

УДК 538.975:539.319:62 – 405.8

Моделирование локальных упругих характеристик нанокompозитов на основе анодного Al_2O_3 с нитевидными порами, заполненными Cu, Ag и AuВ.В. Бардушкин, Д.А. Кириллов, Ю.И. Шилыева
Национальный исследовательский университет «МИЭТ»
bardushkin@mail.ru

Бардушкин В.В., Кириллов Д.А., Шилыева Ю.И. Моделирование локальных упругих характеристик нанокompозитов на основе анодного Al_2O_3 с нитевидными порами, заполненными Cu, Ag и Au. Решается задача численного моделирования операторов (тензоров) концентрации напряжений и деформаций в матричных композитах, представляющих собой анодный оксид алюминия с порами, заполненными медью, серебром и золотом. Исследованы зависимости компонент указанных тензоров от параметра структуры композитов, связанного с концентрацией элементов неоднородности.

Ключевые слова: моделирование, операторы концентрации напряжений и деформаций, нанокompозиты, анодный оксид алюминия, нитевидные наночастицы.

Введение

Нанокompозиты на основе анодного оксида алюминия (АОА) с порами, заполненными различными материалами, представляют большой интерес вследствие стремительного развития технологии нанoeлектронных устройств [1]. Поэтому достоверные данные о механических и термодинамических свойствах таких материалов всегда актуальны.

В работах [2, 3] было теоретически и экспериментально показано на примере легкоплавких металлов (In, Sn и Zn) в порах АОА, что механические напряжения, которые возникают при нагревании из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения элементов неоднородности, могут влиять на изменение температуры плавления наночастиц в матрице. Однако для исследованных систем данное влияние оказалось несущественным на фоне размерного эффекта, обусловленного вкладом поверхности.

В этой связи закономерным является вопрос о том, изменится ли ситуация в случае металлов с более высокими температурами плавления. При этом следует отметить, что рассмотрение систем с температурой плавления частиц, значительно превышающей $1000\text{ }^\circ\text{C}$, нерационально, поскольку как раз вплоть до указанной температуры структура АОА остается неизменной (поры сохраняют свою форму и размеры) [4]. С учетом данного ограничения, подходящими для рассмотрения являются такие металлы как Cu, Ag и Au, которые к тому же интересны в практическом отношении благодаря уникальным оптическим свойствам композитов на их основе [5, 6].

Постановка задачи и построение модели

В настоящей работе рассматриваются нанокompозиты на основе АОА с нитевидными порами, заполненными Cu, Ag и Au. Для изучения влияния механических напряжений на изменение температуры плавления нановолокон Cu, Ag и Au в матрице Al_2O_3 (возникающих при нагревании из-за различий термических коэффициентов линейного расширения компонентов композитов), необходимо уметь прогнозировать их локальные (внутренние) упругие характеристики. Решению проблемы численного моделирования указанных характеристик посвящено данное исследование. Композиты на основе ПАОА представляют собой структуры, состоящие из ячеек шестиугольной формы, примыкающих друг к другу своими сторонами [7, 8]. Это позволяет ввести безразмерный параметр структуры h/r (см. рис. 1), связанный с объемной концентрацией V_B нитевидных нанокристаллов с помощью следующего соотношения [7–11]:

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

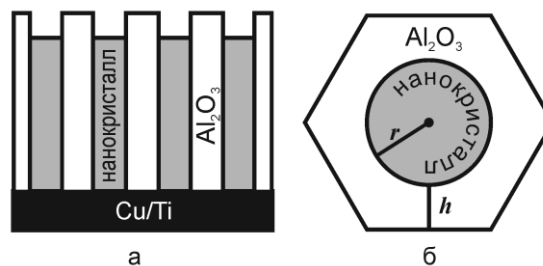


Рисунок 1 — Схематичное представление структуры материала: вид сбоку (а); элементарная ячейка в плоскости поперечного сечения (б)

В формуле (1) и далее по тексту нижний индекс

«в» обозначает величины, относящиеся к волокнам, а «м» – к матрице. Объемная концентрация V_v определяется как отношение площадей поперечных сечений волокна и шестиугольной ячейки (см. рис. 1б), $V_m = 1 - V_v$.

Отметим, что моделирование физико-механических свойств рассматриваемых нанокмозитов может осуществляться в диапазоне $0 < V_v < \frac{\pi}{2\sqrt{3}}$, нижняя и верхняя

границы которого соответствуют случаям $h/r \rightarrow \infty$ и $h/r \rightarrow 0$ [2, 3, 7–11].

