

УДАРНОЕ СЖАТИЕ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

В. Н. Зубарев

(Москва)

Исследовалась динамическая сжимаемость пьезокерамики из цирконата-титаната свинца (ЦТС) и ее деполяризация ударными волнами в диапазоне давлений 100—500 кбар. Наблюдались также изменения в образцах, сохранившихся после кратковременного сжатия при давлениях 350 и 500 кбар.

По зависимостям пьезотока от времени вычислены значения диэлектрической проницаемости и проводимости керамики за ударным фронтом в исследованном диапазоне давлений.

Обсуждается возможность фазового превращения ЦТС в параэлектрическую фазу при сжатии ударной волной.

Наряду с исследованиями поляризации ионных кристаллов и других диэлектриков в ударных волнах [1] в последнее время проводились также работы по изучению пьезокерамик в динамических условиях [2-7].

Подробно исследовались пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС или PZT) PZT 52/48, PZT 95/5, титанат бария и некоторые другие¹. В результате динамических исследований в области низких давлений выявлены двухволновые конфигурации [3,5]. Амплитуда первой волны составляет $20 \div 40$ кбар и, как отмечается в [5], существенно зависит от начальной плотности образцов. Это связано с самой природой возникновения двухволновых конфигураций, обусловленных влиянием прочности.

Деполяризация пьезокерамики PZT 52/48 исследована в [3], где было показано, что зависимость величины электрического заряда, освобождающегося при прохождении по образцу ударной волны, в функции от давления имеет сложный вид. Изучение зависимости пьезотока от времени при малых интенсивностях ударных волн (\sim до 25 кбар) [6,7] привело к заключению, что уже при относительно низких давлениях становится существенной проводимость ударносжатой керамики и ее величина составляет $\sim 10^{-2}$ ом⁻¹.см⁻¹. Сохранение образцов предварительно поляризованной керамики после прохождения ударных волн, несущих давление \sim до 25 кбар, показало, что в некоторых типах керамик заметная часть остаточной поляризации сохраняется [4].

В данной работе исследовалась пьезокерамика ЦТС 53/47 состава $Pb_{0,95}Sr_{0,05}(Zr_{0,53}Ti_{0,47}O_3 + 1\% Nb_2O_5)$ (весовой). Были проведены измерения динамической сжимаемости методом отражения [9] в области давлений 100—470 кбар. В этом же диапазоне давлений измерялся пьезоток и его изменения по мере прохождения ударной волны по образцу. Для выявления необратимых изменений, вызванных ударным сжатием, были проведены опыты, в которых образцы сохранялись после кратковременного сжатия при давлениях 350 и 500 кбар по методике, описанной в [10].

Опыты проводились на образцах керамики, имеющих поперечные размеры ~ 20 мм и толщину $l = 2-3$ мм. Начальная плотность образцов находилась в пределах 7.3—7.4 г/см³. Торцовые поверхности образцов были покрыты слоем серебра толщиной ~ 15 мк. Во всех опытах использовалась поляризованная керамика. Начальная поляризация P_0 , измеренная при нагревании образцов до температуры выше точки $T_c = 305^\circ C$ [8], составляла 35 мкК/см², диэлектрическая проницаемость (ϵ_0) 1500.

1. Ударные волны прямоугольного профиля создавались зарядами ВВ, отделенными от исследуемых образцов медными или алюминиевыми экранами. Волновые скорости U в пьезокерамике измерялись электроконтактным методом [9]. Массовые скорости u и давления p находились по измеренным значениям U и известным динамическим адiabатам экранов, интенсивности ударных волн в которых были определены заранее [11]. Результаты измерений динамической сжимаемости пьезокерамики ЦТС 53/47 плотно-

Таблица 1

U , км/сек	u , км/сек	p , кбар	T , °C	Число измерений
3.49 ± 0.06	0.41	105	100	11
3.79 ± 0.04	0.54	149	140	12
4.44 ± 0.04	0.85	278	270	15
4.69 ± 0.05	0.96	332	330	12
5.04 ± 0.03	1.26	467	540	12

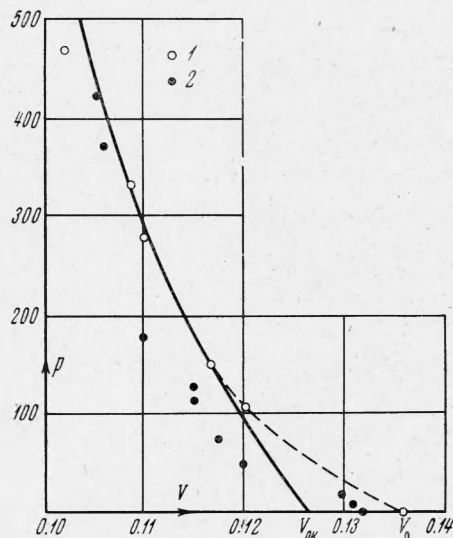
¹ Данные о составе и свойствах ЦТС и PZT приводятся в [5,8].

