04,14

Микромеханика точечного повреждения керамик $MgAl_2O_4$ с различной технологической предысторией

© И.П. Щербаков[1], А.А. Дунаев[2], С.Б. Еронько[2], А.Г. Кадомцев[1], М.В. Нарыкова[1], А.Е. Чмель[1,¶]

[1] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
[2] Государственный оптический институтт им. С.И. Вавилова,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 13 октября 2026 г.
В окончательной редакции 19 октября 2026 г.
Принята к публикации 22 октября 2026 г.

Прозрачные экраны из алюмомагниевой шпинели устанавливаются на скоростных носителях для защиты оптических приборов от ударов пылевых частиц и атмосферных осадков. Эксперименты, направленные на изучение процесса повреждения керамики, были проведены с набором алюмомагниевой шпинели с различной технологической предысторией. ИК спектры отражения показали совершенную кристаллографическую структуру всех приготовленных материалов. В то же время морфология керамик с различным размером зерен и степенью агломерации оказала влияние на их микротвердость (H_V) — фундаментальном параметром в свете указанной области применения алюмомагниевой шпинели. Механические испытания стойкости к локализованному разрушению контролировались методам акустической эмиссии (АЭ), чувствительному к процессу образования микротрещин. Зародившиеся микротрещины несут на берегах электрические заряды; при схлопывании краев трещин после окончания ударной нагрузки возбуждается сигнал электромагнитной эмиссии (ЭМЭ). Интервал между пиками АЭ и ЭМЭ определяет время жизни трещины, который в проведенных опытах составлял от 200 для 500 μs. Для оценки выхода энергии в керамиках различной твердости были построены распределения амплитуд АЭ и ЭМЭ. Образцы $MgAl_2O_4$, синтезированные по различным технологиям, показали расхождение в плотности и твердости. Относительный вклад „сильных“ и „слабых“ импульсов в распределения коррелировал с измерением твердости по Виккерсу: чем выше было значение H_v, тем меньше регистрировалось крупных трещин. Рассмотрена специфика внесения технологической добавки LiF в состав алюмомагниевой шпинели.

Ключевые слова: керамика $MgAl_2O_4$, ударное повреждение, акустическая эмиссия, электромагнитная эмиссия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64090.10272

1. Введение

Керамики из алюмомагниевой шпинели (АМШ) являются экологически-благоприятными материалами [1], которые обладают многими привлекательными характеристиками, такими как высокая радиационная стойкость [2], химическая стабильность [3], огнеупорность [4]. Однако их наиболее востребованные черты связаны с превосходными оптическими свойствами и механическими характеристиками [5]. Сочетание исключающей лучепреломление кубической кристаллической структуры [6] и прозрачности в области от 0.3 до 6 μm с высокой механической прочностью позволяет использовать этот материал для изготовления легких, прозрачных защитных экранов для видеокамер видимой и инфракрасной областей, устанавливаемых на скоростных мобильных устройствах [7], где они испытывают ударное воздействие твердых пылевых частиц [8–10] и дождевых капель [9,11–14].

В настоящем исследовании взаимодействие экранов с частицами в воздушном потоке моделировалось повреждением поверхности образцов заостренным ударником. В работах [15,16] описаны эксперименты с ударным воздействием на образцы АМШ, которые показали зависимость прочности от особенностей их микроструктуры, связанных с технологией приготовления. Поэтому предварительно был приготовлен набор из трех образцов, синтезированных различными методами, которые поразному характеризовались твердостью и плотностью.

Формирование повреждения поверхности АМШ возбуждает акустическую [17] и электромагнитную [18] эмиссии (АЭ и ЭМЭ), которые несут информацию о микромеханических процессах при динамичном нагружении твердых тел.

В нашем случае АЭ вызывалась развитием в АМШ микротрещин при ударе заостренного бойка, который создавал локализованное механическое воздействие, характерное для условий эксплуатации изделия. ЭМЭ при разрушении твердых тел возникает при релаксации электрических зарядов, возникших на противоположных стенках закрывающихся трещин [19].

Анализ распределений энергии в регистрируемых АЭ/ЭМЭ импульсах позволил оценить степень взаимодействия между вновь образовавшимися дефектами

Параметры процесса уплотнения и физико-механические свойства образцов

Образец	Температура при уплотнении °C	Давление при уплотнении, MPa	Твердость по Виккерсу, MPa	Плотность, g/cm^3
A	1300	150	20.260	3.5461
B*	1250	110	19,217	3.5499
C*	1550	35	17.425	3,5523

Примечание. * С введением 1 wt% LiF в качестве добавки для улучшения спекания.

