环的存在所以热变形温度较高，也有一定的增韧作用。

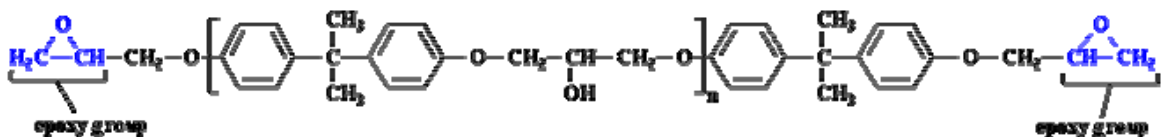


图4-12 DGEBA的分子式

Fig. 4-12 Molecular formula of DGEBA

SiC/CNT杂交增强复合材料的制作步骤如下：

- 1) 将称好的R1080和SiC/CNT放到容器内，进行搅拌40分钟，图4-13a；

- 2) 将搅拌好的液体放到真空箱内抽真空10分钟，图4-13b；
- 3) 将抽完真空的液体取出，加入称好的1083，继续搅拌10分钟；
- 4) 将搅拌好的液体放到真空箱内再次抽真空10分钟；
- 5) 将抽完真空的液体注入前面做好的模具中；
- 6) 将模具放入真空箱中，抽真空30分钟，然后室温常压放置。



a) 搅拌机

a) Mixing machine



b) 可以加热的真空设备

b) Vacuum apparatus with heat function

图 4-13 实验装置

Fig. 4-13 Experimental setup

接下来就是对还是液态的复合材料进行后处理。

- 1) 将抽完真空的复合材料溶液室温放置24小时，用来完成固化过程；
- 2) 将固化后的复合材料放到图4-13b中真空箱中，加热到60℃，保持这个温度6小时；
- 3) 接着再将温度上升到90℃，保持温度12个小时；
- 4) 最后将温度降到室温，后处理过程就完成了。

整个前期准备和后处理过程可以用下面这个示意图来表示。

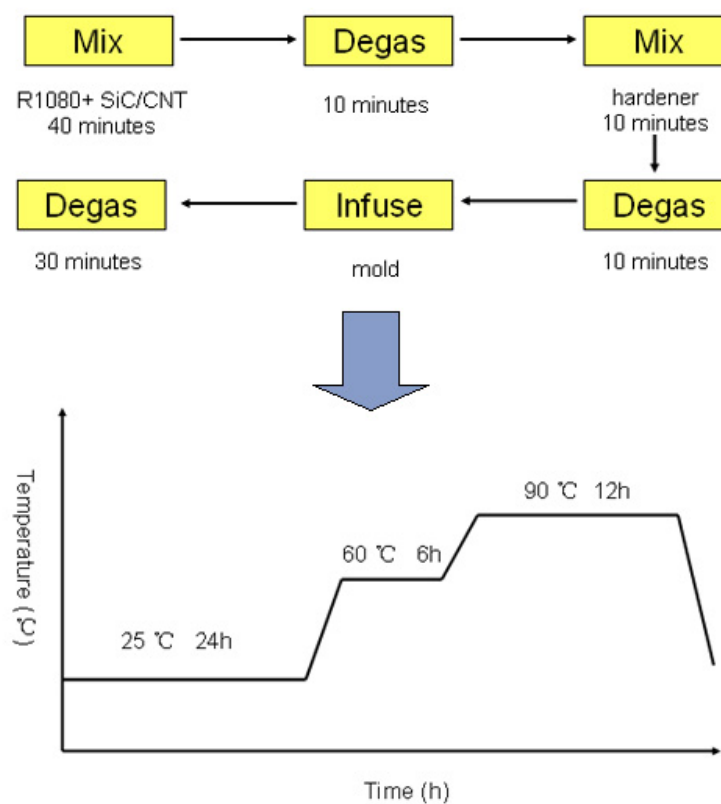


图4-14 复合材料的制备过程

Fig. 4-14 Fabrication process of SiC/CNT- epoxy composite



图4-15 模具中的试件

Fig. 4-15 Samples in mold

作为对比实验，我们还制备了碳化硅环氧树脂的复合材料和纯环氧树脂材料。其中碳化硅环氧树脂复合材料的制备方法与上面的制作流程完全相同。纯环氧树脂的制备流程相对比较简单：

- 1) 将R1080和1083混合，搅拌10分钟；
- 2) 放入真空箱，抽真空10分钟；
- 3) 注入模具，抽真空30分钟。

后处理过程与上面过程相同。

图4-15所示为制备好但还没有经过后处理的试件和模具。白色的为硅橡胶模具，模具孔中的黑色部分就是还没有经过试件。



图4-16 切割机

Fig. 4-16 Cutting machine

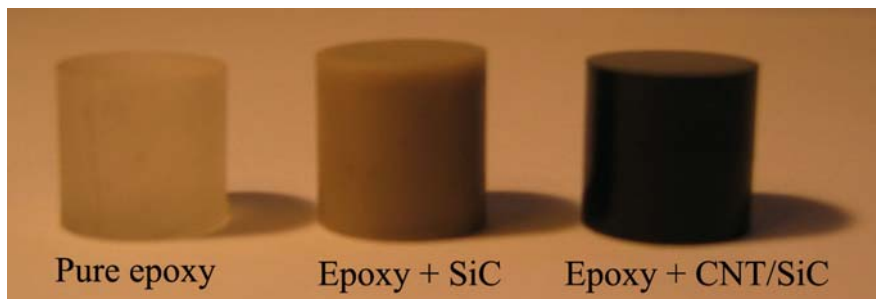


图4-17 制备好的试件

Fig. 4-17 As - prepared samples

最后将制备好的复合材料进行切割（图4-16），抛光处理得到实验所需要的试件（图4-17）。试件的长度为10 mm，直径为10 mm。纯环氧树脂试件半透明略微发黄，SiC复合材料成灰色，SiC/CNT复合材料的颜色为黑色。下一章将使用本章制备好的试件进行动静态压缩实验。

4.5 本章小结

本章首先对碳纳米管复合材料制备进展进行了简要总结，然后介绍了目前最常用的三种生长碳纳米管的方法，并比较了它们的优缺点。为了解决碳纳米管在基体中的分散，我们采用SiC颗粒作为碳纳米管载体，用CVD方法在SiC表面生长了多壁碳纳米管阵列，最后用机械混和结合真空处理的办法制备了SiC/CNT杂交强化的复合材料试件。

参考文献

- [1] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 1994, 265: 1212-1214
- [2] Coleman J N, Khan U and Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2006, 18:1-18.
- [3] Poulina P, Vigoloa B and Launoisb P. Films and fibers of oriented single wall nanotubes. *Carbon*, 2002, 40(10):1741~1749.
- [4] Jin L, Bower C and Zhou O. Alignment of carbon nanotube in a polymer matrix by mechanical stretching. *Applied Physics Letters*, 1998, 73: 3317-3319.
- [5] Breton Y, Désarmot G, Salvetat J P, et al. Mechanical properties of multiwall carbon nanotubes/epoxy composites: influence of network morphology. *Carbon*, 2004, 24:1027-1030.
- [6] Calvert P. Nanotube composites: a recipe for strength. *Nature (London)*, 1999, 399: 210-211.
- [7] Thostenson E T, Li W Z, Wang D Z, et al. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91: 6034-6037.
- [8] Ci L and Bai J. Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement : Multiwalled carbon

- nanotubes on SiC particles. *Advanced Materials*, 2004, 16: 2021-2024.
- [9] Agrawal S, Kumar A, Frederick M J, et al. Hybrid microstructures from aligned carbon nanotubes and silica particles. *Small*, 2005, 1: 823-826.
- [10] Ando Y, Zhao X, Sugai T, et al. Growing carbon nanotubes. *Materialstoday*, October 2004, 22-29.
- [11] 朱宏伟, 吴德海, 徐才录. 碳纳米管. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [12] 成会明. 碳纳米管: 制备、机构、物性及应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [13] Yudasaka M, Komatsu T, Ichihashi T, et al. Single-wall carbon nanotube formation by laser ablation using double-targets of carbon and metal. *Chemical Physics Letter*, 1997, 278:102-106.

第五章 碳纳米管复合材料的实验和理论研究

碳纳米管优良的力学，电学性质，低密度，大长细比，良好的传热使其成为少有的即可以提高强度和刚度，又可以增加功能的复合材料增强纤维。0.01%wt甚至0.004%wt的添加量，就可以达到以往16%wt碳的导电效果。关于碳纳米管复合材料性质的实验和理论研究也吸引了大量的研究者。

5.1 碳纳米管复合材料的有效弹性模量

对于任何复合材料来讲，有效弹性模量都是最为关心的一个问题。为了将经典的复合材料力学理论应用到碳纳米管复合材料中，等效是一个必须的过程。通常将单壁或多壁碳纳米管等效成一个相同外径，相同壁厚，相同长度的圆柱壳，然后再进一步等效成一个相同直径，相同长度的圆柱体（图5-1）。这样做的目的是将碳纳米管的材料常数转变成等效圆柱体的材料常数。碳纳米管增强的复合材料就变成了与碳纳米管有相同外径，相同长度的圆柱形纤维增强的复合材料。

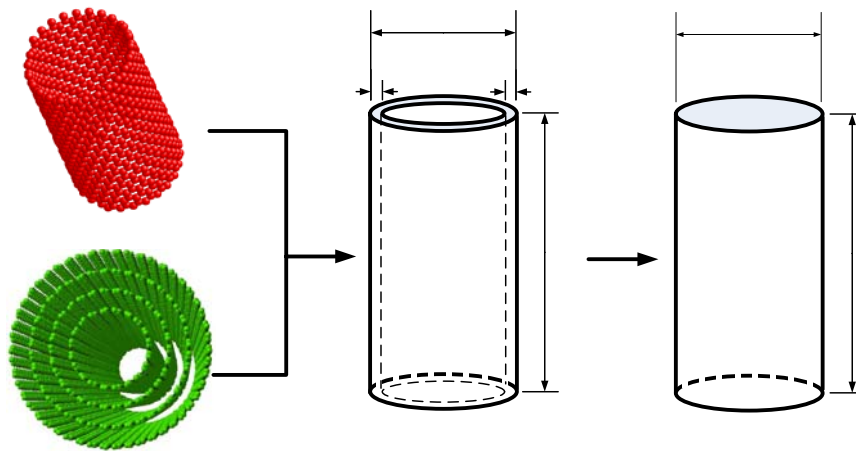


图5-1 碳纳米管的等效过程

Fig. 5-1 Sketch map of fiber equivalent process

等效过程可以用下式来表示

$$E_{cnt} A_{cnt} = E_{cylindrical} A_{cylindrical} \quad (5-1)$$

$$A_{cnt} = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 - \pi \left(\frac{D}{2} - t \right)^2 = \pi (D-t)t \quad (5-2)$$

于是等效后的圆柱形纤维的杨氏模量为

$$E_{cylindrical} = \frac{4(D-t)t}{D^2} E_{cnt} = \frac{4\left(\frac{D}{t}-1\right)}{\left(\frac{D}{t}\right)^2} E_{cnt} \quad (5-3)$$

显然 $D/t > 2$ ，当 D/t 趋近于2时，碳纳米管接近于实心圆柱体，等效圆柱体的杨氏模量也接近于碳纳米管的杨氏模量，相反则等效杨氏模量迅速减小。图5-2给出等效杨氏模量与碳纳米管杨氏模量比值和 D/t 的关系曲线。

