НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ МГТУ ИМ. Н.Э. БАУМАНА
НАУКА и ОБРАЗОВАНИЕ
Эл № ФС 77 - 48211. Государственная регистрация №0421200025. ISSN 1994-0408
электронный научно-технический журнал

Моделирование зависимостей физико-механических характеристик от параметров микро- и наноструктуры полимерных композиционных материалов

06, июнь 2012
DOI: 10.7463/0612.0431339

Лурье С. А., Миронов Ю. М., Нелюб В. А., Бородулин А. С., Чуднов И. В., Буянов И. А., Соляев Ю. О.

УДК. 539.3

Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана
lurie@ccas.ru
yury.mironov@gmail.com
mail@emtc.ru
asb@emtc.ru
chudnovi@yandex.ru
iab@emtc.ru
juri86@bk.ru

ВВЕДЕНИЕ

Создание полимерных композиционных материалов (ПКМ), модифицированных наноразмерными включениями, является перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик конструкций из ПКМ. Повышение долговременной прочности, трещиностойкости и жесткости композита при пониженных температурах эксплуатации, в том числе в условиях Крайнего Севера, достижимо за счет частичной замены макронаполнителя нанонаполнителем. Проводимые экспериментальные исследования влияния параметров нано- и микроструктуры на прочностные свойства полимерных композитов показывают значимость технологии создания ПКМ, в том числе модифицирования наноразмерными объектами, и актуальность данного направления. В данной работе было проведено математическое моделирование физико-механических характеристик полимерного композита от параметров структуры материала, где в качестве матрицы выбрана полиэфирная смола (ПН), а в качестве нанонаполнителя использовались многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), а также в качестве макроскопического наполнителя использовалось рубленное стекловолокно марки Е. Разработка математической модели композита, армированного разномасштабными наполнителями, позволит достоверно прогнозировать физико-механические характеристики данного материала и подбирать наиболее оптимальный вариант наполнения микро- и нановключениями.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Для наиболее полного описания свойств нанокомпозита модель должна учитывать следующие факторы:

- компонентный состав композита (объемное содержание включений, физико-механические свойств фаз композита);
- масштабные параметры структуры (характерные размеры наполнителей);
- наличие межфазных зон и локальной концентрации напряжений в области нановключений;
- характер адгезионного контакта матрицы и включений;
- изотропную ориентацию включений в матрице;
- характер накопления повреждений в композите при циклической нагрузке;
- характер развития трещин в матрице с разномасштабными наполнителями;
- критерий прочности композита должен учитывать разномасштабность структуры композита;
- влияние температуры.

Разработанная математическая модель описывается на двух уровнях: наноструктуры и микроструктуры. Для наиболее полного описания были сопоставлены теоретические и экспериментальные данные по взаимовлиянию объемного содержания нанотрубок, протяженности межфазных зон и уровню концентрации напряжений в области нановключений. Данные факторы определены экспериментально (с использованием микроскопии и средств спектрального анализа) и теоретически, на основе решения задачи для представительного фрагмента композита с нановключением.

Для построения модели композиционного материала на уровне наноструктуры использовалась прикладная градиентная модель межфазного слоя, предложенная в работах [1, 2] и развитая в работах [3-9]. Учет межфазных слоёв, возникающих в области нановключений, является одним из ключевых факторов при моделировании. Разработанная градиентная модель обладает рядом достоинств, связанных, в частности, с наличием единственного дополнительного параметра, по сравнению с классической теорией упругости. Этот параметр не является феноменологическим и имеет четкий физический смысл. Известно, что данный «градиентный» параметр определяет протяженность межфазного слоя [10] и уровень локальной концентрации напряжений в области включений в композитном материале [11]. Возможность применения градиентной модели для описания свойств материалов на уровне наноструктуры подтверждена примерами описания экспериментальных данных с нанокомпозитами [5], а также с использованием методов молекулярной динамики [8]. При расчетах привлекается плоская (двумерная) постановка модели композита с цилиндрическими включениями, которая учитывает широкий спектр эффектов, характерных композитам с нановключениями [4] и, в то же время, позволяет построить аналитическое решение. Принятое изотропное распределение нановключений учитывается осреднением решения по углу ориентации включения относительно внешних напряжений растяжения и сдвига, в представительном фрагменте.

Для моделирования влияния стекловолокна привлекалась классическая модель механики композиционных материалов с изотропным армированием короткими цилиндрическими включениями [12]. При этом в качестве свойств матрицы использовались характеристики, найденные в результате моделирования композита на уровне наноструктуры.

2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Для описания композита полимерная матрица/нановолокно градиентная модель (1) межфазного слоя [1] представляется в виде:

$$L = A - U = A - \frac{1}{2}\iiint_V \left[C_{ijmn}\frac{\partial R_i}{\partial x_j}\frac{\partial R_n}{\partial x_m} + C_{ijkmnl}\frac{\partial^2 R_i}{\partial x_k \partial x_j}\frac{\partial R_n}{\partial x_l \partial x_m}\right]dV, \qquad (1)$$

где L - лагранжиан модели, $A = \iiint\limits_V P_i^V R_i dV + \oiint\limits_F P_i^F R_i dF$ - работа внешних объемных P_i^V и поверхностных сил P_i^F, R_i - вектор перемещений, U – потенциальная энергия деформаций среды, $C_{ijnm} = \lambda\delta_{ij}\delta_{nm} + \mu\left(\delta_{in}\delta_{jm} + \delta_{im}\delta_{jn}\right)$- тензор классических модуле, μ, λ - коэффициенты Ламе, C_{ijknml} - тензор когезионных модулей, аналогичный тензору модулей шестого ранга в модели Тупина [13], x_l - компоненты пространственного радиус-вектора, δ_{ij} - дельта Кронекера, V - рассматриваемый объём.

В среде, описываемой градиентной моделью (1), присутствует два типа напряжений: классические σ_{ij} и моментные m_{ijk}. Физические соотношения модели определяются по формулам Грина (2)

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial U}{\partial R_i / \partial x_j} = C_{ijnm} \frac{\partial R_n}{\partial x_m},$$
$$m_{ijk} = \frac{\partial U}{\partial^2 R_i / (\partial x_j \partial x_k)} = C_{ijknml} \frac{\partial^2 R_n}{\partial x_l \partial x_m}. \tag{2}$$

В общем случае тензор модулей C_{ijknml} для сред Тупина содержит одиннадцать независимых модулей. Можно упростить структуру тензора C_{ijknml}, вводя непосредственно в функционал Лагранжа квадратичную форму «когезионных смещений» $C\,u_i\,u_i$ [3, 7], $u_i = -(1/C)L_{ij}(R_j) = u_i = -C_{ijnm}R_{n,jm}/C$, где $L_{ij}(R_j)$ - оператор Ламе, $L_{ij}(R_j) = C_{ijnm}R_{n,jm}$

$$C_{ijknml} = \frac{1}{C} C_{rijk} C_{rnml}. \tag{3}$$

В результате, получим общую трехмерную постановку градиентной модели межфазного слоя, которая содержит лишь один неклассический механический параметр для каждой из фаз - параметр C. Известно, что данный параметр определяет степень «градиентности» среды (соотношение между протяженностью локальных эффектов в среде и масштабных параметров структуры), определяет когезионные взаимодействия в среде и связан с протяженностью межфазных слоёв, возникающих в области границ [3].

