

Лабораторная работа №4

Механические свойства углеродных нанотрубок

Цель: изучить геометрические характеристики и зависимость механических свойств углеродных нанотрубок от их геометрии.

Теоретическая часть

Исследование углеродных нанотрубок с точки зрения их механических свойств имеет большое значение для создания новых наноструктурных устройств, а также композитных материалов. С одной стороны, нанотрубки имеют свойства и морфологию молекул, а с другой – могут рассматриваться как твердое тело и этот дуализм позволяет взглянуть на их свойства и применение с новой точки зрения. При исследовании механических свойств обычно проводят механические тесты на сжатие-растяжение, анализируют изгибные деформации, проводят расчеты модулей упругости – коэффициента Пуассона, модуля Юнга, модуля сдвига и др.

Прочность и в частности прочность на растяжение для всех кристаллических тел, так же как и константы упругости, во многом зависят от прочности межатомных сил в материале. При рассмотрении растягивающих нагрузок те критические напряжения, которые возникают в кристалле напрямую связаны с прочностью химической связи, а для ковалентных материалов, как известно связь С-С очень прочна [2]. С другой стороны, прочность при сжатии определяется совсем другими критериями. Обычно в процесс сжатия не вовлечены никакие процессы реорганизации связей в атомной решетке, а наибольшее влияние оказывают изгибные характеристики материала. Упругие и механические свойства протяженной цилиндрической оболочки характеризуются набором параметров (модулей упругости), представляющих собой коэффициенты пропорциональности между напряжением и деформацией такой оболочки в определенном направлении. Модули упругости определяются при условиях малой нагрузки, когда деформация имеет упругий обратимый характер. Наиболее важные виды деформации однослойной нанотрубки показаны на рис. 1.

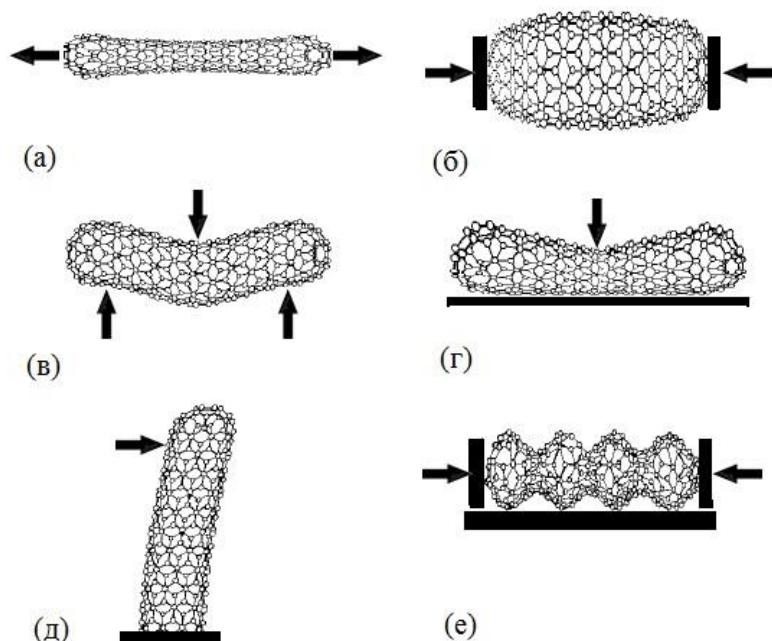


Рис. 1. Основные типы деформации нанотрубки: (а) осевое растяжение, (б) осевое сжатие, (в) симметричный изгиб, (г) радиальное сжатие, (д) упругое отклонение, (е) эйлеровская деформация [3].

Модуль Юнга

Основным параметром нанотрубки, характеризующим ее прочность на растяжение, является продольный модуль Юнга, который определяется выражением $E = \sigma/\varepsilon$. Полученные к настоящему моменту модули Юнга УНТ обычно варьируются в пределах от 1 до 1.3 ТПа. Величины модулей упругости могут сильно отличаться для однослойных и многослойных УНТ. Так, например, модули упругости для многослойных УНТ составляют 810 ± 410 ГПа. Максимальная прочность однослойных УНТ варьируется от 13 до 52 ГПа при модулях от 320 до 1470 ГПа. При этом для многослойных УНТ было получено сопротивление разрыву для внешней УНТ 11–63 ГПа, модули 270–950 ГПа и удлинение в 12%. Приведенные в литературе значения модулей упругости, полученные разными методами, и прочности УНТ могут несколько отличаться друг от друга. Поскольку определение многих параметров экспериментальными методами затруднено, проводятся расчеты аналитическими или численными методами. Так, например, на основе эмпирических моделей были получены значения объемного модуля упругости УНТ, составляющие 0,191 ТПа, модуля Юнга 0,97 ТПа, модуля сдвиговой деформации около 0,46 ТПа и коэффициента Пуассона 0,28. В табл. 1 представлены экспериментальные значения модуля упругости однослойных и многослойных УНТ.

