

## Особенности инициации ударного разрушения в керамике SiO<sub>2</sub>

© Р.И. Мамалимов, А.Б. Синани, А.Е. Чмель, И.П. Щербаков

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

(Поступило в Редакцию 5 февраля 2013 г.)

Представлены результаты высокоскоростной регистрации фраттолюминесценции (ФЛ) и акустической эмиссии (АЭ) при ударном разрушении поверхности кварцевой керамики. ФЛ возникает в результате разрыва ковалентных связей, а источником АЭ являются растущие микроскопические и более крупные трещины. Измерения проведены на образцах, отобранных после каждого этапа термической обработки изделия: после сушки при 100°C, после спекания при 1190°C, после пламенной обработки поверхности. После каждого температурного цикла измерена твердость материала и с помощью ИК-спектроскопии отражения оценена связность силикатной сетки стекла. По интенсивности ФЛ и АЭ определена энергия, высвобождаемая при образовании повреждения. Показано, что во всех образцах распределение энергии в зарегистрированных после удара сигналах ФЛ подчиняется степенному закону, характерному для кооперативных явлений в неравновесных процессах. Это свидетельствует о коррелированном развитии разрушения материала на наноструктурном уровне. В сериях сигналов АЭ степенное распределение энергии обнаружено только в спеченной, но не остеклованной керамике.

### Введение

Разрушение твердых тел при определенных условиях проявляет себя как самоорганизованный процесс, в результате которого формируются пространственные фрактальные структуры, такие как самоподобный профиль деформированной поверхности [1,2] или распределение фрагментов разрушенного тела по размерам [3,4]. Кроме того, динамика разрушения обладает масштабной инвариантностью [5], при которой распределение энергии, выделяемой в отдельных актах (событиях) разрушения, не зависит от их масштаба, что проявляется в степенной зависимости числа событий от энергии

$$N(E > E') \propto E'^b. \quad (1)$$

Здесь  $N(E > E')$  — число событий, при которых величина выделенной энергии превышает некоторый порог  $E'$ ,  $b$  — постоянная. Степенной закон (1) указывает на самоподобие процесса, поскольку функция  $N(E)$  является решением уравнения масштабной инвариантности

$$N(\lambda E) = \lambda^{-b} N(E), \quad (2)$$

где  $\lambda$  — масштабный фактор.

После открытия Мандельбротом фракталов универсальность соотношения (1) для процессов разрушения была подтверждена в многочисленных экспериментах, степенной закон адекватен фрактальному распределению параметров статистической системы [6]. Энергетическая инвариантность обусловлена неравновесным характером процессов в нагруженном твердом теле как открытой термодинамической системе. В отличие от закрытых систем, где локальные возмущения затухают по экспоненциальному закону, в неравновесных условиях воздействие на окружающую среду отдельного события

(например, образования дефекта) снижается по степенному закону и соответственно распространяется на расстояния, значительно превышающие размер дефекта. Дальнейшее действие такого рода ведет к коррелированному поведению системы дефектов, в частности, возникновению самоподобных (в смысле уравнения (2)) структур.

Таким образом, для деформируемого твердого тела характерны следующие свойства.

1. Неравновесное состояние благодаря притоку энергии извне.
2. Коррелированное развитие процесса разрушения (эффект дальнего действия).
3. Иерархический характер накопления повреждений (в неоднородных материалах).
4. Необратимость событий разрушения.

Кроме того, для самоорганизованного развития разрушения (от несвязанных дефектов к фрактальному порядку) процесс должен быть статистически представительным, т.е. повреждения должны иметь множественный характер. Это возможно в том случае, когда размер отдельного повреждения сравним с характерным размером структурной неоднородности материала на данном масштабном уровне. Поэтому явления самоорганизации на микроскопическом уровне хорошо проявляются при разрушении гетерогенных материалов, например, композитов [7], горных пород [8] и даже простой бумаги [9].

В высокооднородных материалах, таких как неорганические стекла, уровень гетерогенности лежит в наноструктурном диапазоне. На этом уровне происходит инициация разрушения, что подтверждается, в частности, зависимостью прочности стекла от строения стеклообразующей сетки [10,11]. Поэтому можно полагать, что при образовании первичных дефектов в стекле могут иметь место кооперативные эффекты, характерные для неравновесных термодинамических систем.

