

**ИНСТИТУТ БИОХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ
ИМЕНИ Н.М. ЭМАНУЭЛЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Володарский Александр Борисович

**Упругие свойства термопластического полимера
акрилонитрил-бутадиен-стирола и амплитудно-частотные
характеристики фононных кристаллов на его основе**

Специальность: 1.3.7. Акустика

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Мороков Егор Степанович

Москва – 2025

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений.....	4
Введение	5
Глава 1. Линейные и нелинейные акустические параметры полимерных цилиндрических образцов.....	17
§ 1.1 Распространение волн в тонких цилиндрах.....	18
§ 1.2 Экспериментальные установки и методики исследования	27
1.2.1 Экспериментальная установка исследования линейных и нелинейных упругих параметров.....	28
1.2.2. Расчет линейных и нелинейных упругих параметров.....	32
1.2.3. Методы акустической микроскопии.....	35
1.2.4. Расчет скорости продольных ультразвуковых волн	37
§ 1.3 Акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) как объект исследования	38
§ 1.4 Результаты исследований тонких полимерных цилиндров	43
1.4.1. Влияние скорости нагружения на упругие свойства полимера ABS	44
1.4.2. Влияние растягивающих деформаций на распространение продольных упругих волн в полимере ABS	46
1.4.3. Влияние 3D-печати на упругие характеристики цилиндрических образцов полимера ABS	55
§ 1.5 Выводы к главе.....	62
Глава 2. Быстрая динамика продольных и поперечных упругих волн в 3D-напечатанном полимере ABS	64
§ 2.1 Структурные особенности образцов при 3D-печати.....	64
§ 2.2 Методика эксперимента	65
§ 2.3 Экспериментальные исследования эффекта быстрой динамики	67
§ 2.4 Выводы к главе.....	71

Глава 3. Распространение упругих волн в 3D-напечатанных фоонных кристаллах	71
§ 3.1 Акустические метаматериалы и фоонные кристаллы	72
§ 3.2 Твердотельные ABS фоонные кристаллы с металлическими и воздушными цилиндрическими элементами	75
3.2.1 Экспериментальная установка, исследуемые образцы и методика проведения экспериментов в фоонных кристаллах	76
3.2.2 Распространение продольных волн в ABS фоонных кристаллах	81
3.2.3 Распространение поперечных волн в ABS фоонном кристалле с металлическими стержнями.....	86
3.2.4 Численное моделирование распространения поперечных волн в ABS фоонном кристалле с металлическими стержнями	87
§ 3.3 Акустические жидкостные фоонные кристаллы с твердотельными периодическими элементами	88
3.3.1 Экспериментальная установка, исследуемые образцы и методика проведения экспериментов в фоонном кристалле на основе жидкости и вязкоупругой среды	88
3.3.2 Особенности распространения ультразвуковых волн в образце фоонного кристалла с жидкой средой	94
3.3.3 Особенности распространения ультразвуковых волн в образце фоонного кристалла с вязкоупругой средой	98
§ 3.4 Выводы к главе.....	101
Основные результаты и выводы	103
Благодарности	106
Публикации автора по теме диссертации	107
Список литературы	109

Список сокращений и условных обозначений

АЦП – аналого-цифровой преобразователь

МНК – метод наименьших квадратов

ОАВ – объёмная акустическая волна

САН – стирол-акрилонитрил

ABS – акрилонитрил-бутадиен-стирол

GFR – glass fiber reinforced

PLA – полимолочная кислота

SNAP System – System for the Study of Nonlinear Acoustic Phenomena

FDM – fused deposition modeling

Введение

Актуальность работы

Акустические метаматериалы представляют собой класс искусственно созданных материалов, направленных на управление звуковыми и ультразвуковыми волнами: их передачу, улавливание или поглощение в определенном частотном диапазоне. Управление волнами может осуществляться за счет периодической структуры с изменяющимися параметрами. Подобные структуры носят название фононных кристаллов и активно применяются в фильтрах, поглотителях, акустических линзах и других ультразвуковых устройствах [1–3]. Искусственно задаваемая периодическая структура фононного кристалла определяет его характеристики, в том числе: отрицательный коэффициент преломления и обратное распространение волн [4], нулевой коэффициент преломления [5], запрещённые зоны в спектре излучения [6] и сверхпоглощение [7]. Размерность периодической структуры фононных кристаллов и свойства используемых для изготовления материалов определяют рабочий частотный диапазон ультразвука, но именно расположение и форма структурных неоднородностей определяют свойства конечного фононного кристалла [1].

Контролируемое распределение неоднородностей по объёму метаматериала, а именно: их форма, размер и периодичность, возможно с применением аддитивных технологий изготовления, таких как 3D-печать с послойным наплавлением (Fused Deposition Modeling – FDM метод) [8, 9]. FDM метод применяется для изготовления структур разной геометрии и формы [1-3, 8, 9], а одними из основных материалов, используемых при печати являются термопластичные полимеры [10-14]. В отличие от реактопластов, термопласты благодаря ван-дер-ваальсовым молекулярным связям могут многократно переплавляться [15]. Данная особенность делает термопластичные полимеры перспективными материалами для формирования фононных кристаллов любой формы и размеров, однако упругие свойства

полимера при переплавке могут изменяться и деградировать [16, 17]. Кроме того, свойства готового полимерного изделия варьируются в зависимости от методики печати, размера сопла, угла раstra, температуры печати [18, 19]. Важной задачей стоит оценка упругих характеристик полимерных изделий в результате их формования.

Свойства и упругие характеристики полимерных образцов, изготовленных методом 3D-печати, могут существенно отличаться от свойств образцов, изготовленных методом литья или горячего прессования [16, 17]. Актуальным является не только оценка упругих и прочностных свойств термопластичных образцов в начальном состоянии, но и определение характеристик после температурного воздействия и послойного изготовления. Создание образцов с применением методик 3D-печати подразумевает послойное формирование зон наплавления полимерных волокон, что повлияет на распределение аморфных и кристаллических надмолекулярных областей по объему полимерного образца. Наличие мезомасштабной надмолекулярной структуры в 3D-напечатанных полимерных образцах приводит к появлению так называемой структурной (или неклассической) акустической нелинейности, которая обладает иными свойствами по сравнению с классической нелинейностью, обусловленной анизотропией сил межмолекулярного взаимодействия. Таким образом, востребованным оказывается определение не только линейных упругих свойств полимеров, таких как скорость ультразвуковых волн и модули упругости, но и нелинейных акустических параметров: модуль Юнга третьего порядка или коэффициент нелинейности.

Экспериментальные измерения нелинейных характеристик требуют применения комплексных методик, включающих квазистатическое механическое нагружение материала и ультразвуковые измерения значений скоростей распространения упругих волн. Ультразвуковые измерения проводятся в нагруженном объекте. При квазистатическом нагружении

материалов в упругой области деформации из-за напряженно-деформированного состояния в материалах наблюдается так называемый акустоупругий эффект, основанный на изменении скорости распространения объемных упругих волн в деформируемом твердом теле. Акустоупругий эффект соотносит относительное изменение скорости волны вдоль прикладываемой нагрузки с напряжением и связывает упругие модули третьего порядка [20, 21]. При квазистатических деформациях полимеров акустоупругий эффект обладает двойственностью. Классическая линейная зависимость для ряда полукристаллических полимеров приобретает нелинейный характер зависимости относительного изменения скорости в направлении прикладываемой нагрузки от деформации. Экспериментальное изучение линейных и нелинейных параметров термопластичных полимеров является актуальной задачей, на решение которой направлена данная работа.

В качестве объекта для исследований был выбран термопластический полимер акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS), активно используемый для 3D-печати. Полимер обладает высокой химической стойкостью, твердостью и жесткостью, хорошим сопротивлением усталостным нагрузкам при достаточно высокой ударной вязкости и пластичности при низких температурах [22, 23]. Изучение упругих характеристик исходного полимера ABS и изменения свойств, связанные с формованием образцов методом 3D-печати, является важной задачей при оценке свойств напечатанных фоновых кристаллов. Формирование фоновых кристаллов с заданной геометрией, периодичностью и материалом заполнения открывает возможность получить определенные амплитудно-частотные характеристики, а именно: полосу пропускания или запрещенную зону. Характеристики, необходимые для прямого практического применения. Таким образом, тема представленной работы находится на пересечении задач современных методов ультразвуковой диагностики, материаловедения и технологий аддитивного производства, что определяет ее научную и прикладную значимость.

Цель и задачи работы

Целью работы является выявление особенностей структуры и упругих свойств термопластичного полимера акрилонитрил-бутадиен-стирола при 3D-печати и характеристик фоновых кристаллов на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

1. Разработать экспериментальные методики исследования линейных и нелинейных упругих параметров полимеров в форме тонких цилиндров при статическом и квазистатическом механическом нагружении.
2. Исследовать влияние скорости нагружения на линейные и нелинейные упругие свойства образцов термопластического полимера ABS в форме тонких цилиндров.
3. Исследовать влияние 3D-печати на быструю динамику в полимерных ABS образцах.
4. Исследовать влияние геометрии и материала заполнения фоновых кристаллов, напечатанных из полимера ABS, на амплитудно-частотные характеристики.

Объект и предмет исследования

Объектами исследования являются термопластический полимер акрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS) и фоновые кристаллы, изготовленные из полимера методом послойной 3D-печати.

Предметом исследования являются линейные и нелинейные упругие характеристики полимера ABS, зависимости упругих характеристик от напряженно-деформированного состояния полимерных образцов, скорости механического нагружения и 3D-печати; спектральные характеристики

фононных кристаллов на основе полимера ABS при распространении продольных и поперечных ультразвуковых волн в диапазоне от 0.2 МГц до 3.0 МГц в зависимости от периодической структуры кристалла, материала заполнения и поляризации упругих волн.

Методология исследования

Проведенные в диссертации исследования основаны на известных результатах современных и классических работ, посвященных вопросам изучения упругих свойств полимерных материалов и проблемам распространения ультразвука в акустических метаматериалах. Для исследования механических характеристик и получения линейного упругого параметра (модуля Юнга) использовался метод одноосного растяжения. Для нахождения нелинейного упругого параметра (нелинейный модуль Юнга) применялся квазистатический метод Терстона-Браггера, заключающийся в одновременном пропускании по образцу ультразвуковой волны с нагружением образца и расчету по характеристикам принятого сигнала свойств вещества.

Методы высокоточной (100 МГц) акустической микроскопии использовались для расчета скоростей ультразвуковых волн в образце и визуализации изменений структуры образца, возникающей при различных уровнях его механического нагружения. Для этого применялись программное обеспечение и аппаратные средства, разработанные и созданные в лаборатории акустической микроскопии ИБХФ РАН.

Исследования эффекта быстрой динамики производились методом нелинейной ультразвуковой спектроскопии с использованием ультразвукового приемно-передающего комплекса Ritec RAM-5000, включающего в себя генератор сигналов, усилитель и высокоскоростной АЦП для фиксации поступающих сигналов.

В работе исследовались две конструкции фоновых кристаллов. Первый кристалл изготовлен из полимера ABS в форме цилиндра с периодическими цилиндрическими полостями, параллельными оси кристалла, и именуется в работе твердотельным фоновым кристаллом. Конструкция второго кристалла представляла собой набор тонких перегородок из ABS, количество и толщина которых варьировалась. Средой распространения волн для второго кристалла выступали вода или агар, поэтому подобные кристаллы называются в работе жидкостными и вязкоупругими соответственно.

Изучение амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) фоновых кристаллов проводилось эхо-импульсным методом в режиме на прохождение. Исследования проводились при распространении через кристаллы продольных и поперечных упругих волн. Для твердотельных фоновых кристаллов измерения на продольных волнах в частотном диапазоне $1.5 \div 3.0$ МГц проводились с поворотом кристалла вокруг своей оси на углы до 180° , что позволяло изменять геометрию кристалла. Для поперечных волн в диапазоне частот $0.2 \div 1.2$ МГц анализ АЧХ проводился при повороте пьезопреобразователей, что обеспечило оценку влияния поворота плоскости поляризации поперечной волны на амплитуду прошедшей волны. Измерения для жидкостных и вязкоупругих кристаллов проводились продольными волнами с частотами $0.4 \div 1.5$ МГц. Поворот кристалла вокруг собственной оси относительно нормального падения волн осуществлялся на угол 60° в обе стороны.

Научная новизна

1. Обнаружены и описаны зависимости нелинейного акустического параметра полимера ABS от скорости прикладываемой деформации растяжения.

2. Экспериментально обнаружен и описан эффект зарождения локальных областей микрометрового размера с уменьшенными упругими

характеристиками при переходе аморфного полимера ABS из упругой в пластическую деформацию.

3. Впервые описан эффект быстрой динамики в полимере ABS, заключающийся в логарифмической зависимости относительного изменения скоростей продольных и поперечных волн от амплитуды накачки сигнала.

4. На основе измеренных амплитудно-частотных характеристик ABS фононных кристаллов с металлическим заполнением были выявлены особенности локализации запрещенных зон и полос пропускания для поперечных волн различной поляризации.

Практическая значимость работы

Полученные в работе экспериментальные данные позволяют установить корреляцию между внешними статическими и динамическими воздействиями (механическая нагрузка и амплитуда акустических волн) и измеряемыми линейными и нелинейными упругими параметрами 3D-напечатанных полимеров. Установленные закономерности будут полезны при неразрушающей диагностике 3D-напечатанных полимерных изделий, подвергающихся внешним механическим воздействиям.

Разработанную методику исследования быстрой динамики полимерных образцов можно применять при дефектоскопии и изучении анизотропии полимерных изделий.

Измеренные свойства твердотельного фононного кристалла показывают возможность создания на его основе аналогового полосового фильтра. Поворот кристалла вокруг своей оси обеспечивает фильтрацию продольных волн. Поворотом фононного кристалла вдоль направления распространения волн достигается фильтрация поперечных волн различной поляризации.

Положения, выносимые на защиту

1. Абсолютное значение нелинейного модуля Юнга и акустический нелинейный параметр термопластического полимера ABS увеличиваются в 1.3 раза при росте скорости механического растяжения.
2. Неравномерное распределение напряжений по объему полимерных ABS стержней при одноосном растяжении, приводит к неравномерному по длине снижению скорости продольных упругих волн, распространяющихся вдоль и поперек оси нагружения. Локальное снижение скорости ультразвука с 2320 м/с до 2230 м/с соответствует пластически деформированным областям.
3. Относительное изменение скорости продольных волн от амплитуды накачки сигнала в образцах, сформованных методом 3D-печати, описывается нелинейной (логарифмической) зависимостью с коэффициентом $1.5 \cdot 10^{-3}$.
4. Положения разрешенных и запрещенных зон при распространении продольных волн через фононный кристалл связаны с периодичностью структуры, а не с типом материала заполнения.
5. Положение полос пропускания при распространении поперечных волн через фононный кристалл зависит от поляризации волн. Максимумы амплитуд прошедших волн достигаются при поляризации перпендикулярной оси симметрии фононного кристалла.

Достоверность результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается проверочными численными моделями, описывающими распространение упругих волн через фононные кристаллы. Экспериментальные данные соответствуют теоретическим расчетам и результатам, полученным в работах других авторов.

Апробация работы

Результаты исследований, представленных в научно-квалификационной работе, докладывались и обсуждались на следующих профильных российских и международных конференциях: на XXVII и XXXII Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва 10 - 27 ноября 2020 г., 11 - 25 апреля 2025 г.), на 3-й Всероссийской акустической конференции (г. Санкт-Петербург, 21 - 25 сентября 2020 г.), на 180-й сессии Американского акустического общества (виртуальная, США, 8 - 10 июня 2021 г.), на Международном ультразвуковом симпозиуме (IEEE IUS) (X'ian, Китай, 12 - 16 сентября 2021), на XXXIII и XXXIV Всероссийских школах-семинарах «Волновые явления в неоднородных средах» имени А.П. Сухорукова (г. Можайск, 5 - 10 июня 2022 г., 28 мая - 2 июня 2023 г.) и обсуждались на научных семинарах кафедры акустики физического факультета МГУ и научно-технологического центра уникального приборостроения РАН.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-12-00098).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 печатных работах, в том числе 5 статьях в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова. Список работ автора приведен в конце диссертации перед списком литературы.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертационной работе экспериментальные результаты получены автором лично либо при его определяющем участии.

Предлагаемые задачи и полученные результаты обсуждались совместно с научным руководителем.

Весь комплекс экспериментальных акустических исследований и их обработка были выполнены автором самостоятельно в Институте биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук (ИБХФ РАН) и на кафедре акустики физического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Анализ и интерпретация полученных данных проводились совместно с научным руководителем.

Непосредственно автором был написан оригинальный текст большинства публикаций по представленным в диссертационной работе результатам. Окончательная подготовка к публикации полученных результатов проводилась совместно с соавторами, а представление их в редакцию журналов и переписка с редакторами и рецензентами для подавляющего большинства статей осуществлялись автором самостоятельно. Вклад автора в научных трудах [A2–A5] составлял от 1 до 1/2; в научном труде [A1] от 1/2 до 1/3.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов (заключения) и списка литературы. Общий объём работы составляет 117 страниц, 37 рисунков, 9 таблиц и 88 библиографических ссылок.

Содержание диссертации

Во Введении к научно-квалификационной работе обосновывается актуальность, новизна и практическая значимость исследуемой проблемы, приводится краткий обзор литературы, сформулированы цели и задачи работы, а также описывается ее краткое содержание по главам.

Первая глава посвящена исследованию свойств термопластических полимеров в форме тонких цилиндров. В §1.1 изложено теоретическое описание процессов, происходящих в тонком цилиндрическом стержне при распространении по нему упругой волны, приведён вывод уравнений для фазовой и групповой скоростей акустической волны, распространяющейся в тонком цилиндре и обоснована возможность считать в рассмотренном случае данные скорости равными. Параграф §1.2 посвящён описанию экспериментальных установок, в том числе установки на основе ультразвукового автоматизированного комплекса Rites и сканирующего импульсного акустического микроскопа, а также экспериментальной ячейки и методик измерения, применяемых при исследовании свойств тонких цилиндрических образцов. В §1.3 приведены характеристики исследуемого материала, представлен обзор механических и упругих характеристик полимера. В параграфе §1.4 приводятся результаты экспериментальных исследований тонких цилиндрических образцов полимеров ABS. Представлены результаты исследования влияния скорости нагружения на линейные и нелинейные упругие свойства, представлены результаты ультразвуковой визуализации объемной микроструктуры полимера в процессе механического нагружения, отображены изменения структуры при переходе из упругой в пластическую область. Изучено влияние процесса 3D-печати на механические и акустические характеристики полимера при циклическом режиме нагрузка-разгрузка. В §1.5 представлены выводы к первой главе.

Во второй главе приведены результаты исследований эффекта быстрой динамики в образце полимера ABS, сформованном методом 3D-печати. В §2.1 рассмотрено понятие нелинейного эффекта. Экспериментальное оборудование и параметры акустических волн, использующихся в эксперименте, представлены в §2.2. В параграфе §2.3 приводятся результаты исследования быстрой динамики для образца кубической формы, произведённого методом 3D-печати из полимера ABS. Полученные

результаты позволяют выдвинуть предположение, что применяемый способ печати не вносит сильных изменений в характеристики аморфного полимера ABS и сочетание материала и методики формования позволяют изготавливать фононные кристаллы с заданной геометрией и наполнением. Выводы ко второй главе изложены в §2.4.

Третья глава посвящена изучению фононных кристаллов, произведённых из полимера ABS. В §3.1 представлен обзор литературы по теме “Фононные кристаллы”, в нём приводится краткая историческая справка и объяснение некоторых возникающих в фононных кристаллах явлений. §3.2 посвящен исследованиям фононных кристаллов с твердотельной матрицей из ABS с различными веществами включений, приводится описание использованных экспериментальных установок и методик, экспериментальные результаты представлены в виде амплитудно-частотных характеристик фононных кристаллов с различным заполнением (воздух или металл). В §3.3 рассмотрены фононные кристаллы с жидкой и вязкоупругой матрицами, для которых ABS является материалом включений. Описаны использованные экспериментальные установки и изложены результаты прохождения ультразвуковых продольных волн через фононный кристалл. В §3.4 представлены выводы к третьей главе.

В **Заключении** приводятся основные результаты и выводы работы. И в конце работы приводятся списки цитированной литературы и публикаций автора.

Глава 1. Линейные и нелинейные акустические параметры полимерных цилиндрических образцов

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A2, A3]

В данной главе приводится теоретическое рассмотрение процесса распространения акустических волн по тонким цилиндрам (диаметр тонкого цилиндра много меньше длины распространяющейся по нему волны). Показано, что на используемой в экспериментах частоте фазовая и стержневые скорости могут считаться равными, а цилиндр тонким.

Описаны использованные экспериментальные установки и методики, позволяющие изучить воздействие нагружения и различной обработки (рассмотрена обработка посредством 3D-печати) на характеристики полимерных цилиндрических образцов.

Приведены экспериментальные исследования механических (предел прочности, удлинение при разрыве) упругих линейных (линейный модуль Юнга) и нелинейных (нелинейный модуль Юнга и акустический нелинейный параметр) характеристик акрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS). Данный полимер широко распространён и активно применяется в различных областях от машиностроения до медицины [13]. ABS относится к аморфным полимерам [15], так как не может образовывать области с упорядоченной молекулярной структурой. Поэтому помимо механических и упругих характеристик, представляющих интерес с точки зрения практического применения полимера, важно исследовать поведения скорости ультразвуковых волн в полимере при нагружении, так как схожие работы производились только для кристаллических полимеров.

§ 1.1 Распространение волн в тонких цилиндрах

Распространение акустической волны (АВ) малой амплитуды в твердом теле [24] описывается при помощи уравнения движения:

$$\rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} \quad (1.1)$$

и уравнения состояния, которое задает линейную связь напряжение и деформация:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1.2)$$

(здесь и далее знак суммирования по повторяющимся индексам не указывается), где ρ - плотность материала; i, j, k, l - индексы, принимающие значения от 1 до 3; σ_{ij} - тензор напряжений, который определяется силами, действующими в твёрдом теле; ε_{kl} - тензор деформаций определяемый по формуле:

$$\varepsilon_{kl} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_l}{\partial x_k} + \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_j}{\partial x_k} \cdot \frac{\partial u_j}{\partial x_l} \right); \quad (1.3)$$

u_i – компоненты вектора смещения, C_{ijkl} - коэффициенты упругости твердого тела.

При подстановке различных значений в индексы i, j уравнения состояния получается 9 уравнений вида: $\sigma_{11} = C_{1111}\varepsilon_{11} + C_{1112}\varepsilon_{12} + C_{1113}\varepsilon_{13} + C_{1121}\varepsilon_{21} + C_{1122}\varepsilon_{22} + C_{1123}\varepsilon_{23} + C_{1131}\varepsilon_{31} + C_{1132}\varepsilon_{32} + C_{1133}\varepsilon_{33}$, в каждом из которых встречается 9 коэффициентов, то есть C_{ijkl} это тензор “четвёртого ранга”, состоящий из 81 элемента. Так как тензоры напряжения σ_{ij} и деформации ε_{kl} являются симметричными, $C_{ijkl} = C_{kijl} = C_{iklj}$, число независимых упругих констант сокращается с 81 до 36, но если применимо

условие упругости среды (энергия деформации является функцией состояния, для неё нет зависимости от промежуточных состояний), то $C_{ijkl} = C_{jlik}$, что уменьшает число коэффициентов упругости до 21. В большинстве случаев, помимо систем, которые имеют только 1 ось симметрии низшего порядка, число коэффициентов упругости можно сократить ещё сильнее, так для кубических кристаллов остается всего три независимых упругих константы.

Для упрощения записи существует правило замены индексов, по нему 11 заменяется на 1, 22 на 2, 33 на 3, 23 и 32 на 4, 13 и 31 на 5, а 12 и 21 на 6. Тогда для случая изотропного твёрдого тела остаются $C_{12} = C_{13} = C_{23} = \lambda$, $C_{44} = C_{55} = C_{66} = \mu$ и $C_{11} = C_{22} = C_{33} = \lambda + \mu$, где λ и μ – упругие константы Ламе [25].

Уравнение состояния для изотропного твёрдого тела тогда можно записать в виде:

$$\sigma_{ij} = \lambda \delta_{ij} \varepsilon_{kk} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \quad (1.4)$$

здесь δ_{ij} - символ Кронекера.

Из уравнений (1.1, 1.4) выводится, что в упругой изотропной среде может распространяться два типа волн. Продольные волны со скоростью:

$$V_L = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad (1.5)$$

и поперечные со скоростью:

$$V_T = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (1.6)$$

Кроме констант Ламе изотропное твердое тело можно описывать при помощи другой пары упругих констант E -модуль Юнга, и η – коэффициент Пуассона. Связь между ними описывается следующими выражениями [26]:

$$E = \frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu}, \eta = \frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}. \quad (1.7)$$

В случае, если мы имеем дело не с бесконечным твёрдым телом, а с твёрдым цилиндром, то возможно три типа колебаний – крутильные, поперечные и продольные. Для последних при условиях того, что любое плоское сечение стержня остаётся плоским, и напряжение распределяется по нему равномерно, мы можем применить второй закон Ньютона [25]:

$$\rho S \delta x \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = S \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} \delta x, \quad (1.8)$$

где ρ – плотность, S – площадь поперечного сечения, δx – длина элемента стержня, заключённого между двумя плоскими сечениями, в одном из которых напряжение σ_{xx} , а в другом $\sigma_{xx} + \frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} \delta x$. Уравнение (1.8) можно записать через модуль Юнга $E = \sigma_{xx} / \frac{\partial u}{\partial x}$, тогда получится волновое уравнение, описывающее распространение продольной волны вдоль оси стержня:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E}{\rho} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}. \quad (1.9)$$

Волна, отвечающая этому уравнению, называется стержневой и её скорость равна:

$$V_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho}}. \quad (1.10)$$

Для цилиндра с малым, по сравнению с длиной, диаметром существует более точное решение, [25]. Для его получения необходимо перейти в цилиндрические координаты (r, θ, z , ось z совпадает с осью цилиндра), тогда смещение будет обладать соответствующими компонентами u_r, u_θ, u_z , а уравнение (1.1) запишется в виде:

$$\begin{cases} \rho \frac{\partial^2 u_r}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \Delta}{\partial r} - \frac{2\mu}{r} \frac{\partial \bar{\omega}_z}{\partial \theta} + 2\mu \frac{\partial \bar{\omega}_\theta}{\partial z} \\ \rho \frac{\partial^2 u_\theta}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial \theta} - 2\mu \frac{\partial \bar{\omega}_r}{\partial z} + 2\mu \frac{\partial \bar{\omega}_z}{\partial r}, \\ \rho \frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \Delta}{\partial z} - \frac{2\mu}{r} \frac{\partial (r \bar{\omega}_\theta)}{\partial r} + \frac{2\mu}{r} \frac{\partial \bar{\omega}_r}{\partial \theta} \end{cases} \quad (1.11)$$

Здесь Δ - дилатация, в цилиндрических координатах, выражаемая следующим выражением $\Delta = \frac{1}{r} \frac{\partial (ru_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial u_z}{\partial z}$, а $\bar{\omega}_r, \bar{\omega}_\theta, \bar{\omega}_z$ это компоненты вращений относительно ортогональных направлений, выбранных вдоль радиус вектора r , вектора нормали к плоскости rz и соответственно параллельно оси z . Через компоненты смещения вращения выражаются таким образом:

$$\begin{cases} 2\bar{\omega}_r = \frac{1}{r} \frac{\partial u_z}{\partial \theta} - \frac{\partial u_\theta}{\partial z} \\ 2\bar{\omega}_\theta = \frac{\partial u_r}{\partial z} - \frac{\partial u_z}{\partial r} \\ 2\bar{\omega}_z = \frac{1}{r} \left(\frac{\partial (ru_\theta)}{\partial r} - \frac{\partial u_r}{\partial \theta} \right) \end{cases} \quad (1.12)$$

Из уравнений (1.12), взяв частные производные, можно получить связь компонент вращений друг с другом:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial (r \bar{\omega}_r)}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\omega}_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \bar{\omega}_z}{\partial z} = 0. \quad (1.13)$$

По аналогии с декартовыми координатами обозначим компоненты напряжения и в цилиндрических координатах. Для компонент, действующих в радиальном направлении, запишем связь с деформациями:

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = \lambda\Delta + 2\mu \frac{\partial u_r}{\partial r} \\ \sigma_{r\theta} = \mu \left(\frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial \theta} + r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{u_\theta}{r} \right) \right) \\ \sigma_{rz} = \mu \left(\frac{\partial u_r}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial r} \right) \end{cases} \quad (1.14)$$

Будем искать решение в виде синусоидальных волн, распространяющихся вдоль оси цилиндра, тогда компоненты смещения представимы в виде:

$$\begin{cases} u_r = U e^{i(kz + \omega t)} \\ u_\theta = V e^{i(kz + \omega t)}, \\ u_z = W e^{i(kz + \omega t)} \end{cases} \quad (1.15)$$

где U , V и W являются функциями от r и θ , k это волновое число, а ω это циклическая частота. Подставляя (1.15) в (1.11) и дополняя это граничными условиями об отсутствии напряжений на поверхности цилиндра, можно вывести выражение для фазовой скорости V_f .

По цилиндру могут распространяться продольные, крутильные и поперечные колебания, рассмотрим подробнее распространение продольной волны по цилиндру. У неё частицы колеблются только в плоскости rz , а значит смещение $u_\theta = 0$. Предположим, что движение симметрично относительно оси цилиндра, тогда U и W не зависят от θ . Из (1.12) получается тогда, что $\bar{\omega}_r$ и $\bar{\omega}_z$ равны 0, а уравнения (1.11) переписываются в виде:

$$\begin{cases} -\rho p^2 u_r = (\lambda + 2\mu) \frac{\partial \Delta}{\partial r} + i2\mu k \bar{\omega}_\theta \\ -\rho p^2 u_z = i(\lambda + 2\mu) k \Delta - \frac{2\mu}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \bar{\omega}_\theta) \end{cases} \quad (1.16)$$

Используя выражения для дилатации и компоненты вращения можно из уравнений (1.16) исключить либо $\bar{\omega}_\theta$ либо Δ , что приводит к следующим соотношениям:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta}{\partial r} + h'^2 \Delta = 0 \\ \frac{\partial^2 \bar{\omega}_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \bar{\omega}_\theta}{\partial r} - \frac{\bar{\omega}_\theta}{r^2} + \chi'^2 \bar{\omega}_\theta = 0 \end{cases}, \quad (1.17)$$

где $h'^2 = \frac{\rho p^2}{\lambda + 2\mu} - k^2$ и $\chi'^2 = \frac{\rho p^2}{\mu} - k^2$ (величины, зависящие от свойств материала и частоты волны).

Если в первом уравнение системы (1.16) от r перейти к $h'r$, то получится уравнение Бесселя нулевого порядка. Аналогично, если во втором уравнение перейти к $\chi'r$, то получится уравнение Бесселя первого порядка. Решения, имеющие конечное значение на оси:

$$\begin{cases} \Delta = G J_0(h'r) \\ \bar{\omega}_\theta = H J_1(\chi'r) \end{cases} \quad (1.18)$$

где G и H функции, зависящие от z и t , но не зависящие от r , J_0 и J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядка.

