



УДК 537.226.86

В. М. Цаплев, Р. С. Коновалов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)

Ультразвуковой метод исследования ползучести поликристаллических материалов

Исследована упругая ползучесть модуля Юнга и внутреннего трения некоторых поликристаллических горных пород и пьезокерамики. Одноосное статическое сжатие прикладывалось скачком и поддерживалось постоянным в течение длительного времени (0...107 с). Диапазон значений напряжения сжатия составлял 0...120 МПа. Исследования выполнялись ультразвуковым методом нагруженного составного вибратора. Рассмотрены основные соотношения метода. Выполнены измерения ползучести некоторых поликристаллических горных пород – хибинита и доломита, а также пьезокерамических материалов – ТБК-3 и ЦТС-19. Показаны преимущества данного метода перед традиционными (статическими) методами изучения физических механизмов, ответственных за ползучесть. Несмотря на то что физические механизмы, обуславливающие ползучесть поликристаллических горных пород и пьезокерамических материалов, различны, феноменологически они описываются одинаковыми зависимостями. Измерения, выполненные в диапазоне температур от 20 до 100 °С, позволили определить границы спектра энергий активации соответствующих физических процессов, протекающих при сжатии пьезокерамических материалов.

Поликристаллические горные породы, пьезокерамика, нелинейная упругость, внутреннее трение, ползучесть, ультразвуковой контроль, статическое сжатие, ультразвуковой метод, нагруженный составной вибратор

Одним из наиболее важных физико-механических свойств различных материалов является ползучесть, т. е. изменение во времени свойств материала после некоторого воздействия. Обычно под ползучестью понимают изменение во времени механических характеристик, т. е. деформации при приложении постоянного или меняющегося во времени механического напряжения, или наоборот – изменение напряжения при постоянной деформации. Ползучесть обусловлена дефектностью структуры материала, т. е. наличием точечных или протяженных дефектов как макроскопических, так и микроскопических. Микроскопические дефекты проявляются на уровне кристаллической решетки, макроскопические – это, главным образом, микро- и макротрещины. Поскольку во времени меняется структура материала, то ползучесть представляет собой нелинейный процесс, т. е. меняются во времени модули упругости, электрические свойства, магнитные свойства (для магнетиков) и т. д. Кроме того, сле-

дует иметь в виду, что процесс изменения параметров во времени обусловлен широким спектром физических процессов, протекающих при этом. Каждый такой процесс характеризуется своим значением энергии активации и своим значением характерного времени релаксации.

Это означает, что регистрацию параметра, меняющегося во времени в процессе ползучести, следует измерять с возможно большей точностью. Исследованию ползучести посвящено очень большое число научных исследований, однако вопрос о точности измерений остается актуальным. Среди обобщающих монографий на тему ползучести минералов и горных пород (а также металлов и керамики) следует отметить фундаментальную работу Ж.-П. Пуарье [1]. Экспериментальные методы исследования ползучести – в основном статические, когда измеряется тем или иным способом статическая (или квазистатическая) деформация при постоянной (или меняющейся по определенному закону) нагрузке. Такие

методы ограничены точностью в 1–2 %. Существенно более точными являются ультразвуковые методы [2]–[4]. В [5] описан ультразвуковой метод нагруженного составного вибратора, при котором возможно выполнить два взаимоисключающих условия – образец должен одновременно находиться под действием статической или квазистатической нагрузки и в то же время быть акустически свободным, чтобы сжимающее устройство не демпфировало колебаний. Впервые подобный подход применен для исследования ползучести пьезоэлектрической керамики. При этом анализ проводился на основе логарифмического характера последствия, впервые описанного советскими учеными [6]:

$$u = A \ln t + B,$$

где A и B – коэффициенты; t – время. Этот закон больше подходит для описания поведения во времени параметров высококоэрцитивных, т. е. более жестких пьезоматериалов. Аргумент логарифма должен быть безразмерным, поэтому более правильно записать

$$u = A \ln \left(\frac{t}{\tau} \right) = A \ln t - A \ln \tau,$$

где $-A \ln \tau = B$; τ – время релаксации.

