

На правах рукописи



ЧЕНЦОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ

РАЗРАБОТКА ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

01.02.04 – механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2008

Работа выполнена в Институте проблем механики Российской академии наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,  
профессор Гольдштейн Роберт Вениаминович

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,  
профессор Кривцов Антон Мирославович

доктор физико-математических наук,  
профессор Кукуджанов Владимир Николаевич

Ведущая организация:

Кафедра теории пластичности механико-математического  
факультета Московского государственного университета им.  
М.В.Ломоносова

Защита состоится 24 апреля 2008 г. в 15 часов на заседании Диссертационного  
совета Д 002.240.01 при Институте проблем механики Российской академии  
наук по адресу: 119526, Москва, пр-т Вернадского, д.101, корп. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института проблем  
механики Российской академии наук

Автореферат разослан 24 марта 2008 г.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета,  
кандидат физико-математических наук



Е.Я.Сысоева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

### Актуальность темы

Проблемы моделирования всегда были актуальны при изучении механических свойств материалов с учетом их структуры, поскольку решение этих проблем приводит к количественным зависимостям макроскопических характеристик деформирования, прочности и сопротивления разрушению материала от параметров структуры.

Располагая указанными зависимостями, можно выполнять параметрическую оптимизацию при проектировании новых материалов, конструкций, способов испытаний.

В многообразии новых материалов особое место занимают материалы, имеющие наномасштабную структуру (наноматериалы) и материалы, наполненные наноструктурными частицами нано- и микромасштабов (нанокомпозиты). Этим материалам, как правило, присущи высокие значения характеристик деформирования, прочности и трещиностойкости, что обуславливает их перспективность для различных применений в промышленности.

Среди распространенных наноматериалов выделяются углеродные наноматериалы, такие как углеродные нанотрубки. Они могут выступать как в форме отдельных нанообъектов, так и в виде совокупностей или набора частиц, погруженных в матрицу другого материала.

С момента своего первого получения, углеродные нанотрубки остаются объектом постоянных научных исследований. От изотропных материалов их отличает особая регулярная атомная структура. Нанотрубкам свойственно редкое сочетание линейных размеров, удельного веса, деформационных и прочностных характеристик, поэтому они находят применение в технике и медицине.

В настоящее время, помимо углеродных, синтезированы нанотрубки и наностержни многих химических элементов (например, бора, висмута, кремния, германия), их нитратов и оксидов, однако именно углеродные нанотрубки отличаются простотой структуры и многообразием физических особенностей.

Для реальных экспериментов на наноструктурных нано- и микромасштабных объектах требуется сложная, высокоточная и дорогостоящая аппаратура. Схемы проведения экспериментов часто уникальны и инновационны в каждом конкретном случае. Поэтому, хотя количество выполненных лабораторных экспериментов и велико, они еще не отличаются многообразием. Отсутствуют стандартизованные схемы механических испытаний наноструктурных нано- и микромасштабных объектов. Отсутствует метрологическое обеспечение таких испытаний.

В этих условиях особую роль приобретает аналитико-численное моделирование механического поведения, в том числе механических испытаний, наноструктурных нано- и микромасштабных объектов.

Теоретические разработки в области описания и методов моделирования механических свойств наноматериалов и нанокompозитов разнообразны и активно ведутся отечественными и зарубежными группами ученых. Цель указанных работ – создать базу для проведения численного моделирования процессов деформирования и разрушения наноматериалов и нанокompозитов, что позволит устанавливать взаимосвязи между эффективными характеристиками деформирования, прочности и трещиностойкости на микро- и макроуровне и параметрами нано- и микроструктуры.

Теоретическое и численное моделирование тогда становится важным инструментом при проектировании наноматериалов и нанокompозитов, позволяющим в ряде случаев восполнить недостаточность экспериментальных данных.

**Актуальность** диссертации обусловлена, в связи с этим, потребностью в новых эффективных моделях и методах моделирования деформирования, прочности и разрушения наноматериалов, нанокompозитов и наномасштабных элементов конструкций.

### **Цель диссертации**

**Цель** диссертации состоит в разработке дискретно-континуальных моделей деформирования и разрушения наноматериалов, на примере углеродных наноматериалов, таких как нанотрубки, фрагменты графеновых плоскостей, системы нанотрубок, системы графеновых слоев, подобные графиту, а также в применении разработанных моделей для численного моделирования процессов деформирования и разрушения, указанных объектов.

### **Методика исследования**

Используемый в диссертации подход основан на возможности построения дискретно-континуальных моделей наноструктурных объектов.

При построении указанных моделей используются данные о строении наноструктурного объекта как атомной системы с учетом совокупности межатомных взаимодействий, параметры и вид которых зависят от типа взаимодействующих атомов. Дискретно-континуальная модель представляет собой стержневую модель, где параметры стержней подбираются из условия соответствия энергии деформации исходной атомной системы и эквивалентной ей стержневой системы.

Дискретно-континуальный подход предложен в NASA G.M. Odegard (2000г.) и его коллегами применительно к углеродным наноматериалам и был реализован в предположении о линейно-упругом поведении элементов эквивалентной стержневой системы. Ими была исследована деформация графита и нанотрубок, получены модули Юнга и сдвига. Этой же группе авторов удалось сравнить свои результаты с моделированием методом молекулярной динамики и тем самым подтвердить справедливость своего подхода для малых деформаций элементов системы. Деформации, полученные обоими методами, оказались близкими, а упругие модули - соответствующими известным экспериментальным данным.

В диссертации развит дискретно-континуальный подход с учетом нелинейности парных взаимодействий атомов в материале, что позволяет моделировать процессы деформирования при значительных деформациях, присущих наноструктурным объектам, определять предельные характеристики деформирования и условия разрушения. Учет нелинейностей позволяет также моделировать взаимодействие наноструктурного объекта с матрицей нанокompозита, и наноструктурных объектов друг с другом.

Рассмотренные в диссертации задачи относятся к активно развиваемой области механики деформируемого твердого тела – механике деформирования и разрушения наноматериалов и нанокompозитов.

**Научную новизну** составляют следующие **результаты работы, выносимые на защиту**:

1. Развит дискретно-континуальный подход, учитывающий нелинейность парных взаимодействий атомов в материале, как **новый** эффективный метод численного исследования механического поведения наноструктурных объектов, наноматериалов и элементов конструкций из них, материалов, наполненных наномасштабными частицами и микромасштабными частицами с наноструктурой, позволяющий учитывать нано- и микромасштабную структуру материала.
2. Разработаны **новые** дискретно-континуальные модели наноматериалов (модели углеродных нанотрубок, учитывающие нелинейные межатомные ковалентные и Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия, модели эффективного волокна для полимерного композита, наполненного нанотрубками, модели графеновой плоскости с дефектами структуры типа 5-7, модели систем графеновых слоев, учитывающие нелинейные межслойные взаимодействия).
3. В рамках дискретно-континуального подхода **впервые** поставлены, решены и детально исследованы задачи о деформировании и разрушении углеродных наноструктурных объектов.
4. Установлены закономерности и определены характеристики деформирования ряда наноструктурных объектов (нанотрубок, графеновых слоев и их систем, нанотрубок, взаимодействующих с матрицей).
5. Установлена зависимость формы потери устойчивости одиночных углеродных нанотрубок при сжатии от соотношения диаметра нанотрубки к ее длине. Определены предельные деформации нанотрубки при растяжении.
6. Проанализировано изменение упругих свойств нанотрубок в полимерной матрице, обусловленное взаимодействием с матрицей. Определено направление преимущественного образования новых дефектов типа 5-7 при растяжении графеновой плоскости.

