

# 恒应力下 BaTiO<sub>3</sub> 单晶压痕裂纹的滞后扩展和畴变 \*

赵显武 褚武扬 宿彦京 李金许 高克玮 乔利杰  
(北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083)

**摘要** 原位研究了残余应力和外加应力导致 BaTiO<sub>3</sub> 单晶压痕裂纹在湿空气和水中的滞后扩展及畴变. 结果表明: 很小的外应力就可使压痕裂纹扩展, 裂尖的应力场强度因子  $K_I = 0.242\sigma\sqrt{c} + 0.0117d\sqrt{Y\bar{P}}/c^{3/2}$ . 残余应力能使卸载压痕裂纹在湿空气和水中滞后扩展并使裂纹所围的畴变区增大. 在水中外加恒应力, 经过一定时间后畴变区先增大, 然后才导致裂纹滞后扩展.

**关键词** BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 滞后扩展, 压痕裂纹, 畴变

**中图分类号** TG111

**文献标识码** A

**文章编号** 0412-1961(2006)01-0013-05

## DOMAIN SWITCHING AND DELAYED PROPAGATION OF INDENTATION CRACK IN BaTiO<sub>3</sub> SINGLE CRYSTAL UNDER SUSTAINED STRESS

ZHAO Xianwu, CHU Wuyang, SU Yanjing, LI Jinxu, GAO Kewei, QIAO Lijie

Department of Materials Physics and Chemistry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

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

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.50571011)

Manuscript received 2005-04-05, in revised form 2005-08-22

**ABSTRACT** Domain switching and propagation of an unloaded indentation crack for BaTiO<sub>3</sub> single crystal under residual stress and applied stress in humid air and water have been *in situ* investigated. The results show that a small applied stress  $\sigma$  can cause an unloaded indentation crack to propagate, and the stress intensity factor of the crack is  $K_I = 0.242\sigma\sqrt{c} + 0.0117d\sqrt{Y\bar{P}}/c^{3/2}$ . The residual stress of the unloaded indentation crack can induce crack delayed propagation and domain switching in humid air and water. Water environment can cause the domain switching zone surrounded by the indentation cracks to enlarger before crack delayed propagation under sustained stress.

**KEY WORDS** BaTiO<sub>3</sub> single crystal, delayed propagation, indentation crack, domain switching

铁电陶瓷的断裂韧性约为  $1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  左右, 在较低的应力下就容易断裂而导致元器件的失效<sup>[1,2]</sup>. 最近研究发现, 铁电陶瓷 PZT 和 BaTiO<sub>3</sub> 在湿空气、水、硅油和甲醇等介质中能发生低应力下的滞后断裂<sup>[3,4]</sup>. 这种现象也称作应力腐蚀, 其机理与液体金属脆相似, 加载裂尖吸附环境分子后使表面能降低, 从而导致裂纹的滞后扩展. 应力能引起铁电体的畴变<sup>[2]</sup>, 但到目前为止, 畴变和裂纹扩展的关系并不十分清楚. 只有通过原位观察才能阐明这个问题. 对多晶体, 很难同时原位观察畴变和裂纹扩展. 只有利用铁电单晶如 BaTiO<sub>3</sub> 单晶和 PLZT 单晶才可清楚地看到畴变<sup>[5-7]</sup>. 通过对极化 BaTiO<sub>3</sub> 单晶的压痕实验, Busche 等人<sup>[6]</sup> 指出, 在压痕顶端附近存在许多畴

界, 但这些畴界处并不存在裂纹; 90° 畴变能使拉应力区变成压应力从而抑制裂纹扩展. 对于离面极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 四个畴变区在 45° 方向上相交, 由于相邻两个畴变区的结构错配使得裂纹在该处产生; 对于面内极化的样品, 在两个畴变区的交界处或者是在已畴变区和未畴变区的交界处容易产生裂纹<sup>[7]</sup>.

到目前为止, 尚未见对压痕裂纹畴变区的变化和裂纹扩展进行原位跟踪观察的报道, 因此裂纹扩展和畴变的相关性还不十分清楚. 本文的目的在于通过动态观察来研究畴变和裂纹扩展的相关性, 通过连续加载或恒载荷下在湿空气和水环境中的应力腐蚀来原位研究 BaTiO<sub>3</sub> 单晶卸载压痕裂纹的畴变和裂纹扩展.