Однако даже в совсем недавних работах предлагается либо степенной закон изменения деформации во времени [7], либо экспоненциальный [8], хотя графики, приведенные в [5], показывают именно логарифмический характер.

Подобный метод расчета может быть применен при исследовании нелинейных свойств поликристаллических горных пород, пьезокерамики и некоторых металлов.

В основу измерительной установки, на которой проводилось исследование ползучести поликристаллических материалов, положен метод резонансного ультразвукового измерения скорости упругих колебаний и внутреннего трения образца, подверженного одноосному сжатию. Схема установки представлена на рис. 1: 1 – опорные стаканы; 2 – сферические шарниры для выравнивания возможной несоосности; 3 – стальные полуволновые пуансоны; 4 – образец. Не вдаваясь в подробное описание метода, отметим лишь, что он представляет собой модификацию многокомпонентного нагруженного составного вибратора с малыми потерями в месте закрепления.

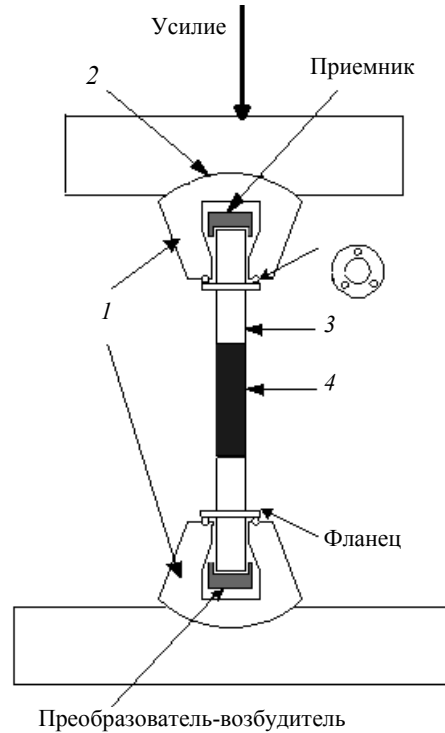


Рис. 1

Экспериментальные исследования ползучести выполнялись на образцах двух типов:

- 1) поликристаллические горные породы – хибинит и доломит (их параметры приведены в таблице);
- 2) пьезоэлектрическая керамика – BaTiO_3 , ТБК-3 – $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3 + 0.75\% \text{CoCO}_3$ и ЦТС-19 – $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_3$.

Параметр	Материал	
	Хибинит	Доломит
Скорость звука, м/с	4490	5590
Внутреннее трение (Q^{-1})	0.0088	0.011
Механическая добротность (Q)	116	91
Модуль Юнга ($Y \cdot 10^{10}$), Па	5.359	8.380
Плотность, кг/м ³	2700	2730
Поры, %	0.70	0.88
Коэффициент Пуассона	0.29	0.33

Экспериментальные исследования ползучести поликристаллических горных пород. Для исследований были выбраны образцы хибинита и доломита из разных горизонтов отработки с различной степенью микротрещиноватости. Степень микротрещиноватости определялась предварительно при помощи петрографического анализа. Перед измерениями в режиме напряженного состояния были исследованы контрольные образцы при помощи измерительной установки (рис. 1), в которой в качестве эталонного стержня служил пьезокерамический стержень [9].

В [5] рассмотрено применение этого метода для исследования ползучести хибинита, добываемого на месторождении Ловчорр (г. Кировск, Мурманская область). Предварительные исследования показали, что пористый поликристаллический материал хибинит, обладающий, как и следовало ожидать, наибольшим внутренним трением, в то же время является наиболее «ползучим». Линейный от логарифма времени характер изменения модуля Юнга наблюдался не во всем диапазоне значений времени, а лишь в ограниченном.

Результат измерений показан на рис. 2, где приведены зависимости дефекта модуля Юнга (т. е. относительного изменения модуля Юнга) во времени под действием приложенного скачкообразно постоянного механического напряжения сжатия 100 МПа для двух материалов: хибинита (кривая 1) и доломита (кривая 2). Закон изменения – логарифмический в некотором интервале времени.