Табл. 1. Экспериментально определенные значения модулей упругости УНТ [1]

Образец	E , ТПа	Метод изменения
Однослойные УНТ	$1,3 \pm 0,45$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	$0,81 \pm 0,41$	Упругая деформация
Многослойные УНТ	0,027	Упругая деформация
Многослойные УНТ	$1,8 \pm 0,9$	Тепловые колебания
Многослойные УНТ диаметром 26–76 нм	$1,28 \pm 0,59$	Частота колебаний
Многослойные УНТ	1–1,2	–
Многослойные УНТ	3,5	Обработка результатов измерений изгибной деформации
Однослойные УНТ диаметром 10–100 нм	0,01	–
Многослойные УНТ	$1,23 \pm 0,09$	–

Для того, чтобы экспериментально измерить модуль Юнга УНТ были разработаны специальные методы, например, на основе анализа тепловых колебаний свободного края УНТ, которая с другого края закреплена. Рассматривая нанотрубку как полый цилиндр с заданной толщиной стенки, можно вывести зависимость между амплитудой колебаний края цилиндра и модулем упругости. На рис. 2 показан пример такого эксперимента, проведенного для УНТ [4, 5]: (верхний рисунок) изображение, полученное с помощью электронного микроскопа многостенной нанотрубки, закрепленной и колеблющейся в диапазоне температур 300 – 600 К; (нижний рисунок) одностенная УНТ и ее модельное изображение в виде цилиндра. Для исследования одностенной нанотрубки применялся достаточно большой образец и были получены модули Юнга $E = 1.25 \pm 0.35 \pm 0.45$ ТПа.

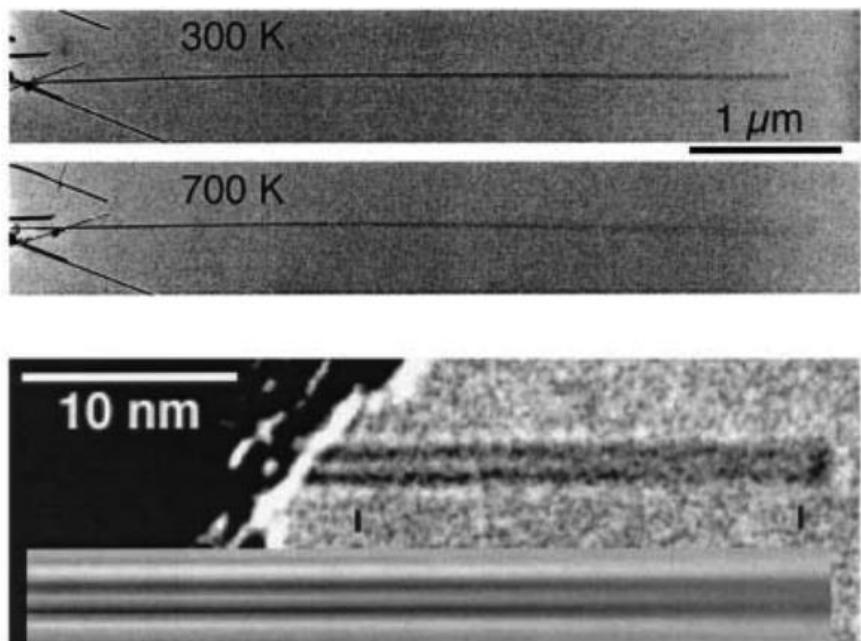


Рис. 2. Расчет модуля Юнга на примере многостенной и одностенной УНТ [2].

Не смотря на то, что данные по модулю Юнга очень неоднородны, в среднем, принимают величину 1-1.3 ГПа для многостенных УНТ и $(1.36-1.76)\text{TPa nm}/d$, где d – диаметр нанотрубки.

При этом, величина модулей Юнга в значительной мере определяется геометрическими параметрами УНТ, как показано, например, в [6] (рис. 3). Важное влияние на прочность и механические характеристики оказывает длина, диаметр УНТ и их хиральность.

