НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 4, с. 442–448

УДК 666:546.06:539.4

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ КЕРАМИКИ $MgAl_2O_4$ ОКСИДОМ ХРОМА НА ХАРАКТЕР МИКРОПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ ТОЧЕЧНОМ УДАРЕ

© 2021 г. Е. В. Гольева[1, 2], А. А. Дунаев[2], А. Е. Чмель[3, *], И. П. Щербаков[3]

[1]Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

[2]Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, ул. Бабушкина, 36, корп. 1, Санкт-Петербург, 192171 Россия

[3]Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chmel@mail.ioffe.ru

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.
После доработки 01.11.2020 г.
Принята к публикации 05.11.2020 г.

Накопление микротрещин при точечном ударном повреждении керамики $MgAl_2O_4$, легированной ионами Cr^{3+}, исследовано методом акустической эмиссии. Показано, что максимальная длина трещин в образцах с более высокой концентрацией хрома ниже, чем в образцах с меньшей степенью легирования. Дополнительное (к ионам Cr^{3+}) легирование LiF, напротив, снижает эффект уменьшения размера микротрещин, вызываемый оксидом хрома.

Ключевые слова: шпинель, $MgAl_2O_4$, легирование, ударное разрушение, акустическая эмиссия, микротрещины, оптическая керамика

DOI: 10.31857/S0002337X21030052

ВВЕДЕНИЕ

Керамика из алюмомагниевой шпинели (**АМШ**) является синтетическим материалом с кубической структурой, которая обладает исключительными химическими, механическими и оптическими свойствами: высокой прочностью, износостойкостью на истирание, устойчивостью к аэродинамическому удару при переходе к сверхзвуковой скорости. Поэтому она находит применение для изготовления индивидуальных средств защиты людей и оборудования от точечных механических воздействий. Также, благодаря прозрачности в спектральной области 0.2–5.5 мкм, керамики АМШ применяются для создания защитных экранов оптических приборов на летательных аппаратах [1, 2], где они подвергаются ударам твердых пылевых частиц и атмосферных осадков. Благодаря кубической кристаллической структуре АМШ, для которой коэффициенты преломления по всем оптическим осям равны (среда является изотропной), исключается доля рассеянного света, связанная с эффектом двулучепреломления, который наблюдается в анизотропных средах.

В настоящей работе методом акустической эмиссии (**АЭ**) исследован процесс зарождения и развития микротрещин в АМШ при ударе падающего груза на установленный на образец заостренный боек, т.е. имитировалось точечное механическое воздействие в типичных условиях эксплуатации.

Ранее при механических испытаниях керамик $MgAl_2O_4$ была показана независимость их компрессионной прочности от размера микрокристаллитов (в пределах 0.6–1.6 мкм) [3], но наблюдалась сильная зависимость прочности от степени агломерации АМШ [4]. В баллистических испытаниях была установлена независимость размера кратеров на поверхности образца от скорости ударника (в пределах от 850 до 1100 м/с) [5] и отмечалась незначительная роль объемных дефектов сплошности по сравнению с поверхностными царапинами [2].

В настоящей работе проведены испытания, в которых изучены характерные размеры наведенных механическим ударом микротрещин в АМШ с кристаллической структурой, модифицированной введением оксида хрома на стадии синтеза. Легирование ионами Cr^{3+} широко применяется для улучшения люминесцентных и оптических свойств $MgAl_2O_4$ [6]. В то же время при легировании можно ожидать изменения механических свойств АМШ, поскольку введение Cr^{3+} вызывает появление искаженных октаэдрических ячеек [7].

