

## Краткие сообщения

05:08;09:12

### Динамика микротрещин в полимерном композите при трении

© В.И. Веттегрень,<sup>1</sup> А.И. Ляшков,<sup>1</sup> А.В. Савицкий,<sup>1</sup> И.П. Щербаков,<sup>1</sup> К.Д. Васильев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический институт,  
194251 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 31 января 2012 г.)

С использованием триболюминесценции (ТЛ) изучена динамика микротрещин в поверхностных слоях полимера и полимерного композита при трении. Образцы приготовлены из полифениленсульфида (PPS) и композита—PPS, армированного угольными волокнами. Анализ спектров показал, что ТЛ возникает при релаксации электронного возбуждения свободных радикалов. Они образуются при разрыве химических связей в угольных волокнах и молекулах PPS. ТЛ имеет вид вспышек, каждая из которых соответствует рождению, а ее интенсивность — площади поверхности микротрещины. Микротрещины образуются не непрерывно, а только в некоторых временных интервалах, длиной в несколько десятков  $\mu\text{s}$ . В этих интервалах микротрещины образуются сериями, последовательно, друг за другом, через 3–4  $\mu\text{s}$ . Каждая серия состоит из нескольких (до 30) микротрещин, которые образуются также последовательно, через  $\approx 20$  ns. Последовательное рождение микротрещин и серий из них объяснено перераспределением напряжений в очагах разрушения PPS и композита.

В настоящее время для создания деталей, работающих в узлах сухого трения, используются композиты на основе полимерной матрицы, армированной полимерными волокнами. Их разрушение, как и других твердых тел, идет путем накопления и объединения микротрещин [1–9]. Этот процесс ранее был исследован методами электронной микроскопии, акустической эмиссии, рамановской спектроскопии [4–7]. Недавно было обнаружено, что за образованием и ростом трещин в кристаллах, горных породах, полимерах и композитах можно следить, анализируя форму и интенсивность вспышек ТЛ [8–11] с разрешением во времени 10 ns. В данной работе приводятся результаты исследования динамики образования микротрещин в полимере PPS и композите—PPS, армированный угольными волокнами. Такие композиты перспективны для создания подшипников, работающих в условиях сухого трения или смазки водой [12].

### Методика эксперимента

Образцами являлись прямоугольные пластинки с линейными размерами  $20 \times 20 \times 10$  mm. Композит изготавливали по технологии, позволяющей проводить пропитку волокон высоковязкими расплавами полимера [13]. Массовая доля PPS составляла 48%. Волокна располагали параллельно, перпендикулярно или хаотично относительно плоскости поверхности трения.

Для исследования динамики трещин при трении образцы прижимали к стальному валу, диаметр которого 4 см. Контактное давление  $\approx 0.1$  МПа. Частота враще-

ния вала 27 Hz. Возникающее излучение через световод направляли на поверхность фотокатода фотоэлектронного умножителя РЕУ-136, электрические сигналы с которого поступали на один из входов аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 фирмы „АСТАСОМ“. Напряжение на его выходе, пропорциональное числу квантов, попавших на катод РЕУ, через каждые 10 ns, записывалось в память компьютера.

Чтобы получить спектр ТЛ, излучение через световод направляли на входную щель монохроматора SPM-2, который с помощью шагового двигателя, управляемого компьютером, осуществлял развертку по энергии. В этом случае РЕУ располагали за выходной щелью монохроматора.

Ранее в [8–11], было найдено, что временная зависимость ТЛ имеет вид вспышек, каждая из которых соответствует рождению микротрещины. Форма вспышек независимо от интенсивности одинакова (рис. 1): за  $\approx 10$  ns интенсивность достигает максимального значения  $I_m$ , а затем уменьшается экспоненциально от времени с одним и тем же средним временем затухания — 30 ns. Постоянство этих значений обусловлено особенностями конструкции прибора: время оцифровки сигнала РЕУ при появлении вспышки в нашей установке составляет 10 ns, а его уменьшение после прекращения свечения (определяемое величиной паразитной емкости и сопротивлением нагрузки) — 30 ns.

