

等离子喷涂 PZT 涂层的制备与性能分析 *

石伟丽^{1,2}, 邢志国^{2,3}, 王海斗², 李国禄¹, 顾林松^{1,2}

(1. 河北工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300130; 2. 装甲兵工程学院 再制造技术重点实验室, 北京 100072; 3. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 用等离子喷涂方法在 45 号钢基体表面制备了锆钛酸铅(PZT)陶瓷涂层,并用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、透射电镜(TEM)、纳米压痕测量仪和 d_{33} 准静态测量仪等检测手段对涂层的微观形貌、成分、纳米硬度、弹性模量和压电常数等各项性能进行分析,并测量涂层的介电温谱。结果表明:等离子喷涂制备的 PZT 陶瓷涂层具有典型的层状结构,结构致密,孔隙率为 1.96%;纳米硬度和弹性模量平均值分别为 5.881 GPa 和 113.413 GPa;压电常数达到了 74 pC/N,并且由介电常数与温度关系图可推知 PZT 的居里温度约为 370 °C。制备的 PZT 涂层性能良好,使其在实际工况中的使用成为可能。

关键词: 锆钛酸铅; 等离子; 涂层

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9289(2014)04-0019-06

Preparation and Performance of PZT Coatings Sprayed by Plasma Spraying

SHI Wei-li^{1,2}, XING Zhi-guo^{2,3}, WANG Hai-dou², LI Guo-lu¹, GU Lin-song^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130; 2. Science and Technology on Remanufacturing Laboratory, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 3. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract: PZT piezoelectric ceramic coatings were prepared by plasma spraying on 45 steel substrate, then the microstructure morphology, phase composition and mechanical properties of the coatings were analyzed by scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscope (TEM), nano-indentation tester and Belincourt-type quasi-static d_{33} meter. The results show that PZT ceramic coatings by plasma spraying preparation have a typical lamellar structure, dense structure and low porosity; the surface of the PZT coatings were smooth, and characteristics of porosity is 1.96%. The average nano-hardness and modulus of elasticity were 5.881 GPa and 113.413 GPa, respectively. The piezoelectric constant reaches 74 pC/N. Through dielectric constant and temperature diagram, the Curie temperature of PZT can be inferred to be about 370 °C. The performance of the PZT coatings is good, so that the good effect can be acquired in actually working condition.

Key words: PZT; plasma spraying; coating

0 引 言

锆钛酸铅(PZT)是一种压电陶瓷材料,因其具有良好的压电、介电和光电效应等一系列优良性能而广泛应用于压电示波器、转换器等设备

中^[1-3],是日常生活及工业中重要的信息功能材料^[4-5]。陶瓷的制备工艺影响着材料的微观结构和性能,因此为了获得性能优良的 PZT 压电陶瓷,人们研究了很多种合成方法,如液相烧结法^[6]、溶胶凝胶法、共沉淀法、水热合成法和高温

收稿日期: 2014-04-22; **修回日期:** 2014-06-23; **基金项目:** *北京市自然科学基金(3142019); 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2011CB013405); 清华大学摩擦学国家重点实验室开放基金(SKLTkf13A01)

作者简介: 石伟丽(1988-),女(汉),天津人,硕士生; **研究方向:** 压电陶瓷

网络出版日期: 2014-07-02 16:39; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140702.1639.004.html>

引文格式: 石伟丽,邢志国,王海斗,等. 等离子喷涂 PZT 涂层的制备与性能分析 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(4): 19-24.

