

Влияние механических напряжений на коэффициент теплового расширения заполимеризованной сталенаполненной эпоксидной смолы

© А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков, А.А. Капралов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: glazov.holo@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакция 30 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 28 октября 2024 г.

Принята к публикации 30 октября 2024 г.

Экспериментально показано, что стандартная теория термоупругости не может описать зависимость возбуждаемых лазером акустических колебаний от напряжения в эпоксидном композите с проводящим наполнителем. Для объяснения полученных данных использовалась теоретическая модель термоупругости, учитывающая тепловое возмущение нестационарных дефектных состояний с релаксацией. Предложенная модель учитывает также изменение давления электронного газа вследствие возбуждения дефектов в металлах. Показано, что динамический коэффициент теплового расширения в данном материале определяется прежде всего проводящим компонентом.

Ключевые слова: термоупругость, ультразвук, эпоксидные композиты, механические напряжения.

DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59594.6409PA

Лазерные ультразвуковые (ЛУ) методы с успехом используются для диагностики материалов с неоднородной микроструктурой, в том числе композиционных и аддитивных материалов [1–3]. Разнообразие лазерных фотоакустических методов позволяет анализировать различные оптические, тепловые и упругие свойства материалов. Анализ основан на знаниях о процессах преобразования различных форм энергии в облучаемом образце и формировании соответствующего ЛУ-сигнала. Однако теоретические модели фотоакустических процессов, хотя и хорошо согласуются с результатами измерений для идеальных твердых тел, часто не могут объяснить поведение сигнала от образцов с неоднородной нано- и микроструктурой. Например, несоответствие результатов теоретического анализа в рамках классической термодинамики и экспериментальных данных проявляется при исследовании лазерной генерации ультразвука в образцах с механическими напряжениями [4]. При этом было установлено, что основное влияние на ЛУ-сигнал деформации оказывают благодаря зависимости именно термоупругой связи от напряжений [5]. В неупорядоченных материалах часто приходится учитывать релаксационные процессы в их дефектных подсистемах [6–8].

В этой работе мы изучили взаимосвязь между ЛУ-сигналами и механическим напряжением в полимерном композитном материале, используя пример модельной задачи с известным распределением напряжений. Объектом исследования были параллелепипеды из сталенаполненной эпоксидной композиции Loctite® 3473 размером $5.0 \times 5.7 \times 6.7$ mm с отверстием в центре диаметром 0.9 mm и глубиной 0.4 mm. Отвержденная композиция, согласно спецификации, обладает следующими

свойствами: модуль Юнга $E = 5.0$ GPa, прочность на сжатие 60 MPa, температуропроводность 0.003 cm²/s, коэффициент теплового расширения (КТР) $120 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹ при температуре выше 24°C. ЛУ-изображения были получены при сканировании сфокусированным (диаметром ~ 20 μm) модулированным лазерным лучом по поверхности образца с одновременным сжатием образца параллельно поверхности. Средняя мощность излучения с длиной волны 532 nm на поверхности объекта составляла 10 mW. Сигнал регистрировался пьезоэлектрическим датчиком с тыльной стороны образца на частоте модуляции 101 KHz. Разрешение в эксперименте определялось диаметром лазерного пятна на поверхности, так как длина тепловой волны равнялась 1 μm и была значительно меньше.

Распределение напряжений вблизи отверстия при одноосном нагружении известно и в полярных координатах определяется решением задачи Кирша [9]

$$\sigma = P - P \frac{2a^2}{r^2} \cos 2\varphi, \quad (1)$$

где P — приложенная нагрузка, r — расстояние от центра отверстия, полярный угол φ отсчитывается от направления приложения нагрузки, а a — радиус отверстия.

Изображения областей исследуемых образцов вокруг отверстий под действием внешней одноосной нагрузки, полученные методом лазерной ультразвуковой сканирующей микроскопии, представлены на рис. 1. Сигнал имеет две составляющие, которые могут быть представлены в виде амплитуды и фазы. Амплитуда сигнала, в отличие от фазы, зависит от поверхностного поглощения

