10

Упругие свойства нанокомпозитов с аморфной матрицей

© А.А. Семенов, Я.М. Бельтюков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: yaroslav.beltukov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 февраля 2025 г.
В окончательной редакции 11 апреля 2025 г.
Принята к публикации 12 апреля 2025 г.

Выполнено теоретическое исследование упругих свойств нанокомпозитов с аморфной матрицей с учетом ее сильной локальной неоднородности. Исследована зависимость жесткости нанокомпозита от таких параметров, как толщина аморфного слоя, масштаб неоднородности аморфной матрицы, радиус включений и расстояние между ними. Показано, что неоднородность аморфной матрицы приводит к увеличению ее упругих модулей вблизи границ с более жесткими слоями и включениями. В свою очередь, это приводит к увеличению упругих модулей композита в целом, которое определяется отношением масштаба неоднородности аморфной матрицы к характерному геометрическому размеру композита, в качестве которого может выступать либо толщина аморфного слоя, либо радиус наночастиц.

Ключевые слова: аморфные материалы, нанокомпозиты, теория упругости.

DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60557.40-25

1. Введение

Композитные материалы представляют собой уникальную категорию материалов, которые состоят из двух или более компонентов, обладающих различными физическими и химическими свойствами. Эти компоненты, как правило, включают матрицу и армирующий элемент, которые взаимодействуют друг с другом, создавая материал с улучшенными характеристиками по сравнению с отдельными компонентами. Композиты находят широкое применение в самых различных отраслях, включая авиацию, автомобилестроение, строительство, спорт и медицину [1,2].

С точки зрения механических свойств, преимуществом композитов является их высокая прочность при низком весе. Это делает композиты идеальными для применения в условиях, где критически важны легкость и прочность. Армирующие элементы, такие как волокна или частицы, обеспечивают высокую прочность на растяжение и изгиб, в то время как матрица, как правило, отвечает за распределение нагрузки и защиту армирующих компонентов от внешних воздействий. Кроме того, композитные материалы могут демонстрировать отличные характеристики по жесткости, ударной прочности и устойчивости к коррозии.

Среди композитных материалов большую роль играют полимерные композиты, полученные путем добавления различного рода армирующих частиц в полимерную матрицу [3–6]. Так как имеется целый ряд полимеров (полистирол, поликарбонат, полиметилметакрилат и др.), которые находятся в аморфном состоянии при комнатной температуре [7–9], то исследование свойств композитных материалов с аморфной матрицей представляет собой важную практическую задачу.

Одним из ключевых физико-механических свойств композитного материала является набор его модулей упругости (объемный модуль упругости, модуль сдвига и др.), которые описывают линейную взаимосвязь между напряжением и деформацией при малых деформациях. Было установлено, что добавление наночастиц, даже в низких концентрациях, может привести к значительному изменению упругих свойств исходного полимерного материала [10–14]. Например, добавление в полиметилметакрилат всего 3 mass.% наночастиц SiO_2 может увеличить модуль упругости нанокомпозита на 50% [15].

Отметим, что в аморфном состоянии могут находиться не только полимеры, но и различные неорганические материалы (аморфный SiO_2, аморфный Si и др.), а также металлы. Природа аморфного (стеклообразного) состояния вещества и переход из жидкого состояния в аморфное остается одной из нерешенных проблем физики конденсированного состояния на протяжении десятилетий [16–19]. При этом исследование нанокомпозитов с аморфными компонентами (не обязательно полимерными) открывает целый ряд новых вопросов, связанных с описанием поведения аморфного вещества на масштабах нескольких нанометров [20].

За счет своей неупорядоченной структуры аморфные материалы демонстрируют пространственно-неоднородные микроскопические упругие свойства [21–24]. При деформации таких систем возникает сложная неоднородная структура смещений атомов, получившая в литературе название неаффинных деформаций. Такие деформации наблюдались в самых разных аморфных

материалах: металлических стеклах [25], полимерных гидрогелях [26], переохлажденных жидкостях [27], стеклах Леннарда-Джонса [28] и кварцевом стекле [29]. Типичный пространственный масштаб неаффинных деформаций был оценен как десятки размеров частиц для стекол Леннарда-Джонса [30]. Для меньших пространственных масштабов классическая континуальная теория упругости не может быть применена [31].

Если размер аморфной среды намного больше масштаба ее неоднородности, то для описания механических свойств этой системы можно использовать макроскопические модули упругости. Однако в композитных системах, содержащих аморфные материалы, некоторые области могут иметь малые характерные размеры. Важным примером являются нанокомпозиты, в которых размер нановключений может быть сопоставим с масштабом неоднородности аморфной матрицы. Поэтому важно изучать локальные упругие свойства аморфных твердых тел, особенно вблизи границы раздела с другими материалами.

Было предложено, что упругие свойства нанокомпозитов могут быть описаны так называемой трехфазной моделью [32]. Модель предполагает, что структура полимера изменяется вокруг наночастицы, что приводит к образованию эффективной межфазной области вокруг наночастицы с промежуточными упругими свойствами. Межфазная область оказывает сильное влияние на макроскопическую жесткость нанокомпозита из-за большой общей площади поверхности наночастиц. В настоящее время трехфазная модель обычно используется в качестве феноменологической модели для соответствия влияния включений на макроскопические модули упругости, полученные экспериментально или с помощью молекулярной динамики [33–38].

Имеются прямые экспериментальные свидетельства, показывающие увеличение упругих модулей полимерных материалов вблизи наночастиц с помощью атомно-силовой микроскопии [39–43]. Однако такие эксперименты затруднены тем, что радиус закругления зонда может быть сопоставим с толщиной межфазной области.

Молекулярная динамика позволяет более подробно исследовать микроскопическую структуру и свойства аморфного материала. Недавние расчеты позволили определить пространственное распределение локальных упругих модулей аморфной матрицы и показали их увеличение вблизи различных наночастиц: эпоксидной смолы вблизи боэмитового нанослоя [44], полистирола вблизи нановключения SiO_2 [45] и полиэтиленоксида также вблизи нановключения SiO_2 [46]. При этом для полистирола было показано, что увеличение жесткости имеет экспоненциально спадающий характер с характерным масштабом 1.4 nm, в то время как плотность полистирола насыщается до его объемного значения на значительно меньших расстояниях [45].

