文章编号：1000-5773(2008)03-0313-05

利用平面装置冲击合成 PZT 95/5 粉体的研究*

滕 华[1]，杨世源[1]，贺红亮[2]，唐敬友[1]，王军霞[1]

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川绵阳 621010；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900)

摘要：利用平面冲击波加载装置，以 Pb_3O_4、ZrO_2 和 TiO_2 为原料，Nb_2O_5 为掺杂剂，合成了粒度均匀的亚微米级 PZT 95/5 粉体。实验通过改变飞片的厚度来调节其击靶速度，从而获得不同的冲击条件，并且实验的冲击条件均达到了 PZT 95/5 的合成要求。X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分析表明，冲击合成后的样品存在明显的晶粒细化效应，同时产生了严重的晶格畸变和大量的晶格缺陷。

关键词：PZT 95/5；粉体；冲击压缩；合成
中图分类号：O347.1；TB34 **文献标识码**：A

1 引 言

PZT 95/5 陶瓷在应力作用下可诱导铁电－反铁电相变，能瞬时释放出高密度电能，所以可用作脉冲电源发生器，在高能研究领域中有着重要的应用[1]。PZT 95/5 陶瓷的性能与其显微结构密切相关，合成高纯、超细、粒度分布均匀的 PZT 95/5 粉体是制备性能优异的 PZT 95/5 陶瓷和提高其烧结致密度的基础。近年来，PZT 95/5 粉体的合成主要有传统固相法、水热法和溶胶-凝胶法等，这些方法相对较成熟；而冲击波技术是合成新材料的另一种途径，人们借助冲击波产生的瞬态高温高压作用于材料，从而达到合成新材料的目的，如超导材料[2]、羟基磷灰石[3]、TiO_2[4]等的冲击合成。

冲击波加载能够产生超高压(数百吉帕)和超高温(数千摄氏度)[5]，其作用的瞬时性和随后的急冷过程将有效地解决 PZT 95/5 粉体合成中的铅挥发问题并限制晶粒的长大，使获得超细产物成为可能。同时，经过高压冲击的材料，缺陷浓度大大增加，使材料处于高内能的微观结构状态，并表现出某些独特的物理化学性能，这就有利于 PZT 95/5 粉体进一步的低温活化烧结。所以，利用冲击波技术合成 PZT 95/5 粉体及其微观结构的分析研究具有重要意义。最近，PZT 95/5 的冲击合成研究，主要有王军霞等[6]利用柱面冲击压缩装置合成出高活性的 PZT 95/5 粉体，但是由于柱面冲击压缩装置的冲击波结构与传播方式比较复杂，合成腔内的温度和压力分布不均匀，会影响 PZT 95/5 的得率。相对而言，平面冲击压缩装置可以改善合成腔内的温度和压力分布，以提高 PZT 95/5 粉体的得率，但到目前为止，利用平面冲击压缩技术进行 PZT 95/5 粉体合成的研究还未见公开报道。本工作利用可控爆轰平面加载样品回收装置[7]，成功地制备了粒度均匀的亚微米级 PZT 95/5 粉体。

2 实 验

以 Pb_3O_4、ZrO_2、TiO_2 为原料，Nb_2O_5 为掺杂剂，按 PZT 95/5 陶瓷粉体的化学计量配料，经球磨混合。将混合料装填于可控爆轰平面加载样品回收装置中进行爆轰实验，实验装置的轴向剖面示意图如

* **收稿日期**：2007-03-26；**修回日期**：2007-06-06
基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金(10476023)；四川省科技厅科学基金(03JY-017)
作者简介：滕 华(1982—)，女，硕士研究生. E-mail：th_2007@126.com
通讯作者：杨世源(1960—)，男，教授，博士，主要研究方向为特种陶瓷. E-mail：yangshiyuan@swust.edu.cn

图 1 所示。可控爆轰平面加载样品回收装置包括准平面波发生器、样品腔和动量吸收部分，每套装置有 4 个样品腔，可以装入 4 种不同或者相同的实验样品。在这种装置中，飞片的击靶速度通过改变其厚度进行控制和调节。实验选择了 2、3、4 和 5 mm 4 种厚度的飞片，根据爆轰产物驱动刚体飞片的一维模型，估算出 4 种厚度飞片的击靶速度依次为 3.06、2.63、2.32 和 2.08 km/s。

冲击处理后对实验样品进行回收。用D/max ⅡA 型 X 射线衍射仪进行物相分析(Cu 靶，K_α 射线，λ = 0.154 056 nm)；用 StereoScan-440 型扫描电子显微镜(SEM)进行形貌观察。

