

## PZT 세라믹스의 강도에 미치는 내부응력의 영향

태원필 · 윤여범 · 김승희

강원대학교 재료공학과

(1995년 5월 10일 접수)

### Effect of Internal Stress on the Strength of PZT Ceramics

Weon-Pil Tai, Yeo-Bum Yun and Song-Hee Kim

Dept. of Mater. Eng., Kangwon Nat. Univ.

(Received May 10, 1995)

#### 요 약

MPB, 능면체정, 정방정조성의 PZT 강유전체를 제조하여 분극처리 전후의 굽힘강도 및 피로강도의 변화를 XRD법으로 측정한 내부응력의 관점에서 조사하였다. 분극처리전 3점 굽힘강도는 능면체정 조성에서 가장 우수하였다. 분극처리후에는 분극처리전과 비교하여 각 조성에서 감소를 나타내었으며, 특히 정방정 조성에서 큰 감소를 나타내었다. 또한 4점굽힘강도는 3점 굽힘강도에 비해 비교적 낮은 값을 나타내었다. 정방정 조성에서 분극처리후 굽힘강도의 감소는 tetragonality의 존재로 인하여 분극처리시 전계방향으로 분역정렬되어 압축, 인장응력의 큰 비등방성 내부응력이 증가함으로 결정입계 부근에 미소균열을 발생시켰기 때문이다. MPB, 능면체정에서 분극처리후 굽힘강도의 감소는 분극처리시 미소균열은 발생되지 않았지만 분극처리로 인한 균열전파방향의 수직방향으로 인장내부응력이 증가하였기 때문이다. 각 조성에서 피로강도는 분극처리후와 비교하여 분극처리전에 더 우수하였다.

#### ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the change of bending strength and fatigue strength in the unpoled and poled  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  ferroelectrics of tetragonal, morphotropic phase boundary (MPB) and rhombohedral composition in terms of internal stress which is measured by XRD method. Before poling treatment the highest bending strength was found in rhombohedral composition. After poling treatment, the bending strength decreased in all compositions but it decreased most remarkably in tetragonal composition. The most prominent decrease of bending strength after poling treatment in tetragonal was attributed to the occurrence of microcracks due to high anisotropic internal stress around grain boundary which was induced by domain alignment toward electric field direction in the microstructure having tetragonality. The decrease of bending strength after poling in MPB and rhombohedral composition was not due to the occurrence of microcracks but to the increase in tensile internal stress perpendicular to the direction of crack propagation by domain alignment. Fatigue strength was higher before poling treatment than after poling treatment for various compositions.

**Key words:** Internal stress, Bending strength, Fatigue strength, Poling treatment

#### 1. 서 론

$\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ 는 상온에서 비중점 대칭을 갖는 perovskite 구조로 그 구조의 특이성으로 강유전성을 가지며, 이러한 강유전체에 강한 직류전계를 인가하면 가해준 전장과 가장 가까운 분극가능한 결정학적 방향으로 일정한 방향성을 갖게 됨으로써 압전성이 부여된다. Jaffe 등<sup>1)</sup>에 의해 PZT 압전체의 상경계(morphotropic phase

boundary, MPB) 부근조성에서 우수한 압전특성을 나타내고 있음을 보고한 이래 다양한 목적의 압전소자로 응용하기 위한 많은 연구의 진보를 가져왔다<sup>2,3)</sup>. 그러나 압전작화 소자, 압전 transducer 등과 같은 압전 세라믹스에서는 압전특성 못지 않게 재료의 수명과 연관이 있는 기계적 강도 및 안정성에 관한 연구가 매우 중요하나 이러한 압전재료에 관한 연구는 주로 우수한 압전 특성을 갖는 재료의 제조과정 및 압전 특성의 향상에

증점을 두고 연구되어 왔다.