В нашей предыдущей работе [47] был предложен теоретический метод для определения упругих свойств аморфных композитных материалов, основанный на теории случайных матриц, и выведено уравнение, определяющее распределение локальных упругих модулей. Целью данной работы является более подробное изучение упругих свойств аморфных композитов. В разделе 2 приведены основные положения используемой теории. В разделе 3 рассмотрен тонкий слой аморфной среды, заключенный между двумя более жесткими слоями. В разделе 4 рассмотрен аморфный композит с жесткими сферическими частицами. В обоих случаях масштаб неоднородности аморфной среды ξ может быть как меньше, так и больше других характерных размеров задачи.

2. Упругие свойства аморфного композита

Задача об определении упругих свойств композитного материала, состоящего из аморфной матрицы и включений нанометрового размера, является нетривиальной, так как на масштабах отдельных включений неприменима классическая континуальная теория упругости из-за сильных флуктуаций упругих свойств аморфной матрицы. Говорить про определенный тензор деформации $\hat{\varepsilon}(\mathbf{r})$ и тензор напряжений $\hat{\sigma}(\mathbf{r})$ возможно только при усреднении соответствующих характеристик по минимальному репрезентативному объему, размер которого может существенно превосходить межатомные расстояния и может быть сопоставим с размером включений.

В аморфном теле на микроскопическом уровне для минимизации упругой энергии атомы смещаются нерегулярным образом, что приводит к возникновению неаффинных деформаций. Важна также взаимосвязь между неаффинными деформациями и локальными упругими свойствами. Вблизи границы аморфного тела с более жестким материалом (включением или слоем) уменьшается число степеней свободы атомов аморфного материала, что приводит к подавлению неаффинных деформаций и увеличению минимально возможной упругой энергии, т. е. к увеличению упругих модулей аморфного материала в приграничных областях.

Для описания этого эффекта необходимо учесть, что расположение атомов аморфного тела и их смещения при приложении механического напряжения не являются полностью случайными, а подчиняются определенным правилам. В первую очередь, атомы стремятся минимизировать упругую энергию, и поэтому система находится вблизи устойчивого положения равновесия. Поэтому матрица силовых констант, которая описывает взаимодействие атомов, является положительно полуопределенной и может быть описана с помощью ансамбля Вишарта в рамках теории случайных матриц [48,49]. Такой подход позволяет определить эффективные локальные упругие модули аморфного материала с учетом граничных эффектов [47]. Говоря об эффективных модулях,

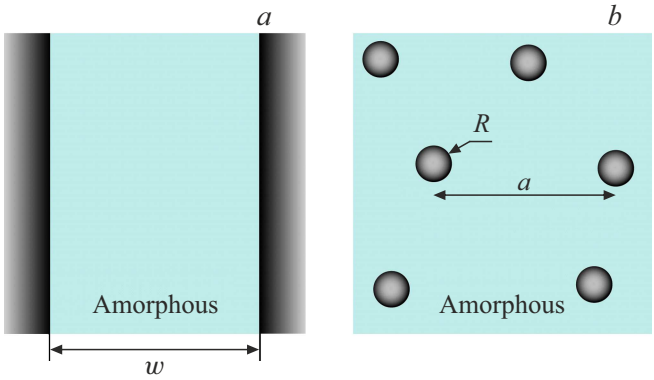

Рис. 1. a — аморфный материал, находящейся между двумя бесконечными жесткими плоскостями на расстоянии w. b — аморфный материал с жесткими сферическими включениями радиуса R. Характерное расстояние между центрами включений равно a.

мы имеем в виду следующее: сильно флуктуирующая аморфная среда заменяется на фиктивную нефлуктуирующую среду, отклик которой на произвольное механическое воздействие совпадает со средним откликом аморфной среды на такое же механическое воздействие. При этом поведение такой эффективной усредненной среды может быть описано с помощью классической континуальной теории упругости.

Полученные объемный и сдвиговый упругие модули аморфного тела имеют вид $K(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r})K_0$ и $\mu(\mathbf{r}) = \alpha(\mathbf{r})\mu_0$, где K_0 и μ_0 — упругие модули аморфного тела вдали от его границ, а $\alpha(\mathbf{r})$ является упругим контрастом и подчиняется дифференциальному уравнению [47]

$$\alpha(\mathbf{r}) = 1 + \xi^2 \Delta \ln \alpha(\mathbf{r}). \tag{1}$$

В данном уравнении ξ является масштабом неоднородности аморфного тела, а Δ обозначает лапласиан. Вблизи границы с более жестким телом упругий контраст становится много больше 1. При контакте аморфной среды с недеформируемой средой граничное условие приобретает вид $\alpha(\mathbf{r}) \to \infty$. Такое условие хорошо подходит для описания полимерных композитов, в которых упругие модули включений существенно превышают упругие модули полимерной матрицы.

Как было показано в работе [47], найденные локальные упругие модули $K(\mathbf{r})$ и $\mu(\mathbf{r})$ могут применяться для описания упругих свойств даже на масштабе меньшем, чем масштаб неоднородности, поскольку они получены путем нахождения среднего отклика среды на механическое напряжение. Таким образом, зная $K(\mathbf{r})$ и $\mu(\mathbf{r})$ мы можем применить классические уравнения упругости для нахождения отклика на внешнее воздействие и соответствующих макроскопических упругих свойств композитной среды.

Рассмотрим в качестве примера два случая. В первом случае рассмотрим тонкий слой аморфной среды, заключенный между двумя жесткими плоскостями на расстоянии w друг от друга (рис. 1, a). Такая задача является одномерной и позволяет аналитически исследовать жесткость тонкого слоя аморфного материала. Затем будет рассмотрен более сложный случай композитного материала со сферическими включениями радиуса R с помощью численных методов (рис. 1, b).

3. Одномерная задача

3.1. Распределение локального упругого контраста

Рассмотрим более подробно одномерную задачу, в которой свойства среды зависят только от одного направления. В таком случае, уравнение (1) на локальный упругий контраст имеет вид

$$\alpha(x) = 1 + \xi^2 \frac{d^2}{dx^2} \ln \alpha(x). \tag{2}$$

Для аморфной среды, заключенной между двумя жесткими плоскостями на расстоянии w друг от друга (рис. 1, a), координата x принимает значения от $-w/2$ (левая граница) до $w/2$ (правая граница), а граничные условия имеют вид $\alpha(\pm w/2) = \infty$.