### 1 实验方法

试样为已极化的  $1 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$  的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 极化方向为 [001]. 在抛光的 (100) 面, 即  $5 \text{ mm}\times 5 \text{ mm}$  面上压制 Vickers 压痕, 载荷为 0.98 N, 保持 20 s,

\* 国家自然科学基金资助项目 50571011

收到初稿日期: 2005-04-05, 收到修改稿日期: 2005-08-22

作者简介: 赵显武, 男, 1967 年生, 蒙古族, 讲师, 博士生

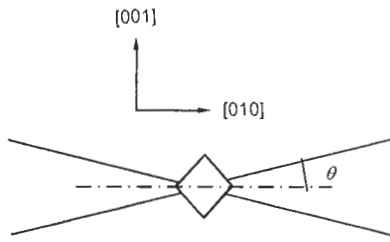


图 1 BaTiO<sub>3</sub> 单晶压痕裂纹示意图

Fig.1 Schematic of indentation cracks for BaTiO<sub>3</sub> single crystal

压痕对角线分别沿 [001] 和 [010], 如图 1 所示.

把样品粘在 1 mm×10 mm×50 mm 的低碳钢板上, 用三点弯曲的方法沿 [001] 方向加外应力  $\sigma$ , 加载装置见文献 [8]. 采用微分子干涉相衬法来观察压痕裂纹的表面形貌, 用正交偏振光观察试样的畴分布和裂尖位置.

如果裂纹沿压痕对角线, 则用下式计算断裂韧性 [11]

$$K_{IC} = 0.0117 \frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}} \quad (1)$$

