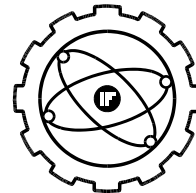




POLSKIE TOWARZYSTWO AKUSTYCZNE



KOMITET AKUSTYKI PAN



INSTYTUT FIZYKI POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

50. Otwarte Seminarium z Akustyki

Zastosowanie metody tarcia wewnętrznego w badaniu defektów sieci krystalicznej materiałów ceramicznych

Marek CZERWIEC, Radosław ZACHARIASZ, Jan ILCZUK, Justyna BLUSZCZ
Uniwersytet Śląski, Wydział Techniki, Katedra Materiałoznawstwa,
ul. Żeromskiego 3, 41-200 Sosnowiec

Streszczenie

Metoda tarcia wewnętrznego jest szczególnie przydatna do badania kinetyki przemian fazowych i zmian w strukturze, które zachodzą w materiale. Pomiary zmian tarcia wewnętrznego w funkcji amplitudy odkształceń, częstotliwości odkształceń i temperatury dają wiele informacji na temat procesów zachodzących w rzeczywistej strukturze badanych materiałów.

W obecnej pracy zostały przedstawione temperaturowe zależności $Q^{-1}=f(T)$ i $E=f(T)$ otrzymane za pomocą automatycznego releksatora częstotliwości akustycznych RAK-3 dla różnych składów chemicznych ceramiki typu PZT.

Na krzywej tarcia wewnętrznego $Q^{-1}=f(T)$ zaobserwowano maksima P_{R1} i P_{R2} związane są z procesami relaksacyjnymi oraz maksimum P_F związane z przemianą fazową. Dla maksimów P_R obliczono parametry relaksacyjne na podstawie prawa Arrheniusa.

Wszystkie pomiary zostały przeprowadzone dla próbek w stanie wyjściowym, po polaryzacji i napromieniowaniu promieniami γ .

1. WSTĘP

Tarcie wewnętrzne spowodowane jest nieodwracalnymi stratami energii, zachodzącymi w ciałach stałych w wyniku wielu różnych procesów, w których biorą udział defekty sieci krystalicznej.

Dokładne badania sprężystych własności ciał stałych doprowadziły do stwierdzenia, że rzeczywiste ciała stałe nie są doskonale sprężyste, w wyniku czego podczas ich odkształceń ze skończoną prędkością część energii mechanicznej zamienia się w energię cieplną, ulegając rozproszeniu. Rozpraszanie energii drgań mechanicznych w ciele stałym związane jest z nieodwracalnym przejściem w nowy stan równowagi; przejście to nie następuje natychmiastowo, lecz w ciągu danego czasu. Opóźnioną reakcją ciała stałego można opisać czasem retardacji albo czasem relaksacji po zdjęciu zewnętrznego pola sił. Kinetyka przejścia do nowego stanu równowagi w znacznym stopniu zależy od jego właściwości. Badanie tej kinetyki daje możliwości poznania procesów wewnętrznych zachodzących w ciałach stałych.

Metoda tarcia wewnętrznego pozwala na uzyskanie informacji o zachowaniu się ciał stałych na poziomie atomowym z obserwacji makroskopowych drgań próbki. Za pomocą tej metody otrzymuje się liczne dane,

pozwalające lepiej zrozumieć mikroprocesy zachodzące podczas odkształceń, a także ustalić związek między mikrostrukturą a makroskopowymi właściwościami. Metoda tarcia wewnętrznego jest szczególnie przydatna do badania kinetyki przemian fazowych, procesów uporządkowania, zmian strukturalnych zachodzących podczas starzenia, a także do precyzyjnego określania stężenia atomów tworzących roztwór międzywęzłowy. Umożliwia również badanie dynamiki ruchu dyslokacji oraz charakteru wzajemnego oddziaływania między dyslokacjami a defektami punktowymi.

