

## 분극방향에 따른 PZT 세라믹스의 압전특성 및 압축파괴강도의 변화

임진호 · 손준호 · 김정주 · 박병옥 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

(1995년 8월 2일 접수)

### Variations of Piezoelectric Properties and Compressive Strength of PZT Ceramics with Poling Directions

Jin-Ho Lim, Joon-Ho Shon, Jeong-Joo Kim, Byung-Ok Park and Sang-Hee Cho

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.

(Received August 2, 1995)

#### 요 약

정방정계 Sr-doped PZT에서 분극전압 및 분극 방향에 따른 압전특성과 압축파괴강도의 변화를 조사하였다. 분극시 인가전압을 증가시키면 전기기계결합계수( $k_{11}$  혹은  $k_{33}$ )는 직선적으로 증가하였다. 인가 전압의 증가에 따라 입자 내의 분역이 배열될 때 유발되는 응력으로 입계가 약화되어 입계파괴분율이 증가되었다. 한편 분극 전압을 2.5 kV/mm로 한 경우 분극축과 동일한 방향으로서는 89 MPa, 분극축과 수직인 방향으로서는 405 MPa의 압축응력이 잔류하고 있었다. 이에 따라 시편의 압축 파괴강도는 잔류응력이 작게 걸린 방향, 즉 분극 축과 동일한 방향에서 높은 값을 나타내었다.

#### ABSTRACT

Variations of piezoelectric properties and compressive strength of Sr-doped PZT ceramics were investigated with poling direction. The electro-mechanical coupling constants ( $k_{11}$  and  $k_{33}$ ) were increased linearly with increasing poling strength. The volume fraction of intergranular fracture also increased with increasing poling strength due to weakening of grain boundaries by domain rearrangement during poling process. The internal stresses induced from the poling at 2.5 kV/mm parallel and perpendicular to the poling direction poled were 405 MPa and 89 MPa, respectively. The compressive strength of the specimen poled parallel to the poling direction was higher than that perpendicular to the poling direction.

**Key words:** PZT, Poling, Compressive strength, Internal stress

#### 1. 서 론

PZT 등과 같은 강유전체 재료들은 소결 후 큐리온도 이하로 냉각하게 되면 결정 구조의 변화에 따른 응력을 해소하기 위하여 결정 구조에 따라 다양한 분역을 형성한다<sup>1)</sup>. 입자 내에 무질서하게 분역들이 배열되고 이에 따라 소자 전체로 보아서는 압전성을 나타내지 않게 된다. 따라서 시료가 압전성을 부여하기 위해서는 외부에서 전계를 인가하여 분역을 일정 방향으로 배열시키는 분극 공정이 필수적이며 이 과정에서 시료는 분극에 의해 비등방성 내부응력이 유발되며 이로 인하여 압전재료의 압축 파괴강도가 변화하는 것으로 알려져 있다.

Okazaki 등은<sup>2)</sup> BaTiO<sub>3</sub> 요입체를 분극하여 전기기계

결합계수( $k_{33}$ )가 약 0.45가 되도록 한 시편의 압축 파괴 강도가 분극축과 일치하는 방향으로서는 분극전 시편에 비해 약 7% 증가하지만 분극 방향에 수직인 경우는 오히려 약 8% 감소하는 경향을 보고하였다. 그리고 입방정 및 정방정 PLZT 시편에서 비커스경도기를 사용하여 결정구조 및 분극 방향에 의한 내부응력을 측정할 결과 정방정인 경우 분극방향에 따라 비등방성 내부응력이 걸리게 되는 것을 보고하였다<sup>3)</sup>. 그런데 이 방법은 측정시 국소적인 부큰만 분석이 가능하다는 점과 시료의 입자 크기에 영향을 많이 받는다는 점에서 정량화에는 다소 문제점을 가지는 것으로 지적되고 있다.

그 외에 이러한 분극에 따른 비등방성 내부응력은 재료의 파괴 형태에도 영향을 미치는 것으로 알려져

있다. 일반적인 재료의 파괴는 파괴 형태를 근거로 구분할 때 입내 및 입계파괴로 나눌 수 있으며 이 때 파괴 형태는 입자 크기, 불순물의 분포, 부식정도 및 입계형태에 따라 달라지게 되는 것으로 알려져 있다<sup>45)</sup>. 김 등은<sup>6)</sup> 순수 PZT에서 입성장을 유발시켜 입자 파괴가 일어나도록 한 시편에서 분극 처리를 하여 입계에 응력을 유지시킬 때는 입계파괴로 변화되는 것을 분극에 의한 입계약화 때문으로 설명하였다.

