

РАДИОФИЗИКА, ЭЛЕКТРОНИКА, АКУСТИКА

Лазерный оптико-акустический метод измерения объемной концентрации эпоксидной смолы в углепластиковых композитахА. А. Карабутов,^{1, а} Ю. Г. Соколовская^{2, б}¹ *Международный учебно-научный лазерный центр МГУ имени М. В. Ломоносова. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 62.*² *Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.*

Статья поступила 05.03.2018, принята к публикации 10.04.2018.

Предложен и реализован лазерный оптико-акустический метод, позволяющий определять объемную концентрацию полимерного связующего и углеродного наполнителя в углепластиковых композитных материалах. Исследовались композиты, изготовленные методом вакуумной инфузии. Измерены объемные концентрации эпоксидной матрицы для серии углепластиковых образцов. Показано, что в полученных образцах имеются области с избытком и с недостатком эпоксидной смолы. Разработанная методика может быть использована как для тестирования контрольных образцов, так и для контроля реальных композитных конструкций.

Ключевые слова: лазерно-ультразвуковой метод, оптико-акустический эффект, фазовая скорость, продольные акустические волны, углепластики.

УДК: 534.22, 53.082.4. PACS: 43.58.+z, 43.35.+d.

ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности широко применяются полимерные композиционные материалы на основе углеродных волокон. Используя волокна с высокой механической прочностью и жесткостью в сочетании со значительно менее жесткими эпоксидными связующими, получают материал, удельные свойства которого выше аналогичных для металлических сплавов [1, 2]. Легкие и прочные конструкции, создаваемые из таких материалов, находят применение в авиации и ракетостроении.

Однако из-за особенностей методов изготовления в готовом материале могут присутствовать области с неравномерным содержанием эпоксидного связующего. Это приводит к уменьшению прочности материала и может быть причиной возникновения трещин в композитной конструкции в процессе ее эксплуатации. Следовательно, актуальна задача проверки объемного содержания связующего (матрицы) в готовом изделии.

Ультразвуковые методы находят широкое применение для диагностики композитных материалов, так как неоднородность структуры материала существенно влияет на затухание и скорость распространения ультразвуковых волн в нем [3–5]. С помощью ультразвука возможно обнаружение таких дефектов, как пористость [6–9], растрескивание матрицы [6], неровности волокон и слоев [10]. Эффективность рассеяния ультразвуковых волн на структурных неоднородностях композитного материала значительно зависит от соотношения размера неоднородности и длины зондирующей акустической волны [11]. Размер типичных дефектов и неоднородностей в углепластиках варьируется от единиц до сотен микрометров. Для измерения фазовой скорости ультразвуковых волн и их

затухания в таких материалах предлагается применять широкополосные акустические импульсы в спектральном диапазоне от долей до десятков мегагерц [11–14]. Углепластиковые композиты сильно поглощают и рассеивают ультразвук, поэтому для повышения точности измерений необходимо использовать короткие и мощные зондирующие ультразвуковые импульсы.

Следует отметить, что для неразрушающего контроля композитов в настоящее время достаточно широко применяются пьезоэлектрические излучатели [7–10, 15, 16]. Однако стандартные методы не позволяют исследовать материалы в широком диапазоне частот, так как традиционные пьезоэлектрические излучатели ультразвука обладают низкой эффективностью пьезовозбуждения широкополосных акустических сигналов, а также неравномерностью частотной характеристики излучателей в широком спектральном диапазоне [17]. Поэтому в данной работе для создания широкополосных импульсов предлагается использовать лазерный термооптический механизм возбуждения ультразвука — оптико-акустический эффект [12, 13, 18, 19]. Такой способ обеспечивает необходимую мощность, малую длительность и широкий частотный диапазон получаемых импульсов, амплитуда которых может достигать сотен мегапаскалей. Лазерное возбуждение и пьезоэлектрическая регистрация позволяют реализовать систему для изучения влияния концентрации компонентов (матрицы и наполнителя), а также неоднородностей различных размеров в композитах на коэффициент затухания и скорость распространения акустических волн. Малая длительность возбуждаемых ультразвуковых импульсов обеспечивает высокую точность измерения скорости в сильно поглощающих и рассеивающих ультразвук композитах.