Do ilościowego określania tarcia wewnętrznego używa się, między innymi, jednej z kilku wielkości, którymi są:

1. Logarytmiczny dekrement tłumienia

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

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

2. Odwrotność dobroci układu drgającego Q^{-1} ;

3. Tangens kąta przesunięcia fazowego pomiędzy naprężeniem a odkształceniem – $\tan\phi$;

4. Współczynnik strat mechanicznych

$$\psi = \frac{\Delta W}{W}, \quad (2)$$

gdzie: ΔW jest energią rozproszoną w ciągu jednego okresu drgań, a W – całkowitą energią drgań

Gdy tarcie wewnętrzne jest małe i nie zależy od amplitudy odkształcenia, między przytoczonymi miarami zachodzą związki [1,2]

$$Q^{-1} = \operatorname{tg} \varphi = \frac{\Delta W}{2\pi W} = \frac{\delta}{\pi}. \quad (3)$$

2. MATERIAŁ I METODYKA BADAŃ

Badaniom właściwości mechanicznych poddano próbkę wieloskładnikowej ceramiki typu PZT o następujących składach:

skład I – $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-PbNb}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_3\text{-PbW}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$

skład II – $(\text{Pb}_{0,9}\text{Ba}_{0,1})(\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})\text{O}_3 + 2\% \text{ mol. Nb}_2\text{O}_5$,

otrzymane w postaci płytek.

Ceramikę o składzie I charakteryzuje niska przenikalność elektryczna ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 \leq 260$) i wysoki współczynnik dobroci mechanicznej ($Q_m > 2000$). Z tego powodu materiał ten jest używany w wysokoczęstotliwościowych przetwornikach elektrycznych i detektorach piroelektrycznych [3].

Badane próbki o składzie I zostały otrzymane metodą prasowania na gorąco i poddane polaryzowaniu metodą niskotemperaturową, w następujących warunkach: temperatura polaryzacji $T_{\text{pol}} = (410 \div 430) \text{ K}$, wartość pola polaryzacji $E_{\text{pol}} = (3,5 \div 4,5) \cdot 10^6 \text{ kV/cm}$, czas polaryzacji 40 minut. W pomiarach tarcia wewnętrznego zastosowano próbki o wymiarach $(30 \times 10 \times 0,9) \text{ mm}^3$.

Ceramika o składzie II charakteryzuje się następującymi wartościami parametrów: przenikalność elektryczna ($\epsilon_{33}^T / \epsilon_0 = 1700$), $\operatorname{tg} \delta < 0,025$, składowa tensora modułu piezoelektrycznego ($d_{31} = 120 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$, $d_{33} = 350 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$), współczynnik sprzężenia elektromechanicznego ($k_p = 0,5$), współczynnik dobroci mechanicznej ($Q_m > 40$). Na bazie tej ceramiki buduje się przetworniki bimorficzne i zapłonowe, pracujące w zakresie temperatur 233 – 358 K.

Próbki o składzie II zostały otrzymane metodą klasycznego spiekania. Otrzymane próbki były szlifowane, polerowane, a następnie naniesiono na nie elektrody z pasty srebrnej metodą wpalania. Po przeprowadzeniu tych czynności napromieniowano je promieniowaniem γ dawką 20R. Źródłem promieniowania był Ir – 192 o aktywności źródła 1,354 TBq. Dla wszystkich próbek wyznaczono temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego i zmian dynamicznego modułu Younga podczas nagrzewania przy szybkości zmian temperatury 3 deg/min.

Tarcie wewnętrzne Q^{-1} wyznaczono za pomocą automatycznego relaksatora częstotliwości akustycznych RAK-3. Cechą, która wyróżnia to urządzenie na tle innych urządzeń do pomiaru tarcia wewnętrznego jest jego ścisła

współpraca z komputerem, który przy użyciu specjalnie opracowanej aplikacji o nazwie „Tarcie”, na bieżąco dokonuje pomiarów, poddając rezultaty analizie i przeliczeniom, by ostatecznie przedstawić je na ekranie monitora w postaci krzywych tarcia wewnętrznego i kwadratu mierzonej f_r próbki. Tego typu rozwiązanie zapewnia przede wszystkim ułatwienie i przyspieszenie przeprowadzonych badań, oraz możliwość zmian zadanych warunków wejściowych i zwiększenie dokładności wykonywanych pomiarów [4].