研磨法等。用等离子或者超音速等离子^[7]喷涂的手段制备涂层是制备 PZT 压电陶瓷器件的新方法,具有广阔的应用前景。

等离子喷涂是将压电陶瓷粉末送入等离子射流并在其中加热、加速,喷射在不同基体上形成涂层的一种热喷涂方法。由于等离子喷涂射流焰心温度很高,能熔化很多难熔材料,因而特别适合陶瓷涂层的制备。等离子喷涂在不同基体上制造出的附着涂层厚度能达到毫米级以下^[8],这种优势能使压电陶瓷涂层应用在许多对零件或设备厚度有特殊要求的领域,没有了粘贴环节避免了形状不符合要求的困扰,从而提高了压电陶瓷的可靠性^[9-11]。张春明、黎向峰及左敦稳^[12-14]20 世纪末开始了关于压电陶瓷喷涂技术的基础性研究,提出压电陶瓷涂层制作过程中孔隙率高、成分易挥发等常见的缺陷问题可通过优化工艺参数来解决。随后制备了性能相对优良的等离子 PZT 压电陶瓷涂层,并通过工艺优化和改进,试图提高制得的陶瓷各方面性能;W. Haessler^[15]研究了等离子喷涂制备的 PZT 涂层的结构和压电性能,结果表明喷涂后的热处理和极化工艺对涂层的最终压电性能起着重要作用。鉴于先前所作研究制备的压电陶瓷涂层还处于基础研究阶段,孔隙率等缺陷对涂层的性能影响明显,压电常数数值较低。

文中利用等离子喷涂技术采用多次试验优化后的工艺参数制备了孔隙率低、性能优异的 PZT 压电陶瓷涂层,并对制备的涂层进行结构成分及各项性能的分析,研究结果对于以后制备结构更加致密、压电性能和电学性能优良的 PZT 涂层起到指导作用。

1 材料和方法

1.1 涂层的制备

试验选用高效 GTV F6 等离子喷涂设备,基体选用调制 45 号钢,将试样加工成 40 mm×20 mm×3 mm 的长方体试样片,用丙酮清洗试样表面油污后对试样进行喷砂处理,最终目的是使试样表面具有一定的粗糙度,从而增强涂层与基体的结合强度。喷涂方法参照文献^[10],选用正交优化设计,最后确定最佳喷涂参数为:主气氩气 38 m³/h, H₂ 10 m³/h,送粉量 30 g/min,喷涂距离 90 mm,喷涂电流 410 A,喷涂电压 120 V,最

终制备的涂层厚度为 200 μm。

1.2 涂层的性能检测

采用 X 射线衍射仪和透射电镜分析粉末和涂层的相结构组成和微观结构;用 Nova NanoSEM450 型扫描电子显微镜观察涂层的表面和断口截面形貌,并用 OLS4000 激光 3D 显微镜进一步观察涂层的三维形貌。利用灰度法测量了涂层的孔隙率;Nano-test600 纳米压痕仪测量纳米硬度以及弹性模量。用 HYJH-3-4 压电极化装置对试样进行极化处理,将极化好的试样放置 24 h 后用 ZJ-4AN 型准静态 d_{33} 测量仪在极化电压 4 kV/mm,极化 20 min 情况下对涂层的信号进行测量。最后利用 TZDM 材料介电温谱仪对已经被银处理的 PZT 涂层样品进行介电常数测试。

2 结果及分析

2.1 涂层的相结构

图 1 是造粒粉末和喷涂涂层的 XRD 图谱。由图可以看出,粉末与制得的涂层 XRD 背底平滑,为典型的 PZT 钙钛矿相结构。粉末峰比涂层峰更尖锐,峰值更大,说明制得的涂层结晶性稍差,晶体尺寸小。但是从图中并未发现其它杂质相,说明所制得的 PZT 粉末和涂层相结构成分吻合,喷涂得到了很好的效果。

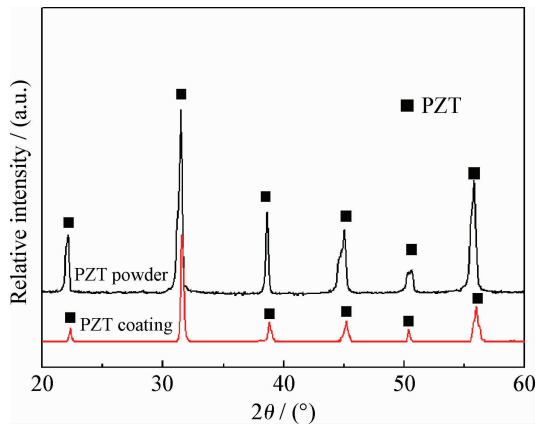


图 1 PZT 粉末和涂层的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the PZT powder and coating