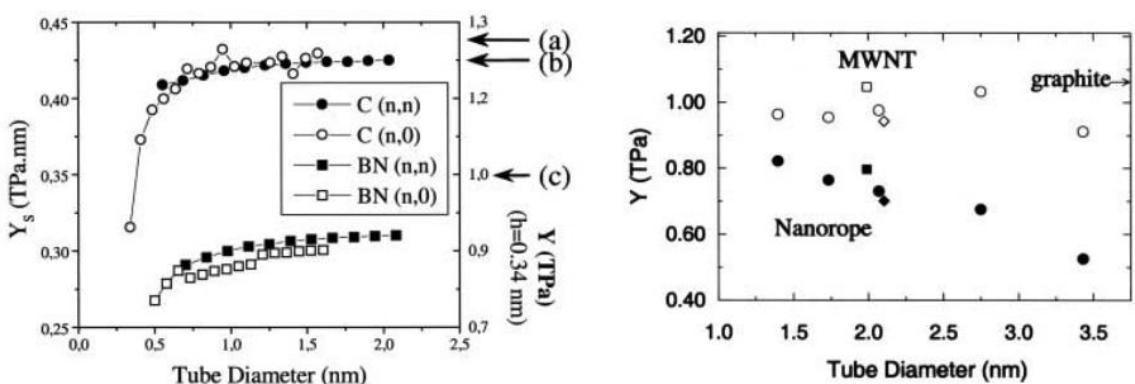


Рис. 3. (слева) Зависимость модуля Юнга от диаметра УНТ кресло и зигзаг (черные и открытые круги): на левой оси модуль Юнга представлен в ТПа нм, а на правой оси – пересчитан в ТПа. Экспериментальные значения модуля Юнга из других работ показаны стрелками. (справа) Зависимость модуля Юнга от диаметра многостенных нанотрубок и одноузловых одностенных нанотрубок [2].

Изгибные моды

Как экспериментальные, так и теоретические работы демонстрируют, что нанотрубки могут сильно менять свою форму, причем обратимо. Это может быть связано с малыми поперечными сечениями УНТ, что приводит к отсутствию значительных концентраций напряжений, а следовательно к отсутствию дислокаций и невозможности зарождения трещин. Таким образом, УНТ могут выдерживать большие упругие деформации, в отличие от традиционно известных твердых тел. Интересно, что нанотрубки могут различным образом закручиваться и сминаться, как показано на рис. 4.

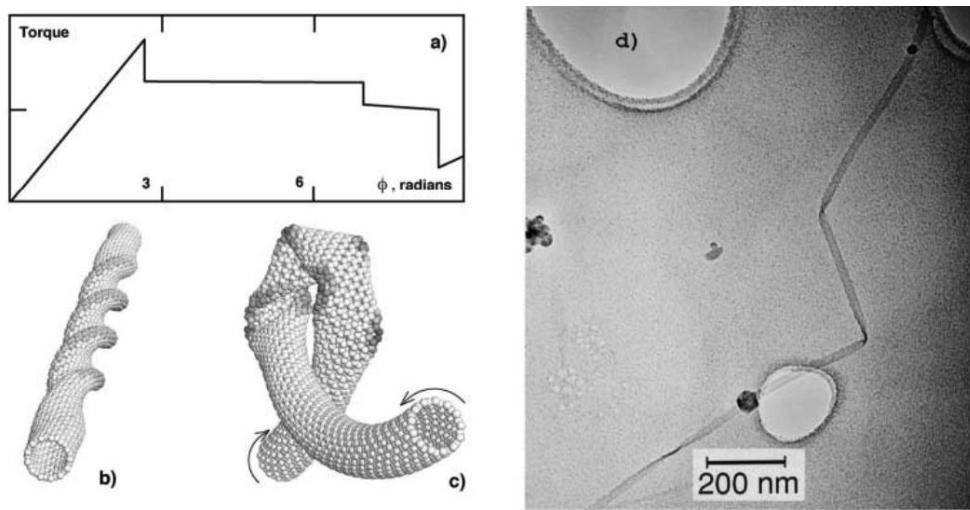


Рис. 4. Зависимость энергии УНТ от угла скручивания (а) и модель скручивания и смятия УНТ (б,с) [7]. (д) Экспериментальное отображение смятой УНТ [8]

Механические испытания на растяжение

Подобные испытания до сих пор остаются достаточно сложной задачей из-за очень малых размеров одностенных нанотрубок, поэтому часто проводятся на пучках УНТ, что позволяет отчасти оценить механические характеристики. Однако такие эксперименты начинают появляться, например, описанный в работе [9] (см. рис. 5): многостенную УНТ удалось закрепить между двумя щупами атомно-силового микроскопа и таким образом реализовать растяжение. Были получены значения прочности на растяжение в диапазоне от 11 до 63 ГПа. Полученные величины могут меняться на 12 % в зависимости от длины нанотрубки, однако ее толщина влияет мало. Разрушения начинаются со внешнего слоя.