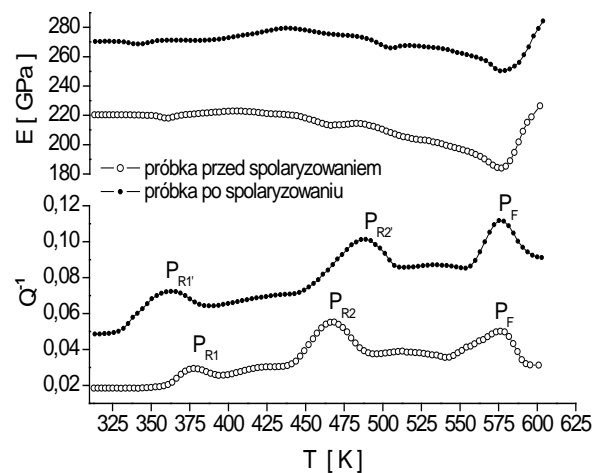
Pomiary te zostały przeprowadzone z szybkością nagrzewania 3 deg/min. Równoległe z pomiarami tarcia wewnętrznego wykonywano pomiary częstotliwości rezonansowej drgań próbki, na podstawie, których obliczono wartość dynamicznego modułu Younga:

$$E = 94,68 \cdot \left(\frac{l_r}{h}\right)^3 \cdot \frac{m_d}{b} \cdot f_r^2 \text{ [Pa]} \quad (4)$$

gdzie: l_r , h , b , m_d – odpowiednio długość, grubość, szerokość, masa drgającej próbki.

3. WYNIKI POMIARÓW I ICH OMÓWIENIE

Rysunek 1 przedstawia temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego $Q^{-1} = f(T)$ i dynamicznego modułu Younga $E = f(T)$ otrzymane dla próbki o składzie I w stanie wyjściowym i po spolaryzowaniu.



Rys. 1. Temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego $Q^{-1} = f(T)$ i dynamicznego modułu Younga $E = f(T)$ dla ceramiki o składzie I w stanie wyjściowym i po spolaryzowaniu

Na krzywej $Q^{-1} = f(T)$ uzyskanej podczas nagrzewania zaobserwowano trzy maksima; dwa z nich związane z procesami relaksacyjnymi (P_{R1} i P_{R2}) oraz maksimum pochodzące od przemiany fazowej ferroelektryk paraelektryk (P_F).

Temperatury maksimum P_{R1} i P_{R2} wynoszą odpowiednio 377 i 467 K dla próbki niespolaryzowanej, natomiast 363 i 489 K dla próbki spolaryzowanej ($P_{R1'}$ i $P_{R2'}$). Po polaryzacji widzimy znaczny wzrost zarówno tarcia wewnętrznego jak i dynamicznego modułu Younga.

Proces ten związany jest z uporządkowaniem struktury domenowej w wyniku polaryzacji i zanikiem niektórych defektów punktowych w wyniku, czego zwiększa się ruchliwość ścian domenowych co powoduje zwiększenie tarcia wewnętrznego. Obserwuje się również przesunięcie położenia maksimum $P_{R1'}$ w kierunku niższych temperatur.

Dla maksimum P_{R1} i P_{R2} zostały obliczone wartości energii aktywacji oraz czasy relaksacji na podstawie prawa Arrheniusa [5]. Wartości te przedstawiono w tabeli 1.

Pochodzenie maksimum P_{R1} i $P_{R1'}$ jest głównie związane z oddziaływaniem defektów punktowych z wakansami tlenowymi. Wartości energii aktywacji w materiałach typu PZT jest ściśle związana z migracją wakansów tlenowych. Energia ta zawiera się w przedziale 0,6-0,8 eV, co potwierdza mechanizm piku P_{R1} [6].

Wzrost energii aktywacji w przypadku maksimum P_{R2} i $P_{R2'}$ jest związany z wzajemnym oddziaływaniem defektów punktowych i lepkosprężystym poruszaniem się ścian domenowych.

