

Определение сил сцепления в многослойных материалах с помощью лазерного адгезиметра

© В.А. Лебедев, Б.И. Спесивцев

Санкт-Петербургский государственный Национальный минерально-сырьевой университет „Горный“,
199106 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: bspes1@gmail.com

(Поступило в Редакцию 29 января 2014 г.)

Показано применение лазерного адгезиметра для определения сил адгезии и когезии в многослойных материалах. Предложено объяснение полученных экспериментальных зависимостей на основе модели лазерного микровзрыва. Обосновано преимущество определения адгезии и когезии с помощью лазерного адгезиметра по сравнению с другими методами.

Введение

Одним из параметров, определяющих качество продукции из многослойных и композиционных материалов, является адгезия. Поэтому важно уметь оперативно определять этот параметр, не прерывая процесса получения материала, в широком диапазоне сил адгезии и температур. В мире разработано большое число способов и устройств для определения адгезии. Для определения небольших величин адгезии предложены способы: липкой ленты, центрифуги, ультразвуковой вибрации, газового и жидкостного пузыря [1].

Для определения больших величин адгезии применяются способы: протягивание нагруженной иглы [2], испытание на срез [3], нормального отрыва [3], штифтов [4].

Большое число патентов по определению адгезии, выданных в мире к настоящему времени, посвящено в основном улучшению этих способов.

К недостаткам практически всех известных способов можно отнести:

- необходимость длительной специальной подготовки образцов,
- разрушение при измерении либо всего образца, либо значительной доли его площади,
- невозможность определять адгезию между отдельными слоями в многослойных материалах.

Использование лазерного излучения для определения адгезии пленок впервые упоминается в работах [5–8].

На рис. 1 показана принципиальная схема лазерного адгезиметра (ЛА), разработанного в [9,10], на основе модели лазерного микровзрыва, развитой в работах [11,12].

Лазерный луч от импульсного лазера 1, с длительностью импульса $t_i = 30 \cdot 10^{-9}$ s проходит через диафрагму 2. Далее лазерный луч расщепляется на два на светоделительной прозрачной пластине 3. Отраженный луч, который по мощности составлял примерно 10% от первоначального, попадает на измеритель энергии 4. Блок стандартных светофильтров 5 обеспечивает изменение интенсивности падающего на образец излучения в широких пределах. Основной луч через безаберрационную линзу 6 воздействует на испытуемый образец 8,

который закреплен таким образом, что прозрачная по отношению к длине волны генерации лазера подложка (основа) 7 обращена к лазеру.

Теория

В общем случае поглощенная энергия лазерного импульса распределяется по следующим каналам.

1. Нагрев области поглощения, образование и расширение плазменного облака и поглощение света этим облаком.
2. Термодиффузия тепла.
3. Переизлучение плазменного облака.
4. Химические реакции.
5. Энергия движения волн сжатия.

По модели лазерного микровзрыва, развитой в работах [11,12], для импульсов наносекундного диапазона длительности основными каналами распределения энергии являются каналы 1 и 5, а для лазерного адгезиметра основную роль играет канал 1.

Отсюда следует, что в точке поглощающего материала, в которой фокусируется короткий лазерный импульс, образуется плазменно-газовый пузырь, газ в котором нагрет до нескольких тысяч градусов. Этот пузырь расширяется и как сферический или цилиндрический поршень воздействует на окружающую среду. Границы применимости этой модели к лазерному импульсу определяются следующими условиями: E — энергия лазерного импульса меньше или равна 1 кДж, объемная плотность E/V в области выделения энергии равна 10 кДж/см^3 ,

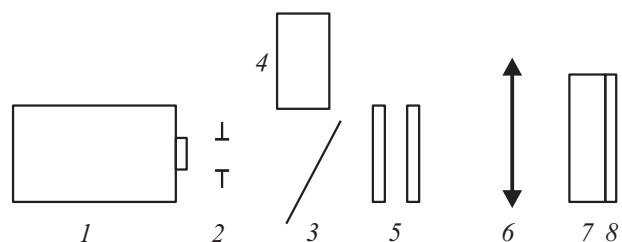


Рис. 1. Принципиальная схема лазерного адгезиметра.