Если мы теперь выразим Δ и компоненту вращения $\bar{\omega}_\theta$ из определения дилатации и второго выражения из системы (1.12) при подстановке смещений в виде (1.15), то получатся зависимости

$$\Delta = \left(\frac{\partial U}{\partial r} + \frac{U}{r} + ikW \right) e^{i(kz + \omega t)}, \quad (1.19)$$

$$2\bar{\omega}_\theta = \left(ikU - \frac{\partial W}{\partial r} \right) e^{i(kz + \omega t)}. \quad (1.20)$$

Тогда, чтобы были верны выражения (1.18), (1.19) и (1.20) U и W должны иметь вид

$$\begin{cases} U = A \frac{\partial}{\partial r} J_0(h'r) + Ck J_1(\chi'r) \\ W = Aik J_0(h'r) + \frac{Ci}{r} \frac{\partial}{\partial r} [r J_1(\chi'r)] \end{cases}, \quad (1.21)$$

где A , C это константы.

Теперь вспомни про граничные условия, то есть подставим в (1.14) выражения из (1.15) с учетом (1.21) и приравняем к 0 компоненты напряжения на поверхности цилиндра (при $r = R$)

$$\begin{cases} A \left(2\mu \left[\frac{\partial^2}{\partial r^2} J_0(h'r) \right]_{r=R} - \frac{\lambda}{\lambda+2\mu} \omega^2 \rho J_0(h'R) \right) + 2C\mu k \left[\frac{\partial}{\partial r} J_1(\chi'r) \right]_{r=R} = 0 \\ 2Ak \left[\frac{\partial}{\partial r} J_0(h'r) \right]_{r=R} + C \left(2k^2 - \frac{\omega^2 \rho}{\mu} \right) J_1(\chi'R) = 0 \end{cases} \quad (1.22)$$

Из полученных уравнений (1.22) получается уравнение для частот, включающее в себя шесть параметров: упругие постоянные λ и μ , плотность ρ материала стержня, его радиус R , частоту $\frac{\omega}{2\pi}$ и длину волн $\Lambda = \frac{2\pi}{k}$.

Рассмотрим ситуацию $\Lambda \gg R$ (длина волны много больше радиуса цилиндра), тогда $h'R$ и $\chi'R$ будут много меньше 1, а значит можно воспользоваться разложением функции Бесселя в степенной ряд в окрестности нуля:

$$J_0(h'r) = 1 - \frac{(h'r)^2}{4} + \frac{(h'r)^4}{64} - \dots, \quad (1.23 \text{ а})$$

$$J_1(\chi'r) = \frac{\chi'r}{2} - \frac{(\chi'r)^3}{16} + \dots. \quad (1.23 \text{ б})$$

Если в (1.22) теперь подставить приближенные значения с точностью до членов второй степени, то получится уравнение частот, подставив в которое

$h'^2 = \frac{\rho\omega^2}{\lambda+2\mu} - k^2$ и отбросив решение $\chi' = 0$, получается отношение ω^2 к k^2 , которое является квадратом фазовой скорости:

$$V_f^2 = \left(\frac{\omega}{k}\right)^2 = \frac{E}{\rho} * \left(1 - \frac{1}{4}\eta^2 k^2 R^2\right)^2, \quad (1.24)$$

где η это коэффициент Пуассона (1.7).

Уравнение (1.24) можно обезразмерить:

$$\frac{V_f}{V_0} = 1 - \eta^2 \pi^2 \left(\frac{R}{\Lambda}\right)^2, \quad (1.25)$$

как видно из (1.25) при $\Lambda \gg R$ значение фазовой (V_f) и стержневой (V_0) скоростей отличаются слабо. Однако при длине волны $\Lambda = \eta\pi R$, фазовая скорость уменьшается до нуля, а значит (1.24) применимо только в области длинных, относительно радиуса цилиндра, волн.

Групповая скорость может быть получена из (1.24) с помощью соотношения, приведённого в работе [27]:

$$V_g = V_f - \Lambda \frac{dV_f}{d\Lambda}, \quad (1.26)$$

тогда выражение для групповой скорости:

$$\frac{V_g}{V_0} = 1 - 3\eta^2 \pi^2 \left(\frac{R}{\Lambda}\right)^2. \quad (1.27)$$

На рисунке 1.1 под номерами 1-3 представлены кривые, рассчитанные в работе [28] для трёх первых решений уравнений (1.22) при коэффициенте Пуассона равном 0.29. Кривой 1А показаны результаты расчета [25] по

формуле поправки Рэлея (1.24). При расчете с коэффициентом Пуассона $\eta=0.37$ характерном для акрилонитрил-бутадиен-стирола значение отношения фазовой скорости первой моды к стержневой скорости отличается от приведённого менее чем на 5%.

Как видно из рисунка 1.1 при длине волн много больше радиуса стержня ($\frac{R}{\Lambda} \ll 0.1$) как численное решение Дэвиса [28], так и приближенное уравнение (1.24) показывают, что $V_f \approx V_0$. При уменьшении длины волны значение ошибки нарастает, но как видно по кривой 1А (рис. 1.1) до значений $\frac{R}{\Lambda} \sim 0.4$, уравнение (1.24) продолжает давать приемлемое приближение.

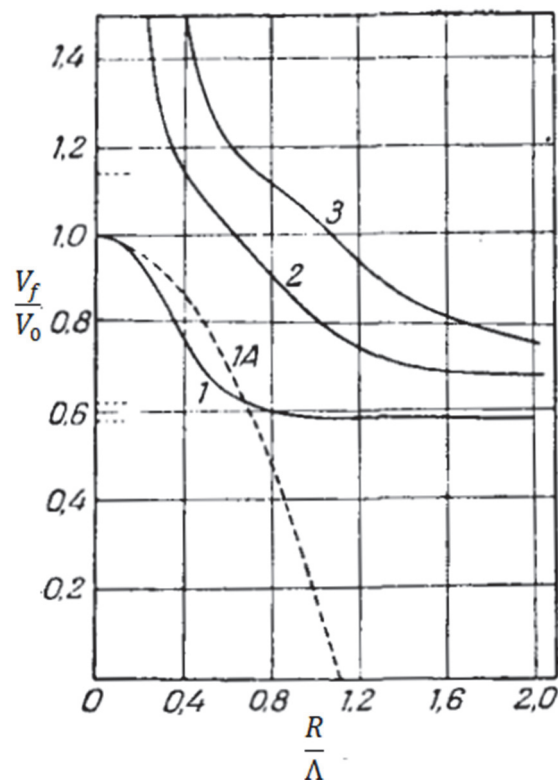


Рисунок 1.1 — Графики численно рассчитанных зависимостей $\frac{V_f}{V_0}$ трёх первых мод продольных волн в цилиндрических стержнях от безразмерного параметра $\frac{R}{\Lambda}$ при $\eta=0.29$. [25, 28]

Таким образом при отношении радиуса цилиндра R к длине волны Λ менее 0.4 можно считать фазовую скорость и стержневую скорость (скорость распространения 1-й моды) равными величинами. Полученное соотношение можно переписать через фазовую скорость и частоту волны:

$$\frac{Rf}{0.4} < V_0. \quad (1.28)$$

В представленных экспериментальных исследованиях в параграфе §1.3 рассматривается прохождение волн частотой $f=200$ кГц по стержням с радиусом $R=0.85$ мм, что даёт из (1.28) оценку минимального значения скорости, при котором фазовая и стержневая совпадают, в 425 м/с. Результаты экспериментов, приведённые в параграфе §1.3 демонстрируют превышение данного значения, что позволяет считать, что вдоль стержня распространяется основная мода это распространение волны вдоль стержня.

§ 1.2 Экспериментальные установки и методики исследования

Представленные в параграфе экспериментальные установки применялись для изучения линейных и нелинейных упругих характеристик тонких полимерных цилиндров. В качестве линейной характеристики рассматривался линейный модуль Юнга, а в качестве нелинейных параметров выступали нелинейный модуль Юнга и нелинейный акустический параметр. Исследования перечисленных характеристик проводились с применением измерительного комплекса, собранного на кафедре акустики физического факультета МГУ, комплекс работает в частотном диапазоне от 200 кГц до 30 МГц. Расчет скоростей продольных ультразвуковых волн проводился с применением методов акустической микроскопии в частотном диапазоне 50-100 МГц. В совокупности, применение экспериментальных установок позволило оценивать и сопоставлять упругие характеристики полимерных образцов с микроскопическими изменениями структуры.

1.2.1 Экспериментальная установка исследования линейных и нелинейных упругих параметров

Для проведения ультразвуковых исследований была разработана и собрана автоматизированная экспериментальная установка на базе ультразвукового измерительного комплекса RAM-5000 SNAP SYSTEM (Ritec) (Рис. 1.2).



Рисунок 1.2 — Фотография ультразвукового измерительного комплекса RAM-5000 SNAP SYSTEM (Ritec).

Измерительный комплекс RAM-5000 может работать в импульсном режиме (на прохождение и отражение) в интервале частот от 200 кГц до 30 МГц и интервале амплитуд зондирующего импульса от 200 В до 1.5 кВ в зависимости от используемой частоты. Он позволяет осуществлять генерацию радиоимпульсов с заданными параметрами, приём и обработку электрических сигналов с принимающего преобразователя. Помимо собственно блока RAM-

5000, в состав экспериментальной установки входили ПК и цифровой осциллограф Agilent Technologies DSO7034B.

Приёмный сигнал с пьезоэлектрического преобразователя оцифровывался встроенными в измерительный комплекс 16-разрядными аналого-цифровыми преобразователями (АЦП). Также имеются встроенные АЦП, позволяющие фиксировать значения дополнительных параметров, таких как удлинение, приложенная сила, температура. В комплексе RAM-5000 SNAP SYSTEM (Ritec) для нахождения амплитуды и фазы принимаемого сигнала реализована квадратурная обработка сигнала. Комплекс позволяет измерять зависимость амплитуды и фазы основной гармоника от амплитуды зондирующего сигнала в автоматическом режиме. Погрешность измерения фазы сигнала 0.3° и амплитуды 0.5%. Кроме того, в комплексе предусмотрена возможность усреднения по нескольким результатам измерений.

Для исследования различных образцов использовались различные преобразователи:

для цилиндрических образцов применялись пьезокерамические преобразователи из ЦТС-керамики в форме дисков с резонансной частотой 200 кГц.

Для измерения акустических свойств полимерных цилиндрических образцов статическим и квазистатическим (Терстона-Браггера) методами была разработана автоматизированная экспериментальная установка на базе комплекса RAM-5000 SNAP SYSTEM (Ritec). Блок-схема установки изображена на рисунке 1.3.

Исследуемый образец закреплялся в специально разработанной измерительной ячейке (1). Сигнал на излучающий преобразователь подавался с комплекса Ritec (2). Управление подаваемым сигналом, а также запись данных о принятом сигнале производились с ПК (3). Контроль за излучаемым и принимаемым сигналом можно было также осуществлять с помощью

осциллографа (4). С аналогового датчика силы фирмы Anyload (5) через внешнее АЦП поступали данные о величине прикладываемой к образцу силы, а с датчика удлинения фирмы WayCon (6) об изменении длины образца. Для нагружения образца использовался винтовой домкрат TQL-5 (7). Измерительная ячейка (1) с закреплённым в ней образцом, датчики силы (5) и удлинения (6), а также домкрат (7) размещались в пресс-раме (8). Механическое напряжение $\sigma = F/S$ в образце с площадью поперечного сечения $S \approx 2.3 \text{ мм}^2$, создаваемое при помощи данной системы, могло достигать 100 МПа, что превышает предел прочности исследуемых образцов. Погрешность измерения силы, прикладываемой к образцу, составляла $\Delta F \sim 0.25 \text{ Н}$.

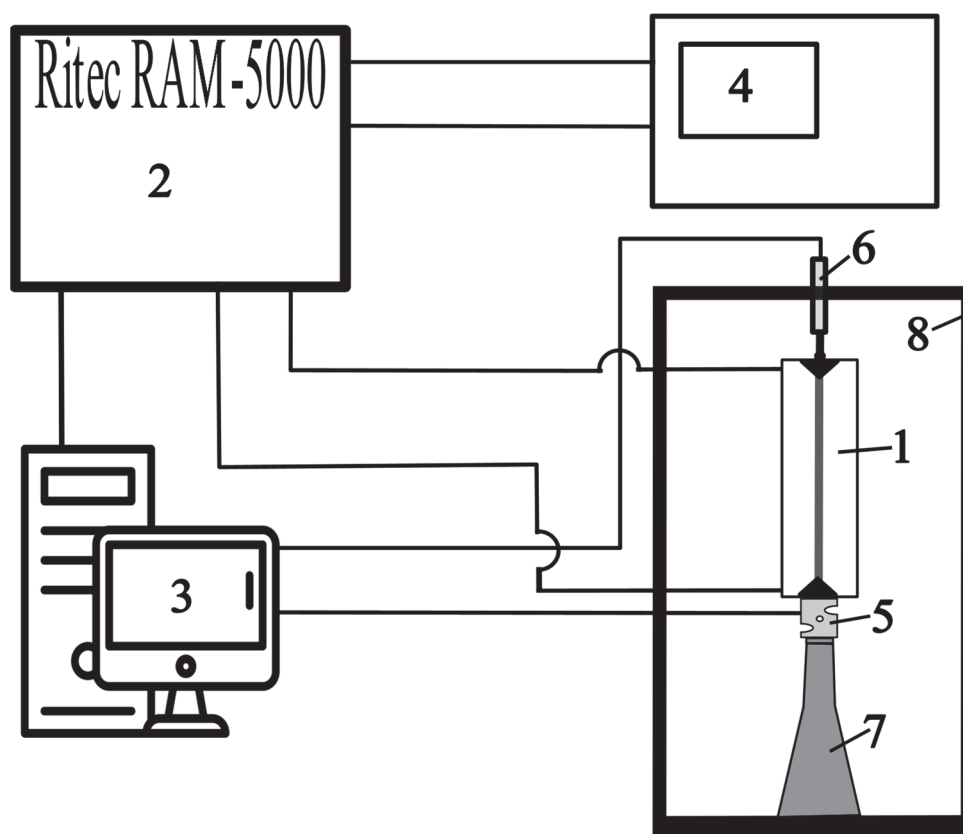


Рисунок 1.3 — Блок-схема экспериментальной установки для исследования линейных и нелинейных акустических параметров образцов полимеров в форме тонкого цилиндра (1 – измерительная ячейка, 2 – комплекс Ritec, 3 – ПК, 4 – осциллограф, 5 – датчик силы, 6 – датчик удлинения, 7 – домкрат, 8 – пресс-рама).

Для управления ходом эксперимента с ПК был использован пакет программ с графическим интерфейсом, он позволял настраивать параметры зондирующего сигнала, временное окно в принимаемом сигнале, вычислять амплитуду и фазу измеряемого сигнала, вводить данные о внешних параметрах (силе и удлинении), и затем записывать измеренные данные в файл. Таким образом, при помощи данного пакета программ было возможно одновременно проводить статические и ультразвуковые измерения.

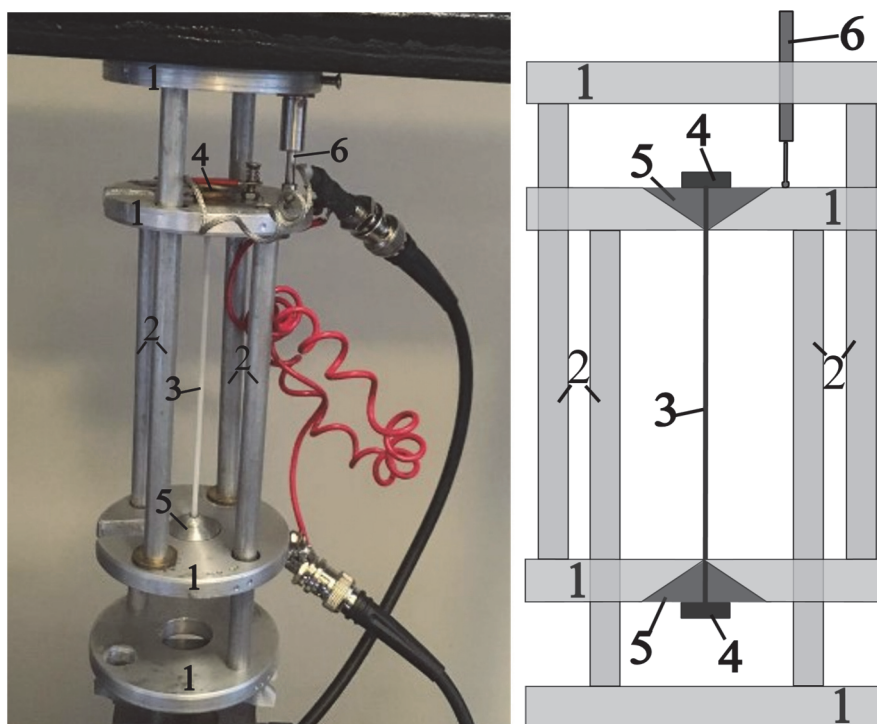


Рисунок 1.4 — Фотография и схема измерительной ячейки. 1 – горизонтальные пластины, 2 – вертикальные стержни, 3 – образец, 4 – пьезоэлектрические элементы, 5 – металлические концентраторы, 6 – щуп датчика удлинения.

Конструкция измерительной ячейки приведена на рисунке 1.4. Её основу составляло специальное устройство, которое позволяло переводить напряжение сжатия, производимое домкратом, в напряжение растяжения. Это устройство состояло из двух рам, каждая из которых состояла из двух плоскопараллельных горизонтальных пластин (1), разнесённых по вертикали

на 15 см и соединённых двумя вертикальными стержнями (2). Стержни одной рамы проходили через отверстия в пластине другой, и наоборот. Таким образом, рамы могли двигаться друг относительно друга в вертикальном направлении, позволяя изменять длину образца (3). Получаемый с ультразвукового автоматизированного комплекса электрический сигнал поступал на верхний пьезоэлектрический элемент (4), преобразующий его в продольную акустическую волну. Она через металлический концентратор в форме усечённого конуса (5) попадала в образец полимера, вклеенный в цилиндрическую полость (на рисунке 1.4 не показана) в концентраторе, проходила по образцу и принималась нижним пьезоэлектрическим элементом (4), в котором преобразовывалась в электрический сигнал, который затем усиливался и регистрировался ультразвуковым автоматизированным комплексом. Каждый конус вставлялся в коническую выемку в пластине. Щуп датчика удлинения (6) приводился в соприкосновение с пластиной, к которой крепился образец.

1.2.2. Расчет линейных и нелинейных упругих параметров

Расчет упругих свойств и акустических параметров тонких цилиндрических полимеров проводился на основе экспериментальных данных, полученных с измерительного комплекса Rites. Измерения выполнялись на всем диапазоне деформаций растяжения вплоть до разрыва образца. Расчет проводился двумя методами: статическим и квазистатическим (методом Терстона-Браггера).

В основе статического метода лежит измерение зависимости деформации образца ϵ от механического напряжения σ , прикладываемого к нему. При разложении в ряд Тейлора аналитической зависимости $\sigma(\epsilon)$ в малой окрестности $\Delta\epsilon$ вблизи деформации ϵ_0 [29-31]:

$$\sigma(\varepsilon_0 + \Delta\varepsilon) \approx E_{st}(\varepsilon_0) * \Delta\varepsilon + \frac{1}{2} E_{2st}(\varepsilon_0) * \Delta\varepsilon^2, \quad (1.29)$$

возникают модули Юнга, называемые статическими (по методу) $E_{st}(\varepsilon_0) = \frac{\partial \sigma}{\partial \varepsilon}(\varepsilon_0)$, $E_{2st}(\varepsilon_0) = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \varepsilon^2}(\varepsilon_0)$ соответственно второго и третьего порядка, называемые далее линейный и нелинейный модули Юнга. Таким образом статический метод определения модуля Юнга заключается в измерении нагрузочной кривой механическое напряжение σ – деформация ε и расчёта угла наклона линейного участка:

$$E_{st} = \frac{\Delta \sigma}{\Delta \varepsilon}. \quad (1.30)$$

Модифицированный метод Терстона-Браггера заключается в измерении зависимости относительного изменения скорости упругих волн в образце от величины приложенного к нему механического напряжения растяжения. Он позволяет рассчитать нелинейные упругие параметры: нелинейный модуль Юнга и нелинейный акустический параметр. Для вычисления относительного изменение скорости упругой волны $\Delta V/V$, распространяющейся в материале под нагрузкой использовалась следующая формула:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta l - V \frac{\Delta \varphi}{2\pi F}}{l_0 + V \frac{\Delta \varphi}{2\pi F}}, \quad (1.31)$$

где l_0 – начальная длина образца, Δl – изменение длины образца, $\Delta \varphi$ – разность фазы сигнала относительно исходного импульса без нагружения, F – частота ультразвуковых волн, V – скорость распространения упругих волн в образце без нагрузки.

Для того, чтобы получить выражение для нелинейного модуля Юнга и нелинейного акустического параметра воспользуемся уравнением движения,

описывающем распространение продольных упругих волн в изотропных твердых цилиндрах и уравнением состояния (аналогичным (1.29))

$$\begin{cases} \rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma}{\partial x} \\ \sigma = E_{st} \varepsilon + \frac{1}{2} E_{2st} \varepsilon^2 \end{cases} \quad (1.32)$$

здесь u – вектор смещения, $\varepsilon = \frac{\partial u}{\partial x}$. Тогда для случая распространения упругой волны малой амплитуды верно следующее соотношение:

$$\rho_0 \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = E_{st} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (1.33)$$

которое можно переписать в виде:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{E_{st}}{\rho_0} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = v^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \quad (1.34)$$

где $v^2 = \frac{E_{st}}{\rho_0}$ – стержневая скорость продольной упругой волны в твердотельном цилиндре. Продифференцируем $E_{st} = \rho_0 v^2$ по статической деформации образца $\varepsilon_{ст} = \frac{(L-L_0)}{L_0}$, где L – длина стержня, L_0 – изначальная длина стержня.

$$\begin{aligned} E_{2st} &= \frac{\partial E_{st}}{\partial \varepsilon_{ст}} = \left[\frac{\partial(\rho_0 v^2)}{\partial \varepsilon_{ст}} \right]_{\varepsilon_{ст}=0} = \left[2\rho_0 v \frac{\partial v}{\partial \varepsilon_{ст}} \right]_{\varepsilon_{ст}=0} = \left[2\rho_0 v^2 \frac{\Delta v}{v \Delta \varepsilon_{ст}} \right]_{\varepsilon_{ст}=0} = \\ &= \left[2E_{st} \frac{\Delta v}{v \Delta \varepsilon_{ст}} \right]_{\varepsilon_{ст}=0}, \end{aligned} \quad (1.35)$$

здесь происходит замена $\left[\frac{\partial v}{\partial \varepsilon_{\text{ст}}} \right]_{\varepsilon_{\text{ст}}=0}$ на эквивалентную величину $\frac{\Delta v}{\Delta \varepsilon_{\text{ст}}}$.

Нелинейный модуль Юнга (коэффициент упругости третьего порядка) E_N выражается из (1.35) по формуле:

$$E_{2st} = \frac{2E_{st}}{\Delta \varepsilon_{\text{ст}}} \left(\frac{\Delta V}{V} \right). \quad (1.36)$$

Выражение (1.36) позволяет определить нелинейный модуль Юнга E_N по зависимости скорости продольных волн, распространяющихся по стержню, от величины деформации и предварительно рассчитанному линейному модулю Юнга.

Акустический нелинейный параметр второго порядка N рассчитывался по формуле:

$$N = - \frac{E_{2st}}{E_{st}}. \quad (1.37)$$

Выражения (1.36), (1.37) непосредственно используются в работе для расчета нелинейных акустических параметров образцов цилиндрической формы.

1.2.3. Методы акустической микроскопии

Ультразвуковая визуализация объемной микроструктуры полимеров и расчет значений локальных скоростей продольных волн вдоль и поперек оси нагружения, после снятия нагрузки, проводился с помощью сканирующего импульсного акустического микроскопа СИАМ-2011 (рис. 1.5), разработанного и созданного в лаборатории акустической микроскопии института биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН.

Генерация зондирующего импульса длительностью 25–40 нс осуществляется электронным блоком с периодом 200 мкс, что гарантирует

полное затухание ультразвукового сигнала в образце и предотвращает возникновение артефактов, возникающих при наложении отражений предыдущих импульсов на последующие. Формируемые импульсы напряжения подаются на пьезоэлектрическую пластину, интегрированную в

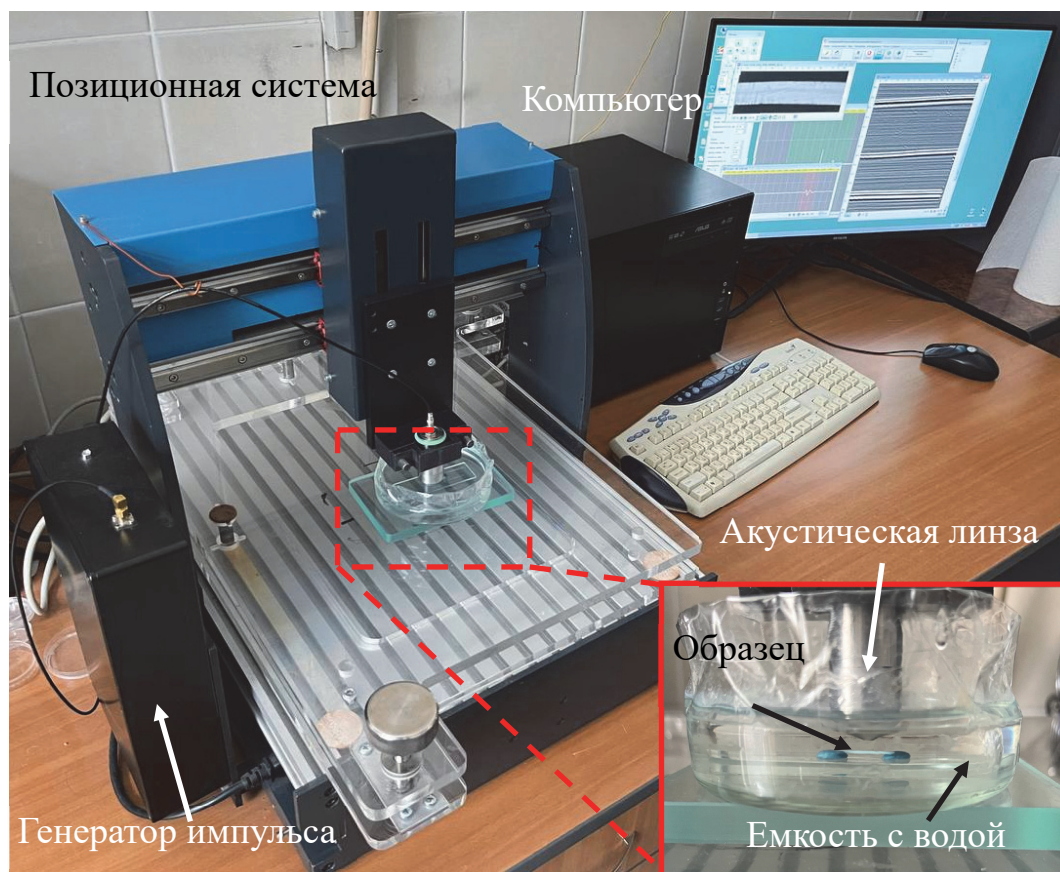


Рисунок 1.5 — Сканирующий импульсный акустический микроскоп.

акустическую линзу, закрепленную в позиционной механической сканирующей системе, которая может перемещаться по осям XYZ с минимальным шагом 15 мкм и воспроизводимостью положения 5 мкм. В процессе сканирования ультразвуковой сигнал проходит через водную иммерсионную среду, отражается от поверхности образца и элементов его внутренней структуры, после чего принимается той же акустической линзой. Полученные сигналы регистрируются 12-битным АЦП с частотой дискретизации 500 МГц и усредняются до 16 раз в каждой точке сканирования.

Эхо-сигнал содержит временно-разрешенные компоненты, отраженные от различных структурных элементов на разных глубинах образца. Записываемая база данных включает пространственные координаты сканирования (X-Y) и представляется в виде 3D-модели, позволяющей анализировать объемную структуру объекта в виде эхограмм (А-скан), вертикальных сечений (В-сканы) в направлениях X и Y, а также послойных горизонтальных сечений (С-сканы) на различных глубинах. Визуализация структуры осуществляется в виде растровых изображений, где яркость точек соответствует амплитуде отраженного сигнала. [32-34]

В исследованиях использовалась акустическая линза на рабочей частоте 100 МГц с угловой апертурой 10°, формирующая сходящийся ультразвуковой пучок, сфокусированный в фокальное пятно размером 60 мкм. С таким же характерным латеральным разрешением проводилась визуализация внутренней микроструктуры полимерных образцов, представленная в виде акустических изображений в вертикальной и горизонтальной секущих плоскостях, В-сканы и С-сканы соответственно.

1.2.4. Расчет скорости продольных ультразвуковых волн

Для определения скоростей продольных волн в материале использовалась “time of flight” методика. С помощью методики расчет скорости продольных волн в образце проводится без прямого нахождения толщины образца, что минимизирует погрешность измерений. Расчет основан на различии во времени прихода сигналов, отраженных от подложки, расположенной в фокальной плоскости, при распространении ультразвука через иммерсионную жидкость (воду) и через исследуемый образец:

$$C_L = \frac{C_{\text{water}} \cdot t_w}{t_L}, \quad (1.38)$$

где C_{water} – скорость ультразвука в воде (1490 м/с при 23°C); t_w и t_L - время распространения ультразвука через воду и через образец соответственно.

§ 1.3 Акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) как объект исследования

Акрилонитрил-бутадиен-стирол (ABS) это термополимер, получаемый путем полимеризации стирола и акрилонитрила в присутствии полибутадиена. Состав ABS может варьироваться: обычно он включает от 15% до 35% акрилонитрила, от 5% до 30% бутадиена и от 40% до 60% стирола. Полимеры ABS являются двухфазными: стирол-акрилонитрил (САН) образует непрерывную матричную фазу; вторая фаза состоит из дисперсных частиц полибутадиена, на поверхность которых привит слой САН [35]. Результирующий материал обладает высокой химической стойкостью, твердостью и жесткостью, хорошим сопротивлением усталостным нагрузкам при достаточно высокой ударной вязкости и пластичности при низких температурах [35-36]. Полимер ABS имеет блестящую поверхность и относительно легко поддается обработке. Механические свойства ABS позволяют использовать его в интервале температур от -20 до 80 °C. ABS обладает хорошей химической стойкостью к кислотам и основаниям, но плохой стойкостью к ароматическим соединениям, хлорированным растворителям, сложным эфирам, кетонам и альдегидам. Однако ABS имеет не очень хорошую устойчивость к ультрафиолетовому излучению [35-36]. Детали, выполненные из полимеров на основе ABS, широко используется в автомобильной, легкой, медицинской и строительной промышленности [35-36].

