

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ЦИКЛИЧЕСКИХ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Кугаенко О.М.<sup>1</sup>, Уварова С.С.<sup>1</sup>, Петраков В.С.<sup>2</sup>, Бузанов О.А.<sup>3</sup>, Егоров В.Н.<sup>3</sup>,  
Сахаров С.А.<sup>3</sup>, Поздняков М.Л.<sup>4</sup>, Гастрок Й.<sup>5</sup>

1. Москва, Россия, ФАГОУ ВПО Государственный Технологический Университет «Московский Государственный Институт Стали и Сплавов» (НИТУ "МИСИС"),

2. Россия, Москва, Экономико-энергетический институт,

3. Россия, Москва, «ОАО Фомос-Материалс»,

4. Россия, г. Санкт-Петербург, НИИ КМ «Прометей»

5. Россия, Москва, ПООО «Цвук ГМБХуКо. КГ»

[crystalxxi@misis.ru](mailto:crystalxxi@misis.ru)

Лангасит (ЛГС), самый известный лантан-галлиевый силикат, с химической формулой  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , был впервые синтезирован в начале 80-х годов [1,2]. Лантан-галлиевый танталат (ЛГТ,  $\text{La}_3\text{Ta}_5\text{Ga}_5\text{O}_{14}$ ), изоморф лангасита (ЛГС,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) – перспективный пьезоэлектрик. Эффективность применения кристаллов связана с высоким коэффициентом электромеханической связи (КЭМС), почти в 3 раза превышающим КЭМС кварца, что позволяет создавать пьезоэлементы, работающие на прямом пьезоэффекте.

В двигателях внутреннего сгорания пьезоэлементы датчиков находятся в экстремальных условиях переменных нагрузок, как механических, так и термических, их разрушение происходит вследствие усталости. Изменение состояния материалов при усталостном процессе отражается на их механических свойствах, макро- и микроструктуре. Усталостной прочности металлов и сплавов посвящено большое количество монографий и публикаций. Однако в технике все большее место и значение занимают, в большинстве случаев дорогостоящие, элементы из хрупких материалов диэлектрических и полупроводниковых кристаллов, керамики, эксплуатирующиеся в условиях переменных нагрузок. Поведение хрупких кристаллов при циклических нагрузках мало изучено, а без учета механизмов их разрушения и причин деградации в процессе работы структуры и свойств кристаллов невозможно прогнозировать работоспособность элементов.

Монокристаллы ЛГТ относятся к твердым хрупким материалам. При исследовании разрушения кристаллов семейства лангасита методом одноосного сжатия не выявлено пластической деформации в кристаллах вплоть до  $0,9 T_{пл}$ , которая определена авторами [3] как температура хрупко-пластического перехода.

Исследование усталости и разрушения при циклических нагрузках таких хрупких материалов как монокристаллы ЛГТ является актуальной задачей. Цель работы заключалась в исследовании механизмов деформации монокристаллов ЛГТ и закономерностей их разрушения в условиях термомеханических и переменных механических нагрузок.

Материалом для испытаний служили монокристаллы лантан-галлиевого танталата, которые относятся к тригональному классу симметрии 32. Монокристаллы ЛГТ выращены по методу Чохральского на предприятии ОАО «Фомос-Материалс» [4]

Рентгеноструктурные исследования прямой полюсной фигуры, показали, что все исследованные образцы в исходном состоянии являются монокристаллами, свободны от двойников и других дефектов. Плотность дислокаций в исходных образцах равна  $10^4 \text{ см}^{-2}$

Исследование микротвердости по Кнупу и по Виккерсу показало, что для кристаллов характерна анизотропия твердости II рода – различная величина микротвердости срезов  $[0001]$  и  $[1000]$ ,  $[11\bar{2}0]$  с коэффициентом анизотропии твердости 1,2. [7]. Наряду с анизотропией твердости, для кристаллов группы ЛГС характерна анизотропия микрохрупкости. Коэффициент анизотропии вязкости разрушения составляет 1.3.

Исследование усталостной прочности кристаллов ЛГТ проводили при комнатной температуре в режиме циклического знакопостоянного нагружения сжатием на высокочастотном пульсаторе с электромагнитным резонансным приводом Amsler 20 HFP 5100 фирмы Zwick/Roell. Наибольший размах нагрузки достигал  $20 \text{ кН/см}^2$ , что соответствовало 0,5 предела прочности кристаллов при комнатной температуре.

Величина предела усталостной прочности кубических образцов исследованных кристаллов ЛГТ при комнатной температуре при асимметричном циклическом нагружении сжатием при приложении нагрузки по направлениям осей X, Y и Z с частотой около 100–150 Гц составляет 10–15  $\text{кН/см}^2$  при количестве циклов нагружения  $3 \cdot 10^7$  (без образования видимых макротрещин).

После селективного травления выявлено, что поверхность сколов разрушенных образцов имеет сложную ручьевую структуру с высокой плотностью дислокаций, связанную с высокими напряжениями в кристалле. При небольших деформациях ( $N = 10^4$ – $10^5$  циклов) и низких нагрузках (статическая 1 кН, динамическая 0,5 кН), при комнатной температуре на поверхности образцов формируется мезочаистая структура с размером ячеек около 10 мкм. При средних степенях деформации ( $N = 10^5$  циклов) формируется система мезополос локализованной деформации вдоль направлений максимальных касательных напряжений.

