

0.5;07;12

Фрактолюминесценция полифениленсульфида и волокнистого композита на его основе

© В.И. Веттегрень, А.И. Ляшков, И.П. Щербаков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 ноября 2009 г.)

Изучалась фрактолюминесценция (FL) после удара стальным бойком по поверхности пластинок из полифениленсульфида (PPS) и композита, полученного армированием PPS углеродными волокнами. Установлено, что FL представляет собой набор вспышек, длящихся несколько десятков микросекунд. Одновременно на поверхности образуются микротрещины. Предполагается, что вспышки вызваны образованием таких трещин. Оценка линейных размеров трещин дала значения от 0.2 до 10 μm . Распределение трещин по размерам имеет степенной вид. В композите число трещин на порядок меньше, чем в PPS, и уширено за счет увеличения доли крупных трещин.

В настоящее время для создания различных изделий из волокнистых композиционных материалов (СМ) в качестве матрицы начали использовать PPS. Этот кристаллизующийся (температура плавления ≈ 570 К) полимер имеет ряд перспективных свойств: он негорюч, тепло- и химически стоек, обладает малым водопоглощением и легко перерабатывается [1,2]. Процесс разрушения композитов с матрицей из PPS под действием механических напряжений прямыми физическими методами до последнего времени не исследован. Известно, что макроразрушению СМ предшествует накопление микротрещин [3–6]. В волокнистых композитах с другими матрицами этот процесс был исследован методами электронной микроскопии, акустической эмиссии [5,7] и рамановской спектроскопии [8]. Установлено, что макроразрушение является конечным результатом накопления ансамблей микротрещин, локализация которого приводит к образованию магистральной трещины из-за уменьшения диссипативной способности композитной системы.

Недавно было обнаружено, что за образованием и ростом трещин в полимерах и композитах, подвергаемых воздействию механических сил, можно следить, анализируя форму и интенсивность FL [9].

Цель настоящей работы — исследование динамики микротрещин, образующихся при ударе стальным бойком по поверхности образцов PPS и PPS, армированного углеродными волокнами, методом FL.

Методика эксперимента

Образцами являлись пластинки из PPS и композита с матрицей из PPS, армированного угольной тканью УРАЛ-Т15-Р. Композит изготавливали по технологии, позволяющей проводить пропитку армирующих тканей при высокой вязкости расплава [10]. Массовая доля PPS в них составляла 48%. Пластинки имели следующие

размеры: ширина — 48, толщина — 14 и длина — 50 mm.

Бойком являлся стальной стержень, диаметр которого равен ≈ 3 , а длина — 55 mm. Вершина бойка имела шарообразную форму, радиус которой равен 0.2 mm. Он устанавливался на поверхность исследуемых пластинок на расстоянии ≈ 3 mm от их края и на него с высоты 20 cm падал груз весом 170 g.

Образующееся при ударе излучение фокусом направляли на фотокатод фотоэлектронного умножителя PEU-136, электрические сигналы с которого поступали на один из входов аналогово-цифрового преобразователя ASK-3106 фирмы „АКТАКОМ“.

Чтобы исследовать скорость волны деформации, образующейся в бойке при ударе по нему грузом, его помещали на поверхность пластины из пьезокерамики CTS-19 диаметром 14 mm. Для измерения профиля и скорости волны деформации по поверхности образца использовали эту же пластину. Электрическое напряжение, возникающее на пластине, подавалось на второй вход АЦП.

Было проведено по десять серий измерений, каждое из них длилось по 1.3 ms. Временные зависимости напряжений с ФЭУ-136 и пьезокерамики оцифровывались с интервалом 10 ns и записывались в память компьютера.

Результаты измерений и их обсуждение

Типичные временные деформации поверхности и интенсивности FL после удара по поверхности PPS стальным бойком показаны на рис. 1. Такие же зависимости наблюдались после удара по поверхности композита.

