

文章编号: 1000-5773(2002)03-0231-06

冲击加载下 PZT-95/5 陶瓷铁电—反铁电相变实验研究*

刘高旻, 谭 华, 袁万宗, 王海晏, 张 毅

(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: 用石英计测量了 PZT-95/5 陶瓷在冲击波作用下发生铁电—反铁电一级相变时产生的双波结构, 相变起始压力约为 0.5 GPa。对不同状态下的 PZT-95/5 陶瓷材料进行了扫描电镜电畴分析, 结果表明, 在该压力区域陶瓷发生了铁电—反铁电相变。

关键词: 铁电陶瓷; 冲击波; 铁电—反铁电相变

中图分类号: O521.23; O347.1

文献标识码: A

1 引 言

PZT-95/5 陶瓷是一种锆钛酸铅类铁电陶瓷, 其化学式为 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, 因其中 $x=0.95$, 即陶瓷的化学式中锆钛比为 95:5, 故简称为 PZT-95/5 陶瓷。图 1(a) 是锆钛酸铅固溶体的二元系固溶体相图^[1]。从图中可以看出, 常温下未极化的 PZT-95/5 陶瓷是反铁电相 (AFE), 但处于反铁电相和铁电相 (FE) 相界附近。极化后的 PZT-95/5 陶瓷处于亚稳的铁电相, 有剩余极化强度存在。当受到冲击加载时, 陶瓷材料的铁电相会转变为反铁电相, 剩余极化强度消失, 释放出被束缚的电荷。利用 PZT-95/5 陶瓷的这种性质, 可以制作大功率、脉冲爆电电源。

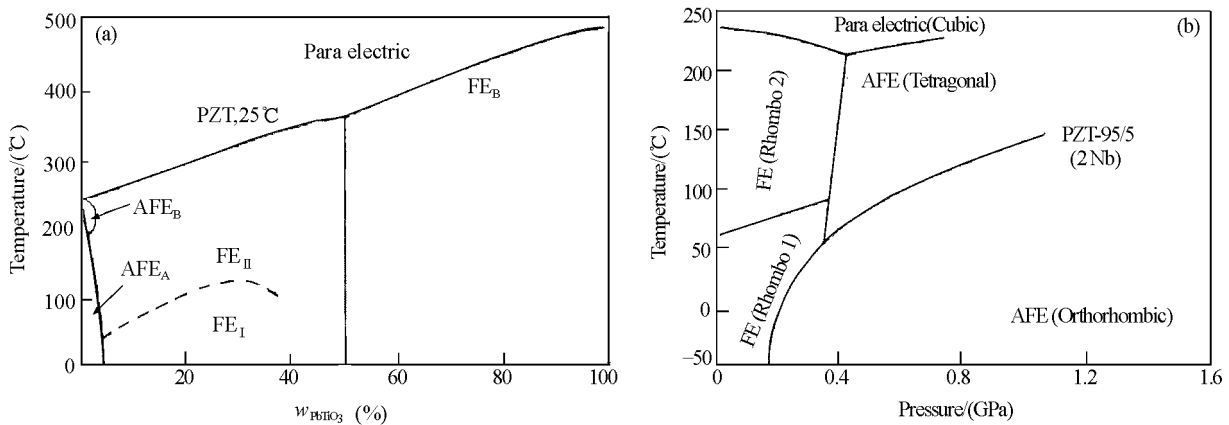


图 1 PZT-95/5 陶瓷相图^[1] ((a) 二元系固溶体相图; (b) 压力-温度相图)

Fig. 1 Phase diagram of PZT-95/5^[1]

(a) Two-component system of solid solution; (b) Temperature versus pressure

* 收稿日期: 2001-11-12; 修回日期: 2002-01-07

作者简介: 刘高旻 (1973—), 女, 硕士研究生, 助理研究员。

国外对爆电电源的研究源于冲击作用下铁电陶瓷迅速去极化现象^[2~4]。起初是对不同的铁电体材料进行研究,如用斜镜法研究 BaTiO₃ 和 PZT-52/48 陶瓷的双波结构^[5]。随之,对 PZT-95/5 陶瓷进行了大量的冲击压缩实验研究。1967 年,研究 PZT-95/5 陶瓷时认为,其 Hugoniot 弹性极限点在 4.1 GPa 附近^[6]。1984 年用 VISAR 技术对孔隙度为 9%、密度为 7.3 g/cm³ 左右的 PZT-95/5 陶瓷进行了研究,在实验中明显观察到材料在 4 GPa 压力下的双波和三波结构。作者认为铁电相—反铁电相相变时产生双波结构,而由于在材料相变时伴随有孔塌陷过程,从而观察到三波结构;铁电相—反铁电相相变过程在压力约为 1 GPa 时完成;大约在 2.4~2.6 GPa,孔塌陷过程完成,PZT 变成为密实材料。1999 年,Michael D. Furnish、Lalit C. Chhabildas 等人^[7]用 VISAR 测试技术和陶瓷电荷释放实验确定出铁电—反铁电相变的压力点约为 0.7 GPa。图 1(b)是国外给出的 PZT-95/5 流体静压研究结果。根据国外对相变压力点的研究,有这样一个轮廓:铁电相—反铁电相相变发生在 1 GPa 以下,报道的相变起始压力点为 0.2 GPa^[6]、0.5 GPa^[8] 和 0.7 GPa^[7]。国产 PZT-95/5 陶瓷的密度为 7.7 g/cm³ 左右,孔隙度为 5% 左右,与国外材料存在差异,对其在冲击波作用下的相变特性进行研究有重要的科学意义和应用价值。

