

**ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ
ПОЛИТЕРФОРЭТИЛЕНА
ПРИ НАГРУЖЕНИИ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ И РАЗГРУЗКЕ**

УДК 537.312.(6+9)

В. И. Таржанов, Ю. Н. Жугин, К. К. Крупников

ВНИИ технической физики, 456770 Снежинск

Электропроводность — фундаментальное свойство вещества, исследуемое в физике твердого тела. Измерение электропроводности в области высоких температур и давлений — один из немногих методов, позволяющих получить информацию об изменениях состояния веществ в этой области [1–5].

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) благодаря высоким электроизоляционным свойствам и близости его ударной адиабаты к ударным адиабатам графита и мощных ВВ широко применяется в качестве окружающей среды образцов и датчиков при исследованиях в условиях ударно-волнового нагружения [5–7]. При проведении электрических измерений необходимы данные по его электропроводности в этих условиях для оценки степени шунтирования им встроенных в него тестируемых объектов. Такие данные необходимы также при разработке быстрых сильноточных взрывных включателей [8]. Электропроводность политетрафторэтилена при однократном ударно-волновом нагружении изучалась в [9, 10].

Цель настоящей работы — расширение диапазона исследований по давлению до 100 ГПа, получение данных по электропроводности фторопласта-4 при двукратном ударно-волновом нагружении, а также при нагружении с последующей разгрузкой, установление роли температуры и давления в повышении проводимости и уточнение природы наблюдавшегося в [9, 10] явления «пробоя».

Методика измерений. Геометрия экспериментальной сборки показана на рис. 1, а. Образец 1 фторопласта-4 (ФП-4-60, ТУ № М525-54) располагался на измерительном заряде между экраном 2, служившим одним из электродов, и верхним электродом 3 в кольце 4 из фторопласта-4. В некоторых опытах образец и кольцо изготавливались в виде единой детали (рис. 1, б). В качестве материала верхнего электрода использовались алюминий, медь, графит. В части опытов (рис. 1, б) в качестве электрода применялся диск 3 из медной фольги с полосовыми выводами. При этом фольга поджималась к образцу диском 4 из фторопласта, оргстекла, пенопласта.

Плоские ударные волны формировались в образцах с помощью зарядов ВВ 5 с диаметрами 120 и 200 мм при падении на экран детонационной волны или ударе по нему ускоряемой продуктами взрыва металлической пластины толщиной 2–7 мм. Несимметрия входа ударного фронта в образец задавалась линзовыми зарядами и была не хуже 0,05 мкс. Начальная температура образцов составляла (283 ± 10) К. Состояния во фторопласте определялись расчетно методом $p - u$ -диаграмм с использованием известных параметров измерительных зарядов и $D - u$ -соотношений материалов экрана, приведенных для железа в [11], меди и алюминия в [12]. Ударная адиабата исследуемого фторопласта ($\rho_0 = 2,19 \text{ г}/\text{см}^3$) строилась по $D - u$ -соотношению из [12]:

$$D = 1,95 + 1,67u$$

$(D$ и u , км/с).

Нами использовались две установки с различными пределами измерений, аналогичные описанным в [1, 2, 5, 13]. Измерительные схемы № 1, 2 показаны на рис. 1, а, б. Запуск осциллографа и формирование нуль-отметки о выходе ударной волны в образец осуществлялся

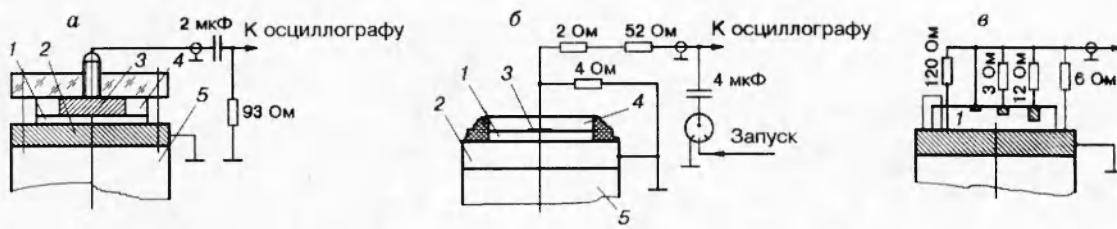


Рис. 1. Схемы эксперимента:

a — схема опыта № 1, *b* — схема опыта № 2, *c* — схема опыта № 21; 1 — образец; 2 — экран измерительного заряда; 3 — верхний электрод; 4 — противоразгрузочное кольцо (*a*) или среда разгрузки (*b*); 5 — ВВ измерительного заряда