7. Выполнено моделирование **новой** схемы испытания углеродных нанотрубок на прочность, предусматривающей их растяжение до разрыва в условиях, при которых нагрузка передается на нанотрубку через полимерную матрицу; определены параметры схемы испытаний.
8. Разработана методика расчета деформирования пакета графеновых слоев в рамках дискретно-континуального подхода путем построения эквивалентной аналитической континуальной модели слоистой среды, параметры которой рассчитываются путем сопоставления с расчетами деформирования пакета слоев в рамках дискретно-континуального подхода. Данная методика реализована в виде специализированной расчетной программы, с использованием метода конечных элементов (для трехточечных и шеститочечных элементов).

### **Практическая значимость**

Результаты работы представляют теоретический и практический интерес для механики и материаловедения, могут быть использованы при проектировании и разработке наноструктурных материалов, композитов, наполненных наноструктурными частицами и элементов конструкций и изделий из них, при разработке и моделировании схем механических испытаний наноструктурных объектов.

Представленные в диссертации исследования выполнены в рамках плановой темы Института проблем механики Российской академии наук «Моделирование процессов формирования, взаимодействия, деформирования и разрушения упруговязкопластических тел под действием нагрузок и физических полей» (Гос. рег. № 0120.0503826), проектов:

1. «Разработка принципов, алгоритмов и программ моделирования прототипов устройств для проведения испытаний по контролю и аттестации механических свойств нано- и микромасштабных объектов», Проект ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», Госконтракт № 02.513.11.3069 от 22 марта 2007 года;
2. «Взаимодействие нано-микро-мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении», Проект Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН, «Структурная механика материалов и элементов конструкций. Взаимодействие нано-микро-мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении», 2003-2005гг.
3. «Моделирование взаимодействия нано-микро-мезо- и макромасштабов при деформировании и разрушении; разработка принципов управления многомасштабной структуры материалов с целью повышения их прочностных свойств и сопротивления разрушению», Проект Программы фундаментальных исследований ОЭММПУ РАН, «Развитие механики многомасштабного (от нано- к макромасштабам) деформирования и разрушения как основы проектирования новых материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками», 2006-2008гг.

4. «Моделирование разрушения по границам соединения материалов при термомеханическом нагружении», Проект РФФИ 05-01-00191-а, 2005-2007 гг.

а также в рамках грантов Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ России НШ-1849.2003.1 (2003-2005 гг.), НШ-4472.2006.1 (2006-2007 гг.).

### **Достоверность**

Полученные результаты модельных численных экспериментов по определению механических свойств углеродных наноматериалов с достаточной точностью согласуются с известными результатами реальных экспериментов других исследователей, некоторыми аналитическими оценками и результатами численных расчетов, выполненных другими методами. Контроль точности результатов проводился посредством сравнения результатов аналогичных расчетов для моделей больших и малых размеров, с учетом погрешностей определения геометрических размеров для дискретных моделей нанобъектов.

### **Апробация диссертации**

Результаты диссертации были представлены на международных и всероссийских конференциях: Нанокондиты: исследование производство и применение (2004г.); Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов (2004г.); Int. Conf. "NENAMAT". NANO'05 (2005г.); 14я Зимняя школа по механике сплошных сред (2005г.); European conference of fracture ECF16 (2006г.); IX Всероссийский Съезд по Теоретической и Прикладной Механике (2006г.); 4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies (2007г.); XVIII сессия Международной школы по моделям механики сплошной среды (2007г.); XXX Гагаринские чтения (2004г.); XXXI Гагаринские чтения (2005г.); XXXII Гагаринские чтения (2006г.); XXXIII Гагаринские чтения (2007г.).

Основные результаты диссертации были доложены на семинарах:

- Семинар имени академика А.Ю. Ишлинского при Научном совете РАН по механике систем и Научном совете РАН по проблемам управления движением и навигации (руководители: акад. В.Ф.Журавлев, акад. Д.М.Климов);
- Семинар по механике сплошной среды им. Л.А. Галина (руководители: проф. В.М.Александров, проф. В.Н. Кукуджанов, проф. А.В.Манжиров) и Семинар по механике прочности и разрушения (руководитель: проф. Р.В. Гольдштейн) (Совместное заседание).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 20 научных работ. Перечень публикаций приведен в конце автореферата.

## **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Полный объем диссертации составляет 120 страниц. Из них 10 занимает список использованных источников, содержащий 150 наименований. Общее количество иллюстраций – 50.

## **СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ**

Во **введении** обсуждается тематика проведенных в диссертации исследований и обосновывается их актуальность. Обосновывается актуальность проблемы моделирования механического поведения наноматериалов и нанокompозитов. При этом отмечается особое значение углеродных наноматериалов как в практическом применении, так и в формировании теоретических основ моделирования. Приводятся общие сведения об их структуре и составе. Отмечается практическая важность использования углеродных нанотрубок, как элементов материалов и элементов конструкций, так и элементов измерительных систем.

Приводится обзор экспериментальных работ по измерению механических свойств углеродных наноматериалов. Обзор известных моделей и методов численного моделирования механических свойств углеродных наноматериалов. Обсуждается метод молекулярной динамики применительно к моделированию поведения атомных систем. Связанный с этим методом, дискретно-континуальный подход, развит в последующих главах диссертации. Отмечены преимущества использования дискретно-континуального подхода в разработке моделей деформирования и разрушения наноматериалов и нанокompозитов.

**Первая глава** содержит основные положения, принимаемые при моделировании наноматериалов и элементов нанокompозитов как дискретных атомных систем. Отмечаются предположения атомистических моделей относительно интерпретации межатомных взаимодействий в виде набора потенциалов. Рассматриваются полуэмпирические и эмпирические межатомные потенциалы, связанные с решением задачи о движении системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц, которая хорошо известна в классической механике под названием задачи двух тел. В том числе рассмотрен потенциал Леннард-Джонса, описывающий нековалентные Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия. Отмечается необходимость параметризации потенциалов для различных материалов. Приводятся также некоторые преобразованные формы потенциалов как упрощающие, так и обобщающие. Указываются распространенные силовые поля - таблицы параметров для практически всех видов атомов, а также осуществлен выбор силового поля для дальнейшего исследования различных соединений углерода.

Обсуждается подход многомасштабного моделирования наноматериалов через построение иерархических моделей, содержащих несколько масштабов моделирования. На примере построения дискретно-континуальной модели деформирования наноматериалов в следующей главе рассмотрен один из



способов перехода от атомистических моделей к континуальным, позволяющий реализовывать многомасштабное моделирование.

Описан механизм образования дефектов Стоуна-Уэльса (Stone-Wales) в нанотрубках. Указаны работы других исследователей, содержащие данные по энергетике дефектов и предпочтительным сценариям развития дефектов для нанотрубок и графитовых плоскостей. В указанных работах моделирование велось методом молекулярной динамики.

В заключении к первой главе отмечена важность метода молекулярной динамики в моделировании наноматериалов и напоминает, что стержневая система является дискретно-континуальным мезообъектом иерархической системы и упрощает исследование макроскопических тел, например, нанотрубок и нанокompозитов. В отличие от атомной модели, положение узлов стержневой системы не связано с тепловым колебательным движением, что также является преимуществом.

