

УДК 53.092+53.06

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ТРЕЩИН В МАТЕРИАЛАХ

© 2022 г. А. Ф. Банишев*

*Институт проблем лазерных и информационных технологий
Российской академии наук – филиал Федерального научно-исследовательского центра
“Кристаллография и фотоника” РАН, Шатура, Московская область, 140700 Россия*

**e-mail: banishev@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.06.2021 г.

После доработки 25.07.2021 г.

Принята к публикации 30.07.2021 г.

Получен композиционный материал на основе прозрачного в видимой области спектра клея и порошка люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$. Исследовали фотолюминесцентные и механолюминесцентные свойства полученного композиционного материала, а также процесс разрушения хрупких материалов при механическом воздействии (ударе). Для регистрации и визуализации распределения возникающих механических напряжений при ударе и процесса образования и роста трещин использовался полученный механолюминесцирующий композиционный материал, который наносился на поверхность исследуемого материала. Показано, что механолюминесцирующий слой чувствителен к образующимся при ударе трещинам в образце и позволяет с хорошим разрешением визуализировать распределение механических напряжений и процесс образования и роста трещин.

Ключевые слова: композиционный материал, фотолюминесценция, механолюминесценция, трещины, разрушение материалов, визуализация процесса разрушения материалов.

DOI: 10.31857/S1028096022030049

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, преобразующие внешние механические воздействия в излучение света, привлекают все большее внимание исследователей [1–5]. В литературе такое излучение называют механолюминесценцией или деформационно-стимулированной люминесценцией. В последние годы синтезировано большое количество новых материалов-механолюминофоров, механолюминесцирующих в разных спектральных диапазонах [6–10]. Возрос интерес и к исследованиям механо-пьезолюминофоров и созданию на их основе новых типов приборов и устройств механо-пьезо-фотоники [3, 11–14]. В работе [15] представлены обнадеживающие перспективы использования механо-пьезолюминофоров в полупроводниковой микро-пьезоэлектронике и пьезофотонике, в которых транспорт носителей (электронов и дырок) в $p-n$ переходе управляется не внешним источником напряжения, а пьезопотенциалом, создаваемом механическими воздействиями. Это новые типы элементной базы для современной электроники и фотоники, работающие на новых физических принципах и не требующие внешних источников напряжения.

Механолюминофоры, в частности, могут быть успешно использованы для создания сенсорных элементов механических воздействий (механооптических конверторов) для контроля состояния материалов, подвергающихся механическим воздействиям [16–22]. В отличие от традиционных способов контроля напряжений и деформаций различных материалов и конструкций с помощью тензодатчиков, использование механолюминесцирующих композиционных материалов имеет существенные преимущества, так как слой такого материала можно наносить на большие площади исследуемой конструкции. Известно [14, 23–25], что интенсивность механолюминесценции пропорциональна величине напряжений и деформаций поверхности, поэтому по распределению интенсивности свечения механолюминесцирующего слоя можно судить о величине и распределении напряжений и деформаций исследуемой детали или конструкции. В работах [20, 26, 27] с помощью механолюминесцирующего покрытия, нанесенного на поверхность образца, исследовали образование и скорость роста трещин в керамике. Для инициирования образования и роста трещин использовался индентор. Была показана

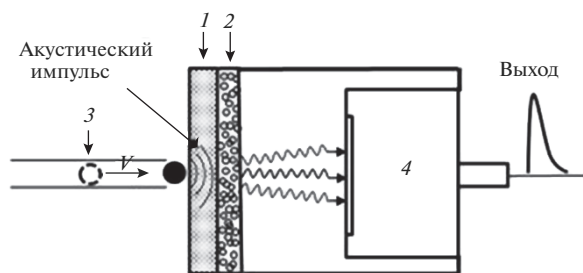


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики механолюминесценции: 1 – металлическая пластина, 2 – механолюминесцирующий композиционный слой, 3 – ударник, 4 – фотоумножитель.

высокая информативность использования механолюминесцирующих покрытий для диагностики напряжений, а также зарождения и роста трещин в материалах при механическом воздействии. В работе [20] механолюминесцентные покрытия использовались для регистрации глубоких микротрещин, образующихся в объеме материала при циклических нагрузках и растяжении.

