

УДК 538.975:539.319:62–405.8

ЭФФЕКТИВНЫЕ УПРУГИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЗАПОЛНЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НИТЕВИДНЫМИ НАНОКРИСТАЛЛАМИ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ¹

Бардушкин В. В.², Шилляева Ю. И.³, Яковлев В. Б.⁴

EFFECTIVE ELASTIC CHARACTERISTICS OF THE HIGHLY ORDERED METAL-FILLED ANODIC
ALUMINA

Bardushkin V. V., Shilyaeva Yu. I., Yakovlev V. B.

Numerical modeling of the effective elastic characteristics in the Sn- and In-filled anodic alumina is carried out. Dependencies tensor components of effective elastic modules and coefficients of elastic anisotropy from the parameter of composites structure, connected with concentration of metal nanowires, are investigated.

Keywords: metal nanowires, anodic alumina, matrix composites, inclusions, effective elastic modules, anisotropy, modeling.

Введение

Наноструктуры типа «металлические нитевидные нанокристаллы» успешно применяются в оптоэлектронике, в термоэлектрических системах охлаждения, а также в сенсорах различного назначения. В последние годы подобные структуры привлекают большое внимание исследователей благодаря особым свойствам, обусловленным развитой поверхностью и квантово-размерными эффектами. Одним из распространенных методов их формирования является электрохимическое осаждение металлов с использованием пористых матриц в качестве шаблонов. Поскольку сформированные поры заполняются рабочим материалом, то получается классический композит «матрица – включение». При этом широкое применение на практике в качестве подобных матриц получил пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) благодаря своей химической инертности, высокой степени упорядоченности структуры и возможности получения массивов нитевид-

ных нанокристаллов с заданными параметрами [1].

При анализе работоспособности изделий и приборов, использующих такие материалы, необходимо иметь данные об их механическом поведении. В основе подобного анализа лежит вычисление эффективных упругих характеристик [2–4]. Таким образом, задача разработки методов прогнозирования физико-механических свойств композитов типа «металлические нитевидные нанокристаллы – ПАОА-матрица» актуальна.

1. Постановка задачи и построение модели

Для решения задачи прогнозирования эффективных упругих характеристик заполненных металлическими нитевидными нанокристаллами ПАОА необходимо, во-первых, связать расстояние между волокнами с параметрами структуры, которые можно непосредственно измерить. Во-вторых, требуется получить удобные для численного анализа

¹Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России 2009-2013».

²Бардушкин Владимир Валентинович, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Высшая математика №2» Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: bardushkin@mail.ru.

³Шилляева Юлия Игоревна, ассистент кафедры «Материалов функциональной электроники» Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: shylyaeva@gmail.com.

⁴Яковлев Виктор Борисович, д-р физ.-мат. наук, декан вечернего факультета Национального исследовательского университета «МИЭТ»; e-mail: yakovlev@miee.ru.

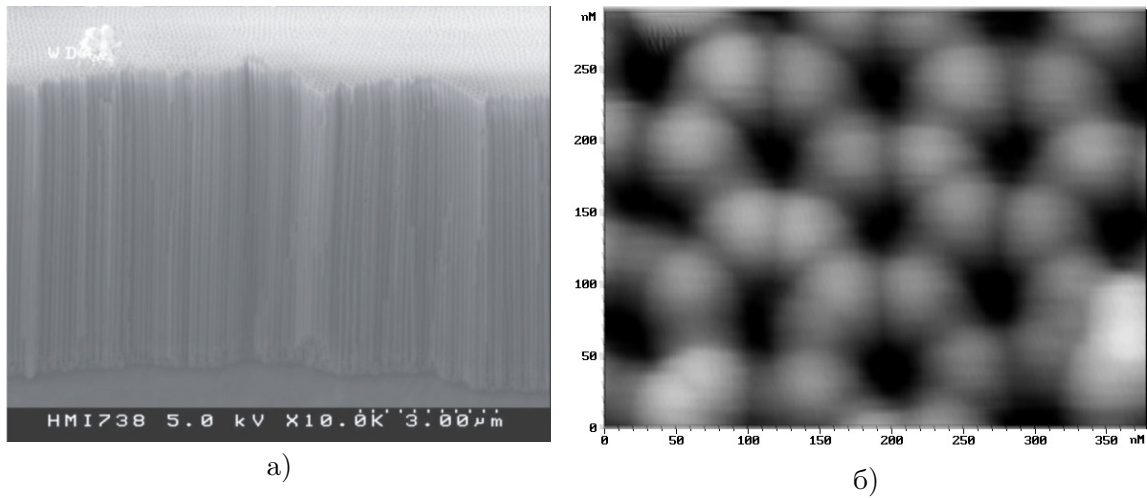


Рис. 1. РЭМ микрофотографии скола (а) и поверхности (б) ПАОА

расчетные соотношения, не потеряв при этом информации о структуре композита.