лись от отдельных контактов и схем. Измеряемые сопротивления образцов R вычислялись для названных схем по известным формулам [5, 13] с учетом волновых сопротивлений кабелей.

Удельное сопротивление γ материала образца при ударном сжатии вычислялось по учитывающей краевые эффекты универсальной зависимости [13] $dR/\gamma = f(l/d)$ (d — диаметр верхнего электрода, l — толщина сжатого образца в момент выхода ударной волны на верхний электрод). Справедливость этой зависимости проверена нами при электролитическом моделировании геометрии сборок с использованием водопроводной воды в качестве электролита.

Результаты измерений. Полученные результаты приведены в табл. 1 и на рис. 2. Видно, что при однократном сжатии фторопласта-4 ударной волной с амплитудой 27,5 ГПа реализуется снижение его удельного сопротивления более чем на 11 порядков от начального значения $\sim 10^{17}$ Ом·см [14]. В диапазоне 27,5 \div 45 ГПа наблюдается изменение γ в пределах одного порядка. При росте амплитуды ударной волны в диапазоне 45 \div 80 ГПа происходит более сильное падение γ (от $\sim 10^5$ до ~ 5 Ом·см).

При двукратном ударном сжатии фторопласта в диапазоне давлений (за второй ударной волной) 58 \div 94 ГПа реализуется слабое понижение γ с ростом p_2 (всего лишь на порядок).

Характерным для опытов с давлением в ударном фронте, большим 33 ГПа, является то, что сопротивление образца, претерпев скачок при выходе волны на верхний электрод, дополнительно резко уменьшается через 0,5 \div 1 мкс. Такое уменьшение сопротивления соответствует снижению удельного сопротивления образца до значений 1,0 \div 0,1 Ом·см. В [9] это явление названо «пробоем» фторопласта.

Для уточнения природы данного явления проведен опыт № 21 (рис. 1, *c*), в котором три графитовых электрода с диаметром 6 мм были врезаны в образец из фторопласта на одном расстоянии от оси заряда и на различных расстояниях от экрана заряда. В этом опыте ($p_1 = 53$ ГПа) зафиксировано последовательное резкое снижение сопротивления образца под электродами, связанное с возмущением, которое движется вслед за фронтом ударной волны в волне разрежения, распространяющейся от тыльной поверхности пластины-ударника. Компьютерное моделирование нагружения образца в условиях опыта № 21 показало, что фронт зоны высокой проводимости распространяется вдоль характеристики волны разрежения, давление на которой составляет 30 ГПа. Нанесение на $x - t$ -диаграмму моментов пробоя из других опытов (рис. 3) подтверждает сказанное. Опыты, выполненные на измерительных зарядах с толщиной пластин-ударников, различающихся в 2 раза, показали однозначную связь времени «пробоя» с реализующимся интервалом времени между прибытием на верхний электрод ударного фронта и волнами разрежения.

Для получения дополнительного подтверждения связи «пробоя» фторопласта с его разгрузкой были поставлены опыты № 10–12. В них реализовывалась разгрузка ударно-