其中,  $d$  为压痕的对角线长度,  $Y$  为材料的 Young's 模

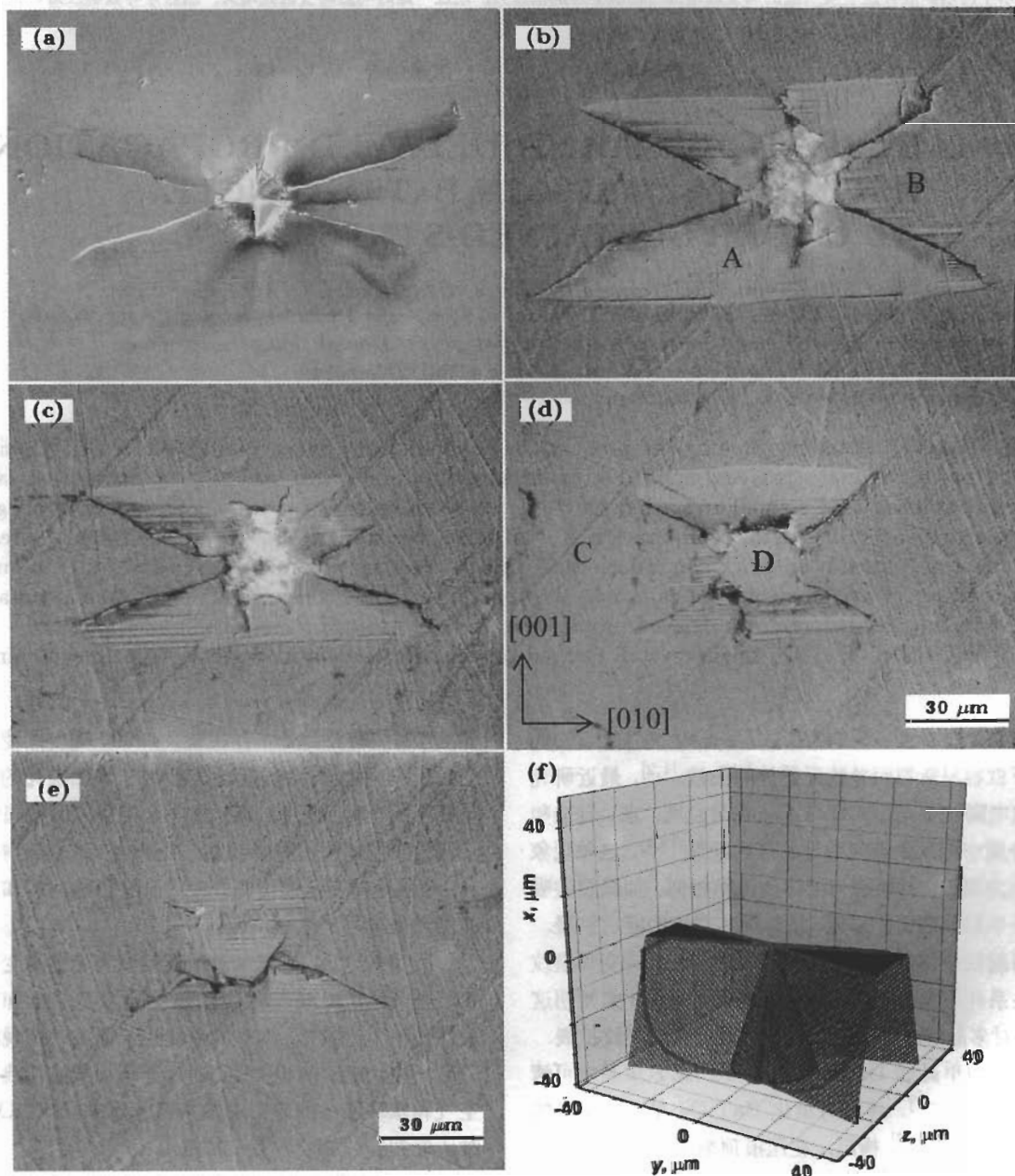


图 2 不同深度压痕裂纹形貌图及三维示意图

Fig.2 Morphologies of indentation cracks at different depths from the surface 0 (a), 5 (b), 10 (c), 36 (d) and 42  $\mu\text{m}$  (e), observed by IDC after etched by aqueous of 5% HCl+minor HF (Fig.2b—Fig.2e) and three dimension schematic of indentation crack (f)

(in Fig.2b and 2d both A and D are “c” domain, both B and C are “a” domain with polarizing directions of [001] and [010], respectively)

量,  $P$  为压痕载荷,  $2c$  为包括  $d$  在内的裂纹长度.

对面内极化的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶, 压痕裂纹并不沿压痕对角线方向, 图 2 表面观察表明, 裂纹和 [010] 方向的夹角  $\theta = 16.3^\circ$ , 从  $xz$  截面观察裂纹, 裂纹与  $[\bar{1}00]$  方向也成  $16.3^\circ$  夹角, 如图 2f 所示; 实际裂纹也不是直线, 如图 2a 所示. 对这样一个较为复杂的压痕裂纹, 本文仍用式 (1) 来近似计算其断裂韧性. 这时  $2c$  表示压痕裂纹的直线长度.

对于一个长为  $2c$ 、深为  $a$  的半椭圆裂纹, 当垂直裂纹面加拉应力时, 表面裂纹  $c$  端的应力场强度因子为<sup>[10]</sup>

$$K_I^c = M\sigma\sqrt{\frac{a}{c}}\sqrt{\frac{\pi c}{Q}} \quad (2)$$

其中,  $M$  为弹性放大因子,  $Q$  为裂纹形状因子. 对于如图 1 的卸载压痕裂纹, 沿 [001] 方向加外应力  $\sigma$ , 考虑  $\sigma$  和裂纹面的几何关系, 式 (2) 中加一个角度修正因子  $\psi$ , 即

$$K_I(\sigma) = \psi K_I^c = \alpha\sigma\sqrt{c} \quad (3)$$

其中,  $\alpha = \psi M(a\pi/cQ)^{1/2}$  是一个与裂纹形状有关的常数, 可由实验来确定.

## 2 实验结果

### 2.1 加载过程中裂纹的扩展和畴变

用纳米压痕仪测出 BaTiO<sub>3</sub> 单晶的  $Y=222$  GPa. 由式 (1) 算出的断裂韧性为  $(0.34\pm 0.01)$  MPa·m<sup>1/2</sup> (95% 置信度).

图 2 为不同深度处压痕裂纹形貌图及三维示意图, 图 2 a 为一个典型的表面压痕裂纹. 表面磨去 5, 10, 36 和 42  $\mu\text{m}$  后再用 5% 的 HCl 加少量 HF 进行腐蚀, 不同深度处的裂纹和畴分布示于图 2b—e. 根据不同畴的腐蚀速率可以判断, A 和 D 是  $c$  畴, B 是极化强度沿 [001] 的  $a$  畴, C 处的  $45^\circ$  带是极化强度沿 [010] 的  $a$  畴. 从图中可以看出, 压痕下方有一个圆锥形裂纹, 并且此裂纹下面的圆锥体由  $c$  畴构成. 图 2f 为压痕裂纹的三维示意图, 是根据 4 个压痕的抛磨结果得出来的. 图中压痕下方有一个圆锥形裂纹, 从  $yz$  截面观察裂纹, 裂纹与 [010] 方向成  $16.3^\circ$  角; 从  $xz$  截面观察, 裂纹与  $[\bar{1}00]$  方向也成  $16.3^\circ$  角.

