Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 29, No. 10, PP. 806~814, 1992.

PZT의 파괴거동 및 압전 열화특성

태원필 · 김송희 · 조상희*
강원대학교 재료공학과
*경북대학교 무기재료공학과
(1992년 7월 28일 접수)

Fracture Behavior and Degradation of Piezoelectric Properties in PZT

W.P. Tai, S.H. Kim and S.H. Cho
Dept. of Materials Engineering, Kangweon National University
*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received July 28, 1992)

요 약

MPB, rhombohedral, tetragonal 조성의 압전체를 제조하여 분극처리 전후의 압축강도의 변화 및 파괴거동을 조사하고, 압축반복 하중을 부여함에 따른 압전열화현상을 조사하였다. 분극처리 전 rhombohedral 조성에서 압축강도가 가장 우수하였으며, 분극처리 후 MPB, tetragonal 조성에서 압축강도의 증가를 나타내었는데 이는 tetragonality의 존재로 인한 분극처리시 전계방향으로 domain alignment에 의해 결정입계 부근에 많은 내부잔류응력의 증가와 파괴시 전계방향의 수직방향으로 domain switching이 일어났기 때문이다. 분극처리 전후의 파괴는 결정립이 큰 MPB, tetragonal 경우 상대적으로 입내파괴에서 입계파괴로 변화하였으며, rhombohedral 경우 입계파괴로 파괴형태의 변화가 없었다. 반복압축하중을 부여함에 따른 열화현상은 XRD 분석결과 전계방향으로 정렬되어 있던 domain들이 피로사이클 부여에 따라 domain 재배열 과정에 기인한 것으로 사료되었다.

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the change in compressive strength, freacture behavior and degradation of piezoelectric properties with compressive cyclic loading in $Pb(Zr, Ti)O_3$ of tetragonal, morphotropic phase boundary and rhombohedral composition. The highest compressive strength was found in rhombohedral composition. After poling treatment the strength increased by 8.4% and 6.5% in tetragonal and morphotropic phase boundary compositions respectively while changed little in rhombohedral. The increase of compressive strength after poling treatment is believed to be due to the internal stress around grain boundary by domain alginment toward electric field direction in the microstructures having tetragonality and the occurrence of domain switching to the direction perpendicular to electrical field during fracture. Fracture mode relatively change from transgranular to intergranular was observed in the large grain sized tetragonal and morphotropic phase boundary compositions before and after poling but the transgranular fracture mode always remained in the rhombohedral composition. From the X-ray diffractometer analysis the domains parallel to the electric field direction is known to undergo rearrangement during the cyclic loading into random direction that is responsible for the degradation of piezoelectric property.

1. 서 론

PZT 압전체는 $PbZrO_3$와 $PbTiO_3$의 고용체로서 Jaffe[1] 등이 rhombohedral과 tetragonal 상경계 부근조성에서 우수한 압전성을 나타냄을 보고한 이래, 다양한 목적의 압전소자로 응용하기 위해 여러가지 dopant를 첨가하여 전기적 특성을 향상시켜 왔다[2,3]. 그러나 압전 세라믹스는 압력, 진동, 변형과 같은 기계적 에너지를 전기적 에너지로, 또는 그의 역으로 변환되는 소자로써 특히 압전착화 소자와 같은 전자 세라믹스에서는 전기적 특성 뿐만

아니라 기계적 특성 또한 중요하다. 실제 압전소자를 사용할시 고려해야할 중요한 평가요소로 대두되는 것으로써 분극처리 후 기계적 응력에 의해 반복적으로 압전소자를 사용할 경우에 전기적 특성이 저하되는 압전 열화현상과 많은 사용으로 인해 점진적인 파괴를 발생하게 되는 피로파괴를 들 수 있다. 지금까지 열화현상의 연구는 주로 분극처리 후 상온 및 고온에서 일정시간이 경과한 후의 유전 열화현상에 대해 이루어졌으며[4-6] 일부 충격에 의한 기계적 응력을 인가시 발생되는 등가회로상의 소인자의 크기변화를 조사하여 압전체의 열화현상을 연구한 경우도 있다[7].

그러나, 여러 조성영역의 PZT 압전체를 이용하여 사용중에 접하게 되는 기계적 응력에 의한 반복압축응력하에서 압전체의 열화현상과 분극처리 전후에 압축강도의 변화 및 압축파괴거동에 대한 연구는 이루어져 있지 않다.

