

文章编号: 1005- 8893 (2006) 03- 0001- 05

Bi 掺杂 PLZT 陶瓷纤维/ 环氧树脂 1- 3 复合材料的制备^{*}

李建玲, 卢爱青, 陆 中, 李 坤

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 选用醋酸铅、醋酸镧、醋酸铋、丙醇锆和钛酸四正丁酯为原料, 以乙二醇甲醚为溶剂, 用溶胶- 凝胶法制备铋和镧掺杂的连续锆钛酸铅纤维。乙酰丙酮作为螯合剂增加醋酸镧的溶解性, 并控制其水解程度。该纤维经热解、烧结成陶瓷纤维, 直径在 25~ 50 μm 范围。用扫描电镜 (SEM) 分析陶瓷纤维截面的形貌, 显微照片表明该陶瓷纤维均匀致密。将烧结后的陶瓷纤维与环氧树脂复合, 制备出陶瓷纤维/ 环氧树脂 1- 3 复合材料。压电复合材料片直径为 7. 8 mm, 厚度为 0. 375 mm, 纤维含量为 0. 45, 其压电常数、机电转换常数分别为 454 pC/N、0. 63。

关键词: 压电材料; 陶瓷纤维; 1- 3 复合材料; 溶胶- 凝胶

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Fabrication of Bismuth Doped PLZT Ceramic Fiber/ Polymer 1- 3 Composites

LI Jian- ling, LU Ai- qing, LU Zhong, LI Kun

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Lead acetate, lanthanum acetate, bismuth acetate, zirconium oxide acetate and titanium butoxide were used as precursors, bismuth and lanthanum doped continuous lead zirconate titanate gel fibers were fabricated by the sol- gel method. Some acetic acetone was used as ligand to increase the solubility of the lanthanum acetate. After being pyrogenation and sintered, ceramic fibers were obtained. The diameter of the ceramic fibers is in a range of 25- 50 μm . The morphology and cross- section of the fibers were studied by scanning electronic microscope (SEM). The micrographs show that these ceramic fibers are dense. The PLZT fiber/ epoxy 1- 3 composites were fabricated by filling a ceramic fiber bundle with epoxy resin. For a PLZT fiber/ epoxy 1- 3 composite disk with a diameter of 7. 8 mm, a thickness of 0. 375 mm and ceramic volume fraction of 0. 45, the piezoelectric coefficient d_{33} and electromechanical coefficient k_t are 454 pC/N and 0. 63, respectively.

Key words: piezoelectric composites; ceramic fiber; 1- 3 composites; sol- gel

超声成像和无损探伤在医学和军事领域有着广泛的用途。通常, 超声换能器中所使用的功能材料

* 收稿日期: 2006- 05- 09

作者简介: 李建玲 (1981-), 女, 山东烟台人, 硕士研究生。

为压电陶瓷、压电晶体、磁致伸缩材料和压电高分子。压电陶瓷和压电晶体具有大的能量转换效率,但其脆性使得薄振子(20~50 μm)的机械加工难度加大。其径向振动与厚度振动的相互耦合是超声成像过程中噪声的主要来源;另外,陶瓷与人体的声学阻抗不匹配,换能器的制作相当烦琐。为了克服压电陶瓷材料的不足,人们尝试着把聚合物和陶瓷材料进行复合,期望能够获得一类新型的压电材料。压电陶瓷/高分子 1-3 复合材料结合了陶瓷的压电性和高分子的韧性,不但降低了声学阻抗,也提高了压电振子在厚度方向的能量转换效率,特别适合高频超声换能器的制作^[1~5]。为了提高复合材料的均匀性,要求陶瓷材料有较小的单元尺寸;所以,纤维束填充复合法有较明显的优势。微米级陶瓷纤维的制备方法有:粘介质悬浮纺丝(viscous suspension spinning)^[4]、碳纤维置换(replication)^[5]和溶胶-凝胶(sol-gel)^[2,6]法等。前两种方法制备的陶瓷纤维气孔率高,对压电性能有较大的影响,而溶胶-凝胶法是以均匀的溶胶体直接拉丝,可以制备连续、均匀和直径较小的凝胶纤维。凝胶纤维经热解、烧结后成为陶瓷纤维。纤维的致密性和均匀性好,组分易控制,性能稳定,且纤维间互相粘连少,特别适合复合材料的制备。

