

Ударное разрушение керамики ZnSe

© И.П. Щербаков¹, А.А. Дунаев², А.Г. Кадомцев¹, А.Е. Чмель¹

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

² Научно-исследовательский и технологический институт оптического материаловедения
Всероссийского научного центра „ГОИ им. С.И. Вавилова“,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sherbakov.mhd@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 10 марта 2016 г.)

Образцы структурно различных керамик ZnSe, приготовленных по разным технологиям, подвергались ударному разрушению падающим грузом. Регистрировались импульсы механолюминесценции (МЛ), возникающие при движении и размножении дислокаций, и акустической эмиссии (АЭ), вызванной преимущественно ростом макроскопических (в масштабах образцов) трещин. Свечение начиналось непосредственно в момент соприкосновения бойка с поверхностью образца, а эмиссия звука возникала через 50–100 μ s после удара. Максимумы излучения во временных сериях МЛ и АЭ совпадали. Серии сигналов использованы для построения распределений энергии при излучении света и генерации звука. Амплитуда МЛ (число излученных фотонов) пропорциональна энергии, выделяемой в дислокационных перестройках, а интенсивность (квадрат амплитуды) импульсов АЭ пропорциональна энергии, высвобождаемой при разрывах сплошности материала. Найдено, что распределение энергии МЛ следует степенному закону, что указывает на самоорганизацию ансамбля дислокаций при быстрой пластической деформации. Распределение энергии в импульсах АЭ, напротив, было случайным, т. е. типичным для роста невзаимодействующих трещин. Показано, что эффективность взаимодействия дислокаций в определенной степени зависит от технологической предыстории керамики ZnSe.

1. Введение

Оптические материалы из соединений A_2B_6 применяются в инфракрасной оптике как фокусирующие элементы CO_2 -лазеров и окна для приемников инфракрасного излучения, а также для создания активных сред твердотельных лазеров. При этом керамики предпочтительнее монокристаллических материалов ввиду простоты варьирования геометрической формы изделий и их относительно низкой стоимости. В отличие от монокристаллов керамики могут быть приготовлены механически изотропными. Благодаря прозрачности в широкой спектральной области (0.5–18 μ m), перекрывающей окна прозрачности атмосферы (3–5 и 8–14 μ m), керамики из селенида цинка (ZnSe) применяются как защитные элементы инфракрасных устройств переднего обзора (FLIR) [1], которые испытывают воздействие окружающей среды, в том числе атмосферных осадков и твердых пылевых частиц. Поэтому с целью изучения микромеханического поведения высокопластичной керамики ZnSe при внешней динамической нагрузке в настоящей работе проведено исследование характера разрушения этого материала при точечном ударном воздействии.

Исследование проведено методами механолюминесценции (МЛ) и акустической эмиссии (АЭ). Поскольку соединения A_2B_6 являются люминофорами, генерация света при их пластической деформации хорошо изучена и объяснена движением и размножением заряженных дислокаций с локальным изменением конфигурации электронной системы материала [2–5]. В то же время ме-

тоды МЛ и АЭ чувствительны не только к деформациям кристаллической решетки, но и к образованию разрывов ее сплошности: от дефектов наноструктурного масштаба (МЛ) до микротрещин и трещин (АЭ).

2. Образцы и оборудование

Образцы керамик были приготовлены по трем различным технологиям: а) горячее прессование (метод НР) тонкодисперсного порошка (размер зерен-кристаллитов после прессования 30–50 μ m, структура изометричная [6]); б) физическое осаждение из газовой фазы (PVD); в) изостатическое горячее прессование (ННР) материала, предварительно полученного методом PVD. Горячее прессование порошка проводилось в вакууме 1.33 Па при температуре 1200 °С под одноосным давлением 200 МПа в течение 0.5 ч. Физическое осаждение осуществлялось в вакууме 0.13 Па при температуре испарения сырья 1000–1100 °С и скорости осаждения 0.5 mm/h. Изостатическая обработка образцов ZnSe, полученных методом PVD, выполнялась при температуре 1120 °С под давлением 180 МПа в течение 2 ч (инертная среда — аргон); этот вид обработки позволяет улучшить оптические свойства материала. При этом средний размер зерен в первичном (осажденном) материале практически не изменяется (рекристаллизация отсутствует), но происходит существенное улучшение контакта между отдельными блоками и зернами. Тестируемые керамики будут обозначаться как ZnSe^{НР}, ZnSe^{PVD} и ZnSe^{ННР}.