Для проведения моделирования, как указывалось, необходимо учитывать реальную структуру нанокompозитов. ПАОА представляет собой ячеистую структуру, в поперечном сечении которой находятся правильные шестиугольники, примыкающие друг к другу своими сторонами, что подтверждается экспериментальными данными растровой электронной микроскопии (РЭМ) (рис. 1). Поэтому будем считать, что в рассматриваемом однонаправленном армированном композите компоненты изотропны, положение нитевидных нанокристаллов в объеме матрицы является случайным, однако в целом материал предполагается статистически однородным. Это приводит к наличию среднего расстояния между волокнами, которое может быть связано с их концентрацией.

Рассмотрим некоторый усредненный элементарный объем в виде правильной шестиугольной призмы, в центре которого находится один цилиндрический нитевидный нанокристалл, ориентированный вдоль оси z лабораторной системы координат. На рис. 2а изображены несколько таких элементарных объемов, а на рис. 2б сечение в одном элементарном объеме, перпендикулярное к оси z . Пусть отдельное нитевидное волокно имеет средний радиус r , а расстояние от центра правильного шестиугольника до его стороны равно $r + h$. Тогда площадь основания элементарной ячейки будет $S = 2\sqrt{3}(r + h)^2$, а площадь поперечного сечения волокна $S_B = \pi r^2$. Считая, что концентрация волокон

$\nu_B = S_B/S$ (здесь и далее индекс «В» обозначает величины, относящиеся к волокнам, а «М» — к матрице), получим

$$\nu_B = \frac{\pi}{2\sqrt{3}(1 + h/r)^2}, \quad \nu_M = 1 - \nu_B.$$

Отсюда параметр h/r , характеризующий структуру композита, может быть выражен через концентрацию нитевидных нанокристаллов в виде

$$\frac{h}{r} = \sqrt{\frac{\pi}{2\sqrt{3} \cdot \nu_B}} - 1. \quad (1.1)$$

Очевидно, что максимально возможное значение концентрации нитевидных волокон в данной модели будет в случае, когда $h/r \rightarrow 0$, что соответствует $\nu_B \rightarrow \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \approx 0,9$. Минимальное значение концентрации волокон характеризует случай, когда $h/r \rightarrow \infty$, откуда $\nu_B \rightarrow 0$. Данный диапазон концентрации нитевидных нанокристаллов соответствует границам применимости рассматриваемого метода расчета свойств подобных материалов.

Эффективные упругие характеристики матричных композитов определяются с помощью тензора четвертого ранга c^* , связывающего средние значения напряжений $\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle$ и деформаций $\langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ в материале ($i, j, k, l = 1, 2, 3$):

$$\langle \sigma_{ij}(\mathbf{r}) \rangle = c_{ijkl}^* \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle,$$

где \mathbf{r} — радиус-вектор случайной точки среды, угловые скобки здесь и далее определяют процедуру усреднения по объему [2–4].