$\text{BaTiO}_3$ 과 PZT에 관련된 강유전체의 기계적 특성에 관한 연구를 보면 Pohanka 등<sup>4)</sup>은  $\text{BaTiO}_3$  강유전 세라믹스를 이용하여 굽힘강도 시험을 행하였으나 단지 입자 크기 및 기공에 관한 연구일 뿐 분극처리에 따른 기계적 특성에 관해서는 이루어져 있지 않다. 또한 Kroupa 등<sup>5)</sup>은 결정립 크기가 6  $\mu\text{m}$ 와 16  $\mu\text{m}$ 인 정방정상의 PZT 시편을 이용하여 분극처리 전후에 굽힘강도 시험을 행하였으나 특정조성에 대해 한정된 결과로 체계적인 연구는 보고되고 있지 않은 실정이다. 한편, Jiang 등<sup>6)</sup>과 Cao 등<sup>7)</sup>은 반복적으로 전기장을 가하여 전기적 피로시험을 행하였으나 기계적으로 반복하중을 가할 경우 피로강도 및 피로수명의 예측에 대한 연구는 언급되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 능면체정과 정방정상의 콩존영 역인 MPB 조성, 능면체정조성, 정방정조성의 PZT 소결체를 제조하여 분극처리 전후에 3-점 및 4-점 굽힘강도 및 피로강도의 변화를 조사하고, 분극처리 전후에 굽힘강도 및 피로강도의 변화를 XRD로 측정한 내부응력의 관점에서 해석하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급 시약인  $\text{PbO}$ (GR급),  $\text{ZrO}_2$ (EP급),  $\text{TiO}_2$ (GR급)이며 요업체 제조공정에 의거하여 정방정[ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ], MPB[ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$ ], 능면체정[ $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ ] 조성의 시편을 제조하였다. 볼밀에서 습식혼합한 후 하소 및 세분쇄를 거쳐 등가압(CIP)성형 후 소결을 통하여 제조하였다<sup>8)</sup>. 소결체는 SiC 연마지(#1000, #1200)와 알루미나 분밀(1  $\mu\text{m}$ )을 이용하여 3.5  $\times$  5  $\times$  48 mm의 bar 형태와 5 mm( $\phi$ )  $\times$  10 mm(t)의 원주형 형태로 연마 후 양면에 스크린법으로 silver paste(Du Pont #7095)를 바르고 600°C에서 10 분간 유지시켜 전극소결을 행하였다. 분극처리는 130°C silicone oil 속에서 20 kV/cm의 직류전계를 9분간 인가하였다.

분극처리 전후에 3-점 및 4-점 굽힘강도 시험은 3.5  $\times$  5  $\times$  48 mm의 bar 형태의 시편을 컴퓨터로 제어되는 MTS 사의 다이나믹 만능시험기(MTS810)를 이용하여 0.5 mm/min의 변위제어 조건에서 시험하였다. 이때 하부 지지점간 거리는 40 mm이고, 상부 하중점간 거리는 20 mm로 하였다.

본 실험에서는 내부응력을 측정하기 위하여 X-선 회절분석기로 2θ 값의 범위는 일정하게 유지시키고 θ 값을 변화시켜 시편을 tilting 하는 원리를 이용하여 응력분석

을 행하였다. 각 조성의 시편에 대해 Cu target을 이용하여 Ψ tilting을 0°, 5°, 10°, 15°, 20°로 2θ를 52°~60° 범위에서 scan speed 1°/min으로 하여 분석을 행하였다. Target에 대한 tube 전압과 전류는 각각 40 kV, 40 mA로 하였다. X-선 회절분석에 의한 내부응력 측정식은 다음과 같다.

$$\frac{d_{\psi} - d_0}{d_0} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) \quad (2)$$

