

УДК 539.3

О ПОЛЯРИЗАЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭФФЕКТИВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Г.Д. ВЕРНИГОРА

(Донской государственный технический университет),

Т.Г. ЛУПЕЙКО, А.С. СКАЛИУХ

(Южный федеральный университет),

А.Н. СОЛОВЬЁВ

(Донской государственный технический университет)

Рассмотрены особенности поляризации пористой керамики на основе разработанной ранее теории. Проведены численные исследования поля остаточной поляризации в зависимости от процента пористости в конечно-элементном пакете ACELAN. Результаты исследований использованы в модельной задаче определения пьезомодулей d_{31} и d_{33} , полученные значения которых согласуются с их известным экспериментальным поведением.

Ключевые слова: поляризация, пористая керамика, МКЭ, эффективные свойства пьезокомпозиата.

Введение. Поликристаллические сегнетоэлектрические материалы или керамики широко используются в качестве рабочих элементов многих сенсоров и актуаторов, преобразующих механическую энергию в электрическую и наоборот. Однако пьезоэлектрические свойства керамические материалы приобретают лишь в процессе предварительной поляризации, когда на выбранные образцы воздействуют сильным электрическим полем. После снятия поля внутри образца остается наведенная поляризация. Характер распределения вектора поляризации по объему образца и его интенсивность в значительной мере оказывают влияние на формируемые акустические поля в среде, на которую он нагружен. Поэтому вопрос о распределении поля предварительной поляризации в трехмерном образце является не только актуальной, но и практически значимой задачей.

Использование сегнетоэлектрических преобразователей в акустических средах требует согласования импедансов преобразователя и среды. В том случае, когда преобразователь работает на жидкую среду, вопросы согласования импедансов частично могут быть решены с использованием в качестве материала преобразователя пористой керамики. Пористую керамику, как и обычную, перед применением необходимо поляризовать в интенсивном электрическом поле. Однако наличие пор значительно затрудняет моделирование процесса поляризации в этом случае. Чтобы построить математическую модель поляризации пористой керамики необходимо подробно описать ее структуру и выделить особенности и отличия ее строения от строения обычного твердотельного поликристаллического материала.

Использование пьезопреобразователей на основе пьезоэлементов, выполненных из пористых пьезокерамик, обнаруживает некоторые особенности их свойств. Выделим свойства, которые не получили своего объяснения в литературе:

- это постоянство пьезомодуля d_{33} при уменьшении пьезомодуля d_{31} с увеличением процента пористости керамики;
- увеличение объемной чувствительности пьезоприемника на фоне уменьшения добротности в районе резонансных частот, что выражается «подъемом» АЧХ на всем диапазоне нерезонансных частот. Характерный вид АЧХ пористого пьезоэлемента, нагруженного на воду, представлен на рис. 1.