С целью сравнения механического поведения пластичной керамики ZnSe с поведением хрупкого неоднородно-

го материала ударные испытания были проведены также с высокопрочной керамикой SiC (пористость 2%), полученной высокотемпературным спеканием на воздухе.

Образцы в форме дисков диаметром 20–30 mm и толщиной 1–2 mm помещались на металлическую подставку с нанесенным слоем консистентной смазки. Повреждение производилось ударом груза, падающего с высоты 10 см на заостренный боек из закаленной стали, поставленный на поверхность образца.

Для регистрации акустической эмиссии на бойке с помощью парафиновой мастики закреплялась пластинка из высокочувствительной пьезокерамики $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$. Излучение люминесценции с поверхности образца фокусировалось кварцевой линзой на вход фотоумножителя ФЭУ-136. Сигналы АЭ и МЛ поступали на вход аналогово-цифрового преобразователя АСК-3106 и в цифровой форме сохранялись в компьютере.

Напряжение на выходе преобразователя записывалось в память компьютера при продолжительности сбора сигналов $800 \mu s$. Предельная частота регистрируемых сигналов составляла 100 МГц. Сигналы акустической эмиссии подвергались низкочастотной дискриминации на уровне 120 кГц, чтобы отделить вклад паразитных колебаний элементов экспериментальной установки при ударе.

3. Результаты

Энергия, высвобождаемая при деформации материала или зарождении и распространении трещин, пропорциональна интенсивности (квадрату амплитуды) зарегистрированных импульсов АЭ: $E_{AE} \propto I_{AE}$. В кратковременном эксперименте по ударному разрушению возможно значительное наложение регистрируемых сигналов. Поэтому объективную картину развития разрушения можно получить только из измерений интегральной интенсивности АЭ. Для определения величины I_{AE} активность АЭ измерялась через регулярные временные интервалы длительностью 10 ns, которые были значительно короче минимальной полуширины отдельных импульсов ($\sim 0.5 \mu s$). Интегральная интенсивность во временной серии АЭ, возбуждаемой ударом бойка по образцу, была пропорциональна площади под профилем АЭ, т. е. сумме интенсивностей N сигналов, записанных через каждые 10 ns. Подобным образом энергия, выделявшаяся при локальных перестройках электронной структуры в материале (E_{ML}), пропорциональна амплитуде импульсов МЛ (числу излученных фотонов): $E_{ML} \propto A_{ML}$.

На рис. 1–3 показаны временные ряды E_{AE} и E_{ML} , записанные от момента удара до затухания наиболее продолжительного сигнала. Можно видеть, что во всех образцах появление МЛ совпадает с началом временной развертки. Главный максимум в каждой серии МЛ совпадает с максимумом сигналов АЭ, который располагается на расстоянии 50–100 μs от начала отсчета времени. Этот результат показывает, что источником излучения света и звука являются различные, но накладывающиеся

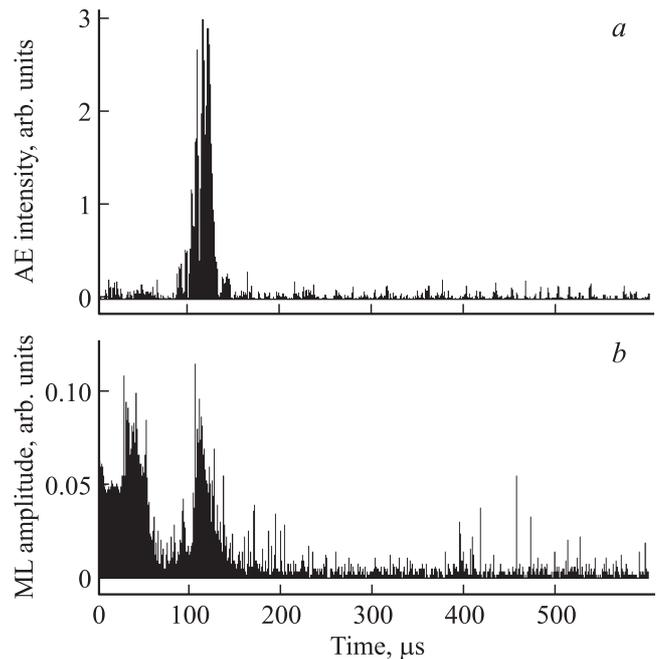


Рис. 1. Временные серии импульсов АЭ (a) и МЛ (b) при ударном разрушении образцов $ZnSe^{HP}$.

