

УДК 541.64:543.422.25:539.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ УПРУГИХ И ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ¹

© 2004 г. А. С. Ажеганов*, В. П. Бегишев*, Д. А. Горинов*, С. Н. Лысенко**, И. Н. Шардаков***, Н. К. Шестакова***

*Пермский государственный университет
614990 Пермь, ул. Букирева, 15

**Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614990 Пермь, ул. Ленина, 13а

***Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

****Пермская государственная сельскохозяйственная академия
614600 Пермь, ул. Коммунистическая, 23

Поступила в редакцию 02.12.2003 г.

Принята в печать 14.05.2004 г.

Экспериментально исследованы изменения частоты и ширины линии ЯКР наполнителя при изотропных термических и барических воздействиях на твердый композиционный материал с эпоксидной матрицей. С помощью структурной модели наполненного полимера установлена связь между параметрами линии ЯКР и напряженным состоянием матрицы. По данным ЯКР определены упругие характеристики материала исследованных образцов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Явление ЯКР наблюдается в кристаллических веществах, содержащих атомы, ядра которых обладают электрическим квадрупольным моментом. Зависимость частоты ЯКР от давления и температуры позволяет применять эти кристаллы в качестве параметрических датчиков состояния окружающей их среды.

Уже в первых экспериментах по наблюдению ЯКР в образцах из отверженной эпоксидной смолы Epon-828, наполненной порошком закиси меди, было обнаружено, что при комнатной температуре частота ЯКР ядер меди в эпоксидном образце на 5–6 кГц выше частоты ЯКР чистого порошка Cu₂O [1]. Такой сдвиг частоты соответствует давлению на поверхность кристаллов наполнителя порядка 18 МПа. При растяжении или сжатии образцов наблюдали увеличение частоты ЯКР пропорционально приложенной нагрузке

[2–4]. К изменениям частоты приводили вариации состава отверженной композиции и армирование полимера [2, 4], понижение или повышение температуры отверждения [5].

Исходя из того, что в экспериментах регистрируется скалярная величина – сдвиг частоты ЯКР, было предложено проводить испытания образцов при изотропных воздействиях: при равномерном всестороннем (гидростатическом) сжатии и при равномерном нагревании или охлаждении [6, 7]. В работах [6–9] был предложен подход к интерпретации наблюдаемых эффектов, основанный на рассмотрении процессов механического взаимодействия кристаллической частицы с окружающей ее упругой средой. Эксперименты показали [7, 8], что если в качестве наполнителей взяты порошки соединений, имеющих кристаллы с кубической решеткой, то наблюдается хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений сдвигов частот ЯКР. Такими соединениями являются, например, закись меди Cu₂O – резонанс ядер ⁶³Cu и ⁶⁵Cu, хлорат натрия NaClO₃ – ЯКР ³⁵Cl и ЯКР ³⁷Cl, бромат натрия NaBrO₃ – ЯКР ⁸¹Br.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-01-96413).

E-mail: azheganov@psu.ru (Ажеганов Александр Сергеевич).

Настоящая работа направлена на расширение методической базы экспериментального исследования свойств твердых композиционных материалов с зернистыми наполнителями. Цель работы – создание метода интерпретации данных ЯКР, позволяющего получать информацию о внутренних напряжениях и упругих характеристиках материалов.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОВЕДЕНИЯ ЯКР ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Образцы

Исследуемым материалом служил стеклюющийся полимер – эпоксидная смола ЭД-10, отверженная полиэтиленполиамином. В смолу вводили индикаторное вещество (порошок закиси меди) и наполнитель (углеродная сажа). Из полученной смеси отливали образцы в виде цилиндро-втулок диаметром 8 и высотой 20 мм. Величины объемной концентрации индикаторного вещества C_i и объемной концентрации наполнителя C_f в образцах приведены в табл. 1. На испытательной установке УИП-70М снимали дилатометрические кривые и получили значения коэффициентов теплового объемного расширения $\alpha_c = 3\alpha_{lin}$ материала образцов (табл. 1). Погрешность измерения α не превышала $\pm 0.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Образцы испытывали при двух видах внешнего воздействия: изменяли температуру при постоянном (атмосферном) давлении и варьировали величину гидростатического давления при постоянной (комнатной) температуре. Частоту и ширину линии ЯКР индикаторного вещества измеряли на автоматизированном импульсном Фурье спектрометре ЯКР [10]. Линия являлась симметричной, причем ее симметрия сохранялась при медленном изменении температуры и при нагружении образцов. За частоту ЯКР v_i принимали “центр тяжести” верхней половины линии:

$$v_i = \frac{\sum_{n=-1/2}^{1/2} v_n S(v_n)}{\sum_{n=-1/2}^{1/2} S(v_n)},$$

где $S(v_n)$ – функция формы линии, полученная дискретным Фурье преобразованием от правого крыла сигнала спинового эха; $v_{+1/2}$ и $v_{-1/2}$ – часто-

Таблица 1. Концентрации индикаторного вещества C_i и наполнителя C_f (об. доли) и коэффициент теплового объемного расширения α_c материала образцов

Образец	$C_i(\text{Cu}_2\text{O})$	$C_f(\text{сажа})$	$\alpha_c \times 10^4, \text{K}^{-1}$
0	0	0	2.15
1	0.016	0	2.14
2	0.032	0	2.12
3	0.062	0	2.03
4	0.12	0	1.75
5	0.21	0	1.60
6	0.34	0	1.21
11	0.05	0	2.1
12	0.05	0.06	1.94
13	0.05	0.12	1.70
14	0.05	0.17	1.64
15	0.05	0.22	1.52

ты, удовлетворяющие условию $S(v_{\pm 1/2}) = S(v_i)/2$. Ширину наблюдаемой линии ЯКР $2\delta v_i$ находили путем линейной аппроксимации по двум точкам, находящимся вблизи уровня $e^{-1/2}$ от высоты линии.