Для исследования динамики трещин представлял интерес только максимальная интенсивность  $I_m$ , которая пропорциональна площади  $S$  микротрещин. Измерив ее, можно найти линейные размеры  $L_c$  микротрещин. Как

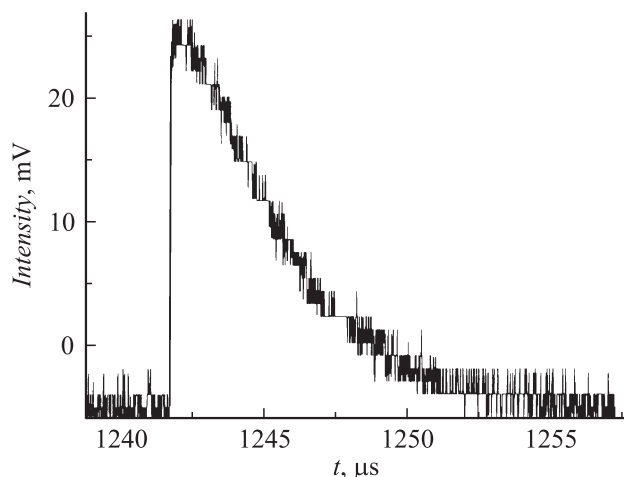


Рис. 1. Форма одиночной вспышки ТЛ.

было установлено ранее [9], размеры микротрещин в исследованных композитах составляют: средний  $\approx 5$ , максимальный  $\approx 16$  и минимальный  $\approx 0.3 \mu\text{m}$ .

Для измерения профиля и скорости (в направлении перпендикулярном волокнам она оказалась равной  $500 \text{ m/s}$ ) волн деформации, возникающих при ударе, на поверхность образцов устанавливали квадратные пластины (длина ребер  $4 \times 4 \text{ mm}$ , толщина  $1 \text{ mm}$ ) из пьезокерамики CTS-19. Электрическое напряжение на пластине, пропорциональное изгибу поверхности при деформации, подавалось на второй вход АЦП. Здесь оно оцифровывалось и записывалось в память компьютера.

Для каждого образца было проведено несколько десятков серий измерений. Каждое из них длилось  $1.3 \text{ ms}$ .

## Результаты измерений и их обсуждение

### Природа ТЛ

На рис. 2 показан спектр ТЛ композита. Полосы в спектрах люминесценции имеют форму кривой Гаус-

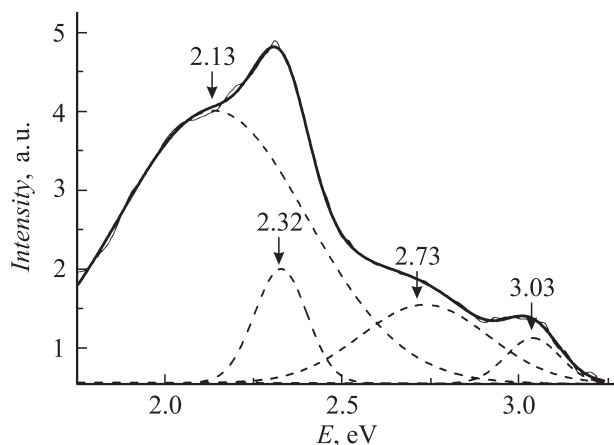


Рис. 2. Спектр ТЛ композита.

