

压电陶瓷电疲劳研究进展

刘海峰 田 蔚 谢 军

(北京航空航天大学材料科学与工程系 北京 100083)

文 摘 电疲劳是压电陶瓷材料应用于各类驱动器的主要障碍,也是目前国内外研究的热点。本文从电疲劳现象、电疲劳机理、影响因素等三个方面简要综述了近年来在压电陶瓷电疲劳研究方面的进展。

关键词 压电陶瓷,电疲劳,驱动器,机理

Research Progress on the Electrical Fatigue of Piezoelectric Ceramics

Liu Haifeng Tian Shi Xie Jun

(Dept. of Materials Sci. & Eng. Beijing Uni. of Aero. & Astro. Beijing 100083)

Abstract Electrical fatigue is a main obstacle of piezoelectric ceramics applied in various actuators, and it is a research focus at home and abroad. In this paper, research progress on the electrical fatigue of piezoelectric ceramics in recent years is reviewed briefly for electrical fatigue phenomena, electrical fatigue mechanism and effects on electrical fatigue.

Key words Piezoelectric ceramics, Electrical fatigue, Actuators, Mechanism

1 引言

压电陶瓷具有很强的机电耦合效应及对外电场响应迅速等特点,因此非常适合用来制作智能结构中的各类驱动器元件,以达到精密定位、减震和噪音控制等目的^[1,2],另外压电陶瓷驱动器也有望成为新一代空空导弹、卫星的扫描元件。压电陶瓷驱动器往往要求在大应变和循环交变电场下工作,而压电陶瓷易出现电疲劳,电性能下降,影响驱动器正常工作。以往的研究证明,压电陶瓷的电疲劳是不可避免的,而且成为压电陶瓷驱动器应用的主要障碍,也是驱动器可靠性和耐久性设计的首要考虑因素^[1,3]。随着压电陶瓷驱动器在民用和军事高科技领域日益广泛的应用,压电陶瓷电疲劳正成为目前国内外研究的热点。本文从压电陶瓷电疲劳现象、

电疲劳机理、影响因素等三个方面综述了近年来国内外在压电陶瓷电疲劳研究方面取得的进展。

2 压电陶瓷电疲劳

压电陶瓷的电疲劳是指在交变电场循环作用下,压电陶瓷电性能下降,表现在电滞回线上则是剩余极化强度 P_r 和饱和极化强度 P_s 下降,通常伴随矫顽电场 E_c 的增大^[4,5]。McQuarries^[6]报道了 BaTiO₃ 陶瓷在 60 Hz 交变电场作用下,经几周后,其电滞回线从矩形变成螺旋桨叶形, P_r 和 P_s 都有明显降低。Merz 和 Anderson^[7]在单晶 BaTiO₃ 中也观察到类似的现象。

压电陶瓷在大交变电场循环作用下,其内部畴壁运动,引起大位移,同时材料内部结构、电场和机械应力分布等发生改变,影响压电陶瓷电性能。

收稿日期:2000-03-23

刘海峰,1977年出生,硕士,主要从事压电陶瓷驱动器及压电陶瓷电疲劳研究工作

宇航材料工艺 2000年 第6期

— 1 —

Takenobu SAKAI^[8]发现 PZT 陶瓷在 10^8 次循环后,机电耦合系数 k_p 从初始约 0.65 下降至 0.5,但是相对介电常数 $\frac{T}{33}/0$ 变化不大。A. Levstik^[9]报道 PLZT 陶瓷在 2×10^4 次循环后, P_r 、复介电常数 ϵ_{33} 、复压电常数 d_{33} 及机电耦合系数 k_{31} 开始下降, E_c 只有少许变化;而复弹性柔顺系数 s_{11} 、电致伸缩系数 Q_{12} 、电品质因数 Q_e 、机械品质因数 Q_m 和机电品质因数 Q_{me} 与循环次数无关。实验观察还表明,在电疲劳试样中,常有分散的微裂纹存在^[1,8]。