Свойства полимера ABS, произведённого различными способами (как традиционными, например, путем литья, так и с помощью 3D-печати) различаются и зависят, например, от типа формования. В работе Рамезани и др. [22] было проведено сравнение механических и упругих характеристик

образцов коммерческого ABS марки Terluran GP-35, полученных методом литья и одним из аддитивных методов печати из гранул (Arburg Plastic Freeforming). Образцы, полученные методом литья, показали при продольных нагрузочных испытаниях высокую повторяемость упругих и прочностных характеристик, но значительное различие в величине остаточной деформации при разрыве: она варьировалась от 6% до 12%. По приведенным авторами графическим данным модуль Юнга литого образца можно оценить как 2.1 ГПа, а предел прочности 35.5 МПа, модуль Юнга аддитивно произведенного образца с укладкой слоев вдоль оси образца достигает 1.9 ГПа, а предел прочности 24.5 МПа. В работе [23] представлены результаты экспериментального исследования влияния направления укладки на упругие и прочностные характеристики (такие как модуль Юнга, относительное удлинение при разрыве, предел прочности и предел текучести) полимера ABS, изготовленного методом послойного наплавления (FDM метод). При продольной укладке нитей модуль Юнга получился равным 1759 МПа, а относительное удлинение при разрыве составило 4.1%. Авторы работы [37] приводят сравнение модулей Юнга и пределов прочности для произведенного ими методом 3D-печати образца и нити полимера при продольном растяжении. Отмечено, что модуль Юнга нити может заметно превосходить модуль Юнга для печатного образца. В публикации [38] также исследовались упругие параметры произведенных из ABS методом 3D-печати образцов при растяжении и сжатии, и было установлено, что деформация материала при его растяжении зависит от количества нитей на оболочке поверхностного слоя. Было установлено, что чем больше нитей в оболочке образца, тем больше деформация при разрыве, тогда как предел прочности в образце меняется незначительно (в пределах 5%). В статье [39] исследовались модуль Юнга, предел текучести и предел прочности при комнатной температуре и 77 К для аддитивно изготовленного полимера ABS при изменении толщины слоя, растрового рисунка и процента заполнения в качестве настроек 3D-печати. Изменение настроек печати приводит при комнатной температуре к вариации

модуля Юнга до 20%. Авторами исследования [40] была проведена комплексная оценка механических свойств для определения влияния плотности заполнения и толщины слоя ABS-пластика (изготовленного методом FDM) на предел прочности при растяжении, модуль упругости, предел текучести, деформацию разрушения и ударную вязкость. Показано, что максимальные значения предела прочности на растяжение и модуля упругости достигались при более низкой высоте слоя. В работе [41] было произведено сравнение упругих характеристик для трех способов изготовления образцов, а именно литья под давлением, компрессионного формования и 3D-печати с укладкой слоев под 45° к направлению растяжения. По приведенным авторами результатам можно отметить, что модуль Юнга для напечатанных деталей (около 2 ГПа) на 43-45% ниже, чем для деталей, изготовленных методом литья (порядка 3.7 ГПа). Также в исследовании [41] показано, что предел прочности у напечатанного образца (43 МПа) в 1.5 раза ниже, чем у отлитого (69 МПа), тогда как деформация при разрыве отличается гораздо меньше (3.13%-3.21% у отлитого и 2.81%-3.01% у 3D-напечатанного).

Исследования упругих свойств полимеров семейства ABS производились и акустическими методами. В работе Adair и Cook [42] для полимера ABS марки GSE-1000 были произведены подробные исследования коэффициентов отражения и прохождения продольных упругих волн в интервале частот 100 кГц – 2 МГц. В работе Hartmann [43] проведено исследование скоростей и затухания продольных и поперечных волн для полимера ABS на частоте 1.8 МГц, а также особенностей прохождения звука частотой 500 кГц через пластины разной толщины. В работе Antoniou [44] представлены результаты исследования линейных акустических свойств образцов, произведенных методом 3D-печати, для восьми широко распространенных полимеров, включая ABS. Стандартными эхо-импульсными методами в режиме на отражение и прохождение были измерены коэффициент затухания, скорость звука и рассчитан акустический

импеданс. В работе Vasina и др. [45] было исследовано влияние геометрии на коэффициенты звукопоглощения ряда пористых образцов, изготовленных методом 3D-печати из ABS-полимера.

Несмотря на то, что нелинейные упругие свойства полимеров активно изучаются еще с прошлого века, исследованию нелинейных упругих свойств семейства ABS мало изучено. В работе Nagy [46] было экспериментально исследовано поведение линейных и нелинейных упругих параметров ABS образцов при циклических нагрузках. Измерения производились на частоте 5 МГц. Было показано, что при 250 циклах нагружения и выше линейные параметры остаются почти постоянными, а нелинейные показывают существенный рост, что может служить основой для нелинейной диагностики усталостной прочности полимеров. В работе [47] квазистатическим методом измерены и рассчитаны нелинейные акустические параметры для полимеров PMMA, PS и PSF (как по собственным данным, так и по данным [48, 49]). В более поздней работе [50] для ряда широко распространенных полимеров (PS, Acrylic, PET, PVC и PC) методом фокусированного ультразвука определены значения нелинейного параметра второго порядка. Разброс значений нелинейного объёмного параметра B/A (A и B возникают как коэффициенты в разложении звукового давления в ряд по степеням избыточной плотности) для этих полимеров лежал в диапазоне $9 \div 12$. В работе Солодова и пр. [51] для нахождения нелинейного параметра второго порядка $\beta_2 = -\frac{\partial V(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} / V_0$ (здесь V – скорость акустической волны, ε – величина деформации и V_0 – скорость акустической волны в недеформированном теле) использовался метод генерации второй гармоники. Были измерены нелинейные параметры при растяжении для чистого полипропилена и полипропилена, армированного стекловолокном. На начальном участке деформаций диапазон, в котором лежали значения β_2 , составил от 5 до 10 для чистого полипропилена, от 10 до 25 для образца с 20%-GFR (glass fiber reinforced - армированный стекловолокном) и от 5 до 7 для образца с 30%-GFR. Метод генерации

гармоник использовался также для исследования нелинейного упругого параметра третьего порядка при исследовании образцов PLA, подвергавшихся химическим и физическим воздействиям, при их изгибном нагружении [52].

Другой актуальной задачей при исследовании полимеров является оценка прочностных и упругих характеристик от скорости деформации [53-56]. В работе [54] представлены исследования линейных модулей упругости термопластов PC и PMMA в зависимости от скорости деформации полимеров в диапазоне от 10^{-4} до 10^4 с^{-1} . Результаты показали, что при больших скоростях нагружения наблюдалось повышение чувствительности механических параметров к скорости деформации. В предшествующих работах было исследовано поведение механических параметров (пределов прочности и текучести, модуля Юнга) полимера ABS при различных скоростях деформации [55]. В частности, было показано, что при изменении скорости продольной деформации в пределах от 0.001 с^{-1} до 0.0001 с^{-1} модуль Юнга практически не изменился, предел текучести изменился на 5%. Так, в работе [54] для блока твёрдого ABS-полимера была обнаружена линейная зависимость между приложенной скоростью деформации и максимальным напряжением, наблюдаемым в квазистатической области, при этом при увеличении скорости деформации до 1000 с^{-1} наблюдался резкий рост линейного модуля Юнга. Исследования влияния скорости деформации на нелинейные упругие параметры полимера ABS не обнаружены.

Скорость распространения объемных упругих волн является одной из характеристик материалов по изменению которой можно судить об изменении значений модулей упругости полимерных материалов [15]. Рост или снижение скоростей продольных и поперечных упругих волн в полимерах, как правило, ассоциируется со структурными перестройками материала при химической деградации полимера [33] или под действием внешнего механического нагружения [57-60]. В области упругой деформации материала из-за напряженно-деформированного состояния в материалах наблюдается так

называемый акустоупругий эффект, основанный на изменении скорости распространения объемных упругих волн в деформируемом твердом теле. Акустоупругий эффект возникает из-за нелинейности зависимости деформации от смещения, соотносит относительное изменение скорости волны с напряжением через акустоупругую постоянную и связывает упругие модули третьего порядка в изотропных материалах [20, 21, 61]. При упругих квазистатических деформациях полимеров акустоупругий эффект обладает двойственностью. Классическая линейная зависимость [62], для ряда полукристаллических полимеров приобретает нелинейный характер зависимости относительного изменения скорости в направлении прикладываемой нагрузки от деформации [64, 65]. Джу с коллегами в своих работах [64, 65] связал изменения скорости с уплотнением материала в результате перестройки ковалентных связей полимера при сжатии. В полукристаллических полимерах в пластической зоне деформаций наблюдается рост скорости продольных волн в результате процессов перекристаллизации полимера [59]. Стоит отметить, что большинство работ посвящено изучению полукристаллических полимеров с измерением скоростей перпендикулярно оси нагружения, анализ распространения упругих волн в аморфных полимерах при упругих и пластических растягивающих деформациях остается малоизученным. Единичные работы [43, 65, 66] описывают акустоупругий эффект в аморфных полимерах, и оценка скоростей упругих волн при пластических деформациях аморфных полимеров оставалась не раскрытой.

§ 1.4 Результаты исследований тонких полимерных цилиндров

В настоящем разделе демонстрируются результаты исследований зависимости упругих параметров полимера ABS от скорости нагружения образца (п. 1.4.1); приводятся результаты изучения воздействия, оказываемого на распространения продольных волн внешней механической нагрузки,

прикладываемой к тонкому цилиндрическому образцу (п. 1.4.2); изложены результаты экспериментального исследования влияния 3D-печати на линейные и нелинейные упругие свойства термопластического полимера (п. 1.4.3).

1.4.1. Влияние скорости нагружения на упругие свойства полимера ABS

Экспериментальные исследования влияния скорости продольной деформации на линейные и нелинейные упругие параметры тонких цилиндрических образцов проводились на примере полимера ABS марки eSun (Shenzhen eSUN Industrial Co., China). Для проведения исследований были вырезаны 2 образца из мотка проволоки полимера ABS, имеющих цилиндрическую форму и близкие длины $L_1 = 119$ мм и $L_2 = 121$ мм. Диаметр сечения обоих образцов составлял $D = 1.7$ мм. Дополнительная термическая или иная обработка образцов не производилась. Измерения проводились на частоте 200 кГц на установке, описанной в п. 1.2.1.

В ходе эксперимента фиксировались изменение длины образца, нагрузка, амплитуда и фаза акустического сигнала, прошедшего через образец. По результатам измерений были построены нагрузочные кривые механическое напряжение – деформация.

Первый образец растягивался при скорости деформации $2.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, а второй при скорости деформации $4.6 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$. Измеренные экспериментальные кривые представлены на рисунках 1.6 и 1.7.

Как видно из рисунка 1.6, изменение скорости деформации почти в 2 раза не привело к заметному изменению угла наклона графика нагрузочной кривой на линейном участке. В то же время при возрастании скорости деформации угол наклона относительного изменения скорости существенно возрос (рис. 1.7).

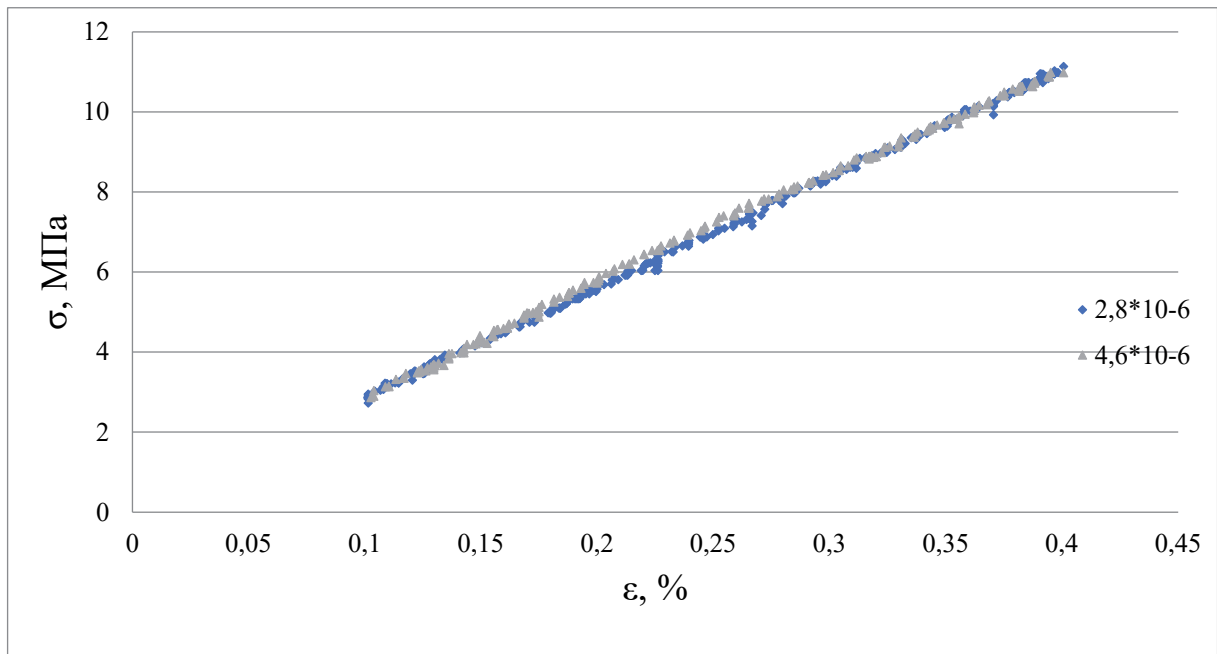


Рисунок 1.6 — Экспериментально измеренные нагрузочные кривые.

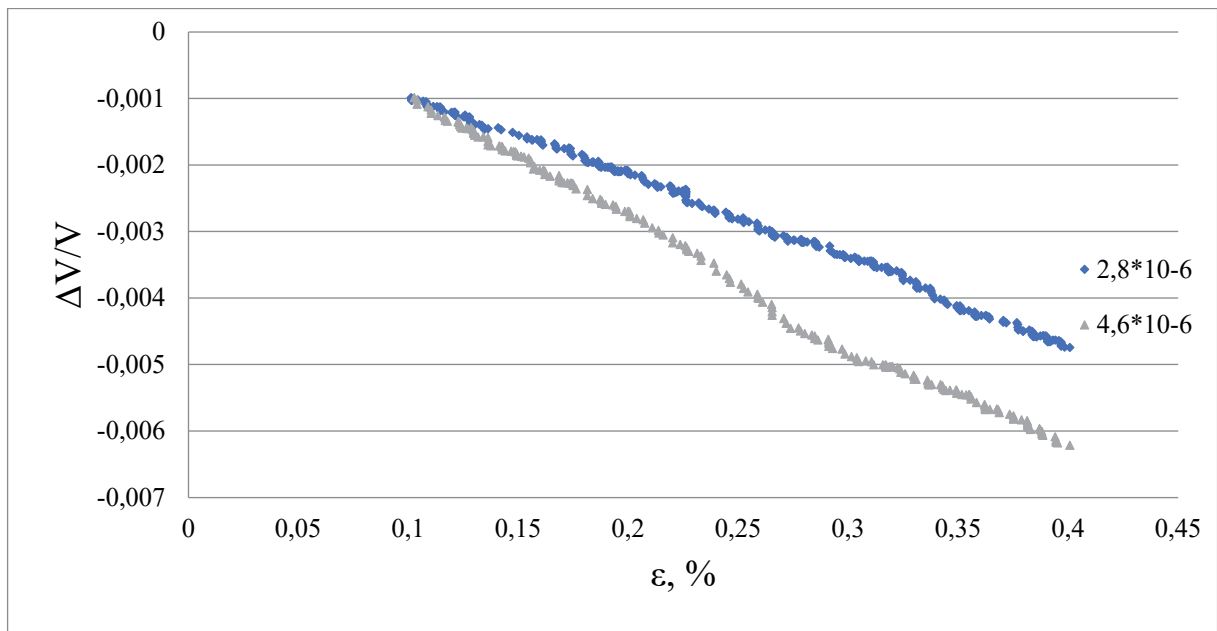


Рисунок 1.7 — Экспериментально измеренные зависимости относительного изменения скорости продольной волны от статической деформации.

Рассчитанные по формулам (1.30, 1.36, 1.37) модули Юнга, нелинейные модули Юнга и нелинейные акустические параметры исследуемых образцов ABS для двух скоростей деформации представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 — Рассчитанные значения линейных и нелинейных упругих параметров для различных скоростей деформации образцов.

Скорость деформации, 10^{-6} с^{-1}	2.8	4.6
Модуль Юнга, ГПа	2.75 ± 0.07	2.72 ± 0.07
Нелинейный модуль Юнга, ГПа	-6.9 ± 0.3	-9.8 ± 0.5
Нелинейный акустический параметр	2.5 ± 0.1	3.6 ± 0.2

Как видно из таблицы 1.1, изменение скорости деформации в 1.6 раза оказало различное воздействие на линейные и нелинейные упругие параметры. Значение модуля Юнга в пределах погрешности не изменилось. Нелинейный модуль Юнга при повышении скорости нагрузки снизился с -6.9 ± 0.3 до -9.8 ± 0.5 , а нелинейный параметр возрос с 2.5 ± 0.1 до 3.6 ± 0.2 . Таким образом, проведённые измерения показывают, что увеличение скорости нагрузки приводит к переходу из линейной в пластическую область, при меньших значениях деформации что выражается в увеличению нелинейных упругих параметров исследуемых образцов термопласта ABS. Для минимизации негативных эффектов, связанных со скоростью нагружения рекомендуется применять квазистатический метод с низкой скоростью нагружения. Поэтому в прочих экспериментах, применялась именно такая методика нагружения.

1.4.2. Влияние растягивающих деформаций на распространение продольных упругих волн в полимере ABS

Данный параграф посвящен экспериментальному изучению распространения продольных упругих волн в аморфных полимерах на

примере полиакрилонитрил-бутадиен-стирола (ABS) марки eSun (Shenzhen eSUN Industrial Co., China) и связи изменения скоростей продольных волн со структурными изменениями при одноосном растяжении. Применялось два ультразвуковых подхода для измерения скоростей продольных волн в полимере. В первом, с помощью ультразвуковой установки на основе RITEC (п. 1.2.1) скорость ультразвуковых волн рассчитывается в образцах при растяжении, вдоль оси нагружения, измерения проводятся в областях упругой и пластической деформации, что, в том числе, позволяет оценивать акустоупругий эффект. Во втором, скорость распространения продольных волн измеряется вдоль и поперек оси нагружения после снятия прикладываемой нагрузки. Ультразвуковая визуализация объемной микроструктуры полимеров после снятия нагрузки проводилась с помощью сканирующего импульсного акустического микроскопа СИАМ-2011 (п. 1.2.3.).

Цилиндрические полимерные образцы длиной 120 мм и диаметром 1.7 мм механически нагружались с регистрацией акустоупругих характеристик полимера без снятия нагрузки. Из образцов, нагруженных до контролируемого уровня механического напряжения, вырезались небольшие участки стержней и шлифовались до состояния плоскопараллельных образцов толщиной ~ 600 мкм, участки были вырезаны в двух направлениях: вдоль и поперек оси образца, совпадавшей с осью нагружения.

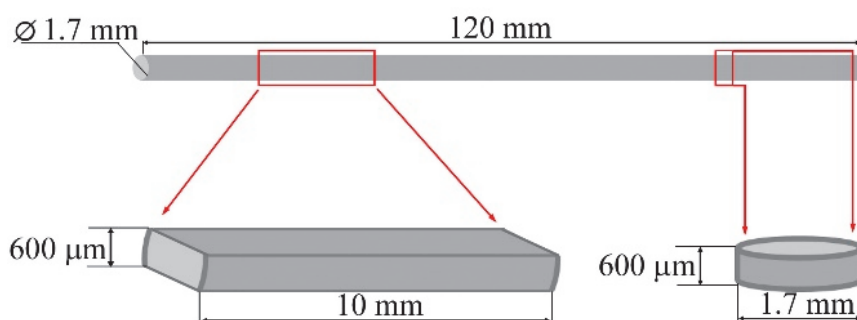


Рисунок 1.8 — Схематическое изображение образцов при испытаниях.

Механическое нагружение образцов проводилось со скоростью деформации $\sim 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, что позволяет рассматривать процесс нагружения как квазистатический [67]. После механического нагружения образцы вырезались из экспериментальной ячейки, не снимая с неё нагрузки, и подготавливались для акустической микроскопии.

На рисунке 1.9а представлены экспериментальные данные механического поведения цилиндрических образцов ABS при растяжении. Область упругих деформаций ограничена величиной напряжений σ порядка 22÷23 МПа, а предел прочности ~ 34 МПа, что соответствует результатам, полученным в работах [68, 69]. При нагружении образцов рассчитывались изменения величины скорости распространения продольной упругой волны вдоль оси нагружения $\Delta V/V$ по формуле (1.30). Графики, представленные на Рис 1.9б и 1.9в, отображают зависимости относительного изменения скорости распространения продольных волн вдоль оси нагружения от деформации ϵ и от напряжения σ . Обе зависимости $\Delta V/V$ имеют две явно выраженные линейные области. Первая, соответствующая упругой деформации с σ от 0 МПа до 22 МПа ($\epsilon \sim 1.2\%$) и вторая, наблюдаемая при пластических деформациях ($\sigma > 22$ МПа, $\epsilon > 1.2\%$). В упругой зоне деформаций рассчитаны значения Модуля Юнга и нелинейного модуля Юнга третьего порядка [65, 67], значения которых составляют 2.1 ± 0.4 ГПа и 10.6 ± 2.3 ГПа соответственно. Отрицательные значения $\Delta V/V$ свидетельствуют падению скорости упругих волн. По изменению значений $\Delta V/V$ были рассчитаны интегральные скорости продольных волн (Таблица 1.2). Спад значений скоростей упругих волн замедляется вблизи перехода полимера из упругого состояния в пластически деформируемое. Результаты измерений показывают, что относительное изменение скорости $\Delta V/V$ в точке близкой к пределу упругости ($\epsilon \sim 1.5\%$) составляет 0.035% (рисунок 1.9 б), что соответствует скорости 2.24 ± 0.005 км/с при расчете относительно исходного значения. Косвенно изменение значений $\Delta V/V$ в упругой зоне при растяжении можно связать с интегральным

снижением плотности полимера. При переходе в пластическую деформацию полимера скорость изменения $\Delta V/V$ при деформации резко увеличивается (рисунок 1.9 б), что можно связать с формированием и ростом множественных областей пониженной плотности и упругости. Для выявления механизмов, участвующих в изменении величины интегральной скорости продольных волн, были исследованы структурные изменения образцов при разных деформациях, соответствующих упругой и пластической областям на диаграмме нагружения. Для анализа было выбрано 9 точек, включая исходные образцы. Первые три точки взяты на линейном участке, остальные в области пластических деформаций с шагом по нагружению 2 МПа. Соответствующие точки, при которых проводились исследования объемной микроструктуры, отображены на рисунке 1.9.

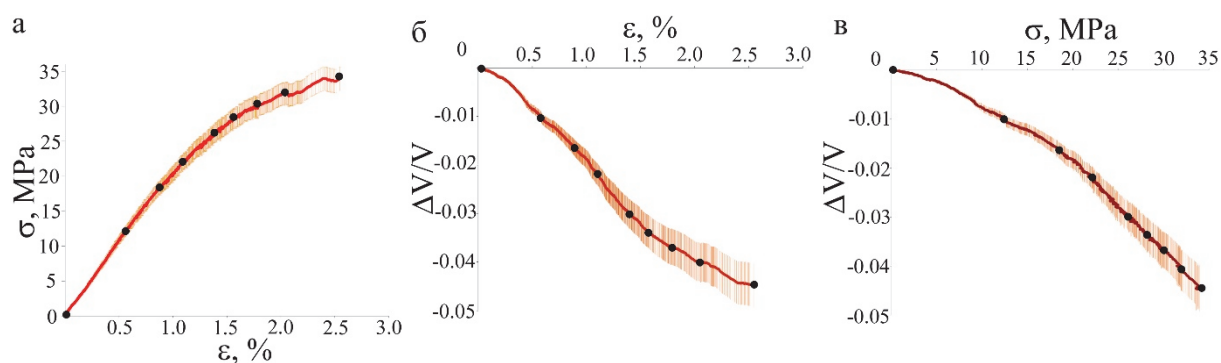


Рисунок 1.9 — Диаграмма нагружения образцов при растяжении (а) и результаты расчета изменения $\Delta V/V$ величины скорости распространения продольной упругой волны вдоль оси нагружения относительно деформации образцов (б) и прикладываемой нагрузки (в). [А3]

Результаты исследований с применением акустической микроскопии включают расчет скоростей локальных ультразвуковых волн и анализ внутренней микроструктуры полимеров после нагрузки. Результаты ультразвуковой визуализации полимерных образцов представлены в виде С- и В-сканов, полученных на образцах после разного уровня механического нагружения (Рисунок 1.10). На С-сканах показана нижняя граница образцов

при прохождении зондирующего пучка через объем полимера в прямом и обратном направлении. Таким образом вариации амплитуд принимаемых сигналов и яркости соответствующих точек на изображении связаны с вариациями локальных упругих характеристик (скоростей упругих волн).

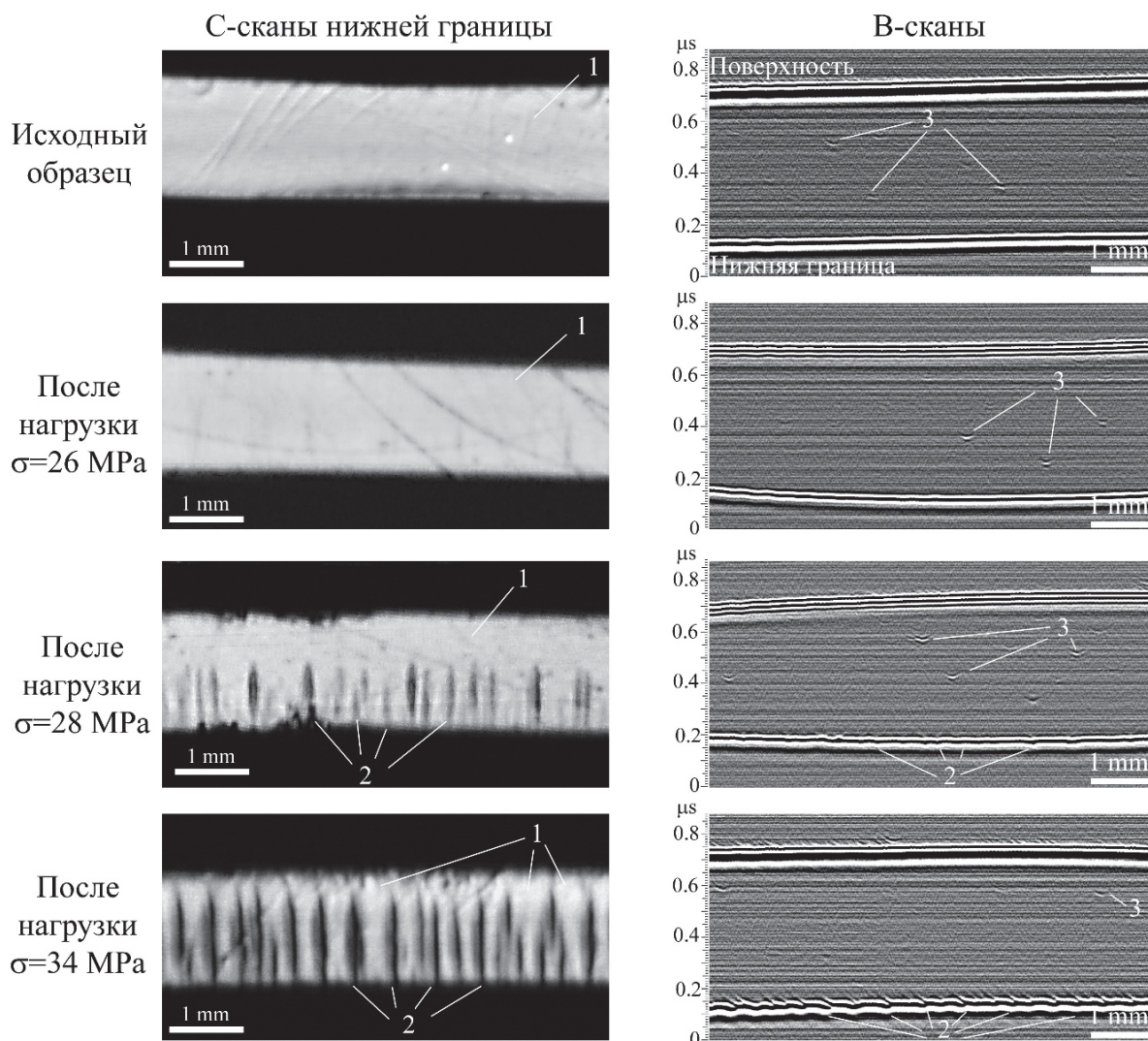


Рисунок 1.10 — Акустические изображения образцов ABS после разного уровня нагружения. 1 – области с первоначальной структурой; 2 – области с разряженной структурой; 3 – поры. Рабочая частота 100 МГц, поле сканирования 3х6 мм (200х400 DPI). [A3]

Структура и скорость продольных волн в материале при упругой деформации (до $\varepsilon \sim 1.5\%$), не изменяются и остаются идентичны первоначальному полимеру, скорость продольных волн 2.31 ± 0.005 км/с

(Таблица 1.2). С-скан полимера с однородной яркостью отображает равномерную структуру без скачков интенсивности сигнала. Единичные микроскопические поры, видимые на В-сканах (рис. 1.10 (3)), не влияют на распространение упругих волн в полимере. Существенные изменения на акустических изображениях наблюдаются в образцах при переходе в пластическую деформацию. На С-сканах (Рисунке 1.10) после 26 МПа на фоне области с нормальной яркостью (1) отображаются области с локальным снижением яркости (2), соответствующие участкам с пониженными значениями скорости продольных волн 2.22 ± 0.005 км/с (таблица 1.2). Вариации скоростей упругих волн наблюдаются в области сравнимой с диаметром фокального пятна ультразвукового пучка 60 мкм. Области формируются перпендикулярно оси растяжения, по всей длине полимерного стержня, их количество и размеры увеличиваются с ростом деформации. Результаты расчета локальных значений скоростей звука в различных областях представлены в таблице 1.2.

Количество областей с минимальными скоростями упругих волн и их размеры увеличиваются с ростом деформации. Так после нагрузки в 28 МПа области со сниженной яркостью занимают 22 % площади С-скана, после нагрузки в 30 МПа – 30 %, после нагрузки в 32 МПа – 32 %, и после максимальной приложенной нагрузки в 34 МПа доля темных участков растёт до 35% в образце.

Образование локальных областей с разряженной структурой в ходе механического нагружения должно повлиять на интегральные упругие характеристики полимера вдоль оси растяжения. Ультразвуковая визуализация в направлении перпендикулярном оси растяжения (Рисунке 1.11) демонстрирует формирование многочисленных внутренних границ раздела, образованных локальными вариациями плотности полимера и скорости продольных волн. Значение скорости распространения упругих волн в данном направлении отобразит интегральное значение упругости. Рост числа внутренних границ раздела и увеличение количества деформированных

участков с пониженной плотностью приводит к снижению интегральных значений скорости продольных волн. Стоит учитывать, что интегральное значение упругих характеристик не отображает реальное значение упругости и прочности материала. Зарождение и рост локальных областей с измененными свойствами будет оказывать влияние как концентратор напряжения.

