

Скоростная зависимость прочности поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22

© Л.В. Жога, А.В. Шильников, В.В. Шпейзман*, А.Т. Булгаков

Волгоградская государственная архитектурно-строительная академия,
40074 Волгоград, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: shpeizm.v@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2003 г.)

Измерена прочность поликристаллического сегнетоэлектрика $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})\text{O}_3 + 0.78 \text{ wt.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (ЦТС-22) при изгибе в диапазоне скоростей нагружения $5 \cdot 10^{-2} - 10 \text{ MPa/s}$ и температур 293–873 К (включающем температуру Кюри $T_c = 593 \text{ K}$). Трактовка результатов представлена в рамках релаксационной модели хрупкого разрушения. Определен эффективный активационный объем процесса разрушения с использованием зависимостей прочности от скорости нагружения образца при различных температурах. Обсуждаются изменения активационных характеристик в области фазового перехода.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-016232).

При разрушении твердых тел в стационарных условиях увеличение скорости нагружения приводит к увеличению разрушающих напряжений. Этот результат следует из кинетической концепции разрушения и подтверждается прямыми экспериментами на многих материалах [1]. Однако также известно, что скоростная зависимость напряжений течения и разрушающих напряжений может быть либо немонотонной, либо содержать только спадающий с ростом скорости участок, либо вообще не зависеть от скорости нагружения, что противоречит кинетическим представлениям о разрушении [2]. Уменьшение разрушающих напряжений с ростом скорости нагружения или отсутствие скоростной зависимости для хрупких тел (а также для тел с резко уменьшающейся пластичностью в некотором диапазоне скоростей, например, в результате старения) можно качественно объяснить, если признать, что кинетика хрупкого разрушения обусловлена действием двух процессов: собственно разрушением и сравнительно медленно протекающей релаксацией локальных напряжений, снижающей коэффициент перенапряжений и способствующей тем самым замедлению разрушения. Поскольку влияние релаксации с уменьшением скорости испытания (увеличением времени) усиливается, это может привести к достижению более высоких средних напряжений в теле, т. е. к увеличению его прочности.

В работе [2] получена следующая зависимость разрушающих напряжений σ_f от скорости нагружения для случая линейно возрастающих напряжений σ ($\sigma = \omega t$, t — время, ω — скорость возрастания напряжений):

$$\sigma_f = \frac{kT}{V_{\text{eff}}} \ln \left[1 + \frac{\tau_0 \left(\exp \frac{U_0}{kT} \right) \omega V_{\text{eff}}}{kT} \right], \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, τ_0 и U_0 — константы материала, τ_0 — предэкспонента в формуле для вре-

мени до разрушения образца τ при постоянном напряжении σ : $\tau = \tau_0 \exp(U_0 - V_{\text{eff}}\sigma/kT)$; здесь $V_{\text{eff}} = nV$, причем V — истинный активационный объем, n — коэффициент перенапряжения, равный $n = \sigma_l/\sigma$, σ_l — локальное напряжение в очаге разрушения, σ — среднее напряжение в образце, T — температура испытания.

В условиях быстрой релаксации (снижения) локальных напряжений $n = n_s$, где n_s — коэффициент перенапряжения для стационарного уровня. Для медленной релаксации $n = n_0 - \frac{\alpha}{\omega \cdot t_0}$, где t_0 , α — постоянные процесса релаксации напряжений, а n_0 — коэффициент перенапряжений в момент времени $t = 0$.

Следовательно, влияние релаксации сводится к изменению коэффициента перенапряжений, и в условиях медленной релаксации он отстает от некоторого начального n_0 на величину $\alpha/(\omega \cdot t_0)$.

Обобщив эти замечания, можно сделать заключение: в зависимости от величины параметров релаксации локальных напряжений разрушающие напряжения могут возрастать или убывать с ростом скорости нагружения.

В настоящей работе упомянутая релаксационная модель разрушения использована при анализе скоростной зависимости прочности сегнетоэлектрической керамики ЦТС-22.

1. Методика испытаний и образцы ЦТС-22

Исследовались неполяризованные образцы сегнетоэлектрической керамики состава $\text{Pb}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})\text{O}_3 + 0.78 \text{ wt.}\% \text{ Cr}_2\text{O}_3$ (ЦТС-22) в виде дисков толщиной $h = 0.96 \text{ mm}$ с серебряными электродами. Диски испытывались методом осесимметричного изгиба с постоянной скоростью изменения нагрузки в диапазоне от 0.05 до 12 MPa/s.