따라서, 본 연구에서는 rhombohedral과 tetragonal의 공존영역인 MPB 조성영역, rhombohedral 조성영역, tetragonal 조성영역의 압전체를 제조하여 분극처리 후에 정확한 하중제어하에서 반복압축응력을 부여함에 따른 압전열화현상을 공진주파수 부근의 등가회로를 이용하여 전기기계결합계수, K_{33}의 변화로 조사하고, 각 조성영역에서의 분극처리 전후의 압축강도의 변화 및 파괴특성을 조사하는데 본 연구의 목적이 있다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

고순도의 특급시약인 PbO, ZrO_2, TiO_2를 사용하였으며 tetragonal[$Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$], MPB[$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$], rhombohedral[$Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.12})O_3$] 조성의 압전체를 일반적인 요업체 제조공정에 의거하여 시편을 제조하였다. 원료를 조성에 따라 각각 칭량하여 습식혼합한 후 건조하였다. 건조 후 alumina 도가니를 사용하여 850℃에서 3시간 동안 하소하였고 하소물을 분쇄하여 100 mesh를 통과시켜 조립화하였다. 하소 후 성형성을 증가시키기 위하여 binder를 첨가하였다. binder는 PVA를 1 wt%되도록 칭량한 후 3%의 용액으로 만들었다. 성형은 6 mm(Φ)×12 mm(t)의 원주형으로 128 MPa의 압력을 가하여 등압성형하였다.

성형체는 500℃에서 8시간 열처리하여 binder를 제거 후 300℃/hr의 승온속도로 1280℃에서 1시간 동안 소결하였다. 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 $PbZrO_3$ +5 wt% ZrO_2 분위기 분말을 사용하여 소결을 행하였다. 소결체는 SiC 연마지(#1000, #1200)를 이용하여 5 mm (Φ)×10 mm(t)의 원주형으로 연마 후 양면에 스크린법으로 silver paste(Du Pont #7095)를 바르고 600℃에서 10분간 유지시켜 전극소결을 하였다. 분극처리는 130℃ silicon oil속에서 20 kV/cm의 직류전계를 9분간 인가하였다.

2.2. 분석 및 측정

소결 후 각 조성의 시편의 결정상을 확인하고 격자상수를 측정하기 위하여 X-선 회절분석을 수행하였다. 소결체의 밀도는 ASTM C373-72에 준하여 측정하였으며 평균입경은 linear-intercept method[8]로 구하였다. 미세구조를 관찰하기 위해 SiC 연마지와 1, 0.3, 0.05 μm alumina 분말을 순차적으로 사용하여 연마한 후 10% HCl 용액 100 ml에 2~3방울의 HF를 섞은 용액으로 chemical etching을 하여 SEM으로 관찰하였다. 압전특성은 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 압축강도시험은 MTS dynamic testing machine을 이용하여 Stroke Control하에서 0.6 mm/min.의 Cross head spee로 가하였으며 반복압축하중은 하중비 R=20, 주파수 20 Hz의 하중제어하에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1280℃에서 1시간 소결한 각 조성의 PZT 시편의 미세구조를 나타낸 것으로 평균입자경은 rhombohedral 조성에서 12.1 μm로 가장 작았으며 미세구조 특성은 Table 1과 같다.

Fig. 2는 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것으로 MPB 조성에서 tetragonal과 rhombohedral상이 공존함을 알 수 있었다. 이는 상경계 부근 조성에서 tetragonal과 rhombohedral상이 공존한다는 Kakegawa 등[9]의 결과와 일치한다.

Fig. 3은 각 조성의 PZT 시편에 20 kV/cm의 직류전계로 분극처리를 행하기 전후의 압축강도 변화를 나타낸 것으로 rhombohedral 조성에서는 tetragonal과 MPB 조성에서 보다 더 큰 압축강도를 나타내었다. 또한 분극처리 후 tetragonal과 MPB 조성에서 압축강도는 증가하였으나 rhombohedral 조성에서는 거의 변화가 없었다.

분극처리를 하지 않은 시편의 경우 tetragonal과 MPB 조성과 비교하여 rhombohedral 조성의 압축강도가 큰 것은 Fig. 1과 Table 1에 보듯이 양호한 소결상태와 비