本文目的是通过 Bi 掺杂对 PLZT 进行改性,利用螯合增溶的方法改善铋、镧的有机酸盐在有机溶剂中的溶解度低的问题和不同金属离子的同步水解问题,从而制得各组分分布均匀且致密性良好的陶瓷纤维。然后与环氧树脂复合,制备出 1-3 复合材料,并对其电性能进行研究。Bi 的掺杂使得陶瓷的压电性能有较大幅度的提高。

1 实验部分

1.1 凝胶纤维的制备

按照 $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ ($x = 0.065$) 掺入 y (Bi) = 0.3% 配比,将准确称量的 5 水合硝酸铋加入乙酸酐中,搅拌,当 NO_2 气体全部排除后,蒸馏除去副产物和过量乙酸酐;加入已经烘干的醋酸铅和醋酸镧,用适量的乙二醇甲醚和乙酰丙酮混合物(30:1)为溶剂,搅拌下加热至固体全部溶解,冷却至室温。再准确加入钛酸正四丁酯及丙醇锆,回流 1 h。冷却至室温后过滤并收集在茄型烧瓶中。用旋转蒸发器蒸掉部分溶剂至成蜂蜜状。

趁热将凝胶倒入喷丝筒中,密封,安装到纺丝机上,设置温度为 40~80 $^{\circ}\text{C}$,在适当的压力下拉丝,将凝胶纤维绕在纺丝锤上(纺丝机自制)。

1.2 陶瓷纤维的热解和烧结

将水解并在 120 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 h 的干凝胶做热重分析和差热分析。根据热分解曲线(DSC 分析)和热失重分析(TGA)曲线确定热解和烧结条件。热解曲线如图 1,烧结曲线如图 2。

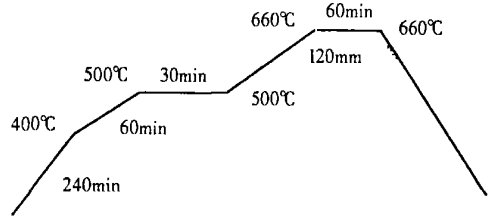


图 1 纤维的热解过程

Fig. 1 Pyrolysis program for gel fibers

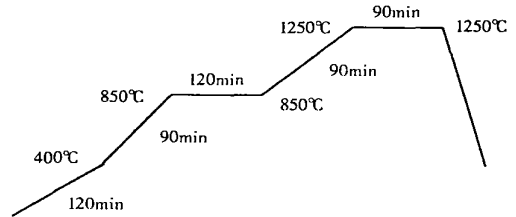


图 2 纤维的烧结过程

Fig. 2 Sintered program for gel fibers

将凝胶纤维做成束状放入瓷舟,在潮湿空气中水解 2 d,再把纤维连同瓷舟一起置于刚玉板上,在瓷舟周围撒适量的碳粉,并用大坩埚将瓷舟盖住,放入马福炉里热解。

将热解后的纤维置于铺有与纤维组分相同陶瓷粉的刚玉板上,用坩埚将纤维盖住,以图 2 所示的升温曲线进行烧结。纤维表面的数码显微照片如图 3 所示,可以看出纤维为规则的圆柱型,纤维的直径为 98 μm ,表面光滑,没有裂纹,致密性好。

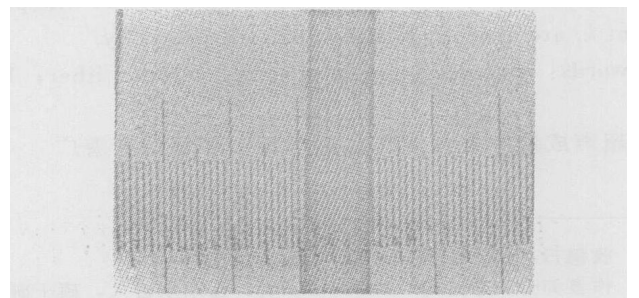


图 3 凝胶纤维的数码显微照片

Fig. 3 Numeral micrograph of gel fiber

1.3 1-3 复合材料的制备

把陶瓷纤维束放到热缩管里, 加热使之收缩将纤维包紧, 然后用真空脱气的环氧树脂灌注, 经 120℃ 固化形成陶瓷纤维/环氧树脂 1-3 复合材料棒。用钻石锯将复合材料棒沿横向切成薄片, 磨光后清洗干净并烘干, 然后镀上银电极。以 3.5 kV/mm 的电压在 80℃ 极化 15 min。老化 2 d 后用 HP4294A (Aglient) 阻抗分析仪测定电学性能、准静态 d_{33} 测量仪 (ZJ-3AN, 中国科学院声学研究所)、SEM (JSM-6360LA) 等对样品性能进行测定。