При проведении экспериментов использовали линию изотопа ^{63}Cu в Cu_2O . Частота ЯКР при 293 К равна 26012 кГц и с ростом температуры монотонно понижается. Барическая зависимость частоты $v(p)$ линейна в диапазоне давлений до сотен мегапаскалей. Барический коэффициент частоты, измеренный в условиях гидростатического сжатия кристаллов внешним давлением, $(\partial v / \partial p)_T = 0.369 \pm 0.002 \text{ кГц/МПа}$ [8].

Методика и результаты эксперимента при изобарическом нагревании эпоксидных образцов

При исследовании температурной зависимости частоты и ширины линии ЯКР индикаторного вещества образцы подвергали нагреванию в масляной ванне ультратермостата. В эту же ванну помещали контрольный образец, представляющий собой порошок закиси меди, смешанный с маслом и помещенный в открытую ампулу. Оба образца находились в одинаковых условиях – при одной и той же температуре и одном и том же внешнем (атмосферном) давлении.

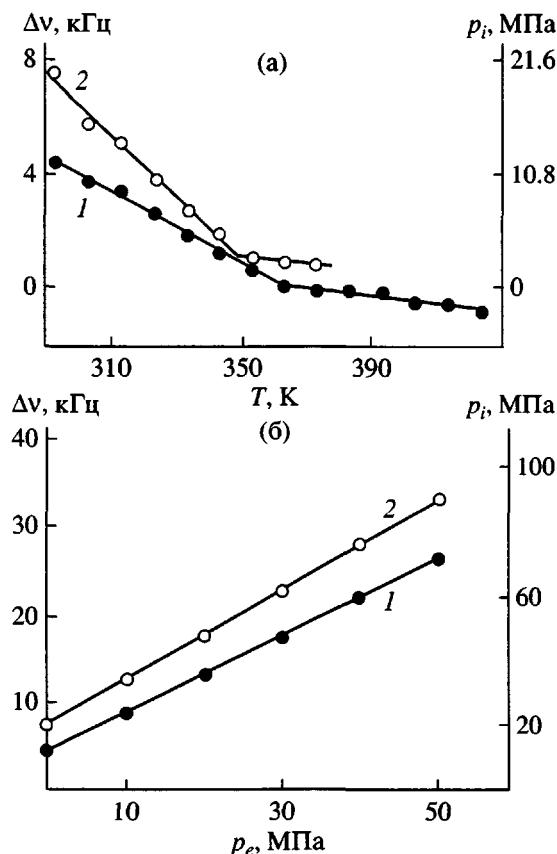


Рис. 1. Зависимости сдвига частоты ЯКР порошка закиси меди Δv и контактного давления p_i на кристаллы порошка от температуры T (а) и внешнего давления p_e на образец (б): 1 – образец смолы ЭД-10, наполненный порошком закиси меди ($C_i = 0.34$); 2 – образец, наполненный порошком закиси меди ($C_i = 0.05$) и сажей ($C_f = 0.22$).

После выдержки в течение 30 мин при 423 К образцы охлаждали до 293 К со скоростью ~20 град/ч. Последовательно устанавливались ряд фиксированных значений температуры T_n , при которых измеряли частоту $v_i(T_n)$ и $v(T_n)$ и ширину $2\delta v_i(T_n)$ и $2\delta v(T_n)$ линий ЯКР в исследуемом и контрольном образцах. Определяли величину сдвига частоты в исследуемом образце относительно контрольного:

$$\Delta v(T_n) = v_i(T_n) - v(T_n)$$

Примеры температурных зависимостей $\Delta v(T)$ показаны на рис. 1; оси частот сопоставлена ось контактного давления p_i полимера на поверхность частиц наполнителя:

$$\Delta v = (\partial v / \partial p)_T p_i$$

В диапазоне 293–353 К, соответствующем застеклованному состоянию смолы, величина контактного давления линейно увеличивается с понижением температуры и при 293 К достигает 20 МПа (табл. 2).

Полученные для каждого из образцов температурные зависимости сдвига частоты $\Delta v(T_n)$ в диапазоне 293–343 К сглаживались по методу наименьших квадратов

$$\Delta v(T) = \Delta v(T_r) - \frac{\partial(\Delta v)}{\partial T}(T - T_r),$$

где $T_r = 293$ К. Коэффициент корреляции составлял не менее 0.994 для образцов 01–06 и не менее 0.986 для образцов 11–15. Найденные значения $\partial(\Delta v)/\partial T$ и

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial T} \right) = \frac{\partial(\Delta v)/\partial T}{(\partial v/\partial p)_T},$$

сведены в табл. 2. Температурная зависимость контактного давления $(\partial p_i/\partial T)$ существенно меняется с ростом концентрации индикаторного вещества.