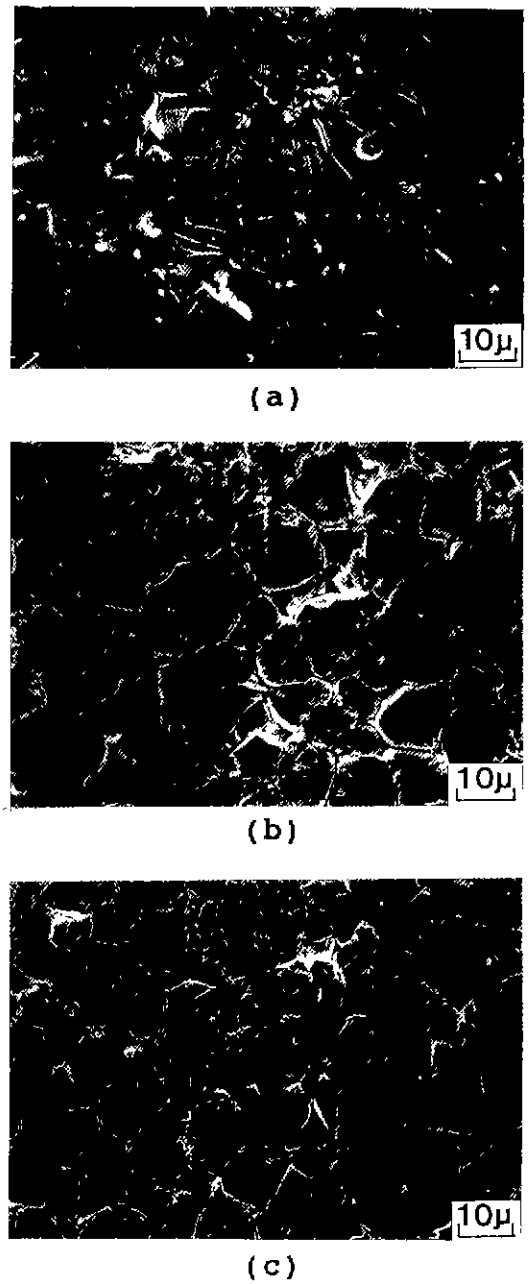

Fig. 1. SEM micrographs of the sintered samples prepared by conventional solid state reaction.
(a) $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ (b) $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$
(c) $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.12})O_3$

교적 높은 밀도 및 보다 미세한 결정립에 기인하여 압축강도가 가장 큰 것으로 사료된다.

본 실험결과(Fig. 3)에서 나타낸 바와 같이 tetragonal과 MPB 조성에서 분극처리 후 압축강도가 증가하는 원인은 각 조성의 시편에 외부전계를 인가하면 결정입자내의 domain들이 전계를 가하는 방향으로 domain wall motion이 일어남으로써 tetragonal 조성(큰 tetragonality(c/a=1.029))과 MPB 조성(작은 tetragonality(c/a=1.0265))의 경우가 등축성 구조인 rhombohedral 조성(tetragonality가 없다)의 경우와 비교하여 tetragonality의 존재로 인해 내부 잔류응력이 증가하므로 압축강도가 증가한 것으로 생각된다. 또한 압축강도시험시 pore를 포함한 시편의 파괴는 Fig. 4와 같이 loading 방향으로 파괴가 진행하는데[10], 분극처리를 행한 후 indentation 시험을 해보면 Fig. 5에서와 같이 전계방향에서는 그 직각방향에서보다 균열이 덜 진행함을 알 수 있다[11]. 즉 분극처리에 의해 전계방향으로 쌍극자들이 정렬되도록 분역벽이 이동하여 분역구조가 재배열되며 이로 인하여 전계방향으로 길이가 증가하고 이러한 변형이 주위 결정립에 의해 억제되기 때문에 Fig. 6과 같이 전계방향

Table 1. Microstructural Properties of PZT Ceramics, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$.

specimens	x	phases	density (g/cm^3)	grain size (μm)
PZT48	0.48	T	7.55	14.5
PZT53	0.53	T+R	7.56	13.9
PZT58	0.58	R	7.58	12.1

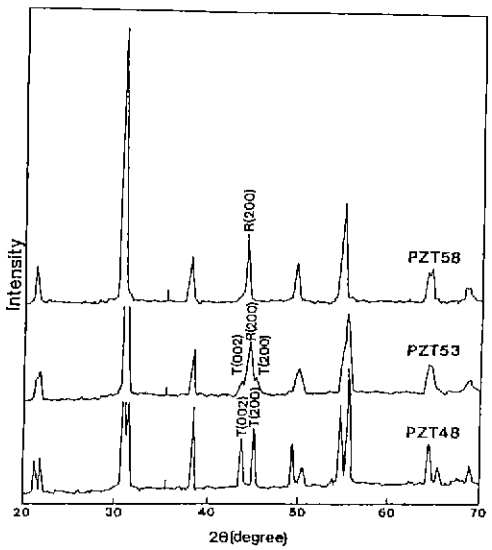

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the sintered PZT ceramics.

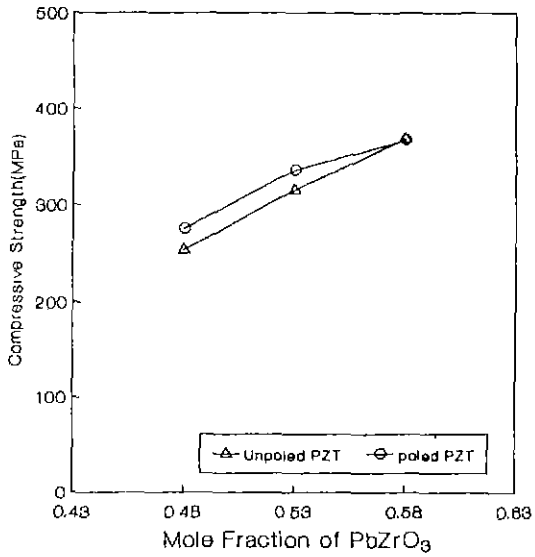

Fig. 3. The change in compressive strength in PZT with different compositions before and after poling treatment.

