

05;12

Применение метода ядерного квадрупольного резонанса для измерения напряжения в системе матрица–наполнитель в композиционных материалах

© Н.Е. Айнбиндер, А.С. Ажеганов, В.П. Бегишев, Н.К. Шестакова

Пермский государственный университет

Поступило в Редакцию 16 декабря 1996 г.

В работе установлена количественная связь между сдвигом частоты ядерного квадрупольного резонанса наполнителя и величиной напряжения в системе матрица–наполнитель в композиционных материалах. Измерены частоты резонанса ^{63}Cu в образцах эпоксидной смолы, наполненной порошком закиси меди. Определены величины напряжений в смоле и их зависимости от температуры и внешнего давления.

Для исследования механического взаимодействия между разнородными по тепловым и упругим свойствам связующим и наполнителем в композиционных материалах могут быть использованы модельные образцы, наполненные порошком кристаллического вещества. Кристаллы наполнителя должны содержать квадрупольные ядра, на которых возможно наблюдение сигналов ядерного квадрупольного резонанса. В экспериментах, проведенных с эпоксидными смолами, были обнаружены и измерены сдвиги частоты резонанса наполнителя при отверждении смолы [1], сжатии, растяжении и нагреве образцов [2,3]. В данном сообщении показана связь между изменением частоты ядерного квадрупольного резонанса порошкового наполнителя и величиной напряжений в полимерной матрице.

Для исследований была взята эпоксидная смола ЭД-10, отвержденная полиэтиленполиамином и наполненная порошком закиси меди (Cu_2O) в концентрации C_l от 0.016 до 0.34 долей объема. Выбор закиси меди обусловлен тем, что эти кристаллы имеют кубическую структуру и при тепловом расширении и равномерном всестороннем сжатии ведут себя

как изотропные тела. Частота резонанса ^{63}Cu в Cu_2O при 293 К равна 26012 кГц и монотонно понижается с ростом температуры. Барическая зависимость частоты $\nu(p)$ линейна в диапазоне давлений до сотен мегапаскалей. Испытания образцов были проведены при изотропных воздействиях: гидростатическом сжатии и равномерном нагреве (охлаждении). Методика проведения экспериментов и используемая аппаратура подробно описаны в [3].

При исследовании температурной зависимости сдвига частоты ядерного квадрупольного резонанса наполнителя образцы наполненного полимера одновременно с контрольным образцом (чистый порошок закиси меди) подвергались нагреву в масляной ванне. Ванна разогревалась до 423 К, затем медленно охлаждалась. В диапазоне температур 393–293 К с шагом в 10 К измерены разности частот $\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_0$ для Cu_2O в полимерном ν_i и контрольном ν_0 образцах. Пример полученных зависимостей $\Delta\nu_i(T)$ показан на рисунке. В диапазоне 293–373 К, соответствующем застекленному состоянию смолы, величина $\Delta\nu_i(T)$ линейно увеличивается с понижением температуры.

Всестороннее сжатие образцов проводилось в камере высокого давления, заполненной маслом и термостатированной при $T_0 = 293$ К. Частоты ν_i ядер ^{63}Cu в наполнителе были измерены в диапазоне внешних давлений p_e от 0 до 49.03 МПа. Наблюдалась линейная зависимость ν_i от давления на образец. Был найден сдвиг резонансной частоты кристаллов закиси меди $\nu_i(p_e, T_0)$ в образце, сжатом давлением p_e , относительно частоты свободных кристаллов $\nu_0(p = 0, T_0)$ при той же температуре:

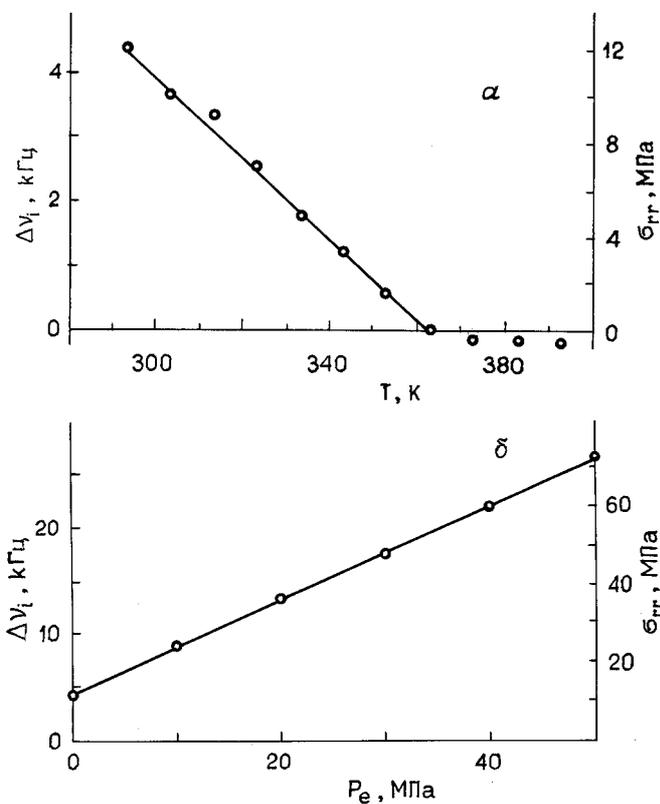
$$\Delta\nu_i(p_e) = \nu_i(p_e, T_0) - \nu_0(p = 0, T_0). \quad (1)$$

Значения $\Delta\nu_i(p_e)$ для образца с $C_i = 0.34$ приведены на рисунке.

