

应力促进 PZT 铁电陶瓷的电致滞后断裂*

王毅 褚武扬 宿彦京 高克玮 乔利杰
(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

摘要 用单边缺口拉伸试样研究了外加应力强度因子对 PZT-5 铁电陶瓷电致瞬时断裂以及在硅油中电致滞后断裂的影响。结果表明, 在硅油中发生瞬时断裂的临界电场强度 E_F 随外加应力强度因子 K_I 的升高而线性下降。外加正、负恒电场在硅油中能发生滞后断裂, 外加 K_I 则促进电致滞后断裂。电致滞后断裂的门槛电场 E_{DF} 随 K_I 升高而线性下降, 且和电场符号无关。外加应力促进恒电场下的滞后断裂表明, 应力、电场和环境对铁电陶瓷的断裂存在耦合作用。

关键词 PZT 铁电陶瓷, 应力, 电致瞬时断裂, 电致滞后断裂

中图法分类号 TG111.91

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2004)06-0585-04

ENHANCING ROLE OF STRESS ON ELECTRIC FIELD-INDUCED DELAYED FRACTURE OF A PZT-5 FERROELECTRIC CERAMICS

WANG Yi, CHU Wuyang, SU Yanjing, GAO Kewei, QIAO Lijie

Department of Materials Physics, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: QIAO Lijie, professor, Tel: (010)62332345, E-mail: lqiao@ustb.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50131160738)

Manuscript received 2003-06-17, in revised form 2003-10-08

ABSTRACT The effect of applied stress intensity factor on the electric field-induced delayed fracture of PZT-5 ferroelectric ceramics in silicon oil, has been investigated using single-edge notched specimens poled along the longitudinal direction. The results show that the critical electric field for instant fracture in silicon oil decreases linearly with increasing the applied stress intensity factor. The threshold electric field for electric field-induced delayed fracture in silicon oil decreases linearly with increasing the applied stress intensity factor. The results indicate that there exists a coupling action between stress, electric field and environment on the delayed fracture of the ferroelectric ceramics.

KEY WORDS PZT ceramics, stress, electric field-induced instant fracture, electric field-induced delayed fracture

铁电陶瓷已在很多领域获得广泛的应用^[1]。铁电陶瓷器件往往在高电场下使用。电场很高时能引起铁电陶瓷瞬时断裂; 交变电场则能引起电致疲劳裂纹扩展^[2,3]。另一方面, 铁电器件均在一定的环境(如空气)中使用。本实验表明, 对 PZT-5 铁电陶瓷, 卸载的压痕裂纹放在硅油中 100 h 后并不扩展, 但如加一个小的恒电场, 则经过 10 h 后裂纹就开始扩展。进一步的实验表明, 光滑或缺口试样在硅油中加恒电场后能发生滞后断裂, 断裂时间则随电场的下降而增长^[4]。在空气中加恒电场, 经过一定孕育期后也能使压痕裂纹扩展。恒电场能使铁电陶瓷在空气和

油等环境中发生电致滞后断裂, 这就使铁电器件的使用安全性面临严重挑战。

恒应力能使铁电陶瓷在各种环境中发生滞后断裂(即应力腐蚀)^[5-7]。在某些情况下, 应力、电场和环境可能同时存在, 这三个因素对铁电陶瓷的断裂是否存在耦合作用, 也就是说, 电场是否能促进恒载荷下的环境断裂; 或应力是否能促进恒电场下的电致滞后断裂, 都值得深入探讨。本文主要研究外加应力(或应力强度因子)对恒电场下滞后断裂的影响。

1 实验过程

用锆钛酸铅软性铁(压)电陶瓷(PZT-5), 分子式为 $Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, 其中 $x=0.48$, 掺杂使 Pb 空位成为施主(软性 PZT)。从大块陶瓷上切出 $0.9\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 40\text{ mm}$ 的试样, 在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ (Curie 点为 $350\text{ }^\circ\text{C}$) 沿长度方向在 30 kV/cm 的电场强度下极化, 在冷却过程中继

* 国家自然科学基金资助项目 50131160738

收到初稿日期: 2003-06-17, 收到修改稿日期: 2003-10-08

作者简介: 王毅, 男, 1965 年生, 博士

续保持电场,当冷至室温后大部分电畴沿长度方向排列.由此获得 PZT 的压电常数 $d_{33}=4.5\times 10^{-10}$ C/N,介电常数 $\epsilon=1750$,机电耦合系数 $k_p=0.65$.用超声波加工出直径为 2 mm 的加载孔,用金刚石锯在试样中部切出深 4 mm 半径为 0.3 mm 的缺口 [8].由于极化是沿长度方向,所以裂纹面与极化方向垂直.铁电陶瓷滞后断裂的电场-机械载荷耦合实验装置如图 1 所示.

