

BaTiO₃铁电陶瓷的应力腐蚀*

王瑞敏 褚武扬 宿彦京 高克玮 乔利杰

(北京科技大学)

摘 要 研究了 BaTiO₃ 铁电陶瓷在恒载荷下的应力腐蚀, 环境分别为湿空气、水、硅油和甲酰胺。结果表明, BaTiO₃ 铁电陶瓷在湿空气、硅油、水和甲酰胺中都能发生应力腐蚀, 其本质是介质分子吸附降低表面能。在空气中的瞬时断裂为穿晶断裂, 滞后断裂大部分为穿晶断裂, 局部为沿晶断裂。在这四种环境中, 归一化应力腐蚀门槛应力强度因子分别为 $K_{ISCC}/K_{IC}=0.78$ (空气), 0.63(水), 0.66(硅油) 和 0.82(甲酰胺), 其断裂韧性为 $K_{IC}=1.29\pm 0.14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。

关键词 无机非金属材料, BaTiO₃ 陶瓷, 应力腐蚀开裂, 门槛应力强度因子

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2004)04-0424-05

Stress corrosion cracking of a BaTiO₃ ferroelectric ceramics

WANG Ruimin** CHU Wuyang SU Yanjing GAO Kewei QIAO Lijie
(Department of Materials Physics, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50131160738 and National Key Basic Research and Development Program of China No.G19990650.

Manuscript received November 6, 2003; in revised form April 20, 2004.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62332345,

E-mail: ljqiao@public.bta.net.cn

ABSTRACT Stress corrosion cracking (SCC) or static fatigue fracture of a BaTiO₃ ferroelectric ceramics in moist atmosphere, water, silicon oil and formamide was investigated at constant load test using a single-edge notched tensile specimen. The result showed that SCC could occur in these four environments. The fracture surface overloaded in air is transgranular brittle fracture, and the fracture surfaces of SCC in moist atmosphere, water, silicon oil and formamide are mainly transgranular but there is a small intergranular region. The normalized threshold stress intensity factor of SCC was 0.78(in air), 0.63(in water), 0.66(in silicon oil) and 0.82 (in formamide), respectively, and the fracture toughness is $1.29\pm 0.14 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, PZT ceramic, stress corrosion cracking, threshold stress intensity factor

氧化物陶瓷, 如 Al₂O₃、ZrO₂ 等, 在室温潮湿的空气或水中会发生应力腐蚀 (SCC), 也称静疲劳断裂^[1~4]。超导氧化物陶瓷 YBa₂Cu₃O_{7-x} 的透射电镜 (TEM) 研究表明, 在低湿度的空气中, 残余应力能诱发应力腐蚀开裂^[5]。本实验室对已极化的锆钛酸铅 (PZT) 铁电陶瓷单边缺口

* 国家自然科学基金 50131160738 和国家重点基础研究发展计划 G19990650 资助项目。

2003 年 11 月 6 日收到初稿; 2004 年 4 月 20 日收到修改稿。

本文联系人: 褚武扬, 教授, 北京市 100083, 北京科技大学材料物理系

拉伸试样的研究表明, PZT-5 在湿空气、水、硅油和有机溶剂中能发生应力腐蚀^[6,7], 而且显示各向异性, 即对裂纹面平行极化方向的试样, 其应力腐蚀门槛应力强度因子 K_{ISCC}^a 大于裂纹面垂直极化方向试样的相应值 K_{ISCC}^b ^[8]. BaTiO₃ 也是一种铁电(压电)陶瓷, 由它制成的器件在服役过程中会和湿空气或有机溶剂相接触. 本文研究 BaTiO₃ 铁电陶瓷在湿空气、水、硅油和甲酰胺四种环境中的应力腐蚀.

1 实验方法

用 BaTiO₃ 粉料干压成尺寸为 8 mm × 40 mm × 100 mm 的块体, 将块体在空气中 1350 °C 下烧结 2 h, 制备出商用 BaTiO₃ 陶瓷. 从大块 BaTiO₃ 陶瓷上切出尺寸为 1.0 mm × 8 mm × 40 mm 的拉伸试样, 在场强为 30 kV/cm 的电场中沿厚度方向进行极化. 用金刚石锯在试样中部切出一深度为 4 mm, 曲率半径 0.3 mm 的缺口. 试样两端用超声波加工出直径为 2 mm 的加载孔.

