

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

蒋招绣 辛铭之 申海艇 王永刚 聂恒昌 刘雨生

Mechanical properties and phase transformation of porous unpoled $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics under uniaxial compression

Jiang Zhao-Xiu Xin Ming-Zhi Shen Hai-Ting Wang Yong-Gang Nie Heng-Chang Liu Yu-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 134601 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.134601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.134601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

Pr 含量对 $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ 室温多铁性的影响

Effect of doping Pr on multiferroic properties of $\text{Bi}_5\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ti}_3\text{O}_{15}$ ceramics at room temperature

物理学报.2014, 63(14): 147701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.147701>

Si 掺杂 HfO_2 薄膜的铁电和反铁电性质

Ferroelectric and antiferroelectric properties of Si-doped HfO_2 thin films

物理学报.2014, 63(11): 117703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117703>

应变作用下量子顺电材料 EuTiO_3 的磁电性质

Magnetoelectric properties of quantum paraelectric EuTiO_3 materials on the strain effect

物理学报.2012, 61(9): 097702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.097702>

La 诱导 $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ 反铁电介电弛豫研究

Dielectric relaxation of $(\text{Pb}_{(1-3x/2)}\text{La}_x)(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.2})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramics induced by lanthanum doping

物理学报.2011, 60(1): 017701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017701>

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*

蒋招绣¹⁾ 辛铭之¹⁾ 申海艇¹⁾ 王永刚^{1)†} 聂恒昌²⁾ 刘雨生³⁾

1)(宁波大学, 冲击与安全工程教育部重点实验室, 宁波 315211)

2)(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

3)(中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

(2014年12月12日收到; 2014年12月31日收到修改稿)

通过添加造孔剂的方法制备了四种不同孔隙率未极化PZT95/5铁电陶瓷. 采用非接触式的数字散斑相关性分析(digital image correlation, DIC)全场应变光学测量技术, 对多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷开展了单轴压缩实验研究, 讨论了孔隙率对未极化PZT95/5铁电陶瓷的力学响应与畴变、相变行为的影响. 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的单轴压缩应力-应变关系呈现出类似于泡沫或蜂窝材料的三阶段变形特征, 其变形机理主要归因于畴变和相变的共同作用, 与微孔洞塌缩过程无关. 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的弹性模量、压缩强度都随着孔隙率的增加而明显降低, 而孔隙率对断裂应变的影响较小. 预制的微孔洞没有改善未极化PZT95/5铁电陶瓷材料的韧性, 这是因为单轴压缩下未极化PZT95/5铁电陶瓷的断裂机理是轴向劈裂破坏, 微孔洞对劈裂裂纹传播没有起到阻碍和分叉作用. 准静态单轴压缩下多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷畴变和相变开始的临界应力都随着孔隙率的增大而呈线性衰减, 但相变开始的临界体积应变却不依赖孔隙率.

关键词: 未极化 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ 铁电陶瓷, 孔隙率, 力学响应, 相变

PACS: 46.80.+j, 77.80.B-, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.64.134601

1 引言

铁电陶瓷以其优异的机电耦合效应现已成为重要的先进功能材料^[1,2], 其中处于铁电(FE)-反铁电(AFE)相界附近的高锆系 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ (简写PZT95/5)铁电陶瓷具有丰富的相结构和外场诱导相变特性, 是研究铁电体相结构、铁电相变理论以及研发高效换能器、脉冲电源等多种应用的优选材料之一.

Zeuch研究小组^[3,4]对PZT95/5铁电陶瓷在静水压缩、非静水压缩载荷以及外加电场条件下的机电耦合性能进行了实验研究, 揭示了偏应力和外加电场对铁电陶瓷相变动力学、去极化行为的影响规律, 建立铁电相(FE)-反铁电相(AFE)相变

的最大压缩应力准则. Avdeev等^[5]研究温度对静水压缩加载下PZT95/5铁电陶瓷相变和去极化行为的影响. Setchell^[6,7]则较系统研究了冲击波作用下PZT95/5铁电陶瓷的冲击雨贡纽关系、放电行为. 最近, Shkuratov等^[8]采用X射线衍射分析方法揭示了冲击波加载下PZT52/48和PZT95/5两种铁电陶瓷不同的去极化机理. 国内, 贺红亮等^[9-11]最早开展了PZT95/5铁电陶瓷在脉冲电源应用方面的研究工作, 重点关注了冲击波加载下的PZT95/5铁电陶瓷的脉冲大电流输出特性、冲击雨贡纽关系、电阻率变化、电击穿行为以及力学破坏机理研究. 中科院上海硅酸盐研究所董显林等^[12-15]从材料学角度研究了材料制备方法和微观结构对PZT95/5铁电陶瓷的介电、压电以及铁电性能的影响. Lan等^[16]借用唯象的相变动力学理

* 国家自然科学基金(批准号: 11272164, 11472142)和宁波大学王宽诚幸福基金和教育基金会资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wangyonggang@nbu.edu.cn

论建立了冲击波加载下PZT95/5的相变模型,并讨论了去极化和外电场的影响.

近年来,人们还关注了孔隙微结构对PZT95/5铁电陶瓷的电学性能和机械性能的影响.通过添加不同的造孔剂制备出具有不同孔隙微结构特征的PZT95/5铁电陶瓷. Setchell^[17]研究了冲击波加载下孔隙率对PZT95/5铁电陶瓷的冲击雨贡组关系、放电行为的影响. Tuttle等^[18]研究了化学法制备的多孔极化PZT95/5铁电陶瓷在静水压压缩下的相变和去极化行为. Zeng等^[14]则研究了孔隙率、孔隙形状以及孔隙尺寸对静水压压缩下的多孔极化PZT95/5铁电陶瓷的相变及去极化行为的影响. Wang等^[19]对冲击波加载下多孔PZT95/5铁电陶瓷的去极化和放电过程构建了理论分析模型,考虑了冲击波压力和负载电阻的影响.目前,孔隙微结构对PZT95/5铁电陶瓷性能的影响主要局限于冲击波加载和静水压加载下电学、相变和力电耦合行

为,而关于单轴压缩下多孔PZT95/5铁电陶瓷的纯力学响应及相变行为的研究甚少.但是,认识和揭示孔隙微结构对PZT95/5铁电陶瓷基本力学性能和相变的影响规律对于其广泛的工程应用是非常重要的.本文采用添加造孔剂的方法制备了一系列不同孔隙率的未极化PZT95/5铁电陶瓷,保持微孔洞形状和尺寸基本不变,然后进行了基DIC全场应变测量技术的准静态单轴压缩实验,重点讨论孔隙率对PZT95/5铁电陶瓷的力学响应以及畴变、相变行为的影响.

