

УДК 537.226.539.4

## САМОРАЗРУШЕНИЕ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ

Е. И. Бондаренко, В. Д. Комаров, Л. А. Резниченко, В. А. Чернышков

Экспериментально исследовано влияние микроструктуры (средний размер кристаллитов, дисперсность размера кристаллитов) на саморазрушение сегнетокерамики титаната бария, титаната свинца и ниобата лития. Установлено, что критическими значениями средних размеров кристаллитов при саморазрушении сегнетокерамики являются для титаната бария 450—550 мкм, для титаната свинца 10—12 мкм и для ниобата лития 12—14 мкм. Полученные результаты объясняются существованием в сегнетокерамике внутренних механических напряжений, действующих на кристаллиты. Результаты расчетов внутренних напряжений и критических размеров кристаллитов, выполненных с учетом 90-градусного двойникования кристаллитов, хорошо совпадают с определенными экспериментально.

Механическая прочность керамики любого назначения является важной характеристикой, определяющей эксплуатационные возможности материалов. В связи с этим вопрос о саморазрушении керамики привлекает особое внимание. Из [1-3] известно, что резкое снижение прочности вплоть до саморазрушения наблюдалось в многофазных керамиках из-за различия коэффициентов термического расширения сосуществующих фаз и у однофазных крупнозернистых керамик  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  и др. вследствие анизотропии коэффициентов термического расширения, а также в сегнетокерамиках (СК)  $BaTiO_3$  [4] и  $PbTiO_3$  [5], обладающих большой и анизотропной спонтанной деформацией.

В данной работе исследовано влияние микроструктуры на процесс саморазрушения многоосных СК титаната свинца (ТС) и титаната бария (ТБ) и впервые наблюдавшееся нами в одноосном ниобате лития (НЛ). Интерес к исследованию указанных СК обусловлен как их широким практическим применением, так и возможностью изучить влияние на их саморазрушение 90-градусных доменных структур.

Влияние микроструктуры на саморазрушение СКНЛ исследовалось нами на образцах, изготовленных методом горячего прессования при различных технологических условиях. Полученная при температуре спекания 1223 К СКНЛ имеет плотную равновесную (плоские межкристаллитные границы) микроструктуру со средним размером кристаллитов  $\sim 3$  мкм (рис. 1, а). Эта керамика сохраняет целостность в течение длительного времени. Повышение температуры спекания при прочих равных условиях приводит к увеличению размеров кристаллитов, и при достижении 12—14 мкм начинаются эффекты саморазрушения. Исследования проводились сразу после охлаждения образцов до комнатной температуры со скоростью 100 град/ч и в течение последующих 20—30 суток.

При анализе явлений саморазрушения было установлено следующее.

1. Плотная СКТБ с большими (до 800 мкм) и однородными размерами кристаллитов  $D$  разрушается после охлаждения ниже температуры фазового перехода, тогда как с  $D$  менее 400 мкм сохраняется без повреждений в течение нескольких лет. Образцы плотной керамики ТС с размерами кристаллитов более 10—12 мкм разрушались после изготовления тем быстрее, чем крупнее кристаллиты; с  $D$  менее 10 мкм не разрушались в течение двух лет [5]. Керамика НЛ саморазрушается при размере кристаллитов более 12—14 мкм, так что не удалось приготовить плотную керамику НЛ с кристаллитами такого и большего размера.

2. Саморазрушение наблюдается только в высокоплотной керамике. Например, не разрушалась СКТБ с большими размерами кристаллитов (до 800 мкм), но обладающая высокой пористостью.

3. Во всех керамиках трещины проходят преимущественно по границам кристаллитов. Особенно ярко это выражено у образцов с однородными по размерам кристаллитами (рис. 1, б; 2, а).

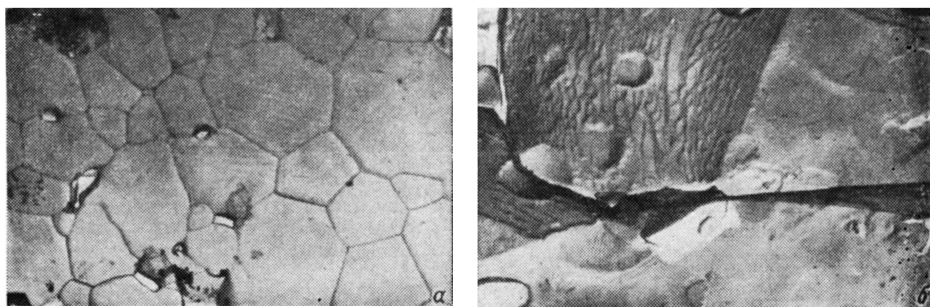


Рис. 1. Электронография микроструктуры СКНЛ,  $\times 5700$ .