Для анализа распределения локальных значений напряжений (деформаций) необходимо установление связи между напряжениями $\sigma_{ij}(\mathbf{r})$ (деформациями $\varepsilon_{ij}(\mathbf{r})$) в каждом элементе неоднородности и средними (внешними) напряжениями $\langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$ (деформациями $\langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle$), приложенными ко всему композиту, где $i, j, k, l = 1, 2, 3$; \mathbf{r} – радиус-вектор случайной точки неоднородной среды; угловые скобки определяют процедуру усреднения по объему [12–14]. Подобную связь можно установить с помощью безразмерных операторов концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ и деформаций $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ (тензоров четвертого ранга) [7, 8, 12]:

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^\sigma(\mathbf{r}) \langle \sigma_{kl}(\mathbf{r}) \rangle, \quad \varepsilon_{ij}(\mathbf{r}) = K_{ijkl}^\varepsilon(\mathbf{r}) \langle \varepsilon_{kl}(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2)$$

Для проведения корректного анализа локальной концентрации напряжений и деформаций в композите, позволяющего учитывать взаимодействие элементов неоднородности, состав, структуру материала, форму и концентрацию включений, необходимо решать уравнения равновесия упругой неоднородной среды. Однако в общем случае получить соотношения для численных расчетов операторов концентрации напряжений $K^\sigma(\mathbf{r})$ и деформаций

$K^\varepsilon(\mathbf{r})$ не удастся. Поэтому для их вычисления используются различные приближения. Одним из таких приближений, учитывающих перечисленные выше факторы, является обобщенное сингулярное приближение теории случайных полей [13]. В его рамках используется только сингулярная составляющая тензора Грина уравнений равновесия, зависящая лишь от дельта-функции Дирака, а также вводится однородное тело сравнения, материальные константы которого входят в окончательные выражения для вычисления $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$. Физический смысл обобщенного сингулярного приближения заключается в предположении однородности полей напряжений и деформаций в пределах элемента неоднородности. В этом случае

выражения для операторов $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ имеют следующий вид (индексы опущены) [7, 8, 12]:

$$K^\sigma(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r})(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \times \\ \times \langle c(\mathbf{r})(I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (3)$$

$$K^\varepsilon(\mathbf{r}) = (I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \langle (I - g(\mathbf{r})c''(\mathbf{r}))^{-1} \rangle^{-1}, \quad (4)$$

где I – единичный тензор четвертого ранга; $c(\mathbf{r})$ – тензор модулей упругости; $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c^c$ – разность между соответствующими параметрами неоднородной среды и однородного тела сравнения, характеристики которого обозначаются верхним индексом «с»; $g(\mathbf{r})$ – интеграл от сингулярной составляющей второй производной тензора Грина уравнений равновесия, являющийся тензором четвертого ранга. Для вычисления компонент g_{ijkl} тензора $g(\mathbf{r})$ необходимо вначале осуществить расчеты компонент a_{ijkl} тензора четвертого ранга A , а затем в a_{ijkl} по двум парам индексов (i, j и k, l) провести операцию симметризации [12, 13]. Компоненты a_{ijkl} тензора A вычисляются с помощью следующего соотношения:

$$a_{ijkl} = -\frac{1}{4\pi} \int n_k n_j t_{il}^{-1} d\Omega, \quad (5)$$

где $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ – элемент телесного угла в сферической системе координат, t_{il}^{-1} – элементы матрицы, обратной матрице 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 следующими соотношениями:

$$n_1 = \frac{1}{l_1} \sin \theta \cos \varphi, \quad n_2 = \frac{1}{l_2} \sin \theta \sin \varphi, \quad n_3 = \frac{1}{l_3} \cos \theta.$$

Анализ соотношений (3) и (4) показывает, что операторы концентрации зависят только от материальных параметров среды и структуры материала. Таким образом, исключается информация о виде среднего (внешнего) напряженно-деформированного состояния композита. Отсюда вытекает удобство оценки локального напряженно-деформированного состояния неоднородной среды при помощи операторов концентрации напряжений и деформаций.