В экспериментах наблюдалась явная зависимость величин сдвигов частоты от концентрации C_i наполнителя. С ростом концентрации крутизна наклона зависимостей $\Delta\nu_i(p_e)$ и $\Delta\nu_i(T)$ монотонно уменьшается.

Сдвиг частоты $\Delta\nu_i$ вызван давлением p_i полимера на поверхность частиц наполнителя. Поскольку в эксперименте сигнал наблюдается от всего объема образца и регистрируется средний сдвиг частоты сигнала, находим осредненную по всем кристаллам наполнителя величину давления p_i :

$$p_i = \Delta\nu_i(p_e, T) / (\partial\nu / \partial p)_T, \quad (2)$$



Зависимости сдвига частоты ядерного квадрупольного резонанса $\Delta\nu_i$ и внутреннего напряжения σ от температуры T (а) и от внешнего давления p_e (б) для образца с концентрацией наполнителя $C_i = 34$ вес.%. Сплошная линия — расчет.

где $(\partial\nu/\partial p)_T = 0.369 \pm 0.002$ кГц/МПа — барический коэффициент частоты ядерного квадрупольного резонанса ^{63}Cu в Cu_2O [3], определенный в условиях гидростатического сжатия кристалла. На рисунке ось давлений сопоставлена с осью частот в соответствии с соотношением (2).

Проведем расчет величины напряжений в полимерной матрице. В качестве механической модели наполненного полимера возьмем гомо-

генную изотропную линейно-упругую среду с равномерно распределенными в ее объеме изотропными линейно-упругими сферическими включениями. Аналогичные модели рассматривались в [4,5]. Пусть данная среда гидростатически сжата давлением p_e при отсутствии температурного градиента в ней. В силу изотропности модели и внешних воздействий частицы наполнителя должны испытывать равномерное всестороннее сжатие давлением p_i , численно равным нормальной к поверхности частицы компоненте тензора напряжений в полимерной матрице.

За исходное ненапряженное состояние примем состояние полимера при температуре стеклования T_g . В сферических координатах, совмещенных с центром шарообразной частицы наполнителя, радиальная и тангенциальные компоненты тензора напряжения в полимерной матрице у поверхности частицы наполнителя:

$$\sigma_{rr(i)} = -\frac{(1 - C_i)(\alpha_i - \alpha)(T - T_g) + (\chi + 3/4\mu)\sigma_{rr(e)}}{\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + 3/4\mu}, \quad (3)$$

$$\sigma_{\theta\theta(i)} = \sigma_{\varphi\varphi(i)} = -[(1 + 2C_i)\sigma_{rr(i)} - 3\sigma_{rr(e)}]/2(1 - C_i), \quad (4)$$

где $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_p$ — коэффициент теплового объемного расширения; $\chi = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$ — коэффициент объемной сжимаемости; μ — модуль сдвига полимерного материала; α_i и χ_i — соответствующие коэффициенты материала наполнителя; $\sigma_{rr(e)} = -p_e$ — напряжение на внешней поверхности образца.

Рассчитанные по (3) зависимости $\sigma_{rr}(T)$ и $\sigma_{rr}(p_e)$ при $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\chi = 0.224 \text{ ГПа}^{-1}$, $\mu = 1.27 \text{ ГПа}$ [7]; $\alpha_i = 0.06 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\chi_i = 0.0198 \text{ ГПа}^{-1}$ [8], $T_g = 363 \text{ K}$ и концентрации наполнителя $C_i = 0.34$ показаны на рисунке сплошной линией.

Оказалось, что величины давления p_i , полученные из сдвигов частот, численно совпадают со значениями радиальной компоненты напряжения в полимерной матрице, вычисленной с помощью механической модели наполненного полимера. Такое же соответствие между численными значениями p_i и σ_{rr} наблюдалось для других образцов с меньшей концентрацией наполнителя.

Выводы:

1) метод ядерного квадрупольного резонанса дает возможность экспериментального измерения напряжений, возникающих в системе матрица–наполнитель в композиционных материалах;

2) относительно простая изотропная модель пригодна для прогнозирования величины напряжений при введении в полимер порошковых наполнителей.

Список литературы

- [1] *Gutowsky H.S., Bernheim R.A., Tarkow H.* // J. Polymer Sci. 1960. V. 44. N 143. P. 143–148.
- [2] *Hewitt R.R., Mazelsky B.* // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 8. P. 3386–3392.
- [3] *Ainbinder N.E., Azheganov A.S., Danilov A.V., Shestakova N.K.* // J. Molec. Struct. 1995. V. 345. P. 105–112.
- [4] *Айнбиндер Н.Е.* // Радиоспектроскопия / Перм. ун-т. Пермь, 1989. С. 103–108.
- [5] *Кристиенсен Р.* Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982. 234 с.
- [6] *Справочник по композиционным материалам. Кн. 1* / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. 488 с.
- [7] *Физические величины. Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.