Во второй главе описываются разработанные дискретно-континуальные модели нанообъектов, учитывающие их атомную структуру. Приведены принципы построения моделей отдельных нанообъектов и их систем.

Для углеродных материалов формулируется дискретно-континуальный подход, основанный на возможности построения эквивалентной стержневой модели. Так, пользуясь физическими принципами метода молекулярной динамики, принимается, что полная колебательная потенциальная энергия наноматериалов складывается из пяти сумм парных межатомных взаимодействий

$$E = \sum_{\text{связи}} E^p + \sum_{\text{связи}} E^\theta + \sum_{\text{связи}} E^{\text{tor}} + \sum_{\text{связи}} E^\omega + \sum_{\text{связи}} E^{\text{vdw}} \quad (1)$$

где  $E^p$  – энергия растяжения связи,  $E^\theta$  – энергия изменения угла между соседними связями,  $E^{\text{vdw}}$  – энергия нековалентных взаимодействий,  $E^{\text{tor}}$  – энергия выхода связей из плоскости, сопровождающегося их кручением,  $E^\omega$  – энергия изгиба плоскости, за счет изменения  $\pi$ -электронной плотности.

Для моделирования нанотрубок в большинстве случаев существенными являются лишь первые две степени свободы. Третья сумма ( $E^{\text{tor}}$ ), энергия кручения, мала, и ею можно пренебречь.

Для того чтобы перейти от дискретной атомной модели к стержневой, нужно учесть все существенные парные взаимодействия в структуре и заменить их эквивалентными стержнями.

Энергия растяжения ковалентной связи  $E^p$  равна энергии деформации стержня, соединяющего пару атомов

$$E^p = K^p (\rho - P)^2 \quad (2)$$

Здесь  $P$  – начальное, а  $\rho$  – деформированное межатомное расстояние. Коэффициент  $K^p$  для выбранных атомов получают измерением изменения энергии системы из двух атомов, выведенной из равновесного состояния. Величина  $K^p$  зависит от выбранного силового поля и формы расчетного потенциала.

Энергия изменения угла между соседними связями атома  $E^\theta$  является характеристикой атома – за счет валентности и гибридизации, и типов его двух соседей, поэтому зависит от изменения угла, с учетом взаимодействия соседей:

$$E^\theta = K^\theta (\theta - \Theta)^2 \quad (3)$$

Здесь  $\Theta$  – начальное, а  $\theta$  – деформированное значение угла.

Для стержневой модели энергия деформации зависит только от деформаций самих стержней, но не от изменения углов между ними. Однако зависимость  $E^\theta$  от угла можно преобразовать и получить выражение для полной энергии учитывающее первые две степени свободы в виде энергии деформации стержневой системы

$$E = \sum_{\text{стержни}, n} K^r (r_n^a - R^a)^2 + \sum_{\text{стержни}, n} \frac{4K^q}{(R^a)^2} (r_n^b - R^b)^2 \quad (4)$$

Вид этой системы линейно-упругих стержней двух типов приведен на рисунке 1.

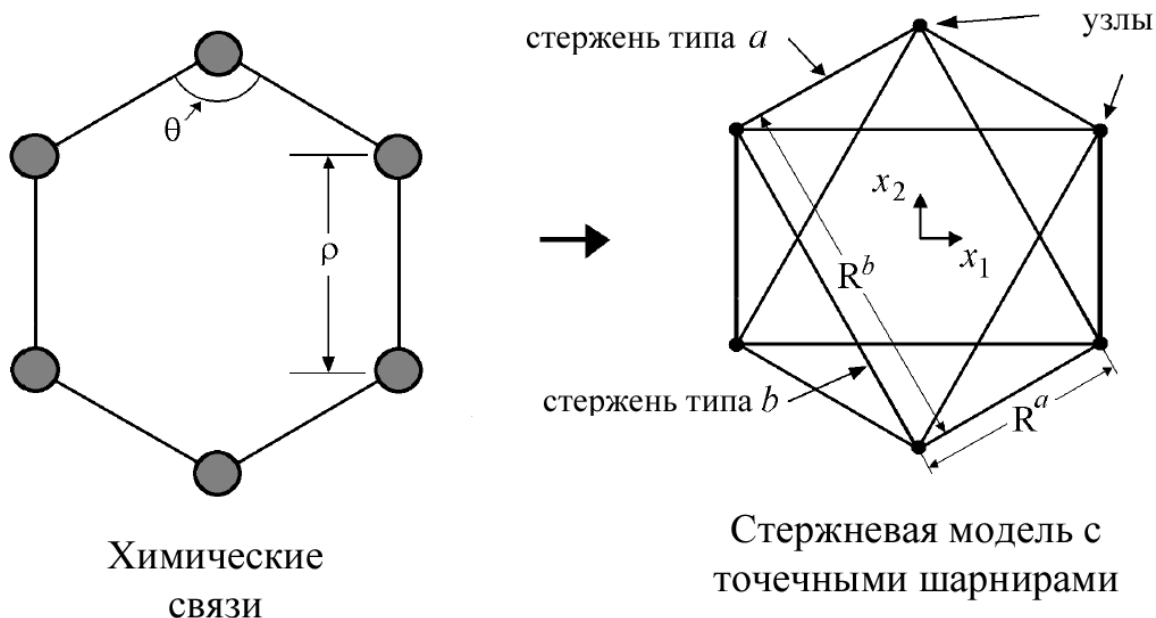


Рисунок 1. Вид модели из стержней двух типов

Таким образом, покрыв всю гексагональную плоскость двумя типами стержней, получим модель, которая будет деформироваться так же, как атомная система в модели молекулярной динамики. Сформулированный в этом разделе подход к построению стержневых систем, эквивалентных атомным, используется в дальнейшем при моделировании конкретных наноструктурных объектов и материалов, наполненных наночастицами.

Далее в диссертации предложен метод построения стержневой системы, путем добавления стержней третьего типа, моделирующих изменение энергии атомной системы гексагональной решетки углерода при изгибе графеновой плоскости. Показано, что  $E^\omega$  – энергия изгиба плоскости, за счет изменения  $\pi$ -электронной плотности, может моделироваться линейно-упругими стержнями,

даже при значительном изгибе. Для более точного учета этой энергии, предлагается использовать нелинейно-упругие стержни.

Развиваемый подход далее расширен на стержневые системы с нелинейно-упругими элементами. Это позволяет строить модели атомных систем, как с отдельными Ван-дер-Ваальсовыми нековалентными взаимодействиями, так и учитывать нелинейность ковалентных взаимодействий в ходе деформирования и разрушения модели. Таким образом, появляется возможность моделировать молекулярные системы, такие как системы графеновых плоскостей, подобные графиту, системы углеродных нанотрубок, известные как лес нанотрубок, а также взаимодействия наночастиц с матрицей нанокompозита.

Отмечаются особенности построения молекулярных систем, связанные с принципами генерации стержневой системы, описывающей взаимодействия между молекулами потенциалом Леннард-Джонса

$$V_{LJ}(r) = 4E_m \left( \left( \frac{R_0}{r} \right)^{12} - \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \right) \quad (5)$$

В программе, в которой реализовывалось численное моделирование, для расчетов выбраны конечные элементы стержневого типа. Начальными данными для таких элементов являются характеристика материала - кривая напряжение-деформация, площадь поперечного сечения элемента и начальная деформация. Зависимость для напряжения от деформации рассчитывалась предварительно на основе аналитической формулы потенциала взаимодействия.

