

В.А. СМІРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

УДК 620.3, 004.942-022.532

СМІРНОВ Владимир Алексеевич, канд. техн. наук, доц., ведущий научный сотрудник научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»;¹

КОРОЛЕВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, проф., директор научно-образовательного центра по направлению «Нанотехнологии»;¹

АЛЬБАКАСОВ Азамат Илькинович, канд. техн. наук, доц. кафедры сопротивления материалов, декан архитектурно-строительного факультета.²

SMIRNOV Vladimir Alexeevich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor, Leading Research Officer of the Research and Educational Center “Nanotechnology”;³

KOROLEV Evgeniy Valerjevich, Doctor of Engineering, Professor, Director of the Research and Educational Center “Nanotechnology”;³

ALBAKASOV Azamat Ilkinovich, Ph.D. in Engineering, Associate Professor of Department of Strength of Materials, Dean of the Department of Architecture and Construction.⁴

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ И ТОПОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ

SIZE EFFECTS AND TOPOLOGICAL CHARACTERISTICS OF NANOMODIFIED COMPOSITES

Определение размеров и концентрационных границ содержания наномодификатора – необходимая предпосылка применения нанотехнологии в материаловедении. В статье представлены некоторые результаты теоретических исследований и численного моделирования, касающиеся этих проблем.

Determination of the size and concentration limits of nanomodifier content is the necessary prerequisite for successful application of nanotechnology in material science. Some results concerning the mentioned problems, obtained both by the theoretical investigation and simulation, are presented in the article.

Ключевые слова: наномодификатор, дисперсная система, моделирование.

Key words: nanomodifier, disperse system, simulation.

¹ Московский государственный строительный университет, Россия;

² Оренбургский государственный университет, Россия;

³ Moscow University of Civil Engineering, Russian Federation;

⁴ Orenburg State University, Russian Federation



Одной из важнейших задач технологии наномодифицированных композитов, возникающих на этапе поисковых исследований, является нахождение размеров частиц и концентрационных границ содержания наноразмерного модификатора.

Высокая стоимость большинства наномодифицирующих добавок является лимитирующим фактором для выполнения эмпирических исследований. По этой причине последние должны предваряться теоретическими исследованиями и математическим моделированием.

Существует ряд моделей, в рамках которых оказывается возможным сделать предварительные оценки искомых параметров. В настоящей работе анализируются модели, обращающиеся к размерным и топологическим особенностям дисперсной системы.

Размерные эффекты оказывают влияние на реологические свойства и характерные значения поверхностной энергии системы. Важность анализа размерных эффектов определяется тем обстоятельством, что известные закономерности изменения макроскопических свойств часто не выполняются для систем, образованных структурными единицами малых размеров (число атомов структурной единицы сравнимо с числом атомов на ее поверхности). Именно по этой причине на практике наблюдается аномальное изменение физических свойств тонкодисперсных материалов.

При рассмотрении агрегативной устойчивости в дисперсных системах предложено выражение [1]

$$\sigma_m = \gamma \frac{kT}{a^2}, \quad (1)$$

где $\gamma \sim 10$ (безразмерный коэффициент), k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, a – размер структурной единицы.

Выражение (1) имеет размерность поверхностного натяжения и фактически представляет собой характерную энергию теплового движения, отнесенную к поверхности структурной единицы. Отмечается [1], что самопроизвольное диспергирование становится возможным (микрорегетерогенная система термодинамически устойчива), если (1) превышает

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

ет поверхностную энергию ($\sigma_{12} \sim 0,01 \dots 0,1$ Дж/м²) в системе (энергетический выигрыш от участия частицы в тепловом движении превышает затраты энергии при увеличении площади межфазной границы).

Наличие в числителе выражения (1) постоянной Больцмана предопределяет оценку для размера структурной единицы – $a \sim 10^{-9}$ м. Эта величина может быть принята как нижняя граница, определяющая наноразмерный модификатор: для материала, образованного такими частицами, существенны размерные эффекты.