3. ВЫБОР ПРЕДСТАВИТЕЛЬНОГО ФРАГМЕНТА

Для построения аналитического решения частного варианта модели был выбран представительный фрагмент композита. Фрагмент композиционного материала с равномерно распределенными и изотропно ориентированными волокнами (УНТ), предполагается таким, как показано на рисунке 1.

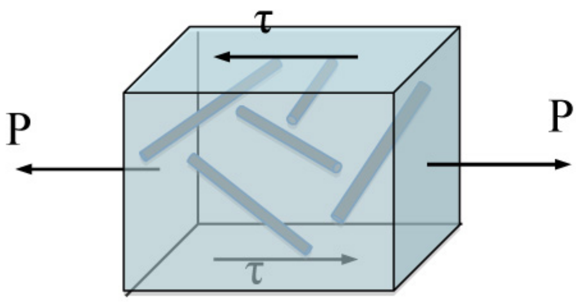
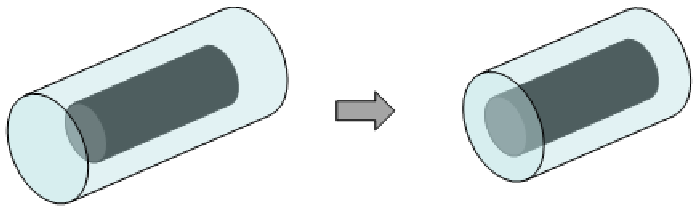


Рисунок 1 - Фрагмент композиционного материала, армированного УНТ

Для определения эффективного модуля Юнга композита решалась задача, в которой фрагмент нагружен растягивающими усилиями *P*, и для определения эффективного модуля сдвига решалась задача, в которой заданы внешние сдвигающие усилия τ. Волокна

УНТ моделируются включениями цилиндрической формы. Размеры волокон соответствуют средним размерам УНТ или пучков УНТ, присутствующим в реальном композите. Распределение и объемное содержание включений также соответствует осредненным характеристикам микроструктуры реального композита. Для упрощения будем считать, что концентрация УНТ в композите мала и можно рассматривать в качестве представительного фрагмента единственное волокно, окруженное цилиндрическим слоем матрицы (рисунок 2а). Если перенести нагрузку, приходящуюся на торец представительного фрагмента, к торцу волокна (рисунок 2б), то, учитывая однородность матрицы, задача будет эквивалентной исходной. Поэтому предполагалась, что в модели длина включения соответствует длине матрицы.



а) б)

Рисунок 2 - Представительный фрагмент композита с цилиндрическим включением

При изотропном армировании ориентация нанотрубок относительно внешней нагрузки является произвольной (рисунок 3а). Рассматривая упрощенную постановку модели, ось волокон расположена в плоскости действия нагрузки. В этом случае представительный фрагмент находится в сложном напряженном состоянии, которое раскладывается на четыре состояния: растяжение и сдвиг вдоль и растяжение и сдвиг поперёк волокон (рисунок 3б-3д).

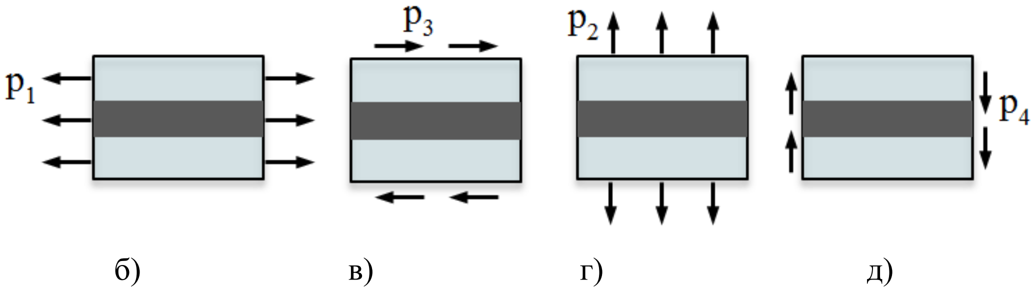


Рисунок 3 - Внешняя нагрузка, приложенная к представительному фрагменту. Толщина нановолокон – $2h$, толщина окружающего слоя матрицы – $2H$

Значения растягивающих и сдвигающих напряжений, приложенных к представительному фрагменту, зависят от внешней нагрузки и от угла ориентации представительного фрагмента к внешней нагрузке. Для решения задачи растяжения при определении эффективного модуля Юнга получаем следующие значения растягивающих и сдвигающих напряжений (4):

$$p_1 = P\cos^2\alpha,\ \ p_2 = P\sin^2\alpha,\ \ p_3 = P\sin\alpha\cos\alpha,\ \ p_4 = P\sin\alpha\cos\alpha. \tag{4}$$

При определении эффективного модуля сдвига (5)

$$p_1 = \tau\sin\alpha\cos\alpha,\ \ p_2 = \tau\sin\alpha\cos\alpha,\ \ p_3 = \tau\cos^2\alpha,\ \ p_4 = \tau\sin^2\alpha. \tag{5}$$

Таким образом, для моделирования эффективного модуля Юнга рассматриваемого композита следует решить четыре задачи с различными типами нагружения и определить суммарную энергию деформаций. Далее следует приравнять найденное выражение к энергии деформаций аналогичного гомогенного фрагмента и найти из этого равенства значение эффективного модуля Юнга, который будет зависеть от угла ориентации волокна по отношению к внешней нагрузке. И далее требуется провести осреднение модуля Юнга по углу, что будет соответствовать изотропной ориентации волокон в композите (6):

$$E_{cp} = \frac{\int_0^{2\pi} E(\alpha)d\alpha}{2\pi}. \quad (6)$$

4. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ПОСТАНОВКА И РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ РАСТЯЖЕНИЯ ВДОЛЬ ВОЛОКНА

В модели растяжения вдоль волокна численные вычисления будем проводить с привлечением приближенного вариационного метода Власова-Канторовича, в соответствии с которым неизвестная функция перемещений $R_x(x,y)$ может быть представлена, в виде произведения двух функций *f(x)·r(y)*, одна из которых является заданной. Для рассматриваемого представительного фрагмента (рисунок 3б) выберем представление перемещений, при котором вдоль оси волокна реализуется линейное распределение перемещений:

$$R(x,y) = x \cdot r(y). \quad (7)$$

Для более полного описания свойств нанокомпозита следует учитывать характер контакта нановключений и матрицы. Для этого требуется рассмотреть вариант прикладной модели межфазного слоя с учетом адгезионных взаимодействий [14, 15]. Потенциальная энергия деформаций среды должна учитывать не только энергию деформаций в объёме U, но и на поверхности U_F. Функционал Лагранжа модели будет иметь вид [14]

$$L = A - U - U_F = A - \frac{1}{2}\iiint\limits_V \left[C_{ijmn}\frac{\partial R_i}{\partial x_j}\frac{\partial R_n}{\partial x_m} + \right.$$
$$\left. + C_{ijkmnl}\frac{\partial^2 R_i}{\partial x_k \partial x_j}\frac{\partial R_n}{\partial x_l \partial x_m}\right]dV - \frac{1}{2}\iint A_{ijmn}\frac{\partial R_i}{\partial x_j}\frac{\partial R_n}{\partial x_m}dF, \quad (8)$$