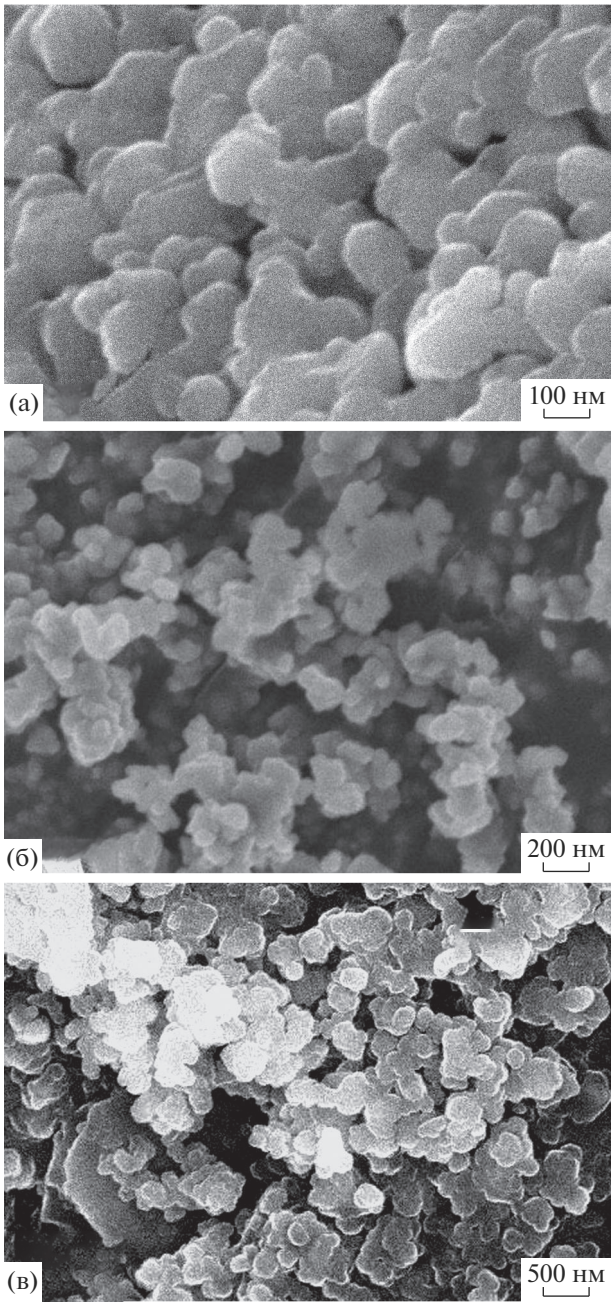

Рис. 1. Электронные микрофотографии порошков АМШ, синтезированных сульфатным методом (а), методом гидролиза двойного изопропилата Mg-Al (б) и методом Печини (в).

Также для увеличения плотности и прозрачности керамики АМШ часто применяется легирование нанопорошков соединением LiF.

В настоящей работе дополнительно проведено сравнение механических свойств АМШ при введении только Cr_2O_3 и при совместном легировании оксидом хрома и фторидом лития.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы. Тестировались спеченные из наноразмерных порошков керамические образцы, синтезированные тремя методами. Образцы серии *1* были получены из порошков, приготовленных сульфатным методом (соосаждением гидроксидов из сернокислых солей). Смесь сульфатов магния и алюминия готовили путем растворения соответствующих гидроксидов в серной кислоте с последующим упариванием кипячением на воздухе и конечным прокаливанием смешанной соли $MgSO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$ до образования АМШ.

Образцы серии *2* были получены гидролизом двойного изопропилата магния-алюминия. Металлы Mg и Al растворялись в изопропиловом спирте в присутствии активаторов (хлоридов олова и аммония). Полученный таким образом двойной изопропилат подвергался вакуумной перегонке для дополнительной очистки. Образованная в результате гидролиза смесь гидроксидов алюминия и магния прокаливалась до образования сложного оксида. Для синтеза конечного продукта – нанопорошков АМШ – смесь гидроксидов подвергали термической обработке в различных режимах [8]. Керамические образцы были изготовлены методом горячего одноосного вакуумного прессования нанокристаллических порошков с помощью специального пресса марки К-4772 М. Условия прессования были следующие: температура 1550°С, давление 35 МПа, длительность при максимальной нагрузке 1 ч.