При выполнении условия эргодичности можно использовать усреднение по объему (для каждого компонента неоднородного материала). Тогда операция усреднения по всему объему материала

для некоторой случайной величины $a(\mathbf{r})$ сводится к интегрированию, а для многокомпонентного материала к суммированию средних значений по компонентам:

$$\langle a(\mathbf{r}) \rangle = \sum_s V_s \langle a_s(\mathbf{r}) \rangle,$$

где V_s и $a_s(\mathbf{r})$ – объемная концентрация компонента s -го типа и соответствующая этому компоненту случайная величина, $\sum_s V_s = 1$ [13, 14].

В частности, для двухкомпонентного композита, содержащего изотропные включения и матрицу, процедура усреднения сводится к суммированию:

$$\langle a(\mathbf{r}) \rangle = V_B a_B + V_M a_M, \quad (6)$$

где $V_B + V_M = 1$.

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

$$n_1 = \frac{1}{r} \sin \theta \cos \varphi, \quad n_2 = \frac{1}{r} \sin \theta \sin \varphi, \quad n_3 \rightarrow 0.$$

Возьмем далее для волокнистых матричных композитов с изотропными компонентами в качестве параметров тела сравнения упругие характеристики матрицы [14]. Тогда в выражениях (3) и (4) $c''(\mathbf{r}) = c(\mathbf{r}) - c_M$, причем $c''(\mathbf{r}) = c_B - c_M$ при расчетах в волокне, $c''(\mathbf{r}) = 0$ – в матрице. Отсюда, учитывая (6), выражения для операторов концентрации напряжений и деформаций в волокне примут следующий вид:

$$K_B^\sigma = c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} \times \\ \times (V_B c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + V_M c_M)^{-1}, \quad (7)$$

$$K_B^\varepsilon = (I - g(c_B - c_M))^{-1} \times \\ \times (V_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + V_M I)^{-1}. \quad (8)$$

Аналогичные выражения для операторов концентрации в матрице примут следующий вид:

$$K_M^\sigma = c_M (V_B c_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + V_M c_M)^{-1}, \quad (9)$$

$$K_M^\varepsilon = (V_B (I - g(c_B - c_M))^{-1} + V_M I)^{-1}. \quad (10)$$

В формулах (7)–(10) g – это тензор $g(\mathbf{r})$ для волокон, ориентированных вдоль оси z лабораторной системы координат, вычисляемый при помощи соотношения (5).

Проведение модельных расчетов

В настоящей работе для однонаправленных нанокомпозитов на основе пористого АОА (модуль Юнга $E = 140$ ГПа, коэффициент Пуассона $\nu = 0,32$) с волокнами меди

($E = 120$ ГПа, $\nu = 0,38$), серебра ($E = 78$ ГПа, $\nu = 0,37$) и золота ($E = 80$ ГПа, $\nu = 0,4$) были проведены модельные вычисления операторов концентрации напряжений и деформаций [15].

В численных расчетах при операциях над тензорами использовалась их матричная форма записи. При этом ненулевые элементы c_{ij} ($i, j = 1, \dots, 6$) симметрической матрицы тензора модулей упругости c для изотропного материала выражаются через модуль Юнга E и коэффициент Пуассона ν следующим образом [13]:

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

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

$$c_{12} = c_{13} = c_{23} = \frac{E\nu}{(1+\nu)(1-2\nu)}.$$

Взяв в качестве волокон эллипсоиды вращения с полуосями $l_1 = l_2 = r = 1$, $l_3 \rightarrow \infty$, по формулам (7)–(10) были проведены вычисления операторов концентрации в волокне и в матрице в зависимости от параметра структуры h/r , определяемого соотношением (1).

Основным фактором возникновения механических напряжений и деформаций в волокнах Cu, Ag и Au и матрице пористого АОА, является термодинамический, обусловленный различием их термических коэффициентов линейного расширения (особенно при температурах, близких к температурам плавления Cu, Ag и Au) [2, 3, 8]. Поэтому в работе при проведении численных расчетов особое внимание было уделено анализу только компонент 1111, 1133, 3333 и 3311 тензоров $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$. Это связано с тем, что в рассматриваемых материалах именно данные компоненты при термодинамических воздействиях «отвечают» за связь между локальными (в направлении, задаваемом двумя первыми индексами операторов концентрации) и средними (в направлении, задаваемом двумя их последними индексами) напряжениями и деформациями.