Общая схема расчета эффективных упругих свойств матричных композитов в рамках

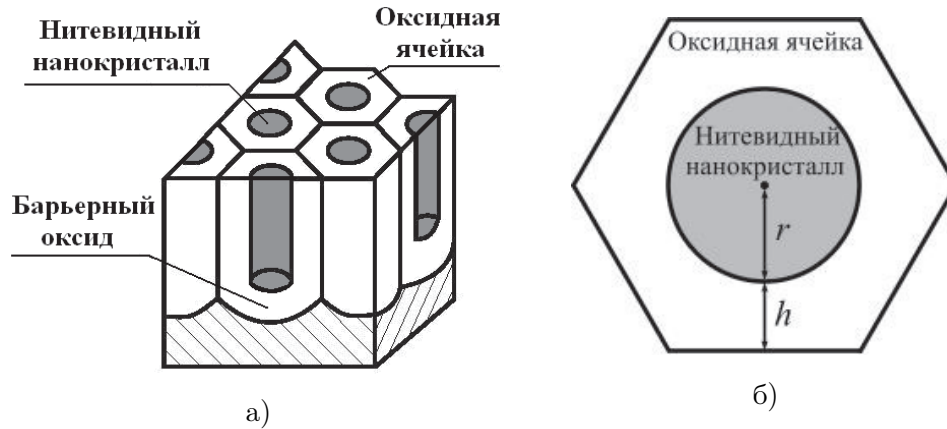


Рис. 2. Схематическое представление структуры материала: а — несколько элементарных объемов; б — элементарный объем в плоскости поперечного сечения

теории случайных функций выглядит следующим образом. Представим тензоры напряжений σ , деформаций ε и модулей упругости c в виде суммы средних значений и флуктуаций (для удобства в дальнейшем, если это возможно, индексы в записи компонент тензоров и элементов матриц будем опускать):

$$\sigma(\mathbf{r}) = \langle \sigma(\mathbf{r}) \rangle + \sigma'(\mathbf{r}),$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \rangle + \varepsilon'(\mathbf{r}), \quad c(\mathbf{r}) = \langle c(\mathbf{r}) \rangle + c'(\mathbf{r}).$$

Полагая, что флуктуации линейно зависят от средних значений, получим

$$\sigma'(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r})\langle \sigma(\mathbf{r}) \rangle, \quad \varepsilon'(\mathbf{r}) = Q(\mathbf{r})\langle \varepsilon(\mathbf{r}) \rangle.$$

Тензоры $P(\mathbf{r})$ и $Q(\mathbf{r})$ являются интегральными операторами, описывающими взаимодействие между включениями [2]. Таким образом, связь между локальными и средними напряжениями и деформациями в материале может быть представлена в виде

$$\sigma(\mathbf{r}) = (I + P(\mathbf{r})) \langle \sigma(\mathbf{r}) \rangle,$$

$$\varepsilon(\mathbf{r}) = (I + Q(\mathbf{r})) \langle \varepsilon(\mathbf{r}) \rangle,$$

где I — единичный тензор четвертого ранга.

Эффективные упругие характеристики получаются из решения системы стохастических дифференциальных уравнений 2-го порядка (уравнений равновесия). Для бесконечной среды решение этой системы можно отыскать, используя метод функций Грина с помощью специально вводимого однородного тела сравнения. Тогда выражение для расчета тензора эффективных модулей упругости представляется в следующем виде:

$$c^* = \langle c(\mathbf{r})(I - Q(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle \times \langle (I - Q(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1},$$

где двумя штрихами здесь и далее обозначена разность между величинами неоднородной среды и однородного тела сравнения [2].

В настоящей работе используется обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей, предполагающее наложение некоторых ограничений на ядро интегрального оператора Q . В рамках данного подхода для вычислений эффективных модулей упругости необходимо воспользоваться только сингулярной составляющей тензора Грина уравнений равновесия, зависящей лишь от дельта-функции Дирака. В этом случае интегральная свертка дельта-функции переводит интегральный оператор Q в постоянный функционал g , который можно вычислить с помощью Фурье-образа сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия, что физически означает предположение однородности полей напряжений и деформаций в пределах отдельного элемента неоднородности. Расчетной формулой обобщенного сингулярного приближения теории случайных полей является выражение

$$c^* = \langle c(\mathbf{r})(I - gc''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle \times \langle (I - gc''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (1.2)$$

где g — интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия [2], являющийся тензором четвертого ранга с компонентами

$$g_{ijkl} = a_i(kl)(j), \quad (1.3)$$

Модули упругости компонентов [6–8]

Материал	Модуль Юнга E , ГПа	Коэффициент Пуассона γ
Олово (Sn)	48	0,33
Индий (In)	10,5	0,46
Оксид алюминия (Al_2O_3)	140	0,32