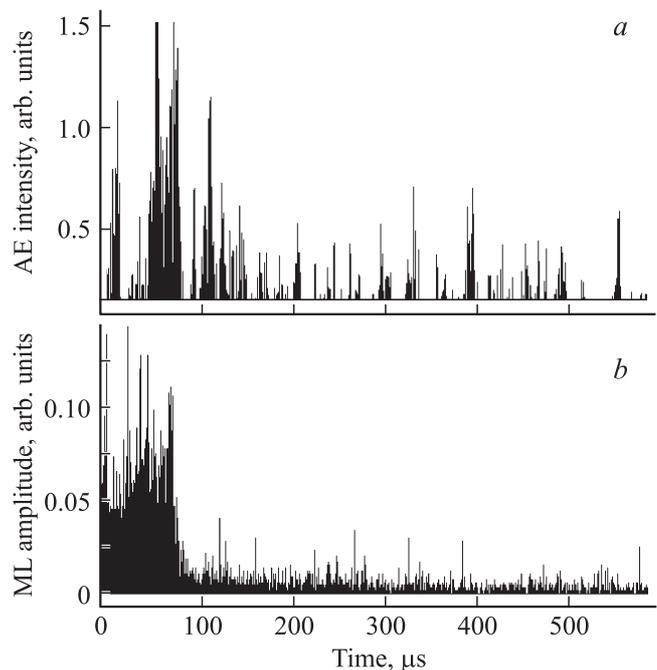


Рис. 2. Временные серии импульсов АЭ (a) и МЛ (b) при ударном разрушении образцов $ZnSe^{PVD}$.

друг на друга процессы, которые наиболее активны в области совпадения максимумов МЛ и АЭ.

На рис. 4 в логарифмическом масштабе приведены зависимости числа импульсов МЛ и АЭ (N_{ML} и N_{AE} соответственно), при которых величина выделенной энергии (E_{ML} и E_{AE} соответственно) превышает некоторый

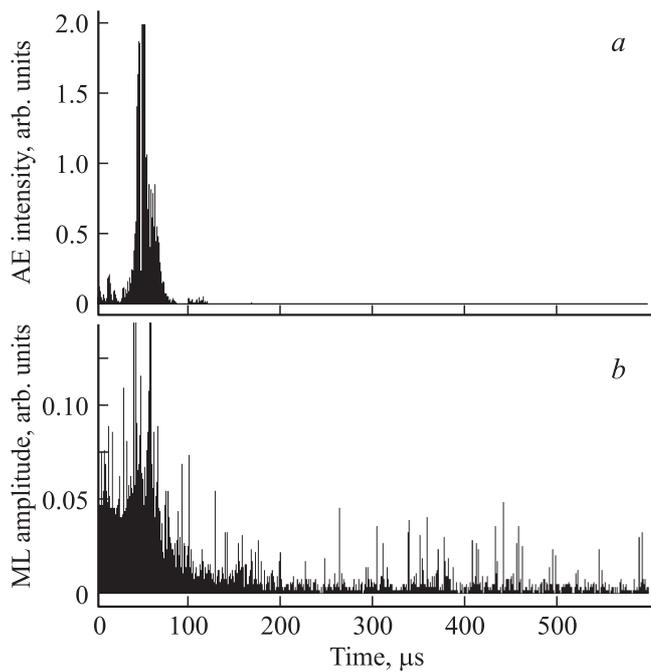


Рис. 3. Временные серии импульсов АЭ (а) и МЛ (b) при ударном разрушении образцов ZnSe^{HPP}.

