

Д. Н. Карпинский, И. А. Паринов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ МЕТОДОМ ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1. Известно, что микроструктура реальных образцов пьезокерамики (ПК) представляет собой совокупность хаотически ориентированных кристаллитов, пор и тонкой пленки стеклофазы между ними, местами подвергнутой микрорастрескиванию [1, 2]. Межкристаллитные (межзеренные) микротрещины образуются в процессе изготовления образцов и оказывают значительное влияние на прочность ПК. Выбор оптимального технологического режима позволяет получить пьезоэлементы, содержащие минимальное количество микротрещин, что приводит к увеличению их прочности.

Технология изготовления пьезокерамики, основанная на градиентном спекании пресс-порошка сегнетоэлектрика, приводит к образованию конгломератов (кластеров) кристаллитов [3, 4]. В процессе спекания образца ПК возникает усадка при образовании и формировании зерновой структуры. Причина усадки, по-видимому, — наличие градиентов температуры, возникающих при нагреве образца. Процесс формирования микроструктуры пьезокерамики при спекании проходит несколько стадий. На первой из них в среде спрессованного порошка образуются отдельные зерна — зародыши конгломератов зерен. Процесс формирования структуры охватывает интервал температур 800—1300 К. На следующей стадии вокруг зародышей растут новые зерна — происходит укрупнение конгломератов (до 100 зерен в конгломерате). На опыте отмечен предпочтительный рост конгломератов в направлении, перпендикулярном направлению градиента температуры в данной точке образца. При достижении температуры в данном микрообъеме образца 1300—1500 К на границах конгломератов образуется стеклофаза, состоящая, по-видимому, из атомов примесей, первоначально распределенных по объему зерен. Эта пленка играет роль смазки, которая позволяет конгломератам скользить, переходя к более плотной упаковке. Характерная черта данной стадии — значительная усадка образца, состоящая в вытеснении газообразной составляющей и образовании закрытой пористости благодаря подвижке конгломератов зерен. Наконец, на заключительном этапе конгломераты «спекаются» между собой. Следствием описанных выше процессов является одновременное существование в пьезокерамическом образце двух типов межзеренных границ: внутри конгломератов зерен и между конгломератами. Границы второго типа содержат затвердевшую стеклофазу. Описанные выше процессы спекания ПК становятся определяющими при возрастании скорости нагрева заготовки и наиболее полно изучены при спекании пьезокерамики состава ЦТС в градиенте температур [3]. Исследования микроструктур на различных этапах спекания трудоемкие, поэтому, установив на опыте основные закономерности формирования микроструктуры, целесообразно использовать математическое моделирование для анализа такого процесса.

2. Рассмотрим плоский образец спрессованного порошка ПК, находящийся в градиентной печи. В предположении постоянства градиента температуры на малом участке фронта задача о спекании пьезокерамики приведена в [5]. Однако очевидна необходимость ее решения в строгой постановке. Предположим, что распределение температуры T в печи зависит только от одной координаты x и состоит из участков постоянной температуры и линейной зависимости от координаты x . Образец прямоугольной формы с размерами $[a, b]$ вводится в печь вдоль оси Ox со скоростью v . Рассматривается первая основная задача теплопроводности для квазилинейного уравнения теплопроводности с переменной $u = T - T_0$ (T_0 — температура окружающей среды)

$$(2.1) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(u, c) \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k(u, c) \frac{\partial u}{\partial y} \right),$$

начальным условием $u(0, x, y) = 0$ и граничными условиями

$$u(t, 0, y) = u_1(t), \quad u(t, a, y) = u_2(t), \quad u(t, x, 0) = u(t, x, b) = u_3(x, t)$$

($k(u, c)$ — коэффициент температуропроводности, c — пористость). Граничные условия схематично показаны в различные моменты времени t на рис. 1, $a-v$ для $u_3(x, t)$ соответственно:

$$u_3 = \begin{cases} 0, & x > vt, \\ A_0(vt - x)/v, & x \leq vt, \end{cases}$$

$$u_3 = A_0 t(a - x)/a, \quad u_3 = u_* + (u_m - u_*)(a - x)/a$$

(A_0 — заданная константа). Отметим, что для использованных значений параметров задачи тепловой фронт был вогнутым, так что рост температуры u на заднем конце образца, вводимого в печь, начинается спустя $\Delta t = a/v$. Расчет прекращался при достижении во всей области температуры $u(x, y) \geq u_*$ (u_* — температура спекания).

Решение задачи (2.1) строится с помощью метода суммарной аппроксимации [6] с применением чисто неявной локально-одномерной схемы. При этом записывается конечно-разностный аналог уравнения (2.1) и начально-краевых условий. Разностное уравнение решается методом прогонки. Для получения температурного поля $u(x, y)$ квазилинейное уравнение решается итерационным методом на каждом шаге по времени.

