

巨介电陶瓷 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /聚合物 复合材料研究进展

Advances on the Study of Giant Dielectric Constant
 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /Polymer Composites

苏艳丽, 黄 鹤

(苏州大学 材料与化学化工学部, 江苏 苏州 215123)

SU Yan-li, HUANG He

(College of Chemistry, Chemical Engineering and Material Science,
Soochow University, Suzhou 215123, Jiangsu, China)

摘要: 介绍了具有巨介电常数的 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷与聚合物形成复合材料的制备工艺, 分析了复合材料介电性能的影响因素, 展望了今后巨介电陶瓷 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /聚合物复合材料的发展趋势。

关键词: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 陶瓷; 聚合物; 复合材料; 巨介电常数

doi: 10.3969/j.issn.1001-4381.2014.02.018

中图分类号: TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2014)02-0094-05

Abstract: The preparation methods of giant dielectric constant $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /polymer composites were reviewed. The factors affecting on the dielectric properties of the composites were analyzed. The development trend and the future prospect of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /polymer composites were previewed.

Key words: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic; polymer; composite; giant dielectric constant

近年来,随着电子设备发展的日新月异,广泛使用的电容器向高储能、小型化以及有利于环保的方向发展,开发具有良好介电性能,同时又具有较高力学强度和可加工性能的介电材料,特别是高介电常数聚合物基复合材料成为近些年研究的热点之一。陶瓷电介质材料具有非常优异的介电性能,但是多层陶瓷电容器在制造过程中需要丝网电极进行共烧,耗能大,工艺复杂,而且这种介质材料的柔韧性差,在经受机械撞击或者剧烈的温度变化时可能产生裂纹,影响了电容器的使用。聚合物材料具有优良的加工性能、较低的加工温度和较低的介电损耗。但除少数聚合物材料外,其介电常数普遍较低。为了弥补单一组分材料的缺陷,将两种或两种以上的材料进行复合,制备出具有优越性能的陶瓷/聚合物基复合材料是当前材料学领域的重要手段之一。高介电聚合物复合材料已经成为一类新兴的材料,这种高性能、质量轻的电子材料可以适用于电容器、微驱动器、人工肌肉、智能材料、微电子机械、微循环设备、声控设备、传感器和微波吸收材料等^[1]。

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) 是 $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 化合物家族成员之一, $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 最早于 1967 年被 Deschanvres 等合成出来^[2], 其结构在 1979 年被精确测定。2000

年 Subramanian 等^[3]发现具有类钙钛矿结构的 CCTO 在 100~500K 的温度范围内具有很高的介电常数 (>10000) 且这种材料的温度系数很小, 在很宽的温度范围内, 没有结构相变和铁电相变。CCTO 陶瓷是目前研究最为广泛的一类巨介电陶瓷材料, 研究者已围绕 CCTO 陶瓷的制备工艺、显微结构、介电性能、介电机制等方面开展了大量工作^[4-16]。研究发现, CCTO 陶瓷的晶体结构和介电性能与制备方法、烧结工艺、烧结气氛等都有着密切关系。近 10 年来, 由于 CCTO 陶瓷材料的巨介电常数以及无相变产生等独特优势, 在高储能电容器及微电子行业开始崭露头角。但是, 由于 CCTO 具有较高的介电损耗以及漏电流效应而使其应用受到了限制。因此, 将 CCTO 陶瓷粉末粒子填充到聚合物基体中有望改善这类材料的这一缺点。

本文从 CCTO/聚合物复合材料的制备工艺、复合材料介电性能的影响因素方面, 概述了 CCTO/聚合物基复合材料国内外的最新研究进展, 提出了今后的发展趋势。

1 CCTO/聚合物复合材料的制备工艺

以聚合物为基体的复合电介质材料的制备工艺比

较复杂,其中如何将填料与聚合物基体实现均匀混合以及控制复合材料的显微结构是问题的关键所在。目前,CCTO/聚合物高介电复合材料的制备方法主要有以下几种:

1.1 溶液共混法

溶液共混法是采用一定量的有机溶剂来溶解聚合物或降低聚合物黏度,在室温或加热的条件下加入填料,通过搅拌或超声分散等方法使聚合物和填料形成悬浮液。相对而言,采用溶液共混时复合材料易成膜。但是,由于溶剂很难完全去除,导致复合材料中易出现气孔和孔洞,从而影响复合材料的性能。为了克服这一问题,可以先将混合溶液超声处理后加入一定量的溶剂进行萃取,然后离心分离,将收集到的离心产物直接在烘箱中烘干,这样可以尽量减少溶剂的残留。Arbatti 等^[17]为了提高陶瓷粒子在基体中的分散均匀性及减少复合材料的孔洞结构,他们将 CCTO 陶瓷粒子与 P(VDF-TrFE)聚合物基体通过溶液共混及热压工艺制备成叠层复合材料,类似“三明治”结构,结果表明“三明治”结构的层状复合材料有助于介电性能的提高,随着层数的增加,复合材料的介电性能也随之变化,并且复合材料经过热处理后,其介电常数也明显增大。当复合材料为两层结构时,其室温介电常数和介电损耗在 100Hz 下分别为 245 和 0.32,而为六层状时变为 362 和 0.43;当复合材料经过 70℃ 热处理后,其两层状的复合材料室温介电常数和介电损耗变为 483 和 0.21,而六层状的复合材料介电常数提高到 838,介电损耗也略有降低,为 0.41。

1.2 熔融共混法

熔融共混法是将聚合物在高温下熔融后加入填料,借助于混炼机或其他设备将其混匀,然后将混料注入模具进行热压成型的方法。该法混合效果较好,可以避免一些有毒溶剂的使用,比较适于大批量制备。但是有些聚合物因为熔点较高,需要在高温下操作,还有些聚合物熔融后黏度会很大,给操作带来不便。Thomas 等^[18]先将 PMMA 加热到 210℃ 让其形成熔融态,然后加入 CCTO 粒子进行共混,最后再经热压成型制备了一系列的 CCTO/PMMA 复合材料。当 CCTO 体积分数达到 40% 时,其复合材料的介电常数为 15.7,介电损耗为 0.095 (PMMA 在 100Hz 时介电常数为 4.9)。

1.3 原位聚合法

原位聚合法的实质是^[19,20]利用聚合物单体在外力作用下,如:氧化、光、电、热、辐射等,原位产生聚合或共聚,使得某一种聚合物或其他物质均匀分散在聚合物基体中,起到对复合材料改性的作用,然后再经真

空干燥除去溶剂及剩余单体,研磨后进行热压成型。该法实现了填充粒子的均匀分散,改善了填料与基体间的相容性。党智敏等^[21]通过原位聚合法制备的 CCTO/PI 复合薄膜,当 CCTO 体积分数为 40% 时,复合材料的室温介电常数在 100Hz 时可达 49,比 PI 基体提高了约 14 倍,介电损耗为 0.2。Kessler 等^[22]通过原位聚合法制备的 CCTO/PMMA 复合材料,由于 MMA 单体在聚合过程中加入了一定量的蒙脱土(MMT)使之与聚合物构成交互网络结构,增加了 CCTO 陶瓷填料在聚合物基体中的悬浮性,因此,复合材料的介电性能有了一定程度的提高。100Hz 时,50% (PMMA-MMT)-50% CCTO 复合材料的介电常数约为 20 左右,介电损耗低于 0.1。

2 CCTO/聚合物复合材料中聚合物基体的影响

在设计制备陶瓷/聚合物基复合材料时,聚合物基体材料的选择尤为重要。人们总是希望聚合物基体加工方便,柔韧性好,力学强度高,稳定性好且价格便宜。聚合物基复合材料的加工性、力学性能和耐热性主要是由聚合物基体提供,同时,聚合物基体的介电性能对最终复合材料的介电性能影响也很大。因此,为了获得介电性能优良又具有温度稳定性的复合材料,首先应选择具有耐高温的聚合物材料,一般这类聚合物应该有高于 100℃ 的软化温度;其次,对于适合大规模生产的高介电常数陶瓷粉体填充聚合物复合材料而言,应尽可能选择本身具有较高介电常数的聚合物作为基体材料。目前,被广泛研究的聚合物基体材料有:环氧树脂(Epoxy)、聚苯乙烯(PS)、聚醚砜(PES)、聚酰亚胺(PI)、氰酸酯(CE)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚偏氟乙烯(PVDF)及其共聚物等。