2 实验方法

2.1 材料制备

选择粒度约30 μm 的球形聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为造孔剂来制备多孔PZT95/5铁电陶瓷.用湿式球磨法将PZT95/5与造孔剂的混合粉末球

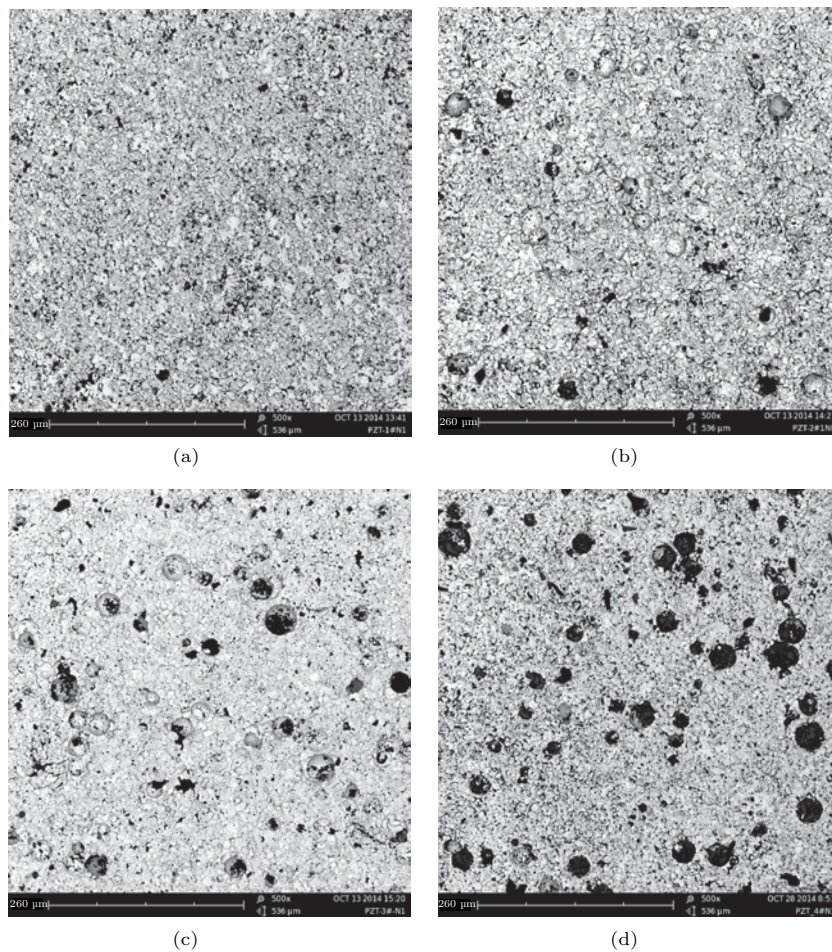


图1 不同孔隙率的多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的SEM形貌 (a) 1# (造孔剂PMMA含量0%); (b) 2# (造孔剂PMMA含量1%); (c) 3# (造孔剂PMMA含量2%); (d) 4# (造孔剂PMMA含量3%)

Fig. 1. SEM micrographs of unpoled PZT 95/5 ferroelectric ceramics with different porosities (a) 0 wt. % PMMA; (b) 1 wt. % PMMA; (c) 2 wt. % PMMA; (d) 3 wt. % PMMA.

磨6 h, 锆球作为球磨介质, 酒精作为溶剂. 通过改变造孔剂的含量来改变PZT95/5铁电陶瓷的孔隙率, 采用的4种造孔剂含量分别为0%, 1%, 2%, 3%. 将球磨后浆料在100 °C温度下干燥24 h后添加粉料重量6%的PVA液体作为黏接剂, 并混合均匀. 再将混合后的粉末过筛, 在200 MPa压力下压成 $\Phi 9 \text{ mm} \times 14 \text{ mm}$ 的圆柱. 随后根据造孔剂的热分析曲线, 选择合理的升温速度升温至850 °C进行排塑, 将排塑好的素坯放入三重倒置的氧化铝坩埚在富PbO环境下(尽可能减小Pb挥发)烧结2 h, 烧结温度控制在1300 °C. 烧结完成的多孔PZT95/5铁电陶瓷圆柱经机械精密加工成 $\Phi 6 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的实验试样用于准静态单轴压缩试验. 加工完成后试样未做极化处理. 未极化多孔PZT95/5铁电陶瓷是各向同性材料, 而经过极化处理后, 多孔极化PZT95/5铁电陶瓷是各向异性材料, 它的力学响应将更为复杂, 我们将另文讨论.

共制备了四种不同孔隙率的PZT95/5铁电陶瓷试样, 分别标记为1#试样、2#试样、3#试样和4#试样. 图1给出了不同孔隙率的PZT95/5铁电陶瓷试样的低倍率(500 \times)扫描电镜(SEM)形貌照片, 从中可以看出造孔剂在试样中产生了较为均匀的微孔洞, 微孔洞数量随着造孔剂添加量增大而增大. 图2给出了一个典型的球形微孔洞局部放大SEM照片, 球形微孔洞的直径约为30 μm , 试样的平均晶粒尺寸约12 μm .