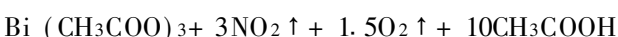
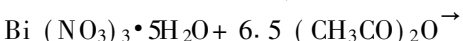
1.4 陶瓷片的制备

按照与上述相同的方法制备另一份溶胶, 在潮湿气氛中水解成凝胶, 并于 120℃ 烘干 12 h; 然后把干胶置于马福炉中, 于 450℃ 热解 1 h, 600℃ 晶化 1 h。将所制备的陶瓷粉体加水研磨 2 h; 烘干后, 将超细粉体压制成直径为 25.0 mm 的圆片样品, 压力为 400 MPa。将样品置于刚玉板上, 用相同组分的陶瓷粉包埋, 用坩埚盖住, 防止铅的挥发; 按照纤维烧结曲线进行烧结。因为烧结过程中陶瓷的收缩和细微形变, 陶瓷片需打磨、清洗并烘干, 然后被银电极。陶瓷样品的极化和测试条件与复合样品相同。

2 结果与讨论

2.1 溶胶原料选择

铋的醇盐在国内很难买到, 且价格较贵。醋酸铋的溶解性好, 但醋酸铋非常容易水解, 这就使实际纯度与分子式不符, 导致称量不准确。三氧化二铋不溶于水和有机溶剂, 它可以与乙酸反应生成乙酸盐, 但反应非常慢。本研究选用高纯硝酸铋为初始原料, 用乙酸酐与其反应生成醋酸铋。反应中硝酸被脱水分解, 并以 NO_2 形式逸出。此种方法同时除去铋盐中的结晶水, 反应方程式如下:



体系中加入适量乙酰丙酮, 以增加 Bi、La 的溶解性; 例如: La^{3+} 有空的 5d 轨道, 所以乙酰丙酮中羰基氧的成对电子进入 La^{3+} 空轨道, 形成螯合物, 这就大大提高了醋酸铋在乙二醇甲醚中的溶解性。另外, 由于 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 La^{3+} 、 Bi^{3+} 等离

子与乙酰丙酮形成配位化合物, 它们的水解特性也发生了改变。一般来说, 离子的水解活性与离子半径、价电子层结构及所带的电荷数有关; 离子的半径越小, 电荷越高, 离子越容易水解。因此, 体系中 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 的水解活性最高, La^{3+} 、 Bi^{3+} 次之, Pb^{2+} 的水解活性最低。对于不同金属离子与同一种配位体形成的配离子来说, 配离子的稳定性也与金属离子半径、价电子层结构及所带的电荷数有关。价态越高形成的配离子越稳定。而配离子越稳定水解活性就越低。因此, 通过形成配位离子, 不同金属离子的水解性能被拉平到相近的水平。从而提高了胶体的水解均匀性。