复合材料的介电性能受基体影响较大,而聚合物基体的介电常数普遍很低,因此,基体材料的介电性能也将直接影响着复合材料的介电性能。Amaral 等^[23]制备了介电性能较好的 CCTO/PS 复合材料,当 CCTO 体积分数为 64% 时,其复合材料的室温介电常数在 1kHz 时可达 70。王法军等^[24]将 CCTO 陶瓷颗粒填充在 PES 基体中,当 CCTO 体积分数为 50% 时,CCTO/PES 复合材料的介电常数为 32.7,介电损耗为 0.063,并在 20~60℃ 的低温区范围内,其介电常数和介电损耗几乎不随温度变化。Thomas 等^[25]将 CCTO 陶瓷粉末与 PVDF 熔融共混后经热压成型制备了高介电常数的 CCTO/PVDF 复合材料,当 CCTO 的体积分数为 55% 时,复合材料的室温介电常数在 100Hz 时高达 95,介电损耗为 0.22;当温度升高到

150℃时介电常数增加到 190,而介电损耗也增加到 0.83。Babu 等^[26]研究了 CCTO 与硅树脂进行复合后其材料的介电性能,当 CCTO 体积分数达 90%时,

其室温介电常数在 1kHz 时为 119,介电损耗为 0.35。表 1 列出了不同 CCTO 陶瓷/聚合物基复合材料的介电性能。

表 1 CCTO 陶瓷/聚合物复合材料的介电性能
Table 1 Dielectric properties of CCTO/polymer composites

Material	ϵ	$\tan\delta$	Filler size/ μm	Volume fraction/%	Ref.
CCTO/PMMA	15.7(100Hz)	$\leq 0.095(100\text{Hz})$	1-7	40	[18]
CCTO/PI	49(100Hz)	0.20(100Hz)	1-4	40	[21]
CCTO/PS	$\leq 70(1\text{kHz})$	—	—	64	[23]
CCTO/PES	32.7(1kHz)	0.063(1kHz)	—	50	[24]
CCTO/PVDF	95(100Hz, 25℃)	0.22(100Hz, 25℃)	1-7	55	[25]
	190(100Hz, 150℃)	0.83(100Hz, 150℃)			
CCTO/silicone resin	119(1kHz)	0.35(1kHz)	—	90	[26]
CCTO/PVDF	$10^6(100\text{Hz})$	48(100Hz)	0.018	40	[27]
	35.7(100Hz)	0.23(100Hz)	0.1		
CCTO/P(VDF-TrFE)	62(1kHz)	0.05(1kHz)	0.1-0.6	50	[28]
CCTO/CE	$\leq 12(1\text{kHz})$	$\leq 0.026(1\text{kHz})$	1-2	30	[29]
CCTO/Epoxy	45(1kHz)	—	0.3-0.5	40	
Al-CCTO/Epoxy	500(1kHz)	—	0.1(Al)	20CCTO+25Al	[30]

3 CCTO/聚合物复合材料中 CCTO 陶瓷填料的影响

3.1 CCTO 陶瓷颗粒粒径的影响

在 CCTO/聚合物复合材料中,陶瓷填料粒径的大小将会对复合材料的介电性能造成影响。当陶瓷颗粒由微米级减小到纳米级时,陶瓷颗粒与聚合物基体的界面相容性明显增加。Sun 等^[27]研究了 CCTO 陶瓷粉末粒径对 CCTO/PVDF 复合材料介电性能的影响,结果表明,当 CCTO 陶瓷粒子的体积分数为 40%时,纳米 CCTO/PVDF 复合材料在 100Hz 下其室温介电常数高达 10^6 ,但介电损耗却也高达 48;而微米 CCTO/PVDF 复合材料其介电常数只有 35.7,介电损耗为 0.23。同时,作者还比较了两者的电学性能,发现微米 CCTO/PVDF 复合材料适用于嵌入式电容器,而纳米 CCTO/PVDF 复合材料却在温度传感器等领域具有应用前景。此外,Zhang 等^[28]将 100~600nm 的 CCTO 粒子填充在 P(VDF-TrFE)55/45%(摩尔分数)共聚物基体中,通过溶液共混法制备了介电性能较好的 CCTO/P(VDF-TrFE)纳米复合薄膜,当 CCTO 体积分数为 50%时,室温 1kHz 下,其介电常数为 62,介电损耗为 0.05。