В случае $\xi \gg w$ упругий контраст $\alpha(x) \gg 1$ и уравнение (2) имеет точное решение в виде

$$\alpha(x) = \frac{\xi^2}{w^2} \frac{4\pi^2}{1 + \cos(2\pi x/w)}. \tag{3}$$

Для более общего случая, решение уравнения (2) нельзя написать в явном виде, однако его можно написать в квадратурах. Для этого произведем замену

$$\alpha(x) = e^{s(t)}, \quad t = x/\xi. \tag{4}$$

Тогда уравнение (2) принимает вид

$$\frac{d^2 s}{dt^2} = e^s - 1. \tag{5}$$

Решение такого уравнения выражается в квадратурах:

$$t(s) = \pm \int_{s_0}^{s} \frac{1}{\sqrt{2(e^{s_1} - s_1) - E_0}} \, ds_1, \tag{6}$$

где $E_0 = 2(e^{s_0} - s_0)$, поскольку функция $s(t)$ принимает свое минимальное значение s_0 при $t = 0$ в силу симметрии задачи. На рис. 2 изображены решения (6) в виде зависимости $s(t)$ для разных значений параметра s_0.

Каждому значению параметра s_0 соответствует свое значение отношения w/ξ, которое можно рассчитать исходя из условия, что вблизи жесткой границы локальный упругий контраст $\alpha(x)$ стремится к бесконечности. Поэтому функция $s(t)$ расходится при $t = \pm w/2\xi$.

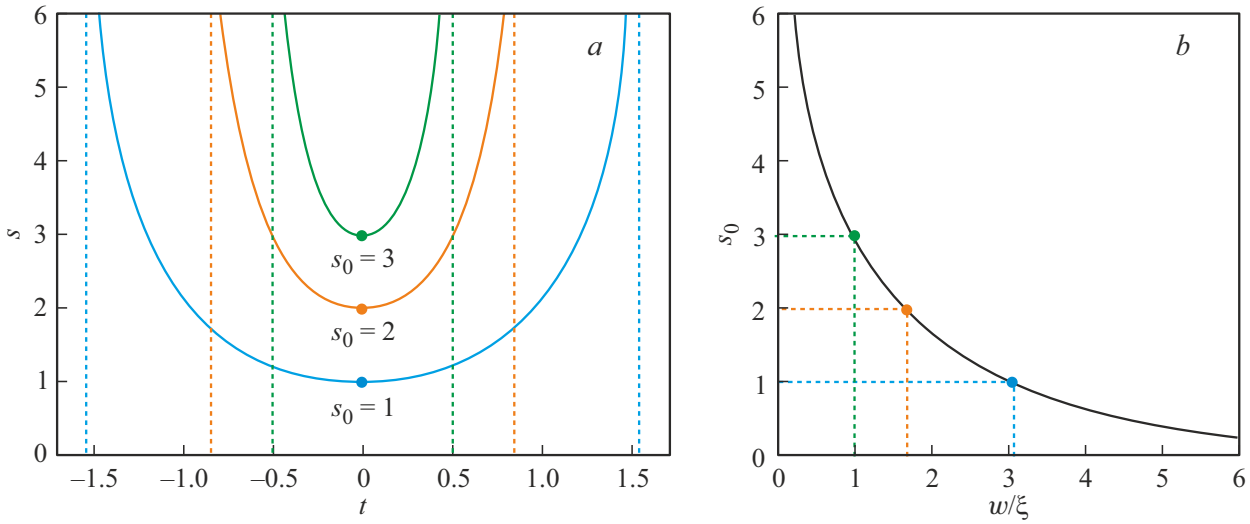

Рис. 2. a — кривые $s(t)$ для разных значений параметра s_0. Вертикальными штриховыми линиями обозначены положения $\pm w/2\xi$, на которых функция $s(t)$ устремляется к бесконечности. Точками обозначено положение $s_0 = s(0)$. b — зависимость параметра s_0 от отношения расстояния между границами w к масштабу неоднородности ξ.

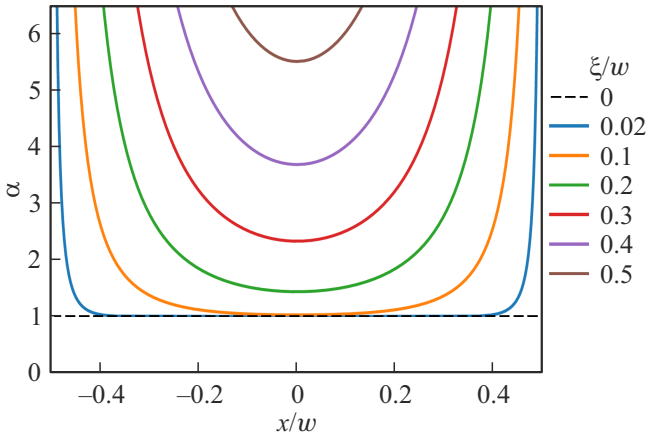

Рис. 3. Распределение локального упругого контраста $\alpha(x)$ для разных значений масштаба неоднородности ξ. Все расстояния нормированы на толщину аморфного слоя w.

Устремляя s к бесконечности в уравнении (6), получаем

$$w = 2\xi \int_{s_0}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2(e^{s_1} - s_1) - E_0}}\, ds_1. \qquad (7)$$

При фиксированной толщине аморфного слоя w семейство кривых (6) для разных значений параметра s_0 описывает пространственное распределение упругого контраста $\alpha(x)$ при разных значениях масштаба неоднородности ξ (рис. 3). Если среда однородна и $\xi = 0$, то мы получаем тривиальное решение $\alpha(x) = 1$, нарисованное штриховой линией. Если масштаб неоднородности ξ отличен от нуля, то вблизи границ решение имеет вид

$$\alpha(x - w/2) = \alpha(w/2 - x) = \frac{2\xi^2}{x^2}, \quad 0 < x \ll \xi, w, \qquad (8)$$

где x — расстояние до границы. При этом, если $\xi \ll w$, то мы имеем участок с экспоненциальными хвостами упругого контраста

$$\alpha(x - w/2) = \alpha(w/2 - x) = 1 + c_1 e^{-x/\xi}, \quad \xi \ll x \ll w, \qquad (9)$$

где

$$c_1 = \exp \int_0^{\infty} \left(\frac{1}{\sqrt{2(e^s - s - 1)}} - \frac{1}{e^s - 1} \right) ds \approx 2.5527. \qquad (10)$$

Если $\xi \gg w$, то хвосты сливаются, и решение описывается ранее полученной аналитической формулой (3).