Они объясняются следующим образом. Волна сжатия, возникающая в бойке после удара, через 12 μs добежит до поверхности матрицы. Внедрение бойка в образец вызывает появление на его поверхности волн деформации, которые, достигнув края образца, отражаются и бегут

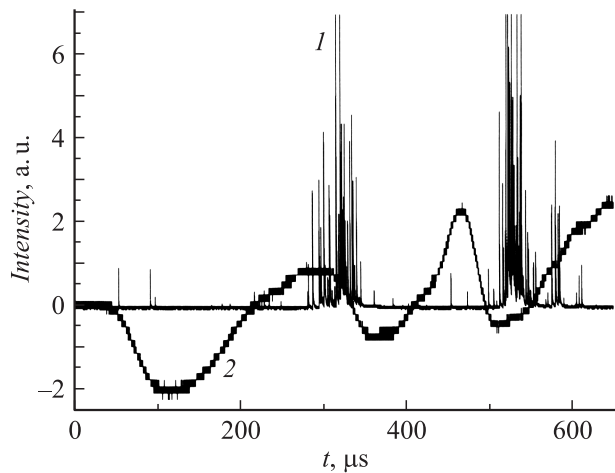


Рис. 1. Фрагмент временных зависимостей FL I и деформации поверхности 2 PPS после удара стальным бойком.

обратно. Под их влиянием боек все глубже и глубже внедряется в образец. В результате на поверхности образца образуется каверна диаметром ≈ 0.8 мм.

Из данных рис. 1 видно, что на фоне нескольких слабых вспышек существуют серии из двух–трех десятков интенсивных вспышек FL. Они наблюдаются с некоторым запаздыванием по времени от моментов, когда по поверхности пробегает максимум пучности волны деформации. Интервал между интенсивными вспышками составляет ≈ 150 – 200 μ s и совпадает с половиной длины волны деформации. Исследуемые образцы имели темно-коричневый (PPS) или черный цвет (композит). Поэтому регистрировалось излучение только от тонкого поверхностного слоя образца, когда по нему пробегала пучность волны деформации.

Форма вспышек (рис. 2) вне зависимости от их интенсивности одинакова: за ≈ 10 ns интенсивность достигает максимального значения, а затем уменьшается экспоненциально от времени с одним и тем же средним временем затухания ≈ 30 ns. Постоянство этих значений обусловлено особенностями конструкции прибора, так как минимальное время отработки ФЭУ ≈ 10 ns, а время уменьшения сигнала ФЭУ после прекращения свечения, определяемое величиной паразитной емкости и сопротивлением нагрузки, составило ≈ 30 ns.

Это означает, что реальное время роста интенсивности вспышек меньше 10 ns, и измерить временную зависимость интенсивности вспышек люминесценции за меньшее время невозможно. Таким образом, наша установка позволяет только регистрировать появление вспышек, но не обладает достаточным временным разрешением, чтобы определить их действительную временную зависимость.

В настоящее время существуют две основные гипотезы, объясняющие возникновение излучения при разрушении. Согласно первой, люминесценция возникает в результате выделения энергии возбужденными

разорванными химическими связями [11,12], которые располагаются на берегах растущих трещин. Согласно второй точке зрения берега образующихся трещин заряжены [11,13]. При разряде молекулы заполняющего пространство между ними воздуха переходят в возбужденное состояние и выделяют энергию в виде излучения.

Выше отмечалось, что люминесценция после удара имеет вид отдельных вспышек. Это позволяет предположить, что независимо от их природы вспышки FL возникают при рождении трещин. В таком случае их интенсивность линейно связана с площадью поверхности трещин. Оценим их размер.

Максимальная скорость роста трещин задана скоростью передачи механического импульса в материале и равна $\approx (1/3)S$, где S — скорость звука [3,4]. Скорость звука в PPS ≈ 1.7 км/с, и за ≈ 10 ns трещины могут вырасти на ≈ 6 μ m. Измеренная нами скорость волны упругой деформации в PPS оказалась равной 0.4 км/с, что дает близкое значение размера трещин ≈ 4 μ m. Анализ поверхности образцов PPS в оптический микроскоп показал, что после удара на ней действительно формируются трещины с размером несколько микрометров.