Целью настоящей работы является определение объемного содержания эпоксидного связующего в углепластиковых композитах с помощью лазерно-ультразвукового метода.

^а E-mail: aak@ilc.edu.ru^б E-mail: sokolovskaja.julija@physics.msu.ru

1. ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Углепластиковые образцы представляли собой плоскопараллельные пластины, состоящие из чередующихся слоев эпоксидной матрицы и так называемой «углеткани», состоящей из нескольких слоев углеродных волокон, собранных в ленты. На рис. 1, *а* представлено изображение ленты, состоящей из углеродных волокон характерного диаметра 5 мкм, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа. Для получения композита такие ленты укладываются в соответствующем порядке, представленном на рис. 1, *б*, и затем пропитываются связующим. Все композитные образцы были произведены при одинаковых условиях (2 серии по 30 образцов каждая) методом вакуумной инфузии [20, 21]. При использовании данной технологии пустоты в предварительно вакуумированной углеродной ткани заполняются жидким связующим. После пропитки происходит отверждение эпоксидной смолы и образуется жесткая полимерная матрица. Существенный недостаток этого метода — сложность контроля содержания связующего в получаемом композитном материале. Это ведет к неравномерности объемного содержания связующего в разных участках материала, что в свою очередь становится причиной некоторой вариации толщины изделия от точки к точке и разброса физико-механических свойств [20].

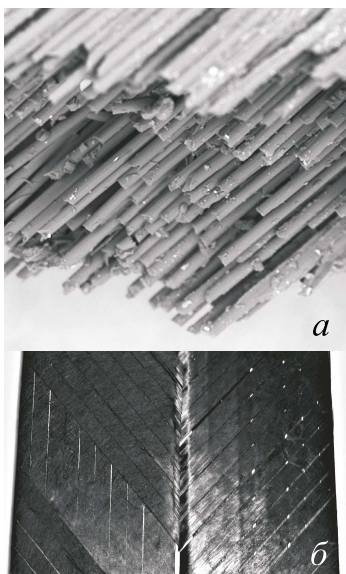


Рис. 1. Изображение ленты из углеродных волокон (*а*) и слоев углеродной ткани (*б*)

Ориентация последовательно уложенных лент в слоях углеткани существенно влияет на поведение материала при эксплуатации под действием нагрузок. Возможность подбирать укладку волокон для конкретной задачи является одним из преимуществ углепластиков [1, 2]. В зависимости от ориентации армирующих волокон в последовательных плоскостях укладки слоистые композиты подразделяются на однонаправленные, ортогонально-армированные, перекрестно-армированные и хаотически-армированные. В данной работе исследовались перекрестно-армированные композиты, ориентация армирующих волокон в последовательных плоскостях укладки $-45^\circ/0^\circ/45^\circ$. Выбор таких образцов обусловлен тем, что наличие уложенных

под разными углами слоев также важный дополнительный фактор, влияющий на неоднородность распределения связующего в образце. Это происходит из-за неточности укладки слоев и образования нахлестов или зазоров между нитями и лентами углеродного волокна при производстве материала.

2. МЕТОД РАСЧЕТА

Соотношение концентраций эпоксидной матрицы и углеродного наполнителя оказывает влияние на скорость ультразвуковых волн в исследуемом композитном материале. Поэтому в данной работе предлагается проводить расчет объемной концентрации эпоксидного связующего по экспериментально измеренным скоростям продольных ультразвуковых волн, прошедших через исследуемые образцы.