Множественность событий лежит в основе коррелированного течения процесса, однако неоднородность строения твердого тела не всегда будет приводить к коррелированному разрушению, если материал не обладает достаточной связностью, например при высокой степени перколяции. Насколько нам известно, этот аспект самоорганизации при критической деформации твердых тел до настоящего времени систематически не изучался, хотя имеются некоторые свидетельства наличия этой проблемы [12].

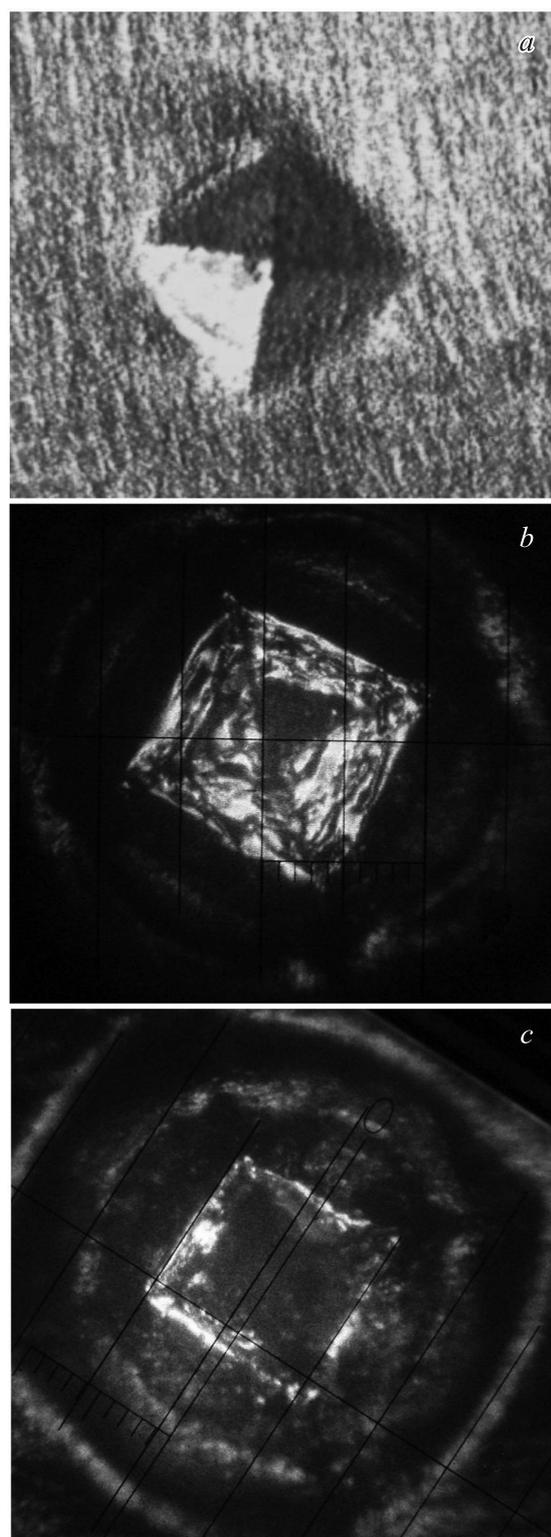
В настоящей работе представлены результаты исследования кооперативных эффектов при зарождении и развитии повреждений при ударном разрушении кварцевых керамик с различными физико-механическими свойствами, в том числе с различной связностью материала на наноструктурном и микроскопическом уровнях. Регистрировались серии импульсов эмиссии фотонов флуоресценции (ФЛ) и акустической эмиссии (АЭ). Интенсивность (квадрат амплитуды) эмиссии пропорциональна энергии, выделяемой при соответственно перестройке электронной конфигурации в результате разрыва химической связи и при зарождении/распространении микроскопических и более крупных трещин. На основе временных рядов импульсов эмиссий света и звука, записанных с разрешением 10 ns, были построены распределения по энергиям сигналов, генерируемых при возникновении первичных дефектов и трещин. Статистическая обработка распределений позволила оценить степень корреляции процессов, происходящих на существенно различных масштабных уровнях.

Степень связности стеклообразующей сетки (наноструктурный уровень) контролировалась с помощью ИК-спектроскопии. Связность частиц в образцах керамики (микроскопический уровень) оценивалась с помощью измерений твердости образцов, которая определяется в основном перемичками между частицами [13].

