

УДК 535.378

**ПРИРОДА И КИНЕТИКА ТРИБОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРОВ
И КВАРЦА****Веттегрень В. И., Мамалимов Р. И., Щербаков И. П.***Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru*

Проведены исследования триболюминесценции (ТЛ) и акустической эмиссии (АЭ) при трении и ударе по образцам из монокристаллического и плавного кварца, полиметилметакрилата (ПММА), политетрафторэтилена, полиэтилентерефталата и композита с матрицей из поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида и отрезков углеродных волокон. В спектре ТЛ кварца наблюдали максимум $\approx 1,9$ эВ, приписанный радикалу SiO_2 , а ПММА – $\approx 3,3$ эВ, приписанный иону $\text{R}-\text{C}^+\text{H}$. Эти радикалы и ионы образуются при разрывах химических связей и располагаются на берегах трещин с линейными размерами в несколько миллиметров. Сигналы люминесценции сгруппированы во вспышки, которые возникают не сразу после удара, а через некоторое время запаздывания, составляющее десятки мкс. Это явление объяснено существованием накопительного процесса, конечным результатом которого является появление трещин миллиметрового размера. Время возгорания вспышек составляет $\approx 1-3$ мкс и определяется скоростью роста трещин. После их остановки интенсивность люминесценции экспоненциально уменьшается со средним временем 10–30 мкс, не зависящим от температуры, что позволило отнести люминесценцию к переходу синглет-синглет между возбужденным и основным электронными уровнями. Сигналы ТЛ при изнашивании кварца и полимеров образуют два ансамбля, различающиеся по интенсивности приблизительно в три раза. С течением времени число сигналов в этих ансамблях изменяется в противофазе. Предполагается, что трещины, образующиеся при трении, заполняют два иерархических уровня. При достижении критической концентрации трещин на первом уровне они объединяются и переходят на второй. Это приводит к противофазным осцилляциям люминесценции.

В последние годы усилился интерес к исследованию механизма разрушения твердых тел при сухом трении. Он обусловлен широким распространением этого явления в природе и технике и возрастающим использованием узлов сухого трения в изделиях прецизионного и космического машиностроения. Однако до последнего времени о механизме этого явления судили, анализируя результаты исследований поверхности твердых тел после трения. В настоящей работе для исследования механизма изнашивания при сухом трении используется ТЛ и АЭ.

Для исследования кинетики и записи спектров ТЛ и АЭ при сухом трении и ударе построены установки, схематически изображенные на рис. 1 и 2.

Образцы под давлением прижимались к стальному валу, вращающемуся с частотой 27 с^{-1} . Возникающее излучение регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ – 136 (рис.1). Для записи спектров между образцом и ФЭУ вводили две кварцевых линзы и призмный монохроматор. Сигналы с ФЭУ и пьезоэлемента оцифровывались 12 битным аналогово-цифровым преобразователем (АЦП). Напряжения на выходе АЦП с интервалом 1 мкс записывалось компьютером. Температуру пластинок кварца варьировали от 90 до 670 К, а ПММА – от 90 до 350 К при помощи термостата и измеряли, используя хромель-алюмелевую термопару. Сигнал от нее также поступал на АЦП.

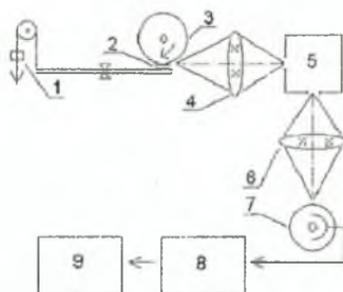


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики и записи спектров ТЛ при сухом трении: 1 – груз; 2 – образец; 3 – стальной вал; 4, 6 – кварцевые линзы; 5 – монохроматор; 7 – ФЭУ 136; 8 – АЦП; 9 – компьютер.