본 연구에서는 모델계로 압전착화소자로 사용도가 높은 Sr이 첨가된 PZT계를 택하여 분극 방향 및 분극시 인가전압을 변화시킬 경우 압전특성, 재료의 파괴거동 그리고 내부응력의 변화를 조사하였다. 이 때 시편의 형태를 원주형 그리고 사각관상 형태로 각 각 제조함으로써 분극방향과 수직 및 수평인 방향으로의 압전특성 및 분극배열의 정도의 측정을 용이하게 하였다. 아울러 분극방향에 따른 압축 파괴강도를 조사하고 이를 X선 회절분석으로 구한 시편의 잔류응력과 압전상수의 변화와의 상관 관계를 고찰하였다. 그리고 본 연구에서는 현재 재료의 비파괴검사에 이용되며 비교적 시편의 전반적인 분석이 가능하다는 장점을 가지고 있는 X선 회절분석을 이용해 분극시 시편에 유발되는 잔류응력 해석을 시도하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편의 제조

실험에 사용된 시편의 기본 조성은  $Pb_{0.94}Sr_{0.06}(Ti_{0.51}Zr_{0.49})O_3$ 이였으며 여기에 압전특성을 향상시키기 위하여 0.3 wt%의  $MnO_2$ 를 첨가하였는데 상온에서의 결정구조는 정방정상이었다. 시편의 제조 공정은 일반적인 압전세라믹스 제조 공정을 이용하였으며 900°C에서 2시간 하소한 분체에 결합제로 PVA를 2 wt%, 분산제(Daichi Co., D-102)와 윤활제(Daichi Co., L-200)를 각각 1 wt% 첨가한 후 분무건조기를 사용하여 평균입경이 105  $\mu m$ 인 파립을 제조하였다. 파립을 원통형 금형에 충전하여 약 216 MPa의 압력으로 직경 6 mm, 두께 12 mm의 원주형으로 성형하였다. 성형체는 500°C에서 6시간 열처리하여 결합제를 완전히 제거 후 알루미늄 도가니 속에서 1250°C에서 2시간 소결을 하였다. 이 때 시편과 동일한 조성의 하소분체로 덮어 소결시 PbO의 휘발을 억제하였다. 소결체는 입도가 40  $\mu m$ 인 diamond가 전착된 연마판을 이용하여  $5^{\circ} \times 10^4 (mm)$ 의 원주형과  $4^{\circ} \times 5^{\circ} \times 10^4 (mm)$ 의 사각관상으로 분당 0.1 mm의 속도로 자동 연마하였다. Fig. 1은 시편의 형상을 각 각 나타내고 있으며

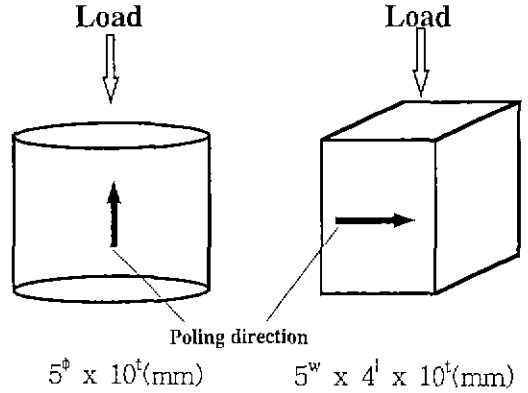


Fig. 1. Directions of poling and load applied to the PZT specimen.

이와 같이 형태가 다른 시편을 동시에 제조하여 분극 방향에 수직 또는 평행한 방향으로 시편의 물성 및 파괴 특성의 평가를 용이하게 하였다.

### 2.2. 시편의 물성측정

가공된 시편은 가공에 의한 응력을 해소하기 위하여 공기중 800°C에서 2시간 열처리 하여 응력을 완전히 제거하였다<sup>7)</sup>. 열처리가 끝난 시편은 양면에 고온은전극을 도포 후 600°C에서 10분간 가열하여 은전극을 부착하고 130°C로 유지한 실리콘 오일 속에서 1.5, 2.0 및 2.5 kV/mm로 각각 20분간 분극을 수행하였으며, 분극된 시편은 공기중에서 24시간 방치 후 상온에서 Impedance/Gain phase analyzer(HP4194A)로 압전제정수를 측정 후 EMAS 규칙으로 압전상수를 산출하였다<sup>8)</sup>. 이 때 시편 형태에 따른 분극 조건 및 압축 강도 측정 방법은 Fig. 1에 나타난 것과 동일한데 1-a에 나타난 원통형 시편은 양단면방향의 검은 화살표 방향으로 시편을 분극한 경우로 양단면으로  $k_{33}$ 가 측정되며 분극축에 평행 방향으로 압축 파괴강도를 측정하였다. 그리고 Fig. 1-b에 나타난 사각관상의 형태는 검은 화살표 방향으로 분극하여  $k_{31}$  및 분극과 수직 방향으로 압축 파괴강도를 측정하였다. 한편 시료에 인가하는 분극전계의 변화에 따라 제조된 시편의 파괴 양상을 관찰하기 위하여 다이아몬드 커터를 사용하여 균열을 발생시킨 후 동일한 하중으로 파괴시켜 SEM으로 4군데 이상의 파단면을 관찰하였다. 압축 파괴강도의 측정용 시편은 도포된 전극의 영향을 배제하기 위하여  $H_2O_2$ 와  $HNO_3$ 를 1 : 1 무계비로 섞은 용액에 5초 정도 담구어 은전극을 완전 제거 후 분극축과 수직 또는 수평으로 만능시험기(Philips, model : 1494)로 압축 파