Напряжения рассчитывались по формуле для осесимметричного изгиба дисков с малым прогибом [3]

$$\sigma = \frac{3}{2} \frac{1+\nu}{\pi h^2} \left(\ln \frac{b}{a} + \frac{1-\nu}{1+\nu} \cdot \frac{b^2 - a^2}{2c^2} \right) P, \quad (2)$$

где $2b = 13$ и $2a = 7$ mm — диаметры кольцевой опоры и нагружающего пуансона, $2c = 20$ mm — диаметр образца; P — нагрузка.

Испытания проводились при температурах от комнатной до 873 К, т.е. в исследуемый интервал включалась температура Кюри $T_c = 593$ К. Перед испытанием проводились измерения емкости и $\operatorname{tg} \delta$ — тангенса угла диэлектрических потерь, позволявшие отбраковывать заведомо дефектные образцы [4]. Постоянство температуры поддерживалось с погрешностью ± 1 К.

2. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены зависимости разрушающих напряжений σ_f от скорости нагружения для сегнетокерамики ЦТС-22 при разных температурах. Каждая точка усреднена по данным 5–10 испытаний. Пример среднеквадратичной ошибки среднего значения прочности показан на кривой для комнатной температуры.

Вид зависимостей $\sigma_f(\omega)$ позволяет отметить следующее. Во всем исследованном диапазоне скоростей нагружения (достигавшем двух порядков) и температур наблюдается снижение прочности с увеличением скорости нагружения (за исключением температуры 473 К, где есть небольшой участок роста σ_f). Однако при скоростях нагружения выше 1 МПа/с прочность можно считать практически постоянной.

Уменьшение разрушающих напряжений с ростом скорости нагружения означает, что даже в таком хрупком материале, каким является ЦТС-22, уже при комнатной температуре и при малых временах воздействия (2–7 с) успевают проходить процессы локальной деформации (например, стрикционной природы), так как в противном случае разрушающие напряжения возрастали бы линейно с ростом логарифма скорости с коэффициентом пропорциональности, определяемым исходным значением $n = n_0$.

Полученный результат противоречит представлениям о хрупком разрушении как критическом процессе, так как в этом случае прочность не должна зависеть от скорости (отсутствие этой зависимости в некотором интервале скоростей позволяет усомниться в общности положения о кинетической природе разрушения, поэтому далее мы вернемся к обсуждению этого вопроса). Подтверждением кинетической природы разрушения, т.е. того, что разрушение развивается во времени, а не является критическим событием, может служить также проявление временных эффектов в других экспериментах. На это указывают, например, данные об усталости сегнетокерамик, которая обнаружена при циклическом

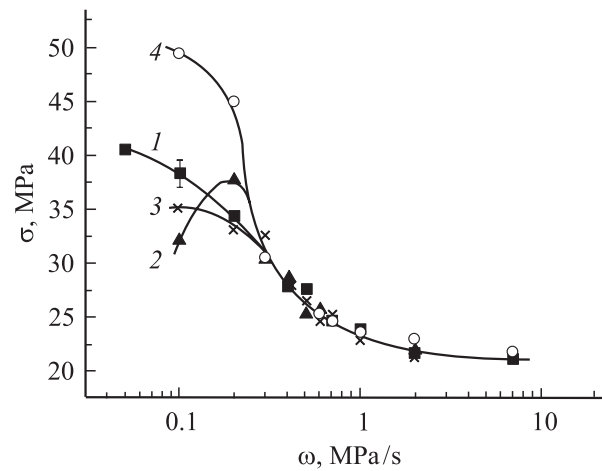


Рис. 1. Зависимость прочности поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22 от скорости нагружения. T , К: 293 (1), 473 (2), 673 (3), 873 (4).

изменении как механической [5], так и электрической нагрузок [6].

Отсутствие же скоростной и температурной зависимостей прочности при сравнительно больших скоростях нагружения может свидетельствовать о критическом характере разрушения, или по крайней мере о приближении к критичности. Однако в рамках релаксационной модели разрушения [2] это можно связать либо с увеличением энергии активации процесса разрушения, либо с увеличением τ_0 до 10^{-6} – 10^{-9} с. Увеличение τ_0 означает уменьшение предэкспоненты V_0 в формуле для скорости разрушения, $V_0 \sim 1/\tau_0$, что соответствует уменьшению частоты атаки барьера из-за усиления роли кооперативности в разрушении (перехода от моноатомного элементарного акта к многоатомному [7,8]). Обе эти причины (увеличение τ_0 и U_0), которые могут действовать одновременно, как показывает решение уравнения (1), приводят к ослаблению как температурной, так и скоростной зависимостей прочности, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1).