Плотность углепластикового композита можно выразить через плотности матрицы ρ_{mat} и наполнителя ρ_{fill} следующим образом:

$$\rho_{\text{comp}} = n\rho_{\text{mat}} + (1 - n)\rho_{\text{fill}}. \quad (1)$$

Если на исследуемый композитный образец падает плоская акустическая волна, то ее фазовая скорость при распространении в образце выражается через приращение акустического давления и плотности вещества [22]:

$$\frac{\partial p}{\partial \rho_{\text{comp}}} \approx \frac{\Delta p}{\Delta \rho_{\text{comp}}} = c_{\text{comp}}^2. \quad (2)$$

Приращение плотности композитного материала, состоящего из слоев углеродного волокна и эпоксидной матрицы, определяется как [23]

$$\frac{\Delta \rho_{\text{comp}}}{\rho_{\text{comp}}} = n \frac{\Delta \rho_{\text{mat}}}{\rho_{\text{mat}}} + (1 - n) \frac{\Delta \rho_{\text{fill}}}{\rho_{\text{fill}}}. \quad (3)$$

Комбинируя формулы (2)–(3), получаем скорость ультразвуковой волны в слоистом композите:

$$c_{\text{comp}}^2 = \frac{1}{\rho_{\text{comp}}} \left[\frac{n}{\rho_{\text{mat}} c_{\text{mat}}^2} + \frac{(1 - n)}{\rho_{\text{fill}} c_{\text{fill}}^2} \right]^{-1}. \quad (4)$$

где ρ_{comp} определяется по формуле (1).

Для исследуемых композитных материалов плотности компонентов равны $\rho_{\text{mat}} = 1192 \text{ кг/м}^3$, $\rho_{\text{fill}} = 1780 \text{ кг/м}^3$, скорости звука в связующем и волокне c_{mat} м/с и c_{fill} м/с соответственно. График полученной зависимости скорости звука от концентрации связующего в углепластиковом композите показан на рис. 2.

Объемная доля связующего находится из решения квадратного уравнения, объемная доля наполнителя — из условия $n_{\text{mat}} + n_{\text{fill}} = 1$.

3. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для генерации широкополосных ультразвуковых импульсов использовался Nd:YAG-лазер с диодной накачкой и модуляцией добротности. Длина волны излучения — 1064 нм, максимальная энергия импульса — 300 мкДж, длительность импульса — 10 нс, частота повторения импульсов — 500 Гц. С помощью оптического волокна лазерное излучение доставлялось в оптико-акустический преобразователь, схема которого показана на рис. 3. Лазерный импульс проходит

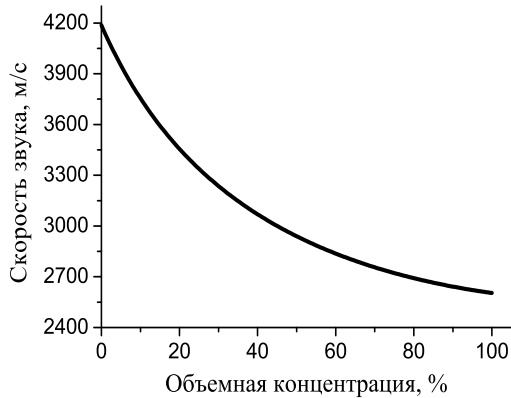


Рис. 2. Зависимость скорости звука в углепластике от объемного содержания матрицы

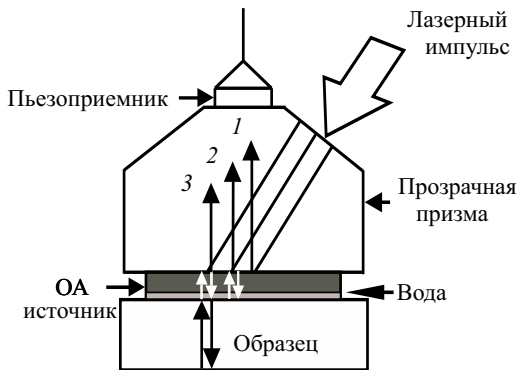


Рис. 3. Оптико-акустический преобразователь с прямым вводом акустического пучка в образец