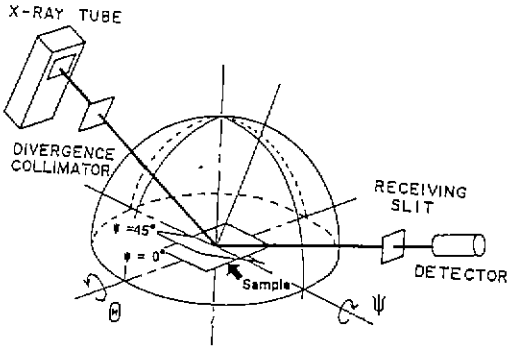


Fig. 2. Schematic diagram of XRD apparatus for the measurement of internal stress.

괴강도를 측정하였다. 이 때 만능시험기의 설정 조건은 10 Ton load cell을 사용하였으며 분당 2 mm의 속도로 측정하였다.

### 2.3. X선을 이용한 응력해석

현재 비파괴검사로서 널리 사용되고 있는 X선회절법을 이용하여 분극에 의해 유기된 시편의 내부응력을 조사하였다<sup>4)</sup>. 측정의 모식을 Fig. 2에 나타내었으며 분석시 Cu K<sub>α1</sub>을 회절선으로 이용하였다.

격자면 간격 d와 회절각 θ 사이에는 다음의 Bragg 법칙이 성립된다.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

X선회절법에 의한 응력의 측정은 시편에 응력  $\sigma_x$ 가 존재하게 되면 면간격은 응력이 없는 상태  $d_0$ 에서  $d_0 + \Delta d$ 로의 변화에 의해서 회절각( $\theta$ ) 또한 변화가 일어난다. 여기서  $\lambda$ 가 일정할 때 (1) 식을 미분하면

$$\Delta \theta = \theta - \theta_0 = -\tan \theta_0 \left( \frac{\Delta d}{d} \right) \quad (2)$$

로 되고 여기서 회절 각의 변화( $\Delta \theta$ )를 측정하면 격자의 찌그러짐  $\Delta d/d$ 를 구할 수 있다.

측정 시편의  $\sigma_x$ 의 방향을 일치시켜 놓고  $\psi$  방향으로 격자면 간격  $d_\psi$ 를 X선 회절에 의해 측정하면 그 방향으로 격자 찌그러짐( $\epsilon_\psi$ )은

$$\epsilon_\psi = \frac{\Delta d_\psi}{d} = \frac{(d_\psi - d_0)}{d_0} = -\frac{1}{2 \cot \theta_0} (2\theta_\psi - 2\theta_0) \quad (3)$$

여기서 격자 찌그러짐( $\epsilon_\psi$ )과  $\sigma_x$ 의 사이에는 다음 식이 성립한다.

$$\epsilon_\psi = \frac{(1+\nu)}{E} \sigma_x \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (4)$$

여기서 이 식을  $\sin^2 \psi$ 에 대하여 미분하면

$$d \frac{2\theta_\psi}{d \sin^2 \psi} = -2 \tan \theta_0 \frac{E}{1+\nu} \sigma_x \quad (5)$$

$$\sigma_x = -\cot \theta_0 \frac{(1+\nu)}{2E} \times \frac{d2\theta_\psi}{d \sin^2 \psi} \quad (6)$$

여기서 K와 M을 각각 아래와 같이 놓으면

$$K = \cot \theta_0 \frac{(1+\nu)}{2E}, \quad M = \frac{d2\theta_\psi}{d \sin^2 \psi} \quad (7)$$

시편의 내부응력은 다음과 같이 주어진다.

$$\sigma_x = -K \times M \quad (8)$$

(5)식에서 2개 이상의  $\psi$  위치에서  $2\theta_\psi$ 를 측정하여  $\sin^2 \psi$ 에 대하여 그림을 그리면 기울기에서 M이 결정되고 K는 재료에 의해 결정되는 상수이므로, 두 값에서 재료에 유기된 응력을 정량적으로 구할 수 있다. 여기서 구한 응력값이 “-” 부호이면 압축응력, “+” 부호이면 인장 응력을 나타내고 있다.

