

Визуализация структуры нанокompозитов методами акустической микроскопииВ.М. Левин^{1,2,*}, Ю.С. Петронюк^{1,2}, Е.С. Мороков^{1,2}, С. Беллуччи³, П. Кижур⁴¹*Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 4*²*Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, Россия, 117342, Москва, ул. Бутлерова, д. 15*³*Национальный институт ядерной физики, Италия, Фраскати*⁴*Белорусский государственный университет, Минск*

(Статья поступила 12.11.2014; Подписана в печать 08.12.2014)

Общепринятым является представление о равномерном распределении частиц наполнителя по объему композита, вне зависимости сопровождается такое распределение образованием непрерывного кластера или нет. Однако, на практике за счет эффективного взаимодействия наночастиц между собой часто реализуется агрегация наночастиц во фрактальные конгломераты микронных размеров и выше. Появление конгломератов нарушает те структурные особенности, которые обуславливали ожидаемые физико-химические свойства — нанокompозиты переходят в разряд обычных композитов с мелкой структурой. Более того, в зависимости от метода фабрикации композита, конгломераты могут включать в себя воздушные и газовые пузыри.

Методы импульсной акустической микроскопии позволяют с микронным разрешением исследовать объемную структуру и изучать упругие свойства миниатюрных образцов. В настоящее время метод оказывается актуальным для изучения и характеристики современных композитов с микро и наноструктурой. В работе представлены результаты исследования композитов с различными углеродными наполнителями (экслоирированный графит, графен).

PACS: 43.35.Yb УДК: 534-8

Ключевые слова: акустическая микроскопия, нанокompозиты, микроструктура.

ВВЕДЕНИЕ

Нанокompозиты на основе графита и эпоксидной смолы привлекают внимание своими уникальными физическими свойствами и высокими потребительскими качествами. Одно из предполагаемых назначений — производство электромагнитных экранов. Эффективное проникновение электромагнитного излучения ГГц и ТГц частотного диапазона в эпоксидную матрицу и его интенсивное поглощение частицами углеродного наполнителя приводит к низкой отражательной способности, и как следствие, к низкому коэффициенту передачи излучения через экран из такого композитного материала. Возможность полного поглощения излучения экраном зависит от однородности распределения наночастиц графита по объему матрицы композита. Общий уровень поглощения может быть измерен; однако возможность контролировать этот параметр можно обеспечить, если выявить взаимосвязь между степенью поглощения и микроструктурой композитного материала. Среди немногих методов визуализации микроструктуры материала импульсная акустическая микроскопия оказывается самой привлекательной — метод обеспечивает высококонтрастное трехмерное отображение в объеме композитного материала с микронным разрешением посредством компактного оборудования и прямых методов сбора и представления данных. Объемное изображение микроструктуры наблюдается в виде серии послынных

акустических изображений (С-сканов) на различной глубине внутри образца или как набор изображений поперечного сечения (В-сканов).

1. МЕТОД ИМПУЛЬСНОЙ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Акустическая микроскопия основана на применении фокусированных ультразвуковых импульсов и растрового принципа формирования изображений. Объемная визуализация осуществляется в режиме работы микроскопа на отражение. В этом режиме ультразвуковой пучок возбуждается в иммерсионной жидкости, попадает на объект и отражаясь от него формирует эхо-импульсный отклик, который регистрируется акустической линзой. Плоскопараллельный образец помещается внутри фокальной перетяжки ультразвукового пучка, затем производится двумерное сканирование образца линзой. Диаметр фокального пятна определяет латеральное разрешение метода; длина фокальной перетяжки определяет глубину визуализации. Для объемной визуализации применяются акустические линзы малой угловой апертуры, ультразвуковое излучение при этом более эффективно проникает вглубь образца. Применение коротких зондирующих импульсов позволяет получать отраженный сигнал в виде набора отдельных, задержанных по времени возвращения эхо-импульсов. Каждый такой эхо-импульс соответствует отражению от элемента внутренней структуры на определенной глубине — чем глубже структурный элемент расположен, тем позже эхо-импульс от него достигнет приемника. Таким образом, эхо-сигнал состо-