Таблица 1.2 — Значения скоростей продольных волн во время и после нагружения (соответственно вдоль и поперек оси растяжения)

№	$\sigma, \pm 0.5$ МПа	$\varepsilon, \pm 0.05$ %	Интегральная скорость, ± 0.01 км/с (при нагружении)	Локальная скорость $C_L, \pm 0.005$ км/с (после нагружения)	
				Минимальная	Максимальная
1	0	0	2.32	2.32	
2	13	0.6	2.29	2.32	
3	17	0.9	2.28	2.31	
4	22	1.1	2.25	2.31	
5	26	1.5	2.23	2.31	
6	28	1.6	2.24	2.22	2.28
7	30	1.8	2.22	2.23	2.29
8	32	1.9	2.22	2.25	2.29
9	34	2.5	2.22	2.22	2.32

Рисунок 1.11 отображает структуры образцов до нагружения (Рисунок 1.11 а) и после нагрузки $\sigma \sim 34$ МПа, вырезанных из разных частей полимерных стержней (Рисунок 1.11б, в). Меньшее число внутренних границ раздела (Рисунок 1.11б) соответствует большим значениям скоростей продольных волн. Однако, это не означает сохранение упругих и прочностных свойств всего образца, деформирование и разрушение образца протекает по

пути наименьшего сопротивления на участке стержня с высокой концентрацией областей с локальным снижением упругости.

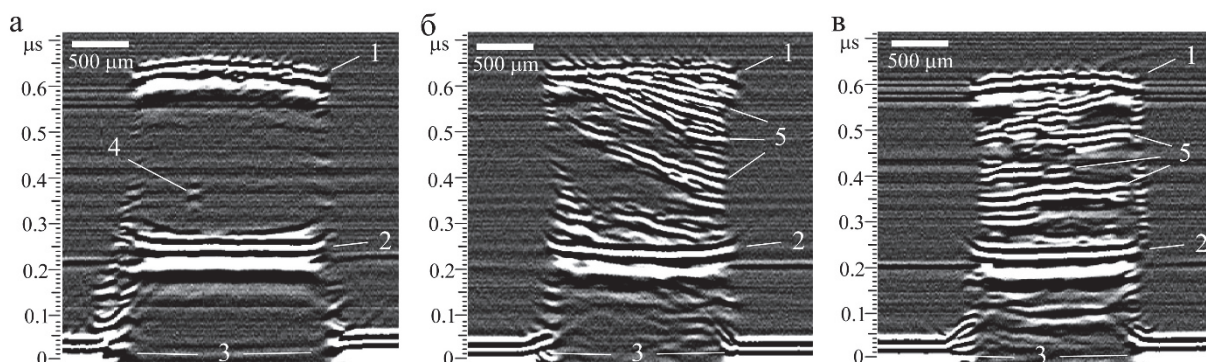


Рисунок 1.11 — В-сканы образцов, вырезанных из полимерных стержней в направлении перпендикулярном к оси нагружения. (а) образец до нагрузки; (б) и (в) два разных участка образца после нагружения до 34 МПа. 1 – сигнал от поверхности образца; 2 – сигнал от нижней границы образца; 3 – сигнал от подложки; 4 – пора; 5 – внутренние границы областей с разными упругими характеристиками. Рабочая частота 100 МГц. [А3]

Формирование и рост областей с пониженными значениями скорости упругих волн можно связать с перестройкой надмолекулярной структуры полимера, перемещением сегментов макромолекул под действием внешнего напряжения и разрывом сетки зацеплений, соединяющих упорядоченные полимерные цепочки. Растягивающие деформации не формируют в объеме аморфного полимера упорядоченных, ориентированных структур из длинных полимерных цепочек. Локальная ориентация свидетельствовала бы об образовании кристаллической или полукристаллической структуры, что противоречит полученным экспериментальным данным. В кристаллических, упорядоченных полимерных структурах скорость ультразвуковых волн увеличивается. Однако в измерениях наблюдается снижение скорости звука при росте деформации (Рисунок 1.10). Образование наблюдаемых в эксперименте областей можно описать с точки зрения кластерной модели Перепечко [15]. Согласно этой модели, аморфный полимер состоит из неупорядоченной матрицы, окружающей более упорядоченные области —

кластеры. Не исключено, что в одном и том же полимере может существовать достаточно большое число по-разному организованных и обладающих различной упорядоченностью кластеров, соединенных между собой неупорядоченными зонами и пространственной сеткой зацеплений. Изменение структуры кластеров и перестройка сегментов в их объеме сложнее, чем в области неупорядоченной матрицы. Развитие повреждений может быть связано с множественными разрывами зацеплений и частичной переориентацией неупорядоченных сегментов вдоль оси растяжения. Локализация и неоднородная перестройка надмолекулярной структуры при пластических деформациях связана с распределением кластеров по объему полимера. Разрыв зацеплений и разряжение микроструктуры полимера подтверждается локальным снижением амплитуды ультразвукового сигнала, значение которой зависит как от скорости ультразвуковых волн, так и от локальной плотности.

Таким образом, неравномерное распределение напряжений по объему полимерных образцов, ввиду исходной пористости материала и локальной неоднородности кластерной надмолекулярной структуры, влияет на формирование областей повышенной растягивающей деформации, что влечет локальное неравномерное по длине снижение плотности полимера и локальное снижение скорости продольных волн вдоль и поперек оси нагружения. Полученные экспериментальные результаты являются первым опытом, экспериментально описывающим механизм зарождения и развития локальных микроразмерных областей с уменьшенными упругими характеристиками, в которых происходит перестройка надмолекулярной структуры аморфного полимера при растяжении. Точность локализации областей с изменённой надмолекулярной структурой была обусловлена размером фокального ультразвукового пучка 60 мкм и высокой точностью измерения вариаций скоростей ультразвуковых волн внутри фокального пятна 0.005 км/с.

1.4.3. Влияние 3D-печати на упругие характеристики цилиндрических образцов полимера ABS

В данном параграфе приводятся результаты экспериментальных исследований влияния 3D-печати на линейные и нелинейные упругие свойства тонких цилиндрических образцов при продольном растяжении. Линейные упругие свойства исследовались статическим методом (по нагрузочной кривой механическое напряжение σ – деформация ϵ). Нелинейные упругие свойства исследовались с использованием метода Терстона-Браггера (по зависимости относительного изменения скорости упругих волн от величины механического напряжения растяжения).

Для исходного и 3D-напечатанного образцов полимера ABS были проведены одновременные измерения деформации и скорости упругих волн в зависимости от приложенного механического напряжения. Было проведено два цикла нагрузки-разгрузки и еще одна нагрузка до разрыва образца. Каждый эксперимент длился около 2.5 часов, что позволяет рассматривать процессы нагрузки-разгрузки как квазистатические.

На рис. 1.12 приведены графики экспериментально измеренных зависимостей напряжение-деформация $\sigma=\sigma(\epsilon)$ для двух с половиной циклов изменения приложенного механического напряжения: (а) для исходного и (б) 3D-напечатанного образцов. При проведении эксперимента для каждого цикла нагрузки-разгрузки наблюдалась небольшая гистерезисная зависимость $\sigma(\epsilon)$. При этом для каждого цикла нагрузки-разгрузки остаточная деформация для 3D-напечатанного образца была меньше, чем для исходного: после первого цикла остаточные деформации составляли $\epsilon \sim 0.07 \pm 0.05$ % для исходного образца и $\epsilon \sim 0.05 \pm 0.05$ % для напечатанного, после второго – $\epsilon \sim 0.28 \pm 0.05$ % для исходного образца и $\epsilon \sim 0.14 \pm 0.05$ % для напечатанного.

Проведенные эксперименты показали, что выбранный способ 3D-печати незначительно изменил механические свойства полимера ABS: модуль Юнга и предел прочности практически не изменились, а деформация при разрыве несколько увеличилась (таблица 1.3).

По измеренным нагрузочным кривым были рассчитаны значения модуля Юнга по формуле (1.30) при нагрузке и разгрузке обоих образцов. Рассчитанные значения модуля Юнга представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.3 — Прочностные характеристики исходного и 3D-напечатанного образцов ABS

	Исходный	3D-печать
Модуль Юнга, ГПа	2.3 ± 0.1	2.2 ± 0.1
Предел прочности, МПа	39 ± 1	40 ± 1
Деформация при разрыве, %	6.42 ± 0.05	7.74 ± 0.06

Таблица 1.4 — Линейный модуль Юнга исходного и 3D-напечатанного образцов ABS при нагрузке-разгрузке

Область измерения	Линейный модуль Юнга, ГПа	
	Исходный образец	3D-напечатанный образец
1 цикл, нагрузка	2.2 ± 0.1	2.2 ± 0.1
1 цикл, разгрузка	2.3 ± 0.1	2.3 ± 0.1
2 цикл, нагрузка	2.4 ± 0.1	2.3 ± 0.1
2 цикл, разгрузка	2.2 ± 0.1	2.0 ± 0.1
3 цикл, нагрузка	2.5 ± 0.1	2.3 ± 0.1

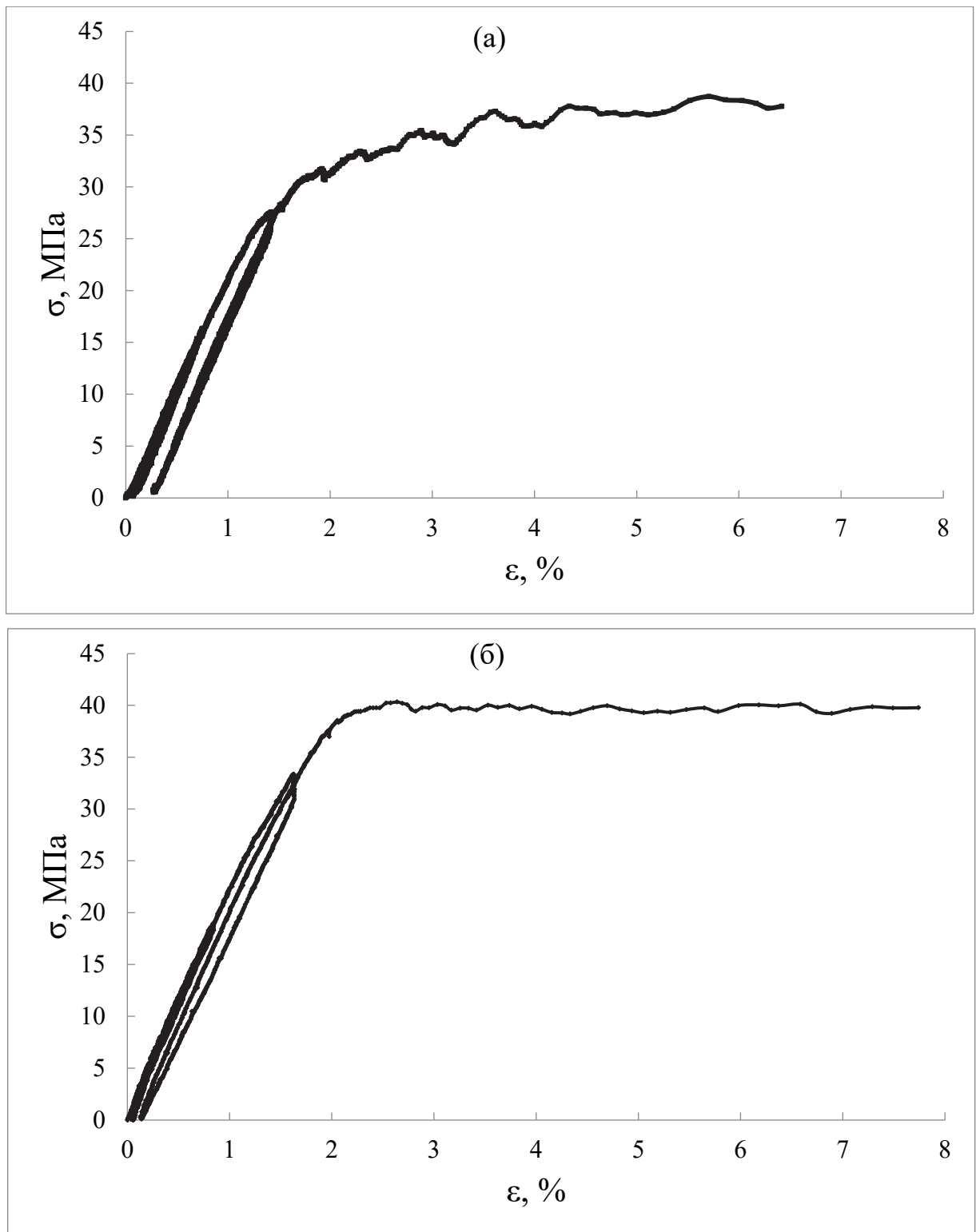


Рисунок 1.12 — Экспериментально измеренная нагрузочная кривая $\sigma(\epsilon)$ для а) исходного и б) 3D-напечатанного образцов ABS. [A2]

На первом цикле нагружения (как при нагрузке, так и при разгрузке) модуль Юнга практически не изменился как для исходного, так и для 3D-

напечатанного образцов. На втором цикле нагружения при разгрузке модуль Юнга уменьшается (для 3D-напечатанного образца более значительно). Отметим, что исходный образец в процессе проведения второго цикла вышел за пределы упругой области. При дальнейшем нагружении (на третьем цикле нагрузки) модуль Юнга снова возрос, причем для исходного образца более значительно, чем для 3D-напечатанного. Существенных различий между значениями модулей Юнга между исходным образцом и напечатанным на 3D принтере не выявлено.

Таблица 1.5 Нелинейные модули Юнга исходного и 3D-напечатанного образцов ABS при циклах нагрузка-разгрузка

Область измерения	Нелинейный модуль Юнга, ГПа	
	Исходный образец	3D-напечатанный образец
1 цикл, нагрузка	-4.5 ± 0.3	-7.4 ± 0.6
1 цикл, разгрузка	-5.0 ± 0.3	-5.3 ± 0.3
2 цикл, нагрузка	-5.7 ± 0.4	-6.2 ± 0.4
2 цикл, разгрузка	-4.1 ± 0.2	-3.8 ± 0.2
3 цикл, нагрузка	-5.1 ± 0.4	-5.5 ± 0.4

Одновременно с измерением зависимостей величин нагрузки от деформаций $\sigma(\epsilon)$ были измерены зависимости относительного изменения скорости продольной упругой волны ($\Delta V/V$) от величины статической деформации $\epsilon_{ст}$ образца. Линейность зависимости относительного изменения скорости от деформации при малых деформациях вплоть до 1.8 % (рис. 1.13) позволила рассчитать значения нелинейных модулей Юнга по формуле (1.36)

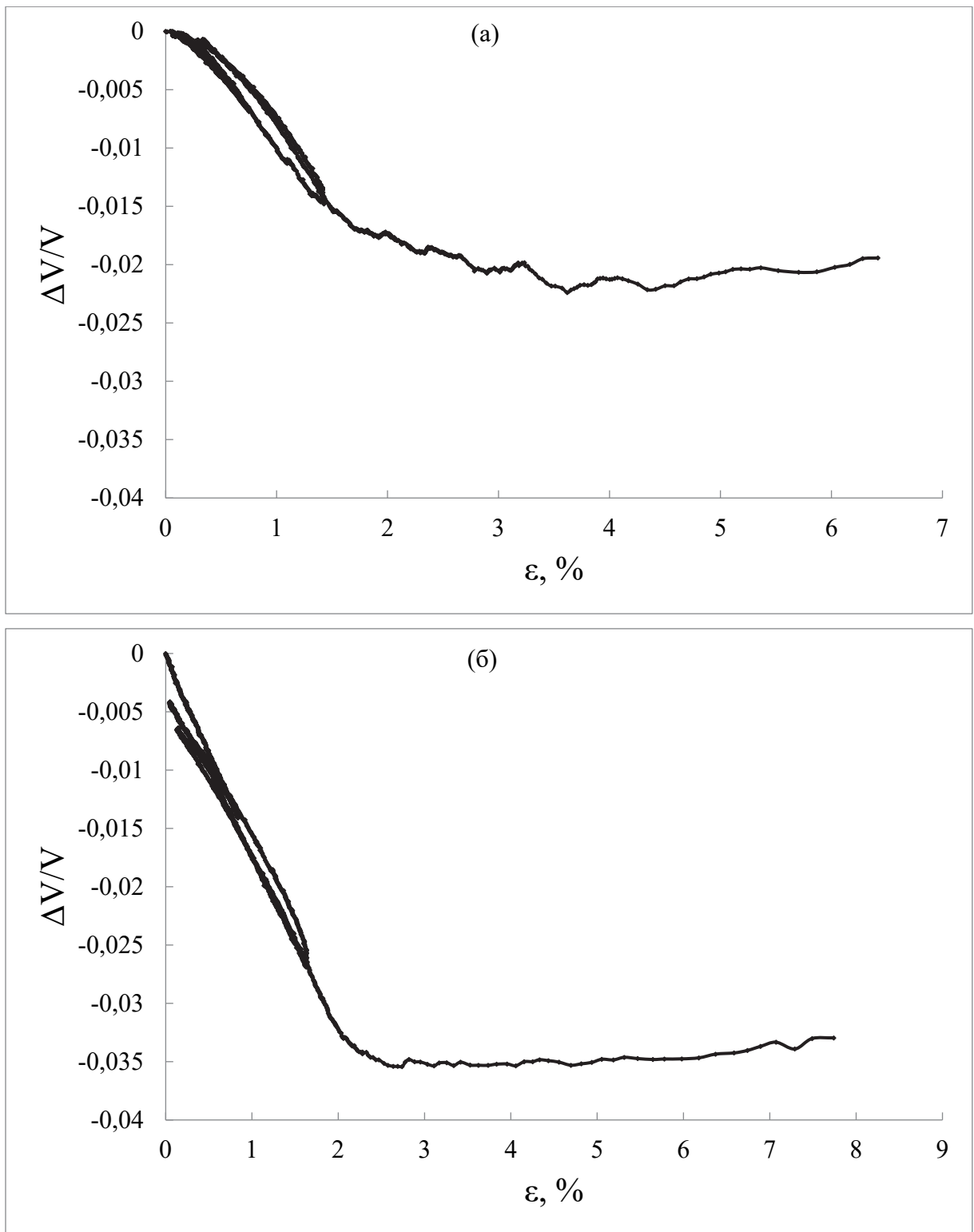


Рисунок 1.13 — Экспериментально измеренные зависимости относительного изменения скорости продольной волны от статической деформации для (а) исходного и (б) 3D-напечатанного образцов ABS.

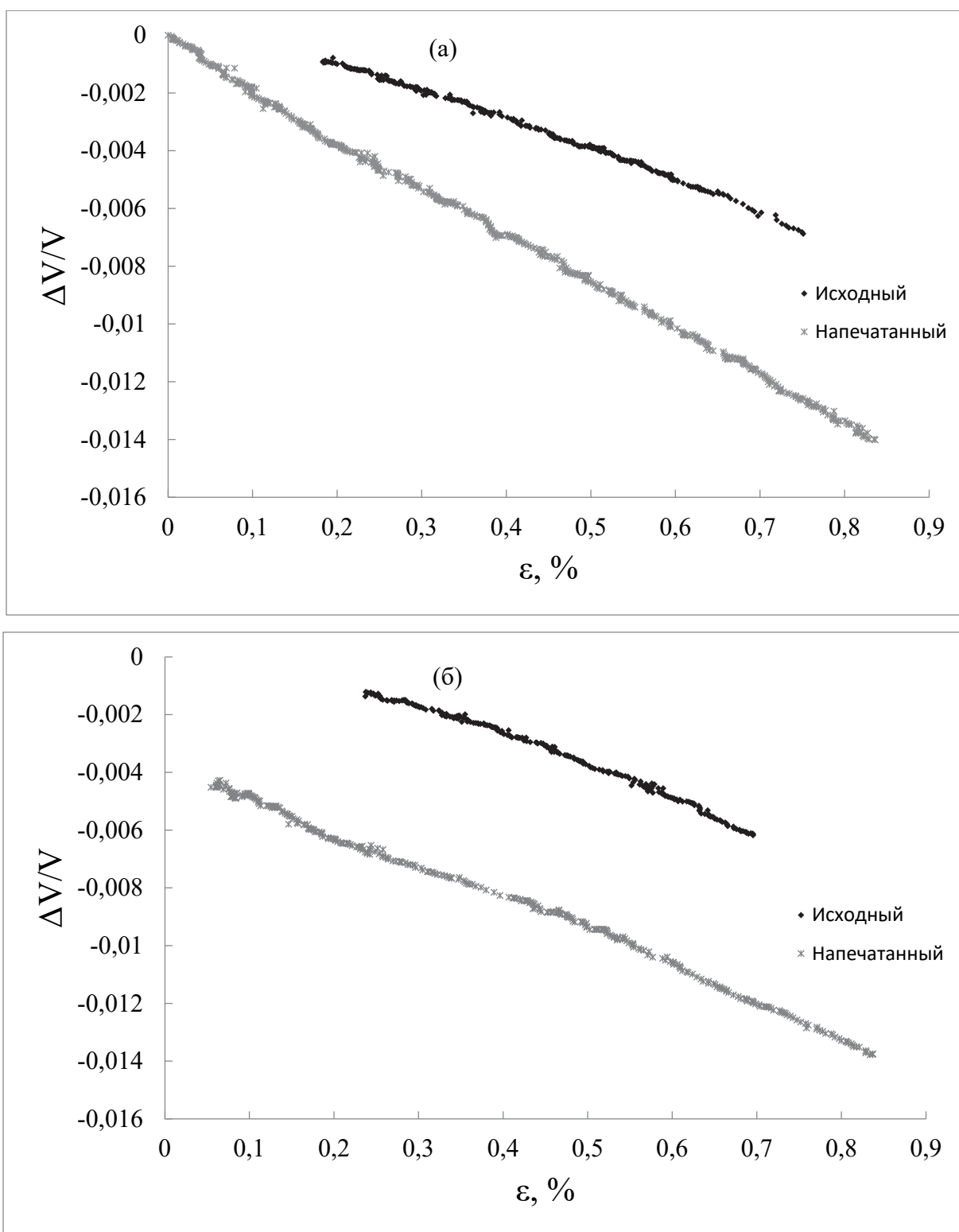


Рисунок 1.14 — Линейные части экспериментально измеренных зависимостей относительного изменения скорости продольной волны от статической деформации для первого цикла при а) нагрузке и б) разгрузке исходного и 3D-напечатанного образцов ABS.

с аппроксимацией методом наименьших квадратов. Отметим, что наиболее значительное изменение скорости произошло уже на первом цикле нагружения (рис. 1.14). По экспериментально измеренным данным для исходного и 3D-напечатанного образцов были рассчитаны значения нелинейного модуля Юнга в области нагрузки и разгрузки (табл.1.5).

Поведение нелинейного модуля Юнга для исходного и 3D-напечатанного образцов является различным (таблица 1.5). Это свидетельствует о том, что в исходном и 3D-напечатанном образцах происходят различные деформационные процессы. В исходном образце при последовательной нагрузке-разгрузке-нагрузке нелинейный модуль Юнга снижается, что означает снижение упругости образца. Для 3D-напечатанного образца нелинейный модуль убывает при нагружении и растет при разгрузке, причем его конечное значение (при третьем нагружении) меньше начального (при первом нагружении). Следовательно, для 3D-напечатанного образца происходят различные по своей направленности процессы, при нагрузке упругость и линейность образца возрастают, а при разгрузке напротив упругость снижается.

По значениям линейного и нелинейного модулей Юнга, приведенным выше, по формуле (1.37) был рассчитан акустический нелинейный параметр, результаты расчета представлены в таблице 1.6.

Из полученных данных можно заметить, что нелинейный параметр для исходного образца находится в пределах статистической ошибки и погрешности измерений, значения варьируются в пределах от 2.0 до 2.4. Для 3D-напечатанных образцов нелинейный параметр снижается по мере нагружения, причем это снижение является более сильным при разгрузках. Снижение нелинейного параметра может быть связано с формированием пор и полостей в объеме 3D-напечатанных образцов при циклических нагрузках, которые образуются в результате разрывов между элементами послойного формования. Схожие зависимости наблюдались для полипропилена [51]. По

данным, представленным в работе [51], при испытании на растяжение образцы полипропилена, имеющие различную пространственную структуру, характеризовались изменением нелинейного параметра при нагружении.

Таблица 1.6 — Нелинейный акустический параметр исходного и 3D-напечатанного образцов ABS при циклах нагрузка-разгрузка

Область измерения	Нелинейный акустический параметр	
	Исходный	3D-напечатанный
1 цикл, нагрузка	2.0 ± 0.2	3.3 ± 0.3
1 цикл, разгрузка	2.2 ± 0.2	2.3 ± 0.2
2 цикл, нагрузка	2.4 ± 0.2	2.7 ± 0.3
2 цикл, разгрузка	1.9 ± 0.2	1.9 ± 0.2
3 цикл, нагрузка	2.0 ± 0.2	2.4 ± 0.2

§ 1.5 Выводы к главе

При помощи разработанных экспериментальных методик исследования полимеров в форме тонких цилиндров при квазистатическом механическом нагружении измерены линейные (модуль Юнга) и нелинейные упругие параметры (нелинейный модуль Юнга и параметр акустической нелинейности). Показано, что увеличение скорости нагружения и, как следствие, повышение скорости деформации в 1.6 раз не оказывает воздействия на линейные параметры полимера (значения модуля Юнга совпадают в пределах погрешности), но повышает его нелинейность. Выявлено, что с ростом скорости нагружения нелинейный акустический параметр возрастает в 1.44 раза. Нелинейный модуль Юнга увеличиваются по модулю в 1.3 раза при росте скорости механического растяжения. Высокая скорость нагружения приводит к раннему переходу от упругой к пластической деформации. Важным параметром при изучении как линейных, так и нелинейных упругих характеристик оказывается скорость нагружения. С

учетом полученных результатов был сделано заключение о необходимости проведения исследований при малых скоростях нагружения. Результаты, далее представленные в диссертационной работе, получены при скоростях 0.01 МПа/с, что позволяет говорить о квазистатическом нагружении полимерных образцов. Такой подход к измерениям позволит получить данные о линейных и нелинейных упругих характеристиках с высокой достоверностью.

Исследован процесс перехода полимера ABS из упругой в пластическую область. Методом высокоточной акустической микроскопии исследованы микроструктурные изменения образцов при растяжении. Выявлены и локализованы области нарушений сплошности микроструктуры, повлекшие снижение упругих характеристик. Неравномерное распределение напряжений по объему полимерных ABS стержней при одноосном растяжении, привело к неравномерной локализации областей с уменьшенными упругими характеристиками. Локальное снижение скорости ультразвука с 2320 м/с до 2230 м/с соответствует пластически деформированным областям в объеме полимера.

Показано, что процесс 3D-печати не оказывает существенного воздействия на линейные упругие характеристики, но повышает величину нелинейности полимера. Модуль Юнга как для полимера, полученного методом 3D-печати, так и для не подвергавшегося обработке изменялся от 2 ГПа до 2.5 ГПа при циклическом режиме нагрузка-разгрузка. Повторяющаяся нагрузка приводит к понижению величины нелинейного акустического параметра для 3D-напечатанного образца с 3.3 до 2.4.

Глава 2. Быстрая динамика продольных и поперечных упругих волн в 3D-напечатанном полимере ABS

В данной главе используются материалы, опубликованные в статье [A4]

Данная глава посвящена исследованию особенностей возникновения эффекта быстрой динамики для продольных и поперечных волн в образце полимера ABS, полученном методом 3D-печати. Показана зависимость скорости волны от амплитуды накачки, продемонстрирована нелинейная зависимость амплитуды принимаемого сигнала от амплитуды посылаемого.

§ 2.1 Структурные особенности образцов при 3D-печати

В последнее десятилетие 3D-печать изделий и конструкций становится все более популярной. Метод активно используется не только в высокоточных лабораториях, но и на бытовом уровне для массового рынка. 3D-принтеры открывают возможности для создания новых композитных материалов, в том числе метаматериалов, с заданными свойствами из различных материалов, таких как полимеры [11, 13]. Многие исследования показали, что 3D-печать может приводить к значительным изменениям механических свойств полимерных изделий по сравнению с исходными полимерами. Например, в работах [16, 17] показано, что прочность на разрыв напечатанных объектов может снижаться до 50% в зависимости от ориентации нитей и степени пористости. Изменение механических свойств является следствием изменений микроструктуры полимеров, вызванных термомеханическими эффектами, которые происходят в процессе 3D-печати. В процессе печати могут возникать текстуры, обусловленные способом укладки нитей; дефекты, вызванные особенностями и несовершенствами сцепления нитей; пористость, изменение кристалличности полимера или образование упорядоченных надмолекулярных структур. Таким образом, подобные материалы с мезомасштабными пористыми структурами могут характеризоваться динамическими изменениями в распространении упругих волн, свойства которых напрямую описывают упругое поведение материалов. Возникновение

неклассической структурной нелинейности в объеме материала, связанной с надмолекулярными дефектами в его структуре, может приводить к нелинейным упругим эффектам [70-72], среди которых выделяется эффект так называемой быстрой динамики. Быстрая динамика — явление, при котором скорость и амплитуда проходящей упругой волны зависят от амплитуды волны накачки. Проявление структурной нелинейности обычно исследуют для продольных волн [73, 74]. В то же время, представляет интерес экспериментальное исследование нелинейных упругих эффектов с использованием других типов волн. Это поможет лучше понять механизмы упругой структурной нелинейности и перспективы их практического применения [75].

§ 2.2 Методика эксперимента

Исследование быстрой динамики (зависимости скорости и амплитуды прошедшей волны от амплитуды волны накачки) проводилось с помощью автоматизированного ультразвукового измерительного комплекса RAM-5000 (Ritec) в импульсном режиме в диапазоне от 500 до 900 кГц. Диапазон частот выбирался исходя из параметров широкополосных пьезокерамических преобразователей. Резонансные частоты для преобразователей составляли 700 кГц и 475 кГц для продольных и поперечных волн соответственно. Оба преобразователя перекрывали этот диапазон частот, что позволяет оценить распространение всех типов объемных волн. Смещение диапазона в сторону высоких частот приведет к сильному затуханию поперечных волн. Высокочастотный электрический сигнал подавался на пьезоэлектрический излучатель, который генерировал акустическую (упругую) волну. Упругая волна проходила через образец и принималась пьезоэлектрическим преобразователем, расположенным с противоположной стороны образца. Возбужденный в приемнике электрический сигнал отправлялся обратно в комплекс Ritec для обработки и записи на компьютер. Экспериментальное

исследование проводилось для продольных упругих волн и поперечных упругих волн различной поляризации, которые запускались в объем образца ABS с разных направлений. Длины волн, рассчитанные по табличным значениям для литого материала, приведены в таблице 2.1. Видно, что на всех частотах длины как поперечных λ_T , так и продольных λ_L волн превышают период укладки нити 0.5 мм.