## 1. Образцы

Объект измерений — керамический материал керсил — производится шликерным литьем мелкодисперсного плавленного кварца. Заготовка подвергается 3-стадийной тепловой обработке: сушка при температуре 100°C, спекание при температуре вблизи температуры стеклования  $\text{SiO}_2$  ( $T_g = 1190^\circ\text{C}$ ), обработка в пламени кислородно-водородной горелки для защиты готового изделия от проникновения влаги (пористость объема составляет 5–15%) [14]. В результате изделия из кварцевой керамики имеют неоднородное строение — остеклованную поверхность и объем, состоящий из спеченных частиц. В наших экспериментах образцами служили пластины толщиной 10–12 mm, отобранные после каждой стадии термообработки.

Измерения твердости проводились с наложением на испытываемую поверхность алюминиевой фольги, на которой после внедрения пирамиды Виккерса остается слепок отпечатка даже при повреждении образца во



**Рис. 1.** Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на фольге после сушки (а), спекания (б) и пламенной обработки (с) образцов.

время извлечения пирамиды. Эта техника позволяет определять твердость хрупких материалов, в частности керамик при больших давлениях (до 300 N [15]). При-

Твердость образцов кварцевой керамики

Обработка заготовки	Твердость по Виккерсу*, GPa
Сушка при 100°C	0.29 ± 0.02
Спекание при 1190°C	4.6 ± 0.6
Пламенная обработка	8 ± 1

Примечание. \* Нагрузка на индентор 98 N.

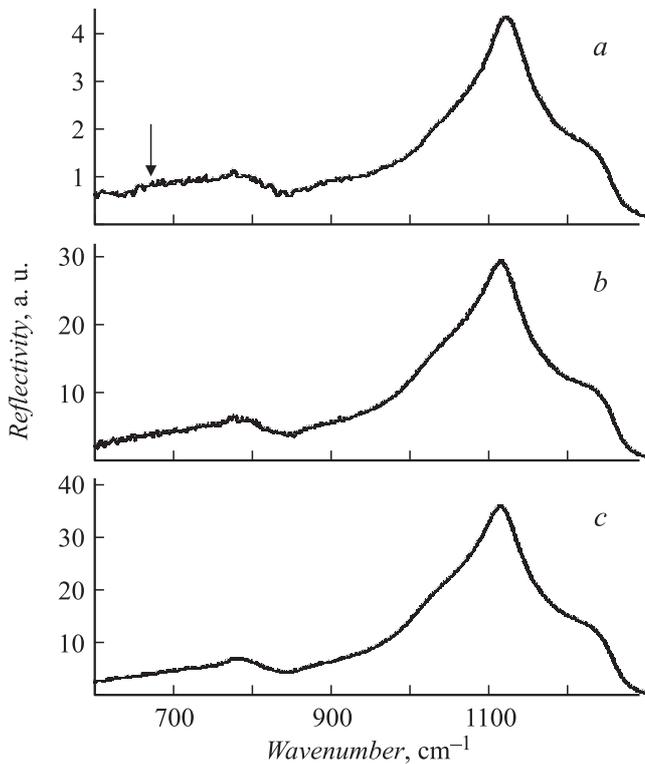


Рис. 2. Спектры отражения кварцевой керамики в области 600–1300 см<sup>-1</sup> после сушки заготовки (а), спекания (b) и пламенной обработки поверхности изделия (с). Спектры записаны на ИК фурье-спектрометре IR Prestige-21, угол падения 10°.

менение традиционной техники, при которой пирамида внедрялась непосредственно в материал при небольшом давлении, показало очень большой разброс значений из-за нестабильности отпечатков после удаления индентора.

Фотографии отпечатков пирамиды Виккерса на фольге после сушки, спекания и пламенной обработки образцов показаны на рис. 1. Как можно видеть в таблице, твердость полуфабриката керамики, не прошедшего высокотемпературное спекание, оказалась более чем на порядок величины ниже, чем твердость спеченного и стеклообразного материалов. Это указывает на очень низкую прочность перемычек между частицами SiO<sub>2</sub>, связанных лишь когезионными силами. Твердость остеклованного слоя составила 7.6 ± 2.5 GPa, что близко к литературным данным по твердости кварцевого стекла [16].

