

## 电场、残余应力和介质对 PZT-5H 铁电陶瓷压痕裂纹扩展的耦合作用\*

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

**摘要** 通过在硅油中加恒电场实验, 研究了 PZT-5H 铁电陶瓷 Vickers 压痕裂纹的扩展行为, 探讨了电场、残余应力以及介质间的耦合作用. 结果表明, 残余应力不足以使压痕裂纹在硅油中发生滞后扩展, 只有外加恒电场  $E > 0.2$  kV/cm, 电场、残余应力和介质的耦合才能使压痕裂纹在经过一个孕育期  $t_p$  后发生滞后扩展. 由于有效应力强度因子随裂纹扩展而下降, 故压痕裂纹扩展 10—30  $\mu\text{m}$  后就将止裂. 压痕裂纹在硅油中滞后扩展的门槛电场强度  $E_{DP} = 0.2$  kV/cm. 如外加电场大于临界电场  $E_p = 5.25$  kV/cm, 电场和残余应力的耦合可使压痕裂纹瞬时扩展, 保持恒电场, 裂纹能继续扩展, 然后止裂. 如外加电场大于 12.6 kV/cm, 不需要残余应力协助, 电致裂纹也能在光滑试样上形核、长大、连接, 导致试样断裂. 试样发生电致滞后断裂的门槛电场  $E_{DF} = 12.6$  kV/cm, 发生瞬时断裂的临界电场  $E_F = 19.1$  kV/cm.

**关键词** PZT-5H 铁电陶瓷, 压痕裂纹, 耦合作用, 滞后扩展, 滞后断裂

中图分类号 TG111.91

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2005)01-0036-05

## COUPLING EFFECT OF ELECTRIC FIELD, RESIDUAL STRESS AND MEDIUM ON PROPAGATION OF INDENTATION CRACKS IN A PZT-5H CERAMIC

HUANG Haiyou, SU Yanjing, QIAO Lijie, GAO Kewei, CHU Wuyang

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

Correspondent: CHU Wuyang, professor, Tel: (010) 62332345, E-mail: hhy\_china@sina.com.cn

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

Manuscript received 2004-03-01, in revised form 2004-05-25

**ABSTRACT** The experiment of a coupling effect on propagation of unloaded indentation cracks in a PZT-5H ceramic shows that residual stress itself is too small to induce delayed propagation of the indentation crack in silicon oil. If applied constant electric field is larger than 0.2 kV/cm, the coupling of electric field, residual stress and silicon oil can cause delayed propagation of the crack after incubation time, but the crack will arrest after propagating for 10—30  $\mu\text{m}$  because of decrease of the stress intensity factor with increasing the crack length. The threshold electric field of delayed propagation of the crack in silicon oil is  $E_{DP} = 0.2$  kV/cm. If the field is larger than the critical field of 5.25 kV/cm, coupling of the electric field and residual stress is enough to cause instant propagation of the crack and propagates continuously, then arrests if under the constant electric field. If the applied field is larger than 12.6 kV/cm, even if no residual stress, the electric field itself can make many cracks initiate, grow and connect in a smooth specimen, resulting in delayed failure. The threshold electric field of delayed failure of a smooth specimen in silicon oil is  $E_{DF} = 12.6$  kV/cm and the critical electric field for instant failure is  $E_F = 19.1$  kV/cm.

**KEY WORDS** PZT-5H ferroelectric ceramic, indentation crack, coupling effect, delayed propagation, delayed fracture

锆钛酸铅 (PZT) 陶瓷不仅是铁电, 也是压电材料, 从而在很多领域都获得愈来愈广泛的应用<sup>[1]</sup>. 用于微制

动器和传感器时, 要在电场下工作. 电场会引起 90° 畴变或畴壁运动, 从而产生内应力<sup>[1]</sup>. 因此, 当电场很大时可能引起铁电陶瓷的开裂或断裂.

\* 国家自然科学基金项目资助 50131160738

收到初稿日期: 2004-03-01, 收到修改稿日期: 2004-05-25

作者简介: 黄海友, 男, 1979 年生, 博士生

实验表明, 用 Vickers 压痕法测量陶瓷断裂韧性  $K_{IC}$  时, 外加正电场 (电场方向和极化电场相同) 能使  $K_{IC}$  变小, 即使裂纹增长<sup>[2-4]</sup>. 这表明外应力和电场之间存在

耦合作用. 压痕裂纹卸载后存在很大的残余应力<sup>[5]</sup>. 如再外加正电场, 能否使卸载的压痕裂纹继续扩展. 因此, 本文的第一个目的是要研究外加电场和残余应力之间是否存在耦合作用.