Слоистая атомная система строится на основе одной молекулы- плоского слоя – фрагмента гексагональной плоскости в виде системы линейно-упругих стержневых элементов двух типов. Последующие слои создаются с учетом гексагональной симметрии кристаллической решетки графита. Межслойные взаимодействия моделирует пространственная сеть нелинейно-упругих стержневых элементов между молекулами. Построение множества стержней, описывающих нековалентные взаимодействия атомов отдельных молекул, проводится по специально разработанному алгоритму.

Приводится пример построенной стержневой модели слоистой системы – фрагмента гексагонального графита. На рисунке 2 показана расчетная модель системы атомных слоев. Число слоев в системе – 10, межслойное расстояние 3.5 Å, межатомное в слоях – 1.42 Å, длина слоя 340.64 Å, ширина слоя 17.04 Å, толщина слоистой модели 31.5 Å. На рисунке 3 более крупно показан фрагмент этой слоистой системы.



Рисунок 2. Расчетная модель для системы слоев (а – показаны все взаимодействия, б – показаны только взаимодействия в слоях)

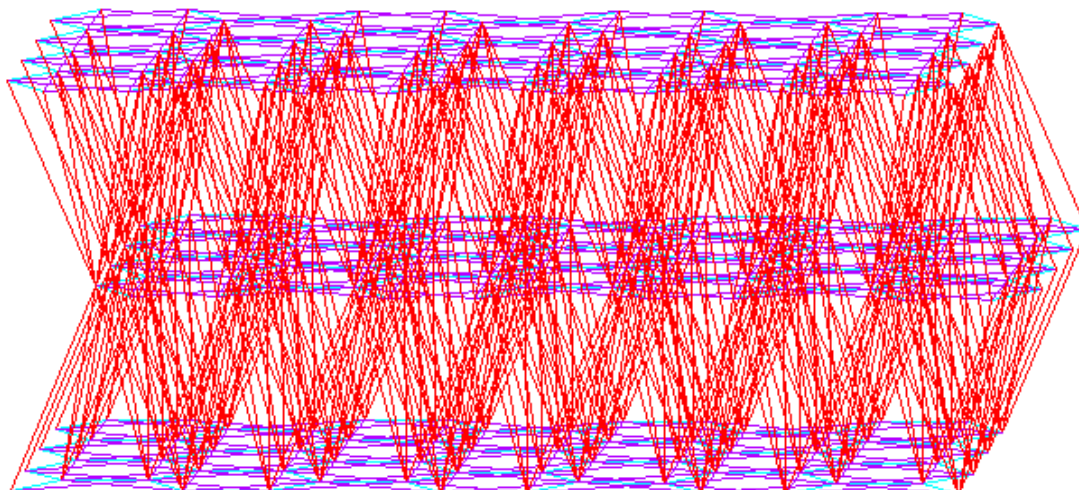


Рисунок 3. Фрагмент системы слоев

Приводится пример построенной стержневой модели системы нанотрубок. На рисунке 4 показана расчетная модель системы нанотрубок, соответствующая фрагменту аналогичного массива углеродных нанотрубок.

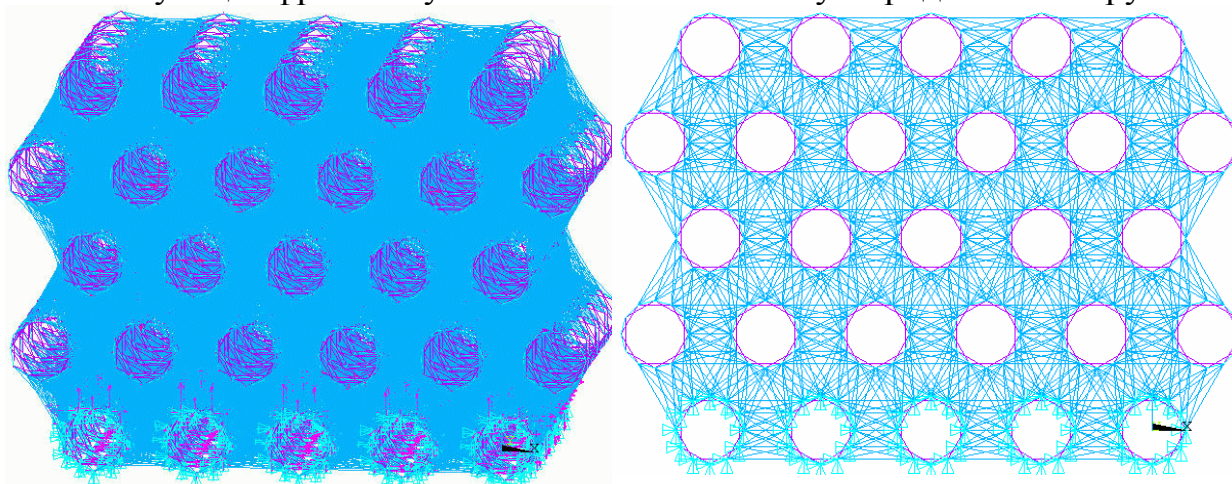


Рисунок 4. Расчетная модель системы нанотрубок

В ходе деформирования образцов, возможно достижение предельных состояний и разрушение. Критерий разрушения может быть выбран, исходя из природы этого явления. Основным критерием может служить достижение предельной деформации отдельным элементом дискретной модели. В случае

атомной модели – это разрыв одной межатомной связи – ковалентной, в случае разрыва отдельной молекулы, и Ван-Дер-Ваальсовой, в случае разрыва между молекулами. Разрушение элемента, описывающего ковалентное взаимодействие двух атомов углерода, будет происходить при достижении элементом предельной деформации  $\varepsilon_{\text{крит}} \approx 19\%$ , которая определяет максимальные напряжения в элементе.

Механизм разрушения углеродных наноматериалов в рамках дискретно-континуального подхода анализируется в последующих главах на примере растяжения однослойной углеродной нанотрубки.

В **третьей главе** описаны основные методы исследования разработанных моделей. Ставятся задачи для дальнейшего численного моделирования деформирования и разрушения разработанных моделей. Приводится алгоритм разработанной расчетной программы. Описывается метод моделирования дефектов структуры в создаваемых моделях.

Отмечается возможность описания некоторых углеродных наноматериалов как трансверсально-изотропных сред. Примером такой задачи может служить использование нанотрубок в качестве упрочняющих волокон в композиционных материалах. Приведены соотношения, позволяющие получить полный набор упругих модулей для трансверсально-изотропной среды путем проведения численного моделирования пяти различных нагружений исследуемого объекта. Это позволяет заменить нанообъект континуальной анизотропной средой, сохраняя его характеристики деформирования, а также сравнить полученные значения упругих модулей с известными макропараметрами подобных сред. Приводится набор граничных условий для численного моделирования нагружений исследуемого нанообъекта.

