

УДК 531.21

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОМАТЕРИАЛОВ

Академик РАН В. М. Фомин^{1,2,*}, А. А. Филиппов^{1,**}

Поступило 28.08.2019 г.

Представлен метод, позволяющий определять механические характеристики нанообъектов. Рассматривается гетерогенный материал, состоящий из нанофазы и связующей фазы, массовые и объёмные концентрации которых заданы. С использованием методов осреднения гетерогенный материал сводится к гомогенному, при этом механические характеристики будут связаны с осреднёнными. Считая, что механические характеристики связующего и осреднённого гомогенного материалов известны из данных экспериментов, получим систему уравнений, позволяющих определить механические характеристики нанообъектов, входящих в данный гетерогенный материал. Были проведены классические эксперименты, описывающие одноосное напряжённое и деформированное состояние материалов, что позволило в аналитической форме установить зависимости механических характеристик нанопаз в зависимости от их размеров. Приведены конкретные примеры для наночастиц диоксида кремния (порошки Аэросил и Таркосил).

Ключевые слова: модули упругости, наночастицы, механические испытания, модели гомогенизации.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524895469-472>

Анализ современной литературы позволяет сделать простой вывод, что при изменении характерного размера наноматериалов их механические характеристики могут изменяться на порядки. Экспериментальные методы их определения представляют технически сложную и реально пока невыполнимую задачу вследствие малых размеров данных объектов [1, 2]. Расчётные модели дают достаточно большие расхождения в связи с заложенными в них неточными исходными данными [3–6].

В последнее время появилось достаточно много работ, в которых, используя технику наноиндентирования и компьютерное моделирование по определению кратера, проводят итерационный процесс до совпадения результатов расчётов и данных экспериментов по измерению глубины кратера с заданной точностью [7, 8]. Особенно активно изучались механические свойства углеродных наноструктур и материала на их основе, результаты по которым приведены в обзоре [9]. Целью настоящей работы являются определение механических характеристик нанообъектов и исследование их свойств в зависимости от размеров.

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет

*E-mail: fomin@itam.nsc.ru

**E-mail: filippov@itam.nsc.ru

ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ

Твёрдое тело представляет собой совокупность наночастиц, распределённых в связующем материале, которые описывают как два взаимодействующих континуума и определяются своими напряжениями σ_{ij}^k и деформациями ε_{ij}^k , где $i, j \in 1, 2, 3$, $k = 1, 2$. Нагружение тела осуществляется таким образом, что составляющие находятся в упругой области. Используя подход Рахматуллина—Нигматулина, проведём осреднение по объёму, в результате получим новое твёрдое тело со средними параметрами $\hat{\sigma}_{ij}$ и $\hat{\varepsilon}_{ij}$, которые будут связаны с входящими фазами соотношениями

$$\hat{\sigma}_{ij} = m_1 \sigma_{ij}^1 + m_2 \sigma_{ij}^2, \quad \hat{\varepsilon}_{ij} = \varepsilon_{ij}^1 + \varepsilon_{ij}^2,$$

где m_1, m_2 — объёмные концентрации соответствующих фаз. Так как средние параметры среды и составляющие фаз рассматриваются в одном объёме, то их изменение будет удовлетворять следующим уравнениям равновесия в декартовой системе координат x, y, z при отсутствии внешних сил в виде

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \hat{\sigma}_{ij}}{\partial x_j} = 0, \quad \sum_{j=1}^3 \frac{\partial m_1 \sigma_{ij}^1}{\partial x_j} = R_{ij}, \quad \sum_{j=1}^3 \frac{\partial m_2 \sigma_{ij}^2}{\partial x_j} = -R_{ij}, \quad (1)$$

где R_{ij} — сила взаимодействия между фазами. Складывая второе и третье уравнения в (1), получим первое уравнение для средних напряжений в объёме τ . Так как тело находится в упругой области деформирования, то для средних и составляющих фаз выполняется закон Гука, т.е.