상기의 방식으로 유기된 응력을 구하기 위하여 먼저 분석에 이용되는 회절 각도의 선정은 일반적인 X선 회절 분말법을 사용하여 회절강도비(I/I<sub>0</sub>)가 약 10% 정도되고 회절의 중복이 없는 회절을 선택하였는데 본 실험에서는 (222)면의 회절 도형을 선택하였다. Fig. 2에서 나타냈듯이  $\psi$  방향으로 시편을 0°, 27°, 36° 및 45°로 고정해 놓고 각각의 고정된  $\psi$  각에서  $2\theta$ 를 79°에서 84°로 측정에 임하였다. 이 때 회절기의 주사속도는 0.01°/min로 하였다. 그 후 각  $\psi$ 에서 회절 점의 각도를 조사하여  $\sin^2 \theta$ 와  $\sin^2 \psi$ 에 대하여 최소자승법으로 기울기를 구하게 되면 이 기울기가 시편에 유기된 응력의 간접적인 척도가 된다. 상호 비교를 위하여 분극전 시편의 기울기와 분극 후 분극 방향에 수직 그리고 평행 방향으로 각각 측정 하였다

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 1250°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조를 나타내었다. 정상적인 입성장거동의 입도 분포를 나타내고 있으며 시편의 기공율은 3.7±0.4%이며 소결밀도는 7.7±0.1 g/cm<sup>3</sup>였으며 평균입경의 크기는 3.6 μm이었다. 또한 소결체의 X선 회절 분석 결과 결정상은 정방정계로

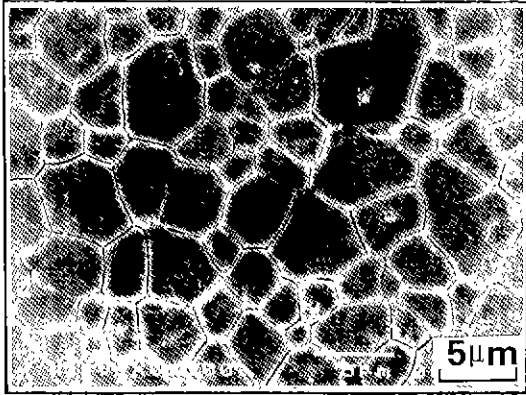


Fig. 3. Microstructure of PZT specimen sintered at 1250°C for 2 hr.

확인되었으며  $c/a$  비는 1.016이고 제 2상은 발견되지 않았다.

Fig. 4는 서로 다른 형상을 갖는 두 종류의 시편을 분극 전압을 변화시켜 분극된 경우 압전상수의 변화를 나타내었다. 분극시 인가전압이 증가함에 따라  $k_{31}$  및  $k_{33}$  값은 거의 직선적으로 증가하고 있다. 이 때  $k_{33}$ 는 시편의 형태가 원통형으로 된 것으로 분극후 원통의 길이 방향으로 측정된 것이며,  $k_{31}$ 은 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 원통형 시편을 두께 방향으로 연마하여 사각판상 형태로 가공하여 폭 방향의 압전상수를 조사한 것이다. 일반적 압전세라믹스의 경우 고전계로 분극을 하는 경우 시편 내부에 미세균열(microcrack)이 생기거나 절연 파괴가 유발될 수 있는 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>. 특히 Chiang 등<sup>10)</sup>은 입자 크기 및 분극 조건에 따른 microcrack 발생을  $k_p$  값의 변화와 연관지어 설명하였는데 그는 입자 크기가  $1\mu\text{m}$ 인 경우는 분극 전압이 높아지면 오히려  $k_p$  값이 감소하며 이는 분극에 의한 microcrack의 생성으로 설명하였다. 반대로 입자크기가 수  $\mu\text{m}$ 으로 미세한 경우는 분극 전압의 증가와 더불어 계속적인  $k_p$  값이 증가하는데 이는 시편 내부에 microcrack이 생성 없이 분극 배열 정도만 증가하기 때문으로 설명하였다. 즉 분극에 의한 microcrack의 생성은 입자크기에 크게 의존함을 알 수 있는데 본 연구에서 채택된 시편의 입자 크기가  $3.6\mu\text{m}$ 으로 미세하고  $k$ 값 또한 분극 전압의 증가에 따라 계속적인 증가를 보이는 것으로 보아 microcrack의 존재는 무시할 만한 것으로 추정되었다. 그리고 두 경우 같은 인가 전압에서  $k_{31}$ 과  $k_{33}$ 의 값이 차이는 존재하지만 이것은 압전상수의 평가 기준에서 두께 진동과 유평 진동의 차이에 의해 발생하는 것, 즉 시편형

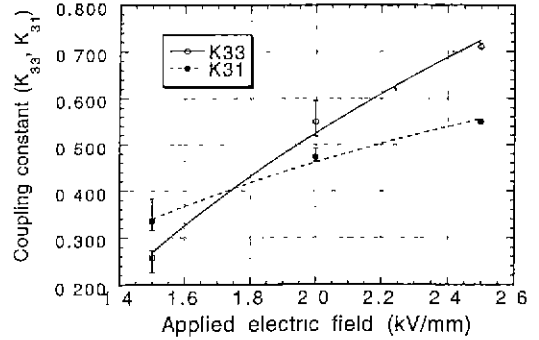


Fig. 4. Variations of  $k_{31}$  and  $k_{33}$  as a function of applied electrical field.