Исходное порошкообразное сырье $MgAl_2O_4$ для получения образцов серии *3* готовили методом Печини – разновидности золь–гель-синтеза, в котором полимерный материал, полученный из солей металлов, многоосновной кислоты и многоатомного спирта, подвергался прокаливанию при температурах до 1000°С [9, 10]. Для предотвращения сильной агломерации и спекания частиц была разработана модификация данного метода [11] с использованием дополнительной термообработки в расплаве инертной соли (хлорида калия) с последующим горячим одноосным вакуумным прессованием порошка.

Твердость H_V всех образцов составляла 14–15 ГПа, т.е. лежала в области значений для монокристаллов $MgAl_2O_4$ (14–18 ГПа [12]).

Электронные микрофотографии исходных нанокристаллических порошков, полученных указанными методами, приведены на рис. 1. Наличие хрома в керамике контролировалось по спектрам фотолюминесценции (**ФЛ**) образцов, в которых ион Cr^{3+} проявляется полосой 720 нм [13] (рис. 2). Содержание легирующей добавки ($C_{Cr_2O_3}$) приведено в табл. 1.

Оборудование. Электронные микрофотографии, показанные на рис. 1, получены на

сканирующем электронном микроскопе марки SUPRA 55VP. Спектры ФЛ (рис. 2) возбуждались с помощью ультрафиолетового светодиода LED UVTOP280TO39HS с длиной волны излучения 285 нм и записаны на оптоволоконном спектрометре с ультранизким рассеянием света AVANTES – AvaSpec-ULSi2048L-USB2 OEM с рабочей спектральной областью 322–1100 нм; спектральное разрешение 4 нм.

Повреждение образцов, изготовленных в виде полированных дисков диаметром 20–30 мм и толщиной 0.5–1 мм, производилось ударом груза, падающего на стальной боек, поставленный на образец. При ударном воздействии на его поверхность записывались сигналы АЭ и электромагнитной эмиссии (**ЭМЭ**). ЭМЭ регистрировалась с помощью диполя Герца. Детектором АЭ служила пластина из высокочувствительной пьезокерамики $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Сигналы ЭМЭ и АЭ поступали на вход аналого-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере. Продолжительность сбора сигналов обоих типов составляла 0.5 мс.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Применение метода АЭ для изучения характера ударного разрушения/повреждения материалов имеет особенность, связанную с тем, что на вызванный образованием трещин сигнал может накладываться низкочастотная эмиссия звука от дрожания элементов экспериментальной установки. Чтобы выделить полезный сигнал при испытаниях пластин АМШ проводилась определенная процедура. Примененная обработка данных АЭ подробно описана ниже на примере образца *1*; для образов *2*, *3* будут представлены только конечные результаты, которыми являлись АЧХ временных разверток сигналов АЭ.

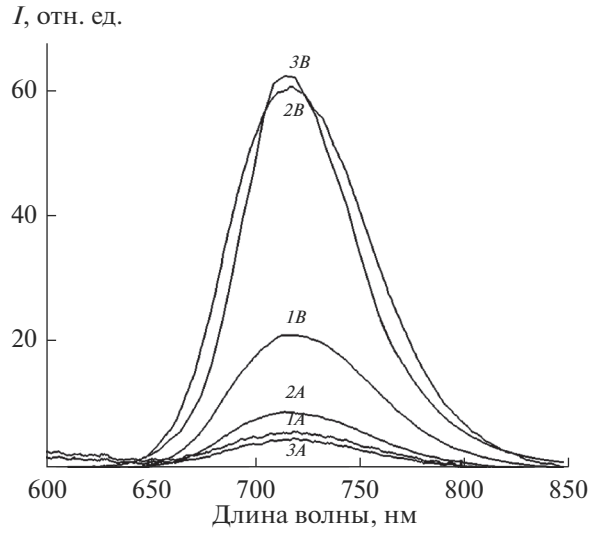

Рис. 2. Спектры ФЛ образцов *1–3* в области полосы иона Cr^{3+} 720 нм (обозначения спектров см. в табл. 1).

