

## MnO<sub>2</sub>를 첨가한 PZT 세라믹스의 압전열화 및 기계적 특성

김종범 · 최성룡 · 윤여범 · 태원필 · 김송희\*

강원대학교 재료공학과

\*포항공대 항공재료 연구센터 겸직

(1997년 1월 22일 접수)

### The Piezoelectric Degradation and Mechanical Properties in PZT Ceramics with MnO<sub>2</sub> Addition

Jong-Bum Kim, Sung-Ryong Choi, Yeo-Bum Yun, Won-Pil Tai and Song-Hee Kim\*

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

\*Jointly associated with the Center of Advanced Materials for Aerospace,  
Pohang University

(Received January 22, 1997)

#### 요 약

MPB조성영역에 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 압전체를 제조하여 분극처리후에 반복압축응력을 부여함에 따른 압전열화 현상을 조사하고 분극처리 전후의 굽힘강도의 변화 및 파괴특성을 연구하였다. MnO<sub>2</sub>를 0.25wt.%첨가한 시편에서 가장 적은 열화현상이 일어났다. 굽힘강도는 분극처리후 하중방향에 평행한 방향으로 분극처리한 시편이 분극처리 전보다 높은 강도를 나타내었고, 수직인 방향으로 분극처리한 시편은 낮은 값을 나타내었다. 이는 분극처리시 발생하는 전계방향으로 압축잔류응력, 직각방향으로 인장잔류응력 때문인 것으로 사료된다.

#### ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the degradation of piezoelectric properties with compressive cyclic loading, the change in bending strength before and after poling treatment and fracture strength in MPB depending on the amount of MnO<sub>2</sub> addition. The MPB with 0.25 wt.% MnO<sub>2</sub> showed the best resistance against the piezoelectric degradation with compressive cyclic loading. Bending strength increased when poling and loading directions are parallel, however decreased when poling and loading directions are perpendicular each other. Because, during poling treatment, compressive residual stress is generated in the poling direction but tensile residual stress in the perpendicular direction to poling direction.

**Key words :** *Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, Piezoelectric property degradation, Cyclic loading, Mechanical properties, Residual stress, MnO<sub>2</sub> addition*

#### 1. 서 론

압전 세라믹스(piezoelectric ceramics)는 비대칭 결정 구조로 인하여 기계적에너지를 전기적에너지로 혹은 전기적에너지를 기계적에너지로 변환시키는 압전효과(piezoelectric effect)를 가지는 소자로서 1945년 Jaffe<sup>1)</sup>는 Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>의 MPB(Morphotropic Phase Boundary, x≃0.53)부근조성에서 유전율(dielectric constant)과 전기기계 결합계수(planar coupling factor)가 극대값을 가짐을 보고한 이후 압전 착화소자, 압

전 transducer, 센서, 발진자 및 음향필터 등에 다양하게 사용되고 있다.

PZT세라믹스의 특성 향상을 위하여 첨가하는 첨가물 들은 원자가 상태와 PZT고용체내로의 치환 및 특성에 대한 효과에 따라 크게 hardner, softner 그리고 stabilizer로서 구분되고 특히, stabilizer로 구분되어지는 MnO<sub>2</sub>는 Ouchi<sup>2)</sup>와 Toshio<sup>3)</sup>등의 보고에 의하면 압전성질 및 온도 안정성을 향상시켜주는 역할을 한다고 보고되고 있다. 또한 Ng<sup>4)</sup>와 Desu<sup>5)</sup> 등의 보고와 같이 소결온도에 따라 원자가 상태가 변화게 되므로 첨가효과도 변화하게

될 것으로 사료되나 이에 관한 연구가 미흡한 상태이다.

압전 세라믹스(piezoelectric ceramics)에서는 압전특성 못지않게 재료의 수명과 연관이 있는 기계적 특성 및 안정성에 관한 연구 또한 중요함에도 불구하고 이러한 압전 재료에 관한 연구는 주로 우수한 전기적 특성을 갖기 위한 압전재료의 제조 과정 및 압전 특성에만 중점을 두었다.

반복응력에 의하여 기계적 에너지를 전기적인 에너지로 변환시키는 압전소자는 계속 사용하는 중에 압전특성의 열화가 발생하며 반복응력은 응력에 의한 피로파괴를 일으키게 된다.<sup>6)</sup> 그러나 그 열화현상과 피로특성에 관한 연구는 대단히 적으며 MnO<sub>2</sub>의 첨가가 열화현상과 피로특성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 진행되지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 MPB조성영역에 MnO<sub>2</sub>를 첨가한 압전체를 제조하여 (1) 분극처리후에 정확한 하중제어하에서 반복압축응력을 부여함에 따른 압전열화 현상을 조사하고 (2) MnO<sub>2</sub>첨가가 압전열화에 미치는 영향을 조사하고 (3) 각 조성영역에서의 분극처리 전후의 굽힘강도 및 파괴특성의 변화를 조사함으로써 보다 우수한 압전 열화저항을 갖는 압전재료 개발에 필요한 기반을 마련하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

PbO(Hayashi pure chem., G.R.), ZrO<sub>2</sub>(Fluka pure chem., AG), TiO<sub>2</sub>(Junsei pure chem., G.R.)와 MnO<sub>2</sub>(Junsei pure chem., G.R.)의 특급시약으로 일반적인 요업체 제조공정에 의거하여 PZT압전체의 MPB 조성 [Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>]의 시편과 MnO<sub>2</sub>를 0.05, 0.25wt.%를 첨가한 시편을 제조하였다.

