

07.04

Изменение микромеханики ударного разрушения керамики $MgAl_2O_4$ в результате высокотемпературного изостатического прессования

© И.П. Щербаков¹, Е.В. Афанасьева², А.А. Дунаев³, С.Б. Еронько², А.Г. Кадомцев¹,
М.В. Нарыкова¹, А.Е. Чмель^{1,¶}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

³ Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 12 мая 2022 г.

В окончательной редакции 12 мая 2022 г.

Принята к публикации 14 мая 2022 г.

Керамика $MgAl_2O_4$, изготовленная предварительным спеканием при одноосном прессовании в вакууме синтезированного порошка, выдерживалась под изостатическим давлением при высокой температуре (hot isostatic pressing, HIP). Образцы подвергались точечной ударной нагрузке, которая возбуждала акустическую и электромагнитную эмиссию (АЭ и ЭМЭ, соответственно). До обработки HIP распределение энергии во временных сериях импульсов АЭ и ЭМЭ следовало экспоненциальному закону, а после горячего изостатического прессования оба типа эмиссионной активности показали степенное распределение энергии импульсов во временных развертках. Изменение характера выделения энергии удара в акустических и электромагнитных импульсах объяснено переходом от образования/коллапсирования микротрещин в исходных образцах к самоорганизованному движению дислокаций к границам зерен без образования разрывов сплошности ввиду достижения посредством процедуры HIP плотности материала, близкой плотности монокристалла $MgAl_2O_4$.

Ключевые слова: керамика $MgAl_2O_4$, горячее изостатическое прессование, ударная нагрузка, акустическая эмиссия, электромагнитная эмиссия.

DOI: 10.21883/FIT.2022.10.53097.377

1. Введение

Керамика из алюмомагниевого шпинели (АМШ) $MgAl_2O_4$ является поликристаллическим материалом высокой прочности, достаточной для использования в индивидуальных средствах защиты людей и оборудования от точечных механических воздействий в качестве заменителя тяжелых, толстых изделий из металла [1]. Благодаря прозрачности в спектральной области $0.2\text{--}5.5\ \mu\text{m}$, керамика АМШ также применяется для создания защитных экранов оптических приборов на внешних устройствах [2], где они подвергаются ударам твердых пылевых частиц и атмосферных осадков [3]. Кубическая кристаллическая структура делает АМШ оптически изотропной, что исключает долю рассеянного света, связанную с эффектом двулучепреломления.

В промышленности АМШ производят из мелкодисперсного порошка горячим прессованием/спеканием при температуре до $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ и давлении $100\text{--}200\ \text{MPa}$. Однако такая обработка не устраняет в керамике мелкие поры, существенно снижающие прозрачность. Эффективным средством увеличения плотности материала является высокотемпературная изостатическая обработ-

ка (hot isostatic pressing, HIP) изделий, при которой плотность может достигать 99.94% от теоретической плотности [4].

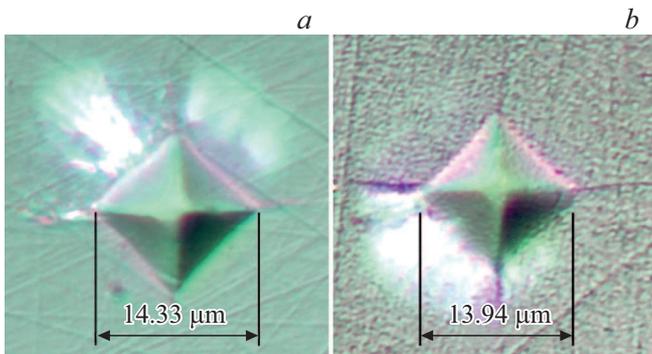
В предлагаемом исследовании был рассмотрен микромеханический аспект изменения специфических особенностей разрушения АМШ в результате применения финишной обработки материала процедурой HIP. В соответствии с упомянутой выше областью применения шпинели, испытания проводились точечным ударным повреждением поверхности образцов. При ударе регистрировались временные развертки сигналов акустической эмиссии (АЭ) и электромагнитной эмиссии (ЭМЭ), и проводилось сравнение параметров отклика АМШ на механическое воздействие до и после обработки HIP.