3 压电陶瓷电疲劳机理

对于压电陶瓷电疲劳现象的研究已有 40 多年的历史,研究者陆续提出了一些电疲劳机理,但还没有确切统一的认识,目前较为接受的主要有畴夹持模型^[10,11]、电极连接^[5,12]和内应力集中^[1,13,14]。

Pan 等认为陶瓷体内空间电荷和缺陷在外电场作用下重新分布,组成与外电场方向相反的空间电场,由于极化电场反转比空间电场快,因此在反转过程中,空间电场总是落后于极化电场,导致一部分畴被夹持,并且在多次循环中积累,造成电疲劳。Q. Y. Jiang 等也提出,陶瓷体内的气孔和晶界易俘获空间电荷,在高交变电场下,空间电荷被注入晶粒和晶界,与畴壁和畴中缺陷作用,使畴重新取向至更稳定状态,即最小能量畴态,极化强度减小。畴夹持模型还认为,电疲劳试样在铁电—顺电相变温度以上加热一段时间后,空间电荷或缺陷对畴的夹持会被消除,电滞回线可部分或全部(少数情况下)恢复。此现象在多次实验中得到证实^[10,11,15,16]。但是畴夹持模型不能解释不可恢复的那一部分疲劳,因此畴夹持模型不是压电陶瓷电疲劳的唯一机理。

Taylor、Q. Y. Jiang 则将压电陶瓷的电疲劳归结为不合适的电极连接或表面处理造成的表面损伤,而不是陶瓷体内部结构破坏或畴分布的变化。Q. Y. Jiang 等指出电极—陶瓷界面在高交变电场下有可能存在电化学反应、电晕现象和接触损伤效应,使电极—陶瓷界面受损,部分电极失效,造成电极受损区和未受损区电场分布不一致,导致应变不均,诱发微裂纹,使陶瓷电性能恶化和机械破坏。Q. Y. Jiang 等在实验中观察到,PLZT 陶瓷的电疲劳始于电极—陶瓷界面,损伤区与未受损区颜色有差异,微裂纹从电极—陶瓷界面向内部扩展。白辰阳等^[16]在 PMN—PNN—PZ—PT 陶瓷中也发现了类似的现象。

Carl 提出内应力集中是引起压电陶瓷电疲劳的原因。他在电疲劳试样中观察到微裂纹的存在,并认为晶粒间的内应力、热膨胀系数的各向异性或大电场诱发的应力导致微裂纹的产生。Q. Jiang、S. S. Park 等人也认为压电陶瓷内部晶粒交界处、气孔和空位等结构不连续处存在应力集中,引起局部畴反转,产生大的机械应力,诱发微裂纹。Q. Jiang 在 PZT 电疲劳试样中观察到微裂纹绝大部分是沿晶的,并且位于三晶粒交界处。S. S. Park 用莫尔干涉仪在压电陶瓷内一个模拟孔周围测量到大的应力/应变集中。

以上三种电疲劳机理都能很好地解释各自的实验结果,但是综合以往的研究,在实际中,压电陶瓷电疲劳往往不是单一机理起作用的结果,而是多种机理共同存在和共同作用引起,在不同的条件下,起主导作用的机理亦有所不同^[11,16]。

4 压电陶瓷电疲劳影响因素

对于影响压电陶瓷电疲劳的因素,国内外多有研究,但是也得出不少相互矛盾的结论,综合以往的研究结果,认为以下因素对压电陶瓷的电疲劳有影响。

4.1 电场强度 E

电场强度是影响压电陶瓷电疲劳的关键因素。一般认为,当 $E < E_c$ 时,压电陶瓷电疲劳不明显;而当 $E > E_c$ 时,电疲劳明显,电性能下降很快。测试了 PMN—PZT 压电陶瓷($E_c = 11.0 \text{ kV/cm}$)在不同电场强度下的电疲劳曲线,当 $E = 3.0 \text{ kV/cm}$ 时,试样经 10^9 次循环电性能下降不明显;而当 $E = 16.0 \text{ kV/cm}$ 时,试样的电性能在 10^6 次循环后明显下降^[17]。