여기서,  $\sigma_{\phi}$  : 내부응력

$d_{\psi\psi}$  : 응력이 존재할 때의 면간거리

$d_0$  : 응력이 없을 때의 면간거리

$\nu$  : poisson 비

E : Young율

X-선회절분석에 의해 측정한 d값의 변화에 대한  $\sin^2 \psi$  값은 plot하여 그 기울기로부터 내부응력을 측정하였다<sup>9,10)</sup>. 또한 domain switching 정도를 조사하기 위해 1°/mm의 주사속도로 X-선회절분석을 행하였다. 피로강도 및 피로수명 평가를 하기 위한 기계적 피로시험은 분극처리 전후의 5 mm( $\phi$ )  $\times$  10 mm(t)의 원주형 시편을 이용하여 응력비( $R = \sigma_{\text{min}}/\sigma_{\text{max}}$ ) 20, 주파수 20 Hz의 사인파 형의 하중제어(load control)하에서 압축반복하중을 가하여 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 분극 처리를 하지 않은 소결체와 20 kV/cm로 하중을 가하는 방향과 평행하게 분극 처리한 PZT 소결체의 3-점 굽힘강도의 변화를 나타내었다. 또한 분극처리 전후의 4-점 굽힘강도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 분극처리를 하지 않았을 때 굽힘강도는 능면체정 조성에서 가장 큰 값을 나타내었다. 분극처리후 각 조성에서 굽힘강도의 감소를 나타내었으며, 정방정 조성에서는 큰 감소를 나타내었다. 또한 4-점 굽힘강도는 3-점 굽힘강도와 비교하여 비교적 더 낮은 값을 나타내었다. 분극처리를 행하지 않았을 경우 정방정과 MPB 조성에 비해 능면체정 조성의 경우 굽힘강도가 큰 것은  $\text{ZrO}_2$ 의 함량이 많은 조성으로써 조성에 의존하는 비교적 큰 밀도 및 보다 미세한 결정립에 기인한 것으로 사료된다<sup>8)</sup>.

강유전체를 압전체로 전환하기 위해서는 분극처리가 요구되는데, 분극처리시 높은 전기장을 의한 분극과정에서 시편에 발생된 압전변형으로 인해 전기장, E 방향에 변형은 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

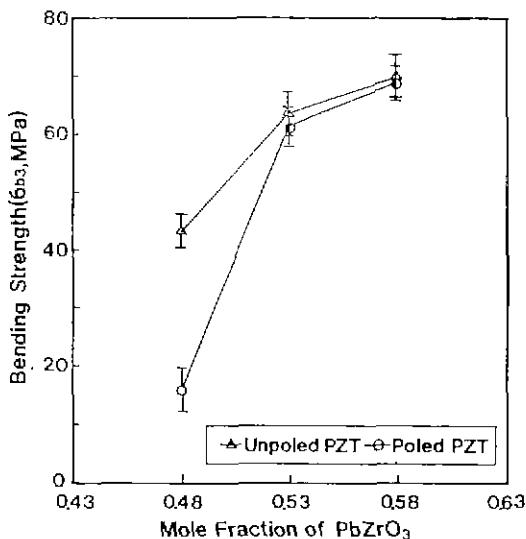


Fig. 1. Bending strength of PZT measured by 3-point bending test with different compositions.

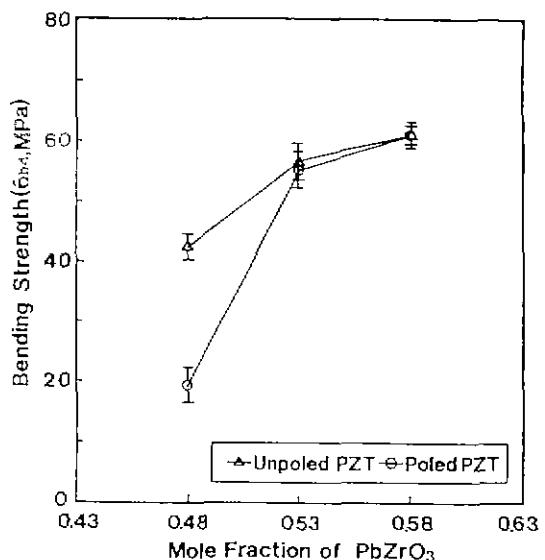


Fig. 2. Bending strength of PZT measured by 4-point bending test with different compositions.

$$e_f^p = d_{33}E \quad (2)$$

여기서,  $d_{33}$  : 압전계수(압전변위계수)

E : 전기장

전기장,  $E=2\times 10^6$  V/m로 계산하여 보면 Table 1과 같다.