实验时, 将试样用恒载荷拉伸机加载. 应力腐蚀的腐蚀液体盛在一个连在恒载荷机上的容器里, 将试样泡在腐蚀液体中拉伸. 单边缺口试样的应力强度因子公式^[9]为 $K_I = \frac{P\sqrt{\pi a}}{Bw} f(a/w)$, 其中 $f(a/w) = 1.12 - 0.23(a/w) + 10.6(a/w)^2 - 21.7(a/w)^3 + 30.4(a/w)^4$, B 为试样厚度, w 为宽度, a 为缺口深度, P 为载荷. 将 6 个相同的 BaTiO₃ 陶瓷试样在空气中缓慢加载直至断裂, 将断裂载荷代入此式即可求得其断裂韧性 K_{IC} 分别为 1.41, 1.19, 1.47, 1.24, 1.14 和 1.52 MPa·m^{1/2}, 平均值为 $K_{IC} = 1.29 \pm 0.14$ MPa·m^{1/2}.

将试样在介质中加载到选定的 K_I 值后, 分别注入水、硅油和甲酰胺进行恒载荷下的应力腐蚀实验. 在空气(相对湿度为 50%)中保持恒载荷, 如发生滞后断裂, 则也存在应力腐蚀. 记录不同 K_I 下的滞后断裂时间. 应力腐蚀门槛应力强度因子定义为 $K_{ISCC} = (K_{Iy} + K_{In})/2$, 其中 K_{Iy} 为发生应力腐蚀断裂时的最小 K_I 值, K_{In} 为在规定时间内不发生应力腐蚀断裂的最大 K_I 值. 为保证实验误差小于 10%, 必须满足 $(K_{Iy} - K_{In}) \leq 0.1(K_{Iy} + K_{In})$, 否则必须再内插一个试样, 其载荷为 $(K_{Iy} + K_{In})/2$, 根据该试样是否断裂来重新确定 K_{Iy} 或 K_{In} .

用剑桥 S250 型扫描电镜观察所有试样的断口.

2 结果与讨论

在四种环境中进行应力腐蚀时, 滞后断裂时间 t_F 与归一化应力强度因子 K_I/K_{IC} 的关系如图 1 所示. 由此求出 BaTiO₃ 陶瓷在四种环境中的应力腐蚀门槛应力强度因子 K_{ISCC} 以及归一化门槛应力强度因子 K_{ISCC}/K_{IC} (表 1).

BaTiO₃ 陶瓷在空气中过载断裂, 可观察到穿晶脆性断口(图 2a). 在湿空气、水、硅油和甲

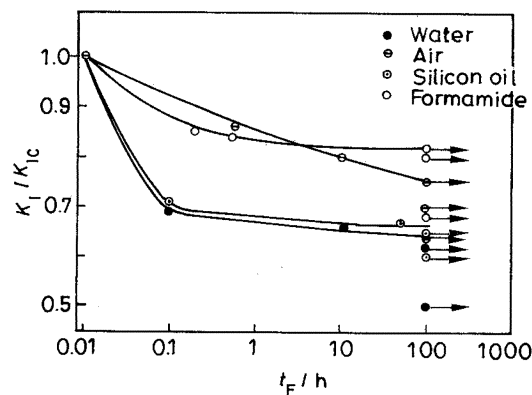


图 1 BaTiO₃ 在各种环境中应力腐蚀时, 滞后断裂时间 t_F 与归一化应力强度因子 K_I/K_{IC} 的关系

Fig.1 K_I/K_{IC} vs time to delayed failure t_F during SCC of BaTiO₃ in various environments

表 1 不同环境中应力腐蚀的 K_{ISCC}/K_{IC} 和 K_{ISCC}
 Table 1 K_{ISCC}/K_{IC} and K_{ISCC} of SCC in various environments

