[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 3, No. 5 (1993)

분극처리 전후의 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 세라믹스의 파괴인성의 변화

태 원 필 · 김 송 희
강원대학교 재료공학과

Change in the Fracture Toughness of $Pb(Zr, Ti)O_3$ Ceramics before and after Poling Treatment

Weon-Pil Tai, Song-Hee Kim
Dept. of Materials Engineering, Kangweon National University

초 록 정방정, MPB, 능면체정조성을 갖는 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 세라믹스의 SENB시편을 이용하여 분극처리 전후의 3점 굽힘하중을 가하여 파괴인성의 변화를 조사하였으며, indentation strength방법에 의해 측정된 파괴인성[3]과 비교하였다. 분극처리전 SENB방법에 의한 파괴인성은 능면체정 조성에서 가장 크고 정방정 조성에서 가장 작았다. 분극처리후 파괴인성의 변화는 각조성에서 분극처리전과 비교하여 감소하였으며, 특히 정방정 조성에서 큰 감소를 나타내었다. 한편 indentation strength방법을 이용하였을 때는 정방정 조성에서 가장 큰 K_{IC}값을 나타내었다. SENB방법과 indentation strength방법에 의한 측정방법에 따른 파괴인성값의 차이를 규명하였다.

Abstract 3-point bending test with using precracked SENB specimens was employed to measure fracture toughness, K_{IC} of $Pb(Zr, Ti)O_3$ ceramics and compared with the K_{IC} measured by indentation strength method[3]. Fracture toughness of tetragonal, MPB and rhombohedral composition was compared with indentation strength methods. Before poling treatment the highest fracture toughness appeared in rhombohedral while tetragonal has the lowest fracture toughness. After poling treatment the decrease in fracture toughness was observed in all three compositions. The most prominent decrease in fracture toughness was occurred in tetragonal composition in SENB method. On the contrary the highest K_{IC} appeared in tetragonal composition when indentation strength method was employed. The discrepancy in K_{IC} depending on the measuring methods was discussed in detail.

1. 서 론

압전체는 기계적 에너지를 전기적 에너지로 또는 그의 역으로 변환이 가능한 소자로서의 기능을 갖고 있는 것으로 Jaffe등[1]에 의해 PZT세라믹스에서 우수한 압전성을 발견한 이래, 압전특성의 향상과 다양한 목적의 압전재료를 제조하기 위하여 제조기술의 발달과 소량첨가물의 영향으로 많은 진보가 있었다.[2-4] 그러나 압전재료로서 널리 응용되어지고 있는 PZT세라믹스는 압전특성 못지않게 재료의 수명과 연관이 있는 기계적 특성 및 안전성에 관한 연구 또한 중요함에도 불구하고 이러한 압전재료에 관한 연구는 주로 우수한 전기적 특성을 갖는 압전재료의 제조과정 및 압전특성에만 중점을 두었다.

세라믹스 재료는 취약한 재료로써 파괴강도는 비교적 높으나 파괴인성이 아주 낮고 사전에 변형이 거의 일어나지 않고 갑작스럽게 파괴를 일으키기 때문에 파괴의 예측이 극히 어렵다. 세라믹스의 기계적 특성에 관한 연구는 구조용 세라믹스를[5,6] 중심으로 활발하게 진행되어 왔으며 최근 강유전 세라믹스에[7-9]까지 확대되고 있다. PZT계 세라믹스의 기계적 특성에 관한 연구는 시험방법이 간단하고 손쉽게 측정할 수 있는 indentation방법[3], indentation strength방법[9]에 의해 거의 파괴인성 시험을 행하고 있으나 이와같은 방법은 시편에 압입함으로서 indentation mark 주위에 불균일한 균열을 발생할 뿐더러 많은 균열을 발