Известна [2] зависимость вязкости системы, образованной монодисперсными частицами, от приложенного напряжения:

$$\eta = \eta_0 \frac{1}{3} \frac{z^3}{z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z} = \frac{\kappa \tau k T}{\lambda a^2} \frac{z^3}{z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z}, \tag{2}$$

где $z = \lambda a^2 P / k T$, λ – среднее расстояние между равновесными положениями структурной (кинетической) единицы, a – размер структурной единицы, P – механическое напряжение, $\kappa \sim 1$, τ – среднее время нахождения структурной единицы в положении равновесия ($\tau \neq \tau(a)$).

Для авторов [2] наибольший интерес представляла зависимость $\eta = \eta(P)$ вязкости от механического напряжения. Соответственно, в работе [2] приводится подробный анализ поведения второго множителя

$$\varphi(z) = \frac{z^3}{3(z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z)} \tag{3}$$

в правой части (2). В области определения функция (3) монотонно убывает, асимптотически приближаясь к нулю (рис. 1). При этом максимальное значение $\lim_{z \rightarrow +0} \varphi(z) = 1$ – соответствующее наибольшей вязкости дисперсной системы – достигается в стационарной точке (3):

$$\lim_{z \rightarrow +0} \frac{d\varphi}{dz} = \frac{1}{3} \lim_{z \rightarrow +0} \frac{z^2 (3z \operatorname{ch} z - 3 \operatorname{sh} z - z^2 \operatorname{sh} z)}{(z \operatorname{ch} z - \operatorname{sh} z)^2} = 0. \tag{4}$$

На зависимость $\eta = \eta(a)$ вязкости от размера структурной единицы, помимо множителя (3), оказывает влияние множитель $\eta_0 = 3 \kappa \tau k T / \lambda a^2$. Подобно зависимости (3), зависимость

$$\eta(a) = \frac{\tau \lambda^2 a^4 P^3}{(k T)^2} \left(\frac{\lambda a^2 P}{k T} \operatorname{ch} \frac{\lambda a^2 P}{k T} - \operatorname{sh} \frac{\lambda a^2 P}{k T} \right)^{-1} \tag{5}$$

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

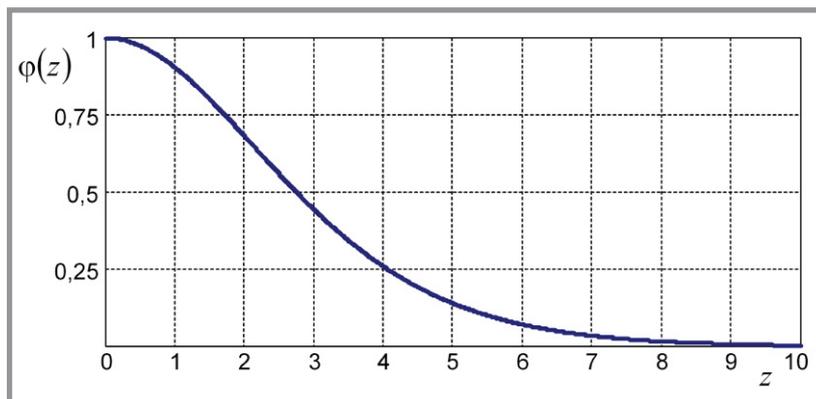


Рис. 1. Относительное изменение вязкости дисперсной системы при механическом воздействии

монотонно убывает (рис. 2), но при $a \rightarrow +0$ она терпит разрыв II рода:

$$\lim_{a \rightarrow +0} \eta(a) = +\infty, \tag{6}$$

$$\lim_{a \rightarrow +0} \frac{\partial \eta}{\partial a} = \lim_{a \rightarrow +0} \frac{2\tau\lambda^2 a^3 P^3 \left(2kT\lambda a^2 P \operatorname{ch} \frac{\lambda a^2 P}{kT} - (2k^2 T^2 + \lambda^2 a^4 P^2) \operatorname{sh} \frac{\lambda a^2 P}{kT} \right)}{k^2 T^2 \left(\lambda a^2 P \operatorname{ch} \frac{\lambda a^2 P}{kT} - kT \operatorname{sh} \frac{\lambda a^2 P}{kT} \right)} = -\infty. \tag{7}$$

Соотношения (6) и (7) свидетельствуют, что зависимость (2) может являться моделью реологических свойств дисперсной системы, лишь