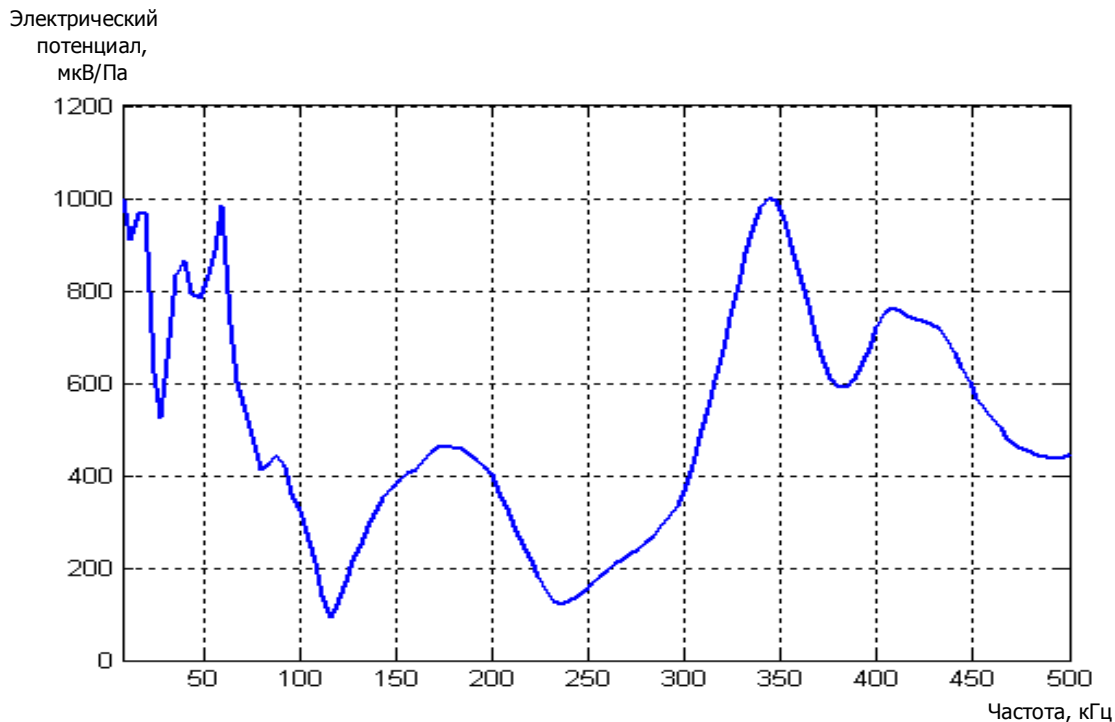


Рис. 1. АЧХ пористой пьезокерамики

Разработке методов определения эффективных свойств пьезокомпозиционных материалов посвящено большое количество работ [1–4]. Однако все они основаны на том, что поляризация пористой керамики предполагается такой же, как и сплошной, но как показывают расчеты, это не вполне корректно.

В статье на основе изучения процесса поляризации пористых керамик авторами предпринята попытка дать объяснение поведения эффективных пьезомодулей.

Поляризация поликристаллических сегнетоэлектриков. Поляризация сегнетоэлектриков описывается с помощью необратимых процессов, исследованиям в этом направлении посвящена многочисленная отечественная и зарубежная литература, обзор которой можно найти в монографии [5]. Структура многих керамических материалов в настоящее время достаточно хорошо изучена. Сегнетоэлектрическая керамика является многофазной системой, в которой следует различать кристаллическую, стекловидную и газовую фазы. Первая, кристаллическая фаза, состоит из кристаллитов определенного химического соединения или твердого раствора. В свою очередь, состав и структура кристаллитов определяют основные физические свойства керамики. Вторая, стекловидная фаза, представляет собой аморфную прослойку, связывающую другие фазы. Чем выше содержание второй фазы, тем менее выражены характерные свойства кристаллической фазы. Наконец, третья, газовая фаза, заполняет поры керамики. Увеличение содержания газовой фазы приводит как к снижению механической прочности керамики, так и изменению ее физических характеристик. В обычной керамике содержание газовой фазы невелико. Для пористой керамики она значительна, причем, чем больше ее содержание, тем выше степень ее пористости.

Процесс изготовления керамических образцов включает нагревание до стекловидной фазы с последующим охлаждением до комнатной температуры. В процессе остывания в кристаллических ячейках происходит фазовый переход, в результате которого векторы спонтанной поляризации сегнетоэлектрика во всей совокупности кристаллических решеток не принимают одинаковое направление. Однако появляются целые области от нескольких сот до десятков тысяч ячеек, имеющих одинаковое направление спонтанной поляризации, представляющие собой домены. В поликристаллических материалах, кристаллитах, также появляются домены. Для сегнетоэлектриков типа перовскита направление спонтанной поляризации в близлежащих доменах может составлять угол 180° или 90° . Для других сегнетоэлектриков возможны другие углы между домена-

ми. Домены разной спонтанной поляризации отделены друг от друга доменными стенками, т. е. совокупностью малого числа (несколько десятков) ячеек, где изменяется направление вектора спонтанной поляризации. Два домена с параллельными, но противоположными направлениями спонтанной поляризации отделяются друг от друга стенкой, параллельной направлению вектора спонтанной поляризации или, как говорят, 180-градусной доменной стенкой. Сами домены также называют 180-градусными доменами. Два домена с перпендикулярным направлением спонтанной поляризации отделяются друг от друга стенкой, составляющей угол 45° с направлением вектора спонтанной поляризации в соседних доменах, или, говорят, 90-градусной доменной стенкой. Сами домены также называют 90-градусными доменами. Такое распределение спонтанной поляризации в кристаллитах диктуется соответствующими энергетическими соображениями.

