

Автор признателен В. В. Митрофанову за постоянное внимание к работе и ряд критических замечаний.

ИГ СО АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
27/II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. F. A. Williams. Phys. Fluids, 1961, 4, 2.
2. Ф. Уильямс.— В сб.: Детонация и двухфазное течение. М., «Мир», 1966.
3. А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд и др. ФГВ, 1970, 6, 3.
4. А. А. Борисов, Б. Е. Гельфанд и др. ПМТФ, 1970, 5.
5. С. А. Ждан. ФГВ, 1976, 12, 4.
6. Б. Е. Гельфанд, С. А. Губин, С. М. Когарко. Изв. АН СССР, МЖГ, 1971, 3.
7. A. A. Ranger, J. A. Nicholls. AIAA J., 1969, 7, 2.
8. Р. И. Нигматулин. Изв. АН СССР, МЖГ, 1968, 3.
9. Р. И. Нигматулин. ПММ, 1970, 34, 6.
10. Э. А. Антонов, А. М. Гладиллин. Изв. АН СССР, МЖГ, 1972, 5.
11. G. D. Gordon. J. Appl. Phys., 1959, 30, 11.
12. С. Ламбарайс, Л. Комбс.— В сб.: Детонация и двухфазное течение. М., «Мир», 1966.
13. Л. Д. Ландау, Н. Н. Мейман, И. М. Халатников.— В сб.: Труды III Всесоюзного математического съезда, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1958.
14. Х. С. Кестенбойм, Г. С. Росляков, Л. А. Чудов. Точечный взрыв. Методы расчета. Таблицы. М., «Наука», 1974.
15. C. W. Kauffman, J. A. Nicholls. AIAA J., 1971, 9, 5.

К ВОПРОСУ О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ПЬЕЗОКЕРАМИКЕ СИСТЕМЫ ЦТС ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ

Е. З. Новицкий, В. А. Огородников, С. Ю. Пинчук

Возможность фазового перехода в пьезокерамике на основе титаната бария и цирконата-титаната свинца (ЦТС или PZT) из сегнето- в параэлектрическое состояние (Кюри-переход) при ударном воздействии уже давно обсуждается в литературе [1—4]. Однако зафиксировать его до сих пор не удавалось.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования ударно-волновых свойств материалов ЦТС-19 и ПКР-1 в области давлений до 170 ГПа. Пьезокерамика ПКР-1, изготовленная по технологии горячего прессования, отличается от известного состава ЦТС-19 [5] модификаторами и имеет при нормальных условиях следующие основные характеристики: плотность — 8000 кг/м³ (у образцов ЦТС-19, исследованных в [4], плотность составляла 7160÷7370 кг/м³), пористость керамики не превышает 1% (у ЦТС-19 до 10%), температура Кюри $T_K=360^\circ\text{C}$ (у ЦТС-19 $T_K=305^\circ\text{C}$), относительная диэлектрическая проницаемость при $T=20^\circ\text{C}$ $\epsilon_0 \approx 700$, удельная электрическая проводимость при комнатной температуре — $(0,2 \div 1,0) \cdot 10^{-10}$ См/м, пьезомодуль $d_{31} \geq 10^{-10}$ Кл/Н, остаточная поляризация $\sim 0,4$ Кл/м². Оба состава лежат практически на границе морфотропных превращений.

Пьезокерамические образцы готовились в виде дисков [4]. В зависимости от условий и целей эксперимента изменялись толщина образцов (от 0,5 до 15 мм), их диаметр (от 10 до 50 мм) и состояние

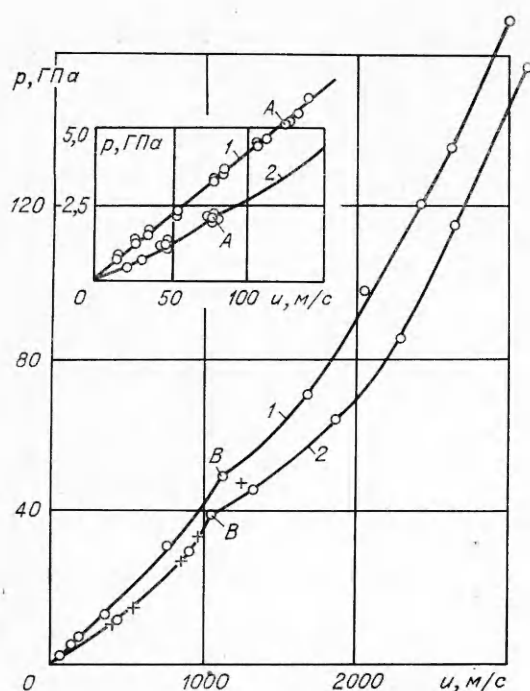


Рис. 1. Ударные адиабаты ПКР-1 (1) и ЦТС-19 (2). Крестиками обозначены экспериментальные точки [3].