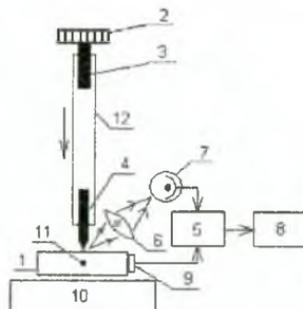


Рис. 2. Схема установки для исследования люминесценции при ударе: 1 – образец; 2 – электромагнит; 3 – груз; 4 – боек; 5 – АЦП; 6 – кварцевая линза; 7 – ФЭУ; 8 – компьютер; 9 – пьезоэлемент; 10 – термостат; 11 – отверстие для термопары; 12 – кварцевая трубка

На рис. 3 показаны спектры люминесценции монокристалла кварца и ПММА при сухом трении о стальной валик. В первом наблюдается максимум $\approx 1,9$ эВ, а во втором – $\approx 3,3$ эВ. Максимум $\approx 1,9$ эВ наблюдался в спектрах люминесценции кварца и кварцевого стекла [1–7] при механическом разрушении, размоле и воздействии радиации. Он приписан электронному переходу между возбужденным и основным уровнями в радикалах SiO, образующимися при разрывах SiOSi связей. Максимум $\approx 3,3$ эВ наблюдался в спектрах люминесценции ПММА при трении [4]. Он был приписан электронному переходу в ионах R-C⁺H, где R – скелет молекулы ПММА. Таким образом, в кварце и ПММА излучающие центры образуются при разрывах химических связей. Интенсивность люминесценции других полимеров была слишком мала для уверенной регистрации спектра и вопрос о природе излучающих центров в них остается открытым.

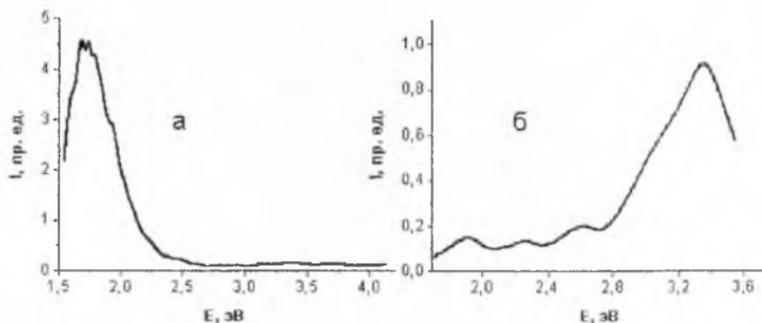


Рис. 3. Спектры люминесценции кварца (а) и ПММА (б)

Типичные временные зависимости интенсивности люминесценции и амплитуды акустической эмиссии (АЭ) после удара показаны на рис. 4.

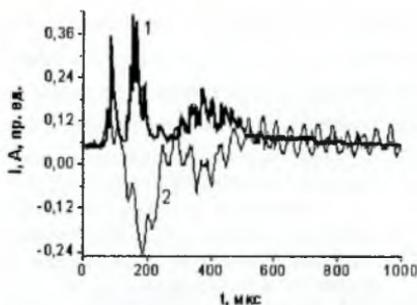


Рис. 4. Типичные временные зависимости интенсивности I люминесценции (1) и амплитуды акустической эмиссии (2) после удара.

счет взаимного наложения, и исследовать их форму. Оказалось, что в диапазоне температур 90–670 K она одинакова (рис.5): появлению всплески предшествует слабый рост интенсивности, затем интенсивность резко (за 1–3 мкс) увеличивается и затухает в течение несколько десятков мкс.

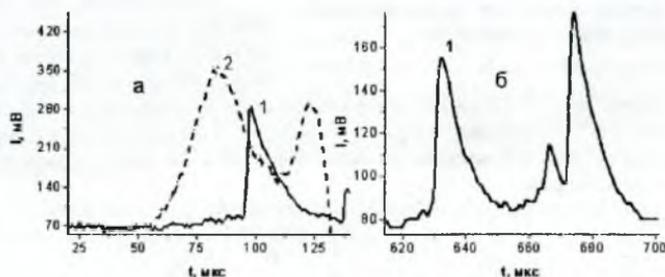


Рис. 5. Фрагменты временных зависимостей интенсивностей люминесценции (1) и акустической эмиссии (2) кварца (а) и ПММА (б) после удара.