где A_{ijnm} - тензор поверхностных модулей, содержащий в рамках градиентной модели в общем случае изотропной поверхности семь поверхностных модулей [14]. Этот тензор является аналогом тензора модулей упругости, и его компоненты определяют упругие свойства, а также наличие дефектов на поверхности среды и обладают размерностью Н/м [14]. Для дальнейших расчетов будем использовать частные варианты модели, который может быть получен из постановки (8) с учетом гипотезы (6). Для модели продольного нагружения имеем постановку

$$L = A - U = A - \frac{l}{2}\int_0^{H+h}\int_0^l \left[E\left(\frac{\partial R_x}{\partial x}\right)^2 + G\left(\frac{\partial R_x}{\partial y}\right)^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{C}\left(E\frac{\partial^2 R_x}{\partial x^2} + G\frac{\partial^2 R_x}{\partial y^2}\right)^2\right] dxdy - \frac{1}{2}\int_0^l B\left(\frac{\partial R_x}{\partial y}\right)^2 dx \quad (9)$$

Подставляя (7) в лагранжиан модели (9) и проводя интегрирование по оси X по длине волокна в интервале $\{0,l\}$, получим

$$L = \int_0^{h+H} p_1 l r\, dy - \frac{1}{2}\int_0^{h+H} \{Elr^2 + \frac{Gl^3}{12}(r')^2 + \frac{G^2l^3}{12C}(r'')^2$$
$$- 2\alpha K\Delta Tl \cdot r\}\, dy - \frac{1}{2}\sum \frac{Bl^3}{12}(r')^2_{y=y_0}, \quad (10)$$

где p - кусочно-постоянная внешняя нагрузка, действующая на торцах представительного фрагмента (рисунок 3б).

В результате применения вариационного принципа Лагранжа [16-19] к выражению (10) получаем вариационное описание модели

$$\delta L = 0,$$
$$\delta L = \int_0^{h+H}\left(\frac{G^2l^2}{12C}r^{IV} - \frac{Gl^2}{12}r'' + Er - \alpha K\Delta T - p_1\right)\cdot\delta r\, dy +$$
$$+\sum\left(\left(\frac{Gl^2}{12}r' - \frac{G^2l^2}{12C}r'''\right)\delta r + \left(\frac{Bl^2}{12}r' + \frac{G^2l^2}{12C}r''\right)\delta r'\right)_{y=y_0} = 0. \quad (11)$$

Откуда получаем уравнение равновесия модели и естественные граничные условия (статические - по классическим и моментным напряжениям модели, кинематические – по перемещениям и деформациям)

$$\begin{cases} \dfrac{G^2 l^2}{12C} r^{IV} - \dfrac{Gl^2}{12} r'' + Er - \alpha K \Delta T - p_1 = 0, \\ y = y_0, \\ \dfrac{Gl^2}{12} r' - \dfrac{G^2 l^2}{12C} r''' = 0,\ r = r_0, \\ \dfrac{Bl^2}{12} r' + \dfrac{G^2 l^2}{12C} r'' = 0,\ r' = r_1 . \end{cases} \tag{12}$$

Отметим, что модель классической термоупругости [17] может быть получена из постановки (12), в случае если градиентный параметр модели C стремится к бесконечности, в этом случае в среде отсутствуют градиентные эффекты.

Постановка контактной задачи в представительном фрагменте, представленном на рисунке 3б, с учетом симметрии имеет вид

$$\begin{cases} \dfrac{G_1^2 l^2}{12C_1} r_1^{IV} - \dfrac{G_1 l^2}{12} r_1'' + E_1 r_1 - \alpha_1 K_1 \Delta T - p_1 = 0, \quad 0 < y < h, \\ \dfrac{G_2^2 l^2}{12C_2} r_2^{IV} - \dfrac{G_2 l^2}{12} r_2'' + E_2 r_2 - \alpha_2 K_2 \Delta T - p_1 = 0, \quad h < y < H, \\ y = h, \\ r_1 = r_2, \quad r_1' = r_2', \\ G_1 r_1' - \dfrac{G_1^2}{C_1} r_1''' = G_2 r_2' - \dfrac{G_2^2}{C_2} r_2''', \quad B r_1' + \dfrac{G_1^2}{C_1} r_1'' = \dfrac{G_2^2}{C_2} r_2'', \\ y = h + H, \\ r_2' - \dfrac{G_2}{C_2} r_2''' = 0, \quad \dfrac{G_2^2}{C_2} r_2'' = 0. \end{cases} \tag{13}$$

Постановка модели (13) содержит в себе обыкновенные дифференциальные уравнения четвертого порядка и допускает построение аналитического решения. Общий вид функций перемещений $r_i(y)$ с учетом симметрии имеет вид

$$r_i(y) = a_i \cdot \mathrm{ch}(k_{i1} y) + b_i \cdot \mathrm{ch}(k_{i2} y) + r^*(y),$$

$$k_{i1} = \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 - 48 E_i / (C_i l^2)}}{G_i / C_i}}, \quad k_{i2} = \sqrt{\frac{1 - \sqrt{1 - 48 E_i / (C_i l^2)}}{G_i / C_i}}. \tag{14}$$

В записанном выражении индекс *i* изменяется от 1 до 2, что соответствует решению в фазе включения и в фазе матрицы, соответственно. Функция $r^*(y)$ является частным решением уравнений равновесия, связанным с внешней нагрузкой и температурой. Неизвестные коэффициенты a_i, b_i находятся после подстановки решений (14) в систему граничных условий в (13). Общий вид решения модели (14) содержит экспоненциальные функции, что является характерным для градиентных моделей и позволяет учитывать возникновение локальной концентрации напряжении в области нановключений.

Перемещения в представительном фрагменте, в соответствии с представлением (6), имеют вид

$$r_i(y) = a_i \cdot \mathbf{ch}\left(k_{i1}y\right) + b_i \cdot \mathbf{ch}\left(k_{i2}y\right) + r^*(y) \quad (15)$$

Деформации находятся из соотношений Коши в цилиндрической системе координат. В представительном фрагменте возникают деформации растяжения и сдвига вдоль оси волокна:

$$\begin{aligned} \varepsilon^i_{xx} &= \frac{\partial R_i(x,y)}{\partial x} = a_i \cdot \mathbf{ch}\left(k_{i1}y\right) + b_i \cdot \mathbf{ch}\left(k_{i2}y\right) + r^*(y), \\ \varepsilon^i_{xy} &= \frac{1}{2}\frac{\partial R_i(x,y)}{\partial y} = \frac{x}{2}\cdot\left(a_i k_{i1} \cdot \mathbf{sh}\left(k_{i1}y\right) + b_i k_{i2} \cdot \mathbf{sh}\left(k_{i2}y\right) + r^*(y)'\right) \end{aligned} \quad (16)$$

Компоненты тензора напряжений находятся из соотношений закона Гука для рассматриваемой постановки задачи в цилиндрических координатах. Во фрагменте отличны от нуля четыре из шести компонент симметричного тензора напряжений:

$$\begin{aligned} \sigma^i_{yy} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{yy} + \lambda\,\Theta^i = \frac{2G\nu}{1-2\nu}\varepsilon^i_{xx}, \\ \sigma^i_{\theta\theta} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{\theta\theta} + \lambda\,\Theta^i = \frac{2G\nu}{1-2\nu}\varepsilon^i_{xx}, \\ \sigma^i_{xx} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{xx} + \lambda\,\Theta^i = E\varepsilon^i_{xx}, \\ \sigma^i_{y\theta} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{y\theta} = 0, \\ \sigma^i_{\theta x} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{\theta x} = 0, \\ \sigma^i_{xy} &= 2\mu\,\varepsilon^i_{xy} = 2G\varepsilon^i_{xy}, \\ (\Theta^i &= \varepsilon^i_{yy} + \varepsilon^i_{\theta\theta} + \varepsilon^i_{rr}). \end{aligned} \quad (17)$$

Таким образом, в результате решения задачи (13) с использованием формул (14)-(17) может быть определено напряженно-деформированное состояние, возникающее в области цилиндрического нановключения (углеродной нанотрубки) при растяжении.

5. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

При моделировании проведен перерасчет массовых долей нанотрубок, на объёмные доли, которые используются при моделировании. Для этого использовалась следующая формула связи между значениями объёмной плотности полиэфирной смолы и углеродных нанотрубок и массовых долей, присутствующих в композите фаз по формуле

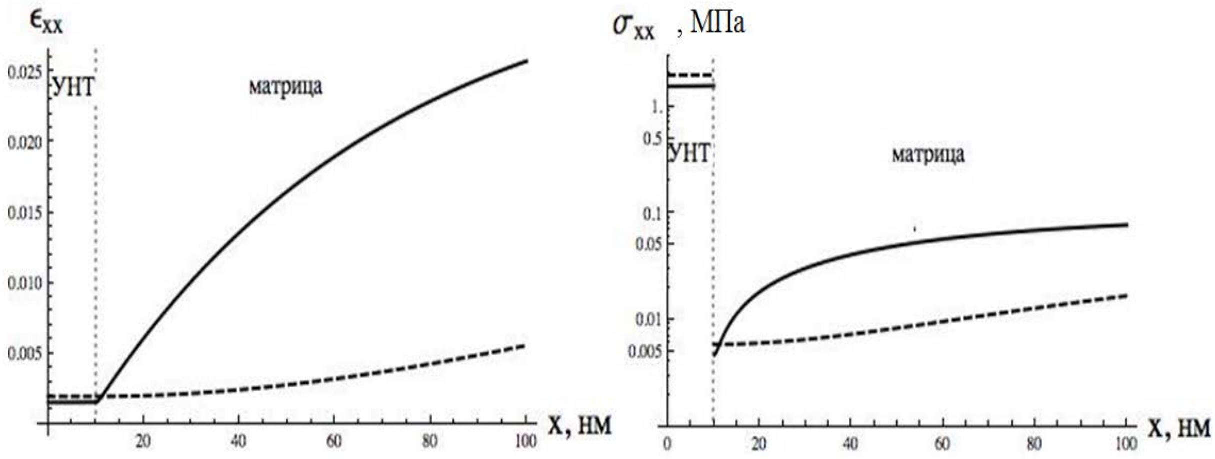
$$f_m = \frac{M_{ОУНТ}}{M_\Sigma} = \frac{\rho_{ОУНТ} V_{ОУНТ}}{\bar{\rho} V_\Sigma} = \frac{\rho_{ОУНТ}}{\bar{\rho}} f_V. \tag{18}$$

где f_m - массовая доля содержания нанотрубок в образце, $M_{ОУНТ}$ - суммарная масса углеродных нанотрубок в образце; M_Σ - суммарная масса образца; $\bar{\rho}$ - средняя плотность материала; f_V - объёмное содержание нанотрубок, равное отношению объёма нанотрубок к общему объёму образца: $f_V = \frac{V_{ОУНТ}}{V_\Sigma}$.

Рассматривая задачу о растяжении нановключения, изображенную на рисунке 3б, для моделирования характера распределения растягивающих напряжений в области включения требуется решить контактную задачу (13) и определить продольные деформации и напряжения из выражений (16), (17).

Были приняты следующие характеристики УНТ: модуль упругости в продольном направлении E_{11}=1000 ГПа, ν=0,25, диаметр 10 нм, длина 500 нм, объемное содержание 0,1 %. Характеристики полиэфирной смолы E_2=3 ГПа, $\nu = 0.37$. Значение внешней нагрузки задавалось равным 1 МПа.

Найденное распределение деформаций и напряжений вдоль радиальной координаты в области нановключений представлено на рисунке 4. Здесь сплошной и пунктирной линией обозначены решения при различной протяженности межфазного слоя l^* в области нановключений в 1 нм и в 1000 нм, соответственно. Отметим, что используемый при вычислениях градиентный параметр C связан с протяженностью межфазных слоёв в градиентной модели по формуле: $C=E/l^{*2}$, где E – модуль упругости среды [3].



а) б)

Рисунок 4 - Распределение деформаций (а) и напряжений (б) (в логарифмической системе координат) в области нанотрубки в направлении радиальной координаты

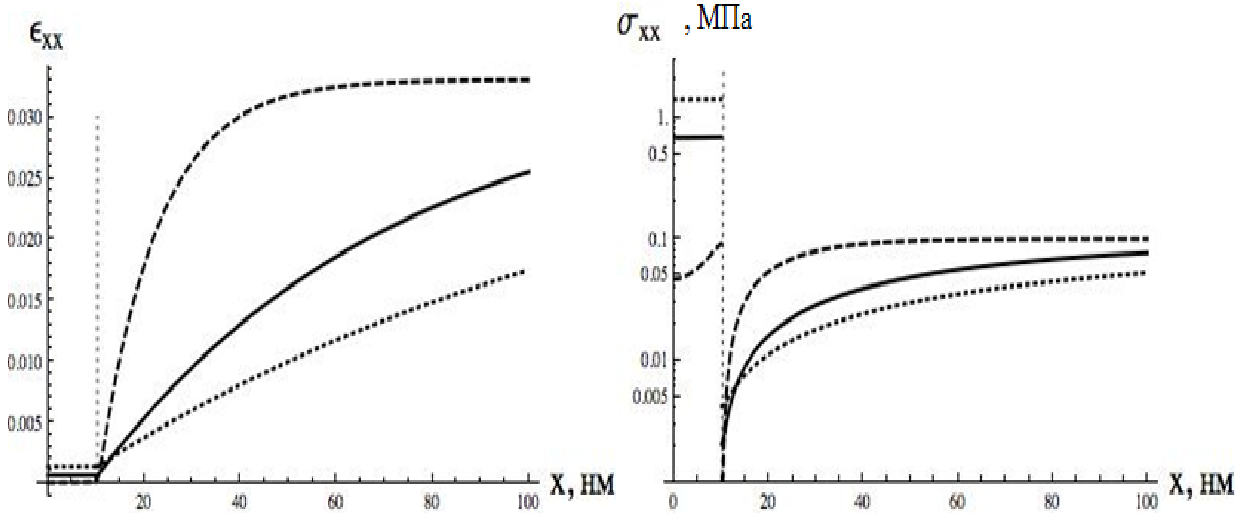
По результатам моделирования распределения напряжений и деформаций в области нановключений (рисунок 4) можно сделать следующие выводы:

1) Градиентная модель позволяет моделировать возникновение межфазных слоёв в области жестких включений без введения дополнительных гипотез или дополнительных слоёв в геометрии структуры. При этом протяженность межфазных слоёв непосредственно связана с характером распределения напряжений и деформаций в области контактной границы фаз композита.

2) На полученных графиках (рисунок 4) при увеличении протяженности межфазных слоёв (с 1 нм до 1 мкм) максимальные напряжения в матрице увеличиваются в 4 раза, а напряжения во включении возрастают более чем в 2 раза.

3) Градиентный параметр *C*, может быть идентифицирован для рассматриваемого композита в случае экспериментального определения изменения уровня напряжений в области включений при различной внешней нагрузке. Отметим, что современные методы спектроскопии позволяют оценить характер напряжений в области нановключений. Например, известны результаты аналогичных исследований по определению распределения напряжений в области микро- и нановключений (см. например [20, 21]).