3.2. Макроскопические упругие модули

Важной характеристикой аморфного слоя является его жесткость, которую мы почувствуем, если будем сдвигать одну из границ относительно другой. Возникающие при этом напряжения и деформации могут зависеть только от координаты x. Тензор напряжений имеет вид

$$\sigma_{ij}(x) = \left(K(x) - \frac{2}{3}\mu(x)\right)\delta_{ij}\varepsilon_{kk}(x) + 2\mu(x)\varepsilon_{ij}(x). \qquad (11)$$

При этом тензор деформаций $\varepsilon_{ij}(x)$ в рамках линейной теории упругости имеет вид

$$\varepsilon_{ij}(x) = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial u_i(x)}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j(x)}{\partial r_i}\right), \qquad (12)$$

где r_i — координата x, y или z, а $u_i(x)$ — смещение точек вещества, которое зависит только от координаты x. Здесь и далее под смещением подразумевается смещение точек эффективной среды, полученной при процедуре усреднения.

Подставляя $K(x) = \alpha(x)K_0$ и $\mu(x) = \alpha(x)\mu_0$ в уравнение (11), получаем

$$\hat{\sigma}(x) = \alpha(x) \times \begin{pmatrix} \left(K_0+\frac{4}{3}\mu_0\right)\frac{\partial u_x(x)}{\partial x} & \mu_0\frac{\partial u_y(x)}{\partial x} & \mu_0\frac{\partial u_z(x)}{\partial x} \\ \mu_0\frac{\partial u_y(x)}{\partial x} & \left(K_0-\frac{2}{3}\mu_0\right)\frac{\partial u_x(x)}{\partial x} & 0 \\ \mu_0\frac{\partial u_z(x)}{\partial x} & 0 & \left(K_0-\frac{2}{3}\mu_0\right)\frac{\partial u_x(x)}{\partial x} \end{pmatrix}. \tag{13}$$

Смещение $u_i(x)$ определяется из условия баланса сил

$$\frac{\partial \sigma_{ij}(x)}{\partial r_j} = 0, \tag{14}$$

интегрируя которое, мы получаем постоянное значение тензора напряжений $\sigma_{ij}(x) = \sigma_{ij}$. Следовательно,

$$\frac{\partial u_i(x)}{\partial x} = \frac{A_i}{\alpha(x)}, \tag{15}$$

где

$$A_x = \frac{\sigma_{xx}}{K_0 + 4/3\mu_0}, \quad A_y = \frac{\sigma_{xy}}{\mu_0}, \quad A_z = \frac{\sigma_{xz}}{\mu_0}. \tag{16}$$

Тогда мы можем записать разницу смещений границ аморфного слоя в виде

$$u_i(w/2) - u_i(-w/2) = A_i \int\limits_{-w/2}^{w/2} \frac{dx}{\alpha(x)}. \tag{17}$$

При описании композита удобно перейти от пространственно-неоднородных упругих модулей $K(x)$ и $\mu(x)$ к макроскопическим упругим модулям $K_{\text{ma}} = \alpha_{\text{ma}}K_0$ и $\mu_{\text{ma}} = \alpha_{\text{ma}}\mu_0$, которые будут давать ту же жесткость рассматриваемого слоя. Понятие макроскопических упругих модулей будет особенно актуально для рассматриваемого далее трехмерного случая.

Заметим, что мы получим ту же самую разницу смещений $u_i(w/2) - u_i(-w/2)$ при заданном напряжении σ_{ij}, если упругий контраст будет всюду равен

$$\alpha_{\text{ma}} = w\left(\int\limits_{-w/2}^{w/2} \frac{dx}{\alpha(x)}\right)^{-1}. \tag{18}$$

Таким образом, α_{ma} является макроскопическим упругим контрастом аморфного слоя. При этом σ_{ma} обозначает, во сколько раз возрастает жесткость слоя за счет влияния границ с учетом неупорядоченной структуры аморфного материала.

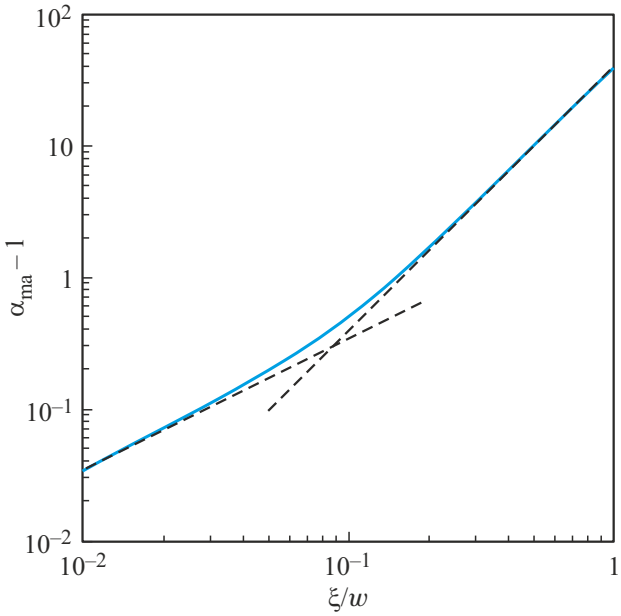

Рис. 4. Зависимость макроскопического упругого контраста аморфного слоя α_{ma} от отношения масштаба неоднородности ξ к толщине слоя w. Штриховыми линиями показаны асимптотики, построенные по уравнениям (20) и (21).

Макроскопический упругий контраст α_{ma} может быть выражен через квадратуры в виде следующего интеграла

$$\alpha_{\text{ma}} = \frac{w}{\xi}\left(\int\limits_{-w/2\xi}^{w/2\xi} e^{-s}dt\right)^{-1} = \frac{w}{2\xi}\left(\int\limits_{s_0}^{\infty} \frac{e^{-s}ds}{\sqrt{2(e^s - s) - E_0}}\right)^{-1}, \tag{19}$$

где связь s_0 и ξ/w определяется по формуле (7). Полученная зависимость α_{ma} от ξ/w представлена на рис. 4.

При $\xi \ll w$ мы имеем линейный рост

$$\alpha_{\text{ma}} = 1 + c_2\frac{\xi}{w}, \tag{20}$$

где $c_2 \approx 3.47$. При $\xi \gg w$ имеется точное решение (3) для $\alpha(x)$, которое дает макроскопический упругий контраст

$$\alpha_{\text{ma}} = \frac{4\pi^2\xi^2}{w^2}. \tag{21}$$

Таким образом, при малом беспорядке макроскопический упругий контраст растет линейно с увеличением ξ, а затем — квадратично, когда беспорядок становится сильным и $\xi \gg w$.