태에 따른 것이고 실제 각 시편의 분극시 인가 전압 (kV/mm)은 동일하기 때문에 분극에 의한 시편 내부의 분극배열 정도는 같을 것으로 추정하였다

이것을 확인하기 위하여 원통 및 사각판상 형태의 시편에서 분극축에 수직인 방향으로 분극전 후의 (002) 및 (200) 회절강도의 변화를 조사하여 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 a)는 분극전 그리고, b)와 c)는 각각 원통형 및 사각판상 형태의 시편에서 분극 후 각각 분극축에 수직인 면에서의 회절강도를 나타내고 있다. 이 강도를 선택한 이유는 분극후 시편의 표면과 수직 또는 평행할 경우 분극축이  $90^\circ$  이동한 정도를 이들 두회절 강도의 비로서 결정할 수 있기 때문이다<sup>12)</sup>. 한편 정방정에서의  $I_{200}/I_{002}$ 의 이론값은 분극축이 다결정체 입자내에 방향성 없이 무질서하게 배열되어 있다고 가정할 때 2가 되지만 본 실험에서 사용된 분극전시편의 강도비는 1.41 정도의 값을 나타내었는데 이것은 표면층에 존재하는 결함에 의해 전기장이 형성되어 표면에 수직되는 분극축 [001]이 많아서 그보다 작은 값을 갖는 것으로 믿어진다<sup>13)</sup>. 본 실험에 사용된 PZT 시편을 2.5 kV/mm로 길이 및 두께방향으로 분극 처리한 각각의 경우  $I_{200}/I_{002}$  회절비는 0.547, 0.546 값을 나타내었는데 이를 Subbarao의 방법<sup>14)</sup>으로 계산하면 분극배열의 정도는 원통형의 경우 23.0%, 사각판상의 경우는 21.0%로 측정되어 시편의 형태에 관계없이 이들 두 시편의 분극배열 정도는 거의 동일한 것으로 평가되었다.

Fig. 6은 각 조건에서 분극한 시편의 파괴 양상을 전자현미경으로 관찰한 것을 나타내었다. 비교를 위하여 분극전 시편의 파단면도 동시에 나타내었다. 일반적으로 다결정 세라믹스의 파괴 진행은 매우 복잡하며 파괴의 경향은 잔류기공, 불순물의 입계석출, 2차상의 석출 및 입자의 크기 등에 의해 달라지며 이에 대한 보고는 여러

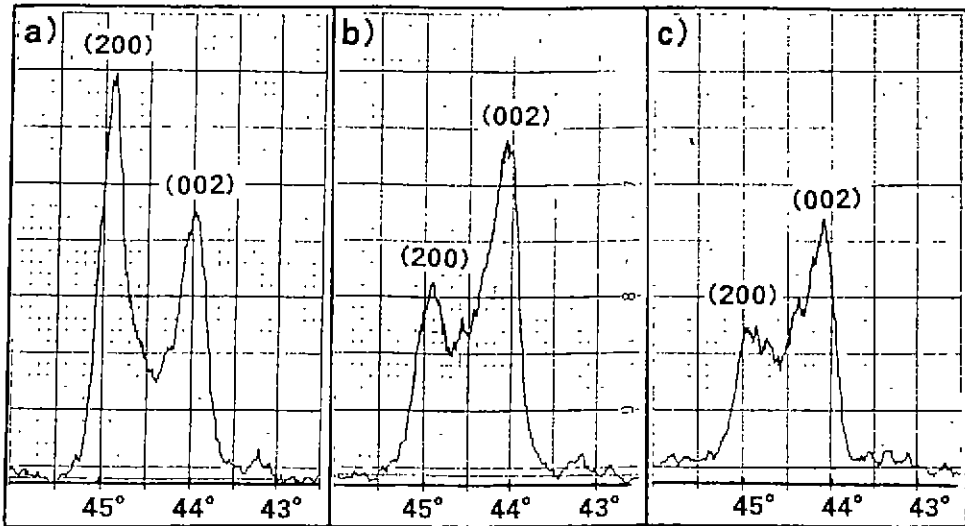


Fig. 5. The difference of  $I_{200}/I_{002}$  at various conditions of PZT a) before poling, and after poled at 2.5 kV/mm b) cylindrical surface and c) rectangular surface.