На рисунках 2–4 представлены зависимости компонент тензоров $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ от параметра структуры h/r . Отметим, что на всех графиках параметр h/r варьировался в пределах от 0 до 2. Это обусловлено тем, что при дальнейшем увеличении h/r значения компонент $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ изменяются незначительно. Номера кривых на всех графиках соответствуют следующим элементам неоднородности нанокомпозитов: 1 – Cu; 2 – Ag; 3 – Au; 4 – Al₂O₃ (для композита с волокнами Cu); 5 – Al₂O₃ (для

композиата с волокнами Ag); 6 – Al₂O₃ (для композиата с волокнами Au).

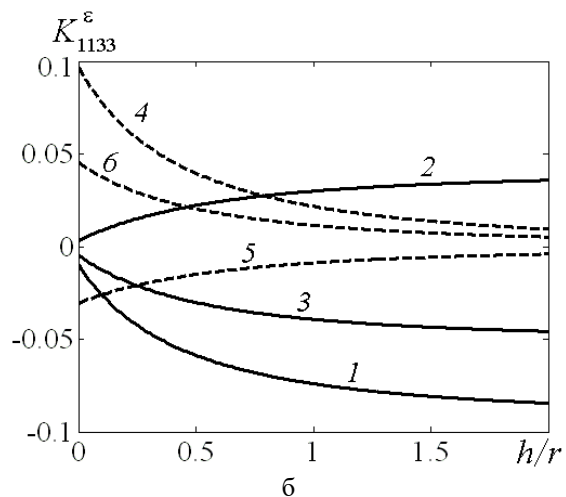
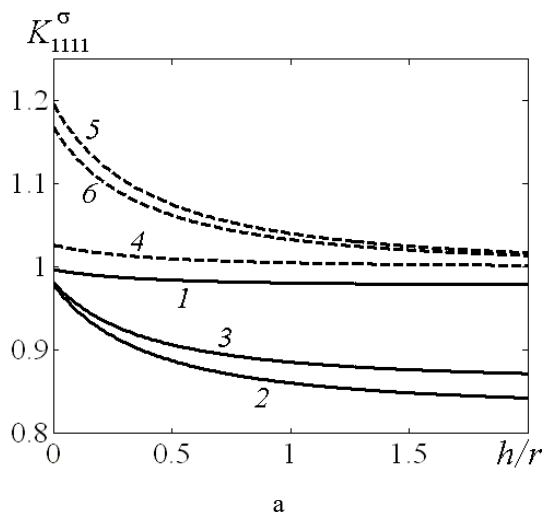


Рисунок 3 — Зависимости компонент 1133 операторов $K^\sigma(\mathbf{r})$ (а) и $K^\epsilon(\mathbf{r})$ (б) от h/r

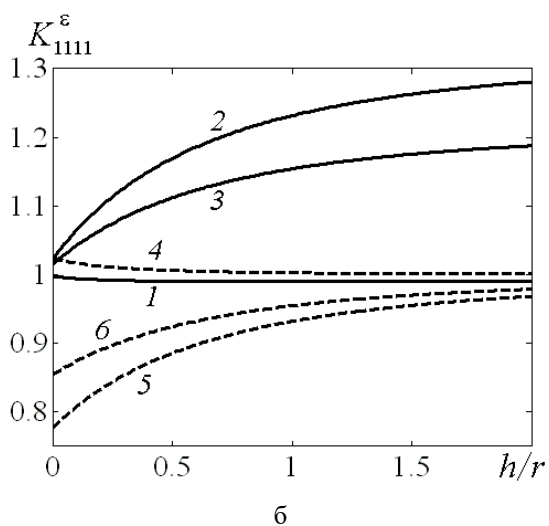


Рисунок 2 — Зависимости компонент 1111 операторов $K^\sigma(\mathbf{r})$ (а) и $K^\epsilon(\mathbf{r})$ (б) от h/r

На рисунке 4 представлены зависимости компонент 3333 (см. рис. 4а) и 3311 (см. рис. 4б) только оператора концентрации напряжений. Это обусловлено тем, что во всех элементах неоднородности $K^epsilon_{3333} = 1$, $K^epsilon_{3311} = 0$.