объем области меньше 0.1 cm^3 , длительность лазерного импульса меньше $1 \mu\text{s}$.

В лазерном адгезиметре плазменно-газовый пузырь образуется на границе двух слоев. Картина разрушения на границе слоев имеет много общего с разрушением прозрачных материалов при лазерном пробое. И в том, и другом случае разрушение начинается, когда давление в пузыре становится больше предельной прочности среды на разрыв P_a [13,14]. Однако в случае многослойного материала прочность склейки между слоями, как правило, намного меньше прочности слоев, поэтому трещина развивается между склеивающим слоем и слоем материала, образуя характерную картину в виде диска.

Для оценки зависимости площади отслоенного покрытия от величины плотности мощности W лазерного импульса с определенными допущениями можно использовать результаты решения гидродинамической задачи о поглощении светового излучения и определении пространственно-временного распределения параметров плазменной области вокруг области поглощения, приведенные в работах [11,12].

На рис. 2 показано, как можно было бы определить величину радиуса отслоенной области $R1$ по зависимости радиуса R/R_0 плазменного пузыря от плотности мощности лазерного импульса $W, \text{J/cm}^2$ для гипотетического материала, состоящего из двух слоев кварца. При этом лазерное излучение полностью поглощается на границе этих слоев в области с радиусом R_0 . Трещина возникает между слоями при достижении давления в

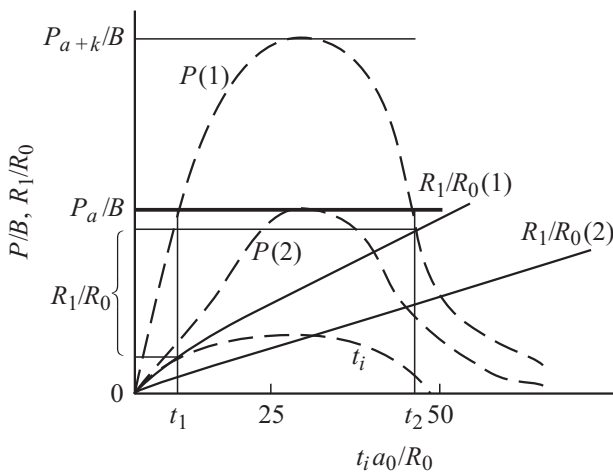


Рис. 2. Зависимость безразмерных параметров плазменной области от безразмерного времени $\tau = t_i a_0 / R_0$ для кварца [11]: P/B — зависимость безразмерного давления внутри плазменной области, $B = 1000 \text{ MPa}$, R/R_0 — зависимость безразмерного радиуса плазменной области, R_0 — радиус лазерного луча в области поглощающего слоя, $R1$ — радиус отслоившейся области при давлении $P(1)$, a_0 — начальная скорость звука в кварце — 5400 m/s , $P(1)$ — график безразмерного давления внутри плазменной области при облучении лазерным импульсом с плотностью энергии W_1 , $P(2)$ — при W_2 , t_i — схематично показана длительность импульса (в обоих случаях — 10 ns) в безразмерном времени.

плазменно-газовом пузыре величины $P_a \text{ N/m}^2$, имеющей размерность силы, которую надо приложить к соседним слоям, чтобы их отделить друг от друга. Для нашего гипотетического материала радиус $R1 \approx 0$ для лазерного импульса с плотностью энергии W_2 , так как давление в пузыре $P(2)/B$ в максимуме равно величине P_a/B (горизонтальная линия) [11]. Следовательно, при достижении этой величины плотности энергии W начинается отслаивание, и тем самым эта величина является характеристикой адгезии между слоями. При больших значениях W_1 величина отслоенной области быстро увеличивается. В момент времени t_1 отслаивание начинается, а в t_2 — заканчивается. В этом случае $R1$ равно разности радиусов пузыря в эти моменты времени.

В реальных материалах, поскольку прочность склейки между слоями, как правило, намного меньше прочности слоев, пузырь имеет не сферическую форму, а цилиндрическую с высотой h и площадью основания S_a . Поэтому зависимость площади отслоенного слоя S_a от плотности энергии лазерного импульса, выраженная через $R1$, имеет вид

$$S_a = [4/3\pi(R1)^3]/h. \quad (1)$$

При достижении $P(1)$ величины P_{a+k}/B начинается отбивание слоя. Разность $W_{a+k} - W_a$ характеризует его прочность (когезию).

