

多孔 PZT95/5 铁电陶瓷材料研究进展

聂恒昌¹, 王永龄¹, 贺红亮², 王根水¹, 董显林¹

(1. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 中国工程物理研究院 流体物理研究所, 绵阳 621900)

摘 要: 基于铁电材料冲击波去极化效应的高功率脉冲电源在国防和高新技术领域具有重要应用。PZT95/5 铁电陶瓷是目前铁电体高功率脉冲电源应用的理想材料。近年来, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷被发现具有更优异的综合性能而引起广泛关注。本文概述了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在微结构与性能调控、冲击波加载下的响应行为以及抗冲击损伤机制等方面的最新进展。研究发现, 具有合适气孔率和气孔分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷具有优异的抗冲击损伤和耐电击穿性能; 多孔脆性材料中破碎介质的“滑移与转动”变形机制增强了材料的塑性变形, 从而提高了多孔材料的抗冲击损伤性能。最后, 简要介绍了 BNT 基无铅铁电陶瓷以及 PIN-PMN 铁电单晶在高功率脉冲电源方面应用的研究进展, 并对未来研究工作提出展望。

关 键 词: 铁电材料; PZT95/5; 多孔材料; 冲击波; 电机械性能; 综述

中图分类号: TM221 **文献标识码:** A

Recent Progress of Porous PZT95/5 Ferroelectric Ceramics

NIE Heng-Chang¹, WANG Yong-Ling¹, HE Hong-Liang², WANG Gen-Shui¹, DONG Xian-Lin¹

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: Explosive pulsed powers (EPP) based on the shock-compression-induced depolarization effect of ferroelectric or piezoelectric ceramics are found important applications in the area of high pulsed power supplies. A particular lead titanate-lead zirconate (PZT) solid solution with a Zr : Ti ratio of 95 : 5, denoted by PZT95/5, was identified as a promising material for this application. Recently, porous PZT95/5 ferroelectric ceramics are attracting more attention due to their enhanced performance under shock compression. In this article, progress of porous PZT95/5 ferroelectric ceramics in the past decades were reviewed. The dependence of porous microstructures, such as porosity, pore size and morphology, pore distribution on the property were emphasized. Porous PZT95/5 ferroelectric ceramics with specific porous microstructure was found exhibiting superior performance under shock wave compression. Theoretical and experimental results found the mesoscopic mechanism for porous PZT95/5 ferroelectric ceramics to exhibit excellent shock damage resistance. In the final section, new ferroelectric candidates, such as BNT-based ferroelectric ceramics and PIN-PMN single crystal, for EPP application were also reviewed and prospective research work in the future is proposed.

Key words: ferroelectric materials; PZT95/5; porous materials; shock wave; electromechanical properties; review

铁电材料不仅具有自发极化, 而且在一定温度范围内, 自发极化偶极矩能随外加电场的方向而改

变^[1]。在外场(应力、温度、电场等)作用下, 铁电材料极化强度发生改变, 这是铁电材料诸多功能应用

收稿日期: 2017-08-25; 收到修改稿日期: 2017-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(51302292) National Natural Science Foundation of China (51302292)

作者简介: 聂恒昌(1983-), 男, 副研究员. E-mail: sestonenhc@mail.sic.ac.cn

通讯作者: 董显林, 研究员. E-mail: xldong@mail.sic.ac.cn

的物理基础^[2]。例如,在冲击波作用下,极化的铁电陶瓷可以在几微秒的时间内迅速去极化,产生强电流脉冲(低阻抗负载时)或高电压脉冲(高阻抗负载时),从而输出兆瓦级功率的脉冲能量,该技术通常称为“爆电换能”^[3-4]。基于爆电换能技术研制的脉冲高功率电源,具有储能密度高、体积小、重量轻等突出特点,并且全固态封装、稳定性好、环境适应能力强,在高新技术领域具有重要的应用前景^[2-15]。

$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷是一类重要的铁电材料,具有钙钛矿型结构,由 PbZrO_3 和 PbTiO_3 按 95:5 摩尔比固溶而成,简称 PZT95/5 铁电陶瓷^[2,16]。图 1 是 PZT95/5 铁电陶瓷典型的电滞回线。PZT95/5 铁电陶瓷具有较高的剩余极化强度、较低的诱导相变压力和较高的耐击穿强度,伴随着高储能密度、放电速率和能量输出能力,是高功率脉冲电源应用的理想材料。目前基于 PZT95/5 铁电陶瓷的高功率脉冲电源已经在高新技术领域取得了实际应用^[11,14,17]。

在工程应用中,PZT95/5 铁电陶瓷受到高冲击应力和高电场的共同作用,一方面,铁电陶瓷作为一种脆性介质,当冲击应力高于其雨贡纽弹性极限(Hugoniot Elastic Limit, HEL)时,会使铁电陶瓷产生机械损伤甚至发生冲击破碎;另一方面,铁电陶瓷自身的微观缺陷以及冲击损伤诱发的荷电粒子,在高电场的作用下都可能导致介电击穿。因此,在实际工程应用中,致密 PZT 95/5 铁电陶瓷存在功能失效的风险^[18-20]。有报道指出,致密 PZT95/5 铁电陶瓷在低温条件下会发生 100% 的电学失效^[19]。为了解决这一问题,美国 Sandia 国家实验室利用添加造孔剂制备多孔 PZT95/5 铁电陶瓷,可以显著降低其在低温条件下的电击穿概率^[18],并实现工程应用^[17],但多孔 PZT95/5 铁电陶瓷可以提高低温电击穿概率的物理机制尚不清楚。近年来,多孔

PZT95/5 铁电陶瓷的研究与应用引起了广泛关注,本文综述了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的最新研究进展,主要包括微结构调控制备与性能优化、冲击波加载下的响应行为及冲击损伤机制等,并对新型铁电材料在高功率脉冲技术应用方面的研究进行简要介绍,最后对未来研究工作提出了展望。

1 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷微结构与性能调控

根据 IUPAC 分类^[21],多孔材料根据孔径大小大致分为三类:孔径小于 2 nm 的微孔材料,孔径在 2~50 nm 的介孔材料和孔径大于 50 nm 的宏孔材料。这里讨论的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷孔径范围一般在 10~150 μm 之间,为宏孔类多孔材料。另外,作为电子陶瓷,孔隙率过高会造成力学和电学性能的显著降低,因此,多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的孔隙率一般都小于 20%。