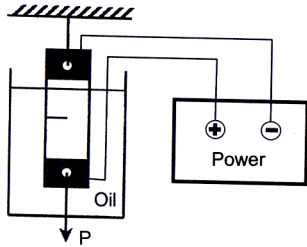


图 1 铁电陶瓷滞后断裂的电场-机械载荷耦合实验示意图

Fig.1 Schematic of the delayed fracture of PZT ceramics under both electric field and mechanical stress

在硅油中逐渐升高电场直至试样断裂,就可测出瞬时断裂的临界电场 E_F .当外加电场的正极与极化时的正极相同就是正电场,相反则是负电场.如外加电场小于 E_F ,则经过一定时间后试样发生滞后断裂,测出滞后断裂随外加正、负电场的变化就可获得电致滞后断裂的门槛电场 E_{DF} [4],即 $E_{DF} = (E_y + E_n)/2$,其中 E_y 是发生滞后断裂的最小电场, E_n 是在 100 h 内不发生断裂的最大电场,它必须小于 E_y .为了保证测量误差小于 10%,要求 $(E_y - E_n) < 0.2(E_y + E_n)$.应当指出,无论是电致瞬时断裂还是滞后断裂,并不完全从缺口处开始.

采用缺口试样研究外加应力强度因子对电致瞬时断裂和滞后断裂的影响,在硅油中试样预先用砝码加恒载荷,然后加一个恒电场,记录滞后断裂时间.

2 实验结果和讨论

逐渐升高电场至试样断裂,加压速率为 0.33 kV/s,所获得的瞬时断裂临界电场 E_F 见图 2. 平均值分别为 $E_F=19.1\pm 2.2$ kV/cm (正电场) 和 20.3 ± 2.4 kV/cm (负电场). 随外加应力强度因子 K_I 升高,电致瞬时断裂的表观临界电场 $|E_F(K_I)|$ 不断下降 (图 2a). $E_F=0$ 时的数据为该试样的断裂韧性. 这表明,当 $K_I=K_{IC}$ 时发生瞬时断裂的外加电场为零. 对相同 $E_F(K_I)$ 下的所有 K_I 求平均,然后纵坐标对 E_F ,横坐标对 K_{IC} 归一化,从而可得电致瞬时断裂的归一化临界电场随归一化 K_I 的升高而线性下降 (如图 2b). 其直线方程为

$$E_F(K_I)/E_F = 1.01 - 1.05K_I/K_{IC} \quad (1)$$

恒电场下的滞后断裂时间随外加正、负电场的变化如图 3 所示. 不同 K_I 下发生瞬时断裂所对应的表观临界电

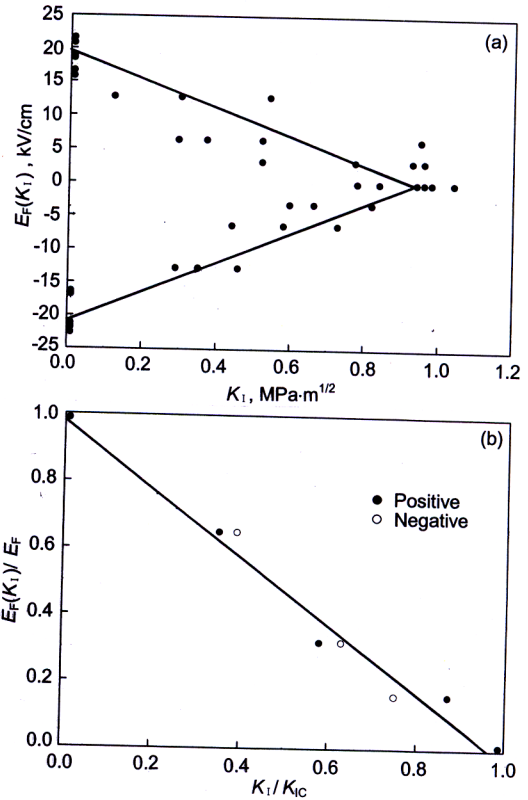


图 2 表观瞬时断裂临界电场随 K_I 和归一化临界电场 $E_F(K_I)/E_F$ 随归一化应力强度因子 K_I/K_{IC} 的变化

Fig.2 Effect of mechanical stress on static electric field-induced instant fracture (a) and variation of the normalized critical fracture electric field $E_F(K_I)/E_F$ with the normalized stress intensity factor K_I/K_{IC} (b)