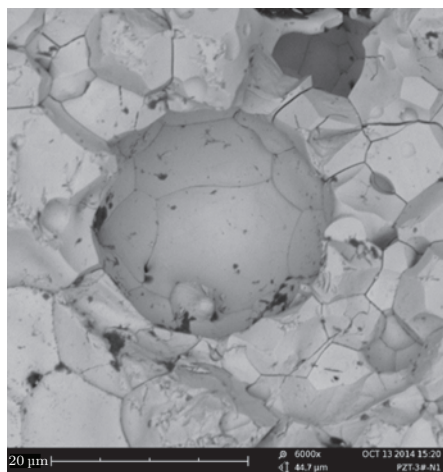


图2 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷内微孔洞SEM照片
Fig. 2. SEM micrograph of spherical pore in the porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics.

2.2 准静态单轴压缩实验

在MTS 810 液压万能试验机上进行PZT95/5铁电陶瓷圆柱试样的单轴压缩实验. 由于

PZT95/5铁电陶瓷试样尺寸比较小, 传统的夹持式引伸计难以固定在试样上, 不能对压缩应变进行有效测量; 另外, 由于陶瓷材料的破坏应变非常小, 若基于试验机自身位移传感器输出位移(包括: 试样压缩位移+试验机系统位移)来计算试样应变将带来比较大的误差; 若在试样上黏贴应变片来测量应变, 也会对试样最终破坏行为产生一定的影响. 为此, 我们在MTS810试验机上搭建了一套基于数字散斑相关性分析(digital image correlation, DIC)的非接触全场应变测量系统来准确测量PZT95/5铁电陶瓷试样的压缩应变. DIC方法是一种从物体表面随机分布的人工黑白散斑场中, 直接提取物体表面变形信息的全场、非接触的光测方法, 其基本原理是匹配物体表面不同状态下的数字化散斑图像上的几何点, 跟踪点的运动从而获得物理表面的变形信息. 有关DIC方法的详细介绍请参见文献[20]. 实验前, 在试样上制作高质量的人工黑白散斑, 如图3所示. 采用数字相机对试样在单轴压缩载荷下的变形与破坏进行实时监测, 再结合DIC技术解析出试样压缩变形过程中的全场应变信息. DIC应变测量的精度与散斑质量密切相关. 实验前, 需要对试样的散斑质量进行静态标定, 即试样保持静止, 拍摄一组散斑数字照片, 随后对这组照片进行DIC分析来评估应变测量误差. 图4给出了一组静态标定获得的应变时程, 从中看到DIC应变测量误差基本控制在 $\pm 50 \mu\epsilon$ 以内, 可以为PZT95/5铁电陶瓷的压缩小应变(断裂应变在10000 $\mu\epsilon$ 左右)测量提供足够的精度.



图3 喷涂了散斑点的试样照片
Fig. 3. Surface speckle image of PZT95/5 specimen.

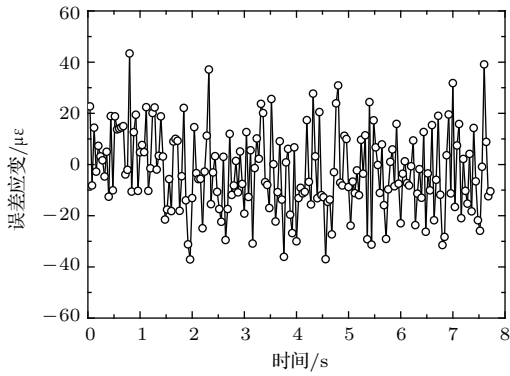


图4 DIC应变测量误差时程曲线

Fig. 4. Error assessment of DIC method.

3 实验结果与讨论

3.1 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的力学响应

图5给出了一组典型的不同的孔隙率未极化PZT95/5铁电陶瓷的单轴压缩应力-应变曲线, 图中显示: 加载初期应力-应变之间满足线性关系, 材料处于线弹性变形区, 随后应力随应变非常缓慢地上升, 出现了一个近似平台区, 最后再次进入应力随应变快速线性增长区. 这里, 单轴压缩下多孔PZT95/5铁电陶瓷所表现出的宏观力学响应非常类似于泡沫或蜂窝材料的变形特征, 即线弹性区、平台区和致密区^[21]. 对于泡沫或蜂窝材料, 加载初期孔壁发生弹性弯曲变形, 产生线弹性区; 但当载荷达到某个临界应力时, 孔洞开始坍塌, 产生近似平台区; 最终, 孔洞充分坍塌而致密化导致了应力-应变曲线再次快速上升. 多孔未极化PZT95/5铁

电陶瓷三区变形特征的出现是否也于内部孔洞发生坍塌相关? 我们选择了孔隙率约15%的多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷试样分别进行了两次非破坏性压缩试验. 第一次压缩至平台区中间点, 另一次压缩至临近破坏点. 两次压缩后的试样从中间纵向切割开, 并对剖面进行研磨抛光. 图6(a)和(b)分别给出了压缩后的多孔未极化PZT95/5试样纵剖面的SEM照片, 图中显示: 无论是平台区还是临近破坏点, 试样内部的孔洞并没有发生明显的坍塌, 几乎完全保持初始预制时的球形形貌, 高加载应力下试样内部出现了裂纹, 但这些裂纹也不是起源于微孔洞. 由此说明, 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷三区变形特征的变形机理与孔洞坍塌变形没有直接的关系, 这显然区别于普通的泡沫或蜂窝材料.

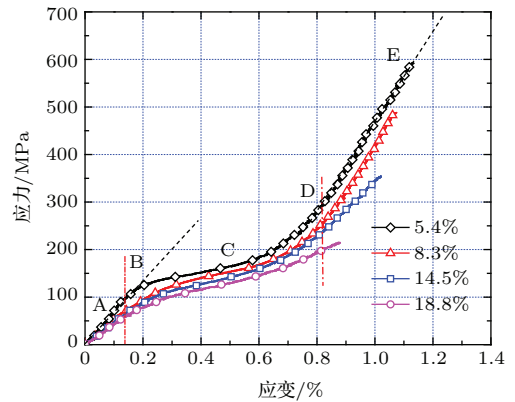


图5 不同孔隙率的多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷应力-应变曲线

Fig. 5. Stress vs. strain curves of porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics.