Wang 等<sup>[6-8]</sup>的工作表明, 在恒载荷下 PZT-5H 铁电陶瓷在使用环境(空气、硅油和有机溶剂等)中能发生滞后断裂, 即发生应力腐蚀<sup>[6-8]</sup>. 这就是应力和环境之间的耦合作用. 对 PZT-5H 陶瓷, 在恒定外电场下, 无论是缺口试样还是光滑试样, 在硅油中都能发生滞后断裂, 但发生滞后断裂的临界电场  $E_{DF}$  大于矫顽场  $E_C$ <sup>[9]</sup>. 这表明电场和环境之间存在耦合作用, 其本质是一种应力腐蚀<sup>[9]</sup>. 对卸载的压痕裂纹, 由于存在残余拉应力, 因此只要外加一个很小的(低于  $E_C$ ) 恒电场就有可能使压痕裂纹在硅油中发生滞后扩展, 即电场、残余应力和环境之间有可能存在耦合作用, 这就是本文要研究的第二个目的.

## 1 实验方法

所用锆钛酸铅 ( $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ) 陶瓷由中科院声学所提供, 掺杂 Pb 使空位成施主, 故为软性陶瓷, 即 PZT-5H. 粉料压成  $8\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 100\text{ mm}$  的坯材, 在  $1260\text{ }^\circ\text{C}$  烧结  $1.5\text{ h}$ , 平均晶粒度为  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ , 切成  $0.9\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 40\text{ mm}$  的试样. 两端金属化后镀镍, 在高于 Curie 点 ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) 的温度下 ( $400\text{ }^\circ\text{C}$ ) 沿长度方向加  $E=2\text{ kV/cm}$  的极化电场, 保持电场  $15\text{ min}$  后, 在恒电场下炉冷至室温, 从而使试样沿长度方向极化. 极化后的压力常数  $d_{33} = 450 \times 10^{-12}\text{ C/N}$ .

表面磨光的试样用 Vickers 硬度计获得压痕裂纹, 压痕对角线与极化方向平行或垂直. 载荷为  $9.8\text{ N}$ , 加载  $1\text{ min}$  后卸载. 在压痕顶端出现微裂纹, 与极化方向平行的裂纹总长度为  $2a$ (包括压痕对角线长度  $d$ ), 与极化方向垂直的裂纹总长度为  $2c$ . 每个试样含 10 个压痕, 共 40 条裂纹, 对这 40 条裂纹顶端放大 1000 倍观察. 用直流高压发生器沿极化方向加正电场. 如果其中一条裂纹的扩展量大于  $1\text{ }\mu\text{m}$ , 则认为电场能使裂纹扩展, 并用 40 条裂纹的平均值来计算裂纹的扩展量  $\Delta a$  和  $\Delta c$ .

## 2 实验结果

卸载后的压痕裂纹放在硅油中  $100\text{ h}$ , 裂纹并不扩展. 当外加电场  $E > 0.2\text{ kV/cm}$ , 在硅油中保持一定时间  $t_p$  后, 与电场垂直的裂纹就开始扩展. 随外加电场升高, 发生滞后扩展的孕育期  $t_p$  变短, 如图 1 所示. 图 1 表明, 当  $E < 0.2\text{ kV/cm}$ , 经  $60\text{ h}$  后裂纹仍不扩展(图中用带箭头的空心圆表示). 故压痕裂纹在硅油中发生滞后断裂的门槛电场为  $E_{DP}=0.2\text{ kV/cm}$ . 应当指出, 这种滞后扩展并不会导致试样断裂, 因为当裂纹滞后扩展  $10\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$  后就将止裂, 如图 2 所示. 图 2 表明, 当  $E=$