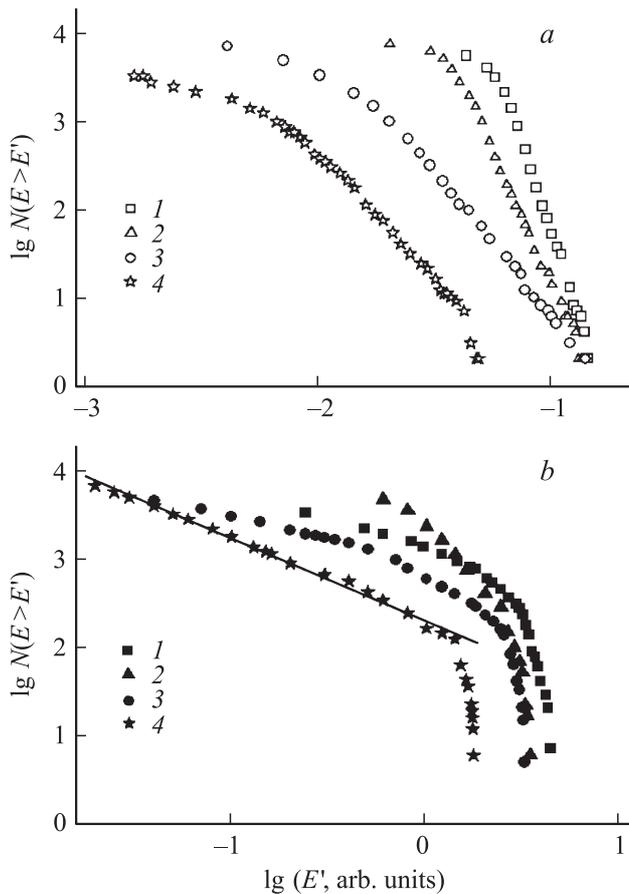


Рис. 4. Распределения энергии во временных сериях МЛ (а) и АЭ (b) при ударном разрушении образцов ZnSe^{HPP} (1), ZnSe^{PVD} (2), ZnSe^{HPP} (3) и SiC (4). Прямая линия на части b отвечает степенной зависимости (3).

порог E' , от величины этого порога. Как видно из рис. 4, а, во всех распределениях $N_{ML}(E > E')$ от E' для генерации света имеются log-линейные участки

$$\lg N_{ML}(E > E') \propto -b \lg E' \quad (1)$$

(b — постоянная), эквивалентные степенному закону

$$N_{ML}(E > E') \propto E'^{-b}. \quad (1a)$$

Степенной закон (1a) указывает на самоподобие процесса, поскольку функция $N(E)$ является решением уравнения масштабной инвариантности

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

где λ — масштабный фактор. Степенной закон показывает, что в неравновесных условиях воздействие на окружающую среду отдельного события (например, образования дефекта) распространяется на расстояния, значительно превышающие размер дефекта. Дальнодействие такого рода ведет к коррелированному поведению ансамбля дефектов, в частности возникновению самоподобных (в смысле уравнения (2)) структур.

Распределения энергии во временных сериях АЭ из образцов ZnSe (рис. 4, b) не имеют log-линейных отрезков, т. е. взаимное влияние вновь образовавшихся дефектов отсутствует. В то же время для образцов хрупкой керамики SiC было получено степенное распределение, аналогичное соотношению (1a),

$$N_{AE}(E > E') \propto E'^{-b}, \quad (3)$$

представленное log-линейным участком кривой 4 на рис. 4, b. Качественное различие распределений энергии при ударном разрушении хрупкой керамики и пластичных керамик свидетельствует о разном характере взаимодействий вновь возникающих в них дефектов, активных в АЭ.

4. Обсуждение результатов

Как отмечалось выше, МЛ для деформируемых керамик ZnSe обусловлена движением и размножением заряженных дислокаций. Движение дислокаций производит сильные электрические поля. Туннелирование электронов из заполненных ловушек в зону проводимости вызывает электронно-дырочную рекомбинацию с излучением света [4,5]. В наших испытаниях процесс деформирования начинался с момента прихода импульса нагрузки от бойка на образец, о чем свидетельствовало начало свечения. При достижении предельной деформации возникал очаг разрушения с растущими трещинами. Зарождение и распространение трещин сопровождалось генерацией звука, пик интенсивности которого совпадал с максимальной люминесценцией.