4. Трехмерная задача

Поведение аморфного слоя, рассмотренное в предыдущем разделе, может быть обобщено на случай более

сложных композитных материалов. Например, на случай твердых сферических включений в аморфной матрице, изображенный на рис. 1, *b*. В этом случае локальный упругий контраст определяется трехмерным уравнением (1).

Если $\xi = 0$, мы имеем классическую задачу с однородной средой и сферическими включениями в ней. Такая задача была рассмотрена Мори и Танака [50,51]. Для случая малой объемной доли твердых сферических частиц макроскопические упругие модули композита имеют вид

$$K_{\text{MT}} = K_0\left(1 + 3\phi\,\frac{1-\nu_0}{1+\nu_0}\right), \tag{22}$$

$$\mu_{\text{MT}} = \mu_0\left(1 + \frac{15\phi}{2}\,\frac{1-\nu_0}{4-5\nu_0}\right), \tag{23}$$

где $\nu_0 = (3K_0 - 2\mu_0)/(6K_0 + 2\mu_0)$ — коэффициент Пуассона матрицы, а ϕ — объемная доля сферических включений.

Если матрица неоднородная, то задача существенно усложняется и требует анализа локального упругого контраста $\alpha(\mathbf{r})$ при заданном масштабе неоднородности ξ. Если расстояние между центрами включений a много больше масштаба неоднородности ξ и радиуса частиц R, то локальный упругий контраст $\alpha(\mathbf{r})$ можно найти вокруг каждого включения независимо в сферических координатах и получить степенное поведение вблизи границы с частицами

$$\alpha(r) = \frac{2R^2\xi^2}{r^2(r-R)^2}, \quad r - R \ll R, \xi \tag{24}$$

и экспоненциальный спад вдали от границы

$$\alpha(r) = 1 + c_3\,\frac{R}{r}\,e^{-(r-R)/\xi}, \quad r - R \gg \xi, \tag{25}$$

где c_3 — коэффициент, зависящий только от отношения R/ξ. Таким образом, вокруг каждой частицы образуется оболочка с высокими значениями упругих модулей, толщина которой порядка масштаба неоднородности ξ. Такой случай более подробно рассмотрен в работе [47]. Если $\xi \ll R, a$, то эффективный радиус включений увеличивается на величину порядка ξ, что дает эффективное увеличение ϕ и макроскопических упругих модулей, пропорциональное ξ, что повторяет результат одномерного случая.

В противоположном случае крайне сильного беспорядка масштаб неоднородности много больше всех остальных масштабов, $\xi \gg R, a$. Тогда $\alpha(\mathbf{r}) \gg 1$ и уравнение (1) приобретает вид

$$\alpha(\mathbf{r}) = \xi^2\Delta\ln\alpha(\mathbf{r}). \tag{26}$$

Из данного уравнения видно, что при заданной геометрии границ аморфного тела $\alpha(\mathbf{r}) \sim \xi^2$. В результате макроскопические упругие модули композита будут пропорциональны ξ^2, что также повторяет результат одномерного случая.

Однако интересен общий случай, когда упругие оболочки вокруг включений могут перекрываться и имеется произвольное соотношение параметров R, ξ и a. Такая задача является значительно более трудной, чем рассмотренная выше одномерная задача. Однако из общих соображений можно ожидать, что эффективная упругость такого композита будет зависеть от ξ/λ вместо ξ/w, где λ — некоторый характерный геометрический размер, который определяется R и a. При этом зависимость от ξ/λ будет напоминать одномерную зависимость, представленную на рис. 4.

Для численного решения данной задачи были применены методы конечных элементов. Был рассмотрен композит, в котором сферические включения радиуса R находились в узлах простой кубической решетки с периодом a. Для моделирования использовалась одна ячейка с периодическими граничными условиями. В такой ячейке задавалась шестигранная сетка второго порядка точности, содержащая $N = 303104$ элементов, которая была подробно описана в работе [52]. Для решения использовался численный пакет FEniCS v0.5.2 [53]. Упорядоченное расположение включений существенно упрощает расчет, но мало влияет на упругие свойства композита.

На рис. 5 изображены результаты расчета распределения локального упругого контраста в плоскости, проходящей через центры сферических включений, для разных значений ξ. Видно, что вокруг включений образуется оболочка с увеличенным упругим контрастом, толщина которой зависит от масштаба неоднородности ξ.

На рис. 6 приведена рассчитанная зависимость прироста упругих модулей $\delta K_{\text{ma}} = K_{\text{ma}} - K_0$ и $\delta\mu_{\text{ma}} = \mu_{\text{ma}} - \mu_0$ в зависимости от масштаба неоднородности ξ по отношению к радиусу нановключений R при разных объемных долях нановключений $\phi = 4\pi R^3/3a^3$. Результаты нормированы на прирост модулей в теории Мори-Танака $\delta K_{\text{MT}} = K_{\text{MT}} - K_0$ и $\delta\mu_{\text{MT}} = \mu_{\text{MT}} - \mu_0$. Использованное в расчете значение коэффициента Пуассона равно 0.3, что соответствует типичным значениям для аморфных полимеров.

Видно, что при $\xi = 0$ результаты хорошо согласуются с классической теорией и $\delta K_{\text{ma}} = \delta K_{\text{MT}}$ и $\delta\mu_{\text{ma}} = \delta\mu_{\text{MT}}$. При увеличении ξ начинает играть роль увеличение модуля упругости вокруг наночастицы, что приводит к увеличению макроскопических упругих модулей

$$\frac{\delta K_{\text{ma}}}{\delta K_{\text{MT}}} \approx \frac{\delta\mu_{\text{ma}}}{\delta\mu_{\text{MT}}} \approx \frac{R_{\text{eff}}^3}{R^3} \tag{27}$$

за счет увеличенного эффективного радиуса нановключений $R_{\text{eff}} \approx R + 1.25\xi$. При $\xi \ll R$ формула (27) описывает линейный рост модулей упругости при увеличении ξ. При $\xi \gg R$ формула (27) становится уже не применимой. Но расчет показывает, что в этой области