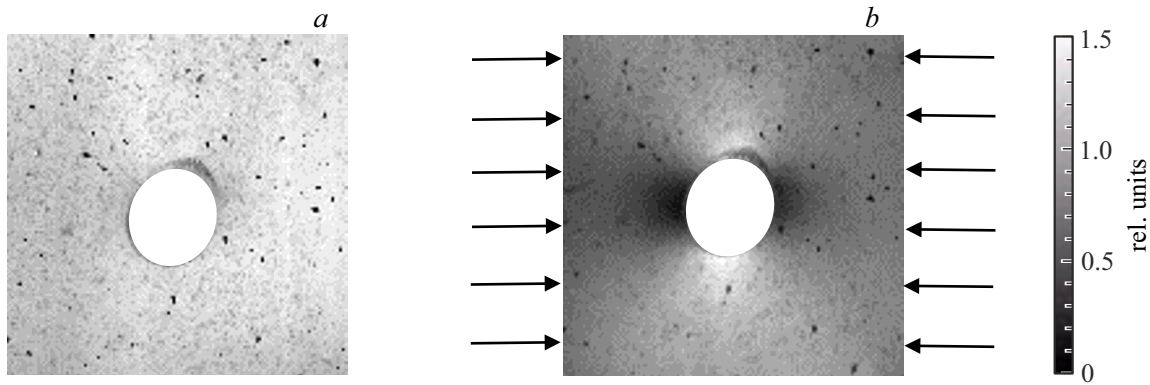


Рис. 1. ЛУ-изображение для свободного образца (а) и образца под давлением 10 МПа (b). Размер изображений 2.6×2.6 mm.

лазерного излучения, поэтому на амплитудном изображении видно большое количество мелких включений. Фаза сигнала больше зависит от объемных свойств образца. Вследствие малой теплопроводности толщина приповерхностного слоя, определяющего поведение сигнала, составляла порядка $1\text{--}2\ \mu\text{m}$. Как амплитудные, так и фазовые изображения демонстрируют изменение сигнала при приложении нагрузки, характерное для решения задачи Кирша (уравнение (1)). Так как тепловая генерация акустических волн в твердом теле определяется коэффициентом термоупругой связи, то ЛУ-сигнал в целом пропорционален КТР материала α , и при слабой зависимости КТР от напряжений сигнал можно записать в линейном приближении как

$$S(r, \varphi) = \frac{\alpha(\sigma)}{\alpha_0} S_0 = (1 + b\sigma(r, \varphi)) S_0, \quad (2)$$

где S_0 — сигнал в отсутствие напряжений, b — коэффициент линейной зависимости, α_0 — КТР в отсутствие напряжений.

На рис. 2 показано поведение амплитуды сигнала вдоль окружности при $r = 0.56$ mm для свободного образца и под нагрузкой и вдоль радиуса при $\varphi = 0^\circ$ и $\varphi = 90^\circ$ под нагрузкой 10 МПа. Распределение сигнала для одноосно нагруженного образца вокруг отверстия близко к теоретическому распределению, поэтому из распределения экспериментального сигнала $S(r, \varphi)$ можно найти коэффициент b . В данном случае $b = -32 \pm 5\ \text{GPa}^{-1}$. Знак минус означает, что сигнал увеличивается в области сжатия и уменьшается при растяжении.

Согласно термодинамической теории зависимость КТР от напряжений [10]

$$\alpha(\sigma) = \alpha_0 - \frac{1}{E^2} \frac{\partial E}{\partial T} \sigma, \quad (3)$$

где E — модуль Юнга для недеформированного материала, T — температура образца. Сравнивая с уравнением (2), получаем $b = -E^{-2} \alpha_0^{-1} \partial E / \partial T$. Подставляя приведенные выше данные для исследуемого композита

с учетом оценки $\partial E / \partial T \sim -0.05\ \text{GPa/K}$ [11], получим $b \sim +15\ \text{GPa}^{-1}$. Положительность коэффициента b никак не соответствует данным нашего эксперимента.

Ранее anomalous поведение КТР в ЛУ-экспериментах было обнаружено нами в металлах и керамике [12,13]. В обоих случаях значение коэффициента b было на несколько порядков больше рассчитанного по формуле (3), а для металлов b оказался отрицательным. Для объяснения этих эффектов была предложена теория термоупругой генерации акустических колебаний в реальных твердых телах с наличием достаточного количества дефектов [14]. Предлагаемый подход основан на концепциях медленной динамики. Известно, что присутствие мезомасштабных неоднородностей структуры в материалах со сложной структурой приводит к существенному влиянию на их упругие свойства [15,16], которые не могут быть объяснены в рамках обычной теории упругости. Для их описания необходимо учитывать присутствие в них релаксационных процессов различной природы [17–19]. Для определения деформаций, возникающих в проводящих материалах в процессе релаксации, необходимо учитывать также изменение состояния электронной подсистемы. Колебания в дефектной подсистеме проводника могут привести к изменению электронного давления [20]. В целом, коэффициент b определяется релаксационной динамикой дефектов диэлектрического и проводящего компонентов. Нами было показано, что в случае возбуждения переменным лазерным излучением коэффициент b для диэлектрического компонента определяется выражением

$$b_d = -\frac{1}{\alpha_0 E^2} \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{n_d \tau_d}{\tau_{d0}} \frac{\Omega_d^2}{k_B T} \frac{1}{1 + i\omega \tau_d}, \quad (4)$$