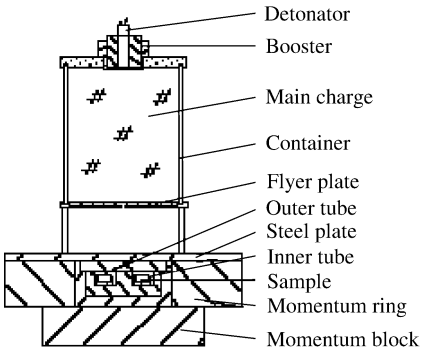


图 1 可控爆轰平面加载样品回收装置示意图

Fig. 1 Schematic drawing of device for planar shock wave treatment

3 结果与分析

3.1 样品回收情况

爆轰实验后回收的样品情况如图 2 所示，图 2(a)、图 2(b)、图 2(c)和图 2(d)依次为 2 mm、3 mm、4 mm和 5 mm 飞片的回收样品。回收样品大致可分为 3 种颜色区域(2 mm 的除外)：最中心呈较暗的土黄色，相对较疏松，这可能是 Pb_3O_4 分解释放出的 O_2 受热膨胀迅速逸出所致；次外层由较亮的黄色渐变到橘黄色，较致密；而最外层呈橘红色，非常致密。它们的 X 射线衍射(XRD)图谱如图 3 所示，可知土黄色、黄色物质均是冲击合成的 PZT 95/5，橘红色物质则是冲击合成的 PZT 95/5 和未反应原料的混合物。这种由中心到四周 PZT 95/5 得率逐渐降低的现象是由冲击波的边侧稀疏效应所致。从冲击后样品的颜色看，2 mm 飞片的 PZT 95/5 合成情况不及其它 3 个的好，中心只有一薄层黄色物质；而在其它 3 个回收样品中，合成了较多的 PZT 95/5。

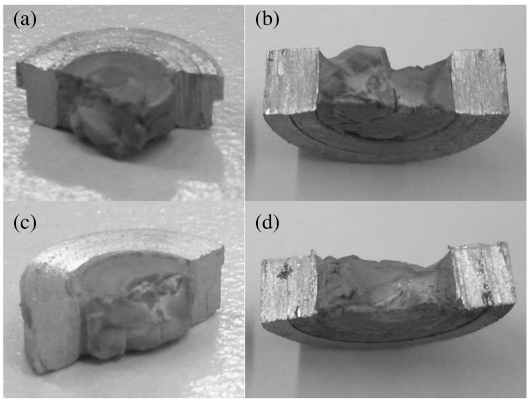


图 2 冲击处理后回收样品实物图

Fig. 2 Photo of samples impacted with different flyer plates in thickness of 2,3,4 and 5 mm

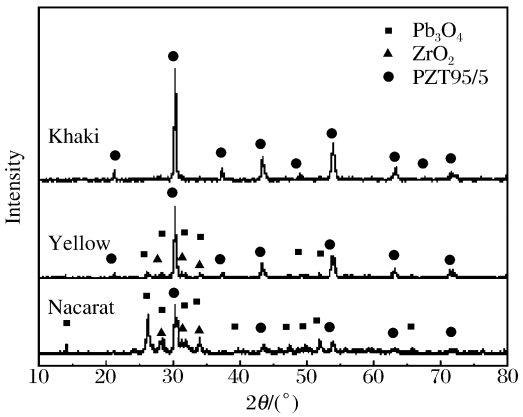


图 3 土黄色、黄色、橘红色物质的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of the khaki, yellow and nacarat materials

3.2 XRD 结果分析

冲击处理后进行样品回收。选取 2 和 4 mm 飞片的样品(分别记为样品 2 和样品 4)的 XRD 谱作对比，以考察飞片厚度对 PZT 95/5 得率的影响，如图 4 所示，并列出原料的 XRD 谱(记为 Raw)作比较。由图 4 可知，两套装置回收样品的相组成完全一样，均由冲击合成的 PZT 95/5 和未参与反应的 Pb_3O_4 和 ZrO_2 构成，只是相含量有所不同。根据 K 值法原理，利用 XRD 谱数据计算出的各物相的质量分数见表 1。由表 1 可知，在 4 mm 飞片的回收样品中，PZT 95/5 相的含量和峰强度都较高，峰形较完整；而未参与反应的 Pb_3O_4 和 ZrO_2 情况则刚好相反。所以，4 mm 飞片装置的 PZT 95/5 的得率和冲击合成的 PZT 95/5 的结晶程度都较高。这是因为，配 2、4 mm 飞片的装置实现的冲击条件均达到了合成