2.2 涂层形貌

图 2 为 PZT 涂层的表面和截面形貌。图 2(a)可知,粒子铺展、沉积相对较好,涂层较均匀,但是有少量未融颗粒和气孔生成。由于喷涂的工

艺参数(喷涂距离、喷涂功率等)能影响涂层的表面质量,而且气孔和部分夹杂是喷涂过程中不可避免的缺陷。所以总体来看,涂层表面沉积相对较好。图 2(b)整体来看 PZT 粉末熔融较好,只

含有少量气孔,通过灰度法测定涂层孔隙率为 1.96%。可以看出等离子喷涂 PZT 涂层为深色和浅色区交替出现的层状结构,EDS 进一步分析图中暗区域(A)和明亮区域(B)成分如表 1 所示。

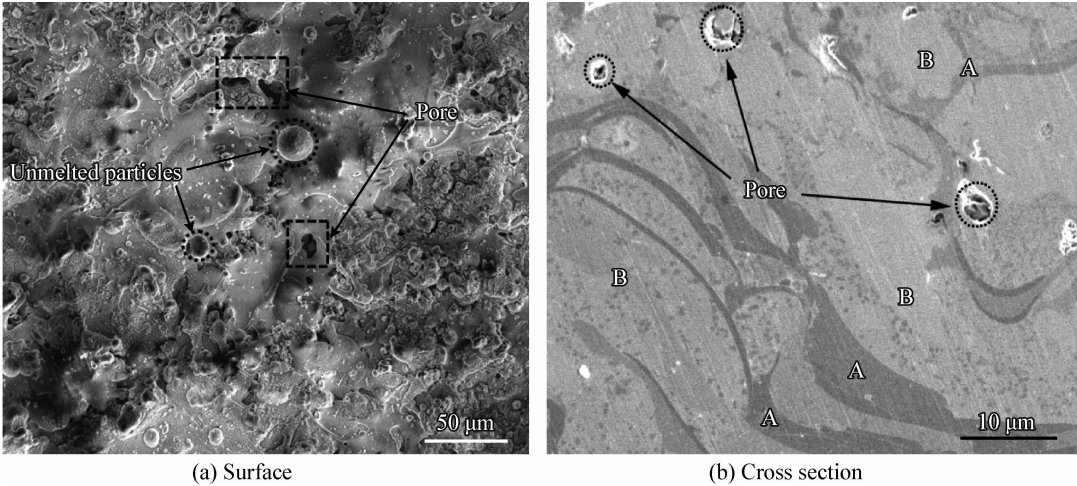


图 2 PZT 涂层表面与截面形貌

Fig. 2 Surface and cross section morphologies of the PZT coating

表 1 PZT 涂层截面能谱分析

Element	Area A		Area B	
	w/%	a/%	w/%	a/%
O	23.42	70.14	17.75	64.01
Ti	9.46	9.03	9.99	8.38
Zr	15.18	8.47	14.84	9.56
Pb	51.94	12.36	57.42	18.05

对比表 1 数据可以看出,Pb 元素的含量在 A 区域中更小,由此得到 A 区铅的挥发量大于 B 区的结论。铅挥发量较大的原因:一是由于 PbO 的熔点较低(888 ℃),易挥发,而等离子喷涂温度很高,肯定会造成铅的部分损失;二是由于热量的不均匀性导致部分区域热量集中,集中的高温导致了铅的挥发,有的地方铅挥发的多,有的地方铅挥发的少,这样就形成了浅色区与深色区交替出现的层状结构。

涂层的表面平整度在一定程度上影响着涂层的外观及使用条件,为了分析涂层的表面平整情况,观察涂层的三维形貌(见图 3)。由图可知,喷涂后的表面整体看来较平整,涂层的最高点和最低点高度相差仅 50 μm 左右,可见喷涂效果相