На рис. 3а представлена временная развертка сигнала АЭ, индуцированного ударом по образцу *1*. Чтобы убедиться, что зарегистрирован именно полезный (связанный с трещинообразованием) акустический сигнал, параллельно записывался сигнал ЭМЭ. ЭМЭ при ударе твердых тел возникает при релаксации электрических зарядов, образующихся на противоположных берегах растущих трещин, и этот эмиссионный механизм нечувствителен к колебаниям экспериментальной установки. На рис. 3б можно видеть, что сигнал ЭМЭ в общих чертах воспроизводит положение пиков развертки АЭ, за исключением начального временного участка около 100 мкс, на котором имелся отрицательный всплеск звуковой волны, не проявившийся на развертке ЭМЭ.

Таблица 1. Частота максимального пика в амплитудно-частотной характеристике (**АЧХ**) сигнала АЭ при ударном воздействии на АМШ

Образец	Метод синтеза	Концентрация $C_{Cr_2O_3}$, мас. %	Частота пика в АЧХ, кГц	Кратность уменьшения длин микротрещин при увеличении $C_{Cr_2O_3}$*
1A	Соосаждение гидроксидов из сернокислых солей	0.5	6	1.0
1B		0.5	11	1.8
2A	Гидролиз двойного изопропилата Mg–Al	1.0	4	1.0
2B		9.0	22	5.5
*2B***		9.0	9	2.2
3A	Метод Печини	0.6	7	1.0
3B		9.1	21	3.0

* Точность по разбросу повторных опытов ~20%.
** С дополнительным легированием 1 мас. % LiF.

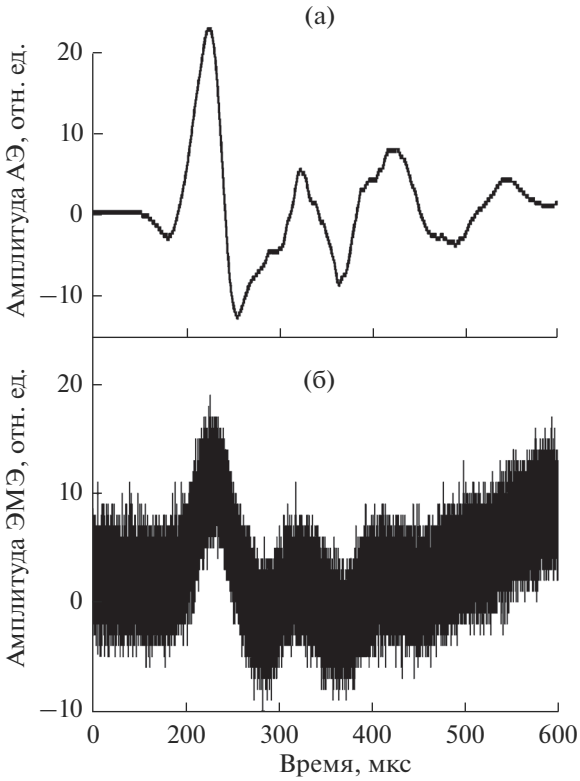

Рис. 3. Развертки сигналов АЭ (а) и ЭМЭ (б) из образца *1A*, индуцированных ударным бойком.

На рис. 4а показана АЧХ сигнала АЭ из образца *1*, полученная стандартным фурье-анализом развертки амплитуды АЭ (рис. 3а). Такой частотный спектр был типичен также для образцов серий *2* и *3*: узкий низкочастотный пик и одна–две интенсивные широкие полосы с частотами максимумов 4–22 кГц. Узкая полоса в АЧХ всех тестированных образцов имела пик в области 700–800 Гц, тогда как положение широких полос было различным.