PZT 95/5的压力和温度要求,只是在配厚飞片的装置中加载时间长于配薄飞片的装置,为晶核的形成和晶体的生长提供了相对充裕的时间。

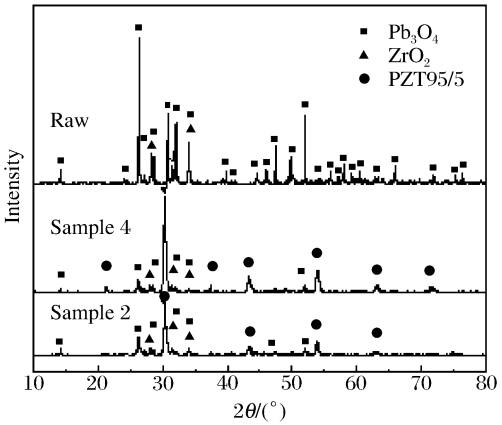


图 4　原料和配 2、4 mm 飞片装置冲击回收样品 XRD 图谱

Fig. 4　XRD patterns of raw and samples impacted with different flyer plates in thickness of 2 and 4 mm

表 1　配 2 和 4 mm 飞片装置冲击后样品中各物相的含量(质量分数 w)

Table 1　Content of each phase in samples impacted with different flyer plates in thickness of 2 and 4 mm　(%)

Substance phase	2 mm flyer	4 mm flyer
PZT 95/5	40	67
Pb_3O_4	44	22
ZrO_2	16	11

另外,将 3 和 5 mm 飞片的最中心回收样品(分别记为样品 3、样品 5),与以相同材料为原料、用传统固相法制备的 PZT 95/5 粉体(记为样品 S)的 XRD 谱作比较,如图 5 所示。可见,用传统固相法和冲击波法均合成了单一钙钛矿结构的 PZT 95/5 粉体。样品 3、样品 5 的衍射峰强度都远远低于样品 S,这是因为在冲击条件下 PZT 95/5 的结晶程度低,在冲击合成过程中,晶粒发生了严重的晶格畸变,内部产生了微观应变,储存了大量的晶格缺陷,如位错、空位[8]、孪晶[9]等。另外,冲击合成样品中存在的颜色异常现象,也可能是空位等缺陷在样品中充当了"色心"的缘故。PZT 95/5 粉体在常态下属正交相[10],按这种晶系结构,用 CELREF 精修了样品 S、样品 3 和样品 5 的晶胞参数,见表 2。由表 2 中数据可知,相对于传统固相法合成的 PZT 95/5 粉体,冲击合成的 PZT 95/5 粉体晶胞体积缩小了,进一步计算出了它们的晶粒度(见表 3)。

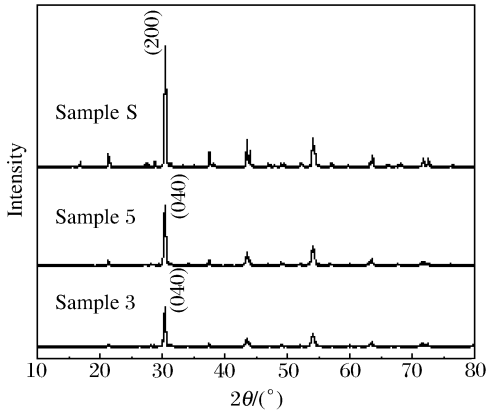


图 5　传统固相法和配 3 和 5 mm 飞片装置合成的 PZT 95/5 的 XRD 图谱

Fig. 5　XRD patterns of PZT 95/5 synthesized by conventional solid-state method and with different flyer plates in thickness of 3 and 5 mm

由表 3 中数据可知,相对于传统固相法,冲击合成的 PZT 95/5 粉体存在明显的晶粒细化效应。根据热力学理论,高压下形成晶体的晶粒度 $r(p)$与常压下的晶粒度 $r(p_0)$ 之比为

$$\frac{r(p)}{r(p_0)}=\exp\frac{[\Delta G^{\mathrm{II}}(p_0)-\Delta G^{\mathrm{II}}(p)]+[\Delta G^{\mathrm{I}}(p)-\Delta G^{\mathrm{I}}(p_0)]}{RT}$$

式中:ΔG^{I} 为成核活化能,ΔG^{II} 为晶体生长活化能,R 为气体常数,T 为温度。有 $\Delta G^{\mathrm{I}}(p)<\Delta G^{\mathrm{I}}(p_0)$ 和 $\Delta G^{II}(p)>\Delta G^{\mathrm{II}}(p_0)$的关系,所以较传统固相法的常压合成条件而言,冲击合成条件能促进成核作用,而使扩散困难,抑制生长,最终导致 $r(p)<r(p_0)$。此外,冲击波的瞬时性也导致了晶粒来不及长大。

