

05;12

Особенности механоэлектрических преобразований в диэлектрических материалах в области структурных фазовых превращений

© Т.В. Фурса, Е.П. Найден, К.Ю. Осипов, Р.У. Усманов

Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия
e-mail: osipov@tpu.ru

(Поступило в Редакцию 5 апреля 2004 г.)

Проведено исследование влияния структурных фазовых переходов при термической обработке гипса на параметры электромагнитного отклика на его ударное возбуждение. Установлено, что электромагнитный отклик на ударное возбуждение является структурно-чувствительной характеристикой диэлектрических материалов. Данные о характере фазовых переходов при нагревании природного гипса выше 150°С получены методами рентгеноструктурного анализа.

Многие диэлектрические материалы в процессе эксплуатации используются в условиях воздействия температурных полей и в ряде случаев в них могут происходить структурные превращения, которые негативно сказываются на их технических характеристиках. Поэтому существует проблема определения происходящих в материалах структурных преобразований. Для решения этой задачи может быть использовано явление механоэлектрических преобразований в диэлектрических материалах [1,2]. Проведенными ранее исследованиями показано, что параметры электромагнитного отклика на ударное возбуждение твердых тел определяются их механическими характеристиками и дефектностью [3]. Данная работа посвящена исследованию влияния структурных изменений в диэлектрических материалах на характеристики электромагнитного отклика, возникающего при их ударном возбуждении.

Исследования проводились на строительном гипсе ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Структурные изменения в гипсе производились путем их нагревания от комнатной температуры до температуры 220°С. Выбор образцов был осуществлен по принципу малой термической стойкости гипса. Известно, что уже при температуре порядка 150°С происходит удаление кристаллизационной воды, что приводит к началу процесса перестройки структуры [4]. Образцы для исследования параметров электромагнитного отклика на ударное возбуждение представляли собой параллелепипеды размером $10 \times 5 \times 5$ см.

Для определения структурных изменений, происходящих в гипсе при его нагревании, использован метод фазового рентгеноструктурного анализа (РФА). Исследование фазового состава исходного образца и образцов, подвергнутых термической обработке, проводилось на автоматизированном дифрактометрическом комплексе на базе серийного прибора ДРОН-4М на $\text{FeK}\alpha$ излучении. Из рентгенограмм образцов, подвергнутых различной термообработке (рис. 1), видно, что при нагревании

строительного гипса происходит существенное изменение дифракционной картины, что свидетельствует о перестройке структуры, происходящей в исследованном диапазоне температур. Сравнение экспериментальных данных рентгеноструктурного анализа гипса, не прошедшего термическую обработку, с данными JCPDS базы данных для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5], (см. таблицу), показывает практически полное их соответствие, что свидетельствует о малом количестве посторонних примесей в используемом при проведении исследований гипсе. После нагревания до температуры 150°С уменьшаются интенсивности рефлексов исходной фазы и появляются отражения, характерные для фазы сульфита гидрата кальция $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ [6]. Из таблицы видно, что в гипсе, отожженном до температуры 150°С, присутствуют практически все рефлексы, соответствующие как фазе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так и фазе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$. Интенсивность отражений, соответствующих фазе $\text{CaSO}_4 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ еще очень мала, в то время как интенсивность рефлексов, соответствующих фазе гипса, уменьшилась незначительно.

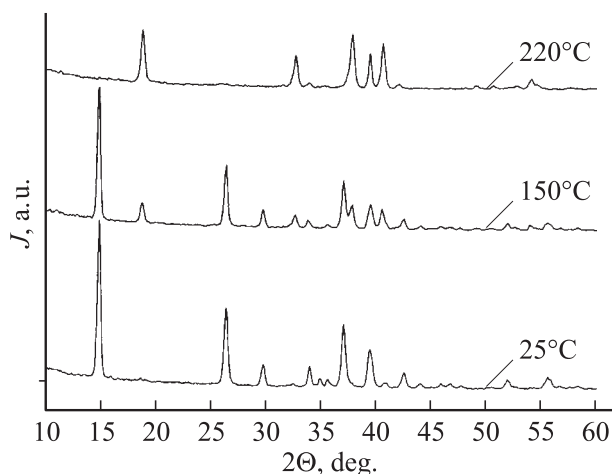


Рис. 1. Рентгенограммы гипса при различных температурах.