Целью данной работы является исследование фото- и механолюминесценции полученного композиционного материала, а также исследование процесса разрушения хрупких материалов (стекол) при механическом (ударном) воздействии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе получен композиционный механолюминесцирующий материал на основе прозрачного в видимой области спектра клея и порошка люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$. Исследовали кинетику свечения фотолюминесценции и механолюминесценции полученного композиционного материала. Для исследования механолюминесценции наносили слой суспензии (композиата) толщиной $\approx 150\text{--}200$ мкм на поверхность металлической пластины радиусом 2 см и толщиной 100 мкм. После затвердевания суспензии проводили исследования механолюминесценции. На рис. 1 показана схема установки для исследования кинетики механолюминесценции. Возбуждение механолюминесценции проводилось путем воздействия механического ударника. Механический ударник воздействовал на свободную поверхность металлической пластины. На рис. 2а представлена кинетика механолюминесценции полученного композиата, возбуждаемой в результате воздействия механического ударника. На рис. 2б представлена кинетика фотолюминесценции полученного композиата, воз-

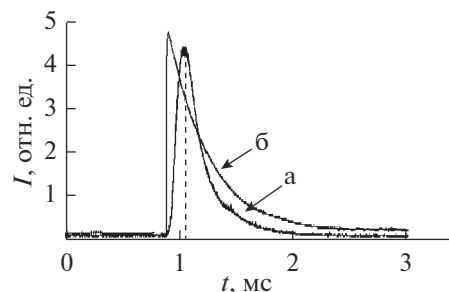


Рис. 2. Фотолюминесценция и механолюминесценция композита на основе прозрачного в видимой области спектра клея и порошка люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, возбуждаемая лазерным импульсом ($\lambda = 355$ нм, $\tau = 8$ нс) (а) и механическим ударом (б).

буждаемой в результате воздействия лазерного импульса ($\lambda = 355$ нм, $\tau = 8$ нс). Регистрацию фотолюминесценции и механолюминесценции проводили с помощью фотоумножителя. Видно, что максимум фотолюминесценции достигается практически одновременно с максимумом лазерного импульса, в то время как максимум механолюминесценции достигается только через примерно $\Delta t \approx 0.3$ мс после начала воздействия металлического ударника, что связано с временем деформации материала при ударе. Известно, что интенсивность механолюминесценции пропорциональна величине механических напряжений. Поэтому, зная время нарастания интенсивности механолюминесценции, которое соответствует времени торможения ударника, скорость и массу ударника можно оценить силу удара и давление, возникающее при ударе. Масса ударника составляла $m \approx 3.2 \times 10^{-3}$ кг, скорость изменяли натяжением пружины в пределах от 1 до 2.5 м/с. Как следует из рис. 2, сила удара составила $F = 2$ Н, давление $P \approx 6 \times 10^5$ Н/см².

На рис. 3 показана кинетика фотолюминесценции композита при возбуждении: непрерывным лазерным излучением ($\lambda = 405$ нм, $I \approx 10$ мВт) (рис. 3а), лазерным импульсом ($\lambda = 355$ нм, $W \approx 10$ мДж, $\tau = 8$ нс) (рис. 3б) и совместным воздействием непрерывного лазерного излучения и лазерного импульса (рис. 3в). На рисунке I_0 – интенсивность фотолюминесценции при возбуждении непрерывным лазерным излучением. При подаче лазерного импульса на участок поверхности, которая облучается непрерывным лазерным излучением, амплитуда фотолюминесценции увеличивается, но остается значительно меньше, чем суммарная амплитуда, которая получилась бы при сложении амплитуды фотолюминесценции при импульсном воздействии и интенсивности I_0 . Возможной причиной этого

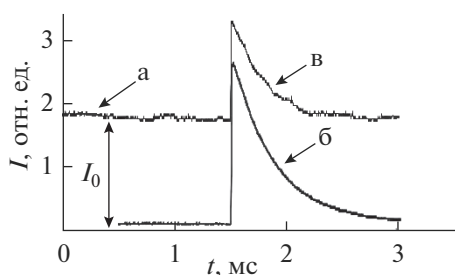


Рис. 3. Фотолюминесценция $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$, возбуждаемая непрерывным лазерным излучением ($\lambda = 405$ нм, $I \approx 10$ мВт) (а), лазерным импульсом ($\lambda = 355$ нм, $W \approx 10$ мДж, $\tau = 8$ нс) (б) и совместным воздействием непрерывного лазерного излучения и лазерного импульса (в). На рисунке I_0 – интенсивность фотолюминесценции при возбуждении непрерывным лазерным излучением.