Отсутствие полезного сигнала на начальном участке временной развертки ЭМЭ и неизменность положения узкого пика ~800 Гц указывали на принадлежность низкочастотной полосы паразитным колебаниям установки. Поэтому была проведена цифровая низкочастотная фильтрация сигналов АЭ на уровне 1 кГц и вновь рассчитаны АЧХ всех тестированных образцов (рис. 4б–4ж). Сравнение рис. 4а и 4б, показывающих частотные характеристики одного и того же образца *1A* до и после фильтрации звука, показывает существенную компенсацию низкочастотных паразитных колебаний.

Положение наиболее интенсивных полос в каждой частотной развертке приведено в табл. 1. Можно видеть, что частоты доминирующих полос в образцах с литерой *A* (группа с меньшей концентрацией ионов Cr^{3+}) были ниже, чем в образцах группы *B*. Последнее обстоятельство означает, что длины трещин (L) чувствительны к степени легирования, поскольку величина L вновь образующихся трещин обратно пропорциональна частоте сигнала АЭ ω:

$$L = 2\pi v k/\omega, \quad (1)$$

где v – скорость распространения трещины, которая составляет ~$0.25V$ ($V \cong 8 \times 10^5$ см/с – скорость звука в шпинели); k – поправочный коэффициент, зависящий от условий эксперимента [14]. Таким образом, соотношение частот пиков в развертках АЧХ позволило оценить изменение длин трещин при введении добавки Cr_2O_3.

Как упоминалось выше, для определения влияния введения LiF в $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} на трещинообразование в керамике была получена АЧХ образца *2*, дополнительно легированного LiF (табл. 1). Этот образец был выбран для контрольного опыта как проявивший наибольшую стойкость при ударном воздействии, на что указывала максимальная частота доминирующей полосы (22 кГц) в развертках на рис. 4д. Содержание фторида лития составляло 1 мас. %, что, по данным [12], было оптимальной концентрацией добавки с точки зрения увеличения плотности матрицы. На рис. 5 приведена развертка АЧХ этого образца. Можно видеть, что частота максимума оказалась существенно ниже таковой для образца *2A* (9 кГц против 22 кГц), легированного только Cr_2O_3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, в образцах керамик, приготовленных одинаковым методом, при ударной нагрузке менее крупные микротрещины образуются в материалах с бóльшим содержанием ионов Cr^{3+}. Ионы хрома в составе АМШ изоморфно замещают ионы алюминия и занимают октаэдрические позиции, что увеличивает постоянную решетки шпинели [15] ввиду различия ионных радиусов: 0.62 и 0.53 Å для Al^{3+} и Cr^{3+} соответственно [16]. Кроме того, в легированном материале происходит наклон тетраэдров MgO_4 относительно октаэдров с атомами хрома [17]. Данные электронного парамагнитного резонанса [7] также свидетельствуют, что ионы хрома располагаются в сильно искаженных ячейках.

АМШ имеет очень высокую твердость [18], однако при компрессионном нагружении (в частности, ударе) появление микротрещин вызывает подвижность структуры, т.е. определенную пластичность. В работе [19] наведенная давлением пластичность АМШ проявилась при внедрении пирамиды Виккерса: генерация АЭ происходила лишь на начальном этапе индентирования, в течение нескольких микросекунд, тогда как пол-