Tab. 1. Zestawienie charakterystycznych parametrów maksimum P_{R1} i P_{R2} dla ceramiki o składzie I

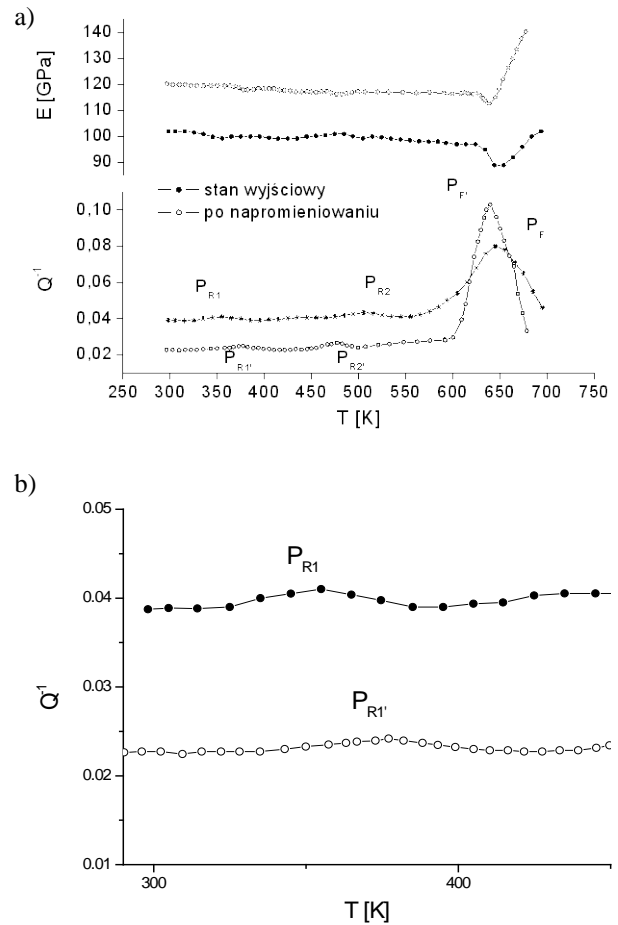
Rodzaj parametru	Próbka niespolaryzowana		Próbka spolaryzowana	
	P_{R1}	P_{R2}	$P_{R1'}$	$P_{R2'}$
T_p [K]	377	467	363	489
H [eV]	$0,89 \pm 0,03$	$1,83 \pm 0,03$	$0,79 \pm 0,03$	$1,90 \pm 0,03$
τ_0 [s]	$(2,42 \pm 0,06) \cdot 10^{-14}$	$(1,35 \pm 0,06) \cdot 10^{-19}$	$(1,69 \pm 0,06) \cdot 10^{-14}$	$(8,22 \pm 0,06) \cdot 10^{-20}$

Rysunek 2 przedstawia temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego $Q^{-1}=f(T)$ i dynamicznego modułu Younga $E=f(T)$ otrzymane dla próbki o składzie II w stanie wyjściowym i po napromieniowaniu promieniowaniem γ o dawce 20R.

Na krzywej $Q^{-1}=f(T)$ uzyskanej podczas nagrzewania zaobserwowano trzy maksima, dwa związane z procesami relaksacyjnymi (P_{R1} i P_{R2}) oraz maksimum pochodzące od przemiany fazowej ferroelektryk \leftrightarrow paraelektryk (P_F).

Po napromieniowaniu dawką 20 R widzimy znaczący spadek tarcia wewnętrznego oraz wzrost dynamicznego modułu Younga, jak również zanik maksimum P_{R1} i P_{R2} . W wyniku napromieniowania tak silną dawką struktura próbki ulega bardzo silnej degradacji, co prowadzi do unieruchomienia ścian domenowych wskutek ich silnego kotwiczenia przez wprowadzone defekty. Uzyskane wyniki są zgodne z modelem Postnikova [7].

Po napromieniowaniu dawką 20 R zostało zaobserwowane przesunięcie maksimum P_{R1} w kierunku niższych temperatur oraz obniżenie wartości tarcia wewnętrznego. Pochodzenie tego maksimum jest związane z oddziaływaniem defektów punktowych z wakansami tlenowymi. Spadek wartości energii aktywacji potwierdza zjawisko unieruchomienia ścian domenowych powstałe w wyniku degradacji struktury materiału napromieniowaniem tak silną dawką.



Rys. 2. Temperaturowe zależności tarcia wewnętrznego $Q^{-1}=f(T)$ i dynamicznego modułu Younga $E=f(T)$ dla ceramiki o składzie II nie napromieniowanej i napromieniowanej dawką 20 R (a) oraz maksimum P_{R1} (b).