多孔陶瓷的制备方法丰富多样,制备方法决定了多孔陶瓷的显微结构和最终性能,多孔陶瓷制备技术的详细介绍可以查阅相关文献综述^[22-24]。采用添加造孔剂(Pore Former Agent)方法制备多孔 PZT95/5 铁电陶瓷,一般通过在陶瓷粉料中添加造孔剂,利用造孔剂在坯体中占据一定的空间,然后经过造孔剂的烧失或溶解而在陶瓷预制体中形成气孔。添加造孔剂制备多孔陶瓷的工艺流程与普通的陶瓷制备工艺流程相似,简单易行。同时可以通过调节造孔剂的添加量以及颗粒的大小、形状及分布来控制气孔的数量(孔隙率)、大小(尺寸)、形状及分布等^[25]。本文将从这几个方面介绍多孔 PZT95/5 铁电陶瓷显微结构的调控制备及其对性能的影响规律。

1.1 不同孔隙率的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷制备及性能

美国 Sandia 国家实验室最早通过添加微晶纤维素(MCC)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为造孔剂制备不同孔隙率的 PZT95/5 多孔陶瓷^[8,18-20,26-27](图 2)。随着孔隙率增加,PZT95/5 陶瓷的体积密度、杨氏模量、屈服应力、压电系数、剩余极化强度、介电常数及去极化电流幅值降低。并且,通过动态实验研究发现相对密度为~90%、具有特定孔结构的多孔陶瓷具有最优的综合性能,而相对密度为~98%热压烧结以及相对密度为~96%常压烧结的致密陶瓷在低温下均发生了 100% 的介电击穿^[18]。

曾涛等^[28-29]通过添加糊精(Dextrin)和 PMMA 制备了不同孔隙率的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷,其显微形貌如图 3 所示。通过力学和电学性能研究,证实了

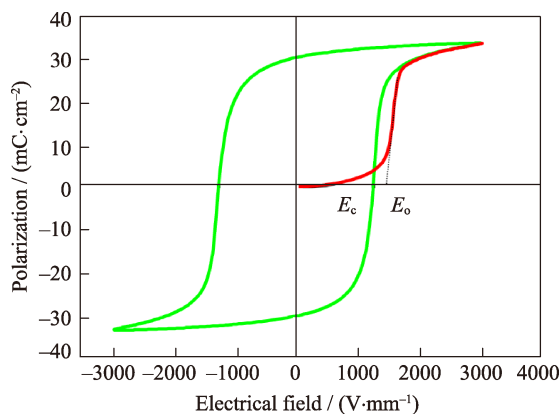


图 1 PZT95/5 铁电陶瓷典型的电滞回线

Fig. 1 Typical hysteresis loops of PZT95/5 ferroelectric ceramics

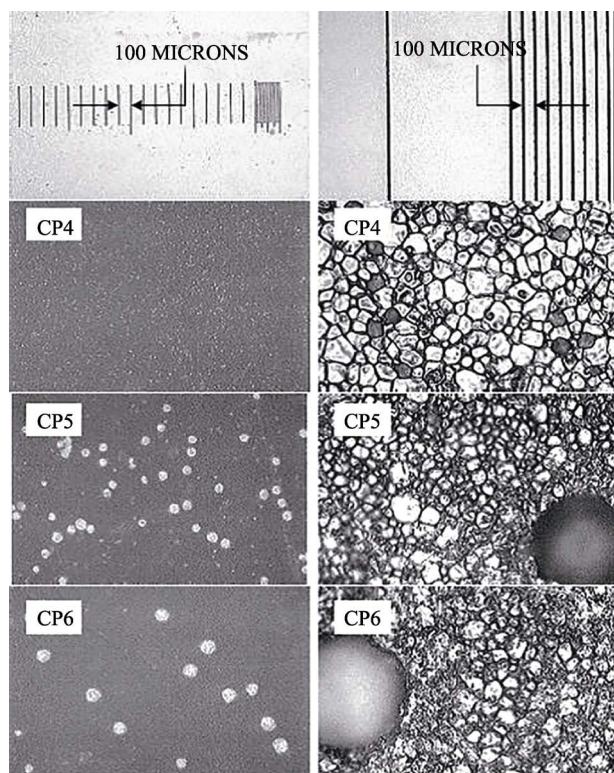


图2 不同孔隙率多孔 PZT95/5 铁电陶瓷表面形貌^[27]

Fig. 2 Microphotography of porous PZT95/5 ferroelectric ceramics with different porosities via PMMA^[27]

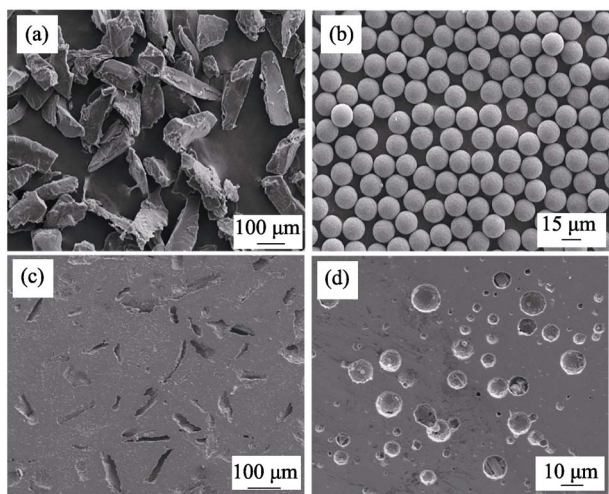


图3 (a)糊精(Dextrin)和(b)聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)及其作为造孔剂及制备的 PZT95/5 铁电陶瓷(c~d)的 SEM 照片^[28-29]

Fig. 3 SEM images of (a) Dextrin, (b) PMMA, (c) PZT 95/5 ceramics with Dextrin as pore formers and (d) PZT 95/5 ceramics with PMMA as pore formers^[28-29]

Storz 等^[8]的研究结果, 同时发现增加孔隙率不仅降低了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的声阻抗, 改善了陶瓷与封装材料的声阻抗匹配, 而且降低了铁电-反铁电相变压力。多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的这些优点对 PZT95/5 铁电陶瓷在铁电体高功率脉冲电源的应用是有利的。

聂恒昌等^[30]通过电性能测试研究了孔隙率对材料性能的影响, 基于实验数据, 建立了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的剩余极化强度和介电常数与孔隙率之间的定量关系:

$$P_r = 36.41 - 64.48p \quad (p < 56\%) \quad (1)$$

$$\epsilon_{33}^* = \epsilon_{33} \left[1 + \frac{2}{p^{1/3}(\epsilon_{33}/\epsilon_0 - 1)K_s^{2/3} + 1} \times \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} - \frac{p^{2/3}}{K_s^{2/3}} \right] \quad (2)$$