где

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega,$$

$d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, t_{il}^{-1} — элементы матрицы, обратной матрице \mathbf{T} с элементами $t_{il} = c_{ijkl}^c n_k n_j$, а n_k и n_j ($k, j = 1, 2, 3$) — компоненты вектора внешней нормали к поверхности включения. Для эллипсоидальных включений с главными полуосями l_1 , l_2 и l_3 компоненты вектора нормали определяются соотношениями

$$n_1 = \frac{1}{l_1} \sin\theta \cos\varphi, \quad n_2 = \frac{1}{l_2} \sin\theta \sin\varphi,$$

$$n_3 = \frac{1}{l_3} \cos\theta.$$

По парам индексов i и j , k и l , заключенным в выражении для компонент g_{ijkl} тензора g в круглые скобки, осуществляется операция симметризации. Верхний индекс «с» в записи компонент c_{ijkl}^c тензора модулей упругости обозначает, что рассматриваются упругие характеристики однородного тела сравнения.

При рассмотрении включений в форме нитевидных нанокристаллов с главными полуосями $l_1 = l_2 = r$, $l_3 \rightarrow \infty$ для компонент вектора нормали будут выполняться соотношения

$$n_1 = \frac{1}{r} \sin\theta \cos\varphi, \quad n_2 = \frac{1}{r} \sin\theta \sin\varphi,$$

$$n_3 \rightarrow 0.$$

Для двухкомпонентного композита, содержащего изотропные включения и матрицу, процедура усреднения сводится к суммированию [2–4]

$$\langle a(\mathbf{r}) \rangle = \nu_B a_B + \nu_M a_M, \quad (1.4)$$

где $\nu_B + \nu_M = 1$.

Возьмем в качестве параметров тела сравнения упругие характеристики матрицы [5]. Тогда в выражении (1.2) $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c_M$, причем $c''(\mathbf{r}) = c_B - c_M$ при

расчетах в волокне, $c''(\mathbf{r}) = 0$ — в матрице. Отсюда, с учетом (1.4), из (1.2) получается выражение для вычисления эффективных упругих характеристик волокнистых композитов

$$c^* = (\nu_B c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + \nu_M c_M) \times \\ \times (\nu_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + \nu_M I)^{-1}. \quad (1.5)$$

Здесь c_B и c_M — тензоры модулей упругости металлических нанокристаллических волокон и матрицы композита соответственно; g — интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия с компонентами, вычисляемыми по соотношению (1.3).

2. Проведение модельных расчетов

В работе для однонаправленных матричных композитов с изотропными компонентами типа металлические нитевидные нанокристаллы (из олова и индия) в матрице анодного оксида алюминия были проведены модельные вычисления по определению эффективных модулей упругости c^* . Упругие характеристики компонентов модельных волокнистых композитов представлены в таблице. Взяв в качестве волокон эллипсоиды вращения с полуосями $l_1 = l_2 = r = 1$, $l_3 \rightarrow \infty$, по формуле (1.5) были проведены вычисления компонент тензора c^* в зависимости от параметра структуры h/r , определяемого соотношением (1.1).

При операциях над тензорами в работе использовалась их матричная форма записи. При этом ненулевые элементы c_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) матрицы тензора модулей упругости c для изотропного материала выражаются через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона γ следующим образом [2]:

$$c_{11} = c_{22} = c_{33} = \frac{E(1 - \gamma)}{(1 + \gamma)(1 - 2\gamma)};$$

$$c_{44} = c_{55} = c_{66} = \frac{E}{2(1 + \gamma)};$$

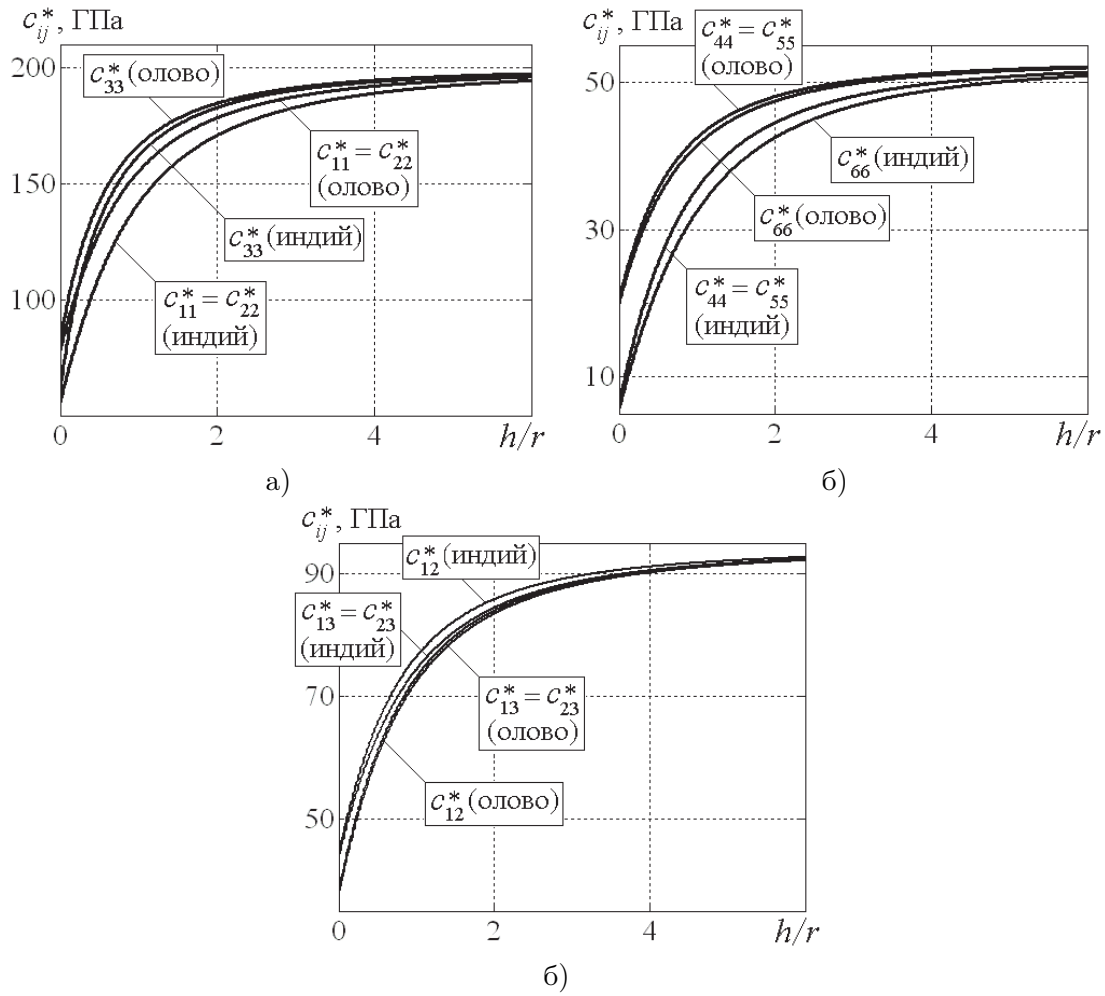


Рис. 3. Зависимости значений эффективных модулей упругости от параметра h/r

$$c_{12} = c_{21} = c_{13} = c_{31} = c_{23} = c_{32} = \frac{E\gamma}{(1 + \gamma)(1 - 2\gamma)}$$

Результаты модельных расчетов значений ненулевых элементов c_{ij}^* матрицы тензора эффективных модулей упругости c^* от изменения параметра структуры h/r приведены на рис. 3.

Также в работе были проведены расчеты коэффициентов упругой анизотропии A_x и A_z в направлениях соответственно осей x и z лабораторной системы координат

$$A_x = \frac{c_{11}^* - c_{12}^*}{2c_{44}^*}, \quad A_z = \frac{c_{33}^* - c_{23}^*}{2c_{66}^*}$$

Значения коэффициента анизотропии A_y (в направлении оси y) аналогичны значениям параметра анизотропии A_x .

На рис. 4 для рассматриваемых композитов представлены результаты модельных вы-

числений коэффициентов анизотропии A_x и A_z от изменения параметра структуры h/r .

Заключение

Основываясь на проведенных модельных исследованиях и расчетах эффективных модулей упругости однонаправленных матричных композитов с изотропными компонентами типа металлические нитевидные нанокристаллы (из олова и индия) в матрице ПАОА, можно заключить следующее.

Первое, рассматриваемые композитные материалы обладают гексагональной симметрией эффективных упругих свойств [2], поскольку для ненулевых элементов c_{ij}^* симметрической матрицы тензора c^* выполняются следующие соотношения: $c_{11}^* = c_{22}^*$, $c_{44}^* = c_{55}^*$, $c_{13}^* = c_{23}^*$, $c_{66}^* = (c_{11}^* - c_{12}^*)/2$ (рис. 3).