Environment	Moist atmosphere	Water	Silicon oil	Formamide
K_{ISCC}/K_{IC}	0.78	0.63	0.66	0.82
$K_{ISCC}/\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	1.0	0.81	0.85	1.06

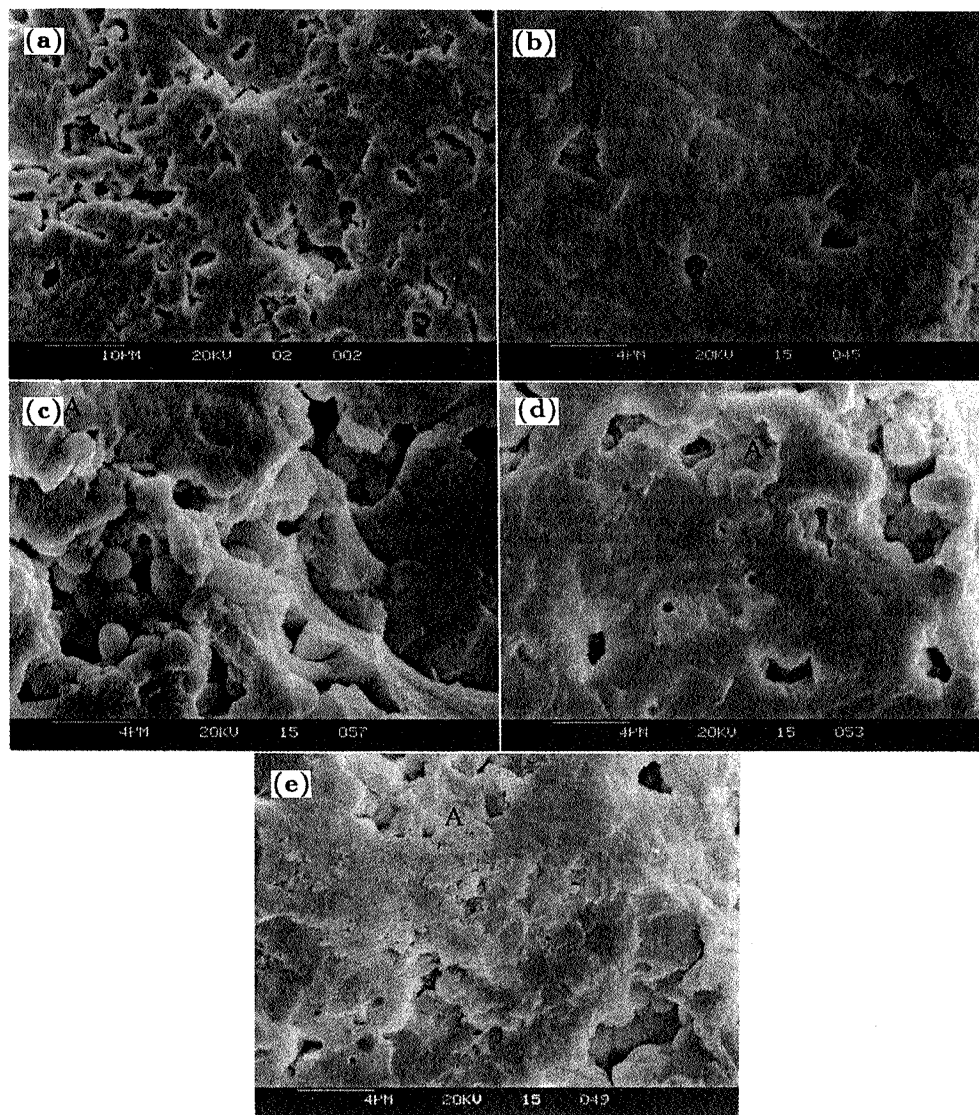


图 2 BaTiO₃ 瞬时断裂 (a) 以及在空气 (b)、水 (c)、硅油 (d) 和甲酰胺 (e) 中应力腐蚀的断口形貌
 Fig.2 Fracture surfaces of overload failure in air (a) and SCC in moist atmosphere(b), water (c), silicon oil (d) and formamide (e)