структурной однородности и определить преимущественный (коррелированный или случайный) характер их накопления.

Степень структурной идентичности и содержания воды в синтезированных образцах контролировалось методами ИК спектроскопии отражения и пропускания.

2. Оборудование и образцы

2.1. Оборудование

ИК спектры отражения в области структурно-чувствительных полос $400-1000\,\mathrm{cm}^{-1}$ и пропускания в частотном окне $1000-7000\,\mathrm{cm}^{-1}$ были записаны на Фурье-спектрометре InfraSpek FSM 1201. Микротвердость (H_V) образцов измерена на приборе ПМТ-3, снабженным микроскопом Axio Vert.A1 и цветной цифровой камерой Carl Zeiss Axiocam 208. Отпечатки пирамиды Виккерса производились нагрузкой 100 g (0.98 N) с экспозицией 10 s. Точность повторных измерений составляла ± 0.003 MPa. Измерения плотности образцов проводилось на аналитических весах Simadzu AUW 120 D с приставкой SMK-301. В качестве жидкости использовалась стабилизированная при 20.0° дистиллированная вода. Точность измерений составляла $\pm 0.0006\,\mathrm{g/cm}^3$.

2.2. Образцы

Существует множество методов синтеза и спекания порошков керамики АМШ для применения в различных прикладных областях [2,20–23]. В настоящей работе спекались коммерческий (A) и лабораторные (B, C) порошки, полученные следующими методами:

A. Сульфатный метод. Порошкообразный сырьевой материал $MgAl_2O_4$ был синтезирован со-осаждением раствора пары сульфатных солей с последующим прокаливанием смеси $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ при температуре 1300 °C до образования порошка АМШ.

B. Метод Печини (вариант золь-гель синтеза), в котором полимерный материал, полученный из солей металлов многоосновной кислоты и многоатомного спирта, подвергался прокаливанию при температуре 1000 °C [24]. Для снижения агломерации и спекания частиц применялась дополнительная тепловая обработка в расплаве инертной соли KCl [25].

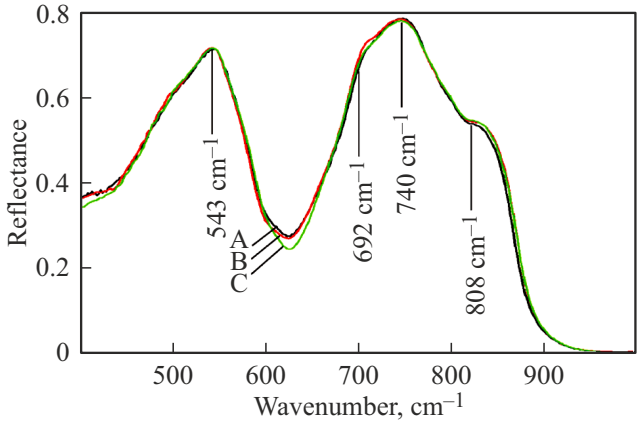


Рис. 1. ИК спектр отражения АМШ керамик.

C. Гидролиз двойного изопропилата Mg–Al. Металлы Mg и Al растворялись в спирте в присутствии активаторов (хлоридов олова и аммония). Образованная в результате гидролиза смесь гидроксидов алюминия и магния прокаливалась до образования сложного оксида.

Для увеличения плотности лабораторных образцов в порошки вводилась добавка LiF в рекомендованной [26] концентрации 1.0 %wt. Точка плавления фтористого лития, при которой LiF переходил в жидкое состояние при нагревании порошков на начальной стадии спекания, составляет 870 °C [27]. Жидкая фаза проникает в промежутки между зернами, уплотняя материал.

Образцы были приготовлены в виде дисков диаметром 30 mm и толщиной 2 mm. При измерениях плотности использованы образцы массой ~ 1.5 g. Для контроля проведенного спекания были записаны ИК спектры отражения образцов (рис. 1). В спектре АМШ имеется полоса $543\,\mathrm{cm}^{-1}$, принадлежащая валентным колебаниям групп Al–O в октаэдрах AlO_6 [20,27,28]. Её положение и интенсивность почти не зависит от технологии синтеза, что указывает на исключительную стабильность этой полосы. Присутствие в спектре полосы $543\,\mathrm{cm}^{-1}$ свидетельствует об образовании регулярных кристаллитов $MgAl_2O_4$ [28,29]. Полосы $692\,\mathrm{cm}^{-1}$ и $740\,\mathrm{cm}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям групп Al–O [30] и Mg–O [31], соответственно. Почти полное совпадение спектров на рис. 1 показывает, что кристаллы синтезированных порошков АМШ были структурно идентичны.