Отдельно следует остановиться на выборе коэффициента теплопроводности $k(u, c)$. Выбор последнего определяется процессом усадки ПК. В расчете предполагаем, что в исходном (неспеченном) образце поры распределены равномерно и задана их концентрация c^0 . Пусть известны температура спекания $u_* < u_m$ и скорость введения образца в печь v , тогда $k(u, c)$ определим как

$$k(u, c) = \lambda / (c_v \rho),$$

где c_v — удельная теплоемкость; ρ — плотность спекаемого материала; λ — эффективный коэффициент теплопроводности зерновой смеси. В [7, 8] представлены методы расчета λ для пористой среды с учетом молекулярной и лучистой составляющих теплопереноса. Там же показано, что основной вклад в λ при достаточно высоких температурах дает лучистая составляющая и, что особенно важно, при повышении температуры наблюдается монотонное увеличение λ пористого материала, хотя теплопроводность твердого компонента при этом уменьшается.

В данном случае λ зависит от теплопроводности спеченного и неспеченного компонентов. Теплопроводность первой части совпадает с теплопроводностью готового материала. Коэффициент теплопроводности для неспеченной области находится с учетом имеющейся в ней пористости с помощью принципа обобщенной проводимости [7, 8]. Тогда λ во всей рассматриваемой области зависит от концентрации обоих компонентов и их теплопроводности. Искомый коэффициент λ находится по правилу взаимопроникающих компонентов [7].

Уточним в деталях процесс вычисления $k(u, c)$. В соответствии с представлениями п. 1 предположим, что в части образца, где $u \geq u_*$, происходят рекристаллизация пресс-порошка ПК и усадка формирующейся микроструктуры. В расчете проводится моделирование структурного фрагмента образца. Для этого выберем окрестность участка теплового фронта в виде прямоугольника, одна сторона которого порядка ширины фронта (250 мкм), а другая длиной 400 мкм. Прямоугольная область разбита квадратной сеткой с размером ячейки 10 мкм. Каждой ячейке поставим в соответствие частицу порошка или пору. Будем считать, что процесс зарождения кристаллита в порошкообразной массе исходного образца термоактивированный, поэтому каждой ячейке (не занятой порой) сопоставляется случайное число (время зарождения отдельного кристаллита) с помощью генератора случайных чисел из экспоненциального распределения [9]

$$P_{ij}(t) = 1 - \exp(-t/\tau_{ij}).$$

Здесь $\tau_{ij} \sim \exp(U/k_B T)$ — среднее время ожидания образования зародыша конгломерата в узле i -й строки и j -го столбца; U — энергия активации; k_B — постоянная Больцмана; T — температура в узле сетки с координатами $\{i, j\}$. Предполагаем, что первым зарождается зерно с минимальным случайным временем зарождения t_{ij}^0 , а ближайшие его соседи с координатами $\{k, l\}$ получают приоритет, тогда соответствующие t_{kl} уменьшаются. На следующем шаге расчета находится минимальное время зарождения зерна t_{ij}^0 среди всех конкурирующих узлов сетки, таким узлом может оказаться ближайший к уже зародившемуся кристаллиту — зародышу конгломерата. При этом будем говорить о росте конгломерата зерен. В общем случае время зарождения кристаллита t_{kl}^0 рядом с ранее образовавшимся конгломератом находим по формуле

$$(2.2) \quad t_{kl}^0 = t_{kl} + \frac{t_{ij}^0 - t_{kl}}{S \exp(1-S)}$$

(S — площадь, занимаемая конгломератом, рядом с которым возможно зарождение зерна). Отметим, что (2.2) учитывает время зарождения соседних зерен. Когда S еще достаточно мала, приоритетом в процессе рекристаллизации обладают соседние к данному конгломерату кристаллиты. С увеличением S приоритетным становится образование зародыша нового конгломерата. Процессы вторичной рекристаллизации модель не учитывает.

После завершения формирования системы конгломератов в области порядка ширины фронта спекания проводится моделирование явления макроскопической усадки образца. Фрагмент сформированной микроструктуры ПК представлен на рис. 2 (a — до усадки, b — после усадки). Здесь пористость заштрихована, а меньшие номера конгломератов свидетельствуют о более раннем их зарождении. Вычислительный алгоритм усадки предусматривает последовательно чередующуюся подвижку кластеров в направлениях, указанных на рис. 2, b стрелками, до полного исчерпания возможности их движения. В процессе перемещения конгломератов они не меняют свой объем, форму и ориентацию в пространстве, что вызвано жесткостью межзеренных границ второго типа [4]. В расчете предпологается, что усадка происходит мгновенно.