является изменение заселенностей электронных уровней по сравнению с тем случаем, когда лазеры воздействовали по отдельности.

В работе исследовали процесс разрушения (образования трещин) хрупких материалов с использованием механолюминесцирующего композита для визуализации и диагностики процесса разрушения при механическом воздействии (ударе). Для визуализации напряжений и процесса образования трещин на поверхность исследуемого материала (стеклянной пластины диаметром 30 мм и толщиной 2 мм) наносили слой суспензии композиционного материала. Согласно данным раст-

ровой электронной микроскопии (РЭМ), после затвердевания суспензии на поверхности пластины формировался тонкий слой ($h \approx 350$ мкм) композиционного механолюминесцирующего материала (рис. 4).

На рис. 5 показана схема экспериментальной установки для исследования процесса разрушения материалов. Механический ударник воздействовал на обратную (свободную) поверхность стеклянной пластины. Регистрация свечения механолюминесцирующего слоя, возникающего в результате удара металлического ударника массой $m \approx 32 \times 10^{-3}$ кг, осуществлялась с помощью скоростной видеокамеры.

Картина распределения напряжений в пластине, возникающая в результате удара, визуализировалась распределением интенсивности свечения механолюминесцирующего слоя. При силе удара ниже порога разрушения материала свечение имело форму пятна с максимумом интенсивности в центре пятна (рис. 6а). При силе удара выше порога разрушения материала (порога образования трещин) в механолюминесцирующем слое начинают появляться светящиеся линии (рис. 6б, 6в), положение которых совпадает с положениями трещин, образовавшихся в пластине в результате удара. В местах образования трещин происходит “разделение” материала, что вызывает растягивающие напряжения в механолюминесцирующем слое и свечение вдоль образующихся трещин. Так как интенсивность свечения меха-

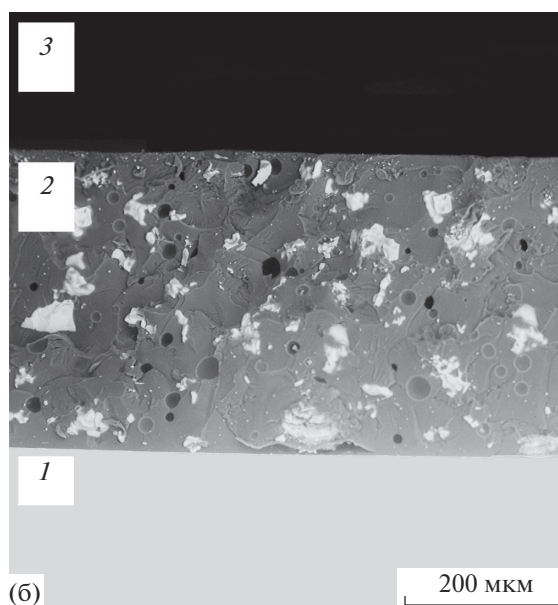
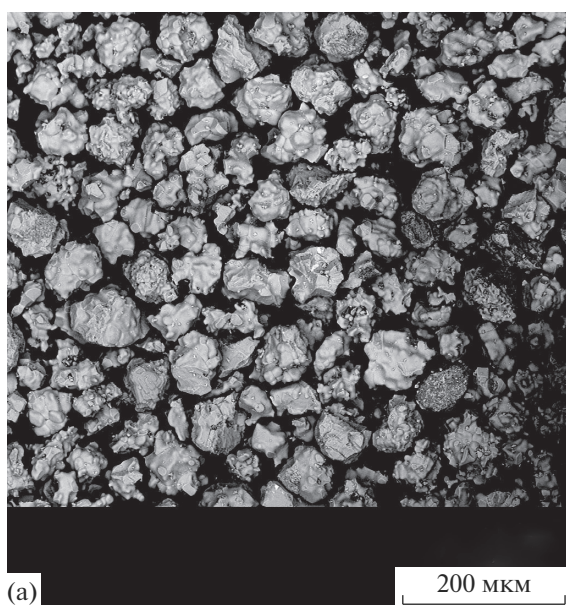


Рис. 4. РЭМ-изображение микрочастиц люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ (а), РЭМ-изображения скола стеклянной пластины с нанесенным на поверхности механолюминесцирующим слоем: 1 – подложка из стекла, 2 – композиционный слой, 3 – свободное пространство (вакуум) (б).