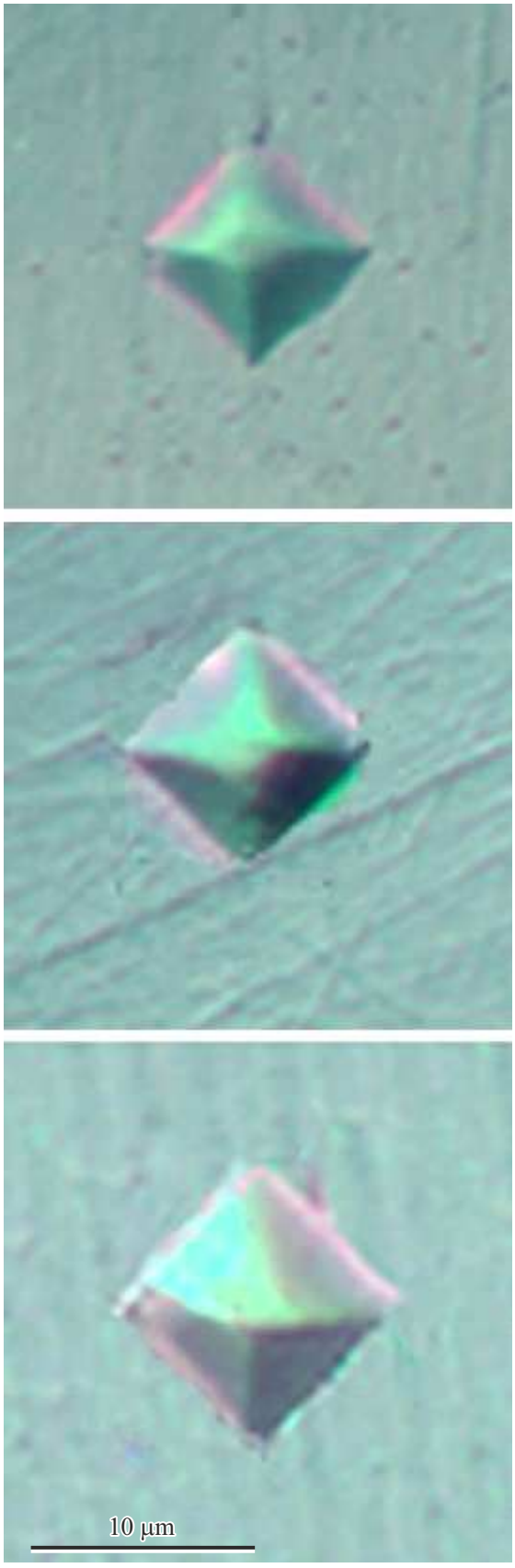


Рис. 2. Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса; (*a*) образец A, (*b*) — B, (*c*) — C.

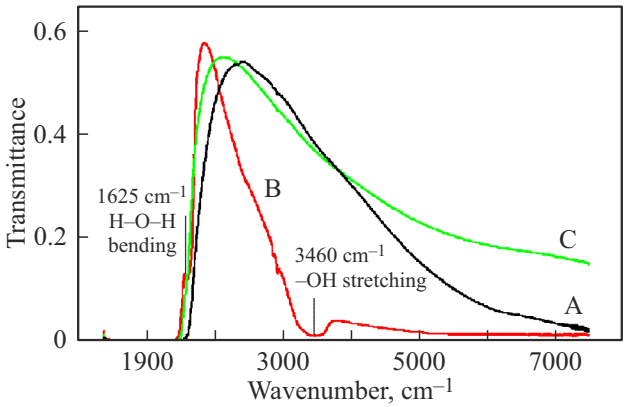


Рис. 3. Спектры пропускания АМШ в области прозрачности.

В значительной степени, эффективность защитных свойств экрана зависит от твердости материала. Керамики были уплотнены одноосным горячем прессованием. Оптимальные условия процесса уплотнения (см. таблицу) были установлены эмпирическим подбором для достижения наибольшей микротвердости каждой керамики с различной предысторией синтеза.

На рис. 2 показаны фотографии отпечатков пирамиды Виккерса, вводимой под нагрузкой 100 g в течении 10 s. Микротвердость образцов приведена в таблице.