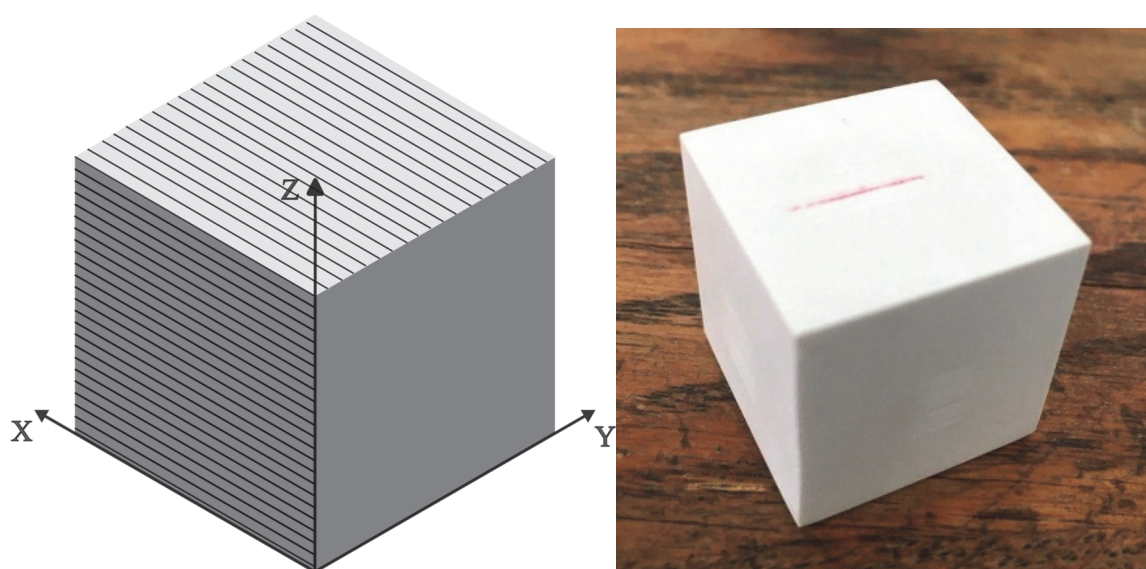


Рисунок 2.1 — Иллюстрация схемы печати внутреннего заполнения образца и ориентация осей.

Измерения производились для продольных волн с помощью пары преобразователей с различными резонансными частотами (700 и 900 кГц), а для поперечных использовались описанные в главе 2 параграфе 2.1 преобразователи фирмы Panametrics NDT (Olympus) с резонансной частотой 475 кГц.

Таблица 2.1 — Длины волн в ABS пластике на исследуемых частотах

	500 кГц	600 кГц	700 кГц	800 кГц	900 кГц
λ_L , мм	3.38	2.82	2.41	2.11	1.88
λ_T , мм	1.66	1.38	1.19	1.04	0.92

§ 2.3 Экспериментальные исследования эффекта быстрой динамики

Результаты исследований включают зависимости относительного изменения $\Delta V/V$ скорости продольных и поперечных волн в объеме образца от амплитуды накачки A_n . Полученные данные по распространению упругих волн во всех основных направлениях внутри 3D полимерного куба описываются нелинейным изменением отношения $\Delta V/V$ относительно амплитуды накачки. На рис. 2.2а представлена зависимость продольных волн, распространяющихся вдоль ориентации нитей (ось x), для пяти различных частот (500 кГц, 600 кГц, 700 кГц, 800 кГц и 900 кГц). Погрешность измерения фазы для данного эксперимента составила 0.05 рад, что соответствовало отклонению значений $\Delta V/V$ $0.05 \cdot 10^{-3}$. Аналогичные зависимости $\Delta V/V$ от амплитуды накачки наблюдались для каждого случая распространения волны. Результаты $\Delta V/V$ были получены с шагом увеличения амплитуды накачки на 1%, близко расположенные значения образуют непрерывные линии на графике (рис. 2.2а). Изменение значений $\Delta V/V$ для продольных волн наблюдалось в диапазоне от 0 до $-3.5 \cdot 10^{-3}$. Поперечные волны характеризуются меньшими изменениями значений $\Delta V/V$, которые находятся в диапазоне от 0 до $-1 \cdot 10^{-3}$. Эти изменения скорости отражают очень низкое отклонение упругих свойств (модуля сдвига) напечатанного образца.

Каждая группа полученных данных о продольных волнах на разных частотах в разных направлениях описывалась линией тренда с уровнем надежности R^2 не менее 0.99 (рис. 2.2а). Установлено, что зависимости распространения волн нелинейны и могут быть аппроксимированы логарифмической зависимостью:

$$\frac{\Delta V}{V}(A_n) = -a \cdot \ln(A_n) + \text{Const.} \quad (2.1)$$

Анализ нелинейности проводился путем нахождения коэффициента a , стоящего перед логарифмической функцией (уравнение 2.1). На рис. 2.2б

показаны значения коэффициента a ; существенных различий между ними не обнаружено; согласно t -критерию Стьюдента доверительный интервал составил 0.95. Эквивалентные данные коэффициента отображают изотропность изменений $\Delta V/V$ и, соответственно, изотропность изменений продольного модуля упругости по всем направлениям. На основе фундаментального уравнения модуля упругости $V = \sqrt{\frac{E}{\rho}}$, где E — продольный модуль, ρ — плотность материала, максимальные изменения модуля можно найти как:

$$\Delta E = E_0 \cdot \left[\left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Delta V}{V} \right) \right], \quad (2.2)$$

где E_0 — начальный продольный модуль. С учетом максимального значения $\Delta V/V$ отклонение модуля упругости ΔE равно $\sim 7 \cdot 10^{-3} \cdot E_0$ или $\Delta E \sim 40$ МПа ($E_0 \approx 5.65$ ГПа). Для модуля сдвига падение значения $\sim 2 \cdot 10^{-3} \cdot G$ или $\Delta G \sim 3.5$ МПа ($G \approx 1.75$ ГПа — начальный модуль сдвига) слишком мало.

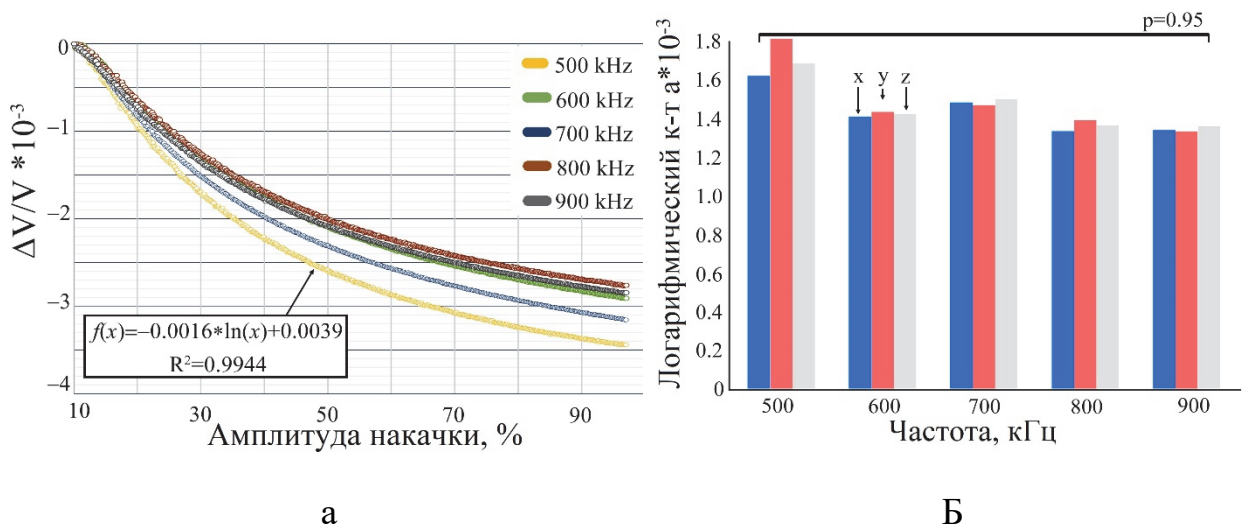


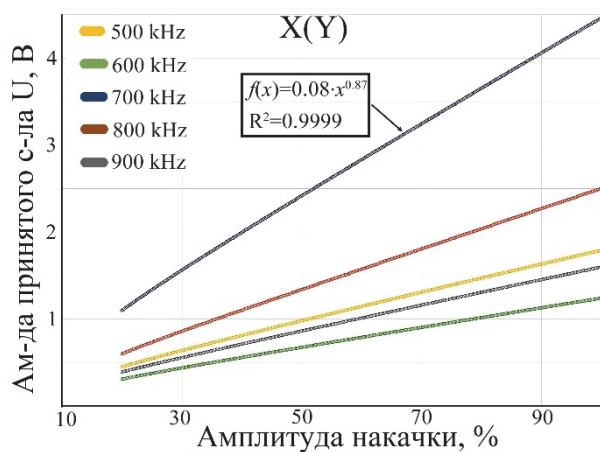
Рисунок 2.2 — (а) Зависимости $\Delta V/V$ от амплитуды накачки продольных волн вдоль оси X. (б) Значения логарифмических коэффициентов a , полученные для продольных волн, распространяющихся вдоль осей X, Y и Z. [A4]

Другой величиной, исследуемой при явлении быстрой динамики является амплитуда прошедшей через материал волны. Получены данные

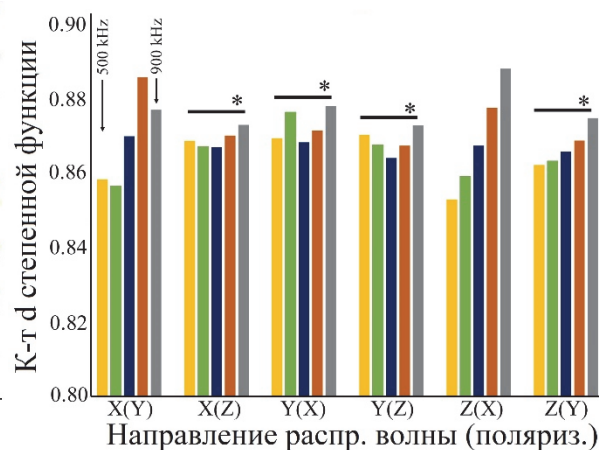
зависимости амплитуды $A_{\text{пр}}$ прошедшей волны от амплитуды накачки $A_{\text{н}}$ для продольных и поперечных волн. Амплитуды продольных волн имели классическую линейную зависимость, но результаты для поперечных волн оказались показательными (рис. 2.3). Зависимость величины $A_{\text{пр}}$ от амплитуды сигнала накачки имеет степенной вид (рис. 2.3а):

$$A_{\text{пр}} = C * A_{\text{н}}^d, \quad (2.3)$$

где C — составляющая электромеханических преобразований, а d — коэффициент степенной функции. Подобный вид зависимости, полученной при прохождении поперечных волн различной поляризации на разных частотах, вдоль направлений X , Y и Z , показан на рис. 2.3а. Надпись $X(Y)$ означает, что волна распространялась в направлении X и была поляризована вдоль оси Y . Каждая кривая характеризовалась линией тренда, уравнение которой с надежностью $R^2=0.9999$ использовалось для определения коэффициента d . Отклонение от линейности и, соответственно, отличие коэффициента d от единицы отражают влияние внутренней структуры на распространение упругих волн. На рис. 2.3б показаны результаты расчета коэффициента d . Эквивалентность данных по большинству направлений видна с доверительным интервалом 0.95. Различия наблюдались при распространении волн типов $X(Y)$ и $Z(X)$, где график высоких частот имел зависимости, близкие к линейным. Тем не менее, наблюдалось нелинейное поведение амплитуды $A_{\text{пр}}$ прошедшей поперечной волны, что отражает качественные изменения сдвиговых упругих свойств, близкие значения коэффициента d показывают изотропность динамики сдвиговой волны в образце.



А



Б

Рисунок 2.3 — (а) Зависимости амплитуды принимаемого сигнала $A_{пр}$ от амплитуды накачки A_n поперечных волн поляризации Y вдоль оси X. (б) Значения коэффициентов d степенной функции $A_{пр}(A_n)$, полученные для поперечных волн, распространяющихся вдоль осей X, Y и Z и имеющих различную поляризацию. * - $p=0.95$. [A4]

Проведено экспериментальное исследование быстрой динамики продольных и поперечных упругих волн в 3D-печатном образце ABS. Показано, что зависимость изменения скорости волны от амплитуды накачки сильнее для продольных волн, в то время как зависимость амплитуды проходящей волны от амплитуды накачки более значительна для поперечных волн с различной поляризацией. В обоих случаях наблюдается нелинейный характер зависимости. Изменение скорости имеет логарифмическую зависимость, а прошедшая амплитуда — степенную. Показано, что анизотропия в быстрой динамике образца отсутствует, что свидетельствует о качественном изготовлении образцов и отсутствии в них дефектов печати, связанных с методикой производства (таких как плохая адгезия нитей внутри слоя или плохая адгезия между слоями), что позволяет считать образцы, рассмотренные в главе 3, как бездефектные, так как они производились по аналогичной технологии. На основании данных о скорости продольных и поперечных волн сделаны оценки нелинейных изменений модуля упругости. Эти оценки составили 40 МПа и 3.5 МПа для продольного модуля и модуля

сдвига соответственно. Результаты быстрых динамических измерений могут быть использованы для неразрушающего контроля 3D-печатных полимеров.

§ 2.4 Выводы к главе

В главе представлены результаты исследования быстрой динамики в образце кубической формы, изготовленного методом послойной 3D-печати из полимера ABS. Ориентация куба проводилась исходя из направления процесса печати и ориентации укладки внутренних полимерных нитей. Исследование быстрой динамики проводилось в диапазоне частот от 500 кГц до 900 кГц при распространении упругих волн вдоль трех ориентаций кубика. Было выявлено, что относительное изменение скорости продольных волн от амплитуды накачки сигнала в образцах сформованным методом 3D-печати описывается нелинейной, логарифмической зависимостью с коэффициентом $1.5 \cdot 10^{-3}$ [A4]. Значения коэффициентов статистически близки между собой как для продольных волн, распространяющихся по всем трем направлениям, так и для поперечных волн с шестью комбинациями направления распространения и направления поляризации. Показано, что зависимость амплитуды прошедших волн от амплитуды накачки имеет степенной характер. Отсутствие зависимости эффекта быстрой динамики от направления распространения волн связано с равномерным распределением структурной неоднородности по всем трем осям и отсутствием дефектов, связанных с процессом изготовления образца (таких как плохая межслоевая адгезия или системные микродефекты укладки нитей).

Глава 3. Распространение упругих волн в 3D-напечатанных фононных кристаллах

В данной главе используются материалы, опубликованные в статьях [A1,

A5]

Эта глава посвящена изучению прохождения через фоновые кристаллы ультразвуковых волн. Рассмотрены три системы, различающиеся материалами матрицы (основного вещества, по которому распространяется акустическая волна) и включений (препятствий, дифракцией волны на которых и объясняются различные свойства системы).

Результаты исследований представляются в виде амплитудно-частотных характеристик (АЧХ) фоновых кристаллов, на которых выделяются так называемые запрещенные зоны (частотные диапазоны со сниженными по сравнению с прочими участками уровнями принимаемых амплитуд).

§ 3.1 Акустические метаматериалы и фоновые кристаллы

Метаматериалы – это рационально сконструированные материалы, позволяющие проектировать их физические свойства в соответствии с потребностями практических задач, зачастую далеко выходя за пределы, достижимые в ”естественных” материалах [76]. Фоновые кристаллы являются периодическими структурами, состоящими из материала с различными акустическими свойствами [77].

Термин “фотонные кристаллы” появился в начале 90-х годов [76] для сред, в которых имеется периодическая система диэлектрических неоднородностей, приводящая к возникновению зон непропускания для световых или электромагнитных волн. Для композитных материалов, в которых имеется периодическая система акустических неоднородностей, по аналогии с названием «фотонные кристаллы» появился термин «фоновые кристаллы» [78]. Явление фоновых кристаллов было открыто даже на несколько лет раньше, чем фотонные кристаллы, хоть тогда и не носило такое название, первой работой, описывающей периодическую структуру, используемую для управления распространением высокочастотных фононов, можно считать статью Narayanamurti с соавторами [79]. По современной

классификации в его работе был представлен одномерный фононный кристалл. Появление концепции двумерных и трехмерных фононных кристаллов можно датировать началом 1990 годов [80], так в работе [81] продемонстрировано существование запрещенных зон в фононной плотности состояний и зонной структуре акустических и упругих волн в трехмерной структуре, которая состоит из одинаковых, расположенных с равными промежутками сфер в основной среде. Аналогично, было показано существование запрещённых зон и для двумерных жидких и твердых систем, состоящих из периодических цилиндрических включений в матрице [82]. В тот же год был представлен первый расчет в двумерном периодическом упругом композите полнозонной структуры поперечной поляризации вибрации [83].

В настоящее время проводятся интенсивные исследования характеристик распространения как объёмных, так и поверхностных акустических волн, в искусственных двумерных и трехмерных композитных материалах [84-86]. Осуществляются попытки создания фононных кристаллов с регулируемыми свойствами [87].

Фононные кристаллы могут обладать различными частотными характеристиками, такими как возможность возникновения запрещённых частотных зон. В запрещённой зоне, распространение волн фактически невозможно, а само возникновение запрещённых зон можно объяснить, если вспомнить, что распространение механических волн в среде описывается при помощи дисперсионного соотношения:

$$\omega = c * k, \quad (3.1)$$

где ω – частота, c – скорость звука в среде, а k – волновой вектор. В случае неоднородной среды (фононный кристалл, состоящий из материала с периодическими включениями или воздушными полостями) скорость

распространения звука не будет постоянной, что приводит к образованию областей частот, в которых распространение волны не поддерживается. Если рассмотреть в качестве примера одномерный фоновый кристалл, состоящий из чередующихся слоев двух разных материалов, то можно понять, что на каждой границе сред распространяющаяся волна передаёт часть своей энергии вторичным отраженным волнам, если они между собой интерферируют конструктивно, то вся энергия исходной волны отражается от фонового кристалла, а в случае деструктивной интерференции вторичных отраженных волн вся энергия проходит сквозь кристалл (области частот, в которых это происходит, называют полосами пропускания).

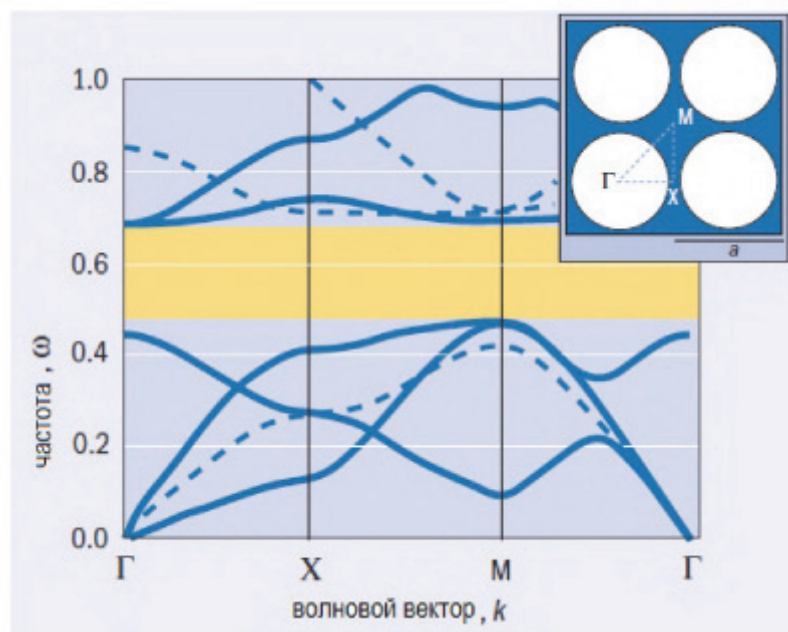


Рисунок 3.1 — Появление запрещённых зон в фоновом кристалле. [88]

Это явление может быть использованным в широком спектре технологий в различных масштабах. Приложения включают в себя упругую или акустическую фокусировку, минимизацию вибрации, звуковую коллимацию, акустическую маскировку, оптомеханические волновые

преобразования в фотонных устройствах, снижение теплопроводности в полупроводниках и др. [89].

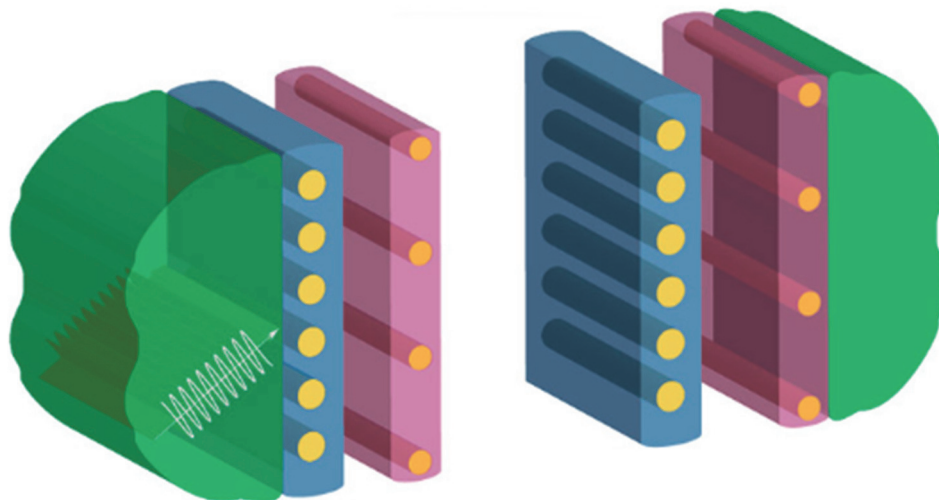


Рисунок 3.2 — Двумерный фононный кристалл. [90]

Фононные кристаллы условно могут быть разделены на три категории: твердотельные (упругие) фононные кристаллы с матрицей из сплошного упругого вещества, акустические фононные кристаллы с матрицей из жидкости и пьезоэлектрические/магнитные фононные кристаллы. В данной работе речь пойдёт о двух первых типах фононных кристаллов.

§ 3.2 Твердотельные ABS фононные кристаллы с металлическими и воздушными цилиндрическими элементами

В данном параграфе приведено описание экспериментальной установки, образцов исследуемых фононных кристаллов и представлены результаты экспериментального исследования свойств фононных кристаллов, в которых 3D-напечатанный термопластический полимер ABS является материалом матрицы (упругие фононные кристаллы).

3.2.1 Экспериментальная установка, исследуемые образцы и методика проведения экспериментов в фононных кристаллах

При исследовании фононных кристаллов использовалась установка (рис. 3.3), собранная на базе ультразвукового приёмно-передающего комплекса Rites, описанного в параграфе 1.2. Она состояла из персонального компьютера (1), осуществлявшего управление ультразвуковым комплексом и хранение экспериментальных результатов, цифрового осциллографа (2) для контроля и наблюдения за принимаемым сигналом, ультразвукового автоматизированного приемно-передающего комплекса Rites RAM-5000 SNAP SYSTEM, работающего в импульсном режиме (3), и экспериментальной ячейки (4) с пьезоэлектрическими пьезопреобразователями.

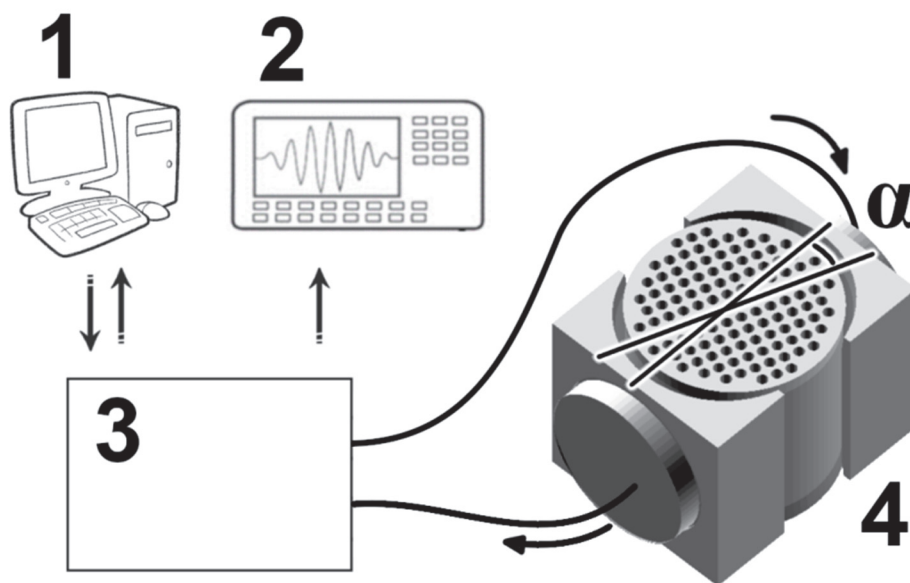


Рисунок 3.3 — Экспериментальная установка для исследования упругих свойств фононного кристалла (1 – ПК для записи данных, полученных в ходе эксперимента, 2 – осциллограф для визуального наблюдения параметров принимаемого акустического сигнала, 3 – ультразвуковой приёмно-передающий комплекс, 4 – образец с пьезоэлектрическими преобразователями).

Для проведения экспериментальных исследований методом 3D-печати из ABS-пластика со 100% заполнением был изготовлен трехмерный образец фононного кристалла в виде матрицы-цилиндра диаметром 33.7 мм и высотой 34 мм, в которой с периодом 3 мм параллельно его оси было изготовлено 121 цилиндрическое отверстие диаметром 1.8 мм (1, рис. 3.4). В эти отверстия помещались различные материалы, обладающие отличными от матрицы упругими свойствами. Для возбуждения плоских продольных объемных акустических волн (ОАВ) в образце, он закреплялся между двумя специально изготовленными согласующими буферными устройствами из ABS-пластика (2, рис. 3.4), к которым прижимались пьезопреобразователи (3, рис. 3.4). Буферные устройства были изготовлены также методом 3D-печати в форме параллелепипеда с размерами рёбер 36 мм и высотой 34 мм. Во время печати в центральной области параллелепипеда было оставлено цилиндрическое отверстие, в которое вставлялся исследуемый образец. Акустический контакт между преобразователями осуществлялся с помощью силиконового масла, которое обладает как продольными, так и сдвиговыми упругими свойствами. Такая конструкция позволяла возбуждать в цилиндрическом образце как продольные, так и сдвиговые плоские ОАВ и изменять их направление распространения и поляризацию относительно цилиндрических отверстий в образце фононного кристалла. Для возбуждения и приема продольных ОАВ использовался набор из пяти заглушенных пьезоэлектрических плоских цилиндрических пластин диаметром 28 мм с различными резонансными частотами (одна из сторон пластин с целью расширения полосы пропускания преобразователей покрывалась поглощающим материалом).

Для возбуждения сдвиговых волн применялись пьезокерамические сдвиговые преобразователи производства Panametrics NDT (Olympus) с диаметром излучающего преобразователя 28 мм.

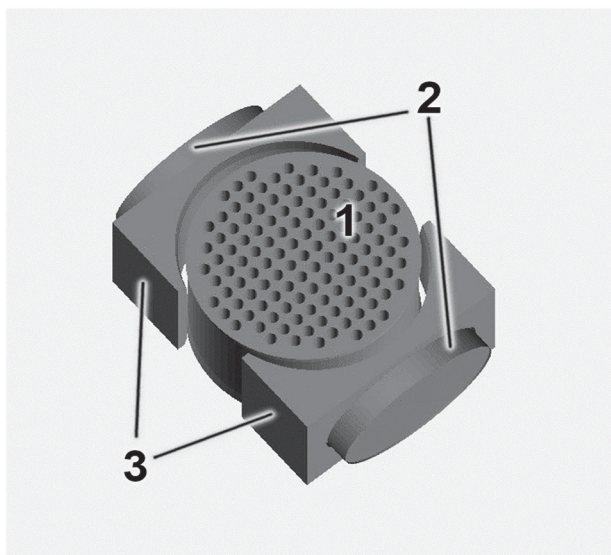


Рисунок 3.4 — Экспериментальная ячейка для твердотельных измерений (1 – образец фоновый кристалл, 2 – согласующие буферные устройства, 3 – пьезопреобразователи).

Экспериментальные исследования проводились в двух образцах: в образце № 1 с воздушным заполнением цилиндрических полостей и в образце № 2 с заполнением цилиндрических полостей плотно прилегающими к стенкам стальными стержнями. Боковая поверхность каждого стального стержня была отполирована и смазана силиконовым маслом перед установкой в полимерную матрицу. Такая конструкция обеспечивала надежный акустический контакт стержня с ABS матрицей, как в случае продольных, так и в случае сдвиговых объемных акустических волн (ОАВ).

Перед выполнением экспериментальных исследований влияния структуры материала на распространение акустической волны, были измерены плотность и скорость распространения продольных и сдвиговых упругих волн в материалах, использованных для изготовления фоновых кристаллов и метаматериалов.

Для определения упругих свойств ABS-полимера из него методом 3D-печати со 100% заполнением на принтере с соплом 0.05 мм был изготовлен тестовый образец из в виде куба. Измерение скоростей продольной и

сдвиговой объемных акустических волн V проводилось импульсным методом на «прохождение». Скорости рассчитывались по формуле $V=L/\tau$, где L – длина образца, τ – время прохождения импульса волны через образец. По измеренной плотности и полученным значениям скоростей были рассчитаны модули упругости в ABS-полимере:

$$C_{11}=\rho(V_L)^2 \quad (3.2)$$

$$C_{44}=\rho(V_T)^2 \quad (3.3)$$

Проведенные ультразвуковые измерения дисперсии и анизотропии скорости объемной акустической волны в тестовом образце не обнаружили.

Дополнительно был рассчитан акустический импеданс для материала решеток, а также заполняющих материалов (воздух, сталь):

$$Z = \rho c \quad (3.4)$$

Основные упругие характеристики исследуемых материалов, приведены в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 — Основные упругие характеристики материалов

	ABS-полимер	Воздух	Сталь
ρ , кг/м ³	1000	1.28	7800
V_L , м/с	1690±50	330	6100
V_T , м/с	830	-	3300
C_{11} , Н/м ²	2.86*10 ⁹	-	2.9*10 ¹¹
C_{44} , Н/м ²	6.9*10 ⁸	-	8.5*10 ¹⁰
Z , Н·с/м ³	1.69*10 ⁶	4.2*10 ²	4.8*10 ⁷

Как видно из проведенных оценок, упругие свойства материалов, заполняющих матрицу цилиндрического образца (воздуха и стальных стержней), значительно отличаются от упругих свойств материала матрицы из ABS пластика.

Для проведения ультразвуковых измерений, в которых исследовалась зависимость амплитуды прошедшей волны от угла падения волны на решетку α (рис. 3.5), цилиндр был прикреплён к поворотному столику. Такая конструкция позволяла контролировать и плавно изменять угол α между положением образца, принятым за начальное, и направлением падения объемной акустической волны на решётку (рис. 3.5).