Можно было ожидать, что каждый этап термической обработки вызывает изменения не только в микроскопическом строении материала, но также модифицирует стеклообразующую сетку SiO<sub>2</sub>. Действительно, вследствие гидролитических реакций в водной суспензии в первичном материале образуются концевые группы SiOH. Их присутствие снижает связность силикатной сетки, что может оказывать влияние на поведение материала при деформировании образца. Для выявления указанных структурных дефектов на различных стадиях термической обработки были записаны ИК фурье-спектры отражения каждого образца.

Спектры представлены на рис. 2. Особенностью спектра образца, не прошедшего высокотемпературную обработку, является присутствие полосы 670 см<sup>-1</sup>. В области 600–700 см<sup>-1</sup> лежат полосы отражения, принадлежащие группам из атома кремния с немостиковыми связями Si–O [17], например, Si–OH. Эта полоса никогда не проявляется в монолитном кварцевом стекле. Можно видеть, что после спекания интенсивность полосы 670 см<sup>-1</sup> заметно уменьшается, и она полностью отсутствует в остеклованном слое (рис. 2, c). Следовательно, использованные образцы заметно различаются по связности силикатной сетки.

## 2. Экспериментальная установка

Ударное повреждение поверхности проводилось на установке, схема которой показана на рис. 3. Локализованное разрушение производилось ударом груза, падающего с высоты 10 см на стальной боек, установленный на поверхности образца. Наведенная ударом люминесценция с боковой поверхности образца собиралась кварцевой линзой и направлялась на вход фотоумножителя ФЭУ-136. В спектре люминесценции

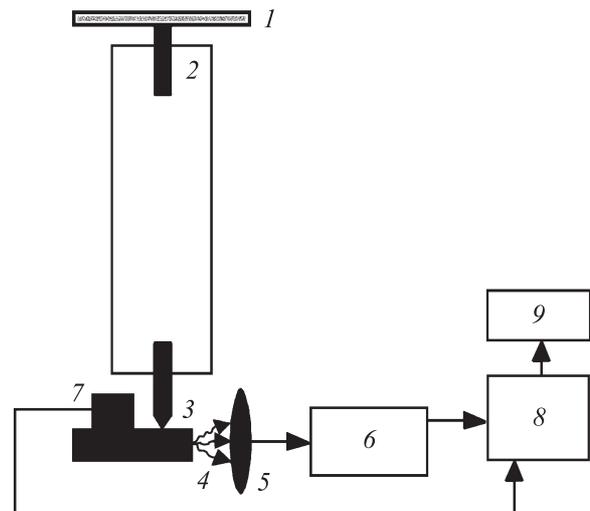
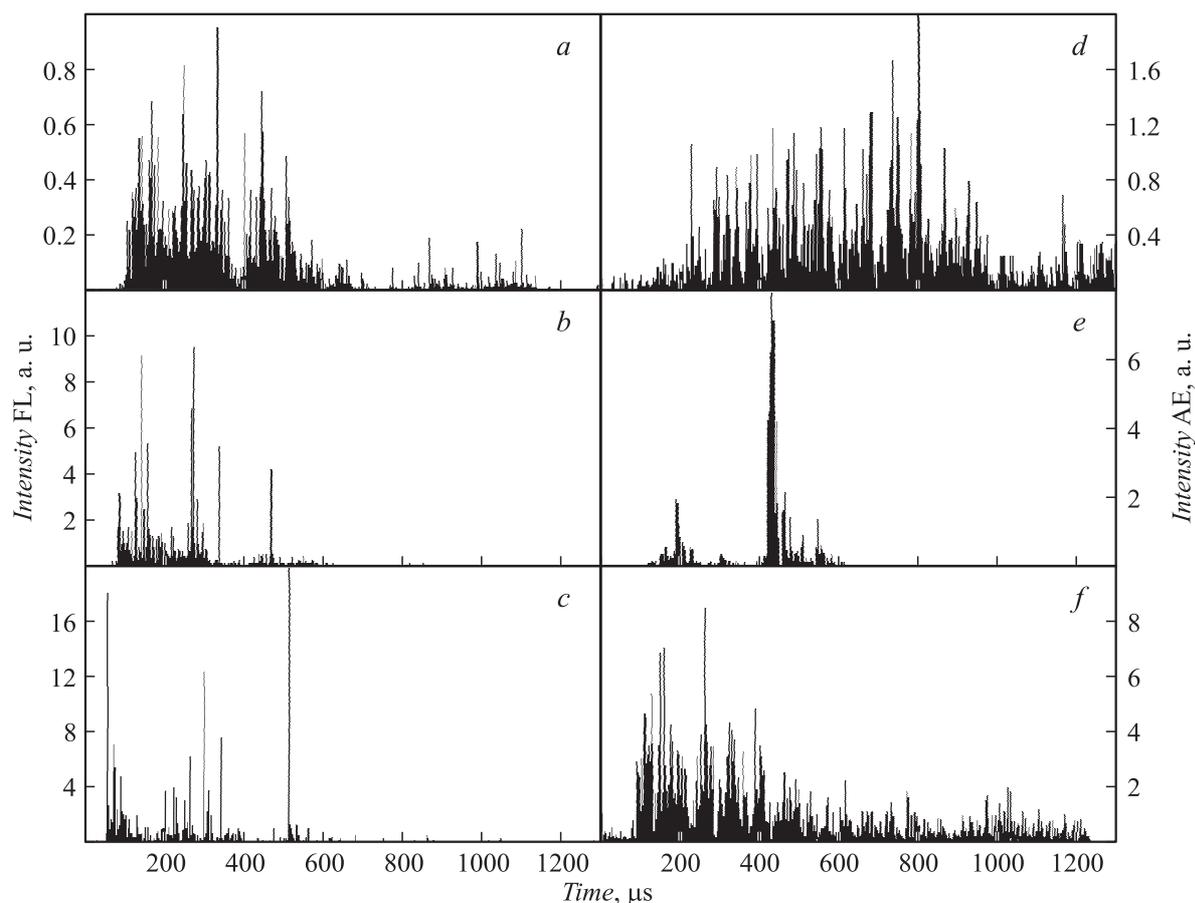