场 $E_F(K_I)$, 见图 2a. 图 3 上的箭头表示经过 150 h 后仍不发生滞后断裂. 根据图 3 的数据,可获得不同 K_I 下的电致滞后断裂门槛电场 $E_{DF}^+(K_I)$ 和 $E_{DF}^-(K_I)$, 见图 4a. 无外载荷时,电致滞后断裂门槛电场平均值为 $E_{DF}=13.0$ kV/cm. $E=0$ 时恒载荷下在硅油中应力腐蚀门槛应力强度因子为 $K_{ISCC}=0.45$ MPa·m^{1/2} [5]. 归一化门槛电场 $E_{DF}(K_I)/E_{DF}$ 随归一化应力强度因子 K_I/K_{ISCC} 的升高而线性下降,见图 4b. 其直线方程为

$$E_{DF}(K_I)/E_{DF} = 0.99 - 1.06K_I/K_{ISCC} \quad (2)$$

通过图 5 扫描电镜照片可以看出,不论是否存在外加载荷 (K_I),所有瞬时断裂和滞后断裂的断口均是沿晶,与空气中过载断口或应力腐蚀断口相同. 这表明,无论是电场还是环境对 PZT-5 铁电陶瓷的断口形貌没有影响.

对铁电陶瓷,电场能引起 90° 畴变或 90° 畴壁运动,从而会产生内应力 σ_{in} [9,10]. 很显然 σ_{in} 随电场升高而升高,当 $E = E_F$,发生电致瞬时断裂时,电场引起的内应力应当等于试样的断裂应力 σ_F . 铁电陶瓷在恒定的外加载荷下,通过环境分子的吸附、反应从而降低表面能 (这个过程需要时间),随表面能不断下降,裂纹就形核、扩展、

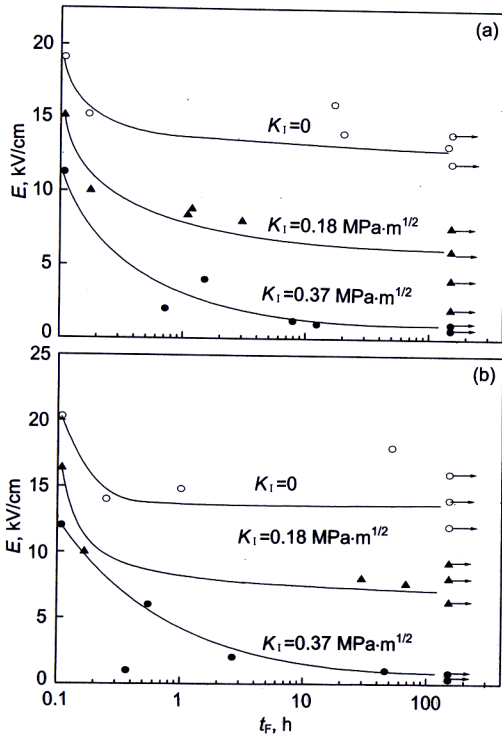


图 3 不同 K_I 下硅油中电致滞后断裂时间 t_F 随外加电场的变化
 Fig.3 Variation of the delayed fracture time t_F with the applied static electric field intensity in silicon oil
 (a) positive electric field (b) negative electric field