Для пористой керамики стенки между пора́ми могут образовывать как несколько кристаллитов, так и отдельно взятый кристаллит. При этом в последнем может также находиться несколько доменов. В твердотельной керамике отдельные домены могут пронизывать значительное множество кристаллитов. В пористой керамике ввиду хаотичности распределения пор такая ситуация мало вероятна. В твердотельной керамике на возникновение доменов в отдельно взятом кристаллите оказывают влияние не только соседние атомные ячейки, но и границы соседних кристаллитов. Появление доменной структуры неизбежно порождает деформации ячеек. Во время поляризации домены меняют ориентацию, что неизбежно приводит к большим концентрациям механических напряжений, являющихся причиной растрескивания образцов. В пористой керамике влияние границ соседних кристаллитов значительно меньше вследствие того, что кристаллиты значительно чаще выходят границами на поры. Поэтому возникающие деформации приводят к меньшим концентрациям механических напряжений. В пористой керамике необходимо учитывать распределенные заряды на границах пор, которых в твердотельной керамике значительно меньше и которые появляются после фазового перехода при охлаждении. На внешней границе такие заряды быстро компенсируются свободными зарядами окружающей среды. На внутренних стенках пор они могут сохраняться значительно дольше.

Рассмотрим широко известные модели поляризации твердотельных керамик и выясним условия, при которых их можно распространить на пористые керамики. Существует несколько подходов построения таких моделей, среди которых можно упомянуть методы теории пластичности [6], ориентационные модели с геометрическими и энергетическими условиями переключения доменов [7, 8], модель двухуровневой среды Джилла – Атертона [9], модели, связанные с методом Прейзаха [10], пространственную теорию поляризации [5]. Каждая из упомянутых моделей может быть применена к моделированию остаточной поляризации при условии, что внешнее электрическое поле мало изменяется в окрестности пор. При этом ориентационные модели переключения доменов будут подходить к этому случаю в большей степени, чем остальные, поскольку наличие пор ослабляет влияние соседних доменов и границ зерен кристаллитов на процесс переключений последних. Напомним, что в упомянутых моделях влияние соседних доменов и кристаллитов пренебрегается.

Таким образом, основным препятствием применимости ориентационных моделей является искажение электрического поля внутри пористой керамики вследствие имеющих пор и распределенных зарядов на их границах. Проведем анализ этого влияния на простом примере плоской задачи пьезокерамического материала с внутренними пора́ми и распределенными зарядами. Рассмотрим квадратную область с четырьмя круглыми отверстиями, горизонтальные грани которой покрыты электродами с заданными потенциалами (знаки потенциалов отмечены на рис. 2), а вертикальные грани контактируют с внешней воздушной средой. На границах внутренних отверстий рассмотрим три наиболее часто встречающиеся ситуации:

- распределенного заряда нет (рис. 2, а);
- распределенный слабый заряд изменяет знак по горизонтали (рис. 2, б);
- распределенный слабый заряд изменяет знак по вертикали (рис. 2, в).

На рисунке приведено распределение электрического поля и показаны знаки зарядов на контурах отверстий. При этом, как следует из рис. 2, а, даже в том случае, когда распределенных зарядов на границах пор нет, электрическое поле существенно изменяет свою интенсивность.

Оно значительно увеличивается на вертикальных стенках и заметно ослабевает в горизонтальных зонах между отверстиями. Появление распределенного заряда на контуре отверстий может сильно изменить не только интенсивность, но и направление электрического поля. Эту ситуацию можно наблюдать на рис. 2, б и рис. 2, в. Аналогичные расчеты для малых размеров пор показали, что электрическое поле мало отличается от равномерного поля для твердотельной керамики, имеются лишь незначительные отклонения от равномерного поля вблизи контуров отверстий.