Следует отметить, что если микротрещины расположены поперечно (или квазипоперечно) направлению сжатия, то модуль Юнга возрастает при сжатии, т. е. микротрещины залечиваются. При продольном (или квазипродольном) расположении микротрещин сжатие приводит к их росту, податливость увеличивается (модуль Юнга уменьшается). С некоторого значения происходит лавинообразный рост податливости, что приводит к разрушению материала.

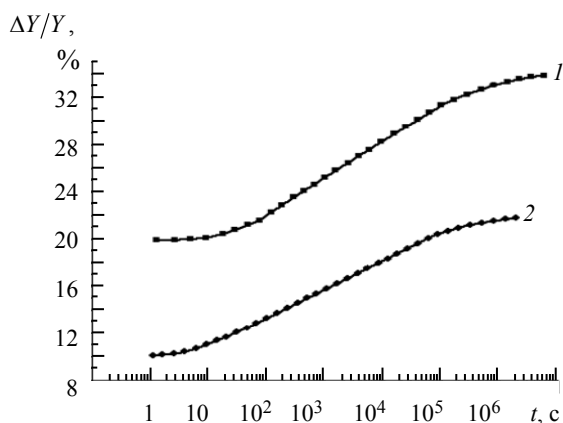


Рис. 2

Экспериментальные исследования ползучести пьезокерамики. В случае пьезокерамических материалов стояла задача измерения упругих, диэлектрических и пьезоэлектрических параметров во времени под действием постоянного статического напряжения сжатия, причем должна была быть возможность поддержания уровня напряжения в течение неограниченно долгого времени.

Пьезокерамика типа ТБК-3 отличается от титаната бария без добавок большей сегнетоэлектрической жесткостью, т. е. коэрцитивной силой. Основную роль в повышении сегнетожесткости играет введение малых добавок кобальта, который становится в решетку в виде иона Co^{+2} на место титана Ti^{+4} . Из группы ЦТС исследовался состав ЦТС-19 (сегнетомягкий).

Эксперимент показал, что характер изменения модуля Юнга – линейный от логарифма времени в пределах 2–3 декад времени. Эти изменения представлены на рис. 3 для неполяризованной пьезокерамики $BaTiO_3$. По горизонтальной оси отложены значения времени [с] в логарифмическом масштабе, а по оси ординат – относительное изменение модуля Юнга [%].

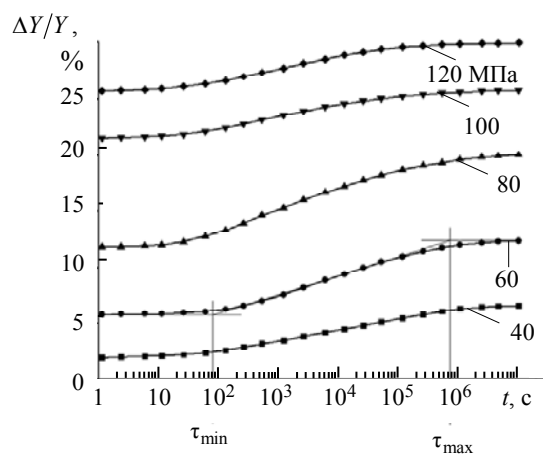


Рис. 3

Каждая зависимость измерялась на одном образце. Нагрузка прикладывалась скачкообразно и поддерживалась постоянной в течение всего переходного процесса. Температура – комнатная (20 °С), рабочая частота измерений – 50 кГц. Для получения достоверных результатов измерения проводились повторно на достаточно большом числе образцов, изготовленных из пьезокерамики одной партии. Результаты подвергались статистической обработке. Таким образом, на рис. 3 показаны данные, усредненные в пределах одной выборки. Как видно из рисунка, наибольшее изменение модуля упругости наблюдается при напряжениях сжатия порядка 50...75 МПа, когда происходит переориентация основной массы доменов. Это можно проследить, сравнивая данные рис. 3 с данными рис. 4, на котором представлены относительные изменения модуля Юнга пьезоке-

рамики BaTiO_3 при различных значениях скачкообразно приложенной нагрузки (значения, установившиеся после завершения переходного процесса; рабочая частота – 50 кГц).

