

PLZT 压电陶瓷的高温还原行为研究

Research on the Reduction Behavior of PLZT Piezoelectric Ceramics at High Temperature

沈 星, 袁慎芳, 王鑫伟

(南京航空航天大学智能材料结构航空科技重点实验室, 南京 210016)

SHEN Xing, YUAN Shen-fang, WANG Xin-wei

(The Key Laboratory for Smart Materials & Structures,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

摘要: 为研制具有超大位移的 RAINBOW 压电驱动器, 实验研究了制备该器件的 PLZT 压电陶瓷的高温还原行为。采用 XRD、SEM 等方法研究了还原样品的物相组成及其微观结构, 对 PLZT 在高温下被石墨还原的过程和机理作了解释。研究表明, PLZT 具有较好的还原性能, 还原层厚度与时间有线性关系, 理想的还原条件为: 950 °C 保温 1~1.5h; 还原样品有明显的分层结构, 还原层表现出穿晶断裂而未还原层则是沿晶断裂的特征; 还原层主要由金属 Pb 及 PbO, ZrO₂, TiO₂ 等氧化物组成, 原先的晶体结构已不存在。

关键词: 压电驱动器; 压电陶瓷; 还原行为; 物相组成; 微观结构

中图分类号: TM22 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 03-0038-04

Abstract: To develop the RAINBOW piezoelectric actuator with ultra-high displacement, the reduction behavior of PLZT piezoelectric ceramics was researched by experiments. The phase constitutions and microstructures of reduced samples were studied by XRD and SEM methods. And the illustration of the reduction process and mechanism were also put forward. It was found that PLZT was easily reduced and the thickness of reduced layer had a linear relationship with the reduction time; The optimal conditions for PLZT were determined to be 950 °C for 1~1.5 hours; Reduced PLZT was composed of reduced and unreduced layer obviously and the reduced layer was transgranularly fractured while the unreduced ceramic was intergranularly fractured; Metallic lead and refractor oxides (PbO, ZrO₂, TiO₂, etc.) were found in the reduced layer, however, the crystal structure of PLZT was not found.

Key words: piezoelectric actuator; piezoelectric ceramic; reduction behavior; phase constitution; microstructure

压电驱动器已在精密机械、扬声器、减震降噪等领域中获得了广泛的应用^[1], 尤其在智能结构中, 其作用不可替代^[2]。传统的压电驱动器虽然具有响应快、低损耗等优点, 但驱动应变非常小, 实际使用中有局限。为此, 人们研究了多种驱动结构, 如双弯型压电驱动元件, “moonie”型黄铜-PZT 组合驱动元件, 类独石电容结构的层叠压电元件等^[3]。但这些不同的驱动元件往往以牺牲驱动力为代价提高驱动应变, 因此并未从本质上解决问题。最近, 一种新型的 RAINBOW (Reduced And INternal Biased Oxide Wafer) 驱动器由于具有极大的驱动位移和极高驱动效率引起人们的关注^[4,5]。它具有内部应力偏移, 兼有还原层和未还原层, 并有特殊的拱形结构^[6]。在外部电场作用下, 其轴向位移要比正常状态下大得多, 并能承受更高的应力载荷。目前, 对于 RAINBOW 驱动

器的制备及其性能研究, 国内外均处于起步阶段。对压电陶瓷在高温下的还原行为缺乏系统的研究, 对还原机理也未形成共识, 而这又恰恰是 RAINBOW 驱动器制备过程中最为关键的一个步骤, 是开展其它相关研究的前提和基础。本工作通过具体的还原实验, 研究了 PLZT 压电陶瓷的高温还原特性, 对其还原工艺进行了摸索, 给出了一些规律。并对还原样品的分层结构、物相组成及其微观形貌进行了研究, 对 PLZT 在高温下被石墨还原的机理作了理论分析和阐述, 为其进一步的研究提供了可靠的理论依据和实验结果。

1 实验方法

实验所用的 PLZT 压电陶瓷成分为: Pb_{0.98}La_{0.01}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃, 试样尺寸为: 20mm×0.5mm。高温还原时如图 1 所示将 PLZT 试样置于磨平的石墨