Сравнение экспериментальных значений интенсивности отражений для образцов гипса, прошедших различную термическую обработку, с данными базы JCPDS для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$

Данные JCPDS				Экспериментальные данные (температура отжига)		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$		25°C	150°C	220°C
2θ, deg	I, a.u.	2θ, deg	I, a.u.	I, a.u.	I, a.u.	I, a.u.
14.66	77	18.42	100	100	100	97
26.15	100			46	57	
29.56	26			54	11	
		32.2	40		9	58
37.01	55			38	33	
		37.42	85		13	100
39.35	42			24	14	62
40.62	8	40.5	20		14	81
		41.68	5			7
42.3	31			8	4	

Это свидетельствует о том, что при нагревании до температуры 150°C в гипсе наблюдается только начальный этап структурных фазовых превращений. При дальнейшем нагревании и достижении температуры 220°C происходит практически полное исчезновение дифракционных максимумов, характерных для фазы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, по мере нагревания мы наблюдаем структурный переход от гипса к фазе $\text{CaSO}_4 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$.

Для исследования механоэлектрических преобразований в гипсе использовалось ударное возбуждение с помощью стального шарика, который бросали с фиксированной высоты на срединную часть образца. Такая система позволяла создавать возбуждение энергией порядка 0.001J и длительностью порядка 20 μs. Регистрация электрической составляющей электромагнитного отклика осуществлялась с помощью емкостного датчика, закрепленного на боковой поверхности образца. Высокочастотный электрический сигнал с емкостного датчика регистрировался с помощью осциллографа „PC-Score PSC-500“, совмещенного с ЭВМ.

При нагревании образцов природного гипса от комнатной температуры до 220°C происходит изменение характеристик электромагнитного отклика. На рис. 2 приведены типичные электромагнитные отклики, зарегистрированные из образцов гипса, прошедших различную термическую обработку, а на рис. 3 — их спектральные характеристики. Из рисунков видно, что термическая обработка гипса приводит к изменению амплитуды электромагнитного отклика и значительной трансформации его спектральных характеристик.

По нашим представлениям электромагнитный отклик при ударном возбуждении диэлектрических материалов является следствием изменения дипольных моментов двойных электрических слоев на границах неоднород-

ностей [2]. Перестройка структуры материала приводит к изменению состояния этих двойных электрических слоев. Кроме того, структурные изменения приводят к трансформации характеристик акустических волн, формирующихся в материале при ударном возбуждении. Изменения в параметрах электромагнитного отклика, должно быть, являются результатом этих двух процессов.

Чтобы оценить вклад каждого из описанных выше процессов, одновременно с электромагнитным откликом было проведено измерение сигналов акустической эмиссии (рис. 4). Из рисунка видно, что термическая обработка образцов гипса приводит к последовательному уменьшению амплитуды акустических сигналов, причем при нагревании до 150°C амплитуда изменяется в 1.5 раз, а дальнейшее нагревание до температуры 220°C уменьшает амплитуду примерно в 3 раза. Столь значительное уменьшение амплитуды акустического отклика является следствием увеличения пористости образцов гипса, про-