Одновременно с изменением модуля Юнга исследовалось изменение внутреннего трения. На рис. 5 представлена зависимость коэффициента внутреннего трения (обратной механической добротности) от времени после приложения постоянного одноосного сжимающего напряжения, равного 50 МПа, к образцу из пьезокерамики типа $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})\text{TiO}_3 + 0.75\% \text{CoCO}_3$ (рабочая частота – 50 кГц).

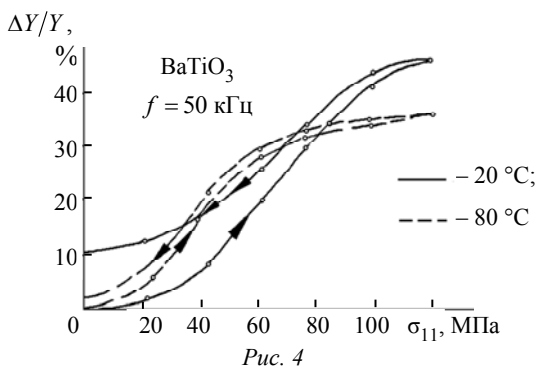


Рис. 4

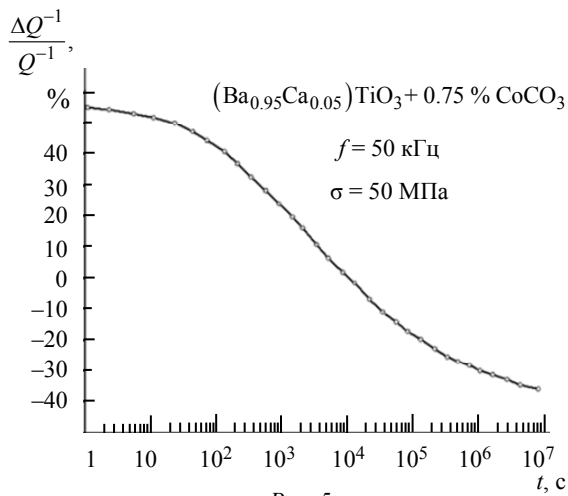


Рис. 5

Из рис. 5 видно, что сразу после приложения нагрузки внутреннее трение возрастает почти на 50 % – это безынерционная составляющая внутреннего трения. Резкое возрастание внутреннего трения сразу после приложения сжатия объясняется выходом доменных границ из стабильных положений и соответствующим увеличением энергии, рассеянной за один период колебаний. После этого начинается процесс уменьшения внутреннего трения, который происходит вначале медленно, затем быстрее, а потом снова замедля-

ется. В пределах интервала времени порядка 3 декад изменение происходит по закону, линейному от логарифма времени, т. е. в соответствии с теоретическими соотношениями, полученными ранее.

Графически границы спектра времен релаксации можно определить способом, показанным на рис. 3. Продолжая прямую $\ln t$ до пересечения с прямой, соответствующей начальному увеличению модуля Юнга, можно определить минимальное значение времени релаксации, соответствующее нижней границе спектра времен релаксации $\tau_{\min} = t_1 e^C$, а продолжая прямую $\ln t$ до пересечения с прямой, соответствующей насыщению, можно определить максимальное значение времени релаксации $\tau_{\max} = t_2 e^C$. Оказалось, что величина τ_{\max} зависит от напряжения сжатия, как и следовало ожидать, а зависимости τ_{\min} от напряжения сжатия обнаружить не удалось (по крайней мере, в пределах точности измерений).