2.2 凝胶纤维的热重分析及形貌

图 4 为掺 Bi 的 PLZT 纤维的热失重曲线。由图 4 可以看出在凝胶纤维的差热曲线上有 4 个峰, 因此可将纤维的烧结过程可分为 4 个阶段。

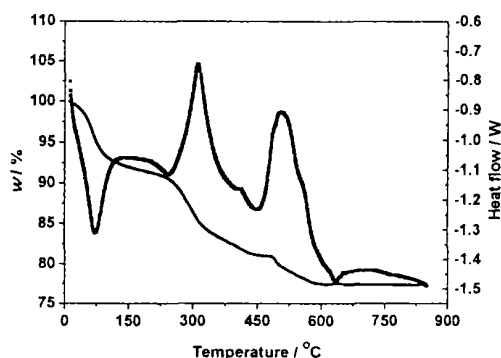


图 4 掺 Bi 的 PLZT 陶瓷纤维的热失重分析图

Fig. 4 The DSC thermogram of the PLZT gel fibre

(1) 温度范围为 80~150℃ 处有 1 个大的吸热峰, 主要是由于溶剂及凝胶中水分的挥发引起的吸热。在此阶段如果升温速度过快, 则挥发速度也随之加快, 这样会导致纤维内部或表面产生大量气泡, 破坏纤维的机械强度和电性能。主要采取以下方法解决这一问题: ①在热解纤维以前使纤维束在空气中放置 1~2 d 使纤维内部的部分有机溶剂挥发, 同时使纤维在潮湿的空气中充分水解, 形成牢固的网状结构。②控制升温速度, 缓慢加热, 使有机溶剂温和地挥发出来。

(2) 第二个阶段为有机组分的分解阶段, 温度大约在 300~350℃。在此阶段连接在凝胶链上的 -OR、-OOCCH₃ 基团在高温条件下分解, 并以 CO_2 、 H_2O 等形式逸出。在此过程中纤维的直径和长度均产生收缩。在纤维内部产生极大的应力, 同时产生的气体产物也会破坏纤维的机械性能。采

取的办法有: ①热解纤维时采用还原气氛。②降低升温速度。

(3) 在 500~ 550 ℃是碳的氧化过程, 有一个较强的放热峰, 在该过程要降低升温速度, 使二氧化碳缓慢逸出。同时, 晶体内部由无序到有序, 有小晶粒生成。在该过程质量的减少主要是碳的损失, 小晶粒到较大、较完整晶粒的转变过程。

(4) 当温度再高, 650~ 850 ℃, 质量没有变化, 只有少量的放热峰, 这是晶粒完善的过程, 晶粒由小逐渐长大, 使内部能量变小, 但释放出热量。此过程温度以 850 ℃左右为宜。如果温度过高, 则有可能形成液相物质, 使纤维变软而塌陷变形。如果温度太低则晶化速度太慢。此过程也应该匀速升温, 以保证纤维结晶过程充分完成。增加纤维强度, 提高纤维电性能。

图 5 是烧结纤维的扫描电镜照片, 从图可以看出纤维的晶粒比较均匀, 无裂纹和气孔, 纤维比较致密。图 6 是掺 Bi 的 PLZT/ 环氧树脂的 1- 3 压电复合片的 SEM 照片, 从图可以看出纤维呈柱状。