в таких опытах электрических сигналов определяется временем пробега волны по образцу [4, 11]. Таким образом, приводимые ниже значения D являются усредненными величинами 10 измерений.

При определении скорости движения свободной границы емкостным датчиком в области высоких давлений ($p \geq 30$ ГПа) ионизационные эффекты в воздухе сильно искажают результаты прямых измерений. По регистрируемому в таких экспериментах осциллограммам, где различалась двухволновая конфигурация, определялась разность времени Δt прохождения по образцам волн первого и второго сжатия. В отдельных случаях двухволновая конфигурация в пьезокерамике регистрировалась с помощью поляризованного в исходном состоянии пьезокерамического датчика, установленного на исследуемом образце и имеющего акустический отвод (все элементы — образец, датчик и отвод — выполнялись из одного материала: ЦТС-19 или ПКР-1).

По величине Δt и известным параметрам D , u , p первой волны сжатия вычислялись параметры второй волны сжатия (см., например, [1]) — Δu , Δp , D_2 . В результате получены адиабаты Гюгоню составов ЦТС-19 и ПКР-1, которые показаны на рис. 1. Для ЦТС-19 учтены результаты работ [3, 4]. Характер адиабат Гюгоню для двух исследованных составов ЦТС подобен: на каждой адиабате имеется две точки перегиба — A и B . Значения p , u , D и сжатие $\delta = D(D-u)^{-1}$, а также пороговые значения p_n , где двухволновая конфигурация, рождающаяся в точках A и B , переходит в одноволновую, приведены в таблице.

1. Точка перегиба A есть, по всей вероятности, предел текучести Гюгоню. Главным аргументом в пользу этого утверждения является

образцов (поляризованное или нет)¹. Поляризация образцов проводилась в поле, перпендикулярном плоскостям диска пьезокерамики.

Набор ударных состояний в исследованных образцах осуществлялся с помощью устройств [6—8]. В опытах использовались методы: электроконтактный [8], емкостного [9] и кварцевого [10] датчиков.

Измеренные электроконтактным методом значения волновой скорости D в пьезокерамике применялись в дальнейшем для расчетов давления и массовой скорости u движения веществ за фронтом ударной волны (метод отражения). Скорость D определялась из результатов многочисленных опытов по исследованию эффектов деполяризации первоначально поляризованной и поляризации первоначально неполяризованной пьезокерамики в ударных волнах, исходя из того, что длительность регистрируемых

¹ При измерении газодинамических характеристик образцы целиком покрывались слоем серебра толщиной 10 мкм (методом вжигания или напыления) с целью исключения электрических наводок в измерительных цепях за время регистрации.

Параметр	Точка А		Точка В	
	ЦТС-19	ПКР-1	ЦТС-19	ПКР-1
p , ГПа	2,0	5,2	38,5	48,5
u , м/с	68 ± 6	$135 \pm 13,5$	1060	1130
D , м/с	4000 ± 50	4810 ± 50	5020 ± 20	5350 ± 40
δ	1,02	1,3	1,27	1,27
p_n , ГПа	20	40	80	110

совпадение значений волновой скорости D и продольной скорости звука в исходных тетрагональных составах ЦТС. Для ПКР-1 $D=4810$ м/с $= \text{const}$ в интервале $p \approx 1,0 \div 5,2$ ГПа, а для ЦТС-19 $D=3400 \div 4000$ м/с в интервале $p=0,5 \div 2$ ГПа. Такое различие в характере поведения составов находит объяснение в рамках теории упругости, если учесть существенное различие между ПКР-1 и ЦТС-19 по пористости (1 и 10%).

2. Сложнее обстоит дело с трактовкой перегиба адиабат Гюгонио в точке В, обусловленного фазовым переходом. Для состава² PZT — 52/48 в [1] указывается на возможность фазового Кюри-перехода пьезокерамики при $20 \div 30$ ГПа; в [3] для состава ПТС-19 область возможного Кюри-перехода составляет $30 \div 40$ ГПа. В обоих случаях основанием для прогнозов служил известный для PZT коэффициент снижения температуры Кюри в зависимости от гидростатического давления ($k = -7,0$ град/ГПа [1]), а также предположение о том, что гидростатическое и ударное давления эквивалентны по характеру воздействия на пьезокерамику и что величина k остается константой вплоть до $p=40$ ГПа.

