

УДК 535.378

© 1990

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ТРЕНИИ

А. Т. Тохметов, В. И. Веттегрень

Исследована кинетика механолюминесценции (МЛ) при трении кварцевого, силикатного и органического стекол о сталь в зависимости от температуры и контактного давления. Обнаружено, что величина интенсивности МЛ экспоненциально зависит от давления при фиксированной температуре и немонотонно — от температуры при постоянном давлении. Значения характеристической температуры, при которой интенсивность МЛ достигает максимального значения, оказались близкими к значениям температур релаксационных переходов в исследуемых материалах. Определены энергии активации U_0 возбуждения МЛ при трении силикатного и органического стекол. Найденные значения U_0 совпали с энергиями активации флукуационного распада химических связей.

Как известно [1, 2], явление эмиссии света при деформации и разрушении твердых тел (механолюминесценция — МЛ) вызвано релаксацией возбужденных электронных состояний. Однако, несмотря на быстро возрастающий поток работ, посвященных исследованию и использованию МЛ для контроля разрушения, природа излучающих центров все еще вызывает дискуссию [3, 4].

Ранее [5] нами были получены спектры МЛ, возникающей при трении пластинок кварцевого (КС), силикатного (СС) и органического (полиметилметакрилат — ПММА) стекол о вращающийся (20 об/с) стальной вал. Было обнаружено, что спектры представляют собой серии эквидистантных максимумов, расположенных на расстояниях $\Delta\nu \approx 1000$ —1100 для КС и $\Delta\nu \approx 2700$ —2800 см^{-1} для ПММА (рис. 1). Проведенный анализ показал, что серии объясняются локальными колебаниями Si—O-связей в радикалах Si—O \cdot и C—H-связей в ион-радикалах $-\dot{\text{C}}^+\text{H}-$, образующихся при разрывах химических связей в КС и ПММА соответственно.

Наблюдение колебательной структуры в спектрах МЛ открывает возможность оценить величину локального изменения температуры в окрестности излучающих центров, достигающей за время релаксации возбужденного электронного состояния $\approx 10^{-8}$ с [1]. С этой целью сравнили ширину полос в спектрах МЛ и фотолюминесценции¹ (ФЛ) ПММА. Так как при повышении температуры ширина колебательных полос растет [6], ожидалось, что ширина полос в спектре МЛ увеличится по сравнению с шириной полос в спектре ФЛ. Это позволило бы выяснить, насколько возрастет локальная температура в окрестности излучающих центров, образующихся при трении. Однако оказалось, что в пределах погрешности ширина полос в спектрах МЛ и ФЛ одинакова (рис. 1). Это привело к заключению, что изменение ΔT локальной температуры в окрестности излучающих центров МЛ не превышает 20—30° (значение ΔT определяется

¹ Возбуждение ФЛ производилось светом лампы БУФ-30. Линию 365 нм выделяли светофильтрами УФС-4, СЗС-21. Спектр ФЛ снимали спектрометром «Рамалог-5» (США) при комнатной температуре. При построении спектра учитывали спектральную чувствительность ФЭУ.

погрешностью определения ширины колебательных полос).² Этот результат позволил поставить эксперименты для определения энергии активации возбуждения центров МЛ при трении.

С этой целью исследовали интенсивность МЛ при трении пластинок из СС и ПММА о стальной вал в зависимости от температуры и величины контактного давления. Опыты проводили на установке, описанной в [5].

Предварительные исследования показали, что интенсивность I МЛ при

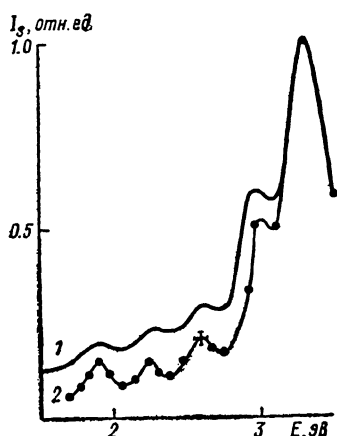


Рис. 1. Спектры ФЛ (1) и МЛ (2) при трении ПММА—сталь ($T=293$ К, $P=0.5$ кг).