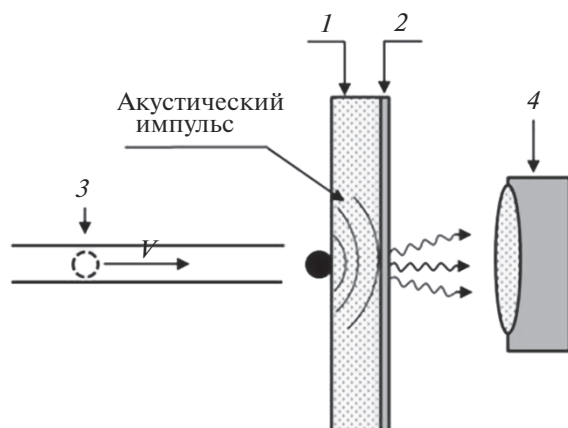


Рис. 5. Схема экспериментальной установки для исследования процесса разрушения материалов: 1 – пластина из стекла, 2 – механолюминесцирующий слой, 3 – механический ударник, 4 – видеокамера.

нолюминесцирующего слоя пропорциональна возникающим напряжениям, то по распределению интенсивности свечения можно судить о распределении напряжений в исследуемом образце и о процессе роста трещин. Следует заметить, что некоторые трещины были практически не видны невооруженным глазом и рассмотреть их можно было только с помощью лупы или под микроскопом, в то время как в механолюминесцирующем слое они достаточно надежно проявляются.

К настоящему времени не существует единого мнения относительно механизма возбуждения механолюминесценции механолюминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ [2]. В ряде работ, например [16, 28], авторы считают, что механолюминесценция обусловлена возникновением локальных пьезоэлектрических полей в материале при воз-

действии механических напряжений. Пьезоэлектрические поля, в свою очередь, активируют туннельные переходы электронов с уровней ловушек в зону проводимости кристалла. Захват электронов из зоны проводимости на верхние уровни ионами Eu^{2+} и их последующий излучательный переход в основное состояние определяют механолюминесценцию $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$. В работе [29] авторы обратили внимание, что только нецентросимметричная фаза $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ с двойниками обладает высоким выходом механолюминесценции. Авторами было высказано предположение, что пьезоэлектрические поля возникают в результате смещения двойниковых границ под действием механических напряжений. В работах [21, 22] авторы считают, что в механолюминесцирующих порошках, частицы которых имеют зернистую структуру, механолюминесценция может возникнуть также из-за активации ловушек в результате их взаимодействия с движущимися зернограницными дислокациями при деформации механолюминофора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования процесса разрушения хрупких материалов при воздействии механического удара. Впервые предложено использование композиционного механолюминесцирующего материала на основе полимера и мелкодисперсного порошка люминофора $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ для визуализации процесса разрушения при механическом (ударном) воздействии. Показано, что напряжения и трещины, возникающие в материале в процессе разрушения при ударе, достаточно полно и надежно визуализируются механолюминесцирующим слоем, нанесенным на поверхность исследуемого материала.