стью $\rho_0 = 7.35 \text{ г/см}^3$ приведены в табл. 1, а также на фиг. 1 в координатах давления (кбар) и удельного объема $V (\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1})$ точками 1. При $p \lesssim 150 \text{ кбар}$ (на фиг. 1) проведены интерполяционные отрезки адиабат для $\rho_0 = 7.9 \text{ г/см}^3$ (сплошная линия) и $\rho_0 = 7.35 \text{ г/см}^3$ (пунктир). На той же фигуре приведены для сравнения точки 2 (результаты [3]), полученные при исследовании керамики близкого состава PZT 52/48.

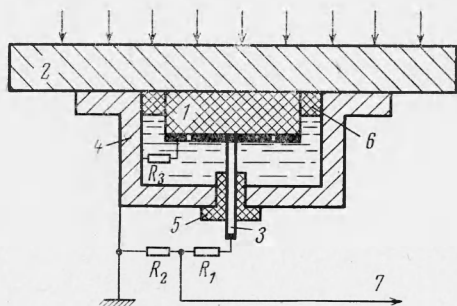
Как видно из фигуры, при совпадении данных в области высоких давлений ($\sim 400 \text{ кбар}$) наблюдается расхождение при давлениях ниже 200 кбар при различии в удельных объемах $\sim 4\%$. Анализируя полученные экспериментальные данные, авторы [3] приходят к заключению о существовании в области давлений $20\text{--}230 \text{ кбар}$ двухволновой конфигурации. В пьезокерамике ЦТС 53/47 этого явления не наблюдается в интервале давлений $100\text{--}350 \text{ кбар}$. Доказательством этому может служить линейность U - U -зависимости; заметим, что для U в табл. 1 приведены квадратичные отклонения от средних. Все точки динамической адиабаты (за исключением точки при $p = 467 \text{ кбар}$) хорошо описываются соотношением $U = 2.62 + 2.16 u$ (u — км/сек).

Расхождение в данных о динамической сжимаемости сравниваемых керамик является, по-видимому, следствием различий в составе и начальной плотности вещества.

Если пренебречь тепловыми давлениями, которые невелики и по оценкам не превышают 5% (коэффициент Грюнайзена ≈ 0.5), то полученная динамическая адиабата пористого веществ в области давлений, где несущественны прочностные эффекты, должна приближенно описывать также ударную сжимаемость керамики, имеющей кристаллографическую начальную плотность. При давлениях ниже $\sim 150 \text{ кбар}$ динамическая адиабата сплошного вещества может быть получена интерполяцией (кристаллографическая плотность ЦТС 53/47 по данным рентгеноструктурного анализа составляет 7.9 г/см^3). Пунктиром на фиг. 1 представлен интерполяционный ход адиабаты пористого вещества при низких давлениях.



Фиг. 1



Фиг. 2

зец; 2 — экран, в котором создается плоская ударная волна; 3 — электрод; 4 — металлический стакан; 5 — изолирующая втулка; 6 — центрирующее кольцо; 7 — к осциллографу. Центральный электрод пьезокерамики отделялся от периферийной поверхности (охранного кольца) зазором 0.15 мм . Отношение площадей охранного кольца и центрального электрода в большей части опытов составляло 2. В соответствии с этим сопротивление R_3 было вдвое меньше сопротивления нагрузки R . Последнее определялось величинами R_1 , R_2 и входным сопротивлением осциллографа (ОК-17М или ОК-21). Сопротивление R_1 варьировалось от 0 до 2.5 ком , а R_2 — от 0.1 ом до ∞ .

Внутренняя полость стакана 4 для предотвращения пробоя по боковой поверхности образца 1 заполнялась конденсаторным маслом. Направление вектора поляризации практически во всех опытах было противоположно направлению распространения ударной волны.