Расчет прямого продольного пьезоэффекта показал, что при циклических нагрузках при амплитудах напряжений до  $20 \text{ кН/см}^2$  в направлении сжатия на противоположных сторонах пластин ГТЛ X-среза разность потенциалов может достигать: 70 кВ/см при циклических механических нагрузках с амплитудой напряжений до  $20 \text{ кН/см}^2$ , и от 20 до 400 кВ/см, при термоударах закалкой от температур 100–1000 °С. Возникающее в результате пьезоэффекта электрическое поле снижает порог развития трещин в кристаллах, приводит к перестройке дислокационной структуры, двойникованию и значительно снижает температуру начала пластической деформации в хрупких кристаллах.

Исследовалось влияние возникающих пьезоэлектрических полей на прочность монокристаллов. Для проведения эксперимента изолировали образец от металлических пуансонов с помощью слюды. Образец зажимался между металлическими пуансонами с использованием изолирующего материала – слюды.

Нагрузка прикладывалась в направлении X. Образец выдерживает нагрузку при изоляции от металлических пуансонов равную: статическая 5 кН, динамическая 2,5 кН. Так как образец изолирован в нем возникают пьезоэлектрические поля равные 24,9 кВ/см. Возникающее в результате пьезоэффекта электрическое поле снижает порог развития трещин в кристаллах, приводит к перестройке дислокационной структуры, двойникованию и значительно снижает температуру начала пластической деформации в хрупких кристаллах.

Термостойкость монокристаллов ЛГТ оценивалась по термоудару закалкой в воду комнатной температуры 25 °С образцов, нагретых до температур 100 - 1000 °С.

После закалки от температур не выше 120 °С в образцах нет разрушений, но возрастает плотность дислокаций до  $10^8 \text{ см}^{-2}$ , что подтверждает механизм образования дефектов и дислокаций при релаксации термических напряжений, возникающих в кристаллах при закалке и появляются двойники. Закалка от температур, превышающих 200 °С приводит к множественному разрушению кристаллов, при этом трещины распространяются в одном направлении для всех образцов, близком к  $[11\bar{2}0]$ .

Таким образом, проведенные исследования показали, что после приложения к кристаллам при комнатной температуре циклических механических нагрузок и ударных термических воздействий путем закалки, в кристаллах ЛГТ наблюдается значительное изменение микроструктуры, связанное с увеличением плотности дислокаций, возрастающей по сравнению с исходной на 4-5 порядков, двойникование и образование мезоструктуры, характерной для пластичных металлов. Такое изменение структуры указывает на проявление эффекта пластичности в хрупких пьезоэлектрических кристаллах ЛГТ, что противо-

речит принятым представлениям об отсутствии пластической деформации в ЛГТ при комнатной температуре.

Наблюдаемый эффект анализируется с учетом пьезоэлектрических свойств кристаллов ЛГТ. Расчет прямого продольного пьезоэффекта при циклических нагрузках показал, что на противоположных сторонах пластины ЛГТ X-среза при амплитуде напряжений до  $20 \text{ кН/см}^2$  электрические поля могут достигать  $70 \text{ кВ/см}$ . При циклических воздействиях в кристалле возникает переменное электрическое поле с частотой, равной частоте циклического механического воздействия, это ведет к уменьшению энергии процесса отрыва дислокаций от центров закрепления и к движению дислокаций и определяет изменение микроструктуры кристалла.

#### Список литературы

1. Mill B.V., Pisarevsky Yu.V Langasite-type materials: from discovery to present state // Proc. 2000 IEEE Inter. Frequency Control Symp. – 2000. – P. 133-144.
2. Модифицированные редкоземельные галлаты со структурой  $\text{Ca}_3\text{Ga}_2\text{Ge}_4\text{O}_{14}$  / Б.В. Милль, А.В. Буташин, Г.Г. Ходжабаган и др. // Доклады Академии Наук СССР.–1982.–Том 264.–№ 6.–С. 1385-1389.
3. Прочность и пластичность монокристаллов  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  / Аронова А.М., Бережкова Г.В., Буташин А.В. и др.// Кристаллография. – 1990. – С. 93.
4. Пат. 2108418 РФ, С1, МКИ6 С 30 В 29/34, 15/00. Способ выращивания монокристаллов лантан-галлиевого силиката / Бузанов О.А. – № 97103750/25; Бюл. № 10. –С. 3;

### НОВЫЕ ТЕПЛО-, ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКИМИ ПРОЧНОСТНЫМИ И ДЕФОРМАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Федосеев М.С., Ситников П.А., Державинская Л.Ф., Девятериков Д.М.,  
Ошепкова Т.Е., Тиунова Т.Г

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт технической химии УрО РАН, г. Пермь,  
[msfedoseev@mail.ru](mailto:msfedoseev@mail.ru)*

*\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар*

Композиционные материалы на основе эпоксидных термореактивных связующих относятся к высокомолекулярным полимерным материалам конструкционного назначения и находят применение в авиа-, космической и ракетной технике, машиностроении, а в последнее время в нефтегазовом комплексе при строительстве продуктопроводов [1,2]. Несмотря на достигнутые результаты в этой области полимерные материалы на основе промышленных эпоксидных диановых смол, отверждаемых диаминами и ангидридами кислот, имеют недостаточную для теплонагруженных изделий термоустойчивость, ударную вязкость и деформативность. Как известно, эпоксидные олигомеры отверждаются как по поликонденсационному (раскрытие цикла), так и по полимеризационному (ионному) механизмам [3]. В результате ионной полимеризации образуется простой полиэфир, в котором связь (С-О-С) чрезвычайно стабильна к действию большинства кислот и щелочей. Отвержденные по ионному механизму смолы дают полимерные материалы с большей теплостойкостью, чем отвержденные аминными отвердителями. Судя по многочисленным публикациям, имидазолы находят применение как катализаторы различных химических