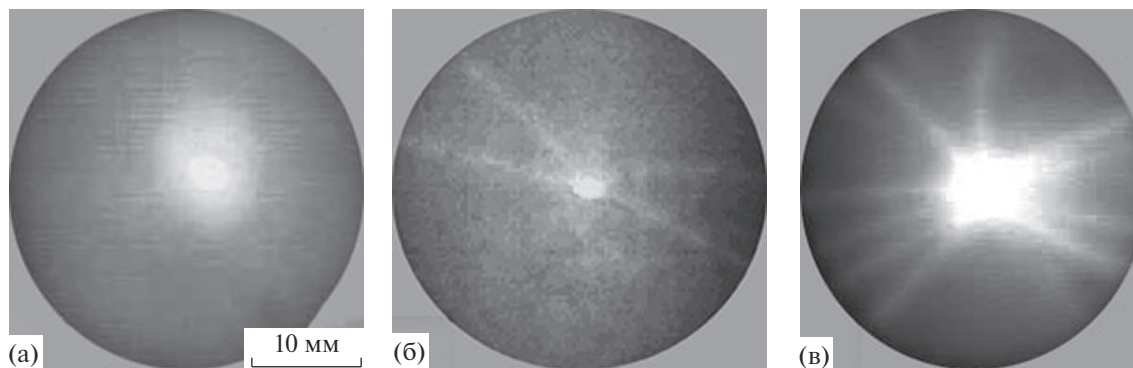


Рис. 6. Полученные с помощью скоростной видеокамеры изображения поверхности механолюминесцирующего слоя на стеклянной пластине: а – до порога образования разрушения (скорость шарика $v \approx 1.3$ м/с), б – начало образования трещин (скорость $v \approx 1.6$ м/с), в – образование набора трещин (разрушение поверхности, $v \approx 2.5$ м/с).

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации "Росатом" в рамках научного проекта № 20-21-00066 и Министерством науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН (в части получения новых наноматериалов и наноструктур для решения актуальных задач микро- и нанoeлектроники, и нанofотоники).