Анализ поверхности монокристалла кварца при помощи оптического микроскопа показал, что после удара бойка на ней формируется около десятка трещин с размерами ≈ 1 мм. Возбужденные радикалы и ионы, по-видимому, расположены на берегах этих трещин. Тогда форму всплесков люминесценции можно объяснить следующим образом. Известно [8–12], что появлению крупных трещин в нагруженном теле предшествует процесс накопления мелких. По-видимому, медленное нарастание интенсивности люминесценции перед всплеской отражает процесс накопления мелких трещин, а всплеск – появление и рост крупной трещины. Действительно, известно, что максимальная скорость V_m роста трещин $\approx (1/3)S$, где S – скорость звука [8, 9]. Поэтому минимальное время роста трещин с линейным размером несколько миллиметров в кварце и ПММА должно составлять 1–2 мкс, что совпадает со временем возгорания переднего фронта всплеска люминесценции. Уменьшение интенсивности на заднем фронте всплеска может быть объяснено уменьшением населенности возбужденного электронного уровня из-за перехода электронов на основной – невозбужденный уровень. Известно, что в этом случае интенсивность люминесценции I должна уменьшаться экспоненциально от

времени t , что и наблюдается на опыте: $I = I_m \exp(-t/\tau)$. Здесь I_m – интенсивность в максимуме вспышки ТЛ (т.е. после остановки трещины), а τ , – среднее время перехода. Для кварца и ПММА τ , не зависит от температуры и составляет (12 ± 1) мкс и (27 ± 2) мкс, соответственно. Независимость τ , от температуры позволила отнести ТЛ к

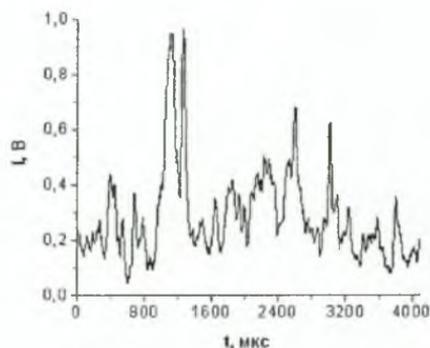


Рис. 6. Фрагмент временной зависимости интенсивности люминесценции при трении пластинки монокристалла кварца о стальной вал.

переходу между синглетными уровнями в радикале $\text{SiO}\cdot$ и ионе $\text{R-C}^+\text{H}$.

Временная зависимость интенсивности сигналов ТЛ при трении пластинки монокристалла кварца о стальной вал показана на рис. 6.

Видно, что она беспорядочно изменяется. Такие же беспорядочные бияния интенсивности ТЛ наблюдались при сухом трении полимеров и антифрикционного композита. Очевидно, что они отражают одновременное образование множества трещин миллиметрового размера при изнашивании этих тел.

Распределение интенсивности сигналов люминесценции для монокристалла кварца показано на рис. 7.

Видно, что оно имеет два максимума

гауссовой формы при ≈ 6 и ≈ 18 мВ. Аналогичное явление наблюдали также при исследовании кинетики ТЛ плавленого кварца и полимеров. Оказалось, что импульсы люминесценции при трении этих материалов также образуют 2 ансамбля, отличающиеся по интенсивности в три раза.

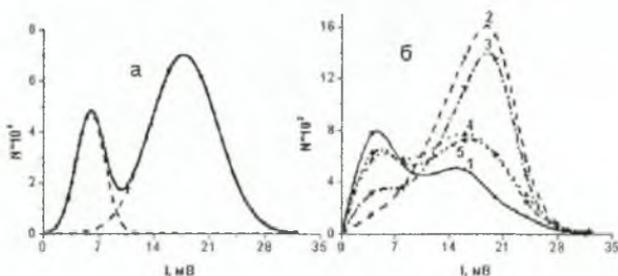


Рис. 7. Распределение числа сигналов люминесценции по интенсивности при трении кварца: а – все сигналы; б – сигналы различной интенсивности в различные моменты времени, t , с: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40.