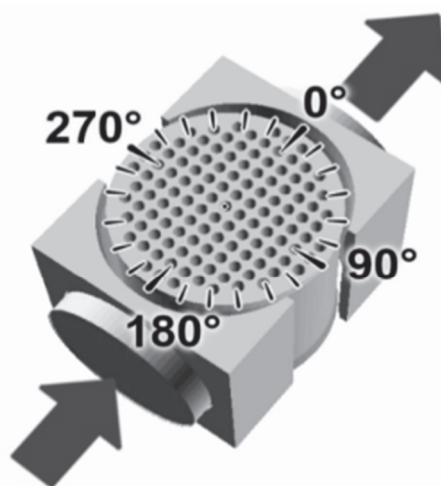


Рисунок 3.5 — Угол между направлением распространения продольной ОАВ относительно оси симметрии расположения отверстий образца и положением образца, принятым за начальное.

Исследования образца фононного кристалла с твердотельной матрицей проводились в диапазоне частот продольных ОАВ от 1.5 МГц до 3 МГц. В этом диапазоне длина продольных волн в материале фононного кристалла изменялась примерно в интервале от 0.56 мм до 1.13 мм. Соответственно, исследуемый образец является фононным кристаллом во всем диапазоне частот, согласно общепринятой терминологии. Изучение сдвиговых упругих

свойств образца производилось в диапазоне частот от 0.2 МГц до 1.2 МГц. Длины волн сдвиговых объемных акустических волн в этом диапазоне частот в материале матрицы были от 0.69 мм до 4.15 мм. Произведенные оценки длины прожекторной зоны ультразвуковых преобразователей в исследуемом образце фононного кристалла показали, что на всех частотах сдвиговых и продольных волн, используемых в эксперименте, диагностируемый образец находился в прожекторной зоне пьезоэлектрических преобразователей. Это указывает на то, что исследования упругих свойств фононного кристалла проводилось плоскими объемными акустическими волнами.

Используемые в работе ультразвуковые керамические преобразователи имели неравномерные амплитудно-частотные характеристики. Поэтому предварительно была измерена амплитудно-частотная характеристика системы: излучающий преобразователь–тестовый образец полимера–приемный преобразователь. В дальнейшем, при анализе экспериментальных результатов измерений амплитудно-частотных зависимостей для объемных акустических волн в цилиндрическом фононном кристалле производилась нормировка на зависимость, заранее измеренную с теми же преобразователями в тестовом образце.

При описании результатов экспериментов для краткости записи используется обозначения: образец 1 – цилиндрический образец из ABS-пластика с воздушными полостями; образец 2 – цилиндрический образец из ABS-пластика с полостями, заполненными стальными стержнями.

3.2.2 Распространение продольных волн в ABS фононных кристаллах

В образцах фононного кристалла при распространении в нем продольных ОАВ перпендикулярно оси образца были измерены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) для различных углов поворота α цилиндрического образца фононного кристалла относительно направления

распространения ОАВ в интервале (0° - 180°) с шагом в три градуса. На рисунке 3.6 а, б представлены АЧХ для образца №1 для углов поворота кристалла в диапазоне от 0° до 90° (рис. 3.6а) и от 105° до 180° (рис. 3.6б) с шагом 15° . Наблюдаются максимумы, связываемые с резонансами внутренней периодической структуры фононного кристалла. Запрещённые частоты и частоты полос пропускания совпадают для всех углов поворота образца. Амплитуды принимаемых сигналов различаются, причем нельзя выделить какое-то одно направление, на котором амплитуда на всём диапазоне частот выше. При поворотах на 15° , 90° (рис. 3.6 а) и 105° , 135° и 180° (рис. 3.6 б) отмечаются наибольшие значения принимаемого сигнала в различных областях. Таким образом изменение угла поворота образца относительно распространения продольной волны позволяет уменьшать величину принимаемого сигнала, не меняя частоты, в два раза. Наименьшие значения амплитуд прошедших сигналов наблюдаются при повороте фононного кристалла на 45° . Значительное затухание продольных ультразвуковых волн наблюдается вблизи частот 1.58 МГц, 1.97 МГц и в полосе от 2.62 до 2.85 МГц.

Для оценки влияния заполнения на частотную характеристику продольных волн вторая серия экспериментов была проведена на образце, в котором отверстия были заполнены металлическими стержнями (образец № 2).

На рисунке 3.7 представлены АЧХ образца № 2, однако частоты полос непропускания отличаются от частот, полученных для образца № 1 и минимумы амплитуды, соответствующие полосам непропускания, локализуются на частотах 1.6 МГц, 1.95 МГц, 2.07 МГц и в области $2.63 \div 2.85$ МГц. Выявлено, что при повороте на 15° , 30° , 90° и 135° в диапазоне частот $1.5 \div 3$ МГц происходит увеличение амплитуды прошедшего сигнала по сравнению с прочими направлениями распространения ультразвуковой волны.

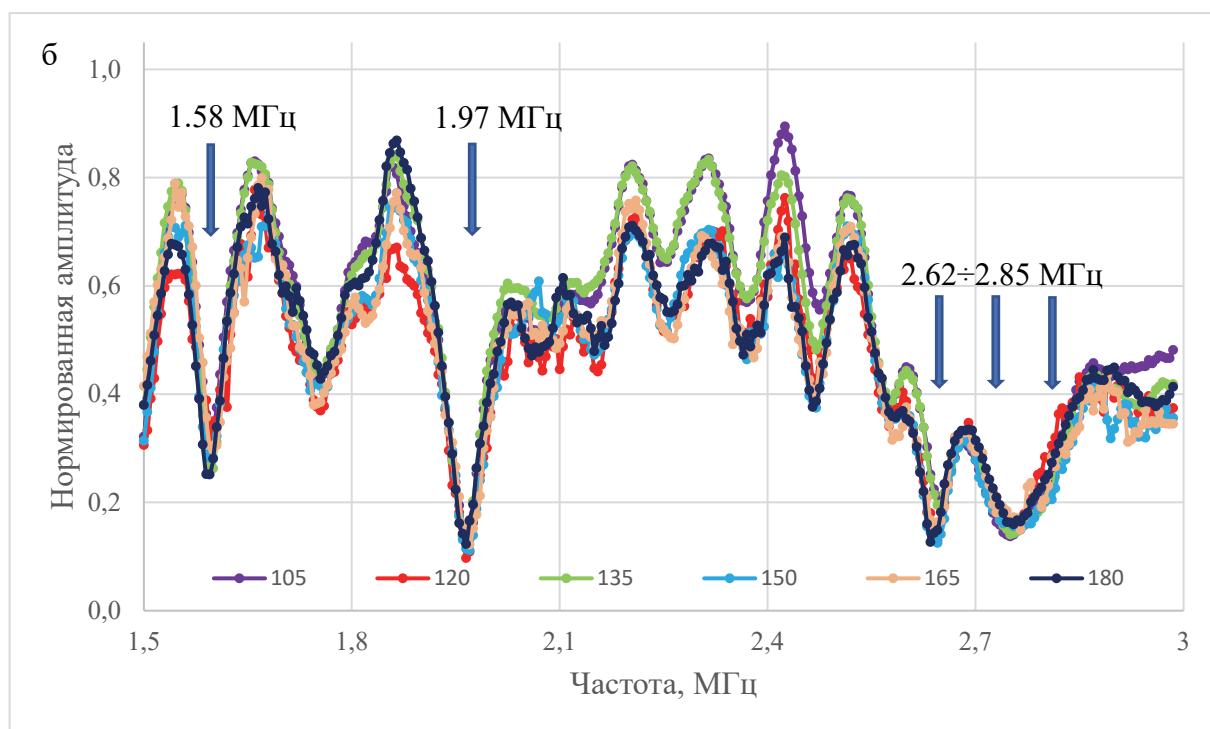
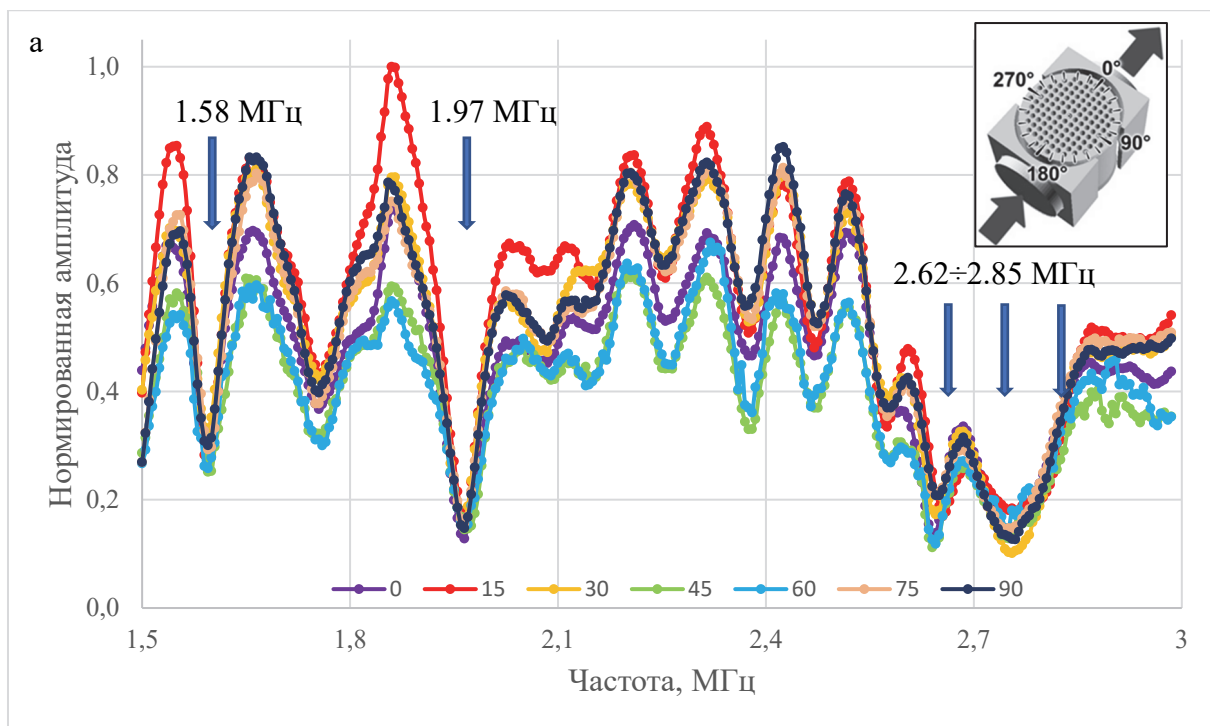


Рисунок 3.6. — а) Серия АЧХ для образца №1 при углах $0^\circ \div 90^\circ$ направления распространения продольной ОАВ относительно положения образца, принятого за начальное; б) Серия АЧХ для образца №1 при углах $105^\circ \div 180^\circ$ направления распространения продольной ОАВ относительно положения образца, принятого за начальное. [А5]

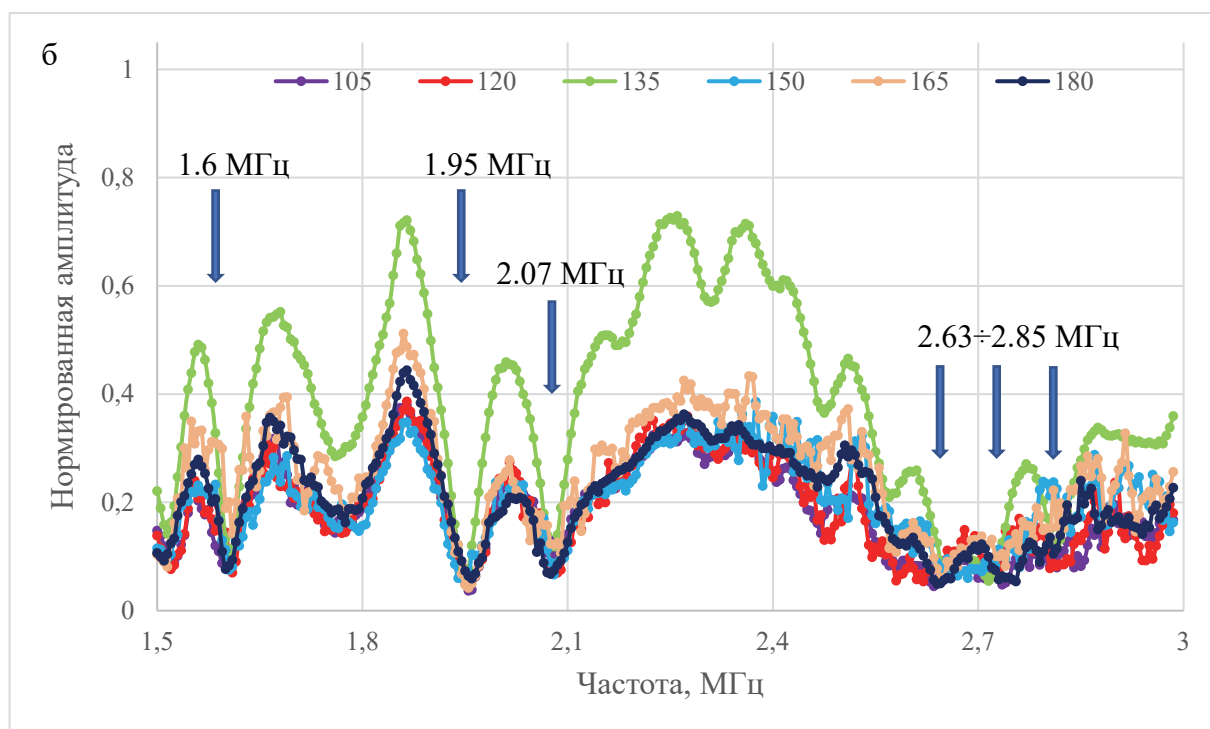
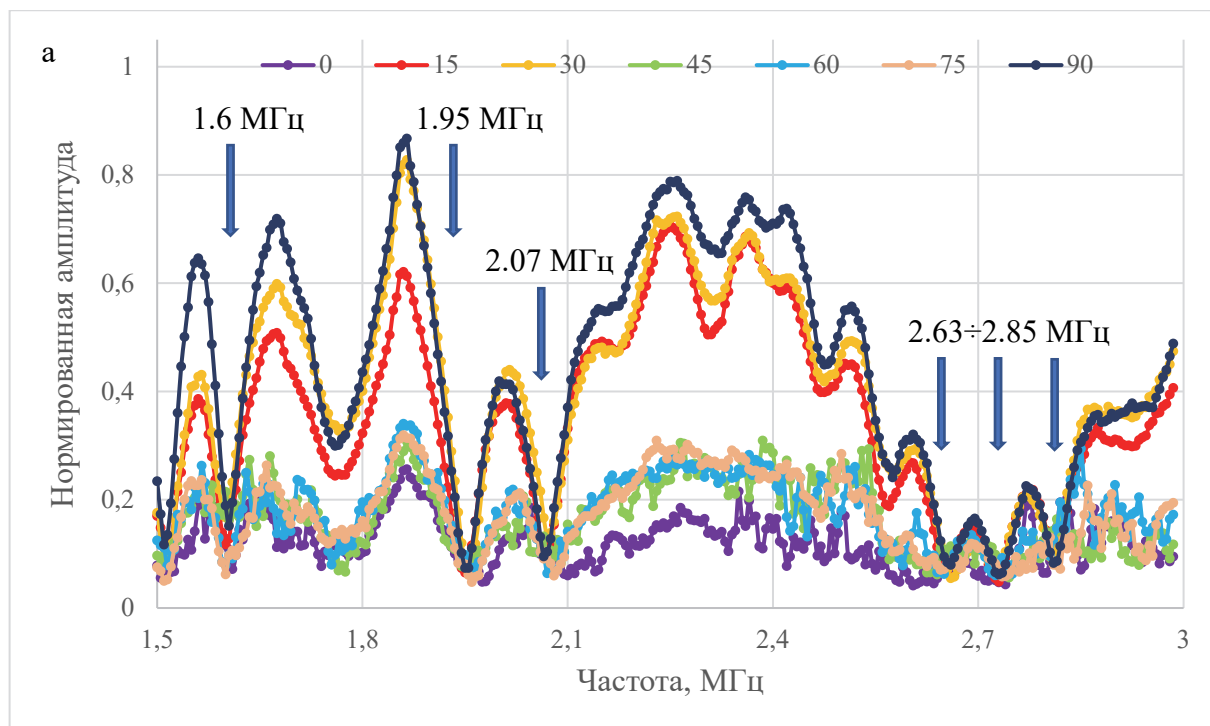


Рисунок 3.7. — а) Серия АЧХ для образца №2 при углах $0^\circ \div 90^\circ$ направления распространения продольной ОАВ относительно положения образца, принятого за начальное; б) Серия АЧХ для образца №2 при углах $105^\circ \div 180^\circ$ направления распространения продольной ОАВ относительно положения образца, принятого за начальное. [А5]

Сравнивая АЧХ фононных кристаллов с различным заполнением цилиндрических отверстий, можно отметить возникновение запрещённой зоны с минимумом на частоте 2.07 МГц в кристалле с металлическим заполнением (Рисунок 3.8). Минимум амплитуды связывается с тем, что на данной частоте по поверхности металлических цилиндров укладываются четыре длины волны Рэлея, скорость которых в стали составляет около 2970 м/с, а длина волны — 1.43 мм, в отличие от продольных волн в полимере, где скорость составляет около 1690 м/с, а длина волны — 0.82 мм. Это может приводить к резонансу стержней и формированию минимумов интерференции при переизлучении в объём полимера.

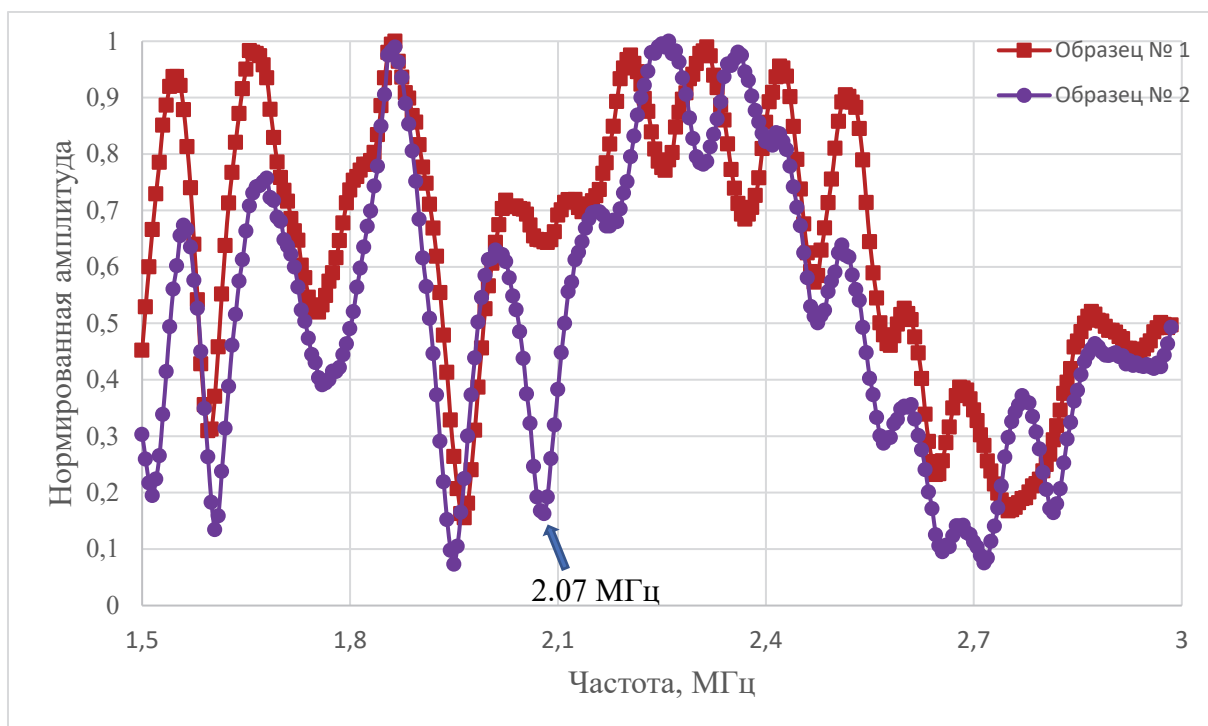


Рисунок 3.8 — АЧХ для образцов № 1 и № 2 при угле $\alpha=135^\circ$ направления распространения продольной ОАВ относительно положения образца, принятого за начальное. [А5]

3.2.3 Распространение поперечных волн в ABS фоновом кристалле с металлическими стержнями

Особый интерес представляет фоновый кристалл с металлическим заполнением полостей, так как в его объеме возможно распространение поперечных волн. Для образца № 1 аналогичную зависимость измерить не удалось, поскольку поперечные ОАВ в образце с воздушным заполнением быстро затухали. Поэтому образец № 1 может быть использован как фильтр-пробка для поперечных акустических волн. Как и для продольных ОАВ, амплитудно-частотные характеристики образцов фоновый кристалла были нормированы на измеренные ранее амплитудно-частотные характеристики используемых в работе пьезоэлектрических преобразователей. На рисунке 3.9 представлены АЧХ для волн с различной поляризацией.

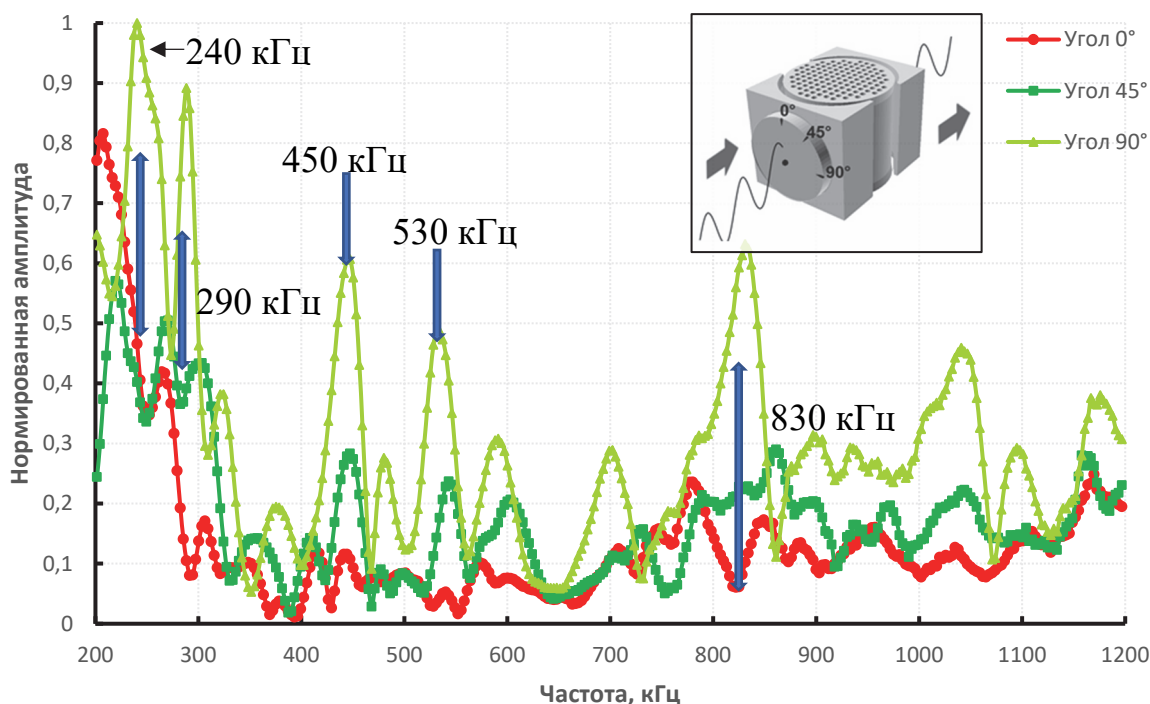


Рисунок 3.9 — Нормированная амплитудно-частотная характеристика образца №2 с отверстиями, заполненными металлическими круглыми цилиндрами диаметром 1.8 мм при различной ориентации вектора поляризации поперечной ОАВ. [A5]

Показано, что для поперечных волн с вектором поляризации, параллельным металлическим цилиндрам, заполняющим образец, практически на всем диапазоне частот ($0.3 \div 1.2$ МГц) наблюдаются минимальные значения амплитуд прошедших сигналов с локальными максимумами, не превышающими 30%. Было замечено, что на частотах 450 кГц и 530 кГц наблюдаются максимумы амплитуды прошедшей волны для всех направлений поляризации. А на частотах 240 кГц, 290 кГц и 830 кГц максимумы волны, поляризованной перпендикулярно, совпадают с минимумами для волн с другими направлениями поляризации. Измеренные максимумы могут быть связаны с резонансами в поперечной структуре образца.

3.2.4 Численное моделирование распространения поперечных волн в ABS фононном кристалле с металлическими стержнями

В пакете COMSOL Multiphysics было проведено 2D моделирование во временной области с учетом экспериментально измеренной частотной зависимости коэффициента поглощения для случая соосного расположения стержней заполнения и вектора поляризации поперечной волны (рис.3.10).

Отмечено качественное совпадение результатов эксперимента и численного моделирования в низкочастотной области (до 400 кГц). Свыше 400 кГц по результатам моделирования сигналы должны затухать из-за высокого поглощения в материале фононного кристалла, но так как нормировка экспериментально полученного сигнала производится на АЧХ тестового образца, в котором также присутствует затухание его влияние, на проходящий сигнал снижается и в области высоких частот (свыше 400 кГц) появляется возможность различить полосы пропускания и не пропускания для фононного кристалла.

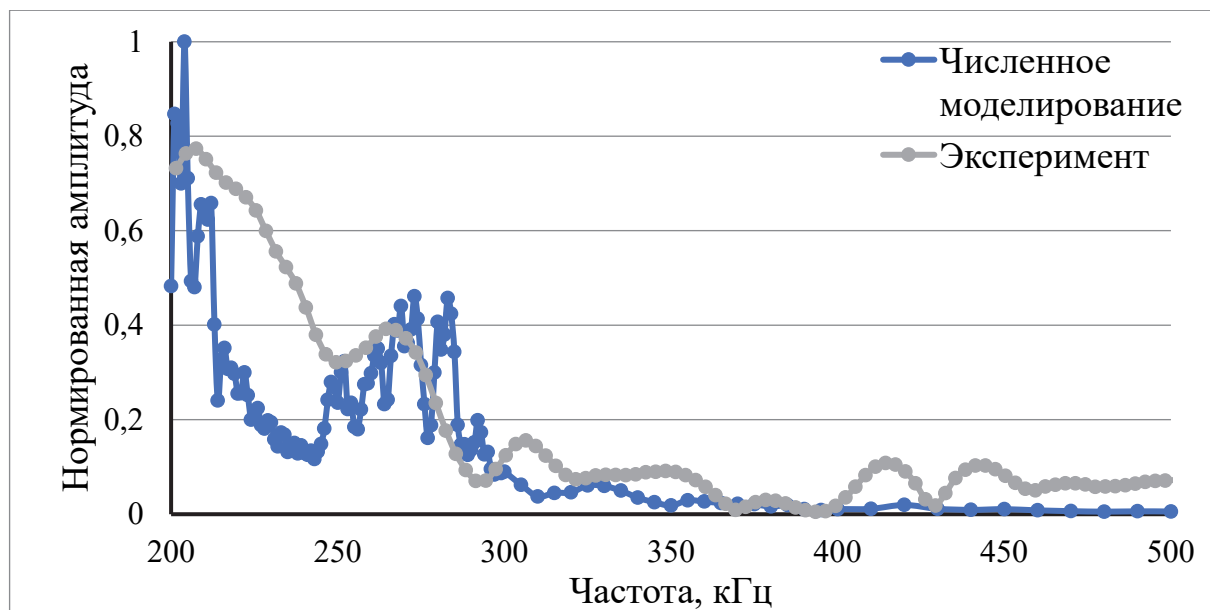


Рисунок 3.10 — Сравнение экспериментально полученной АЧХ для образца №2 и АЧХ полученной в ходе численного моделирования.

§ 3.3 Акустические жидкостные фоновые кристаллы с твердотельными периодическими элементами

В данном параграфе приведено описание экспериментальной установки, образцов исследуемых фоновых кристаллов и изложены результаты экспериментального исследования свойств фоновых кристаллов, в которых 3D-напечатанный термопластический полимер ABS является материалом включений (фоновые кристаллы с жидкой и вязкоупругой средой).

3.3.1 Экспериментальная установка, исследуемые образцы и методика проведения экспериментов в фоновом кристалле на основе жидкости и вязкоупругой среды

В ходе работы была проведена серия экспериментов, включающая в себя измерение амплитуды ультразвуковой волны, прошедшей через фоновый кристалл, при различных его конфигурациях. В частности, были проведены измерения в жидкой среде, в качестве которой была выбрана вода. Для этого использовалась специально созданная измерительная ячейка, состоящая из

металлической направляющей, к которой, при помощи двух небольших стальных трубок, прижимаемых торцом к ней за счет винта, были прикреплены пьезоэлектрические датчики. Они вставлялись в пластиковые кольца, закрепленные при помощи винта к стальным трубам, таким образом, был возможен поворот датчика вместе с кольцом, что и использовалось для калибровки датчиков. Также на тонком металлическом пруте, вкрученном в направляющую, крепилась специально созданная из ABS-пластика исследуемая решетка, являющаяся моделью фононного кристалла.

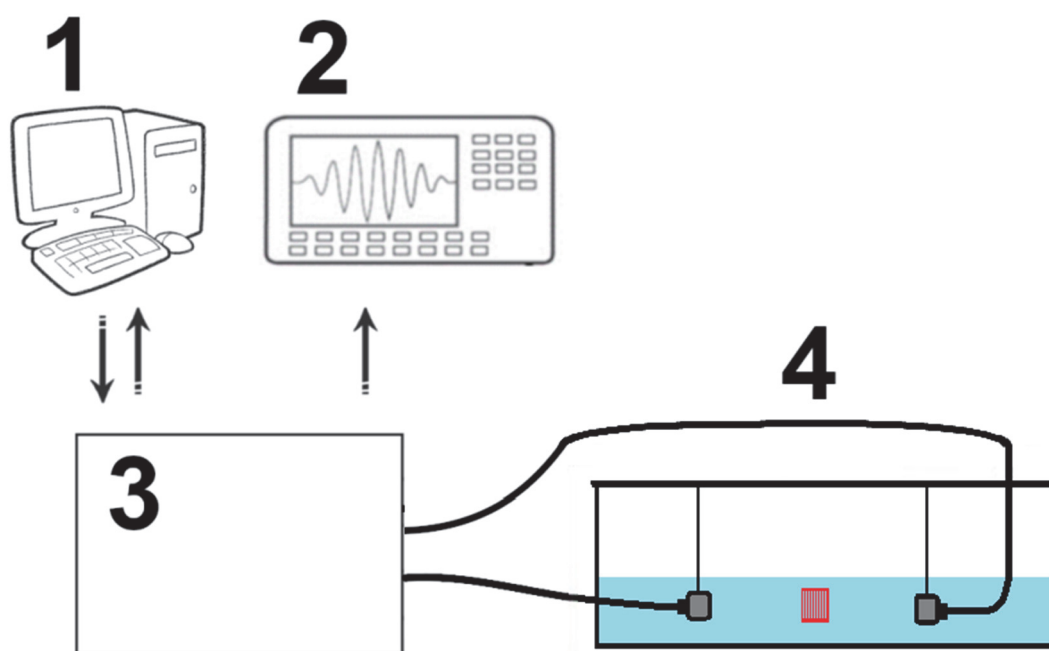


Рисунок 3.11 — Установка для измерения затухания ультразвуковой волны при прохождении через фононный кристалл в воде. 1 – ПК для записи данных, полученных в ходе эксперимента, 2 – осциллограф для визуального наблюдения параметров принимаемого акустического сигнала, 3 – ультразвуковой приёмно-передающий комплекс, 4 – экспериментальная ячейка.