公式(1)和(2)的建立为材料性能与显微结构之间的定量调控成为可能, 对于预测和调控材料的性能有着重要的指导意义。根据 Neilson^[5]提出的极化时铁电陶瓷储存的能量密度为 $E = P_r^2 / 2\epsilon_0\epsilon_r$, 其中 P_r 是剩余极化强度, ϵ_0 是真空介电常数, ϵ_r 是相对介电常数。显然剩余极化强度和相对介电常数决定了材料的储能密度。基于此, 可根据实际工程应用中储能密度的要求设计合理的气孔率。

王永刚等^[31-32]研究了单轴压缩下孔隙率对 PZT95/5 铁电陶瓷的力学响应与放电特性的影响。结果显示, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的弹性模量、压缩强度、畴变和相变开始的临界应力随着孔隙率增加呈线性减小的趋势, 而断裂应变、电荷释放速率以及相变临界体积应变与孔隙率关系不明显。而且, 预制的微孔洞没有改善 PZT95/5 铁电陶瓷的韧性, 这与单轴压缩下 PZT95/5 铁电陶瓷轴向劈裂破坏的断裂机理有关。

Setchell 等^[33-35]的冲击波加载实验研究发现, 多孔陶瓷材料 Hugoniot 曲线与材料密度密切相关, 密度越高, 初始极化强度越大, 动态屈服阈值也越大。因此, 去极化电流和动态屈服阈值随着孔隙率的增加而降低。冯宁博等^[36]的冲击加载实验研究还发现, 增加孔隙率会造成脉冲宽度的增加, 这与孔隙率的增加会引起冲击波波速下降有关。Yang 等^[26]系统研究了 $7.11 \sim 7.78 \text{ g/cm}^3$ 密度范围多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在等静压下相变行为, 发现孔隙率显著影响去极化电流幅值和相变压力, 但是对于相变速率以及体积应变无显著影响。这些研究结果表明孔隙率显著影响多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的电学和力学性能。

1.2 不同气孔尺寸和形状的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷制备及性能研究

在 Storz 和 Dungan^[8,18]的研究工作中, 他们通过采用 MCC 和 PMMA 两种造孔剂来获得不同气孔尺寸和形状的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷: MCC 产生针状气孔, 气孔长度大于 $20 \mu\text{m}$, 宽度 $5 \sim 15 \mu\text{m}$; PMMA 形成球形气孔, 直径 $50 \sim 100 \mu\text{m}$ 。通过冲击波加载实验比较研究了气孔形状及尺寸对于材料动态性能的影响, 结果发现气孔形状对冲击波粒子速

度、去极化电流以及耐电击穿性能均无明显影响。

Yang 等^[26]研究了不同类型造孔剂对多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在等静压下的去极化行为的影响。在孔隙率相同的条件下,与针状气孔相比,球形气孔的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷具有更高的体积模量、相变压力(~10%)、去极化电流幅值(~7%)以及更快的相变速率,强去极化电流对于增强脉冲电源高温条件下的电荷输出具有重要意义。具有球形气孔结构的铁电陶瓷的初始相变压力要高于不规则形状孔结构的铁电陶瓷,且不规则形状气孔的铁电陶瓷相变行为更弥散,这两种现象与应力增强效应有关。曾涛等^[28-29]的研究也发现,具有球形孔的多孔 PZT95/5 陶瓷比不规则形状孔的多孔 PZT95/5 陶瓷具有更高的杨氏模量、屈服应力、压电系数、剩余极化强度、介电常数及抗电击穿强度。

聂恒昌等^[37]在更宽孔径范围(1.8~60 μm)研究了造孔剂尺寸对于孔隙率、成孔形状以及性能的影响,如图 4 所示。结果发现,当造孔剂尺寸小于或者相当于晶粒尺寸时,非本征气孔率和本征气孔率(未加造孔剂烧结形成的气孔率)之间有很大的重叠,铁电陶瓷的净气孔率可以近似转换成是非本征气孔率。孔径尺寸大的造孔剂对孔隙率的贡献较大,其净孔隙率约为本征孔隙率和非本征孔隙率之和。当造孔剂的尺寸大于晶粒尺寸时,获得的微孔结构与造孔剂的形状符合得较好;当造孔剂尺寸相当或者小于晶粒尺寸时,微孔形状趋于本征气孔形状。

最近,作者所在课题组利用碳纳米管(CNTs)作为造孔剂,在 PZT95/5 铁电陶瓷的晶粒内部获得了数量较多的微小气孔(晶内微孔),孔径~1 μm ,

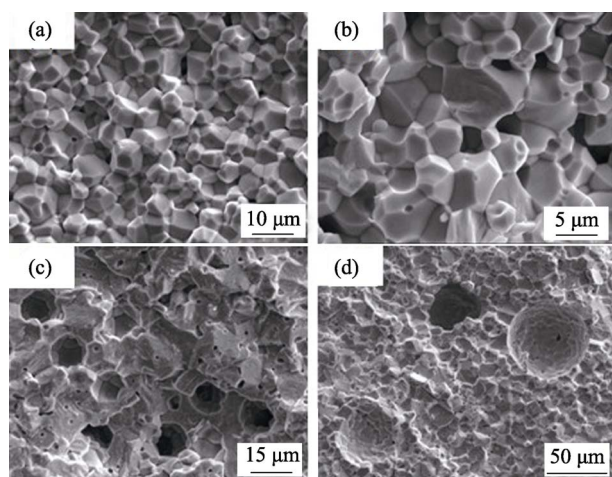


图 4 不同微结构孔的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷 SEM 照片^[37]
Fig. 4 SEM images of the porous PZT95/5 ceramics with different pore sizes^[37]

(a) 1.8 mm PMMA spheres; (b) 5 μm PMMA spheres; (c) 15 μm PMMA spheres; (d) 60 μm PMMA spheres

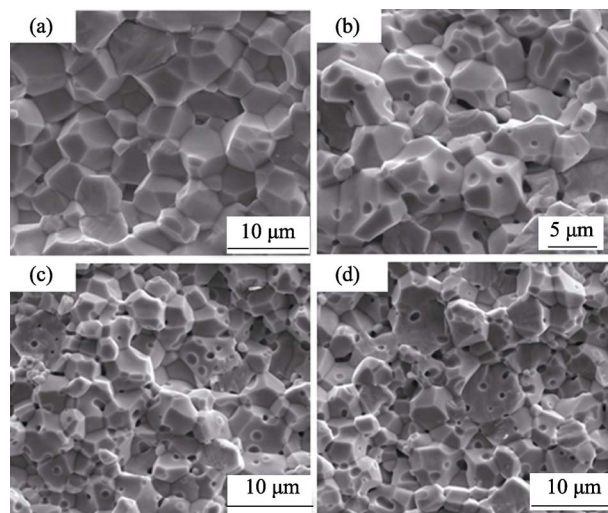


图 5 晶粒内有微孔的 PZT95/5-CNTs 铁电陶瓷和致密 PZT95/5 铁电陶瓷的 SEM 照片^[38]