压痕卸载后残余应力在裂纹尖端引起的应力场强度因子等于材料的断裂韧性<sup>[11]</sup>, 即

$$K_r = K_{IC} = 0.0117\frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}}$$

在外应力  $\sigma$  作用下, 裂纹尖端总的应力场强度因子  $K_I = K_I(\sigma) + K_r$ . 故加很小的外应力就能使裂纹扩展. 随着裂纹长度的增加. 所以  $K_r$  随  $c^{-3/2}$  急剧减小, 而  $K_I(\sigma)$  随  $c^{1/2}$  缓慢增加,  $K_I$  随  $c$  的升高而下降. 当

裂纹扩展到使得  $K_I = K_{IC}$  时就将止裂. 对于止裂的裂纹, 有

$$K_{IC} = \alpha\sigma\sqrt{c} + 0.0117\frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}} \quad (4)$$

其中,  $c$  是止裂时的裂纹长度. 对图 3a 所示的压痕裂纹, 当  $\sigma=20.4$  MPa 时 OB 裂纹扩展至 OB<sub>1</sub>, 与此同时 AOB 裂纹所围的畴变区也增大, 如图 3b. 继续增大应力至  $\sigma=32.6$  MPa 时, OB 裂纹扩展至 OB<sub>2</sub>; OA 裂纹扩展至 OA<sub>2</sub>; 畴变区也进一步增大如图 3c. 连续加载时, 畴变和裂纹扩展瞬时发生, 无法弄清其相关性. 图 4 为

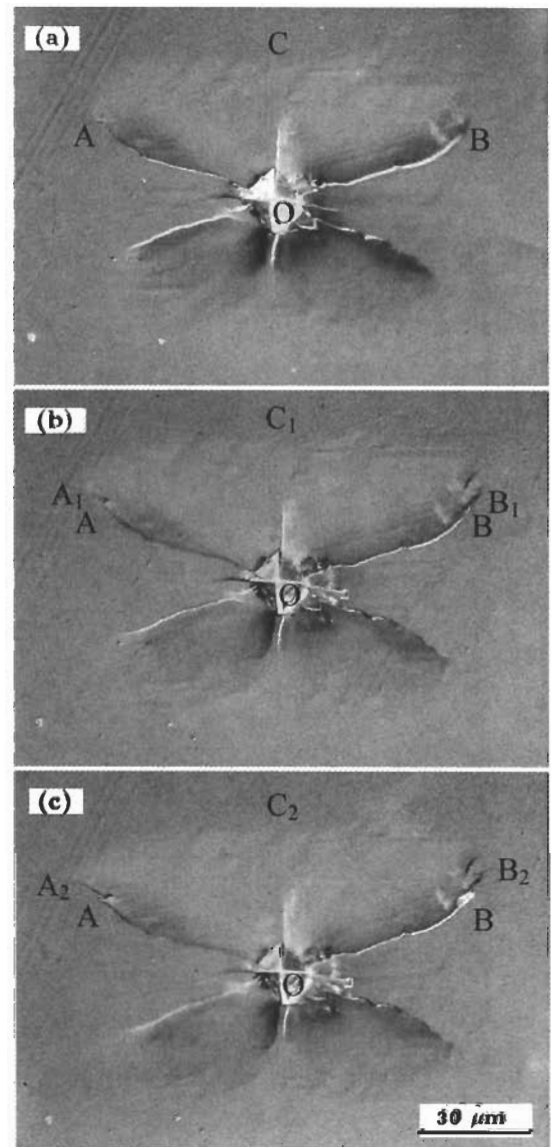


图 3 不同应力下的压痕裂纹形貌图

Fig.3 Morphologies of indentation cracks at stresses of  $\sigma=0$  (a), 20.4 (b) and 32.6 MPa (c). Propagating of the indentation cracks from A, B (a) to A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub> (b) and A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub> (c), respectively and enlarging of the domain switching zone from ACBO (a) to A<sub>1</sub>C<sub>1</sub> B<sub>1</sub>O (b) and A<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O (c) with increasing applied stress  $\sigma$

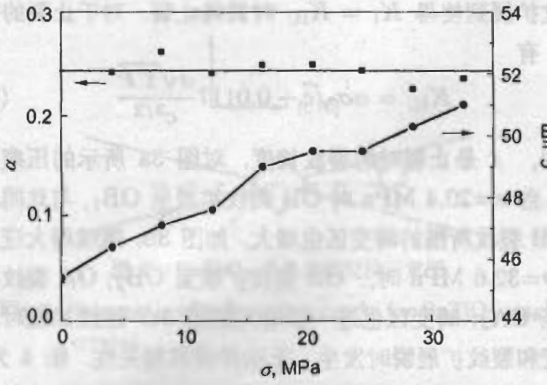


图4 裂纹长度  $c$  与  $\alpha$  值随应力  $\sigma$  的变化

Fig.4 Crack length  $c$  and  $\alpha$  vs the applied stress  $\sigma$

裂纹长度  $c$  与式 (4) 中  $\alpha$  值随应力的变化.  $K_{IC}$  是与  $\alpha$  及  $c$  无关的材料常数, 所以把每一个  $\sigma$  和相应的

$c$  代入 (4) 式, 并利用  $K_{IC}=1.34 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , 就可获得  $\alpha$  值随  $\sigma$  的变化, 如图 4 所示. 由此可求出其平均值为  $\alpha=0.242\pm 0.007$  (95% 置信度).