近年来的研究表明,电场对陶瓷体内裂纹扩展有显著影响。Cao 和 Evans^[18]用 V 氏压痕技术在压电陶瓷上预制裂纹,并研究了循环电场对微裂纹扩展的影响,发现当 $E = 1.1 E_c$ 时,裂纹持续扩展,随后达到稳定扩展状态;而当 $E < 0.9 E_c$ 时,裂纹仅有少量扩展(约 $50 \mu\text{m}$)。但最近 Ting 等^[19]提出不同观点,认为即使在 $E < E_c$ 下,由于应力集中,裂纹尖端电场仍有可能超过 E_c ,促使裂纹扩展。

4.2 疲劳电源

Merz 和 Anderson^[7]报道正弦波和脉冲波电源对于 BaTiO₃ 单晶的疲劳特性有影响。而 Taylor^[12]则发现当交变电场波形从正弦波变成脉冲波时,Pb(Zr,

Sn, Ti)O₃ 陶瓷的疲劳特性基本没有变化, Stewart 和 Cosentino^[20] 也有类似的结论。我们初步的实验发现, 在低频(50 Hz) 电场作用下, 三角波和正弦波对 PMN—PZT 陶瓷电疲劳影响不大, 而在高频(1 000 Hz) 电场下, 三角波比正弦波更易造成电疲劳^[17]。

4.3 陶瓷成分

Taylor^[12] 研究了 24 种不同成分的掺铋 Pb(Zr, Sn, Ti)O₃ 陶瓷的电疲劳行为, 认为疲劳速率取决于成分。成分对于陶瓷电疲劳的影响见表 1, 从表 1

看出, 不同成分的陶瓷, 其晶体结构不同, 电疲劳特性差异很大。Q. Y. Jiang^[21] 等认为, 与铁电正方相和正交相比, 菱方相在极化反转过程中产生的内应力要小得多, 因而疲劳寿命更长; 而反铁电相在高电场下向铁电相转变时, 仅发生 180° 畴反转, 产生的内应力远小于铁电相中 90° 畴反转产生的内应力, 因此反铁电陶瓷的疲劳寿命也较长。另外表 1 中铁电正交相组成的 PLZT 陶瓷, 极化时发生场致相变, 导致大内应变波动和内应力, 故电疲劳较严重。

表 1 成分对 PLZT 陶瓷电疲劳的影响

Tab. 1 Effects of compositions on electrical fatigue of PLZT ceramics

成分	相类型	疲劳性能
Pb _{0.93} La _{0.07} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.9825} O ₃	铁电菱方相	10 ⁸ 次循环后无疲劳
Pb _{0.92} La _{0.08} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.98} O ₃	铁电正交相 *	10 ⁷ 次循环后出现疲劳
Pb _{0.916} La _{0.084} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.979} O ₃	铁电正交相	10 ⁵ 次循环后出现疲劳
Pb _{0.905} La _{0.095} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.97625} O ₃	反铁电相	10 ⁷ 次循环后出现疲劳
Pb _{0.924} La _{0.076} (Zr _{0.70} Ti _{0.30}) _{0.981} O ₃	铁电正交相	10 ⁵ 次循环后出现疲劳
Pb _{0.93} La _{0.07} (Zr _{0.68} Ti _{0.32}) _{0.9825} O ₃	铁电菱方相	10 ⁸ 次循环后无疲劳
Pb _{0.97} La _{0.02} (Zr _{0.53} Ti _{0.12} Sn _{0.36})O ₆	反铁电相	10 ⁹ 次循环后少许疲劳