са [14]. Поэтому этот спектр можно разложить на 4 полосы: 2.13, 2.32 и 2.73 и 3.03 eV. В спектре матрицы три первые полосы отсутствовали, а наблюдалась только последняя — 3.03 eV. Поэтому заключаем, что полосы 2.13, 2.32 и 2.73 eV соответствуют релаксации электронного возбуждения в углеродных волокнах, а 3.03 eV — в матрице. Действительно, в [15–18] полосы 2.13, 2.32 и 2.73 eV приписаны переходу  $\pi^* \rightarrow \pi$  в ароматическом кольце около возбужденных свободных радикалов  $R-C^*$  в углероде, а 3.03 eV — в таком же кольце около радикала  $R-S^*$  в PPS. (Здесь  $R$  — часть молекулы, прилегающая к свободному радикалу). Из рис. 2 следует, что сумма интенсивностей полос 2.13, 2.32 и 2.73 eV на порядок больше, чем 3.03 eV. Это означает, что интенсивность ТЛ композита в основном пропорциональна числу „разорванных“ химических связей в угольных волокнах.

Среднее время жизни электрона в возбужденном состоянии меньше  $10^{-9} \text{ s}$  [14] и, по крайней мере, на порядок меньше времени оцифровки —  $10 \text{ ns}$ . Поэтому наша установка позволяет только регистрировать появление микротрещин, но проследить за кинетикой их роста невозможно.

### Динамика микротрещин при трении

Временные зависимости интенсивности вспышек ТЛ при трении матрицы и композита, в котором волокна направлены перпендикулярно плоскости скольжения, приведены на рис. 3. При других ориентациях волокон наблюдались такие же временные зависимости. Для всех исследованных образцов вспышки появлялись только внутри определенных временных интервалов, длиной в несколько десятков  $\mu\text{s}$ , а промежутков времени между ними варьировал от 50 до  $100 \mu\text{s}$ . Корреляция между этими интервалами отсутствовала.

Внутри каждого из интервалов наблюдали несколько серий вспышек, коррелированных во времени: следующая вспышка всегда появлялась через  $3-4 \mu\text{s}$  после предыдущей (рис. 4, a). Серии состояли из нескольких наложенных друг на друга вспышек, возникающих последовательно друг за другом через  $20 \text{ ns}$  (рис. 4, b).

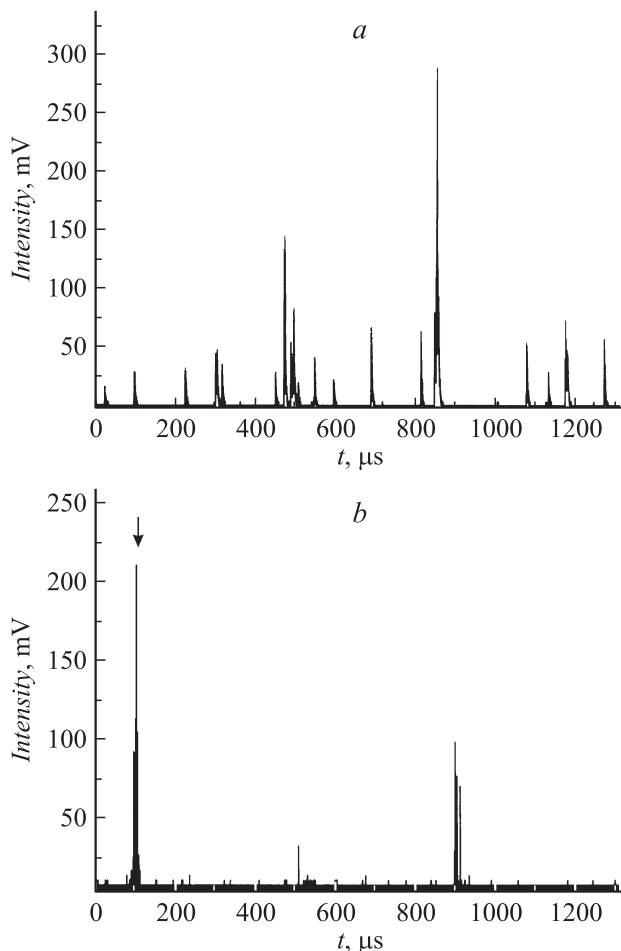
Так как каждая вспышка соответствует микротрещине, заключаем, что микротрещины рождаются не непрерывно, а внутри определенных временных интервалов. Каждый из интервалов состоит из серий, разделенных временным промежутком —  $3-4 \mu\text{s}$ , в пределах которого микротрещины не образуются. Внутри каждой из серий микротрещины образуются последовательно друг за другом через  $\approx 20 \text{ ns}$ . Это позволяет предположить, что рождение каждой из них вызывает образование следующей. Точно также появление одной из серий, вероятно, служит причиной появления следующей.