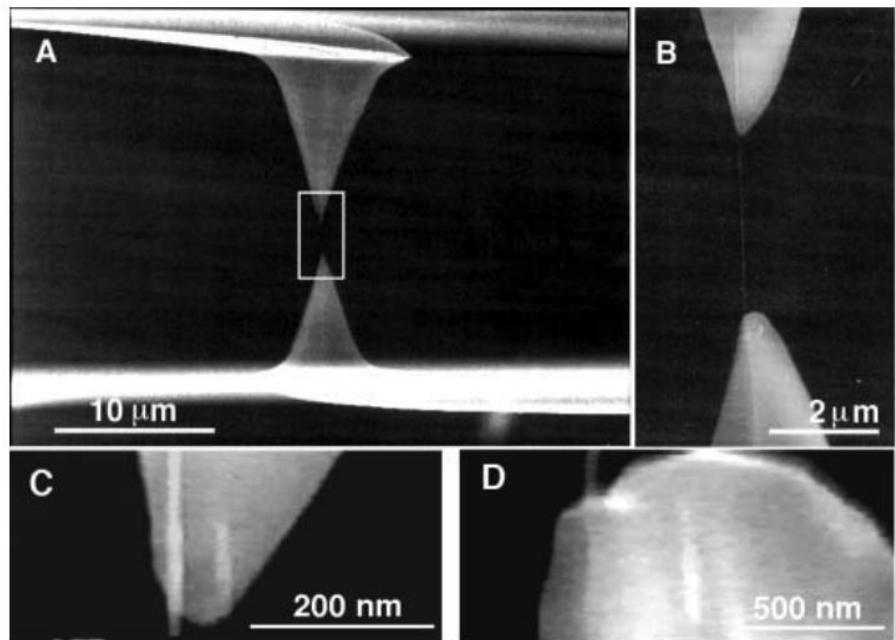


Рис. 5. Многостенная УНТ, закрепленная на двух щупах атомно-силового микроскопа в четырех приближениях [9].

Наиболее распространенным способом изучения деформационного поведения УНТ является моделирование. Например, на рис. 6 показана модель осевого сжатия нанотрубки (7,7) длиной 6 нм [10]. Всплески на кривой зависимости упругой энергии от деформации соответствуют различным структурным изменениям. При деформации 0.05

цилиндрическая форма преобразуется в трубку с изломом (частично схлопывается); при 0.076 появляются уже два излома и вскоре происходит изгиб в области схлопывания. При деформации 0.13 формируется полностью искаженная структурная конфигурация.

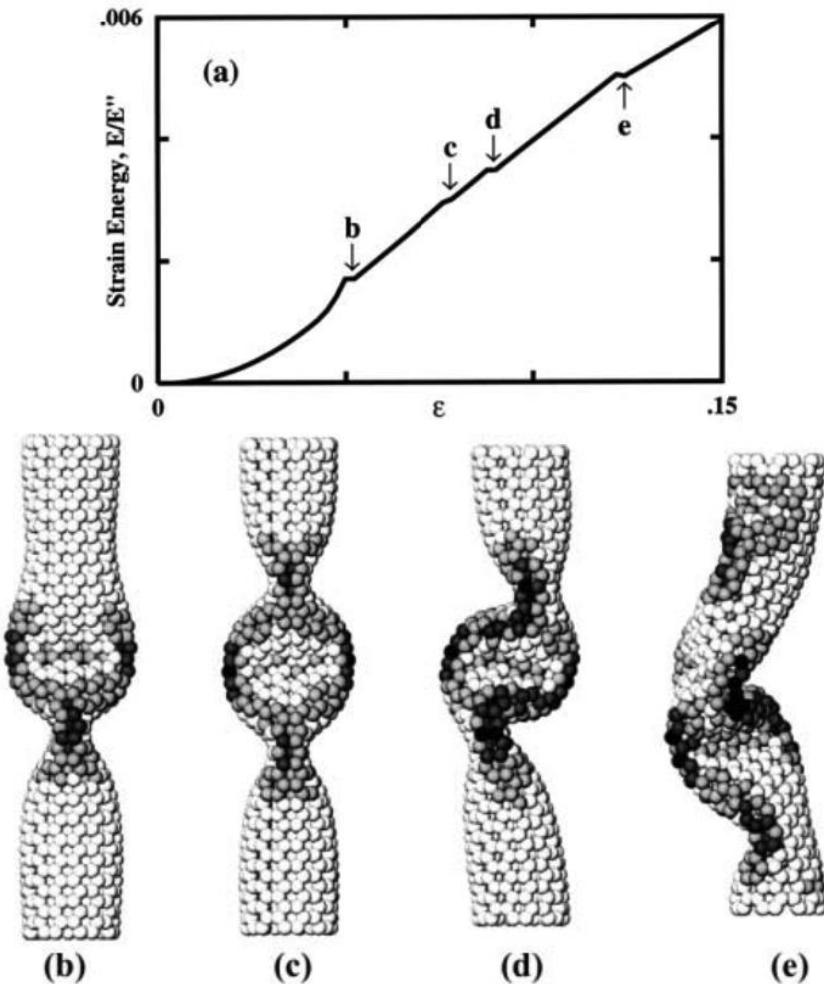


Рис. 6. Кривая зависимости энергии деформации от величины сжатия и соответствующие структурные состояния [9].