*E-mail: levin1943@gmail.com

Таблица I: Параметры рабочих акустических объективов

Частота ультразвука, МГц	Фокальное расстояние в иммерсии, мм	Угловая апертура в иммерсии, град.	Диаметр фокуса, мкм	Длина фокальной перетяжки, мм
50	13,5	11	60	3,0
100	5,5	11	30	1,5

ит из импульса, отраженного от передней поверхности образца, эхо-импульсов от внутренних границ раздела и элементов микроструктуры, эхо-импульса от дна образца. Время задержки каждого сигнала определяется как отношение удвоенного пути к скорости упругих волн в материале.

При формировании изображений полный эхо-сигнал (О-скан) внутри локальной области фокальной зоны запоминается и отображается от точки к точке в виде В- или С-сканов. В-скан формируется в результате одномерного движения линзы; отображается временная развертка эхо-сигнала внутри, так называемых, электронных ворот. Изображение соответствует поперечному сечению образца, на котором между эхо-линиями от поверхности и дна можно видеть эхо-линии от элементов внутренней структуры. Размеры этих эхо-линий зависят от соотношения длины волны зондирующего излучения и размера элементов микроструктуры. При известной скорости упругих волн в образце, можно точно определить глубину залегания того или иного отражателя.

Двумерное сканирование зондирующего ультразвукового пучка по образцу в фокальной плоскости позволяет получить изображение слоя внутри образца на выбранной глубине. Глубина залегания отображаемого слоя определяется временем задержки относительно эхо-импульса от поверхности образца; ширина слоя определяется электронными воротами на шкале времен задержки. Значение амплитуды эхо-сигнала в данной точке наблюдения сохраняется в памяти компьютера вместе с координатами этой точки; затем это значение отображается в соответствующей точке акустического изображения с помощью цветовой шкалы или градациями серого цвета. Таким образом, С-скан формируется как 2D карта амплитуды эхо-сигнала на определенной глубине внутри области сканирования акустической линзы. Современная электроника позволяет сохранять эхо-сигнал внутри широкого диапазона времен задержки, соответственно в широком диапазоне по глубине. Режим, при котором сохраняется полностью весь эхо-сигнал от объекта, позволяет восстанавливать объемную микроструктуру наблюдаемого объекта в виде набора последовательных изображений (С-сканов) на различной глубине.

Внутренняя микроструктура композита на основе эпоксидной матрицы и углеродного наполнителя, в том числе распределение углеродных частиц по объему образца, изучалась на экспериментальном оборудовании

Института биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, основой которого является сканирующий импульсный акустический микроскоп с рабочей частотой 50–200 МГц.

Визуализация объемной микроструктуры углеродного нанокompозита выполнялась с помощью длиннофокусных акустических объективов, характеристики которых приведены в табл. 1. Акустические линзы с указанными параметрами позволяют отображать внутреннюю структуру образцов эпоксидной матрицы на глубине нескольких миллиметров с разрешением 15–50 мкм, в зависимости от частоты зондирующего излучения. Исследования проводились на образцах толщиной несколько миллиметров, что соответствовало длине фокальной перетяжки. Результат сканирования запоминается в виде базы данных об амплитуде сигнала и координатах сканирования, что затем используется для отображения структуры в виде последовательного набора поперечных (В-скан) или продольных (С-скан) слоев-срезов.

Глубина визуализации определяется позиционированием электронных ворот на шкале времени задержки. Внутри интервала между сигналом, отраженным от передней поверхности и дна образца, ворота перемещаются, тем самым формируются изображения на различной глубине. Для более толстых образцов такая процедура повторяется 2–3 раза для различных позиций фокальной перетяжки внутри толщины образца.

2. МАТЕРИАЛЫ

Исследовалась микроструктура и локальные упругие свойства композитных материалов, выполненных в виде эпоксидной матрицы с наполнителем из углеродных наночастиц различного происхождения.