Методика и результаты эксперимента при равномерном всестороннем сжатии образцов внешним давлением

При исследовании зависимости частоты и ширины линии ЯКР индикаторного вещества от внешнего гидростатического давления образцы помещали в камеру высокого давления, заполненную маслом. Для создания давления и измерения его величины использовали манометр грузопоршневой МП-600. Камеру термостатировали при $T_r = 293$ К. Стабильность поддержания температуры в камере оценивали по дрейфу частоты ЯКР индикаторного вещества в отсутствие давления; температура изменялась не более, чем на 0.02 К за время эксперимента. Частоту ЯКР в образцах измеряли при давлении масла $p_e = 0$ –49.03 МПа через каждые 9.806 МПа. Повышение давления вызывает нагревание масла в камере. В связи с этим частоту ЯКР определяли спустя 15 мин после изменения давления. Сдвиг частоты v_i линии ЯКР в исследуемых образцах относительно частоты v чистого порошка Cu_2O при той же температуре $T_r = 293$ К и $p_e = 0$

$$\Delta v(T_r, p_e) = v_i(T_r, p_e) - v(T_r, p_e = 0)$$

Таблица 2. Температурные и барические зависимости сдвигов частоты ЯКР и контактного давления на кристаллы закиси меди в образцах из эпоксидной смолы в диапазоне 293–343 К

Образец	$\partial(\Delta\nu)/\partial T$, кГц/К	$\partial p_i/\partial T$, МПа/К	p_i , МПа (293 К)	$(\partial\nu_i/\partial p_e)$, кГц/МПа	$\partial p_i/\partial p_e$
1	-0.101(3)	-0.274(6)	16.8(5)	0.482(5)	1.32(2)
2	-0.098(3)	-0.266(6)	17.3(5)	0.481(4)	1.31(1)
3	-0.093(2)	-0.252(4)	16.6(3)	0.476(5)	1.30(3)
4	-0.092(4)	-0.249(8)	16.5(6)	0.468(5)	1.27(1)
5	-0.083(2)	-0.225(4)	15.3(3)	0.457(6)	1.24(2)
6	-0.064(2)	-0.173(6)	12.1(3)	0.441(6)	1.19(2)
11	-0.104(3)	-0.28(1)	19.0(4)	0.482(2)	1.31(1)
12	-0.107(6)	-0.29(2)	19.1(7)	0.490(2)	1.33(1)
13	-0.104(5)	-0.28(1)	18.6(6)	0.507(2)	1.36(1)
14	-0.109(7)	-0.30(2)	20.4(6)	0.509(4)	1.37(1)
15	-0.112(6)	-0.30(2)	19.2(7)	0.513(7)	1.39(2)

Примечание. В скобках указана среднеквадратичная погрешность, относящаяся к последней значащей цифре приведенной величины.

хорошо описывается линейной зависимостью (рис. 1)

$$\Delta\nu(T, p_e) = \nu_i(T, p_e = 0) - \nu(T, p_e = 0) + (\partial\nu_i/\partial p_e)_T p_e$$

с коэффициентом корреляции не менее 0.998. Значения барических коэффициентов частоты ЯКР $(\partial\nu_i/\partial p_e)_T$ порошка Cu_2O в образцах 01–06 и 11–15 приведены в табл. 2. Давление полимерной матрицы на частицы индикаторного вещества p_i превышает внешнее давление p_e , приложенное к образцу. Кроме того, с ростом степени наполнения образцов порошком индикаторного вещества уменьшается крутизна наклона прямых $p_i(p_e)$:

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial p_e}\right)_T = \frac{(\partial\nu_i/\partial p_e)_T}{(\partial\nu/\partial p)_T}$$

Введение наполнителя (сажи) приводит к небольшому росту значений $(\partial p_i/\partial p_e)_T$ и $(\partial p_i/\partial T)_{p_e}$.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Модель композиционного материала с зернистым наполнителем

Для интерпретации данных ЯКР использовали структурную модель среды, составленную из двух однородных, изотропных и линейно-упругих компонент – непрерывной фазы (матрицы) и сферических включений. Включения имеют одинако-

вый размер и равномерно распределены в объеме матрицы. Среда подвергается равномерному нагреванию (или охлаждению) и равномерному всестороннему сжатию внешним давлением.

Среда разделена на одинаковые сферические ячейки, содержащие по одному включению (рис. 2). При этом объемная концентрация включений определяется как

$$C_i = V_i/V_c = (R_i/R_e)^3,$$

где R_e – внешний радиус ячейки, R_i – внутренний радиус слоя матрицы и внешний радиус включения.

При малых концентрациях в силу предполагаемой линейности упругих характеристик матрицы небольшое взаимное проникновение оболо-

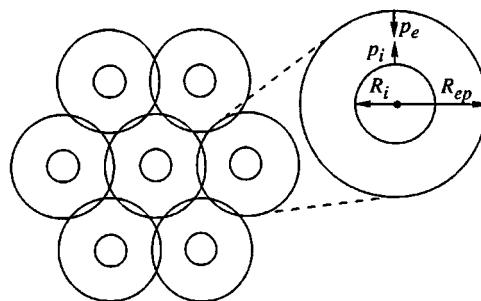


Рис. 2. Модель структуры наполненного полимерного материала с равномерно распределенными сферическими включениями.

чек соседних ячеек не должно сказываться на свойствах модели. При некоторой концентрации

$$C_{i\max} = \left(2\sqrt[3]{\frac{\pi}{3\sqrt{2}}} - 1\right)^3 \approx 0.530$$

внешняя граница одной ячейки достигает поверхности включения в соседней ячейке (рис. 2). Для данной модели это будет предельная концентрация включений. Встречающиеся на практике композиционные материалы редко содержат объемную долю зернистого наполнителя, превышающую 1/2.

Вследствие симметрии упаковки ячеек напряжения на их внешних границах одинаковы и равны напряжениям на внешних границах среды. За исходное ненапряженное состояние принято состояние ячейки при некоторой температуре T_g (в случае полимерной матрицы, T_g – температура ее стеклования) и внешнем давлении $p_e = 0$. Задача равновесия напряжений и деформаций решена в сферических координатах с началом в центре ячейки при использовании подхода к задачам такого типа, описанного в работе [11]. Выражения для радиальной и тангенциальной компонент тензора напряжений в матрице у поверхности частицы включения имеют вид

$$\sigma_{rr} = -\frac{(1 - C_i)(\alpha_i - \alpha)(T - T_g) + \left(\chi + \frac{3}{4\mu}\right)p_e}{\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + \frac{3}{4\mu}} \quad (1)$$

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\phi\phi} = \frac{(1 + 2C_i)(\alpha_i - \alpha)(T - T_g) + \left[3(\chi - \chi_i) - 2\left(\chi + \frac{3}{4\mu}\right)\right]p_e}{2\left[\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + \frac{3}{4\mu}\right]} \quad (2)$$

Здесь α и α_i – коэффициенты теплового объемного расширения, χ и χ_i – коэффициенты объемной сжимаемости матрицы и включения, C_i – объемная концентрация включений, μ – модуль сдвига материала матрицы. При $C_i \rightarrow 0$ выражения (1) и (2) переходят в выражения, приведенные в работе [6] для одиночной частицы в бесконечной упругой среде.