Рис. 3. Схема установки для регистрации АЭ и ФЛ при ударном разрушении: 1 — электромагнит, 2 — груз, 3 — боек, 4 — образец, 5 — кварцевая линза, 6 — ФЭУ, 7 — пьезоэлемент, 8 — АЦП, 9 — ПК.



**Рис. 4.** Временные развертки интенсивности сигналов ФЛ (*a-c*) и АЭ (*d-f*) из образцов, подвергнутых сушке (*a, d*), спеканию (*b, e*) и пламенной обработке (*c, f*).

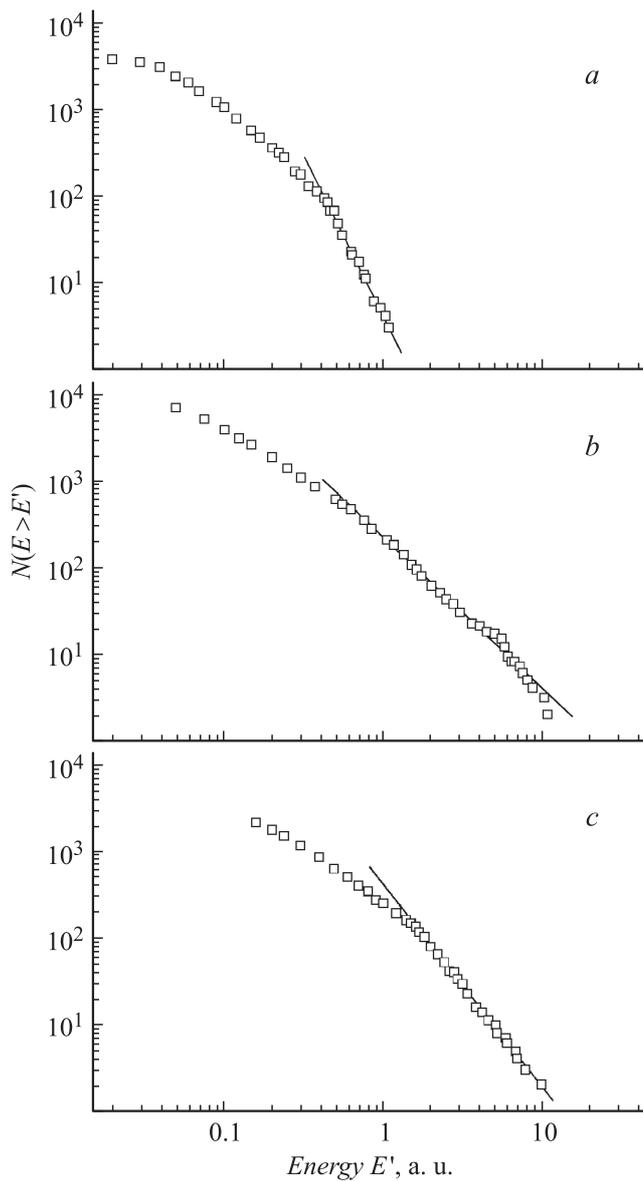
наблюдалась полоса 1.9 eV, отвечающая разрыву химических связей Si–O [18]. Для регистрации АЭ на расстоянии 3 mm от бойка с помощью парафиновой мастики закреплялась квадратная (4 × 4 mm) пластина из пьезокерамики. Сигналы АЭ и ФЛ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя. Система регистрации запускалась в момент касания грузом бойка. Напряжение на выходе преобразователя записывалось в память компьютера с шагом 10 ns при максимальной продолжительности сбора сигналов 1.3 ms. Предельная частота регистрируемых сигналов составляла 100 MGz. Записанные сигналы АЭ подвергались низкочастотной дискриминации на уровне 50 kHz, чтобы отделить вклад паразитных колебаний элементов экспериментальной установки.