В качестве матрицы для нанокompозита применялась эпоксидная смола марки Epicote Resin 828. Графитовые частицы двух видов применялись в виде наполнителя. Для части образцов наполнителем служили частицы молотого эксфолированного графита (EG) размером 100–500 мкм. Частицы EG обладали сложной ячеистой структурой, как видно из электронных изображений такой структуры, выполненных методами сканирующей электронной микроскопии [1]. Для оставшейся части образцов использовался наполнитель в виде частиц значительно меньшего размера, так называемого, толстого графена (TG). Для его приготовления эксфо-

лированный графит подвергается повторной механической и тепловой обработке, приводящей к возникновению частиц с многослойной параллельной упаковкой атомных, графеновых слоев (до 30-ти слоев). Размер таких частиц не превышает 10–12 нм, латеральный размер варьируется от 0,5 до 10–12 мкм.

В исследуемых образцах содержание графитовых наночастиц в обоих видах нанокompозита не превышал 1,5% весовых процента. Толщина для разных образцов варьировалась от 0,5 до 1,5 мм. Поверхность образцов была полированной.

3. МИКРОСТРУКТУРА И УПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИ–ГРАФИТОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

А. Визуализация объемной структуры образца связующего — эпоксидной смолы

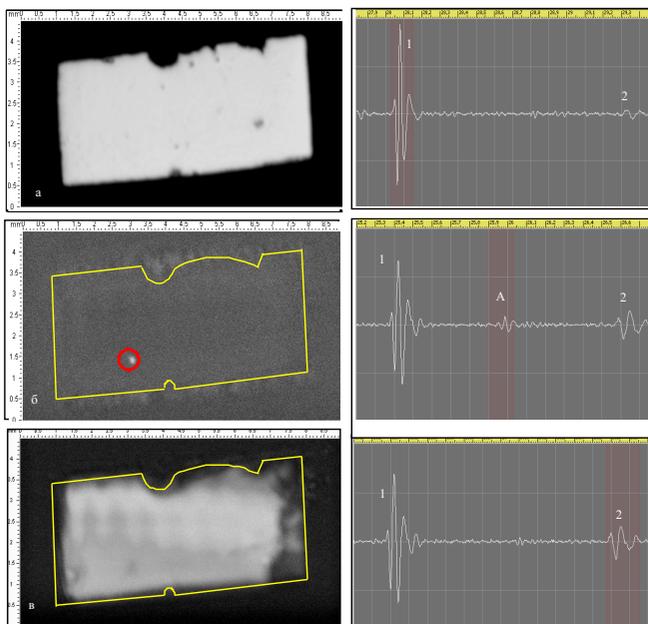


Рис. 1: Акустические изображения микроструктуры образца матрицы (эпоксидной смолы): а — фокус акустической линзы находится на поверхности, б — фокус смещен вглубь образца, в — фокус находится вблизи дна. 1 — импульс от поверхности; 2 — импульс, отраженный от дна; А — эхо от дефекта внутри образца. Рабочая частота — 100 МГц. Поле сканирования — $10 \times 5 \text{ мм}^2$

На акустических изображениях образца эпоксидной матрицы (рис. 1а) можно наблюдать гладкую однородную поверхность, за исключением нескольких сколов на краю образца. На рис. 1б показано изображение внутреннего слоя толщиной 190 мкм на глубине 700 мкм. Результаты показывают, что микроструктура образца является однородной; присутствие отдельных дефектов наблюдаются в виде небольших светлых островков размером до нескольких миллиметров

и могут быть, например, включениями пластификатора или воздуха. На изображениях поперечного сечения (рис. 2) между эхо-линиями от поверхности и дна образца также обнаруживаются следы единичных включений.