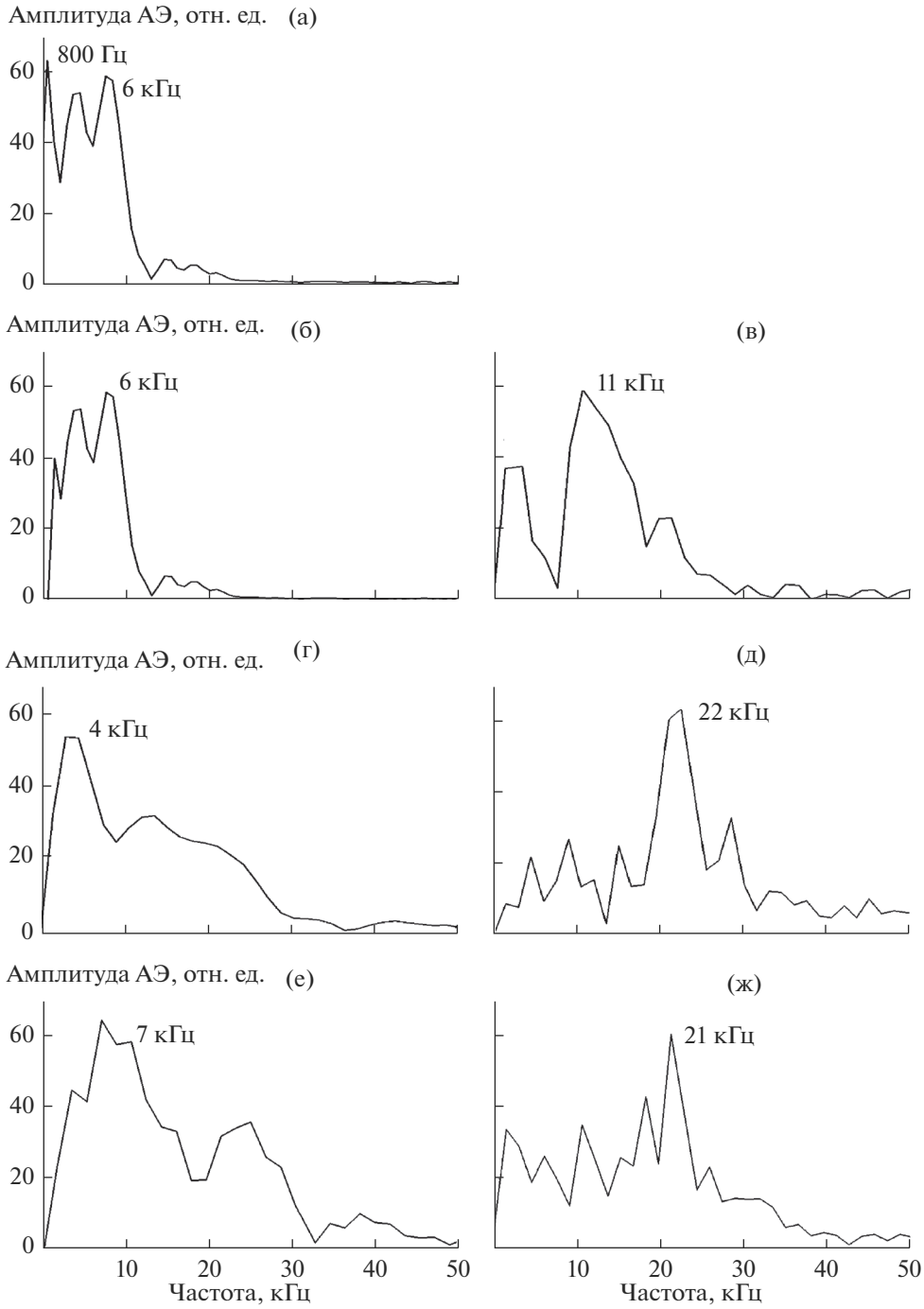

Рис. 4. АЧХ сигналов АЭ, индуцированные ударным бойком в образцах *1A* (а, б), *1B* (в), *2A* (г). *2B* (д), *3A* (е), *3B* (ж) (перед расчетом АЧХ все развертки амплитуд АЭ (кроме рис. 4а) подвергались цифровой низкочастотной фильтрации на уровне 1 кГц).

ная продолжительность внедрения составляла 2 с. Таким образом, формирование отпечатка происходило преимущественно за счет пластического течения. Также ранее сообщалось [20], что при наноиндентировании АМШ на электронных микрофотографиях были обнаружены признаки пластической деформации, но не было видимых следов трещин.