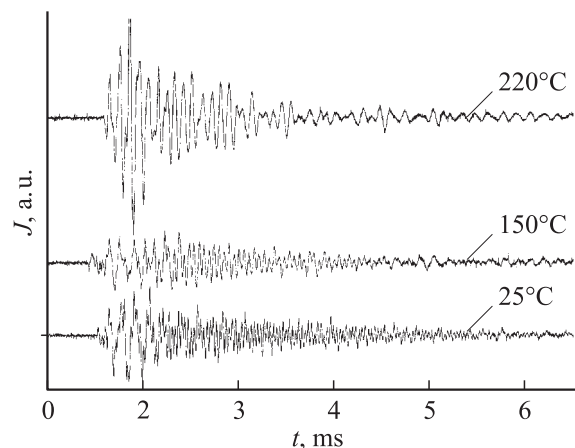


Рис. 2. Электромагнитные отклики, зарегистрированные при ударном возбуждении образцов гипса, прошедших различную термическую обработку.

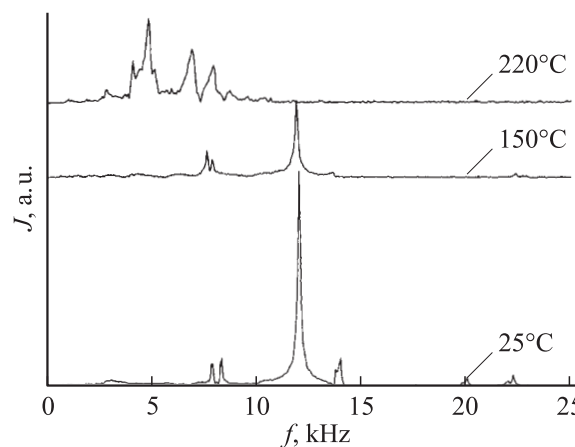


Рис. 3. Спектральные характеристики электромагнитных откликов из образцов гипса при различной температуре отжига.

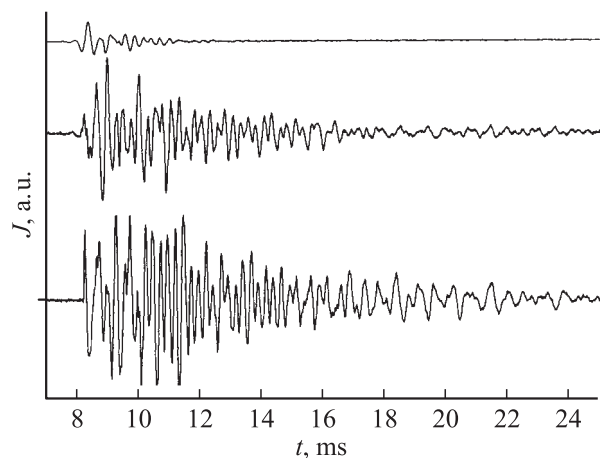


Рис. 4. Типичные сигналы акустической эмиссии, возникающие при ударном возбуждении образцов гипса, прошедших различную термическую обработку.

шедших термическую обработку, о чем свидетельствует уменьшение плотности с 1260 до 1210 kg/m^3 при 150°C и до 1100 kg/m^3 при температуре 220°C .

Амплитуда же электромагнитного отклика при нагревании гипса от температуры 25 до 150°C практически не изменяется, а при нагревании до 220°C наблюдается ее возрастание примерно в 2 раза. Это обстоятельство может являться следствием того, что в связи с образованием новой фазы происходит изменение электрических характеристик двойных электрических слоев на границах неоднородностей. Наряду с этим электромагнитный отклик может быть результатом возбуждения акустической волной статического заряда, обусловленного кривизной поверхности пор [7]. Поэтому увеличение амплитуды должно наблюдаться при повышении пористости образцов гипса, прошедших термическую обработку, о чем свидетельствует уменьшение плотности образцов. Поэтому возрастание амплитуды электромагнитного отклика обусловлено, скорее всего, суммарным эффектом от изменения характеристик двойных электрических слоев и пористости гипса при его термической обработке.