Как упоминалось выше, введение в АМШ добавку LiF уплотняет материал, что повышает прозрачность шпинели. В нашем случае оптический эффект ввода присадки LiF на стадии горячего прессования образцов был незначительным; пропускание образцов B, C было выше, чем пропускание образца A лишь на 1–3 %. (рис. 3). Ранее предполагалось [32,33], что более высокие цифры пропускания АМШ можно получить только при горячем *изостатическом* прессовании.

2.3. Механические испытания

Локальное повреждение поверхности производилось заостренным ударником, на который падал груз. В качестве датчика АЭ на образце была закреплена мастикой пластина из высокочувствительной пьезоэлектрической керамики PZT. Диполь Герца служил детектором ЭМЭ. Эмиссия звука и электромагнитного излучения регистрировалась в частотном диапазоне 100–900 kHz течение 1 ms с временным разрешением 20 ns.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4–6 показаны временные серии импульсов АЭ и ЭМЭ, излученные при точечном ударным повреждении поверхности образцов A, B, C, соответственно. Пики активности АЭ и ЭМЭ отделены друг от друга, что соответствует их различному происхождению. Во все опытах сигнал ЭМЭ появлялся с некоторым временным лагом от сигнала АЭ.

Энергия импульсов АЭ и ЭМЭ пропорциональна квадрату их амплитуд: $E \propto A^2$. Распределения энергии во временных сериях возбужденных ударом импульсов (рис. 7) были построены в виде зависимостей $N(E > \varepsilon)$ *versus* ε, где N — число импульсов, энергия которых E выше текущего значения параметра ε (горизонтальная координата) принимает значения величин A^2 импульсов, зарегистрированных после удара; Величины N показаны на вертикальной оси графиков. Построенные распределения показали полулогарифмические зависимости:

$$\log_{10} N(E > \varepsilon) \propto -a\varepsilon, \qquad (1)$$

где a — наклон прямых отрезков. Уравнение (1) эквивалентно экспоненциальному закону Пуассона:

$$N(E > \varepsilon) \propto \exp(-a\varepsilon). \qquad (1a)$$

Экспоненциальная функция описывает статистические распределения случайных событий, происходящих независимо друг от друга. В этом случае корреляционный радиус возникшего дефекта (микротрещины) меньше, чем расстояния между потенциально слабыми местами.

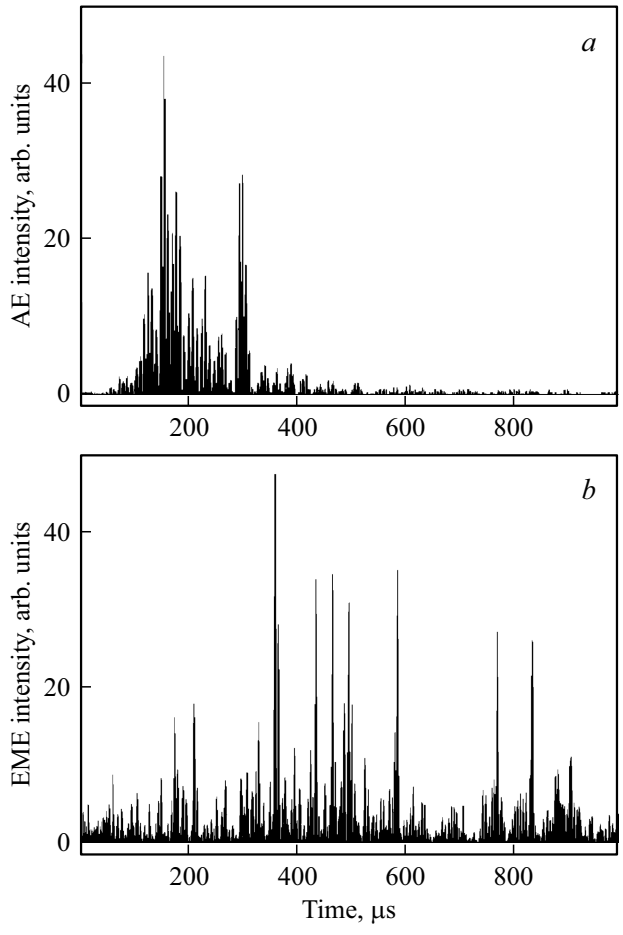


Рис. 4. Временные развертки возбужденных ударом АЭ (a) и ЭМЭ (b) по АМШ (А), синтезированной сульфатным методом.