Вместе с тем в [1] для немодифицированного титаната бария (т. е. материала, сходного по структуре с PZT) и в [2] для модифицированного титаната бария и состава PZT — 95/5 (т. е. материала, отличающегося сдвигом в далекую ромбоэдрическую область от морфотропной границы) обсуждается возможность Кюри-перехода до того, как материал перейдет через предел текучести Гюгонио. Более того, считается, хоть и с оговорками, что для титаната бария это доказано экспериментально.

Если еще раз воспользоваться приведенным выше значением k , то можно подсчитать, что для осуществления перехода Кюри в ЦТС-19 при начальной температуре 20°C следует приложить давление ~ 40 ГПа, в ЦТС-300 ~ 48 ГПа. Это хорошо совпадает с данными таблицы (давление p_B в точке В) и может указывать на точку перегиба В как на точку фазового Кюри-перехода в исследованных составах пьезокерамики. Однако в этом случае остаются неясными следующие факты: разогрев пьезокерамик и особенно ЦТС-19 как сильно пористого материала (по оценкам [3] до 540°C при $p=46,7$ ГПа), существенное превышение фактического сжатия керамик в точке В ($\delta=1,27$) над тем сжатием, которое необходимо для инициирования Кюри-перехода (тетрагональное искажение исходной кубической решетки исследованных материалов составляет 1,02).

Таким образом, отождествить однозначным образом точку перегиба В на адиабатах ЦТС-19 и ПКР-1 с Кюри-переходом не представляется возможным.

3. В работе [12] были проведены исследования диэлектрических свойств ЦТС-19 и ПКР-1 в условиях гидро- и квазигидростатического

² Этот состав по стехиометрии и по физическим свойствам близок к составу ЦТС-19 (ЦТС—53/47).

сжатия. Оказалось, что диэлектрическая проницаемость обоих составов в области низких давлений уменьшается до $(0,3 \div 0,7) \epsilon_0$, проходя через минимум при $p_{\min} = 2 \pm 0,2$ ГПа. Характерно, что $p_{\min}$ не зависит практически от начальной температуры образцов. С повышением давления ϵ проходит через максимум, причем $\epsilon_{\max}$ растет с повышением начальной температуры образцов, а $p_{\max}$, при котором $\epsilon = \epsilon_{\max}$, сдвигается по шкале давлений в сторону меньших значений. При $T = 20^\circ\text{C}$ $p_{\max} = 8,5 \div 9,2$ ГПа (для разных образцов), при $T = 60^\circ\text{C}$ $p_{\max} = 5,8 \div 6,4$ ГПа для ПКР-1. Для состава ЦТС-19 $p_{\max} = 6,5 \div 7,2$ ГПа при $T = 20^\circ\text{C}$. Такое поведение ЦТС-19 и ПКР-1 в области $p_{\max}$ есть, согласно [12], результат Кюри-перехода. Эти данные существенно расходятся со значениями p_B , определенными выше как точки возможного Кюри-перехода при ударном нагружении. Отсюда следует, что возможно лишь качественное сопоставление между гидростатическим и ударно-волновым сжатием пьезокерамики: в обоих случаях состав с большей T_K (ПКР-1) переходит в параэлектрическую фазу при большем давлении (хотя и при одной величине сжатия в динамическом случае).

Сопоставление, очевидно, становится все более качественным с повышением давления в ударной волне, так как при этом быстро растет температура сжатой пьезокерамики, а разделить влияние быстроменяющихся давления и температуры на Кюри-переход в ударных волнах крайне затруднительно.

4. Для изучения состояния пьезокерамики за фронтом ударной волны с амплитудами p_A и p_B проводились специальные опыты. Исследуемый образец пьезокерамики нагружался системой двух волн, и первая имела амплитуду p_A или p_B . Это достигалось с помощью специально подобранного слоеного экрана (металл — мягкая прокладка — металл) или подложки из той же пьезокерамики, что и исследуемый образец. Последний помещался между экраном или подложкой, установленной на экране, и акустическим отводом. Перечисленные элементы в каждом конкретном случае выбирались такими, чтобы обеспечить заданные соотношения между амплитудами двух волн и их расхождение.