Далее формулируются основные модельные задачи. Среди них получение модулей упругости нанотрубок. Определение зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности (киральности). Серия численных экспериментов по определению упругих характеристик однослойной углеродной нанотрубки как трансверсально-изотропного волокна. Исследование модуля Юнга гексагональной плоскости и его зависимости от хиральности (способа вырезки прямоугольного образца) энергетическим методом. Исследование устойчивости трубок различной длины и диаметров при сжатии. Изучение отдельных и парных дефектов типа 5-7 в гексагональной плоскости в зависимости от хиральности (способа вырезки), оценка направления преимущественного образования новых дефектов. Оценка изменения жесткости фрагмента гексагональной плоскости при появлении одной пары дефектов. Задачи изгиба углеродной нанотрубки и системы гексагональных слоев. Разрушение однослойной нанотрубки при растяжении. Деформирование нанотрубки, погруженной в полимерную матрицу.

В **четвертой главе** приведены результаты численного моделирования сформулированных задач.

Для оценки влияния на модуль Юнга способа вырезания фрагмента, исследовались, как два предельных случая, образцы с углом хиральности  $0^\circ$  и

30°. В каждом эксперименте по энергии деформации вычислялся модуль Юнга. Полученные значения 1086-1096 ГПа говорят о том, что модуль Юнга модели графеновой плоскости от хиральности зависит слабо, и приближенно равен экспериментальному для графита. Для выяснения зависимости модуля Юнга нанотрубок от хиральности была проведена серия экспериментов с нанотрубками типа «зигзаг», «кресло» и промежуточной хиральности. Здесь была также выявлена слабая зависимость от хиральности.

Когда нанотрубки используются в качестве упрочняющего наполнителя в полимерах, большое количество атомов нанотрубок вступают в связь с атомами полимерной матрицы. Эти взаимодействия могут быть как ковалентными, так и Ван-дер-ваальсовыми. Построена стержневая модель, позволившая оценить влияние внешних связей на упругие свойства нанотрубки (нановолокна). Для простоты был выбран случай, когда все атомы связаны с матрицей. Внешнее взаимодействие моделировали стержни третьего типа, восстановленные по нормали к поверхности трубки из каждого атома. По результатам сравнения случаев взаимодействия с матрицей различной жесткости можно сделать вывод, что при нековалентном взаимодействии с участием всех атомов нанотрубки значительного переноса нагрузки на матрицу не происходит. Лишь с введением ковалентных взаимодействий можно ожидать заметного улучшения упругих свойств наполнителя.

При моделировании потери устойчивости нанотрубок при сжатии и сравнении результатов расчета потери устойчивости на основе стержневой модели нанотрубки с расчетами по теории оболочек следует, что с удлинением нанотрубки критическая нагрузка уменьшается. Однако устойчивость повышается с уменьшением радиуса трубки. Трубки исследованных диаметров ведут себя скорее как полые оболочки, нежели как сплошные стержни. При сравнении форм потери устойчивости трубок с отношением длины к радиусу больше и меньше 10, выявлено, что для более тонких и длинных трубок форма потери устойчивости близка к классической для сжатия упругих стержней, а для коротких трубок большего радиуса – для сжатия оболочек (рисунки 5, 6).

Образование дефекта в гексагональной плоскости является энергетически выгодным для образцов (нанотрубок и графитовых плоскостей), содержащих ковалентные связи не параллельные оси растяжения. Наиболее подвержены этому явлению нанотрубки типа «кресло», наименее – «зигзаг». То же относится и к гексагональным плоскостям, которые эти нанотрубки образуют.

При заданном направлении растяжения имеются предпочтительные (с точки зрения минимума потенциальной энергии рассматриваемого элемента трубки) направления взаимного расположения пар дефектов. Растяжение велось в направлении, нормальном вектору хиральности вырезанного прямоугольного фрагмента. По результатам вычислений энергетически выгодных вариантов выявлено предпочтительное направление развития новых дефектов. Для образцов с углом хиральности 30°, предпочтительное направление нормально оси растяжения. Найдено, что наличие одной пары дефектов снижает жесткость незначительно (модуль Юнга, вычисляемый энергетическим методом, снижается ~ на 1%).

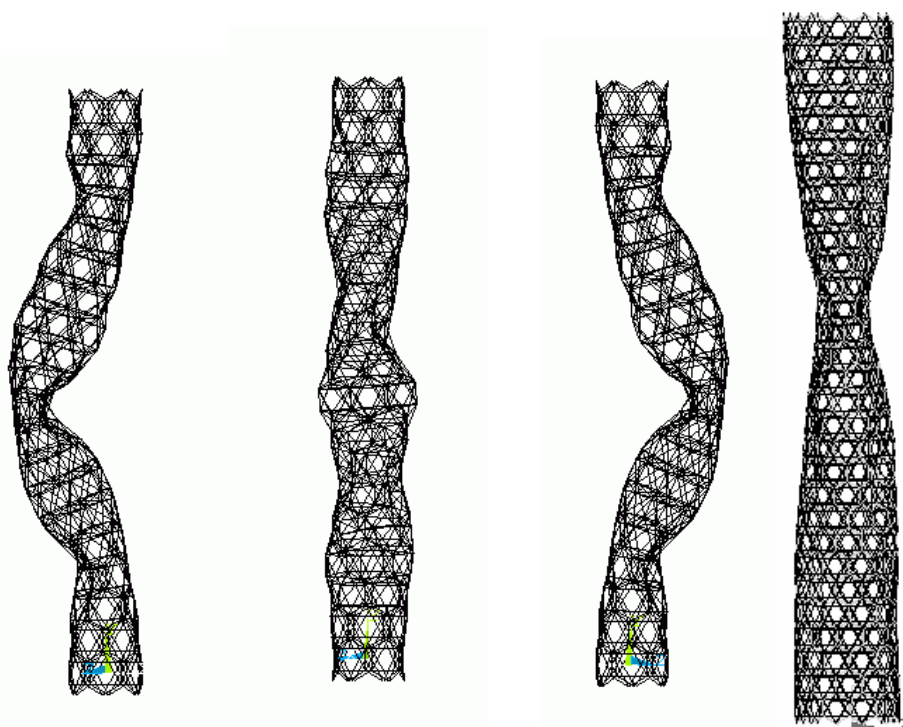


Рисунок 5. Сжатие тонких трубок

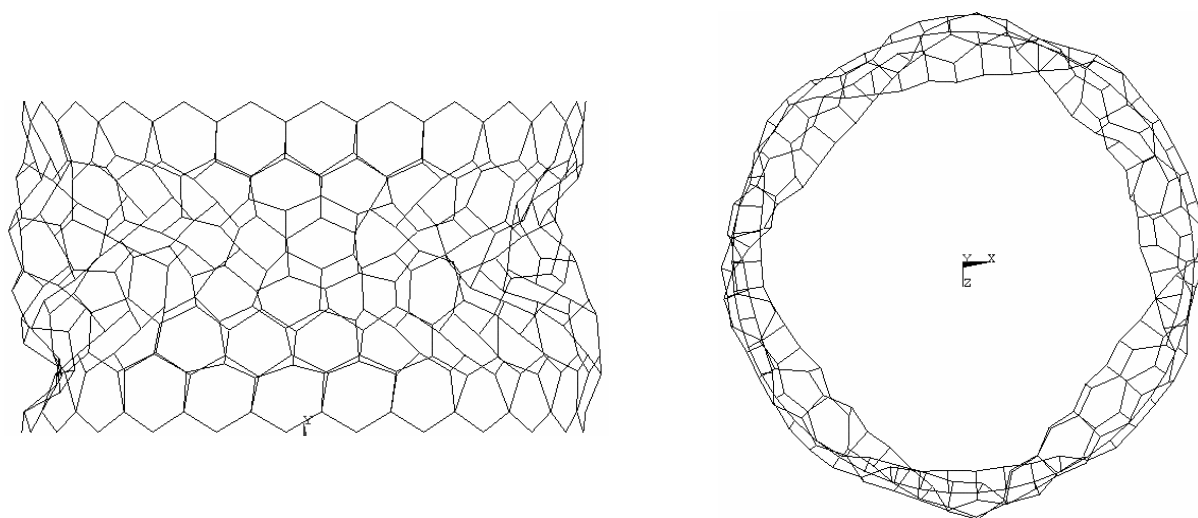


Рисунок 6. Сжатие короткой трубки

Проведено моделирование изгиба нанотрубок в случае консольного закрепления и в случае четырехточечного изгиба. В случае четырехточечного изгиба модели однослойной углеродной нанотрубки зона изгиба находится в середине модели. Наличие дефектов в модели, любая асимметрия или хиральность нанотрубки приводит к несимметричной деформации. Потеря устойчивости при таком изгибе происходит с образованием несимметричной формы (рисунок 7).