а — термически травленая поверхность мелкозернистой керамики; б — фрагмент картины саморазрушения крупнозернистой керамики.

4. При наличии отдельных крупных кристаллитов (800 мкм) в окружении мелкозернистой массы в СКТБ со средним размером кристаллитов менее 100 мкм и большой дисперсностью  $D$  саморазрушение отсутствует (рис. 2, б). Однако если в результате аномальной рекристаллизации при 1690—1700 К возникают монокристалльные образования с размерами 2 мм и более, соизмеримыми с толщиной образца (3—4 мм), то образцы разрушаются даже при довольно большой пористости и средних размерах кристаллитов менее 400 мкм.

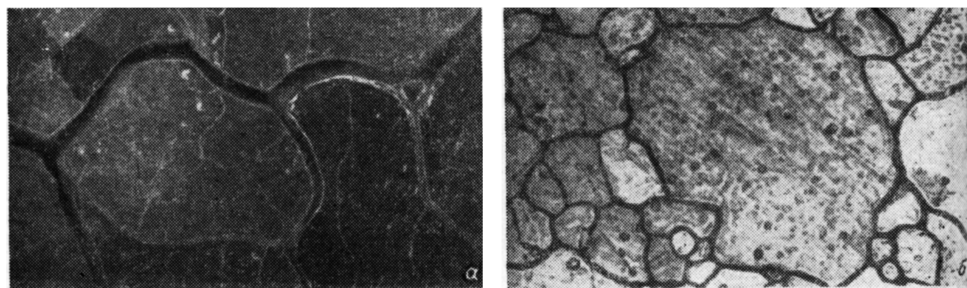


Рис. 2. Фотография микроструктуры СКТБ.  $\times 65$ .

а — саморазрушение крупнозернистой керамики (в темном поле); б — неоднородная микроструктура (в светлом поле).

Таким образом, саморазрушение плотной керамики определяется преимущественно масштабом микроструктуры и происходит, если средний размер кристаллитов превышает критические значения  $\bar{D}^*$ . Для ТБ  $\bar{D}^* = 450\text{--}550$  мкм, ТС — 10—12 мкм и НЛ — 12—14 мкм.

Как установлено на примере саморазрушения двухфазных керамик и керамик из материалов с анизотропными коэффициентами теплового расширения [1—3], причиной саморазрушения являются внутренние механические напряжения  $\sigma_i$ , вызванные анизотропией деформаций  $\xi$ . Используя условие энергетического баланса микрочастиц [6] (разрушение кристаллитов наступает, если упругая энергия  $\pi D^3 \sigma_i^2 / 12E$  компенсирует энергию образования трещины  $\pi D^2 \gamma / 2$ , где  $E$  — модуль Юнга,  $\gamma$  — поверхностная плотность энергии трещины), можно получить выражение для критического размера кристаллитов

$\bar{D}^* = 6E\gamma/\sigma_i^2$ . Значения  $\sigma_i$  экспериментально определены для СКТБ [7], некоторых составов ЦТС [8] и СК ТС с добавками La [9]. Было показано, что  $\sigma_i$  не зависит от среднего размера кристаллитов СК [7] и линейно возрастает с ростом степени тетрагональности  $\delta$  [9] ( $\delta = c/a - 1$ ;  $c$  и  $a$  — размеры элементарной ячейки вдоль и перпендикулярно полярной оси). Подставив  $\sigma_i = 6 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> [7],  $E = 10^{11}$  Н/м<sup>2</sup> [10] и  $\gamma = 3$  Дж/м<sup>2</sup> [8], получим для СКТБ  $\bar{D}^* = 500$  мкм, совпадающее с экспериментальным значением.

В СКТБ  $\sigma_i$  не определялось, но если экстраполировать зависимость  $\sigma_i$  от  $\delta$  [9] на СКТБ, то можно оценить  $\sigma_i$  в ТС:  $\sigma_i = 37.2 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>. Так как  $E$  [10] и  $\gamma$  [2] для ТС и ТБ близки по своим значениям, получим для СКТС  $\bar{D}^* = 13.4$  мкм, согласующееся с экспериментальным.