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{ij} &= \hat{\lambda} \cdot \hat{\Delta} \cdot \delta_{ij} + 2\hat{\mu} \cdot \hat{\varepsilon}_{ij}, \\ \hat{\Delta} &= \hat{\varepsilon}_{xx} + \hat{\varepsilon}_{yy} + \hat{\varepsilon}_{zz},\end{aligned}\quad (2)$$

где δ_{ij} — символ Кронекера,

$$\begin{aligned}\sigma_{ij}^k &= \lambda_k \cdot \Delta^k \cdot \delta_{ij} + 2\mu_k \cdot \varepsilon_{ij}^k, \\ \Delta^k &= \varepsilon_{xx}^k + \varepsilon_{yy}^k + \varepsilon_{zz}^k, \\ k &= 1, 2,\end{aligned}\quad (3)$$

где $\hat{\lambda}$, $\hat{\mu}$ и λ_k , μ_k — константы Ламе, характеризующие механические характеристики материалов. Следует заметить, что параметры Ламе $\hat{\lambda}$, $\hat{\mu}$ связаны с параметрами Ламе составляющих фаз λ_k , μ_k известными функциональными соотношениями, вид которых определяют способом осреднения. Таким образом, считая механические характеристики связующего материала λ_2 , μ_2 и осреднённые характеристики гомогенного материала $\hat{\lambda}$, $\hat{\mu}$ известными из данных экспериментов, из найденных функциональных соотношений определяем численные значения механических характеристик нанофазы λ_1 , μ_1 .

Такой метод позволяет исследовать в дальнейшем свойства λ_1 , μ_1 от основных параметров системы. Следует заметить, что идейно близкий подход предлагался в работах [10, 11].

Для установления необходимых функциональных соотношений, связывающих механические параметры материалов, рассмотрим одномерное напряжённое состояние гомогенной системы (2) в виде

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{xx} &= \hat{E} \cdot \hat{\varepsilon}_{xx}, \quad \hat{\sigma}_{yy} = \hat{\sigma}_{zz} = 0, \quad \hat{\varepsilon}_{xy} = \hat{\varepsilon}_{xz} = 0, \\ \hat{\varepsilon}_{yy} &= \hat{\varepsilon}_{zz} = -\hat{\nu} \cdot \hat{\varepsilon}_{xx}, \\ \hat{\nu} &= \frac{\hat{\lambda}}{\hat{\lambda} + \hat{\mu}}, \quad \hat{E} = \frac{\hat{\mu}(3\hat{\lambda} + 2\hat{\mu})}{\hat{\lambda} + \hat{\mu}},\end{aligned}\quad (4)$$

а также составляющих фаз (3)

$$\begin{aligned}\sigma_{xx}^k &= E_k \cdot \varepsilon_{xx}^k, \quad \sigma_{yy}^k = \sigma_{zz}^k = 0, \quad \varepsilon_{xy}^k = \varepsilon_{yz}^k = 0, \\ \varepsilon_{yy}^k &= \varepsilon_{zz}^k = -\nu_k \varepsilon_{xx}^k, \\ \nu_k &= \frac{\lambda_k}{2(\lambda_k + \mu_k)}, \quad E_k = \frac{\mu_k(3\lambda_k + 2\mu_k)}{\lambda_k + \mu_k}, \quad k = 1, 2.\end{aligned}\quad (5)$$

Чтобы уравнения (4) и (5) были согласованы, необходимо и достаточно выполнения соотношения

$$\hat{E}(\nu_2 - \nu_1) = m_2 E_2(\hat{\nu} - \nu_1) + m_1 E_1(\nu_2 - \hat{\nu}). \quad (6)$$

По аналогии с предыдущим представим одноосное деформированное состояние систем (2) в виде

$$\begin{aligned}\hat{\sigma}_{ij} &= \hat{L} \cdot \hat{\varepsilon}_{xx}, \quad \hat{\sigma}_{xy} = \hat{\sigma}_{xz} = \hat{\sigma}_{yz} = 0, \\ \hat{\varepsilon}_{yy} &= \hat{\varepsilon}_{zz} = \hat{\varepsilon}_{xy} = \hat{\varepsilon}_{yz} = \hat{\varepsilon}_{xz} = 0, \\ \hat{\sigma}_{yy} &= \hat{\sigma}_{zz} = \hat{\lambda} \hat{\varepsilon}_{xx}, \quad \hat{L} = \hat{\lambda} + 2\hat{\mu}.\end{aligned}\quad (7)$$