Как видно из рис. 1, прочность не зависит от температуры при скоростях нагружения, превышающих 0.3 МПа/с (времени нагружения, меньшем 100 с). Следовательно, если считать, что создание перенапряжений и их релаксация определяются движением доменных стенок (ДС), то этот процесс за столь короткое время не успевает проявить себя даже при высоких температурах (до 573 К). При больших скоростях падает еще и число доменных стенок, участвовавших в процессе (известно, что при ударном разрушении только 20% доменных стенок участвуют в процессе, а с уменьшением скорости нагружения их число увеличивается до 80% [9]), что еще больше ослабляет влияние доменных механизмов.

Итак, анализ скоростной зависимости разрушающих напряжений показывает, что она отражает нестационарное состояние с переменным коэффициентом перенапря-

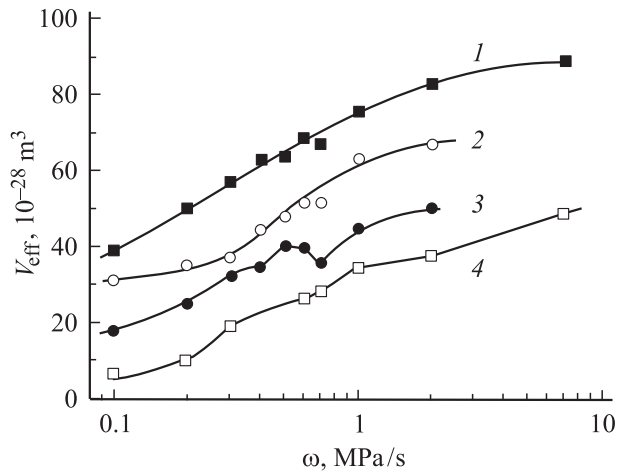


Рис. 2. Зависимость эффективного активационного объема поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22 от скорости нагружения. T , К: 293 (1), 473 (2), 673 (3), 873 (4).

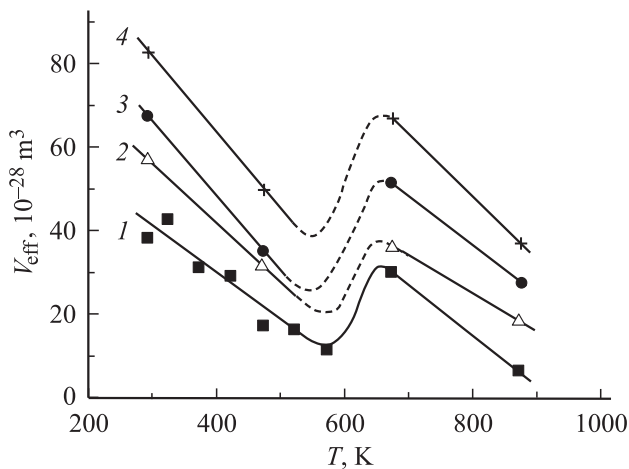


Рис. 3. Зависимость эффективного активационного объема процесса разрушения поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22 от температуры. Скорости нагружения, МПа/с: 0.1 (1), 0.3 (2), 0.7 (3), 2 (4).

жений в очаге разрушения. В области непостоянства этого коэффициента можно рассчитать эффективный активационный объем V_{eff} , производя численное решение уравнения (1). В нашем случае численные значения $U_0 = 2.88 \cdot 10^{-19}$ Дж и $\tau_0 = 10^{-12}$ с взяты из данных статических испытаний [10], а результаты представлены в виде $V_{\text{eff}} = f(\lg \omega)$ (кривые 1, 2 на рис. 2). Как оказалось, с приведенными выше параметрами решение (1) возможно только для низкотемпературной части исследованного интервала температур: 293–473 К. При подстановке указанных выше значений U_0 и τ_0 для более высоких температур (673 и 873 К) уравнение (1) не имеет решений. Однако, если увеличить U_0 до $4.5 \cdot 10^{-19}$ Дж или τ_0 до 10^{-7} с, что как отмечалось выше, физически оправдано, то решения существуют и имеют вид, подобный решениям для более низких температур

(кривые 3 и 4 на рис. 2). Отметим, что на возможность увеличения энергии разрушения U_0 при повышенных температурах из-за изменения характера связи между атомами при перестройке решетки указывалось ранее в [11,12]. Изменение степени кооперативности процесса может быть связано с конкуренцией различных механизмов релаксации: доменных и дислокационных перестроек при 293 и 473 К и только дислокационных механизмов при 673 и 873 К.