Аналогично методами моделирования в деталях можно проанализировать процесс растяжения. В работе [10] рассматривалось высокоскоростное растяжение УНТ: растяжение с высокой скоростью приводит к удлинению гексагонов по стенкам УНТ до тех пор, пока не будет достигнута критическая деформация и неожиданно не произойдет разрыв связей. При дальнейшем растяжении начнутся структурные перестройки с образованием цепочек атомов углерода, протянувшихся между двумя частями трубки (см. рис. 7). Подобные механизмы деформирования углеродных структур могут называться «трикотажеподобными», поскольку разрыв частей структуры похож на то, как распускается трикотажная ткань.

При растягивающем нагружении различных типов УНТ и структур на их основе большое влияние на процесс разрушения оказывают температура деформирования, скорость деформирования и, конечно, геометрические параметры УНТ.

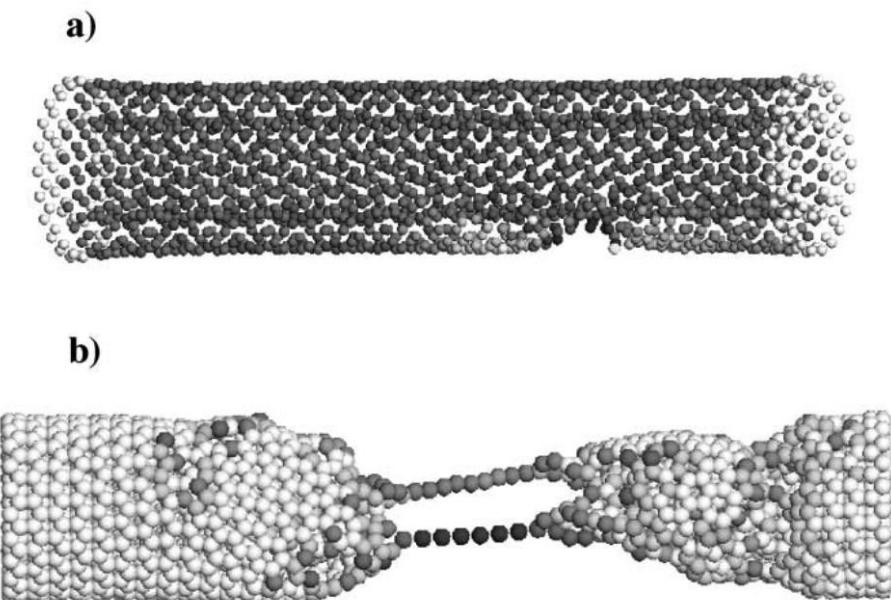


Рис. 7. Структурные преобразования в процессе скоростного растяжения УНТ [10].

Упражнение 1.

С помощью программы для моделирования методом молекулярной динамики проанализируйте одноосное сжатие и растяжение углеродной нанотрубки (по вариантам). Запустите программу в папке **tension**, которая позволяет осуществить растяжение нанотрубки с заданной скоростью.

Для того, чтобы запустить программу в командной строке проделайте следующие (необходимые) действия:

перейти на диск D

```
С:\ Командная строка
Microsoft Windows [Version 10.0.17134.765]
(c) Корпорация Майкрософт (Microsoft Corporation), 2018. Все права защищены.

C:\Users\User>d:
```