2 实验原理

实验中,使用短路电流型石英计测试 PZT-95/5 陶瓷在一级相变时产生的双波结构;对实验回收样品进行腐蚀,用扫描电镜观察其铁电体的电畴情况,分析陶瓷在该冲击压力下是否发生了铁电—反铁电相变。

石英计是利用 X 切割石英单晶在压力作用下产生的压电效应做成的一种冲击波传感器^[9],被广泛用于测量 2~3 GPa 以下的冲击波剖面。将短路电流石英计紧贴于被测材料的后表面上,在应力 σ_0 的作用下,石英计的输出电流与应力的关系式可表示为

$$i = \frac{AKu}{l} \sigma_0 \quad (1)$$

其中:A、K、u、l 分别为石英计的测试表面积($A = \pi r^2$, r 为内电极半径)、石英单晶 X 切割方向上的压电系数、石英单晶的弹性波速度和短路电流石英计的厚度。由此可知,测出 $i(t)$ 关系,就可得到材料/石英计界面间的应力随时间的变化关系($\sigma(t)$)。再利用冲击波物理中的阻抗匹配法,即可得到被测材料中的初始冲击波应力。

PZT 陶瓷属于在相转变时伴随有离子发生相对位移的位移型铁电体^[10,11]。而这种位移型钙钛矿铁电体的相变属于一级相变。根据一级相变较易在冲击波测量中被观察到的现象,可用石英计测试系统对 PZT-95/5 极化陶瓷在冲击波作用下的铁电—反铁电一级相变进行研究。

铁电体是在一定的温度范围内具有自发极化、且自发极化强度的方向可以因外电场的取向而反向的晶体。通常,一个铁电体并不是在一个方向上单一地产生自发极化,而是有类似于许多孪晶的区域,这些区域称为铁电畴。在一个铁电畴内,自发极化方向是一致的。在不同的铁电畴中有序化排列的偶极子的极化方向是不同的。一块铁电晶体往往是多畴的。使用腐蚀技术和扫描电镜可以观察铁电畴:利用铁电体在酸中的腐蚀速度与偶极矩取向有关的特点,不同极性的畴被腐蚀的程度不一样,偶极矩正端被酸腐蚀很快,而负端的腐蚀速度慢得多,从而可由显微镜中直接看出畴结构。

如果要使一块铁电单晶由多畴变成单畴,或者使自发极化本来混乱取向的多晶铁电陶瓷有一个总的自发极化取向,就需要外加一定的电场使材料极化。极化过程实质上就是用外电场强迫电畴重新取向的过程。当外电场去掉以后,多晶铁电畴仍能保持一定程度的有序排列,即材料有剩余极化。如图 2 所示。