Fig. 5 SEM images of cross-section of PZT95/5-CNTs and PZT95/5 ceramics^[38]

净孔隙率~6%^[38-39](图 5)。研究了该显微结构对 PZT95/5 铁电陶瓷部分性能的影响,发现晶内微孔的引入提高了 PZT95/5 铁电陶瓷的剩余极化强度、直流击穿强度以及体电阻率。根据极化铁电陶瓷储存的能量密度公式 $E = P_r^2 / 2\epsilon_0\epsilon_r$, 可计算出晶内微孔的 PZT95/5 铁电陶瓷的储能密度显著提高了~20%。因此,晶内微孔的 PZT95/5 铁电陶瓷有望实现冲击波作用下抗冲击性能和储能密度的协同优化,具有重要的工程意义。

1.3 不同气孔分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷制备和性能

最近研究发现,气孔的分散性也是影响 PZT95/5 铁电陶瓷性能的一个重要因素。一般而言,在添加造孔剂制备多孔陶瓷时,尤其是添加量较大时,造孔剂的团聚或者不均匀分散会造成材料力学和电学性能的显著降低。因此为了实现气孔的均匀分散,混料的均匀性十分重要。作者所在课题组最近通过两步分散法成功实现气孔均匀分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的制备,其介电损耗、电阻率以及压电系数等性能与致密陶瓷相当,如表 1 所示。

通过实验和理论模拟研究了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷气孔分布与其动态响应行为之间的关系,结果发现气孔的分布对其抗冲击性能影响较大,从而显著影响材料的击穿特性,气孔均匀分布的多孔陶瓷材料的抗击穿性能优于团聚陶瓷,在 4.5 GPa 的冲击压力下,耐压强度高达 40 kV/cm^[40]。

1.4 复合结构的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷制备及性能

Moore 等^[41]发明了一种多区域不同气孔形貌的多孔陶瓷的制备方法,结构示意图如图 6 所示。区

域 I 使用针状微晶纤维素作为造孔剂, 添加量为 1.2wt%, 烧成后区域 I 的密度约为 7.5 g/cm^3 ; 区域 2 使用球形 PMMA 作为造孔剂, 添加量为 0.1wt%, 烧成后密度约为 7.7 g/cm^3 。铁电体脉冲电源的电荷输出能力正比于材料的体积密度, 因此该结构的多孔陶瓷材料具有更高的电荷输出能力。更重要的是, 该结构的多孔陶瓷在所有的试验温度都具有较低的高压击穿概率。

为了提高 PZT95/5 铁电陶瓷的综合使用性能, 聂恒昌等^[42]利用添加造孔剂法制备了一种三明治结构的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷材料, 如图 7。研

表 1 气孔均匀分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷与致密陶瓷性能比较^[39-40]

Table 1 Physical property comparison between dense and porous PZT95/5 ferroelectric ceramics with disperse distribution^[39-40]

Property	Dense PZT95/5 ferroelectric ceramics	Porous PZT95/5 ferroelectric ceramics
Bulk density/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	~ 7.6	~ 7.3
Effective permittivity	280–300	250–260
Piezoelectric constant/($\text{pC}\cdot\text{N}^{-1}$)	66–70	66–70
Bulk resistivity/($\Omega\cdot\text{cm}$)	10^{11-12}	10^{11-12}
Tangent loss/%	1.7–2.0	1.5–1.8
Remnant polarization/($\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$)	~ 35	~ 30

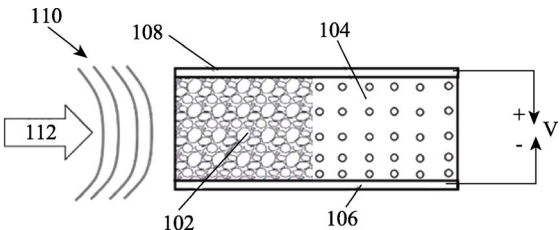


图 6 多区域不同气孔形貌的多孔陶瓷材料结构示意图^[41]

Fig. 6 Schematic illustration of a ceramic with multiple distinct region of density^[41]

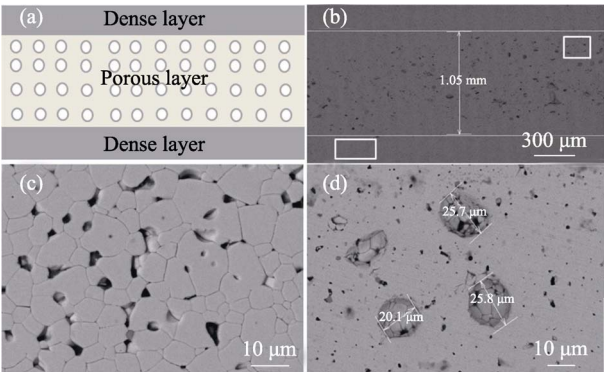


图 7 (a)三明治结构的 PZT95/5 铁电陶瓷的断面结构示意图以及(b)断面、(c) 致密层和(d)多孔层的 SEM 照片^[42]

Fig. 7 Schematic diagram (a) and SEM images of polished fracture cross section of sandwich structure PZT95/5 ferroelectric ceramic: (b) full cross section; (c) dense layer; (d) porous layer^[42]

究发现该结构陶瓷材料具有更高的电阻率和耐电击穿概率, 并兼具致密陶瓷和多孔陶瓷的优点。

2 冲击波加载下的响应行为

针对 PZT95/5 铁电陶瓷用于铁电体脉冲电源放电可靠性问题, 围绕冲击波加载下铁电陶瓷电击穿性能研究一直备受关注。早期 Lysne^[43-45]实验观测表明, 冲击波作用下铁电陶瓷的击穿是一个复杂的物理过程, 不仅与冲击载荷有关, 而且与材料结构相变、各向异性、介电松弛、负载电阻及力-电耦合等多因素相关。Chhabildas 等^[46-47]较早开展了密度为 $7.27\sim 7.34\text{ g/cm}^3$ 的多孔 PZT95/5 陶瓷在 $0.9\sim 4.6\text{ GPa}$ 压力范围内剪应力加载实验研究, 发现当冲击压力高于 2.6 GPa 时, 开始发生微孔塌缩, 观察到三波结构, 并提出孔洞压缩和破碎行为控制了材料的力学响应。