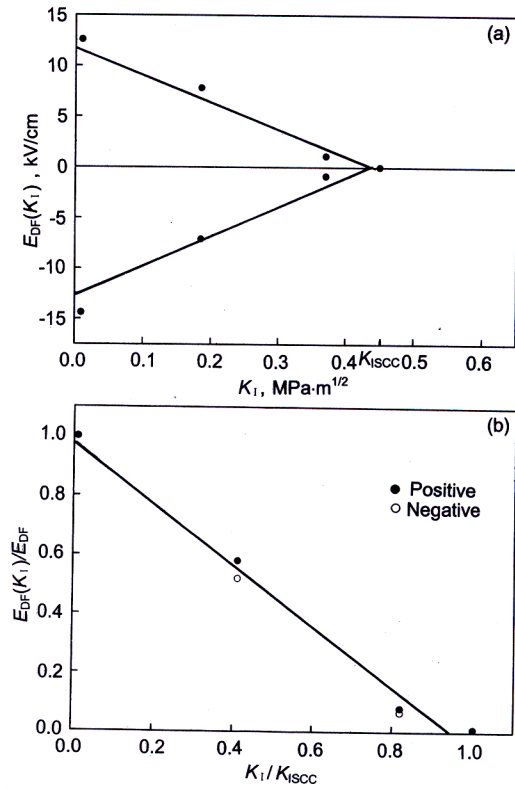


图 4 电致滞后断裂门槛电场 $E_{DF}(K_I)$ 随 K_I 和归一化电致滞后断裂门槛电场 $E_{DF}(K_I)/E_{DF}$ 随归一化应力强度因子 K_I/K_{ISCC} 的变化
 Fig.4 Effect of mechanical stress on critical static electric field intensity of the delayed fracture (a) and variation of the normalized critical fracture electric field $E_{DF}(K_I)/E_{DF}$ for the delayed fracture with the normalized stress intensity factor K_I/K_{ISCC} (b)

直至滞后断裂，这就是外应力引起的应力腐蚀 [5,6]。在相同环境中加恒电场，其内应力也能促进吸附并使表面能随时间不断下降，当表面能下降至临界值时，电致内应力就能引起微裂纹形核、扩展、乃至滞后断裂，因此电致滞后断裂的本质就是恒载荷下的应力腐蚀。由于外加应力本身在环境中通过吸附降低表面能就会使裂纹形核、扩展。因此，由于外加应力（或 K_I ）能促进恒电场下的滞后断裂，发生滞后断裂的门槛电场 E_{DF} 下降（如图 4）。同样，外应力和电致内应力叠加促进瞬时断裂，即降低电致瞬时断裂的门槛电场 E_F （如图 2）。只有找到电致内应力随电场变化的定量关系，才有可能解释 E_F 和 E_{DF} 随 K_I 线性下降的实验结果，即方程（1）和（2）。

电场引起的内应力 σ_{in} 有两个特征，即当 $E=0$ 时 $\sigma_{in}=0$ ，当 $E = E_F$ 时， $\sigma_{in}=\sigma_F$ ， σ_F 是发生瞬时断裂的应力。满足这两个条件的最简单方程为

$$\sigma_{in} = \sigma_F E / E_F \quad (3)$$

对单边缺口试样 [6]

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi a} f(a/w) \quad (4)$$

其中 a 为缺口长度， w 为试样厚度， σ 为外加应力。如不存在电场，则当 $\sigma=\sigma_F$ 时试样瞬时断裂， $K_I=K_{IC}$ ，即

$$K_{IC} = \sigma_F \sqrt{\pi a} f(a/w) \quad (5)$$

当外应力和内应力同时存在时，有效应力强度因子为

$$K_{If} = K_I + \sigma_F E / E_F \sqrt{\pi a} f(a/w) = K_I + K_{IC} E / E_F \quad (6)$$

其中第二项是电场内应力引起的附加应力强度因子。保持 K_I 恒定，随 E 升高， K_{If} 升高，当 $K_{If}=K_{IC}$ 时试样就瞬时断裂，这时所加外电场就是外加 K_I 下的瞬时断裂临界电场 $E_F(K_I)$ 。由式（6）可知， $K_{IC} = K_I + K_{IC} E_F(K_I) / E_F$ ，从而就有

$$E_F(K_I) / E_F = 1 - K_I / K_{IC} \quad (7)$$

对恒载荷应力腐蚀，当 $\sigma=\sigma_{SCC}$ 时， $K_I=K_{ISCC}$ 。恒电场下滞后断裂的本质就是电场内应力 σ_{in} 引起的应力腐蚀，滞后断裂门槛电场 E_{DF} 产生的内应力 $\sigma_{in} = \sigma_F E_{DF} / E_F$ 相当于 σ_{SCC} ，从而就有