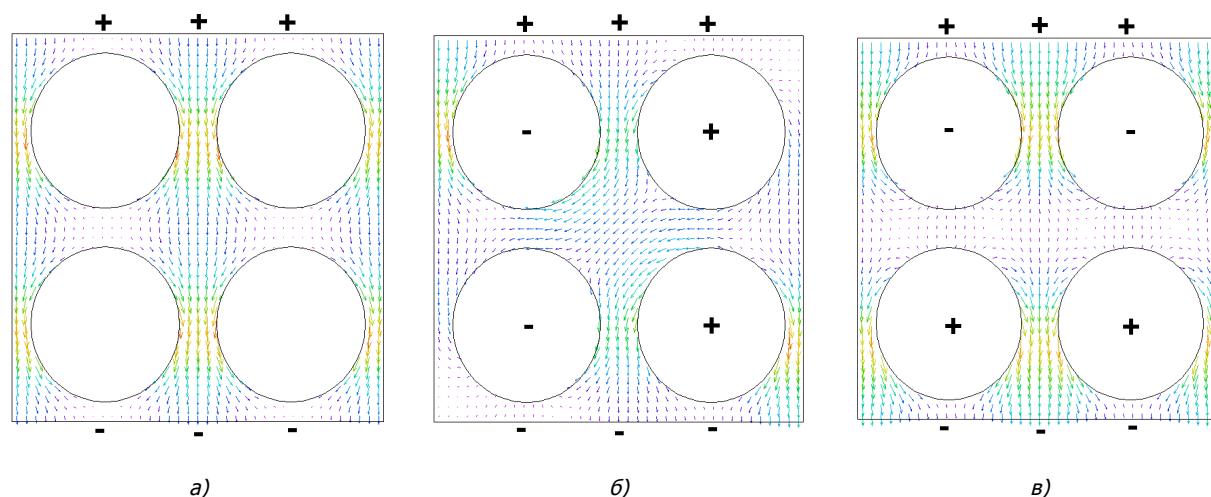


Рис. 2. Электрическое поле при отсутствии зарядов в порах (а); горизонтальном изменении зарядов в порах (б); вертикальном изменении зарядов в порах (в)

Таким образом, можно с уверенностью сказать, что разработанные ранее математические модели поляризации твердотельной керамики могут быть с успехом применены и для пористой керамики с небольшим процентом пористости. Для керамики с большой пористостью необходимо вводить в модель вероятностные законы распределения электрического заряда на контурах пор.

Численные эксперименты. Обычно при моделировании пористой керамики считают, что активная фаза композита поляризована одинаково, в частности, равномерно вдоль приложенного электрического поля. Расчеты поляризации, проведенные с помощью пакета ACELAN, в котором реализован модуль расчета неоднородной поляризации, соответствующий предположениям, представленным на рис. 2, показывают, что это не так, особенно в том случае, когда процент пористости высок. Данные о микроструктуре для различных способов изготовления приведены в [11]. На рис. 3 представлены фотографии микроструктуры керамики при различной степени пористости, причем сверху – нешлифованные образцы, снизу – шлифованные образцы.



Рис. 3. Структура пористой пьезокерамики

Рассмотрим поляризацию пористой пьезокерамики на примере нескольких представительных объемов, верхние и нижние границы которых электродированы, и к этим электродам прикладывается разность потенциалов, которая наводит остаточную поляризацию в керамике, превращая ее в пьезокерамику. Поры при этом моделируются полостями, на рис. 4 представлены примеры поляризации керамики для различной геометрии пор и процента пористости, рассчитанные в ACELAN.