3.2 CCTO 陶瓷颗粒表面改性的影响

在 0-3 型陶瓷/聚合物复合材料中,如果不能处理好两相界面问题,陶瓷颗粒加入后会明显降低复合材料的耐电场强度,使其介电性能受到影响。因此,为了获得高介电性能的陶瓷/聚合物复合材料,需要提高其击穿电场强度,降低介电损耗,这可以从提高复合材料

中陶瓷与聚合物界面相容性来实现。目前,国内外比较常见的方法是通过分散剂或表面处理等对 CCTO 粉末进行改性,以提高其在聚合物基体中的分散性。其中,表面改性剂以 KH550 常见。

Liang 等^[29]以 CE 树脂为基体,分别采用 CCTO 及 KH550 表面处理的 CCTO(CCTO(KH550))为填料,制备了 CCTO/CE 和 CCTO(KH550)/CE 复合材料。研究表明,CCTO 和 CCTO(KH550)的加入能有效提高树脂基体的介电常数。经 KH550 处理后,复合材料的孔洞明显减少,陶瓷颗粒在 CE 基体中分散也更为均匀,并且复合材料界面相容性的改善使其在较宽的频率和温度范围内保持稳定的介电性能,同时还具有较低的固化温度和优异的热性能,有助于嵌入式电容器的开发。

4 第三相导电组分的影响

在 CCTO/聚合物复合材料中,如果加入第三相的导电组分,将会对复合材料的介电性能产生很大影响,特别是当复合材料中的导电填料接近渗流阈值时,利用导电填料分散到基体中产生的渗流效应,能较大地提高复合材料的介电常数。Prakash 等^[30]对比了 CCTO/Epoxy 与 Al-CCTO/Epoxy 复合材料的介电性能,发现金属 Al 加入后,1kHz 下其三相复合材料室温介电常数提高到了 500,而在没有 Al 的情况下,CCTO/Epoxy 二相复合材料的介电常数最大也只有 45,这种三相复合材料由于具有良好的加工性、柔韧性及

优良的介电性能有望在电荷存储、电容器方面得到应用。Yang 等^[31]通过在 CCTO 陶瓷填料中引入导电相金属 Ni 制备了 Ni/CCTO/PVDF 三相复合材料,并对其电学性能进行了相关研究。实验结果发现,在 60% (CCTO+Ni)-40% PVDF 三相体系中,当金属 Ni 的体积分数从 22% 增加到 24% 时,复合材料的室温介电常数在 1kHz 时从 10^2 陡然增加到 10^6 ,这种非线性的变化表明复合材料的渗流阈值在 $f_{\text{Ni}}=24\%$ 附近。

与陶瓷/聚合物两相复合材料相比,在相同介电常数下,由于陶瓷/导电相/聚合物复合材料含有较低的陶瓷填充量,所以这种三相复合材料具有非常好的加工性能和比较低的加工温度,同时成本也会相对较低。但是,导电粒子的加入将会使复合材料的介质损耗增大,电场击穿强度也会迅速降低,所以如何控制好导电颗粒的加入量是制备这类材料的关键。此外,渗流阈值的大小同填料颗粒的尺寸和形状也有关,随着第二相颗粒的形状由球形变成长柱形,渗流阈值也会显著减小。

5 结束语

高介电陶瓷/聚合物基复合材料以其独特的高介电常数、小型化、易加工、环保且较高力学性能强度等特点,成为目前电子电容器行业介电材料的开发首选,并取得了一定的研究进展。目前少量商品化的陶瓷/聚合物复合材料的介电常数值一般在 $10\sim 100$ 之间。为使 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /聚合物这类复合材料获得更为优异的性能,可以从以下几个方面进行研究:

(1) 通过分子设计合成具有高介电常数的聚合物基体;

(2) 制备形貌可控、粒度较小的 CCTO 陶瓷粒子,降低介电损耗;