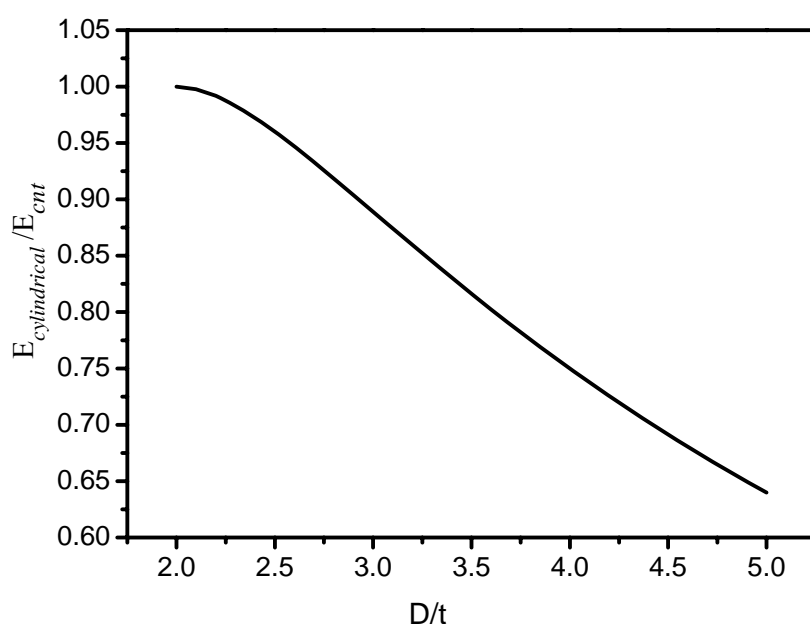


图5-2 等效杨氏模量与碳纳米管杨氏模量比值和 D/t 的关系曲线

Fig. 5-2 Relationship of $E_{cylindrical}/E_{cnt}$ and D/t

值得注意的是，虽然理论上进行这样的等效，但对多壁碳纳米管/环氧树脂复合材料的实验^[1]发现拉伸模量小于压缩模量。这可能是因为拉伸时，多壁碳纳米管只有最外层管壁发挥作用，而压缩时，各层都发挥了作用。

对于碳纳米管复合材料还有一种代表体积单元（Representative Volume Element, RVE）的等效方法。Odegard等人^[2]将经过分子动力学平衡后的碳纳米管和周围的聚合物构成代表体积单元，然后将代表体积单元作为有效纤维，等效成连续介质模型。等效连续介质模型的有效力学特性由分子模型的应变能决定。最后用Hashin和Rosen^[3]计算纤维增强复合材料的方法来计算有效纤维的弹性性质。

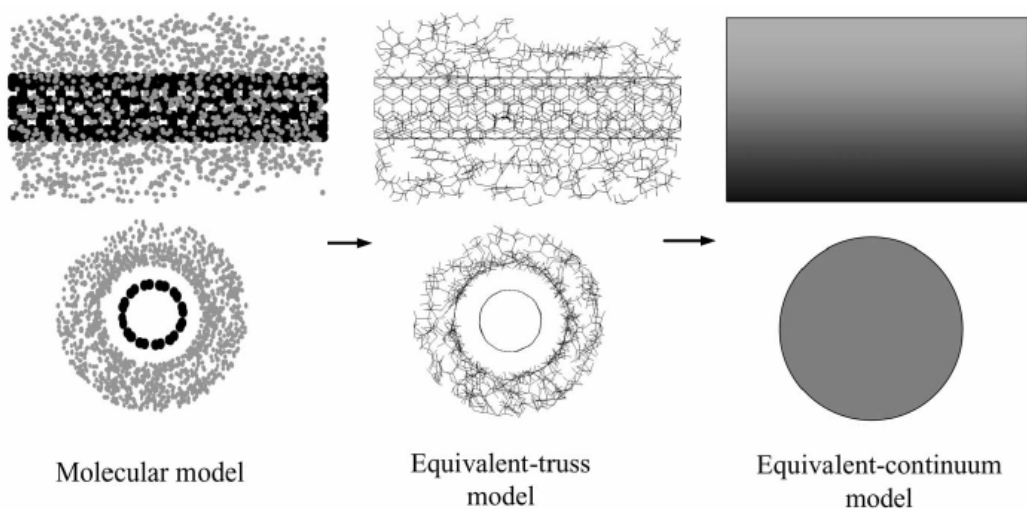


图5-3 代表体积单元的等效过程^[2]

Fig. 5-3 Sketch map of RVE equivalent process^[2]

Pipes和Hubert^[4, 5]根据单壁碳纳米成束状结构存在的特征，提出了一个自相似方法（Self-similar approach）。

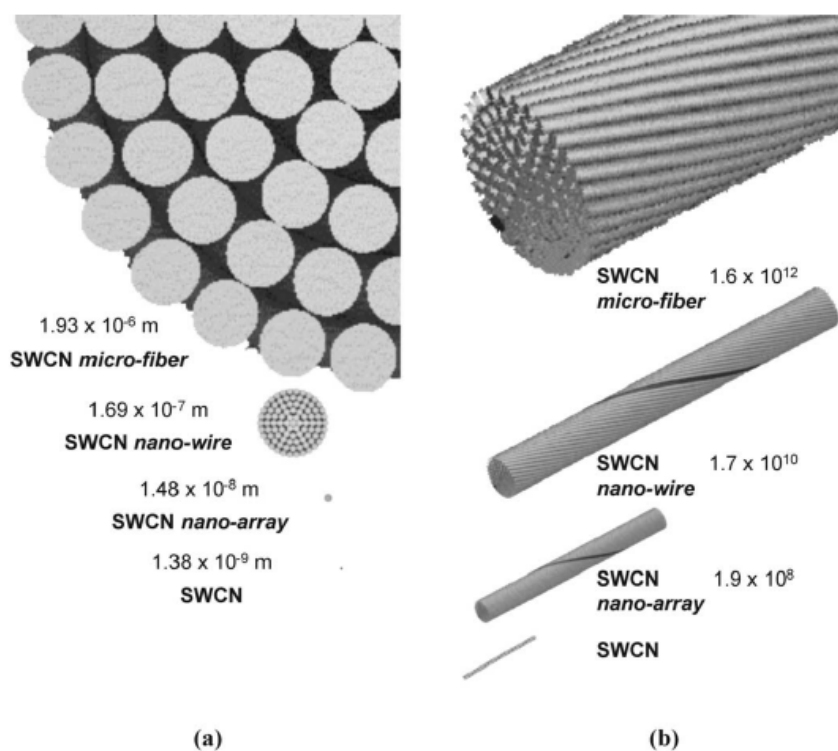


图5-4 单壁碳纳米管的自相似尺度(a)和每米长度内单壁碳纳米管的数量(b)^[5]

Fig. 5-4 Self-similar scales (a) and number of SWNT per meter length (b)^[5]

自相似方法的实现分3个步骤：1) 建立单壁碳纳米管的纳米螺旋阵列，螺旋角度对阵列的轴向刚度有很大的影响；2) 将单壁碳纳米管的纳米阵列裹附聚合物，然后将多个裹附有聚合物的纳米螺旋阵列再形成一个直径为 1.69×10^{-7} m的线型螺旋阵列，此时单壁碳纳米管的含量可以达到54.6%；3) 将线型螺旋阵列裹附聚合物形成最后的螺旋阵列，此时阵列的直径为 1.93×10^{-6} m，单壁碳纳米管的含量达到33.2%。假设碳纳米管与聚合物的界面完好地结合在一起，杨氏模量和泊松比通过晶格动力学方法求得。

下面考虑三种直碳纳米管作为增强相的复合材料模型。

单向短纤维模型

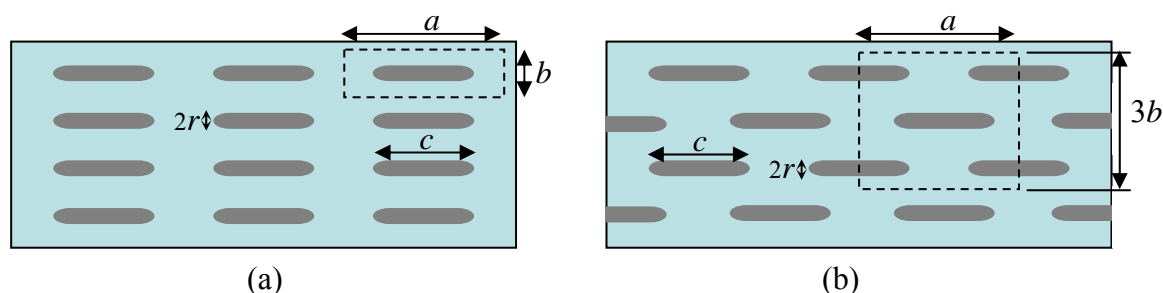


图5-5 单向短纤维模型的示意图

Fig. 5-5 unidirectional short fiber composites

图5-5给出碳纳米管增强聚合物复合材料的两个理想模型的侧视图。图5-5a为碳纳米管对齐排列的示意图，图5-5b为碳纳米管交错排列的示意图，虚线框内为代表单元。代表单元的长为 a ，宽为 b ，碳纳米管的长度为 c ，半径为 r 。假设横截面上的碳纳米管分布相同，并且碳纳米管的长度满足最小长细比（参见5.2节）要求，由简单混合率公式可以得到常应变条件下的纵向杨氏模量 E_l ，这样得到是预测复合材料杨氏模量的上限。

$$E_l = E_{cnt} V_{cnt} + E_m V_m \quad (5-4)$$

其中 E_{cnt} 和 V_{cnt} 分别为碳纳米管的等效轴向杨氏模量和体积含量， E_m 和 V_m 分别为聚合物基体的杨氏模量和体积含量， $V_{cnt} + V_m = 1$ 。可以看出，对于完全相同的碳纳米管和基体而言，图5-5a和图5-5b的体积含量相同，公式（5-4）得到的纵向杨氏模量也相同。不同的是，当复合材料内部（比如，碳纳米管端部）出现裂缝时，交错排列的碳纳米管会起到阻止裂缝贯穿碳纳米管的作用，能有效提高复合材料材料的承载能力。

对于横向杨氏模量 E_t 则可以用下式给出

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_{cnt}}{E_{tcnt}} + \frac{V_m}{E_m} \quad (5-5)$$

其中 E_{tcnt} 为碳纳米管的等效横向杨氏模量。公式 (5-5) 是以横向等应力条件得出的。

由文献[2, 6]中直径1.38 nm的碳纳米管为例计算纵向杨氏模量, 采用横向最大体积比含量的三角形排列, $V_{cnt} = 90.7\% \times (c/a)$, 等效径向杨氏模量 $E_{rcnt} = 450.4$ GPa, 等效横向杨氏模量 $E_{tcnt} = 9.9$ GPa, 基体杨氏模量 $E_m = 7.2$ GPa, 对于不同的 c/a 计算结果如图5-6。当 $c/a = 1$ 时曲线给出的就是下面介绍的单向长纤维模型的纵向和横向杨氏模量。