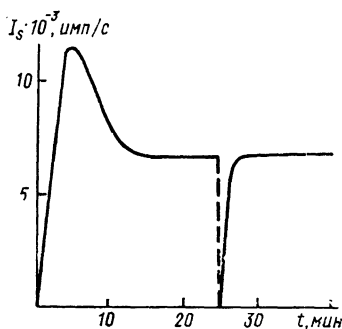


Рис. 2. Зависимость интенсивности МЛ от времени (трение ПММА—сталь).

фиксированных температуре и давлении сложным образом зависит от времени t (рис. 2), а именно после прижима образца к вращающемуся валу она растет, затем уменьшается и, наконец, перестает изменяться,

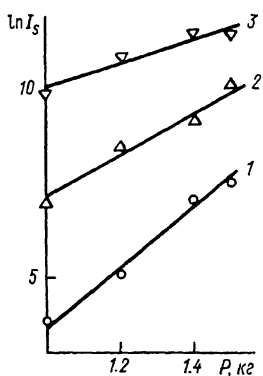


Рис. 3. Зависимость логарифма интенсивности МЛ от давления при фиксированной температуре (трение СС—сталь).

T , К: 1 — 153, 2 — 193, 3 — 233.

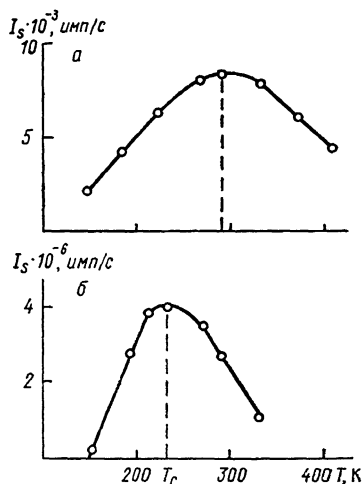


Рис. 4. Зависимость интенсивности МЛ от температуры при постоянном давлении.

а — трение ПММА — сталь ($P=0.5$ кг), б — трение СС—сталь ($P=1.0$ кг).

достигнув определенного значения I_s . Сложные изменения интенсивности МЛ при малых временах, вероятно, обусловлены процессами «при-третки» [7]. Из рис. 2 видно, что если прервать опыт, после того как будет достигнуто стационарное значение I_s , и вновь возобновить его, то перво-

² В использованной установке [5] для устранения нагрева образца при трении образец и вал непрерывно обдувались парами жидкого азота. Скорость струи азота подбиралась так, чтобы образец на расстоянии 1 мм от зоны трения нагревался не более чем на 1—2°.

начальный максимум на зависимости $I=f(t)$ исчезнет и мгновенно установится прежнее стационарное значение I_s . В дальнейшем ограничимся исследованием зависимости стационарной интенсивности МЛ от температуры и давления $I_s=f(P, T)$.

Из рис. 3, 4 видно, что величина интенсивности I_s экспоненциально зависит от давления P при фиксированной температуре ($T=\text{const}$) и монотонно зависит от T при постоянном давлении ($P=\text{const}$).

Интересно отметить, что характеристическая температура T_c , при которой интенсивность достигает максимального значения, оказалась близкой к температурам релаксационных переходов T_r . Так, для СС $T_c \approx 230$ К, а температура, при которой размораживается подвижность одиночных Si—O-связей в присутствии ионов натрия, составляет ≈ 220 — 250 К [8]. Для ПММА $T_c \approx 290$ К, а температура β -перехода (размораживания крутильных колебаний полимерных молекул) составляет 290 К [9]. По-видимому, увеличение подвижности при $T \geq T_c$ обуславливает либо быструю гибель свободных радикалов [10], либо появление новых безызлучательных каналов релаксации энергии электронных возбуждений (температурное тушение [11]).³

Чтобы процессы, приводящие к тушению люминесценции, не исказили результатов измерения кинетики образования электронно-возбужденных состояний, дальнейшие исследования проводили при $T < T_c$.