Для определения энергии активации процесса, которому соответствует минимальное время релаксации τ_{\min} , были выполнены измерения зависимости τ_{\min} от температуры для пьезокерамики типа BaTiO_3 . Эта зависимость представлена на рис. 6, а. По оси абсцисс отложены обратные величины абсолютной температуры, а по оси ординат – натуральный логарифм значений τ_{\min} . В предположении, что зависимость времени релаксации от температуры определяется уравнением Аррениуса

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{W}{kT}\right),$$

можно по температурной зависимости τ_{\min} определить энергию активации. Она оказалась равной $W_{\min} = 0.08$ эВ. Подобное значение, очевидно, соответствует энергии взаимодействия 90° доменных границ с точечными дефектами. Поэтому подобное значение энергии взаимодействия равно работе, которую совершает доменная граница, отрываясь от закрепляющего дефекта. Измеренная величина соответствует литературным данным.

Теория движения доменных границ предполагает, что границы закрепляются периодически расположенными точечными дефектами. При

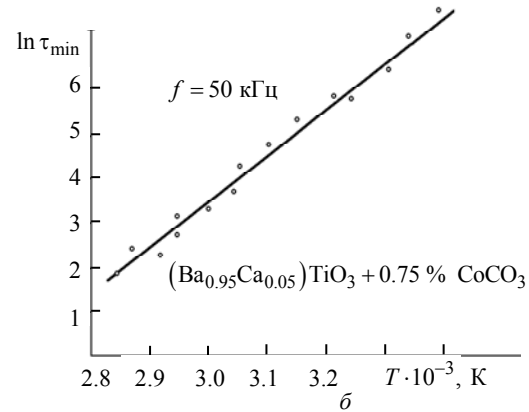
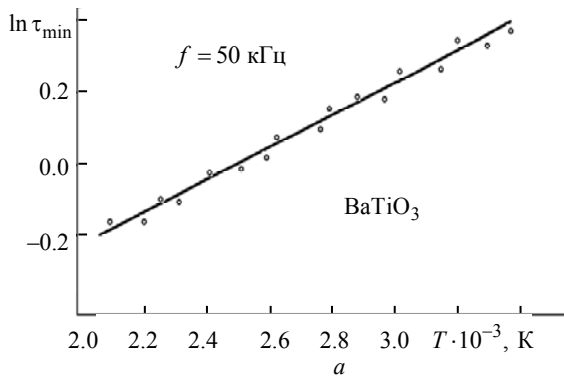


Рис. 6

увеличении амплитуды колебаний границ начинаются акты отрыва от закрепляющих дефектов. Это приводит к амплитудно-зависимому участку внутреннего трения, что и наблюдалось на опыте. Именно этот процесс определяет пороговое механическое напряжение σ_k , при котором начинает возникать амплитудная зависимость. Для рассматриваемого типа керамики $\sigma_k = 4$ МПа при соответствующем значении механической добротности $Q = 400$.

Отсюда можно приближенно оценить нижний предел концентрации прикалывающих групп точечных дефектов N . Полагая

$$W_{\min} = \frac{\Delta W}{N} = \frac{2\pi W}{QN} = \frac{\pi \sigma_k^2}{QN W_{\min}}$$

получим $N = 10^{20} \text{ м}^{-3}$. Здесь W – энергия, подведенная к образцу за один период, а ΔW – энергия, рассеянная за один период. Верхняя граница спектра энергий активации W_{\max} оценивается таким же образом и равна для данного типа керамики примерно 0.75 эВ, что может соответствовать процессам диффузии точечных дефектов.

Для пьезокерамики ТБК-3 зависимость верхней границы спектра времен релаксации от температуры показана на рис. 6, б. Соответствующая энергия активации оказалась равной примерно 0.8 эВ, т. е. такой же, как и для пьезокерамики BaTiO₃.

Температурная зависимость верхней границы спектра времен релаксации для ЦТС-19 ($\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 1\% \text{Nb}_2\text{O}_3$) показана на рис. 7. Рабочая частота $f = 50$ кГц.