2.2 湿空气中残余应力引起的裂纹扩展和畴变

图 5 表示的是压痕裂纹在湿空气中的滞后扩展, 在  $\text{RH}=20\%$  的湿空气中放置 4 h 后, 裂纹分别从 A, B, C 和 D 扩展到  $A_1, B_1, C_1$  和  $D_1$ , 在正交偏振光下可看到  $45^\circ$  方向的畴带如图 5b,d 所示, 其中  $ab$  可以看作裂尖 A 扩展的参照物. 在图 5b 中, 裂纹 A 离  $ab$  较远; 在图 5d 中, 裂尖  $A_1$  已接近  $ab$ ; 在图 5f 中, 裂尖  $A_2$  已越过  $ab$ . 在空气中放置 40 h 后, 裂纹继续扩展至  $A_2, B_2, C_2$  和  $D_2$  如图 5e, f 所示. 与此同时, 裂纹包围的畴变区也不断增大, 如图 5c, e 所示. 继续在空气中放置到 60 h, 裂纹和畴变区没再变化.

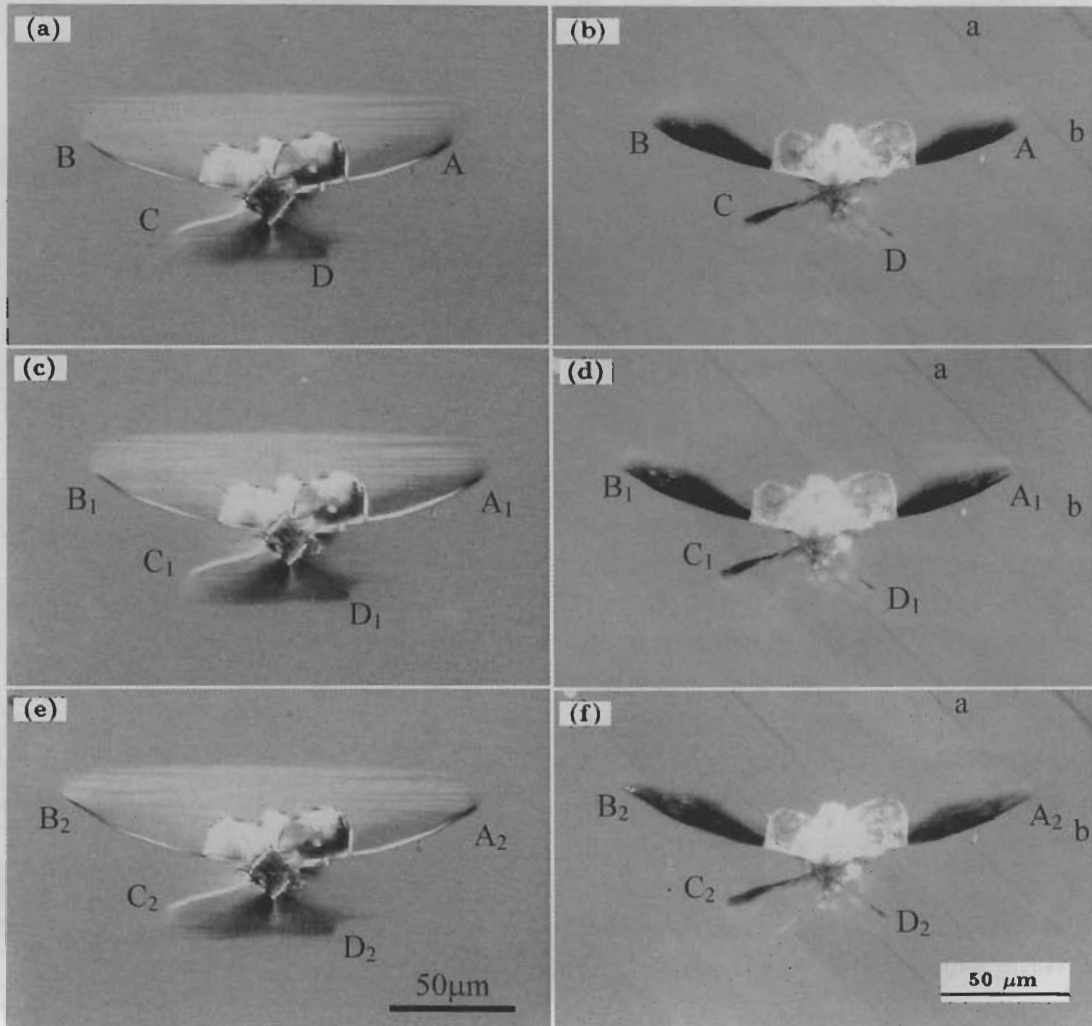


图5 压痕裂纹在湿空气中的滞后扩展

Fig.5 Morphologies of unloaded indentation cracks A, B, C and D (a,b) and delayed propagating to  $A_1, B_1, C_1$  and  $D_1$  after staying in humid air ( $\text{RH}=20\%$ ) for 4 h (c, d) and to  $A_2, B_2, C_2$  and  $D_2$  after 40 h (e, f), respectively, in Fig.5(b, d, f) under orthogonally polarized light microscope  $45^\circ$  domain bands can be seen clearly, and  $a-b$  is reference line indicating crack A propagating