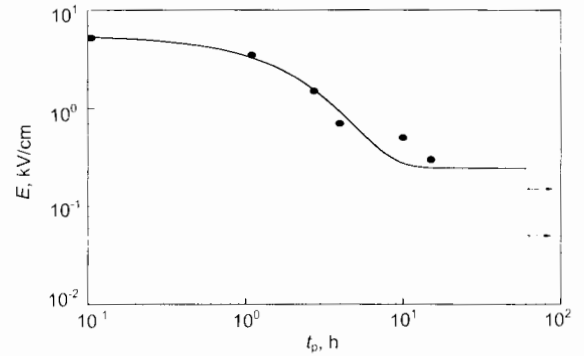


图 1 垂直电场的裂纹在硅油中发生滞后扩展的孕育期  $t_p$  随外加恒电场  $E$  的变化

Fig.1 Applied electric field  $E$  vs incubation time  $t_p$  to delayed propagation in silicon oil for the indentation crack perpendicular to the electric field

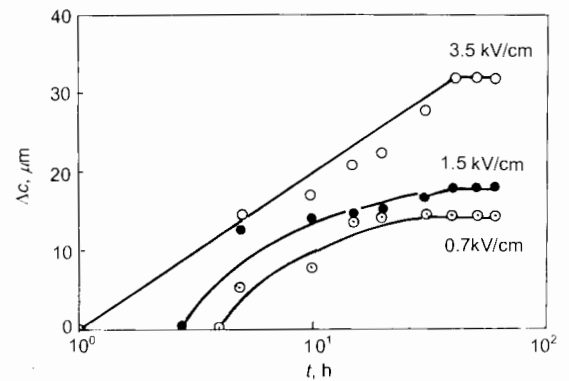


图 2 在硅油中加不同的恒电场后, 垂直电场方向裂纹的扩展量  $\Delta c$  随时间的变化

Fig.2 Variations of propagation amount of the cracks perpendicular to the electric field under various sustained electric fields with time

$3.5\text{ kV/cm}$  时, 最大扩展量为  $32\text{ }\mu\text{m}$ .  $E$  愈小, 最大扩展量愈小, 裂纹停止扩展的时间愈早.

与电场垂直的压痕裂纹滞后扩展过程如图 3 所示. 图 3a 中的 A 是压痕裂纹尖端. 加恒电场  $E=1.5\text{ kV/cm}$ , 保持  $2\text{ h}$ , 裂尖未扩展(图 3b). 恒电场下保持  $5\text{ h}$ , 裂尖已从 A 扩展至 B(图 3c). 保持  $20\text{ h}$ , 裂尖已扩展至 C(图 3d). 保持  $40\text{ h}$ , 裂纹扩展至 D(图 3e). 继续保持恒电场, 裂纹不再扩展(图 3f). 应当指出, 当垂直电场的压痕裂纹  $c$  发生滞后扩展时 ( $0.2 \geq E < 3.5\text{ kV/cm}$ ), 平行电场的压痕裂纹  $a$  并未扩展.

图 1 表明, 当  $E=5.25\text{ kV/cm}$  时,  $t_p=0$ , 即一加电场后立即断电, 裂纹也能扩展, 称之为压痕裂纹的瞬时扩展. 5 个试样测出的电致扩展的临界电场分别为  $5.75, 5.00, 5.25, 5.25$  和  $5.00\text{ kV/cm}$ , 平均值  $E_p=5.25\text{ kV/cm}$ . 当  $E \geq 5.25\text{ kV/cm}$  后, 通电后立即断开, 无论是垂直裂纹还是平行裂纹均能发生瞬时扩展, 如图 4 所示. 图 4 表明, 压痕裂纹的瞬时扩展量随外加电场的升高而升高,