Таким образом, переходный период можно представить следующим образом. При нагружении образца доменные границы смещаются из стабилизированных положений, преодолевая потенциальный рельеф закрепляющих точечных

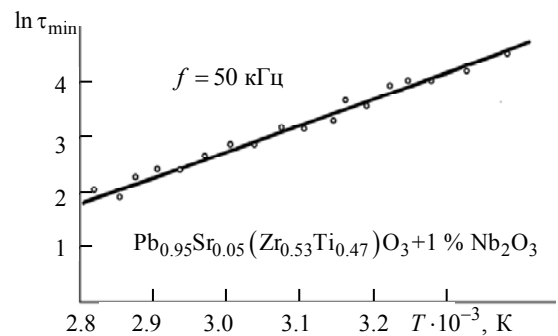


Рис. 7

дефектов. При этом увеличивается подвижность границ, что сопровождается увеличением внутреннего трения Q^{-1} (рис. 5). По мере диффузии дефектов к доменным границам они закрепляют эти границы в новых стабильных положениях, что сопровождается уменьшением внутреннего трения.

Изменение модуля Юнга (Y) на величину, соответствующую безынерционной доле, обусловлено не только изменением подвижности доменных границ, но также и изменением упругой анизотропии керамики вследствие перераспределения ориентаций полярных осей доменов под действием сжатия. Поэтому знак безынерционной доли $\Delta Y/Y$ может быть в общем случае различным, поскольку действие первого механизма (освобождение доменных границ) приводит к увеличению продольной гибкости (т. е. к уменьшению Y), а действие второго механизма – к увеличению Y в направлении сжатия. С течением времени происходит перераспределение точечных дефектов путем диффузии.

Расчет показывает, что внутри и вблизи протяженных дефектов, к которым относятся, в частности, доменные границы в пьезоэлектрических материалах, имеют место положительные напря-

жения (сжатия). Поэтому дефекты типа вакансий могут диффундировать по направлению к границам, а дефекты типа междоузельных атомов – от доменных границ. В процессе диффузии дефекты стабилизируют доменные границы в новых положениях. Внутреннее трение уменьшается, приобретая значение, меньшее, чем до приложения нагрузки, благодаря уменьшению концентрации колеблющихся доменных границ.

Экспериментально энергию активации процесса отрыва стенки можно определить и другим способом. Модуль Юнга (обратная продольная гибкость) керамики за один цикл статического нагружения-разгрузки описывает петлю типа гистерезисной. После полного снятия нагрузки модуль Юнга не возвращается к своему первоначальному значению, а остается увеличенным (см. рис. 4). Видно, что при не слишком больших σ переориентации доменных осей на 90° происходят тем легче, чем выше температура. Если считать, что в процессе движения 90-градусных доменных стенок общий объем сегнетоэлектрика, в котором векторы поляризации направлены перпендикулярно (или квазиперпендикулярно) сжатию, увеличивается, то напряжение, требующееся для выхода стенки из стабильного положения, также связано с температурой уравнением Аррениуса

$$\sigma = \sigma_\infty \exp\left(\frac{W}{kT}\right).$$

Тогда, найдя по данным рис. 4 значения σ_2 и σ_1 , для которых дефект модуля Юнга одинаков при температурах T_2 и T_1 соответственно, определяем энергию активации:

$$\ln \frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \frac{W}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

откуда получаем $W = 0.05$ эВ, что хорошо согласуется с приведенными ранее расчетными и экспериментальными данными. Для мягкой керамики ЦТС-19 значение энергии активации как раз и составит примерно $0.02 \dots 0.03$ эВ.

После выхода 90-градусных доменных границ из стабильных положений их подвижность возрастает. Соответственно, возрастает и упругая податливость, модуль Юнга уменьшается. Возрастает и внутреннее трение, однако затем начи-

нается релаксационный процесс миграции дефектов к стенкам с последующим их закреплением. Это процесс последействия, или ползучести упругих свойств. С течением времени, по мере закрепления стенок, пороговое значение напряженности электрического поля возрастает, поскольку требуется большая сила для отрыва стенок от закрепляющих их дефектов.

Верхние значения спектров энергий активации для пьезокерамических составов ТБК-3 и ЦТС-19, определенные по зависимостям рис. 6, б и 7, оказались равными 0.8 и 0.24 эВ соответственно.

Детальный анализ всех возможных механизмов диффузионных процессов, которые могут иметь место в поликристаллических материалах, выходит за рамки настоящей статьи. Основной целью было показать возможности акустического метода исследования причин ползучести в поликристаллических материалах, а также правомерность модели последействия.