块上,并在其上方盖一块 ZrO_2 ,两两相贴,紧密接触地放入预热的高温烧结炉中,在 $850 \sim 1000$ 范围内保温一定时间后取出,立即在空气中冷却。将还原样品沿径向掰开,用光学显微镜 (XJB-1 型) 测量还原层厚度;用扫描电镜 (JSM-6300 型) 观察断口微观形貌和分层结构;用 XRD (D/MAX-Rc 型) 衍射仪分析还原层的物相组成;用阻抗分析仪 (HP4294A 型) 和准静态测试仪 (ZJ-3A) 测试样品的电特性。

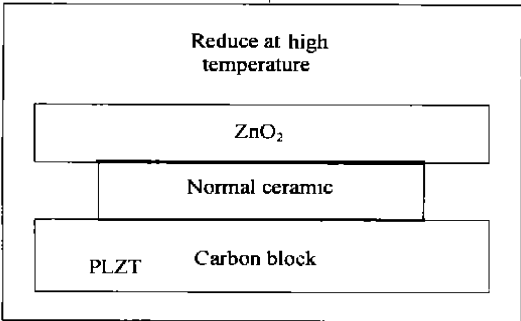


图 1 PLZT 高温还原时的放置图
Fig. 1 The layout of the PLZT s reduction at high temperature

2 实验结果

对还原层厚度起决定作用的工艺参数是还原温度和还原时间。如图 2 所示,还原层厚度与还原时间和温度基本上显示出线性关系,没有出现明显的饱

和点。表明 PLZT 的还原性较好,这主要是由于 PLZT 中含有用来改性的稀土元素 La, 它的掺杂使材料的化学反应活度比普通的锆钛酸铅系压电陶瓷大大增加。还原时,如果温度太低会造成还原时间的加长,效率不高,但如果还原温度过高,试样将迅速还原,导致还原层内 Pb, Zr, Sn 等元素的大量流失,造成结构疏松,出现孔洞,大大降低材料的结构强度,不利于器件正常工作。因此,当前实验条件下 PLZT 的最佳还原条件为 950 保温 $1h$,在此工艺下,还原层厚度接近试样总厚度的 $1/3$ 左右,符合 RAINBOW 驱动器制备的材料要求,其主要特性参数如表 1 所示。

表 1 PLZT 的主要特性参数
Table 1 Basic properties of PLZT

Samples	Dielectric constant	tg / %	Piezoelectric constant d_{33}
After reduction	1700	2.2	> 2000
Before reduction	1900	1.9	350

从表中可以发现,经过还原后,试样的相对介电常数有所减小,介质损耗率有一定程度的提高。其介电常数的下降主要是因为含有一定厚度的半导化还原层,而介质损耗率的升高主要是由于内应力的存在,提高了内部势能。此外,压电系数大大增加主要是由于试样还原后的等效弹性系数远远小于还原前的刚度系数 c_{33} , 于是在低频变力的作用下,压电层 (未还原层) 产生巨大的应变,根据正压电效应,感应生成的电荷量与之成正比。超大的感生电荷量导致了试样超大的表观压电系数。但实际上它是材料横向压电效应和纵向压电效应共同作用的结果。

2.1 还原层相结构

还原样品还原层的 XRD 谱线如图 3 所示。从中可看出还原层相结构大致有以下相组成: Pb, PbO, ZrO_2 , $ZrTiO_4$ 等,而 PLZT 原始的钙钛矿四方相结构已不再存在,还原分解成了金属铅及其氧化物的复相结构。

2.2 截面 SEM 分析

图 4 是试样横截面的电镜照片,断口清晰地表现出分层结构。不同层的断裂方式也不同,如图 5 所示,压电层 (未还原的 PLZT) 由于晶体结构完整,表现出了典型的沿晶断裂,而还原层由于晶体结构已遭破坏则表现出穿晶的断裂方式。它们之间的过渡层两种断裂方式兼而有之,这对应了还原反应由浅到深的不同阶段。两者的断裂方式不同反映了晶界结合强度的不同,晶界上的 Pb^{2+} 被还原形成金属 $Pb^{[6]}$, 从而对晶界

