文章编号：1000-5773(2007)03-0322-05

PZT95/5 粉体的冲击合成反应机理初探*

王军霞[1]，杨世源[1,2]，贺红亮[2]，王 进[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：采用柱面冲击波回收装置，通过炸药爆轰产生的冲击波作用于 Pb_4O_3、ZrO_2 和 TiO_2 混合物粉体以合成 PZT95/5 粉体。通过对回收粉体进行的 X 射线衍射(XRD)分析，并结合冲击波理论，从实验和理论两个方面探讨了 PZT 粉体的合成机理和过程。结果表明，PZT 的合成反应与 Pb_3O_4 的分解反应几乎同时进行，由于冲击波的特殊性，系统的温度和压力能同时满足 Pb_3O_4 分解和 PZT 合成的反应热力学条件，由 Pb_3O_4 分解的 PbO 一旦形成，就立刻与 ZrO_2、TiO_2 等氧化物反应生成 PZT；冲击波合成 PZT 粉体属于特殊的固相反应，物质的扩散速度和反应速度大大提高。

关键词：PZT95/5 粉体；冲击波；合成机理
中图分类号：O521.2；TM282 **文献标识码**：A

1 引 言

冲击波加载技术具有压力、温度高和作用时间短的特点，是一种典型的极端物理条件。近 20 年来，冲击波技术作为材料研究的一种新方法，已应用于探索材料的合成、改性和活化等研究中[1-2]。由于冲击波的特殊性和受条件限制，国内对材料的冲击合成研究相对较少，只有很少研究者[3-5]在这方面做了工作，作者[6]曾研究探讨了利用冲击波法合成 PZT95/5 粉体的可行性，以及冲击合成粉体的独特性，取得了一定结果。但是，国内外大多数的冲击合成研究主要是说明冲击产生的化学反应在某类材料体系中可以发生，而对反应机制和反应动力学，以及开始反应时的临界条件还没有一个统一可接受的理论，因而也一直是大家关注的热点之一。

本工作在实验研究的基础上，利用冲击回收实验获取数据资源，并结合现有的冲击波合成理论，初步探讨冲击波合成 PZT95/5 粉体的反应机理，为进一步研究提供依据。

2 实验方法

实验采用柱面滑移爆轰冲击波加载装置(图 1 是柱面回收装置的简单示意图)，利用液体炸药硝基甲烷绝热爆炸所产生的冲击波作用于 Pb_4O_3、ZrO_2 和 TiO_2 混合物粉体，合成 PZT95/5 粉体。将经冲击波处理的粉体研磨后进行分析检测，利用日本理学D/max-RB型 X 射线粉晶衍射仪进行 X 射线衍射

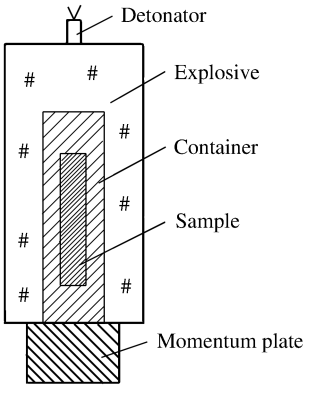


图 1 柱面冲击波回收装置示意图

Fig. 1 Sketch map of a cylindrical shock wave device

* **收稿日期**：2006-06-09；**修回日期**：2007-01-31
基金项目：国家自然科学基金(10476023)；四川省科技厅科学基金(03JY-017)
作者简介：王军霞(1978—)，女，硕士，讲师，主要研究方向为特种陶瓷. E-mail：wangjunxia@swust.edu.cn