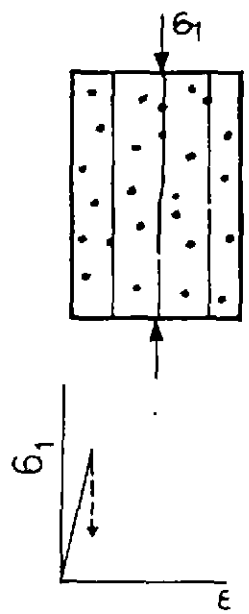

Fig. 4. The failure mode of porous brittle cylinder under an axial compression σ_1. Simple compression causes failure by "slabbing"[10].

(loading 방향)에서는 압축잔류응력이 직각방향에서는 인장잔류응력이 발생하므로 전계방향(loading 방향)으로 압축응력에 의해 파괴가 일어나기가 어려움을 알 수 있

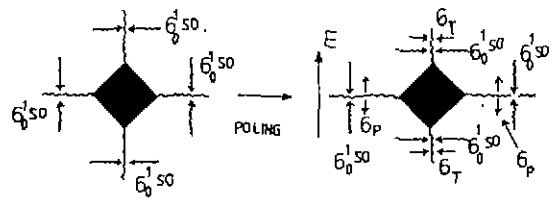

Fig. 5. Change in indentation cracks on poling, showing symmetric cracks present before poling, asymmetric cracks due to anisotropic internal stress induced by poling[11].

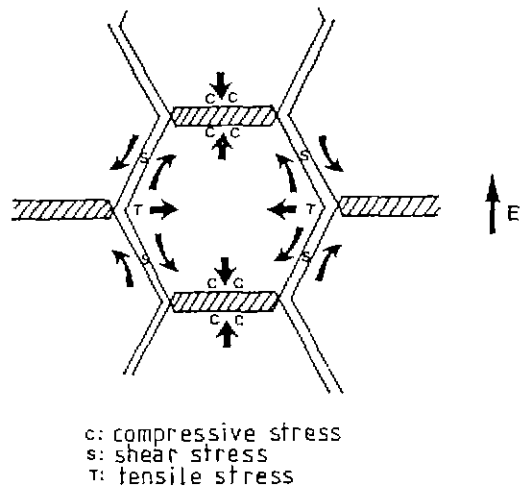

Fig. 6. Schematic diagram of the internal stress distribution during poling[12].

다[12]. 분극처리 전후의 PZT48의 압축강도시험 후 파단면의 XRD 결과는 Fig. 7과 같다. 분극처리를 하지 않은 tetragonal 조성의 X-선 회절강도비($I_{(002)}/I_{(200)}$)는 0.67이나 압축강도 시험 후 1.84로 증가하였다. 분극처리 후 X-선 회절강도비($I_{(002)}/I_{(200)}$)는 전계방향의 수직인 면에서 0.29이나 압축강도 시험 후 전계의 수직방향의 파면에서 1.57로 증가하였다. 즉 분극처리를 행함으로써 분극처리를 하지 않은 것과 비교하여 압축파괴 시험시 $I_{(002)}$ peak의 더 큰 양의 증가를 하였다. Mehta 등[13]은 분극처리를 하지 않은 SENB(Single Edge Notched Beam) 시편의 4점 꺾임강도 시험시 파단면으로부터 XRD 관찰결과 $I_{(002)}$peak의 증가를 보고하였다. 즉 $I_{(002)}$peak의 증가는 domain switching이 발생하였음을 시사한다. 따라서 압축강도시험 도중 파괴시 하중을 가하는 방향의 수직방향(전계방향의 수직방향)으로 domain switching이 발생하였고, 분극처리를 하지 않은 것과 비교하여