* 表示为极化后的相类型, 极化前为立方相。

4.4 温度

温度对于压电陶瓷电疲劳也有显著的影响。表 2 为温度对 PLZT 和 PMN 陶瓷电疲劳的影响^[21]。

从表中可看出, 当 T 高于 T_m (介电常数最大值所对应的温度) 时, 陶瓷处在顺电相, 自发极化和畴消失, 基本上没有疲劳; 而当 T 低于 T_m 时, 电疲劳较明显, 疲劳速率与畴反转的难易有关。值得注意的是, Pb_{0.905}La_{0.095}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.97625}O₃ 组成的 PLZT

陶瓷在低温时的疲劳性能比在室温时要好。White^[22] 的研究表明, 温度对裂纹扩展有显著影响。在交变电场循环作用下, PZT 陶瓷棒由于内耗而温度升高, 当 PZT 棒的温度限制在 80 °C 时, 裂纹几乎不扩展, 当不限制升温后, 棒温度上升很快, 在 100 °C 时突然断裂。另外一组实验则发现, 若 PET 棒温度限制在 200 °C, 则裂纹持续扩展。

表 2 温度对 PLZT 和 PMN 陶瓷电疲劳的影响

Tab. 2 Effects of the temperature on electrical fatigue of PLZT and PMN ceramics

材料	$T_m/$	$T/$	疲劳性能
Pb _{0.93} La _{0.07} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.9825} O ₃ (PLZT 常压烧结)	140	30	10 ⁵ 次循环后出现疲劳
		152	10 ⁷ 次循环后出现疲劳
		167	10 ⁸ 次循环后无疲劳
Pb _{0.905} La _{0.095} (Zr _{0.65} Ti _{0.35}) _{0.97625} O ₃ (热压烧结)	55	- 140	10 ⁷ 次循环后出现疲劳
		25	10 ⁵ 次循环后出现疲劳
		105	10 ⁸ 次循环后无疲劳
PMN	- 15	- 140	10 ⁸ 次循环后有一定疲劳
		25	10 ⁸ 次循环后无疲劳

4.5 微观结构

压电陶瓷在制备过程中存在的气孔和空位等缺陷对电疲劳有影响,气孔或缺陷易俘获空间电荷,提供畴夹持的条件;另一方面易造成应力集中,引起畴重取向或诱发微裂纹,甚至有可能导致局部电击穿。Q. Y. Jiang^[11]报道,低密度 PLZT 陶瓷(相对密度 93%~97%) 在 10^4 次循环后疲劳,而热压高密度 PLZT 陶瓷(相对密度 99%) 经 10^9 次循环仍未疲劳。

4.6 其它因素

影响压电陶瓷电疲劳的因素还很多。文献[7]报道 BaTiO₃ 单晶在真空、N₂、H₂ 或 He 中反转时,电滞回线有所损失,而在 O₂ 或干燥的空气中的交变电场作用下,电滞回线能恢复原来的形状。Stewart 等^[20]则认为环境对电疲劳没有影响。

Fraser^[23]等发现采用 In 代替 Au 或 Ag 作为电极时,PZT 经 10^9 次循环, P_r 仍为初始值的 85%,而采用 Pb、Al、Ca、Ag 等作为电极时很快出现电疲劳。

Q. Y. Jiang 等人^[5]提出表面质量对电疲劳有影响,经过超声波清洗过表面的压电材料的电疲劳寿命是采用传统清洗方法的 1 000 倍。

我们的实验结果发现^[17],振动模式对 PMN—PZT 压电陶瓷的电疲劳影响不大;在相同条件下,大晶粒试样(5 μm)的疲劳寿命要比小晶粒试样(2 μm)的小得多,这与 Q. Y. Jiang 等对热压 PLZT 陶瓷的研究结果相符^[24]。