Кроме трещин некоторый вклад в АЭ из деформируемого ZnSe может также вносить движение дислокаций [7], но в нашем случае этот вклад, по-видимому,

можно считать незначительным на фоне генерации звука из растущих трещин. Во-первых, сигнал АЭ почти не превосходит фоновые значения до формирования очага разрушения (фиксируемого по совпадению максимумов АЭ и МЛ). Во-вторых, распределения энергии в АЭ не следуют степенному закону, тогда как ансамбли дислокаций проявляют тенденцию к самоорганизации и формированию фрактальных структур [8]; это отчетливо проявилось в самоподобных распределениях энергии МЛ (рис. 4, *a*, кривые 1–3), отражающих взаимодействия дислокаций до, во время и после формирования очага разрушения (рис. 1, *b*, 2, *b*, 3, *b*). Отсутствие степенного распределения энергии в АЭ указывает на превалирующую роль трещин в генерации звука при ударном разрушении керамики ZnSe. Для сравнения на рис. 4, *b* показано самоподобное распределение энергии в сериях АЭ из разрушаемой хрупкой керамики SiC (ср. кривые 1–3 и кривую 4), которое связано с тем, что макроскопическому разрушению предшествует двухстадийный процесс накопления множественных микротрещин даже при быстром (ударном) разрушении гетерогенных хрупких материалов [9].

Возвращаясь к распределениям в сериях МЛ, обратим внимание на то, что наклоны прямых участков на графиках рис. 4, *a*, характеризуются параметром *b*, заметно различаются. Наиболее высокие значения $b = 7.8$ и 6.0 имеют графики распределений для образцов ZnSe^{HP} и ZnSe^{PVD} соответственно. Для образца ZnSe^{HP} параметр *b* вдвое меньше ($b = 3.3$) и приближается к величине для SiC ($b = 2.2$). Параметр *b* определяет вклад больших и малых событий в суммарный процесс накопления дефектов (чем меньше значение *b*, тем больше событий с высоким выделением энергии). В экспериментах по компьютерному моделированию было показано [10,11], что высокие значения *b* характерны для неконсервативных систем, в частности материалов, в которых упругие взаимодействия между вновь образующимися дефектами имеют место, но малоэффективны.

Относительно низкая величина *b* в распределении МЛ для ZnSe^{HP} свидетельствует о более выраженных кооперативных явлениях при деформации этого материала. Эффект связан с частичной деградацией границ зерен, т. е. с ослаблением барьеров для движения дислокаций после дополнительной изостатической обработки осажденной керамики (см. выше).

5. Заключение

Ударное разрушение высокопластичной керамики ZnSe включает две стадии. До достижения предельной деформации ($50\text{--}100\ \mu\text{s}$ в наших условиях нагружения) силовое воздействие вызывает движение и размножение дислокаций, сопровождаемое излучением света. Распределение энергии в импульсах вынужденной люминесценции является самоподобным, т. е. следует степенному закону, что свидетельствует о самоорганизации ансамбля дислокаций. Изменяя технологию получения указанной

керамики, можно в определенной степени влиять на эффективность взаимодействия дислокаций. Например, применение изостатической обработки для полученной методом PVD керамики ведет к снижению барьеров для движения дислокаций и усилению кооперативных эффектов в их поведении. После достижения предельной деформации формируется очаг разрушения и возникает акустоэмиссия из растущих трещин, максимум интенсивности которой совпадает по времени с максимальным сигналом механолюминесценции. В отличие от коррелированного по энергии светового излучения от подвижных дислокаций генерация звука из невзаимодействующих крупных трещин происходит случайным образом.

Список литературы

- [1] С.А. Klein, В. di Benedetto, J. Pappis. Opt. Eng. **25**, 4, 219 (1986).
- [2] С.И. Бредихин, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **19**, 12, 709713 (1974).
- [3] С.И. Бредихин, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **73**, 4, 1460 (1977).
- [4] С.И. Бредихин, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **76**, 3, 1027 (1979).
- [5] R. Tiwari, V. Dubey, M. Ramrakhiani, В.Р. Chandra. Luminescence **30**, 6, 883 (2015).
- [6] С.А. Салтыков. Стереометрическая металлография. Металлургия, М. (1976). 270 с.
- [7] А. Робсман, М. Ш. Шихсаидов. ФТТ **30**, 3329 (1988).
- [8] Г.А. Малыгин. УФН **169**, 9, 979 (1999).
- [9] А. Chmel, I. Shcherbakov. Int. J. Rock Mech. Min. Sci. **64**, 56 (2013).
- [10] Z. Olami, H.J.S. Feder, K. Christensen. Phys. Rev. Lett. **68**, 1244 (1992).
- [11] K. Christensen, Z. Olami. Phys. Rev. A **46**, 1829 (1992).