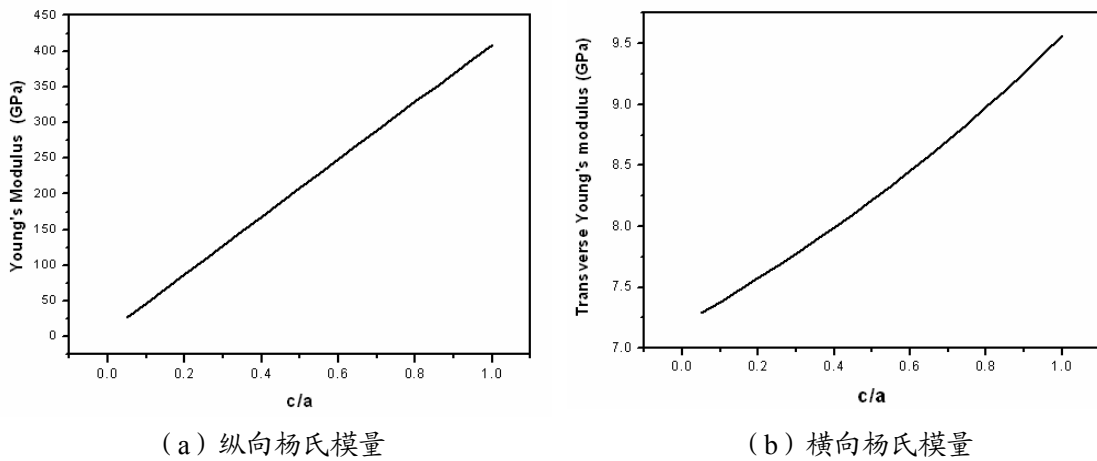


图5-6 杨氏模量与 c/a 的关系

Fig. 5-6 Relationship of Young's modulus and c/a

单向长纤维模型

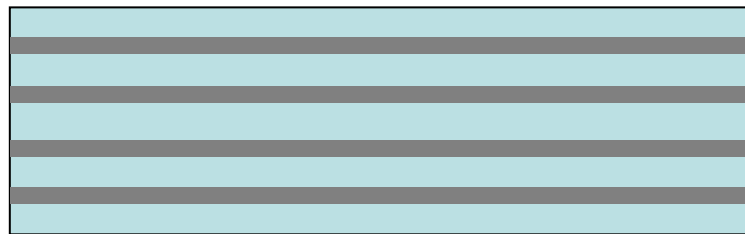


图5-7 单向长纤维模型的示意图

Fig. 5-7 unidirectional long fiber composites

对于图5-7所示的长纤维模型也可以用公式(5-4)和(5-5)来预测复合材料的纵向和横向杨氏模量,而且已经被证实可以很好的用于预测长纤维增强复合材料沿纤维方向的拉伸刚度。

三向四维编织长纤维模型

单向纤维增强复合材料虽然在纤维方向具有很高的强度,但由于它使得复合材料具有很强的材料各向异性,并且在纤维方向受到冲击时,容易产生层间剥离等现象,人们提出了三维编织复合材料^[7]。三维编织复合材料由于其增强体为三维网状结构,在很大程度上提高了横向的强度和抗冲击损伤的性能,克服了层间剥离的现象,使材料具有较高的损伤容限和断裂韧性。在碳纳米管复合材料中,我们同样引入这个概念。

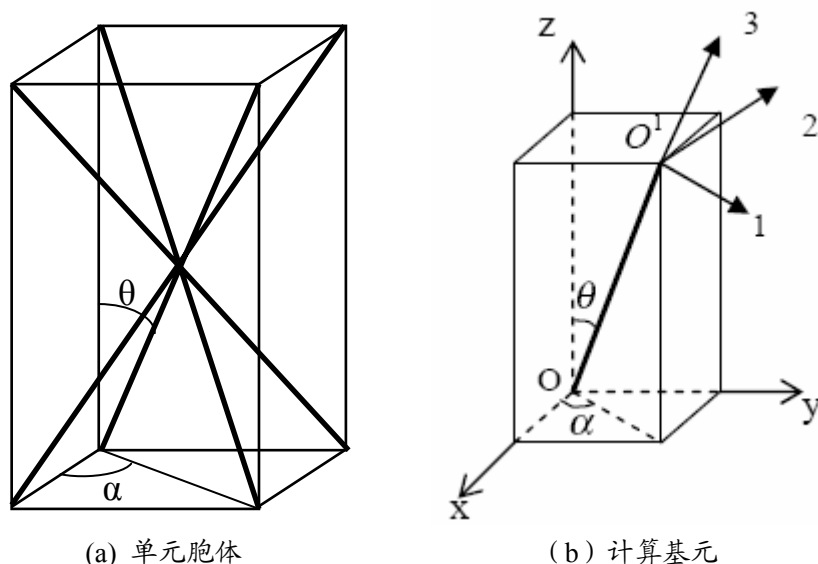


图5-8 三维四向编织复合材料的示意图

Fig. 5-8 Schematic of 3-D braiding composite

图5-8给出的是一个三维四向编织的复合材料单元胞体和计算基元。将碳纳米管等效为4根线, θ 为编织角, θ 和 α 可以表征编织结构复合材料中碳纳米管的空间坐标。假设在编织过程和注入基体时碳纳米管保持直线,将碳纳米管看作是横向各向同性的材料,则将各个方向碳纳米管的弹性张量从各自坐标变换到复合材料整体坐标系(O-xyz)下,然后再进行加权平均,最后得到复合材料的等效弹性模量。

假设局部坐标系(O^l-123)下碳纳米管的刚度矩阵为 $[C_f]$,柔度矩阵 $[S_f]$,坐标转换矩阵 $[T_k]$,转换到整体坐标系下的刚度矩阵为 $[\bar{C}_f]$,则它们之间的关系为

$$[\bar{C}_f] = [T_k][C_f][T_k]^T \quad (5-6)$$

其中

$$[T_k] = \begin{bmatrix} l_1^2 & m_1^2 & n_1^2 & 2m_1n_1 & 2n_1l_1 & 2l_1m_1 \\ l_2^2 & m_2^2 & n_2^2 & 2m_2n_2 & 2n_2l_2 & 2l_2m_2 \\ l_3^2 & m_3^2 & n_3^2 & 2m_3n_3 & 2n_3l_3 & 2l_3m_3 \\ l_2l_3 & m_2m_3 & n_2n_3 & m_2n_3 + m_3n_2 & n_2l_3 + n_3l_2 & l_2m_3 + l_3m_2 \\ l_3l_1 & m_3m_1 & n_3n_1 & m_3n_1 + m_1n_3 & n_3l_1 + n_1l_3 & l_3m_1 + l_1m_3 \\ l_1l_2 & m_1m_2 & n_1n_2 & m_1n_2 + m_2n_1 & n_1l_2 + n_2l_1 & l_1m_2 + l_2m_1 \end{bmatrix} \quad (5-7)$$

这里 $l_i, m_i, n_i (i=1,2,3)$ 为局部坐标系与整体坐标系间的方向余弦。

图5-8b只给出了一个方向的碳纳米管，四个方向碳纳米管的空间取向用 (θ, α) 来表示分别为

$$\begin{aligned} \text{碳纳米管1: } & (\theta, \alpha) & \text{碳纳米管2: } & (\theta, \pi - \alpha) \\ \text{碳纳米管3: } & (\pi - \theta, \pi - \alpha), & \text{碳纳米管4: } & (\pi - \theta, \alpha) \end{aligned}$$

$$[C_f] = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{bmatrix} \quad (5-8)$$

$$[S_f] = \begin{bmatrix} 1/E_1 & -\nu_{12}/E_1 & -\nu_{13}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{12}/E_1 & 1/E_1 & -\nu_{13}/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ -\nu_{13}/E_3 & -\nu_{13}/E_3 & 1/E_3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{13} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1/G_{12} \end{bmatrix} \quad (5-9)$$

基元中碳纳米管在总体坐标系下的刚度矩阵可以表示为

$$[C^f] = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 [T_k][C_f][T_k]^T \quad (5-10)$$

最后碳纳米管编织而成的网状结构经基体填充后，得到的三维四向编织复合材料

的总体刚度矩阵为

$$[\bar{C}] = V_f [C^f] + V_m [C_m] \quad (5-11)$$

其中 V_f 为碳纳米管的体积含量， V_m 为基体的体积含量。

总体柔度矩阵 $[\bar{S}] = [\bar{C}]^{-1}$ ，各项弹性常数可以确定如下

$$E_x = E_y = \frac{1}{\bar{S}_{11}}, \quad E_z = \frac{1}{\bar{S}_{33}}, \quad G_{yz} = G_{zx} = \frac{1}{\bar{S}_{44}}, \quad G_{xy} = \frac{1}{\bar{S}_{66}} \quad (5-12)$$

这里选取 $\alpha = \pi/4$ ，材料常数选取参照文献[2, 6]，取 $E_1 = E_{cnt} = 9.9 \text{ GPa}$ ， $E_3 = E_{cnt} = 450.4 \text{ GPa}$ ， $E_m = 7.2 \text{ GPa}$ ， $G_{12} = 4.4 \text{ GPa}$ ， $G_{13} = 27 \text{ GPa}$ ， $\nu_{12} = 0.16$ ， $\nu_{13} = 0.3$ ， $\nu_m = 0.3$ ，分别对 $V_f = 35\%$ ， 40% ， 45% 进行计算。

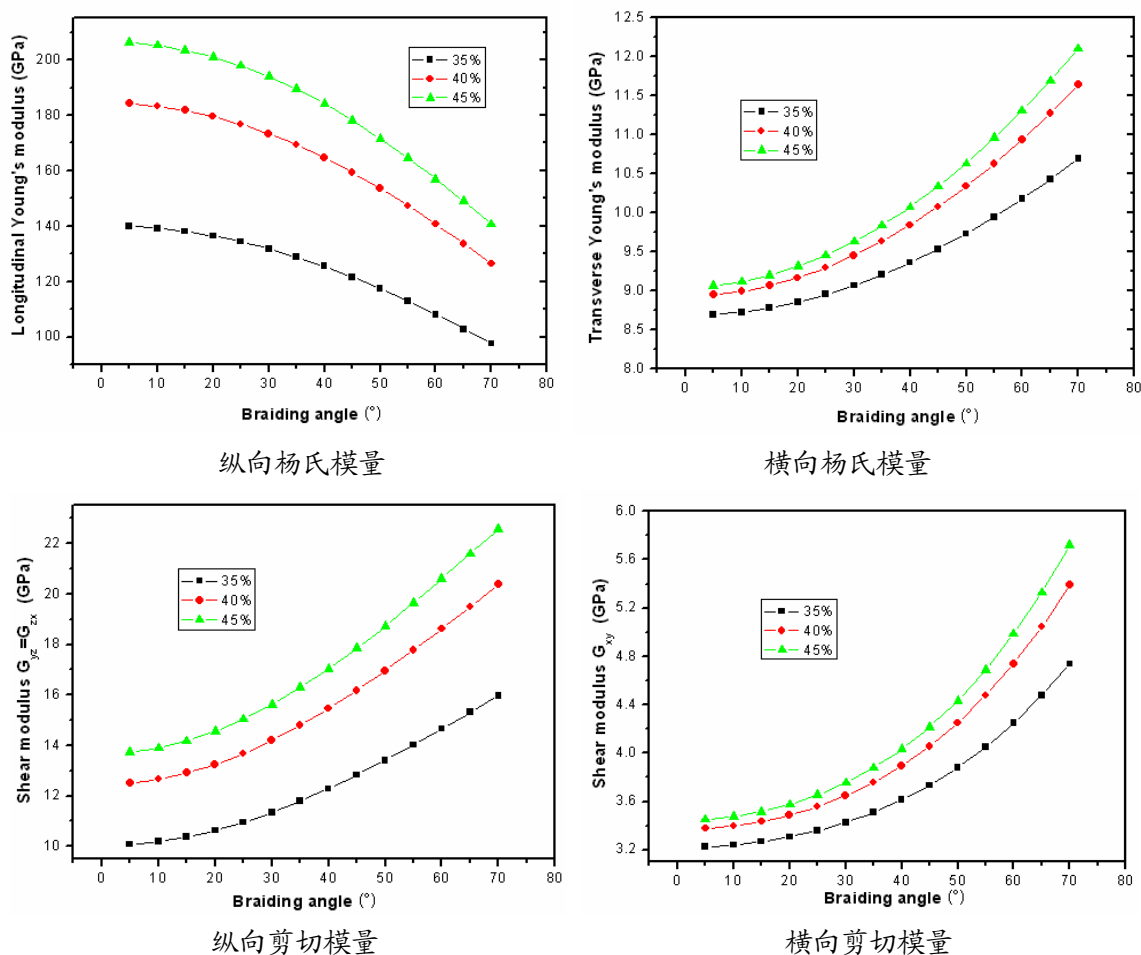


图5-9 弹性模量随编织角的变化

Fig. 5-9 The variance of elastic modulus with braiding angles

由图5-9可以看到除纵向杨氏模量外，其余的弹性模量都随着编织角度的变化而

增大。由于碳纳米管外面包覆着一层聚合物，无论对于何种排列方式，纯碳纳米管在复合材料中的含量都要少于通常所加的纤维的含量。比如对于三角形排列，极限纤维含量可以达到90.7%，而对于直径1.38 nm的碳纳米管的极限含量只有53.3%^[6]。这里计算用到的碳纳米管含量都指的是碳纳米管等效纤维的含量。