### 3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 показаны временные ряды сигналов ФЛ и АЭ, генерируемые ударом по поверхности образцов. Отсчет времени производился от момента касания бойка грузом. Начало полезного сигнала запаздывает примерно на 30–70 μs из-за прохождения упругой волны через боек и образец до регистрирующего устройства.

Интенсивность сигналов обоих типов из полуфабриката керамики, не прошедшего высокотемпературную обработку, на порядок величины ниже, чем из спеченного или стеклообразного материалов. Очевидно, что в полуфабрикate, в котором частицы связаны когезионными силами, генерация ФЛ и АЭ в деформируемом материале происходит только в результате трения частиц между собой. В спеченной керамике эмиссия как звука, так и света происходит преимущественно при разрушении стеклообразных перемычек между частицами. Поэтому интенсивность люминесценции из неспеченного материала (рис. 4, *a*) оказалась на порядок величины меньше, чем из прокаленной керамики (рис. 4, *b*). Однако, несмотря на различие в интенсивности, все серии сигналов ФЛ имеют одинаковый характер — они состоят из нескольких интенсивных вспышек, разделенных периодами „затишья“.

В отличие от люминесценции все три акустические серии обладают индивидуальными чертами. Интенсивность АЭ из образца, прогретого только до 100°C, достигает максимума после ~ 700 μs — гораздо позже, чем из образцов, прошедших высокотемпературную обработку. Это вызвано тем, что скорость упругих волн в среде из связанных когезионными силами частиц может быть в