생하게 되므로 파괴인성치의 큰 차이를 발생하게 된다. 그러므로 정확한 파괴인성치를 구하기 위해 여러 측정방법을 이용하여 파괴인성 측정을 시도하고 있다. 본 연구와 관련된 세라믹스의 파괴인성 측정방법은 다음과 같다. Indentation strength 방법은 vicker's pyramid indentator를 이용하여 굽힘시편의 하단면에 압입하여 두께방향으로 표면에 생긴 균열과 동일한 균열 길이를 만들었다는 가정하에 굽힘시험을 행하는 것으로 측정방법이 간단하고 시편내에 실제균열과 유사한 날카로운 균열을 만들 수 있으나 압입함으로써 발생하는 잔류응력과 multiple crack의 발생으로 파괴인성치가 과대평가되는 경향이 있다. 한편 SENB방법은 bar시편 중앙에 notch를 만들어 파괴인성 시험을 행하며 시험중 초기 하중 부하과정에서 날카로운 균열이 생성되었다는 가정하에 파괴인성 측정에 사용되고 있다. 그러나 날카로운 균열이 생성되었는지의 확인이 어려우므로 측정된 파괴인성값의 신뢰도가 문제시 되고 있다. 본 연구에서는 SENB시편을 이용하여 파괴인성을 보다 신뢰성있게 측정하기 위해 Laser가공기를 이용하여 notch를 만든 후 notch에 수직한 방향으로 압축 반복하중을 가하여 notch선단에서 압축 하중에 수직한 시편의 폭 방향으로 예비 피로균열을 생성시키므로써 날카로운 균열을 만들었다[10].

따라서 본 연구에서는 능면체정상과 정방정상의 공존영역인 MPB조성영역, 능면체정 조성영역, 정방정 조성영역의 PZT소결체를 제조하여 분극처리 전후에 SENB(Single Edge Notched Beam)방법에 의한 파괴인성의 변화를 조사하고, indentation strength방법에 의한 파괴인성값과의 차이를 규명하였다.

2. 실 험 방 법

2.1 시편제조

정방정[$Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$], MPB[$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$], 능면체정[$Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$] 조성의 시편을 일반적인 요업체 제조공정에 의거하여 제조하였다. 원료를 조성에 따라 각각 칭량하여 습식혼합한 후 건조하였다. 건조 후 alumina도가니를 사용하여 850℃에서 3시간 동안 하소하였고 하소분을 분쇄하여 100mesh를 통과시켜 조립화하였다. 하소 후 조립화하기전에 성형성을 증가시키기 위하여 binder를 첨가하였는데 binder는 PVA를 1wt%되도록 칭량한 후 3%의 용액으로 만들었다. 성형은 5.5mm×7mm×28mm의 bar형태로 130MPa의 압력으로 등압성형하였다. 성형체는 500℃에서 8시간 유지하여 binder를 제거하였으며 300℃/hr로 승온한후 1280℃에서 1시간 동안 소결하였다. 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 $PbZrO_3$+5wt%ZrO_2분위기 분말을 사용하여 소결을 행하였다. 소결체는 SiC연마지(#1000, #1200)를 이용하여 3.5mm×5mm×24mm의 bar 형태로 연마 후 notch 면에 스크린 법으로 silver paste(Du Pont #7095)를 바르고 600℃에서 10분간 유지시켜 전극소결을 하였다. 분극처리는 130℃ silicone oil속에서 notch면에 평행하게 2kV/mm의 직류전계를 9분간 인가하였다.

파괴인성 시험편(SENB)은 분극처리 전후 3.5mm×5mm×24mm의 bar형태의 시편에 laser 가공기를 이용하여 0.1mm의 notch 폭과 2.3mm의 notch 깊이로 제조하였다. 파괴인성을 측정하기 위하여 notch에 수직한 방향으로 압축반복하중을 가하여 notch 선단에서 압축하중에 수직한 시편의 폭방향으로 피로균열을 생성시킨후[10] 파괴인성을 측정하였다.

2.2 분석 및 측정

소결 후 각조성의 시편의 결정상을 확인하기 위하여 X-선 회절 분석을 수행하였다. 소결체의 밀도는 ASTM C373-72에 준하여 측정하였으며 평균입경은 linear-intercept method[11]로 구하였다. SEM을 이용하여 파괴인성 시험 후의 파단면을 관찰하였다. 분극처리 전후의 파괴인성 시험은 3.5mm×5mm×24mm의 bar형태의 시편을 computer- controlled servohydraulic testing machine(MTS 810)을 이용하여 stroke control하에서 0.5mm/min.의 cross head speed로 3점 굽힘시험을 하였다. 이때 사용된 시편의 수는 각 조성마다 5개씩이다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 1280℃에서 1시간 소결한 각 조성의 PZT시편의 미세구조 특성을 나타낸 것으로 능면체정 조성에서 가장 작은 결정립과

Table 1. Microstructural properties of PZT ceramics, $Pb(Zr_x Ti_{1-x})O_3$.