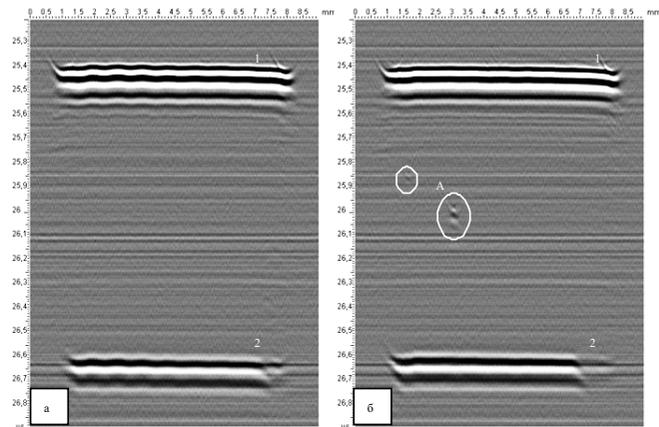


Рис. 2: Акустические изображения поперечного сечения образца эпоксидной матрицы (В-скан) для двух взаимоперпендикулярных направлений: а — основное направление сканирования; б — ортогональное основному сечению. 1 — импульс от поверхности; 2 — импульс, отраженный от дна; А — эхо от дефекта внутри образца. Рабочая частота — 100 МГц. Длина скана — 10 мм

В. Микроструктура композита на основе эпоксидной смолы с наполнителем из эксфолированного и терморасширенного графита

На акустических изображениях внутренней микроструктуры композитных образцов наблюдаются конгломераты частиц эксфолированного графита большого и среднего размера распределенные по всему объему (рис. 3б, в и рис. 4б, в). Общую картину распределения крупных частиц по объему можно определить по затемненным участкам на изображении дна (рис. 3г и 4г). Наблюдается в большей степени однородное распределение частиц-конгломератов по объему нанокompозита.

С. Изучение упругих свойств нанокompозитов на основе эпоксидной смолы

Эффективным косвенным методом получения данных о структуре композитного материала является измерение в нем скорости звука и сравнение полученной величины со значениями скоростей в чистых компонентах композиции. Находящийся в нашем распоряжении образец затвердевшей эпоксидной смолы позволяет измерить величину скорости в матрице; скорость и ее ориентационная зависимость в материале наполнителя — графите, известны из литературы [2]. Сравнение

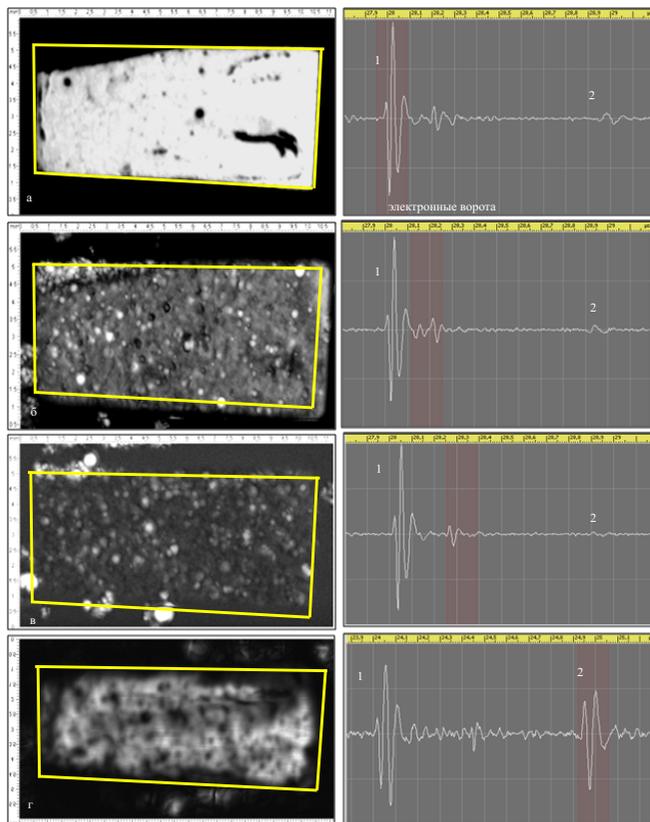


Рис. 3: Акустические изображения микроструктуры нанокompозита, содержащего 1,5% вес. эксфолированного графита (Ероху+1,5% EG): а — изображение поверхности, б — слой на глубине 220 мкм; в — слой на глубине 405 мкм; г — изображение дна образца, толщина 1,35 мм. На осциллограммах показано положение электронных ворот при получении изображений: 1 — сигнал от поверхности образца, 2 — сигнал от дна. Положение отображаемого слоя обозначено электронными воротами. Частота — 100 МГц, поле — $10 \times 5 \text{ мм}^2$