원료를 조성에 따라 각각 칭량하여 마노볼밀에서 알코올(absolute ethyl alcohol 99.9%)과 함께 습식 혼합한 후 건조하였다. 건조 후 알루미늄 도가니를 사용하여 850°C에서 3시간동안 하소하여 분쇄, 조립화하였고 결합제로써 PVA 0.05wt.%를 수용액으로 첨가하였다. 성형은 금속몰드 속에서 일축가압하에 6 mm(φ)×12 mm(t)의 원주형과 5.5 mm×7 mm×56 mm의 막대형 태로 성형한 후 CIP(Cold Isostatic Press)를 사용하여 130 MPa의 압력을 가하여 재성형하였다.

성형체는 500°C에서 8시간 유지하여 결합제를 제거하였으며 300°C/hr의 승온속도로 1280°C에서 1시간 동안 소결하였다. 소결시 PbO의 휘발을 억제하기 위해 이중 알루미늄 도가니와 PbZrO<sub>3</sub>분위기 분말을 사용하여 소결을 행하였다. 소결체는 SiC연마지(#1000, #1200)와 알루미늄 분말(0.3 μm)을 이용하여 5 mm(φ)×10

mm(t)의 원주형과 3.5 mm×5 mm×24 mm의 막대형 태로 연마 후 양면에 스크린법으로 silver paste(Du Pont #7095)를 바르고 600°C에서 10분간 유지시켜 전극소결을 행하였다. 분극처리는 130°C실리콘 오일속에서 20 kV/cm의 직류전계를 9분간 인가하였다.

2.2. 분석 및 측정

소결 후 각 조성의 시편에 대해 결정상을 확인하고 격자상수를 측정하기 위하여 X-선 회절 분석기(Philips사, PW-1710)를 사용하였으며 격자상수는 최소자승법(least-square method)으로 계산하였다.

미세구조를 관찰하기 위해 10% HCl용액 100 ml에 2-3방울의 HF를 섞은 용액으로 chemical etching을 하여 SEM(Akashi사, ISI-SS 130)으로 관찰 후, linear-intercept method<sup>7)</sup>로 평균입경을 구하였다.

압전특성은 Impedance Gain Phase Analyzer (HP 4194A)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 정전용량은 정밀 LCR Meter(HP 4282A:20 Hz~1 MHz)를 사용하여 1 kNz에서 측정하였다. 비유전율은 일본 전자재료 공업회 표준규격(EMAS)<sup>8)</sup>을 근거한 아래와 같은 식을 이용하였다.

$$\epsilon_3^T/\epsilon_0 = (C_3^T \cdot \frac{t}{A}) / \epsilon_0 \tag{1}$$

여기서,  $\epsilon_3^T/\epsilon_0$ : 비유전율,  $\epsilon_0$ :진공중의 유전율(8.854×10<sup>-12</sup> F/m), t: 시편의 길이(m), A: 시편의 면적(m<sup>2</sup>), C<sub>3</sub><sup>T</sup>: 정전용량(pF) 이다.

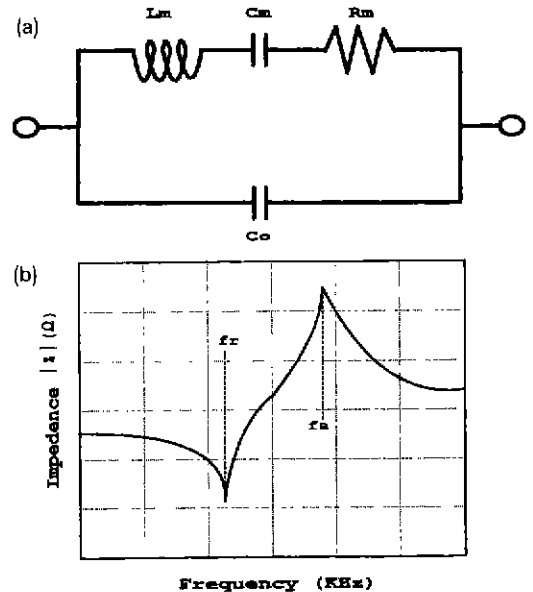


Fig. 1. a) Equivalent circuit of piezoelectric ceramics b) Frequency characteristic of impedance for piezoelectric ceramics.

소자의 압전특성을 측정하기 위하여 Fig. 1과 같이 공진 주파수(resonance frequency)부근에서의 등가 회로(equivalent circuit)를 이용하여 측정하였다. 여기서  $C_0$ 는 소자전극사이의 용량,  $C_m$ 은 등가 compliance,  $L_m$ 은 기계적 관성질량, 등가 Inductance 그리고  $R_m$ 은 등가저항이다.