Таблица 1

№ опыта	Материал	Размеры образца под электродом $l_0 \times d$, мм	p_1 , ГПа	γ_1 , Ом·см	p_2 , ГПа	γ_2 , Ом·см
1	Cu/Cu (6,0)	1,59 × 31,1	27,5	$3,0 \cdot 10^5$	57,7	$1,2 \cdot 10^5$
2	Cu/графит(6,0)	1,73 × 30,1	27,5	$3,4 \cdot 10^5$	—	—
3	Cu/Cu (0,05)	2,00 × 30,0	33,1	$1,7 \cdot 10^5$	—	—
4	Al/графит (5,0)	1,97 × 30,0	37,2	$1,8 \cdot 10^5$	—	—
5	Al/Al (0,12)	1,98 × 35,0	37,2	$1,1 \cdot 10^5$	—	—
6	Al/Al (0,13)	2,00 × 35,0	40,3	$1,9 \cdot 10^5$	—	—
7	Al/Al (0,1)	2,00 × 35,0	44,5	$1,35 \cdot 10^5$	—	—
8	Al/Al (6,0)	2,00 × 30,0	44,6	$1,2 \cdot 10^5$	58,7	$1,1 \cdot 10^5$
9	Al/Cu (6,0)	2,00 × 30,0	44,6	$7,0 \cdot 10^4$	93,2	$1,3 \cdot 10^4$
10	Al/Cu (0,03)	0,98 × 20,0	51,0	$1,6 \cdot 10^3$	36,0	$1,9 \cdot 10^1$
11	Al/Cu (0,03)	0,96 × 20,0	51,0	$2,8 \cdot 10^3$	36,0	$1,2 \cdot 10^2$
12	Al/Cu (0,05)	0,98 × 20,0	51,0	$3,7 \cdot 10^3$	12,0	$3,8 \cdot 10^0$
13	Al/графит (6,0)	1,60 × 26,0	53,8	$2,7 \cdot 10^3$	—	—
14	То же	1,61 × 28,0	53,0	$1,9 \cdot 10^3$	—	—
15	»	1,60 × 34,5	53,0	$6,0 \cdot 10^3$	—	—
16	Al/Al (0,12)	2,17 × 35,0	53,0	$1,0 \cdot 10^3$	—	—
17	Fe/графит (6,0)	1,50 × 10,0	75,2	$1,4 \cdot 10^1$	—	—
18	То же	1,50 × 10,0	75,2	$1,5 \cdot 10^1$	—	—
19	»	1,64 × 3,0	81,0	$4,8 \cdot 10^0$	—	—
20	»	1,50 × 10,0	81,0	$3,9 \cdot 10^0$	—	—
21	Al/графит (3 электрода)	1,88 × 6 4,08 × 6 4,80 × 6	53,0 — —	— — —	— — —	— — —

Примечания. Во второй графе перед чертой указан материал экрана, за чертой — материал электрода и его толщина в мм; p_1 и p_2 — давление за 1-м ударным фронтом и фронтом отраженной ударной волны (волны разгрузки); γ_1 и γ_2 — удельное сопротивление при 1-м и 2-м ударном нагружении.

нагруженных образцов в оргстекло и пенополистирол с плотностью $0,35 \text{ г}/\text{см}^3$ со стороны верхнего фольгового электрода. Из рис. 2 и табл. 1 видно, что получено снижение удельного сопротивления образцов до значений 120; 19 и $3,8 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ при разгрузке до давлений 36 и 12 ГПа.

Обсуждение результатов. На рис. 2 приведены вместе с нашими результатами экспериментальные точки и аппроксимирующая их прямая из [10]. Видно, что в диапазоне давлений $27,5 \div 45 \text{ ГПа}$ соответствие данных удовлетворительное в пределах разброса экспериментальных точек. Однако при больших давлениях ход зависимости $\lg \gamma = f(p)$ у нас более крутой.

Так как электропроводность твердых тел определяется в основном двумя независимыми факторами: температурой и давлением (сжатием), то представляет интерес установить их роль в изменении проводимости.

Для получения сведений по тепловым составляющим уравнения состояния фторопласта-4 нами выполнены четыре опыта по электроконтактной регистрации на базе 3 мм скорости ударной волны в пористом материале (размер частиц $0,05 \times 0,15 \times 0,15 \text{ мм}$, средняя плотность образцов $1,72 \text{ г}/\text{см}^3$). Методом отражения [15] получены две точки ударной адиабаты пористого фторопласта (табл. 2), позволяющие с использованием методики, описанной в [15], найти значение коэффициента Грюнайзена $\Gamma = 1,43$ при удельном объеме $\approx 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$.