этих данных с результатами измерений для наших образцов позволяет получить дополнительную информацию о характере и свойствах композиции.

Данные по скоростям продольных волн в эпоксиграфитовых нанокompозитах, полученные в ходе исследований методом импульсной акустической микроскопии, представлены в табл. 2. Эхо-сигналы, обусловленные распространением в образцах поперечных волн, на эхограммах не наблюдались.

Значения скорости продольных упругих волн c для изученных образцов двух типов нанокompозитов и образцов чистой эпоксидной матрицы варьируются внутри доверительного интервала метода 1–2%. С добавлением частиц графита скорость упругих волн в эпоксидном материале несущественно изменяется. Основной причиной, вероятно, является низкое содержание графитовых частиц в композите (не более 1,5 % вес.). Другой причиной несущественного влияния графитовых частиц на упругость в материале может быть присутствие воздушных полостей в композите. Пузырьки

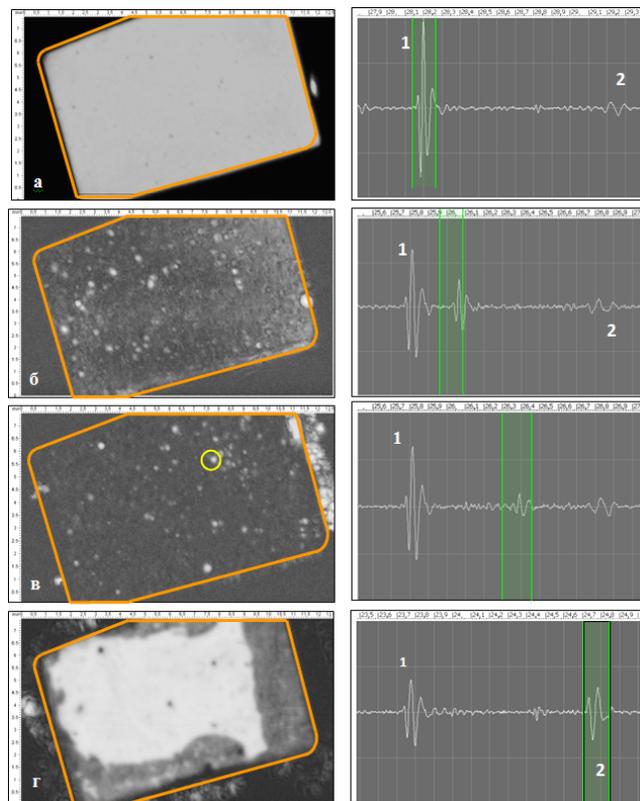


Рис. 4: Акустические изображения микроструктуры нанокompозита, содержащего 1,5% вес. терморасширенного графита (Ероху+1,5 % TG): а — изображение поверхности, б — слой на глубине 260 мкм, толщина слоя 160 мкм; в — слой на глубине 770–945 мкм; г — изображение дна образца. На осциллограммах показано положение электронных ворот при получении изображений: 1 — сигнал от поверхности образца, 2 — сигнал от дна. Частота — 100 МГц; поле скана $7 \times 12 \text{ мм}^2$

воздуха захватываются графитовыми частицами, в результате чего они становятся хорошо видны на акустических изображениях, при этом снижается величина скорости звука в материале.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом импульсной акустической микроскопии были изучены образцы эпоксиграфитовых нанокompозитов. На акустических изображениях микроструктуры образцов, содержащих микрочастицы эксфолированного и наночастицы терморасширенного графита, наблюдаются агломераты частиц размером 50–300 мкм. Послойная визуализация структуры композитов позволяет говорить о более или менее однородном распределении графитовых агломератов по объему образцов. Измерение скорости звука показывает, что упругие свойства нанокompозита изменяются не существенно, по сравнению со свойствами чистой матрицы.