酰胺溶液中应力腐蚀时,以穿晶脆性断口为主,但局部区域(如图上 A)存在沿晶断口(图 2b, 2c, 2d 和 2e)。由此可知, BaTiO₃ 陶瓷在上述环境中应力腐蚀时断口形貌的变化并不十分明显。虽然陶瓷在 0.2 mol/L NaOH+0.25 g/L As₂O₃ 溶液中进行恒载荷动态充氢时会发生氢致滞后断裂^[10],但是, BaTiO₃ 在非水溶液(如,硅油,甲酰胺)中的应力腐蚀与氢无关,因为此时环境中没有氢离子和氢原子。

Okabe 等^[4]认为, Al₂O₃ 和 ZrO₂ 陶瓷在水中的应力腐蚀和腐蚀疲劳是应力促进水解反应的结果。水分子中的氢原子与 ZrO₂ 或 SiO₂ (Al₂O₃ 晶界上的烧结助熔剂)中的氧结合而形成 Zr-OH 或 Si-OH 键,而 H₂O 中的氧原子则与 Zr 或 Si 结合,从而在低的外应力下就能使 Zr-O-Zr 或 Si-O-Si 键断裂,即发生应力腐蚀^[4]。但是用这个机制不能解释 BaTiO₃ 陶瓷在非水环境中的应力腐蚀,因为硅油和甲酰胺中并没有水。Michalske 等人研究了玻璃和透明石英在水和非水环境中(如甲醇、甲酰胺、氨)的应力腐蚀^[11,12]。他们认为,裂尖应力集中使原子键发生大的应变,这些变形的原子键与具有特殊轨道结构的介质分子发生化学反应降低了原子键合力,导致在低的 K_I 下就发生应力腐蚀断裂。能发生应力腐蚀的介质分子的一端要存在未共享的电子轨道,在另一端存在可转移的质子,而且,分子的大小应当和 Si-O 键的尺寸相当。因为 Si-O 键和 Al-O 键相似,所以, Michalske 等人预言 Al₂O₃ 在非水溶液中也能发生应力腐蚀^[11]。Yu 等认为^[13],与应力有关的反应使得材料中已有的裂纹尖端由于在溶液中的质量损失而变得更加尖锐,达到原子尺寸,在环境分子的作用下原子键破裂而使裂纹进一步扩展。在室温空气以及硅油中,很难设想裂尖会存在质量损失从而成为原子尖裂纹。

因为 BaTiO₃ 陶瓷在实验室空气(相对湿度约 50%)中裂纹扩展的规律与在水中的相同,也与非水环境(如硅油和甲酰胺)中的相同, BaTiO₃ 陶瓷在各种环境中发生应力腐蚀的机理也应当相同。BaTiO₃ 陶瓷裂尖应力集中使裂尖原子键产生很大的应变,从而能吸附具有特殊轨道结构的介质分子(如水、甲酰胺、硅油等),并发生化学反应,这就导致原子键合力或表面能降低,从而在低的外应力(或 K_I)下裂纹就能扩展^[11,12]。根据吸附降低表面能理论可导出湿空气和水中应力腐蚀门槛应力强度因子。

因为吸附一个介质分子使化学位改变为 $d\mu$, 当单位面积吸附的介质分子数为 N 时,单位面积能量(即表面能 γ)的改变量为^[14] $d\gamma = -Nd\mu$, 负号表示吸附使表面能 γ 下降。在湿空气中化学位和水蒸气的压力 p 有关,即 $\mu = \mu_0 + RT \ln p$ 。恒温时吸附等温方程为^[14] $\theta = N/N_0 = p/(p+k)$, 其中 N_0 是单位面积陶瓷的分子数, $\theta = N/N_0$ 是吸附分子的覆盖率, k 是常数。设在标准状态 ($p_n = 10^5$ Pa) 下单位面积吸附的水分子数为 N_n , 从而可获得 $k = p_n(N_0/N_n - 1) \approx p_n N_0/N_n$ 。代入上式可得 $\frac{N}{N_0} = \frac{N_n p / N_0 p_n}{1 + (N_n p / N_0 p_n)}$ 。于是可得 $\gamma - \gamma_0 = -N_0 RT \ln(1 + N_n p / N_0 p_n)$ 。