至此,图 5 中样品 3 和样品 5 的衍射峰宽化现象也不难解释,首先是晶粒细化,使倒易球变大,导致衍射峰变宽;其次就是晶格畸变造成的线形变宽和线形不对称。

3.3　SEM 结果分析

原料和用传统固相法、冲击波法合成的 PZT 95/5 的 SEM 照片(分别记为 Raw、样品 S、样品 3 和样品 5),如图 6 所示。可见,原料的颗粒大小非常不均匀;在传统固相法合成的 PZT 95/5 中可见明显的

团聚体,并且颗粒大小也不及样品 3 和样品 5 的均匀;而利用平面冲击压缩装置冲击合成了粒度分布均匀的亚微米级 PZT 95/5,冲击波的均化作用得以充分体现。

表 2 传统固相法和配 3、5 mm 飞片装置合成的 PZT 95/5 的晶胞参数精修结果

Table 2 Refinement results of cell parameters with X-ray diffraction data of PZT 95/5 synthesized by conventional solid-state method and with different flyer plates in thickness of 3 and 5 mm

Sample No.	Cell parameters			Cell volume/(nm^3)
	a/(nm)	b/(nm)	c/(nm)	
S	0.587 87	1.176 05	0.820 64	0.567 36
3	0.589 09	1.175 74	0.810 86	0.561 62
5	0.586 63	1.177 90	0.811 92	0.561 03

表 3 传统固相法和配 3、5 mm 飞片装置合成的 PZT 95/5 的晶粒度计算结果

Table 3 Mean grain size results of PZT 95/5 synthesized by conventional solid-state method and with different flyer plates in thickness of 3 and 5 mm

Sample No.	(hkl)	FWHM	Grain size/(nm)	Mean grain size/(nm)
S	(200)	0.258	40.0	59.30
	(400)	0.165	78.6	
3	(040)	0.264	38.9	30.55
	(080)	0.447	22.2	
5	(040)	0.261	39.4	28.60
	(080)	0.550	17.8	

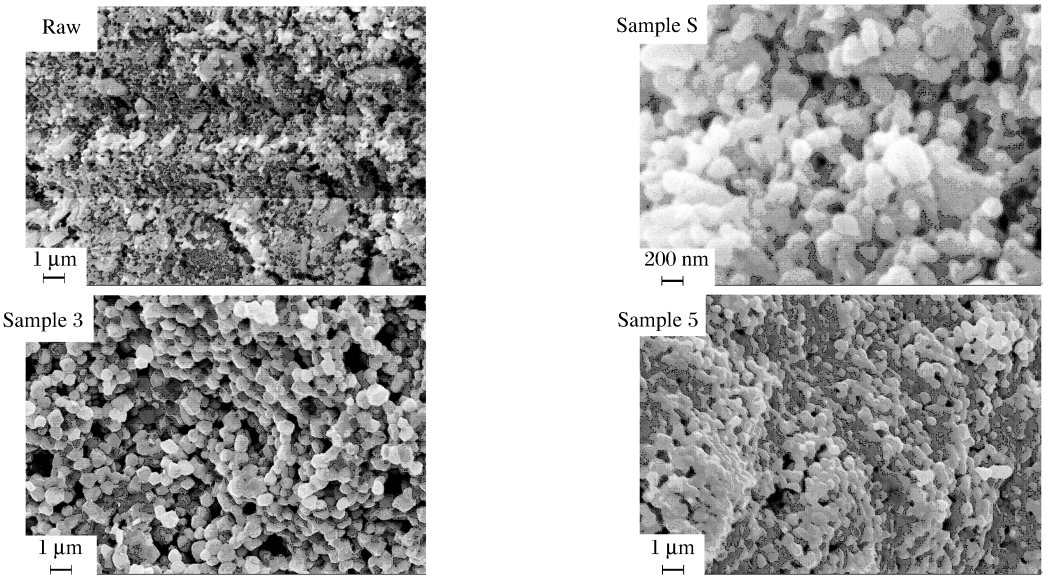


图 6 原料、传统固相法和配 3、5 mm 飞片装置合成的 PZT 95/5 的 SEM 照片

Fig. 6 SEM photographs of raw and PZT 95/5 synthesized by conventional solid-state method and with different flyer plates in thickness of 3 and 5 mm