В соответствии со сказанным выше разрушение материала, выражающееся в виде трещин, происходит в момент времени $t = t_i/2$ и характеризуется плотностью энергии W_a , при которой давление внутри расширяющегося плазменно-газового пузыря достигает некоторой, характерной для каждого материала величины P_a , характеризующей силу, которую необходимо приложить, чтобы оторвать друг от друга соседние слои материала.

Эксперимент

Экспериментальным обоснованием возможности определения адгезии при воздействии короткого лазерного импульса на границу покрытия и подложки является график, показанный на рис. 3 [15,16]. На этом рисунке показана зависимость доли твердых продуктов разрушения покрытия от длительности лазерного импульса (M — масса твердых продуктов отбитого слоя, M_0 — масса слоя до облучения лазерным импульсом). Эксперимент проводился с использованием нескольких лазеров, излучение которых имело одинаковый коэффициент поглощения, условия фокусировки и энергию импульса, но разную длительность импульса. Как видно из рисунка, при длительностях лазерного импульса 10^{-8} s доля твердой фазы в отбитом покрытии достигает 96%, т.е. в парогазовый пузырь переходит только 4% отбиваемого слоя. Следовательно, большая часть энергии лазерного импульса идет на генерацию давления в расширяющемся плазменном пузыре, что обосновывает применение выбранной модели.

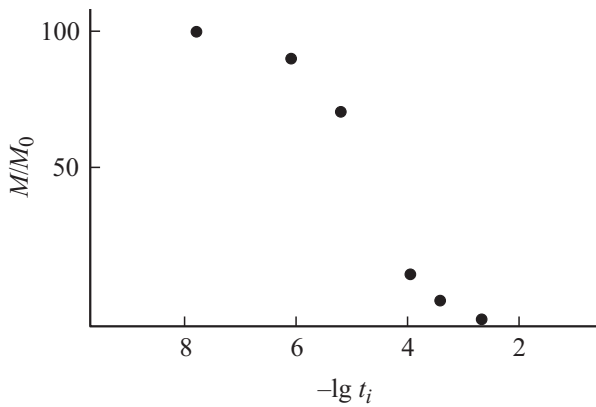


Рис. 3. Зависимость доли твердых веществ M/M_0 в отбитом слое от логарифма длительности лазерного импульса $\lg t_i$ для материала стекло + черная типографская краска.

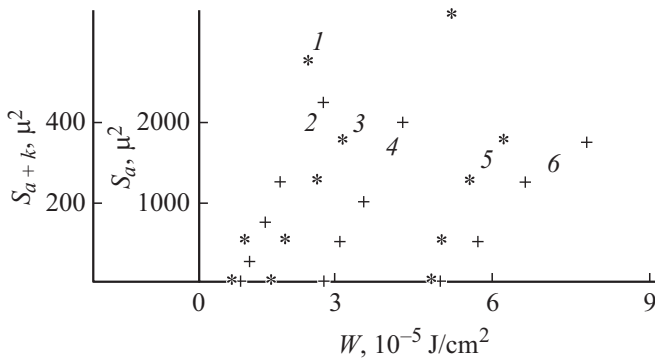


Рис. 4. Экспериментальное определение адгезии магнитного слоя к подложке и его когезии в дискетах для ЭВМ: 1, 3, 5 — зависимость площади отслоенного покрытия S_a от плотности энергии лазерного импульса; 2, 4, 6 — зависимость площади отбитого покрытия S_{a+k} от плотности энергии лазерного импульса. 1 (*) и 2 (+) — ES 5486 (Болгария), 3 (*) и 4 (+) — Parle (США), 5 (*) и 6 (+) — ГМД-130 (Россия).

Другим обоснованием является тот факт, что площадь отслоенного покрытия гораздо больше (в десятки раз), чем площадь сечения лазерного луча, т.е. воздействие на покрытие оказывает волна сжатия, генерируемая в окружающей среду плазменно-газовым пузырем.