Конфликт интересов: авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jun-Cheng Zhang, Xusheng Wang, Gerard Marriotti, Chao-Nan Xu // Progress in Materials Science. 2019. V. 103. P. 678. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.02.001>
2. Ang Feng, Philippe F. Smet // Materials. 2018. V. 11. P. 484. <https://doi.org/10.3390/ma11040484>
3. Xiandi Wang, Dengfeng Peng, Bolong Huang, Caofeng Pan, Zhong Lin Wang // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.014>
4. Chandra B.P., Chandra V.K., Jha P. // Physica B. 2015. V. 463. P. 62. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2015.01.030>
5. Chunfeng Wang, Lin Dong, Dengfeng Peng, Caofeng Pan. // Adv. Intell. Syst. 2019. V. 1. P. 1900090. <https://doi.org/10.1002/aisy.201900090>
6. Haitao Lv, Zhidong Pan, Yanmin Wang // J. Luminescence. 2019. V. 209. P. 129. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.01.026>
7. Chunfeng Wang, Dengfeng Peng, Caofeng Pan // Science Bulletin. 2020. V. 65. P. 1147. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2020.03.034>
8. Dong Tu, Chao-Nan Xu, Sunao Kamimura, Yoichi Horibe, Hirotaka Oshiro, Lu Zhang, Yoshiharu Ishii, Koji Hyodo, Gerard Marriotti, Naohiro Ueno, Xu-Guang Zheng // Adv. Mater. 2020. V. 32. P. 1908083. <https://doi.org/10.1002/adma.201908083>
9. Jha P., Chandra B.P. // Luminescence. 2014. V. 29. P. 8. <https://doi.org/10.1002/bio.2647>
10. Kamimura S., Yamada H., Xu C.N. // Appl. Phys. Lett. 2012. V. 101. № 9. P. 091113. <https://doi.org/10.1063/1.4749807>
11. Hongling Sun, Yi Zhao, Chunfeng Wang, Kangkang Zhou, Chao Yan, Guoqiang Zheng, Jiajia Huang, Kun Dai, Chuntao Liu, Changyu Shen // Nano Energy. 2020. V. 76. P. 105035. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105035>
12. Chunfeng Wang, Lin Dong, Dengfeng Peng, Caofeng Pan // Adv. Intell. Syst. 2019. V. 1. P. 1900090.
13. Yang Zhang, Guanyin Gao, Helen L.W. Chan, Jiyan Dai, Yu Wang, Jianhua Hao // Adv. Mater. 2012. 06 March. V. 24(13). P. 1729-35. <https://doi.org/10.1002/adma.201104584>
14. Hanlu Zhang, Dengfeng Peng, Wei Wang, Lin Dong, Caofeng Pan // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. № 50. P. 28136. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10302>
15. Caofeng Pan, Lin Dong, Guang Zhu, Simiao Niu, Ruomeng Yu, Qing Yang, Ying Liu, Zhong Lin Wang // Nat. Photonics. 2013. V. 7. P. 752. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2013.191>
16. Xiandi Wang, Hanlu Zhang, Ruomeng Yu, Lin Dong, Dengfeng Peng, Aihua Zhang, Yan Zhang, Hong Liu, Caofeng Pan, Zhong Lin Wang // Adv. Mater. 2015. 8 Apr. V. 27(14). P. 2324-31. <https://doi.org/10.1002/adma.201405826>
17. Linsheng Liu, Chao-Nan Xu, Akihito Yoshida, Dong Tu, Naohiro Ueno, Shigenobu Kainuma // Adv. Mater. Technol. 2018. 27 September. V. 4(1). P. 1800336. <https://doi.org/10.1002/admt.201800336>
18. Gun Jin Yun, Mohammad Reza Rahimi, Amir Hossein Gandomi, Gong-Cheo Lim, Jun-Seong Choi // Smart Mater. Struct. 2013. V. 22. P. 055006. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/22/5/055006>
19. Ali Imani Azad, Mohammad Reza Rahimi, Gun Jin Yun // Smart Mater. Struct. 2016. V. 25. P. 095032. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/9/095032>
20. Yuki Fujio, Chao-Nan Xu, Yoshitaro Sakata, Naohiro Ueno, Nao Terasaki // J. Alloys and Compounds. 2020. V. 832. P. 154900.
21. Banishev A.F., Banishev A.A. // International J. Modern Physics B. 2019. V. 33. № 30. P. 1950367. <https://doi.org/10.1142/S02179792195036614>
22. Банишев А.Ф., Банишев А.А. // Письма в ЖТФ. 2019. Т. 45. № 10. С. 3. <https://doi.org/10.21883/PJTF.2019.10.47746.17737>
23. Ratnesh Tiwari, Vikas Dubey, Chandra B.P. // Materials Physics and Mechanics. 2014. V. 19. P. 25.
24. Nao Terasaki, Hiroshi Yamada, Chao-Nan Xu // Catalysis Today. 2013. V. 201. P. 203. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.040>
25. Suman Timilsina, Kwang Ho Lee, Yong Nam Kwon, Ji Sik Kim // J. Am. Ceram. Soc. 2015. P. 1. <https://doi.org/10.1111/jace.13566>
26. Kim Ji Sik, Yong-Nam Kwon, Namsoo Shin, Kee-Sun Sohn // Applied Physics Letters. 2007. V. 90. P. 241916.
27. Kim J.S., Koh H.J., Lee W.D., Shin N., Kim J.G., Lee K.-H., Sohn K.-S. // Metals and Materials International. 2008. V. 14. № 2. P. 165. <https://doi.org/10.3365/met.mat.2008.04.165>
28. Chandra B.P., Chandra V.K., Mahobia S.K., Jha P., Tiwari R., Haldar B. // Sensors and Actuators A: Physical. 2012. V. 173. № 1. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2011.09.043>
29. Matsuo H., Ikeda K., Hata S., Nakashima H., Yamada H., Xu C.-N. J. // Alloys Compd. 2013. V. 577. P. 507. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.04.009>

Use of Mechanoluminescent Composition Coatings in Visualization of Mechanical Stresses and Cracks in Materials

A. F. Banishev*

*Institute on Laser and Information Technologies – Branch of the Federal Scientific Research Centre
“Crystallography and Photonics” of Russian Academy of Sciences, Shatura, Moscow Region, 140700 Russia*

**e-mail: banishev@mail.ru*

A composition material has been produced from an adhesive transparent in the visible spectrum and the powder of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ phosphor. The photoluminescent and mechanoluminescent properties of the resulting composite have been examined. The process of material destruction under mechanical action (impact) has been studied. The obtained mechanoluminescent composite coated on the surface of the material under study was used in recording and visualization of the stresses emerging under impact and of the process of crack formation and growth. It has been shown that the mechanoluminescent layer is sensitive to cracking caused in the sample by impact and enables visualization of the distribution of mechanical stresses and the process of crack formation and growth at a good resolution.

Keywords: composite material, photoluminescence, mechanoluminescence, deformation, material destruction, destruction process visualization.