이러한 등가정수들은 소자에 인가한 전원의 주파수의 함수로써 주파수에 대하여 상호복합적으로 작용하게 되어 공진 및 반공진(resonance and antiresonance)현상을 일으키는데 이때의 주파수를 측정하여 전기기계 결합계수(longitudinal coupling factor:  $k_{33}$ )를 계산하였다. 에너지 변환 척도인 전기기계 결합계수( $k_{33}$ )를 다음과 같은 실험식으로 산출하였다.<sup>9)</sup>

$$k_{33} = \sqrt{\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \cdot \frac{f_a - f_r}{f_a}\right)} \quad (2)$$

여기서  $f_r$ : 공진 주파수,  $f_a$ : 반공진 주파수이다

또한, 압전전하계수(piezoelectric strain constant:  $d_{33}$ )와 압전전압계수(piezoelectric voltage constant:  $g_{33}$ )의 계산식은 다음과 같다.

$$s_{33}^D = \frac{1}{4\rho f_r^2 F} \quad (m^2/N) \quad (3)$$

$$s_{33}^T = s_{33}^D / (1 - k_{33}^2) \quad (m^2/N) \quad (4)$$

$$d_{33} = k_{33} \cdot \sqrt{\epsilon_{33}^T s_{33}^T} \quad (C/N) \quad (5)$$

$$g_{33} = d_{33} / \epsilon_{33}^T \quad (Vm/N) \quad (6)$$

$$gofntrV \approx g_{33} F \frac{l}{A} \quad (7)$$

여기서,  $\rho$ : 시편의 밀도,  $f_r$ : 공진주파수,  $l$ : 시편의 길이,  $F$ : 시편에 가한 힘,  $A$ : 시편의 단면적이다.

분극처리후 압축 반복하중 부여는 소자의 기계적 강도를 고려하여 실용적으로 10~20 kV의 전압발생을 위해 압전착화소자에 사용되고 있는 약 50 MPa의 응력(10)을 MTS사의 다이내믹 만능시험기를 이용하여 응력비 20, 주파수 20 Hz의 사인파형의 하중제어하에서 압축 반복하중을 가한후 압전특성을 측정하였다. 또한 3점 굽힘강도 시험은 3.5 mm×5 mm×24 mm의 막대형태의 시편을 이용하였으며 MTS사의 만능시험기를 이용하여 0.5 mm/min.의 변위제어로 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 미세구조 특성

Fig. 2은 소결후 MnO<sub>2</sub>첨가량에 따른 시편의 미세구조를 나타낸 주사전자 현미경(SEM)사진으로 평균 결정립

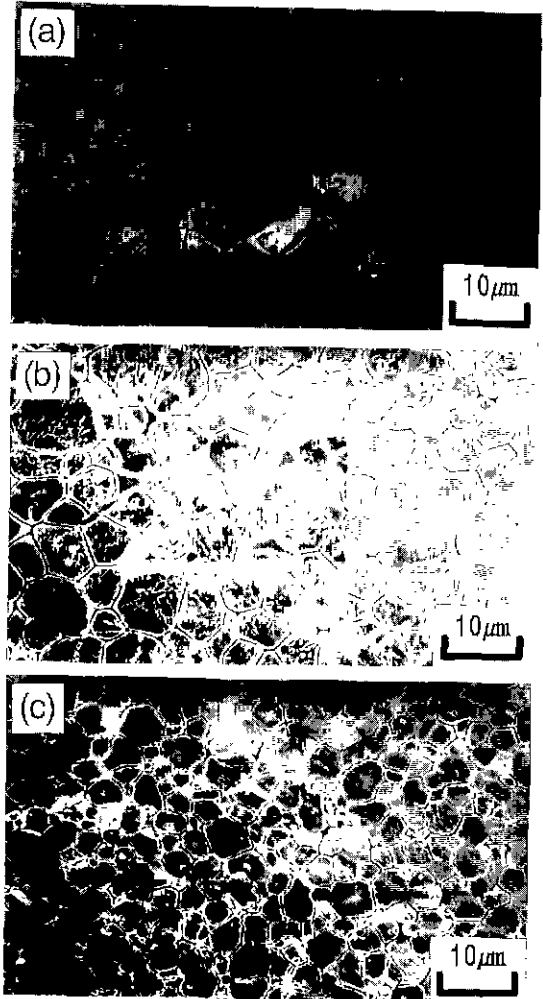


Fig. 2. SEM micrographs of the sintered samples prepared by conventional solid state reaction. (a)  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ , (b)  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + MnO_2$  0.05wt% (c)  $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + MnO_2$  0.25 wt.%

크기는 5.4  $\mu m$ 로 MnO<sub>2</sub>를 0.25wt.%첨가한 시편이 가장 작으며 양호한 소결 상태를 나타내고 있다. Fig. 3, 4의 X-선 회절분석 결과는 소결전 분말상태에서 정방정상(tetragonal structure phase)과 능면체정상(rhombohedral structure phase)이 공존함을 확인 할 수 있었으며 이는 Fig. 5<sup>10)</sup>의 반응과정에서와 같이 하소온도인 850°C에서  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 가 형성됨으로 하소 후 분말에서 MPB조성에서 나타나는 정방정상의 (200), (002)면 peak와 능면체정상의 (200)면 peak가 나타나고 있다. 소결 후 정방정상과 능면체정상은 공존하고 있지만 높은 온도에서 PZT합성반응이 계속되어 조성의 균일성이 향

상되기 때문에 정방정상의 (200),(002)면 peak와 능면체 정상의 (200)면 peak의 2θ값이 매우 근접하게 되어 서로 겹치게 되어 폭 넓은 단일 peak로 변한 것으로 사료된다.