Из структурной модели следует, что при $T < T_g$ в матрице возникают напряжения из-за различия коэффициентов теплового расширения и модулей упругости веществ матрицы и наполнителя. К росту напряжений приводит также всестороннее сжатие образца внешним давлением. Зависимости напряжений от объемной концентрации наполнителя C_i нелинейны, причем для σ_{rr} и $\sigma_{\theta\theta}$ они имеют разный характер.

Связь нормальной к поверхности частиц компоненты напряжений в матрице со сдвигом частоты ЯКР

Изделия из композиционных материалов подвергают отжигу для снятия напряжений, вызван-

ных химической усадкой, а также напряжений, образовавшихся в процессе изготовления. Однако отжиг не позволяет устранить термоусадочные напряжения в системе матрица–наполнитель [9].

Использование в качестве наполнителей в композиционном материале порошков кристаллических веществ, содержащих квадрупольные ядра, позволяет следить за развитием напряжений в системе матрица–наполнитель. Измеряемым параметром является частота линии ЯКР, связанная с величиной внутреннего давления через барический коэффициент частоты – константу для данного кристаллического вещества [9]. В эксперименте сигнал ЯКР наблюдается от всего объема образца, при этом регистрируется средний сдвиг частоты линии ЯКР и находится осредненная по всем частицам наполнителя величина контактного давления p_i и нормальная к поверхности частиц наполнителя компонента напряжений σ_{rr} в матрице (рис. 1):

$$\sigma_{rr} = -p_i = -\frac{\Delta v}{\partial v / \partial p} \quad (3)$$

Согласно структурной модели, напряжения в матрице у поверхности частиц наполнителя не должны зависеть от их размера. Экспериментальная проверка проведена на эпоксидных образцах, содержащих различные фракции порошка хлората натрия (от 0.01 до 1 мм). Полученные значения сдвигов частоты ЯКР Δv совпали между собой в пределах погрешности эксперимента (1%).

Если используемый наполнитель не является кристаллическим и не содержит квадрупольных ядер, то может быть приготовлен модельный образец, в котором наполнитель заменен порошком индикаторного вещества. По измеренному сдвигу частоты ЯКР индикаторного вещества Δv_i определяются напряжения (σ_{rr})_{*i*} в матрице модельного образца (9) и пересчитываются на напряжения в матрице (σ_{rr})_{*f*}, содержащей нужный наполнитель:

$$(\sigma_{rr})_f = \frac{(1 - C_f)(\alpha_f - \alpha) \left[\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + \frac{3}{4\mu} \right]}{(1 - C_i)(\alpha_i - \alpha) \left[\chi_f + C_f(\chi - \chi_f) + \frac{3}{4\mu} \right]} (\sigma_{rr})_i$$

Входящие в это выражение упругие характеристики матрицы χ , μ также могут быть определены по данным ЯКР, полученным при испытаниях модельного образца. Если размеры частиц индикаторного вещества одного порядка с размерами частиц наполнителя, то индикаторное вещество может быть введено в образец вместе с наполнителем (дополнительно или путем частичной его замены) в количестве 1–2 об. %.

Кривые изменения напряжений при медленном охлаждении и нагревании образцов в отсутствие внешнего давления практически совпадают (рис. 1). Область излома кривой соответствует интервалу температур механического стеклования. Выше этой области регистрируемый сдвиг частоты ЯКР наполнителя, а, следовательно, и напряжения, близки к нулю, что соответствует равновесному состоянию системы матрица–наполнитель. Ниже области стеклования наблюдается их линейный рост, свидетельствующий о неравновесности системы. В этом отношении метод ЯКР на наполнителях подобен термомеханическому методу, который также позволяет найти

температуру, с которой начинается процесс релаксации напряжений или деформаций.

Температура механического стеклования не-наполненных образцов смолы ЭД-10 равна 357 К, образцов, наполненных сажей – 350 К. Для сравнения, температура структурного стеклования этих образцов, полученная из дилатометрических кривых, соответственно равна 363 и 367 К. Как и следовало ожидать, температура активации молекулярных движений, ответственных за процесс релаксации напряжений, оказалась несколько ниже температуры структурного стеклования смолы.

На основании данных ЯКР и дилатометрических исследований материалов с зернистыми наполнителями, с помощью структурных моделей композитов могут быть рассчитаны напряжения при использовании различных типов наполнителей. Например, в случае материала, армированного волокнами, выражения для тангенциальной $\sigma_{\phi\phi}$ и радиальной σ_{rr} компонент напряжений в связующем вблизи поверхности волокна имеют вид

$$\sigma_{\phi\phi} = \frac{(1 + C_f)(\alpha_f - \alpha)(T - T_g)}{(1 + \sigma_f)\chi_f + C_f[(1 + \sigma)\chi - (1 + \sigma_f)\chi_f] + \frac{3}{2\mu}} \quad (4)$$

$$\sigma_{rr} = \frac{(1 - C_f)(\alpha_f - \alpha)(T - T_g)}{(1 + \sigma_f)\chi_f + C_f[(1 + \sigma)\chi - (1 + \sigma_f)\chi_f] + \frac{3}{2\mu}}, \quad (5)$$

где $C_f = R_i^2/R_e^2$ – объемная концентрация волокна в материале, характеристики α_f , σ_f , χ_f относятся к волокну, α , σ , χ – к материалу матрицы. При $C_f \rightarrow 0$ выражение (5) переходит в выражение, приведенное в работе [6] для одиночного волокна в бесконечной упругой среде.