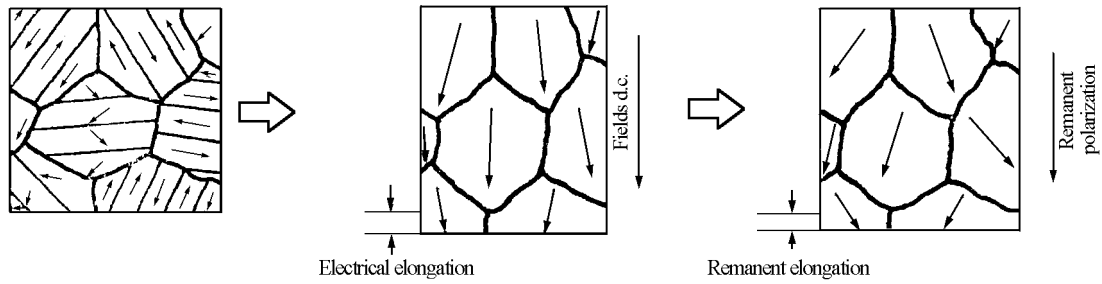


图 2 极化过程中电畴转向示意图

Fig. 2 Sketch of the formation of ferroelectric domain on poling

3 实验装置

实验中使用炸药网络平面多点同时起爆时产生的近似平面冲击波,对 PZT-95/5 陶瓷进行冲击加载。实验装置及短路电流石英计结构如图 3(a)和图 3(b)所示。

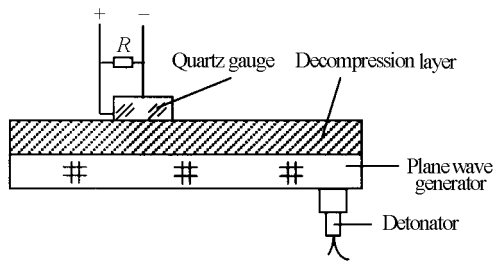


图 3(a) 冲击装置示意图

Fig. 3(a) Experimental setup of shock loading

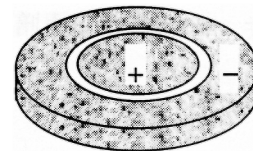


图 3(b) 短路电流石英计结构图

Fig. 3(b) Schematic of shorted quartz gauge

本研究中使用的短路电流石英计的直径为 10 mm,内电极半径 r 为 5 mm,厚度 l 为 5 mm,弹性波速度 u 为 5.72 km/s,压电系数 K 为 2.01 pC/N。

通过对冲击加载装置中减压层材料的调整,将加载到 PZT-95/5 陶瓷前界面的压力设计在 0.2~2 GPa 之间。实验中考虑到 PZT-95/5 陶瓷发生相变的同时,会产生较强的电干扰信号,在实验装置中使用屏蔽套将短路电流石英计完全屏蔽起来。

4 结果与分析

4.1 双波测试结果

在炸药爆炸接触法实验中,成功地测得了极化 PZT-95/5 陶瓷的一级相变双波结构。实验结果与理论预估如图 4 所示。

图 4 中的实验加载压力约为 0.77 GPa。压力波剖面呈现明显的双波结构特征,双波结构平台处的压力约为 0.5 GPa,该压力应是 PZT-95/5 材料发生铁电—反铁电一级相变的压力。

将实验结果与石英计理论测试曲线比较,可以看出,实验中石英计信号的上升前沿太慢,从石英计测试原理上分析,可能是由于炸药网络产生的冲击波并非理想的一维平面冲击波。冲击波的倾斜和弯曲导致的非一维效应可能是产生上升前沿缓慢的重要原因。

此外,按照相变动力学理论,固-固相变可分为两步式相变及渐变式相变^[12]。对于渐变式相变,则

在相变压力点以下,相变过程已经开始。这将导致波剖面的明显倾斜。关于这个问题,本研究尚不能作出回答,有待今后作进一步的研究。

4.2 扫描电镜结果分析

为了进一步研究 PZT-95/5 陶瓷在冲击波作用下发生的铁电—反铁电相变,对 PZT-95/5 冲击前极化和未极化的陶瓷样品、冲击后(冲击应力约为 0.77 GPa)的回收样品的铁电畴进行了分析,铁电畴观察方法使用了腐蚀技术和扫描电子显微镜技术。结果如图 5 和表 1 所示。

由图 5(a)可见,在未极化的 PZT-95/5 陶瓷中,内部晶粒取向是混乱的。每个晶粒又是多畴的,陶瓷体内部的自发极化也是混乱取向的。反映在畴结构方向上也是混乱和无序的。图 5(b)反映出经过电场极化后的 PZT-95/5 陶瓷,外电场强迫电畴重新取向,反映在畴结构方向上是有序的。图 5(c)显示出极化后 PZT-95/5 陶瓷受冲击波作用,发生铁电—反铁电相变,随相变程度的增加,电畴取向的混乱程度增加。相变完成,电畴取向应恢复无序状态。

从不同状态下材料的电畴比较,可以明显地看出电畴取向与理论分析一致。表明在冲击应力为 0.77 GPa 下的 PZT-95/5 陶瓷,正处于铁电相和反铁电相的混合相区。

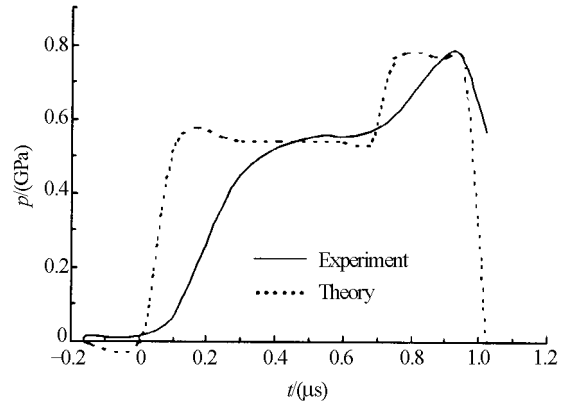


图 4 冲击波作用下 PZT-95/5 陶瓷相变的双波信号
Fig. 4 Two-wave signals on FE/AFE transition of PZT-95/5 under shock loading