Искажение кристаллической решетки при введении ионов Cr^{3+} [15–17] ослабляет ее и ускоряет первоначальное накопление микротрещин при сжатии материала. В то же время рост пластичности за счет падения структурной связности ввиду облегчения разрывов химических связей в искаженной легированием решетке нарастает быстрее, чем в чистом материале. Последнее обстоятельство

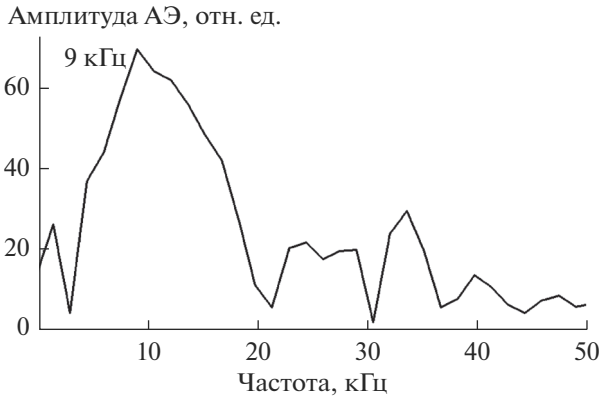

Рис. 5. АЧХ сигналов АЭ, индуцированных ударным бойком в керамике $MgAl_2O_4$:Cr^{3+}:LiF (см. табл. 1).

объясняет эффект уменьшения длин трещин при легировании.