Setchell 等^[27,33]通过冲击波加载下透射波波形测试发现, PZT95/5 铁电陶瓷介电击穿可能与动态屈服诱导力学失效密切相关, 随着孔隙率的降低, 动态屈服强度逐渐降低。致密陶瓷材料的动态屈服阈值($\sim 4.0\text{ GPa}$)显著高于多孔陶瓷材料的屈服阈值($\sim 2.2\text{ GPa}$), 应该具有更高的击穿强度, 这与之前报道的致密陶瓷发生 100% 介电击穿的现象不符^[19]。Halpin^[48]发现致密陶瓷在 2.2 GPa 时就已经发生了介电导通。

最近, 大量实验观测结果表明 PZT95/5 铁电陶瓷在冲击波加载下的电击穿行为更可能是一种力学失效诱导的电击穿过程。Tkach 等^[49]认为, 铁电体脉冲电源的电学失效与冲击波压缩下材料的力学失效密切相关。张福平等^[50]通过实验证实冲击载荷下 PZT95/5 铁电陶瓷中存在失效层, 失效层的传播速度与冲击波传播速度相同, 失效层中可能存在的高浓度的微裂纹使其在发生动态屈服之前就已经发生了延时失效, 而且随着冲击压力的增大, 延时失效的时间逐渐减小。在 4.9 GPa 下, 延迟失效时间几乎减小为 0。该研究表明高冲击载荷下, 力学失效决定其电学击穿行为。张福平等^[51]进一步通过研究冲击波加载下的去极化电流, 发现随着冲击应力的增加, PZT95/5 铁电陶瓷电阻率和击穿强度逐渐降低, 如图 8, 冲击诱导的裂纹扩展导致了 PZT95/5 铁电陶瓷电阻率和击穿强度逐渐降低。

聂恒昌等^[52]研究了冲击载荷下不同绝缘材料对致密和多孔 PZT95/5 铁电陶瓷材料的放电行为的影响, 研究结果发现低温条件下环氧树脂封装固化引起的机械应力显著影响陶瓷的击穿性能, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷抗击穿性能优于致密陶瓷。这和张福平的研究结果一致, 进一步说明了机械应力对

于材料的电学失效具有重要的影响。

最近, 聂恒昌和喻寅等^[40]通过实验和理论模拟发现气孔的分布对多孔 PZT95/5 铁电陶瓷抗冲击性能影响较大, 从而显著影响材料的耐电击穿特性: 均匀气孔分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在高达 4.5 GPa 的冲击压力下, 仍具有优异的抗冲击损伤和耐电击穿性能(~ 40 kV/cm), 如图 9 所示。在动态实验研究

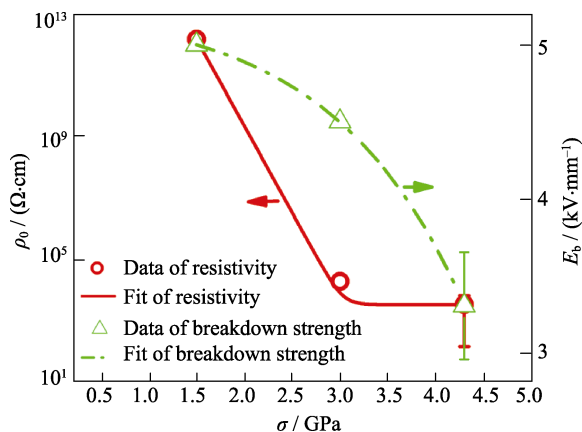


图 8 不同冲击应力下电击穿强度和内电阻率^[51]

Fig. 8 Electric breakdown strength and internal resistivity under different stresses^[51]

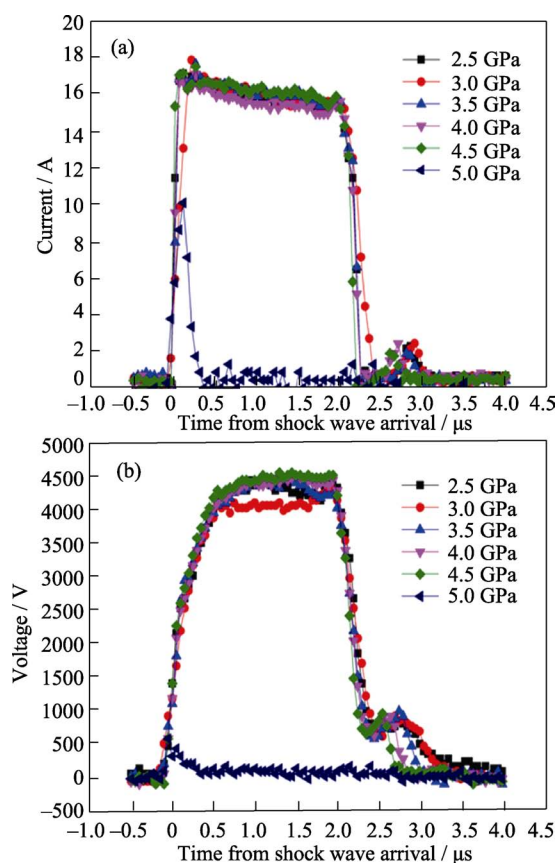


图 9 不同冲击压力下均匀分布气孔多孔 PZT95/5 铁电陶瓷动态响应行为^[40]

Fig. 9 Dynamic response behaviors of porous PZT95/5 ferroelectric ceramics with disperse pores under different shock pressures^[40]

中, 一个显著的特点是在高冲击应力下, 无论是致密陶瓷还是多孔陶瓷, 短路信号都会发生电学失效, 进一步证实了高冲击应力下的电击穿行为是冲击损伤诱导的电学失效过程^[42,52]。

3 理论模拟与实验研究

动态研究结果已经表明, 冲击载荷下 PZT95/5 铁电陶瓷的电学失效与其力学损伤密切相关, 多孔陶瓷通过引入气孔可以显著增强材料的抗冲击和耐电压特性, 但多孔陶瓷的静态力学性能及动态屈服强度都不及致密陶瓷, 所以多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在冲击波作用下优异的综合性能必然来自于新的物理机制。

最近, 喻寅等^[53-54]在计算模拟中考虑了拉伸、压缩、剪切和旋转等变形模式, 基于二维格点-弹簧, 建立了模拟冲击波加载下脆性材料动态响应的物理模型, 不仅可以模拟致密和多孔脆性材料在准静态和动态加载下的宏观弹性响应, 而且可以模拟冲击波加载下脆性材料细观上的损伤演化过程。利用该模型开展了不同气孔率多孔脆性介质细观上的损伤演化过程和宏观冲击响应模拟研究, 研究发现, 多孔脆性介质中气孔处发射出大量的剪切裂纹导致样品破碎, 破碎介质通过“滑移和转动变形”维持其在冲击波加载下持续的“塑性”变形, 如图 10 所示^[55]。多孔脆性材料中破碎介质的“滑移与转动”变形机制增强了材料的塑性变形, 提高了多孔脆性介质的抗冲击性能, 从而揭示了多孔 PZT95/5 铁电陶瓷抗冲击损伤的物理机制^[55-57]。