Затем в предположении $\Gamma = \text{const}$ было получено уравнение состояния Ми — Грюнайзена с холодными и тепловыми составляющими давления p_x , p_t и энергии E_x , E_t [15]. Оно позволило рассчитать реализованные в опытах (см. табл. 1) параметры однократного сжатия фторопласта (рис. 4), в том числе и его температуру (в предположении постоянства теплоемкости $c = 1050 \text{ Дж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ [14]). С использованием этого уравнения состояния

Таблица 2

№ опыта	ρ_{00} , г/см ³	D , км/с	D , км/с	u , км/с	\bar{p} , ГПа	V , г/см ³
22	1,670	6,98				
23	1,770	7,15	7,07	3,575	43,5	0,2874
24	1,670	8,49				
25	1,770	8,46	8,47	4,405	64,2	0,2790

были также получены адиабаты второго сжатия, реализованного в опытах, и значения температуры при двукратном сжатии (рис. 4).

Сравнение экспериментальных значений удельного сопротивления фторопласта при однократном и двукратном нагружении проводилось в соответствии с $T - \sigma$ -диаграммой (рис. 4) при одинаковых сжатиях ($\sigma_1 = \sigma_2 = 1,878$) и одинаковых температурах $T_1 = T_2 = 3440$ К (табл. 3). Видно, что при фиксации температуры удельное сопротивление мало изменяется с увеличением σ , а при постоянстве σ оно сильно падает при росте температуры. Отсюда следует, что влияние температуры на γ при ударно-волновом сжатии подавляющее.

Интересен график зависимости $\ln \gamma = f(1/T)$ (рис. 5). Отметим, что экспериментальные точки для двукратного сжатия фторопласта-4 удовлетворительно ложатся в координатах $\ln \gamma, 1/T$ на зависимость, полученную для однократного сжатия. Это дополнитель-

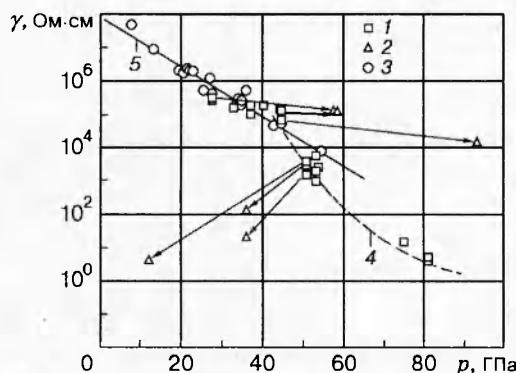


Рис. 2

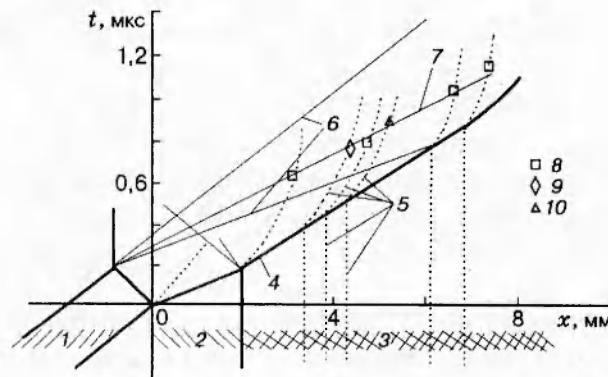


Рис. 3

Рис. 2. Удельное сопротивление фторопласта-4 в зависимости от давления:

1 и 2 — эксперименты данной работы, однократное и двукратное сжатие (разгрузка) соответственно; 3 — эксперимент [10]; 4 — аппроксимация эксперимента при $p \geq 45$ ГПа и линейности $\ln \gamma = f(1/T)$; 5 — аппроксимация данных [10]