因为碳纳米管并不是完全直的，所以碳纳米管的弯曲对复合材料有效弹性模量的影响也得到了关注^[8,9]。Fisher等人^[8]和Shi等人^[9]分别从有限元模拟和理论分析出发研究了碳纳米管的弯曲效应。他们的研究发现碳纳米管弯曲的越厉害，复合材料模量下降的越快。

5.2 碳纳米管复合材料界面强度分析

复合材料的强度不仅取决于基体和增强体的强度，还取决于基体和增强体之间的界面强度。关于界面强度，有很多互相矛盾的报道^[10, 11]。界面强度决定着应力传输效果。碳纳米管增强复合材料的界面强度由基体和碳纳米管的化学结构和性质决定，主要包括碳纳米管的交织结构，碳纳米管与基体间的范德华力和化学键（首先是共价键）。从化学的角度来讲，界面的强度取决于界面间的键密度和键强度。Frankland等人^[12]用分子动力学方法研究了化学交联密度对剪切强度的影响，发现在相对低的化学交联密度（<1%）就比未成键的剪切强度就提高了1个量级。Lordi和Yao^[13]用分子力学计算了不同聚合物基体与碳纳米管之间的结合能和摩擦力，发现影响界面强度最主要的因素是聚合物在碳纳米管表面缠绕的螺旋结构。

从纤维长度的角度考虑，长细比 L/D 是界面载荷传输的一个重要参数。为了达到碳纳米管断裂的最大应力 σ_{\max} ，碳纳米管必须满足一个最小的长细比。最小长细比可以表示为

$$L/D = \sigma_{\max} / 2\tau_c \quad (5-13)$$

其中 τ_c 是界面剪切强度或者基体最大剪切强度。

最近实验报道多壁或单壁碳纳米管绳的拉伸强度在50 GPa的范围。选择典型值50 MPa作为碳纳米管和聚合物基体之间的界面剪切应力，则临界长细比为500: 1。对直径为20 nm的多壁碳纳米管来说，要想充分发挥作用，它的长度至少为10 μm 。通常制备出来的碳纳米管长度都很容易大于这个长度。

Xu等人^[14, 15]认为传统复合材料的结论也同样适用于纳米复合材料。如果纤维的杨氏模量与基体的杨氏模量比值很高的时候，界面的剪应力集中也是相当高的。所以纳米复合材料的界面剪应力集中现象应该比传统的复合材料更严重，他认为这可能

是纳米复合材料最终失效应变比较低的主要原因。但是在相同体积含量的情况下，碳纳米管有着更大的表面积，直径30 nm的碳纳米管的表面积是直径5 μm 纤维的150倍。如果碳纳米管能均匀的分散到基体内，并且每根都被聚合物包覆，在同样体积含量的情况下，比微米的纤维应力分布更均匀。

关于碳纳米管与聚合物的界面强度问题，许多理论工作也围绕着它展开。剪滞法（Shear-lag）^[16]是研究这类问题最常用的方法。

5.3 杂交复合材料的静态压缩实验研究

碳纳米管的实验研究很多，多是简单拉伸实验，基于碳纳米管的杂交强化复合材料的压缩实验还未见报道。下面我们用第四章做好的试件做动静态压缩实验，寻找这种复合材料在动态冲击和静态压缩下的行为有何不同。整个动态和静态实验都是在ENS Cachan的LMT实验室完成的。

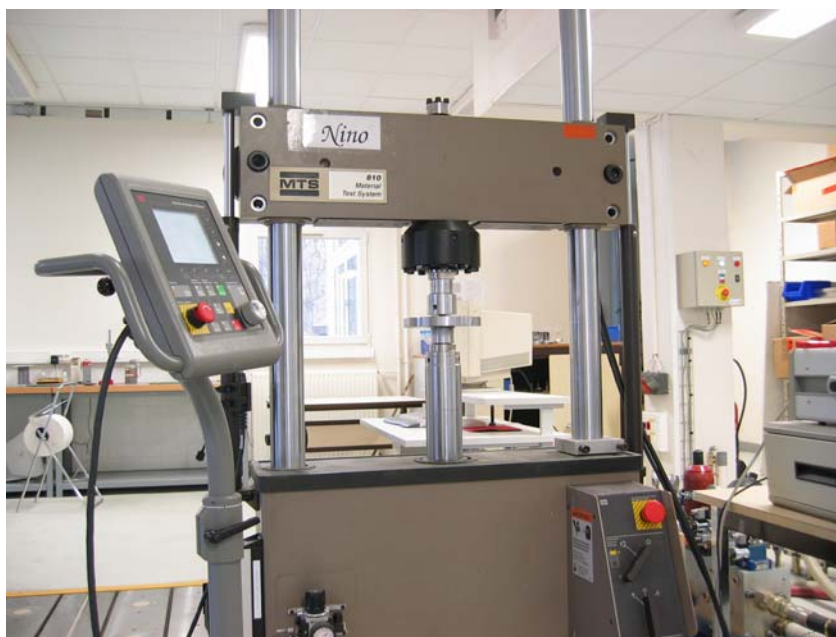


图5-10 静态压缩实验装置

Fig. 5-10 Static compression setup

我们首先用低真空度下制备的含0.2%wt的试件来研究加载速率的影响。静态实验装置如图5-10，实验设备为MTS 810试验机。静态实验分别选用0.005 mm/s, 0.01 mm/s, 0.02 mm/s和0.04 mm/s 4个加载速度来实现加载。实验结果如图5-11所示，可以看出加

载速度为0.005 mm/s和0.01 mm/s时，应力应变曲线基本重合，于是我们选取0.01 mm/s作为准静态加载速度，即保证实验的精度，又不至于速度太慢。

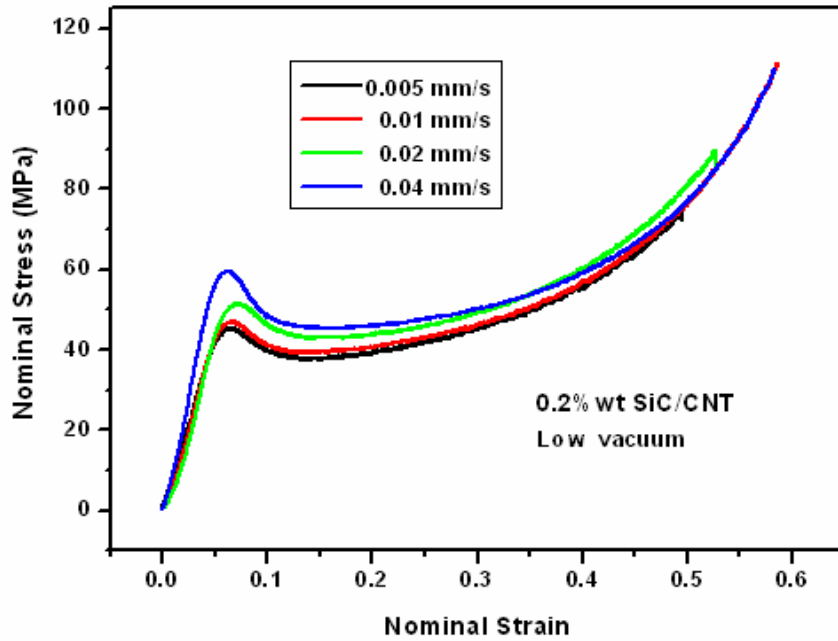


图5-11 加载速率对材料强度的影响

Fig. 5-11 Influence of loading rate on material strength

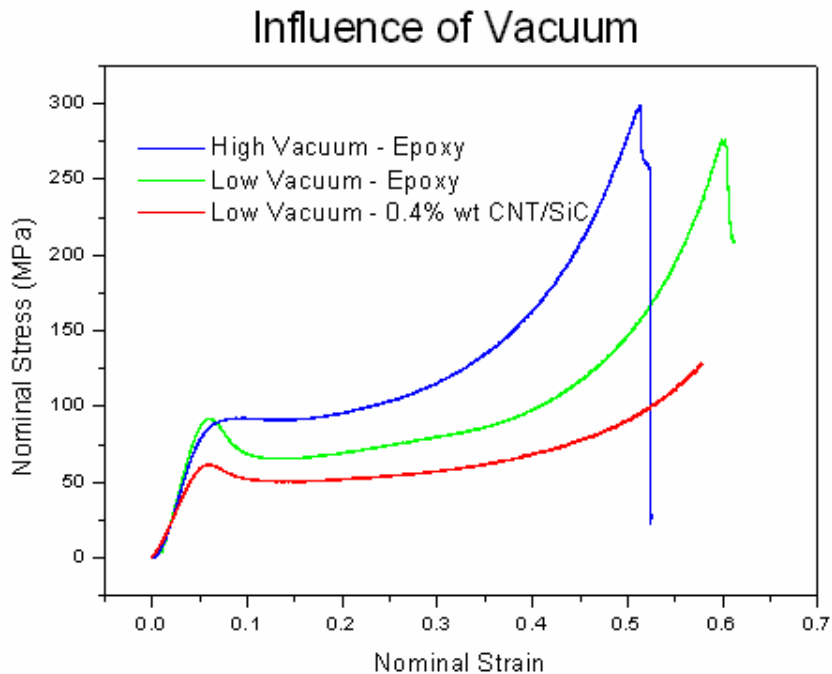


图5-12 真空度对材料强度的影响

Fig.5-12 Influence of vacuum on material strength

接着我们考察真空度对复合材料的影响。我们选择0.01 mm/s作为准静态加载速度。图5-12给出了在不同真空度处理后的0.4%wtSiC/CNT试件和纯环氧树脂试件的实验结果。从图5-12中可以看出真空度对强度有很大的影响。在低真空度的情况下，杂交复合材料的强度比纯环氧树脂的还要低，这是因为用于增强的SiC/CNT引入更多的气泡，而真空度不够高未能排出。因此真空度的选择也是一个必须考虑的问题。