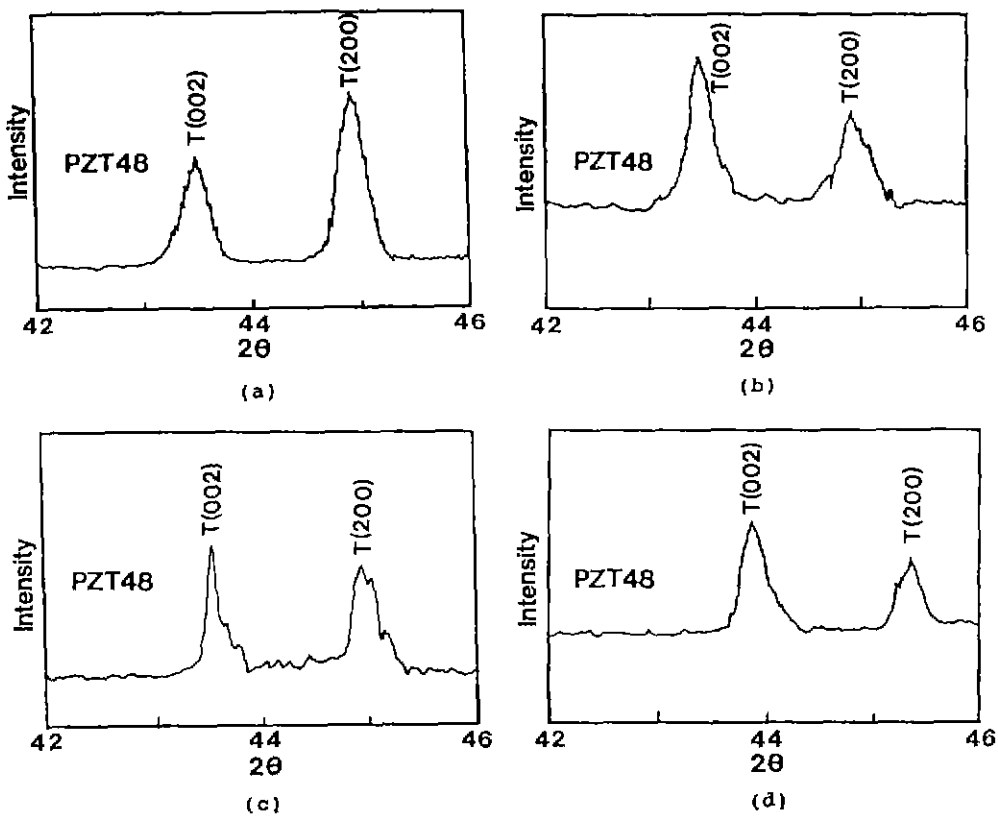

Fig. 7. The change in X-ray diffraction patterns of tetragonal $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ of fracture surface before and after poling treatment.
(a) unpoled condition ($I_{(002)}/I_{(200)}=0.67$)
(b) fracture surface of unpoled condition ($I_{(002)}/I_{(200)}=1.84$)
(c) surface of direction perpendicular to electric field ($I_{(002)}/I_{(200)}=0.29$)
(d) fracture surface of direction perpendicular to electric field ($I_{(002)}/I_{(200)}=1.57$)

분극처리를 행함으로써 압축파괴시 더 많은 domain switching이 일어난 것으로 사료된다.

분극처리를 수행하기 전후의 압축강도시험 후 파단면을 Fig. 8에 나타내었다. 분극처리 전의 압축강도 시험 후 파괴형태는 PZT48, PZT53의 경우 비교적 벽개파괴인 입내 및 입계파괴의 혼합양상을 나타내었으며, PZT58의 경우 입계파괴 형태로 균열이 전파하였다. 분극처리 후 시편의 파괴는 분극처리 전과 비교하여 PZT48, PZT53의 경우 상대적으로 입내파괴에서 입계파괴로 파괴형태의 변화가 뚜렷하게 관찰되었으며, PZT58의 경우 파괴형태의 큰 변화를 관찰할 수 없었다. 분극처리 전 강유전세라믹스는 상유전상에서 강유전상으로의 구조적 상전이에 의해 tetragonal 구조의 경우 C축 방향으로 팽창하며 다른 두축 방향으로 수축이 일어나고, rhombohedral 구조의 경우 (111)방향으로 격자변형이 일어나는데 이러한 격자변형은 주위의 결정립에 의해 억제되므로 입계에 큰 내부 응력이 남게 된다. 그러나 분역을 형성할 만큼 큰 결정립내에서는 이러한 내부응력을 완화하기 위해 분극방향을 달리하는 작은 분역(기계적 관점에서 non-180 분역은 domain twinning)들을 형성하게 된다. 따라서 분극처리 전에 일부 입내파괴로 파괴된 것은 결정립이 클수록 결정립내에 분역구조의 형성으로 결정입계 부근에 내부응력이 완화되기 때문에 입내파괴로 균열이 전파된 것으로 사료된다. 이와같은 결과는 Kim 등[14]의 보고에서도 유사한 결과를 나타내었으며, Pohanka 등[15]은 5 μm 이상의 결정립 크기에서는 주로 입내파괴로 파괴되었음을 보고하였으며, Gutshall 등[16]은 작은 결정립에서 보다 큰 결정립에서 입내파괴가 더 잘