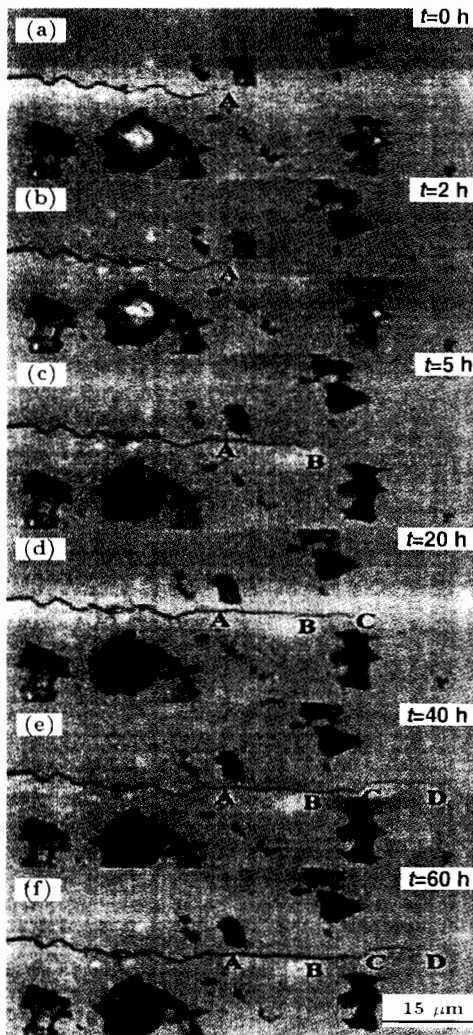


图3 垂直电场方向的裂纹在恒电场下的滞后扩展

Fig.3 Delayed propagation of an indentation crack perpendicular to the electric field under a sustained electric field of 1.5 kV/cm

而且垂直裂纹的扩展量要比平行裂纹的扩展量大一个数量级。

当  $E \geq E_P$  后, 如保持恒电场, 瞬时扩展的压痕裂纹能继续扩展, 如图 5 所示。当  $E \leq 7$  kV/cm, 压痕裂纹扩展不到 85  $\mu\text{m}$  后就止裂, 试样并不断裂。当  $E=14$  kV/cm, 虽然压痕裂纹的扩展量小于 30  $\mu\text{m}$ , 但电致裂纹到处形核, 长大, 它们互相连接后就导致滞后断裂, 如图 6 所示, 而且试样发生滞后断裂的时间  $t_F$  随外加电场强度的增大而下降, 如图 7 所示。纵坐标上的 6 个数据是发生瞬时断裂的临界电场, 分别为 15.8, 20.8, 18.8, 21.6, 16.6 和 21.6。平均值  $E_F=19.1$  kV/cm。其中三个是单边缺口试样, 三个是光滑试样。滞后断裂数据中有光滑试样也有压痕试样。实验表明, 电致瞬时断裂及滞后断裂与试样是否存在压痕裂纹或宏观缺口无关。由图 7 可求出滞后断裂的门槛电场  $E_{DF}=12.6$  kV/cm。综合图 2 和图 5 可

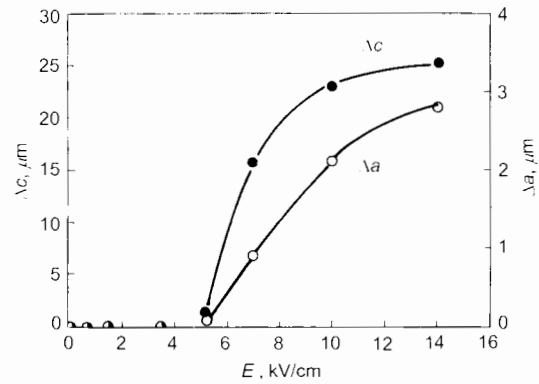


图4 压痕裂纹的瞬时扩展量随电场的变化

Fig.4 Increments of instant propagation for indentation cracks perpendicular ( $\Delta c$ ) and parallel ( $\Delta a$ ) to the electrical field vs applied electric field

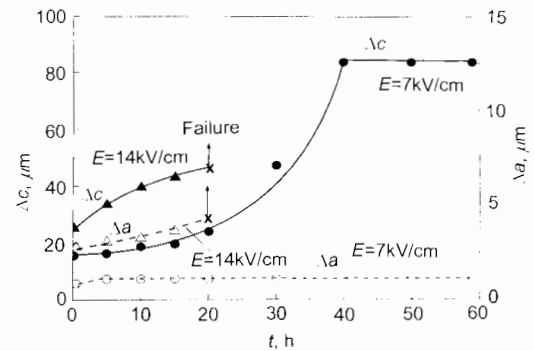


图5 压痕裂纹瞬时扩展后在恒电场下的继续扩展

Fig.5 Continuous propagations of indentation cracks under sustained field after instant propagation

求出恒电场下裂纹扩展的平均速率, 如图 8 所示。

### 3 讨论

介质分子吸附在应变裂纹尖可以降低原子键合力, 从而可以解释玻璃和石英在各种介质中的应力腐蚀<sup>[10,11]</sup>。吸附降低原子键合力的同时也能降低表面能。因此陶瓷在各种介质(湿空气、水、硅油和有机溶剂)中的应力腐蚀归因于吸附降低表面能<sup>[6-8]</sup>。介质分子(如水、油)吸附在裂纹尖能使表面能从  $\gamma$  降低为  $\gamma_{SCC}$ 。当裂纹驱动力  $G_I = 2\gamma_{SCC}$  时<sup>[7]</sup>, 裂纹就会发生滞后扩展, 在恒电场下就会发生滞后断裂。