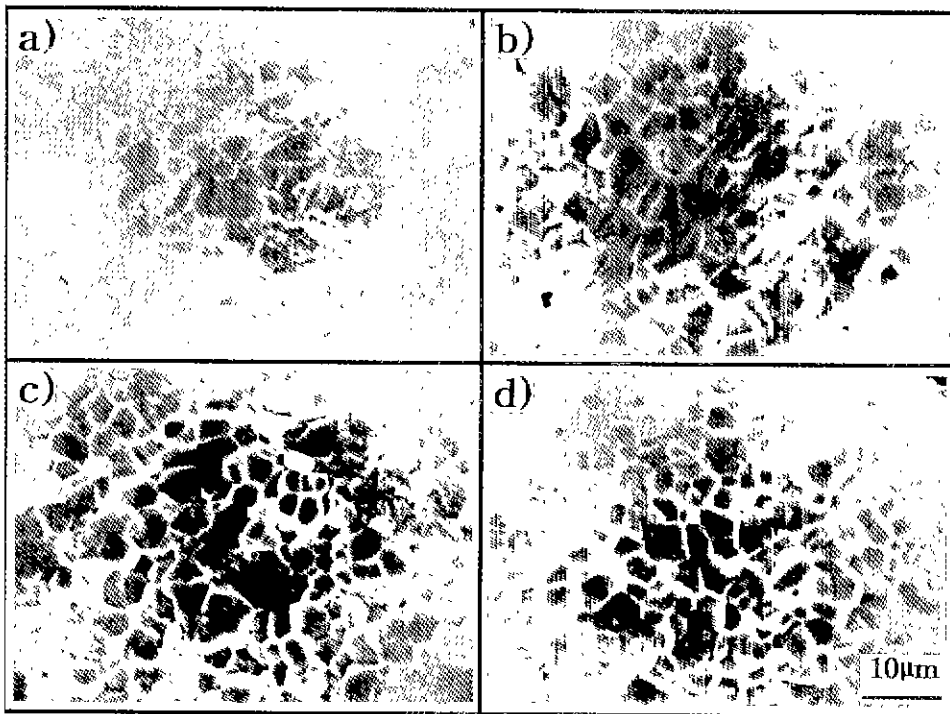


Fig. 6. Scanning electron fractographs of PZT specimen sintered at 1250°C for 2 hrs. a) as sintered, after poled at b) 1.5 kV/mm, c) 2.0 kV/mm and d) 2.5 kV/mm.

가지로 제시되고 있다<sup>3)</sup>. 본 실험에 사용된 시편은 입자나 기공 등의 크기가 동일한 시편을 사용하였기 때문에

분극에 의한 효과만 나타날 것으로 추정된다. 분극전압을 증가시킬 경우 입계파괴체적분율이 증가하는데 이는 분

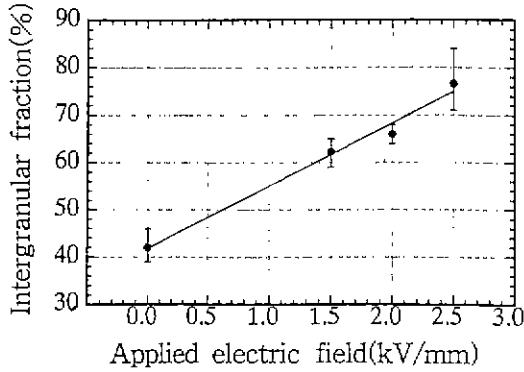


Fig. 7. Observed variations of fracture mode as functions of applied electric fields.

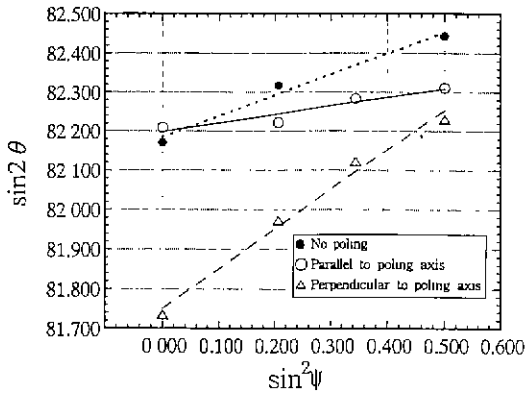


Fig. 8. The slopes of specimen measured by XRD  $\sin^2\psi$  method before and poled at 2.5 kV/mm, respectively.

극에 의해 즉 분극배열에 의해 입계에 응력이 유발되고 이에 따라 입계부분이 약화되었기 때문으로 추정하였다 이 때 시편 형태에 따른 파괴거동의 변화는 없었다.

Fig. 7에는 분극 전압의 변화에 따른 시편 파괴 양상의 변화를 나타내었다. 결과의 정확도를 가하기 위하여 같은 조건으로 분극된 시편을 4가지 서로 다른 부분에서 800 개 이상의 입자에 대하여 평균값을 취하였다. 이 결과 분극전시편은 입계파괴분율이 약 40% 정도 되다가 분극강도의 증가에 의해서 입계파괴체적분율이 증가하여 2.5 kV/mm로 분극된 경우에는 입계파괴분율이 약 76%로 직선적으로 증가하였으며 인가전압에 따른 전기기계 결합계수(k) 값의 증가 거동과 비슷함을 알 수 있었다.

분극 방향 및 인가전압의 변화에 따른 시편의 압축 파괴강도의 증감의 원인을 조사하기 위하여 분극된 시편의 분극방향에 수직 또는 평행방향으로 분극배열에

Table 1. The Variation of the Values of K, M and  $\sigma_x$  Before Poling and After Poled at 2.5 kV/mm.