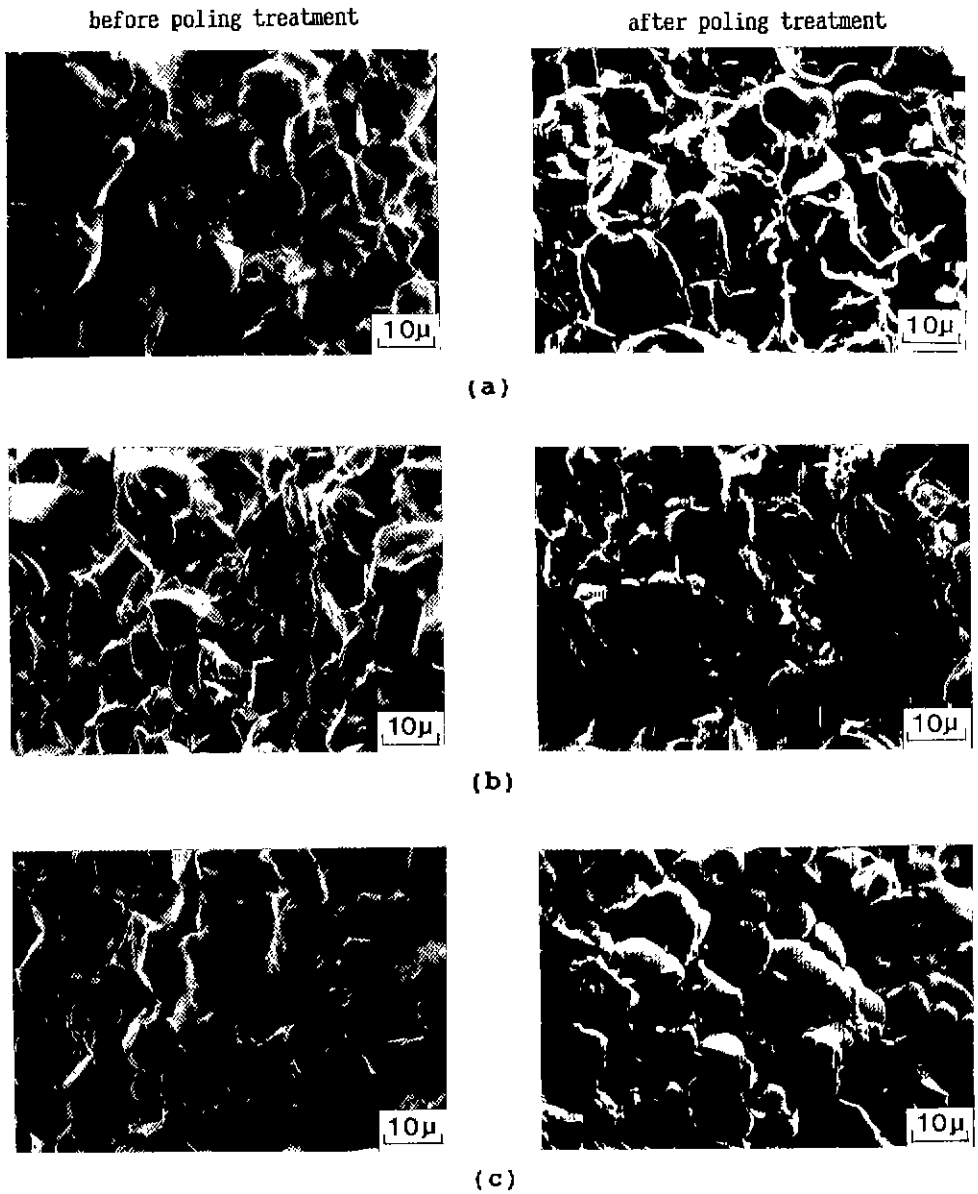

Fig. 8. SEM micrographs of fracture surface after compressive strength test of PZT ceramics before and after poling treatment.
(a) $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ (b) $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (c) $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$

일어남을 보고하였다. 또한 분극처리 후 입내파괴에서 입계파괴로 파괴형태가 변화된 것은 분극처리시 Fig. 6과 같이 전계방향으로 분역이 정렬함에 따라 결정입계에 응력이 집중되기 때문이라 사료된다.

따라서 분극처리 후 PZT48, PZT53의 경우 압축강도가 증가한 원인은 tetragonality의 존재로 인한 분극처리시 전계방향으로 domain alignment에 의해 결정립계 부근에 내부 잔류응력의 증가와 파괴시 전계방향의 수직방향으로 더 많은 양의 domain switching이 일어남으로써 압축강도가 증가한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 각 조성영역의 소결체를 분극처리 후 압축강도의 1/2의 응력으로 정확한 하중 제어하에서 압축반복

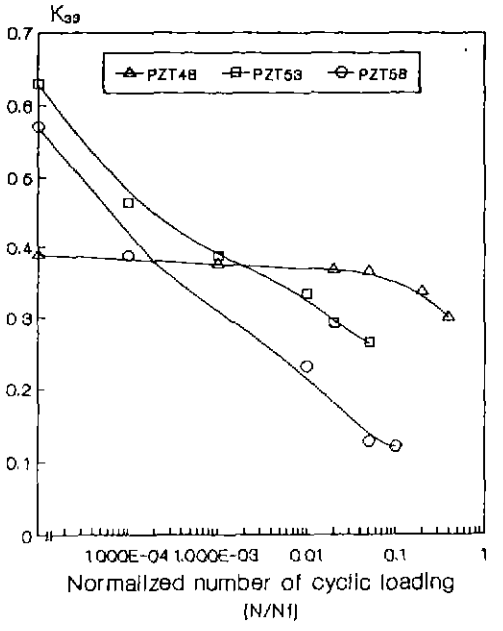

Fig. 9. Teh change in electromechanical coupling factor with fatigue cyclic loading in PZT ceramics.