Вспышки люминесценции, как правило, накладываются друг на друга, что затрудняет анализ распределения их амплитуд. Чтобы построить временную зависимость амплитуд, используем следующий прием. Зависимость интенсивности I от времени t в области ее увеличения

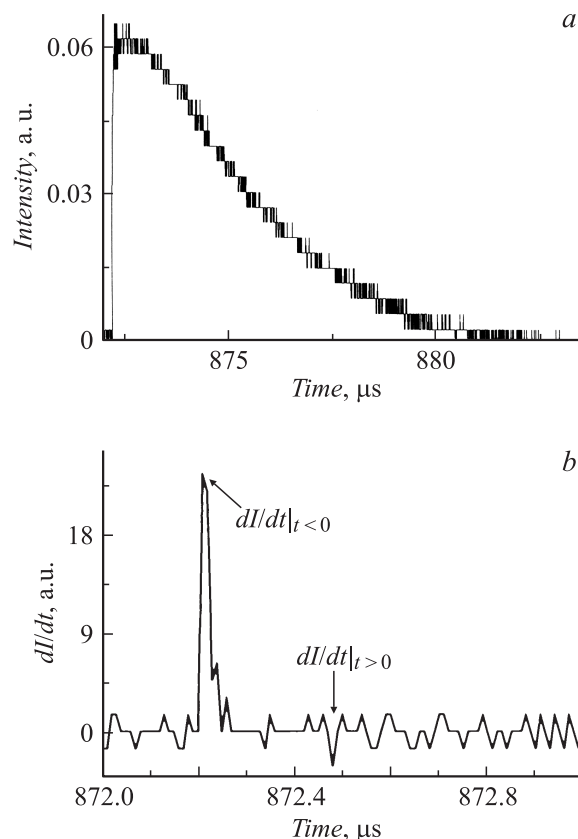


Рис. 2. Вспышки FL PPS (a) и ее производная по времени (b).

можно описать следующим выражением

$$I = I_m t,$$

а в области уменьшения

$$I = I_m \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

где I_m — максимальное значение интенсивности вспышки, а τ — среднее время уменьшения ее интенсивности.

Продифференцировав эти выражения по времени, получим:

— для первого случая

$$\frac{dI}{dt} = I_m,$$

— для второго

$$\frac{dI}{dt} = -\frac{I_m}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right).$$

Из этих выражений следует, что в окрестности максимума вспышки график производной интенсивности по времени имеет два значения: одно — I_m и второе отрицательное в тридцать раз меньше — $I_m/\tau = I_m/30$. Из графика на рис. 2 видно, что после дифференцирования действительно наблюдается два острых максимума: первый — положительный и второй — отрицательный в ≈ 30 раз меньше первого.

Отсюда следует, что продифференцировав временные зависимости, и рассматривая значения больше нуля, можно найти площади S микротрещин

$$S \approx qdI/dt$$

где q — коэффициент пропорциональности.

Средняя величина dI/dt вспышек люминесценции от поверхностного слоя PPS $\approx 2 \cdot 10^7$ (V/s). Поскольку средний линейный размер трещин $\approx 5 \mu\text{m}$ (см выше), то их средняя площадь $\approx 20 \mu\text{m}^2$. Отсюда $q \approx 1 \cdot 10^{-6}$ V/(s · m²). Наибольшая величина производной интенсивности вспышек по времени для всех образцов PPS была одинакова $\approx 7 \cdot 10^7$ V/s, а наименьшая — $\approx 8 \cdot 10^5$ V/s. Тогда можно оценить диаметр самых крупных и самых мелких трещин в PPS ≈ 9 и $0.3 \mu\text{m}$ соответственно. В композите диаметр трещин несколько меньше: самых крупных ≈ 7 , а самых мелких $\approx 0.2 \mu\text{m}$.

Оказалось, что число трещин, образовавшихся в композите после удара, на порядок (в ≈ 20 раз) меньше, чем в матрице. По-видимому, это уменьшение вызвано изменением прочности матрицы под влиянием армирующей углеродной ткани. Действительно, в работах [13–15] было установлено, что в композитах образуются граничные слои, в которых молекулы матрицы ориентированы вдоль оси волокон и прочность этих слоев растет по мере приближения к оси волокон. Толщина таких граничных слоев достигает сотен микрометров [13,14], что согласуется с величиной среднего расстояния между слоями угольной ткани $\approx 200 \mu\text{m}$.