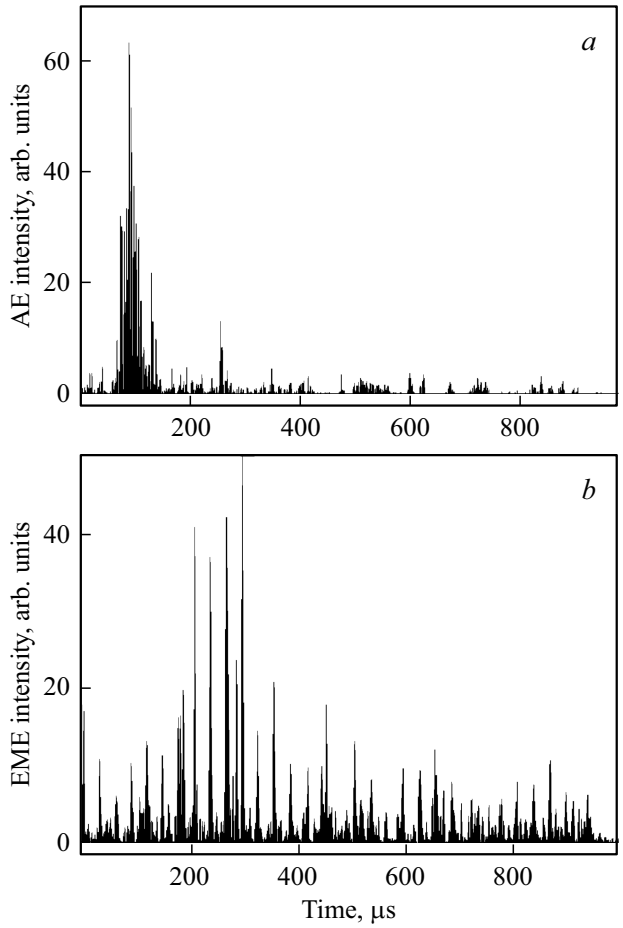


Рис. 5. Временные развертки возбужденных ударом АЭ (a) и ЭМЭ (b) по АМШ (В), синтезированной методом Печини.

Наклон прямых на рис. 7 характеризует относительный вклад „больших“ и „малых“ событий: чем меньше параметр a, тем больше вклад „сильных“ импульсов в выделенную энергию в распределении $N(E > \varepsilon)$ *versus* ε. Можно видеть, что наклон прямых как в АЭ, так и в ЭМЭ распределениях уменьшается в последовательности $\mathrm{A} \to \mathrm{B} \to \mathrm{C}$ (таблица).

Полученные распределения энергий представляют определенную информацию о микромеханике локального повреждения керамик АМШ. Зарождение трещин в нагруженном или повреждаемым твердом теле возбуждает акустический сигнал, частота которого обратно пропорциональна размеру трещины. В настоящей работе индуцированная ударом акустическая эмиссия в диапазоне несколько сотен кГц вызывалась генерацией трещин микроскопического размера, как и в работе [34]. На берегах вновь образовавшихся трещин возникают электрические заряды противоположных знаков [35,36]. После прохождения ударной волны трещины аннигилируют с излучением электромагнитных волн. Соответственно, сигнал ЭМЭ появляется после сигнала АЭ, возникшего при росте микротрещин (рис. 5–7). Интервал между пиками АЭ и ЭМЭ определяет среднее время жизни