через прозрачную призму, которая находится в акустическом контакте с оптико-акустическим источником и одновременно является звукопроводом широкополосного пьезоэлектрического приемника. В качестве оптико-акустического источника использовался черный пластик. При поглощении лазерного импульса в оптико-акустическом источнике происходит неоднородный нестационарный нагрев приповерхностного слоя. Последующее тепловое расширение этого слоя ведет к появлению двух импульсов продольных акустических волн с известной временной формой, которая определяется коэффициентом поглощения света в оптико-акустическом источнике и граничными условиями возбуждения. Один ультразвуковой импульс распространяется в источнике (а затем в образце), а второй — в призму-звукопровод. Односторонний доступ к исследуемому образцу обеспечивается при ручном

прижмем преобразователя к лицевой поверхности образца через тонкий слой дистиллированной воды или другой иммерсионной жидкости.

Номером 1 на рис. 3 обозначен импульс, возбуждаемый в приповерхностном слое оптико-акустического источника, прошедший в звукопровод и зарегистрированный пьезоприемником; он является зондирующим (опорным) для данного преобразователя. Такой же ультразвуковой импульс (рис. 3, номер 2) проходит в оптико-акустический источник и частично отражается на границах раздела источник–вода и вода–образец из-за рассогласования их акустических импедансов. Этот отраженный импульс приходит в приемник с временной задержкой относительно импульса 1, равной времени двойного пробега импульса 1 по толщине пластины оптико-акустического источника. Оставшаяся часть зондирующего импульса проходит в образец и отражается от его тыльной поверхности, а затем также попадает в призму-звукопровод и регистрируется пьезоприемником с некоторой временной задержкой относительно импульса 2 (рис. 3, номер 3). На рис. 4 представлена временная форма и амплитудный спектр зондирующего ультразвукового импульса, возбуждаемого в оптико-акустическом источнике, а также типичный вид сигнала от композитного образца. На полном сигнале от композита (рис. 4, в) 1 — зондирующий импульс, возбуждаемый в источнике, 2 — суперпозиция импульсов, отраженных от границ раздела источник–вода и вода–композит, а также типичный вид сигнала от композитного образца. На полном сигнале от композита (рис. 4, в) 1 — зондирующий импульс, возбуждаемый в источнике, 2 — суперпозиция импульсов, отраженных от границ раздела источник–вода и вода–композит, а также типичный вид сигнала от композитного образца. Такая форма импульса объясняется тем, что из-за шероховатости поверхности образцов и некоторой неравномерности их толщины слой воды между образцом и генератором не является идеально тонким и равномерным. Так как акустический импеданс воды меньше импеданса источника, то импульс приходит в противофазе относительно зондирующего, а импеданс образца, наоборот, больше импеданса воды и импульс приходит в фазе. Далее можно наблюдать набор импульсов, отраженных от периодически чередующихся слоев матрица–углеткань (3, рис. 4, в), и импульс, отраженный от тыльной поверхности образца (4, рис. 4, в).

Скорость продольных ультразвуковых волн в образце определяется по разности ΔT времен прихода на пьезоприемник импульса, отраженного от границы раздела вода–композит, и импульса, отраженного от тыльной поверхности композита:

$$c_{\text{comp}} = \frac{2h}{\Delta T},$$

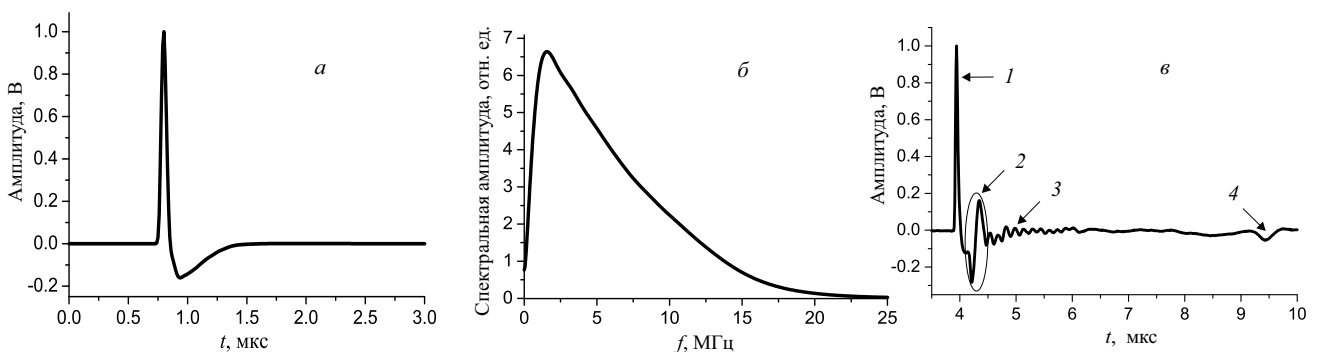


Рис. 4. Временная форма зондирующего ультразвукового импульса (а), его спектр (б) и сигнал от композитного образца (в)

где h — толщина образца. Фактически тем самым определяется групповая скорость продольных ультразвуковых волн. В данных экспериментах зондирующий импульс распространяется перпендикулярно плоскости укладки углеткани. Исследуемый композитный материал является изотропным в плоскостях, перпендикулярных направлению укладки углеткани. Поэтому при отсутствии заметной дисперсии можно считать, что групповая скорость совпадает с фазовой, и для расчета концентрации матрицы по измеренной скорости можно использовать формулу (4). Погрешность измерения скорости (± 15 м/с) определяется погрешностью измерения толщины образца и точностью измерения разности ΔT , которая в свою очередь определяется точностью определения максимума сигнала, отраженного от границы раздела вода–композит, и минимума сигнала, отраженного от тыльной поверхности композита. В наших экспериментах точность измерения ΔT соответствует одному интервалу дискретизации сигналов, равному 10 нс.

Радиус зондирующего ультразвукового пучка совпадает с радиусом лазерного пучка на облучаемой поверхности оптико-акустического источника и в данном случае составляет 2–3 мм. Локальность диагностики в поперечном направлении будет такой же, если удвоенная толщина образца меньше дифракционной длины для зондирующей ультразвуковой волны в образце. Для исследованных образцов данное условие выполняется. При увеличении толщины образца локальность тестирования будет ухудшаться по причине дифракционной расходимости акустического пучка.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для центральных областей каждого из исследуемых образцов были измерены скорости ультразвуковых волн и рассчитано локальное содержание эпоксидной матрицы. На рис. 5 показаны распределения образцов по объемным концентрациям матрицы (количество образцов, соответствующее измеренной объемной концентрации). Видно, что концентрация матрицы неодинакова, есть образцы как с недостатком матрицы, так и с ее избытком. Ее средняя концентрация в двух сериях образцов составляет $44.4 \pm 1\%$. Погрешность измерения концентрации определяется точностью измерения скорости ультразвука в исследуемом образце. При производстве данных образцов расчетная концентрация матрицы составляла $43 \pm 1\%$, что в пределах погрешности согласуется со средним значением, полученным экспериментально.

Влияние на скорость ультразвука в углепластиках может оказывать не только различие в объемном содержании связующего, но и наличие пустот (пористости) в материале. Поэтому для нескольких образцов было проведено контрольное тестирование с помощью метода рентгеновской томографии. Полученное изображение центральной области образца показано на рис. 6 (белым цветом показаны полимерные вспомогательные нити). Максимальное разрешение — 4 мкм. Результаты показали, что в выбранных образцах пористость отсутствует. Поскольку основное влияние на дисперсию фазовой скорости ультразвуковых волн в углепластиках оказывает именно пористость [11], то в данных образцах заметной дисперсии наблюдаться не будет.