На рис. 4 показано экспериментальное определение площади отслоенных S_a - и отбитых S_{a+k} -слоев в зависимости от плотности энергии W лазерного импульса для дискет ГМД-130 (Россия), Parle (США) и Diskett ES 5486 (Болгария). Дискеты хорошо отвечают условиям, предъявляемым к гипотетическому материалу. На полимерную подложку наносится слой из того же полимера, содержащий большую концентрацию окисла железа. Тем самым материал получается практически однородным по своим гидродинамическим свойствам (величинам B и k , характеризующих среду в уравнении Тэта [11]).

Как следует из рис. 2, точки пересечения графиков зависимости площади отслоенного покрытия S_a и зависимости площади отбитого покрытия S_{a+k} от плотности

энергии лазерного импульса с осью абсцисс на рис. 4 дают плотности энергии лазерных импульсов W_a и W_{a+k} , которые характеризуют силы адгезии P_a и когезии P_{a+k} .

Величины плотностей энергий лазерного импульса, характеризующие адгезию магнитного слоя к подложке, определенные по рис. 4, имеют следующие значения:

$$W_a (\text{США}) = (1.7 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ J/cm}^2,$$

$$W_a (\text{ГМД-130}) = (5.3 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ J/cm}^2,$$

$$W_a (\text{Болг.}) = (0.8 \pm 0.1) \cdot 10^5 \text{ J/cm}^2.$$

Расчет величин плотностей энергии, характеризующих когезию магнитного слоя, проводился по формуле

$$W_k = W_{a+k} - W_a, \quad (2)$$

$$\begin{aligned} W_k &= [(2.8 \pm 0.2) - (1.7 \pm 0.1)] 10^5 \text{ J/cm}^2 = \\ &= (1.1 \pm 0.3) 10^5 \text{ J/cm}^2 \quad (\text{США}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_k &= [(5.3 \pm 0.2) - (5.3 \pm 0.2)] 10^5 \text{ J/cm}^2 = \\ &= (0 \pm 0.4) 10^5 \text{ J/cm}^2 \quad (\text{ГМД-130}), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_k &= [(0.9 \pm 0.1) - (0.8 \pm 0.1)] 10^5 \text{ J/cm}^2 = \\ &= (0.1 \pm 0.2) 10^5 \text{ J/cm}^2 \quad (\text{ES 5486}). \end{aligned}$$

Как видно из полученных данных, максимальной силой адгезии обладает дискета ГМД-130, однако наиболее однородным по механической прочности материалом является дискета Parle (США). У этой дискеты силы адгезии и когезии близки по величине, в то время как сила когезии у дискет ГМД-130 и ES 5486 близки к нулю. По-видимому, с этим различием в прочности магнитного слоя, связано различие в способности сохранять записанную информацию. Таким образом, способность сохранять информацию у дискеты Parle (США) гораздо выше, чем у дискет ГМД-130 и ES 5486. Этим же методом определялась адгезия между слоями в авиапен-таксном стекле ПУЛ 222 в относительных единицах

$$W_a(C1/P1) = W_a(C2/P1) = 0.013 \pm 0.002,$$

$$W_a(C2/P2) = W_a(C3/P2) = 1.0 \pm 0.2,$$

где $W_a(C1/P1)$ и $W_a(C2/P2)$ — величины, характеризующие силы адгезии между стеклянными слоями $C1$ и $C2$ и слоем полимера $P1$; $W_a(C2/P2)$ и $W_a(C3/P2)$ — величины, характеризующие силы адгезии между стеклянными слоями $C2$ и $C3$ и слоем полимера $P2$. Для всех измеренных образцов величина адгезии первого полимерного слоя к верхнему и нижнему стеклянным слоям одинаковая, но значительно отличается от адгезии второго полимерного слоя к стеклянным, что свидетельствует о различной функциональной роли этих слоев.