(XRD)分析,研究粉体物相。

3　结果与讨论

3.1　回收粉体的 XRD 分析

将爆轰处理后的样品管截取断面,可以发现从中心向外粉体呈现不同的颜色,大致可分为 3 个区域。中心区域为灰色粉体(记为 A),中间一薄层为桔红色粉体(记为 B),最外层为红色粉体(记为 C)。将这三部分粉体分别取出,研磨后进行 XRD 物相分析。图 2 即为这 3 种粉体的 XRD 衍射图谱。从图中可以看出,样品管的中心区域灰色粉体完全为钙钛矿型 PZT 晶相,且衍射峰强度高、峰形尖锐,粉体结晶性好。而中间薄层的桔红色粉体和最外层的红色粉体的物相相同,主要为 Pb_3O_4、PbO、ZrO_2 和 PZT,只是各相的特征衍射峰强度略有不同(体现为各相的相对含量比例不同),桔红色粉体中 PZT 含量较多,而红色粉体中 Pb_3O_4 的含量最大。该颜色的规律变化主要是由于柱面滑移爆轰回收装置存在中心会聚作用,这样装样管自外向里冲击波压力和温度逐渐增大,在装样管的中心区域汇聚作用最大,从而在这一区域的介质中其压力和温度达到最高,能够完全合成 PZT。而装样管离管心越远,汇聚作用越小,其所受冲击波作用就越小,这样该区域原料粉体由于其中压力和温度相对较低,达不到完全合成 PZT 的条件,因而只是很少一部分原料发生反应。

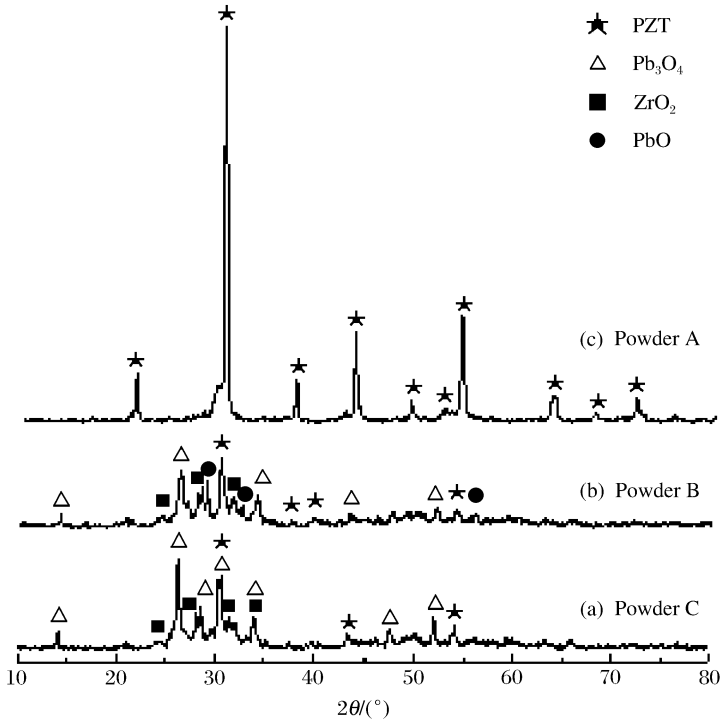


图 2　不同区域冲击合成粉体的 XRD 图谱

Fig. 2　XRD patterns of powders synthesized by shock wave within different regions inside the cylindrical tube

3.2　冲击合成机理探讨

对于传统固相反应法合成 PZT 粉体,需要经历扩散、形成新晶相和晶粒长大过程。固相化学反应首先从反应物表面开始,并在其上形成一产物层,随后的进一步反应取决于反应物在产物层中的扩散过程和反应物间的化学反应速度,而对固相反应来说,一般的扩散速度都十分缓慢,故在多数情况下,质点的扩散过程起控制作用。冲击波合成粉体时,由于它的作用时间非常短(几微秒),按照一般条件下固体物质的扩散速度(约为 10^{-8} cm^2/s),其相互发生反应的深度只能达到 0.1 nm 级,据此推断几乎不能反应得到 PZT 晶体,但实际的回收实验结果表明,用冲击波处理混合粉体能够合成 PZT 粉体(见图 2)。此外,Ian 等人[7]曾对 Nb 和 Si 冲击合成 $NbSi_2$ 进行过数值模拟研究,利用计算结果和实验数据进行比