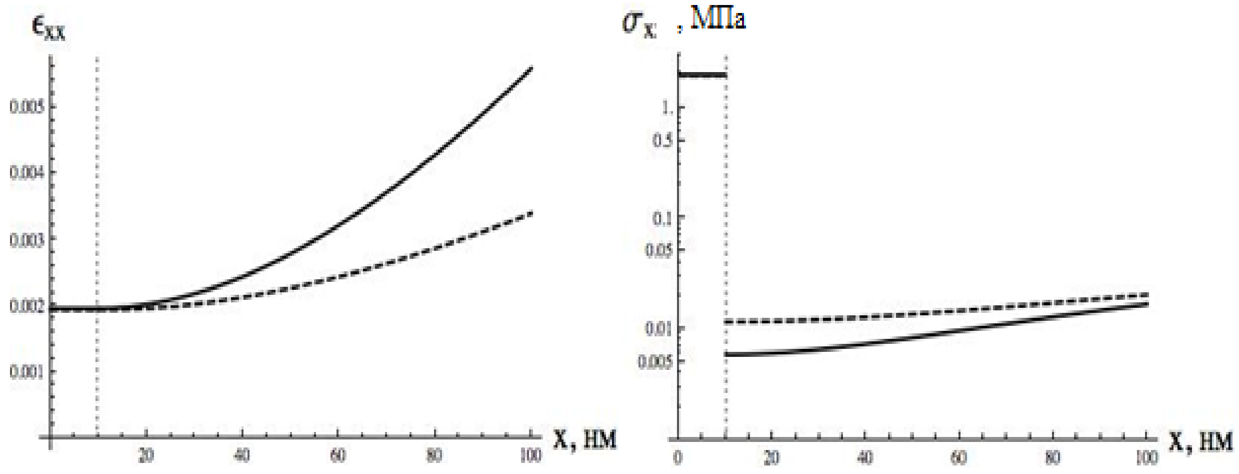
Модель позволяет описывать влияние характерных размеров нановолокон (ОУНТ, МУНТ или пучков УНТ). На рисунке 5 представлено распределение напряжений и деформаций для различных значений длины нанотрубок (пунктирная линия соответствует длине 100 нм, сплошная – 500 нм, штриховая – 1000 нм).



а) б)

Рисунок 5 - Влияние длины нанотрубок на уровень напряжений и деформаций в области нановключения

Для моделирования влияния температуры, следует учесть, что при пониженной температуре жесткость полимерной матрицы возрастёт, а коэффициент Пуассона понизится. При этом будем предполагать, что объемная доля межфазных зон в композите не изменяется при понижении температуры, то есть градиентные параметры модели не изменяют свое значение. На рисунке 6 пунктиром обозначены деформации и напряжения в случае характеристик матрицы: E_2=6 ГПа, ν=0.2. Очевидно, что понижение температуры приводит к повышению уровня напряжений, действующих в матрице при той же внешней нагрузке. В дальнейшем данный эффект следует учитывать при оценке предела прочности композита, который предполагается связанным с пределом прочности и уровнем напряжений, возникающих в матрице.



а) б)

Рисунок 6 - Распределение деформаций и напряжений при различной температуре

6. МОДЕЛИРОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ДОБАВЛЕНИЯ УНТ НА МОДУЛИ УПРУГОСТИ И КТР МАТРИЦЫ КОМПОЗИТА

В расчетах определения эффективного модуля Юнга композита, изотропно армированного УНТ, для определения энергии деформаций гомогенного фрагмента эффективный коэффициент Пуассона композита принимался равным 0,3 и независящим от угла ориентации УНТ. Если не делать данного предположения, то следует решать задачи по определению эффективного модуля сдвига и модуля Юнга в связанной постановке. Это планируется сделать в дальнейшей работе.

На рисунке 7 приведен характер зависимости эффективного модуля Юнга представительного фрагмента (рисунок 3а) от его угла ориентации по отношению к внешней нагрузке. График построен в полярных координатах, данные механических характеристик фаз взяты из предыдущего параграфа, объемное содержание УНТ 0,001 %, протяженность межфазного слоя 20 нм.

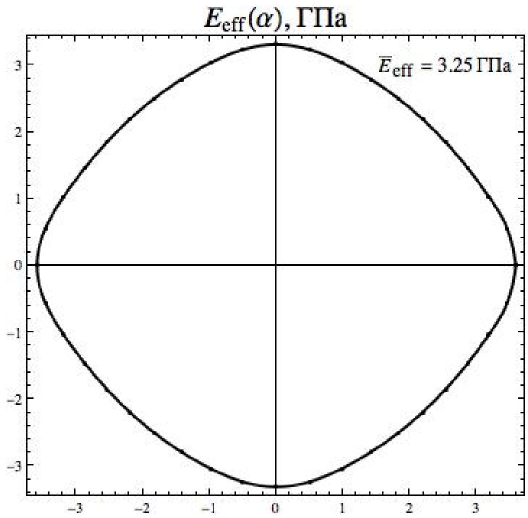
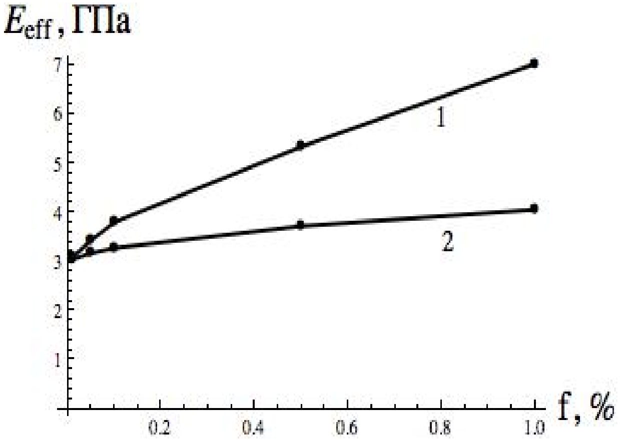


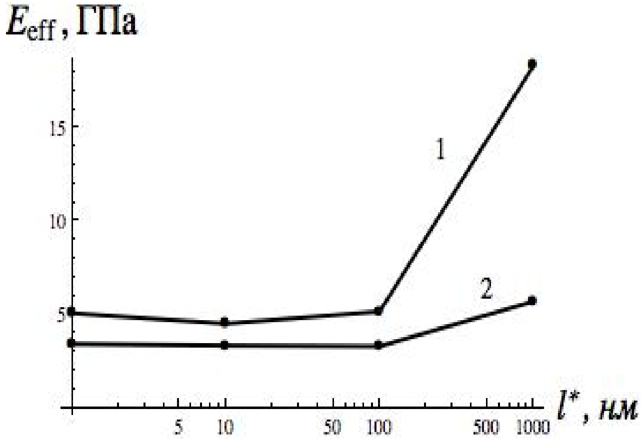
Рисунок 7 - Зависимость модуля упругости композита от угла ориентации углеродных нанотрубок

Наивысшее значение модуля упругости реализуется при расположении нанотрубок вдоль нагрузки, также высоким эффективным модулем обладает структура с ориентацией нанотрубок поперёк нагрузки (в такой структуре значительную область занимают более жесткие межфазные слои). Наименьшей жесткостью обладает структура с ориентацией нанотрубок под 45^{o} к нагрузке, в которой возникают наибольшие сдвиговые напряжения.