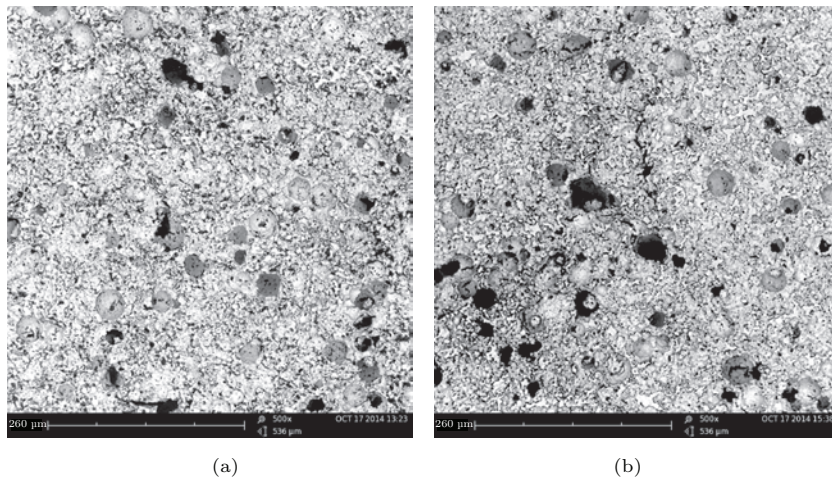


图6 不同变形区的多孔PZT95/5试样纵剖面的SEM照片 (a) 平台变形区; (b) 临近破坏点

Fig. 6. SEM image of recovery PZT95/5 specimen (a) plateau region; (b) near fracture point.

电畴翻转是铁电陶瓷材料宏观非线性力学耦合行为的微观物理机理^[22,23]. 对于PZT95/5铁电陶瓷来说, 在压应力作用下其除了会发生电畴翻转还会发生从FE相到AFE相的相变. 下面我们将从畴变和相变角度来讨论上述多孔PZT95/5铁电陶瓷的宏观非线性力学行为的变形机理. 以孔隙率为5.4%的PZT95/5铁电陶瓷单轴应力-应变曲线为例, 把应力-应变曲线划分为三段: 即线性AB段、非线性BCD段、线性DE段, 如图5所示. 当加载应力比较低, 与普通陶瓷一样处于FE相的PZT95/5铁电陶瓷发生线弹性变形, AB段的斜率即为FE相的PZT95/5的弹性模量; 当应力超过B点应力之后, 电畴开始向垂直于压应力方向翻转, 产生畴变应变, 试样进入非线性变形阶段, B点应力可定义为畴变开始的临界应力 σ_d . 然而, 在BCD非线性变形区应力缓慢增加, 应变却迅速增加, 这个阶段产生的应变占总应变一半以上, 仅仅依靠电畴翻转不足以提供如此大的畴变应变, 因此有必要对BCD非线性变形区的变形机理进行深入探讨.

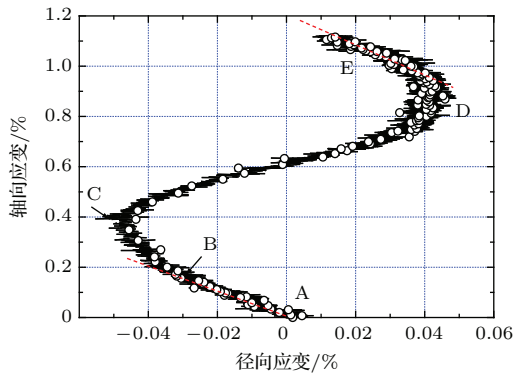


图7 未极化PZT95/5试样典型的轴向应变与径向应变的关系曲线

Fig. 7. Typical axial strain vs. radial strain curve of unpoled PZT95/5 specimen.

采用DIC全场应变测量方法, 可以同时获得试样压缩过程中轴向应变 ϵ_a 和径向应变 ϵ_r . 图7给出了孔隙率为5.4%的PZT95/5铁电陶瓷试样的轴向应变与径向应变的关系曲线(这里定义压缩应变为正), 呈现出有趣的左右颠倒的S形. 开始时轴向应变与径向应变呈线性关系(AB段), 其斜率绝对值的倒数即为FE相的PZT95/5铁电陶瓷的泊松比(约为0.2), 与图5显示的PZT95/5铁电陶瓷处于线弹性变形区一致. 在足够大的压应力作用下铁电陶瓷将发生畴变. 相比于正常的弹性压缩变形, 畴变会促进径向应变和轴向应变增长, 因此曲线从B点开始偏离直线AB, 到达C点后曲线开始反转.

随着轴向应变继续增加, 径向应变出现反向增加, 这表明试样从径向膨胀变形突然转变为径向收缩变形, 这是因为PZT95/5铁电陶瓷在FE-AFE相变过程中引起体积收缩^[18]. 到D点附近相变完成, 随后PZT95/5铁电陶瓷处于AFE相, 轴向应变与径向应变之间再次呈现线性变化, 即对应于AFE相PZT95/5的弹性响应. 若以轴向应变为参照, 对比分析图5和图7可知多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的非线性力学响应的物理机理是畴变和相变的共同作用.

3.2 多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的相变行为

人们对PZT95/5铁电陶瓷在静水压缩下的相变行为已开展了较多的实验工作, 结果表明: 在恒定的相变压力下PZT95/5铁电陶瓷完成整个相变过程^[3,4]. 然而, 在单轴压缩加载下, 图5已显示在整个相变过程中(BCD区)轴向应力在持续增大, 也就是说当轴向应力达到相变开始的临界应力时, 未极化PZT95/5开始相变, 随后还需要继续增加应力来完成整个相变过程. 因此, 如何合理的定义相变开始的临界应力 σ_p 是一个非常关键的问题. 虽然图7中的C点是径向变形的非常显著转折点, 但定义C点所对应的应力 σ_c 为相变开始的临界应力也不甚合理, 这是因为在C点之前应该存在一个畴变引起的径向膨胀和相变引起的径向收缩之间相互竞争的短暂过程. 由此, 我们猜测相变开始的临界应力应该在图7中B点对应应力与C点对应应力之间.