또한 MnO<sub>2</sub>가 가열됨에 따라 Mn이온의 전자가는 아래와 같이 변한다고 보고된 바 있다.<sup>4)</sup>

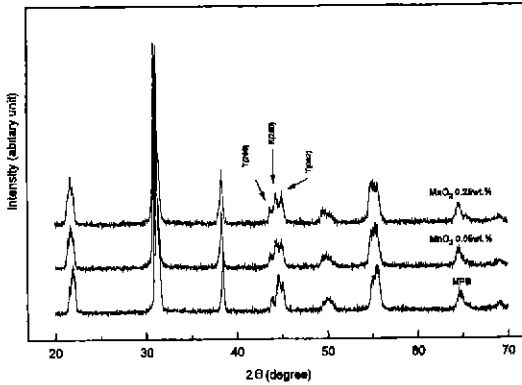
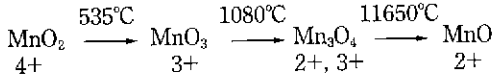


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the powder before sintering in Pb(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with MnO<sub>2</sub> addition.

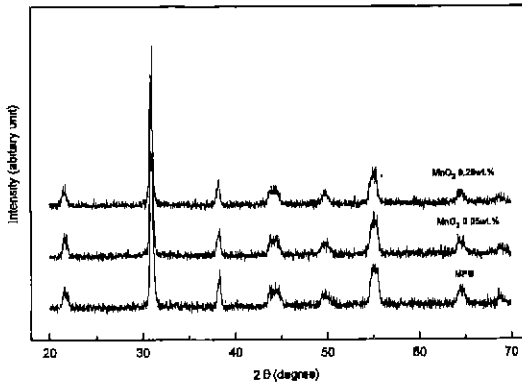


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the sintering Pb(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with MnO<sub>2</sub> addition.

본 연구의 소결온도인 1280°C에서는 위에서 처럼 Mn의 원자가가 Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>로 공존하고 Perovskite 구조(ABO<sub>3</sub>)에서 B site(Zr or Ti site)로 치환되는 원자는 원자반경이 Zr, Ti 원자반경의 15%이내 차이를 허용한다는 점에 따라 Table 1.4)에서 보듯이 MnO<sub>2</sub>는 Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>상태로 B위치로 치환되어 MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 tetragonality(c/a)가 MPB조성의 1.022에서 Table 2와 같이 다소 감소하게 된 것으로 생각된다.

3.2. 압전열화 특성

Fig. 6는 MnO<sub>2</sub>첨가량을 달리하여 제조한 소결체에 50 MPa의 응력으로 정확한 하중제어(load control)하에서 압축반복하중(compressive cyclic loading)을 가하여 전기기계 결합계수(longitudinal coupling factor:k<sub>33</sub>), 압전

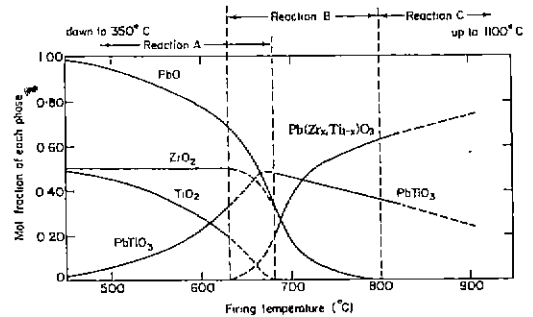


Fig. 5. Phase in the system PbO:TiO<sub>2</sub>-PbO:ZrO<sub>2</sub> as a function of firing temperature.  
 Reaction A: PbO + TiO<sub>2</sub> ⇒ PbTiO<sub>3</sub>  
 Reaction B: PbTiO<sub>3</sub> + PbO + ZrO ⇒ Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>  
 Reaction C: Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> + PbTiO<sub>3</sub> ⇒ Pb(Zr<sub>x</sub>, Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>

Table 1. Ionic Radii of Some Cations

	ionic radii (Å)		ionic radii (Å)	
Pb <sup>2+</sup>	1.20	Mn <sup>2+</sup>	0.80	
Zr <sup>4+</sup>	0.79	Mn <sup>3+</sup>	0.66	
Ti <sup>4+</sup>	0.68	Mn <sup>4+</sup>	0.60	

Table 2. Microstructural Properties of PZT Ceramics, Pb(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub> Xwt. %

specimens	X	phases	theoretical density (g/cm <sup>3</sup> )	density (g/cm <sup>3</sup> )	grain size(μm)	tetragonality (c/a)
MPB	0	R+T	8.00	7.67	22.3	1.022
M0.05	0.05	R+T	8.08	7.73	7.9	1.018
M0.25	0.25	R+T	8.48	7.89	5.4	1.019

\*R: rhombohedral structure, T: tetragonal structure, MPB는 Pb(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> 조성의 시편, M0.05는 MnO<sub>2</sub> 0.05wt% 첨가한 시편, M0.25는 MnO<sub>2</sub> 0.25wt% 첨가한 시편이다.