较来验证模拟过程的正确性，发现数值模拟中反应物快速穿过产物层的假设与实验相吻合，可见冲击合成时仍要通过扩散才能发生，即表明冲击合成仍遵循固相反应过程，但它又不同于常态下的固相反应，主要表现为扩散过程极快，反应时间大大减少。由此，可以猜想冲击波合成PZT粉体仍属于固相反应，只是在冲击波作用下，物质的反应速度大大提高。对此现象，认为存在以下可能原因。

(1) 根据冲击波理论知道，冲击波在材料中产生的大量位错通道将引起扩散活化能下降，另外材料的塑性流动和变形导致界面处形成滑移带和漩涡，这样原子沿着位错、孪晶和滑移带等扩散，使得固体物质在冲击波动态作用下，其材料的扩散系数有非常显著的增强。龚平等人[8]利用化爆驱动飞片装置对铅-锡颗粒混合物进行了冲击加载下材料的质量混合实验和机理探讨。计算得出铅-锡的动态扩散系数为0.9 cm^2/s，比锡在铅中的静态扩散系数 1.2×10^{-10} cm^2/s 要高近10个数量级。他们分析可能主要是由高速冲击下材料中的孔洞崩塌造成的，由于颗粒材料是典型的非均质材料，冲击压缩时颗粒间在各个方向产生复杂的强烈碰撞，形成的塑性流动和射流等注入孔洞，在孔洞塌陷区产生质量混合和高温热点，温度大大提高，从而扩散系数比静态高得多。同样 Zemsky 等[9]和杨超等人[10]的结果也证实了动态下的扩散系数远高于一般条件下的扩散系数。此外，冲击波造成的塑性流动、射流、物质相互穿透等作用促进了原料粉体颗粒的细化及粉体间的混合均匀性，缩小了发生固相反应所需的扩散距离，加速了反应进程。这就可以解释冲击加载下在极短时间内粉末混合物之间能够发生固相反应的原因。

(2) 冲击波作用于 Pb_3O_4、ZrO_2 和 TiO_2 组成的混合物粉体合成PZT粉体，具有冲击波对多组元疏松材料的压缩特性[11]：在冲击压缩下疏松材料比密实材料有高得多的升温；疏松介质中的冲击波阵面存在压力、波速和温度涨落等复杂结构；在疏松介质中存在微射流、剧烈摩擦和绝热剪切导致的剧烈塑性流动等多种复杂过程，在冲击波阵面内可形成局部的能量集中区域(称之为“热斑”)。当冲击波作用于疏松材料时，由于热斑机制造成该区域温度很高，为化学反应提供了能量基础。此外，粉末混合物材料在冲击波作用下的行为很复杂，冲击波在粉末中产生剪切变形和颗粒间界面的冲击摩擦，其中冲击摩擦会造成颗粒界面的温度升高。李晓杰等[12]研究发现，在适当的冲击压力和颗粒直径下，由摩擦引起的材料颗粒界面的温升能达到熔点温度以上，而且随着颗粒直径的增大和冲击压力的提高，材料的界面温升将更高。由此冲击摩擦造成的界面温升也为冲击合成粉体提供了条件。再者，冲击合成PZT粉体的反应也与合成其它物质粉体有区别，即PZT粉体合成时要释放出PbO气体。气体的传热速率要高于固态物质，且加强了物质间混合的均匀性，由此也能在一定程度上促进粉体的冲击合成。

(3) 作者从实验角度曾经研究证明了冲击作用下的粉体将产生大量缺陷和材料晶格畸变[6]。而且从理论上又可知道在冲击作用下，材料中位错密度可达 $10^{12}\sim10^{13}$ cm^{-2}，这些缺陷集中区域能减少成核的Gibbs自由能，从而加速成核和晶核长大。