Известно, что в слоях полимера, прилегающих к зоне трения, полимеры деформируются в направлении трения. Этот процесс включает в себя разрушение очагов перенапряжений [2], существующих до деформации,

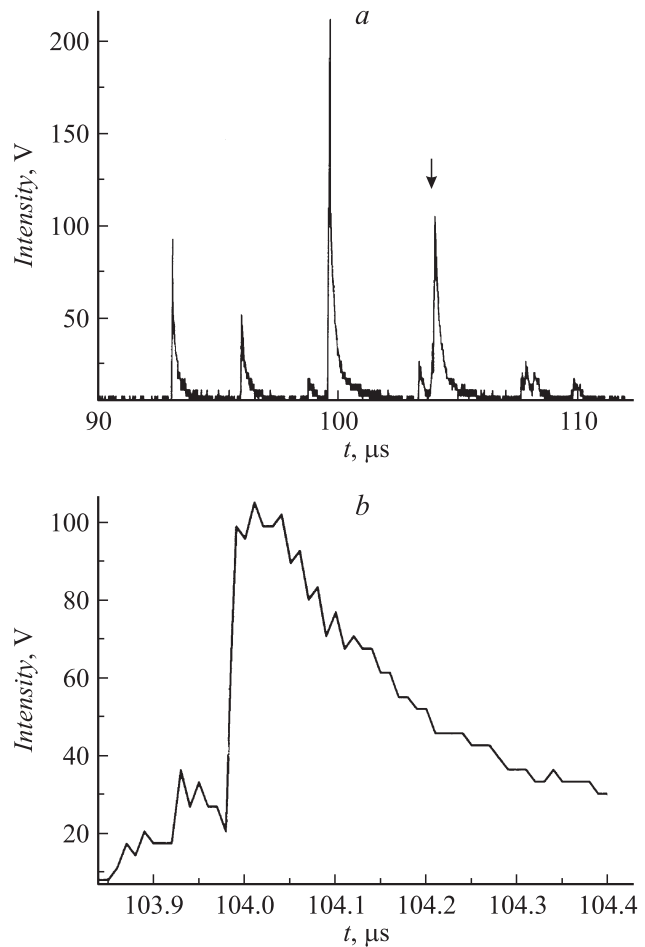
и образование микротрещин. Временные интервалы, в которых наблюдается появление микротрещин, соответствуют временам разрушения таких очагов. Известно, что рождение трещины приводит к уменьшению напряжений в областях тела, расположенных последовательно за ее поверхностями, но одновременно к их увеличению около ее вершин. В свою очередь увеличение напряжений стимулирует появление следующей близко лежащей микротрещины и т. д.

Как уже упоминалось, скорость волн деформации, которая определяет скорость перераспределения напряжений, составляет  $\approx 500$  м/с, а время между двумя актами рождения микротрещин  $\approx 20$  ns. Это позволяет оценить расстояние между двумя последовательно рождающимися микротрещинами —  $500 \cdot 20 \cdot 10^{-9} \approx 1 \cdot 10^{-5}$  м =  $10 \mu\text{m}$ , что близко к среднему размеру микротрещин —  $\approx 5 \mu\text{m}$  [5].