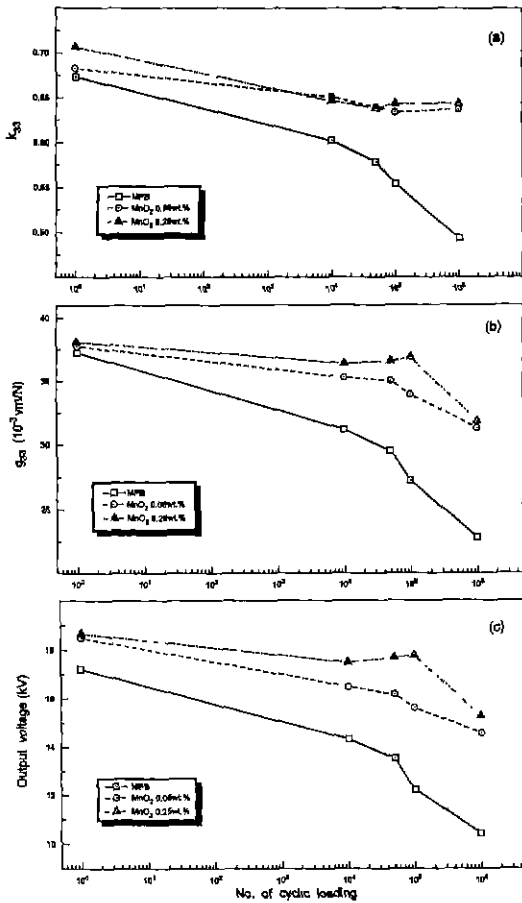


Fig. 6. Change in longitudinal coupling factor, piezoelectric voltage constant and output voltage with compressive cyclic loading (50 MPa) in Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with MnO<sub>2</sub> addition. (a) longitudinal coupling factor (b) piezoelectric voltage constant (c) output voltage

전압계수(piezoelectric voltage constant; g<sub>33</sub>)와 압전착화소자로 사용할 때 소자양단에서 발생하는 출력전압(output voltage)을 측정, 계산하여 나타낸 것이다.<sup>9)</sup>

일반적으로 결정립의 크기가 감소하면 k<sub>33</sub>도 같이 감소하나 MnO<sub>2</sub>가 첨가된 경우 결정립이 미세하였음에도 불구하고 k<sub>33</sub>가 증가하였다. 이는 k<sub>33</sub>가 분극조건, 결정립 크기, 밀도에 의존하는데 밀도의 증가에 의하여 k<sub>33</sub>가 증가한 것으로 사료된다.

MnO<sub>2</sub>가 0.05wt.%와 0.25wt.%가 첨가된 시편(이하 M0.05 및 M0.25라고 칭함)에서 k<sub>33</sub>(또는 g<sub>33</sub>)의 변화는 압축 반복하중을 부여함에 따라 적은 량의 직선적인 감소가 발생하였고, MPB시편에서는 피로하중의 횟수에 따라 보다 큰 폭의 직선적인 감소를 나타내었다.

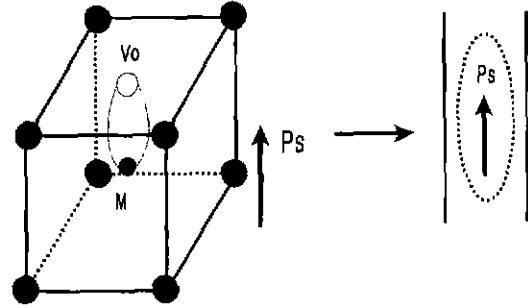


Fig. 7. Two dimensional model of internal stress-relieved domain.

M0.05, M0.25시편에서 피로 싸이클 진행에 따른 k<sub>33</sub>(또는 g<sub>33</sub>)의 변화는 Fig. 7에서와 같이 Mn첨가에 따라 Mn<sup>2+</sup>이온이 B site로의 치환에 따라 생성된 Mn<sup>2+</sup>-V<sub>o</sub>(oxygen vacancy)가 Mn<sup>2+</sup>와 정전기적 인력에 의해 associates를 형성하여 분역의 자발분극(Ps)방향으로 배열되어 분역벽(domain wall)을 안정화 시키므로 분역재배열(domain realignment)을 지연시켜 MPB 시편보다 반복압축에 따른 열화현상이 적은 것으로 사료된다. 한편 본 연구에 사용된 시편의 tetragonality가 Table 2와 같이 거의 차이가 없으므로 tetragonality로 인하여 발생하는 내부잔류응력에 기인한 분역재배열에 따른 열화현상은 MnO<sub>2</sub>첨가에 따른 열화현상에는 영향을 미치지 못한 것으로 생각된다.

g<sub>33</sub>의 경우 MPB는 초기 시편에서 10<sup>6</sup>싸이클의 압축 반복하중을 부여한 후에 38.7%감소하였고, M0.05는 17.9%, M0.25는 16.5% 감소하였다. 또한 출력전압은 10<sup>6</sup>싸이클 후에도 MPB는 10.4 kV인 것에 비하여 M0.05는 14.5 kV, M0.25는 15.3 kV로 반영구적 사용가능 잠재력을 나타내었다.

Fig. 8은 등가회로상의 C<sub>m</sub>과 C<sub>o</sub>의 변화를 나타낸 것으로 k<sub>33</sub>와는 밀접한 관계가 있다고 생각되며 Compell<sup>11)</sup>은 전기기계 결합계수(K)의 변화를 다음식으로 표현하였다.

$$K^2 = \frac{1}{(1+C_o/C_m)} \cong C_m/C_o = r \quad (8)$$

Fig. 8의 실험 결과는 열화가 진행됨에 따라 C<sub>m</sub>/C<sub>o</sub>는 감소하여 식 (8)과 잘 일치함을 보여주고 있다.