4 结 论

(1) 利用平面冲击压缩装置进行了爆轰合成实验,所采用的冲击压缩条件均达到了 PZT 95/5 合成所需的压力和温度,成功地合成了粒度均匀的亚微米级 PZT 95/5 粉体。

(2) 增加飞片厚度有助于 PZT 95/5 得率的提高。增加飞片厚度使冲击加载时间增长,为PZT 95/5 晶核的形成和晶体的生长提供了相对充裕的时间,从而提高 PZT 95/5 得率。

(3) 冲击合成的 PZT 95/5 粉体,有明显的晶粒细化和较大的晶格畸变,储存了大量的晶格缺陷,这是由冲击波产生的时间极短的超高温高压极端物理条件所决定的。

References:

[1] Setchell R E. The Effect of Shock Stress and Field Strength on the Shock-Induced Depoled of Normally Poled PZT 95/5 [A]//Furnish M D. Shock Compression of Condensed Matter-1999 [C]. New York:Elsevier Science Publishers B V,2000:979-982.

[2] Sakaguchi Y,Kikuchi M,Kobayashi N,et al. Shock-Loading Effects on Flux Pinning of the High-T_c Superconductor $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ [J]. Superconductivity,1992,201(1):183-188.

[3] Liao Q L,Yang S Y,Cai L C,et al. Synthesis of Hydroxyapatite Powder by Shock Wave Treatment Method [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(4):249-253. (in Chinese)
廖其龙,杨世源,蔡灵仓,等. 用冲击波合成法制备羟基磷灰石粉体 [J]. 高压物理学报,2002,16(4):249-253.

[4] Yang S Y,Jin X G,Li J F,et al. Preparation of Nanometer Crystallite of TiO_2 by Shock Waves Technology [J]. Chinese Journal of Materials Research,2005,19(2):189-192. (in Chinese)
杨世源,金孝刚,李菊芬,等. 利用冲击波技术制备 TiO_2 纳米晶 [J]. 材料研究学报,2005,19(2):189-192.

[5] Hale M A,Clausi D,Willson C G,et al. Ultrahigh Pressure Cell for Materials Synthesis [J]. Review of Scientific Instruments,2000,71(7):2784-2790.

[6] Wang J X,Yang S Y,He H L,et al. Structure and Properties of $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ Powder Synthesized by Shock-Wave Technique [J]. Journal of the Chinese Ceramics Society,2005,33(6):718-722. (in Chinese)
王军霞,杨世源,贺红亮,等. 冲击波合成 $Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$ 粉体的结构和特性 [J]. 硅酸盐学报,2005,33(6):718-722.

[7] He H L,Tan H. Controllable Device for Planar Shockwave Treatment and Reclaiming Sample [J]. Detonation Wave and Shock Wave,1995,(2):23-27. (in Chinese)
贺红亮,谭　华. 可控爆轰平面加载样品回收装置 [J]. 爆轰波与冲击波,1995,(2):23-27.

[8] Liu H C,Toraya H. Study on a New Tetragonal Phase of Nb-Doped Lead Titanate Zirconate by Synchrotron X-Ray Powder Diffraction [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,1999,60:729-735.

[9] Dong X L,Sun D Z,Wang Y L. The Studies on Piezoelectric Anisotropies of PZT-Based Ceramics near Ferroelectric-Antiferroelectric Phase Boundary [J]. Journal of Inorganic Materials,1995,10(2):193-198. (in Chinese)
董显林,孙大志,王永令. PZT 基陶瓷铁电-反铁电相界处各向异性的研究 [J]. 无机材料学报,1995,10(2):193-198.

[10] Liu L,Han J W. Shock Activation and Modification of PZT-95/5 Piezoceramics [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1996,10(3):200-208. (in Chinese)
刘　利,韩钧万. PZT-95/5 压电陶瓷的冲击波活化改性研究 [J]. 高压物理学报,1996,10(3):200-208.

Shock Synthesis of PZT 95/5 Powder by Planar Devices

TENG Hua[1], YANG Shi-Yuan[1], HE Hong-Liang[2],
TANG Jing-You[1], WANG Jun-Xia[1]

(1. *School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: Homogeneous submicron PZT 95/5 powder was synthesized from the mixtures of Pb_3O_4, ZrO_2 and TiO_2 with Nb_2O_5 as an additive by a planar shock wave-loading device. The impact velocities of flyer plates on sample targets were adjusted by their thickness to obtain different shock conditions and to achieve the synthesis of PZT 95/5 powders in experiments. The analyses of XRD and SEM show that the shock-synthesized samples obviously became fine, and heavy distortion and many defects of lattices were formed in the process of shock compression.

Key words: PZT 95/5; powders; shock compression; synthesis