Связь между уширением линии ЯКР индикаторного вещества и напряжениями в полимерной матрице

На рис. 3 показаны формы линии ЯКР ^{63}Cu в чистом порошке закиси меди и в порошке Cu_2O , введенном в образец из эпоксидной смолы (образец 3), при 293 К. Линии имеют форму, промежуточную между гауссовой и лоренцевой. Центральную часть линии (за исключением их “кры-

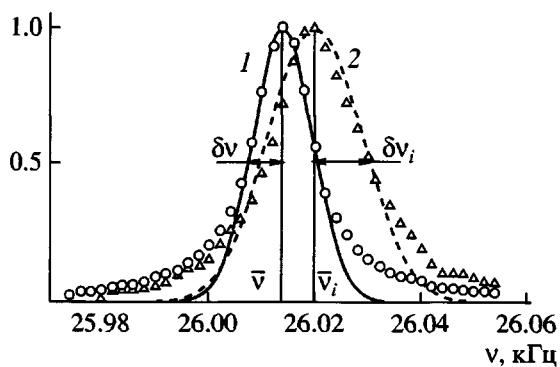


Рис. 3. Линии ЯКР чистого порошка закиси меди (1) и порошка закиси меди ($C_i = 0.062$) в образце смолы ЭД-10 ν_i (2) при 293 К.

льев") можно достаточно точно описать функциями Гаусса

$$g(\nu) = \frac{1}{\delta\nu\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\bar{\nu} - \nu)^2}{2(\delta\nu)^2}\right\}$$

$$g(\nu) = \frac{1}{\delta\nu_i\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{(\bar{\nu}_i - \nu)^2}{2(\delta\nu_i)^2}\right\}$$

Частицы порошка индикаторного вещества представляют собой кристаллики неправильной формы. Сжатие полимерной матрицы приводит к несимметричным искажениям элементов их структуры и, как следствие, к неоднородным изменениям величин компонент тензора градиента электрического поля в месте расположения резонирующих ядер. Эти изменения регистрируются в опыте как сдвиг $\Delta\nu = \bar{\nu}_i - \bar{\nu}$ и уширение $\delta\nu_s$ линии ЯКР:

$$(\delta\nu_s)^2 = (\delta\nu_i)^2 - (\delta\nu)^2, \quad (6)$$

где $\delta\nu$ и $\delta\nu_i$ – полуширина наблюдаемых линий ЯКР соответственно чистого порошка Cu_2O и порошка Cu_2O в эпоксидном образце, определенные на уровне $e^{-1/2}$ высоты.

При 293 К полуширина линий составляет $\delta\nu = 5.71 \pm 0.04$ кГц и $\delta\nu_i = 9.54 \pm 0.05$ кГц (образец 5 с концентрацией C_i порошка Cu_2O , равной 0.21). Уширение линии $\delta\nu_s = 7.6$ кГц превышает величину ее сдвига $\Delta\nu = 5.63$ кГц.

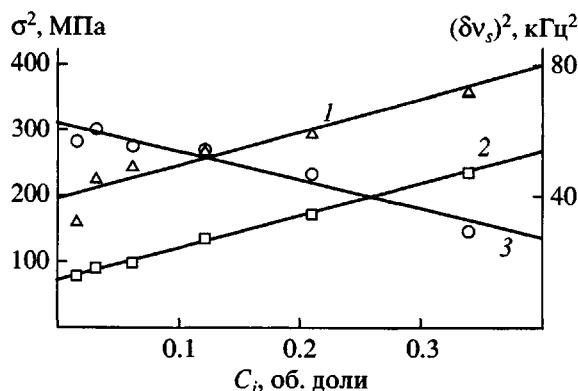


Рис. 4. Уширение линии ЯКР $(\delta\nu_s)^2$ (1), тангенциальная $\sigma_{\theta\theta}^2$ (2) и радиальная σ_{rr}^2 (3) компоненты напряжений в матрице в образцах смолы ЭД-10 с различной концентрацией индикаторного вещества C_i при 293 К.

Для выяснения связи неоднородного уширения линии ЯКР порошка индикаторного вещества с напряжениями в полимерной матрице исследована зависимость $\delta\nu_s$ от температуры и от концентрации C_i индикаторного вещества в образцах.

При отсутствии внешнего давления на образцы тангенциальные $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\phi\phi}$ (2) и нормальная σ_{rr} (1) компоненты тензора напряжений связаны между собой соотношением

$$\sigma_{\phi\phi} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{1 + 2C_i}{2(1 - C_i)}\sigma_{rr} \quad (7)$$

Измерения сдвигов частоты и ширины линий ЯКР в образцах 1–6 при 293 К показали, что с увеличением концентрации C_i возрастает как $\sigma_{\theta\theta}^2$, так и $(\delta\nu_s)^2$. Величина σ_{rr}^2 при этом уменьшается (рис. 4). Наблюдается корреляция между уширением линии ЯКР $(\delta\nu_s)^2$ кристаллов индикаторного вещества и величиной касательных к их поверхности напряжений $\sigma_{\theta\theta}^2$ в полимерной матрице:

$$(\delta\nu)^2 = (s\sigma_{\theta\theta})^2 + B,$$

где $\sigma_{\theta\theta}$ – тангенциальная компонента напряжений в матрице, определенная по величине сдвига частоты с использованием соотношений (3) и (7).