对于陶瓷, Griffith 理论^[14]是适用的,即 $(1 - \nu^2)K_I^2/Y = 2\gamma$, 其中 ν 是 Poisson 比, Y 是弹性模量。测量 K_{IC} 时在空气中仅保持 1~2 min, 水分子在裂尖的吸附和化学反应来不及发生,故表面能 γ_0 来不及降低。图 1 表明,当 $K_I \leq K_{ISCC}$ 后,裂纹不再扩展,试样不再滞后断裂。这表明吸附已达饱和,即 $N_n = N_n^*$ (常数),这时表面能降为 γ_{SCC} 。SCC 时表面能从 γ_0 降为 γ_{SCC} , 与此相应的试样断裂的临界应力强度因子就从 K_{IC} 降为 K_{ISCC} , 按照 Griffith 理论,有 $(1 - \nu^2)K_{IC}^2/Y = 2\gamma_0$ 和 $(1 - \nu^2)K_{ISCC}^2/Y = 2\gamma_{SCC}$, 于是可得 $K_{ISCC}^2 = K_{IC}^2 - \frac{2Y N_0 RT}{(1 - \nu^2)} \ln(1 + \frac{N_n^* p}{N_0 p_n})$ 。因为湿空气中水分子的蒸汽压 p 小于纯水,此式表明, K_{ISCC}^2 随着 p 的升高而下降,故水中的 K_{ISCC} 比空气中的更低(表 1)。

3 结 论

BaTiO₃ 铁电陶瓷在湿空气、硅油、水和甲酰胺中能发生应力腐蚀, 其本质是介质分子吸附降低表面能. BaTiO₃ 铁电陶瓷应力腐蚀的断口以穿晶解理为主, 偶尔有一些小的沿晶区. 滞后断裂大部分为穿晶断裂, 局部为沿晶断裂. BaTiO₃ 铁电陶瓷的应力腐蚀门槛应力强度因子 K_{ISCC} 和断裂韧性 ($K_{IC}=1.24 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) 的比值分别为 $K_{ISCC}/K_{IC}=0.78$ (空气), 0.63(水), 0.66(硅油) 以及 0.82(甲酰胺).

参 考 文 献

- 1 C.P.Chen, W.J.Knapp, J Am. Ceram. Soc., **60**, 87(1977)
- 2 J.E.Ritter, J.N.Humenik, J. Mater. Sci., **14**, 626(1979)
- 3 S.M.Spearing, F.W.Zok, A.G.Evans, J. Am. Ceram. Soc., **77**, 562(1994)
- 4 T.Okabe, M.Kido, T.Miyahara, Eng. Fract. Mech., **48**, 137(1994)
- 5 E.Iskevitch, R.Chaim, Phil. Mag., **61**, 209(1990)
- 6 Y.Wang, W.Y.Chu, K.W.Gao, Y.J.Su, L.J.Qiao, Appl. Phys. Lett., **82**, 1583(2003)
- 7 Y.Wang, W.Y.Chu, Y.J.Su, L.J.Qiao, Mater. Lett., **57**, 1156(2003)
- 8 Y.Wang, W.Y.Chu, Y.J.Su, L.J.Qiao, Mater. Sci. Eng., **95**, 263(2002B)
- 9 W.Y.Chu, J.Yao, C.M.Hsiao, Metall. Trans., **15A**, 729(1984)
- 10 Y.Wang, W.Y.Chu, L.J.Qiao, Y.J.Su, Mater. Sci. Eng. B, **98**(1), 1(2003)
- 11 T. A.Michalske, S.W.Freiman, J. Am. Ceram. Soc., **66**, 284(1983)
- 12 T.A.Michalske, B.C.Banker, J. Appl. Phys., **56**, 2666(1984)
- 13 H.H.Yu, Z.Suo, Acta Mater., **47**, 77(1999)
- 14 CHU Wuyang, *Hydrogen Damage and Delayed Fracture* (Beijing, Metallurgic Industry Press, 1988) p.270
(褚武扬, 氢损伤与滞后断裂 (北京, 冶金工业出版社, 1988)p.270)