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

가장 큰 밀도를 나타내고 있다.

Fig. 1은 X-선회절분석 결과를 나타낸 것으로 MPB조성에서 정방정과 능면체정상이 공존함을 알 수 있었다. 이는 상경계 부근 조성에서 정방정과 능면체정상이 공존한다는 Kakegawa등[12]의 결과와 일치한다.

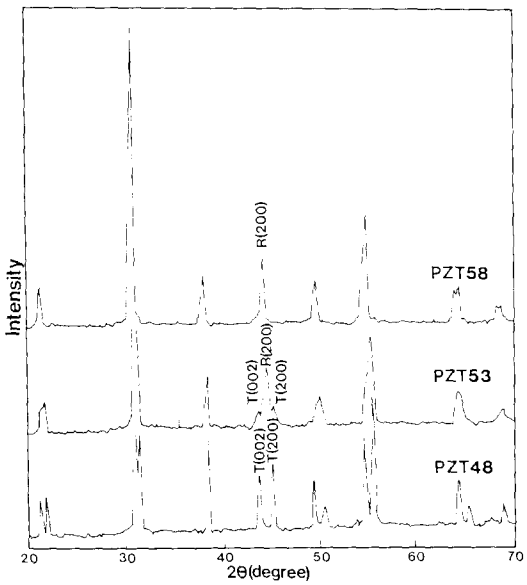

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sintered PZT ceranucs.

Fig.2에는 각조성에 대해 분극처리를 하지 않은 시편과 분극처리한 SENB 시편을 이용하여 파괴인성을 측정한 결과를 나타내었다. 분극처리를 행하지 않았을 때 정방성 조성의 경우는 MPB, 능면체정 조성에 비해 더 낮은 파괴인성치를 나타내었으며, notch면에 평행하게 분극처리한 후 파괴인성의 변화는 각 조성에서 분극처리전과 비교하여 감소하였으며, 특히 정방정 조성에서 큰 감소를 나타내었다.

분극처리를 행하지 않은 강유전 세라믹스의 경우 SENB 시편을 이용한 3점굽힘 시험방법으로 K_{IC}를 측정한 결과는 Fig. 2와 같으며,

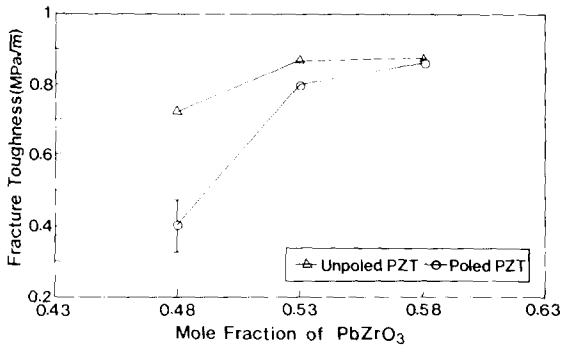

Fig. 2. Fracture toughness of PZT measured by 3-point bending test with using SENB specimens in different compositions.

문헌[13]과 같이 indentation strength방법으로 K_{IC}를 측정한 결과는 Fig.3과 같다. SENB 시편을 이용하였을 때 정방정 조성에서 K_{IC}값은 가장 낮고 능면체정 조성에서 가장 높다(Fig. 2). 그러나 소량 Sr이 첨가된 PZT를 이용하여 indentation strength 방법[13]을 이용하였을 때 정방정 조성(X=0.51)에서 K_{IC}값은 오히려 가장 높고 MPB(X=0.54, 0.55), 능면체정 조성(X=0.60)에서 낮다(Fig. 3). Indentation strength 방법을 이용하였을 때는[13] 정방정 조성의 경우 tetragonality로 인한 큰 내

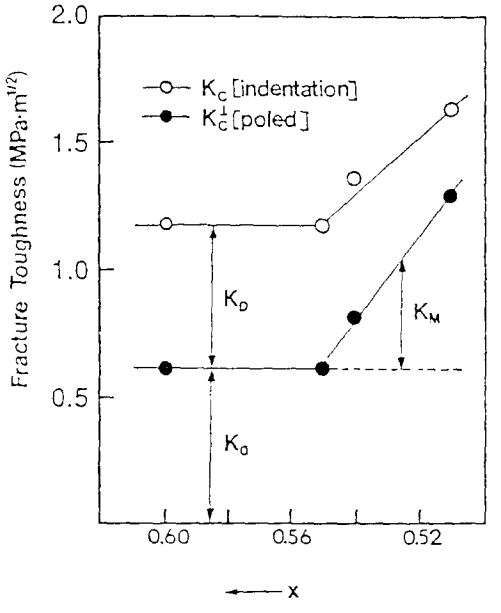

Fig. 3. Fracture toughness measured by indentation strength method[12].