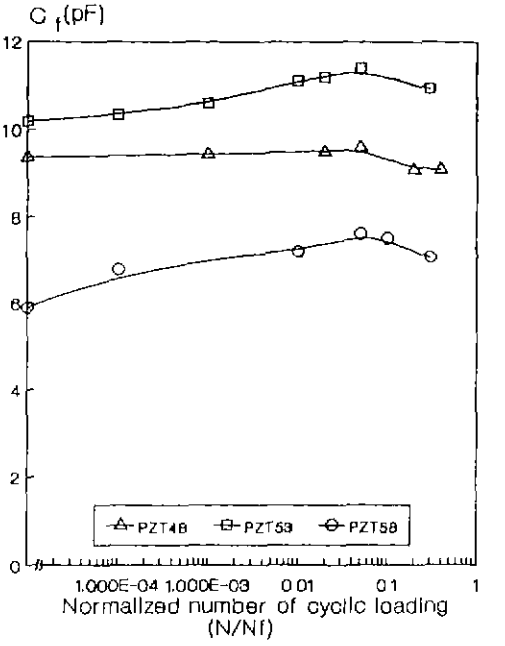

Fig. 10. The change in capacitance with fatigue cyclic loading in PZT ceramics.

하중을 가하였을 때 전기기계결합계수, K_{33}의 변화를 나타낸 것이다. PZT53, PZT58의 경우 K_{33}의 변화는 반복압축하중을 가함에 따라 피로사이클 초기부터 급격히 감소하였다. 한편 PZT48의 경우 예상 피로수명의 5% (N/N_f)까지 피로사이클 진행에 따른 K_{33}의 감소가 다른 조성에 비하여 점진적으로 서서히 감소하였으며 40% N/N_f의 피로사이클 경과 후 K_{33}의 보다 빠른 감소를 나타내었다. 특히 tetragonal 조성에서 초기 피로사이클 진행에 따른 K_{33}의 느린 감소는 큰 tetragonality로 인하여 발생한 내부잔류응력이 크기 때문에 domain 재배열을 지연시킨 것으로 사료된다.

분극처리 후 압축반복하중을 가함에 따라 시편 내부에 미세균열이 발생하게 되어 K_{33}의 감소를 유발시켰는지를 확인하기 위하여 정전용량 C_f의 변화를 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 각 조성영역에서 모두 압축반복하중을 가함에 따라 정전용량 C_f는 5% 피로수명(N/N_f) 시까지 증가하다가 감소하는 결과를 나타내었다. 만일 압축반복하중을 가함에 의해 시편 내부에 미세균열이 발생하였다면 정전용량은 감소하여야 하나 정전용량은 증가하다가 감소하였으므로 5% 피로수명시까지 시편 내부에 미세균열은 발생하지 않았음을 알 수 있다.

반복압축하중을 부여함에 따른 K_{33}의 감소 원인을 규명하기 위해 tetragonal 조성에 대해 반복압축하중 부여에 따라 XRD 분석을 수행해본 결과 Fig. 11과 같다. 분극처리시 (002)면과 (200)면의 X-선 회절 강도비($I_{(002)}/I_{(200)}$)는 1.4이었으나 압축반복하중 부여시 1% 피로수명에서 0.83, 5% 피로수명에서 0.74로 감소를 나타내었다. Mehta 등[13]의 보고에 의하면 X-선 회절 강도비($I_{(002)}/I_{(200)}$)의 증가는 분극전계방향으로 90 domain switching이 발생하였음을 의미한다. 따라서 압축반복하중을 가함에 따라 정전용량이 증가함에도 불구하고 K_{33}의 감소, 즉 압전열화현상을 나타내는 것은 X-선 회절분석 결과가 시사하는 바와 같이 분극처리시 전계방향으로 정렬되어 있던 domain들이 압축반복하중을 가함으로써 domain 정렬이 흐트러지는 domain 재배열 과정에 기인한다고 사료된다.

4. 결 론

일반적인 요업체 제조공정에 따라 1280℃에서 1시간 소결시 제조된 PZT 압전체의 압축강도 및 파괴거동과 압축반복하중에 따른 열화특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극처리 전의 압축강도는 rhombohedral 조성에서 가장 우수하였으며 tetragonal 조성에서 가장 작았다.