5 结束语

综上所述,近年来,人们对于压电陶瓷电疲劳机理和影响因素都有了一定的认识,但是仍然存在许多亟待研究和澄清的问题,如目前的研究多集中于常温下的电疲劳,而低温电疲劳较少报道;另外压电陶瓷电疲劳的深层次机理还有待研究。压电陶瓷驱动器可靠性和耐久性要求研究者对压电陶瓷电疲劳的本质有清楚的认识,进而找到解决方案,因此,进一步研究电疲劳机理,寻求抗疲劳的压电材料和改善压电材料电疲劳性能的措施是今后的任务。最近,日本学者^[3]研究了 PZT/Pt 等纳米复合材料,发现 Pt 作为第二相加入后,可大大提高 PZT 压电陶瓷的抗疲劳性能,这为寻求抗疲劳压电材料提供了新的思路;另外,采用热压烧结等工艺制取高密度的压电陶瓷也是提高其电疲劳性能的有效途径。

参考文献

- 1 Jiang Qing, Wang Yongqiang. Residual stresses in polycrystalline ferroelectric ceramics. SPIE, 3 039:156~163
- 2 Sun C T, Jiang L Z. Fatigue behavior of piezoelectric ceramics. SPIE, 3 040:129~136
- 3 Hae Jin Hwang, Kerrichi Tajima, Mutsuo Sando, Motohiro Toriyama. Fatigue behavior of PZT-based nanocomposites with fine platinum particles. J. Am. Ceram. Soc., 1998; 81:3 325~3 328
- 4 Nwenham R E, Ruschau G R. Smart electroceramics. Ceramics Bulletin, 1996; 75:51
- 5 Jiang Qiyue, Cao Wenwu, Cross L E. Electrical fatigue in lead zirconate titanate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1994; 77: 211~215
- 6 McQuarrie M. Time effects in the hysteresis loop of polycrystalline barium titanate. J. Appl. Phys., 1953; 24: 1 334~1 335
- 7 Merz W J, Anderson J R. Ferroelectric storage devices. Bell Lab. Rec., 1955; 33:335~342
- 8 SAKAI Takenobu, ISHIKIRIYAMA Mamoru, Ryuji SHIMAZAKI. Durability of piezoelectric ceramics for an actuator. Jpn. J. Appl. Phys., 1992; 31:3 051~3 054
- 9 Levstik A, Bobnar V, Kutnjak Z, Kosec M. Fatigue and piezoelectric properties of lead lanthanum zirconate titanate ceramics. J. Phys. D:Appl Phys., 1998; 31:2 894~2 897
- 10 Pan Wuyi, Yue Cheng-Feng, Tsoyali Ogus. Fatigue of ferroelectric polarization and the electric field induced strain in lead lanthanum zirconate titanate ceramics. J. Am. Ceram. Soc., 1992; 75:1 534~1 540
- 11 Jiang Q Y, Cross L E. Effects of porosity on electric fatigue behaviour in PLZT and PZT ferroelectric ceramics. J. Mater. Sci., 1993; 4 536~4 543
- 12 Taylor G W. Electric properties of niobium-doped ferroelectric Pb(Zr, Sn, Ti)O₃ ceramics. J. Appl. Phys., 1967; 38: 4 697~4 706
- 13 Carl K. Ferroelectric properties and fatigue effects of modified PbTiO₃ ceramics. Ferroelectrics, 1975; 9:23~32
- 14 Park S S, Carnjan G P, Park S B. Moire interferometer applied to a piezoceramic containing a simulated void. SPIE, 3 040: 120~128
- 15 白辰阳, 桂治轮, 李龙土. PMN—PNN—PZ—PT 四元系铁电陶瓷的电疲劳特性. 功能材料, 1999; 30: 188~189
- 16 白辰阳, 桂治轮, 李龙土. 铁电陶瓷电疲劳机理研究. 功能材料, 1999; 30:515~517

(下转第 56 页)

宇航材料工艺 2000 年 第 6 期

表3 T700G 12K UD T/2510 和 T700G 12K PW F/2510 复合材料的性能

材料*	0 拉伸强度 /MPa	0 拉伸模量 /GPa	0 压缩强度 /MPa	0 压缩模量 /GPa	0 短梁剪切强度 /MPa
T700G 12K UD T/2510	2 200	127	1 470	114	95
T700G 12K PW F/2510	917	56	710	55	59
测试方法	ASTM D3039	ASTM D3171/ D2734	SACMA SRM 1	SACMA SRM 1	ASTM D2344