对理想,得到了比较平整的表面。但是仍能看出涂层具有一定的粗糙度,结合 SEM 图像分析,这是由涂层表面的未熔颗粒造成的。由于喷涂后期没有了喷涂粉末的继续大面积铺展、覆盖、堆积,很多零散的半熔融或者熔融的粉体沉积在涂层表面,之后由于迅速冷却、凝固从而形成了一些凸起物质和未熔颗粒。

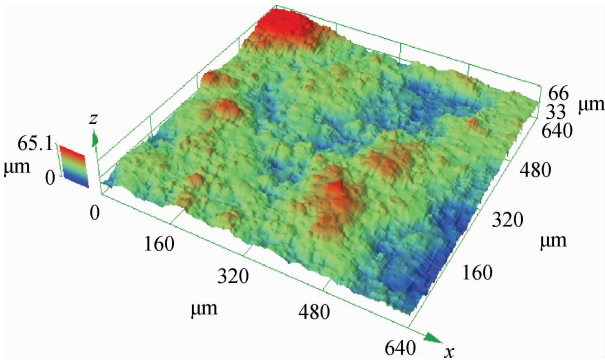


图 3 PZT 涂层三维形貌示意图

Fig. 3 Three-dimensional morphology of the PZT coating

2.3 涂层纳米硬度及弹性模量

图 4 为 PZT 涂层在不同位置的纳米压痕载荷-位移曲线图。比较不同位置的载荷-位移曲线可知:所有的曲线均为非线性,光滑而且不间断,重合度较好,具有很好的重复性,说明涂层内

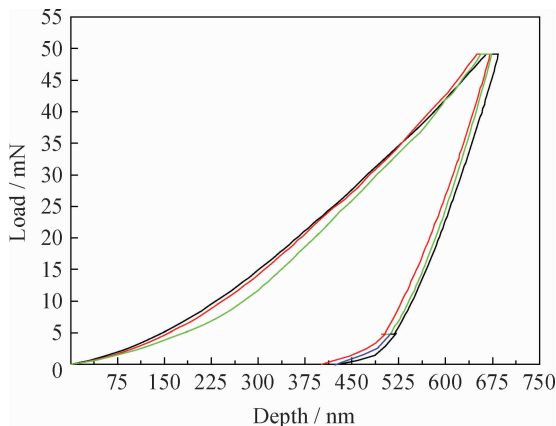


图4 PZT涂层的纳米压痕载荷-位移曲线

Fig. 4 Load-displacement curves of nano indentation test of the PZT coatings

部成分基本一致,组织结构比较均匀。但是曲线也存在一定的差异并未完全重合,这主要是由气孔、夹杂等涂层内部缺陷引起的,在喷涂过程中这些因素是不可避免的,所以载荷-位移曲线中允许曲线具有一定的不重合度。利用纳米硬度计测量3个点的纳米硬度,分别为5.782、6.014和5.848 GPa,根据公式:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_s^2}{E_s} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (1)$$