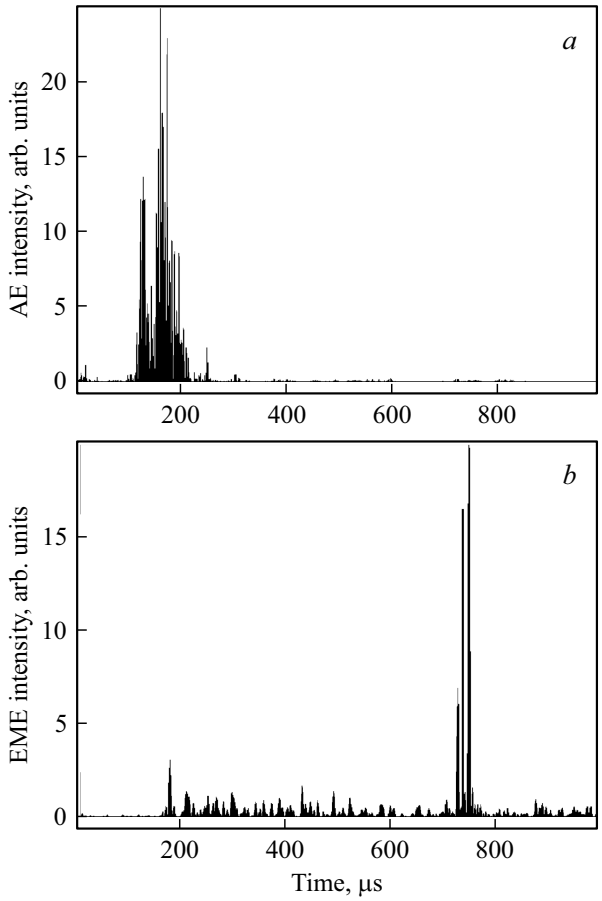


Рис. 6. Временные развертки возбужденных ударом АЭ (*a*) и ЭМЭ (*b*) по АМШ (C), синтезированной гидролизом двойного изопропилата Mg–Al.

микротрещин, которое в наших опытах составляло от 200 до 500 μs.

Параллельная регистрация появления и последующего коллапса трещин при ударном повреждении керамик АМШ, синтезированных различными методами, показало существенно различные временные паттерны их эмиссионной активности. Генерация ЭМЭ невысокой интенсивности в образцах A и B начиналась сразу после удара (рис. 5, 6) в виде „размазанных“ куполов, пик которых появлялся после окончания АЭ. Небольшое различие температур и давлений при горячем прессовании (таблица) не сильно повлияло на времена жизни микротрещин.

В то же время распределения энергии при повреждении образцов A и B (рис. 7) показали различный наклон прямых отрезков. Как упоминалось выше, чем меньше наклон, тем выше относительный вклад „сильных“ импульсов в распределение $N(E > \varepsilon)$ *versus* ε. Следовательно, выход энергии в менее твердом образце B был в большей степени обусловлен образованием крупных трещин.

Предположительное объяснение этого факта лежит в использовании присадки LiF на стадии горячего прессования образцов B и C. Введение LiF увеличивает плотность АМШ [29] и тем самым в определенной степени улучшает прозрачность керамики. Однако следует иметь в виду, что присутствие LiF ведет к формированию в АМШ дефектной фазы с примесями ионов F^- и Li^+ в кристаллической решетке [37,38].

Кроме того, накопление примесных ионов на границах зерен стимулирует замену трансграничных трещин на межграничные [39], что ослабляет межзеренное взаимодействие [36]. Ослабление границ кристаллитов ведет к снижению твердости.

Самый продолжительный период стабильности микротрещин (интервал между пиками интенсивности АЭ и ЭМЭ) хорошо выражен в развертках эмиссий в наименее твердом образце C (рис. 7), спеченном при самой высокой температуре и наименьшем давлении. Крупные, более стабильные трещины аккумулируют больше энергии, чем короткоживущие. Соответственно, вклад в распределение энергий импульсов со стороны крупных микротрещин (наклон прямых на рис. 7) был наибольшем в образце C.

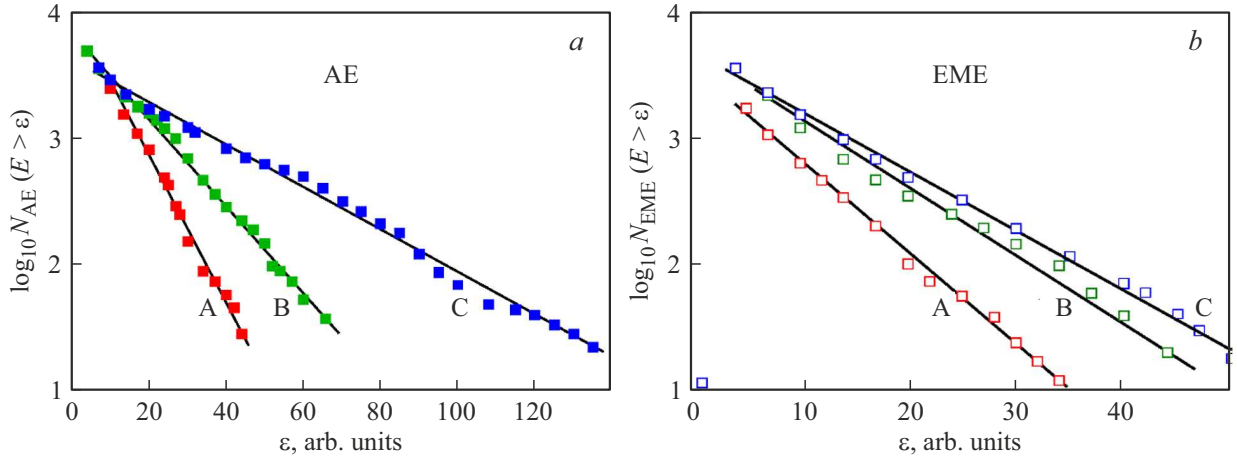


Рис. 7. Распределения энергии во временных сериях импульсов АЭ (*a*) и ЭМЭ (*b*), индуцированных ударом. Прямые линии отвечают экспоненциальному закону (уравнение (1a)). Буквенные символы идентифицируют образцы A, B, C (таблица).