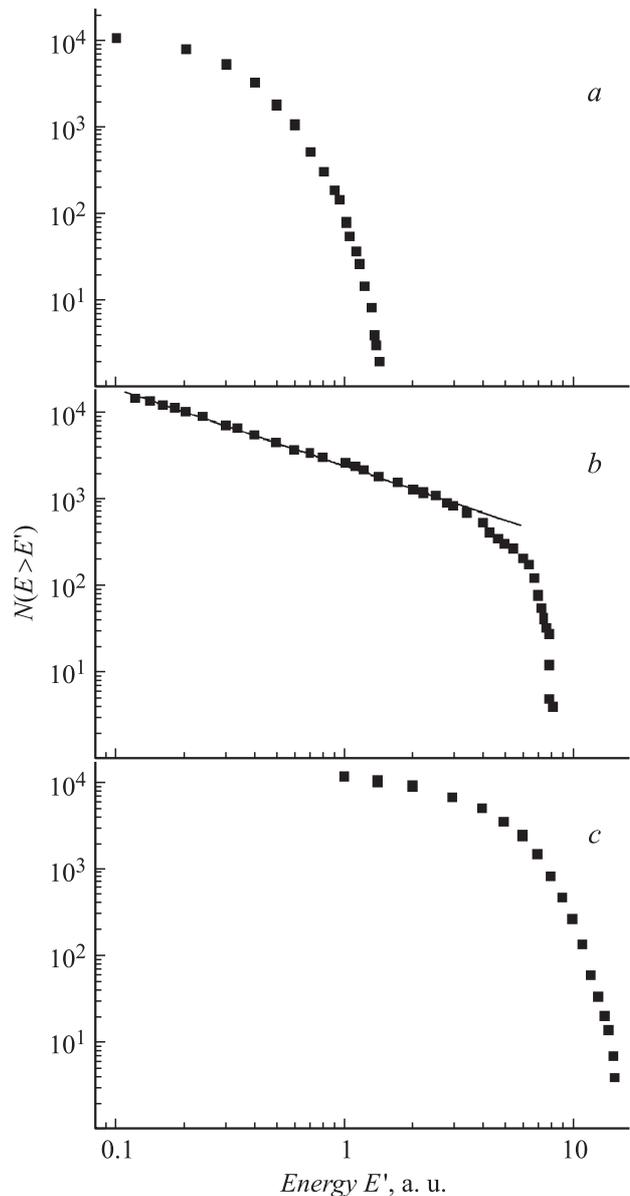


**Рис. 5.** Распределения сигналов ФЛ по энергии после сушки (a), спекания (b) и пламенной обработки (c) образцов.

несколько раз меньше, чем в спеченном материале (например, скорость звука в минерале песчанике примерно в 2 раза ниже, чем в стекле). Временная развертка сигналов АЭ из спеченного образца имеет узкий доминирующий пик в области 450 μs (а продолжительность серии всего ~ 600 μs), за пределами которого интенсивность эмиссии на порядок величины ниже, чем в вершине пика. Такой характер выделения энергии ранее наблюдался при разрушении высокогетерогенных горных пород [19]. Наконец, при повреждении остеклованной поверхности АЭ достигала максимума примерно через 200–300 μs после удара и затем постепенно затухала.

Энергия, высвобождаемая при разрыве межатомных связей и образовании трещин, пропорциональна интенсивности соответственно света и звука. На рис. 5 в двойных логарифмических координатах приведены зави-

симости  $N(E > E')$  от  $E'$ , рассчитанные из временных рядов сигналов ФЛ. Особенностью ФЛ-распределений всех образцов являются лог-линейные участки, отвечающие степенной зависимости (1), т. е. свидетельствующие о коррелированном процессе разрушения. Наиболее протяженный лог-линейный отрезок получен для спеченного, но не остеклованного образца. Этот же образец имеет наименьший наклон прямого участка. Наклон характеризует вклад больших и малых событий в суммарный процесс накопления повреждений (чем меньше наклон, тем больше событий с высоким выделением энергии). Относительное число больших событий возрастает по мере увеличения связности силикатной сетки в результате дегидратации материала при термической обработке (см. также рис. 2). Стоит также отметить, что степенной закон для распределения энергии выполняется только



**Рис. 6.** Распределения сигналов АЭ по энергии. Обозначения как на рис. 5.

для наиболее сильных импульсов ФЛ, т.е. для событий, имеющих наибольший радиус корреляции.

Ранее в опытах с атомным силовым микроскопом [20] и методом компьютерного моделирования [21] было показано, что минимальный размер стабильных нарушений сплошности в кварцевом стекле составляет несколько десятков нанометров, что в терминах иерархических моделей разрушения отвечает промежуточному (мезомасштабному [22,23]) уровню между атомным и микроскопическим строениями твердого тела. Кроме того, наноструктурные полости в подвергнутом механическому воздействию стекле проявляют фрактальную геометрию [24], указывающую на наличие тенденции к самоорганизации при формировании мезомасштабного дефекта. Найденные в настоящей работе самоподобные распределения энергии при образовании первичных дефектов находятся в согласии с этими данными.

Распределения энергии в импульсах АЭ показаны на рис. 6. Можно видеть, что коррелированное формирование трещин проявилось только в спеченной неостеклованной керамике. Причем в отличие от ФЛ-распределения в этом образце (рис. 5, *b*), лог-линейная зависимость  $\lg N(E > E') \propto \lg E'$  проявилась только для относительно слабых событий, не дающих вклада в основной пик эмиссии, лежащей в области 450 ns (рис. 4, *c*). Такое распределение возникает в гетерогенных материалах, в которых развитие ограниченного числа крупных трещин или макроскопического откола (пик АЭ) сопровождается образованием множества микротрещин [8]. Лог-линейный участок в распределении энергии указывает на коррелированный характер последнего процесса в спеченной керамике. Крупные трещины распространяются независимо друг от друга.