2. Образцы и оборудование

Исходное порошкообразное сырье $MgAl_2O_4$ для получения керамических образцов готовили золь-гель синтезом (метод Печини [5]), в котором полученный из солей металлов полимерный материал, многоосновные кислоты и многоатомный спирт, подвергались прокаливанию при температурах до 1000°C . Для предот-

Таблица 1. Плотность и микротвердость керамики $MgAl_2O_4$ до и после применения НР

Плотность, g/cm^3		Микротвердость V_h , GPa	
До обработки НР	После обработки НР	До обработки НР	После обработки НР
3.550 ± 0.002	3.559 ± 0.002	17.89 ± 0.16	19.16 ± 0.55

**Рис. 1.** Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на пластине АМШ до (а) и после (б) применения НР.

вращения сильной агломерации и спекания частиц [6] применена дополнительная термообработка в расплаве хлорида калия. Затем проводилось горячее вакуумное одноосное прессование порошка (hot pressing, НР) под давлением 150 МПа и температуре 1250°С в течение 30 min. Изостатический нагрев проводился в атмосфере аргона под давлением также 150 МПа и температуре 1275°С в течение 100 min.

Измерение плотности образца производилось методом гидростатического взвешивания на аналитических весах Simadzu AUW 120D с использованием приставки SMK-301. Для прецизионного определения плотности использовались образцы массой порядка 1.5 g, в качестве жидкости - дистиллированная вода.

Микротвердость образцов измерялась на приборе ПМТ-3 с использованием микроскопа Axio Vert.A1, оснащенного цифровой камерой Carl Zeiss AxioCam 208 color. Отпечатки производились при помощи пирамиды Виккерса при нагрузке 200 g (1.96 N) и выдержке 10 s. На рис. 1 приведены фотографии характерных отпечатков в образце до (а) и после (б) изостатического воздействия температуры и давления.

Повреждение образцов, изготовленных в виде полированных дисков диаметром 20 mm и толщиной 1 mm, производилось ударом груза, падающего на стальной боек, поставленный на образец. При ударном воздействии на его поверхность записывались сигналы акустической эмиссии (АЭ) и электромагнитной эмиссии (ЭМЭ). Широкополосный детектор АЭ, изготовленный из высокочувствительной пьезокерамики $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, регистрировал сигнал в полосе частот 80–500 kHz, исключавшей низкочастотное влияние колебаний эксперимен-

тальной установки. ЭМЭ регистрировалась с помощью диполя Герца; наиболее интенсивное излучение ЭМЭ наблюдалось в полосе 600–900 kHz. Сигналы ЭМЭ и АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Временное разрешение импульсов было 20 ns.

3. Результаты

Изменения плотности и микротвердости материала после изостатической обработки приведены в табл. 1. Относительная погрешность определения плотности $\Delta\rho/\rho$ составляла 0.02%. Увеличение микротвердости превысило 7%.

Результаты применения эмиссионных методов для оценки влияния НР на динамическое разрушение АМШ представлены в виде индуцированных ударом бойка временных серий импульсов АЭ и ЭМЭ (рис. 2) с последующим анализом распределений выделенной энергии в импульсах. Энергия E , выделенная в импульсе АЭ или ЭМЭ, пропорциональна квадрату амплитуды импульса: $E \propto A^2$. Можно видеть, что длительность излучения звука в образце, не подвергнутом изостатическому нагреву (рис. 2, а), существенно ниже продолжительности сигнала из образца, прошедшего процедуру НР (рис. 2, б). Причем последний не имеет выраженного пика.

Развертки сигнала ЭМЭ в образцах, не прошедших НР, имели большую протяженность, чем развертки АЭ, но не выходили за пределы 1 ms. Кроме того, многократное повторение опыта показало, что пик излучения ЭМЭ в образцах до обработки НР всегда запаздывал относительно пика АЭ приблизительно на 200 μs (ср. рис. 2, а и 2, б). После изостатической обработки сигнал ЭМЭ в повторных опытах проявлялся беспорядочно по отношению к времени излучения АЭ, которое имело гораздо большую длительность, чем до изостатической обработки. В некоторых случаях развертка ЭМЭ включала в себя 2–3 „вспышки“, как показывает пример на рис. 2, d.

