

Radosław ZACHARIASZ, Jan ILCZUK

ZASTOSOWANIE METODY TARCIA WEWNĘTRZNEGO W BADANIACH PIEZOCERAMIKI

Streszczenie. W pracy prezentowane są badania tarcia wewnętrznego i dynamicznego modułu Younga (E) w zakresie temperatur 200 K – 690 K ceramiki o symbolu S-I, wyprodukowanej przez Zakłady Ceramiki Radiowej „Cerad” w Warszawie. Na krzywych tarcia wewnętrznego obserwowane jest maksimum, odpowiadające przejściom fazowym z romboedrycznej struktury R3c do romboedrycznej struktury R3m ($T=265\text{K}$), maksimum odpowiadające ferroelektryczno-paraelektrycznemu przejściu fazowemu ($T=640\text{K}$), a także dwa następne maksima związane z właściwą strukturą domenową. W obszarze występowania tarcia wewnętrznego obserwowane są zmiany na krzywej $E=f(T)$.

USING INTERNAL FRICTION METHOD TO INVESTIGATIONS MECHANICAL PROPERTIES OF THE PZT - TYPE PIEZOCERAMIC

Summary. In the present work, the internal frictions and the dynamic Young modulus of ceramics have been measured in the temperature range 200K – 690 K. The ceramics of symbol SI was manufactured by Radio Ceramics Factory „CERAD” in Warsaw. Four maxima have been observed on the curves presented the temperature dependence of internal friction. Ww related them with the phase transition from rhombohedral R3c structure to the rhombohedral R3m structure (at $T = 265\text{K}$), with the ferroelectric-paraelectric phase transition (at $T = 640\text{K}$), while the two last maxima could be related to the various domain structures. Changes of the curve $E = f(T)$ have been observed in the temperature range where maxima of internal friction (IF) occurred.

1. Wstęp

Rozwój współczesnej techniki uzależniony jest od projektowania i otrzymywania materiałów o ściśle określonych właściwościach fizycznych, chemicznych i mechanicznych. Wymagania te spowodowały, iż w ostatnich latach nastąpił intensywny rozwój różnego rodzaju nieniszczących metod badań materiałów. Dokładne badania właściwości sprężystych ciał

stałych doprowadziły do powszechnie dziś uznanego poglądu, że rzeczywiste ciało stałe nie ma właściwości ciała doskonale sprężystego i dlatego podczas jego odkształcania ze skończoną prędkością część energii mechanicznej zamienia się w energię cieplną, ulegając rozproszeniu.

Nieniszczącą metodą badań, określającą niesprężyste zachowanie się ciał stałych podczas działania na nie zmiennych naprężeń zewnętrznych, jest metoda tarcia wewnętrznego (TW). Metoda ta, na podstawie obserwacji makroskopowych drgań próbki, umożliwia między innymi: badanie kinetyki przemian fazowych, procesów wydzielania faz wtórnych, dynamiki ruchów dyslokacji i ich oddziaływania między sobą i defektami punktowymi, procesów uporządkowania oraz określenie współczynników dyfuzji, stężenia atomów międzywęzłowych, a także określenie mechanicznych charakterystyk materiałów [1-3].

Materiałami ceramicznymi znajdującymi szerokie zastosowanie we współczesnej elektroakustyce są wieloskładnikowe roztwory stałe otrzymywane na bazie roztworu stałego $\text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$, zwanego w skrócie PZT [4]. Rodzaj zastosowania materiałów piezoceramicznych zależy głównie od doboru składu chemicznego, warunków otrzymywania, obróbki mechanicznej, a także od struktury rzeczywistej tych materiałów. Wieloskładnikowe materiały ceramiczne typu PZT charakteryzują się występowaniem obszaru morfotropowego – obszaru współistnienia fazy romboedrycznej i fazy tetragonalnej. Położenie i szerokość tego obszaru są uzależnione od składu roztworu stałego oraz technologii otrzymywania piezoceramiki [5].