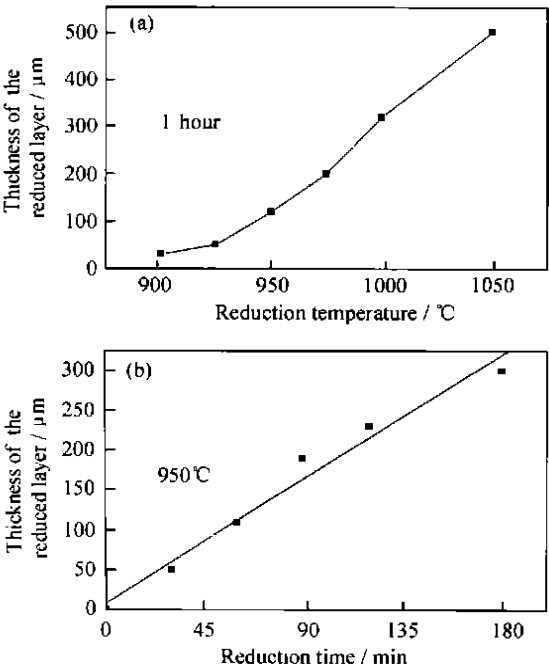


图 2 PLZT 还原层厚度与还原温度 (a) 和时间 (b) 的关系
Fig. 2 Variation of thickness of PLZT reduced layer with reduction temperature (a) and time (b)