冲击波在多孔陶瓷内部演化为弹性波和变形波构成的双波结构, 气孔的坍塌变形和滑移转动变形主导其冲击塑性变形。另外, 模拟获得的多孔脆性

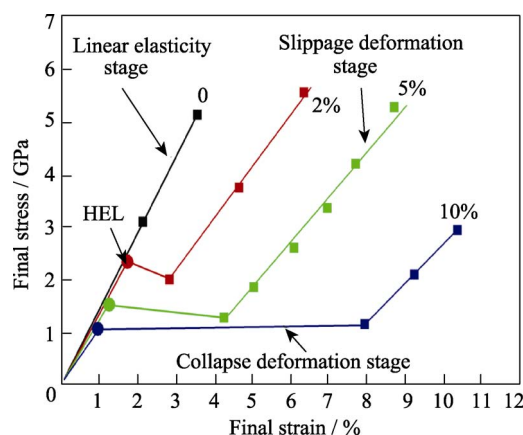


图 10 不同孔隙率多孔脆性材料 Hugoniot 应力-应变曲线^[55]

Fig. 10 Hugoniot stress-strain curves for calculated brittle materials with 0, 2%, 5%, and 10% porosities^[55]

材料的 Hugoniot 曲线分为弹性区、坍塌区和滑移区三个区域: 第一个区域对应于弹性压缩阶段, 第二和第三区域对应于冲击塑性变形过程。气孔率决定材料的 Hugoniot 弹性极限, 孔隙率和冲击应力共同决定变形波的传播速度, 这与 Setchell^[33]实验测量的波剖面有着相同的特征和规律, 这些都证实了“滑移与转动”变形机制增强了多孔脆性材料的塑性变形机制^[56]。

最近, Jiang 等^[58]研究了不同微孔洞分布情况对于脆性材料宏观冲击响应和介观损伤特征的影响, 发现不同微孔分布情况对孔洞的压缩变形和滑移变形将产生重要影响。前面已经提到, 气孔分布对其抗冲击性能影响较大, 从而显著影响材料的击穿特性: 气孔均匀分布的多孔陶瓷的抗击穿性能优于团聚陶瓷; 气孔均匀分布的多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在高达 4.5 GPa 的冲击压力下, 陶瓷仍具有优异的抗冲击和耐电击穿性能^[40]。因此, 这些工作从理论和实验上证实了利用气孔可以调控冲击破坏的传播。

根据 Rice^[59]观点, 气孔对于多孔陶瓷物理性质影响可以归为三类:

- 1) 与气孔无关性质: 主要包括由原子排列、键合决定的物理性质, 例如理论密度、热膨胀系数、熔点、沸点、居里温度等;
- 2) 仅与孔隙率有关性质: 主要包括一些体积量, 比如密度、比热熔、介电常数等;
- 3) 与孔隙率和气孔特征有关性质: 大部分(非全部)的力学性能以及电导、热导等;

据此, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的相关性质与气孔的关系大致归纳如表 2。

因此, 综合分析相关重要文献可以看出, 孔隙率是影响多孔 PZT95/5 铁电陶瓷性能的主要因素, 气孔的分布以及形状的影响次之, 气孔尺寸的影响最小。

表 2 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷的性质与气孔的关系
Table 2 Relationship catalogue between physical property and pore of PZT95/5 ferroelectric ceramics

Catalogue	Property
Type I (not dependent on porosity)	Curie temperature, Spontaneous polarization
Type II (depend only on the amount of porosity)	Remnant polarization, bulk density, effective permittivity, piezoelectric constant, tangent loss, Young's modulus, Dynamic yielding threshold
Type III (depend on both the amount and one or more characteristics of porosity)	Shock plasticity, Dielectric strength

4 新型铁电材料研究

PZT95/5 铁电陶瓷是高功率脉冲电源的理想材料, 致密 PZT95/5 铁电陶瓷的剩余极化约为 $35\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。但在工程应用中, PZT95/5 铁电陶瓷在 $\sim 45^\circ\text{C}$ 附近存在的高、低温铁电相变伴随着 $2\sim 3\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 剩余极化强度的降低, 这会影响高功率脉冲电源在较高服役环境温度下能量输出的稳定性。为了获得更高的能量输出密度和提高温度稳定性, 研究人员一直在探索满足铁电高功率脉冲电源应用要求的新型铁电材料。

刘振等^[60]基于 $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ 基陶瓷具有铁电-反铁电相界的特点, 利用 BiAlO_3 (BA) 固溶来增强其剩余极化强度、 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (KNN) 固溶来提高其退极化温度, 成功构筑一种 BNT-BA-KNN 三元无铅材料体系, 获得了优异的铁电性能, 并发现随着等静压力从 0 增大到 495 MPa, 材料剩余极化强度从 0.3 降至 $0.08\text{ C}/\text{m}^2$, 从铁电相退极化为弛豫铁电相, 成功实现了压力诱导的退极化效应。此外, 该三元无铅体系陶瓷密度较 PZT 降低 30%, 储能密度提高 50%。目前, 该材料体系仍处在研发阶段, 希望通过进一步的实验研究能够获得满足工程应用要求的新型无铅材料体系。

Shkuratov 等^[61]通过组分和电畴结构调控, 使 PIN-PMN-PT 弛豫铁电单晶材料最大剩余极化强度高达 $0.48\text{ C}/\text{m}^2$, 并开展了冲击波加载下的放电和耐压测试。实验结果发现在 3.9 GPa 冲击波加载下, PIN-PMN-PT 单晶材料完全退极化, 高压模式下释放能量密度是 PZT 52/48 和 PZT 95/5 铁电陶瓷的 4 倍, 达 $0.3\text{ MJ}/\text{L}$, 这是目前文献报道的最高值。

5 结语与展望

综上, 通过引入气孔可以实现 PZT95/5 铁电陶瓷微结构和性能的调控。特别重要的是, 在冲击波加载下, 特定的多孔结构可以有效提高 PZT95/5 铁电陶瓷的抗冲击和耐电击穿性能。这是孔洞处的破碎介质通过相对滑移和转动维持多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在冲击波压缩下持续“塑性”变形的结果。因此, 与致密陶瓷相比, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷在冲击应力作用下具有更低的电学失效击穿几率。此外, 多孔 PZT95/5 铁电陶瓷具有相变压力低、重量轻及与封装材料的阻抗匹配更佳等优点。