Таким образом, процесс спекания ПК в данной модели состоит в последовательном рассмотрении трех основных этапов: во-первых, продвижение теплового фронта (решение задачи (2.1) с соответствующим коэффициентом температуропроводности) и последующее определение области спекания ($u \geq u_*$), во-вторых, рекристаллизация и усадка сформированной структуры в этой области и, наконец, вычисление нового значения $k(u, c)$ с дальнейшим решением уравнения (2.1). Для получения статистически достоверных данных рекристаллизация и усадка модельного фрагмента микроструктуры усреднялись по результатам 100 реализаций.

Кратко остановимся на обсуждении влияния вида упаковки кристаллитов. Отметим, что в настоящей работе изучались микроструктурные процессы на квадратной сетке. Однако можно ожидать, что модели различных упаковок приводят к близким результатам. Ограничимся примером рассмотрения вторичной рекристаллизации. В [10] показано, что при достаточно высоких температурах кинетика роста зерен и морфология микроструктуры на треугольной и квадратной сетках не имеют видимых различий. Аналогичные данные получены для гексагональной структуры. В связи с тем что вышеуказанные модели показывают примерно одинаковые результаты, моделирование на квадратной сетке оправдано. Что касается выбора числа узлов расчетной сетки, то в процессе исследования авторы просчитывали варианты с выбором удвоенного количества узлов сетки по сравнению с указанным в данной статье. Результаты расчетов свидетельствуют о незначительных изменениях в микроструктуре образца.

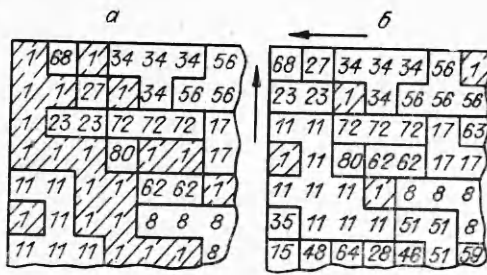


Рис. 2

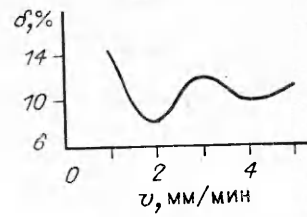


Рис. 3

3. Построив численную модель микроструктуры ПК, после спекания приступим к моделированию остывания образца. Оно сопровождается микротрещинообразованием на части межкластерных границ из-за возникновения температурных градиентов, обуславливающих температурные напряжения. Последние имеют максимальную величину в окрестности теплового фронта. Известно [1, 2], что при температуре T выше температуры Кюри T_c пьезоматериал находится в парафазе с кубической решеткой, так что микрорастрескивание в этом температурном диапазоне ($T > T_c$) обусловлено температурными градиентами. В сегнетофазе внутренние напряжения вызываются также фазовыми превращениями и анизотропией коэффициента теплового расширения. Имея в виду метод градиентного спекания, который предусматривает постепенный вывод спеченного образца ПК, ограничимся вычислением температурных напряжений, возникающих при $T > T_c$.

После спекания во всем образце устанавливается однородная температура $T = T_m$. Пусть микроструктура ПК в процессе остывания неизменной и коэффициент температуропроводности $k(u, c)$ спеченного материала определяется только твердым компонентом пьезокерамики (без учета пористости). Моделирование движения теплового фронта будем продолжать до тех пор, пока на одной из границ образца температура не достигнет T_c .

Моделирование микрорастрескивания границ в данном случае состоит в последовательном рассмотрении таких этапов: нахождение распределения температурного поля $u(t, x, y)$ из (2.1) с начальным условием $u(0, x, y) = u_m$ и граничными условиями, аналогичными п. 2, но с заменой v на $-v$, и в узлах сетки нормальных напряжений, выделение прямолинейных участков межкластерных границ и определение на них средних нормальных напряжений $\langle \sigma \rangle$ и, наконец, проверка условия образования микротрещины на соответствующей границе.

Нахождение температурных напряжений по заданному полю $u(t, x, y)$ производится с помощью конечно-разностной реализации [6] метода [11], а среднее напряжение на данной границе длины l вызовет микрорастрескивание в случае выполнения неравенства

$$(3.1) \quad \langle \sigma \rangle \sqrt{\pi l} \geq K^*$$

(K^* — вязкость разрушения ПК [4]). Из (3.1) видно, что растрескиванию подвержены наиболее длинные и напряженные участки межкластерной границы.