从低真空度处理试件的实验结果，尤其是0.4%wtSiC/CNT强化试件可以看到4个阶段：弹性阶段（elastic），屈服强度之后的软化阶段（post-peak），平台阶段（plateau）和致密区（densification）。具有蜂窝材料的特征。压缩过程中首先是弹性阶段，一直到屈服，然后空腔壁倒塌，引起应力减小，降到一定程度，达到一个平衡点，然后保持平衡（平台区），直到所有空腔全部倒塌，应力就开始增强（致密区）。

下面分别是不同含量的SiC，SiC/CNT，SiC+CNT，CNT的静态压缩实验结果。以SSC3为例，对图中的符号说明如下：

标记总共分为3部分：第一个S表示静态压缩实验，D就表示动态压缩实验；第二个部分为SC表示增强材料用的是SiC和CNT，SCNT表示SiC/CNT；第三部分的数字3表示含量为3%wt，04表示0.4%wt，08表示0.8%wt，12表示1.2%wt。

由图5-13可以看到SiC含量达到0.8%wt时，应力应变曲线与纯环氧树脂的结果完全重合，而1.2%wt含量的复合材料却降低了原来基体的强度，这可能是因为直径4 μ m的SiC颗粒在表面力的作用下产生了团聚，机械搅拌未能破坏它们之间的粘附，使得复合材料整体的性能下降。

图5-14给出了纯环氧树脂，3%wt的SiC+CNT，0.8%wt，1.2%wt的SiC以及1%wt的CNT的应力应变曲线，与纯环氧树脂相比，除0.8%wt含量的SiC复合材料外，其他几种复合材料都不同程度地出现了强度。还可以看出，含有碳纳米管的复合材料SSC3和SCNT1，虽然强度降低了，但极限应变都增加了，说明增加了复合材料的韧性。

前面我们用到的各种含量的增强颗粒和纤维，都没有达到增强的效果。下面我们使用3%wt的SiC/CNT来增强环氧树脂。图5-15给出了3%wt SiC/CNT的增强效果，可以看出杨氏模量和屈服强度都有不同程度的提高。杨氏模量从1708 MPa提高到2222 MPa，提高了30%。

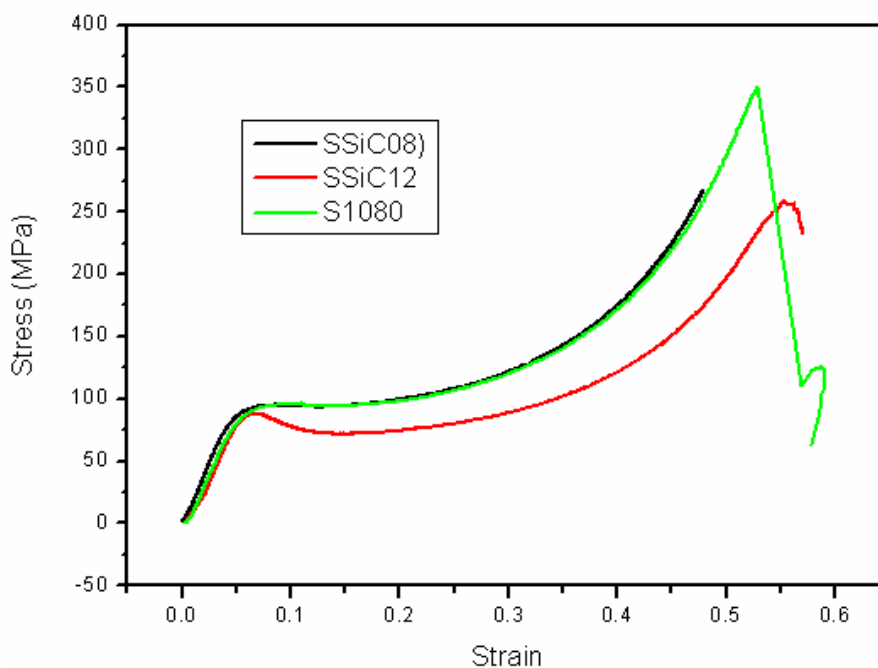


图5-13 SiC准静态实验结果

Fig.5-13 Quasi-static experimental result for SiC

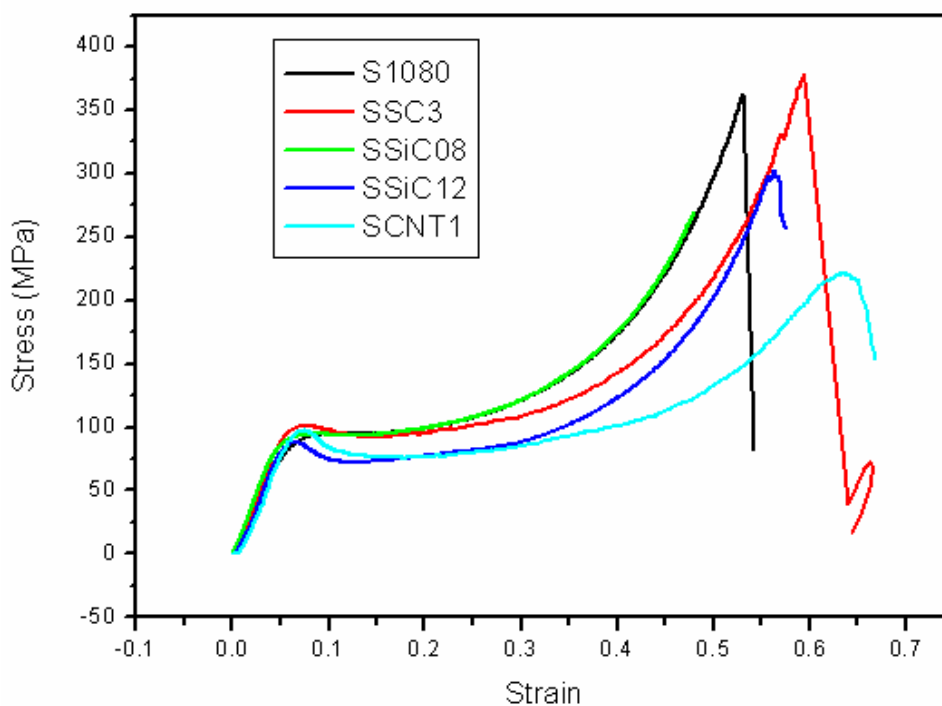


图5-14 不同增强材料的实验结果

Fig. 5-14 Experimental results for different reinforced filler

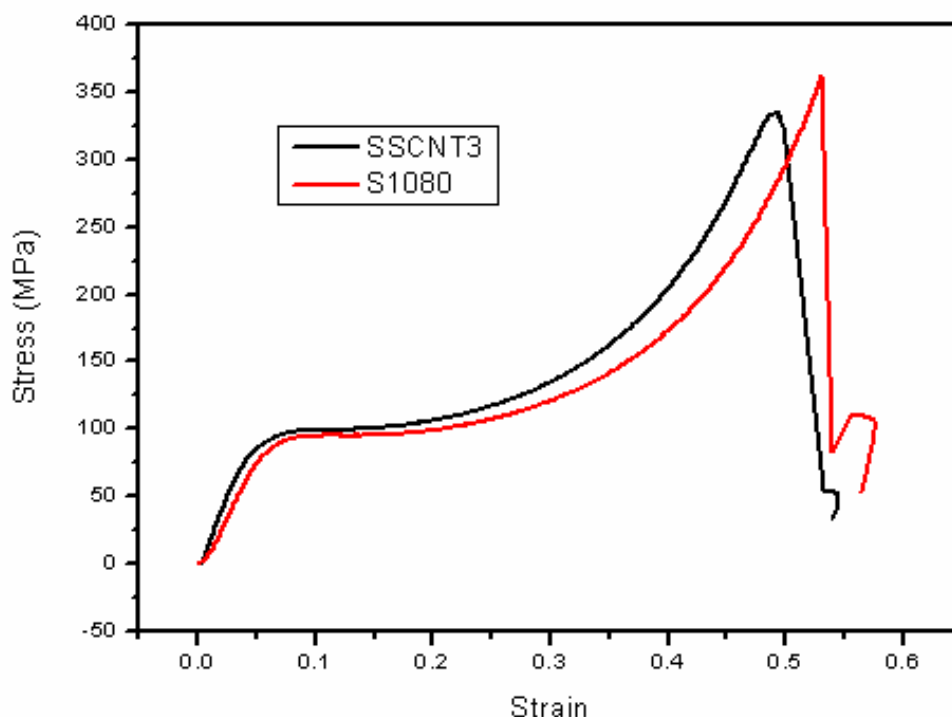


图5-15 3%wt SiC/CNT的增强效果

Fig. 5-15 Reinforcement of 3%wt SiC/CNT

5.4 杂交复合材料的动态压缩实验研究

5.4.1 分离式 Hopkinson 压杆

分离式Hopkinson压杆^[17,18] (Split Hopkinson press bar, SHPB)是一种常用的用来研究固体材料在动态冲击载荷下力学响应的实验技术。它是建立在两个假定基础上的,即1)杆中一维应力波假定;2)试件应力和应变沿其长度均匀分布。一个典型的SHPB实验装置示意图如图5-16所示。它由长的输入杆(Input bar)和输出杆(Output bar),以及一个冲击杆(Projectile)组成,试件就放在输入杆和输出杆之间。三杆均为圆柱型,它们的材料,截面均相同,且要求杆的直径远小于冲击杆的长度。SHPB实验技术是建立在波的传播理论上的,适用叠加原理。当冲击杆与输入杆相撞时,在输入杆产生一个压缩波。按照杆的初等理论分析,这种加载方法得到的压缩波是幅值保持常数的矩形脉冲,其持续时间为两倍冲击杆长除以波速。略去几何弥散效应的影响,可以认为压缩波形状不变地沿传输杆以杆的波速传播。当波到达试件时,一部分

被界面反射，一部分穿过透射到输出杆中。反射，透射波的大小取决于试件的物理性质。如果试件的长度远小于冲击杆的长度，波在通过试件的过程中，在试件内部发生多次反射，迅速试件的应力平衡状态，从而可以略去波的传播影响，认为试件两侧的轴向力相同。

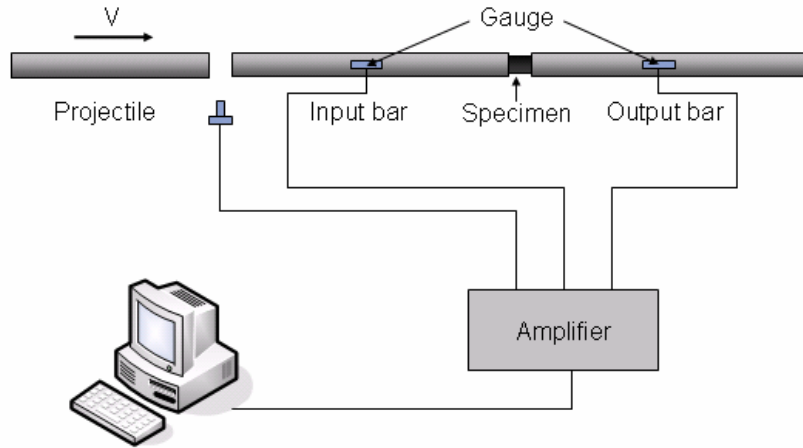


图5-16 SHPB实验装置的示意图

Fig. 5-16 Schematic diagram of split Hopkinson pressure bar (SHPB)