在外加应力场作用下, PZT95/5铁电陶瓷中的电畴会发生 90° 翻转, 畴变将导致自发应变的显著变化, 即产生畴变应变 $\Delta\epsilon_{ij}$ ^[24]为

$$\Delta\epsilon_{ij} = \gamma_s \begin{bmatrix} -\cos(2\phi) & -\sin(2\phi) \\ -2\sin(2\phi) & \cos(2\phi) \end{bmatrix}, \quad (1)$$

式中 γ_s 表示 90° 畴变时沿极轴方向的自发应变, ϕ 是电畴初始极化方向和水平坐标轴X轴的夹角. 从(1)式可见, 对角线上的正应变总是一正一负, 也就是说畴变是不会引起体积应变的变化. 然而, PZT95/5铁电陶瓷相变开始时将导致体积应变的显著变化. 图8给出一组典型的未极化PZT95/5铁电陶瓷试样的轴向应力与轴向应变、体积应变 ϵ_v ($\epsilon_v = \epsilon_a + 2\epsilon_r$) 以及径向应变的关系曲线. 在轴向应力与轴向应变曲线了已定义了畴变开始的临界

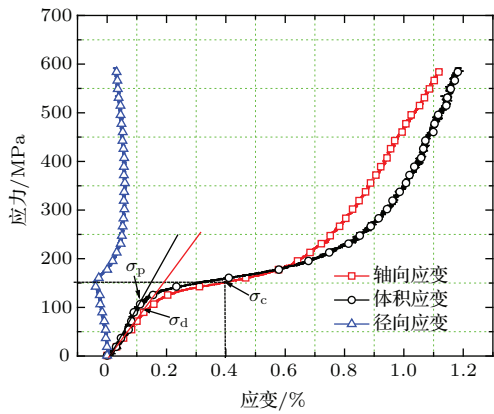


图8 未极化PZT95/5的轴向应力与轴向应变、径向应变以及体积应变的关系曲线

Fig. 8. Axial stress vs. axial strain, volume strain and radial strain curves of unpoled PZT95/5.

应力 σ_d 。基于PZT95/5铁电陶瓷相变开始时体积应变会发生显著变化,因此在轴向应力与体积应变曲线上从初始线性到非线性的转折点则可定义为相变开始临界应力 σ_p ,见图8中箭头指示。另外,在轴向应力与径向应变曲线上,250 MPa处出现了明显拐折,该点对应的轴向应变为0.4%,而从图7上看到轴向应变0.4%所对应的点恰好为C点。

图8显示了相变开始的临界应力 σ_p 高于畴变开始的临界应力 σ_d ,而低于 σ_c ,这与前面的定性分析结果是一致的。当然,在前面分析中认识到未极化PZT95/5铁电陶瓷相变过程中应力是逐渐增加的,也许我们可以把未极化PZT95/5铁电陶瓷的相变应力定义为有一半FE相晶胞转变为AFE晶胞时对应的应力,那么该应力基本上接近于 σ_c 。

3.3 孔隙率的影响

实验前,采用基于阿基米德定理的高精度电子密度计对每一个实验试样的密度进行了测量。密实PZT95/5铁电陶瓷的密度约为 8000 kg/m^3 ,再根据测量的每一个试样的密度测量值,可简单换算出每个试样的孔隙率。然后,对1#, 2#, 3#和4#四种试样根据孔隙率大小进行筛选,选取孔隙率比较一致的试样进行三组重复性实验。图9(a)—(d)分别给出1#, 2#, 3#和4#四种试样的三组重复性实验获得的应力-应变曲线。对于陶瓷类材料而言,图9给出的应力-应变曲线的重复性是比较好的。基于这些实验数据,来讨论孔隙率对未极化PZT95/5铁电陶瓷力学性能的影响。