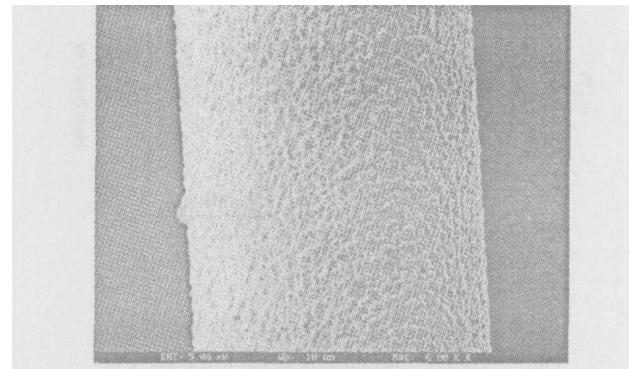


图 5 烧结过的纤维扫描电镜

Fig. 5 SEM micrograph of sintered ceramic

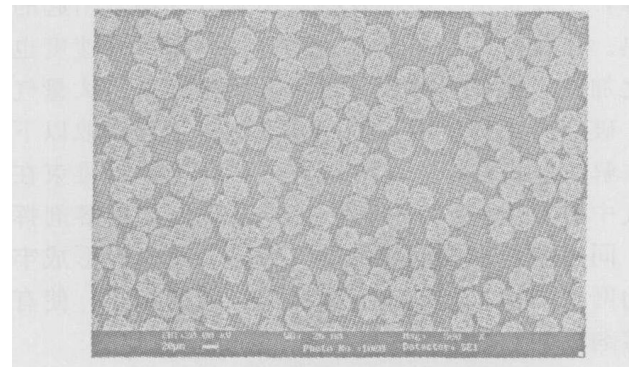


图 6 1- 3 复合材料横截面的扫描电镜照片

Fig 6 SEM micrograph of 1- 3 composite's cross section

2. 3 复合材料与陶瓷圆片的电学性能比较

合材料样品与陶瓷片的阻抗和相角随频率的变化曲线。陶瓷片的直径为 21. 5 mm, 厚度为 1. 05 mm, 径向振动峰很强, 后续的一系列高次谐振也很明显; 其厚度振动频率为 2 MHz, 有很多杂峰。这些杂峰产生的原因有: ①陶瓷片的厚度不均匀, 在不同的频率产生共振。②陶瓷片的直径/ 厚度的值比较小, 加之径向振动比较强, 与厚度振动产生了耦合。与陶瓷片相比, 1- 3 复合材料的直径为 7. 8 mm, 厚度为 0. 375 mm, 径向振动很弱, 厚度方向伸缩谐振频率为 4. 4 MHz, 其振动峰也相对干净, 没有杂峰。这是由于复合材料中每个陶瓷棒的长度谐振频率远大于径向收缩谐振, 两种谐振耦合的机会很小, 所以厚度方向的振动几乎不受面向振动的的影响。这对于超声传感器类的制作是非常重要的。它不但可以打破对传感器振子的直径与厚度比的限制, 也有利于提高超声传感器的信噪比。

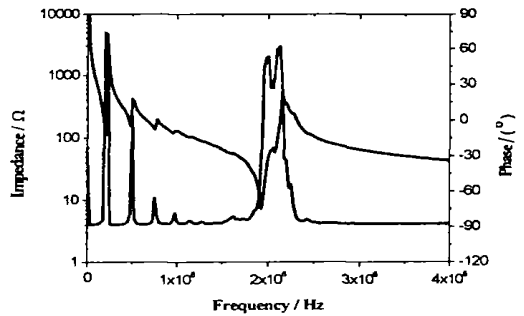


图 7 陶瓷片的阻抗与相角的频谱图

Fig. 7 Thick impedance and phase spectra of ceramic

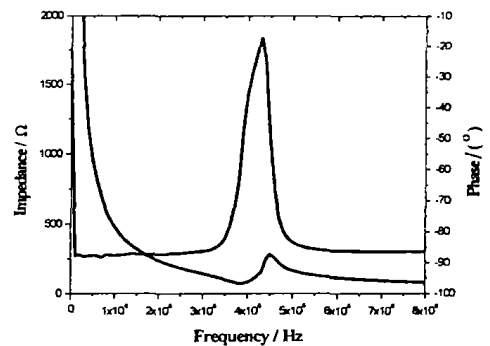


图 8 复合材料的阻抗与相角的频谱

Fig 8 Impedance and phase spectra of 1- 3 composite disk

Q_m 计算公式^[7]: $Q_m = 2\pi f_s L_1 / R_1$

k_t 的计算公式^[8]: $k_t = \frac{\pi f_s \tan \frac{\pi (f_p - f_s)}{2f_p}}{2f_p}$

其中, Q_m : 机械品质因数; k_t : 厚度振动机电耦合系数; L_1 : 动态电感; R_1 : 动态电阻; f_s 、 f_p 分别为厚度振动的谐振和反谐振频率。

陶瓷样品与 1- 3 陶瓷纤维/ 环氧树脂复合材料

的压电性能进行比较如表 1。可以看出复合材料具有相对较小的机械品质因子。这是因为：当 1- 3 型压电陶瓷/ 聚合物复合材料受到外力作用而产生振动时，由于聚合物柔顺性非常大，其本身的振动相对于外力的作用具有滞后性，不能把能量全部传输出去，而储存部分能量。这部分能量最终以热量的形式散发，所以对复合材料来说，材料内部消耗的能量高，因此它的 Q_m 值大幅度下降^[9]。

表 1 陶瓷样品与 1- 3 复合材料压电性能比较

Table 1 The comparison of piezoelectric properties between ceramic and 1- 3 composites

样品	d_{33} (pC/N)	Q_m	k_t	ϵ_r
纯 PLZT 陶瓷片 ^[10]	463	83	0.48	1 451
掺 Bi 陶瓷片	640	71	0.57	2 868
1- 3 复合片	454	7.8	0.63	1 393