Результаты показывают, что для нанокompозитов на основе эпоксидной смолы с наполнителем из эксфоли-

Таблица II: Скорость продольных упругих волн в эпокси–графитовых нанокompозитах

Наименование материала	Толщина образца d , мм	Время задержки τ_L , мкс	Скорость звука c , км/с
Эпоксидная смола	$1,74 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,02$	$2,89 \pm 0,04$
Эпоксидная смола + TG 1,5% вес,	$1,43 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,02$	$2,92 \pm 0,04$
Эпоксидная смола + EG 1,5% вес.	$1,35 \pm 0,01$	$0,95 \pm 0,02$	$2,83 \pm 0,04$

ированного и терморасширенного графита характерно образование агломератов из наночастиц. Предсказываемые уникальные механические свойства нанокompозитов предполагают наличие однородного распределения наночастиц в объеме материала [3]. В этой связи характеристика нанокompозитов методами акусти-

ческой микроскопии оказывается необходимым этапом при всяком исследовании их свойств, поскольку позволяет судить о наличии наноструктуры по всему объему материала и, в дальнейшем, прогнозировать их упругие свойства.

- [1] P. Kuzhir et al. JAP. **114**(1). P. 164304. (2014).
 [2] Blackslee O.L. JAP. **41**(8). P. 3373. (1970).
 [3] Jancar J., Douglas J.F., Starr F.W., Kumar S.K.,

Cassagnau P., Lesser A.J., Sternstein S.S., Buehler, M.J. Polymer. **51**. P. 3321. (2010).

Acoustic microscopy of epoxy–graphite nanocomposite

V.M. Levin^{1,2,a}, Yu.S. Petronyuk^{1,2}, E.S. Morokov^{1,2}, S. Bellucci³, P.P. Kuzhir⁴.

¹Institute of biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119334, Russia

²Scientific and Technological Center of Unique Instrumentation, Russian Academy of Sciences, Moscow, 117342, Russia

³National Institute of Nuclear Physics, Frascati, Italy

⁴Belarusian State University, Minsk, Belarus

E-mail: ^alevin1943@gmail.com

There is a common representation of the uniform distribution of the filler particles over the composite bulk, regardless of the continuous cluster formation. However, in practice, the effective interaction between nanoparticles is often implemented with fractal their agglomeration to conglomerates of micron size and higher. The emergence of conglomerates reduces the expected physical and chemical properties of nanocomposites transfer them to the category of conventional composites with fine structure. Moreover, depending on the method of composite fabrication conglomerates may include air and gas bubbles.

Impulse acoustic microscopy technique allows investigating three-dimensional structure with micron resolution and studying the elastic properties of miniature specimens. Currently, the method is relevant for characterization of advanced composites with micro and nanostructures. In the paper the investigation results of the composites with different carbon fillers (exfoliated graphite, thick graphene) are presented.

PACS: 43.35.Yb

Keywords: acoustic microscopy, nanocomposites, microstructure.

Received 12.11.2014.

Сведения об авторах

1. Левин Вадим Моисеевич — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; тел.: (495) 137-83-47, e-mail: levin1943@gmail.com.
2. Петронюк Юлия Степановна — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; тел.: (495) 333-76-74, e-mail: jps7@mail.ru.
3. Морокков Егор Степанович — младший научный сотрудник; тел.: (495) 137-83-47 e-mail: es_morokov@yahoo.com.
4. Беллуччи Стефано — профессор, зав. лабораторией; e-mail: stefano.bellucci@lnf.infn.it.
5. Кижур Полина — канд. физ.-мат. наук, профессор; e-mail: polina.kuzhir@gmail.com.