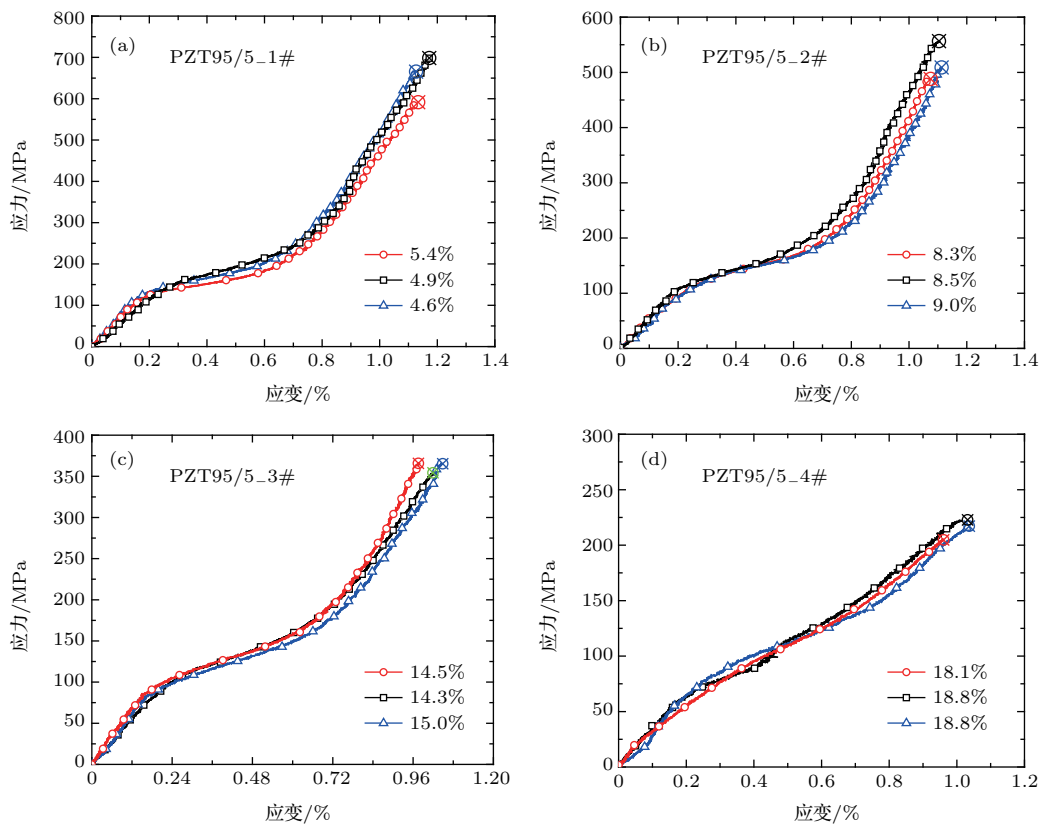


图9 四种试样的三组重复性的应力-应变曲线 (a) 1#; (b) 2#; (c) 3#; (d) 4#

Fig. 9. Stress vs. strain curves of unpoled PZT95/5 with different porosities.

对图9中各条曲线的初始直线段进行了线性拟合, 得到不同孔隙率下未极化PZT95/5铁电陶瓷的弹性模量. 图10为多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的弹性模量与孔隙率的关系曲线, 图中显示: 随着孔隙率增加, 未极化PZT95/5铁电陶瓷的弹性模量并不是呈现线性降低, 在孔隙率5%—8%以及15%—19%范围内, 弹性模量迅速减小, 而在8%—15%之间, 弹性模量变化比较小. 从图9中我们还可以获得不同孔隙率下未极化PZT95/5铁电陶瓷的压缩强度和断裂应变. 图11、图12分别给出了多孔未极化PZT95/5铁电陶瓷的压缩强度、断裂应变随着孔隙率的变化曲线. 图11中可以看到断裂强度 σ_{cs} 随着孔隙率 ϕ 增大呈线性减小, 拟合得到的线性关系式为

$$\sigma_{cs} = 795 - 31\phi. \quad (2)$$

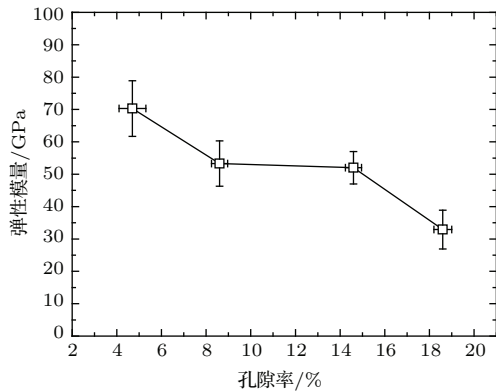


图10 未极化PZT95/5弹性模量与孔隙率的关系
Fig. 10. Elastic modulus vs. porosity curve of unpoled PZT95/5.

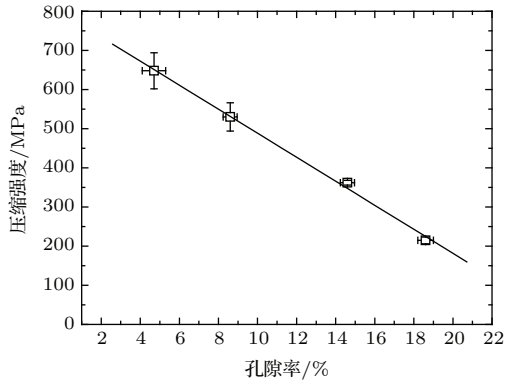


图11 未极化PZT95/5压缩强度与孔隙率的关系
Fig. 11. Compressive strength vs. porosity curve of unpoled PZT95/5.

图12显示: 孔隙率的变化对未极化PZT95/5铁电陶瓷的断裂应变影响比较少, 断裂应变基本上在1%—1.2%之间, 并随着孔隙率呈线性减小趋势, 这表明预制的球形微孔洞对改善未极化PZT95/5

陶瓷材料的韧性没有帮助. 然而, 金属玻璃也是一种典型高强度脆性材料. 已有研究人员发现在金属玻璃中人为预制微孔洞可以大大提高其的韧性[25,26]. 对比未极化PZT95/5陶瓷与金属玻璃, 预制微孔洞或微缺陷是否有利于提高材料的韧性可能取决于它们的断裂机理. 未极化PZT95/5陶瓷在压缩载荷下破坏机理是轴向劈裂, 裂纹沿着晶界扩展, 如图13所示, 微孔洞对裂纹扩展没有起到阻碍和分叉作用; 而金属玻璃在压缩载荷下破坏机理是剪切破坏[26], 如图14所示, 微孔洞导致剪切带分叉和相互作用, 有效延缓剪切带的扩展, 从而提高了材料表现的塑性变形能力.

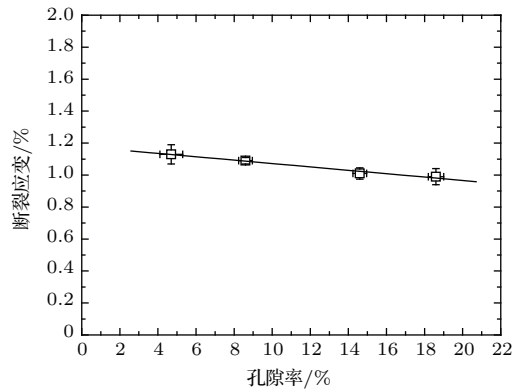


图12 未极化PZT95/5断裂应变与孔隙率的关系曲线
Fig. 12. Fracture strain vs. porosity curve of unpoled PZT95/5.

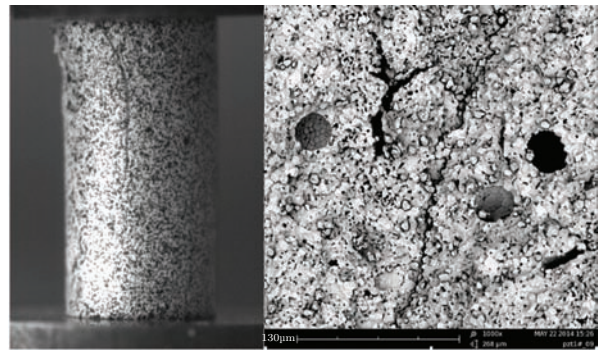


图13 未极化PZT95/5压缩破坏的宏观和显微照片
Fig. 13. Optical and SEM images of unpoled PZT95/5 after compression.