根据波的叠加原理，试件入射端和透射端的力和速度由下面的公式给出：

$$F_i(t) = S_b E (\varepsilon_i(t) + \varepsilon_r(t)) \quad (5-14)$$

$$F_o(t) = S_b E \varepsilon_t(t) \quad (5-15)$$

$$V_i(t) = c (\varepsilon_i(t) - \varepsilon_r(t)) \quad (5-16)$$

$$V_o(t) = c \varepsilon_t(t) \quad (5-17)$$

其中下标 i , r , t 分别表示入射端，反射端和透射端； S_b , E 和 c 分别是杆的截面积，杆的杨氏模量，杆中的弹性波速； ε_i , ε_r 和 ε_t 分别为入射波，反射波和透射波。

试件中的名义应变率和名义应力可分别由下式求出

$$\dot{\varepsilon}_n(t) = \frac{V_i(t) - V_o(t)}{l_s} \quad (5-18)$$

$$\sigma_n(t) = \frac{F_o(t)}{S_s} \quad (5-19)$$

其中 l_s 为试件的原始长度， S_s 为试件的原始截面积。

试件的名义应变为

$$\varepsilon_n(t) = \int_0^t \dot{\varepsilon}_n(x) dx \quad (5-20)$$

试件的真正应变为

$$\varepsilon_t(t) = -\ln\left(\frac{1}{1-\varepsilon_n(t)}\right) \quad (5-21)$$

真正应变率为

$$\dot{\varepsilon}_t(t) = -\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_n(t)}{1-\varepsilon_n(t)}\right) \quad (5-22)$$

真正应力为

$$\sigma_t(t) = \sigma_n(t)(1-2\nu\varepsilon_n(t)) \quad (5-23)$$

其中 ν 为试件的泊松比。

本章中，我们全部使用名义应力和应变。

5.4.2 SHPB 实验

图 5-17 是 ENS Cachan LMT 实验室的 SHPB 实验装置，右下角是放置在输入杆和输出杆之间的试件。



图 5-17 SHPB 实验装置

Fig.5-17 SHPB setup

实验中的 SHPB 以及试件等的参数由表 5-1 给出，选择 10 m/s 作为冲击速度。

表 5-1 实验参数

	冲击杆	输入杆	输出杆	试件
直径	22 mm	22 mm	22 mm	10 mm
长度	1.25 m	4 m	2 m	10 mm

图 5-18 是无试件时入射，反射和透射波形。图 5-19 给出的是有试件时的入射，反射和透射波形。

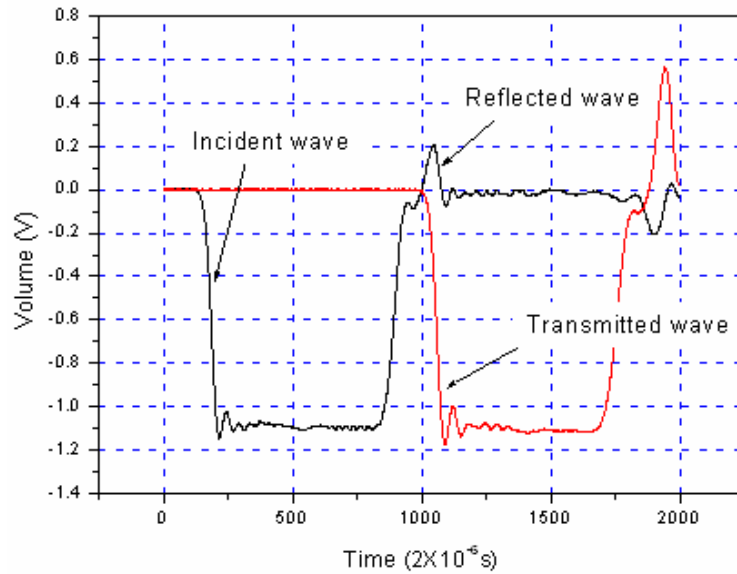


图 5-18 无试件时的波形

Fig.5-18 Waves without specimen

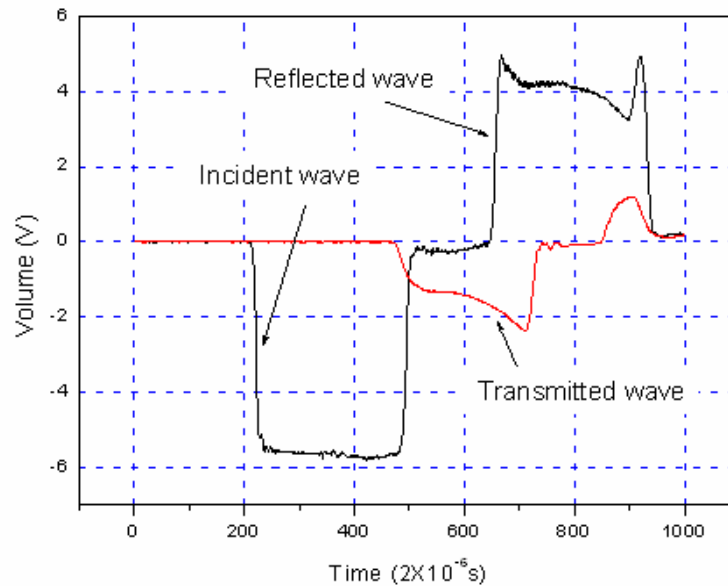


图 5-19 有试件时的波形

Fig. 5-19 Waves with specimen

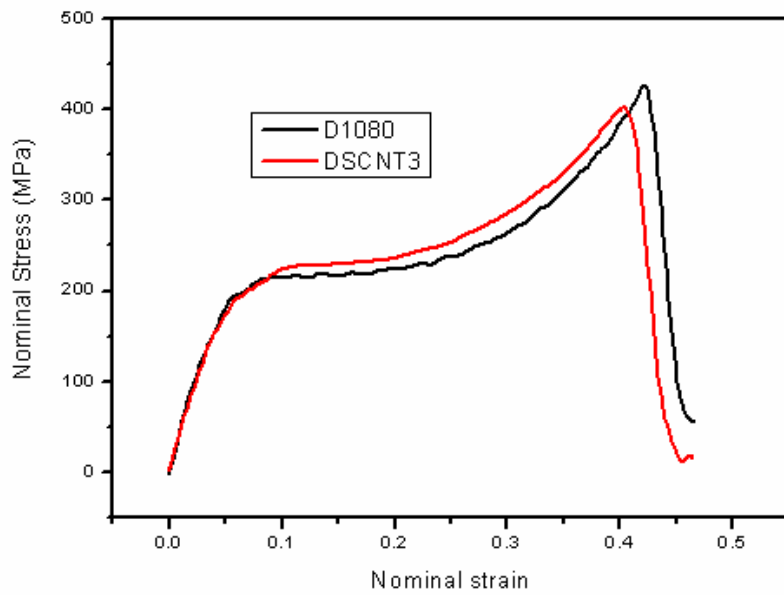


图 5-20 SHPB 实验结果

Fig. 5-20 SHPB experimental results

图 5-20 给出了 3%wt 的 SiC/CNT 和纯环氧树脂在 10 m/s 的冲击速度下应力应变曲线，可以看到 3%wt SiC/CNT 的加入复合材料的强度得到提高，但等效动态杨氏模量基本保持不变（3830 MPa）。

5.5 实验结果与理论分析

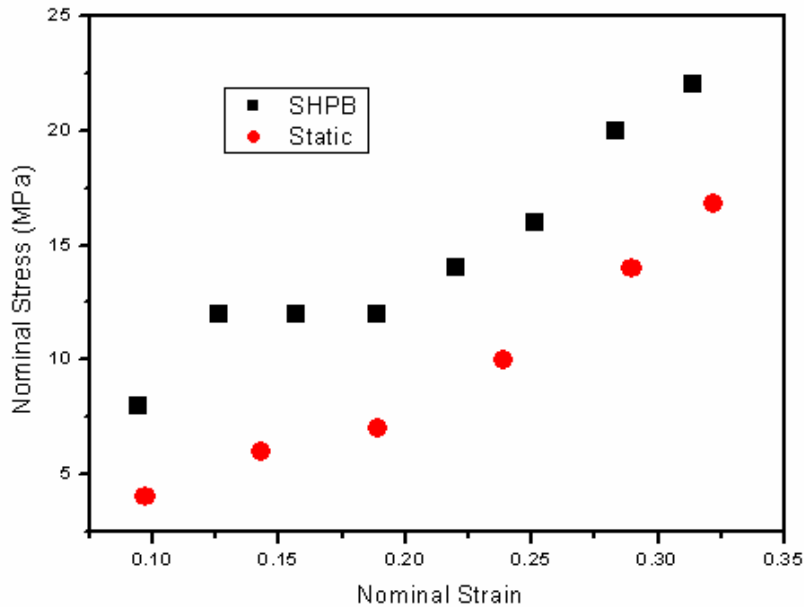


图 5-21 动静态实验的增强效果

Fig. 5-21 Reinforcement effect for both static and dynamic test

图 5-21 给出了加入 3%wt SiC/CNT 后，静态和动态强度的增加效果。黑色方块表示的 SHPB 实验的结果，红色远点表示的时静态压缩实验结果，可以看到动态增强大于静态增强。

下面我们用复合材料细观力学的理论考察制备的复合材料的增强效果。理论分析结果主要是与静态压缩实验结果进行比较。因为碳纳米管的含量非常少，而且方向是随机分布的，所以我们忽略掉它，只考虑 SiC 颗粒对复合材料弹性性质的影响。

计算复合材料等效弹性模量最简单的方法是混合律。它是建立在 Voigt 的等应变假设与 Reuss 的等应力假设基础上的。

由等应变混合律

$$E_c = E_e \times V_e + E_{sic} \times V_{sic} = 5720 \text{ MPa} \quad (5-24)$$

其中 E , V 表示杨氏模量和体积含量，下标 c , e , sic 分别表示复合材料，环氧树脂和碳化硅， $E_e = 1708 \text{ MPa}$, $V_e = 98.5\%$, $E_{sic} = 410 \text{ GPa}$, $V_{sic} = 0.985\%$ 。这是等效杨氏模量的极大值，也称作 Voigt 上限。

由等应力混合律

$$E_c = \frac{1}{V_e / E_e + V_{sic} / E_{sic}} = 1734 \text{ MPa} \quad (5-25)$$

这是等效杨氏模量的极小值，也称作 Reuss 下限。

Mori-Tanaka 方法是一种求解材料内部平均应力的背应力方法，在一定程度上计及了复合材料中夹杂之间的相互作用，又因为运算简单，得到很广泛的应用。由球形颗粒增强复合材料的 Mori-Tanaka 等效模量公式^[20]

$$E_c = \left(1 + \frac{V_{sic}(E_c - E_e)}{E_e + \alpha \times (1 - V)(E_c - E_e)} \right) E_e = 1735 \text{ MPa} \quad (5-26)$$

其中 $\alpha = \frac{1 + \nu_e}{3(1 - \nu_e)}$, $\nu_e = 0.3$ 是基体的泊松比。

稀疏 (Dilute) 法是用来研究夹杂体积含量较小的情况。这个方法的基本假设是由于夹杂含量少，夹杂相互之间的作用忽略不计。由球形颗粒稀释法公式^[21]

$$E_c = E_e + (E_{sic} - E_e) \frac{3E_e + 4G_e}{3E_{sic} + 4G_e} V_{sic} = 1733 \text{ MPa} \quad (5-27)$$