Рис. 3. Положение фронта высокой электропроводности фторопласта на $x - t$ -диаграмме:
1 — ударник (алюминий); 2 — экран (алюминий); 3 — фторопласт-4; 4 — фронт ударной волны во фторопласте; 5 — положение нижних границ электродов; 6 — характеристики волны разрежения; 7 — характеристика, вдоль которой переносится фронт высокой проводимости; 8 — опыт № 21; 9 — опыт № 13; 10 — опыт № 16

Таблица 3

Сжатие	σ	T , К	p , ГПа	γ , Ом·см	Сжатие	σ	T , К	p , ГПа	γ , Ом·см
Однократное	1,878	6440	81,0	4,4	Двукратное	1,878	3200	59,5	$1 \cdot 10^5$
Однократное	1,776	3440	48,6	$2,2 \cdot 10^4$	Двукратное	2,040	3440	93,2	$1,3 \cdot 10^4$

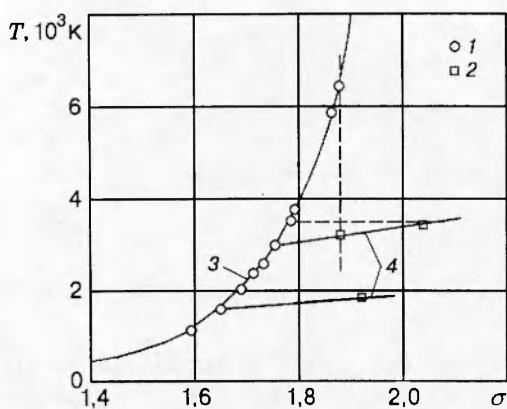


Рис. 4

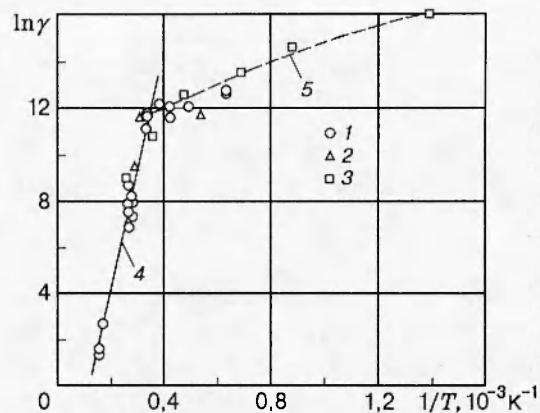


Рис. 5

Рис. 4. $T - \sigma$ -диаграмма состояний фторопласта при однократном и двукратном сжатии:

1 и 2 — расчетные точки однократного и двукратного сжатия; 3 и 4 — кривые состояний при однократном и двукратном сжатии; штриховые линии — $T = \text{const}$ и $\sigma = \text{const}$ при сравнении однократного и двукратного сжатия

Рис. 5. Логарифм удельного сопротивления фторопласта-4 в зависимости от обратной температуры:

1 и 2 — эксперимент данной работы, однократное и двукратное сжатие соответственно; 3 — эксперимент [10]; 4 и 5 — аппроксимации экспериментальных данных при $T < 3000 \text{ К}$ и $T > 3000 \text{ К}$

но подтверждает решающее влияние температуры на изменение удельного сопротивления материала при ударно-волновом нагружении. Из рис. 5 видно, что при $T > 3000 \text{ К}$ зависимость линейна и соответствует

$$\gamma = \gamma_0 \exp(E_a/kT),$$

где $E_a = 4,6 \text{ эВ}$ — энергия активации проводимости; $\gamma_0 = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ — удельное сопротивление, отвечающее так называемой [16] минимальной проводимости. Полученное значение γ_0 характерно для многих аморфных и жидких полупроводников [16]. При $T < 3000 \text{ К}$ зависимость $\ln \gamma = f(1/T)$ существенно более слабая и соответствует энергии активации проводимости $0,1 \div 0,3 \text{ эВ}$. Такой характер зависимости $\ln \gamma = f(1/T)$ обычно связывают в физике твердого тела [16] со сменой типа проводимости в точке излома.