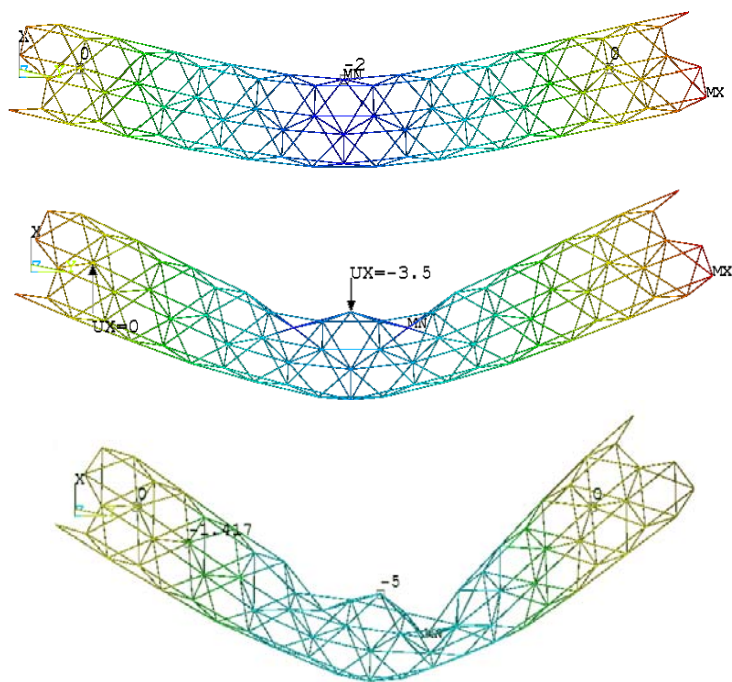


Рисунок. 7. Четырехточечный изгиб нанотрубки с последующей потерей устойчивости

Для модели гексагонального графита – системы гексагональных слоев, проведены расчеты изгиба в случае закрепления на одной грани модели, перпендикулярной плоскости слоев силой, приложенной к противоположной грани, направленной по нормали к плоскости слоев модели. Расчетная модель изображена на рисунке 8. В ходе численного эксперимента по изгибу, реализовался механизм локальной потери устойчивости, при котором в направлении нормали к плоскости закрепления зона изгиба гексагональных плоскостей не превышала двух гексагональных ячеек решётки.

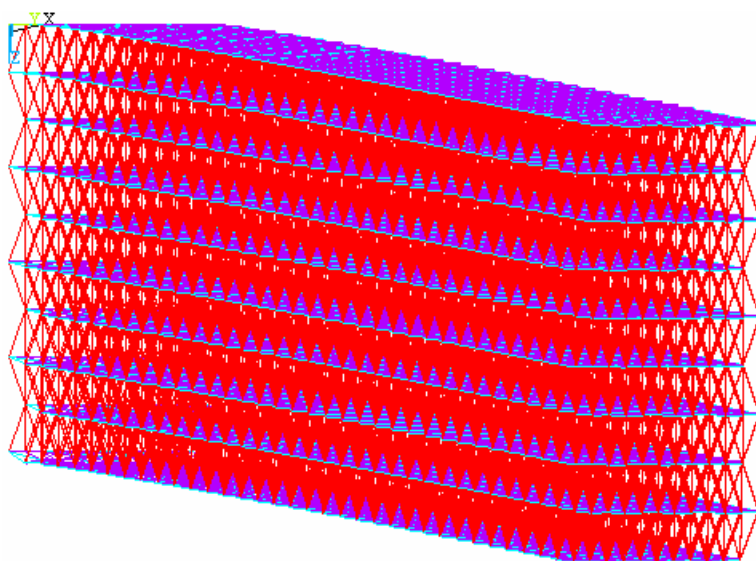


Рисунок. 8. Расчетная модель системы гексагональных слоев



Такая форма деформированной модели обусловлена сильным различием свойств составляющих материал слоев и сравнительной слабостью межслойных взаимодействий.

Проведен расчет деформирования образца углеродной нанотрубки до достижения предельной деформации отдельного элемента. Вид образца приведен на рисунке 9.

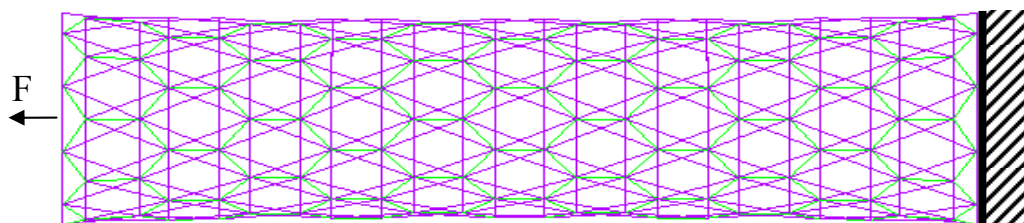


Рисунок 9. Растяжение образца углеродной нанотрубки

Указанная выше предельная деформация отдельного элемента (19%) была достигнута при деформации образца 17%. Таким образом, можно считать, что разрушение образца произойдет при деформации 17%, что меньше предельной деформации его наиболее жестких элементов. Рассчитанное значение коррелирует с рассчитанными значениями для одиночных нанотрубок, полученными методом молекулярной динамики (T. Belytschko, S. P. Xiao, G. C. Schatz, and R. S. Ruoff, Phys. Rev. B. 2002. 65, 235430-1).

Заметим, что отличие полученного значения предельной деформации нанотрубки отличается от экспериментального ~10-13 %, найденного в работе MF Yu (M. F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, R. S. Ruoff, Science 2000. 287, 637.), что может быть связано с наличием в испытанной нанотрубке дефектов структуры. С другой стороны, имеются свидетельства, что и при деформации 16% в нанотрубке при нагружении еще не наблюдались эффекты разрушения.

В главе пять иллюстрируется применение дискретно-континуальных моделей для моделирования схем испытаний нанотрубок до разрушения.

Приводится описание алгоритмов и программ расчета для разработанных схем и типов устройств для проведения механических испытаний по определению характеристик деформирования и прочности нанообъектов. Учитывается многообразие взаимодействий в составе стержневой системы и нелинейность отклика материала элементов системы.

При моделировании условий закрепления нано- или микромасштабного образца учитываются особенности силового взаимодействия концевых частей образца с элементами крепления испытательного устройства, а также особенности геометрии элементов крепления.