부응력의 발생으로 인해 압입시 indentation mark 주위에 다중균열의 미소균열을 발생시키게 된다. 이러한 미소균열을 포함하고 있는 시편에 3점 굽힘하중시 다중균열선단에서 응력은 여러 균열선단에 작용함으로 응력집중 완화현상이 발생하게 되어 응력확대계수값은 낮아지게 된다. 따라서 파괴를 위하여 응력집중 완화량만큼 더 많은 응력이 필요하게 되고 파괴인성값이 과대 평가되는 경향이 있다. 그러나 본 연구의 SENB방법은 단일 notch로써 응력은 한개의 균열에 집중 발생하게 되고 균열선단에 작용하는 응력확대계수값은 indentation strength방법에 비하여 크기 때문에 낮은 하중에서 시험편이 파괴되고 파괴인성값은 보다 작게 나타난다. SENB방법과 indentation strength방법에 의한 응력확대계수값의 차이를 설명하기 위하여 Fig. 4와 같이 하중이 가해질 때 여러개의 균열이 평행으로 성장하는 경우와[4] 한개의 균열이 성장하는 경우에[10] 있어서 응력확대계수값을 계산한 결과는 Table 2에 나타내었고 이때 사용된 식은 다음과 같다.

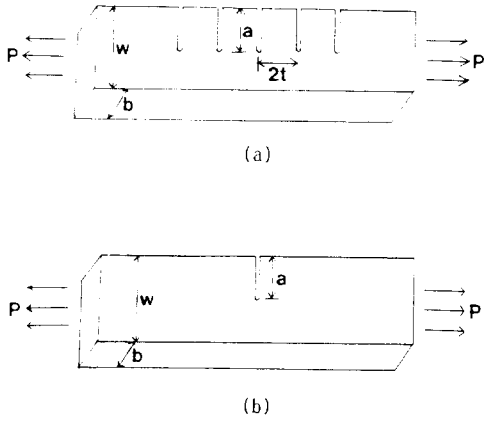

Fig. 4. Geometry of (a) parallel edge crack and (b) single edge crack specimen.

Table 2. The values of stress intensity factors calculated from Bowie and ASTM equation when 200N force is applied.

Parallel edge crack				Single edge crack			
a(mm)	a/2t	p(N)	K_I(MPa m$^{1/2}$)	a(mm)	a/w	p(N)	K_I(MPa m$^{1/2}$)
1.23	0.195		0.532	1.23	0.246		0.59
1.49	0.237		0.357	1.49	0.298		0.73
1.76	0.281		0.359	1.76	0.352		0.89
2.06	0.328	200	0.358	2.06	0.412	200	1.13
2.42	0.385		0.359	2.42	0.485		1.52
2.89	0.459		0.360	2.89	0.578		2.28
3.2	0.509		0.355	3.2	0.64		3.0

$$K_I = F(a/2t)\sigma a^{1/2} \quad (1)$$

$$K_I = Pa^{1/2}[1.99-0.41(a/w)+18.7(a/w)^2-38.48(a/w)^3+53.85(a/w)^4]/[wb\pi^{1/2}] \quad (2)$$

식(1)은 여러개의 균열에 식(2)는 한개의 균열에 3점 굽힘하중이 가해질 때 응력확대계수 계산을 하기 위해 각각 사용되었다. 한 예로써 200N의 하중이 가해지고 a=2.06mm일때 parallel edge crack의 경우 실제 균열선단 주위의 응력확대계수는 0.358MPa$\sqrt{m}$이고, single edge crack의 경우 1.13MPa$\sqrt{m}$로 계산되었다. 이와 같이 미소균열과 같은 다중 균열이 발생함으로써 많은 응력집중 완화가 일어남을 알 수 있다. 따라서 정방정 조성의 경우 indentation strength 방법을 이용하였을 때 압입시 indentation mark 주위에 미소균열이 발생함으로써 응력집중 완화현상이 발생하여 파괴인성은 증가하게 되고, SENB 방법을 이용하였을 때 한지점에 응력이 집중됨으로 파괴인성은 감소하게 되어 두방법 사이에 현저한 파괴인성치의 차이를 나타낸다.