где T — температура, n_d — концентрация дефектов и Ω_d — дилатационный параметр диэлектрического компонента, τ_d — время релаксации, τ_{d0} — время порядка периода колебаний атома в решетке, k_B — постоянная Больцмана, ω — циклическая частота модуляции излучения и, соответственно, частота регистрации сигнала.

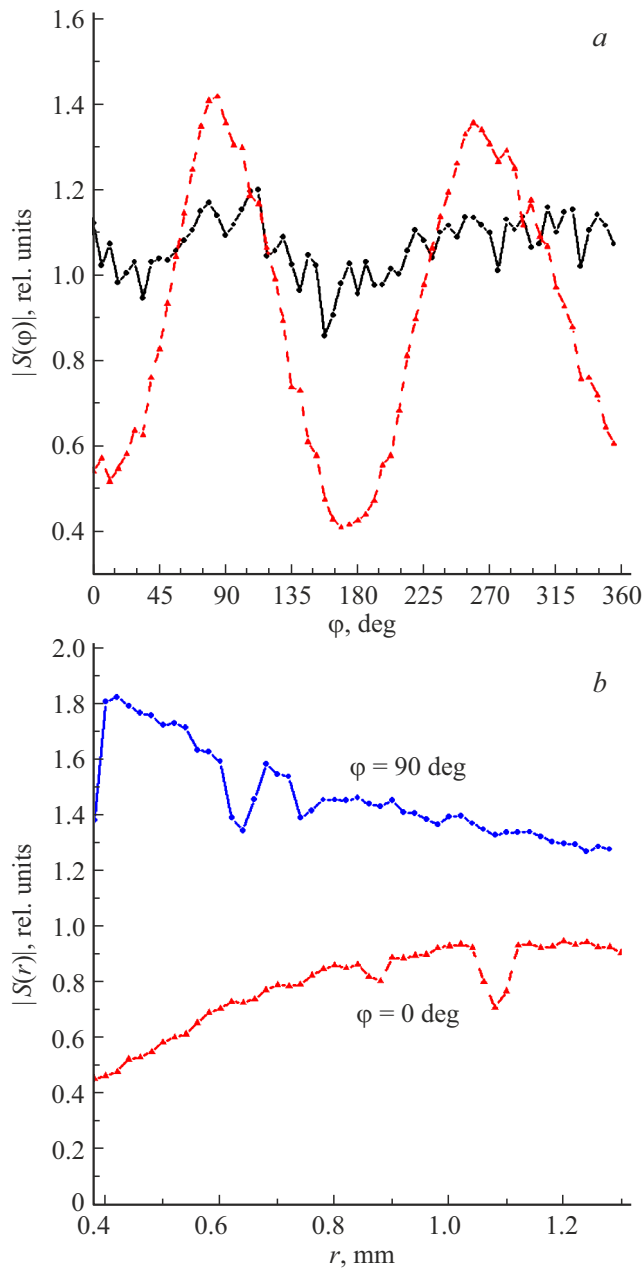


Рис. 2. Распределение амплитуды ЛУ-сигнала около отверстия. (а) Распределение вдоль окружности радиусом 0.56 mm. Сплошная черная линия — образец без внешней нагрузки, красная пунктирная кривая — образец под давлением 10 МПа. (б) Распределение вдоль радиуса под углами 0° и 90°.

Для проводящих материалов добавляется член, соответствующий возбуждению электронов на дефектах проводящего компонента

$$b_c = -\frac{1}{\alpha_0 E^2} \frac{\partial E}{\partial T} + \frac{n_c \tau_c}{\tau_{c0}} \frac{1}{1 + i\omega\tau_c} \left(\Omega_c - N_d N_V \frac{E_F}{K} \right), \quad (5)$$

где K — модуль всестороннего сжатия, E_F — энергия Ферми, N_d — количество атомов в дефекте, N_V —

валентность, n_c , Ω_c , τ_c и τ_{c0} параметры аналогичные параметрам в формуле 4, но для проводящего компонента,

КТР и ЛУ-сигнал для диэлектрических материалов увеличиваются с увеличением растягивающего напряжения, тогда как для металлов они могут уменьшаться при $N_d N_V E_F / K > \Omega$. Для композитных материалов с металлическими компонентами зависимость ЛУ-сигнала от напряжений должна описываться средним значением b , в которое входит и b_c , и b_d . Однако отрицательное экспериментальное значение b показывает, что основной вклад вносит член, соответствующий возбуждению электронов на дефектах проводящего компонента [15].