Для расчета растяжения по традиционной схеме нагружения (осевое растяжение) вид модели и граничных условий приведен на рисунке 10. Механическое испытание моделируется с использованием метода конечных элементов в рамках дискретно-континуального подхода, для расчета процесса деформирования образца при заданных граничных условиях.

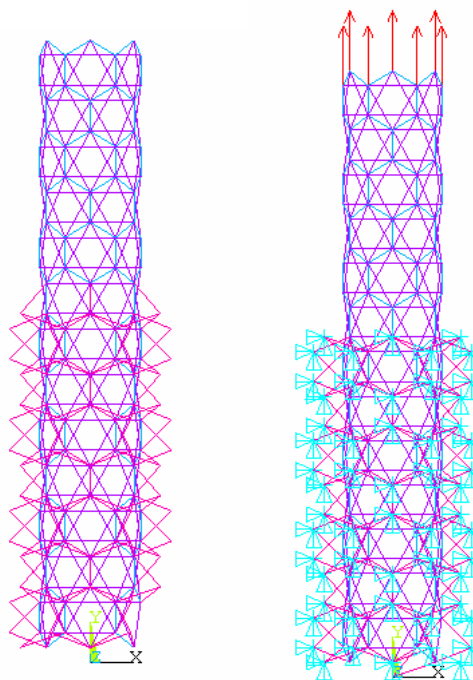


Рисунок 10. Вид модели и граничных условий для расчета растяжения по традиционной схеме

Рассчитаны характерные случаи деформирования по традиционной схеме выдергивания волокна из матрицы. В результате расчетов получены характеристики отклика испытываемых образцов для разработанных схем испытаний.

Проведено моделирование работоспособности компьютерной модели прототипа системы электронной спекл-интерферометрии на основе сопоставления данных виртуальных измерений перемещений с данными расчета деформирования наноструктурного образца – нанотрубки при одноосном растяжении.

**Глава шесть** посвящена применению дискретно-континуального подхода к задачам описания механического поведения слоистой среды с наноструктурой.

Предложен иерархический набор моделей слоистой среды с наноструктурой, выделены три уровня моделей, соответствующих трем уровням усреднения: 1. атомарная модель. Образец моделируется системой упругих стержней в рамках дискретно-континуального подхода; 2. модель дискретных слоев. Каждый атомный слой моделируется эквивалентным упругим континуумом, а межслойные более слабые связи более податливыми слоями. Образец моделируется слоистой средой с чередующимися жесткими и податливыми слоями; 3. континуальная модель слоистой среды. Вся пачка слоев рассматривается как единый континуум, параметры которого определяются из эквивалентности деформации либо энергии при заданном напряженном состоянии соответствующими величинам для дискретной модели.

Предложенная в третьей главе дискретно-континуальная модель системы графеновых слоев составляет первый уровень иерархии. Методом реализации однородных напряженных состояний (продольного и поперечного сжатия, сдвига) по дискретно-континуальной модели определен набор эффективных модулей, с помощью которых данную пластину можно описать как сплошную среду. Полученный набор модулей соответствует трансверсально изотропному телу.

Модель дискретных слоев (второй уровень) может использоваться при явном задании материалов слоев и соотношений адгезии, а может учитываться неявно, например, в виде положения о трансверсальной изотропии материала образца со слоистой наноструктурой. В настоящем примере этот уровень учитывается неявно.

Для решения задачи в рамках континуального подхода (третий уровень) разработана исследовательская программа для расчетов деформирования континуальных моделей методом конечных элементов, реализующая различные варианты аналитических моделей слоистых сред, для которых дано краткое единообразное представление. Расчет в программе ведется методом конечных элементов с применением трехточечных и шеститочечных элементов.

Показано, что при переходе к одной из континуальных моделей с дополнительной степенью свободы подбором одного параметра континуальной модели (изгибной жесткости) можно добиться соответствия между дискретно-континуальным и континуальным подходом. Сделаны выводы об установлении соответствия между уровнями в многоуровневой системе моделирования (дискретного решения и решения в рамках сплошной слоистой среды). Выполнено сравнение результатов моделирования двумя методами.

**В заключении** сформулированы наиболее существенные научные результаты, полученные в диссертации:

1. Развита дискретно-континуальная модель, учитывающая нелинейность парных взаимодействий атомов в материале, как новый эффективный метод численного исследования механического поведения наноструктурных объектов, наноматериалов и элементов конструкций из них, материалов, наполненных наномасштабными частицами и микромасштабными частицами с наноструктурой, позволяющий учитывать нано- и микромасштабную структуру материала.
2. Разработана дискретно-континуальная модель углеродной нанотрубки и графеновой плоскости, учитывающая ковалентные и Ван-дер-ваальсовы взаимодействия. При деформировании эта модель ведет себя так же, как и атомная. В ходе расчетов параметры геометрии, потенциалы взаимодействий и их константы выбирались характерными для углеродных наноматериалов.
3. Для реализации предложенного подхода создана компьютерная программа, с помощью которой построены решения ряда модельных задач о деформировании и прочности наноструктурных объектов.
4. В ходе численных экспериментов исследованы упругие свойства прямоугольных фрагментов гексагональной плоскости, вырезанных

разными способами, нанотрубок типа «зигзаг», «кресло», и произвольной хиральности. Для одного типа нанотрубок («зигзаг») получен полный набор упругих модулей. Вычисленные значения упругих модулей находятся в соответствии с опубликованными результатами реальных экспериментов, теоретическими расчетами и моделированием методами молекулярной динамики.

5. Построены дискретно-континуальные модели деформирования систем нанотрубок и плоскостей гексагональной структуры, использующие их представление в виде эквивалентной совокупности конечных элементов (система стержневых элементов). Элементы с нелинейной диаграммой деформирования описывают нековалентные атомные взаимодействия.
6. На моделях отдельных однослойных трубок и систем слоев гексагональной структуры исследованы задачи изгиба и потери устойчивости при изгибе. Обнаружено различие форм потери устойчивости для нанотрубок с различным отношением длины к радиусу, определены условия перехода от одной формы к другой. Выполнены модельные расчеты деформирования указанных систем с учетом геометрической нелинейности.
7. Выполнено моделирование влияния дефектов структуры нанотрубок и графеновых плоскостей на характеристики их деформирования. Исследованы пары дефектов графеновой плоскости в зависимости от взаимного расположения. Подтверждены данные о существовании предпочтительного направления развития новых дефектов. Для модельного фрагмента графеновой плоскости это направление перпендикулярно прикладываемой растягивающей нагрузке. Данная модель позволяет ставить более сложные задачи деформации, задачи возникновения и взаимодействия дефектов. Модель можно также использовать как часть иерархических расчетных моделей.
8. Предложена и исследована модель нанотрубки в матрице полимера. Модель основана на представлении взаимодействий нанотрубки и полимера в виде набора стержневых элементов, нормальных к поверхности трубки, восстановленных из узлов дискретной модели нанотрубки. Проведена оценка влияния характера взаимодействия нанотрубки и матрицы на осевую жесткость нанотрубки.
9. Разработанные модели применены для исследования некоторых задач, связанных с разработкой схем механических испытаний наноструктурных объектов с целью определения их деформационных и прочностных характеристик. Разработаны алгоритмы и программы, позволяющие моделировать процесс деформирования образцов-нанотрубок вплоть до разрыва с учетом различных типов граничных условий, отвечающих схемам растяжения одиночной нанотрубки и системы нанотрубок, погруженных в полимерную матрицу.
10. Выбраны схемы испытаний по определению кривой деформирования, предельных характеристик деформирования и прочности нанотрубок, а также характеристик адгезии на границе соединения нанотрубка –

полимерная матрица. Выполнены расчеты реализующие выбранные схемы.