铋为软性掺杂，掺入铋后，会降低 Q_m 值，提高介电常数，提高 k_p ，实验数据也表明了这一点。

1- 3 复合样品的机电转换因子为 0.63，此值明显高于体陶瓷的 $k_t=0.57$ 。其可能的原因是^[10]：①在 1- 3 复合材料中，陶瓷为棒状，由于陶瓷纤维与环氧树脂在强度和柔顺常数方面的巨大差异，纤维的振动相对比较自由，材料振动时长度伸缩基本上不受径向的影响，样品的厚度谐振实际上是每个陶瓷棒的长度伸缩谐振的耦合。1- 3 复合材料厚度谐振的机电转换因子 k_t 为每个陶瓷片的长度伸缩谐振机电转换因子 k_{33} 的耦合。在陶瓷圆片中，由于其为均匀的多晶结构，其厚度方向的伸缩必然受到径向形变的严重制约，所以 1- 3 复合样品的厚度谐振机电转换因子大于陶瓷圆片的厚度谐振机电转换因子。②由于纤维很脆，1- 3 复合材料中纤维的长度不完全相等。只要纤维的长度有一点点不等，就会在不同的频率下产生共振，这使得厚度方向的谐振频率和反谐振频率拉开，根据公式计算的 k_t 变大。

3 结 论

①利用螯合增溶原理解决了镧盐、铋盐在有机溶剂中的水解问题和溶解度小的问题。②利用溶胶- 凝胶法制备了直径约 25~ 50 μ m、均匀致密的掺

铋的 PLZT 陶瓷纤维。陶瓷纤维与环氧树脂复合，制备出 1- 3 复合材料。③当纤维含量为 45% 时，掺铋 PLZT 陶瓷纤维/ 环氧树脂 1- 3 复合材料的压电常数 d_{33} 为 454 pC/N。阻抗与相角的频谱图可以看出 1- 3 复合材料的面向振动很弱而厚度振动峰平滑、干净，其机电转换常数为 0.63，这一数值明显高于陶瓷圆片的机电转换常数。

参考文献:

[1] Kevin A Snook, Jian- Zhong Zhao, Carlos H F Alves, et al. Design, Fabrication, and Evaluation of High Frequency, Single- Element Transducers Incorporating Different Materials [J]. 2002 IEEE Transaction on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control, 2002, 49 (2): 169- 176.

[2] Kun Li, Geoffrey Pang, Helen Lai, et al. Mn and Sm Doped Lead Titanate Ceramic Fibers and Fiber/ Epoxy 1- 3 Composites [J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95 (10): 5 691- 5 695.

[3] Sporn D, Watzka W, Pannkoke K, et al. Smart Structures by Integrated Piezoelectric Thin Fibers (I): Preparation, Properties and Integration of Fibers in the System Pb (Zr, Ti) O₃ [J]. Ferroelectrics, 1999, 224: 1- 6.

[4] French J D, Weitz G E, Luke J E, et al. Production of Piezo- electric Fibers for Sensor/ Actuator Application [J]. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, 1996, 2: 867- 870.

[5] Jadidian B, Janas V, Safari A. Development of Fine Scale Piezo- electric Ceramic/ Polymer Composites Via Incorporation of Fine PZT Fibers [J]. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Application of Ferroelectrics, 1996, 1: 31- 34.

[6] Meyer R Jr, Shrout T, Yoshikawa S. Lead Zirconate Fine Fibers Derived from Alkoxide- Based Sol- Gel Technology [J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81: 861- 868.

[7] 李远, 秦自楷, 周志刚. 压电与铁电材料的测量 [M]. 北京: 科学出版社, 1984. 24.

[8] 176- 1987, An American National Standard IEEE Standard on Piezoelectricity [S].

[9] [英] 卡恩 R W, [德] 哈森 P, [美] 克雷默 B J. 材料科学与技术丛书 [M]. 郑庆祺, 译. 北京: 科学出版社, 2002. 56- 70.

[10] 李坤, 李金华, 李锦春, 等. PLZT 陶瓷纤维/ 环氧树脂 1- 3 复合材料的制备和性能研究 [J]. 无机材料学报, 2004, 19 (2): 361- 366.