Второе, при $0 < h/r < 6$ характер зависимости значений ненулевых c_{ij}^* от средне-

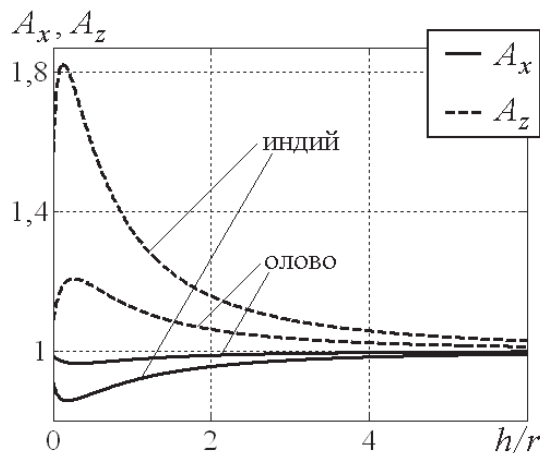


Рис. 4. Зависимости коэффициентов анизотропии модельных композитов от параметра структуры h/r

го расстояния между волокнами существенно нелинейно.

Третье, при $h/r > 6$ (т.е. при $\nu_B \rightarrow 0$) c_{ij}^* стабилизируются около значений, равных модулям упругости изотропного анодного оксида алюминия, для элементов c_{ij} матрицы тензора модулей упругости которого выполняются следующие соотношения: $c_{11} = 200,34$, $c_{44} = 53,03$, $c_{12} = 94,28$. Действительно, при $h/r > 6$ для c_{ij}^* композитов начинают выполняться следующие равенства: $c_{11}^* = c_{22}^* = c_{33}^*$, $c_{44}^* = c_{55}^* = c_{66}^*$, $c_{12}^* = c_{13}^* = c_{23}^*$ (рис. 3). Кроме того, $A_x \rightarrow 1$, $A_z \rightarrow 1$ (рис. 4).

Четвертое, наиболее сильная вариация анизотропии происходит в направлении оси z .

Пятое, значения параметров анизотропии в рассматриваемых композитных материалах наиболее сильно отклоняются от единицы при изменении параметра структуры h/r в пределах от 0 до 0,5.

Литература

1. *Jaya Sarkar, Gobinda Gopal Khan, Basumallick A.* Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide

template // *Bulletin Mater. Sci.* 2007. Vol. 30. No. 3. P. 271–290.

2. *Шермергор Т. Д.* Теория упругости микронесоднородных сред. М.: Наука, 1977. 399 с.
3. *Бардушкин В., Яковлев В.* Механика микроструктур (эффективные и локальные свойства текстурированных поликристаллов и композитов). Саарбрюккен: Lambert Academic Publishing, 2011. 164 с.
4. *Колесников В. И., Бардушкин В. В., Яковлев В. Б., Сычев А. П., Колесников И. В.* Микромеханика поликристаллов и композитов (напряженно-деформированное состояние и разрушение). Ростов-на-Дону: изд-во РГУПС, 2012. 287 с.
5. *Хорошун Л. П., Маслов Б. П., Лещенко П. В.* Прогнозирование эффективных свойств пьезоактивных композитных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 207 с.
6. *Физические величины: Справочник.* / Под ред. Григорьева И. С., Мейлихова Е. З. // М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
7. *Xia Z., Riester L., Sheldon B. W., Curtin A., Liang J., Yin A., Xu J. M.* Mechanic properties of highly ordered nanoporous anodic alumina membranes // *Rev. of Adv. Mater. Sci.* 2004. Vol. 34. No. 6. P. 131–139.
8. *Gu P., Miao H., Liu Z. T., Wu X. P., Zhao J. H.* Investigation of elastic modulus of nanoporous alumina membrane // *J. of Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 10. P. 3369–3373.

Ключевые слова: металлические нитевидные нанокристаллы, анодный оксид алюминия, матричные композиты, включения, эффективные модули упругости, анизотропия, моделирование.

Статья поступила 31 января 2013 г.

Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва

© Бардушкин В. В., Шиляева Ю. И., Яковлев В. Б., 2013