随着相关技术的发展, 铁电体高功率脉冲电源需要在非常苛刻条件下稳定、可靠地工作, 要求铁电体脉冲电源向小型化、轻量化方向发展。未来发展新型铁电材料需要重点考虑以下几个方面: (1) 具

有高储能密度,也就是材料剩余极化强度尽可能高;
(2)具有高能量输出密度,即材料具有高耐电强度;
(3)具有高退极化温度,确保材料在更宽的使用温度下能量输出稳定。

参考文献:

- [1] 钟维烈. 铁电体物理学. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 王永龄. 功能陶瓷性能与应用. 北京: 科学出版社, 2003.
- [3] 贺元吉, 张亚洲, 李传胜. 爆电换能的理论分析. 国防科技大学学报, 2000, **22**(z1): 43–48.
- [4] 刘高旻, 刘雨生, 张毅, 等. PZT 铁电陶瓷及其在脉冲能源中的应用. 材料导报, 2006, **20**(6): 74–77.
- [5] NEILSON F W. Effects of strong shocks in ferroelectric materials. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1957, **2**(2): 302.
- [6] BERLINCOURT D, JAFFE H, KRUEGER H H A, *et al.* Release of electric energy in $\text{PbNb}(\text{Zr}, \text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ by temperature- and by pressure-enforced phase transitions. *Applied Physics Letters*, 1963, **3**(5): 90–92.
- [7] LYSNE P C, PERCIVAL C M. Electric energy generation by shock compression of ferroelectric ceramics: normal-mode response of PZT 95/5. *Journal of Applied Physics*, 1975, **46**(4): 1519–1525.
- [8] STORZ L J, DUNGAN R H. A Study of the Electrical, Mechanical and Microstructural Properties of 95/5 PZT as Function of Pore Former Type and Concentration, Sandia Report, SAND85-1612[R]. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 1985.
- [9] YONGLING W, WAN-ZONG Y, GUO-RONG H, *et al.* Study on shock wave-explosive energy converter of PZT 95/5 ferroelectric ceramics. *Ferroelectrics*, 1983, **49**(1): 169–176.
- [10] FRITZ I J, KECK J D. Pressure-temperature phase diagrams for several modified lead zirconate ceramics. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1978, **39**(11): 1163–1167.
- [11] ALTGILBERS L L, BAIRD J, FREEMAN B, *et al.* Explosive Pulsed Power. London: Imperial College Press, 2010.
- [12] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, *et al.* Depolarization mechanisms of $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ and $\text{PbZr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{O}_3$ poled ferroelectrics under high strain rate loading. *Applied Physics Letters*, 2014, **104**(21): 212901.
- [13] SHKURATOV S I, BAIRD J, TALANTSEV E F. Note: utilizing $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics to scale down autonomous explosive-driven shock-wave ferroelectric generators. *Review of Scientific Instruments*, 2012, **83**(7): 076104.
- [14] ALTGILBERS L L, STULTS A H, KRISTIANSEN M, *et al.* Recent advances in explosive pulsed power. *Journal of Directed Energy*, 2009, **3**(2): 149–191.
- [15] VALADEZ J C, SAHUL R, ALBERTA E, *et al.* The effect of a hydrostatic pressure induced phase transformation on the unipolar electrical response of Nb modified 95/5 lead zirconate titanate. *Journal of applied physics*, 2012, **111**(2): 024109.
- [16] JAFFE B, COOK W K, JAFFE H, *et al.* Piezoelectric ceramics. Academic Press, 1971.
- [17] LOCKWOOD STEVE, VOIGHT JIM, PIKE RICK, *et al.* PZT Supply Team Goes from Basic Research to WR Production. MFG S&T Quarterly, 2003, **11**: 2.
- [18] DUNGAN R H, STORZ L J. Relation between chemical, mechanical, and electrical properties of Nb_2O_5 -modified 95mol% PbZrO_3 -5mol% PbTiO_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1985, **68**(10): 530–533.
- [19] TUTTLE B, VOIGHT J, MOORE R. Structure-property Relationships of Antiferroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ Based Materials: Hydrostatic Depoling Characteristics. Sandia National Labs., Albuquerque, NM (United States), 1997.
- [20] TUTTLE B A, YANG P, GIESKE J H, *et al.* Pressure-induced phase transformation of controlled-porosity $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, **84**(6): 1260–1264.
- [21] SING K S W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, 1985, **57**(4): 603–619.
- [22] STUDART A R, GONZENBACH U T, TERVOORT E, *et al.* Processing routes to macroporous ceramics: a review. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, **89**(6): 1771–1789.
- [23] OHJI T, FUKUSHIMA M. Macro-porous ceramics: processing and properties. *International Materials Reviews*, 2012, **57**(2): 115–131.
- [24] HAMMEL E C, IGHODARO O L R, OKOLI O I. Processing and properties of advanced porous ceramics: an application based review. *Ceramics International*, 2014, **40**(10): 15351–15370.
- [25] 陈永. 多孔材料制备与表征. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010.
- [26] YANG P, MOORE R H, LOCKWOOD S J BRUCE A, *et al.* Chem-prep PZT95/5 for Neutron Generator Applications: the Effect of Pore Former Type and Density on the Depoling Behavior of Chemically Prepared PZT 95/5 ceramics, Sandia Report SAND2003-0537[R]. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 2003.
- [27] SETCHELL R E, TUTTLE B A, VOIGHT J A. Effects of Microstructural Variables on the Shock Wave Response of PZT 95/5. Sandia Report SAND2003-0537. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 2003.
- [28] ZENG T, DONG X L, MAO C L, *et al.* Effects of pore shape and porosity on the properties of porous PZT 95/5 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**(4): 2025–2029.
- [29] ZENG T, WANG G, DONG X, *et al.* Investigation on $F_{R(HT)}-F_{R(LT)}$ phase transition and pyroelectric properties of porous Zr-rich lead zirconate titanate ceramics. *Materials Science and Engineering: B*, 2007, **140**(1): 5–9.
- [30] NIE H C, DONG X L, FENG N B, *et al.* Quantitative dependence of the properties of $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics on porosity. *Materials Research Bulletin*, 2010, **45**(5): 564–567.
- [31] 王永刚. 多孔未极化 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷单轴压缩力学响应与相变. 物理学报, 2015, **64**: 134601.
- [32] 蒋招绣, 申海艇, 辛铭之, 等. 多孔极化 PZT95/5 铁电陶瓷单轴压缩力学响应与放电特性. 固体力学学报, 2016, **37**(1): 50–58.
- [33] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: Hugoniot states and constitutive mechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 2003, **94**(1): 573–588.
- [34] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: depoling currents. *Journal of Applied Physics*, 2005, **97**(1): 013507.
- [35] SETCHELL R E. Shock wave compression of the ferroelectric ceramic $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$: microstructural effects. *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**(5): 053525.
- [36] FENG N, NIE H, CHEN X, *et al.* Depoling of porous $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics under shock wave load. *Current Applied Physics*, 2010, **10**(6): 1387–1390.
- [37] NIE H C, DONG X, FENG N, *et al.* Microgeometry effect on the properties of $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Materials Research Bulletin*, 2011, **46**(8): 1243–1246.
- [38] NIE H C, FENG N B, CHEN X F, *et al.* Enhanced ferroelectric