Закономерности выделения энергии в сериях импульсов были определены построением распределений числа импульсов того или иного типа в виде зависимостей $N(E > \varepsilon)$ versus ε , где по вертикальной координате откладывается число импульсов N , энергия которых E выше величины ε , принимающей ряд значений энергии в импульсах, пришедших за время регистрации сигнала

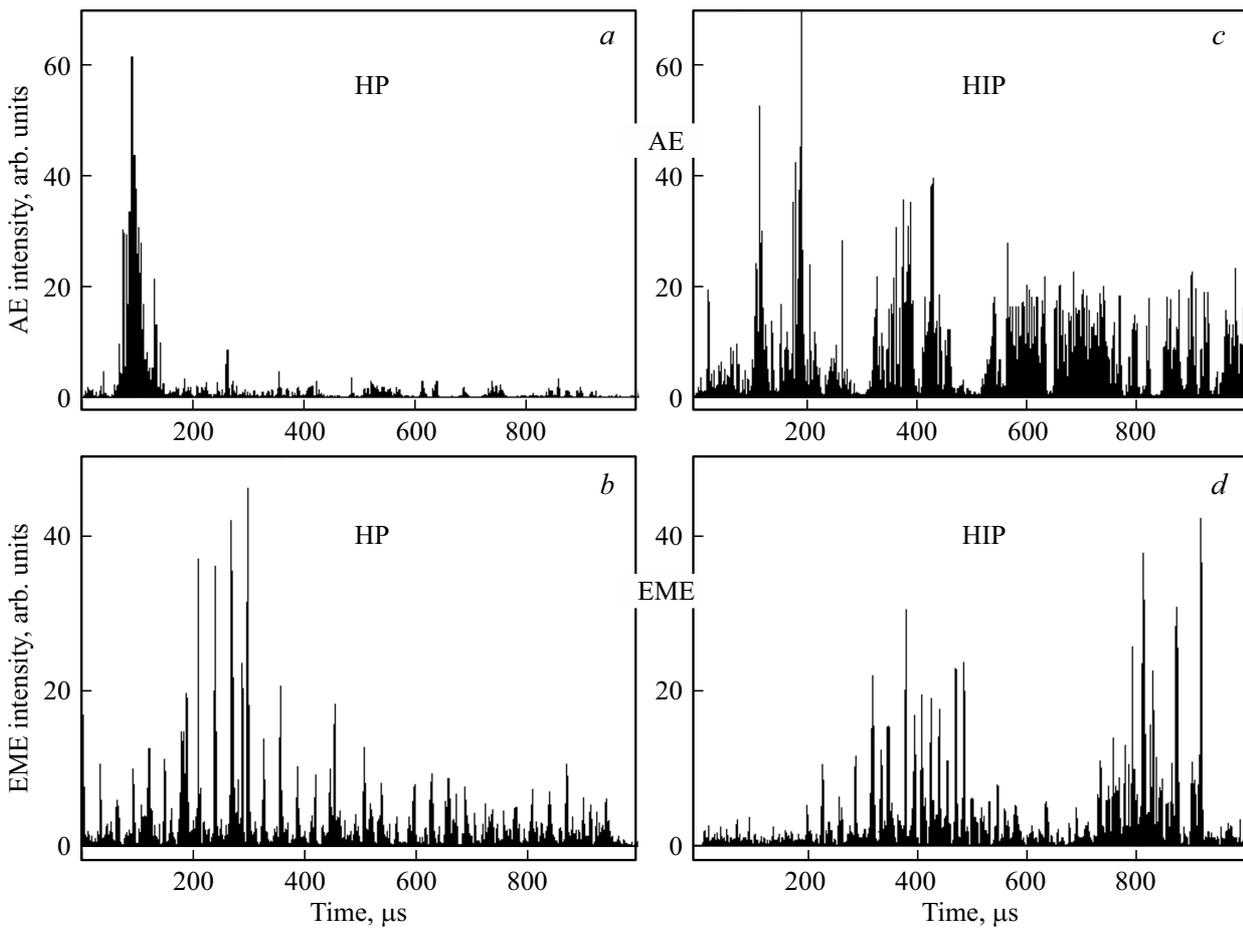


Рис. 2. Развертки возбужденных ударом сигналов АЭ (*a, c*) и ЭМЭ (*b, d*) для образцов после горячего прессования НР (*a, b*) и после дополнительной экспозиции ННР (*c, d*).