Таким образом, ультразвуковым методом нагруженного составного вибратора исследовано поведение упругих характеристик поликристаллических материалов (модуля Юнга и внутреннего трения) под действием скачкообразно приложенного одноосного статического сжатия. Показано, что данный метод обладает более высокой точностью по сравнению с классическим статическим методом, когда тем или иным способом измеряется статическая (или квазистатическая) деформация при постоянной (или меняющейся по определенному закону) нагрузке. Экспериментально подтверждено, что характер изменения модуля Юнга описывается линейной зависимостью от логарифма времени в пределах 2–3 декад времени для различных типов поликристаллических материалов (как активных, так и пассивных). В пределах интервала времени порядка 3 декад изменение внутреннего трения происходит по закону, описываемому линейной зависимостью от логарифма времени, что соответствует теоретическим соотношениям, полученным в [6]. Измерения, выполненные при температурах $20 \dots 100$ °С, позволили определить границы спектра энергий активации физических процессов, протекающих при сжатии активных (пьезокерамических) материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пуарье Ж.-П. Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах: пер. с англ. М.: Мир, 1988. 287 с.
2. Яковлев Л. А., Киров Е. А. Ультразвуковой способ определения пьезоэлектрических и упругих постоянных пьезоматериалов // Заводская лаборатория. 1971. № 12. С. 1460–1463.
3. Яковлев Л. А., Серебренникова Н. П. Ультразвуковые исследования характеристик пьезокерамики // Дефектоскопия. 1980. № 7. С. 572–576.
4. Modelling nonlinearity in piezoceramic transducers: From equations to nonlinear equivalent circuits / D. Parenthoine, L.-P. Tran-Huu-Hue, L. Haumesser, F. Vander Meulen, M. Lematre, M. Lethiecq // Ultrasonics. 2011. Vol. 51. P. 109–114.
5. Цаплев В. М. Нелинейная акустоупругость пьезокерамических материалов: в 2 ч. Ч. II: Акустические методы измерений. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. 143 с.
6. Богородицкий Н. П., Вербицкая Т. Н. Особенности поведения сегнетокерамики вблизи точки Кюри // Докл. Академии наук СССР. 1953. Т. 89, № 3. С. 447–449.
7. Compressive creep of PZT ceramics: experiments and modeling / O. Guillon, F. Thierbaud, P. Delobelle, D. Perreux // J. of the European Ceramic Society. 2004. Vol. 24. P. 2547–2552.
8. Unruan M. Aging and stress-dependent dielectric properties of multiferroic bismuth ferrite ceramics // Materials Lett. 2012. Vol. 70. P. 185–188.
9. Tsaplev V. M., Konovalov R. S. Ultrasonic study of elastic creep in piezoceramics // Ultrasonics. 2017. Vol. 81. P. 140–146.

V. M. Tsaplev, R. S. Konovalov
Saint Petersburg Electrotechnical University «LETI»

ULTRASONIC STUDY OF CREEP IN POLYCRYSTALLINE MATERIALS

Creep of the Young's modulus and the internal friction of some polycrystalline rocks and piezoceramic materials were studied. The uniaxial static compressive load was applied instantaneously and then was kept constant for a long time (0...107 s). The loading stress was applied within the range 0...120 MPa. The measurements were performed by means of the ultrasonic method of the loaded complex oscillator. The basic relations of the method were considered. Measurements of creep of some polycrystalline rocks (khibinite and dolomite) and of some piezoceramic materials (TBC-3 and PZT-19) were performed. The advantages of this method over traditional (static) methods for studying the physical mechanisms responsible for creep are shown. These mechanisms are different either for rocks or for piezoceramics, though they are described by the same laws. The measurements were made within the temperature range 20...100 °C. This gave the possibility to ascertain the range of activation energies of the corresponding physical processes that take place during compression.

Polycrystalline rocks, piezoceramics, nonlinear elasticity, internal friction, creep, ultrasonic control, static stress, ultrasonic method, loaded complex oscillator