- properties of intragranular-porous Pb ($\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$) O_3 ceramic fabricated with carbon nanotubes. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, **93**(3): 642–645.
- [39] NIE H C, DONG X, CHEN X, *et al.* Formation mechanism of intragranular pores in Pb($\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$) O_3 ferroelectric ceramic. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012, **95**(1): 223–226.
- [40] NIE H C, YU Y, LIU Y, *et al.* Enhanced shock performance by disperse porous structure: a case study in PZT95/5 ferroelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, DOI:10.1111/jace.15097, 2017, 1–7.
- [41] MOORE R H, HUTCHINSON M A, MONTROYA T V, *et al.* Method of Making and Ceramic Articles with Multiple Regions of Distinct Density: U.S. Patent 8,212,456. 2012–7–3.
- [42] NIE H C, DONG X, CHEN X, *et al.* Enhanced performances of sandwich structure $\text{Pb}_{0.99}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for pulsed power application. *Materials Research Bulletin*, 2014, **51**(9): 167–170.
- [43] LYSNE P C. Dielectric breakdown of shock-loaded PZT 65/35. *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**(2): 577–582.
- [44] LYSNE P C. Dielectric properties of shock-wave-compressed PZT 95/5. *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**(3): 1020–1023.
- [45] LYSNE P C. Resistivity of shock-wave-compressed PZT 95/5. *Journal of Applied Physics*, 1977, **48**(11): 4565–4568.
- [46] CHHABILDAS L C. Dynamic Shock Studies of PZT 95/5 Ferroelectric Ceramic. Sandia Report, SAND84-1729. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 1984.
- [47] CHHABILDAS L C, CARR M J, KUNZ S C, *et al.* Shock Recovery Experiments on PZT 95/5. Sandia Report, SAND85-0406C. Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM, USA, 1985.
- [48] HALPIN W J. Resistivity estimates for some shocked ferroelectrics. *Journal of Applied Physics*, 1968, **39**(8): 3821–3826.
- [49] TKACH Y, SHKURATOV S I, TALANTSEV E F, *et al.* Theoretical treatment of explosive-driven ferroelectric generators. *IEEE Transactions On Plasma Science*, 2002, **30**(5): 1665–1673.
- [50] ZHANG F, HE H, LIU G, *et al.* Failure behavior of Pb ($\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$) O_3 ferroelectric ceramics under shock compression. *Journal of Applied Physics*, 2013, **113**(18): 183501.
- [51] ZHANG F, LIU Y, XIE Q, *et al.* Electrical response of Pb ($\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}$) O_3 under shock compressions. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(13): 134104.
- [52] NIE H C, YANG J, CHEN X, *et al.* Mechanical induced electrical failure of shock compressed PZT95/5 ferroelectric ceramics. *Current Applied Physics*, 2017, **17**(4): 448–453.
- [53] 喻寅, 王文强, 杨佳, 等. 多孔脆性介质冲击波压缩破坏的微观机理和图像. *物理学报*, 2012, **61**(4): 48103.
- [54] YU Y, WANG W, HE H, *et al.* Mesoscopic deformation features of shocked porous ceramic: polycrystalline modeling and experimental observations. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(12): 125901.
- [55] YU Y, WANG W, HE H, *et al.* Modeling multiscale evolution of numerous voids in shocked brittle material. *Physical Review E*, 2014, **89**(4): 043309.
- [56] 喻寅, 贺红亮, 王文强, 等. 含微孔脆性材料的冲击响应特性与介观演化机制. *物理学报*, 2014, **63**(24): 246102.
- [57] 喻寅, 贺红亮, 王文强, 等. 多孔脆性材料对高能量密度脉冲的吸收和抵抗能力. *物理学报*, 2015, **64**(12): 124302.
- [58] JIANG T, YU Y, HE H, *et al.* Macroscopic shock plasticity of brittle material through designed void patterns. *Journal of Applied Physics*, 2016, **119**(9): 095905.
- [59] RICE R W. The Porosity Dependence of Physical Properties of Materials: a Summary Review, Key Engineering Materials. Zürich Trans Tech Publications, 1996, **115**: 1–20.
- [60] LIU Z, REN W, NIE H, *et al.* Pressure driven depolarization behavior of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ based lead-free ceramics. *Applied Physics Letters*, 2017, **110**(21): 212901.
- [61] SHKURATOV S I, BAIRD J, ANTIPOV V G, *et al.* Ultrahigh energy density harvested from domain-engineered relaxor ferroelectric single crystals under high strain rate loading. *Scientific Reports*, 2017, **7**: 46758.

我与严东生先生



我1989年考入上海硅酸盐研究所攻读博士学位,32岁晋升为研究员,之后又走上室主任的岗位。在我成长的历程中,始终凝聚着严东生先生等老一辈科学家的不倦教诲和悉心培养。1995年11月,我有幸第一次参加高层次的学术讨论会—第45次香山科学会议,会议的主题是“材料科学中的若干前沿问题”,严先生是三位执行主席之一,参会人员包括多位两弹一星元勋和院士,由于我是所有与会代表中资历最浅、年纪最轻的一位,心中不免紧张和担心。严先生会前两次约我讨论并修改我的发言提纲(“智能材料与结构”),会议当中又多次点名鼓励我畅所欲言,严先生严谨的学风和对青年人的培养关心之情,令我为之动容,难以忘怀。1999年2月,在上海硅酸盐研究所独立建所四十周年庆祝大会上,我幸运地被选为青年代表发言,严先生在作大会总结讲话时,不仅谈到了他四十多年来对硅酸盐所和科研事业“身心与共、一往情深”的情愫,而且在他讲话的序言中,对我的发言给予了充分肯定。当年严先生激励我的话语一直铭记于心,它是我这么多年来,即使遇到困难和挫折,始终不忘初心,坚守在硅酸盐所,坚持在科学的道路上不断前行的最大动力。

董显林