	K	M	$\sigma_x$
Before Poling	403 MPa/deg	0.536 deg	-216 MPa
Perpendicular to Poling Direction	403 MPa/deg	1.006 deg	-405 MPa
Parallel to Poling Direction	403 MPa/deg	0.221 deg	-89 MPa

의해 유기되는 비등방성 내부응력의 변화추이를 X선회절법으로 조사하였으며 이 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8은 2.5 kV/mm로 분극된 시편의 분극방향에 수직 및 평행한 방향의 내부응력의 변화를 XRD  $\sin^2\psi$  법으로 측정된 결과를 나타내고 있는데 x축은  $\sin^2\psi$ 를 나타내고 y축은  $\sin^2\theta$ 를 나타내고 있다. 비교를 위해서 분극전 시편의 결과도 동시에 나타내었다. 분극전 시편의 응력 측정 결과 최소사승법으로 구한 기울기가 0.5 정도의 값을 가짐을 알 수 있었는데 2.5 kV/mm로 분극한 시편에서는 분극방향과 수직인 면에서는 기울기가 약 1.0 정도로 분극전시편에 비해 약 2배 정도 증가하였고, 분극방향에 평행한 면의 경우 이 값이 약 0.22 정도로 분극전 시편에 비해 기울기가 오히려 감소함을 알 수 있었다.

이 기울기의 물리적인 특성을 조사하기 위하여 먼저 Onoe 등이<sup>15)</sup> 제시한 간이 방법으로 실험에 사용된 재료의 영율과 포아송비를 조사하였다. 영율은 시료의 밀도와 공진주파수 관계에서 산출이 가능한데 이 재료의 영율은  $5.32 \times 10^{10}$  N/m<sup>2</sup>이었으며, 포아송비는 측정은 분극된 시료를 주파수를 가변시켜 임피던스의 변화를 그리게 되면 시료의 형상에 따라 두께진동의 공진점(Fr)과 윤곽진동의 공진점(fr)의 값을 구할 수 있으며 이 때 이 값을 산술적으로 나누게 되면 포아송비를 얻을 수 있게 되는데 이렇게 구한 포아송비는 0.325이었다. 이 결과와 상기의 식 (6)을 이용해서 2.5 kV/mm로 분극된 시편의 분극축과 수직 및 평행방향으로 구한 K, M 및  $\sigma_x$ 의 정량적인 값은 Table 1과 같다.

Table 1에서 나타낸 바와 같이 분극전 시편의 경우 시편 전체적으로 216 MPa의 압축응력이 잔류하고 있는데 이는 앞서 언급한 소결체가 소결 후 냉각과정에서

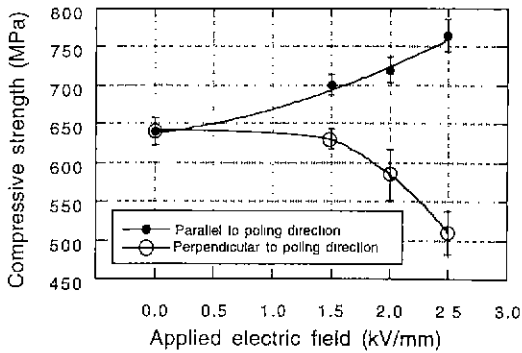


Fig. 9. Variation of compressive strength of specimen as functions of applied electric field and poling directions.

입방정에서 정방정으로의 상변태에 의해 시편에 유발된 등방성 내부응력이었다. 반면 2.5 kV/mm로 분극한 경우는 분극과 평행방향으로는 89 MPa, 수직방향으로는 405 MPa의 압축응력이 잔류응력으로 유기되어 분극에 의해 잔류응력이 이방성을 띄게 된 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 분극정도 및 분극방향에 따른 시편의 파괴강도의 변화를 나타내었다. 분극 처리전의 시편의 경우 압축 파괴강도가 640 MPa를 나타낸 반면 분극 처리 후에는 분극방향과 동일한 방향으로 인가전압이 증가함에 따라 압축파괴강도는 거의 직선적으로 증가하고 있다. 2.5 kV/mm로 분극한 경우는 압축파괴강도가 770 MPa로 이는 분극처리전의 값 640 MPa에 비하여 약 18% 증가하였다. 반면 분극방향에 수직 방향으로의 압축 파괴강도는 인가전압이 1.5 kV/mm까지 서서히 감소하다가 2.0 kV/mm에서는 급격히 감소함을 알 수 있었으며 2.5 kV/mm에서는 510 MPa로 나타내어 분극전 시편에 비해 오히려 약 17% 감소함을 알 수 있었다.