Для определения эффективного модуля Юнга композита с изотропным армированием следует провести осреднение по углу (на рисунке 7 указано осредненное значение модуля Юнга для рассматриваемой структуры). На рисунке 8 приведены зависимости модуля Юнга изотропного композита от объёмной доли УНТ (рисунок 8а) и от протяжённости межфазных слоёв (рисунок 8б).



а)



б)

а) зависимость от объемного содержания УНТ при различной протяженности межфазного слоя (1: l^* = 200 нм , 2: l^* = 20 нм);

б) зависимость от протяженности межфазного слоя в области включений в при различном объемном содержании УНТ (1: 1 % и 2: 0,1 %)

Рисунок 8 - Зависимость модуля Юнга композита с изотропным армированием УНТ

Модель позволяет прогнозировать эффект «усиления» композита при добавлении УНТ. Данный эффект связан с образование более жестких межфазных зон в матрице в области нановключений, протяженность которых влияет на степень усиления композита (рисунок 8б). Следует отметить. что получение решения не является тривиальной задачей и требует относительно продолжительных вычислений (каждая точка на графиках (рисунок 8) получена в результате осреднения решений 40 краевых задач).

Влияние длины и диаметра нанотрубок представлено на рисунке 9 для различных объемных содержаний УНТ. Как видно из рисунка протяженность УНТ или пучков УНТ оказывают неоднозначное влияние на эффективный модуль. Увеличение длины нановолокон может приводить как к снижению модуля (график 1, диаметр нановолокон 50 нм), так и к увеличению (график 2, диаметр нановолокон 10 нм), в зависимости от диаметра включения.

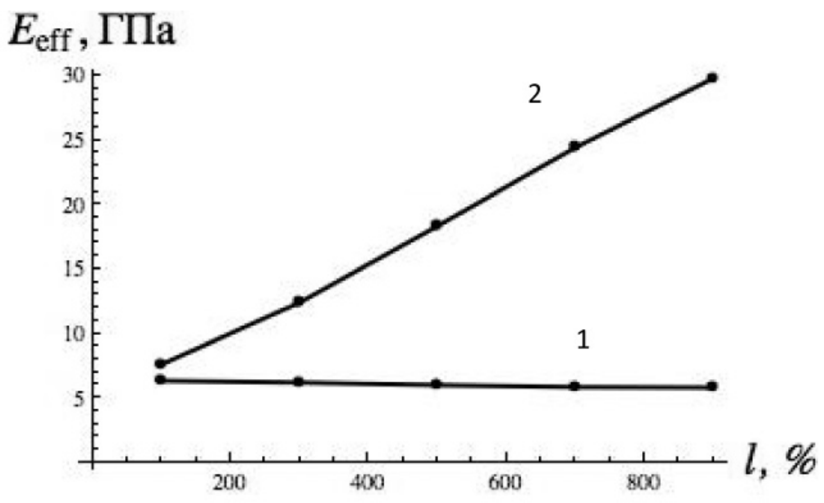


Рисунок 9 - Зависимость эффективного модуля Юнга при различной длине и диаметре нановолокон (объемное содержание УНТ 1 %, протяженность межфазных слоёв 1 мкм)

7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ МАТРИЦЫ КОМПОЗИТА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ УНТ

Предел прочности наномодифицированного композита определяется свойствами матрицы. При низких значениях температуры разрушение композита происходит, когда в матрице возникают напряжения равные пределу прочности полиэфирной смолы при заданной температуре. При этом следует рассматривать задачу «последовательного соединения» фаз композита, в которой матрица композита находится в наиболее нагруженном состоянии.

Предложенный подход представляется обоснованным, так как углеродные нанотрубки обладают значительно большей прочностью по сравнению с полимером, и они не разрушаются, при разрушении композита. Также такой подход позволяет дать аналитический прогноз пределу прочности нанокомпозита и учесть многие эффекты изменения прочности, характерные данным материалам. Это связано, с тем, что градиентная модель позволяет прогнозировать перераспределение (понижение) напряжений в матрице композита при наличии межфазных слоёв в области нановключений. При одной и той же внешней нагрузке в матрице композита могут реализовываться различные уровни напряжений в зависимости от протяженности межфазного слоя вокруг нановключения, в зависимости от размеров УНТ и наличия дефектов на контакте УНТ с матрицей (рисунки 4-6).

Приведём примеры моделирования предела прочности композита для различных параметров его микроструктуры. На рисунке 10 приведена зависимость предела прочности композита от объемного содержания УНТ. На рисунке 10а показана зависимость для структуры с идеальным равномерным распределением УНТ (на 1-ом графике толщина УНТ 10 нм, на втором – 20 нм). Из этого рисунка видно, что на прочность во много определяется размерами углеродных нанотрубок, и в случае повышения диаметра нановолокон их вклад в «усиление» композита снижается. На практике именно так и происходит: при увеличении объемного содержания УНТ нантотрубки сложно распределить равномерно по композиту и они образуют агломераты. Пример такого явления моделируется на рисунке 10б, где учтена зависимость диаметра нановолокон в конечной структуре композита от объёмной доли добавленных УНТ (в точках графика указаны принятые значения диаметров нановолокон в нанометрах). Как видим, график 10б описывает характерную зависимость прочности полимерных композитов, армированных УНТ [22].

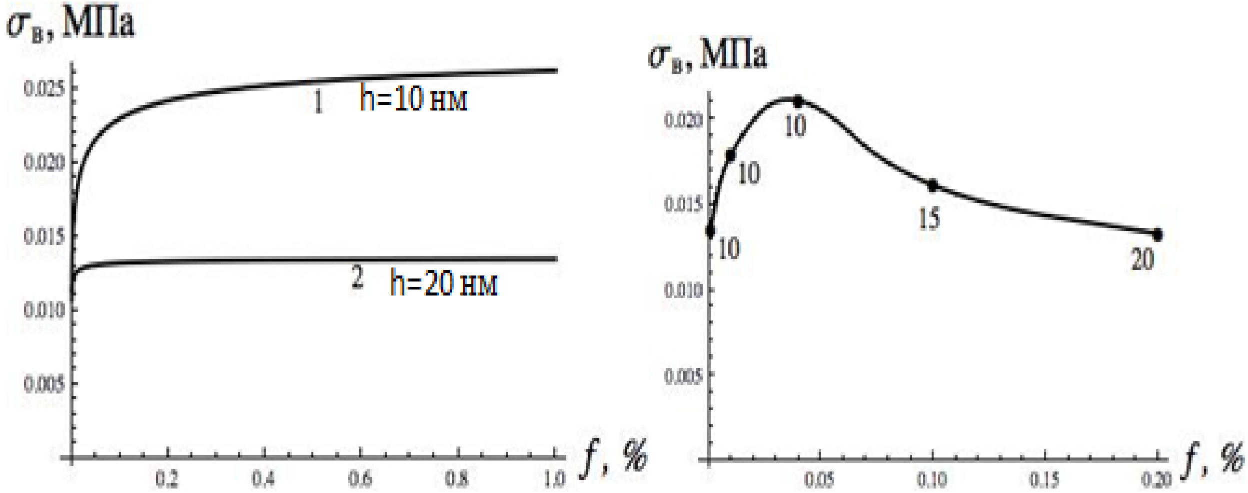


Рисунок 10 - Зависимость предела прочности композита от объёмного содержания углеродных нанотрубок. В предположении пониженных температур приняты следующие исходные данные: E_1=1 ТПа, E_2=6 ГПа, l^* = 10 нм, $\sigma_{в1}$=30 ГПа, $\sigma_{в2}$=0,01 ГПа

Для расчетов принято малое значение протяженности межфазного слоя в 10 нм, так как известно, что даже в случае если УНТ не образуют связей с матрицей композита, и в структуре не возникает межфазных зон, прочность композита может увеличиваться более чем в два раза. Из рисунка 10 видно, что этот эффект модель позволяет описать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена математическая модель композита, армированного разномасштабными наполнителями. Показано, что полученные теоретические соотношения позволят достоверно прогнозировать физико-механические характеристики данного материала и подбирать наиболее оптимальный вариант наполнения микро- и нановключениями. Предложена модель накопления повреждений, связанная с учетом дефектности на контакте матрицы и нановключений. Предложены подходы к оценке прочности, малоцикловой усталости и трещиностойкости композита, которые учитывают влияние микро- и наноструктуры на указанные механические характеристики и являются синтезом классических моделей механики и градиентной теории межфазного слоя.