Войти в нужную папку с помощью команды cd:

```
С:\ Командная строка
Microsoft Windows [Version 10.0.17134.765]
(c) Корпорация Майкрософт (Microsoft Corporation), 2018. Все права защищены.

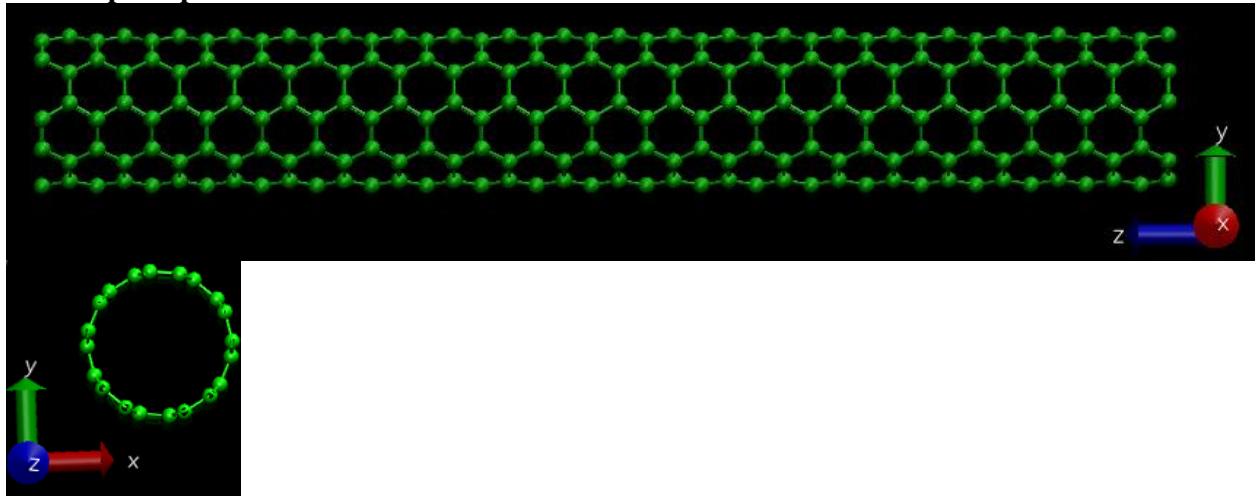
C:\Users\User>d:
D:\>cd Julia.
```

Когда вы окажетесь в нужной папке пропишите команду запуска:
lmp_serial –in in.tension

- 1) Растяните две нанотрубки разного диаметра, для этого в папку **CNT1** положите первую структуру из папки с вашим вариантом, а в папку **CNT2** – вторую структуру. Далее, открыв два окна **Командная строка**, и перейдя в командной строке в нужные папки, запустите сразу две структуры на растяжение.

2) В результате выполнения программы вы получили файл со структурой CNT.lammpstrj для каждой из нанотрубок. Пока происходит деформирование, откройте его с помощью визуализатора VMD. Проанализируйте начальную структуру, определите ее длину, диаметр и хиральность, в отчете представьте изображения структуры в двух проекциях. После завершения расчета закройте файл, поскольку на начальном этапе он содержал не все данные.

Пример:



3) Используя файл CNTtension.txt проанализируйте изменение напряжений. В файле записаны следующие величины (по столбцам): шаг по времени, величина деформации и три компонента напряжений (σ_{xx} , σ_{yy} , σ_{zz}). Постройте график зависимости трех компонент напряжений от приложенной деформации, оформите его и представьте в отчете.

4) С помощью файла CNT.lammpstrj для двух нанотрубок проанализируйте, что произошло с нанотрубкой в процессе растяжения, в частности структурные трансформации в процессе растяжения. В отчете представьте несколько проекций структуры на плоскость xy. Выбирая в какой именно момент необходимо представить структуру, ориентируйтесь на кривую напряжение-деформация, выделите наиболее характерные моменты изменения поведения кривой. Не забывайте о соблюдении масштаба.

Упражнение 2.

Используя файл CNTtension.txt проанализируйте изменение напряжений в линейном режиме. Постройте график зависимости основной компоненты напряжений от приложенной деформации в линейном режиме. Рассчитайте модуль Юнга, как показано в примере.

Пример:

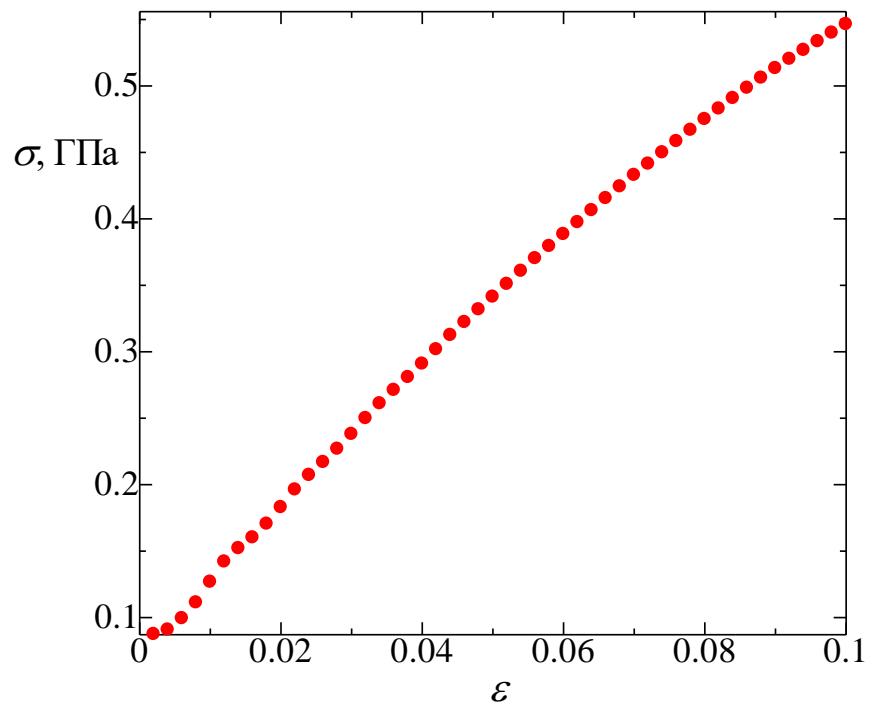
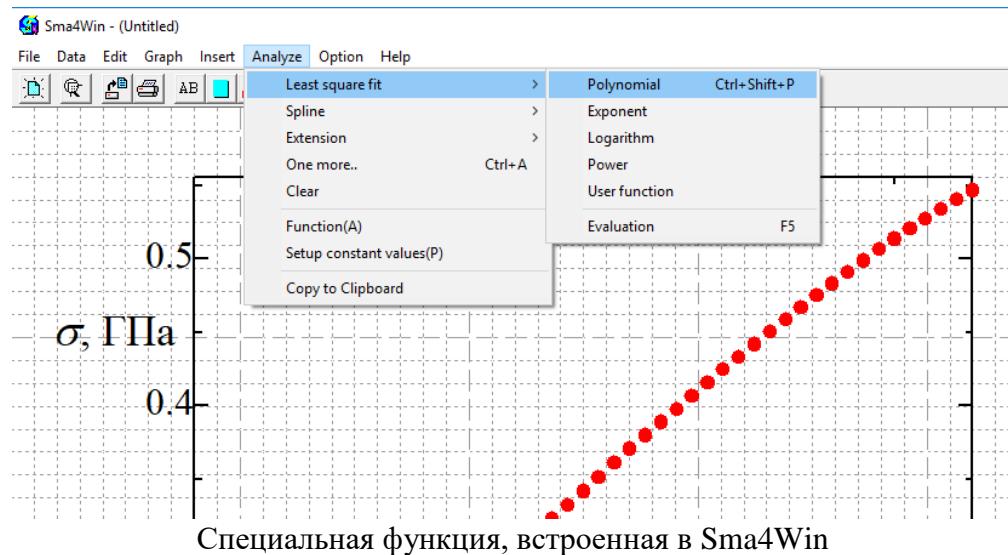
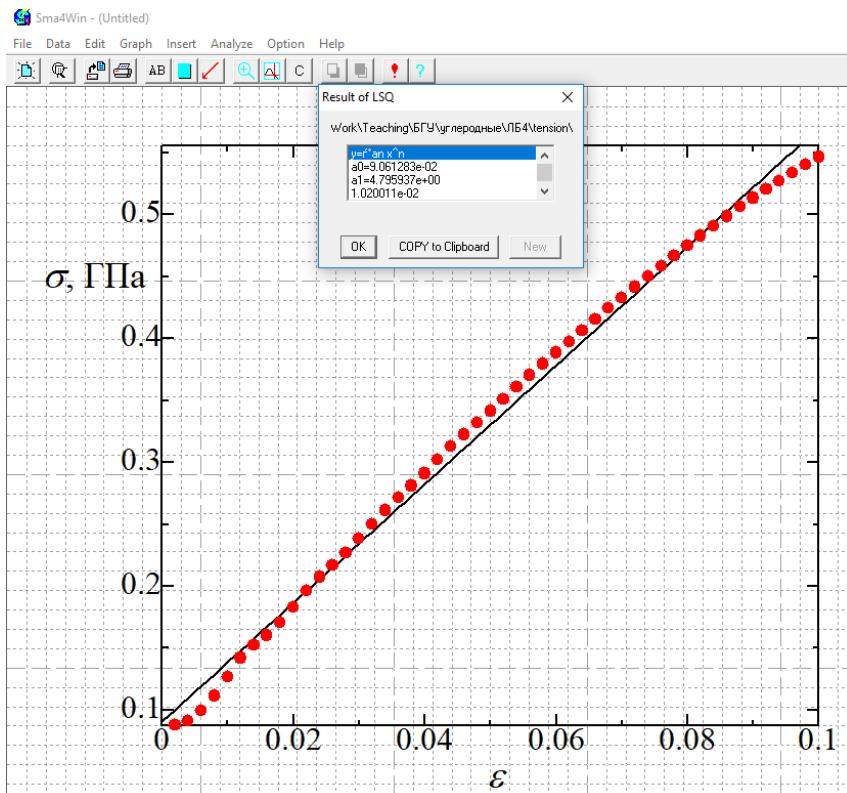
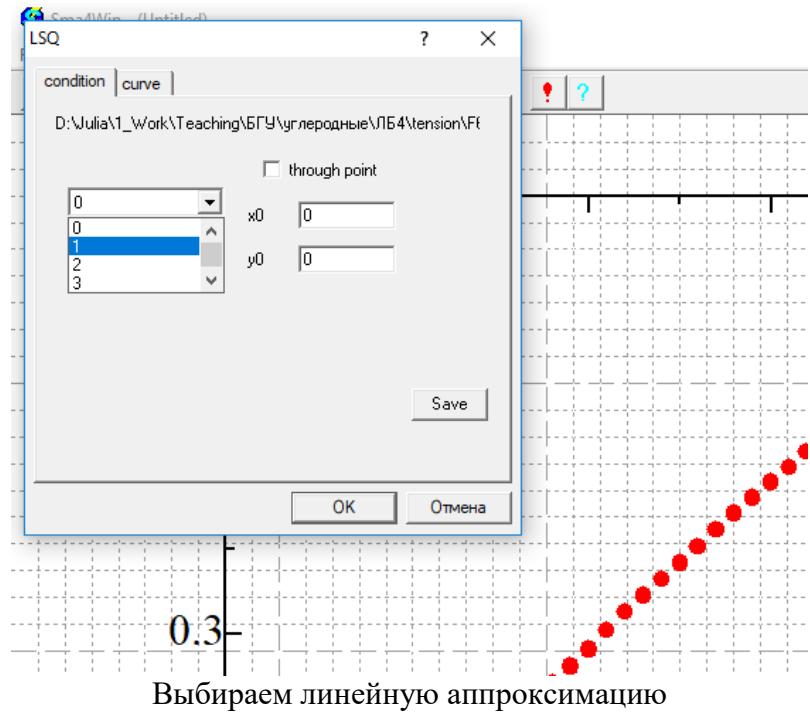