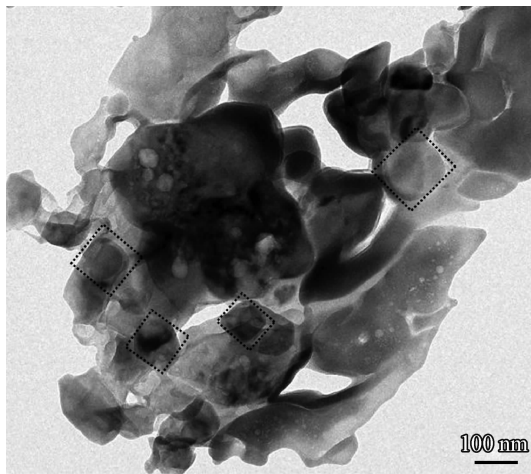
式中, E_r 、 E_i 和 E_s 分别为复合响应模量、压

头材料的弹性模量和被测材料的弹性模量,GPa; ν_i 和 ν_s 分别为压头泊松比和被测材料泊松比。

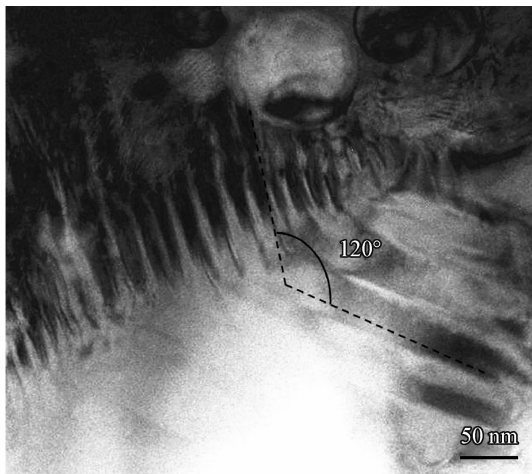
得到材料的弹性模量分别为108.6、113.3和118.4 GPa。最后计算得出材料的平均纳米硬度为5.881 GPa,平均弹性模量为113.4 GPa。

2.4 晶体形貌对压电性能的影响

为了研究压电信号形成机理,对试样进行TEM透射分析。图5为等离子喷涂的PZT压电陶瓷涂层的TEM透射形貌,从图5(a)可以看出,涂层内部晶粒与晶粒相对紧密排列,从晶粒的形状可以看出明显的四方相结构(虚线框内所示),说明PZT涂层的相结构为四方相,与喷涂粉末的相结构一致,进一步验证了XRD的分析。TEM透射图像中还观察到了涂层中自发极化形成的电畴结构,铁电畴是铁电体中偶极子有序排列、自发极化方向一致的区域,具有电畴结构是铁电体的典型特征,一般为条纹状组织,具有固定的取向。电畴的存在有利于电荷的定向移动,从而在晶体内部形成了自由电子流,进而产生了压电信号。图5(b)中为高倍下观察到的PZT涂层中的铁电畴,经测定该电畴为 120° 畴结构。以上结果说明,采用等离子喷涂技术成功制备出了组织致密的四方相PZT压电涂层,且涂层内部有定向排列的电畴。



(a) TEM morphology



(b) Electric domain

图5 PZT压电陶瓷涂层的TEM形貌和电畴

Fig. 5 TEM morphologies and electric domain of the PZT coating

2.5 涂层的压电常数

图6是测量不同温度条件下得到的压电常数 d_{33} 随温度的变化规律。

由图可知,随着温度的升高, d_{33} 在初始阶段增加较快,当温度达到 135°C 后, d_{33} 基本保持不变。这是因为温度较低时,随着温度升高,电畴

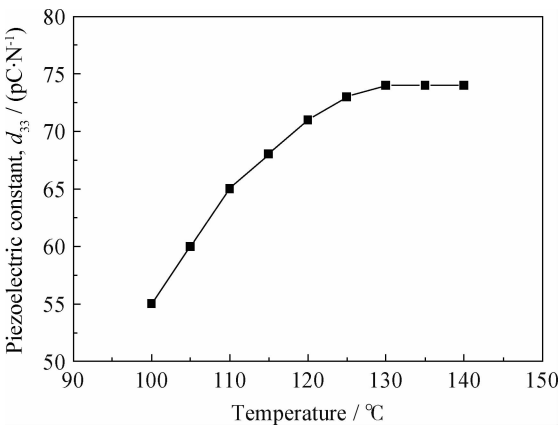


图 6 压电常数 d_{33} 随温度的变化

Fig. 6 Piezoelectric constant d_{33} varies with the temperature

的活性提高,电畴翻转的内应力减小,即所受阻力减小,电畴容易定向排列,所以极化较容易;当温度达到 135 °C,绝大部分电畴翻转进行基本结束,达到饱和,极化不容易再进行,所以 d_{33} 的值也就基本保持不变。最后 d_{33} 值能达到 74 pC/N。