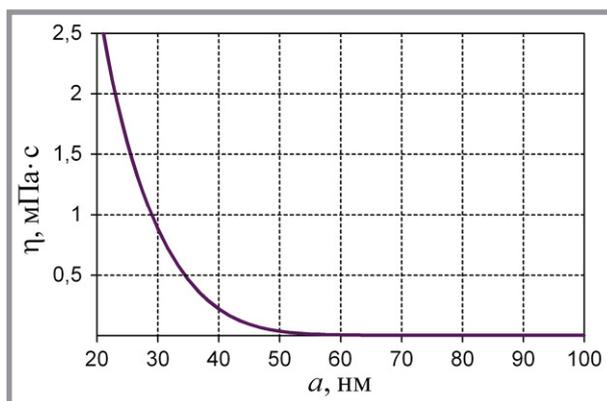


Рис. 2. Зависимость вязкости системы от размера частиц дисперсной фазы:
 $\tau = 1$ мкс, $T = 300$ °К, $\lambda = 10$ нм, $P = 1$ кПа

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

начиная с некоторого характерного размера частиц дисперсной фазы; при $a \rightarrow +\infty$ малое отклонение Δa размера частиц соответствует существенному изменению вязкости системы.

В качестве характерного размера естественно принять значение, соответствующее точке наибольшей кривизны (2):

$$k = \lambda \left| \frac{\partial^2 \eta}{\partial a^2} \right| \left(1 + \left(\lambda \frac{\partial \eta}{\partial a} \right)^2 \right)^{-\frac{3}{2}}, \tag{8}$$

где λ – нормирующий множитель (после умножения на который, в частности, второе слагаемое в скобках становится безразмерным), равный

$$\lambda = \left| \left\langle \frac{\partial \eta}{\partial a} \right\rangle \right|^{-1} = \left| \frac{1}{L} \int_{a_0}^{a_0+L} \frac{\partial \eta}{\partial a} da \right|^{-1} = \left| \frac{L}{\eta(a_0 + L) - \eta(a_0)} \right|. \tag{9}$$

Знак нормирующего множителя произволен и не оказывает влияния на значение (8). Для выбранных параметров системы (рис. 2) нормирующий множитель равен

$$\lambda = 2,83 \cdot 10^{-5} \text{ Па}^{-1}. \tag{10}$$

Зависимость (8), построенная с учетом (10), изображена на рис. 3.

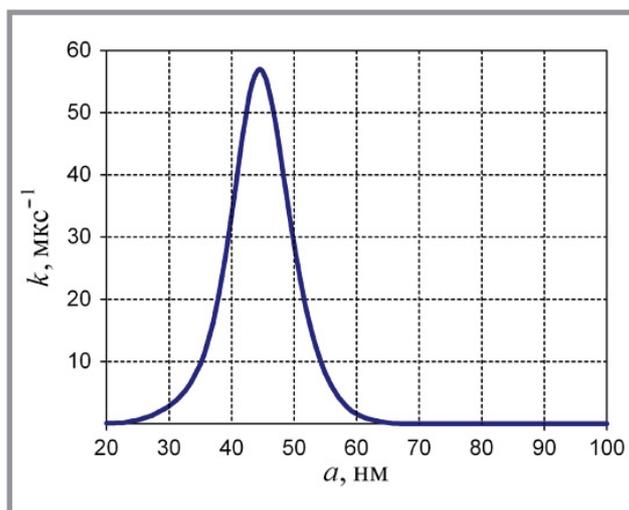


Рис. 3. Коэффициент кривизны зависимости вязкости системы от размера частиц ((5), рис. 2)



В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

Абсцисса точки экстремума (8) может быть найдена численно:

$$a_{k,\max} = 43,7 \text{ нм.} \quad (11)$$

Найденная оценка согласуется с результатом, полученным в работе [3] из наиболее общих соображений (относительная доля поверхностных атомов частицы дисперсной фазы).

Таким образом, диапазон диаметров частиц, соответствующий проявлению размерных эффектов в дисперсной системе, оказывается равным $1 \sim a \sim 45$ нм. Нижняя граница диапазона соответствует атомным кластерам (для фуллерена $a \leq 2$ нм); верхняя – таким материалам, как аэросил ($a \in [5; 40]$ нм) и технический углерод ($a \in [10; 100]$ нм).

Наряду с задачей нахождения размерного диапазона, внимание многих ученых привлекает исследование топологических особенностей нанокомпозитов.