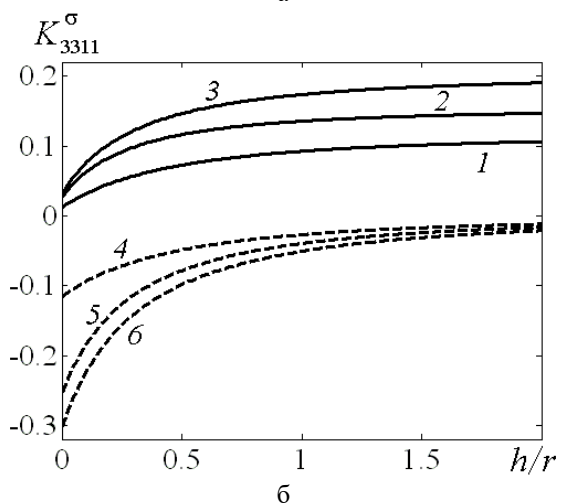
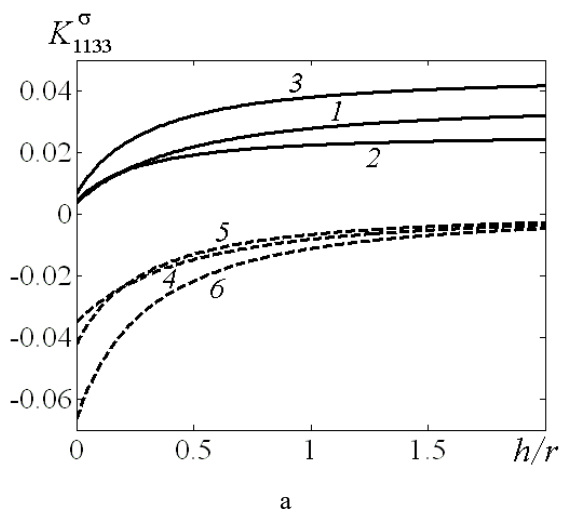
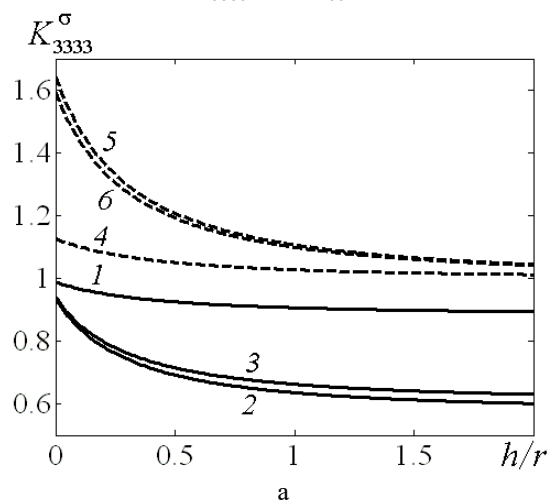


Рисунок 4 — Зависимости компонент 3333 (а)

и 3311 (б) оператора $K^\sigma(\mathbf{r})$ от h/r

Заключение

На основании проведенных исследований и численных модельных расчетов можно заключить следующее.

1. Зависимости значений компонент тензоров $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ от изменения структурного параметра имеют h/r нелинейный характер. Особенно сильно нелинейность проявляется при $0 < h/r < 1$.

2. При $h/r > 2$ значения компонент тензоров $K^\sigma(\mathbf{r})$ и $K^\varepsilon(\mathbf{r})$ стабилизируются.

3. В матрице пористого АОА при увеличении параметра структуры h/r (соответственно, при уменьшении концентрации волокон V_B) значения компонент 1111 и 3333 операторов K^σ и K^ε стремятся к единице, а 1133 и 3311 – к нулю. Это соответствует априорным представлениям о том, как в рассматриваемых однонаправленных структурах должны перераспределяться напряжения и деформации при термодинамическом воздействии, обусловленном различием термических коэффициентов линейного расширения элементов неоднородности.

Литература

- Lieber C.M., Wang Z.L. Functional nanowires. // *Materials Research Bulletin*, vol. 32, No. 2. 2007. – P. 99–108.
- Shilyaeva Yu.I., Bardushkin V.V., Gavrilov S.A., Silibin M.V., Yakovlev V.B., Borgardt N.I., Volkov R.L., Smirnov D.I., and Zheludkevich M.L. Melting temperature of metal polycrystalline nanowires electrochemically deposited into the pores of anodic aluminum oxide. // *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16 (36), 2014. – P. 19394–19401.
- Шилиева Ю.И., Бардушкин В.В., Гаврилов С.А., Силибин М.В., Яковлев В.Б., Боргардт Н.И., Волков Р.Л., Смирнов Д.И. О прогнозировании температуры плавления металлических нитевидных нанокристаллов, электрохимически осажденных в поры анодного оксида алюминия. // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, № 3, 2014. – С. 84–94.
- Росляков И.В., Напольский К.С., Евдокимов П.В., Напольский Ф.С., Дунаев А.В., Елисеев А.А., Лукашин А.В., Третьяков Ю.Д. Термические свойства мембран анодного оксида алюминия. // *Наносистемы: физика, химия, математика*, 4 (1), 2013. –