W tabeli 2 zestawiono wartości energii aktywacji oraz czasy relaksacji wyznaczone na podstawie prawa Arrheniusa.

W obszarze temperatur poprzedzających przemianę fazy ferroelektrycznej w fazę paraelektryczną wraz ze wzrostem temperatury rośnie liczba domen, co powoduje wzrost tarcia wewnętrznego. Z drugiej strony, wzrost liczby domen powoduje zmniejszenie ruchliwości ścian domenowych, co prowadzi do zmniejszenia tarcia wewnętrznego. Zatem wysokotemperaturowe maksimum P_{R2} należy wiązać z niesprężystym ruchem ścian domenowych. Na mechanizm tego maksimum wpływ wywiera również obecność wakansów tlenowych i ich oddziaływanie ze ściankami domenowymi.

Tab. 2. Zestawienie charakterystycznych parametrów maksimum P_{R1} dla ceramiki o składzie II

Rodzaj parametru	Próbka nie napromieniowana	Próbka po napromieniowaniu
	P_{R1}	$P_{R1'}$
T_p [K]	355	377
H [eV]	$1,14 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,02$
τ_0 [s]	$(6,8 \pm 0,04) \cdot 10^{-15}$	$(3,06 \pm 0,04) \cdot 10^{-12}$

Napromieniowanie próbki prowadzi do wzrostu dynamicznego modułu Younga w zakresie od 102 GPa do 120 GPa po napromieniowaniu (dane dla temperatury pokojowej).

4. WNIOSKI

- Temperaturowe zależności tarcia wewnętrzne, otrzymane podczas nagrzewania wykazują maksimum związane z przemianą z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej oraz dwa maksima relaksacyjne w obszarze temperatur poprzedzających przemianę w temperaturze Curie.
- Niskotemperaturowe maksimum relaksacyjne P_{R1} związane jest z oddziaływaniem defektów punktowych ze ściankami domenowymi.
- Wysokotemperaturowe maksimum P_{R2} , znajdujące się w pobliżu temperatury Curie jest złożonym procesem związanym z lepkiem ruchem ścian domenowych, a także oddziaływaniem wakansów tlenowych ze ściankami domenowymi
- Polaryzacja powoduje wzrost tła tarcia wewnętrznego oraz przesunięcie maksimum P_{R1} w kierunku niższych temperatur, natomiast maksimum P_{R2} w kierunku wyższych.
- Wprowadzenie dodatkowych defektów punktowych podczas napromieniowania dawką 20 R powoduje spadek wysokości maksimów relaksacyjnych oraz wzrost wartości dynamicznego modułu Younga.
- Napromieniowanie prowadzi również do obniżenia wartości energii aktywacji oraz wzrostu czynnika przedeksponencjalnego.
- Pokazano, że metoda tarcia wewnętrznego jest metodą niezwykle czułą na zmiany strukturalne zachodzące w wieloskładnikowych ceramikach typu PZT. Umożliwia ona badanie przemian fazowych, procesów relaksacyjnych związanych z oddziaływaniem defektów punktowych (wakansów tlenowych) ze ściankami domenowymi oraz lepkosprężystym ruchem ścian domenowych.

LITERATURA

1. J. Ranachowski, *Elektroceramika. Wybrane metody badań Tom 2*, Polska Akademia Nauk, Warszawa-Poznań 1982.
2. J. Ilczuk, *Zjawiska tarcia wewnętrznego występujące podczas odwracalnej przemiany martenzytycznej stopów Cu-Zn-Al*, Wydawnictwo U. Śl., Katowice 1993.
3. J. Ilczuk, J. Dudek, Z. Surowiak, *Molecular and Quantum Acoustic*, 18, 101-110, (1997).
4. R. Zachariasz, J. Ilczuk, A. Chrobak, *Ceramics*, **66**, 630-636 (2001).
5. A. Puskar, *Internal Friction of Materials*, Cambridge International Science Publishing, Cambridge 2001.
6. K. Carl, K. H. Hardtl, *Ferroelectric*, **17**, 473-476, (1978).
7. V. S. Postnikov, V. S. Pavlov, S. K. Turkov, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 1785-1791, (1970).