Известно, что оценки структурных показателей многофазных материалов могут быть получены на основе представлений о топологии перколяционной сетки. При переходе к системе, дисперсная фаза которой представляет собой короткие волокна (хаотическое армирование), анализ топологических особенностей существенно усложняется.

Так, известна [3] модель дисперсного армирования, в основе которой – предположение о размещении волокон в некоторой плоскости. Выводы (касающиеся объемной доли дисперсной фазы), полученные при использовании этой модели, находятся в согласии с результатами экспериментов (для систем, наполняемых волокнами асбеста). В то же время, предложенная в [3] модель фактически не учитывает два существенных обстоятельства:

- взаимные расположения центров волокон пространственно некоррелированы: они лишь распределены по закону равномерной плотности, а не находятся в ячейках плоской гексагональной решетки;
- дополнительная степень свободы при переходе к пространственной системе может нарушить протекание, имеющее место для двумерной решетки; для восстановления протекания потребуется увеличить объемное содержание дисперсной фазы.

Ценность предложенной [3] модели состоит в том, что она может быть источником соображений, увеличивающих вычислительную эффективность алгоритмов численного моделирования перколяции по решетке, образованной короткими волокнами.

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

Следует также отметить, что определение количества наномодификатора возможно в рамках различных моделей микроструктуры композита.

В частности, можно принять, что все распределенные в объеме дисперсионной среды структурные единицы модификатора имеют линейную конформацию. Тогда определение концентрации сводится к решению задачи протекания по перколяционному каркасу (кластеру), образованному одномерными объектами длины l (здесь «одномерность» понимается как условие $l_m \gg d_m$). В другой модели микроструктуры помимо линейной конформации предполагается то, что структурные единицы наномодификатора привиты к поверхности частиц наполнителя (диаметр частиц $d_f \gg l_m$). Очевидно, что в этом случае перколяционный кластер будет реализован только при выполнении условия $\Delta_f < 2l_m$, (где Δ_f – зазор между частицами наполнителя) и дополнительной реализации протекания по сферам диаметром $d_f + l_m$. Решение последней задачи известно; интерес представляет решение первой.

Не останавливаясь подробно на алгоритме и его реализации*, обратимся к результатам стохастического моделирования протекания по перколяционной решетке, образованной распределенными (по закону равномерной плотности) в представительном объеме (куб с ребром $l = 2$ мкм) волокнами дисперсной фазы.

Моделирование выполнено для волокон диаметром $d_f = 2$ и 10 нм, длина волокон составляла $l_f = 100$ и 200 нм (вычислительный эксперимент в соответствии с планом 2^2). Для каждой точки плана эксперимента найдено количество контактов между волокнами при числе волокон от 100 до 100 000 (логарифмическая шкала, 9 точек).

Зависимости относительного числа контактов (частное от деления числа контактов на число волокон) от объемного содержания дисперсной фазы для двух точек плана эксперимента приведены на рис. 4 и 5.

Как следует из рис. 4 и 5, существует практически линейная взаимосвязь между объемной долей дисперсной фазы и относительным числом контактов между волокнами.

Сопоставление рис. 4 и 5 также свидетельствует о том, что при равной объемной степени наполнения реализация пространственной пер-

* Исходный текст моделирующей программы распространяется на условиях лицензии BSD и доступен по URL: <http://sleepgate.ru/dev/antiglut>