Работа выполнена в рамках государственных контрактов №16.518.11.7081 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы», № 14.740.11.0995 ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 г.» и при поддержке РФФИ (грант № 12-01-00273-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Образцов И.Ф., Лурье С.А., Белов П.А., Волков-Богородский Д.Б., Яновский Ю.Г., Кочемасова Е.И., Дудченко А.А., Потупчик Е.М., Шумова Н.П. Основы теории межфазного слоя// Механика композиционных материалов и конструкций, 2004, вып.4, с. 596-612.

2. Lurie S., Belov P., Tuchkova N. The Application of the multiscale models for description of the dispersed composites // Int. Journal "Computational Materials Science" A., 2004, V.36(2), pp. 145-152.

3. Lurie S.A. and Belov P.A Cohesion field: Barenblatt’s hypothesis as formal corollary of theory of continuous media with conserved dislocations// Int.J.of Fracture, V. 150, (1-2), 2008. pp. 181-194.

4. Белов П.А., Гордеев А.В. Моделирование свойств композиционного материала, армированного короткими волокнами. Учет адгезионных взаимодействий // Композиты и наноструктуры, 2010, №1, с. 40-46.

5. Бадамшина Э.Р., Эстрин Я.И., Кулагина Г.С., Лурье С.А., Соляев Ю.О. Моделирование аномальных механических свойств полиуретана модифицированного углеродными однослойными нанотрубками. Механика композиционных материалов и конструкций. 2010, Т.16, N 4, с. 551-562.

6. Волков-Богородский Д.Б., Лурье С.А. Интегральные формулы Эшелби в градиентной теории упругости. МТТ, Изв. РАН. 2010. №4. с. 182-192.

7. Lurie, S.A. Advanced theoretical and numerical multiscale modeling of cohesion/adhesion interactions in continuum mechanics and its applications for filled nanocomposites / Lurie, S.A., Volkov-Bogorodsky, D.B., Zubov, V.I., Tuchkova, N. P. // Comp. Mat. Science – 2009. –V. 45– I. 3– P. pp. 709-714.

8. Gusev A.A., Lurie S.A. “Strain-Gradient Elasticity for Bridging Continuum and Atomistic Estimates of Stiffness of Binary Lennard-Jones Crystals” // Adv. Eng.Mat. 2010. V.12, I.6, pp. 529 – 533.

9. S.Lurie, D.Volkov-Bogorodsky, A.Leontiev, E.Aifantis. Eshelby’s inclusion problem in the gradient theory of elasticity. Applications to composite materials. // International Journal of Engineering Science. 2011. V.49. pp. 1517-1525.

10. Лурье С.А., Соляев Ю.О. Модифицированных метод Эшелби в задаче определения эффективных свойств со сферическими микро- и нановключениями, Вестник ПГТУ. Механика, 2010, № 1, с. 80-90.

11. Волков-Богородский Д.Б., Евтушенко Ю.Г., Зубов В.И., Лурье С.А. Численно-аналитический учет масштабных эффектов при расчете деформаций нанокомпозитов с использованием блочного метода мультиполей // Вычислительная математика и математическая физика, 2006, Т.46. №7. с. 1318-1337.

12. Кристенсен Р.М. Введение в механику композитов: Пер. с англ. – М.Мир, 1982. – 334 С.

13. Р.А. Тупин. Теории упругости, учитывающие моментные напряжения. Перевод В.А. Пальмова // Механика. 1965. Т.91. №3. 113-140 С.

14. Лурье С.А. Тучкова Н. П. Континуальные модели адгезии для деформируемых твердых тел и сред с наноструктурами. // Композиты и наноструктуры, 2009, 2(2), с. 25-43.

15. Белов П.А., Лурье С.А. Теория идеальных адгезионных взаимодействий, Механика композиционных материалов и конструкций, 2007, том 13, №3, с. 23-29.

16. Лурье С.А., Соляев Ю.О. Модифицированный метод Эшелби в задаче определения эффективных свойств с микро- и нано- включениями. Вестник ПГТУ, серия Механика, вып. «Математическое моделирование физико-механических процессов»,2010, N1, с. 80-90.

17. Ю.О. Соляев, С.А. Лурье, А.А. Касимовский, Д.Д. Иванова. Методика прогноза эффективных термоупругих свойств композитной керамики на основе SiC, армированной углеродными нанотрубками // Труды Всероссийской конференции механика наноструктурированных материалов и систем. 2011. Т. 1. с. 120-130.

18. Механика разрушения композиционных материалов. Г.П. Черепанов. М: Наука.1983 г. 295 С.

19. Механика хрупкого разрушения. Г.П. Черепанов. М.:Наука. 1974 г. 640 С.

20. P.W.J. Van Den Heuvel, T. Pesijs, R.J. Young. Analysis of stress concentrations in multi-fibre microcomposites by means of Raman spectroscopy. // J Mat Sci Let. V. 35. I. 4. pp. 461-475.

21. M. Mu, S. Osswald,Y. Gogotsi, K. Winey. An in situ Raman spectroscopy study of stress transfer between carbon nanotubes and polymer // Nanotechnology 20 (2009) pp. 134-158.

22. Н.А. Степнищев. Нанокомпозиты: проблемы наполнения // Пластикс. 2010. №4 (86). с. 22-27 (http://www.plastics.ru/pdf/Stepanischev_04_2010.pdf).

SCIENTIFIC PERIODICAL OF THE BAUMAN MSTU
SCIENCE and EDUCATION
EL № FS 77 - 48211. №0421200025. ISSN 1994-0408
electronic scientific and technical journal

Modeling of dependences of physical-mechanical properties on parameters of micro- and nanostructure polymer composite materials

 # 06, June 2012
DOI: 10.7463/0612.0431339

Lur'e S.A., Mironov Yu.M., Nelyub V.A., Borodulin A.S., Chudnov I.V., Buyanov I.A., Solyaev Yu.O.

Russia, Bauman Moscow State Technical University
lurie@ccas.ru
yury.mironov@gmail.com
mail@emtc.ru
asb@emtc.ru
chudnovi@yandex.ru
iab@emtc.ru
juri86@bk.ru

The authors propose a mathematical model of polymer composite armored with fillers of various sizes. It is shown that the obtained theoretical relations allow to predict physical-mechanical properties of certain material reliably and to determine an optimal variant of filling with micro- and nano-inclusions.