其中 $G_e = E_e / 2(1 + \nu_e)$ 。

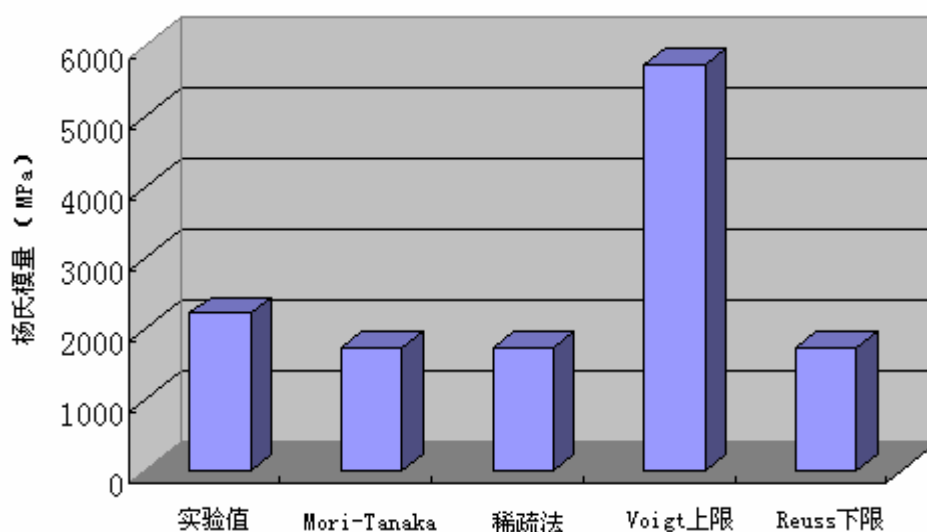


图 5-22 杨氏模量的实验值和理论预测结果

Fig. 5-22 Experimental result and theoretical results of Young's modulus

由 (5-26) 和 (5-27) 可以看出 Mori-Tanaka 方法和稀疏方法预测的杨氏模量很吻合, 说明在这个含量下夹杂之间的相互作用可以忽略不计。同时这两种方法得到结果与 Reuss 下限值相同。

对于压缩强度, 我们用等应变混和律来考察。

$$Y_c = Y_e \times V_e + Y_{sic} \times V_{sic} = 94 \times 98.5\% + 3900 \times 0.985\% = 131 \text{ MPa} \quad (5-28)$$

其中 Y 表示压缩强度, 下标的含义与前面 (5-24) 式中下标的含义相同。(5-28) 的计算结果大于实验值 (98 MPa)。

下面给出用扫描电镜 (Scanning electron microscope, SEM) 观察破坏试件断面的一些图片。

从图 5-23 可以看到部分生长在 SiC 颗粒上的碳纳米管被剥离 SiC 平面, 说明 SiC 颗粒与碳纳米管之间的连接强度比较弱。从图 5-23 和 5-24 还可以看到碳纳米管达到了很好的分散性, 更多的 SEM 观察也没有发现 SiC/CNT 增强复合材料中碳纳米管团聚现象。相反地在图 5-25, 1.2%wt SiC 的断面分析中就发现了 SiC 颗粒的聚集现象。图 5-26 是一张典型的 SiC 在环氧树脂中的图像, 可以看到在 SiC 的周围有空穴存在, 说明 SiC 与环氧树脂之间的结合并不好, 而碳纳米管的存在改善了这种状况 (图 5-23), 这与文献[19]中观察到的一致。

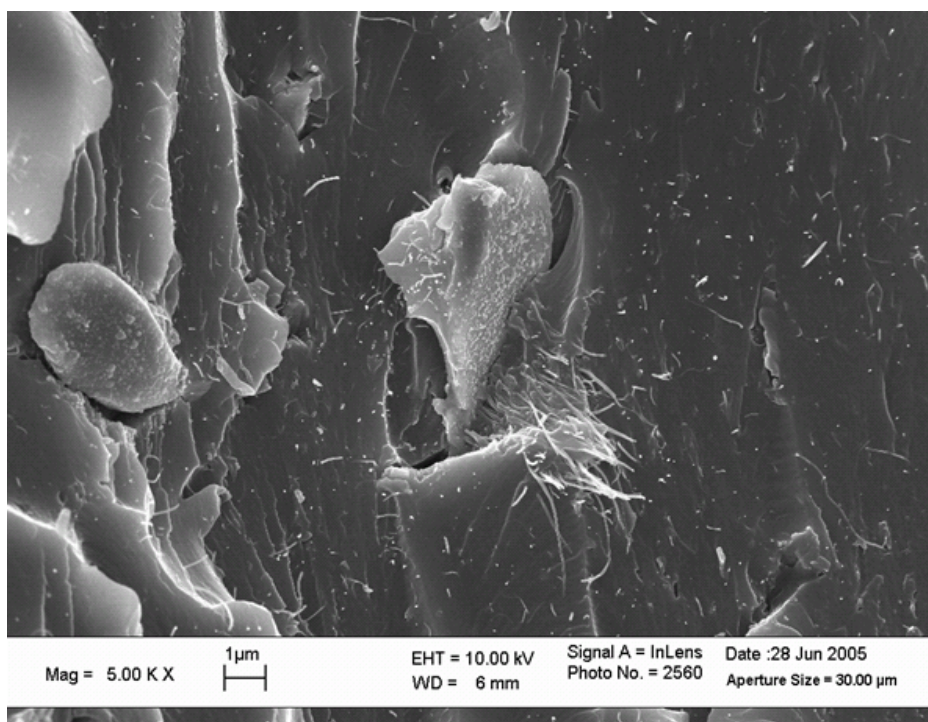


图 5-23 SHPB 实验断面形貌 (3 % wt SiC/CNT)
Fig. 5-23 Fracture surface of SHPB test (3%wt SiC/CNT)

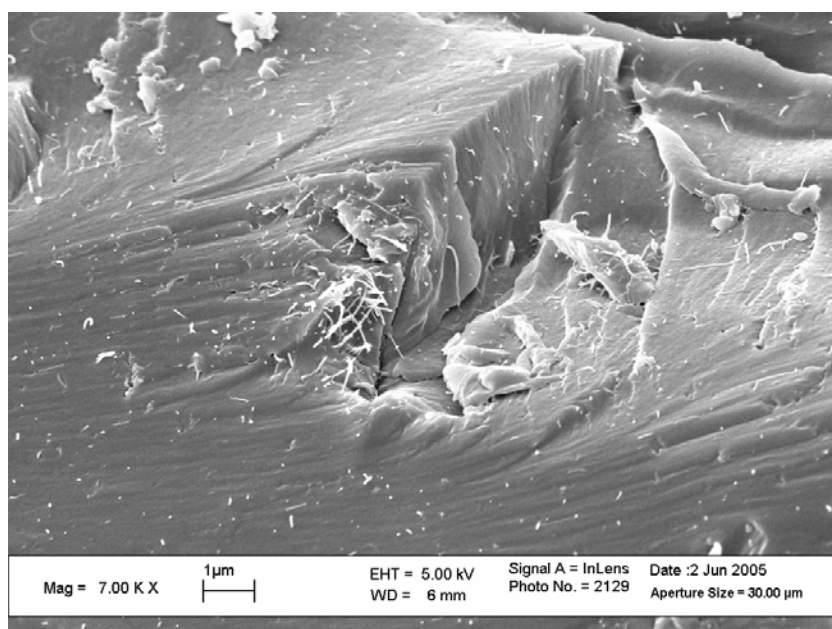


图 5-24 SHPB 实验断面形貌 (3 % wt SiC/CNT)
Fig. 5-24 Fracture surface of SHPB test (3 % wt SiC/CNT)

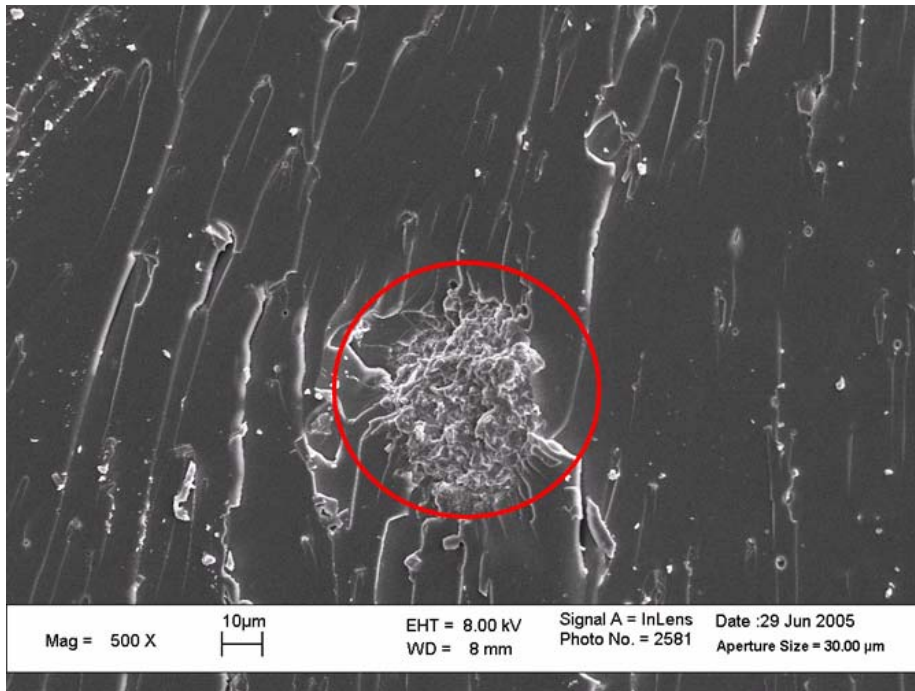


图 5-25 SHPB 实验断面形貌 (1.2%wt SiC)
Fig. 5-25 Fracture surface of SHPB test (1.2%wt SiC)

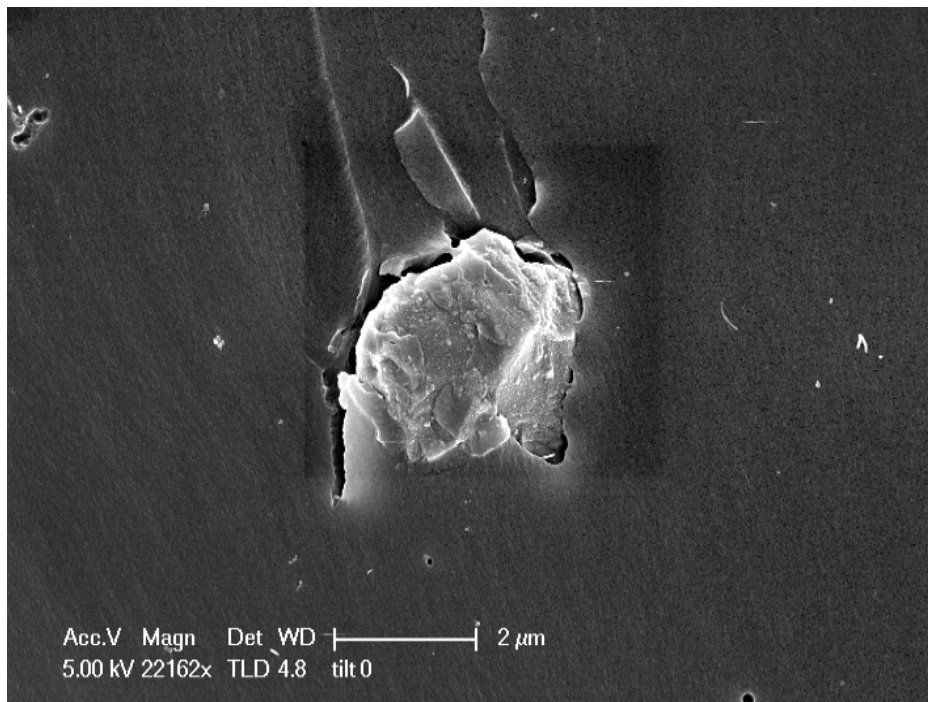


图 5-26 SHPB 实验断面形貌 (1.2%wt SiC)
Fig. 5-26 Fracture surface of SHPB test (1.2%wt SiC)