采用3.2小节和图8所讨论的关于畴变开始的临界应力 σ_d 和相变开始的临界应力 σ_p 的确定方法, 再根据图9的实验结果, 得到未极化PZT95/5铁电陶瓷的 σ_d 和 σ_p 随着孔隙率 ϕ 的变化曲线, 如图15所示. 从图中可以看到 σ_d 和 σ_p 都随着 ϕ 呈线性衰减, 拟合数据得到其线性关系式分别为

$$\sigma_d = 116.9 - 2.7\phi, \quad (3)$$

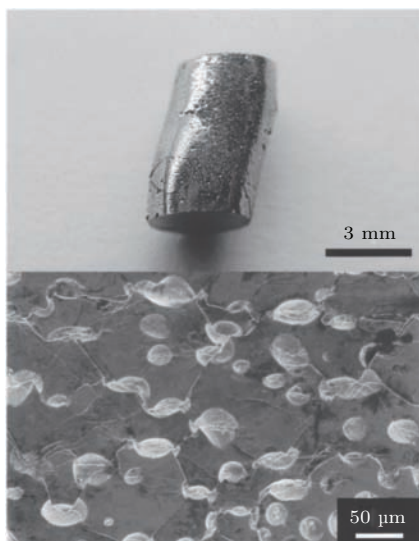


图 14 金属玻璃压缩破坏的宏观和显微照片 [26]

Fig. 14. Optical and SEM images of bulk metallic glass after compression [26].

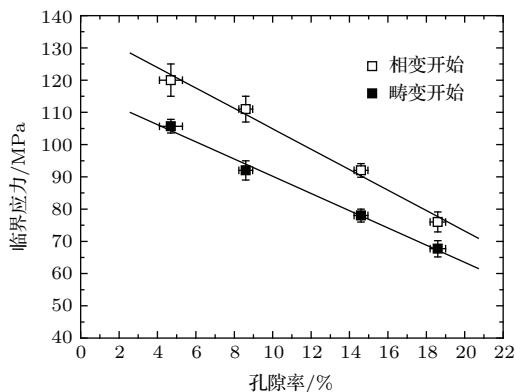


图 15 畴变和相变开始时临界应力与孔隙率的关系

Fig. 15. Critical stress vs. porosity curves for the beginning of domain switching and phase transformation.

$$\sigma_p = 136.6 - 3.2\phi. \quad (4)$$

Tuttle 等 [15] 在研究静水压下多孔 PZT95/5 铁电陶瓷相变行为时也发现微孔洞的加入会引起材料相变应力的显著降低, 他们认为: 微孔洞引起的应力集中导致了细观层次上每一个晶胞承受的平均应力值要高于外在的宏观应力值. 也许在细观层次上对于每一个发生相变晶胞来说, 它们的相变应力并没有变化. 如前所述, PZT95/5 铁电陶瓷发生菱方 FE 相到正交 AFE 相相变的一个典型特征就是晶胞的体积发生显著变化, 这里我们提出一个相变开始的体积应变准则. 图 16 给出了相变开始的体积应变随着孔隙率的变化曲线, 从中可以看到相变开始的临界体积应变基本上不依赖于孔隙率, 其原因是: 随着孔隙率的增加, 未极化 PZT95/5 的相变

临界应力和体积模量都在减小, 而它们的比值, 即体积应变, 基本可以保持恒定. 相变开始的临界体积应变不依赖于孔隙率现象有助于后续的有多孔未极化 PZT95/5 铁电陶瓷非线性力学本构模型构建.

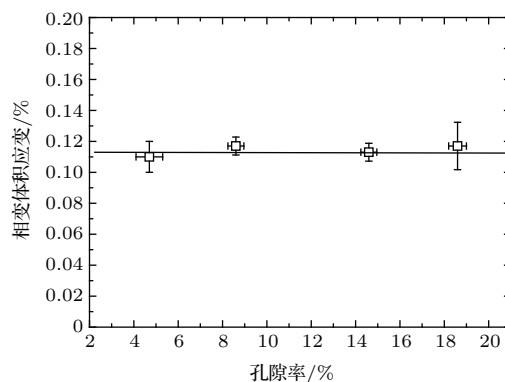


图 16 相变体积应变随着孔隙率的关系

Fig. 16. Phase transformation volume strain vs. porosity curve.

4 结 论

本文研究了多孔未极化 PZT95/5 铁电陶瓷在准静态单轴压缩下的非线性力学响应与畴变、相变行为, 讨论了孔隙率的影响规律. 多孔未极化 PZT95/5 铁电陶瓷的单轴压缩非线性力学响应的变形机理是畴变和相变的共同作用, 而与微孔洞塌缩过程无关; 多孔未极化 PZT95/5 铁电陶瓷的弹性模量、压缩强度随着孔隙率增大而减小, 而孔隙率对断裂应变的影响比较微弱. 单轴压缩下未极化 PZT95/5 铁电陶瓷的断裂机理是轴向劈裂破坏, 微孔洞对劈裂裂纹传播起不到阻碍和分叉作用, 导致微孔洞的加入并没有有效地改善 PZT95/5 铁电陶瓷材料的韧性; 基于轴向应力与轴向应变、体积应变之间的关系曲线, 获得了多孔未极化 PZT95/5 铁电陶瓷的畴变和相变开始的临界应力, 并发现临界应力随着孔隙率呈线性衰减; 基于 FE-AFE 相变时发生体积收缩现象, 提出了一个相变开始的临界体积应变准则, 并发现相变开始的临界体积应变不依赖于孔隙率, 这有助于铁电陶瓷非线性力学本构模型的构建.