이들 결과와 Table 1에서 나타낸 분극전 후 시편에 유기된 잔류응력과의 상관관계를 검토해 보면 분극처리를 하지 않은 시편에서는 216 MPa의 압축응력이 잔류되어 있고 이 때의 시편의 압축 파괴강도가 640 MPa이므로 만일 시편에 잔류응력이 없는 경우를 가정하면 시편의 파괴강도는 이들 두 값의 합 즉 856 MPa가 될 것으로 추정할 수 있다. 한편 분극방향과 동일한 방향으로의 압축파괴강도는 770 MPa로 나타내었고 또한 이 방향으로의 잔류된 응력이 89 MPa이기 때문에 이 경우에도 시편 내부에 잔류응력이 없다고 가정하면 이들 두값의 합 즉 859 MPa를 나타내어 분극전 시편에서 계산된 값과 거의 동일한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다 따라서 분극방향과 동일한 방향의 경우 분극전에 비해

감소된 잔류응력량 127 MPa만큼 시편의 압축 파괴강도가 증가한 것으로 믿어진다. 반면 분극방향과 수직인 방향으로의 압축파괴강도는 510 MPa로 130 MPa 정도 감소하였는데 이 또한 이 방향으로는 분극에 의해 잔류된 압축응력이 405 MPa로 분극전 시편의 압축응력값 640 MPa에 비해 분극전 216 MPa에 비하여 오히려 189 MPa 증가하였고 이에 따라 증가분 만큼 시편의 강도가 감소하기 때문으로 추정된다. 그런데 이 경우 내부응력 증가분 모두가 압축강도저하를 가져온 것이 아니라 이보다 59 MPa 작은 130 MPa의 강도 저하만 관찰되었다. 이것은 분극방향과 평행한 방향으로의 압축응력 측정은 원통형 그리고 분극방향과 수직인 방향으로는 사각판상 시편으로 행하였으므로 측정시편의 형태 차이에 의한 것으로 추측된다.

#### 4. 결 론

Sr이 첨가된 정방정계 PZT를 분극강도 및 분극방향에 따른 전기적 특성과 압축 파괴강도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 시편의 분극시 외부에서 인가전계의 증가에 따라 전기기계결합계수는 직선적으로 증가하였으며, 분극 전압을 2.5 kV/mm로 한 경우에는  $k_{31}$ 은 0.51,  $k_{33}$ 은 0.71이었으며 분극배열 정도는  $21 \pm 2\%$ 이었다. 그리고 분극시 인가전압의 증가에 따라 입계파괴체적분율이 분극전 40%에서 76%까지 증가하였는데 이는 분극시 입자내의 분역배열에 의한 입계약화 때문으로 사료된다. 한편 분극 방향에 따른 시편의 압축파괴강도 및 시편에 잔류하는 응력은 이방성을 나타내었다. 즉 분극방향과 평행한 방향으로의 인가전압의 증가에 따라 압축파괴강도는 증가하였는데 이는 분극축과 평행방향으로 잔류응력이 감소하였기 때문이고, 이와는 반대로 분극방향과 수직인 경우에는 압축파괴강도가 감소하였는데 이 또한 잔류응력이 증가하였기 때문으로 설명하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단 특정연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," pp. 44-53, Academic Press, New York (1971).

2. T. Tanimoto and K. Okazaki, "Electrical Degradation Process and Mechanical Performance of Piezoelectric Ceramics for Different Poling Conditions," ISAF Proceeding of the eighth IEEE, pp. 504-507 (1992).
3. K. Okazaki, "Mechanical behavior of Ferroelectric Ceramics," *Am. Ceram. Soc Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1984).
4. A.H. Heuer, "Transgranular and Intergranular Fracture in Polycrystalline Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(9), 510-511 (1969).
5. J.J. Kim and D.Y. Kim, "Change in the Fracture Mode of PLZT Ceramics by Chemically Induced Grain-Boundary Migration," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(5), C228-C229 (1988).
6. 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 Titanite Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1), 161-163 (1990).
7. J.H. Lim, J.H. Shon, J.H. Kim and S.H. Cho, "Effect of Annealing Atmosphere on the Piezoelectric and Mechanical Properties of PZT Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 1037-1043 (1994).
8. 電子材料工業會, EMAS-6003, Japan, (1977).
9. 吉岡晴夫, "X線回折による表面應力測定," *セラミックス*, **24**(3), 223-226 (1989).
10. Chae-II Cheon, So-Jung Kim and Ho-Ki Kim, "Electrically Induced Microcracking in Modified PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **115**, 35-42 (1991).
11. S.S. Chiang, R.M. Fulrath and J.A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(10), C141-C143, (1981).
12. E.C. Subbarao, M.C. McQuarrie and W.R. Buessem, "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanite," *J. Appl. Phys.*, **28**(10), 1194-1200 (1957).
13. W. Känzig, "Space Charge Layer Near the Surface of a Ferroelectric," *Phys. Rev.*, **98**, 549-550 (1955).
14. J. Mendiola and L. Pardo, "A XRD study of 90° Domains in Tetragonal PLZT under Poling," *Ferroelectrics*, **54**, 199-202 (1984).
15. M. Onoe and T. Kurachi, "圓板狀壓電セラミクス振動子の非軸對稱振動," *J. Inst. Electronics and Communication of Japan*, **49**(1), 104-110 (1966).