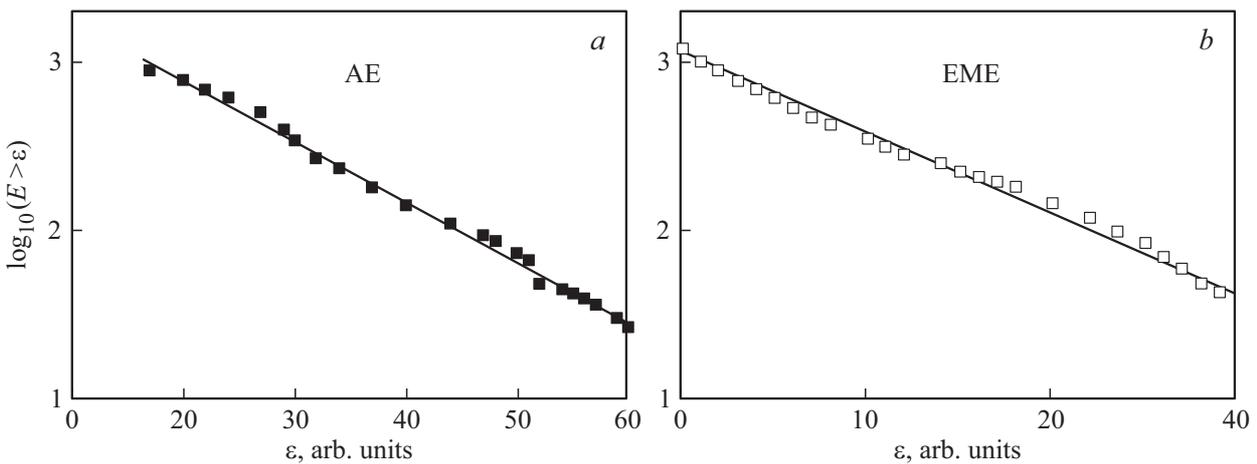


Рис. 3. Распределения энергии в импульсах АЭ (*a*) и ЭМЭ (*b*), рассчитанные из временных серий для образцов до экспозиции ННР, показанных на рис. 2, *a, b*.

(горизонтальная координата). На рис. 3, *a, b* показаны распределения энергии в индуцированных ударом импульсах АЭ и ЭМЭ, излученных из образца до обработки ННР. Графики построены в полулогарифмических

координатах, в которых экспериментальные точки, как АЭ, так и ЭМЭ, укладываются на отрезки прямых с наклоном *a*:

$$\log_{10} N(E > \epsilon) \propto -a\epsilon. \quad (1)$$

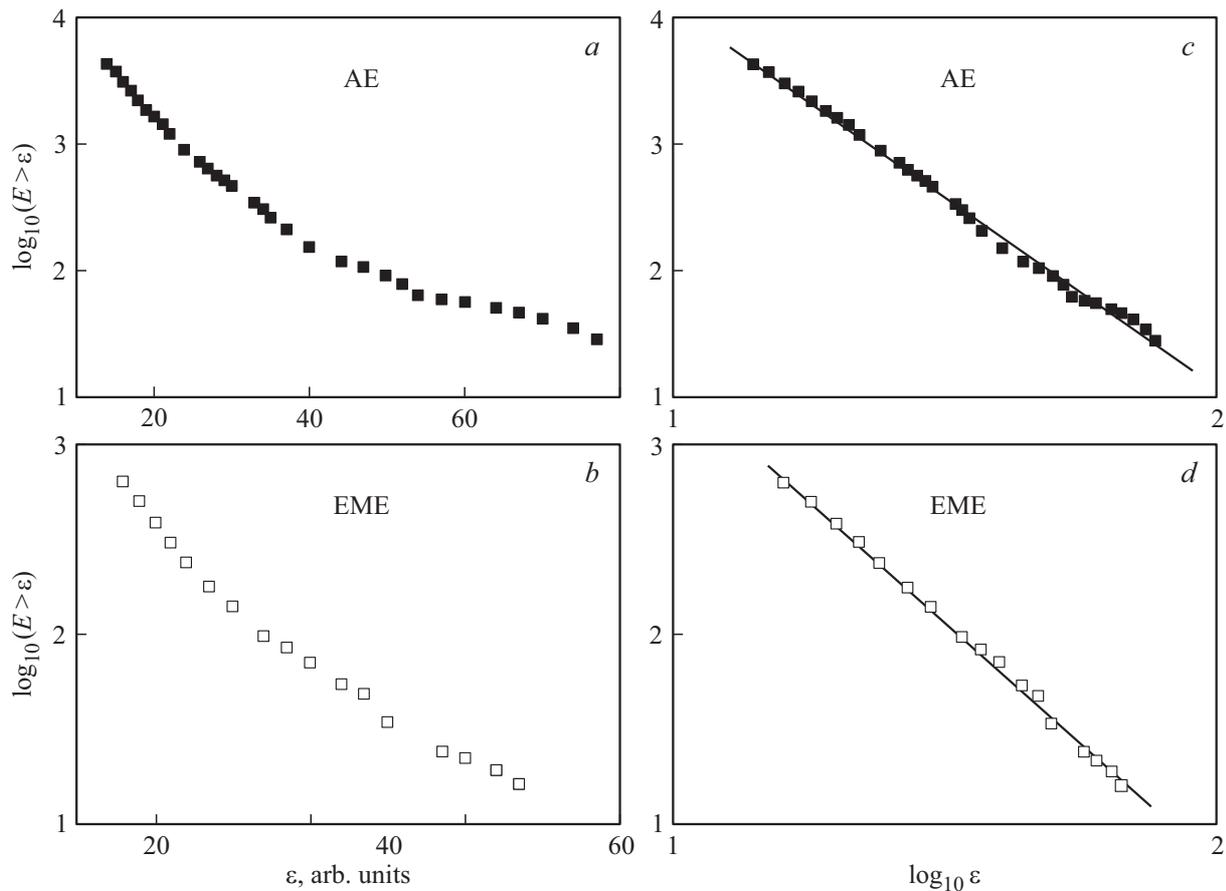


Рис. 4. Распределения энергии в импульсах АЭ (*a, c*) и ЭМЭ (*b, d*), рассчитанные из временных серий для образцов, прошедших процедуру НР, представленные в полу-логарифмических (*a, b*) и двойных логарифмических (*c, d*) координатах.

Соотношение (1) эквивалентно экспоненциальному закону пуассоновского типа:

$$N(E > \varepsilon) \propto \exp(-a\varepsilon), \quad (1a)$$

который описывает распределение случайных событий, возникающих независимо друг от друга.

Такие же графики $N(E > \varepsilon)$ *versus* ε были построены для образцов после прохождения ими процедуры НР (рис. 4, *a, b*). Можно видеть, что распределения энергии в эмиссиях обоих типов не проявили линейных участков в полулогарифмических координатах, то есть не следовало экспоненциальному закону по типу уравнения (1a). Те же графики были перестроены в двойных логарифмических координатах (рис. 4, *c, d*), где проявились лог-линейные отрезки

$$\log_{10} N(E > \varepsilon) \propto -b \log_{10} \varepsilon, \quad (2)$$

эквивалентные степенному закону

$$N(E > \varepsilon) \propto \varepsilon^{-b}. \quad (2a)$$

Таким образом, после обработки АМШ посредством НР изменился качественный характер эмиссионной активности. Акустическое и электромагнитное излучения

проявилось степенным законом распределения энергии, который характерен для коррелированных, самоорганизованных процессов

4. Обсуждение

Проведенное исследование выявило ряд изменений в возбужденной ударом эмиссионной активности в АМШ после проведения высокотемпературного изостатического прессования образца. Сформулируем их в табл. 2.

Изменение продолжительности и взаимного расположения временных серий АЭ и ЭМЭ относительно друг друга указывает на смену микромеханического поведения АМШ в результате обработки НР. Для интерпретации полученного результата обратимся к данным, полученным в исследованиях акустического и электромагнитного излучений из геоматериалов, обладающих подобно керамике высокой гетерогенностью. Лабораторные эксперименты и натурные наблюдения во время землетрясений и горных ударов имеют многолетнюю историю в геофизике. Вариативность параметров зарегистрированных АЭ и ЭМЭ привела к появлению двух моделей, описывающих микромеханику разрушения горных пород при различных тектонических явлениях. Суть

Таблица 2. Влияние обработки НР на характер распределений энергии в импульсах АЭ и ЭМЭ

До обработки НР	После обработки НР
<p>В необработанном НР материале сигнал АЭ короче сигнала ЭМЭ, причем пик последнего запаздывает по отношению к пику АЭ.</p> <p>Выход энергии во временных сериях импульсов обоих типов до изотактической обработки следовал экспоненциальному закону, характерному для случайных событий.</p>	<p>Продолжительность эмиссионной активности существенно возросла, причем излучения ЭМЭ возникают беспорядочно на фоне течения АЭ.</p> <p>Распределение энергии импульсов АЭ и ЭМЭ описывалось степенным законом, типичным для коррелированных процессов, когда возникновение одного события влияет на вероятность возникновения следующего вследствие дальнеговзаимодействия</p>

их заключается в следующем. При прохождении ударной волны в породах появляются микротрещины, появление которых сопровождается акустической эмиссией. При этом на берегах трещин образуются электрические заряды противоположного знака. После прохождения ударной волны значительная доля трещин релаксирует, и заряды на сомкнувшихся стенках аннигилируют — возникает эффект ЭМЭ [7].