В заключение в работе исследовано поведение ЛУ-сигналов вблизи отверстия в напряженном композитном материале. Теоретический анализ показывает, что термодинамический подход к термоупругости недостаточен для объяснения полученных экспериментальных данных о зависимости термоупруго генерируемого ультразвука от напряжения. Возможной причиной аномального поведения ЛУ-сигналов является возбуждение и релаксация нестационарных дефектных состояний, в первую очередь в проводящем компоненте. При этом проводящий компонент в сталепополненном эпоксидном композите вносит основной вклад в эту зависимость за счет изменения давления электронного газа при возбуждении квазисвязанных электронов.

Лазерный метод генерации ультразвуковых колебаний в сочетании со сверлением отверстий может быть использован для оценки механических напряжений в композитных материалах со сложной структурой.

Финансирование работы

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-00716, <https://rscf.ru/project/24-19-00716/>.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Millon, A. Vanhoye, A.F. Obaton, J.-D. Penot. *Weld. World* **62**, 653 (2018). DOI:10.1007/s40194-018-0567-9
- [2] I. Pelivanov, Ł. Ambroziński, A. Khomenko, E.G. Koricho, G.L. Cloud, M. Haq, M. O'Donnell. *Photoacoustics* **4**, 2, 55 (2016). DOI: 0.1016/j.pacs.2016.05.002
- [3] Y. Zhan, H. Xu, W. Du, C. Liu. *Ultrasonics* **115**, 106466 (2021). DOI: 10.1016/j.ultras.2021.106466
- [4] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков, *Письма в ЖТФ* **45**, 17, 51 (2019). DOI: 10.21883/PJTF.2019.17.48226.17892
- [5] A.L. Glazov, K.L. Muratikov. *J. Appl. Phys.* **131**, 245104 (2022). DOI: 10.1063/5.0088327
- [6] M.C. Remillieux, R.A. Guyer, C. Payan, T.J. Ulrich. *Phys. Rev. Lett.* **116**, 115501 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevLett.116.115501

- [7] M. Lott, M.C. Remillieux, V. Garnier, P.-Y. Le Bas, T.J. Ulrich, C. Payan. *Phys. Rev. Mater.* **1**, 023603 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevMaterials.1.023603.
- [8] M. Scalerandi, C. Mechri, M. Bentahar, A. Di Bella, A.S. Gliozzi, M. Tortello. *Phys. Rev. Appl.* **12**, 044002 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.044002
- [9] S. Timoshenko, J.N. Goodier. *Theory of elasticity*. McGraw-Hill, N.Y. (1951). P. 78.
- [10] A.K. Wong, R. Jones, J.G. Sparrow. *J. Chem. Phys. Sol.* **48**, 749 (1987). DOI: 10.1016/0022-3697(87)90071-0
- [11] <https://threebond-europe.com/wp-content/uploads/2021/10/Tech-News-No.-95.pdf>
- [12] A.L. Glazov, K.L. Muratikov. *J. Phys. Conf. Ser.* **1697**, 012186 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012186
- [13] A.L. Glazov, K.L. Muratikov. *Phys. Rev. B* **105**, 214104 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.214104
- [14] А.Л. Глазов, К.Л. Муратиков, *ФТТ* **63**, 5, 588 (2021). DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59594.6409PA
- [15] J.Y. Yoritomo, R.L. Weaver. *Phys. Rev. E* **102**, 012901 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevE.102.012901
- [16] J. Kober, A. Kruisova, M. Scalerandi. *Appl. Sci.* **11**, 8631 (2021). DOI: 10.3390/app11188631
- [17] P. Johnson, A. Sutin. *J. Acoust. Soc. Am.* **117**, 124 (2005). DOI: 10.1121/1.1823351
- [18] C.K.C. Lieou, E.G. Daub, R.A. Guyer, P.A. Johnson. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **122**, 6998 (2017). DOI: 10.1002/2017JB014498
- [19] J.Y. Yoritomo, R.L. Weaver. *Phys. Rev. E* **101**, 012901 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevE.101.012901
- [20] A.L. Glazov, K.L. Muratikov. *J. Appl. Phys.* **128**, 095106 (2020). DOI: 10.1063/5.0013308

Редактор Е.Ю. Флегонтова