Расчет напряжений, возникающих на границах и внутри кристаллитов СК, изложен в [11–13]. Согласно [11–13], действие кристаллита, испытывающего деформации  $\xi_1 = \xi_a$ ,  $\xi_2 = \xi_a(1-m) + \xi_c m$ ,  $\xi_3 = \xi_a m + \xi_c(1-m)$  (где  $\xi_c$  и  $\xi_a$  — спонтанные деформации вдоль и перпендикулярно полярной оси,  $m$  — концентрация 90-градусных доменов) на окружающую среду (т. е. полагаемую изотропной керамику с эффективными константами  $s_{ij}^*$ ), отождествляется с действием системы трех взаимно перпендикулярных механических диполей.

Напряжения на границах кристаллитов равны

$$\begin{aligned} \sigma_1 &= \sigma, \quad \sigma_2 = \sigma(1-3m), \quad \sigma_3 = \sigma(3m-2), \quad \sigma = (\xi_c - \xi_a)\bar{c}/3, \\ \bar{c} &= [(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12})^{-1} + 2(s_{11}^* - s_{12}^*)(4s_{11}^* + 5s_{12}^*)(7s_{11}^* + 5s_{12}^*)^{-1}]. \end{aligned} \quad (1)$$

На монодоменный кристаллит ( $m=0$ ) действуют сжимающие вдоль полярной оси ( $\delta_3 = -26$ ) и растягивающие в перпендикулярных направлениях ( $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma$ ) напряжения [11]. Так как прочность материала по отношению к сжимающим нагрузкам на порядок выше, чем к растягивающим [14], то очевидно, что именно растягивающие напряжения определяют саморазрушение СК. Для СКТБ ( $\xi_c - \xi_a = 1\%$ ,  $s_{11}^* = 5.31 \cdot 10^{-12}$  и  $s_{12}^* = -1.18 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/Н [11],  $\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12} = 13.94 \times 10^{10}$  Н/м<sup>2</sup> [12]) значения  $\sigma_1 = \sigma_2 = 23 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и соответственно  $\bar{D}^* = 34$  мкм значительно отличаются от экспериментальных:  $6 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $450-550$  мкм. Аналогично для СКТС (учитывая близость упругих свойств [10, 12] ТС и ТБ, использовано  $\bar{c}$ , рассчитанное для СКТБ) и при  $\xi_c - \xi_a = 6.4\%$  получим:  $\sigma = 147 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $\bar{D}^* = 0.8$  мкм против  $37.2 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $10^{-12}$  мкм соответственно.

Поскольку СКНЛ спекается при температурах  $\sim 1270$  К, более низких, чем температура фазового перехода, саморазрушение СКНЛ обусловлено анизотропией теплового расширения

$$\delta^* = \left( \frac{a_0}{a^*} - \frac{c_0}{c^*} \right),$$

$a_0$ ,  $c_0$  и  $a^*$ ,  $c^*$  — значения параметров элементарной ячейки при комнатной температуре и  $T^*$ . Упругие константы  $s_{ij}^*$ ,  $s_{11}^* = 5.98 \cdot 10^{-12}$  и  $s_{12}^* = -1.62 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/Н СКНЛ найдены усреднением по ориентации  $s_{ij}^E$  монокристалла НЛ (значения  $s_{ij}^E$  НЛ взяты из [15]). Используя  $\delta^* = 2.09\%$  (из рентгеноструктурного анализа),  $E = 1/s_{11}^* = 1.67 \cdot 10^{11}$  Н/м<sup>2</sup>,  $(\bar{c}_{11} - \bar{c}_{12})^{-1} = s_{11}^* - s_{12}^* = 7.6 \cdot 10^{-12}$  Н/м<sup>2</sup> и полагая  $\gamma = 3$  Дж/м<sup>2</sup>, получим  $\sigma_1 = \sigma_2 = 37.3 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $\bar{D}^* = 13$  мкм.