분극처리시 분극방향으로 시편에 발생된 압전변형은 MPB 조성에서 가장 크게 발생되었고, 정방점 조성에서 가장 작은 변형을 나타내었다. MPB, 농면체정 조성의 경우 용이한 분역비의 이동으로 보다 큰 압전변형이 일어났으며, 정방점 조성의 경우 큰 tetragonality로 인해 작은 변형이 일어난 것으로 사료된다. 또한 각 조성에 대해 분극처리 전후에 XRD 방법에 의해 내부응력을 측정한 결과는 Table 2와 같다. 이값은 절대적인 값이 아기 보다는 내부응력의 분포와 경향을 나타내는 상대적인 값이다. 분극처리전인 경우 전상태에서는 각 조성에서 등방성 내부응력이 존재하였다. 그러나 분극처리 후에는 압축, 인장응력의 비등방성 내부응력이 존재하였으며 전계방향(균열전파방향)의 수직방향으로 인장 내부응력이 증가하였고, 특히 정방점 조성의 경우 비등방성 내부응력이 크게 나타났다.

분극처리를 하게 되면 전계방향으로 분역정렬과 함께 입자의 변형이 수반됨으로 결정립계에서 비등방성 내부응력(anisotropic internal stress)이 발생하게 되는데<sup>11</sup> 정방점 조성의 경우 분극처리시 큰 tetragonality로 인해

Table 1. The Piezoelectric Deformation after the Electric Field ( $E=2\times 10^6$  V/m).

Compositions	PZT 48	PZT 53	PZT 58
Piezoelectric coefficients ( $10^{-12}$ m/V)	96	195	121
Piezoelectric deformation (%)	0.0192	0.039	0.0242

Table 2. Internal Stress Measured by XRD in PZT Ceramics. (Unit: MPa)

	PZT 48	PZT 53	PZT 58
Unpoled	-37	91	243
Poled (//)	-1171	-494	-225
Poled (⊥)	217	132	375

전계방향(균열전파방향)으로 Table 1과 같이 압전변형이 크게 되어 압축 내부응력은 증가하였으나 압축, 인장응력의 비등방성 내부응력의 증가가 크게되어 일부 미소균열을 발생시키게 됨으로<sup>8</sup> 굽힘강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

아와같은 결과는 결정립 크기가 16  $\mu\text{m}$ 인 정방점상을 갖는 PZT 세라믹스에 대해 분극처리 전후 굽힘강도를

측정한 Kroupa 등<sup>5)</sup>의 결과와 일치하며, 이들은 분극처리에 의한 내부응력의 증가로 인하여 발생된 미소균열이 굽힘강도를 감소시켰다고 제안하였다.

Griffith에 의한 취성재료의 파괴역학식은 다음과 같다.

$$\sigma = Y(E\gamma/a)^{1/2} \quad (3)$$

Pohanka 등<sup>4,12)</sup>은 파괴강도를 논의할 때 파괴역학식에 식 (4)와 같이 내부응력함수를 도입하였는데, 입장 내부응력이 작용할 경우 강도의 감소를 나타내고 압축 내부응력이 작용할 경우 강도의 증가를 나타내었다.

$$\sigma = \sigma_c + \sigma_i = Y(E\gamma/a)^{1/2} \quad (4)$$

여기서,  $\sigma$ 는 파괴강도,  $\sigma_c$ 는 가해진 응력,  $\sigma_i$ 는 내부응력, Y는 기하학적 상수(semicircular flaws에 대해 1.12), E는 Young율,  $\gamma$ 는 파괴 에너지, a는 결함크기이다.

식 (4)를 이항하여 정리하면 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

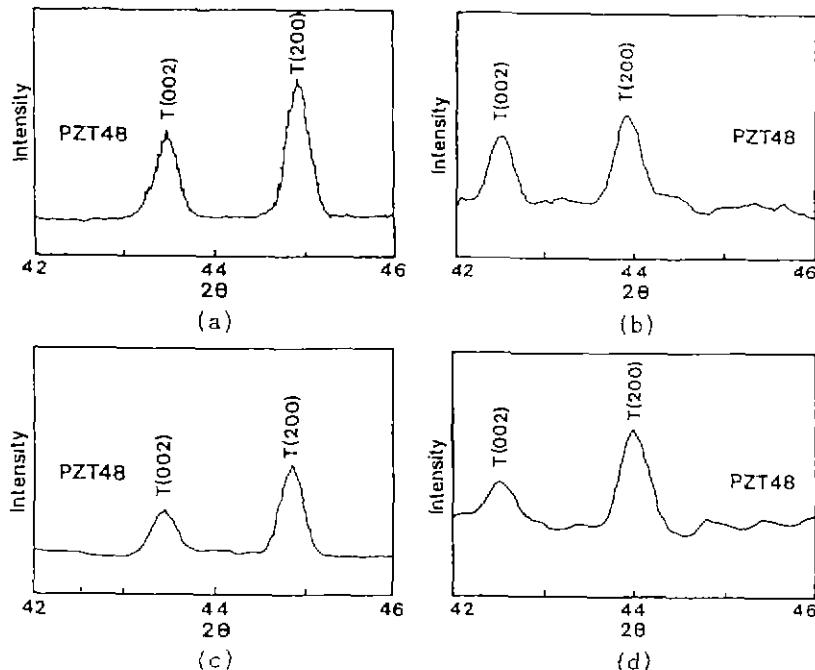
$$\sigma_a = 0.8K_{lc}/a^{1/2} - \sigma_i \quad (5)$$