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

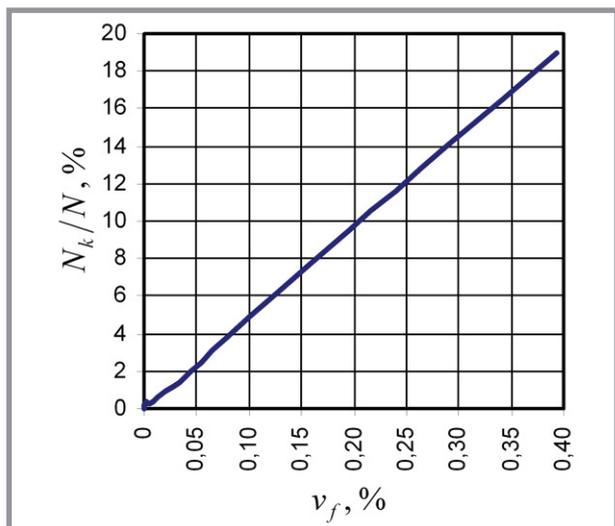


Рис. 4. Относительное число контактов: $l_f = 100$ нм, $d_f = 2$ нм

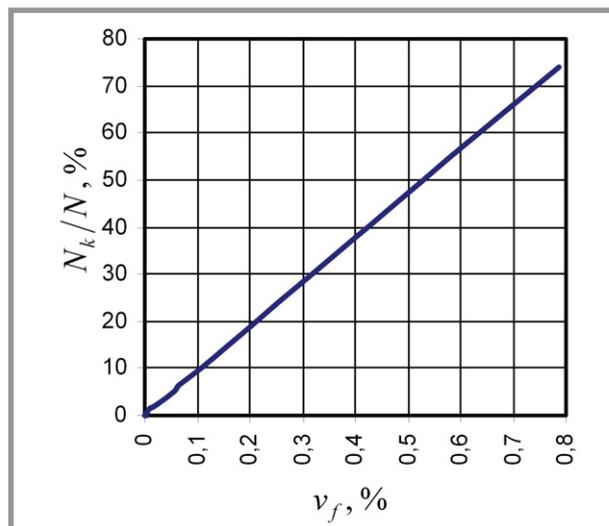


Рис. 5. Относительное число контактов: $l_f = 200$ нм, $d_f = 2$ нм

коляционной решетки возможна при введении волокон с увеличенным коэффициентом формы.

Тангенсы углов наклона прямых, аппроксимирующих четыре зависимости $N_k(v_f)/N(v_f)$ (две из которых приведены на рис. 4 и 5), определяют прогнозы порога перколяции $v_{f,crit}$ – значения объемной степени наполнения, соответствующие равным числам контактов и частиц дисперсной фазы (см. таблицу).

По значениям таблицы построена неполная квадратичная модель (кодовое выражение):

$$v_{f,crit} = 0,0468 - 0,015x_1 + 0,0312x_2 - 0,01x_1x_2, \quad x_i \in [-1;1], \quad i = \overline{1,2}. \quad (12)$$

Прогнозы порогов перколяции в исследованных системах

$X_1 (l_f), \text{ нм}$	$X_2 (d_f), \text{ нм}$	
	2	10
100	0,0207	0,103
200	0,0106	0,053

Свободный член $v_{f,crit,0} \approx 5\%$ определяет среднее значение, при котором в рассматриваемой системе реализуется протекание по волокнам

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

наномодификатора. Отметим, что найденное значение существенно меньше, нежели известное $v_{f,crit,0} = 16\%$ для порога протекания по решетке из сфер. Таким образом, значение $v_{f,crit,0} = 16\%$ не имеет универсального характера.

Знак параметра $b_1 = -0,015$ модели (12) указывает на то, что с увеличением длины волокна ($x_1 \rightarrow \max$) объемная доля, соответствующая протеканию, становится меньше. Это, очевидно, обусловлено увеличением вероятности контакта при увеличении длины волокна. Отметим также, что при постоянном объеме волокна увеличение его длины сопровождается сокращением поперечного размера ($x_1 \rightarrow \min$). При этом негативное (положительное по знаку) влияние третьего слагаемого (12) уменьшается.

Линии уровня модели (12) приведены на рис. 6.