Однако не все силовые воздействия генерируют появление разрывов сплошности с открытыми поверхностями. В зависимости от физико-механических свойств породы и характера действующего давления может возникать скольжение фрагментов массива друг относительно друга. В лабораторных опытах, моделирующих этот процесс, было показано, что при динамическом контакте естественных негладких поверхностей происходит генерация электромагнитного излучения в широком диапазоне — вплоть до видимого свечения [8].

Мы полагаем, что в наших экспериментах с АМШ проявились оба механизма. Как упоминалось выше, только изостатическое прессование позволяет удалить мельчайшие поры из керамики. Плотность материала до НР недостаточна, чтобы исключить образование открытых микротрещин при прохождении ударной волны в гетерогенном материале. Релаксация трещин после пиковой нагрузки вызывала быструю аннигиляцию электрических зарядов. Оба эмиссионных эффекта были кратковременными (до нескольких сотен микросекунд) и имели четкую последовательность.

Плотность обработанной НР керамической АМШ близка к плотности монокристалла $MgAl_2O_4$ [4]. Этим можно объяснить отсутствие открытых микротрещин, релаксирующих после удара. В то же время сверхвысокое уплотнение АМШ давлением ведет к формированию дислокаций [9]. Контакт бойка с поверхностью вызывал кооперативное движение дислокаций с выходом на границы зерен, которое сопровождалось генерацией АЭ и ЭМЭ [10].

Этот механизм для уплотненной НР АМШ подтверждается полученным в настоящем исследовании степенным распределением энергии в импульсах АЭ и ЭМЭ (рис. 4, б), что характерно для самоорганизованного поведения ансамбля дислокаций [11].

Авторы [8] также отмечали степенное распределение энергии в импульсах ЭМЭ при трении образцов гранитов, но не указали причину эффекта.

5. Заключение

Методами АЭ и ЭМЭ показано, что выдержка керамики $MgAl_2O_4$ под изостатическим давлением при высокой температуре (НР) привела к смене механизма передачи энергии ударного воздействия испытываемому материалу. Образование микротрещин с эффектом АЭ и последующее излучение ЭМЭ после прохождения ударной волны в результате аннигиляции электрических зарядов, возникших на берегах трещин, наблюдалось только на не подвергнутых НР-образцах. Зарождение и коллапсирование трещин характеризовалось случайным (экспоненциальным) законом. Изостатическая обработка привела к увеличению плотности керамики до 98% от значения таковой в монокристалле, то есть к почти полному удалению микрополостей, которые могли служить центрами зарождения микротрещин при ударной нагрузке. Распределения энергии во временных сериях как АЭ, так и ЭМЭ, были самоподобными (степенными), которое возникает в ансамбле дислокаций при их движении.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] C. Gajdowski. Thèse pour obtenir le grade de Docteur. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, NNT: VALE0022 (2018).
- [2] M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L.M. Goldman, N. Nag. Am. Ceram. Soc. Bull. **92**, 20 (2013).
- [3] G.H. Jilbert, J.E. Field. Wear. **243**, 6 (2000).
- [4] D.S. Tsai, C.T. Wang, S.J. Yang. Mater. Manuf. Proc. **9**, 709 (1994).

- [5] Д.В. Толстикова, Е.В. Гольева, В.С. Лебанин, М.Д. Михайлов, А.А. Дунаев, В.Н. Ветров, Б.А. Игнатенков. Опт. журн. **81**, 69 (2014).
- [6] Д.В. Толстикова, М.Д. Михайлов, В.М. Смирнов. Журн. общей химии **84**, 1744, (2014).
- [7] K.A. Eftaxias, V.E. Panin, Ye.Ye. Deryugin. Tectonophys. **431**, 273 (2007).
- [8] J. Muto, H. Nagahama, T. Miura, I. Arakawa. Tectonophys. **431**, 113 (2007).
- [9] S.W. Zh. Zhao. Scripta Materialia **61**, 193 (2009).
- [10] Б.Ц. Манжиков, Л.М. Богомоллов, П.В. Ильичев, В.Н. Сычев. Геол. Геофиз. **10**, 1690 (2001).
- [11] Г.А. Малыгин. УФН, **169**, 979 (1999).

Редактор Ю.Э. Китаев