图 5 不同状态下 PZT-95/5 陶瓷材料的电畴分析结果

(a) 未极化、未冲击样品;(b) 极化、未冲击陶瓷样品;(c) 极化、冲击回收陶瓷样品

Fig. 5 Scanning electron micrographs of PZT-95/5 at three conditions

(a) No poling, no shocked PZT-95/5;(b) Poling, no shocked PZT-95/5;

(c) Poling, shocked-recovered PZT-95/5

表 1 不同状态下 PZT-95/5 陶瓷的电畴取向

Table 1 Ferroelectric domain analysis of PZT-95/5 at different conditions

Figure No.	Condition	Ferroelectric domain
Fig. 5(a)	No poling, no shocked	Disorder
Fig. 5(b)	Poling, no shocked	Order
Fig. 5(c)	Poling, shock-recovered	Partial order

5 结束语

我们在两个方面对 PZT-95/5 陶瓷的铁电—反铁电相变进行了实验研究。

利用材料发生一级相变时,冲击波单波分裂为双波的原理,用石英计测试波剖面,判断 PZT-95/5 陶瓷一级相变的起始压力。实验结果表明:PZT-95/5 陶瓷的一级相变起始压力约为 0.5 GPa。这一相变压力数据与国外同类材料研究结果相比,基本一致。

对未极化、极化后未冲击和极化冲击后三种状态下的 PZT-95/5 陶瓷材料的电畴结构进行了分析,结果显示:(1)极化前材料电畴无序;(2)极化后材料电畴取向一致;(3)冲击回收样品的电畴部分无序。电畴分析证明,PZT-95/5 陶瓷在 0.54 GPa 压力发生的一级相变是铁电相到反铁电相的相变,结果与理论完全符合。对铁电材料的电畴分析,有力地支持了用石英计法测得的 PZT-95/5 陶瓷铁电—反铁电相变压力的结果。

参考文献:

- [1] Fritz I J, Keck J D. Pressure-Temperature Phase Diagrams for Several Modified Lead Zirconate Ceramics [J]. J Chem Solids, 1978, 39: 1163—1167.
- [2] Neilson F W. Effects of Strong Shocks in Ferroelectric Material [J]. Bull Am Phys Soc, 1957, 2: 302.
- [3] Whitcomb S E. Survey of Possible Explosive-Electric Energy Transducers [R]. SCTM 231-58-(51), 1958.
- [4] Neilson F W. Ferromagnetic and Ferroelectric Explosive-Electric on Shot Explosive-Electric Transducers [R]. SCTM 230B-56-51, 1956.
- [5] Reynolds C E, Seay G E. Two-Wave Shock Structures in the Ferroelectric Ceramics Barium Titanate and Lead Zirconate Titanate [J]. J Appl Phys, 1962, 33(7): 2234.
- [6] Doran D G. Shock-Wave Compression of Barium Titanate and 95/5 Lead Zirconate Titanate [J]. J Appl Phys, 1968, 39: 40—47.
- [7] Furnish M D, Chhabildas L C, Setchell R E, et al. Dynamic Electromechanical Characterization of Axially Poled PZT-95/5 [A]. Furnish M D, Chhabildas L C, Hixson R S. Shock Compression of Condensed Matter-1999 [C]. New York: American Institute of Physics, 2000. 975.
- [8] Chhabildas L C. Dynamic Shock Studies of PZT-95/5 Ferroelectric Ceramic [R]. NTIS -DE85006137, 1984.
- [9] 经福谦. 实验物态方程导引(第二版) [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [10] 许煜寰. 铁电与压电材料 [M]. 北京: 科学出版社, 1978.
- [11] 钟维烈. 铁电体物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [12] Minao Kamegai. Two-Phase Equation of State and Free-Energy Model for Dynamic Phase Change in Materials [J]. J Appl Phys, 1975, 46(4): 1618—1624.

FERROELECTRIC/ANTIFERROELECTRIC PHASE TRANSITION STUDIES OF PZT-95/5 CERAMICS UNDER SHOCK LOADING

LIU Gao-min, TAN Hua, YUAN Wan-zong,
WANG Hai-yan, ZHANG Yi

*(Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research,
Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang 621900, China)*

Abstract: Shock-induced phase transition in PZT-95/5 ferroelectric ceramics was studied by using X-cut quartz gauge. The stress profile measured shows definitely a two-wave structure which indicates that the FE/AFE phase transition starts at stress about 0.5 GPa. SEM observations for the pre-shock green samples, both polarized and un-polarized, and for the post-shock recovered samples provide clearly the unique microscopic features resulting from the transition.

Key words: ferroelectric ceramic; shock wave; ferroelectric/antiferroelectric phase transition