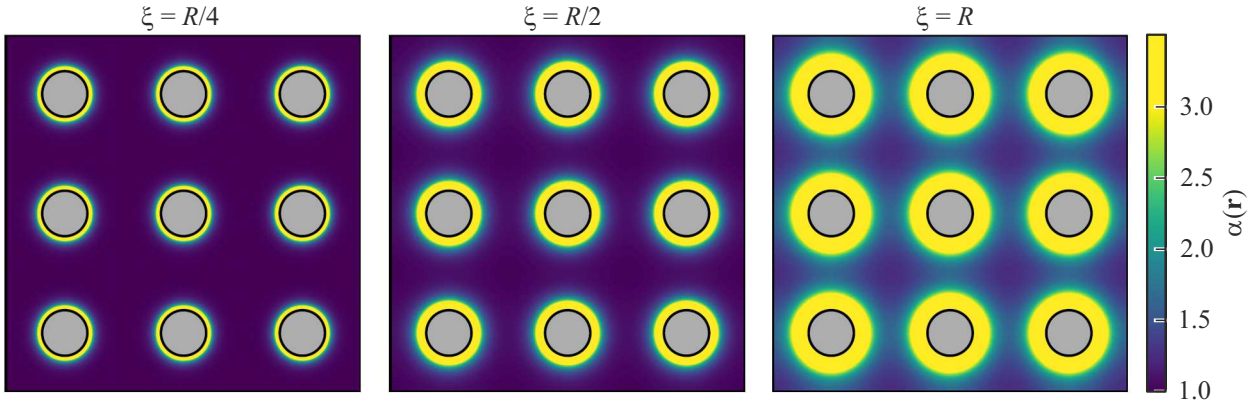

Рис. 5. Распределение упругого контраста $\alpha(\mathbf{r})$ в плоскости, проходящей через центры включений, для композитов с разными значениями ξ. Серыми кругами обозначены жесткие сферические включения с объемной долей $\phi = 3\%$.

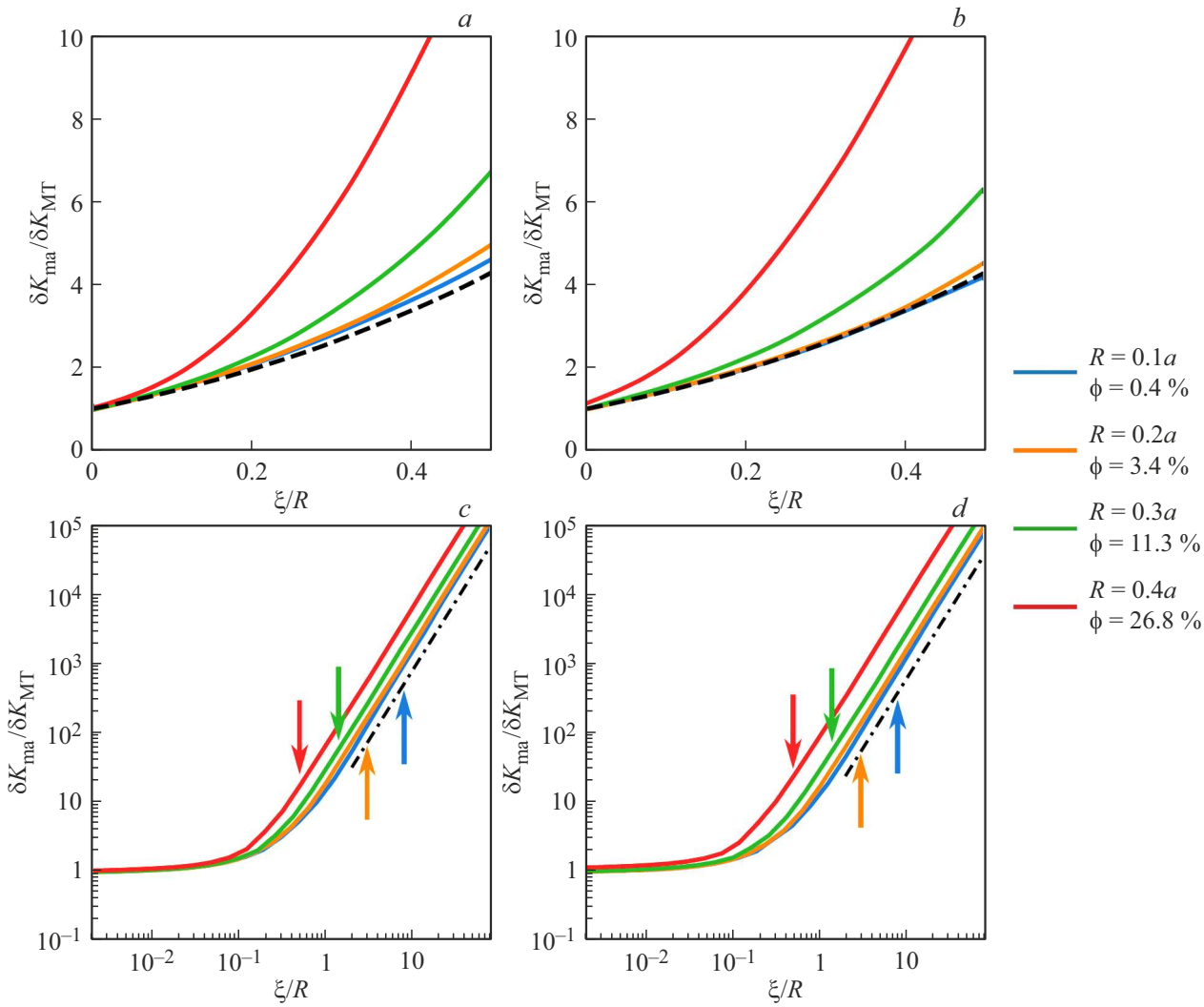

Рис. 6. Зависимость прироста макроскопических упругих модулей $\delta K_{\text{ma}} = K_{\text{ma}} - K_0$ и $\delta\mu_{\text{ma}} = \mu_{\text{ma}} - \mu_0$ в зависимости от масштаба неоднородности ξ по отношению к радиусу нановключений R при разных объемных долях нановключений ϕ. Результаты нормированы на прирост модулей в теории Мори-Танака $\delta K_{\text{MT}} = K_{\text{MT}} - K_0$ и $\delta\mu_{\text{MT}} = \mu_{\text{MT}} - \mu_0$. Коэффициент Пуассона равен 0.3. Штриховыми линиями на верхних панелях показана зависимость (27). Штрихпунктирными линиями на нижних панелях показаны асимптотики $\delta K_{\text{ma}} \sim \xi^2/R^2$ и $\delta\mu_{\text{ma}} \sim \xi^2/R^2$. Стрелками показано положение d/R, где $d = a - 2R$ — расстояние между ближайшими нановключениями.