Дополнительное легирование LiF привело к росту размера микротрещин (приблизительно в 2.5 раза, табл. 1). Эффект объяснен тем обстоятельством, что в АМШ, легированной фторидом лития, рост трещин при механическом воздействии происходит преимущественно в межкристаллитных областях [12], где их протяженность больше, чем внутри зерен керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Легирование керамики $MgAl_2O_4$ ионами Cr^{3+} вызывает разнонаправленные тенденции в ее механическом поведении. С одной стороны, в точках локализации хрома кристаллическая решетка искажена и ослаблена, что при ударном воздействии облегчает зарождение микротрещин и рост их числа. Однако ускоренное накопление разорванных химических связей влечет повышение пластичности материала, которая сдерживает рост трещин.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания на проведение фундаментальных исследований 0784-2020-0022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ramisetty M., Sastri S., Kashalikar U., Goldman L.M., Nag N.* Transparent Polycrystalline Cubic Spinels Protect and Defend // Am. Ceram. Soc. Bull. 2013. V. 92. № 2. P. 20–25.
2. *Sands J.M., Fountzoulas C.G., Gilde G.A., Patel P.J.* Modeling Transparent Ceramics to Improve Military Armour // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V. 29. № 2. P. 261–266.
3. *Kimberly J., Ramesh K.T.* Dynamic Compressive Strength of Micron and Sub-Micron Grain Polycrystalline Spinel ($MgAl_2O_4$) // Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications / Eds McCauley J.W., Patel P. Dresden: ARL, 2013. P. 51–65.
4. *Strassburger E., Hunzinger M., Bauer S.* Dynamic Fragmentation of Spinel // Evaluation of IKTS Transparent Polycrystalline Magnesium Aluminate Spinel ($MgAl_2O_4$) for Armor and Infrared Dome/Window Applications / Eds McCauley J.W., Patel P. Dresden: ARL, 2013. P. 66–78.
5. *Rufner J.F., Castro R.H.R., Holland T.B., Benthem K.* Mechanical Properties of Individual $MgAl_2O_4$ Agglomerates and Their Effects on Densification // Acta Mater. 2014. V. 69. P. 187–195.
6. *Brik M.G., Papan J., Jovanović D.J., Dramićanin M.D.* Luminescence of Cr^{3+} Ions in $ZnAl_2O_4$ and $MgAl_2O_4$ Spinels: Correlation between Experimental Spectroscopic Studies and Crystal Field Calculations // J. Lumin. 2016. V. 177. P. 145–151.
7. *Molla A.R., Kesavulu C.R., Chakradhar R.P.S., Tarafder A., Mohanty S.K., Rao J.L., Karmakar B., Biswas S.* Microstructure, Mechanical, Thermal, EPR, and Optical Properties of $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} Spinel Glass–Ceramic Nanocomposites // J. Alloys Compd. 2014. V. 583. P. 498–509.
8. *Гольева Е.В., Михайлов М.Д., Дунаев А.А., Игнатенков Б.А.* Влияние условий синтеза и структуры исходных нанокристаллических порошков на оптические свойства прозрачной керамики $MgAl_2O_4$ // Опт. журн. 2016. Т. 83. № 2. С. 67–72.
9. *Hassanzadeh-Tabrizi S.A.* Synthesis and Luminescence Properties of YAG:Ce Nanopowder Prepared by The Pechini Method // Adv. Powder Technol. 2012. V. 23. № 3. P. 324–327.
10. *Kolesnikov I.E., Golyeva E.V., Borisov E.V., Kolesnikov E.Y., Lähderanta E., Kurochkin A.V., Mikhailov M.D.* Photoluminescence Properties of Eu^{3+}-Doped $MgAl_2O_4$ Nanoparticles in Various Surrounding Media // J. Rare Earths. 2019. V. 37. № 8. P. 806–811.
11. *Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A., Kolesnikov E.Y., Lähderanta E., Semencha A.V., Kolesnikov I.E.* Nd^{3+} Concentration Effect on Luminescent Properties of $MgAl_2O_4$ Nanopowders Synthesized by Modified Pechini Method // J. Solid State Chem. 2020. V. 289. P. 121486.
12. *Балабанов С.С., Беляев А.В., Новикова А.В., Пермин Д.А., Ростокина Е.Е., Явецкий Р.П.* Получение плотной прозрачной керамики $MgAl_2O_4$, легированной LiF в качестве спекающей добавки // Неорган. материалы.2018. Т. 54. № 10. С. 1105–1111.
13. *Ibarra A., Vila R., Garner F.A.* Optical and Dielectric Properties of Neutron Irradiated $MgAl_2O_4$ Spinels // J. Nucl. Mater. 1996. V. 233–237. Part 2. P. 1336–1339.
14. *Розанов А.О., Куксенко В.С., Савельев В.Н., Станчиц С.А.* Спектры упругой энергии в твердом теле от импульсного источника излучения // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 10. С. 3381–3393.
15. *Radishevskaya N.I., Nazarova A.Yu., Lvov O.V., Golobokov N.N., Kasatsky N.G.* Study of the Formation of

the Phase Composition and Structure of Magnesium-Aluminate Spinel Obtained by the SHS Method // J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1115. P. 042058.

16. *Otroj S.* Impact of Nano-Cr_2O_3 Addition on the Properties of Aluminous Cements Containing Spinel // Mater. Sci. 2015. V. 21. № 1. P. 129–135.

17. *Juhin A., Calas G., Cabaret D., Galoisy L., Hazemann J.-L.* Structural Relaxation around Substitutional Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2007. V. 76. № 5. P. 054105.

18. *Barsoum M.W.* Fundamentals of Ceramics. Tailor & Francis. N.Y. 2002. P. 364.

19. *Кадомцев А.Г., Гольева Е.В., Дунаев А.А., Кириенко М.Ф., Синани А.Б., Тихонова Л.В., Чмель А.Е., Щербаков И.П.* Акустическая эмиссия при внедрении индентора в керамику $MgAl_2O_4$ // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 3. С. 323–330.

20. *Zhang J., Lu T., Chang X., Wei N., Qi J.* Unique Mechanical Properties of Nanostructured Transparent $MgAl_2O_4$ Ceramics // Nanoscale Res. Lett. 2010. V. 8. № 1. P. 261–270.