5.6 本章小结

本章对制备好的实验进行了静态和动态压缩实验，得到如下结果：

1) 在对不同真空处理试件的静态压缩实验中发现，真空度对复合材料的强度有很大的影响；

2) SEM 观察没有发现有碳纳米管团聚现象，用 SiC 颗粒生长碳纳米管的方法得到的碳纳米管在复合材料中具有很好的分散性，SiC 很好地担当了载体。这种方法简单而又很好地解决了碳纳米管的分散难题；

3) 碳纳米管与 SiC 颗粒之间的联结强度比较弱，成为影响复合材料强度的一个因素；

4) 静态压缩实验结果显示 SiC/CNT 的加入使得杨氏模量得到提高，但动态等效杨氏模量几乎不变；

5) 使用 SiC/CNT 作为增强材料，动态压缩情况下屈服强度的提高大于静态压缩屈服强度的提高；

6) 碳纳米管的存在改善了 SiC 颗粒与环氧树脂之间的联结。

参考文献

- [1] Schadler L S, Giannaris S C and Ajayan P M. Load transfer in carbon nanotube epoxy composites. *Applied Physics Letters*. 1998, 73(26): 3842-3844.
- [2] Odegard G M, Gates T S, Wise K E, et al. Constitutive modeling of nanotube-reinforced polymer composites. *Composites Science and Technology*. 2003, 63: 1671-1687.
- [3] Hashin Z, Rosen B W. The elastic moduli of fiber-reinforced materials. *Journal of Applied Mechanics*, 1964, 31: 223-232.
- [4] Pipes R B, Hubert P. Helical carbon nanotube arrays: mechanical properties. *Composites Science and Technology*, 2002, 62: 419-428.
- [5] Pipes R B, Hubert P. Scale effects in carbon nanostructures: self-similar analysis. *Nano Letters*, 2003, 3(2): 239-243.
- [6] Odegard G M, Pipes R B and Hubert P. Comparison of two models of SWCN polymer

- composites. *Composites Science and Technology*, 2004, 64: 1011-1020.
- [7] 杨振宇, 卢子兴. 三维四向编织复合材料弹性性能的理论预测. *复合材料学报*, 2004, 2: 134-141.
- [8] Fisher F T, Bradshaw R D and Brinson L C. Effects of nanotube waviness on the modulus of nanotube-reinforced polymers. *Applied Physics Letters*, 2002, 80(24): 4647-4649.
- [9] Shi D L, Feng X Q, Huang Y, et al. The effect of nanotube waviness and agglomeration on the elastic property of carbon nanotube-reinforced composites. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2004, 126: 250-257
- [10] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotubes formed by cutting a polymer resin-nanotube composite. *Science*, 1994, 265: 1212-1214
- [11] Coleman J N, Khan U and Gun'ko Y K. Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2006, 18:1-18.
- [12] Frankland S J V, Caglar A, Brenner D W, et al. Molecular simulation of the influence of chemical cross-links on the shear strength of carbon nanotube-polymer interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002, 106:3046-3048.
- [13] Lordi V, Yao N. Molecular mechanics of binding in carbon-nanotube-polymer composites. *Journal of Materials Research*, 2000, 15(12): 2770-2779.
- [14] Xu L R, Bhamidipati V, Zhong W H, et al. Mechanical property characterization of a polymeric nanocomposite reinforced by graphitic nanofibers with reactive linkers. *Journal of Composite Materials*, 2004, 38: 1563-1582.
- [15] Xu L R and Sengupta S. Interfacial stress transfer and property mismatch in discontinuous nanofiber/nanotube composite materials. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2005, 5: 620-626.
- [16] Gao X L, Li K. A shear-lag model for carbon nanotube-reinforced polymer composites. *International Journal of Solids and Structures*, 2005, 42: 1649-1677.
- [17] Zhao H, Gary G. On the use of SHPB techniques to determine the dynamic behavior of materials in the rang of small strains. *International Journal of Solids and structures*, 1996, 33(23): 3363-3375.
- [18] 杨桂通, 张善元. 弹性动力学, 中国铁道出版社. 北京, 1988.
- [19] Ci L and Bai J. Novel micro/nanoscale hybrid reinforcement : Multiwalled carbon nanotubes on SiC particles. *Advanced Materials*, 2004, 16: 2021-2024.

[20]杜善义, 王彪. 复合材料细观力学基础, 科学出版社, 北京, 1999.

[21]Hashin Z. Analysis of composite materials - a survey. *Journal of Applied Mechanics*, 1983, 50: 481-505.

第六章 全文总结

碳纳米管无论作为功能材料还是结构材料都有着极为广泛的潜在应用,本文基于碳纳米管在结构和功能方面的应用,首先用连续介质力学的模型对单壁碳纳米管在NEMS中应用的力学行为进行了分析,这些分析为基于碳纳米管的系统设计提供了指导,然后制备了微米/纳米尺度杂交强化的碳纳米管增强复合材料,并在此基础上进行了动静态压缩实验研究。这些研究不仅拓展了人们对碳纳米管的认识,也为碳纳米管的应用做出了尝试。

本文主要工作如下:

1) 对碳纳米管的弹性模量,碳纳米管在拉、压、弯、扭等作用下的变形,碳纳米管在表面力作用下的变形,以及用于碳纳米管分析的连续介质模型等方面进行了系统地总结,发现碳纳米管弹性性质的尺度效应只有在直径小于1.5 nm才能表现出来。

2) 利用连续介质力学的柱(梁)理论研究了单壁碳纳米管在自重作用下稳定性进行分析。通过使用量纲分析,找到两个控制碳纳米管长细比 l_{cr}/R 的无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R 。通过力学分析确定了长细比 l_{cr}/R 与无量纲数 $\rho gR/E$ 和 t/R 的关系。理论分析发现碳纳米管在自重作用下的临界长细比 l_{cr}/R 高达 10^6 。采用碳纳米管几何尺寸的实验数据和两种理论碳纳米管强度值,进行了几个实例分析。

3) 使用双悬臂梁模型,利用大变形理论建立了范德华力作用下具有碳纳米管一碳纳米管结构的吸合非线性方程,用Galerkin对方程组进行了离散,并用Newton-Rhapson方法进行了数值求解。通过分析碳纳米管轴线挠度的斜率来确定吸合点,对碳纳米管间的距离,内径,吸合长度等进行了详细分析,为基于碳纳米管的NEMS结构设计提供参考和指导。

4) 用流动化学气相沉积法在平均直径4微米的SiC颗粒上制备了多壁碳纳米管,通过机械搅拌,将不同含量的SiC/CNT与环氧树脂混合,通过抽真空,注入模具,室温固化,高温固化,切割等步骤,做成了微米/纳米杂交强化的复合材料。

5) 在MTS810试验机上对制备好的杂交强化复合材料圆柱形试件进行了准静态压缩实验,得到了不同体积含量的材料压缩强度和弹性模量,同时研究了真空度对复合材料强度的影响。

6) 用分离式Hopkinson压杆以10 m/s的速度对杂交强化复合材料试件进行了动态压缩实验。将动态实验结果与静态实验结果进行了比较,发现由于SiC/CNT杂交强化作用,动态屈服强度的提高大于静态屈服强度的提高。

7) 用SEM对动静态压缩实验后的试件破坏界面进行了观察,发现由于有SiC颗粒

做载体，没有发生通常碳纳米管增强复合材料中常见的碳纳米管团聚现象，碳纳米管和SiC颗粒在基体内都得到很好地分散。电镜观察还发现碳纳米管与碳化硅颗粒之间的连接强度比较弱，成为影响复合材料强度的一个不可忽视的因素。

在本文用连续介质力学模型分析时，管壁之间的范德华力并没有考虑在内，就不能用于多壁碳纳米管的分析，因此下一步研究应该考虑范德华力的影响。在复合材料研究方面，需要继续改进制备方法，开展更为系统的力学实验研究。

致 谢

值此论文脱稿之际，谨将最诚挚、最崇高的敬意敬献给我的三位指导教师。

真诚感谢杨桂通教授多年来在学习生活等诸多方面的关怀和教诲，帮助我学到了为人、处世、做学问等多方面的知识，杨老师谦虚和蔼，虚怀若谷的长者风范，是我永远珍藏的宝贵财富。

特别感谢赵亚溥研究员带我进入纳米力学这个充满生机的领域，并给我提供了联合培养的机会。赵老师活跃开阔的科学思维方式、孜孜不倦的开拓进取精神和对事业勤奋追求的精神使我受益匪浅，成为我今后学习和生活的榜样。在生活方面，赵老师和师母孔捧端老师对我无私的帮助让我铭记在心。

衷心感谢法国 Ecole Normale Supérieure de Cachan 的赵涵教授给予我联合培养的机会，并在法国期间给予学术和生活上悉心的指导和照顾，赵老师在冲击动力学领域渊博的知识，严谨求实的治学态度和循循善诱的教导方法，让我认识到自己知识的匮乏和能力的不足，激励我在今后的学术道路上不断进取。

感谢法国 Ecole Centrale Paris 的白晋波研究员为我在法国期间无私提供实验设备和场所，并在学术和实验上给予的指导和帮助。

感谢 Maxime, Elli, Stéphane, Ibrahim, 英哲, 曾大新, 赵志刚在实验上给予的帮助。

感谢太原理工大学应用力学所赵隆茂教授、树学锋教授和陈维毅教授多年来对我的热心帮助。特别感谢赵勇刚高工在作中的给予的帮助以及诸多方面的关心！

感谢中科院力学所张吟副研究员在数值模拟和论文写作工作中的帮助，感谢胡宇群、任权、魏征、郭建刚、杨振宇、尹俊对我的帮助和大力支持，感谢与施兴华、钱劲、高永刚、张立宪一起度过的美好时光，感谢各位师兄弟给我的帮助！

感谢王志华，程载斌以及应用力学研究所全体老师同学给予作者的诸多无私帮助！

感谢父母为我的成长和学业进步所付出的无法衡量的心血！

特别感谢我的妻子牛燕华女士，多年来在我学习和生活上极大的理解、支持和帮助，是我艰辛求学之路的坚强后盾！

感谢 Ecole Normale Supérieure de Cachan 为我在法国期间提供资助。

攻读博士学位期间发表的论文

- [1] Gen-Wei Wang, Ya-Pu Zhao, Gui-Tong Yang. The stability of a vertical single-walled carbon nanotube under its own weight. *Materials & Design*, 25(6): 453-457(2004). (SCI/EI)
- [2] Gen-Wei Wang, Yin Zhang, Ya-Pu Zhao and Gui-Tong Yang. Pull-in stability study of nanotubes under van der Waals forces influence. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 14:1119-1125(2004). (SCI/EI)
- [3] Genwei WANG, Han ZHAO, Jinbo BAI, Ya-Pu ZHAO. Fabrication and mechanical properties of a micro/nanoscale hybrid composite. Appeared in 1st IEEE international conference on nano/micro engineered and molecular systems. January 18-21, Zhuhai, China.

博士学位论文独创性声明

本人声明我所提交的论文是个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文不包含其他人已经发表或撰写的研究成果，也不包含为获得太原理工大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。