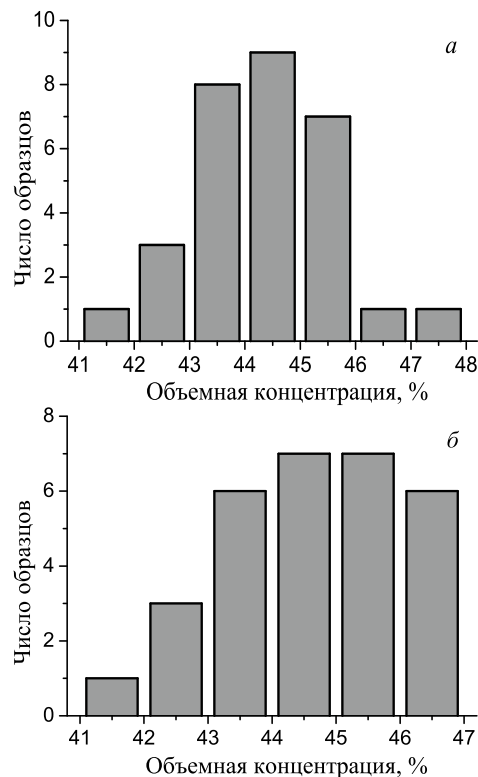


Рис. 5. Объемная концентрация матрицы в композитных образцах: первая (а) и вторая (б) серии

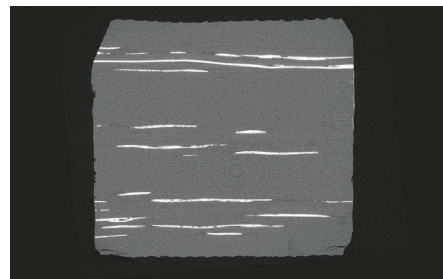


Рис. 6. Изображение углепластикового образца, полученное методом рентгеновской томографии

Следовательно, влияние на изменение скорости звука в данном случае оказывает только концентрация матрицы и наполнителя и использование формулы (4) действительно дает возможность вычислить локальное содержание эпоксидной матрицы в композитном образце.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наличие связи между концентрацией связующего и наполнителя и скоростью ультразвука в композитном материале позволяет реализовать лазерно-ультразвуковой метод определения локальных изменений объемного содержания полимерной матрицы и углеродного наполнителя в углепластиках.

Показано, что при изготовлении углепластиков методом вакуумной инфузии в получаемых композитах имеются как области с избытком эпоксидной матрицы, так и области с ее недостатком. Также показано, что в выбранных композитных образцах концентрация эпоксидного связующего варьируется от 41.8% до 47.2%. Среднее значение полученной концентрации хорошо согласуется с производственными данными для данной серии образцов.