Для составляющих фаз (3)

$$\begin{aligned}\sigma_{xx}^k &= L_k \cdot \varepsilon_{xx}^k, \quad \sigma_{xy}^k = \sigma_{xz}^k = \sigma_{yz}^k = 0, \\ \varepsilon_{yy}^k &= \varepsilon_{zz}^k = \varepsilon_{xy}^k = \varepsilon_{yz}^k = \varepsilon_{xz}^k = 0, \\ \sigma_{yy}^k &= \sigma_{zz}^k = \lambda_k \varepsilon_{xx}^k, \\ L_k &= \lambda_k + 2\mu_k.\end{aligned}\quad (8)$$

Системы уравнений (7) и (8) будут согласованы, если выполняется соотношение

$$\hat{L}(\lambda_2 - \lambda_1) = m_2 L_2(\hat{\lambda} - \lambda_1) + m_1 L_1(\lambda_2 - \hat{\lambda}). \quad (9)$$

Из полученных результатов следует, что для определения E_1 , L_1 , λ_1 , μ_1 , $\hat{\lambda}$, $\hat{\mu}$ имеем систему шести алгебраических уравнений:

$$\begin{aligned}\hat{E}(\nu_2 - \nu_1) &= m_2 E_2(\hat{\nu} - \nu_1) + m_1 E_1(\nu_2 - \hat{\nu}), \\ \hat{L}(\lambda_2 - \lambda_1) &= m_2 L_2(\hat{\lambda} - \lambda_1) + m_1 L_1(\lambda_2 - \hat{\lambda}), \\ \hat{L} &= \hat{\lambda} + 2\hat{\mu}, \\ L_1 &= \lambda_1 + 2\mu_1, \\ \hat{E} &= \frac{\hat{\mu}(3\hat{\lambda} + 2\hat{\mu})}{\hat{\lambda} + \hat{\mu}}, \\ E_1 &= \frac{\mu_1(3\lambda_1 + 2\mu_1)}{\lambda_1 + \mu_1}.\end{aligned}\quad (10)$$

После несложных преобразований системы (10) задача сводится к уравнению третьего порядка относительно μ_1 , коэффициенты которого определяются из данных классических экспериментов на одноосное растяжение и стеснённое сжатие образцов механических испытаний.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки модулей упругости нанообъектов были использованы нанодисперсные порошки диоксида кремния (табл. 1).

Наночастицы диоксида кремния вмешивали в эпоксидную смолу, подвергали ультразвуковой диспергации и ступенчатому термоотверждению по разработанной технологии [12, 13].

В качестве метода одновременного определения двух упругих модулей материала предложен метод стеснённого сжатия [14]. Специально разработанная оснастка на сжатие позволяет последовательно реализовать одноосное напряжённое и одноосное деформированное состояния (рис. 1). На первой стадии нагружения образец, не касаясь оболочки, линейно сжимается, расширяясь поперёк действия силы, что соответствует одноосному напряжённому состоянию, что позволяет определить модуль Юнга осреднённого материала \hat{E} .

Таблица 1

Название порошка	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Насыпная плотность, г/м ³	Диаметр частиц порошка теоретический, нм
Аэросил А-200	199	50–60	12
Аэросил А-300	280	50–60	8
Аэросил А-380	242	50–60	10
Таркосил Т-05	50	70–80	48
Таркосил Т-15	96	70–80	25
Таркосил Т-20	134	60–70	18