Publications with keywords: microstructure, nanostructure, interphase area, nano-inclusion and gradient
Publications with words: microstructure, nanostructure, interphase area, nano-inclusion and gradient

References

1. Obraztsov I.F., Lur'e S.A., Belov P.A., Volkov-Bogorodskii D.B., Ianovskii Iu.G., Kochemasova E.I., Dudchenko A.A., Potupchik E.M., Shumova N.P. Osnovy teorii mezhfaznogo sloia [Fundamentals of the theory of interphase layer]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsii* [Mechanics of Composite Materials and Structures], 2004, no. 4, pp. 596-612.
2. Lurie S., Belov P., Tuchkova N. The Application of the multiscale models for description of the dispersed composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2005, vol. 36, no. 2, pp. 145-152.

3. Lurie S.A., Belov P.A. Cohesion field: Barenblatt’s hypothesis as formal corollary of theory of continuous media with conserved dislocations. *International Journal of Fracture*, 2088, vol. 150, no. 1-2, pp. 181-194.

4. Belov P.A., Gordeev A.V. Modelirovanie svoistv kompozitsionnogo materiala, armirovannogo korotkimi voloknami. Uchet adgezionnykh vzaimodeistvii [Modeling the properties of composite materials reinforced by short fibers. Accounting the adhesive interactions]. *Kompozity i nanostruktury* [Composites and nanostructures], 2010, no. 1, pp. 40-46.

5. Badamshina E.R., Estrin Ia.I., Kulagina G.S., Lur'e S.A., Soliaev Iu.O. Modelirovanie anomal'nykh mekhanicheskikh svoistv poliuretana modifitsirovannogo uglerodnymi odnosloinymi nanotrubkami [Modeling of anomalous mechanical properties of polyurethane modified by carbon single-layer nanotubes]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsii* [Mechanics of Composite Materials and Structures], 2010, vol. 16, no. 4, pp. 551-562.

6. Volkov-Bogorodskii D.B., Lur'e S.A. Integral'nye formuly Eshelbi v gradientnoi teorii uprugosti [Eshelby integral formulas in the gradient theory of elasticity]. *Izvestiia RAN. Mekhanika tverdogo tela* [Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Mechanics of rigid body], 2010, no. 4, pp. 182-192.

7. Lurie S.A., Volkov-Bogorodsky D.B., Zubov V.I., Tuchkova N.P. Advanced theoretical and numerical multiscale modeling of cohesion/adhesion interactions in continuum mechanics and its applications for filled nanocomposites. *Computational Materials Science*, 2009, vol. 45, no. 3, pp. 709-714.

8. Gusev A.A., Lurie S.A. Strain-Gradient Elasticity for Bridging Continuum and Atomistic Estimates of Stiffness of Binary Lennard-Jones Crystals. *Advanced Engineering Materials*, 2010, vol. 12, no. 6, pp. 529-533. DOI: 10.1002/adem.201000004

9. Lurie S., Volkov-Bogorodsky D., Leontiev A., Aifantis E. Eshelby’s inclusion problem in the gradient theory of elasticity. Applications to composite materials. *International Journal of Engineering Science*, 2011, vol. 49, no. 12, pp. 1517-1525. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.ijengsci.2011.05.001

10. Lur'e S.A., Soliaev Iu.O. Modifitsirovannyi metod Eshelbi v zadache opredeleniia effektivnykh svoistv so sfericheskimi mikro- i nanovkliucheniiami [Modified method of Eshelby in the problem of determining the effective properties with spherical micro- and nano-inclusions]. *Vestnik PGTU. Mekhanika* [Herald of PSTU. Mechanics], 2010, no. 1, pp. 80-90.

11. Volkov-Bogorodskii D.B., Evtushenko Iu.G., Zubov V.I., Lur'e S.A. Chislenno-analiticheskii uchet masshtabnykh effektov pri raschete deformatsii nanokompozitov s ispol'zovaniem blochnogo metoda mul'tipolei [Numerical-analytical account of the scale effects in the calculation of deformation of nanocomposites with the use of the block method of multifields]. *Vychislitel'naia matematika i matematicheskaia fizika* [Computational Mathematics and Mathematical Physics], 2006, vol. 46, no. 7, pp. 1318-1337.

12. Christensen R.M. *Mechanics of composite materials*. New York, Wiley-Interscience publication, 1979. 348 p. (Russ. ed.: Kristensen R.M. *Vvedenie v mekhaniku kompozitov*l. Moscow, Mir, 1982. 334 p.).

13. Toupin R.A. Theories of Elasticity with Couple-stress. *Arch. Ration. Mech. Anal*., 1964, no. 17, pp. 85–112. (Russ. ed.: Tupin R.A. Teorii uprugosti, uchityvaiushchie momentnye napriazheniia. *Mekhanika. Sb. perev.* [Mechanics. Collection of translations], 1965, no. 3 (91), pp. 113-140.).

14. Lur'e S.A. Tuchkova N.P. Kontinual'nye modeli adgezii dlia deformiruemykh tverdykh tel i sred s nanostrukturami [Continuous models of the adhesion for deformable solids and the media with nanostructures]. *Kompozity i nanostruktury* [Composites and nanostructures], 2009, no. 2, pp. 25-43.

15. Belov P.A., Lur'e S.A. Teoriia ideal'nykh adgezionnykh vzaimodeistvii [Theory of the ideal adhesive interactions]. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktsii* [Mechanics of Composite Materials and Structures], 2007, vol. 13, no. 3, pp. 23-29.

16. Lur'e S.A., Soliaev Iu.O. Modifitsirovannyi metod Eshelbi v zadache opredeleniia effektivnykh svoistv s mikro- i nano- vkliucheniiami [The modified Eshelby method at the problem of determining the effective properties of micro-and nano-inclusions]. *Vestnik PGTU. Mekhanika* [Herald of PSTU. Mechanics], 2010, no. 1, pp. 80-90.

17. Soliaev Iu.O., Lur'e C.A., Kasimovskii A.A., Ivanova D.D. Metodika prognoza effektivnykh termouprugikh svoistv kompozitnoi keramiki na osnove SiC, armirovannoi uglerodnymi nanotrubkami [The methodology of the forecast of effective thermoelastic properties of composite ceramics on the basis of SiC reinforced with carbon nanotubes]. *Trudy Vserossiiskoi konferentsii mekhanika nanostrukturirovannykh materialov i system* [Proc. of the All-Russian Conference "Mechanics of Nanostructured Materials and Systems"], 2011, vol. 1, pp. 120-130.

18. Cherepanov G.P. *Mekhanika razrusheniia kompozitsionnykh materialov* [Mechanics of fracture of composite materials]. Moscow, Nauka, 1983. 295 p.

19. Cherepanov G.P. *Mekhanika khrupkogo razrusheniia* [Mechanics of brittle fracture]. Moscow, Nauka, 1974. 640 p.

20. Van Den Heuvel P.W.J., Pesijs T., Young R.J. Analysis of stress concentrations in multi-fibre microcomposites by means of Raman spectroscopy. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, vol. 15, no. 21, pp. 1908-1911. DOI: 10.1007/BF00264093

21. Mu M., Osswald S., Gogotsi Y., Winey K. An in situ Raman spectroscopy study of stress transfer between carbon nanotubes and polymer. *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, no. 33, article no. 335703. doi:10.1088/0957-4484/20/33/335703

22. Stepnishchev N.A. Nanokompozity: problemy napolneniia [Nanocomposites: Problems of filling]. *Plastiks*, 2010, no. 4 (86), pp. 22-27. Available at: http://www.plastics.ru/pdf/Stepanischev_04_2010.pdf , accessed 13.07.2012.