Однако при анализе результатов измерений, полученных при пониженных температурах, возникают дополнительные трудности, обусловленные изменением статистики атомных колебаний от классической до квантовой. По этой причине эмпирическое уравнение Журкова, связывающее время до разрушения τ_f с разрушающим напряжением σ_f и температурой T , приобретает следующий вид [12]:

$$\tau_f = \tau_0 \exp \frac{U_0 - \gamma \sigma_f}{kTF(T/\Theta)}, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, $\tau_0 = 10^{-12}$ — 10^{-14} с, U_0 — энергия активации разрыва межатомных связей, γ — структурно-чувствительный коэффициент. Член $F(T/\Theta)$ в этом уравнении соответствует учету изменения статистики атомных колебаний, Θ — температура Дебая.

Скорость накопления разрывов химических связей \dot{C} , при которых образуются центры МЛ, связана с временем τ_f уравнением $\dot{C} = C_0/\tau_f$, где C_0 — концентрация химических связей, способных разорваться [13]. Интенсивность МЛ прямо пропорциональна скорости образования центров МЛ, поэтому уравнение, связывающее I_s с температурой T и напряжением σ_f при низких температурах $T \ll \Theta$, имеет вид

$$I_s = I_0 \exp - \frac{U_0 - \gamma \sigma_f}{kTF(T/\Theta)}, \quad (2)$$

где I_0 — значение I_s при $(U_0 - \gamma \sigma_f) \rightarrow 0$.

Полагая, что напряжение σ_f прямо пропорционально контактному давлению $\sigma_f = \kappa P$, преобразуем уравнение (2) к виду, удобному для экспериментальной проверки:

$$I_s = I_0 \exp - \frac{U_0 - \gamma' P}{kTF(T/\Theta)}, \quad (3)$$

где $\gamma' = \gamma \kappa$.

Функция $F(T/\Theta)$ в одномодовом приближении затабулирована в [14]. Для расчетов по (3) необходимо знать значение температуры Дебая для исследуемых материалов. Для оценки Θ использовали два способа.

³ По нашему мнению, совпадение температур T_c с температурами релаксационных переходов является еще одним аргументом в пользу вывода о малости повышения локальной температуры в области излучающих центров. Действительно, если такое повышение было значительным, трудно было бы ожидать указанного совпадения.

Первый способ основан на определении величины $\Theta = h\nu_m/k$, где h — постоянная Планка, ν_m — максимальная частота атомных колебаний. Кроме того, были учтены особенности функции плотности частот $\varphi(\nu)$ КС, СС и ПММА, а именно $\varphi(\nu)$ для этих материалов имеет несколько хорошо выраженных максимумов. По этой причине при повышении температуры сначала при $T_i \approx 1/3\Theta_i = 1/3h\nu_{im}/k$ становится классической статистика i -й моды, затем при $T_k \approx 1/3\Theta_k = 1/3h\nu_{km}/k$ — k -й моды и т. д., где $\nu_{im}, \nu_{km}, \dots$ — максимальная частота i -й, k -й и т. д. мод атомных колебаний.⁴ В силу особенностей функции $F(T/\Theta)$ наибольший вклад в температурную зависимость произведения $TF(T/\Theta)$ при низких температурах вносит мода с наименьшим значением частоты ν_i и соответствующей температурой Θ_i .

В КС и СС наименьшую частоту $\nu_i \approx 420 \text{ см}^{-1}$ имеет мода деформацион-

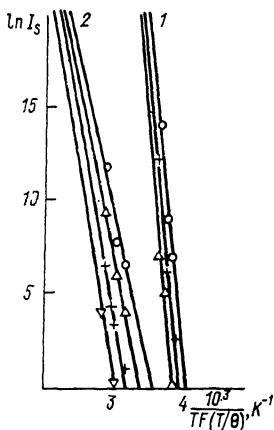


Рис. 5. Зависимость $\ln I_s = f(1/TF(T/\Theta))$ для СС (1) и ПММА (2).