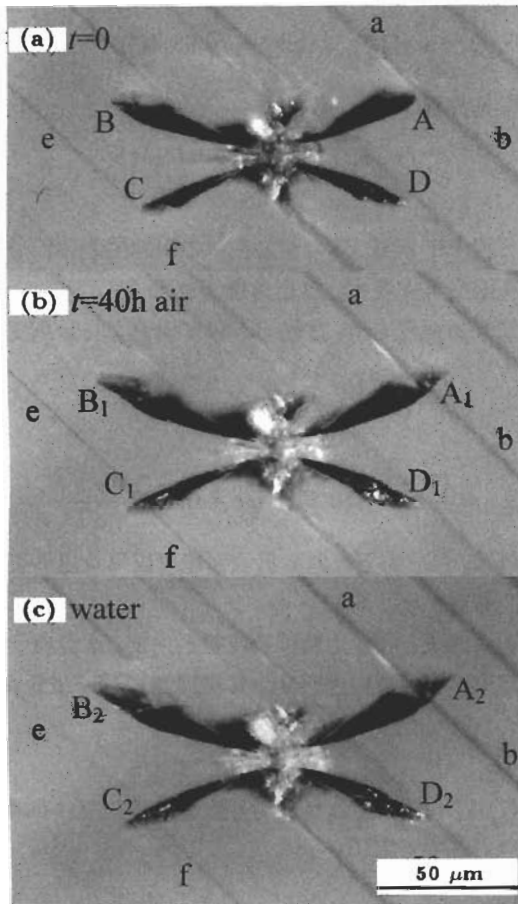


图 6 压痕裂纹在湿空气和去离子水中的滞后扩展

Fig.6 Unloaded indentation cracks propagating in humid air for 40 h from A, B, C and D (a) to A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> and D<sub>1</sub> (b), respectively, thereafter no propagation observed, then in water for another 60 h (c), cracks propagating again

图 6 为压痕裂纹在湿空气和去离子水中的滞后扩展. 在湿空气中放置 40 h 后, 裂纹从 A, B, C 和 D 扩展到 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> 和 D<sub>1</sub>, 如图 6b 所示. 继续在湿空气中放置, 裂纹不再扩展. 把试样放入去离子水中, 裂纹又开始扩展, 如图 6c 所示.

### 2.3 水中恒应力下裂纹的扩展和畴变

加恒应力 32.6 MPa, 在空气中放置 1 h 后裂纹形貌如图 7a. 在水中放置 12 h 后 (称为恒应力下的应力腐蚀) 裂纹没有扩展, 但裂纹所围的畴变区却明显增大, 例如, 畴变区的宽度从 39 μm(OA) 增大到 43 μm(OB), 如图 7b 所示. 在水中保持 24 h, 畴变区的宽度增大到 44 μm(OC), 但裂纹仍然没有扩展, 如图 7c 所示. 在水中继续放置至 46 h, 裂纹和畴变区均没有变化.