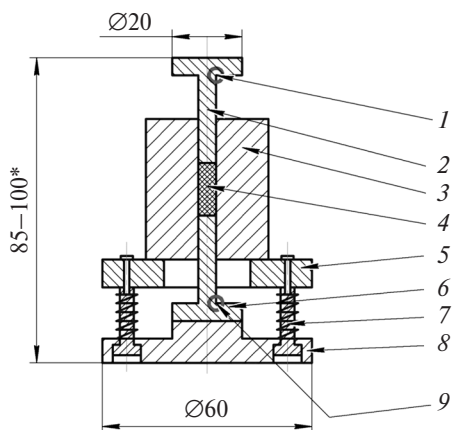


Рис. 1. Оснастка для реализации одноосного и стеснённого сжатия образцов. 1, 9 — место крепления датчика экстензометра, 2 — верхний пуансон, 3 — ограничительное кольцо, 4 — испытываемый образец, 5 — опорное кольцо, 6 — нижний пуансон, 7 — опорные цилиндры, 8 — опора.

После заполнения зазоров между образцом и стенками оболочки реализуется одноосное деформированное состояние — образец линейно деформируется только в направлении действия силы, что требуется для расчёта модуля стеснённого сжатия \hat{L} . Участки диаграммы напряжение–деформация, близкие к линейным для каждой стадии нагружения, использованы для расчёта модуля упругости и модуля стеснённого сжатия методом секущей.

Для каждого типа наполнителя экспериментальные значения упругих модулей возрастают (рис. 1). При этом полимеры, наполненные Таркосилом, показывают больший прирост упругих характеристик по сравнению с полимерами, наполненными Аэросилом [15]. При добавлении 5% по массе модуль Юнга эпоксидной смолы с Таркосилом возрастает с 18 до 30%, а модуль стеснённого сжатия — с 16 до 27%. Рост механических свойств эпоксидной смолы с Аэросилом менее существенный: модуль Юнга возрос с 10 до 14%, а модуля стеснённого сжатия — с 8 до 12% соответственно.

Расчёт параметров Ламе для матрицы λ_2, μ_2 и осреднённого гетерогенного материала $\hat{\lambda}, \hat{\mu}$ осуществляется через известные соотношения в (5), (8) и (4), (7) соответственно. Зная параметры Ламе матрицы λ_2, μ_2 и гетерогенного материала $\hat{\lambda}, \hat{\mu}$, полученные из экспериментов, были рассчитаны λ_1, μ_1 с помощью системы уравнений (10).

В целом предложенный метод определения упругих характеристик наночастиц через модели гомогенизации позволяет определять значения упругих характеристик наноматериалов в зависимости от размера на основе экспериментальных данных. Установлено, что для нанопорошков одного

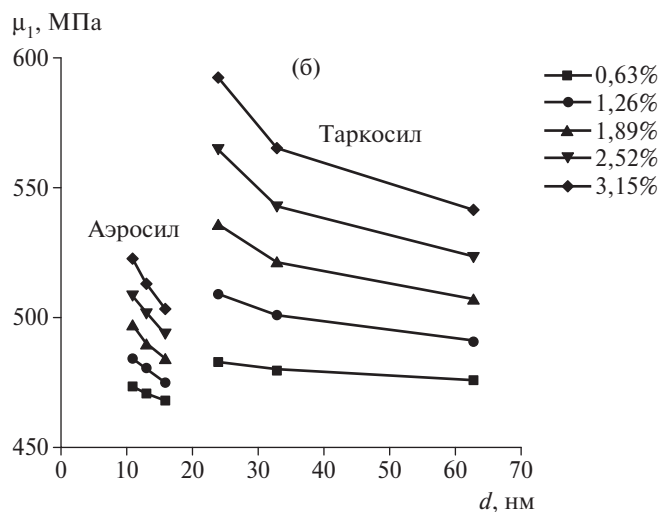
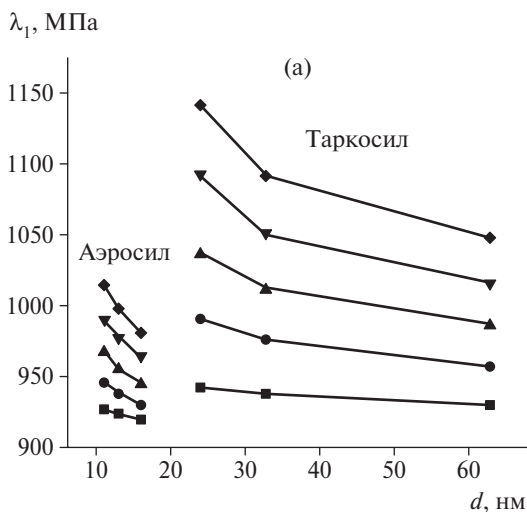