В застеклованном образце ($T < T_g$) компоненты σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$, $\sigma_{\phi\phi}$ и сдвиг линии ЯКР $\Delta\nu$ являются линейными функциями температуры. Вклад в ширину экспериментально наблюдаемой линии $\delta\nu_s$ также линейно изменяется с температурой (рис. 5).

При этом уширение линии δv_s превышает величину ее сдвига Δv . По наклону прямых $\partial(\delta v_s)/\partial T$ найдены значения коэффициента пропорциональности между δv_s и $\sigma_{\theta\theta}$:

$$\frac{\partial(\delta v_s)}{\partial \sigma_{\theta\theta}} = \frac{2(1 - C_i)}{1 - 2C_i} \frac{(\delta v/\partial p)_T}{\partial(\Delta v)/\partial T} \frac{\partial(\delta v_s)}{\partial T}$$

Коэффициенты $\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta}$ близки для всех образцов внутри серий 1–6 и 11–15. При этом явной зависимости величины $\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta}$ от концентраций C_i индикаторного вещества и C_f наполнителя не наблюдается. Средние значения коэффициентов составляют

$$\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta} = 0.37 \pm 0.04 \text{ кГц/МПа (серия 1–6)}$$

$$\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta} = 0.32 \pm 0.04 \text{ кГц/МПа (серия 11–15)}$$

Полученные значения коэффициентов $\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta}$ оказались приблизительно равными барическому коэффициенту частоты $(\delta v/\partial p)_T$ чистого порошка Cu_2O .

При $T \geq T_g$ напряжения в матрице должны полностью релаксировать. Значительный рост напряжений наблюдается только при охлаждении образцов ниже T_g . Соответственно таким же должно быть и поведение ширины линии ЯКР индикаторного вещества: при $T \geq T_g$ разность $(\delta v_s)^2 - (\delta v)^2$ должна быть близка к нулю. Однако, как показали эксперименты (рис. 5), при $T = T_g$ увеличение ширины линии имеет весьма существенную величину, причем примерно одинаковую в образцах смолы 1–6 с различной концентрацией индикаторного вещества $\delta v_s \approx 3.1 \text{ кГц}$, и в наполненных образцах 11–15 с различной концентрацией сажи $\delta v_s \approx 2.6 \text{ кГц}$.

Пересчет на величину тангенциальных напряжений

$$\sigma_{\theta\theta} = \frac{\delta v_s}{\partial(\delta v_s)/\partial \sigma_{\theta\theta}}$$

дает $\sigma_{\theta\theta} = 8.4 \text{ МПа}$ (образцы 1–6) и $\sigma_{\theta\theta} = 8.1 \text{ МПа}$ (образцы 11–16).

При дальнейшем нагревании образцов δv_s постепенно уменьшается, приближаясь по величине к δv свободных кристаллов при 403 К – температуре, при которой было проведено отверждение образцов. Можно полагать, что прилегающий к поверхности кристалла индикаторное вещество

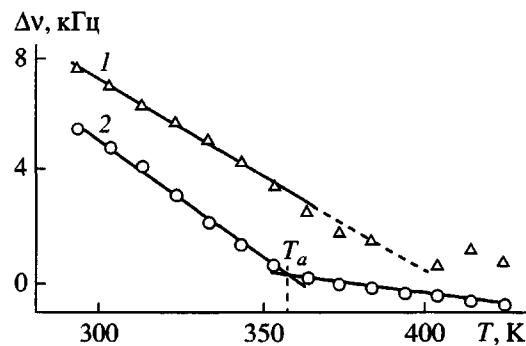


Рис. 5. Температурные зависимости вклада в ширину линии ЯКР δv_s (1) и сдвига центра линии ЯКР Δv (2) порошка закиси меди в образце смолы ЭД-10 (объемная концентрация Cu_2O в образце $C_i = 0.21$).

слой смолы не переходит в высокоэластическое состояние при $T \geq T_g$ вместе с основной массой. Напряжения в приповерхностном слое вызывают неоднородные деформации кристаллов, которые регистрируются как уширение их линии ЯКР. “Хвост” вклада в ширину линии ЯКР от напряжений в слое тянется далеко за температуру стеклования матрицы (рис. 5). Это свидетельствует о значительном ограничении в подвижности молекул в граничном слое полимера [12].

Независимость ширины линии ЯКР от концентрации индикаторного вещества при $T > T_g$ указывает на то, что толщина слоя значительно меньше расстояния между частицами. В тонком сферическом слое радиальная компонента напряжений (1) много меньше тангенциальной (2), однако небольшой отрицательный наклон температурных зависимостей сдвига частоты $\Delta v(T)$ при $T > T_g$ (рис. 1) можно отнести на счет давления, оказываемого этим слоем на кристаллы индикаторного вещества.

Определение упругих характеристик материала образцов по данным ЯКР индикаторного вещества

С помощью сферической модели могут быть найдены значения упругих характеристик материала матрицы непосредственно по температурной и барической зависимостям контактного давления на кристаллы введенного индикаторного вещества. При дифференцировании выражения (1) по p_e и по T получаются два уравнения, соот-

Таблица 3. Упругие характеристики отверженной эпоксидной смолы в образцах 1–6, полученные по данным ЯКР в диапазоне 293–343 К

Образец	C_i	$\chi, \text{ ГПа}^{-1}$	$\mu, \text{ ГПа}$	$E, \text{ ГПа}$	σ
1	0.016	0.254	1.03	2.84	0.379
2	0.032	0.261	1.02	2.81	0.378
3	0.062	0.260	1.01	2.78	0.379
4	0.12	0.245	1.09	2.99	0.378
5	0.21	0.241	1.09	3.01	0.379
6	0.34	0.255	1.08	2.96	0.374
Среднее		0.253(7)	1.05(3)	2.90(9)	0.378(2)