压痕裂纹卸载后存在残余拉应力, 文献 [5] 认为残余应力引起的应力因子  $K_F$  等于压痕裂纹的断裂韧性  $K_{IC}$ 。对压痕裂纹, 可用下式计算  $K_{IC}$ <sup>[5]</sup>

$$K_{IC} = 0.0118 \frac{d\sqrt{PY}}{c_0^{3/2}} \quad (1)$$

其中  $d$  是压痕对角线长度,  $Y=33$  GPa 为 Young's 模量,  $P=9.8$  N 为压痕载荷,  $c_0$  为卸载后裂纹的原始长

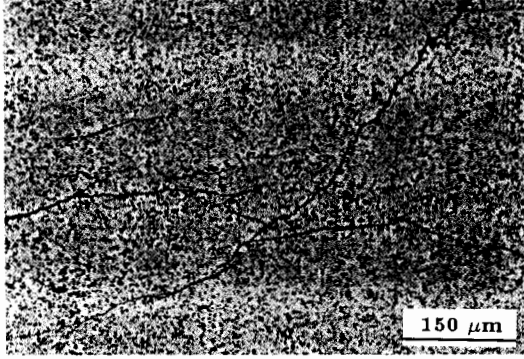


图 6 在恒定的电场下裂纹到处形核, 扩展并相互连接

Fig.6 Initiating, propagating and connecting of many cracks under a large sustained electric field of 14 kV/cm

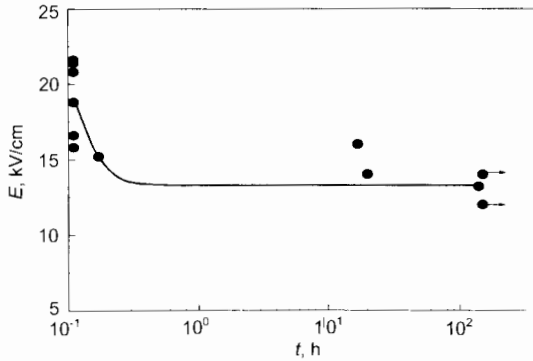


图 7 恒电场下发生滞后断裂的时间  $t_p$  随外加电场  $E$  的变化

Fig.7 Applied electric field vs time to delayed fracture of the sample under sustained electric field

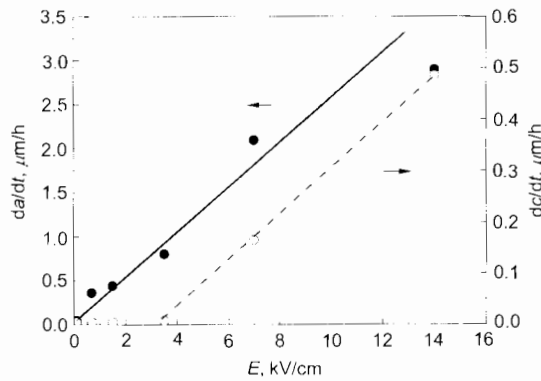


图 8 恒电场下裂纹扩展的平均速率随电场强度的变化

Fig.8 Average crack propagation rate under sustained electric field vs applied field

度. 实验表明, 对于沿长度极化的 PZT-5H 铁电陶瓷, 平行和垂直于极化方向的断裂韧性分别为  $K_{IC}^a = 0.85 \pm 0.14$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ,  $K_{IC}^c = 0.36 \pm 0.04$   $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  [12]. 恒载荷实验表明, PZT-5H 铁电陶瓷在硅油中能发生应力腐