Shon등<sup>12)</sup>의 보고에서는 분극처리후 상온방치시 등가정수 C<sub>o</sub>와 C<sub>m</sub>은 시간의 경과에 따라 감소하였으나 반복적인 기계적 충격을 가할 때는 C<sub>m</sub>은 감소하고 C<sub>o</sub>는 증가하였다. 기계적 충격시 열화현상은 분극 재배열현상으로, 상온 방치시열화현상은 공간전하 분극의 확산으로 설명하였다. 본 연구의 Fig. 8의 결과는 Shon등<sup>12)</sup>의 기

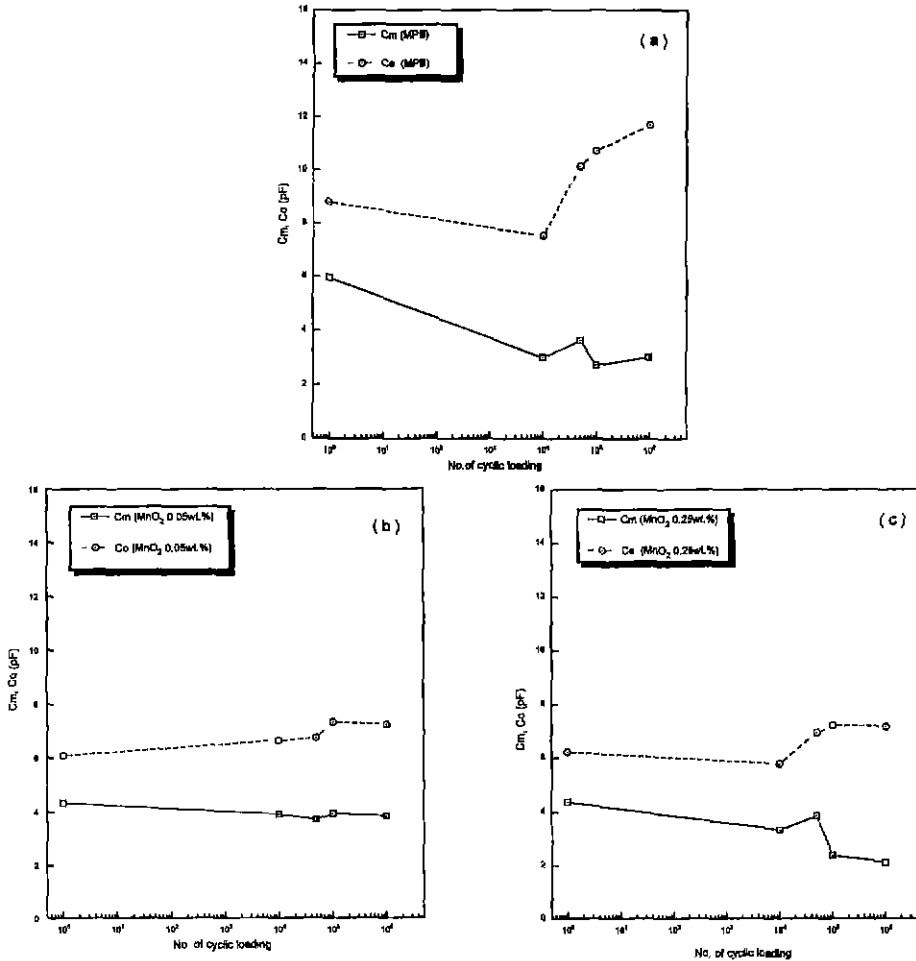


Fig. 8. Change of Co and Cm with compressed cyclic loading in Pb(Zr<sub>0.53</sub>, Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with MnO<sub>2</sub> addition.

계적 충격인가시의 변화 양상과 동일하다.

압축 반복하중을 가함에 따른 k<sub>33</sub>, g<sub>33</sub>의 감소는 즉 압 전 열화현상을 나타내는 것으로 분극처리시 전계방향으로 정렬되어 있던 분역들이 압축 반복하중을 가함으로써 C축이 압축하중에 수직인 방향으로 분역구조가 재배열 되는 분역재배열(domain realignment) 과정에 기인한 것으로 사료된다.

3.3. 기계적 특성

분극 처리를 하지 않은 소결체와 굽힘강도 시험시 하중을 가하는 방향과 평행한 방향으로 분극처리(20 kV/cm)한 소결체와 수직인 방향으로 분극처리(20 kV/cm)한 소결체의 3점 굽힘강도값의 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 분극처리를 하지 않았을 때 굽힘강도는 M0.25시편에서 가장 큰 값을 나타내었다. 이는 Table 2의 결정립 크기와 관계가 있다. 즉 결정립 크기가 강도에 미치

는 영향은 Orowan과 Peitch 에 의하여 다음과 같은 식으로 설명할 수 있다.

$$\sigma_f = kd^{-1/2} \text{ Orowan} \tag{9}$$

$$\sigma_f = \sigma_0 + k'd^{-1/2} \text{ Peitch} \tag{10}$$

여기서,  $\sigma_f$ : 항복응력,  $\sigma_0$ : 전위운동에 대한 결정 격자의 저항을 나타내는 마찰응력,  $k$ : 결정입계의 상대적 강화의 기여도를 측정하는 "저지계수",  $d$ : 결정립 직경 이다