Интенсивность этих максимумов с течением времени изменяется в противофазе (рис. 8). Т.к. она приблизительно пропорциональна площади трещин, последние также образуют два ансамбля, площадь поверхности которых отличается приблизительно в три раза. Число трещин в этих ансамблях изменяется в противофазе. По-видимому, по мере накопления трещины первого ансамбля объединяются и таким образом переходят во второй. Непрерывно продолжающийся процесс разрушения восстанавливает концентрацию трещин в первом ансамбле и вызывает наблюдающиеся осцилляции концентрации трещин и сигналов люминесценции.

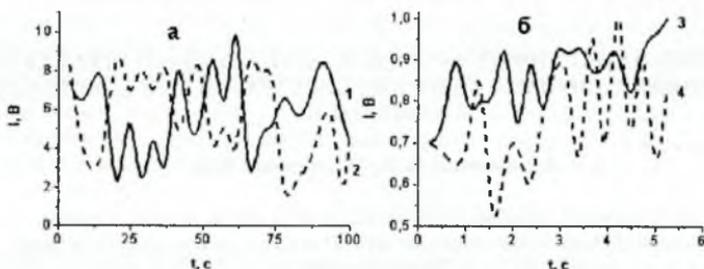


Рис. 8. Временные зависимости интенсивности люминесценции при трении кварца (а) и ПММА (б), I, B: 1 – 6; 2 – 20; 3 – 15; 4 – 45.

Заключение

В спектрах люминесценции монокристаллов кварца и ПММА наблюдали максимумы, приписанные электронными переходами из возбужденного в основное состояние в радикалах $\text{SiO}\cdot$ и ионах $\text{R}\cdot\text{C}^+\text{H}$, соответственно. Сигналы люминесценции сгруппированы во вспышки, анализ формы которых показал, что эти радикалы и ионы расположены на берегах трещин миллиметрового размера. Сигналы люминесценции образуют два ансамбля, различающиеся по интенсивности в ≈ 3 раза. С течением времени число сигналов в ансамблях изменяется в противофазе. Т.к. интенсивность люминесценции приблизительно пропорциональна размерам трещин, было сделано заключение, что существует два ансамбля трещин, площадь трещин в которых различается в три раза. С течением времени трещины первого ансамбля объединяются и таким образом переходят во второй. Непрерывно продолжающийся процесс разрушения восстанавливает концентрацию трещин в первом ансамбле и вызывает наблюдающиеся осцилляции концентрации трещин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-08-01216а).

Список литературы

1. А.Р. Силинь, А.Н. Трухин Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига: Зинатне, 1985. 244 с.
2. G.N. Chapman, A.J. Walton. // J. Appl. Phys. 1983. V.54. N.10. P. 5961-5965
3. А.Н. Стрелецкий, А.Б. Пакович, И.Ю. Бутягин. // Известия АН СССР. 1986. Т. 50. № 3. С. 477-482.
4. А.Т. Тохметов, В.И. Веттегрень. // Физика твердого тела 1990. Т. 1. С. 33-37.
5. Y. Kawaguchi. // Phys. Rev. 1995. B. V. 52, N.13. P. 9224 - 9228.
6. Y. Kawaguchi. // Phys. Rev. 1996. B. V. 54, N.14. P. 9721-9725.
7. Y Kawaguchi. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V.37. P. 1892-1896.
8. В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука 1974. 560 с.
9. В.А. Петров, А.Я. Башкарев, В.И. Веттегрень Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
10. V.S. Kuksenko, V.S. Ryskin, V.I. Betehtin, A.I. Slutsker. // Intern. J. Fracture Mech. 1975. V.11, N.5. P. 829 - 836.
11. Н.Г. Томилин, Е.Е. Дамаскинская, В.С. Куксенко. // Физика твердого тела 1994. Т.36, вып.10. С. 3101 - 3112.
12. В.И. Веттегрень, В.С. Куксенко, Н.Г. Томилин, М.А. Крючков. // Физика твердого тела, 2004, Т. 46, вып.10, с. 1793-1796.