2.6 涂层的介电性能

材料的介电常数反映的是在电场作用下离子位移的难易,随温度的升高压电材料将发生由铁电相向顺电相转变,通过测试其随温度的变化曲线,可以估计材料的居里温度。图 7 为所制备样品的介电常数 ϵ_r 从室温升至 500 °C 时的变化曲线,从测量结果可以看出,等离子喷涂制备的 PZT 涂层的介电常数 ϵ_r 在 300 °C 以前有增大趋势,但增加缓慢;介电损耗 $\tan\delta$ 在该温度范围内基本没有变化,说明制备的 PZT 陶瓷样品在低温下介电性能稳定,有利于提高压电涂层类器件工

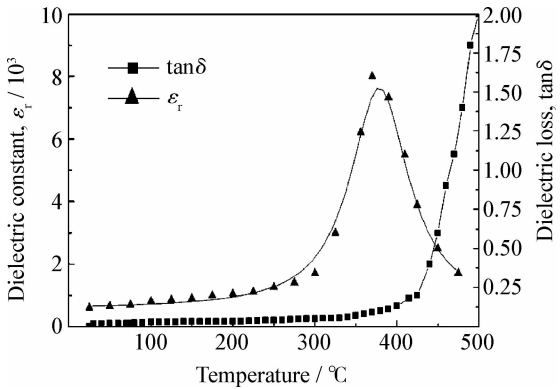


图 7 介电常数和介电损耗随温度的变化

Fig. 7 Dielectric constant and dielectric loss vary with the temperature

作时的稳定性。当温度由 300 °C 继续升高,介电常数则迅速增加,在 370 °C 附近介电系数达到最大值,之后介电系数又迅速降低,可知此处发生了相变,由此可以确定所制备的 PZT 涂层的居里温度 T_c 约为 370 °C。

3 结 论

(1) 利用等离子制备的 PZT 压电陶瓷涂层内部孔隙率较低,由于铅挥发量的不同,涂层颜色深浅交替呈层状分布。

(2) 制备的 PZT 涂层与粉末结构相同,都为四方相结构,为典型的铁电晶体相,并且涂层内有 120°电畴。

(3) 纳米硬度和弹性模量平均值分别为 5.881 GPa 和 113.4 GPa,说明涂层内部组织均匀,使 PZT 涂层在实际工况中应用成为可能。

(4) 压电常数随极化温度的升高而逐渐升高,最高达到 74 pC/N;根据介电常数和介电损耗与温度关系图表能推测制备的 PZT 涂层的居里温度约为 370 °C。

参考文献

[1] Keshri A K, Bakshi S R, Chen Y, et al. Nanomechanical behaviour of plasma sprayed PZT coatings [J]. Surface Engineering, 2009, 25(4): 270-275.

[2] Zhou Dayu, Wang Ruoyu, Kamlah Marc. Determination of reversible and irreversible contributions to the polarization and strain response of soft PZT using the partial unloading method [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2010, 30(12): 2603-15.

[3] Villanueva Tagle M E, Larrea Marín M T, Martín Gavilán O, et al. Determination of metal impurities in advanced lead zirconate titanate ceramics by axial view mode inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Talanta, 2012, 94: 50-57.

[4] Bochenek D, Surowiak Z, Gavrilyachenko S V, et al. Multicomponent ceramic materials on the basis of PZT for the production of piezoelectric resonators [J]. Archives of Acoustics, 2005, 30(1): 87-107.

[5] 盖学周. 压电材料的研究发展方向和现状 [J]. 中国陶瓷, 2008, 44(5): 9-13.

[6] Corke D L, Whatmore R W, Ringgaard E, et al. Liquid-phase sintering of PZT ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 70(10): 708-713.

[7] 李国禄, 王韶云, 王海斗, 等. 等离子喷涂 NiCrBSi 涂层解除疲劳过程中残余应力变化规律研究 [J]. 机械工程学报, 2012, 10(48): 23-27.