여기서,  $K_{lc} = (2E\gamma)^{1/2}$ 로 나타낸다.

MPB와 능면체정 조성의 경우 분극처리후 굽힘강도의 감소를 나타낸 것은 분극처리시 미소균열을 발생시키지 않았지만 분극처리로 인한 균열전파방향의 수직방향으로 입장 내부응력의 증가로 식 (5)에서와 같이 가해진 응력을 감소함으로 강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

분극처리 전후의 굽힘파괴시 domain switching 정도를 조사하기 위해 파단면을 X-선회절분석기로 조사한 결과는 Fig. 3과 같다. 분극처리 전후의 굽힘파괴시 약간의 domain switching이 발생되었으나 큰 차이를 발견할 수 없었다. 즉 굽힘파괴시 domain switching의 영향이 거의 없음을 알 수 있다.

i)는 Mehta 등<sup>13)</sup>에 의한 굽힘파괴시 domain switching의 영향과는 상반된 결과를 나타내고 있다. 각 조성에 대해 분극처리 전후에 굽힘강도 시험후 파단면 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 각 조성에 대해 분극처리 전후에 대체로 입체파괴 형태를 나타내고 있으나 일부 입내파괴도 관찰되었다. 특히, 정방정 조성의 경우 분극처리후 큰 tetragonality로 인한 보다 큰 비등방성 내부응력이 작용하여 뚜렷한 입체파괴를 나타내었으며 일부 미소균열(microcrack)i) 관찰되었다.



**Fig. 3.** The change in X-ray diffraction patterns of tetragonal  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.18}\text{Ti}_{0.82})\text{O}_3$  of fracture surface before and after poling treatment: (a) unpoled condition ( $I_{(002)}/I_{(200)}=0.67$ ), (b) fracture surface of unpoled condition ( $I_{(002)}/I_{(200)}=0.85$ ), (c) surface of direction perpendicular to electric field ( $I_{(002)}/I_{(200)}=0.29$ ) and (d) fracture surface of direction perpendicular to electric field ( $I_{(002)}/I_{(200)}=0.4$ ).