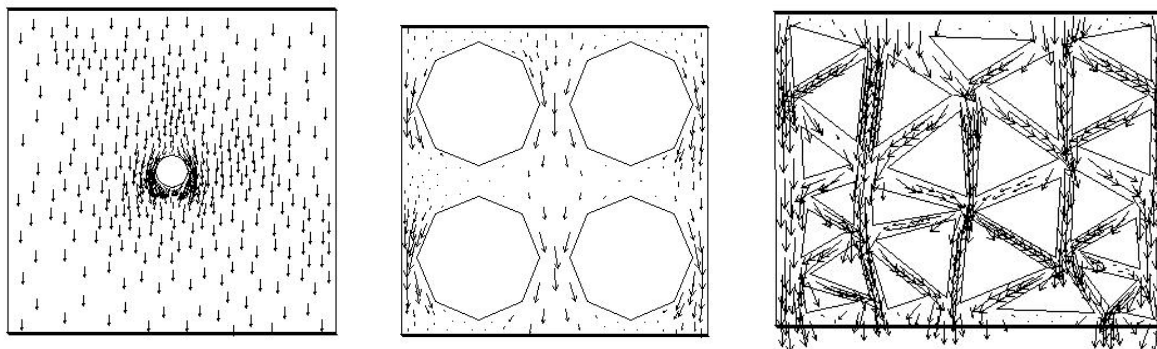


Рис. 4. Вектор остаточной поляризации в пористой пьезокерамике

Анализ результатов, представленных на рис. 4, показывает, что в теле имеются участки, в которых вектор поляризации не совпадает с направлением приложенного внешнего поля или поляризация вообще отсутствует, это обстоятельство существенным образом влияет на поведение продольного и поперечного пьезомодулей, продемонстрируем это на следующем модельном примере.

Вычисление эффективных пьезомодулей. Рассмотрим пьезоэлемент прямоугольного сечения ($l \times h$), поляризованный по вертикальной координате (равномерно в случае сплошной керамики). К верхнему и нижнему электродам пьезоэлемента приложено напряжение с разностью потенциалов φ_0 , все грани свободны от механических напряжений. Расчет данного элемента проведен в ACELAN. Результаты расчета представлены на рис. 5, на котором изображена панель ACELAN.

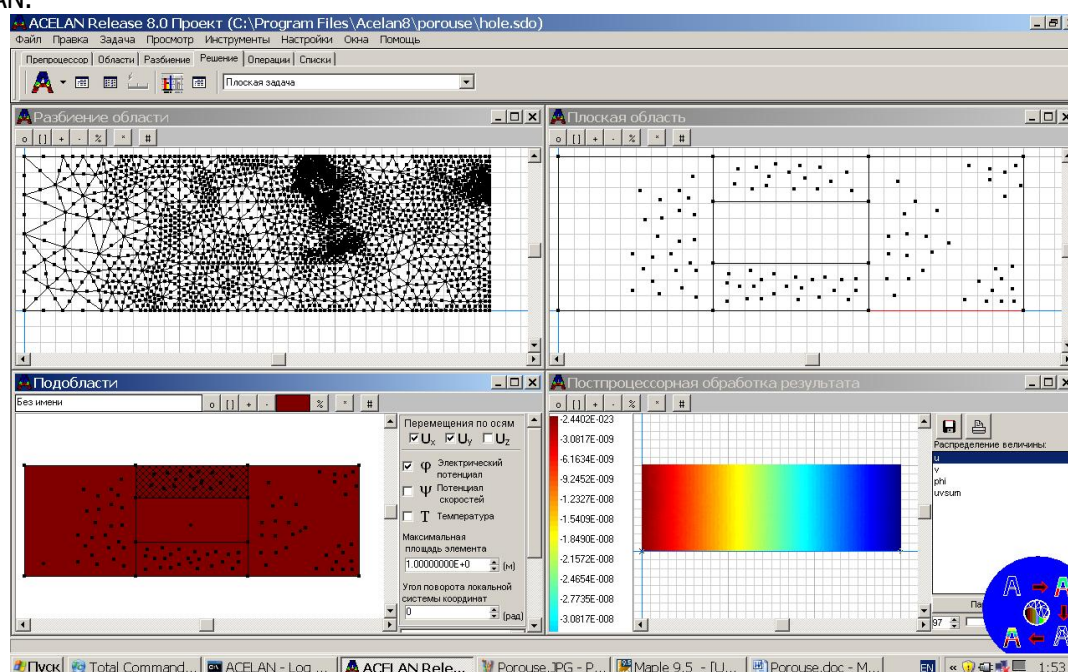


Рис. 5. Решение статической задачи для сплошной керамики в ACELAN

Рассчитаем остаточную поляризацию для такого же пьезоэлемента с центральным отверстием, составляющим одну треть размера прямоугольника, которое моделирует пору. Результат расчета представлен на рис. 6.