분극처리후 SENB방법을 이용하였을 때 분극처리전과 비교하여 정방정 조성에서 커다란 K_R의 감소가 나타났다. 정방정 조성의 경우 분극처리후 표면을 연마한 후 SEM을 관찰한 결과 미소균열을 관찰하였다(Fig. 5). 미소균열에 의해 파괴인성의 증가현상을 발견하였다는 보고

가 있다[13]. 만일 미소균열에 의해 파괴인성의 증가가 발생하였다면 분극처리후 정방정 조성에 대해 미소균열 발생에 의해 파괴인성값은 증가하여야 하나 본 연구 결과(Fig. 2)에서는 감소를 나타내고 있으므로 분극처리를 함으로써 미소균열의 발생이 파괴인성을 증가시키지 않았음을 알 수 있다. 또한 Mehta등은[6] 정방정상을 갖는 PZT시편을 이용하여 SENB법에 의해 K_{IC}의 감소를 나타내었는데, XRD를 이용하여 조사하였을 때 분극처리를 하지않은 경우 파괴동안 더 많은 domain switching에 의해 더 큰 K_{IC}의 증가를 나타낸 것으로 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 압축 파괴시 분극처리를 행하지 않은 것과 비교하여 분극처리를 행한후에 더 많은 domain switching을 발생하였으나[7] K_{IC}측정시에는 분극처리 전후에 큰 차이를 발견할 수 없었다. 정방정 조성에 있어서 오히려 분극처리를 함으로써 tetragonality(c/a=1.029)로 인해 Fig. 6과 같이 분극처리시 분극방향으로 분역정렬(domain alignment)되어 분극방향으로 압축응력, 그수직방향으로 인장응력의 비등방성 내부응력이 작용하게 되어 결정입계 주위에 미소균열을 발생시키게 된다(Fig. 5). 이러한 미소균열이 발생된 시편에 3점 굽힘하중을 가할시 성장하는 균열을 경계(또는 notch tip 근방의 grain boundary facet을 경계로)로 하여 좌우로 인장응력이 작용하고 분극처리로 인한 시편내부에 분극방향(균열전파방향)의 수직방향으로 인장응력이 함께 작용하게 되어 균열전파를 더욱 조장하게 되므로 파괴인성이 감소된 것으로 사료된다. MPB조성에서는 정방정과 능면체정의 중간조성으로 분극처리후 약간의 파괴인성이 감소하였다. Fig. 7은 각조성에 대해 분극처리 전후에 SENB방법에 의한 파괴인성 시험후 파단면을 나타내었다. 각 조성에 대해 분극처리 전에는 비교적 입계파괴의 양상을 나타내고 있으나 일부 입내파괴도 관찰할 수 있었다. 분극처리후에는 독특한 입계파괴의 양상을 나타내었다. 또한 정방정 조성에서는 미소균열도 관찰할 수 있었다. 따라서 분극처리 후 정방정 조성에서 파괴인성의 큰 감소는 큰 tetragonality로 인해 분극 처리시 분극방향으로 분역정렬되어 비등방성 내부응력을 발생시키므로써 균열선단 근방에서 결정입계 주위의 미소균열 발생과 분극방향의 수직방향으로 인장내부응력이 함께 작용하게 되어 균열전파를 조장한 것으로 사료된다.

Fig. 5. SEM micrograph of microcracks in tetragonal composition after poling.

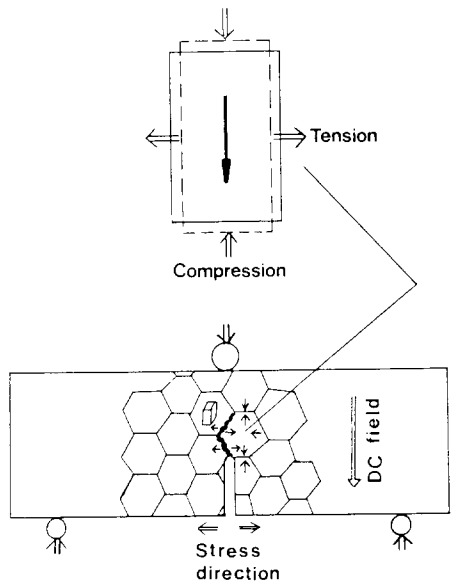

Fig. 6. Schematic diagram of stress distribution under 3-point bending loading.