ветствующие двум экспериментам – варьированию внешнего давления и температуры:

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial p_e}\right)_T = \frac{\chi + \frac{3}{4\mu}}{\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + \frac{3}{4\mu}}$$

$$\left(\frac{\partial p_i}{\partial T}\right)_{p_e} = \frac{(1 - C_i)(\alpha_i - \alpha)}{\chi_i + C_i(\chi - \chi_i) + \frac{3}{4\mu}}$$

Их совместное решение относительно χ и μ дает

$$\chi = (\alpha_i - \alpha) \frac{\partial p_i / \partial p_e - 1}{\partial p_i / \partial T} + \chi_i \quad (8)$$

$$\mu = \frac{3}{4} \frac{1}{(\alpha_i - \alpha) \frac{1 - C_i(\partial p_i / \partial p_e)}{\partial p_i / \partial T} - \chi_i}, \quad (9)$$

где α_i – коэффициент теплового объемного расширения, χ_i – коэффициент объемной сжимаемости, C_i – объемная концентрация индикаторного вещества.

Величины модуля Юнга E и коэффициента Пуассона σ находятся из выражений [11]

$$E = \frac{3}{\chi/3 + 1/\mu} \quad (10)$$

$$\sigma = \frac{E}{2\mu} - 1 \quad (11)$$

Образцы 1–6 готовили по одной технологии, они различаются между собой только концентра-

цией введенного индикаторного вещества, и, следовательно, упругие характеристики эпоксидной матрицы должны быть одинаковы во всех образцах. Значения упругих модулей, полученные путем подстановки экспериментальных данных (табл. 2) в выражения (8)–(11), приведены в табл. 3. Величина коэффициента теплового объемного расширения смолы в диапазоне 293–343 К принята равной $\alpha = 2.15 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ (табл. 1). Для кристаллов Cu_2O взяты значения $\alpha_i = 0.06 \times 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ [13], $\chi_i = 0.0198 \text{ ГПа}^{-1}$ [14]. Видно, что величины χ , μ , E , σ совпадают, с точностью до погрешности, для всех образцов.

Выше 360 К смола находится в высокоэластическом состоянии, и из данных ЯКР невозможно получить сведения об ее упругих характеристиках, поскольку величина наблюдаемого сдвига частоты близка к погрешности эксперимента (рис. 1).

Материалом образцов 11–15 (табл. 1) является отверженная смола, наполненная сажей. Размер кристалликов закиси меди ($d = 10$ –20 мкм) по крайней мере на порядок больше, чем размер частиц сажи. Поэтому можно считать, что окружением каждой частицы индикатора является слой однородного материала, эффективные упругие характеристики которого зависят от степени наполнения C_f . Величины коэффициента объемной сжимаемости χ_c , модуля сдвига μ_c , модуля Юнга E_c , коэффициента Пуассона σ_c материала образцов 11–15, найденные после подстановки в выражения (8)–(11) экспериментальных значений $\partial p_i / \partial p_e$, $\partial p_i / \partial T$ и α_c из табл. 1 и 2, показаны на рис. 6 (индекс “ c ” означает, что данная характеристика относится к наполненной смоле в отличие

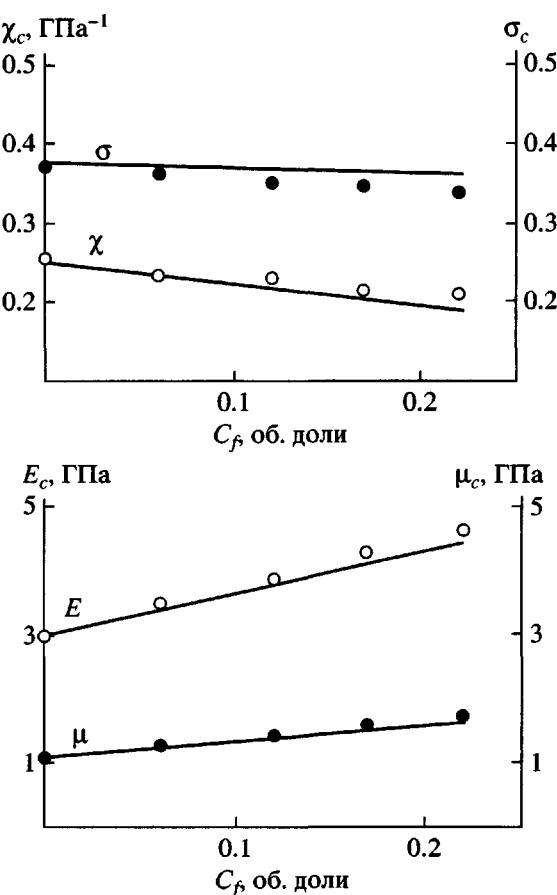


Рис. 6. Упругие характеристики E , μ , χ , и σ отверженной эпоксидной смолы ЭД-10, наполненной сажей с концентрацией C_f .

от обозначения характеристик чистой смолы, которые записаны без индекса). Видно, что модуль сдвига и модуль Юнга наполненной смолы возрастают, коэффициент объемной сжимаемости и коэффициент Пуассона, напротив, падают с увеличением степени наполнения.