11. Разработаны специальные алгоритмы создания трехмерных моделей испытываемых образцов нанотрубок в полимерной матрице, условий их нагружения и закрепления. Учитывается нелинейность отклика материала элементов системы. Для реализации указанных алгоритмов в среде программирования Borland Delphi разработано программное обеспечение, позволяющее формировать расчетные модели геометрии образцов и условий их закрепления и нагружения с учетом выбранной схемы испытаний. Механическое испытание далее моделируется с использованием метода конечных элементов для расчета процесса деформирования образца при заданных граничных условиях. В результате расчетов получены характеристики отклика испытываемых образцов для выбранных схем испытаний.
12. Выполнено моделирование и сопоставительный анализ деформирования системы графеновых слоев в рамках дискретной модели, предложенной в работе, и известных континуальных моделей слоистых сред. Дано краткое единообразное представление существующих континуальных моделей слоистых сред.
13. Разработана исследовательская программа для расчетов деформирования континуальных моделей методом конечных элементов, реализующей различные варианты аналитических моделей слоистых сред.
14. Проведены расчеты модельной задачи об изгибе многослойной пластины графеновых слоев в рамках дискретно-континуальной модели. Проведено сравнение результатов этих расчетов с расчетами, выполненными на основе разработанной программы для различных континуальных моделей и различных расчетных алгоритмов и с результатами конечноэлементного моделирования, явно учитывающего слоистую структуру.
15. Показано, что при решении модельной задачи об изгибе многослойной пластины графеновых слоев при переходе к континуальной модели с дополнительной степенью свободы подбором одного параметра континуальной модели (изгибной жесткости) можно добиться соответствия между дискретно – континуальным подходом и континуальной моделью слоистой среды.
16. Проведенное исследование подтверждает возможности построения в рамках предложенных в диссертации дискретно-континуальных моделей зависимостей нагрузка-смещение для наномасштабных объектов с учетом структуры объекта, установления взаимосвязи феноменологических характеристик деформирования и прочности объекта (образца) с параметрами структуры и силового взаимодействия её отдельных элементов, моделирования механических испытаний наноструктурных образцов.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в статьях, препринтах ИПМех РАН, отчетах, представлены на конференциях:

1. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель деформирования нанотрубок. Препринт № 739, М.: ИПМ РАН, 2003, 67с.
2. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В.. Дискретно-континуальная модель нанотрубки в изучении свойств нанокompозитов. В сб. тезисов конференции: Нанокompозиты: исследования производство и применение // Под редакцией А.А. Берлина, И.Г. Ассовского, М.: ТОРУС ПРЕСС. 2004, с. 103-104.
3. Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель деформирования нанотрубки// XXX Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция, г. Москва, 6-10 апреля 2004 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2004, с.57-58.
4. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В.. Дискретно-континуальная модель нанотрубки// Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному конструированию и разработке новых материалов. 2004. Томск.
5. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель нанотрубки. Известия РАН. МТТ. 2005, № 4, с. 57-74.
6. Chentsov A.V. Discrete – continuum modeling of carbon nanomaterials. Proc. Int. Conf. "NENAMAT". NANO'05. Brno, Chech Republic, 8-10 November, 2005, p. 225-228.
7. Chentsov A.V. Discrete – continuum modeling of carbon nanomaterials. Int. Conf. "NENAMAT". NANO'05 Abstract booklet. Brno, Chech Republic, 8-10 November, 2005. p.63.
8. Гольдштейн Р.В., Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель системы нанотрубок. 14я Зимняя школа по механике сплошных сред . ИМСС УрО РАН, Пермь, 28.02-03.03.2005. Тезисы докладов. 2005, с. 90.
9. Ченцов А.В. Нелинейные взаимодействия в дискретно-континуальной модели углеродных наноматериалов. XXXI Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. г. Москва, 5-9 апреля 2005 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2005, с.53-54.
10. Ченцов А.В. Дискретно-континуальная модель в задачах изгиба углеродных наноматериалов. XXXII Гагаринские чтения. Международная молодежная научная конференция. г. Москва, 4-7 апреля 2006 г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2006, с.168-169.
11. A.V.Chentsov, R.V.Goldstein. Deformation and limit states of carbon nanotubes under complex loading. Proc. European conference of fracture ECF16. Alexandroupolis. Greece. July 3-7. 2006. CD Publication. ISBN 1-4020-4971-4. 6p.
12. Chentsov A.V., Goldstein R.V. Deformation and limit states of carbon nanotubes under complex loading. In "Fracture of nano and engineering materials and structures" // Proc. of the 16th European Conference of Fracture, July 3-7, 2006. Greece. ISBN 1-4020-4972-2. P.51-52.

13. Ченцов А.В. Дискретно-континуальный подход в моделировании слоистых наноматериалов // IX Всероссийский Съезд по Теоретической и Прикладной Механике. Аннотации докладов. Т.3. Н.-Новгород. 22-28 августа 2006г. С.215.
14. А.В. Ченцов. Дискретно-континуальный подход в моделировании деформирования графеновых плоскостей, графита, углеродных нанотрубок и их систем. Препринт ИПМех РАН № 822, Москва, 2006, 48с.
15. К.Б.Устинов, А.В. Ченцов. О применении метода конечных элементов к решению задач о деформировании слоистых сред в континуальной постановке. Препринт ИПМех РАН № 823, Москва, 2006, 32с.
16. К.Б.Устинов, А.В. Ченцов. О деформировании нанопластин углерода: дискретное и континуальное моделирование. Препринт ИПМех РАН № 824, Москва, 2006, 32с.
17. Ченцов А.В. О деформировании нанопластин углерода: дискретное и континуальное моделирование. Международная молодежная научная конференция «XXXII Гагаринские чтения». г. Москва, 3-7 апреля 2007г. Тезисы докладов. М.: «МАТИ»-РГТУ им. К.Э. Циолковского, 2007, с.118.
18. A.V. Chentsov. Discrete-continuum modelling of nanomaterials deformation and fracture. 4th International Workshop on Nanosciences and Nanotechnologies, 16-18 July, 2007, Thessaloniki, Greece.
19. Ченцов А.В. О континуальном описании деформирования слоистых структур; численная реализация. Международная конференция «XVIII сессия Международной школы по моделям механики сплошной среды», 27 августа – 1 сентября 2007 г., г. Саратов, Из-во Саратовского ун-та, Россия.
20. Р.В. Гольдштейн, А.В. Ченцов, Р.М. Кадушников, Н.А. Штуркин. Методы и метрологическое обеспечение механических испытаний нано- и микромасштабных объектов, материалов и изделий нанотехнологий // Российские нанотехнологии. 2008. Т.3. N.1-2. 22с.

**РАЗРАБОТКА ДИСКРЕТНО-КОНТИНУАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ  
ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Ченцов Александр Викторович

---

Подписано к печати 18.03.2008. Заказ № 9-2008. Тираж 80 экз.

Отпечатано на ризографе

Института проблем механики Российской академии наук  
119526, Москва, пр-т Вернадского 101, к.1