2. 분극처리 후 tetragonal과 MPB 조성에서 압축강

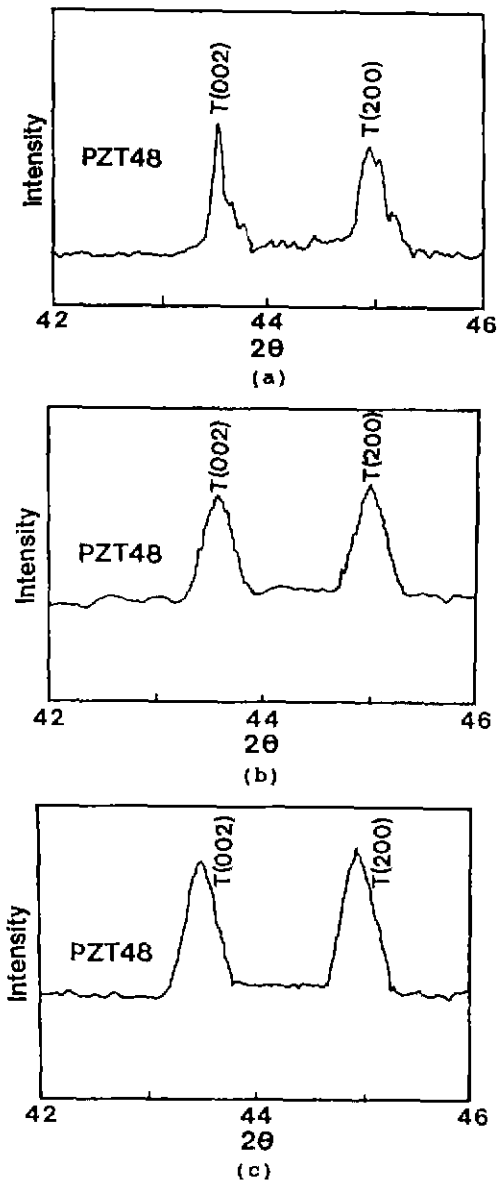

Fig. 10. The Change in X-ray diffraction patterns with fatigue cyclic loading in $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ ceramics. (a) poled condition ($I_{(002)}/I_{(200)}=1.4$), (b) after the cyclic number of 0.01 N/N_f ($I_{(002)}/I_{(200)}=0.83$), and (c) after the cyclic number of 0.05 N/N_f ($I_{(002)}/I_{(200)}=0.74$).

도는 증가하였으나 rhombohedral 조성에서는 큰 변화가 없었다. Tetragonal과 MPB 조성에서의 tetragonality의 존재가 poling 처리시 전계방향으로 domain alignment에 의해 결정입계 부근에 많은 잔류응력을 유발시켰으며 파괴시 전계방향의 수직방향으로 domain switching이 일어남으로써 분극처리에 의해 압축강도가 현저히 증가하였다.

3. MPB, rhombohedral 조성에서 전기기계결합계수, K_{33}의 변화는 반복압축하중을 가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 한편 tetragonal 조성의 경우 5% 피로수명까지 피로사이클 진행에 따른 K_{33}의 감소가 다른 조성에 비해 덜 현저하였으나 40% 피로수명시 K_{33}의 큰 감소를 나타내었다. XRD 분석 결과에 의하면 열화현상은 전계방향으로 정렬되었던 domain들이 피로사이클 부여에 따른 domain 재배열 과정에 기인함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. B. Jaffe. W.R. Cook and H. Jaffe. "Piezoelectric Ceramics," Academic press (1971).
2. R Gerson, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate due to Minor Chemical Modification." *J Appl. Phys.* **31**(1), 188-194 (1960).
3. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
4. R.C. Bradt and G.S. Ansell, "Aging in Tetragonal Ferroelectric Barium Titanate," *J. Am. Ceram Soc.*, **52**(4), 192-199 (1969).
5. W A. Schulze and J.V. Biggers. "Dielectric Aging in the PLZT System," *Ferroelectrics*, **9**, 203-207 (1975).
6. H.C. Ling, M.F. Yan and W.W. Rhodes. "Aging Behavior of $xPb(Fe_{2/3}W_{1/3})O_3(1-x)Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*, **74**(2), 287-289 (1991).
7. J.H. Shon, W.H. Jung, J.J. Kim, J.H. Kim and S.H. Cho, "The Analysis of Degradation Phenomena in Piezoelectric Ceramics by Equivalent Circuit Analysis Method," *J Kor. Ceram. Soc.*, **28**(5), 383-389 (1991).
8. R.L. Fullman, "Measurement of Partical Size in Opaque Bodies," *Trans AIME*, **3**, 447-452 (1953).
9. K. Kakegawa and J. Mohri, "A Compositional Fluctuation and Properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$," *Solid State Comm.*, **24**, 759-772 (1977).
10. C.G. Sammis and M.F. Ashby, "The Failure of Brittle Porous Solids under Compressive Stress States," *Acta Metall.*, **34**(3), 511-526 (1986).
11. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics," *Am Cerm. Soc Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1983).
12. C.I. Choen, "Phase Coexistence Phenomena at Morphotropic Tetragonal and Rhombohedral Phase Boundary in $Pb(Zr, Ti)O_3$ Ceramics." Ph.D. Thesis, Dept. Mat. Sci. and Eng., KAIST (1991).
13. K. Mehta and A.V. Virkar, "Fracture Mechanisms in

Ferroelectric-Ferroelastic Lead Zirconate Titanate(Zr: Ti=0.54:0.46) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc*, **73**(3), 567-574 (1990).

14. S.B. Kim, D.Y. Kim, J.J. Kim and S.H. Cho, "Effect of Grain Size and Poling on the Fracture Mode of Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J Am. Ceram. Soc*, **73**(1), 161-163 (1990).
15. R.C. Pohanka, R.W. Rice, and B.E. Walker, JR., "Effect of Internal Stress on the Strength of $BaTiO_3$," *J. Am Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 71-74 (1976).
16. P.L. Gutshall and G.E. Gross, "Observation and Mechanisms of Fracture in Polycrystalline Alumina," *Eng. Frac. Mech.*, **1**, 463-471 (1969).