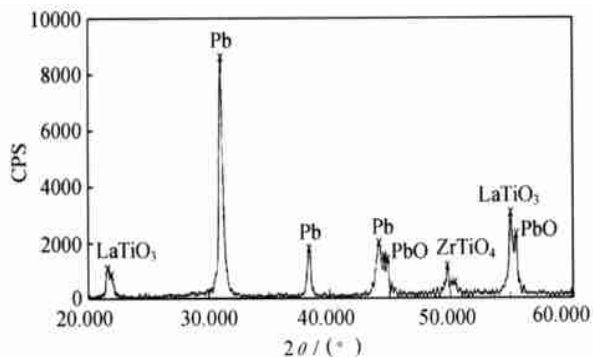


图3 试样还原层 XRD 衍射图谱

Fig. 3 X ray diffraction patterns of the reduced layer

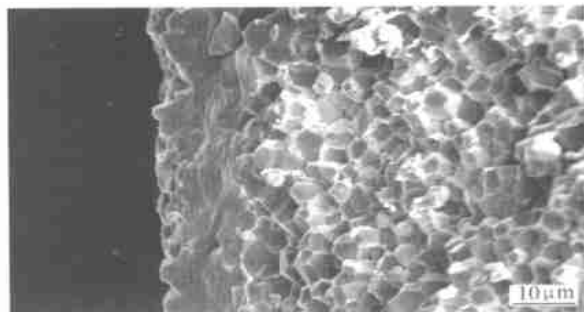


图4 试样分层结构

Fig. 4 The layered structure of the sample

的结合起了增强的作用, 强化的结果导致了从还原层到压电层逐步从穿晶断裂到沿晶断裂的变化趋势。

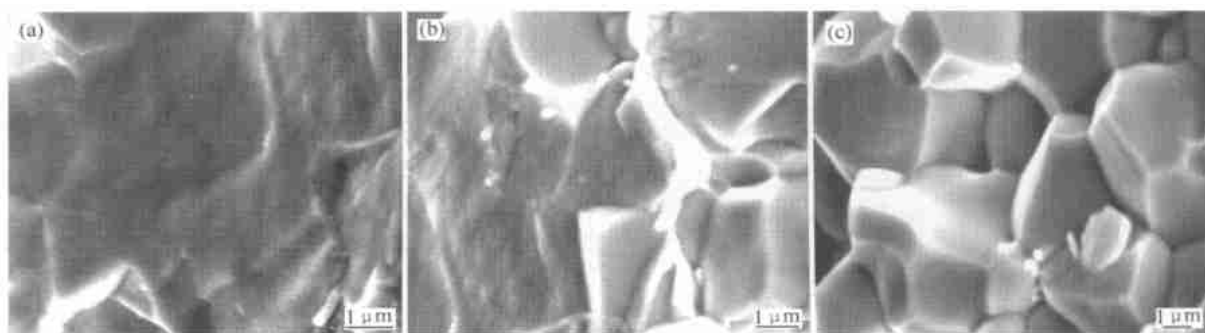


图5 试样各层断裂形貌 (a) 还原层; (b) 过渡层; (c) 未还原层

Fig. 5 Fracture micrograph in different layers of the sample

(a) reduced layer; (b) interface; (c) unreduced layer

3 还原机制分析

陶瓷的还原反应存在表面反应和界面反应两个机制, 开始阶段的反应速率主要由两种反应机制共同作用^[7]。随着反应的进行, 其中的一种占主导作用。如果生成的还原层比较致密, 反应产物难以通过, 则表面反应机制占主导作用, 因此表现出还原层厚度与还原时间的非线性抛物线关系; 但如果还原层比较疏松, 反应产物比较容易通过, 则界面反应机制占了主要作用, 因此表现出还原层厚度与还原时间的线性关系。而PLZT 由于改性处理后加入了大原子半径的离子造成了密度下降, 微观结构相对松散, 因此还原层产生了较多的微孔和沟槽, 如图6所示。这就解释了PLZT 还原层线性增长的实验结果。

图7表述了PLZT 的化学反应机制^[8]。由于石墨是强还原剂, 高温下在PLZT 和石墨界面处会生成CO, CO₂, 反应所需的氧则来自于空气和PLZT。在还原层内, PLZT 首先分解成LaTiO₃, PbO, ZrO₂, ZrTiO₄等氧化物, 然后这些氧化物继续还原。而在还原层和未还原层的界面处, Ti, Zr等B相离子在还原气氛中会形成氧空位并释放出电子^[9], 随时间增

加, 还原层逐渐变厚, 直至整个PLZT 完全还原。表2给出了PLZT 还原后化学元素的含量变化, 从中可发现, 还原层内的Pb和O的原子百分比大大下降, 而Ti和Zr则明显增加, 这与图7给出的还原过程完全一致。

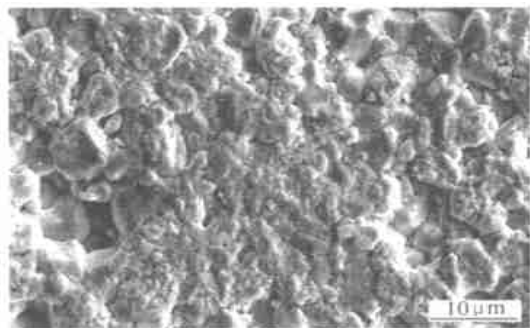


图6 试样还原层表面的SEM照片

Fig. 6 SEM micrograph of the reduced layer

4 结论

(1) PLZT 是一种还原性能较好的压电陶瓷, 还原层厚度与还原时间基本呈线性关系, 理想的还原条

表 2 试样的化学成分 (原子分数/%)

Table 2 Chemical composition of the sample (atomic fraction/%)

Element	O	Pb	Ti	Zr	La
Reduced layer	32.92	24.59	7.42	33.94	1.13
Unreduced layer	48.93	35.38	3.24	12.45	0

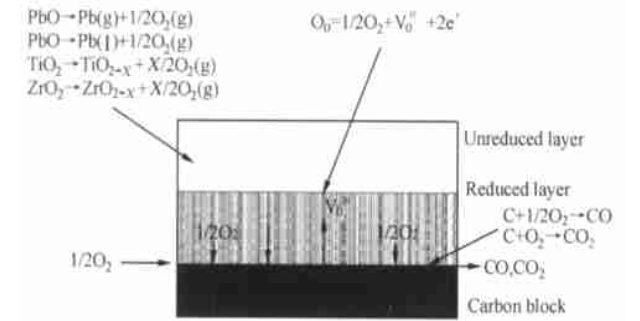


图 7 PLZT 的还原反应过程

Fig. 7 Chemical reaction process of the PLZT sample

件为 950 左右保温 1h。

(2) 试样还原层具有 Pb, PbO, ZrO₂, ZrTiO₄ 等相的复合结构。

(3) 还原样品有明显的分层组织结构, 从还原层到未还原层及中间的过渡层分别代表了还原反应的各个阶段, 各层断裂类型的变化说明还原反应是先晶界后晶粒的顺序。

参考文献

[1] 陶宝祺. 智能材料结构 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1996.