Заметим, что рост эффективного активационного объема с увеличением скорости нагружения определяется выражением $V_{\text{eff}} = V(n_0 - \alpha/\omega t_0)$, которое следует из релаксационной модели разрушения [1].

На рис. 3 приводятся зависимость изменения эффективного активационного объема при увеличении температуры. Для уточнения вида этой зависимости в сегнетофазе для скорости нагружения $\omega = 0.1$ МПа/с определена прочность при промежуточных температурах (323, 373, 423, 523 и 573 К). Данные приведены в таблице, а величины V_{eff} — на кривой 1 на рис. 3. Весьма существенно, что от комнатной температуры примерно до точки, определяемой температурой Кюри (т.е. в сегнетофазе), эффективный активационный объем уменьшается. Этот факт можно связать с возможностью осуществления релаксации напряжений в сегнетофазе за счет движения доменных стенок и межфазных границ, подвижность которых с повышением температуры увеличивается и усиливается их взаимодействие с дислокациями. Формально в выражении V_{eff} это соответствует увеличению скорости релаксации, которая определяется изменением коэффициента α с ростом температуры. Выше области фазового перехода наблюдается скачок V_{eff} , вызванный, очевидно, уменьшением возможностей для релаксации, что отмечалось выше. Наконец, в парафазе ($T > T_c$) при всех скоростях нагружения эффективный объем уменьшается из-за температурного увеличения скорости релаксации, связанной, однако, уже только с дислокационными механизмами, возможными в парафазе (следует заметить, что вблизи T_c межфазные границы также могут играть заметную роль, так как фазовый переход размыт).

Итак, в настоящей работе экспериментально получены зависимости прочности поликристаллического сегнетоэлектрика состава ЦТС-22 в диапазоне скоростей нагружения, изменяющихся на два порядка, и температур 293–873 К. Наблюдаемое падение прочности с увеличением скорости разрушения объясняется релаксацией локальных напряжений, которая успевает проходить

Прочность поликристаллического сегнетоэлектрика ЦТС-22 при различных температурах

T , К	293	323	373	423	473	523	573	673	873
σ_f , МПа	43.5	35.9	42.0	37.6	48.3	37.8	31.2	35.0	49.4

Примечание. Скорость нагружения $\omega = 0.1$ МПа/с.

за время нагружения. При скоростях нагружения, превышающих 0.3 МПа/с, прочность практически не зависит от температуры испытания.

На основе релаксационной модели разрушения рассчитаны эффективные активационные объемы разрушения при разных температурах и скоростях нагружения. Отмечается рост эффективного активационного объема при увеличении скорости нагружения, а также его уменьшение с ростом температуры в сегнетофазе и в парафазе. В области фазового перехода активационные характеристики разрушения претерпевают скачок из-за изменения как собственно механизма разрушения, так и механизмов релаксации локальных напряжений.

Список литературы

- [1] В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский. Кинетическая природа прочности твердых тел. Наука, М. (1974). 590 с.
- [2] А.И. Козачук, И.Ю. Солнцева, В.А. Степанов, В.В. Шпейзман. ФТГ **25**, 7, 1945 (1983).
- [3] Ф.Ф. Витман, Я.С. Уфлянд, Б.С. Иоффе. Прикл. механика **6**, 5, 122 (1970).
- [4] Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. Пьезоэлектрические керамики. Мир, М. (1974). 287 с.
- [5] J.M. Moreno, F. Guiu, M. Meredith, M.J. Reece, N.M. Alford, S.J. Penn. J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 6–7, 1321 (1999).
- [6] H. Weitzing, G.A. Schneider, G. Steffens, M. Hammer, M.J.J. Hoffmann. Eur. Ceram. Soc. **19**, 6–7, 1333 (1999).
- [7] А.И. Слуцкер. В кн.: Проблемы прочности и пластичности твердых тел. Наука, Л. (1979). С. 179.
- [8] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Наука, Л. (1984). 246 с.
- [9] С.О. Крамаров, Ю.В. Дашко. Проблемы прочности *10*, 52 (1987).
- [10] Л.В. Жога, В.И. Дорогин, Е.Г. Шаталова, В.В. Шпейзман. Деп. в ВНИИС. Госстрой СССР (1988). В. 3, № 8032. 12 с.
- [11] И.С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. Наука, М. (1968). 463 с.
- [12] Р.Л. Кобл, Н.М. Парих. Разрушение. Т. 7. Ч. 1. Мир, М. (1976). 634 с.