(3) 通过对 CCTO 陶瓷填料或聚合物基体改性以提高 CCTO 陶瓷填料在基体中的可控分散性;

(4) 通过改性第三相导电填料,提高复合材料的介电常数,但同时尽可能降低介电损耗;

(5) 建立有效的复合介电常数理论模型并寻找 CCTO/聚合物复合材料新的制备方法。

参考文献

- [1] 尚继武,张以河,吕凤柱. 高介电常数聚合物基复合材料研究进展[J]. 材料工程, 2012, (5): 87-92.
SHANG J W, ZHANG Y H, LU F Z. Recent progress of high-dielectric-constant polymer composites [J]. Journal of Materials Engineering, 2012, (5): 87-92.
- [2] DESCHANVRES A, RAVEAU B, TOLLEMER F. Remplace-

ment de metal bivalent par le cuivre dans les titanates de type perovskite [J]. Bulletin de la Socie Technique de France, 1967, (11): 4077-4078.

- [3] SUBRAMANIAN M A, LI D, DUAN N, et al. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{TiO}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{TiFeO}_{12}$ phases [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2000, 151(2): 323-325.
- [4] KWON S, CANN D P. Influence of the processing rates and sintering temperatures on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of Electroceramics, 2010, 24(3): 231-236.
- [5] RUBIA M A, FRUTOS P L J, FERNANDEZ J F. Effect of the synthesis route on the microstructure and the dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2012, 95(6): 1866-1870.
- [6] NI W Q, ZHENG X H, YU J C. Sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(3): 1037-1041.
- [7] BENDER B A, PAN M J. The effect of processing on the giant dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Materials Science and Engineering: B, 2005, 117(3): 339-347.
- [8] ADAMS T B, SINCLAIR D C, WEST A R. Influence of processing conditions on the electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2006, 89(10): 3129-3135.
- [9] SUN D L, WU A Y, YIN S T. Structure, properties, and impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics prepared by sol-gel process [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2008, 91(1): 169-173.
- [10] PRAKASH B S, VARMA K B R. The influence of the segregation of Cu-rich phase on the microstructural and impedance characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17): 7467-7477.
- [11] BRIZE V, GRUENER G, WOLFMAN J, et al. Grain size effects on the dielectric constant of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Materials Science and Engineering: B, 2006, 129(1): 135-138.
- [12] FELIX A A, ORLANDI M O, VARELA J A. Schottky-type grain boundaries in CCTO ceramics [J]. Solid State Communications, 2011, 151(19): 1377-1381.
- [13] ADAMS T B, SINCLAIR D C, WEST A R. Giant barrier layer capacitance effects in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics [J]. Advanced Materials, 2002, 14(18): 1321-1323.
- [14] FANG T T, SHIAU H K. Mechanism for developing the boundary barrier layers of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2004, 87(11): 2072-2079.
- [15] LI J, SLEIGHT A W, SUBRAMANIAN M A. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [J]. Solid State Communications, 2005, 135(4): 260-262.
- [16] SCHMIDT R, STENNETT M C, HYATT N C, et al. Effects of sintering temperature on the internal barrier layer capacitor (IBLC) structure in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) ceramics [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2012, 32(12): 3313-3323.
- [17] ARBATTI M, SHAN X B, CHENG Z Y. Ceramic-polymer