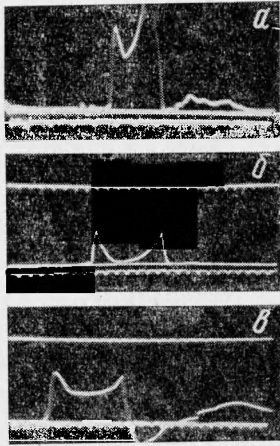
Типичные осциллограммы представлены на фиг. 3, где можно проследить, как деформируется импульс тока с ростом R при давлении 280 кбар ; сопротивление нагрузки

Для определения давлений, при которых в керамике возможен фазовый переход и сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу, были произведены оценки температур на ударной адиабате. Результаты расчета даны в табл. 1. При вычислениях предполагалось, что изэнтропа и ударная адиабата из точки V_{0k} в p - V -координатах совпадают. Также предполагалась постоянной теплоемкость ($c_v = 0.16 \text{ кал/г} \cdot \text{град}$).

2. Схематически постановка опытов, в которых измерялся ток при прохождении ударной волны по пьезокерамике ЦТС 53/47, показана на фиг. 2; на этой схеме 1 — обра-

50 (а), 400 (б) и 800 ом (в). Направление развертки слева направо. Частота масштабных временных меток 5 (а) и 10 (б и в) Мгц.

Форма импульса тока зависит от давления и сопротивления внешней нагрузки и определяется соотношением между RC и временем, связанным с проводимостью и диэлектрической проницаемостью вещества за фронтом волны. Почти на всех осциллограммах в начале записи наблюдается максимум с последующим минимумом тока. Качественно на такую же зависимость $i(t)$ указывалось в [12] при рассмотрении ударной поляризации диэлектриков, феноменологическое описание которой при высоких давлениях не отличается от ударной деполяризации пьезокерамики.



Фиг. 3

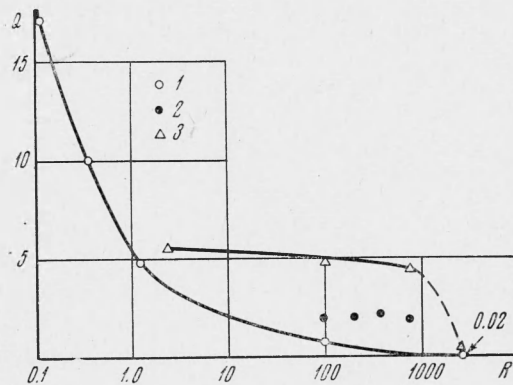
[4] подтверждают, что уже при давлениях ~ 30 кбар наблюдается практически полное исчезновение остаточной поляризации, т. е. оказывается возможным принять, что за фронтом волны $D = \epsilon E$ (где D — электрическая индукция, E — напряженность поля, ϵ — диэлектрическая проницаемость, предполагаемая постоянной). Это положение оправдано при высоких давлениях и принимается в дальнейших выводах.

На фиг. 4 приведены зависимости заряда Q [$\mu\text{КК}/\text{см}^2$], протекающего через цепь за время прохождения волны по образцу ($0.5 \div 0.8$ мксек), от сопротивления нагрузки R ом; точки 1, 2, 3 соответствуют давлениям $p = 467, 149, 105$ кбар. Из графика можно видеть, что изменения свободного заряда на электродах керамики в течение времени регистрации невелики и при нагрузках ≥ 1 ом (при которых велись измерения) не превышают 15% первоначального. Поэтому можно считать, что изменения поляризации перед фронтом ударной волны малы, и приближенно принять для вещества перед фронтом волны линейную зависимость электрической индукции $D_1 = D_0 + \epsilon_0 E$.

В этих предположениях решение Р. М. Зайделя [15] может быть использовано без каких-либо изменений для расчета ϵ и λ (проводимость) в сжатом веществе. Поскольку в начальном состоянии керамика не проводит, уравнение для тока в цепи с омической нагрузкой по [15]

$$\alpha \tau \frac{di}{dx} + [k\tau + \alpha - (\alpha - 1)x]i + [k(1 - x) - (\alpha - 1)] \int_0^x idx = \frac{P_0 U}{l}$$

$$\alpha = \frac{\epsilon U}{\epsilon_0 (U - u)}, \quad k = \frac{4\pi \lambda l}{\epsilon_0 (U - u)}, \quad \tau = \frac{RCU}{l}, \quad x = \frac{tU}{l}$$



Фиг. 4

Здесь α характеризует изменение диэлектрической проницаемости, k — пропорционально проводимости сжатого вещества, C — начальная емкость рабочей части образца, x — безразмерное время, λ и ϵ рассчитывались при помощи этого уравнения по величинам максимального и минимального тока. Как отмечено в [12], моменты достижения экстремальных значений тока определяются временем τ (при $\alpha = 1$) и временем ($\sim k^{-1}$) появления объемных зарядов в сжатом веществе, т. е. непосредственно связаны с искомыми величинами λ и ϵ .