결정립 크기가 크면 클수록 재료의 강도가 감소하는 이유는 세라믹스 파괴는 취성파괴(brittle fracture)로 결합의 크기에 의해 좌우되며 결합의 최대크기는 대부분 결정립 크기(grain size)로 제한된다. 균열이 진행하다가 입계를 만나면 진행을 위해서 더 많은 에너지를 필요로 하기 때문에 균열 크기는 결정립 크기로 제한되고,

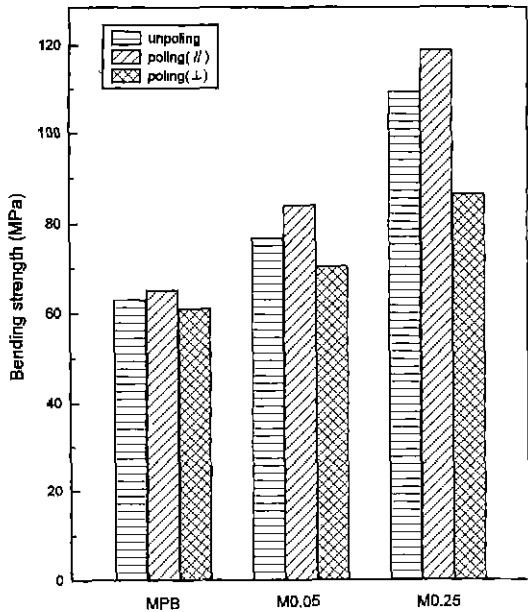


Fig. 9. Variation of bending strength measured by 3-point bending test in Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub> ceramics with MnO<sub>2</sub> addition.

균열 크기에 좌우되는 파괴강도(fracture strength)도 결정립 크기에 좌우된다.

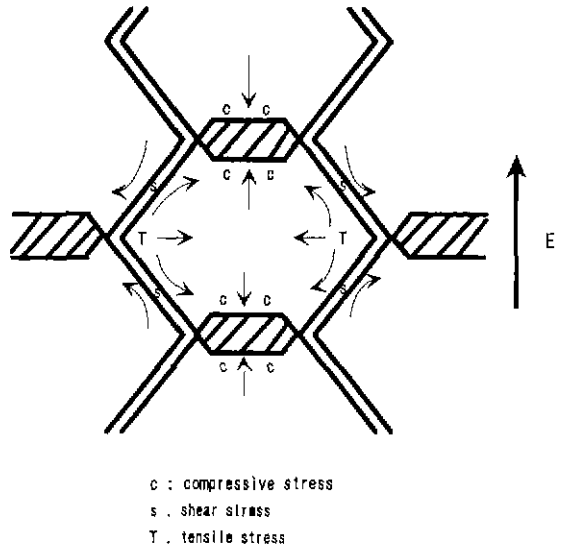


Fig. 10. Schematic diagram of the internal stress distribution during poling.

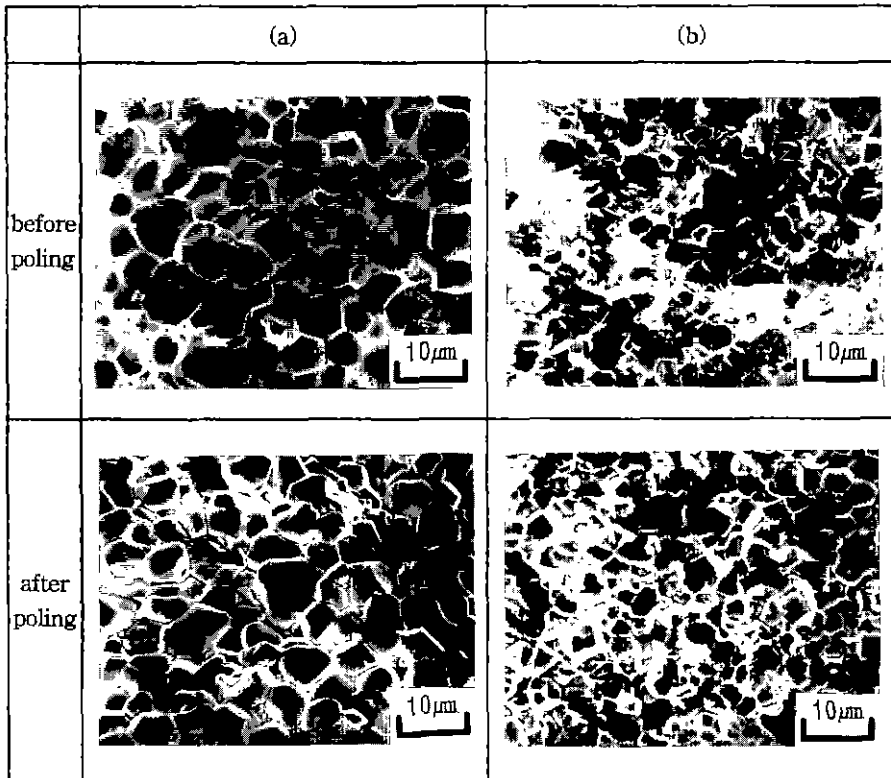


Fig. 11. SEM micrographs of fracture surfaces after 3-point bending strength test of sample before and after poling treatment. (a) Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub> 0.05wt.% (b) Pb(Zr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>)O<sub>3</sub>+MnO<sub>2</sub> 0.25wt.%