Таким образом, рассчитанные значения  $\bar{D}^*$  в СК одноосного сегнетоэлектрика НЛ близки к наблюдаемым (12–14 мкм), тогда как в СК многоосных сегнетоэлектриков (ТБ и ТС) значительно отличаются от экспериментальных. В этих материалах ослабление внутренних напряжений связано с 90-градусным двойникованием. Как следует из (1), разбиение кристаллитов на 90-градусные домены ослабляет сжимающие напряжения, но оставляет без изменения растягивающие (значение  $\sigma_1$  не зависит от  $m$ ). Однако 90-градусная доменная структура позволяет соседним кристаллитам согласовать свои деформации. Механические напряжения, создаваемые кристаллитом в окружающей среде (керамике), достаточно сильные, чтобы вызвать смещение 90-градусных границ (изменение концентрации доменов). Поэтому использование в [11] для описания керамики констант  $s_{ij}^*$ , определенных в области слабых механических полей, неправо-

мерно. Зависимость деформации СКТБ от механической нагрузки [16], начиная с  $2 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, перестает быть линейной (начинаются процессы переориентации доменов) и в области нагрузки  $4-6 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> имеет вид  $u \sim 7.5s^* \sigma^*$  ( $s^*$  — значения упругих податливостей в области слабых механических полей). Подставив в (1)  $7.5s_{ij}^*$  вместо  $s_{ij}^*$ , получим  $\sigma_1 = 6.1 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup>, совпадающее с экспериментом. Для СКТС, используя полученное для СКТБ значение  $\bar{c}$ , имеем  $\sigma_1 = 38.4 \cdot 10^7$  Н/м<sup>2</sup> и  $\bar{D}^* = 12$  мкм, достаточно хорошо совпадающие с экспериментальными.

Следовательно, саморазрушение СК вызвано внутренними механическими напряжениями, возникающими за счет анизотропных деформаций кристаллитов. В СК многосных сегнетоэлектриков ТБ и ТС согласование 90-градусных (или других не 180-градусных) доменных структур кристаллитов обеспечивает значительное снижение внутренних напряжений. Малость критических размеров в СКНЛ (по сравнению с СКТВ) объясняется невозможностью 90-градусного двойникования.

Для получения прочной высокоплотной СК необходимо технологическим путем уменьшить средний размер кристаллитов, а при невозможности этого — уменьшить значение  $\delta$  модифицированием.

### Литература

- [1] Кингери У. Д. Введение в керамику. М.: Госстройиздат, 1967.
- [2] Rice R. W., Rohanaka R. J. C. J. Am. Ceram. Soc., 1979, v. 62, N 11—12, p. 559—563.
- [3] Pratt P. L. Metal. Sci. J., 1980, v. 14, N 8—9, p. 363—373.
- [4] Кожаров В. Д., Молчанова Р. А. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1971, т. 7, № 7, с. 14.
- [5] Феров А. Д., Кулешов В. В., Дудкевич В. П., Фесенко Е. Г. ЖТФ, 1980, т. 50, № 3, с. 621—623.
- [6] Эванс А., Хьюр А., Портер Д. В сб.: «Механика. Новое в зарубежной науке. Механика разрушения». М.: Мир, 1978, № 17, с. 134—164.
- [7] Rohanaka R. C., Rice R. W., Walker B. E., Smith P. L. Ferroelectrics, 1976, v. 10, N 1—4, p. 231—235.
- [8] Rohanaka R. C., Freiman S. W., Rice R. W. Ferroelectrics, 1980, v. 28, N 1—4, p. 337—342.
- [9] Yamamoto T., Igarashi M., Okazaki K. J. Am. Ceram. Soc., 1983, v. 66, N 5, p. 363—366.
- [10] Перро И. Т. Сб. «Физические свойства сегнетоэлектрических материалов». Рига, 1981, с. 90—115.
- [11] Турик А. В., Чернобабов А. И. ЖТФ, 1979, т. 49, № 8, с. 1732—1736.
- [12] Турик А. В., Чернобабов А. И., Тополов В. Ю. ФТТ, 1983, т. 25, № 9, с. 2839—2841.
- [13] Турик А. В., Чернобабов А. И., Тополов В. Ю. ФТТ, 1984, т. 26, № 12, с. 3618—3621.
- [14] Зацаринный В. П. Прочность пьезокерамики. Ростов-на-Дону, 1978.
- [15] Даньков И. А., Токарев Е. Ф., Кудряшов Г. С., Белобаев К. Г. Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1983, т. 19, № 7, с. 1165—1171.
- [16] Сыркин Л. Н., Эльгард А. М. ФТТ, 1965, т. 7, № 4, с. 1206—1211.

Ростовский  
государственный университет  
Научно-исследовательский  
институт физики

Поступило в Редакцию  
5 августа 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 декабря 1987 г.