Результаты расчета диэлектрической проницаемости ϵ и проводимости λ ударно-сжатой пьезокерамики представлены в табл. 2, в которой приведены средние значения ϵ и λ по четырем — пяти опытам; оценка $\epsilon = 11 \cdot 10^8$ по скорости нарастания тока; оценки $\lambda = 0.1$ получены по амплитуде тока при $\tau \approx 10 l/U$. Из приведенных данных следует, что уже при $p = 105$ кбар проводимость сжатого вещества относительно велика и при возрастании давления до 470 кбар увеличивается \sim в 20 раз. Только повышенной температурой, которая во всем исследованном диапазоне по оценкам не превышает 550°C , нельзя объяснить такую большую проводимость ударно-сжатого вещества (в нормальном состоянии при этих температурах она составляет $\sim 10^{-4} - 10^{-5} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). По-видимому, в значительной степени увеличение проводимости за фронтом волны связано со спецификой ударного сжатия пористого вещества.

В качестве контроля производилась подстановка средних значений параметров табл. 2 в исходное дифференциальное уравнение. Его решение численным методом привело к кривым $i(t)$, близким к экспериментальным.

Рост ошибок в определении ϵ и λ по мере повышения давления связан с уменьшением характерного времени проводимости (определяющего положение максимума тока) и, следовательно, большим влиянием

на результаты измерений перекосов ударной волны и других искажающих факторов. При больших τ ($> l/U$) максимальный ток достигается при $x = 1$. В этом случае ϵ можно оценить по скорости нарастания тока, а λ — по его амплитуде в конце записи. Некоторые полученные таким образом значения приведены в табл. 2. Они менее точны, но находятся в соответствии с другими данными.

3. Опыты, в которых сохранились образцы, подвергнутые ударному сжатию при давлениях 350 и 500 кбар, ставились в редакции, подробное описание которой приведено в [10]. Давления в стальных блоках, заключающих в себе исследуемые образцы (предварительно поляризованные), создавались ударом пластин, разгоняемых продуктами взрыва. Сжатие образцов пьезокерамики можно считать однократным, поскольку сталь и керамика близки по динамической жесткости. Давление снималось волной разрежения, следующей за фронтом ударной волны примерно через 3 мксек.

В сохранившихся образцах было замечено существенное изменение плотности от 7.35 до $7.7 \div 7.8 \text{ г/см}^3$. Их рентгеноструктурный анализ показал, что кристаллическая структура и параметры решетки (с точностью до 0.1%) остались без изменения. Измерения остаточной поляризации подтвердили, что ударное сжатие полностью деполяризует образцы, и можно считать, что степень деполяризации ударной волной, начиная с 5 кбар [4], увеличивается по мере роста давления.

4. При рассмотрении вопроса о переходе исходной тетрагональной фазы пьезокерамики, обладающей сегнетоэлектрическими свойствами, в параэлектрическую с кубической структурой, необходимо учитывать, что температура Кюри уменьшается с ростом давлений. Так, по данным [3] для близкой керамики (PZT 52/48) $\Delta T_C / \Delta p \approx -0.7^\circ \text{C/кбар}$, а для титаната бария эта производная равна -4.2°C/кбар . Даже в предположении более слабой зависимости $T_C(p)$ для исследованной керамики ЦТС 53/47 согласно данным табл. 1 переход в параэлектрическую фазу на ударной адиабате должен происходить при давлениях, не превышающих ~ 300 кбар.