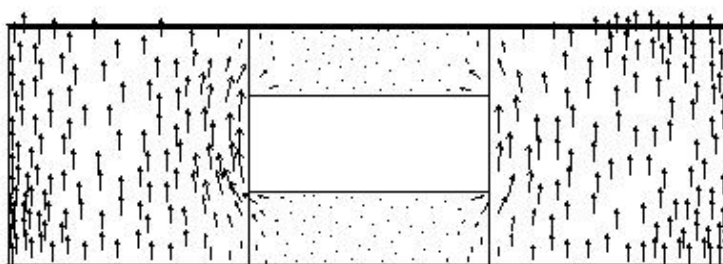


Рис. 6. Поляризация элемента с отверстием

Далее деформацию этого пьезоэлемента с учетом распределения остаточной поляризации с такими граничными условиями, что и на рис. 5. Результаты этого расчета представлены на рис. 7.

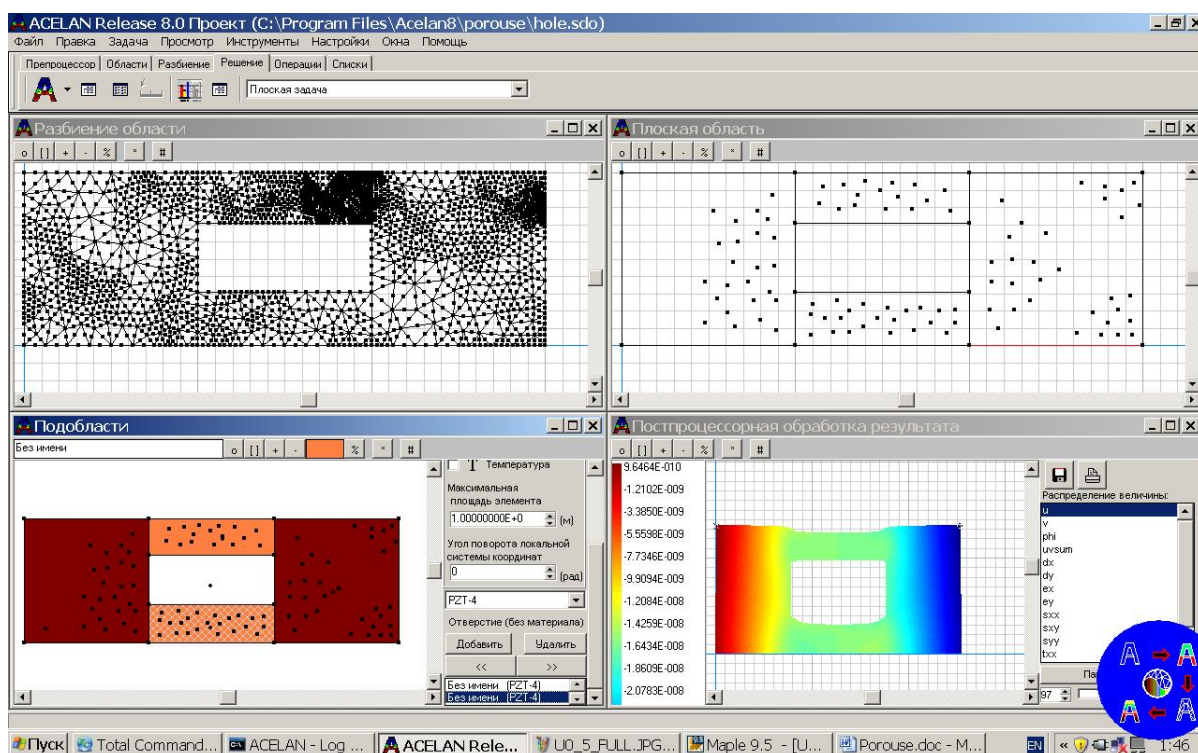


Рис. 7. Решение статической задачи для керамики с порой в ACELAN

В силу однородности полей для задачи, представленной на рис. 5, имеют место следующие зависимости [12]:

$$\varepsilon_{33} = d_{33} E_3, \quad E_3 = \frac{\Phi_0}{h}, \quad u_3 = d_{33} \frac{\Phi_0}{h} x_3; \quad (1)$$

$$\varepsilon_{11} = d_{31} E_3, \quad E_3 = \frac{\Phi_0}{h}, \quad u_1 = d_{31} \frac{\Phi_0}{h} x_1, \quad (2)$$

где ε_{ij} – компоненты тензора деформаций; E_3 – вертикальная составляющая электрического поля; u_i – компоненты вектора смещений.

В соответствии с (1), (2) пьезомодули могут быть выражены через смещения на границе пьезоэлемента соотношениями вида:

$$d_{33} = \frac{u_3(h)}{\Phi_0}, \quad d_{31} = \frac{u_1(l)}{\Phi_0}. \quad (3)$$

Результаты расчета смещений для сплошного пьезоэлемента и пьезоэлемента с отверстием (величины со знаком тильды) следующие, м:

$$u_3(h) = 2,38 \cdot 10^{-8}, \quad \tilde{u}_3(h) = 2,39 \cdot 10^{-8}; \quad (4)$$

$$u_1(l) = -4,93 \cdot 10^{-8}, \quad \tilde{u}_1(l) = -3,38 \cdot 10^{-8}, \quad (5)$$

что приводит к соотношениям

$$d_{33} \approx \tilde{d}_{33}; \quad (6)$$

$$u_1(l) \frac{2}{3} = -4,93 \cdot 10^{-8} \frac{2}{3} = -3,29 \cdot 10^{-8} \approx \tilde{u}_1(l) = -3,38 \cdot 10^{-8},$$

$$\tilde{d}_{31} \approx \frac{2}{3} d_{31}. \quad (7)$$

Выводы. Учет особенности поляризации пористой керамики, выражающийся в неоднородности остаточного поля поляризации, объясняет некоторые эффекты, связанные с поведением ее пьезомодулей. Эту особенность необходимо принимать во внимание при вычислении эффективных характеристик таких пьезокерамик, особенно в случае высокого процента пористости.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 10-08-01296-а, 10-08-13300-РТ_оми) и ГК № П401, П487 в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы».

Библиографический список

1. Getman I. Theoretical and experimental investigation of the porous PZT ceramics / I. Getman, S. Lopatin // *Ferroelectrics*. – 1996. – Vol. 186. – P. 301–304.
2. Наседкин А.В. К расчету эффективных модулей пористой пьезокерамики / А.В. Наседкин // *Теоретическая и прикладная механика*. – 2003. – Вып. 37. – С. 47–51.
3. Different approaches to finite element modelling of effective moduli of porous piezoceramics with 3-3 (3-0) connectivity / A. Nasedkin [et al.] // *Proc. 2005 IEEE Ultrason: symp.* – Rotterdam, Sept. 18–21, 2005. – P. 1648–1651.
4. Soloviev A.N. Identification of effective properties of the piezocomposites on the base of FEM modeling with ACELAN / A.N. Soloviev, G.D. Vernigora; ed. I.A. Parinov // *Piezoceramic materials and devices*. – New York : NOVA Publishers, 2010. – P. 217–240.
5. Белоконь А.В. Математическое моделирование необратимых процессов поляризации / А.В. Белоконь, А.С. Скалиух. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 328 с.
6. Landis C.M. Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics / C.M. Landis // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2002. – № 50. – P. 127–152.
7. Фесенко Е.Г. Поляризация керамики / Е.Г. Фесенко. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1968. – 136 с.
8. Chen X. Micromechanics simulation of ferroelectric polarization switching / X. Chen, D.N. Fang, K.C. Hwang // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45. – № 8. – P. 3181–3189.
9. Fuzi J. Two Preisach type vector hysteresis models / J. Fuzi // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – № 343. – P. 159–163.
10. Smith R.C. A Domain Wall Model for Hysteresis in Piezoelectric Materials / R.C. Smith, Z. Ounaies // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2000. – Vol. 11. – № 1. – P. 62–79.