Для определения абсолютных величин адгезии P_a и когезии P_{a+k} , необходимо решить гидродинамическую

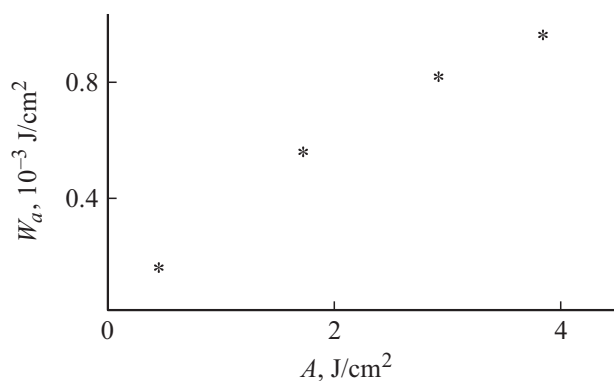


Рис. 5. Зависимость плотности энергии лазерного импульса начала расслоения (W_a) от адгезионной прочности (A) композиционных материалов [13,14].

задачу [11] для этих материалов или построить экспериментальные калибровочные графики, как это показано на рис. 5.

На рис. 5 (по оси ординат) отложена величина минимальной плотности энергии лазерного импульса, при которой начинается расслоение W_a , а (по оси абсцисс) адгезионная прочность композиционных материалов A . Адгезионная прочность определялась по стандартной методике — методом отрыва липкой ленты. Использовались следующие материалы: лавсановая пленка+черная типографская краска, лавсановая пленка с адгезионным подслоем + черная типографская краска, стекло+черная типографская краска, копировальная пленка.

Как видно из рис. 5, наблюдается хорошая корреляция между величиной W_a , характеризующей адгезию в лазерном методе, и величиной A , характеризующей адгезию при определении стандартным методом.

Выводы

1. Картина разрушения на границе слоев имеет много общего с разрушением прозрачных материалов при лазерном пробое. И в том, и другом случае разрушение начинается, когда давление в пузыре становится больше предельной прочности среды на разрыв [13,14]. Однако в случае многослойного материала прочность склейки между слоями, как правило, намного меньше прочности слоев, поэтому трещина развивается между склеиваемым слоем и слоем материала, образуя характерную картину в виде диска.

2. Оптимальная длительность импульса (10^{-8} – 10^{-9}) с. При этом большая часть энергии лазерного импульса идет на генерацию давления в расширяющемся плазменном пузыре.

3. Для определения абсолютных величин адгезии P_a и когезии P_{a+k} , необходимо решить гидродинамическую задачу [11] или строить экспериментальные калибровочные графики.

4. Численные оценки величины P_a на основе модели лазерного микровзрыва [11] связаны с рядом трудностей:

необходимостью определения параметров B и k в уравнении состояния среды Тэта для вещества, из которого изготовлены слои, в учете различной плотности слоев и ряда других параметров многослойного материала.

5. На практике целесообразно использовать лазерный метод для определения адгезии и когезии материалов по отношению к адгезии и когезии их эталонного образца.

6. Лазерный метод определения адгезии близок к методам газового и жидкостного пузыря. Но если последние методы удается использовать для определения только небольших величин адгезии, то лазерный метод позволяет определять любые по величине значения адгезии, при этом не нужно готовить специальным образом образцы.

7. На рис. 6 показан лабораторный вариант ЛА, разработанный на основе лазера ОГМ-20, для определения адгезии между слоями в многослойных пленочных материалах и синтетических бумагах.

Разработанный ЛА обладает рядом достоинств по сравнению с приборами аналогичного назначения:

- ЛА позволяет измерять адгезию между слоями без материального взаимодействия с ними на расстоянии до 1 м за время меньше 10^{-7} с, при этом радиус области взаимодействия может быть меньше 1 мм.

- ЛА может измерять адгезию и когезию в любом диапазоне сил сцепления и температуры, имеющим практическое значение.

- ЛА может измерять адгезию между слоями триплексов и пентаксов в авиа- и автопромышленности послойно.

- ЛА может работать в режиме отбраковки продукции как по адгезии, так и по когезии, не разрушая при этом испытуемый материал.

- ЛА может определять адгезию рулонных материалов в процессе производства, не останавливая производящей их машины.

Адгезия и когезия измеряются в относительных единицах по отношению к эталонному образцу.