用传统固相法合成PZT粉体时，按照配比计算称量的混合粉体之间发生固相反应，其反应历程为[13]：首先是PbO与 TiO_2 反应生成 $PbTiO_3$，其后随温度升高，$PbTiO_3$ 和PbO、ZrO_2 反应生成 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$。而用冲击波法合成粉体时，由于冲击波具有高温、高压和作用时间短的特性，所以其冲击合成PZT的反应历程有所不同。根据冲击回收粉体的XRD衍射物相分析，我们初步探讨了冲击波作用下PZT粉体的合成过程，认为当冲击波作用于混合原料粉体时，Pb_3O_4 首先分解为PbO(常态下其分解温度约为627 ℃)，生成的PbO活性高，具有强烈的反应能力。理论已经证明，在生成 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ 的反应中，主要是PbO中的 Pb^{2+} 向 TiO_2 和 ZrO_2 中扩散。这样混合粉体经冲击波加载，由于冲击压缩时颗粒间在各个方向产生了复杂的强烈碰撞，形成的塑性流动和射流提高了质量混合和温度，使得分解生成的PbO扩散速度大大提高，与 TiO_2、ZrO_2 直接反应生成 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$。反应式如下

$$2Pb_3O_4 \longrightarrow 6PbO + O_2$$

$$PbO + 0.95ZrO_2 + 0.05TiO_2 \longrightarrow Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O_3$$

此外，根据冲击波作用的瞬时性特点可以推断，PZT的合成反应与 Pb_3O_4 的分解反应几乎同时进行。由于冲击波作用下的粉体在瞬间达到高压和高温，系统的温度和压力同时满足 Pb_3O_4 分解和PZT合成的反应热力学条件，由 Pb_3O_4 分解的PbO一旦形成，这时PbO为高活性的新生态，处于高自由能状态、具有很强的反应能力，能立刻与 ZrO_2、TiO_2 等氧化物反应生成PZT，而没有生成 $PbTiO_3$ 相。

4 结　论

通过对理论分析和实验结果两方面进行研究,初步认为冲击合成 PZT 粉体仍遵循固相反应机理,但由于冲击波的特殊性,其又不同于传统固相反应,表现为冲击波作用于粉体时产生的大量位错、塑性流动、变形和射流等提高了质量混合和温度,使得分解生成的 PbO 扩散速度大大提高,从而反应速度提高。现有实验结果表明,冲击合成 PZT 时,由 Pb_3O_4 分解的 PbO 一旦形成,就和 TiO_2、ZrO_2 直接反应生成 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$。此外需要指出的是,冲击波对传质过程、反应物自身的结构、化学活性及反应的临界条件等有着重要影响,而哪一个对冲击反应的影响更大,现在尚不清楚,还有待进一步系统研究。所以,对大多数无机材料来说,冲击波合成粉体的机理仍是摆在研究者面前的一个难题,今后可以通过多种实验诊断技术、合成粉体性能表征测试和计算机模拟相结合等方法,以进一步研究合成反应的机理。

References:

[1] Thadhani N N. Shock-Induced Chemical Reactions and Synthesis of Materials [J]. Progress in Materials Science, 1993,37:117-226.

[2] Kuznetsova E M, Reznichenko L A, Razumovskaya O N, et al. Shockwave Activation of High-Temperature Ferroelectric Powders [J]. Technical Physics Letters, 2000,26(9):767-770.

[3] Liao Q L, Yang Sh 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] Liu J J, Tan H, Xu K, et al. Shock Synthesis of Zinc Ferrite and Its Photocatalytic Activity in Dehydrogenation of H_2S [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 1997,11(2):90-97. (in Chinese)
刘建军,谭　华,徐　康,等. 纳米铁酸锌的冲击波合成及它的光催化活性 [J]. 高压物理学报,1997,11(2):90-97.