参考文献

- [1] Haertling G H 1999 *J. Am. Ceram. Soc.* **82** 797
- [2] Wang Y L 2003 *Properties and Application of Functional Ceramics*(Beijing: Science Press) (in Chinese) [王永龄 2003 功能陶瓷性能与应用 (北京: 科学出版社)]

- [3] Zeuch D H, Montgomery S T and Holcomb D J 2000 *J. Mater. Res.* **15** 689
- [4] Zeuch D H, Montgomery S T and Holcomb D J 1999 *J. Mater. Res.* **14** 1814
- [5] Avdeev M, Jorgensen J D, Short S, Samara G A, Venturini E L, Yang P, Morosin B 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064105
- [6] Setchell R E 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 013507
- [7] Setchell R E 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 573
- [8] Shkuratov S I, Baird J, Antipov V G, Talantsev E F, Jo H R, Valadez J C, Lynch C S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 212901
- [9] Zhang F P, He H L, Liu G M, Liu Y S, Yu Y, Wang Y G 2013 *J. Appl. Phys.* **113** 183501
- [10] Zhang F P, Du J M, Liu Y S, Liu Y, Liu G M, He H L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 057701 (in Chinese) [张福平, 杜金梅, 刘雨生, 刘艺, 刘高旻, 贺红亮 2011 物理学报 **60** 057701]
- [11] Du J M, Zhang Y, Zhang F P, He H L, Wang H Y 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2584 (in Chinese) [杜金梅, 张毅, 张福平, 贺红亮, 王海晏 2006 物理学报 **55** 2584]
- [12] Nie H C, Dong X L, Feng N B, Chen X F, Wang G S, Gu Y, He H L, Liu Y S 2011 *Mater. Res. Bull.* **46** 1243
- [13] Feng N B, Gu Y, Liu Y S, Nie H C, Chen X F, Wang G S, He H L, Dong X L 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 8897 (in Chinese) [冯宁博, 谷岩, 刘雨生, 聂恒昌, 陈学锋, 王根水, 贺红亮, 董显林 2010 物理学报 **59** 8897]
- [14] Zeng T, Dong X L, He H L, Chen X F, Yao C H 2007 *Phys. Stat. Sol.* **204** 1216
- [15] Nie H C, Dong X L, Chen X F, Wang G S, He H L 2014 *Mater. Res. Bull.* **51** 167
- [16] Lan C H, Peng Y F, Long J D, Wang Q, Wang W D 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 088301
- [17] Setchell R E 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 053525
- [18] Tuttle B A, Yang P, Gieske J H, Voigt J A, Scofield T W, Zeuch D H, Olson W R 2001 *J. Am. Ceram. Soc.* **84** 1260
- [19] Wang Z Z, Jiang Y X, Zhang P, Wang X Z, He H L 2014 *Chin. Phys. Lett.* **31** 077703
- [20] Sutton M A, Orteu J J, Schreier HW 2009 *Image Correlation for Shape, Motion, and Deformation Measurements* p81(New York: Springer)
- [21] Gibson L J, Ashby M F 1997 *Cellular solids: structure and properties* (Second Edition) p83(Cambridge: Press Syndicate of the University of Cambridge)
- [22] Li H J, Liu F, Wang T C 2008 *Sci. China Ser. G-Phys. Mech. Astron.* **51** 1339
- [23] Webber K G, Aulbach E A, Key T, Marsilius M, Granzow T, Rödel J 2009 *Acta Mater.* **57** 4614
- [24] Fang D L, Liu J X 2008 *Fracture Mechanics of Piezoelectric and Ferroelectric Solids* p21(Beijing: Press of University of Tsinghua) (in Chinese) [方岱宁, 刘金喜 2008 压电与铁电体的断裂力学 (北京: 清华大学出版社) 第 21 页]
- [25] Demetriou M D, Launey M E, Garrett G 2011 *Nature Mater.* **10** 123
- [26] Wada T, Inoue A, and Greer A L 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 251907

Mechanical properties and phase transformation of porous unpoled $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics under uniaxial compression*

Jiang Zhao-Xiu¹⁾ Xin Ming-Zhi¹⁾ Shen Hai-Ting¹⁾ Wang Yong-Gang^{1)†}
Nie Heng-Chang²⁾ Liu Yu-Sheng³⁾

1) (Key Laboratory of Impact and Safety Engineering, Ministry of Education of China, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

2) (Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

3) (National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

(Received 12 December 2014; revised manuscript received 31 December 2014)

Abstract

Four kinds of unpoled lead zirconate titanate (PZT95/5) ferroelectric ceramics were fabricated in a range of different porosity levels by systematic additions of added pore formers. By using the non-contact digital image correlation (DIC) optical technique to measure the full-field strain, the response of unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics to statically applied uniaxial stresses was investigated. The influences of porosities on the mechanical behavior, domain switching, and phase transformation of the porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics were explored. All the measured stress versus strain curves for the tested porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramic samples can be divided into three stages: the initial linear elastic region, the approximate plateau region, and the second linear elastic region, similar to the behavior of foam or honeycomb materials. However, the deformation mechanism of porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics should be attributed to the domain switching and phase transformation processes, but not related to the collapse of voids. With the increase of porosity, the elastic modulus, fracture strength and fracture strain of the porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics would decrease. Effect of dispersed voids does not improve plasticity of the porous unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics, which is mainly attributed to no effect of the pores on the obstacle and proliferation of crack propagation during the axial splitting failure processes. Critical stresses of the domain switching and phase transformation decrease linearly with increasing porosity. The macroscopic critical volumetric strain needed for phase transformation is independent of the porosity in the unpoled PZT95/5 ferroelectric ceramics.

Keywords: unpoled $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ ferroelectric ceramic, porosity, mechanical behavior, phase transformation

PACS: 46.80.+j, 77.80.B-, 77.80.-e

DOI: 10.7498/aps.64.134601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11272164, 11472142), and the K. C. Wong Magna Foundation and K. C. Wong Education Foundation of Ningbo University.

† Corresponding author. E-mail: wangyonggang@nbu.edu.cn