Микротрещины, расположенные на таких расстояниях, образуют кластер. Так как число последовательно рождающихся микротрещин достигает  $\approx 30$ , его линейные размеры —  $\sqrt[3]{30} \cdot 10 \approx 30 \mu\text{m}$ . Появление кластера вызывает увеличение напряжений в со-



**Рис. 3.** Временные зависимости ТЛ матрицы (а) и композита (б). Стрелкой показана серия, которая более подробно изображена на рис. 4, а.



**Рис. 4.** Серия всплесков (а) и один из ее членов, показанный стрелкой (б).

седних областях композита и рождению там новых кластеров микротрещин. Так как кластеры рождаются последовательно, друг за другом с интервалом  $3\text{--}4 \mu\text{s}$ , можно оценить среднее расстояние между ними  $500 \cdot 4 \cdot 10^{-6} = 2 \cdot 10^{-3}$  м =  $2$  мм.

## Заключение

Микротрещины в композите при трении рождаются не непрерывно, а внутри определенных временных интервалов, составляющих несколько десятков  $\mu\text{s}$ . Внутри каждого интервалов микротрещины рождаются сериями, разделенными промежутком  $3\text{--}4 \mu\text{s}$ , за пределами которых рождение микротрещин не наблюдалось. Внутри каждой из серий последовательно друг за другом через  $\approx 20$  ns, рождается до 30 микротрещин. Коррелированное образование микротрещин объяснено перераспределением напряжений в процессе их образования при трении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 10-05-00256-а и 11-05-00320-а).

## Список литературы

- [1] Регель В.Р., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука. 1974, 560 с.
- [2] Петров В.А., Башкарев А.Я., Веттегрень В.И. Физические основы прогнозирования долговечности конструктивных материалов. СПб.: Политехника, 1993. 475 с.
- [3] Katerelos Dionisis G., Galiotis Costas // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N. 17. P. 3752–3754.
- [4] Юдин В.Е., Лексовский А.М. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 944–950.
- [5] Leksovskij A., Baschkin B.L., Tichkin A.P., Abdulmanov A. // Solid State Phenomena. 2008. Vol. 137. P. 9–14.
- [6] Лексовский А.М., Гаврилин А.В., Баскин Б.Л. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 5. С. 46–53.
- [7] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. // Письма в ЖТФ. 2008. Т. 34. Вып. 10. С. 15–19.
- [8] Веттегрень В.И., Савицкий А.В., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И. // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 57. № 1. С. 141–145.
- [9] Веттегрень В.И., Ляшков А.И., Щербаков И.П. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 155–158.
- [10] Веттегрень В.И., Башкарев А.Я., Мамалимов Р.И., Щербаков И.П. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 29–31.
- [11] Веттегрень В.И., Куксенко В.С., Щербаков И.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 148–151.
- [12] Гинзбург Б.М., Ляшков А.И., Савицкий А.В., Соболев Н.З., Точильников Д.Г. // Трение и износ. 2009. Т. 30. № 1. С. 1–5.
- [13] Савицкий А.В., Ляшков А.И., Горшкова И.А. // Пластические массы. 1995. № 3. С. 14–15.
- [14] Modern Molecular Photochemistry. N.Y.: University science book. 1991. 628 p.
- [15] Mei Y.F., Siu G.G., Fu Ricky K.Y., Chu Paul K., Li Z.M., Zhai J.P., Liu H.J., Tangb Z.K., Lai C.W., Ong H.C. // Appl. Phys. Lett. 2005. Vol. 87. P. 213 114-1–213 114-3.
- [16] Papale'o R.M., Halle'n A., Sundqvist B.U.R. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N. 5. P. 2303–2313.
- [17] Minoru Yamaji, Xichen Cai, Masanori Sakamoto, Mamoru Fujitsuka, Tetsuro Majima // J. Phys. Chem. A. 2008. Vol. 112. P. 11 306–11 311.
- [18] László Nemes, Anna M. Keszler, Christian G. Parigger, James O. Hornkohl, Hope A. Michelsen, Vadim Stakhursky // Appl. Opt. 2007. Vol. 46. N. 19. P. 4032–4040.