[5] Jia L G, Xiong D Y. Influencing Factors of TiC Synthesis by Shock Wave [J]. Nonferrous Metal, 2002,54(4):1-5. (in Chinese)
贾丽改,熊代余. 冲击波方法合成 TiC 的影响因素 [J]. 有色金属,2002,54(4):1-5.

[6] Wang J X, Yang Sh Y, He H L, et al. Structure and Properties of Lead Zirconate Titanate 95/5 Powders Synthesized by Shock Wave Technique [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2005,33(6):718-722. (in Chinese)
王军霞, 杨世源,贺红亮,等. 冲击波合成 $Pb(Zr_Ti_{0.05})O_3$ 粉体的结构和特性 [J]. 硅酸盐学报,2005,33(6):718-722.

[7] do Ian P H, Benson D J. Micromechanical Modeling of Shock-Induced Chemical Reactions in Heterogeneous Multi-Material Powder Mixtures [J]. International Journal of Plasticity, 2001,17:641-668.

[8] Gong P, Tang Zh P, Shen Zh W. Experimental Investigation and DEM Simulation of Mass Mixing under Shock Loading [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004,18(1):21-26. (in Chinese)
龚　平,唐志平,沈兆武. 冲击下材料质量混合的实验研究及离散元模拟 [J]. 高压物理学报,2004,18(1):21-26.

[9] Zemsky S V, Ryabchikov Y A, Epshteyn G N, et al. Mass Transfer of Carbon under the Influence of a Shock Wave [J]. Phys Met Metall, 1979,46:171-173.

[10] Yang Ch, Hu J B. Deffusion of Tungsten Atom in Iron and Nickel under the Shock Loading [J]. Ordnance Material Science and Engineering, 1997,20(2):20-23. (in Chinese)
杨　超,胡金彪. 冲击载荷下钨在铁和镍中的扩散 [J]. 兵器材料科学与工程,1997,20(2):20-23.

[11] Zhang W J. A Discussion on the Mechanism of Shock-Induced Transformation of Graphite to Diamond [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004,18(3):217-227. (in Chinese)
张万甲. 冲击引起石墨→金刚石相转变机理的探讨 [J]. 高压物理学报,2004,18(3):217-227.

[12] Li X J, Wang J X, Zhang Y J, et al. Research of Temperature Rise at the Particles Interface Caused by Adiabatic Friction in Explosive Consolidation of Powders [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2004,18(2):97-102. (in Chinese)

李晓杰,王金相,张越举,等.爆炸粉末烧结颗粒间摩擦引起的界面温升研究 [J].高压物理学报,2004,18(2):97-102.

[13] Li Sh P. Processes for Advanced Ceramics [M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 1990: 202-203. (in Chinese)
李世普.特种陶瓷工艺学 [M].武汉:武汉工业大学出版社,1990:202-203.

Study on the Mechanism of PZT95/5 Powder Synthesis by Shock Waves

WANG Jun-Xia[1], YANG Shi-Yuan[1,2], HE Hong-Liang[2], WANG Jin[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: A cylinder shock-wave recycling device was used, and via impacting effects of explosive shock waves, PZT95/5 powders were synthesized from a mixture of Pb_4O_3, ZrO_2, and TiO_2 oxides. Based on the XRD analyses of recovered powders and shock wave theory, the synthesis mechanism and process of PZT powders are discussed from the experimental and theoretical facets. The results show that PZT synthesis and Pb_3O_4 decomposition happened simultaneously, because of the shock-wave particularity, the system temperature and pressure could simultaneously satisfy the thermodynamics conditions of Pb_3O_4 decomposition and PZT synthesizing reactions. Thus once PbO formed by decomposing Pb_3O_4, PbO would react immediately with ZrO_2 and TiO_2 oxide compounds to produce PZT. And the reaction of shock-synthesizing PZT powders belonged to the special solid phase reaction, in which the diffusion velocity and reaction speed were enhanced greatly.

Key words: PZT95/5 powder; shock wave; mechanism of synthesis