- composites with high dielectric constant [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(10): 1369—1372.
- [18] THOMAS P, ERNEST RAVINDRAN R S, VARMA K B R. Dielectric properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ Composites [J]. *arXiv preprint arXiv: 1301.4070*, 2013.
- [19] LU J X, MOON K S, KIM B K, et al. High dielectric constant polyaniline/epoxy composites via in situ polymerization for embedded capacitor applications [J]. *Polymer*, 2007, 48(1): 1510—1516.
- [20] HO C H, LIU C D, HSIEH C H, et al. High dielectric constant polyaniline/poly (acrylic acid) composites prepared by in situ polymerization [J]. *Synthesis Metals*, 2008, 158(6): 630—637.
- [21] DANG Z M, ZHOU T, YAO S H, et al. Advanced calcium copper titanate/ polyimide functional hybrid films with high dielectric permittivity [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(20): 2077—2082.
- [22] STEFANESCU E A, TAN X L, LIN Z Q, et al. Multifunctional PMMA-ceramic composites as structural dielectrics [J]. *Polymer*, 2010, 51(24): 5823—5832.
- [23] AMARAL F, RUBINGER C P L, HENRY F, et al. Dielectric properties of polystyrene-CCTO composite [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354(47): 5321—5322.
- [24] WANG F J, ZHOU D X, HU Y X. Preparation and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -polyethersulfone composites [J]. *Physics Status Solidi A*, 2009, 206(11): 2632—2636.
- [25] THOMAS P, VARUGHESE K T, DWARAKANATH K, et al. Dielectric properties of poly (vinylidene fluoride)/ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2010, 70(3): 539—545.
- [26] BABU S, SINGH K, GOVINDAN A. Dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -silicone resin composites [J]. *Applied Physics A*, 2012, 107(3): 697—700.
- [27] YANG W H, YU S H, SUN R, et al. Nano-and microsize effect of CCTO fillers on the dielectric behavior of CCTO/PVDF composites [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59(14): 5593—5602.
- [28] ZHANG L, SHAN X B, WU P X, et al. Dielectric characteristics of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / P(VDF-TrFE) nanocomposites [J]. *Applied Physics A*, 2012, 107(3): 597—602.
- [29] SHEN Y P, GU A J, LIANG G Z, et al. High performance $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ /cyanate ester composites with excellent dielectric properties and thermal resistance [J]. *Composites: Part A*, 2010, 41(11): 1668—1676.
- [30] PRAKASH B S, VARMA K B R. Dielectric behavior of CCTO/epoxy and Al-CCTO/ epoxy composites [J]. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(11): 2363—2368.
- [31] YANG W H, YU S H, SUN R, et al. Electrical modulus analysis on the Ni/CCTO/ PVDF system near the percolation threshold [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2011, 44(47): 475305—8.
- 基金项目:江苏省自然科学基金青年基金资助项目(BK20130314);江苏省高校自然科学研究资助项目(13KJB430021);国家自然科学基金资助项目(21074087)
- 收稿日期:2013-01-07;修订日期:2013-09-05
- 作者简介:苏艳丽(1979—),女,博士,讲师,现从事功能陶瓷及其复合材料的研究,联系地址:江苏省苏州市工业园区仁爱路199号苏州大学材料与化学化工学部(215123),E-mail:suyanli@suda.edu.cn
- *****
- (上接第 93 页)
- [26] 郭响静,王春芳,李建锡,等. 利用 TDS 研究二次硬化钢中氢的扩散行为[J]. *航空材料学报*, 2012, 32(3): 5—9.
- GUO Y J, WANG C F, LI J X, et al. Investigation of hydrogen diffusion in secondary hardening steel by means of thermal desorption spectrometry [J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2012, 32(3): 5—9.
- [27] CHAPETTI M D, TAGAWA T, MIYATA T. Ultra-long cycle fatigue of high-strength carbon steels part II: estimations of fatigue limit for failure from internal inclusions[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 356(1—2): 236—244.
- [28] MURAKAMI Y. *Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*[M]. Amsterdam & Boston: Elsevier, 2002. 11—24.
- [29] LIU Y B, YANG Z G, LI Y D, et al. On the formation of GBF of high-strength steels in the very high cycle fatigue regime[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2008, 497(1—2): 408—415.
- [30] LI Y D, CHEN S M, LIU Y B, et al. The characteristics of granular-bright facet in hydrogen pre-charged and uncharged high strength steels in the very high cycle fatigue regime[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 45(3): 831—841.
- [31] NARITA N, SHIGA T, HIGASHIDA K. Crack-impurity interactions and their role in the embrittlement of Fe alloy crystals charged with light elements[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1994, 176(1—2): 203—209.
- 基金项目:国家自然科学基金项目(51101094);山东省科学院科技发展基金项目(2011-4)
- 收稿日期:2012-11-22;修订日期:2013-08-28
- 作者简介:李永德(1981—),男,博士,现从事疲劳与断裂及失效分析研究,联系地址:山东省济南市历下区科院路19号山东省分析测试中心(250014),E-mail: ydli@alum.imr.ac.cn