11. Zhang H.L. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents / H.L. Zhang, Jing-Feng Li, Bo-Ping Zhang // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 171–181.

12. Партон В.З. Электромагнитоупругость пьезоэлектрических и электропроводных тел / В.З. Партон, Б.А. Кудрявцев. – М.: Наука, 1988. – 472 с.

Материал поступил в редакцию 24.03.11.

References

1. Getman I. Theoretical and experimental investigation of the porous PZT ceramics / I. Getman, S. Lopatin // *Ferroelectrics*. – 1996. – Vol. 186. – P. 301–304.

2. Nasedkin A.V. K raschetu effektivnykh modulei poristoi p'ezokeramiki / A.V. Nasedkin // *Teoreticheskaya i prikladnaya mehanika*. – 2003. – Vyp. 37. – S. 47–51. – In Russian.

3. Different approaches to finite element modelling of effective moduli of porous piezoceramics with 3-3 (3-0) connectivity / A. Nasedkin [et al.] // *Proc. 2005 IEEE Ultrason: symp.* – Rotterdam, Sept. 18–21, 2005. – P. 1648–1651.

4. Soloviev A.N. Identification of effective properties of the piezocomposites on the base of FEM modeling with ACELAN / A.N. Soloviev, G.D. Vernigora; ed. I.A. Parinov // *Piezoceramic materials and devices*. – New York : NOVA Publishers, 2010. – P. 217–240.

5. Belokon' A.V. Matematicheskoe modelirovanie neobratimyykh processov polyarizatsii / A.V. Belokon', A.S. Skaliuh. – M.: FIZMATLIT, 2010. – 328 s. – In Russian.

6. Landis C.M. Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics / C.M. Landis // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. – 2002. – № 50. – P. 127–152.

7. Fesenko E.G. Polyarizatsiya keramiki / E.G. Fesenko. – Rostov n/D: Izd-vo RGU, 1968. – 136 s. – In Russian.

8. Chen X. Micromechanics simulation of ferroelectric polarization switching / X. Chen, D.N. Fang, K.C. Hwang // *Acta Materialia*. – 1997. – Vol. 45. – № 8. – P. 3181–3189.

9. Fuzi J. Two Preisach type vector hysteresis models / J. Fuzi // *Physica B: Condensed Matter*. – 2004. – № 343. – P. 159–163.

10. Smith R.C. A Domain Wall Model for Hysteresis in Piezoelectric Materials / R.C. Smith, Z. Ounaies // *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*. – 2000. – Vol. 11. – № 1. – P. 62–79.

11. Zhang H.L. Microstructure and electrical properties of porous PZT ceramics derived from different pore-forming agents / H.L. Zhang, Jing-Feng Li, Bo-Ping Zhang // *Acta Materialia*. – 2007. – Vol. 55. – P. 171–181.

12. Parton V.Z. Elektromagnitoupругost' p'ezoelektricheskikh i elektroprovodnykh tel / V.Z. Parton, B.A. Kudryavcev. – M.: Nauka, 1988. – 472 s. – In Russian.

ON POLARIZATION AND IDENTIFICATION OF POROUS PIEZOCERAMICS EFFECTIVE CHARACTERISTICS

G.D. VERNIGORA

(Don State Technical University),

T.G. LUPEIKO, A.S. SKALIUKH

(Southern Federal University),

A.N. SOLOVYEV

(Don State Technical University)

Features of the porous ceramics polarization based on the previously developed theory are described. The numerical study of the field remanent polarization depending on the porosity percentage in ACELAN finite element package is presented. The research results are used to model the problem of determining the piezoelectric coefficients d_{31} and d_{33} . The derived values go with their known experimental behavior.

Keywords: polarization, porous ceramics, FEM, effective properties of piezocomposite.