наблюдается квадратичный рост упругих модулей с увеличением ξ, как и в одномерной задаче. При этом самым важным результатом численного расчета является то, что приведенные зависимости от ξ/R при разных ϕ мало отличаются друг от друга (рис. 6, c и d), за исключением случая $R = 0.4a$, когда расстояние между соседними включениями $d = a - 2R$ становится меньше радиуса включений R. Таким образом, можно сделать вывод, что характерный геометрический размер λ определяется радиусом частиц R и слабо зависит от расстояния между центрами частиц a. Отметим, что размер оболочки ξ может быть как меньше расстояния между ближайшими нановключениями d, так и больше него. Положение $\xi = d$ отмечено стрелками на рис. 6. Можно заметить, что никакого существенного изменения графиков при данном положении не наблюдается. Это особенно видно в случае малого радиуса нановключений $R = 0.1a$. Таким образом при $\xi > d$ упругие оболочки перекрываются и их эффект суммируется, не приводя к заметным особенностям при их перекрытии.

Интересно отметить, что в случае $R \ll \xi \ll a$ прирост упругих модулей δK_{ma} и $\delta\mu_{\text{ma}}$ пропорционален ξ^2, как и в пределе очень сильного беспорядка $\xi \gg a$. Это означает, что эффективный радиус включений пропорционален $\xi^{2/3}$ при $\xi \gg R$.

5. Обсуждение результатов

В данной работе было рассмотрено влияние неоднородности аморфной среды на упругие свойства аморфных композитов. Показано, что вблизи жестких границ происходит увеличение упругих модулей аморфного материала, связанное с подавлением неаффинных деформаций. Это приводит к увеличению макроскопических упругих модулей всего композита.

В разделе 3 был рассмотрен случай слоя аморфного материала, заключенного между двумя слоями более жесткого материала. Такой случай поддается аналитическому рассмотрению с помощью применения квадратурных формул. Определение локальных упругих модулей представляет сложную задачу для молекулярно-динамического моделирования и, тем более, для экспериментального исследования. Поэтому была рассмотрена жесткость всего аморфного слоя, которую можно определить при изменении расстояния между границами данного слоя. Показано, что определенные таким образом макроскопически упругие модули возрастают в α_{ma} раз по отношению к объемному материалу.

Отметим, что приведенные в данной работе рассуждения базировались на том, что обе границы являются жесткими и хорошо связанными с атомами аморфного вещества. Если одна из границ является свободной, то вблизи этой границы не будет происходить подавления неаффинных деформаций и вместо граничного условия $\alpha(\mathbf{r}) \to \infty$ можно ожидать условия $\alpha(\mathbf{r}) \approx 1$. Описание таких границ, а также более сложных условий с тангенциальным проскальзыванием (которое имеет место быть на границе с графеном или углеродными нанотрубками), требует отдельного рассмотрения, что планируется в последующих работах.

В разделе 4 был рассмотрен более сложный случай со сферическими частицами в аморфной матрице. С помощью численных расчетов было показано, что качественно результаты полностью повторяют одномерный случай, только теперь вокруг каждой частицы образуется оболочка толщиной ξ с увеличенными значениями упругих модулей, и в качестве основного геометрического размера выступает радиус наночастиц R. При этом показано, что отношение масштаба неоднородности ξ к расстоянию между центрами частиц a не является определяющим. Согласно полученным результатам расчета, при $\xi > a$ упругие оболочки перекрываются и их эффект суммируется, продолжая имеющуюся тенденцию. Заметное отклонение наблюдается только в том случае, когда зазор между частицами d становится меньше радиуса частиц R. Если мы имеем композит, в котором все частицы практически соприкасаются, то тогда в качестве геометрического размера, скорее всего, будет выступать зазор между частицами d, вместо радиуса R. Однако на практике наибольший интерес представляют композиты с малой объемной долей включений.

Отметим, что в полимерных материалах наночастицы зачастую имеют тенденцию к образованию агрегатов, и для получения более равномерного распределения наночастиц применяются специальные методы подготовки таких материалов. Рассмотренный в настоящей статье метод усреднения упругих модулей применим также и для описания материалов с агрегатами частиц. Для этого необходимо сначала произвести описанную процедуру усреднения в каждом агрегате по отдельности. При этом можно ожидать, что в агрегатах реализуется режим сильного перекрытия эффективных упругих оболочек вокруг отдельных наночастиц. Затем необходимо провести процедуру усреднения на более крупном масштабе, считая агрегаты крупными включениями со своими упругими модулями.

Результаты данной работы должны стимулировать дальнейшее изучение упругих свойств аморфных материалов как с помощью методов молекулярной динамики, так и экспериментально.

6. Заключение

Показано, что макроскопические упругие модули аморфных композитов зависят от отношения масштаба неоднородности ξ к некоторому геометрическому размеру λ. В случае тонкого аморфного слоя имеется только толщина слоя, которая определяет размер λ. В случае композита со сферическими частицами в качестве такого размера выступает радиус частицы R, но не расстояние между центрами частиц a.

При малой силе беспорядка макроскопические упругие модули линейно растут с увеличением отношения ξ/λ за счет увеличения упругого модуля в приповерхностном слое толщиной ξ. В случае сильного беспорядка, когда $\xi \gg \lambda$, макроскопические упругие модули пропорциональны ξ^2/λ^2. В случае композита со сферическими частицами такая квадратичная зависимость наблюдается как при слабом перекрытии приповерхностных слоев ($R \ll \xi \ll a$), так и при их сильном перекрытии ($\xi \gg a$).