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie zastosowania metody tarcia wewnętrznego do badania przemian fazowych i właściwości mechanicznych wieloskładnikowej ceramiki typu PZT o symbolu S-I, wyprodukowanej przez Zakłady Ceramiki Radiowej „CERAD” w Warszawie. Ceramika ta znajduje zastosowanie w takich urządzeniach, jak: piezoelektryczne przetworniki, generatory ultradźwiękowe dużej mocy, generatory napięcia o działaniu statycznym, a także silniki i transformatory piezoelektryczne [6].

2. Materiał badań i sposób postępowania

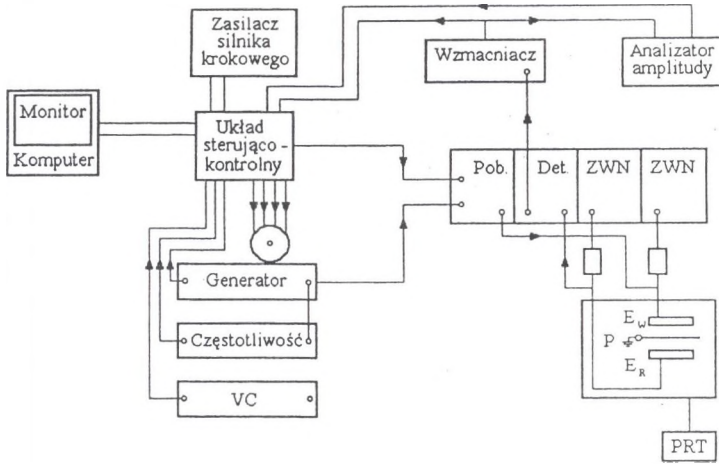
Badanym materiałem była piezoceramika S-I o ogólnym składzie chemicznym:



Próbki otrzymano metodą klasycznego spiekania, po czym poddano je polaryzowaniu stałym polem elektrycznym $4 \cdot 10^6$ V/m w temperaturze 423 K przez okres 60 minut. Badana

ceramika charakteryzuje się wysoką przenikalnością elektryczną ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 1305$) oraz wysokim współczynnikiem sprzężenia elektromechanicznego ($k_p = 0,59$), mierzonych w temperaturze pokojowej [7].

Do badań tarcia wewnętrznego używano próbek w postaci płytki o wymiarach $(30 \times 8 \times 1) \text{ mm}^3$. Pomiary tarcia wewnętrznego i zmian dynamicznego modułu Younga zostały wykonane za pomocą relaksatora częstotliwości akustycznych typu RAK-2, sterowanego komputerem [8]. Schemat blokowy tego relaksatora przedstawiono na rys. 1.



Rys.1. Schemat blokowy relaksatora RAK-2 do pomiaru tarcia wewnętrznego i dynamicznego modułu Younga

Fig. 1. The blocks schema of relaxator type RAK-2 for measurements of internal friction and dynamic Young modulus

W relaksatorze tym zastosowano elektroakustyczne pobudzenie próbki do drgań, powodując tym samym znaczne zwiększenie dokładności i czułości aparatury pomiarowej. Przeprowadzenie pomiarów TW przy częstotliwościach akustycznych umożliwia stosowanie znacznej liczby drgań, wykonywanych w bardzo krótkim czasie, co pozwala na dokładną obserwację zachodzących w tym czasie zmian strukturalnych. Drgająca próbka (P), stanowiąca elektrodę kondensatora o zmniejszającej się odległości, umieszczona jest jednym końcem w uchwycie, natomiast drugi jej koniec znajduje się pomiędzy elektrodą wzbudzającą (E_w) i elektrodą rejestrującą (E_R).

Cykl pomiarowy zostaje uruchomiony z chwilą wysłania sygnału z komputera do układu sterująco-kontrolnego. Sygnał ten równocześnie podawany jest na generator częstotliwości

ści akustycznej, skąd sinusoidalne napięcie U_g przyłożone jest do elektrody wzbudzającej, oraz przekazywany jest na zasilacz wysokiego napięcia (ZWN), skąd stałe napięcie U_w również przyłożone jest do E_w . Wartości napięć U_w i U_g są tak dobierane, aby umożliwić pobudzenie próbki do drgań. Aby umożliwić rejestrację zmian odległości próbki od elektrody rejestrującej E_R , podczas drgań próbki, przykładana się do tej elektrody wysokie napięcie z ZWN. Po dostrojeniu częstotliwości napięcia U_g do częstotliwości rezonansowej drgań próbki sygnał z E_R przekazywany jest do układu sterująco-kontrolnego poprzez wzmacniacz i analizator amplitudy. Układ ten zlicza liczbę impulsów N o amplitudzie zawartej pomiędzy wartościami ustalonymi przed rozpoczęciem pomiaru, steruje pracą całego relaksatora oraz inicjuje pobudzenie próbki do drgań.