4. Обсудим результаты численного моделирования согласно пп. 2, 3. В качестве модели была выбрана ПК состава ЦТС-83Г, для которой $T_* = 870$ К, $T_m = 1500$ К, $T_c = 600$ К, $c^0 = 40$ %, $K^* = 0,9$ МПа · м^{1/2} [3, 4]. Расчеты показывают существенную зависимость микроструктуры спеченного материала от исходной пористости c^0 . В частности, с увеличением пористости наблюдается монотонное уменьшение среднего радиуса конгломератов $\langle R \rangle$ и коэффициента усадки k_Δ . Это, по-видимому, объясняется тем, что большая пористость приводит к обволакиванию порами кристаллитной фазы, препятствуя разрастанию конгломератов. Преобладание меньших размеров последних, в свою очередь, обуславливает

более плотную упаковку структуры. Кроме того, конгломераты оказываются вытянутыми вдоль фронта температур, а коэффициент анизотропии их формы $\approx 1,2$ (при $c^0 = 40\%$), что совпадает с данными экспериментов [3, 4].

На рис. 3 показана зависимость доли растресканных границ от скорости движения v образца ПК. Данный интервал изменения v использовался при градиентном спекании ПК состава ЦТС-83Г [3, 4]. Как следует из рис. 3, увеличение скорости не оказывает существенного влияния на долю границ, подвергшихся микрорастрескиванию. При данных параметрах материала происходит стабилизация этой величины возле значения $\approx 10\%$. Аналогичным образом ведет себя количество межкластерных границ, образующихся в процессе спекания в модельной области, и число микротрещин на этих границах. Однако при существенно больших v наблюдается значительно большее микрорастрескивание.

Таким образом, полученная ранее зависимость трещиностойкости материала K_{Ic} от начальной пористости c^0 [12—14] — более важный фактор, определяющий прочность пьезокерамики, по сравнению со скоростью движения образца ПК в выбранном диапазоне значений v .

ЛИТЕРАТУРА

1. Зацаринный В. П. Прочность пьезокерамики. — Ростов н/Д: Ростов. ун-т, 1978.
2. Писаренко Г. Г. Прочность пьезокерамики. — Киев: Наук. думка, 1987.
3. Беляев А. В., Крамаров С. О., Греков А. А. Эволюция микроструктуры сегнетокерамики при градиентном спекании // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по проблемам получения и применения сегнето- и пьезоэлектрических материалов. — М.: Изд-во НИИ ТЭХИМ, 1987.
4. Беляев А. В., Крамаров С. О., Греков А. А. Межзерновые границы двух типов в сегнетокерамике // Стекло и керамика. — 1989. — № 8.
5. Беляев А. В., Карпинский Д. П., Крамаров С. О., Паринов И. А. Исследование процесса формирования микроструктуры пьезокерамики и ее трещиностойкости методом численного эксперимента // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки. — 1989. — № 4.
6. Самарский А. А. Теория разностных схем. — М.: Наука, 1983.
7. Дульнев Г. П., Заричняк Ю. П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов: Справочная книга. — Л.: Энергия, 1974.
8. Лыков А. В. Теплообмен: Справочник. — М.: Гостехиздат, 1978.
9. Соболев П. М. Численные методы Монте-Карло. — М.: Наука, 1973.
10. Anderson M. P., Srolovitz D. J., Grest G. S., Sahni P. S. Computer simulation of grain growth — I. Kinetics // Acta Metall. — 1984. — V. 32, N 5.
11. Мэнсон С. Температурные напряжения и малоцикловая усталость. — М.: Машиностроение, 1974.
12. Карпинский Д. П., Паринов И. А., Филиппов А. Е. Исследование докритического роста трещины и трещиностойкости в гетерогенных материалах // Физика прочности гетерогенных материалов. — Л.: ЛФТИ, 1988.
13. Паринов И. А. Численное моделирование процесса изготовления и разрушения неполяризованной пьезокерамики: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Ростов н/Д, 1990.
14. Karpinsky D. N., Parinov I. A. Computer simulation sintering and piezoceramic fracture toughness // Electronic ceramics-production and properties: Proc. Intern. Scient. Confer. — Riga, 1990. — Pt 1.

г. Ростов-на-Дону

Поступила 6/II 1990 г.,
в окончательном варианте — 13/XI 1990 г.

УДК 678.4 : 531

К. Ф. Черных, Е. К. Лебедева

ИЗМЕНЕНИЕ ОБЪЕМА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ РЕАЛЬНЫХ ЭЛАСТОМЕРОВ

Для эластомеров, подвергаемых одноосному растяжению, введена характеристика поперечного сжатия ν , обобщающая на случай умеренно больших растяжений коэффициент Пуассона. Для 10 типов используемых в обувной промышленности резин ν постоянна вплоть до деформаций разрушения порядка 150%.