Также были произведены измерения зависимости амплитуды проходящего сигнала от угла падения акустической волны на решетку. Для этого использовалась та же измерительная установка, так как стержень,

удерживающий решетку, был снабжен расчерченным на градусы кругом и неподвижной стрелкой, указывающей направление распространения волны.

Таблица 3.2 — Размеры и расстояния в измерительной ячейке

Расстояние от излучателя до решетки	120 мм
Расстояние от решетки до приёмника	130 мм
Расстояние от центра направляющей до центра датчика	160 мм
Расстояние от центра датчика до поверхности воды	90 мм
Диаметр корпуса пьезодатчика	60 мм
Диаметр пьезопластины	40 мм

Моделью фононного кристалла служила решетка, изготовленная методом 3D-печати из ABS-пластика. Было создано два вида такой решётки, состоящих из квадратных вытянутых призм – 3.n и 4.n, где n – число слоев решетки, используемых в образце. Образец № 3.n, имел следующие пространственные размеры (рис. 3.12): ширина стороны квадрата в основании цилиндра в решетке $d=0.8$ мм, длина $H=50$ мм, период $l=2.8$ мм, ширина щели $D=2$ мм, количество цилиндров в решетке составляло 16, количество слоёв n в решётке можно было изменить от 1 до 5. Образец № 4.n имел следующие пространственные размеры (рис. 3.12): $d=0.4$ мм, $l=1.4$ мм, $D=1$ мм, $H=50$ мм количество цилиндров в решетке составляло 32, количество слоёв n в решётке можно было изменить от 1 до 9. Слои в образце размещались параллельно. Для фиксации и защиты образцов использовался пластиковый короб, также изготовленный методом 3D-печати из ABS-пластика.

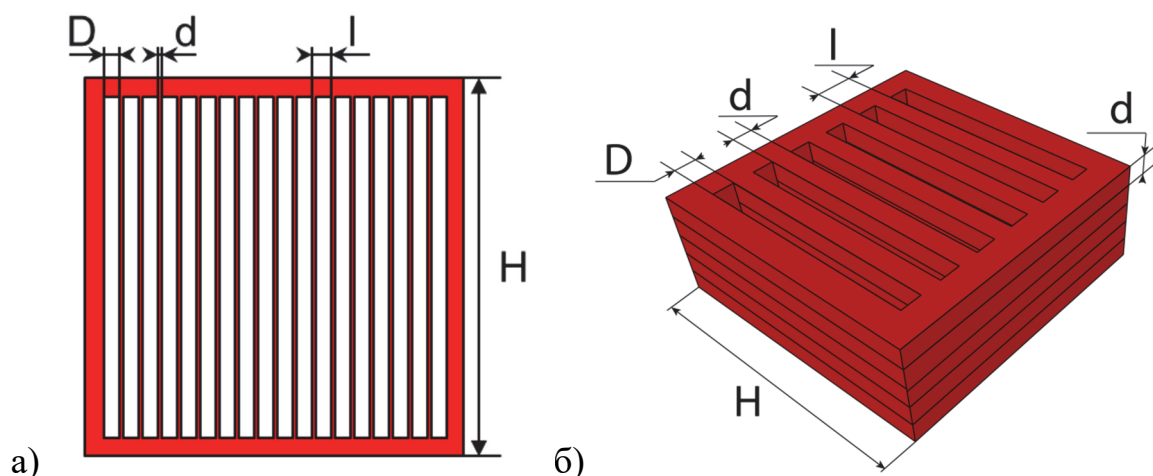


Рисунок 3.12 — а) Принципиальная схема образцов 3.n и 4.n (вид сверху), б) принципиальная схема образца 3.5 и 4.5, состоящего из 5 параллельно расположенных решеток.

При исследовании в жидкой среде, в качестве которой выступала вода, измерения проводились в диапазоне частот от 400 кГц до 1.5 МГц. В данном диапазоне частот длина волны в воде составляет от 0.99 мм до 3.7 мм. В воде исследовались две решетки из ABS-пластика. Соответственно, решетку с периодом 2.8 мм можно считать метаматериалом на частотах ниже 535 кГц, а более узкую решетку с периодом 1.4 мм – до 1.07 МГц. На частотах, не входивших в этот диапазон, рассматриваемые решетки могут классифицироваться как фононный кристалл.

Для исследования фононного кристалла, с вязкоупругой матрицей был использован агар. Диаметр заготовки из агара составлял 145 мм, высота 110 мм. Было подготовлено 3 заготовки, одна из которых была сплошная, в центральную часть двух других заготовок во время процесса полимеризации были помещены широкая решетка из ABS-пластика (с квадратными цилиндрами шириной 0.8 мм и периодом в 2.8 мм, с 5 слоями) и узкая решетка из ABS-пластика (с периодом 1.4 мм, 9 слоев). Для проведения измерений образец из агара с рассматриваемой решеткой помещался в воду.

Для дальнейших экспериментов установка была модифицирована (рис. 3.13). Вместо тонкого стержня, удерживающего решётку, был применен, установленный на дно поворотный столик, на котором располагался цилиндрический формы образец, выполненный из агара, чья концентрация составляла 2.5%, с помещенной в центр решеткой.

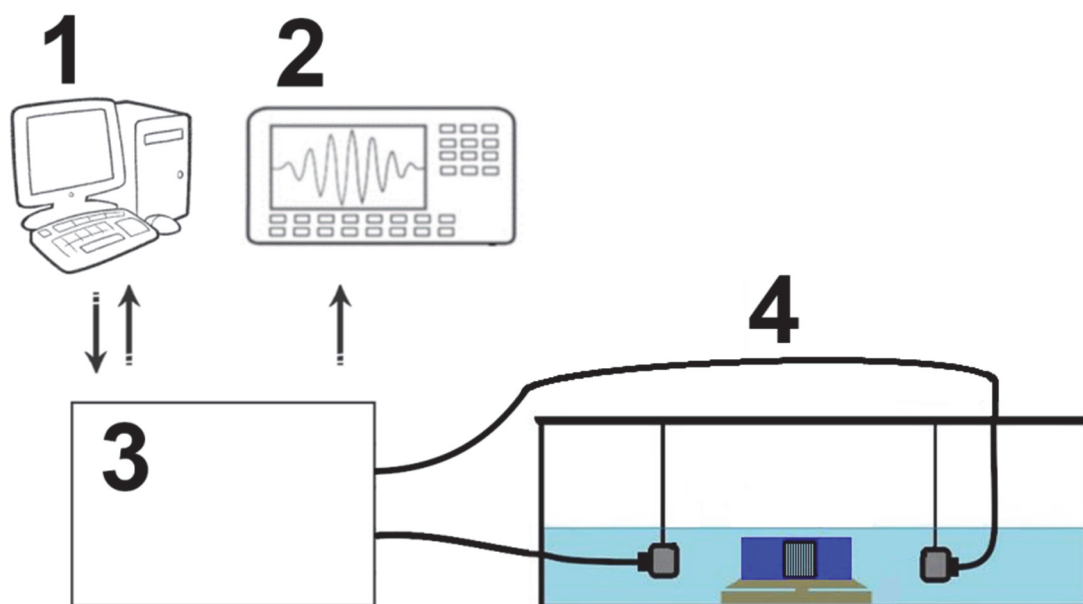


Рисунок 3.13 — Установка для измерения затухания ультразвуковой волны при прохождении через фоновый кристалл в агаре помещенном в воду.

1 — ПК для записи данных, полученных в ходе эксперимента, 2 — осциллограф для визуального наблюдения параметров принимаемого акустического сигнала, 3 — ультразвуковой приёмо-передающий комплекс, 4 — экспериментальная ячейка.

В данной модификации установки были произведены измерения для тех же решеток, представленных комбинацией с наибольшим количеством слоёв. Причиной выбора этой конфигурации стала особенность производства исследуемого образца: агар застывал вокруг решётки в форме цилиндра,

поэтому изменить количество слоёв решетки, не разрушая образец, было невозможно.

В обоих экспериментах ультразвуковые исследования проводились на экспериментальной установке, блок-схема которой приведена на рис. 3.11, 3.13. Она состояла из персонального компьютера (1), осуществлявшего управление ультразвуковым комплексом и хранение экспериментальных результатов, цифрового осциллографа (2) для контроля и наблюдения за принимаемым сигналом, ультразвукового автоматизированного приемопередающего комплекса Ritec RAM-5000 SNAP SYSTEM, работающего в импульсном режиме (3), и экспериментальной ячейки (4) с пьезоэлектрическими преобразователями. При изучении фононных кристаллов в жидкой и вязкоупругой среде использовалась пара гидроизолированных преобразователей на основе ЦТС-керамики собственной сборки.

При обсуждении результатов экспериментов для образцов используются обозначения:

- образец 3.n из параллельно расположенных решеток из ABS-пластика, где n – число слоев решетки (1 до 5), период 2.8 мм, ширина щели 2 мм;
- образец 4.n из параллельно расположенных решеток из ABS-пластика, где n – число слоев решетки (от 1 до 9), период 1.4 мм, ширина щели 1 мм, вертикальный размер 50 мм;
- образец 3.5А – образец 3.5, помещенный в агар;
- образец 4.9А – образец 4.9, помещенный в агар.

3.3.2 Особенности распространения ультразвуковых волн в образце фононного кристалла с жидкой средой

В ходе работы были экспериментально получены амплитудно-частотные характеристики образцов № 3.n в конфигурациях с количеством слоёв от 1 до 5.

Нормировка принятого сигнала производилась на заранее записанный результат измерения, произведённый с фиксирующим образец коробом, но без самого образца, таким образом, на амплитудно-частотной характеристике отражается только влияние самой решетки на прошедшую объёмную акустическую волну. Как видно из рис. 3.14 с увеличением количества слоев решеток, образец начинает работать как полосовой фильтр, пропуская сигнал в диапазонах от 670 кГц до 880 кГц, от 975 кГц до 1140 кГц, а также от 1260 кГц до 1400 кГц.

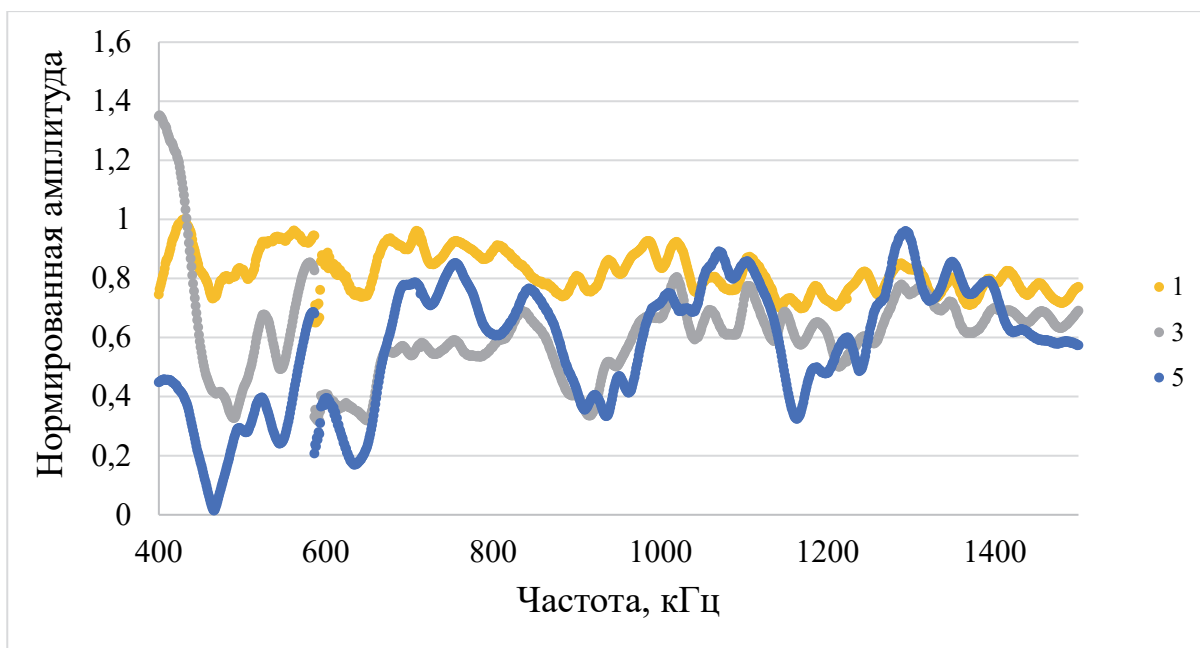


Рисунок 3.14 — Амплитудно-частотная характеристика образцов № 3.1, 3.3, 3.5 в воде.

Также были осуществлены поворотные измерения для решётки с 5 слоями с шагом в 1 градус в диапазоне от -60° до 60° вращения относительно направления распространения объемной акустической волны для двух зафиксированных частот 526 кГц и 712 кГц, которые являлись частотами с наибольшей амплитудой для исследуемых образцов 3.5 и 4.9.

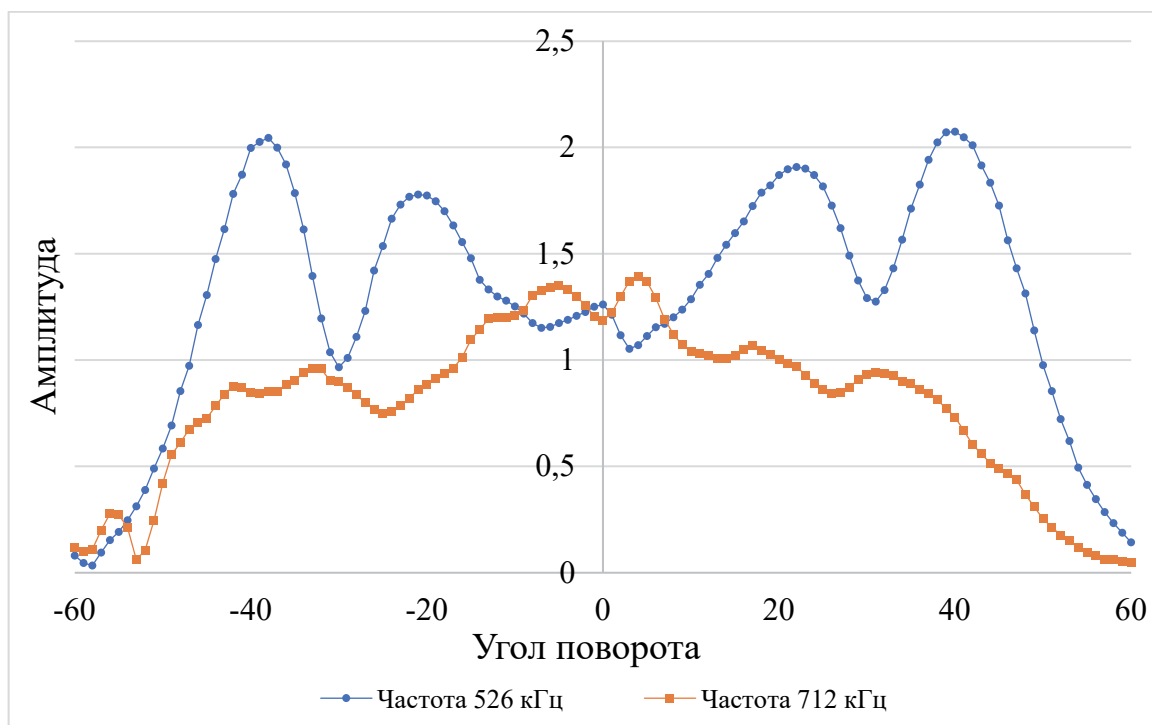


Рисунок 3.15 — Зависимость амплитуды пропускания от угла поворота относительно направления распространения объемной акустической волны для образца № 3.5 для частот 526 кГц и частоты 712 кГц.

Как видно из рис. 3.15, наблюдаемая картина в обоих случаях симметрична, причём в случае падающей волны с частотой в 526 кГц наблюдается 2 пика при 20° и при 40° , а в случае падающей волны с частотой в 712 кГц наблюдается 3 пика: небольшой при $3^\circ \div 7^\circ$, при 17° и при 32° . Это полностью соответствует теоретическому распределению интенсивности, получаемой в случае падения плоской волны на экран с несколькими одинаковыми прямоугольными отверстиями, так как картины, образованные каждым отдельным отверстием, накладываются друг на друга и зоны тени

исчезают. Также заметно, что внешняя, относительно центра сторона пика более пологая, по сравнению с внутренней стороной, такая картина получается из-за того, что симметричные пики в случае декартовых координат, теряют свою симметричность в случае полярных. Кроме этого можно заметить, что пики на зависимости амплитуды прошедшей акустической волны для частоты 712 кГц находятся ближе к оси, чем для частоты 526 кГц, так как большей частоте соответствует меньшая длина волны, которой в свою очередь соответствует меньшая координата для первого минимума, а значит, вся картина становится более сжатой.

Схожие измерения были произведены и для образцов № 4.1-4.9, были экспериментально получены амплитудно-частотные характеристики в конфигурациях с количеством слоёв от 1 до 9.

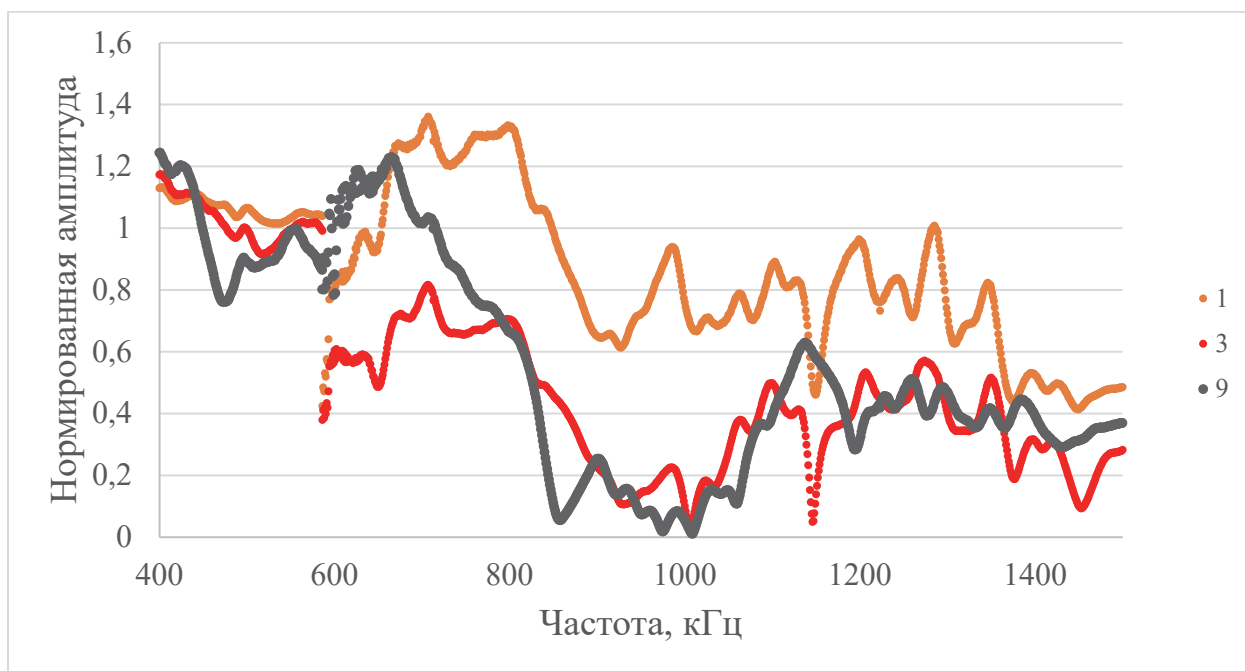


Рисунок 3.16 — Амплитудно-частотная характеристика образцов № 4.1, 4.3, 4.9 в воде.

Нормировка принятого сигнала производилась аналогично нормировке для образца № 3.п. Как видно из рис. 3.16 с ростом количества слоев решетка

начинает более эффективно работать в режиме полосового фильтра, понижая амплитуду прошедшего сигнала в диапазоне от 865 кГц до 1090 кГц, но при этом, практически не влияя на частоты ниже 600 кГц.

Возможным объяснением этого служит тот факт, что у волн с частотами, не превышающими 600 кГц длина волны не менее 2.5 мм, то есть она достаточно большая по сравнению с периодом решётки, и эффективно на ней не рассеивается, в отличие от более высокочастотных волн, чьи длины становятся приблизительно равными периоду решетки.

Были проведены поворотные измерения для образца № 4.9 с шагом в 1° в диапазоне от -60° до 60° относительно нормали для двух зафиксированных частот 526 кГц и 712 кГц, которые являлись частотами с наибольшей амплитудой для экспериментальной ячейки.

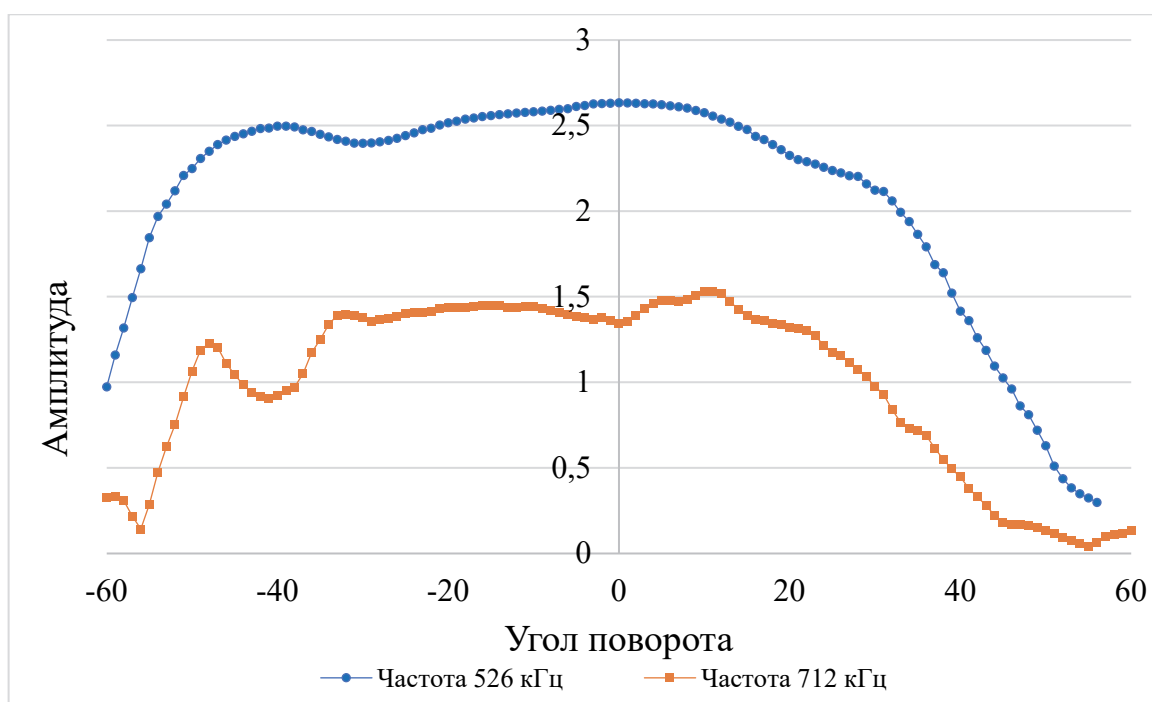


Рисунок 3.17 — Зависимость прошедшей амплитуды от угла поворота относительно направления распространения объемной акустической волны для образца № 4.9 для частот 526 кГц и частоты 712 кГц.

Из рис. 3.17 видна схожая со случаем для образца № 3.5 симметрия, но в отличие от первого образца наблюдается меньшее количество пиков, и они

сами менее выражены. Так как период решетки образца № 4.9 меньше, чем был у образца № 3.5 первые максимумы должны находиться дальше от центра, таким образом, наблюдаемая картина соответствует центральному пятну, с наложением части максимумов от крайних щелей решетки.

3.3.3 Особенности распространения ультразвуковых волн в образце фононного кристалла с вязкоупругой средой

Нормировка принятого сигнала производилась на заранее зафиксированный результат измерения, произведённый с аналогичным цилиндром из вязкоупругого материала – агара, идентичным по своим размерам использованным позже цилиндрам. Таким образом, исключались эффекты отражения и рассеяния на границе агар-вода, а также неоднородность излучающего и приёмного пьезопреобразователей, и на частотной характеристике отражается только влияние самой решетки на пропущенную объемную акустическую волну.

Как видно на рис. 3.18 амплитудно-частотная характеристика для образца № 3.5А, помещённого в агар имеет изрезанную структуру, но при этом, за исключением одного пика в районе 1142 кГц, амплитуда прошедшего сигнала не превышает 1. То есть фононный кристалл увеличивает рассеяние объемной акустической волны в агаре.

Как видно на рис. 3.18 и 3.19 около частоты 1142 кГц наблюдается пик, который связан в первую очередь не с фононным кристаллом, а с агаром, так как при нормировочном измерении на этих частотах наблюдалось минимальное значение амплитуды.

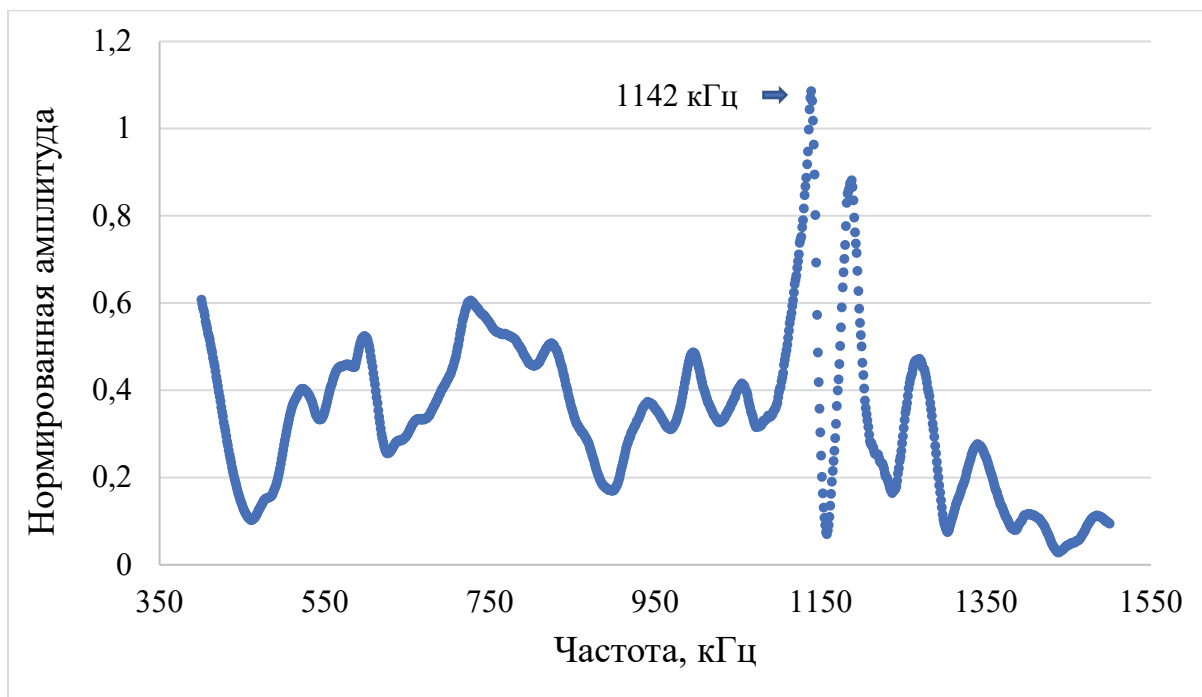


Рисунок 3.18 — Амплитудно-частотная характеристика образца № 3.5А.

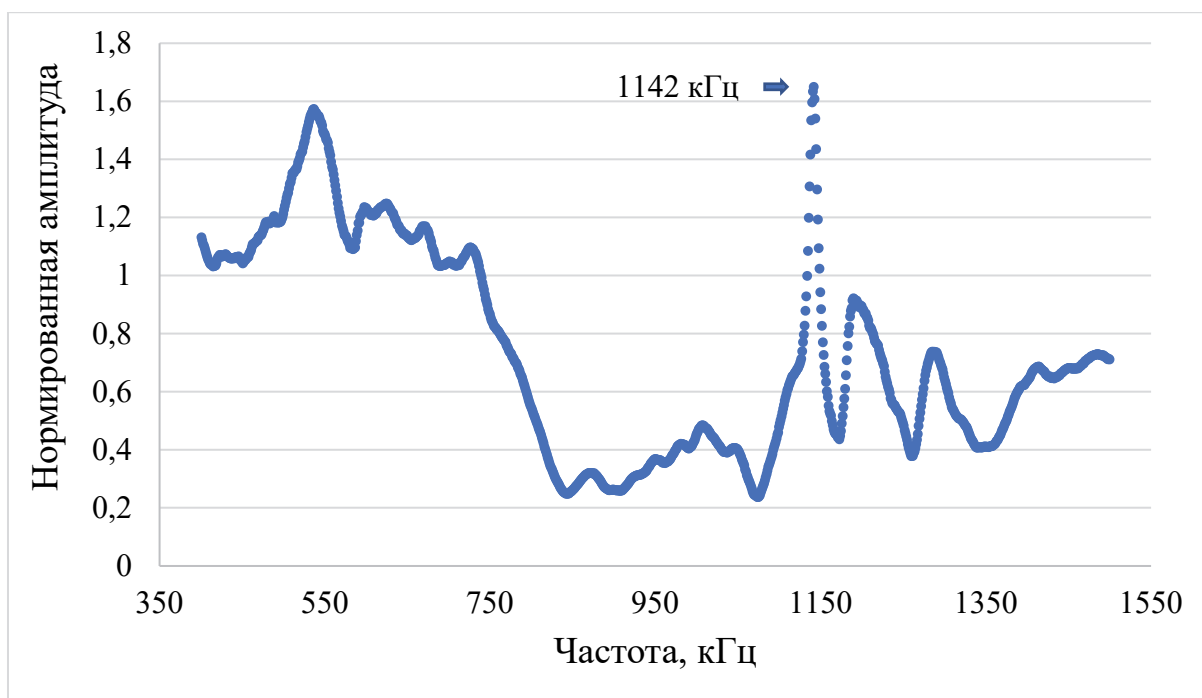


Рисунок 3.19 — Амплитудно-частотная характеристика образца № 4.9А.

Для образца № 4.9А, помещённого в агар на амплитудно-частотной характеристике можно выделить 3 участка: от 400 до 750 кГц амплитуда более 1, от 750 до 1400 кГц амплитуда практически не превышает единицы, за исключением обсуждённого ранее пика около 1142 кГц, а значит, система ослабляет сигнал, от 1400 и до 1500 кГц наблюдается небольшое увеличение амплитуды прошедшего сигнала. Таким образом, фоновый кристалл, погруженный в агар, работает как полосовой фильтр для частот от 750 кГц до 1142 кГц.