График зависимости напряжения от деформации в линейном режиме



Специальная функция, встроенная в Sma4Win



Получаем коэффициенты линейной аппроксимации, копируем их:

$y=f^{\circ}an x^n$
 $a0=9.166491e-02$
 $a1=4.765571e+00$
 $1.072636e-02$
 $|r|=9.970900e-01$

Коэффициент $a1$ и есть модуль Юнга. **Подумайте почему так.**

Упражнение 3.

Соберите все данные, полученные по вариантам в одну таблицу и постройте

- график зависимости критического напряжения от диаметра нанотрубки.
- график зависимости модуля Юнга от диаметра нанотрубки.

Сформулируйте вывод о проделанной работе:

– проанализируйте как происходил процесс деформации нанотрубки, например, какие структурные изменения соответствовали изменению хода кривой напряжение-деформация;

- проанализируйте какие факторы влияют на механические характеристики УНТ.

Вопросы к лабораторной работе:

1. Какие геометрические характеристики УНТ влияют на ее свойства?
2. Какие виды деформации может выдерживать нанотрубка?
3. Как определяют модуль Юнга нанотрубки и что он характеризует?
4. От чего может зависеть величина модуля Юнга? Почему в разных работах получают разные значения?
5. Почему до сих пор сложно проводить эксперименты по растяжению нанотрубок?
6. Что может происходить при сжатии нанотрубок?
7. Что такое «трикотажеподобный механизм разрыва»?
8. Можно ли сгибать и скручивать УНТ и к каким изменениям в свойствах это может привести?
9. Вдоль какого направления легче всего схлопнуть нанотрубку?

Литература:

1. Я
2. Boris I. Yakobson and Phaedon Avouris. Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. In: M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris (Eds.): Carbon Nanotubes, Topics Appl. Phys. 80, 287–327 (2001)
3. Елецкий
4. A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yanilos, M. M. J. Treacy, Phys. Rev. B 58, 14013 (1998)
5. M. M. J. Treacy, Ebbesen, T. W., J. M. Gibson, Nature 381, 678 (1996)
6. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, J. Computer-Aided Materials Design 3, 173 (1996)
7. N. G. Chopra, L. X. Benedict, V. H. Crespi, M. L. Cohen, S. G. Louie, A. Zettl, Nature 377, 135 (1995)
8. Yu, M., O. Lourie, M. Dyer, K. Moloni, T. Kelly, R. S. Ruoff, Science 287, 637 (2000)
9. B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. 76, 2511 (1996)
10. B. I. Yakobson, M. P. Campbell, C. J. Brabec, J. Bernholc, Comput. Mater. Sci. 8, 341 (1997)