Исследование механических характеристик показало, что при нагревании от комнатной температуры до температуры 220°C наблюдаются значительные изменения механической прочности на сжатие с 9 до 1.7 МПа , что также свидетельствует о структурных изменениях в гипсе при его термической обработке. Известно, что при нагревании до температуры выше 270°C гипс теряет практически всю содержащуюся в нем кристаллизационную воду и переходит в так называемый жженный гипс, или алебастр [4]. По-видимому, поэтому при нагревании образцов гипса до температуры 220°C и наблюдается столь существенное уменьшение механической прочности на сжатие.

В процессе термической обработки образцов гипса происходит как изменение величины основных спек-

тральных максимумов электромагнитных откликов, так и их смещение в сторону меньших частот (рис. 3). Смещение частоты основных спектральных максимумов может быть связано с изменением в гипсе скорости звука при его нагревании.

Измерение скорости продольных акустических колебаний в исследуемых образцах осуществлялось с помощью импульсной ультразвуковой методики. На пьезодатчик с генератора подается одиночный электрический импульс с коротким передним фронтом, который преобразуется в упругую волну и через акустический контакт распространяется по исследуемому образцу. С противоположной стороны образца через акустический контакт крепится пьезоприемник, который преобразует прошедшую через образец упругую волну в электрический сигнал. Скорость прохождения ультразвуковых колебаний определяется по времени задержки между синхроимпульсом, приходящим одновременно с подачей напряжения на пьезодатчик, и импульсом, зарегистрированным пьезоприемником, и размеру образца. Регистрация времени задержки производилась с помощью двухканального осциллографа „PC-Scope PSC-500“.

Нагревание образцов гипса от 25 до 150°C приводит к уменьшению скорости звука с $2.4 \cdot 10^3$ до $2.3 \cdot 10^3 \text{ m/s}$, а при нагревании до температуры 220°C скорость звука становится равной $1.5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$. На рис. 3 можно наблюдать незначительное смещение основного максимума спектральной характеристики электромагнитного отклика при нагревании до температуры 150°C . В образцах, отожженных до температуры 220°C , происходит генерирование более низкочастотного электромагнитного сигнала в соответствии со значительно меньшей, почти в 2 раза, скоростью звука в этих образцах по сравнению с исходными образцами гипса. Кроме того, следует отметить, что спектр электромагнитного сигнала из образцов, отожженных до температуры 220°C , не имеет практически никаких аналогий со спектром исходного образца.

Для количественной оценки степени трансформации характеристик электромагнитного отклика при термической обработке гипса был использован корреляционный анализ. Показано, что коэффициент взаимной корреляции между электромагнитными откликами из исходного образца гипса и отожженного до температуры 150°C составляет 0.67 , а в сравнении с гипсом, нагретым до температуры 220°C , становится равным 0.1 .

Проведенные исследования показывают, что по параметрам электромагнитного отклика на ударное возбуждение гипса, подвергнутого различной термической обработке, можно судить о произошедших в нем структурных фазовых изменениях. Предложенный подход может быть использован в качестве метода для определения степени происходящих в материалах структурных изменений.

Список литературы

- [1] *Чахлов В.Л., Мальшиков Ю.П., Гордеев В.Ф.* и др. // Изв. вузов. Сер. Строительство. 1995. № 5–6. С. 54–58.
- [2] *Фурса Т.В., Хорсов Н.Н., Батулин Е.А.* // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 10. С. 51–55.
- [3] *Фурса Т.В., Хорсов Н.Н.* // Дефектоскопия. 2000. № 2. С. 68–71.
- [4] *Глинка Н.Л.* Общая химия. Л.: Химия, 1985. 702 с.
- [5] *Smith D. K.* Dept. of Geosciences. Penn State Univ., University Park (PA, USA), ICDD Grant-in-Aid, 1985.
- [6] *Bushuev N., Dorisov* // Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.). 1982. N 27. P. 341.
- [7] *Лифшиц И.М., Гегузин Я.Б., Косевич А.М.* // Избранные труды. Физика реальных кристаллов и неупорядоченных систем. М.: Наука, 1987. 564 с.