4. Заключение

Основным параметром защитной эффективности экранов из АМШ является микротвердость. В представленном исследовании порошки АМШ с совершенной кристаллографической структурой, были синтезированы по трем технологическим процедурам и компактизованы в пластины при эмпирически найденных условиях для достижения наибольшей величины H_V для каждого образца.

Микромеханика образования трещин в АМШ при локализованной ударной нагрузкой исследована с помощью комбинации акустической и электромагнитной эмиссий, что позволило наблюдались зарождение и гибель микротрещин при повреждении поверхности. Построенные распределения выхода энергии в обеих эмиссионных методиках показали, что керамики с более низким параметром твердости H_V аккумулировали более крупные микротрещины, которые имели более продолжительное время жизни.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] R. Sarkar. InterCeram: Intern. Ceram. Rev. No 1, 1 (2010).
[2] F.A. Garner, G.W. Hollenberg, F.D. Hoobs, J.L. Ryan, Z. Li, C.A. Black, R.C. Bradt. J. Nucl. Mater., part B **212**–**215**, 1087 (1994). https://doi.org/10.1016/0022-3115(94)91000-6
[3] Zh. Yan, H. Wang, J. Yu. IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. **678**, 012011 (2019). https://doi.org/10.1088/1757-899X/678/1/012011
[4] W.S. Resende, R.M. Stoll, E.M.J.A. Pallone, F.N. Cunha, R.C. Bradt. MME **18**, 68 (2001). https://doi.org/10.1007/BF03402874
[5] C. Gajdowski, R. D'Elia, N. Faderl, J. Boehmler, Y. Lorgouilloux, S. Lemonnier, A. Leriche. Ceram. Intern. **48**, 18199 (2022). https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.079
[6] M. Sokol, B. Ratzker, S. Kalabukhov, M.P. Dariel, E. Galun, N. Frage. Adv. Mater., Special Issue: Mater. Res. Israel **30**, *41*, 1706283 (2018).
[7] J.W. McCauley, P. Patel. ARL, Aberdeen, USA, 82 pages (2013).
[8] M. Ramisetty, S. Sastri, U. Kashalikar, L.M. Goldman, N. Nag. Amer. Ceram. Soc. Bull. **92**, 20 (2013).
[9] G.H. Jilbert, J.E. Field. Wear. **243**, 6 (2000).
[10] R.H. Telling, G.H. Jilbert, J.E. Field. Window and Dome Technologies and Materials Proceedings. Orlando, USA. **360**, 56 (1997). https://doi.org/10.1117/12.277065
[11] T. Peterson T. Multiple water drops impact damage in layered infrared transparent materials. In: Adler WF (ed.). Erosion: prevention and useful applications. ASTM Special Technical Publication 664. Baltimore, 279 (1979). https://doi:10.1520/STP35805S
[12] R.S. Kumar, P. Biswas, R. Johnson, Y.R. Mahajan. Transparent ceramics for ballistic armor applications. In: Mahajan YR, Johnson R. (eds). Handbook of Advanced Ceramics and Composites. Springer, 435 (2020).
[13] K.K. Haller, Y. Ventikos, D. Poulikakosa, P. Monkewitz. J. Appl. Phys. **92**, *5*, 2821 (2002).
[14] W.F. Adler, J.C. Botke, T.W. James. Techn. Report AFMLTR 4151 (1979).
[15] Kimberly J., Ramesh K.T. In: Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications (Eds J.W. McCauley and P. Patel). ARL. Dresden, Germany. 2013. p. 51.
[16] Strassburger E., Hunzinger M., Bauer S. In: Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications (Eds J.W. McCauley and P. Patel). ARL. Dresden, Germany. 2013. p. 66.
[17] N.H. Faisal, R. Ahmed, R.L. Reuben. Intern. Mater. Rev. 2011. 56. 2 98.
[18] A.J. Marchenko. Mar. Sci. Eng. 2025, **13** (12), 2352; https://doi.org/10.3390/jmse13122352]
[19] И.П. Щербаков, Е.В. Афанасьева, А.А. Дунаев, С.Б. Еронько, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, А.Е. Чмель. ФТТ **64**, 509 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53097.377 [I.P. Shcherbakov, E.V. Afanaseva, A.A. Dunaev, S.B. Eronko, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova, A.E. Chmel. Phys. Solid State **64**, 10 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.10.54239.377]
[20] I. Ganesh. Intern. Mater. Rev. **58**, 63 (2013).
[21] M. Mouyane, B. Jaber, B. Badis, J.G. Noudem, J. Bernard, D.J. Houivet. Intern. J. Appl. Ceram. Technol. **16**, 1138 (2019).
[22] N. Obradović, W.G. Fahrenholtz, S. Filipović1, C. Corlett, P. Đorđević1, J. Rogan, P.J. Vulić, V. Buljak, V. Pavlović. Sci. Sinter. **51**, 363 (2019).
[23] М.О. Сенина, Д.О. Лемешев, В.А. Колесников. Стекло и керамика. **10**, 19 (2017).
[24] S.A. Hassanzadeh-Tabrizi. Adv. Powder Technol., **23**, *3*, 324 (2012)].
[25] I.E. Kolesnikov, E.V. Golyeva, E.V. Borisov, E.Yu. Kolesnikov, E. Lähderanta, A.V. Kurochkin, M.D. Mikhailov. J Rare Earths. **37**, 806 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.10.019
[26] K. Rozenburg, I.E. Reimanis, H.-J. Kleebe, R. Cook. J. Amer. Ceram. Soc. **91**, 444 (2008). https://doi:10.1111/j.1551-2916.2007.02185.x
[27] L. Guo, Y. Zhao, S. Xu, H. Shi, A. Zheng, Y. Ma. J. Ceram. Sci. Technol. **13**, 113 (2022). https://doi.org/10.4416/JCST2022-00007
[28] S.M. Ahmad, T. Hussain, R. Ahmad, J. Siddiqui, D. Ali. Mater. Res. Express. **5**, 016415 (2018). https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa828
[29] S.V. Zito, E.F. Irassar, V.F. Rahhal. Recycling **8**, 54 (2023). https://doi.org/10.3390/recycling8040054
[30] L.Zh. Pei, W.Y. Yin, J.F. Wang, J. Chen, Ch.G. Fan, Q.F. Zhang. Mater Res. **13**, 339 (2010). https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300010
[31] A.E. Lavat, V.C. Grasseli. Adv. Technol. Mater. & Mater. process J. **9**, 103-8 (2007).
[32] M.Y. Nassar, I.S. Ahmed, I. Samir. Spectrochim. Acta. Part A **131**, 329 (2014). https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.04.040