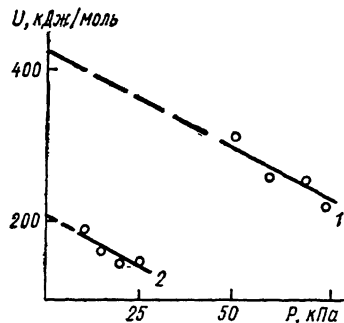


Рис. 6. Зависимость энергии активации возбуждения МЛ от контактного давления для СС (1) и ПММА (2).

ных колебаний [8]. Соответствующая ей модовая температура Дебая $\Theta_i \approx 600 \text{ К}$. Для ПММА $\nu_i \approx 630 \text{ см}^{-1}$ [15] и $\Theta_i \approx 900 \text{ К}$.

Другой способ основан на том, что изменение статистики от квантовой до классической создает условия для релаксационного перехода [15]. По этой причине температура релаксационных переходов $T_r \approx 1/3\Theta_i$. Используя приведенные выше значения T_r , получаем, что для СС $\Theta_i \approx 690$, а для ПММА $\Theta_i \approx 870 \text{ К}$.

С учетом этих оценок принималось, что для СС $\Theta_i \approx 660$, для ПММА $\Theta_i \approx 900 \text{ К}$.

На рис. 5 приведены зависимости $\ln I_s = f[1/TF(T/\Theta)]$ при $P = \text{const}$. Видно, что, согласно предсказаниям уравнения (3), экспериментальные точки уложились на веер прямых, сходящихся в полюс на оси ординат. Определив тангенс угла наклона прямых, нашли энергию активации возбуждения МЛ U , которая, согласно (2), оказалась линейно зависящей от давления: $U = U_0 - \gamma'P$ (рис. 6). Экстраполируя эту зависимость к $P = 0$, нашли значение начальной энергии активации МЛ $U_0 = 420$ для СС и $U_0 = 210$ кДж/моль для ПММА. Оказалось, что найденные значения U_0 совпали с энергией активации флуктуационного распада химических связей ≈ 420 для СС [16] и ≈ 220 кДж/моль для ПММА [13]. Подобное совпадение энергий активации подтверждает отнесение спектров МЛ, данное в работе [5], к возбужденным свободным радикалам, образующимся при флуктуационных разрывах химических связей.

Таким образом, метод МЛ может быть с успехом использован для изучения кинетики разрушения материалов при трении.

⁴ Множитель $1/3$ учитывает особенности статистики атомных колебаний [14], согласно которым квантовая отличается от классической на 20–30 % при $T \geq 1/3 \Theta_i$.

Список литературы

- [1] Молоцкий М. И. // Изв. СО АН СССР, сер. хим. 1983. Т. 5. № 12. С. 30—40.
- [2] Chapman G. N., Walton A. J. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1983. V. 16. P. 5543—5551.
- [3] Walton A. J. // Adv. Phys. 1977. V. 26. P. 887—908.
- [4] Sodomka L. Mechanoluminescence a její pouziti. Praha, 1985. 226 s.
- [5] Тохметов А. Т., Веттегрень В. И. // Тех. докл. VII. Всес. симп. по оптическим и спектральным свойствам стекол. Л., 1989. С. 40.
- [6] Ребане К. К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., 1968. 232 с.
- [7] Боуден Ф. П., Тейбор Д. С. Трение и смазка твердых тел.: Пер. с англ. М., 1968. 543 с.
- [8] Бартнев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. Новосибирск, 1986. 238 с.
- [9] Берштейн В. А., Егоров В. М. // ВМС, сер. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440—2448.
- [10] Бутягин П. Ю., Дубинская А. М., Радциг В. А. // Успехи химии. 1969. Т. 28. № 4. С. 593—623.
- [11] Люминесцентный анализ / Под ред. М. А. Константиновой Шлезингер. М., 1961. 400 с.
- [12] Салганик Р. Л., Слуцкер А. И., Айдаров Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 274. № 6. С. 1362—1366.
- [13] Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. 560 с.
- [14] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. М., 1976. 370 с.
- [15] Бронников С. В. // Автореф. канд. дис. Л., 1984.
- [16] Берштейн В. А. Механогидролитические процессы и прочность твердых тел. Л., 1987. 320 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.