Для проверки экспериментальных результатов сделан расчет концентрационных зависимостей упругих характеристик наполненной смолы [15, 16]

$$\chi_c = \chi - \frac{C_f \left(\chi + \frac{3}{4\mu} \right) (\chi - \chi_f)}{\chi_f + C_f (\chi - \chi_f) + \frac{3}{4\mu}} \quad (12)$$

$$\mu_c = \mu \left[1 - C_f \frac{15(1-\sigma)(\mu - \mu_f)}{\mu(7-5\sigma) + 2\mu_f(4-5\sigma)} \right] \quad (13)$$

В качестве α , χ , μ , σ чистой смолы взяты значения, полученные для образца 11, не содержащего наполнителя, для наполнителя (сажи) приняты значения $\alpha_f = 0.198 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\chi_f = 0.031 \text{ ГПа}^{-1}$ [13]. Выражения (12) и (13) были написаны в приближении малых концентраций наполнителя, тем не менее расчетные кривые (рис. 6) согласуются с экспериментальными значениями χ_c , μ_c , E_c и σ_c материала образцов, найденными на основе данных ЯКР.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что используемая модель достаточно хорошо описывает температурную и барическую зависимости частоты линии ЯКР кристаллов индикаторного вещества, внедренных в исследуемый материал.

ВЫВОДЫ

С помощью структурной модели материала с зернистым наполнителем проведена интерпретация экспериментально наблюдаемых сдвигов частоты линии ЯКР индикаторного вещества в образцах эпоксидной смолы. Предлагаемая модель является достаточно хорошим приближением для описания зависимостей $\Delta v_i(p)$ и $\Delta v_i(T)$ при изотропных барическом и температурном воздействиях на образцы.

Метод ЯКР дает исключительную возможность экспериментального определения напряжений в системе матрица–наполнитель в композиционном материале. Интерпретация экспериментальных данных с помощью структурной модели среды со сферическими включениями позволила установить связь изменений параметров спектра ЯКР с составляющими напряжений в матрице на поверхности частиц индикаторного вещества: сдвигом частоты Δv – с радиальной компонентой напряжения σ_{rr} , увеличение ширины линии δv_i – с тангенциальной компонентой $\sigma_{\theta\theta}$. Используя модели сред с другими видами включений можно пересчитать величину измеренных напряжений на случаи использования различных типов наполнителей.

Соответствие свойств модели и реального композиционного материала дает возможность использовать ее для определения упругих характеристик композита по данным ЯКР. Испытания по двум видам изотропного воздействия – равно-

мерному нагреванию и равномерному всестороннему сжатию образца достаточны для определения как объемных, так и линейных упругих характеристик материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gutowsky H.S., Bernheim R.A., Tarkow H. // J. Polym. Sci. 1960. V. 44. № 143. P. 143.
2. Hewitt R.R., Mazelsky B. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 8. P. 3386.
3. Айнбиндер Н.Е., Манжура Ю.И., Светлов Ю.Г // Физика твердого тела. 1974. Т. 16. № 2. С. 597.
4. Matzkanin G.A // Proc. 14 Symp. on Nondestruct. Eval. San Antonio, Texas, 1983. S.1. P. 270.
5. Ермолов К.В., Тарасов В.П., Ерофеев Л.Н., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1715.
6. Айнбиндер Н.Е. // Радиоспектроскопия: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь: Пермский гос. ун-т, 1989. Вып. 19. С. 103.
7. Ажеганов А.С., Айнбиндер Н.Е. // Радиоспектроскопия: Межвуз. сб. науч. тр. Пермь: Пермский гос. ун-т, 1990. Вып. 20. С. 116.
8. Ainbinder N.E., Azheganov A.C., Danilov A.V., Shestakova N.K. // J. Molec. Struct. 1995. V. 345. P. 105.
9. Айнбиндер Н.Е., Ажеганов А.С., Бегишев В.П., Шестакова Н.К. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 9. С. 14.
10. Ажеганов А.С., Батяев И.М., Волгина Г.А., Гордеев А.Д., Данилов А.В., Кетов А.И., Кибрук Г.Е., Ким А.С., Осиненко А.Н., Поляков А.Ю., Разумов В.В. // Приборы и техника эксперимента. 1986. № 5. С. 238.
11. Ландau Л.Д., Лившиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1965.
12. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980.
13. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
14. Birch F. // Phys. Rev. 1947. V. 71. № 11. P. 809.
15. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. М.: Мир, 1982.
16. Релаксационные явления в полимерах / Под ред. Бартенева Г.М., Зеленева Ю.В. Л.: Химия, 1972.

A Nuclear Quadrupole Resonance Study of the Elastic and Thermal Properties of Solid Composite Materials

A. S. Azheganov*, V. P. Begishev*, D. A. Gorinov*, S. N. Lysenko**,
I. N. Shardakov***, and N. K. Shestakova****

*Perm State University,
ul. Bukireva 15, Perm, 614990 Russia

**Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13a, Perm, 614990 Russia

***Institute of Mechanics of Continua, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

**** Perm State Academy of Agriculture,
ul. Kommunisticheskaya 23, Perm, 614600 Russia

Abstract—Changes in the NQR (nuclear quadrupole resonance) frequency and linewidth of a filler upon isotropic heat and pressure impacts on a solid composite material with an epoxy matrix were experimentally studied. Using a structural model of a filled polymer, a relationship was established between NQR line parameters and the stressed state of the matrix. The elastic properties of the material of the composite specimens were determined from NQR data.

Сдано в набор 21.05.2004 г.

Офсетная печать

Усл. печ. л. 22.0

Подписано к печати 29.07.2004 г.

Усл. кр.-отт. 6.5 тыс.

Тираж 289 экз.

Формат бумаги 60 × 88^{1/8}

Уч.-изд. л. 24.3

Бум. л. 12.0

Зак. 8597

Учредители: Российская академия наук,
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Адрес издателя: 117997 Москва, Профсоюзная ул., 90

Оригинал-макет подготовлен МАИК "Наука/Интерпериодика"

Отпечатано в ППП "Типография "Наука", 121099 Москва, Шубинский пер., 6