[8] Ctibor P, Ageorges H, Stengi V, et al. Structure and

properties of plasma sprayed BaTiO₃ coatings: spray parameters versus structure and photocatalytic activity [J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2561-7.

[9] Mesrati N, Saif Q, Treheux D, et al. Characterization of thermal fatigue damage of thermal barrier produced by atmospheric plasma spraying [J]. Surface & Coatings Technology, 2004, 187(2/3): 185-193.

[10] 顾林松, 李国禄, 王海斗, 等. 超音速等离子喷涂 PZT 涂层及其表征 [J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2013, 18(4): 560-565.

[11] Masud T, Miyaguchi Y, Tanimura M, et al. Development of PZT sputtering method for mass-production [J]. Applied Surface Science, 2001, 169(1): 539-543.

[12] 张春明, 梅胜敏, 左敦稳, 等. 压电陶瓷等离子喷涂技术

与应用基础研究 [J]. 中国机械工程, 1998, 9(3): 57-59.

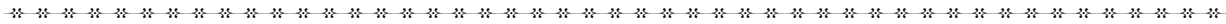
[13] 张春明, 黎向峰, 左敦稳, 等. 等离子喷涂压电陶瓷涂层的基础研究 [J]. 航空制造技术, 1999(4): 25-27.

[14] 左敦稳, 张春明, 王珉. 等离子喷涂 PZT 涂层压电性能的实验研究 [J]. 中国机械工程, 2000, 11(4): 435-438.

[15] Haessler W, Thielsch R, Mattern N. Structure and electrical properties of PZT thick films produced by plasma spraying [J]. Materials Letters, 1995, 24(6): 387-391.

作者地址: 北京市丰台区杜家坎 21 号 100072
装甲兵工程学院再制造技术重点实验室
Tel: (010) 6671 8475 (王海斗)
E-mail: wanghaidou@aliyun.com

(责任编辑: 常青)



• 本刊理事长单位介绍 •

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心

国家绿色镀膜技术与装备工程技术研究中心于 2007 年 11 月 16 日经科技部批准依托兰州交通大学和兰州大成科技股份有限公司组建,是我国镀膜行业第一个也是唯一一个国家工程中心。

中心坚持“自主创造核心技术,引领行业技术进步”的创新理念,提出了“绿色镀膜”、“绿色镀膜新材料”、“绿色镀膜新能源(聚光太阳能)”等新技术理念,以绿色镀膜技术、绿色镀膜新材料、绿色镀膜新能源的自主创新为主要研究方向,以绿色镀膜关键技术创新为核心,不断拓展绿色镀膜工艺技术应用新领域,集中攻关绿色制造、清洁生产关键共性基础技术和系统集成问题,形成一批具有自主知识产权的绿色镀膜工艺技术和成套装备,实现了“出一流人才、创一流技术、造一流装备”的创新目标,形成了“以关键技术创新支撑工程技术研发,以工程技术研发促进成果产业化,以成果产业化收益再支持关键技术创新”的独具特色的技术创新体系。

中心研发了 8 类 20 种型号的产品并全部实现了产业化推广;获得 1 项国家科技进步二等奖、4 项甘肃省科技进步一等奖,其它省部级科技进步一等奖 1 项、二等奖 5 项;申请专利 40 件,其中发明专利 23 件;获得授权专利 29 件,其中发明专利 15 件;获得 11 项软件著作权;获得 5 项国家重点新产品和 14 项软件产品;制定并实施了 8 项国内首部企业技术标准。

中心聚集了一批优秀创新人才,形成了一支专业结构、年龄结构、学历结构合理,多学科交叉,具有可持续创新能力的创新团队,被信息产业部评为“全国信息产业科技创新先进集体”,2009 年被中央四部委联合授予“全国专业技术人才先进集体”荣誉称号。

中心已成为技术先进、特色鲜明的绿色镀膜技术研究开发和技术创新基地、工程技术咨询与信息中心、绿色镀膜装备产业化示范基地、绿色镀膜技术检验与测试基地。