분극처리후 각 조성의 시편에서 하중방향에 평행한 방향으로 분극처리한 시편의 굽힘강도는 분극전보다 높은 강도를 나타냈고, 수직인 방향으로 분극처리한 시편은 낮은 값을 나타냈다. 이는 극처리에 의해 전계방향으로 쌍극자들이 정렬되도록 분역벽이 이동하여 분역구조가 재배열되며 이로 인하여 전계방향으로 길이가 증가하고 이러한 변형이 주위 결정립에 의해 억제되기 때문에 Fig. 10에서와 같이 전계방향(loading방향)에서는 압축 잔류응력이, 직각방향에서는 인장 잔류응력이 발생하므로<sup>13)</sup> 전계방향(loading방향)으로 압축잔류응력이 발생하여 파괴가 일어나기가 어려움을 알 수 있다.

Fig. 11은 분극처리 전후의 굽힘강도 시험후 파단면(fracture surface)의 주사전자 현미경 사진이다. 분극처리전의 굽힘강도 시험후 파단면의 파괴형태는 M0.05, M0.25시편의 경우 입내파괴(transgranular fracture)와 입계파괴(intergranular fracture)의 혼합양상을 나타내었고 M0.25시편의 경우 입내파괴가 더욱 뚜렷하게 나타나고 있다. 분극처리후 시편의 파단면은 분극처리전과 비교하여 M0.05, M0.25시편의 경우 상대적으로 입내파괴에서 입계파괴(intergranular fracture)로 파괴형태의 변화가 뚜렷하게 관찰되었다. 이는 전계 인가시 전계방향에 직각 방향으로 발생하는 인장 잔류응력으로 인하여 결정립 입계에 미소한 균열이 발생할 수 있으므로 분극처리후의 시편의 파괴시 취약한 입계를 따라 파괴되는 입계형태가 나타나는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

각기 다른  $MnO_2$ 량을 첨가하여 제조한 압전 세라믹스의 압전열화 및 기계적 특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 압축 반복하중을 가함에 따라  $MnO_2$ 가 0.05wt.% 및 0.25wt.%첨가한 시편에서  $k_{33}$ (또는  $g_{33}$ )의 감소는 적게 일어났으며 이는 Mn첨가에 따라  $Mn^{3+}$ 이온이 분역벽(domain wall)을 안정화 시켜 분역 재배열(domain realignment)을 지연시키므로 열화현상이 적었다고 사료된다.
2. 분극처리 전의 굽힘강도는  $MnO_2$ 가 0.25wt.%첨가한 시편에서 가장 큰 값을 나타내었고, 분극처리 후 각 조성에서 하중방향에 평행한 방향으로 분극처리한 시편이 분극처리 전보다 높은 굽힘강도를 나타내었고, 수직인 방향으로 분극처리한 시편은 낮은 값을 나타내었다.
3. 분극처리 전의 굽힘강도 시험후 파단면의 파괴형태

는 입내파괴(transgranular fracture)및 입계파괴(intergranular fracture)의 혼합양상을 나타내었으며, 분극처리 후에는 분극처리 전과 비교하여 상대적으로 입계파괴의 양상이 관찰되었다.

#### REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric ceramics," Academic press, London & New York, (1971)
2. H. Ouchi, M. Nishida and S. Hayakawa, "Piezoelectric properties of  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  ceramics Modified with certain additives," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(11), pp.577-582, (1966)
3. Toshio Kamiya, Toshimasa Suzuki, Takaaki Tsurumi and Masaki Daimon, "Effects of Manganese Addition on Piezoelectric Properties of  $Pb(Zr_{0.5},Ti_{0.5})O_3$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, pp.3058-3060, (1992)
4. S.S. NG and S.M. Alexander, "Structural studies of Manganese stabilized Lead-Zirconate-Titanate", *Ferroelectrics*, **51**, pp.81-86, (1983)
5. S.B. Desu and E.C. Subbara, "Effect of Oxidation States of Mn on The Phase Stability of Mn-Doped  $BaTiO_3$ ," *Ferroelectrics*, **37**, pp 665-668, (1981)
6. W.P. Tai, S.H. Kim and S.H. Cho, "Fracture Behavior and Degradation of Piezoelectric Properties in PZT," *J. Kor. Ceram Soc.*, **29**(10), pp.806-814, (1992)
7. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **52**(8), pp. 443-446, (1969)
8. 電子材料工業會, "Electric Material Manufactures Association Standard," EMAS-6003, Japan, pp.5-7, (1977)
9. 김호기, 신병철, "압전 전계 세라믹스," 서울, 반도출판사, pp.76-99, (1991)
10. 박창엽, "전기 전자용 압전세라믹스," 초판,서울,반도출판사, pp45,pp 68-80, (1995)
11. D.S. Compell and MacSwan, "Coupling Factor of Piezoelectric Ceramic Disks," *J. Appl. Phys.*, **12**, pp 188, (1961)
12. 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), pp.383-389, (1991)
13. Weon-Pil Tai, Song-Hee Kim, "Relationship between cyclic loading and degradation of piezoelectric properties in  $Pb(Zr,Ti)O_3$  Ceramics," *J. Mat. Sci. & Eng.*, **B38**, pp.182-185,(1996)