4. 결 론

일반적인 세라믹스 제조공정에 따라 제조된 PZT세라믹스의 파괴인성의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극처리전 파괴인성은 MPB, 능면체정 조성에 비해 정방정 조성에서 더 작았다. 분극처리후 파괴인성의 변화는 각 조성에서 분극처리전과 비교하여 감소하였다. 특히 정방정 조성에서 큰 감소를 나타내었다. 분극처리후 정방정 조성

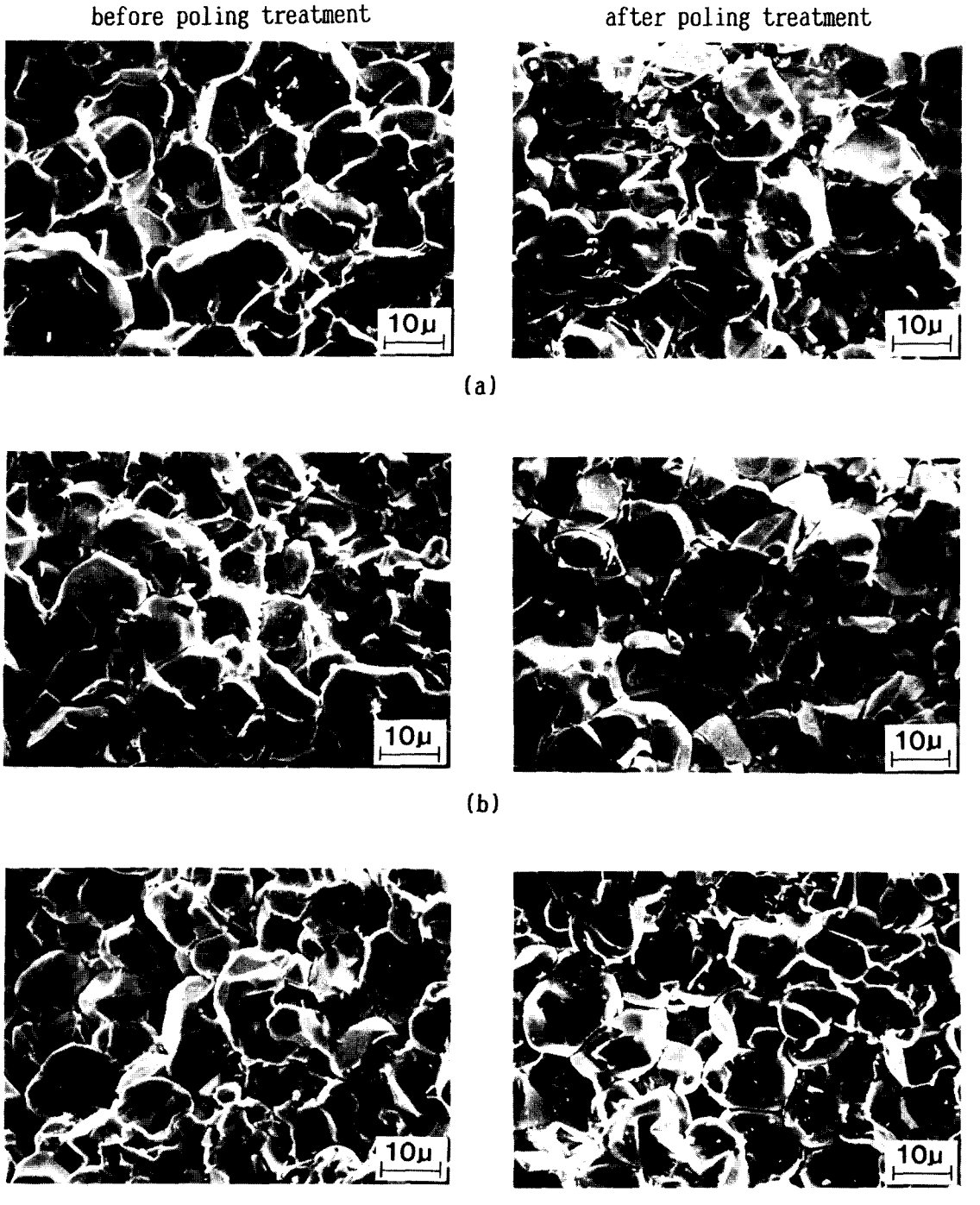

Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface after fracture toughness test of PZT ceramics before and after poling treatment : (a) $Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O_3$ (b) $Pb(Zr_{0.54}Ti_{0.46})O_3$ (c) $Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O_3$