蚀, 且  $K_{ISCC} = 0.49K_{IC}$  [8]. 根据  $K_{ISCC}^2/K_{IC}^2 = \gamma_{SCC}/\gamma$  可知, 硅油分子吸附后将使 PZT-5H 铁电陶瓷表面能从  $\gamma$  下降为  $\gamma_{SCC} (=0.24\gamma)$ . 因此, 如果 (1) 式成立, 则卸载后的压痕裂纹在硅油中将会发生滞后扩展, 直至  $K_r$  降至  $K_{ISCC}$  为止. 但我们的实验表明, 卸载压痕裂纹在硅油中并不发生应力腐蚀, 由此, 可知  $K_r < K_{ISCC}$ . 可以认为

$$K_r = \phi K_{IC} = \alpha \frac{d\sqrt{PY}}{c^{2/3}} \quad (2)$$

其中,  $\alpha = 0.0118 \phi$  ( $\phi < 1$ ). 图 1 表明, 当外加恒电场  $E > E_{DP} = 0.2$   $\text{kV}/\text{cm}$  后, 压痕裂纹在硅油中就能发生滞后扩展, 恒电场在压痕裂纹前端会引起电场集中  $K_E$ , 它引起  $90^\circ$  畴变, 从而产生内应力, 这相当于存在一个附加应力强度因子  $K_I$  [1]

$$\Delta K_I = \frac{2\mu V_{90} \gamma_{sp} (2 - 5\nu)}{15\pi E_c (1 - 2\nu)} K_E \quad (3)$$

其中  $\mu = Y/2(1 + \nu)$  是切变模量,  $\nu = 1/3$  为 Poisson 比,  $V_{90} = 0.35$  为发生  $90^\circ$  畴变的体积分数,  $\gamma_{sp} = 0.013$  为畴变应变,  $E_c = 11$   $\text{kV}/\text{cm}$  为矫顽场,  $K_E$  为电场强度因子. 对压痕裂纹  $K_E = fE\sqrt{c}$ , 其中  $f$  是和裂纹形状有关的常数. 由此, 可知  $\Delta K_I = \beta \frac{EY\sqrt{c}}{E_c}$ , 其中,  $\beta = \frac{V_{90} \gamma_{sp} (2 - 5\nu)}{15(1 + \nu)(1 - 2\nu)} f$ . 对卸载后陶瓷上的压痕裂纹,  $\beta$  为常数. 因此, 在恒电场下卸载裂尖前的有效应力强度因子  $K_{If}$  为

$$K_{If} = \beta \frac{EY\sqrt{c}}{E_c} + \alpha \frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}} \quad (4)$$

当  $(1 - \nu^2)K_{If}^2/Y$  等于被吸附降低了的表面能  $2\gamma_{SCC}$  后, 裂纹就能通过应力腐蚀而发生滞后扩展, 即  $(1 - \nu^2)[\beta \frac{EY\sqrt{c}}{E_c} + \alpha \frac{d\sqrt{YP}}{c^{3/2}}]^2/Y = 2\gamma_{SCC}$ . 由此可以求出恒电场下裂纹滞后扩展的门槛电场  $E_{DP}$

$$E_{DP} = \frac{[(2\gamma_{SCC}Y)/(1 - \nu^2)]^{1/2} - \alpha d\sqrt{YP}c_0^{-3/2}}{\beta Y E_c^{-1} \sqrt{c_0}} \quad (5)$$

当  $E > E_{DP}$ ,  $K_I > K_{ISCC}$ , 压痕裂纹可通过应力腐蚀而滞后扩展. 但随着  $c$  的增大,  $K_{If}$  下降, 因为方程 (4) 中第二项随  $c$  升高的下降量比第一项随  $c$  升高的上升量大. 当  $K_I \leq K_{ISCC}$  时裂纹将停止扩展, 如图 2 所示.

当  $E \geq E_P$  后, 裂纹能瞬时扩展, 这时不需要通过吸附 (吸附需要时间) 降低表面能, 即当  $(1 - \nu^2)K_{If}^2/Y = 2\gamma$  时裂纹就能扩展. 由此可求出压痕裂纹瞬时扩展的临界电场为

$$E_P = \frac{(2\gamma Y)/(1 - \nu^2)]^{1/2} - \alpha d\sqrt{YP}c_0^{-3/2}}{\beta Y E_c^{-1} \sqrt{c_0}} \quad (6)$$

它和方程 (5) 的差别在于用  $\gamma$  代替  $\gamma_{SCC}$ .