*T700G 12K UD T/2510 每层厚度 0.15 mm;T700G 12K PW F/2510 每层厚度 0.22 mm。

5 高度重视研究开发工作

为了保证东丽公司的产品处于世界领先地位,公司高度重视碳纤维与复合材料的研究开发工作。通常东丽公司有三本帐:一是在生产的,二是在开发的,三是在研究中的。为了发展先进复合材料,如上所述除了在美国 TACOMA、WASHINGTON 建有东丽复合材料(美国)公司、日本本土的 EHIME 建有东丽爱缓工厂、在中国台湾的台中市建有先进体育复合材料公司、在日本的 SHIGA 建有东丽 SHIGA 工厂外,还设立了多处研究开发中心,配合在美国 TACOMA、WASHINGTON 建立的东丽复合材料(美国)公司,在美国 TACOMA 和 WASHINGTON 同时建立了复合材料研究开发中心 (COMPOSITES DEVELOPMENT CENTER 简称 CDC),目的在于研究开发相应的工艺技术,以促进复合材料的发展。

在美国 TACOMA 和 WASHINGTON 建立的复合材料研究开发中心装备有现代化的先进仪器设备,

重点开展纤维缠绕工艺和其他制造工艺的研究,特别是低成本生产技术和质量保证技术。该中心与用户密切合作,对产品开发的每一阶段都从事研究,一直到产品开发成功,并把技术转让给用户为止。

该中心的多轴数控缠绕机可研制生产长度达 4 m 的缠绕件,进行多筒纤维缠绕,树脂自动分配,质量自动控制等。旋转试验设备可以进行 10^5 r/min 的高速试验。有开展无损检测的超声波检测设备等。TACOMA 复合材料研究开发中心正在研究开发飞轮组件,包括飞轮转子、飞轮外壳等。

参考文献

- 1 TORAYCA Quality Carbon Fiber, Toray Carbon Fibers America, Inc., 2000
- 2 赵稼祥. 日本东丽公司及其碳纤维事业. 高科技纤维与应用, 1998; (2): 16~23
- 3 Structural Composite Materials for General Aviation Markets. Toray Composites (America), Inc., 2000

(上接第 4 页)

- 17 谢军. 北京航空航天大学硕士学位论文, 北京, 1999
- 18 Cao Hengchu, Evans Anthony G. Electric-field-induced fatigue crack growth in piezoelectrics. J. Am. Ceram. Soc., 1994; 77:783~786
- 19 Zhu Ting, Fang Fei, Yang Wei. Fatigue crack growth in ferroelectric ceramics below the coercive field. J. Mater. Sci., 1999; 18:1 025~1 027
- 20 Stewart W C, Cosentino L S. Some optical and electrical switching characteristics of a lead zirconate titanate ferroelectric ceramics. Ferroelectrics, 1970; 1:149~167
- 21 Jiang Q Y, Subbarao E C, Cross L E. Effect of composi-

- tion and temperature on electric fatigue of La-doped lead zirconate titanate ceramics. J. Appl. Phys., 1994; 75:7 433~7 443
- 22 White G S, Raynes A S, Vaudin M D, Freiman S W. Fracture behavior of cyclically loaded PZT. J. Appl. Phys., 1994; 77:2 603~2 608
- 23 Fraser D B, Maldonado J R. Improved aging and switching of lead zirconate-lead titanate ceramics with indium electrodes. J. Appl. Phys., 1970; 41:2 170~2 176
- 24 Jiang Q Y, Subbarao E C, Cross L E. Grain size dependence of electric fatigue behavior of hot pressed PLZT ferroelectric ceramics. Acta metall mater., 1994; 42:3 687~3 694