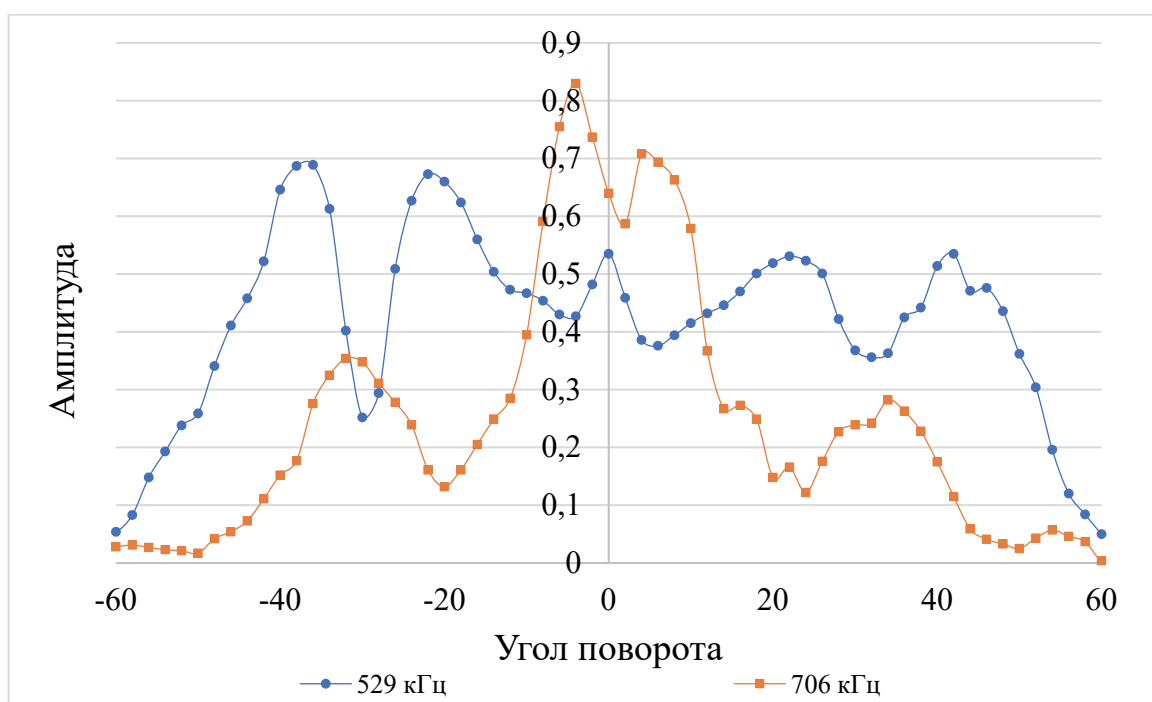


Рисунок 3.20 — Зависимость прошедшей амплитуды от угла относительно направления распространения объемной акустической волны для образца № 3.5А для частот 529 кГц и 706 кГц.

Для зависимости амплитуды прошедшей волны от угла относительно направления распространения ОАВ для первого образца наблюдается схожая с измерениями в воде картина. На более низкой частоте 529 кГц зафиксировано пять пиков (рис. 3.20), причём центральный меньше, чем боковые, так как, по-видимому, является сложением первых максимумов от отверстий, соседних с центральным, что согласуется с теорией дифракции на

прямоугольном отверстии. Для объемной акустической волны с частотой 706 кГц наблюдается 4 пика (рис. 3.20), расположенные таким образом, что центральные пики, хоть и близки к направлению в ноль градусов, но всё же разделены локальным минимумом. Также важно отметить, что картина достаточно симметрична, пики при повороте почасовой стрелке и против наблюдаются для одних и тех же направлений, что обусловлено симметричностью фононного кристалла. Более низкая амплитуда правой части графика, обусловлена небольшой, порядка 0.5-0.7 мм, деформацией агарового цилиндра.

§ 3.4 Выводы к главе

В главе представлены результаты экспериментальных исследований характеристик фононных кристаллов с периодической структурой из цилиндрических отверстий, изготовленных методом послойной 3D-печати из полимера ABS. Конструкция твердотельного кристалла подразумевает возможность его вращения вокруг собственной оси симметрии. Таким образом, в главе было исследовано влияние двух факторов на амплитудно-частотные характеристики: 1. геометрия кристалла – путем поворота кристалла относительно направления распространения волны; 2. материала заполнения цилиндрических отверстий воздухом и сталью. Показано, что при распространении продольных волн в диапазоне частот от 1.2 МГц до 3 МГц для фононного кристалла с матрицей из ABS картина наблюдаемых полос пропускания и непропускания не зависит от материала заполнения. Показано, что на распространение поперечных волн с частотами от 0.2 МГц до 1.2 МГц существенное влияние оказывает угол плоскости поляризации относительно оси кристалла. Максимумы амплитуд прошедших волн достигаются при поляризации, перпендикулярной оси симметрии фононного кристалла. Данная особенность распространения волн позволяет рассматривать исследуемые фононные кристаллы в качестве потенциальных поляризационных фильтров.

Другой разновидностью фононных кристаллов, рассмотренных в главе, были кристаллы, матрицами которых служили вода и агар, а в качестве материала заполнения – периодическая слоистая структура из полимера ABS. Исследования амплитудно-частотных характеристик жидкостных фононных кристаллов показали снижение прошедшего сигнала при увеличении количества слоев препятствий. Однако, было выявлено, что в жидкостных фононных кристаллах существуют узкие частотные области, на которых большое количество (пять для образца с шириной препятствий 0.8 мм и девять для образца с шириной препятствия 0.4 мм) полимерных слоев приводит к повышению амплитуды прошедшего сигнала до 60 % (в случае более широких препятствий) и до 90 (в случае более узких) от сигнала, распространяющегося в среде без фононного кристалла, что связывается с резонансом структуры кристалла. Таким образом, фононные кристаллы схожей слоистой конструкции можно рекомендовать в качестве механически управляемого полосового фильтра.

Основные результаты и выводы

В рамках диссертационной работы были исследованы и описаны особенности упругих характеристик термопластичного полимера акрилонитрил-бутадиен-стирола в зависимости от его структурных изменений под действием механических нагрузок и при формовании образцов методом 3D-печати. Впервые были исследованы нелинейные упругие свойства полимера, такие как Модуль Юнга третьего порядка и нелинейный акустический параметр. Экспериментально обнаружены и описаны эффекты зарождения и роста локальных областей с пониженными упругими характеристиками полимера при переходе полимера от упругой деформации к пластической. Изучение свойств термопластичных полимеров является важным аспектом при проектировании и прогнозировании свойств изделий, изготовленных методом послойной 3D-печати. Проведенный в работе экспериментальный анализ влияния процесса формования образцов из полимера ABS на упругие характеристики выявил особенности эффекта быстрой динамики, заключающиеся в логарифмической зависимости относительного изменения скоростей продольных и поперечных волн от амплитуды накачки сигнала. На основе исследованного термопластического полимера ABS были созданы фоновые кристаллы с заданными геометрией и пространственной структурой. В работе рассмотрены 4 вида кристаллов, для каждого из которых измерены амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) и выявлены особенности распространения продольных и поперечных волн. Основываясь на особенностях АЧХ, были выдвинуты предположения о применимости фоновых кристаллов со схожими конструкциями в качестве полосовых фильтров или поляризационных фильтров. Основные результаты диссертации могут быть сформулированы следующим образом:

1. Разработаны экспериментальные методики исследования линейных и нелинейных упругих параметров полимеров в форме тонких цилиндров при квазистатическом механическом нагружении. Показано, что

процесс 3D-печати не оказывает существенного воздействия на линейные упругие характеристики полимера ABS, значения модуля Юнга варьировались от 2 ГПа до 2.5 ГПа. Показано, что 3D-печать образцов повышает величину нелинейности на 65 %.

2. Обнаружено влияние скорости нагружения на нелинейные упругие свойства образцов термопластического полимера ABS в форме тонких цилиндров. Показано, что увеличение скорости деформации в 1.6 раз нелинейный акустический параметр возрастает в 1.44 раза. Нелинейный модуль Юнга увеличивается по модулю в 1.3 раза при росте скорости механического растяжения. Высокая скорость нагружения приводит к раннему переходу от упругой к пластической деформации.

3. Исследован процесс перехода полимера ABS из упругой в пластическую область. Выявлены и локализованы области нарушений сплошности микроструктуры, повлекшие к снижению упругих характеристик. Локальное снижение скорости ультразвука с 2320 м/с до 2230 м/с соответствует пластически деформированным областям в объеме полимера. Показана неравномерная локализация областей с уменьшенными упругими характеристиками при растяжении цилиндрических полимерных образцов.

4. Исследовано влияние 3D-печати на эффект быстрой динамики в кубическом образце ABS полимера. Выявлено, что относительное изменение скорости продольных волн от амплитуды накачки сигнала в образцах, сформированных методом 3D-печати, описывается нелинейной, логарифмической зависимостью с коэффициентом $1.5 \cdot 10^{-3}$. Показано отсутствие зависимости эффекта быстрой динамики от направления распространения волн, что связано с равномерным распределением структурной неоднородности в образцах при 3D-печати.

5. Выявлено влияние геометрии и материала заполнения фоновых кристаллов, напечатанных из полимера ABS, на амплитудно-частотные характеристики. Показано, что при распространении продольных волн в диапазоне от 1.5 МГц до 3 МГц для фоновых кристаллов с матрицей из ABS

картина наблюдаемых полос пропускания и непропускания не зависит от материала заполнения. Отмечено, что на распространение поперечных волн с частотами от 0.2 МГц до 1.2 МГц существенное влияние оказывает поворот плоскости поляризации относительно оси кристалла. Максимумы амплитуд прошедших волн достигаются при поляризации, перпендикулярной оси симметрии фононного кристалла. Данная особенность распространения волн позволяет рассматривать исследуемые фононные кристаллы в качестве потенциальных поляризационных фильтров.

Благодарности

В заключение данной работы хочу выразить благодарность моему бывшему научному руководителю, профессору Александру Ивановичу Коробову, за постановку интересной задачи, Одиной Наталье Ивановне за помощь при анализе экспериментальных данных и подготовке их к публикации, Алексею Ивановичу Кокшайскому за помощь при разработке экспериментальной установки и методики исследования, Ивану Николаевичу Кокшайскому за изготовление 3D-печатных образцов, Ширгиной Наталье Витальевне за помощь при анализе особенностей рассеяния звука на фононных кристаллах, Рожкову Валерию Александровичу за неоценимую помощь в изготовлении составных частей измерительных акустических ячеек, Руслану Александровичу Жосткову за проведение численного моделирования, Морокову Егору Степановичу за научное руководство, помощь в осмыслении результатов акустической микроскопии, советы по улучшению текста диссертации и плотную совместную работу.

Публикации автора по теме диссертации

Публикации в рецензируемых научных журналах, удовлетворяющих Положению о присуждении ученых степеней в МГУ имени М.В. Ломоносова:

A1. Shirgina N.V., Kokshayskiy A.I., **Volodarsky A.B.**, Odina N.I., Korobov A.I. *Features of amplitude frequency characteristics of ABS plastic 3D printed metamaterial sample* // Journal of Physics: Conference Series, 2021, Vol. 1765, P. 012027. Импакт-фактор 1,3 (SJR). EDN: DCJPDT. Общий объем статьи = 0,5 п.л.; личный вклад = 0,17 п.л.

A2. **Володарский А.Б.**, Кокшайский А.И., Одина Н.И., Коробов А.И., Михалев Е.С. *Влияние 3D-печати на упругие свойства нитевидных образцов полимера ABS* // Акустический журнал, 2024, Т. 70, № 2, С. 167–173. Импакт-фактор 1,854 (РИНЦ). EDN: YNVOGY. Общий объем статьи = 0,88 п.л.; личный вклад = 0,53 п.л.

Переводная версия: **Volodarskii A.B.**, Kokshaitskii A.I., Odina N.I., Korobov A.I., Mikhalev E.S. *Effect of 3D-printing on the elastic properties of filament ABS polymer specimens* // Acoustical Physics, 2024, Vol. 70, No. 2, P. 236–241. Импакт-фактор 0,9 (JIF). EDN: GKYCCK. Общий объем статьи = 0,88 п.л.; личный вклад = 0,53 п.л.

A3. **Володарский А.Б.**, Мороков Е.С., Кокшайский А.И., Одина Н.И., Коробов А.И. *Влияние растягивающих деформаций на распространение продольных упругих волн в объеме аморфного полимера* // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики, 2025, Т. 121, № 6, С. 491–495. Импакт-фактор 0,624 (РИНЦ). EDN: MJCSST. Общий объем статьи = 0,63 п.л.; личный вклад = 0,42 п.л.

Переводная версия: **Volodarsky A.B.**, Morokov E.S., Kokshaysky A.I., Odina N.I., Korobov A.I. *Effect of the tensile strain on the propagation of longitudinal elastic waves in the volume of an amorphous polymer* // JETP Letters, 2025, Vol.

121, No. 6, P. 469–473. Импакт-фактор 1,4 (JIF). EDN: KSNBBQ. Общий объем статьи = 0,63 п.л.; личный вклад = 0,42 п.л.

A4. **Volodarskii A.**, Morokov E., Odina N., Kokshaitskii A., Korobov A. *Fast shear wave dynamics of a 3D-printed acrylonitrile-butadiene-styrene sample* // Russian Physics Journal, 2025, Vol. 68, No. 3, P. 408–413. Импакт-фактор 0,4 (JIF). DOI: 10.1007/s11182-025-03447-7. Общий объем статьи = 0,81 п.л.; личный вклад = 0,41 п.л.

A5. Korobov A., Shirgina N., Kokshaitskii A., Odina N., **Volodarskii A.** *Experimental investigation of bulk elastic wave propagation in the volume of metamaterials* // Acoustics, 2025, Vol. 7, No. 3, P. 40. Импакт-фактор 1,2 (JIF). DOI: 10.3390/acoustics7030040. Общий объем статьи = 1,5 п.л.; личный вклад = 0,83 п.л.

Список литературы

1. Laude V. *Phononic crystals: artificial crystals for sonic, acoustic, and elastic waves*. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020, 420 p.
2. Bobrovnitskii Yu.I., Tomilina T.M., Morozov K.D., Bakhtin B.N. *Potential of sound absorbers based on acoustic metamaterials* // Proc. 23rd Intern. Congr. Sound and Vibr. (Athens, Greece, 2016).
3. Tomilina T.M., Bobrovnitskii Yu.I., Bakhtin B.N. *Impedance design of efficient metamaterial sound absorbers* // Proc. 24th Intern. Congr. Sound and Vibr. (London, UK, 2017).
4. Pendry J. B. *Negative refraction makes a perfect lens* // Physical review letters. 2000. V. 85. № 18. P. 3966.
5. Silveirinha M., Engheta N. *Tunneling of Electromagnetic Energy through Subwavelength Channels and Bends using ϵ -Near-Zero Materials* // Physical review letters. 2006. V. 97. № 15. P. 157403.
6. Ерофеев В. И., Павлов И. С. *Механика и акустика метаматериалов: математическое моделирование, экспериментальные исследования, перспективы применения в машиностроении* // Проблемы прочности и пластичности. 2021. Т. 83. № 4. С. 391-414.
7. Landy N. I., Sajuyigbe, S., Mock, J. J., Smith, D. R., & Padilla, W. J. *Perfect metamaterial absorber* // Physical review letters. 2008. V. 100. № 20. P. 207402.
8. Vdovin R.A., Tomilina T.M., Smelov V.G., Laktionova M.M. *Implementation of additive Poly Jet technology to the development and fabricating the samples of the acoustic metamaterials* // Procedia Engineering. 2017. V. 176. P. 595–599.
9. Gardiner A. et al. *Additive manufacture of small-scale metamaterial structures for acoustic and ultrasonic applications* // Micromachines. 2021. V. 12. №. 6. P. 634.

10. Schumacher C., Bickel B., Rys J., Marschner S., Daraio C., Gross M. *Microstructures to control elasticity in 3D printing* // ACM Trans. Graph. 2015. V. 34. P. 136:1-136:13.
11. Cantrell J., Rohde S., Damiani D., Gurnani R., DiSandro L., Anton J., Young A., Jerez A., Steinbach D., Kroese C., Ifju P. *Experimental Characterization of the Mechanical Properties of 3D Printed ABS and Polycarbonate Parts* // Advancement of Optical Methods in Experimental Mechanics. 2017. V.3. P. 89–105.
12. Kao Y., Zhang Y., Wang J., Tai B.L. *Loading–Unloading Cycles of Three-Dimensional-Printed Built Bimaterial Structures with Ceramic and Elastomer* // J. Manuf. Sci. Eng. 2016. V.139. P. 041006-041006-6.
13. Zou R., Xia Y., Liu S., Hu P., Hou W., Hu Q., Shan C. *Isotropic and anisotropic elasticity and yielding of 3D printed material* // Compos. Part B Eng. 2016. V. 99. P. 506–513.
14. Бошняк В. А., Языков А. В. *Оценка возможности применения изделий из пластмасс, созданных посредством послойной наплавки материала, в силовой оснастке лабораторных установок* // Наука и Образование. МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2016. С. 311 – 320.
15. И. И. Перепечко. *Акустические методы исследования полимеров*. Москва, Химия, 1973, 296 с.
16. Lanzotti A., Grasso M., Staiano G., Martorelli M. *The impact of process parameters on mechanical properties of parts fabricated in PLA with an open-source 3-D printer* // Rapid Prototyping Journal. 2015. V. 21 № 5. P. 604-617.
17. Afrose M.F., Masood S.H., Iovenitti P. et al. *Effects of part build orientations on fatigue behaviour of FDM-processed PLA material* // Prog. Addit. Manuf. 2016. V. 1. P. 21–28.
18. Yahamed, A., Ikononov, P., Fleming, P. D., Pekarovicova, A., Gustafson, P., Alden, A. Q., Alfrafeek, S. *Mechanical properties of 3D printed*

polymers // Journal of Print and Media Technology Research. 2023. V. 5. № 4. P. 273–289.

19. Sagias V. D., Giannakopoulos K. I., Stergiou C. *Mechanical properties of 3D printed polymer specimens* // Procedia Structural Integrity. 2018. V. 10. P. 85–90.

20. Hughes D. S., Kelly J. L. *Second-Order Elastic Deformation of Solids* // Physical Review. 1953. V. 92. P. 1145 – 1149.

21. F. D. Murnaghan, *Finite deformation of an elastic solid*. New York, Wiley, 1951, 140 p.

22. Ramezani H.D., Barbe F., Delbreilh L., Azzouna M.B., Guillet A., Breteau T. *Polymer additive manufacturing of ABS structure: Influence of printing direction on mechanical properties* // J. of Manuf. Proc. 2019. V. 44. P. 288–298.

23. Шмелёв А.В., Ивченко В.И., Талалуев А.В. *Экспериментальное и расчетное определение механических характеристик образцов ABS-пластика при растяжении, изготовленных методом 3D-печати* // Инженерный журн.: наука и инновации. 2021. № 4. С. 1–15.

24. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. *Ультразвуковые методы в физике твердого тела*. Москва, Мир, 1972, 307 с.

25. Кольский Г. *Волны напряжения в твердых телах*. Москва, Иност. Лит., 1955, 192 с.

26. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. *Теория упругости*. Москва, Наука, 1978, 293 с.

27. Stephens R., Bate A. *Wave motion and sound*. London, Arnold, 1950, 448 p.

28. Davies R.M. *A Critical Study of the Hopkinson Pressure Bar*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A* // Mathematical and Physical Sciences. 1948. V. 240. P. 375–457.

29. Экономов А. Н. *Влияние изменения микроструктуры поликристаллических металлов на их акустические свойства*. Кандидатская диссертация. Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2002.
30. Korobov A.I., Brazhkin Yu.A., Economov A.N. *Sixth annual international conference on composites engineering // ICCE 6. (Orlando, Florida, USA, 1999.)* P.89.
31. Корниенко П.Н., Экономов А.Н. *Определение модулей Юнга в стальной проволоке статическим и ультразвуковым методами // V Междунар. конф. студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов-98».* (Москва, Россия, 1998.) С. 63.
32. Morokov E., Levin V., Chernov A., Shanygin A., *High resolution ply-by-ply ultrasound imaging of impact damage in thick CFRP laminates by high-frequency acoustic microscopy // Composite Structures* 2021. V. 256. P. 113102.
33. Morokov E. S. et all. *Noninvasive high-frequency acoustic microscopy for 3D visualization of microstructure and estimation of elastic properties during hydrolytic degradation of lactide and ϵ -caprolactone polymers // Acta Biomaterialia.* 2020. V. 109. P. 61-72.
34. Morokov E., Titov S., Levin V. *In situ high-resolution ultrasonic visualization of damage evolution in the volume of quasi-isotropic CFRP laminates under tension // Composites Part B: Engineering.* 2022. V. 247. P. 110360.
35. Campo E.A. *Selection of Polymeric Materials—How to Select Design Properties from Different Standards*. New York, William Andrew Inc.: Norwich, 2008, 350 p.
36. Peters E.N. *Handbook of Materials Selection*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2002, 1520 p.
37. Чеврычкина А.А., Евстифеев А.Д., Волков Г.А. *Исследование прочностных характеристик акрилонитрилбутадиенстирол пластика при динамических нагрузках // Журн. техн. ф.* 2018. Т. 88. № 3. С. 392–395.

38. Балашов А. В., Маркова М. И. *Исследование структуры и свойств изделий, полученных 3D-печатью* // Инжен. вест. Дона. 2019. №1. С. 1-15.
39. Saenz F., Otarola C., Valladares K., Rojas J. *Influence of 3D printing settings on mechanical properties of ABS at room temperature and 77 K* // Add. Manuf. 2021. V. 39. № 101841.
40. Shafaat A. and Ashtiani H.R. *Influence processing parameters of FDM 3D printer on the mechanical properties of ABS Parts* // Ind. J. of Engin. & Mate. Scien. 2021. V. 28. P. 250–257.
41. Shaik Y.P., Naidu N.K., Yadavalli V.R., Muthyala M.R. *The Comparison of the Mechanical Characteristics of ABS Using Three Different Plastic Production Techniques* // Open Access Lib. J. 2023. V. 10. P. 1–18.
42. Adair L.C., Cook R.L. *Acoustic Properties of Rho-C and ABS in the Frequency Range 100 kHz-2MHz* // The J. of the A. Soc. of Am. 1973. V. 54. № 6. P. 1763–1765.
43. Hartmann B. *Ultrasonic properties of poly(4methyl pentene1)* // J. of App. Phys. 1980. V. 51. P. 1763–1765.
44. Antoniou A., Evripidou N., Giannakou M., Constantinides G., Damianou C. *Acoustical properties of 3D printed thermoplastics* // J. Acoust. Soc. Am. 2021. V. 149. P. 2854-2864.
45. Vasina M., Monkova K., Monka P.P., Kozak D. and Tkac J. *Study of the Sound Absorption Properties of 3D-Printed Open-Porous ABS Material Structures* // Polymers. 2020. V. 12. P. 1062.
46. Nagy P.B. *Fatigue damage assessment by nonlinear ultrasonic materials characterization* // Ultrasonics. 1998. V. 36. P. 375–381.
47. Wu M.-C. *Nonlinearity parameters of polymers. Dissertations, Theses, and Masters Projects*. Virginia, Williamsburg, The College of William and Mary. 1989. Paper 1539623784.

48. Asay J.R., Lamberson D.L., Guenther A.H. *Pressure and Temperature Dependence of the Acoustic Velocities in Polymethylmethacrylate*. // J. of Applied Physics. 1969. V. 40. № 4. P. 1768–1783.
49. Lamberson D.L., Asay J.R., Guenther A.H. *Equation of State of Polystyrene and Polymethylmethacrylate from Ultrasonic Measurements at Moderate Pressures* // J. of Applied Physics. 1972. V. 43. № 3. P. 976–985.
50. Saito S. *Nonlinearity parameter measurement for polymer plates using focused ultrasound* // AIP Conference Proceeding. 2008. V. 1022. P. 561–564.
51. Solodov I., Pfleiderer K., Gerhard H., Busse G. *Nonlinear acoustic approach to material characterization of polymers and composites in tensile tests* // Ultrasonics. 2004. V. 42. P. 1011–1015.
52. Zhao G., Gomes F. P. C., Marway H., Thompson M. R. and Zhu Zh. *Physical Aging as the Driving Force for Brittle–Ductile Transition of Polylactic Acid* // Macromol. Chem. Phys. 2020. V. 221. P.1900475.
53. Duckett R. A., Rabinowitz S., Ward I. M. *The strain-rate, temperature and pressure dependence of yield of isotropic poly (methylmethacrylate) and poly (ethylene terephthalate)* // Journal of Materials Science. 1970. V. 5. P. 909-915.
54. Mulliken A. D., Boyce M. C. *Mechanics of the rate-dependent elastic–plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates* // International journal of solids and structures. 2006. V. 43. №. 5. P. 1331-1356.
55. Dundar M. A. et al. *Tensile, compression, and flexural characteristics of acrylonitrile–butadiene–styrene at low strain rates: Experimental and numerical investigation* // Polymers and Polymer Composites. 2021. V. 29. №. 5. P. 331-342.
56. Walley S. M., Field J. E. *Strain rate sensitivity of polymers in compression from low to high rates* // DYMAT j. 1994. V. 1. №. 3. P. 211-227.
57. Zhang Y. et al. *Characterization of ductile damage in polyethylene plate using ultrasonic testing* // Polymer Testing. 2017. V. 62. P. 51-60.

58. Jia D. et al. *Investigation of stress and temperature effect on the longitudinal ultrasonic waves in polymers* // Research in Nondestructive Evaluation. 2014. V. 25. №. 1. P. 20-29.
59. Casiez N. et al. *Ultrasonic in situ investigation of the initiation of Polyethylene's plastic deformation during tensile tests* // Polymer. 2017. V. 123. P. 258-266.
60. Zhang Y. et al. *Quantification of strain-induced damage in semi-crystalline polymers: a review* // Journal of Materials Science. 2019. V. 54. №. 1. P. 62-82.
61. Гуца О.И., Лебедев В.К. *Влияние напряжений на скорость распространения ультразвуковых волн в металлах* // Прикл. механика. 1968. № 2. С. 89–92.
62. Bray D. E., Vela J., Al-Zubi R. S. *Stress and temperature effects on ultrasonic properties in cross-linked and high density polyethylene* // J. Pressure Vessel Technol. 2005. V. 127. № 3. P. 220-225.
63. Zhu Q., Burtin C., Binetruy C. *Acoustoelastic effect in polyamide 6: Linear and nonlinear behaviour* // Polymer Testing. 2014. V. 40. P. 178-186.
64. Zhu Q., Burtin C., Binetruy C. *The viscoelastic effect during acoustoelastic testing of polyethylene* // Polymer Testing. 2018. V. 69. P. 286-292.
65. Wei Z., Zhou X., Cheng Y. *Acoustoelastic determination of local surface stresses in polymethylmethacrylate* // Applied Acoustics. 2000. V. 61. №. 4. P. 477-485.
66. Коробов А. И. и др. *Исследования упругих свойств полимера PLA статическими и ультразвуковыми методами* // Акустический журнал. 2021. Т. 67. №. 4. С. 387-394.
67. Евстифеев А. Д. и др. *Исследование влияния размеров образцов на скорость деформации при определении прочностных динамических характеристик материала* // Журнал технической физики. 2019. Т. 89. №. 4. С. 567-570.

68. Руденко О. В. *Гигантские нелинейности структурно-неоднородных сред и основы методов нелинейной акустической диагностики* // УФН. 2006. Т. 176. № 1. С. 77-95.
69. Назаров В.Е., Островский Л.А. *Упругие волны в средах с сильной акустической нелинейностью* // Акустический журнал. 1990. Т. 36(1). С. 105-110.
70. Ostrovsky L.A., Johnson P.A. *Dynamic nonlinear elasticity in geomaterials* // Riv. Nuovo Cim. 2001. V. 24. P. 1–46.
71. Коробов А.И., Одина Н.И., Мехедов Д.М. *Влияние медленной динамики на упругие свойства материалов с остаточными и сдвиговыми деформациями* // Акустический журнал. 2013. Т. 59(4). С. 438-444.
72. Хегай С. С. Особенности нелинейного взаимодействия продольных и крутильных волн в резонаторах из поликристаллической меди. Магистерская диссертация. Москва, МГУ имени М. В. Ломоносова, 2017.
73. Коробов, А. И., Одина, Н. И., Асеев, Е. М. *Экспериментальное исследование быстрой и медленной динамики крутильных волн в поликристаллической меди* // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2017. Т. 5. С. 1751305.
74. Кильдышев А.В., Шалаев В.М. Трансформационная оптика и метаматериалы //УФН. 2011. Т.181. № 1. С.59-70.
75. Балакший В. И., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е. *Физические основы акустооптики*. Москва, Радио и связь, 1985, 279 с.
76. Yablonovitch E., Gmitter T.J., Leung K.M. Photonic band structure: The face-centered cubic case employing nonspherical atoms // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 2295.
77. Narayanamurti V., Störmer H.L., Chin M.A., Gossard A.C., Wiegmann W., *Selective transmission of high-frequency phonons by a superlattice: the “Dielectric” phonon filter* // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 27. P. 2012-2016.

78. Deymier P. A. (ed.). *Acoustic metamaterials and phononic crystals*. Berlin, Springer Science & Business Media, 2013, 378 p.
79. Sigalas M.M., Economou E.N. *Elastic and acoustic wave band structure* // J. Sound Vib. 1992. V. 158(2). P. 377-382.
80. Sigalas M., Economou E. *Band structure of elastic waves in two-dimensional systems* // Solid State Commun. 1993. V. 86. P. 141-143.
81. Kushwaha M.S., Halevi P., Dobrzynski L., Djafari-Rouhani B. *Acoustic band structure of periodic elastic composites* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 71. № 13. P. 2022-2025.
82. Kushwaha M.S., Halevi P., Martinez G., Dobrzynski L., Djafari-Rouhani B. *Theory of band structure of periodic elastic composites* // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 4. P. 2313-2322.
83. Богомолов В.Н., Парфеньева Л.С., Смирнов И.А., Мисиорек Х., Ежовский А. *Прхождение фононов через фотонные кристаллы – среды с пространственной модуляцией акустических свойств* // ФТТ. 2002. Т. 44. № 1. С. 175-179.
84. Jiang X., Liang B., Li R., Zou X., Yin L. and Cheng J. *Ultra-broadband absorption by acoustic metamaterials* // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 243505.
85. Babaee S., Wang P., Bertoldi K. *Three-dimensional adaptive soft phononic crystals* // Journal of Applied Physics. 2015. V. 117. P. 244903.
86. Баенова Г. М., Жумадиллаева А. К. *Характеристики фононных кристаллов* // Вестник Казахской академии транспорта и коммуникаций им. М. Тынышпаева. 2019. № 3(110). С. 229-235.
87. Фоменко С. И., Александров А. А. *Волновые поля и запрещенные зоны в слоистых пьезоэлектрических фононных кристаллах* // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. 2016. №. 4. С. 92-99.
88. <http://immi.kubsu.ru/ru/research/phononic-crystals.php>.