图 8 表示的是恒应力下去离子水中压痕裂纹和畴变区随时间的增大. 在水中恒应力 32.6 MPa 下应力腐蚀 12 h, 裂尖从 A, B, C 和 D 扩展至 A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub> 和 D<sub>1</sub>,

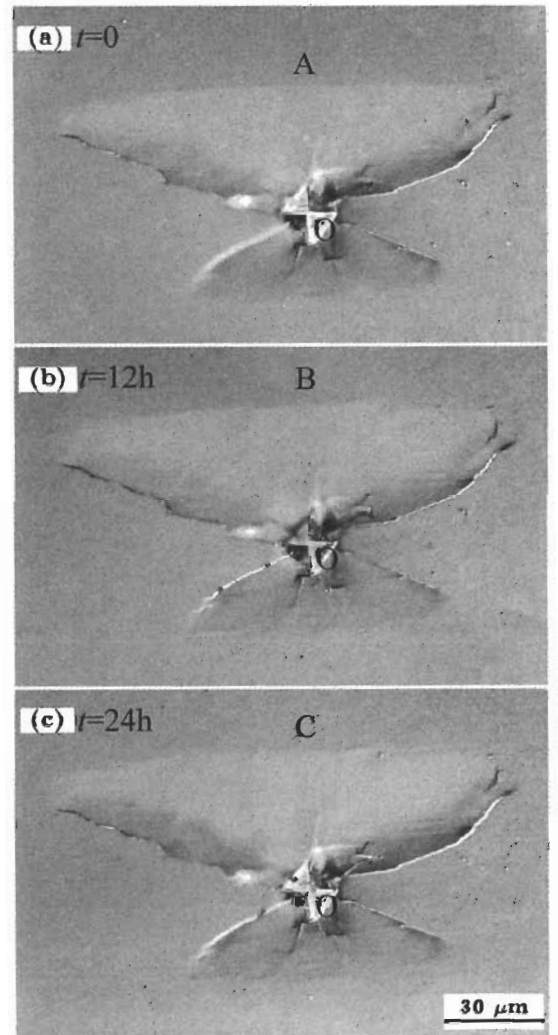


图 7 恒应力下去离子水中畴变区随时间的增大

Fig.7 Enlarging of domain switching zone surrounded by cracks under 32.6 MPa sustained stress, staying for 1 h in air, before putting in water (a), after 12 h (b) and 24 h (c) in water

畴变区也明显增大, 如图 8b 所示; 24 h 时, 裂纹扩展至 A<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub> 和 D<sub>2</sub>, 较 12 h 时变化较小, 如图 8c 所示. 继续放置至 46 h, 裂纹和畴变区均没有变化.

### 3 讨论

恒应力下 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷单边缺口试样在湿空气和水中均能发生滞后断裂 (即应力腐蚀), 归一化的门槛应力场强度因子  $K_{ISCC}/K_I$  分别为 0.78(空气) 和 0.63(水)<sup>[4]</sup>. BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷应力腐蚀的原因是由于化学吸附水分子使裂尖处的表面能从  $\gamma$  降低为  $\gamma_{SCC}$ , 即裂纹扩展阻力从  $2\gamma$  降低到  $2\gamma_{SCC}$ . 残余应力引起的裂纹扩展动力为

$$G_I = (1 - \nu^2)K_I^2/Y$$

其中  $\nu$  是 Poisson 比. 对脆性的 BaTiO<sub>3</sub> 单晶, Griffith 理论成立, 即

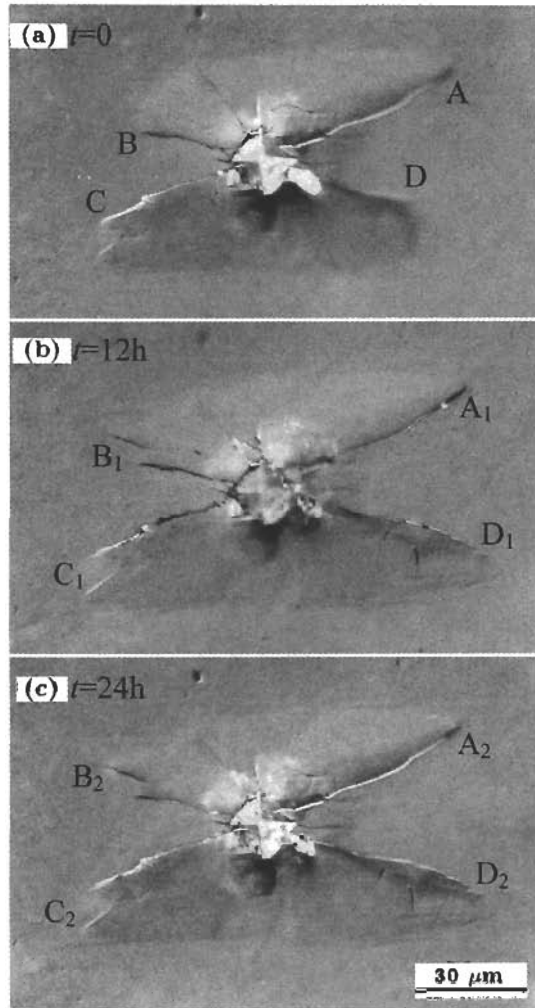


图8 恒应力下去离子水中压痕裂纹和畴转区随着时间的增大

Fig.8 Enlarging of indentation cracks and domain switching zones surrounded by cracks under 32.6 MPa sustained stress, before putting in water (a), after 12 h (b) and 24 h (c) in water

$$2\gamma = G_I = (1 - \nu^2)K_r^2/Y \quad (5)$$

对刚卸载的压痕裂纹

$$2\gamma = \frac{(1 - \nu^2)K_r^2}{Y} = \frac{0.0117^2(1 - \nu^2)d^2P}{c_0^3} \quad (6)$$