- C. 120–129.
- Zong R.-L., Zhou J., Li Q., Du B., Li B., Fu M., Qi X.-W., and Li L.-T. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanowire Arrays Embedded in Anodic Alumina Membrane. // *The Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004. – P. 16713–16716.
- Yang X.-C., Hou J.-W., Liu Y., Cui M.-M., and Lu W. OPAA template-directed synthesis and optical properties of metal nanocrystals. // *Nanoscale Research Letters*, 8 (1), 2013. – P. 328–335.
- Бардушкин В.В., Шилиева Ю.И., Яковлев В.Б. Эффективные упругие характеристики пористозаполненного металлическими нитевидными нанокристаллами анодного оксида алюминия. // *Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества*, № 2, 2013. – С. 21–26.
- Избранные задачи современного материаловедения: кластеры, покрытия, порошки, композиты, неразъемные соединения. / Под ред. Лозована А.А. – М.: Пробел-2000, 2014. – 484 с.
- Бардушкин В.В., Шилиева Ю.И., Яковлев В.Б. Концентрация напряжений и деформаций в пористозаполненном металлическими нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия. // *Деформация и разрушение материалов*, № 10, 2013. – С. 24–29.
- Шилиева Ю.И., Бардушкин В.В., Силибин М.В., Гаврилов С.А., Яковлев В.Б., Пятилова О.В. Влияние структуры и термоупругих свойств компонентов на средние напряжения в анодном оксиде алюминия с порами, заполненными металлическими нитевидными нанокристаллами. // *Неорганические материалы*, т. 49, № 7, 2013. – С. 723–728.
- Шилиева Ю.И., Бардушкин В.В., Гаврилов С.А., Силибин М.В., Яковлев В.Б., Пятилова О.В. Объемная плотность энергии деформации в пористозаполненном металлическими нитевидными нанокристаллами анодном оксиде алюминия. // *Журнал физической химии*, т. 87, № 11, 2013. – С. 1889–1893.
- Колесников В.И., Яковлев В.Б., Бардушкин В.В., Сычев А.П. О прогнозировании распределений локальных упругих полей в неоднородных средах на основе обобщенного сингулярного приближения. // *Вестник Южного научного центра РАН*, т. 11, № 3, 2015. – С. 11–17.
- Шермергор Т.Д. Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 399 с.
- Хорошун Л.П., Маслов Б.П., Лещенко П.В. Прогнозирование эффективных свойств

- пьезоактивных композитных материалов. – ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Киев: Наукова думка, 1989. – 207 с. Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
15. Физические величины: Справочник. / Под

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (государственное задание № 2014/101).

Бардушкін В.В., Кирилов Д.А., Шиліяєва Ю.І. Моделювання локальних пружних характеристик нанокompозитів на основі анодного Al_2O_3 з ниткоподібними порами, заповненими Cu, Ag і Au. Вирішується завдання чисельного моделювання операторів (тензорів) концентрації напружень і деформацій в матричних композитах, що представляють собою анодний оксид алюмінію з порами, заповненими міддю, сріблом і золотом. Досліджено залежності компонент зазначених тензорів від параметра структури композитів, пов'язаного з концентрацією елементів неоднорідності.

Ключові слова: моделювання, оператори концентрації напружень і деформацій, нанокompозити, анодний оксид алюмінію, ниткоподібні наночастинки.

Bardushkin V.V., Kirillov D.A., Shilyaeva Yu.I. Modelling of local elastic characteristics of nanocomposites based on anodic Al_2O_3 with filamentary pores filled with Cu, Ag and Au. The problem of numerical modelling of the operators (tensors) of stresses and strains concentration in the matrix composites based on anodic alumina with pores filled with copper, silver and gold, is solved. The dependences of the tensor components on the structure parameter that related to the concentration of heterogeneity elements are investigated.

Key words: modelling, operators of stresses and strains concentration, nanocomposites, anodic alumina, filamentary nanoparticles.

Статья поступила в редакцию 21.05.2016
Рекомендована к публикации д-ром техн. наук В.Н. Павлышом