[2] Yutaka Sugawara, et al. Metal-Ceramic Composite Actuators [J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75 (4): 996—998.

[3] A Dogan. Flextensional Moonie and Cymbal Actuators [D]. The Pennsylvania State University, 1995.

[4] G H Haertling. Ferroelectric ceramics: History and technology [J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82 (4): 797—818.

[5] G H Haertling. Rainbows—A new type of ultra-high displacement actuators [J]. Am Ceram Soc Bull, 1994, 73: 96—99.

[6] Catherine Elissalde, L Eric Cross and Clive A Randall. Strutural-Property Relations in a Reduced and Internally Biased Oxide Wafer (RAINBOW) Actuator Material [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 79 (8): 2041—2048.

[7] P Haasen. Physical metallurgy, 3rd ed [M]. New York: Cambridge University Press, 1996.

[8] Qing-Ming Wang, L E Cross. Analysis of high temperature reduction processing of RAINBOW actuator [J]. Mater Chem Phys, 1999, 58: 20—25.

[9] J H Moon, H M Jang. Effects of sintering atmosphere on densification behavior and piezoelectric properties of Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ ceramics [J]. J Am Ceram Soc, 1996, 76 (2): 549—552.

作者简介: 沈星, 男, (1975-), 博士, 讲师, 现主要从事智能材料与结构及功能器件的研究, 联系地址: 南京航空航天大学 (210016)。

(上接第 37 页)

不明显; 同时, 基体晶粒发生了不同程度的长大。由图 4c, d 可见, Al₁₂(Fe, V)₃Si 分布在晶内与晶界处, 而分布在晶界的 Al₁₂(Fe, V)₃Si 可以有效阻止晶粒长大, 600 × 1.5h 退火后晶粒尺寸稍有长大, 尺寸约为 600~700nm, 见图 4d。而图 4c 中, 第二相分布在晶内, 则退火后晶粒明显大于前者。经过 600 × 1.5h 退火后板材组织的另外一个特征是出现了大量的位错 (文献 [3] 也有相似的发现), 见图 4e, 第二相颗粒在退火过程中对位错的钉扎作用, 是其阻止晶粒长大的机理之一。

- 3 结论
- (1) 基体晶界处的纳米尺寸球状第二相 Al₁₂(Fe, V)₃Si 在高温下稳定性好, 可以有效阻止基体晶粒长大, 使材料具有优异的耐热性能。

(2) 轧制态中的较大尺寸 Al₁₂(Fe, V)₃Si 在高温下更容易转变为针状相, 从而使材料性能下降。

(3) 多层喷射沉积技术制备的 8009 耐热铝合金高温稳定性可与 PFC 工艺制备的材料相当。

参考文献

[1] S Hariprasad, et al. Microstructure and mechanical properties of dispersion-strengthened high-temperature Al-8.5Fe-1.3V-1.7Si alloys produced by atomized melt deposition process [J]. Metall Trans, 1993, 24A (4): 865—875.

[2] J C Lee, S Lee, D Y Lee, and N J Kim. Metall Trans A, 1991, 22A (4): 853.

[3] R E Franck and J A Hawk. Effect of very high temperatures on the mechanical properties of Al-Fe-V-Si [J]. Scri Metall, 1989, 23: 113—118.

[4] S Mitra. Elevated temperature mechanical properties of a rapidly solidified Al-Fe-V-Si [J]. Scri Metall, 1992, 27: 521—526.

[5] F Carreno, M T Perez-Prado, G Gonzalez-Doncel. Material Scripta Mater, 1998, 38 (9): 1127—1433.

[6] 黄培云, 陈振华, 等. 粉末冶金基础理论与新技术 [M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1995.

[7] E Bouchaud, L Kubin, and H Octor. Ductility and dynamic strain aging in rapidly solidified aluminium alloys [J]. Metall Trans, 1991, 22A (3): 1021—1027.

[8] 田荣璋. 铝合金及其加工手册 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2000. 328—332.

收稿日期: 2003-07-25; 修订日期: 2003-11-20

作者简介: 詹美燕 (1973-), 女, 博士, 研究方向: 喷射沉积材料的后续塑性加工工艺及理论研究, 联系地址: 湖南大学材料学院 (410082)。