Поскольку фазовый переход сопровождается изменением сжимаемости, то в области фазового перехода должны наблюдаться особенности в ходе ударной адиабаты. Различные превращения, как правило, проявляются в виде изломов или «ступенек» на зависимостях волновая — массовая скорость, которые являются линейными (при небольших интервалах изменения параметров), если не происходит резких изменений сжимаемости вещества или скачкообразных изменений удельного объема. Как уже отмечалось, при давлениях до 330 кбар экспериментальные данные описываются линейным U -и-соотношением, а положение точки при давлении 470 кбар свидетельствует о значительном увеличении сжимаемости вещества. Этот результат можно рассматривать как указание на то, что в интервале давлений до 300 кбар фазового превращения при ударном сжатии не наблюдается, но он возможен в интервале давлений 300—400 кбар.

Таблица 2

p , кбар	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$\lambda \cdot 10^8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
105	4.3 ± 0.4	4.5 ± 0.5
149	4.6 ± 0.4	6.6 ± 0.9
278	9.6 ± 5	22 ± 2.5
332	11	40 ± 15
467	—	100

Автор благодарен Р. М. Зайделю за полезные дискуссии и А. Н. Шуйкину за помощь в обработке экспериментальных данных.

Поступила 2 VI 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов А. Г., Новицкий Е. З., Минеев В. Н., Лисицын Ю. В., Тюняев Ю. Н., Безруков Г. И. Поляризация щелочно-галлоидных кристаллов при ударном нагружении. ЖЭТФ, 1967, т. 53, вып. 1.
2. Neilson W. Effect of strong shocks in ferroelectric materials. Bull. Amer Phys. Soc., 1957, vol. 2, No. 6.
3. Reynolds C. E., Seay G. E. Two-wave shock structures in the ferroelectric ceramics barium titanate and lead zirconate titanate. J. Appl. Phys., 1962, vol. 33, No. 7.
4. Linde R. K. Depolarization of ferroelectrics at high strain rates. J. Appl. Phys., 1967, vol. 38, No. 12.
5. Doran D. G. Shock wave compression of barium titanate and 95/5 lead zirconate titanate. J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, No. 1.
6. Halpin W. J. Current from a shock-loaded shortcircuited ferroelectric ceramic disk. J. Appl. Phys., 1966, vol. 37, No. 1.
7. Halpin W. J. Resistivity estimates for some shocked ferroelectrics. J. Appl. Phys., 1968, vol. 39, No. 8.
8. Глоzman И. А. Пьезокерамические материалы в электронной технике. М.—Л., «Энергия», 1965.
9. Альтшулер Л. В. Применение ударных волн в физике высоких давлений. Усп. физ. н., 1965, т. 85, вып. 2.
10. Дулин И. Н., Альтшулер Л. В., Ващенко В. Я., Зубарев В. Н. Фазовые превращения нитрида бора при динамическом сжатии. Физика твердого тела, 1969, т. 11, вып. 5.
11. Альтшулер Л. В., Павловский М. Н., Кулешова Л. В., Симмаков Г. В. Исследование галогенидов щелочных металлов при высоких давлениях и температурах ударного сжатия. Физика твердого тела, 1963, т. 5, вып. 1.
12. Зельдович Я. Б. Э.д.с. возникающая при распространении ударной волны по диэлектрику. ЖЭТФ, 1967, т. 53, вып. 1.
13. Allison F. E. Shock-induced polarization in plastics. 1. Theory. J. Appl. Phys., 1965, vol. 36, No. 7.
14. Иванов А. Г., Лисицын Ю. В., Новицкий Е. З. Задача о поляризации диэлектриков при ударном нагружении. ЖЭТФ, 1968, т. 54, вып. 1.
15. Зайдель Р. М. Определение режима электрической релаксации при ударном нагружении. ЖЭТФ, 1968, т. 54, вып. 4.

МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ЗА ФРОНТОМ СТАЛКИВАЮЩИХСЯ УДАРНЫХ ВОЛН

Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский

(Москва)

Получаемые с помощью ударных волн сведения наиболее точны при изучении однократной сжимаемости веществ, не переходящих при сжатии в другие кристаллические модификации. В упругопластических средах и в веществах, испытывающих фазовые переходы, вместо одной поверхности разрыва формируется последовательность из нескольких ударных волн. Регистрация их параметров во многом уступает по точности и однозначности экспериментальному анализу однократной сжимаемости. Большие затруднения вызывает также изучение релаксирующих сред, по которым ударные волны распространяются с переменной скоростью. Для исследования всех этих сложных явлений существенны прямые методы регистрации плотности вещества, находящегося под воздействием высоких давлений в течение возможно более длительного интервала времени. Представляет интерес, в частности, изучение состояний, возникающих при лоб-