Рис. 2. Зависимость параметров Ламе наночастиц от среднего диаметра при различной объёмной концентрации наполнителя: а — параметр λ_1 , б — модуль сдвига μ_1 .

типа с уменьшением среднего размера наночастиц параметры Ламе для нанонаполнителей возрастают.

Источники финансирования. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы (проект № АААА-А17-117030610134-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коч К., Овидько И., Сил. С., Венрек С. Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения. М.: Физматлит, 2012. 448 с.
2. Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение, 2009. 312 с.
3. Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // ДАН. 2001. Т. 381. № 3. С. 345–347.
4. Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // Физика твёрдого тела. 2002. Т. 44. № 12. С. 2158–2163.
5. Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. // Сб. статей к 90-летию со дня рождения А.Ю. Ишлинского / Под ред. Д.М. Климова. М., 2003. С. 485–488.
6. Кустов М.Е., Кустов Д.М., Антонов В.А. // Инженерная физика. 2018. № 2. С. 21–24.
7. Вахрушев А.В., Шушков А.А. // Хим. физика и мезоскопия. 2011. Т. 7. № 3. С. 278–285.
8. Вахрушев А.В., Шушков А.А., Зыков С.Н. и др. // Хим. физика и мезоскопия. 2014. Т. 16. № 4. С. 214–218.
9. Елецкий А.В. // Успехи физических наук. 2007. Т. 177. № 3. С. 233–274.
10. Дремин А.Н. // Прикладная механика и техническая физика. 1960. № 3. С. 184–188.
11. Torquato S., Yeong C.L.Y., Rintoul M.D., et. al. // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 5. P. 1263–1268. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1999.tb01905.x>
12. Vaganova T.A., Brusentseva T.A., Filippov A.A., et. al. // J. Polym. Res. 2014. V. 21. № 588. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0588-z>
13. Brusentseva T.A., Filippov A.A., Fomin V.M., et. al. // Mech. of Comp. Materials. 2015. V. 51. № 4. P. 531–538. <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9523-6>
14. Warfield R.W., Cuevas J.E., Barnet F.R. // Rheologica Acta. 1970. V. 9. № 3. P. 439–446. <https://doi.org/10.1007/BF01975414>
15. Filippov A.A., Fomin V.M., Karpov E.V. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2125. P. 020014-1–020014-8. <https://doi.org/10.1063/1.5117374>

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL METHOD FOR DETERMINING ELASTIC CHARACTERISTICS OF NANOMATERIALS

Academician of the RAS V. M. Fomin^{1,2}, A. A. Filippov¹

¹*Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russian Federation*

Received August 28, 2019

The method allows determining the mechanical characteristic of nanoobjects was presented. A heterogeneous material consisting of a nanophase and a binder phase was considered, the mass and volume concentrations of components were given. Heterogeneous material is reduced to homogeneous by averaging methods while the mechanical characteristics will be associated with averaged ones. Assuming that the mechanical characteristics of the binder and averaged homogeneous materials are known from mechanical tests, the system of equations allow us to determine the mechanical characteristics of nanoobjects included in this heterogeneous material. It is believed that the mechanical characteristics of bonding and averaged homogeneous materials make it possible to obtain equations of equations that allow one to determine the mechanical characteristics of nano-objects present in this heterogeneous material. Classical mechanical tests were carried out, describing the uniaxial stress and strain states of materials, which made it possible to obtain an analytical form the dependences of the mechanical characteristics of nanophases depending on their size. Specific examples are given for silica dioxide nanoparticles (Aerosil and Tarkosil powders).

Keywords: elastic moduli, nanoparticles, mechanical tests, homogenization models.