에서 파괴인성의 큰 감소는 큰 tetragonality로 인해 분극처리시 분극방향으로 분역성장되어 비등방성 내부응력을 발생시키게 됨으로써 균일한단축방에서 집정압계 주위의 미소균열 발

생과 분극방향의 수직방향으로 인장내부응력이 함께 작용하게 되어 균일전파를 조장함으로 파괴인성 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

2. 파괴인성 측정방법에 따라 파괴인성 평가가 다르게 나타날 수 있으며 정방정 조성에 있어서 다중균열이 존재하는 indentation strength법에 의한 파괴인성 측정은 파괴인성의 증가를 나타낸 반면 SENB시편을 이용한 파괴인성 측정은 파괴인성의 감소를 나타내었다. Indentation strength방법을 이용하였을 때는 indentation mark 주위에 여러개의 미소균열이 발생함으로써 응력집중 완화현상이 발생하게 되어 보다 높은 하중에서 파괴가 발생함으로 파괴인성이 과다평가되고, SENB방법의 경우는 응력확대계수가 하나의 균열에 의하여 형성되어 파괴인성을 정확하게 평가할 수 있다.

REFERENCES

1. B.Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press(1971).
2. R. Gersn, "Variation in Ferroelectric Characteristics of Lead Zirconate Titanate Due to Minor Chemical Modification", J. Appl. Physs., **31(1)**, 188-194(1960).
3. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate Titanate Ceramics", Ferroelectrics, **41**, 143-156(1982).
4. B.S. Li, J.S. Cherng, K.J. Bowman and I.W. Chen, "Domain Switching as a Toughening Mechanism in Tetragonal Zirconia", J. Am. Ceram. Soc., **71(7)**, C362-C364(1988).
5. S. Lathabai, Y.W. Mai and B.R. Lawn, "Cyclic Fatigue Behavior of an Alumina Ceramic with Crack-Résistance Characteristics", J.Am. Ceram. Soc., **72(9)**, 1760-1763(1989).
6. C.S.Yu and D.K. Shetty, "Transformation Zone Shape, Size, and Crack-Growth Resistance (R-Curve) Behavior of Ceria Partially-Stabilized Zirconia Polycrystals", J. Am. Ceram. Soc., **72(6)**, 921-928(1989).
7. 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)
8. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics", Am. Ceram. Soc. Bull., **63 (9)**, 1150-1152(1984).
9. S.W. Freiman, L. Chuck, J.J. Mecholsky, D.L. Shelleman and L.J. Storz, Fracture Mechanisms in PZT Ceramics, P.175 in "Fracture mechanics of Ceramics", Vol. **8**, R.C. Bradt, A. G. Evans, D.P.Hasselman and F.F. Lange, ed., Plenum Press, New York(1986).
10. L.Ewart and S.Suresh, "Dynamic Fatigue Crack Growth in Polycrystalline Alumina under Cyclic Compression", J. Mater. Sci. Lett., **5**, 774-778(1986).
11. R.L. Fullman, "Measurement of Partical Size in Opaque Bodies", Trans. AIME., **3**, 447-452 (1953).
12. K.Kakegawa and J. Mohri, "A Compositional Fluctuation and Properties of $Pb(Zr, Ti)O_3$" Solid State Comm., **24**, 759-772(1977)
13. S.K. Baik, S.M. Lee, and B.S. Min, "R-Curve Behavior of PZT Ceramics near Morphotropic Phase Boundary" in Fracture Mechanics of Ceramics, vol.**9**, Plenum Press(1992).
14. O.L. Bowie, "Methods of Analysis and Solutions of Crack Problems", G.C. Sih, Editor, Noordhoff, Holland(1973).
15. ASTM STP 410, "Plane Strain Crack Toughness Testing"(1969).
16. 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)**, 567-74(1990).
17. W.P. Tai and S.H. Kim, "Fracture Behavior and Degradation of Piezoelectric Properties in PZT", J. of Korean Ceramic Society, **29(10)**, 806-814(1992).