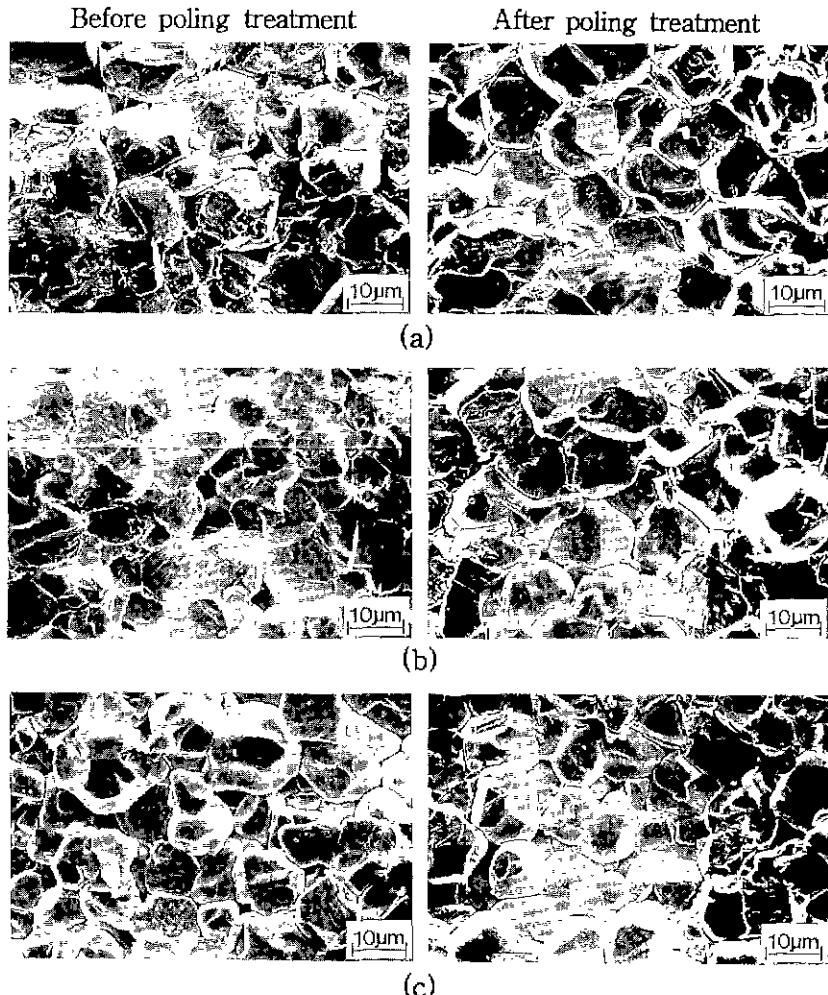


Fig. 4. SEM micrographs of fracture surfaces after bending strength test of PZT ceramics before and after poling treatment: (a)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$  and (c)  $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ .

따라서 분극처리후 정방정조성에서 굽힘강도의 큰 감소를 나타낸 것은 큰 tetragonality로 인해 분극처리시 전계방향으로 분역정렬이 일어날 때 압축, 인장응력의 큰 비등방성 내부응력이 증가함으로써 미소균열의 발생과 전계의 수직방향(균열전파방향의 수직방향)으로 인장내부응력의 증가로 인해 굽힘강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다. 또한 MPB와 능민체정 조성에서 분극처리후 굽힘강도의 감소는 분극처리시 미소균열은 발생되지 않았지만 분극처리로 인한 균열전파 방향의 수직방향으로 인장 내부응력이 증가하게 되어 굽힘강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

단순 압축응력을 가하여 압축강도를 측정하는 것과는

달리 압축 반복응력을 가함으로써 피로강도를 측정하는 것은 피로 사이클이 진행함에 따라 얼마나 큰 피로저항성을 갖고 있는가를 알기 위함이다. 따라서 PZT시편의 피로강도를 조사하기 위하여 압축 반복응력을 가하였다. 각 조성에 대해 분극 처리전과 후의 원주형 시편을 이용하여 하중비,  $R=20$ , 주파수 20 Hz의 하중재여하에서 압축 반복응력 부여시 응력크기(피로 강도)와 피로수명과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 각 조성에 있어서 20 kV/cm로 분극처리를 행한 시편과 비교하여 분극처리를 행하지 않은 시편의 경우 피로강도가 더 우수함을 알 수 있었다. 또한 분극처리를 행하지 않았을 때 피로한도는 정방정 조성의 경우 130.8 MPa 비해 MPB 조성의

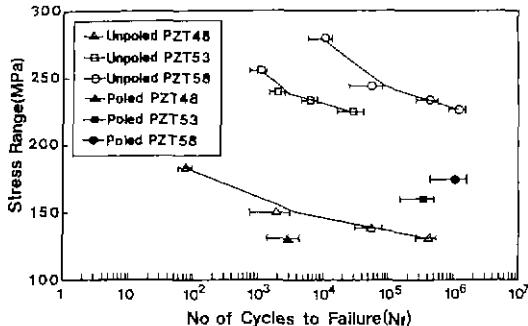


Fig. 5. The relationship between stress range and fatigue life for the different PZT compositions.

경우 224.8 MPa와 능면체정 조성의 경우 226.8 MPa로 더 큰 피로한도값을 나타내었고, 분극처리를 행한 후에도 능면체정 조성에서 가장 우수한 피로강도를 나타내었다.