$$K_{ISCC} = \sigma_F E_{DF} / E_F \sqrt{\pi a} f(a/w) \quad (8)$$

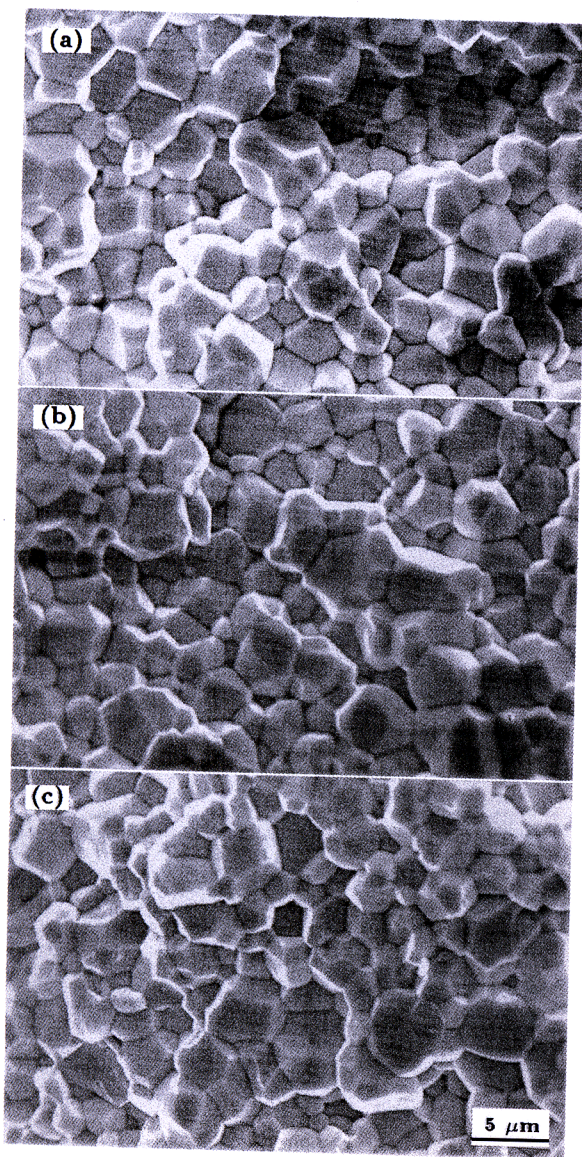


图5 不同条件下断裂的断口形貌

Fig.5 Fracture morphologies under various conditions
 (a) instant fracture induced by static electric field
 (b) delayed fracture induced by static electric field
 (c) delayed fracture induced by both static electric field and mechanical stress

式(6)可改写成

$$K_{If} = K_I + (E/E_{DF})(E_{DF}/E_F)\sigma_F\sqrt{\pi a}f(a/w) = K_I + E/E_{DF}K_{ISCC} \quad (9)$$

其中已利用了式(8). 保持 K_I 恒定, 随 E 升高, K_{If} 也升高, 当 $K_{If}=K_{ISCC}$ 时就会发生滞后断裂, 这时外加电场就是恒 K_I 下电致滞后断裂的门槛电场 $E_{DF}(K_I)$. 根据式(9), 可得 $K_{ISCC} = K_I + E_{DF}(K_I)/E_{DF}K_{ISCC}$, 从而就有

$$E_{DF}(K_I)/E_{DF} = 1 - K_I/K_{ISCC} \quad (10)$$

理论方程(7)和(10)与实验方程(1)和(2)基本一致. 这就表明, 方程(3)的假定是合理的.

3 结论

(1) PZT-5 铁电陶瓷电致瞬时断裂的临界电场 E_F 随外加应力强度因子 K_I 线性下降, 即 $E_F(K_I)/E_F = 1.01 - 1.05K_I/K_{IC}$.

(2) 正、负恒电场在硅油中能使 PZT-5 铁电陶瓷发生滞后断裂, 外加 K_I 则促进电致滞后断裂, 电致滞后断裂门槛电场 E_{DF} 随 K_I 而线性下降, 即 $E_{DF}(K_I)/E_{DF} = 0.99 - 1.06K_I/K_{ISCC}$.

参考文献

- [1] Cross L E. In: Setler N, Colla E L eds, *Ferroelectric Ceramics: tailoring properties for specific applications in ferroelectric ceramic*, Birkhauser Verlag, Basel, 1993, 1
- [2] Hao T H, Gong X, Suo Z. *J Mech Phys Solids*, 1996; 44: 23
- [3] Kim S J, Jiang Q. *Smart Mater Struct*, 1996; 5: 321
- [4] Wang Y, Chu W Y, Gao K W, Su Y J, Qiao L J. *Appl Phys Lett*, 2003; 82: 1583
- [5] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Qiao L J. *Mater Lett*, 2003; 57: 1156
- [6] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Qiao L J. *Mater Sci Eng B*, 2002; 95: 263
- [7] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2003; 39: 182
(王毅, 褚武扬, 宿彦京, 高克玮, 乔利杰. 金属学报, 2003; 39: 182)
- [8] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2002; 38: 625
(王毅, 褚武扬, 宿彦京, 高克玮, 乔利杰. 金属学报, 2003; 38: 625)
- [9] Fu R, Zhang T Y. *Acta Mater*, 2000; 48: 1729
- [10] Yang W. *Mechatronic Reliability*. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 151
(杨卫. 机电失效学. 北京: 清华大学出版社, 2001: 151)