Гигантский (на 11 порядков) рост проводимости фторопласта при нагружении его ударными волнами с давлением 27,5 ГПа может быть объяснен, как и в случае ионных кристаллов [17], переводом образцов в полупроводниковое состояние с донорными и акцепторными уровнями в запрещенной зоне, образованными дефектами, генерируемыми ударной волной. Термическая ионизация этих уровней обеспечивает электронную проводимость, растущую с температурой. Низкое значение энергии активации проводимости в области нагрузления 27,5 \div 45 ГПа ($T < 3000 \text{ К}$) свидетельствует о насыщении зависимости скорости роста концентрации дефектов с ростом амплитуды ударной волны.

Резкая смена наклона зависимости $\ln \gamma = f(1/T)$ при $T > 3000 \text{ К}$ и достаточно большая энергия активации (4,6 эВ) свидетельствуют о переходе к собственной проводимости с термическим забросом носителей тока через запрещенную зону [16].

В связи со сказанным кажется логичной гипотеза о деструкции (деполимеризации) фторопласта при давлениях, больших 45 ГПа. Деструкция в условиях ударно-волнового сжатия должна сопровождаться появлением большого числа нескомпенсированных ани-

нов углерода и резким ростом числа носителей тока.

При справедливости данной гипотезы наблюдаемое явление «пробоя» фторопласта может быть связано с разгрузкой деполимеризованного материала. Объясняется реализация «пробоя» только с некоторого порога по давлению — границы области деструкции. Более низкие значения порогового давления нагружения (33 ГПа — данная работа, 37,5 ГПа — [9], 35 ГПа — [10]), с которого наблюдается «пробой» при разгрузке, могут означать существование диапазона 33 \div 45 ГПа метастабильного полимерного состояния фторопласта, разрушающегося через деполимеризацию только при разгрузке. Значительный рост проводимости при «пробое» должен быть связан тогда с резким увеличением числа носителей тока или ростом их подвижности при разгрузке деполимеризованного материала.

Следует отметить справедливость использования в [9] слова пробой в кавычках, так как наблюдаемое явление не электрический или тепловой пробой диэлектрика, реализующийся в сильном электрическом поле через развитие электронной лавины [18].

Аппроксимация в координатах $\ln \gamma, 1/T$ наших экспериментальных точек прямой линией приводит к необходимости соответствующей аппроксимации этих точек в координатах $\ln \gamma, p$ нелинейной зависимостью с выпуклостью вниз в диапазоне 45 \div 80 ГПа и к появлению точки излома при $p \geq 45$ ГПа (см. рис. 2).

Выводы. 1. При однократном ударно-волновом нагружении фторопласта-4 с амплитудой волны 27,5 ГПа его удельное сопротивление снижается от исходного на 11 порядков и находится на уровне $3 \cdot 10^5$ Ом·см. При увеличении давления до 45 ГПа наблюдается дополнительное снижение удельного сопротивления в пределах одного порядка. При росте давления в диапазоне 45 \div 81 ГПа существенно снижается удельное сопротивление фторопласта-4 от $\sim 10^5$ до 5 Ом·см. При двукратном ударно-волновом нагружении фторопласта-4 (в первой волне до 27,5 \div 45 ГПа, во второй до 58 \div 94 ГПа) происходит относительно слабое снижение его удельного сопротивления на порядок (от $\sim 10^5$ до $\sim 10^4$ Ом·см) с ростом давления.

2. Снижение удельного сопротивления фторопласта-4 с ростом давления как при однократном, так и при двукратном ударно-волновом сжатии связано исключительно с ростом температуры (а не с ростом давления).

Зависимость логарифма удельного сопротивления от обратной температуры линейна при $T > 3000$ К и соответствует энергии активации 4,6 эВ. Энергия активации проводимости при $T < 3000$ К составляет 0,1 \div 0,3 эВ. Высказана гипотеза о связи излома рассматриваемой зависимости вблизи 45 ГПа ($T \simeq 3000$ К) с деструкцией (деполимеризацией) материала.