Próbkę nagrzewa się z liniową szybkością w piecu sterowanym programowanym regulatorem temperatury (PRT). Chłodzenie próbki odbywa się również w sposób liniowy za pomocą termostatu chłodzonego ciekłym azotem. W celu uniknięcia tłumienia wywołanego przenikaniem fal dźwiękowych do powietrza oraz wyeliminowania tłumienia związanego z tarciami powietrza uchwyt próbki umieszczony jest w komorze próżniowej. Próżnia robocza podczas pomiarów wynosi około 10^{-4} Pa.

W celu określenia tarcia wewnętrznego korzystano z logarytmicznego dekrementu tłumienia δ związanego z Q^{-1} następującą zależnością:

$$Q^{-1} = \frac{\delta}{\Pi} = \frac{1}{\Pi N} \ln \frac{A_0}{A_N}, \quad (1)$$

gdzie: A_0 jest początkową amplitudą odkształcenia, A_N – amplitudą po wykonaniu N drgań.

Tarcie wewnętrzne wyznaczano zarówno podczas nagrzewania, jak i podczas chłodzenia w przedziale temperatur 200 K – 690 K przy amplitudzie względnych odkształceń $\sim 10^{-4}$. Szybkość zmian temperatury wynosiła ~ 3 K/min, a kolejne punkty pomiarowe wyznaczano co 3 K.

Równoległe z pomiarami krzywych $Q^{-1} = f(T)$ wykonywano pomiary częstotliwości rezonansowej f_r drgań próbki, której kwadrat jest proporcjonalny do wartości dynamicznego modułu Younga (E). Wartość modułu E obliczano z zależności [1]:

$$E = 94,68 \cdot \left(\frac{l_r}{h}\right)^3 \cdot \frac{m_d}{b} \cdot f_r^2 [\text{Pa}], \quad (2)$$

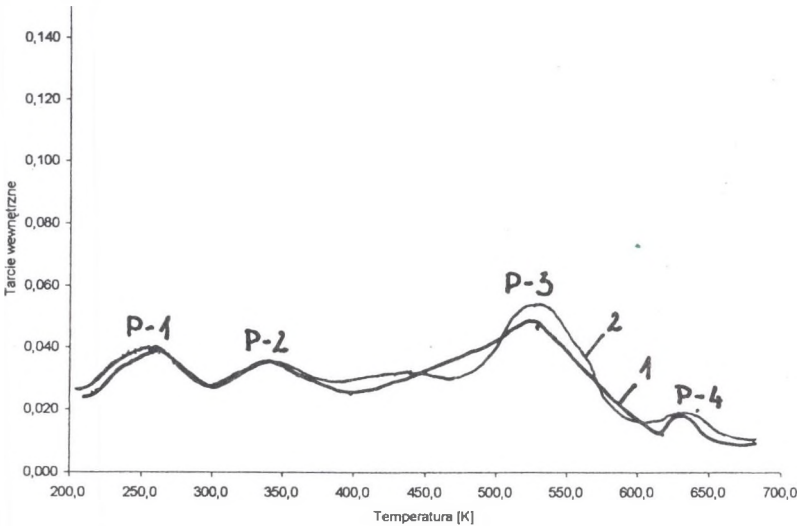
gdzie: l_r i m_d są odpowiednio długością i masą drgającej części próbki, h jej grubością, b szerokością.