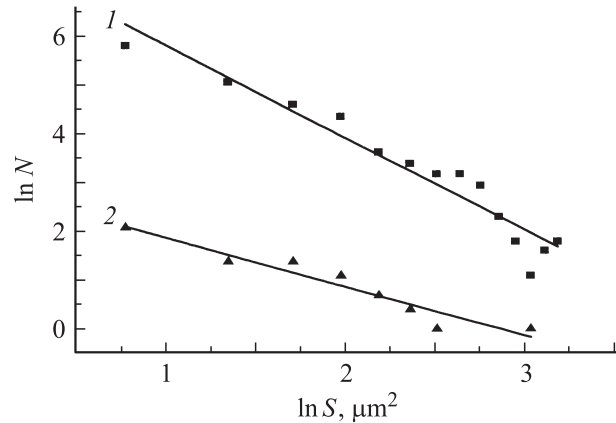


Рис. 3. Зависимости числа микротрещин от площади. 1 — PPS; 2 — композит.

Представляет интерес исследовать распределение трещин по их линейному размеру. На рис. 3 показаны такие зависимости числа вспышек от dI/dt в двойных логарифмических координатах. Видно, что экспериментальные точки укладываются на прямые линии, т.е. распределения трещин по размерам (площадям) имеют степенной вид:

$$N(S) \approx N_0 S^\beta,$$

где N_0 — опытный параметр, зависящий от геометрии опыта (расположения ФЭУ относительно места удара, черноты образца, глубины, на которую внедряется боек и т.п.). В то же время значения β не зависят от геометрии опыта и отражают особенность распределения трещин по размерам: чем меньше β , тем больше доля крупных трещин. Для PPS $\beta \approx 1.9$, а для композита $\beta \approx 1$. Таким образом, в композите распределение микротрещин по размерам „уширилось“ за счет увеличения доли крупных микротрещин. Так как, согласно [16], по мере уменьшения расстояния между армирующими волокнами прочность матрицы растет, то число и размеры трещин должны уменьшаться. В этой связи уменьшение показателя β объясняется образованием прочных граничных слоев матрицы около слоев угольной ткани.

Заключение

Методом FL исследован процесс образования микротрещин в поверхностном слое PPS и композите, полученном армированием PPS углеродными волокнами после удара по их поверхности стальным бойком. Обнаружено, что на ней образуются трещины с линейными размерами от 0.1 до $10 \mu\text{m}$. Общее число трещин N , образовавшихся в композите после удара, на порядок меньше, чем в матрице. Одновременно с уменьшением общего числа трещин их распределение по размерам в композите „уширено“ за счет увеличения доли крупных микротрещин.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФНЦ „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 годы.

Список литературы

- [1] *Фрейзер А.Г.* Высокотермостойкие полимеры. М.: Мир, 1971.
- [2] *Михайлин Ю.А.* Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб: Профессия, 2006.
- [3] *Регель В.Р., Слущер А.И., Томашевский Э.Е.* Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974. 560 с.
- [4] *Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И.* Физические основы прогнозирования долговечности конструкционных материалов. СПб: Политехника, 1993. 475 с.
- [5] *Leksovskij A., Baschkin B.L., Tichkin A.P., Abdulmanov A.* // Solid State Phenomena. 2008. Vol. 137. P. 9–14.
- [6] *Юдин В.Е., Лексовский А.М.* // ФТГ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 944–950.
- [7] *Лексовский А.М., Гаврилин А.В., Баскин Б.Л.* // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 5. С. 46–53.
- [8] *Katerelos D.G., Galiotis C.* // Appl. Phys Let. 2004. Vol. 85. N 17. P. 3752–3754.
- [9] *Веттегрень В.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И.* // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 57. № 1. С. 141–145.
- [10] *Савицкий А.В., Ляшков А.И., Горшкова И.А.* // Пластические массы. 1995. № 3. С. 14–15.
- [11] *Tomashevski E.E., Misrov S.* // Plaste und Kautschuk. N 19. S. 11–14.
- [12] *Стрелецкий А.Н., Шуляк А.Д., Бутягин П.Ю., Ерофеев В.С., Патрикеев Г.А.* // Мех. полимеров. 1972. № 3. С. 515–518.
- [13] *Li W., Nanaman D.* // J. Chem. Phys. 1999. Vol. 111. Is. 22. P. 10 314–10 320.
- [14] *Семенович Г.М.* Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: Наук. Думка, 1972. 258 с.
- [15] *Gabaraeva A.D., Regel V.R., Filipov N.N., Leksovskij A.M.* // Faserforschung und Textiltechnik. 1978. Vol. 29. N 1. S. 13–21.
- [16] *Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Суслов М.А.* // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 6. С. 135–138.