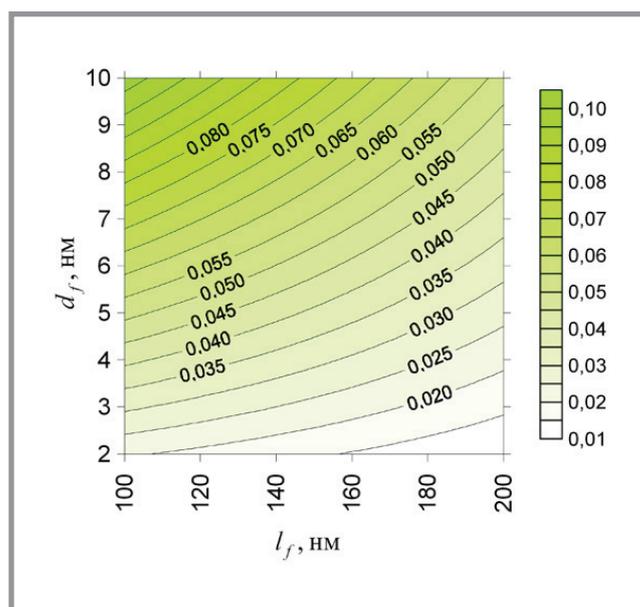


Рис. 6. Линии уровня порога протекания по волокнам наномодификатора

Вид линий уровня свидетельствует, что в исследованной области оптимальные условия для протекания реализуются при $l_f = 200$ нм, $d_f = 2$ нм. Результат визуализации указанной системы в процессе стохастического моделирования (при $v_f = 8 \cdot 10^{-4}$ – существенно ниже порога перколяции) представлен на рис. 7.

В целом следует подчеркнуть, что использование наноразмерных объектов с высоким коэффициентом формы позволяет сформировать

В.А. СМИРНОВ и др. Размерные эффекты и топологические особенности наномодифицированных композитов

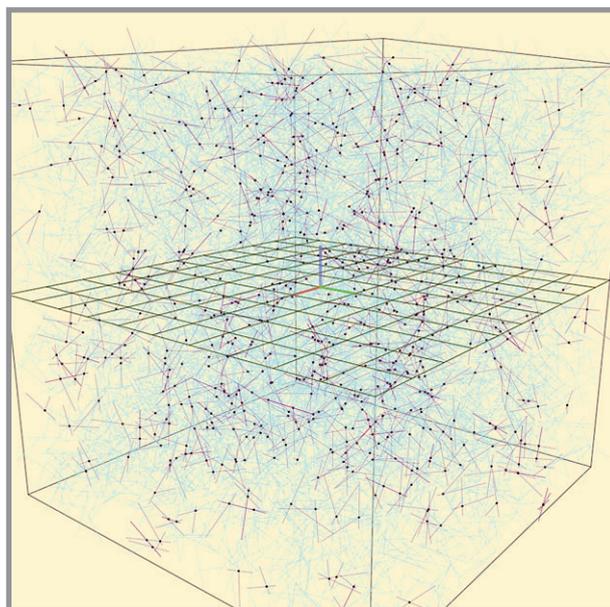


Рис. 7. Моделирование протекания по волокнам

(темный тон – волокна, которые войдут в состав перколяционной решетки;
светлый тон – изолированные для текущей объемной доли волокна;
точки – контакты волокон)

перколяционный каркас (при условии равномерного распределения) при сравнительно малом содержании объектов.

Отметим также, что предложенный и реализованный алгоритм стохастического моделирования распределения наноразмерных объектов (с учетом их геометрических характеристик и объемного содержания) планируется использовать при исследовании систем, образованных частицами сложной формы.

Контакты
Contact information

e-mail: KorolevEV@mgsu.ru
e-mail: kkatarn@rambler.ru

Библиографический список:

1. *Ребиндер П.А.* Физико-химическая механика дисперсных структур / П.А. Ребиндер // Физико-химическая механика дисперсных структур. Сборник статей Коллоидного журнала. М., 1966. С. 3–16.
2. *Бартенев Г.М.* К теории реологических свойств дисперсных систем / Г.М. Бартенев, Н.В. Ермилова // Физико-химическая механика дисперсных структур. Сборник статей Коллоидного журнала. М., 1966. С. 371–377.
3. *Королев Е.В.* Радиационно-защитные и химически стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, А.И. Альбакасов. Пенза-Оренбург: ИПК ОГУ, 2010. 364 с.

References:

1. *Rebinder P.A.* Physical-chemical mechanics of disperse structures / P.A. Rebinder // Physical-chemical mechanics of disperse structures. Digest of articles from “Kolloidniy” Journal. Mocsow, 1966. PP. 3–16.
2. *Bartenev G.M.* About theory of rheological properties of disperse systems / G.M. Bartenev, N.V. Ermilova // Physical-chemical mechanics of disperse structures. Digest of articles from “Kolloidniy” Journal. Mocsow, 1966. PP. 371–377.
3. *Korolev E.V.* Radiation-protective and chemical resistant sulfur construction materials / E.V. Korolev, Ju.M. Bazhenov, A.I. Albakasov. Penza-Orenburg: IPK OGU, 2010. 364 p.