Возникающее при использовании ЛА ограничение, состоящее в том, что хотя бы один из слоев должен быть

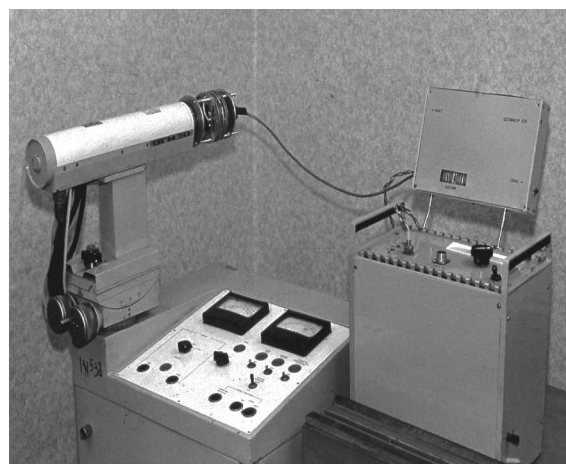


Рис. 6. Лабораторный вариант ЛА на основе лазера ОГМ-20.

прозрачен для его излучения, в большинстве случаев снимается в связи с наличием лазеров, генерирующих в разных спектральных диапазонах.

Перечисленные достоинства ЛА позволяют использовать его при производстве многослойных стекол в авто- и авиапромышленности, оптического волокна, диэлектрических и металлических покрытий в оптической промышленности, аудио- и видеопленок, дисков для ЭВМ, красок и полимерных покрытий в автомобильной и полиграфической промышленности.

При соответствующей доработке ЛА можно использовать для экспресс-анализа адгезии покрытий в трубах нефтегазовой отрасли и теплоэнергетики. Такой анализ можно делать непосредственно перед установкой трубы, что позволит выявить брак и тем самым значительно уменьшит риск преждевременного разрушения бракованного покрытия.

В заключение хотим выразить признательность проф. Э.Л. Акиму за плодотворные обсуждения и стимулирующий интерес к работе, а также В.А. Миловидову за участие в реализации адгезиметра для композиционных материалов.

Список литературы

- [1] Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий. М.: Наука, 1974. С. 113.
- [2] Weaver C., Benjamin P. // Measurement of adhesion of thin films. Proc. of the Soc., 1960. A 254. N 1277. P. 163–176.
- [3] Корчмар Э. Напыление металлов, керамики, пластмасс. М. Машиностроение, 1966.
- [4] Пашенных А.М. ЖПХ. 1965. Т. 38. № 5. С. 1181–1183.
- [5] Stephens A.W., Vossen J.L. // J. Vac. Sci. Technol. (USA). 1976. Vol. 13. N 1. P. 38–39.
- [6] Vossen J.L. // Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings, PA. USA. 1976. 123 p.
- [7] Claus R.O. // J. Optical Engineering. 1980. Vol. 19. N 4. P. 590.
- [8] Tan S.I. // IBM Tech. Disclosure Bull. 1983. Vol. 26. N 7A. P. 3439-3441.
- [9] Аким Э.Л., Спесивцев Б.И., Хвостова Н.О., Сердюков В.А., Малкин А.Л. // А.С. 1 280 498 (СССР). 1986. № 48.
- [10] Аким Э.Л., Спесивцев Б.И., Хвостова Н.О., Сердюков В.А., Миловидов В.Н. // А.С. 1 603 984 (СССР). 1990.
- [11] Грибин С.В., Спесивцев Б.И. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 5. С. 71–77.
- [12] Gribin S., Spesivtsev B., Assaoul V. et al. // Proc. 27th Annual Boulder Damage Symposium, USA SPIE. 1995. Vol. 2714. P. 229–237.
- [13] Паринюв С.Т., Руссов В.М. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1989. Вып. 53. № 3. С. 470–473.
- [14] Колдунов М.Ф., Маненков А.А., Покотило И.Л. // Квант. электрон. 2002. Т. 32. № 4. С. 335–340.
- [15] Spesivtsev B.I. // Тез. междунар. конф. „Polymers’89“, Варна, 1989. С. 119.
- [16] Аким Э.Л., Спесивцев Б.И., Сердюков В.В., Хвостова Н.О., Миловидов В.А. // Журн. химия древесины. 1989. № 1. С. 44–51.