Кооперативных явлений в событиях разрушения лабораторного масштаба (данные АЭ) не наблюдается ни в „сыром“ материале (рис. 6, *a*), ни на остеклованной поверхности готового изделия (рис. 6, *c*). В первом случае это вызвано низкой связностью частиц, при которой разрыв отдельных когезионных связей не вызывает существенного локального перераспределения напряжений и не оказывает влияния на развитие повреждений в окружающем пространстве. В монолитном слое остеклованного образца происходит хрупкое разрушение, при котором отсутствует множественное накопление локальных дефектов, которое наблюдалось до пламенной обработки.

## Заключение

На уровне структурной неоднородности стекла образование первичных (наноструктурных) повреждений при ударном разрушении кварцевой керамики имеет черты самоорганизующегося процесса, характерного для открытых неравновесных термодинамических систем. Количественные параметры, такие как соотношение

больших и малых событий или число событий, вовлеченных в коррелированное поведение, зависят от физико-механических свойств материала, определяющих его связность. Что касается возникновения микротрещин и более крупных повреждений, то условием развития кооперативных эффектов является микроскопическая неоднородность материала при его достаточно высокой связности. Это условие хорошо выполняется в спеченной кварцевой керамике и, можно полагать, в других керамических материалах с зернистым строением, обеспечивающим множественность зарождения микроскопических повреждений в деформируемом теле.

## Список литературы

- [1] Bonamy D., Ponson L., Prades S., Bouchaud E., Guillot C. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 135904 (1-4).
- [2] Горобей Н.Н., Лукьяненко А.С., Чмель А.Е. // ЖЭТФ. 2005. Т. 128. Вып. 3. С. 544–548.
- [3] Давыдова М.М. // Физ. мезомех. 2008. Т. 11. Вып. 5. С. 77–82.
- [4] Sator N., Hietala H. // Intern. J. Fracture. 2010. Vol. 163. N 1–2. P. 101–108.
- [5] Баланкин А.С. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. Вып. 11. С. 9–13.
- [6] Mandelbrot B.B. // Intern. J. Fracture. 2006. Vol. 138. P. 13–17.
- [7] Севостьянова И.Н., Кульков С.Н. // ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 81–86.
- [8] Щербаков И.П., Куксенко В.С., Чмель А.Е. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. Вып. 5. С. 410–413.
- [9] Salminen L.I., Tolvanen A.I., Alava M.J. // Phys. Rev. Lett. 2002. Vol. 89. P. 185503 (1–4).
- [10] Песина Т.И., Романенко Л.В., Пух В.П., Новак И.И. // ФХС. 1981. Т. 7. Вып. 1. С. 68–72.
- [11] Пух В.П., Байкова Л.Г., Кириенко М.Ф., Тихонова Л.В., Казанникова Т.П., Синани А.Б. // ФТТ. 2005. Т. 47. Вып. 5. С. 850–855.
- [12] Чмель А.Е., Семенов А.Д., Смирнов А.Н., Шашкин В.С. // ФТТ. 1999. Т. 41. Вып. 6. С. 1030–1034.
- [13] Слуцкер А.И., Синани А.Б., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Орданьян С.С. // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 12. С. 59–63.
- [14] Викулин В.В., Шкарупа И.Л., Иткин С.М., Бородай Ф.Я. Патент RU2385850. 2008.
- [15] Синани А.Б. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 19. С. 48–51.
- [16] Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Т.1. Л.: Наука, 1973. С. 109–110.
- [17] Gaskell P.H., Johnson D.W. // J. Non-Cryst. Sol. 1976. Vol. 20. N 2. P. 171–191.
- [18] Kawaguchi Y. // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 9224–9228.
- [19] Щербаков И.П., Куксенко В.С., Чмель А.Е. // Геол. геофиз. 2013. Т. 54. Вып. 2. С. 302–308.

- [20] Bonamy D., Prades S., Roundtree C.L., Ponson L., Dalmas D., Bouchaud E., Ravi-Chandar K., Guillot C. // Int. J. Fracture. 2006. Vol. 140 . P. 3–14.
- [21] Roundtree C.L., Kalia R.K., Lidorikis E., Nakano A., Van Brutzel L., Vashishta P. // Annu. Rev. Mater. Res. 2002. Vol. 32. P. 377–400.
- [22] Панин В.Е., Егорушкин В.Е. // Физ. мезомех. 2009. Т. 12. Вып. 4. С. 7–26.
- [23] Макаров П.В. // Физ. мезомех. 2010. Т. 13. Вып. 5. С. 97–112.
- [24] Chmel A., Shashkin V.S. // Europhys. Lett. 2001. Vol. 55. P. 235–238.