분극처리를 행한 PZT 시편의 경우 분극처리시 domain 정렬이 일어나면서 분극방향의 수평과 수직방향으로 Table 2와 같이 압축 및 인장성 내부응력, 즉 비등방성 내부응력(anisotropic internal stress)이 발생하였다. 그러나 분극처리를 하지 않은 시편의 경우 소성한 그대로의 보다 안정된 분역배열 상태인 등방성 내부응력(isotropic internal stress)을 갖고 있다. 따라서 반복 압축 피로하중부여에 따른 피로저항성은 비등방성 내부응력을 갖고 있는 경우와 비교하여 등방성 내부응력을 갖는 경우가 안정된 소결상태로 인하여 더 우수한 것으로 사료된다. 또한 다른 조성에 비해 능면체정 조성의 경우  $ZrO_2$ 의 함량이 많은 조성으로써 조성에 의존하는 보다 양호한 소결상태와 비교적 큰 밀도 및 보다 미세한 결정립으로 인해 피로강도가 우수한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

요업체 제조공정에 따라 제조된 PZT 세라믹스의 분극처리 전후의 굽힘강도 및 피로강도의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극처리전의 굽힘강도는 능면체정 조성에서 가장 우수하였다. 분극처리후에는 분극처리전과 비교하여 각 조성에서 감소를 나타내었으며, 특히 정방정 조성에서 큰 감소를 나타내었다. 또한 3-점 굽힘강도에 비해 4-점 굽힘강도값은 비교적 낮은 값을 나타내었다. 정방정 조성의 경우 분극처리후 굽힘강도값의 큰 감소는 분극처리시 전계방향으로 분역정렬이 일어날 때 큰 tetragonality로 인해 압축, 인장응력의 큰 비등방성 내부응력이

증가함으로써 미소균열의 발생과 전계의 수직방향으로 인장 내부응력의 증가로 인해 굽힘강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다. MPB의 능면체정 조성에서 분극처리후 굽힘강도의 감소는 분극처리시 미소균열은 발생되지 않았지만 분극처리로 인한 균열전파 방향의 수직방향으로 인장 내부응력이 증가하게 되어 굽힘강도의 감소를 나타낸 것으로 사료된다.

2. 각 조성에서 분극처리 후와 비교하여 분극처리전의 경우가 등방성 내부응력을 갖고 있기 때문에 피로강도가 더 우수하였다. 또한 분극처리전 정방정 조성에 비해 MPB, 능면체정 조성에서 더 큰 피로한을 나타내었고, 분극처리후 능면체정 조성에서 가장 우수한 피로강도를 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국과학재단에서 지원한 학술 전문연구비 지원에 의하여 행하여 졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. B. Jafie, W.R. Cook and H. Jafie, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press (1971).
2. R. Gersn, "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. 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).
5. F. Kroupa, K. Nejezchleb and I. Saxl, "Anisotropy of Internal Stresses in Poled PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, **88**, 123-137 (1988).
6. Q. Jiang, W. Cao and L.E. Cross, "Electric Fatigue in Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(1), 211-15 (1994).
7. H. Cao and A.G. Evans, "Electric-Field-Induced Fatigue Crack Growth in Piezoelectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1783-86 (1994).
8. W.P. Tai and S.H. Kim, "Change in the Fracture Toughness of  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Ceramics before and after Poling-Treatment," *Kor. J. Mater. Res.*, **3**(5), 546-552 (1993).
9. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Addison-Wesley Publishing Co., 447-478 (1978).

10. I.C. Noyan and J.B. Cohen, "Residual Stress Measurements by Diffraction and Interpretation," Springer-Verlag, 117-163 (1987).
11. S.B. Kim, D.Y. Kim, JJ. 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), 161-63 (1990).
12. R.C. Pohanka, S.W. Freeman and R.W. Rice, "Fracture Processes Ferroic Materials," *Ferroelectrics*, 28, 337-342 (1980)
13. K. Mehta and A.V. Virkar, "Fracture Mechanism in Ferroelectric-Ferroelastic Lead Zirconate Titanate ( $Zr : Ti = 0.54 : 0.46$ ) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(3), 567-74 (1990)