其中,  $c_0$  为压痕裂纹的原始长度, 如吸附使表面能从  $2\gamma$  降为  $2\gamma_{SCC}$ , 裂纹将从  $c_0$  扩展到  $c$ , 即

$$2\gamma_{SCC} = \frac{0.0117^2(1 - \nu^2)d^2P}{c^3} \quad (7)$$

联合方程 (6) 和方程 (7) 可得

$$c = c_0 \left( \frac{\gamma}{\gamma_{SCC}} \right)^{1/3} \quad (8)$$

根据方程 (5),  $2\gamma_{SCC} = (1 - \nu^2)K_{ISCC}^2/Y$ . 对 BaTiO<sub>3</sub> 陶瓷<sup>[4]</sup>

$$K_{SCC}(\text{water})/K_{ISCC}(\text{air}) = 0.63/0.78$$

所以

$$\gamma_{SCC}(\text{water})/\gamma_{SCC}(\text{air}) = (0.63/0.78)^2 = 0.65$$

根据方程 (8), 可得

$$\frac{c(\text{water})}{c(\text{air})} = \left[ \frac{\gamma_{SCC}(\text{water})}{\gamma_{SCC}(\text{air})} \right]^{1/3} \quad (9)$$

方程 (9) 表明, 残余应力在水中引起的裂纹滞后扩展量比在湿空气中要大, 这已为图 6 所证实.

如果加恒应力  $\sigma$ , 方程 (5) 和方程 (6) 将分别变为

$$2\gamma = \frac{(1 - \nu^2)}{Y} (0.242\sigma\sqrt{c_0} + 0.0117 \frac{d\sqrt{YP}}{c_0^{3/2}})^2$$

$$2\gamma_{SCC} = \frac{(1 - \nu^2)}{Y} (0.242\sigma\sqrt{c} + 0.0117 \frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}})^2 \quad (10)$$

由此可知, 恒应力下吸附降低表面能可以导致压痕裂纹在水中的滞后扩展, 即  $c > c_0$ .

图 7 表明, 在应力腐蚀裂纹扩展之前, 水介质能使畴变区增大, 即环境促进畴变. 其机理需要进一步研究.

#### 4 结论

(1) 很小的外应力  $\sigma$  就可导致卸载压痕裂纹扩展, 裂尖的应力场强度因子

$$K_I = 0.242\sigma\sqrt{c} + 0.0117 \frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}}$$

(2) 在湿空气和水中, 残余应力能引起压痕裂纹的滞后扩展和畴变.

(3) 恒应力下, 水介质首先导致畴变区的增大, 然后使压痕裂纹滞后扩展.

#### 参考文献

- [1] Hao T H, Gong X, Suo Z. *J Mech Phys*, 1996; 44: 23
- [2] Yang W. *Mechatronic Reliability*. Beijing: Tsinghua University Press, 2001: 9  
(杨卫. 机电失效学. 清华大学出版社, 2001: 9)
- [3] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Qiao L J. *Mater Sci Eng*, 2002; B95: 263
- [4] Wang R M, Chu W Y, Gao K W, Su Y J, Qiao L J. *Mater Lett*, 2004; 58: 1811
- [5] Yang W, Fang F, Tao M. *Int J Solids Struct*, 2001; 38: 2203
- [6] Busche M J, Hsia K J. *Scr Mater*, 2001; 44: 207
- [7] Fang F, Yang W. *Mater Lett*, 2002; 57: 198
- [8] Zhao X W, Su Y J, Gao K W, Qiao L J, Chu W Y, *Acta Metall Sin*, 2005; 41: 173  
(赵显武, 宿彦京, 高克玮, 乔利杰, 褚武扬. 金属学报, 2005; 41: 173)
- [9] Fang F, Yang W. *Mater Lett*, 2000; 46: 131
- [10] Newman J C, Raju I S. *Eng Fract Mech*, 1981; 15: 185
- [11] Anstis G R, Chantikul P, Lawn B R, Marshall D B. *J Am Ceram Soc*, 1981; 64: 533