3. Wyniki pomiarów i ich omówienie

Na rys.2 pokazano przykładowe zależności TW dla piezoceramiki S-I otrzymane podczas cyklu pomiarowego nagrzewanie \leftrightarrow chłodzenie. Na krzywej $Q^{-1} = f(T)$, uzyskanej podczas nagrzewania, zaobserwowano 4 maksima tarcia wewnętrznego występujące odpowiednio w temperaturach: $T_1 = 260$ K (P-1), $T_2 = 345$ K (P-2), $T_3 = 530$ K (P-3), $T_4 = 640$ K (P-4). W procesie chłodzenia, przeprowadzanego bezpośrednio po zakończeniu procesu nagrzewania, zaobserwowano analogiczne zmiany w przebiegu krzywej $Q^{-1}(T)$. Maksima TW występowały odpowiednio w temperaturach: P-1 w $T_1^* = 262$ K, P-2 w $T_2^* = 345$ K, P-3 w $T_3^* = 532$ K, P-4 w $T_4^* = 643$ K.

Rys.3 przedstawia zależność dynamicznego modułu Younga w funkcji temperatury wyznaczoną równoległe z pomiarami tarcia wewnętrznego podczas procesu nagrzewania piezoceramiki S-1. Natomiast w tabeli I zestawiono wartości modułu E wyznaczone w wybranych temperaturach.

Z rys.3 oraz tabeli I wynika, że w obszarze występowania pików P-3 i P-4 następuje 2,7-krotny wzrost dynamicznego modułu Younga.



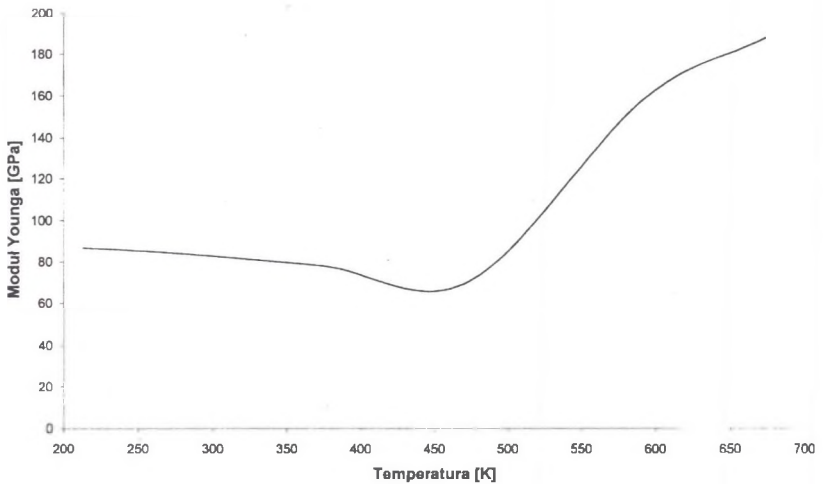
Rys.2. Zależności TW od temperatury otrzymane dla piezoceramiki S-I podczas procesu nagrzewania (1) i chłodzenia (2)

Fig. 2. Dependence of IF on temperature for S-I piezoceramic samples during heating (1) and cooling (2)

Tabela I

Zestawienie wartości dynamicznego modułu Younga dla piezoceramiki S-I w wybranych temperaturach

TEMPERATURA T[K]	CZĘSTOTLIWOSC REZONANSOWA f_r [Hz]	WARTOSC MODUŁU YOUNGA E [GPa]
210	642	86,8
273	632	84,3
373	609	78,2
473	579	70,6
590	865	157,7
670	944	187,8



Rys.3. Zależność dynamicznego modułu Younga od temperatury otrzymana podczas procesu nagrzewania dla piezoceramiki S-I

Fig. 3. Dependence of dynamical Young modulus on temperature for S-I piezoceramic samples during heating process

Badana wielokładnikowa ceramika S-I ma skład chemiczny bliski obszarowi morfotropowemu w fazie romboedrycznej. Zatem obserwowane maksimum P-1 na krzywej tarcia wewnętrznego związane jest z przemianą fazy romboedrycznej R3c w fazę romboedryczną R3m.