Таким образом, после ударного нагружения пьезокерамики до со-

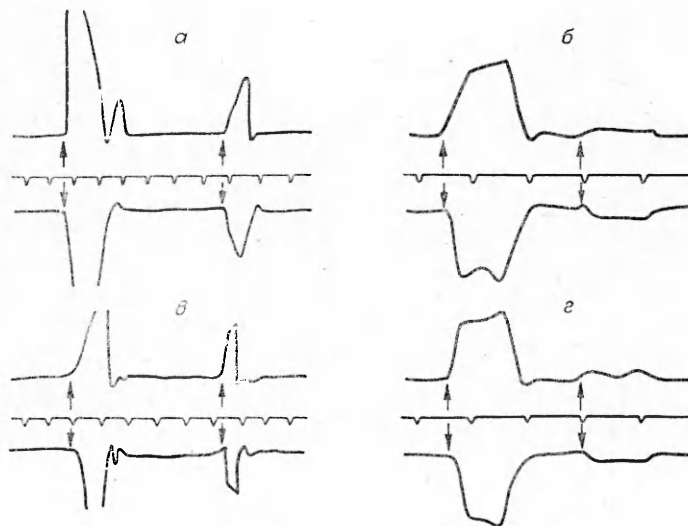


Рис. 2. Репродукции осциллограмм, полученных в опытах с образцами ЦТС-19 (а, б) и ПКР-1 (в, г). Давление во фронте ударной волны в моменты времени, обозначенные стрелками последовательно слева направо, составляет (в ГПа): 2 и 4,5 (а); 38,5 и 7 — верхний луч, 25,5 — нижний луч (б); 5,2 и 6,5 (в); 48,5 и 11,5 (г). Метки времени — 0,1 мкс.

стояния p_A или p_B образец зондировался второй ударной волной спустя некоторое время $0.3 \leq \Delta t \leq 1$ мкс. Реакция пьезокерамического образца на обе волны изучалась по схеме конденсатора с помощью высокоскоростного осциллографа С1-26 [4]. Некоторые из полученных в таких опытах осциллограмм показаны на рис. 2. Анализ осциллограмм показывает, что пьезокерамика во всех случаях остается полярно-чувствительной, т. е. после перехода и в состояние p_A , и в состояние p_B продолжает оставаться пьезоэлектриком.

Дальнейший прогресс в понимании физической природы фазового перехода в точке p_B составов ЦТС-19 и ПКР-1 возможен, по-видимому, после диэлектрических измерений за фронтом ударной волны.

Поступила в редакцию
23/II 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. Reynolds, G. E. Seay. J. Appl. Phys., 1962, 33, 7, 2234.
2. D. G. Dorgan. J. Appl. Phys., 1968, 39, 1, 40.
3. В. Н. Зубарев. ПМТФ, 1971, 2, 119.
4. Е. З. Новицкий, Е. С. Тюнькин и др.—В сб.: Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
5. И. А. Глоzman. Пьезокерамические материалы в электронной технике. М.—Л., «Энергия», 1965.
6. А. Г. Иванов, С. А. Новиков, В. А. Синицын. ФТТ, 1963, 5, 1, 269.
7. Л. В. Альтшулер, М. Н. Павловский и др. ФТТ, 1963, 5, 1, 279.
8. Л. В. Альтшулер. УФН, 1965, 85, 2, 197.
9. А. Г. Иванов, С. А. Новиков. Приб. и техн. эксперимента, 1963, 1, 135.
10. R. A. Graham, F. W. Neilson, W. B. Benedick. J. Appl. Phys., 1965, 36, 5, 1775.
11. Е. З. Новицкий, В. В. Колесников, Р. В. Ведринский. ФГВ, 1973, 9, 6, 887.
12. И. Н. Поландов, Н. П. Качалов и др.—В сб.: Новые пьезо- и сегнетоматериалы и их применение. Т. 2. М., МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1975.

Поправка

В № 1 1977 г. формулу (14) на стр. 13 следует читать:

$$\Omega = - \frac{\rho_2 k_{\Phi 2} u_1 a b (1 - \pi)}{\rho_{m1} k_{\Phi 1} F}, \quad (14)$$

где $F = \left(\beta + \frac{c_m}{c_v} \right) a + \frac{c_m}{c_v} \frac{k_{\Phi 1} \rho_2}{k_{\Phi 2} \rho_1} b$; $a = \sqrt{2 \frac{u_1^2}{\varepsilon_1^2} + k^2}$; $b = \sqrt{2 \frac{u_2^2}{\varepsilon_2^2} + k^2}$;

$$\pi = \frac{u_2 k_{\Phi 1}}{u_1 k_{\Phi 2}}.$$