Разработанная методика может быть использована как для оперативного тестирования контрольных образцов в условиях реального производства, так и для исследования композитных конструкций, например стрингеров или лонжеронов летательных аппаратов. Достоинством данной методики является возможность диагностики материалов при наличии только одностороннего доступа к объекту исследования, что актуально для объектов сложной формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lubin G. Handbook of composites. New York, 1982.
2. Тарнопольский Ю. М., Жигун И. Г., Поляков В. А. Пространственно-армированные композиционные материалы. Справочник. М., 1987.
3. Vary A. Material property characterization. In: Moore P. O., ed. Nondestructive testing handbook. Ultrasonic testing. Columbus: ASTM. 2007.
4. Марков М. Г. // Акуст. журн. 2005. **51**, Приложение. С. 132. (Markov M. G. // Acoust. Phys. 2005. **51**, Suppl. N 1.)
5. Jeong H., Hsu D. K. // Ultrasonics. 1995. **33**, N 3. P. 193.
6. Harizi W., Chaki S., Bourse G., Ourak M. // Compos. Part B-Eng. 2015. **70**. P. 131.
7. Daniel I. M., Wooh S. C., Komsky I. // J. Nondestruct. Eval. 1992. **11**, N 1. P. 1.
8. Bhat M. R., Binoy M. P., Surya N. M. et al. // AIP Conference Proceedings. 2012. **1430**. P. 1080.
9. Ishii Y., Biwa S., Kuraishi A. // Compos. Struct. 2016. **152**. P. 645.
10. Hassen A. A., Taheri H., Vaidya U. K. // Compos. Part B-Eng. 2016. **97**. P. 244.
11. Карабутов А. А., Подымова Н. Б., Беляев И. О. // Акуст. журн. 2013. **59**, № 6. С. 714. (Karabutov A. A., Podymova N. B., Belyaev I. O. // Acoust. Phys. 2013. **59**, N 6. P. 667.)
12. Гусев В. Э., Карабутов А. А. Лазерная оптоакустика. М., 1991.
13. Gusev V. E., Karabutov A. A. Laser optoacoustics. New York, 1993.
14. Подымова Н. Б., Карабутов А. А., Кобелева Л. И., Чернышова Т. А. // Перспективные материалы. 2013. № 3. С. 81.
15. Biwa S., Idekoba S., Ohno N. // Mech. Mat. 2002. **34**. P. 671.
16. Biwa S., Watanabe Y., Ohno N. // Composite Science and Technology. 2003. **63**. P. 237.
17. Truell R., Elbaum Ch., Chick B. Ultrasonic methods in solid state physics. Academic Press, 1969.
18. Карабутов А. А., Каптильный А. Г., Ивочкин А. Ю. и др. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 5. С. 44. (Karabutov A. A., Kaptilniy A. G., Ivochkin A. Yu. et al. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2013. **68**, N 5. P. 383.)
19. Карабутов А. А., Кожушко В. В., Пеливанов И. М., Подымова Н. Б. // Вестник Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2003. № 6. С. 53. (Karabutov A. A., Kozhushko V. V., Pelivanov I. M., Podymova N. B. // Moscow Univ. Phys. Bull. 2003. **58**, N 6. P. 65.)
20. Григорьев М. М., Коган Д. И., Твердая О. Н. и др. // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2013. № 4.
21. Душин М. И., Донецкий К. И., Караваев Р. Ю. // Электронный научный журнал «Труды ВИАМ». 2016. № 6. С. 68.
22. Исакович М. А. Общая акустика. М., 1973.
23. Жаркий С. М., Карабутов А. А., Пеливанов И. М. и др. // ФТП. 2003. **37**, № 4. С. 485.

Laser Optoacoustic Measurement of the Volume Concentration of Epoxy Resin in Carbon Fiber Reinforced Plastic Composites

A. A. Karabutov^{1,a}, Yu. G. Sokolovskaya^{2,b}

¹International Laser Center of Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

²Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^aaak@ilc.edu.ru, ^bsokolovskaja.julija@physics.msu.ru.

A laser optoacoustic method for determining the volume concentration of a polymer binding and carbon filler in carbon fiber reinforced plastic (CFRP) composites has been proposed and realized. Composite samples fabricated by the vacuum infusion method were studied. The volume concentrations of epoxy resin were measured for a set of CFRP samples. We have shown that there are regions with an excess and a deficiency of the epoxy resin. The method could be used for testing of both reference samples and real composite structures.

Keywords: laser ultrasonic method, optoacoustic effect, phase velocity, longitudinal acoustic waves, CFRP composites.

PACS: 43.58.+z, 43.35.+d.

Received 05 March 2018.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2018. **73**, No. 6. Pp. 622–626.

Сведения об авторах

1. Карабутов Александр Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-53-09, e-mail: aak@ilc.edu.ru.
2. Соколовская Юлия Глебовна — аспирант; тел.: (495) 939-53-09, e-mail: sokolovskaja.julija@physics.msu.ru.