Obecność w składzie chemicznym ceramiki S-I składnika zawierającego jony Mn i Nb powoduje, że należy ona do ceramik ferroelektrycznie średnio twardych charakteryzujących się znaczną ruchliwością ścian domenowych i łatwością procesu przepolaryzacji. Występowanie maksimumów P-2 i P-3 na krzywych $Q^{-1} = f(T)$ świadczy o złożoności struktury domenowej, co pozostaje w dobrej zgodności z wynikami otrzymanymi w pracy [9]. W przypadku istnienia a-domen z granicami 90° i c-domen z granicami 180° na krzywej TW obserwowano szerokie maksimum lub obszar plateau. Natomiast obecność tylko c-domen prowadzi do występowania pojedynczego piku TW. Zatem obserwowane na krzywych $Q^{-1}(T)$ maksima P-2 i P-3 świadczą o przeważającym udziale c-domen w procesie tarcia wewnętrznego.

Maksimum występujące w $T_4 \sim 640$ K związane jest z przejściem ferroelektryka do fazy paraelektrycznej i zanikiem struktury domenowej, a zatem do stanu spolaryzowania ceramiki i zaniku oddziaływań natury elektrycznej na naprężenia mechaniczne.

4. Wnioski

1. Pokazano, że tarcie wewnętrzne jest metodą bardzo przydatną do badania przemian fazowych i zmian w rzeczywistej strukturze wieloskładnikowych materiałów ceramicznych.
2. Pokazano, że zmiany zachodzące w strukturze domenowej w pobliżu temperatury Curie znajdują odzwierciedlenie w przebiegu krzywej tarcia wewnętrznego i dynamicznego modułu Younga.
3. Przejście ferroelektryka do fazy paraelektrycznej powoduje obniżenie wartości tarcia wewnętrznego i wzrost modułu Younga.

Literatura

1. Błantier M.S., Gołowin I.S., Gołowin S.A., Illin A.A., Sarrak W.I.: *Miechaniczeskaja spiektroskopia mietalliczeskich materiałow*. Izdat. Mieżdunarodnoj Inżeniernoj Akademii, Moskwa 1994.
2. *Problemy współczesnej akustyki*. Red. J. Ranachowski, Instytut Podstawowych Problemów Techniki, PAN, Warszawa 1991; s. 71-156.
3. Ilczuk J.: *Zjawiska tarcia wewnętrznego występujące podczas odwracalnej przemiany martenzytycznej stopów Cu-Zn-Al*. Uniwersytet Śląski, Katowice 1993.

4. Surowiak Z.: Akustyka Molekularna i Kwantowa, 18, 267 (1997).
5. Surowiak Z., Dudek J., Fiesenko E.G., Panich A.P.: Ceramics, 45, 145 (1994).
6. Dudek J.: Materiały XLIII Otwartego Seminarium z Akustyki, Gliwice, 1, 185 (1996).
7. Wawrzęta P., Dudek J., Surowiak Z.: Materiały II Konferencji nt. „Podstawy fizyczne badań nieniszczących”, Politechnika Śląska, Gliwice 1997, s. 269-275.
8. Ilczuk J., Dudek J., Surowiak Z.: Akustyka Molekularna i Kwantowa, 18, 101 (1997).
9. Ilczuk J., Dudek J., Surowiak Z.: Akustyka Molekularna i Kwantowa, 19, 103 (1998).

Recenzent: Dr hab. Eugeniusz Soczkiewicz
Prof. Politechniki Śląskiej

Abstract

Internal friction method (IF), as one of the no destroy methods, is particularly sensitive by changes overlapping in real structure investigation material. Considering the possibilities of enlargement the usage of piezoceramics type PZT in contemporary electroacoustics, the presented method was used in the investigations of the mechanical properties of the ceramics of a symbol S-I, manufactured by Radio Ceramics Factory "CERAD" in Warsaw. In the present work performed measurements of internal frictions and dynamic Young modulus (E) in the temperature range 200K - 690K for the amplitudes of the relative strains $\sim 10^{-4}$. On curves internal friction observed maximum related to the phase transition from the rhombohedral R3c structure into the rhombohedral R3m structure (T=260K), maximum related to the ferroelectric-paraelectric phase transition (T=640K), and also two next maximums related with the presence of proper domain structure. In territory occurrences maximums internal friction (IF) observed changes on curve $E=f(T)$. Phase transition from the ferroelectric structure into the paraelectric structure causes 2,7 - fold upturn dynamic Young modulus (E).