Благодарности

Авторы благодарят Д.А. Конюха за обсуждение результатов. Я.М. Бельтюков благодарит Российский научный фонд за финансовую поддержку (проект № 22-72-10083, https://rscf.ru/project/22-72-10083/).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] Handbook of Composites, 2nd ed. / S.T. Peters, editor. Springer US, Boston, MA (1998).
[2] T.W. Clyne, D. Hull. An Introduction to Composite Materials, 3rd ed. Cambridge University Press (2019).
[3] Y.W. Mai, Z.Z. Yu. Polymer Nanocomposites. Elsevier Science (2006).
[4] E.T. Thostenson, T.-W. Chou. J. Phys. D: Appl. Phys. **36**, 573 (2003).
[5] M.A. Rafiee, J. Rafiee, Z. Wang, H. Song, Z.-Z. Yu, N. Koratkar. ACS Nano **3**, 3884 (2009).
[6] A. Mesbah, F. Zaïri, S. Boutaleb, J.-M. Gloaguen, M. Naït-Abdelaziz, S. Xie, T. Boukharouba, J.-M. Lefebvre. J. Appl. Polym. Sci. **114**, 3274 (2009).
[7] The Physics of Glassy Polymers / R.N. Haward, R.J. Young, ed. Springer Netherlands, Dordrecht (1997).
[8] T.A. Osswald, G. Menges. Material Science of Polymers for Engineers, 3rd ed. Hanser, Munich (2012).
[9] Polymer Glasses / C.B. Roth, editor. CRC Press, Boca Raton (2017).
[10] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, Y.-W. Mai. Compos. B: Eng. **39**, 933 (2008).
[11] Y. Ou, F. Yang, Z.-Z. Yu. J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. **36**, 789 (1998).
[12] H. Wang, Y. Bai, S. Liu, J. Wu, C.P. Wong. Acta Mater. **50**, 4369 (2002).
[13] B. Wetzel, F. Haupert, M.Q. Zhang. Compos. Sci. Technol. **63**, 2055 (2003).
[14] V.A. Bershtein, O.P. Grigoryeva, P.N. Yakushev, A.M. Fainleib. Polym. Compos. (2021).
[15] D. Stojanovic, A. Orlovic, S. Markovic, V. Radmilovic, P.S. Uskokovic, R. Aleksic. J. Mater. Sci. **44**, 6223 (2009).
[16] P.W. Anderson. Science **267**, 1615 (1995).
[17] C.A. Angell. Proc. Natl. Acad. Sci. **92**, 6675 (1995).
[18] K.L. Ngai. J. Non-Cryst. Solids **353**, 709 (2007).
[19] G.B. McKenna, S.L. Simon. Macromolecules **50**, 6333 (2017).
[20] J. Kang, X. Yang, Q. Hu, Z. Cai, L.-M. Liu, L. Guo. Chem. Rev. **123**, 8859 (2023).
[21] K. Yoshimoto, T.S. Jain, K. Van Workum, P.F. Nealey, J.J. de Pablo. Phys. Rev. Lett. **93**, 175501 (2004).
[22] M. Tsamados, A. Tanguy, C. Goldenberg, J.-L. Barrat. Phys. Rev. E **80**, 026112 (2009).
[23] H. Wagner, D. Bedorf, S. Kuechemann, M. Schwabe, B. Zhang, W. Arnold, K. Samwer. Nat. Mater. **10**, 439 (2011).
[24] H. Mizuno, S. Mossa, J.-L. Barrat. Phys. Rev. E **87**, 042306 (2013).
[25] R. Jana, L. Pastewka. J. Phys. Materials **2**, 045006 (2019).
[26] Q. Wen, A. Basu, P.A. Janmey, A.G. Yodh. Soft Matter. **8**, 8039 (2012).
[27] E. Del Gado, P. Ilg, M. Kröger, H.C. Öttinger. Phys. Rev. Lett. **101**, 095501 (2008).
[28] C. Goldenberg, A. Tanguy, J.-L. Barrat. Europhysics Lett. **80**, 16003 (2007).
[29] F. Leonforte, A. Tanguy, J. Wittmer, J.-L. Barrat. Phys. Rev. Lett. **97**, 055501 (2006).
[30] F. Leonforte, R. Boissière, A. Tanguy, J. Wittmer, J.-L. Barrat. Phys. Rev. B **72**, 224206 (2005).
[31] A. Tanguy, J.P. Wittmer, F. Leonforte, J.-L. Barrat. Phys. Rev. B **66**, 174205 (2002).
[32] G.M. Odegard, T.C. Clancy, T.S. Gates. Polymer **46**, 553 (2005).
[33] F. Bondioli, V. Cannillo, E. Fabbri, M. Messori. J. Appl. Polym. Sci. **97**, 2382 (2005).
[34] S. Saber-Samandari, A. Afaghi-Khatibi. Polym. Compos. **28**, 405 (2007).
[35] R. Qiao, L.C. Brinson. Compos. Sci. Technol. **69**, 491 (2009).
[36] H.W. Wang, H.W. Zhou, R.D. Peng, L. Mishnaevsky Jr. Compos. Sci. Technol. **71**, 980 (2011).
[37] J. Amraei, J.E. Jam, B. Arab, R.D. Firouz-Abadi. J. Compos. Mater. **53**, 1261 (2019).
[38] M. Bazmara, M. Silani, I. Dayyani. Def. Technol. **17**, 177 (2021).
[39] P.F. Brune, G.S. Blackman, T. Diehl, J.S. Meth, D. Brill, Y. Tao, J. Thornton. Macromolecules **49**, 4909 (2016).
[40] N. Ning, T. Mi, G. Chu, L.-Q. Zhang, L. Liu, M. Tian, H.-T. Yu, Y.-L. Lu. Eur. Polym. J. **102**, 10 (2018).
[41] C. Tian, Y. Feng, G. Chu, Y. Lu, C. Miao, N. Ning, L. Zhang, M. Tian. Compos. B Eng. **193**, 108048 (2020).
[42] C. Tian, J. Cui, N. Ning, L. Zhang, M. Tian. Compos. Sci. Technol. **222**, 109367 (2022).
[43] C. Tian, G. Chu, Y. Feng, Y. Lu, C. Miao, N. Ning, L. Zhang, M. Tian. Compos. Sci. Technol. **170**, 1 (2019).
[44] J. Fankhänel, B. Arash, R. Rolfes. Compos. B Eng. **176**, 107211 (2019).
[45] Y.M. Beltukov, D.A. Conyuh, I.A. Solov'yov. Phys. Rev. E **105**, L012501 (2022).
[46] M. Barakat, H. Reda, P. Katsamba, H. Shraim, V. Harmandaris. Mech. Mater. **197**, 105082 (2024).
[47] D. Conyuh, A. Semenov, Y. Beltukov. Phys. Rev. E **108**, 045004 (2023).
[48] Я.М. Бельтюков, Д.А. Паршин. ФТТ **53**, 142 (2011).
[49] Y.M. Beltukov, V.I. Kozub, D.A. Parshin. Phys. Rev. B **87**, 134203 (2013).
[50] T. Mori, K. Tanaka. Acta Metall. **2**1, 571 (1973).
[51] Y. Benveniste. Mech. Mater. **6**, 147 (1987).
[52] A.A. Semenov, Y.M. Beltukov. Int. J. Solids and Struct. **191–192**, 333 (2020).
[53] M.S. Alnæs, J. Blechta, J. Hake, A. Johansson, B. Kehlet, A. Logg, C. Richardson, J. Ring, M.E. Rognes, G.N. Wells. Archive of Numerical Software **3**, 9 (2015).

Редактор А.Н. Смирнов