由式 (6) 可知, 当  $E = E_P$  时,  $c = c_0$ ,  $K_{If} = K_{IC}$ , 即

$$K_{If} = \beta \frac{E_P Y \sqrt{c_0}}{E_c} + \alpha \frac{d\sqrt{YP}}{c_0^{3/2}} = K_{IC} \quad (7)$$

由图 4 可知, 当  $E > E_p$ , 裂纹会发生瞬时扩展, 当

$$K_{Ic} = \beta \frac{EY\sqrt{c(E)}}{E_c} + \alpha \frac{d\sqrt{YP}}{c(E)^{3/2}} = K_{Ic} \quad (8)$$

时, 裂纹就停止扩展, 其中  $c(E) = c_0 + \Delta c(E)$  为电场  $E$  下压痕裂纹的长度, 将  $K_{Ic}$ ,  $E$ ,  $c(E)$  以及相关参量代入 (8) 式, 并与 (7) 式联立, 即可求得平行和垂直于极化方向的  $\alpha$  和  $\beta$  值分别为  $\alpha_a = 0.34$ ,  $\beta_a = 2.86 \times 10^{-4}$ ;  $\alpha_c = 0.29$ ,  $\beta_c = 3.97 \times 10^{-4}$ .

但是当  $E \geq E_{DF}$  后, 不论是否存在压痕裂纹, 电致微裂纹到处形核、扩展并相互连接, 甚至贯穿试样而使试样断裂. 这时方程 (4) 不再适用. 事实上, 当  $E = 14 \text{ kV/cm}$  时, 压痕裂纹仅扩展  $30 \mu\text{m}$  试样就断裂, 如图 5 所示. 这完全是其它裂纹相互连接、贯穿试样而引起的. 因此当  $E \geq E_{DF}$ , 就变为多裂纹问题, 单裂纹断裂力学处理方法就不再适用.

#### 4 结论

(1) 残余应力本身并不能使卸载后的压痕裂纹在硅油中发生滞后扩展.

(2) 如外加电场较小 ( $0.2 \text{ kV/cm} \leq E < 5.25 \text{ kV/cm}$ ), 电场、残余应力和硅油的耦合作用能使压痕裂纹发生滞后扩展, 但因为有效应力强度因子随裂纹扩展而下降, 所以裂纹扩展一定长度后将止裂.

(3) 如外加电场较大 ( $5.25 \text{ kV/cm} \leq E < 12.6 \text{ kV/cm}$ ), 电场和残余应力的耦合能使压痕裂纹瞬时扩展. 如保持该电场恒定, 则压痕裂纹会继续扩展, 并且能止裂.

(4) 如电场很大 ( $E \geq 12.6 \text{ kV/cm}$ ), 即使不存在残余应力, 电场本身也能使电致裂纹到处形核, 长大, 连接, 导致试样断裂.

(5) 压痕裂纹在硅油中发生滞后扩展的门槛电场为  $E_{DP} = 0.2 \text{ kV/cm}$ , 发生瞬时扩展的临界电场为  $E_P = 5.25 \text{ kV/cm}$ ; 试样在硅油中发生滞后断裂的门槛电场为  $E_{DF} = 12.6 \text{ kV/cm}$ , 发生瞬时断裂的临界电场为  $E_F = 19.1 \text{ kV/cm}$ .

#### 参考文献

- [1] 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)
- [2] Tobin A G, Pak Y E. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, 1993; 1916: 78
- [3] Wang H Y, Singh R N. *J Appl Phys*, 1997; 81: 7471
- [4] Sun C T, Park S. *Proc SPIE Int Soc Opt Eng*, 1995; 2441: 213
- [5] Chantikul P, Anstis G R, Laun B R, Marshall D B. *J Am Ceram Soc*, 1981; 64: 539
- [6] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Qiao L. *Mater Lett*, 2003; 57: 1156
- [7] Wang Y, Chu W Y, Su Y J. *Mater Sci Eng*, 2002; 95B: 263
- [8] Wang Y, Chu W Y, Su Y J, Gao K W, Liu H, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2002; 39: 182  
(王毅, 褚武扬, 宿彦京, 高克玮, 刘辉, 乔利杰. 金属学报, 2002; 39: 182)
- [9] Wang Y, Chu W Y, Gao K W, Su Y J, Qiao L J. *Appl Phys Lett*, 2003; 82: 1583
- [10] Michalske T A, Freiman S W. *J Am Ceram Soc*, 1983; 66: 284
- [11] Freiman S W, White G S, Fuller J R. *J Am Ceram Soc*, 1985; 68: 108
- [12] Huang H Y, Chu W Y, Su Y J, Gao K W, Qiao L J. *Acta Metall Sin*, 2004; 41: 962  
(黄海友, 褚武扬, 宿彦京, 高克玮, 乔利杰. 金属学报, 2004; 41: 962)