[33] P. Zhang, L. Peng, Yi. Sun, J. Wang, Zh. Wang, Sh. Wang, J. Zhang. J. Alloys Compd. **646**, 833 (2015). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.275
[34] K. Drdlikova, R. Klement, D. Rychnovsky, K. Maca, D. Drdlik. J. Eur. Ceram. Soc. **44**, *9*, 5440 (2024). https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.11.038
[35] A. Keshtgar, M. Modarres. Chem. Eng. Trans. **33**, 547 (2013). https://doi.org/10.3303/CET1333092
[36] K. Eftaxias, V.E. Panin, Ye.Ye. Deryugin. Tectonophys. **431**, 273 (2007).
[36] A. Goldstein, J. Raethel, M. Katz, M. Berlin, E. Galun. J. Eur. Ceram. Soc. **36**, 1731 (2016). https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.001
[37] M. Rubat du Merac, I.E. Reimanis, Ch., H.-J. Kleebe, M.M. Müller. Intern. J. Appl. Ceram. Technol. **10**, 33 (2013). https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2012.02828.x
[38] I.E. Reimanis, H.J. Kleebe. Int. J. Mater. Res. **98**, 1273 (2007).
[39] С.С. Балабанов, А.В. Беляев, А.В. Новикова, Д.А. Пермин, Е.Е. Ростокина, Р.П. Явецкий. Неорг. Матер., **54**, *10*, 1105 (2018). https://doi.org/0.1134/S0002337X18100020 [S.S. Balabanov, A.V. Belyaev, A.V. Novikova, D.A. Permin, E.Ye. Rostokina, R.P. Yavetskiy. Inorg. Mater. **54**, 1045 (2018). https://doi.org10.1134/S0020168518100023]

Редактор А.Н. Смирнов