3. Наблюдавшееся ранее и в данной работе явление резкого увеличения проводимости фторопласта-4 через некоторое время после его нагружения ударной волной (названное в [9] «пробоем») связано с разгрузкой образца и реализуется только при превышении порога по давлению нагружения 33 ГПа. Оно имеет место в волнах разрежения, распространяющихся как с тыльной, так и с передней поверхности образца. При $p_1 = 53$ ГПа фронт зоны высокой проводимости распространяется в волне разрежения вдоль характеристики, соответствующей давлению разгрузки 30 ГПа. Удельное сопротивление при этом достигает ~ 4 Ом·см. Предполагается связь этого явления с особенностями разгрузки фторопласта-4 из области его деструкции (деполимеризации) или области метастабильности полимерного состояния.

Авторы благодарят А. Т. Сапожникова и А. В. Першину за компьютерное моделирование условий опыта № 21.

ЛИТЕРАТУРА

- Бриш А. А., Тарасов М. С., Цукерман В. А. Электропроводность диэлектриков

- в сильных ударных волнах // ЖЭТФ. 1960. Т. 38, вып. 1. С. 22–25.
2. Альтшулер Л. В., Кулешова Л. В., Павловский М. Н. Динамическая сжимаемость, уравнение состояния и электропроводность хлористого натрия при высоких давлениях // ЖЭТФ. 1960. Т. 39, вып. 7. С. 16–23.
 3. Гатилов Л. А., Глуходедов В. Д., Григорьев Ф. В. и др. Электропроводность ударно-сжатого конденсированного аргона при давлениях от 20 до 70 ГПа // ПМТФ. 1985. № 1. С. 99–102.
 4. Набатов С. С., Постнов В. И., Дремин А. Н., Якушев В. В. Измерение электропроводности конденсированных веществ при многократном ударно-волновом сжатии до одного мегабара // Детонация. Черноголовка, 1980. С. 117–119.
 5. Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А. Исследование особенностей превращения ударно-сжатого графита в алмаз по изменению электросопротивления // Хим. физика. 1987. № 10. С. 1447–1450.
 6. Грин Л., Нидик Е., Тарвер К. Инициирование химического разложения РВХ-9404 слабыми ударными волнами // Детонация и взрывчатые вещества. М.: Мир, 1981. С. 107–122.
 7. Канель Г. И. Применение манганиновых датчиков для измерения давления ударного сжатия конденсированных сред. Черноголовка, 1973 (Препр./АН СССР, ОИХФ).
 8. Graham R. C. Shock-induced electrical switching in polymeric films // Megagauss Physics and Technology. Р. J. Turchi (Ed.). N.Y.: Plenum Press, 1980. Р. 147–150.
 9. Кулешова Л. В. Электропроводность нитрида бора, хлористого калия и фторопласта-4 за фронтом ударных волн // Физика твердого тела. 1969. Т. 11, вып. 5. С. 1085–1091.
 10. Champion A. R. Effect of shock compression on electrical resistivity of three polymers // J. Appl. Phys. 1972. V. 43, N 5. P. 2216–2220.
 11. Альтшулер Л. В., Баканова А. А., Дудоладов И. П. и др. Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // ПМТФ. 1981. № 2. С. 3–34.
 12. Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А. и др. О некоторых особенностях динамической сжимаемости кварца // Изв. РАН. Физика Земли. 1994. № 10. С. 16–22.
 13. Mitchell A. C., Keeler R. N. Technique for accurate measurement of the electrical conductivity of shocked fluids // Rev. Sci. Instr. 1968. V. 39, N 4. P. 513–522.
 14. Чегодаев Д. Д., Наумова Э. К., Дунаевская И. С. Фторопласти. М.: Госхимиздат, 1960.
 15. Зельдович Я. П., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966.
 16. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1.
 17. Кормер С. Б. Оптические исследования свойств ударно-сжатых конденсированных диэлектриков // Успехи физ. наук. 1968. Т. 94, вып. 4. С. 641–687.
 18. Воробьев А. А., Воробьев Г. А. Электрический пробой и разрушение твердых диэлектриков. М.: Вышш. шк., 1966.

Поступила в редакцию 5/IV 1996 г.