

Poling 강도 변화에 따르는 PZT 세라믹스의 강도와 균열성장 의존성

이홍림 · 권종오 · 한봉석
연세대학교 세라믹공학과
(1997년 7월 18일 접수)

Dependence of Strength and Crack Growth of PZT Ceramics on Poling Strength

Hong Lim Lee, Jong Oh Kwon and Bong Seok Hahn

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749 Korea
(Received July 18, 1997)

요 약

PZT 세라믹스의 poling 강도 변화에 대한 꺾임강도, 균열성장, 파괴경향, 분역 재배열 정도 등의 특성 의존성을 연구하였다. $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})\text{O}_3 + \text{Nb}(\text{trace})$ 의 조성을 가지는 PZT 시편을 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 kV/mm의 세기로 poling한 다음 3점 꺾임 강도를 측정하였다. x, y, z의 직각좌표계에서 x 방향으로의 poling 강도가 증가할수록 기계적 강도는 저하하였으며 xz면방향, zx면방향 및 yz면방향 사이에 강도차가 점점 커지는 경향을 나타내었다. 파단면의 파괴양상은 poling 강도가 증가할수록 입내 파괴에서 입계파괴로 전이하는 경향을 나타내었으며 3 kV/mm 이상의 poling 강도를 인가하였을 때에는 시편의 파괴가 일어났다. 또한 poling한 시편에 대하여 Vickers indenter로 압입할 때 생성되는 균열의 길이를 측정하였을 때, poling 강도가 증가할수록 poling 방향에 수직인 방향으로의 균열길이는 증가하는 반면, 평행한 방향으로의 균열길이는 감소하였다. 그러나 미리 압자압입을 한 다음 전압을 점점 증가시켜 poling하면서 균열의 길이를 측정하였을 경우에는 균열의 길이가 양쪽 방향으로 모두 증가하였다. X선 회절 강도비를 이용하여 poling 강도 증가에 따른 분역의 재배열 정도를 확인하였으며 한 번에 큰 전계를 인가하여 poling하는 경우보다 낮은 전계로부터 조금씩 점점 증가시켜가면서 10분 간씩 시간을 유지하면서 poling하는 경우의 분역이 보다 고르게 배열하는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The dependence of strength, crack growth, fracture mode and degree of domain rearrangement of PZT ceramics on poling strength were studied. The PZT $[(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})(\text{Zr}_{0.46}\text{Ti}_{0.54})\text{O}_3 + \text{Nb}(\text{trace})]$ specimens were poled at 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 kV/mm. and the strength of the specimens was measured by 3 point flexure system. The bending strength of the specimen decreased in different modes according to the bending directions; xz, zx and yz plane direction with x axis of the poling direction in Cartesian coordinate system. The strength differences between the directions increased as the poling strength increased. The fracture mode transferred to intergranular fracture mode from transgranular one as the poling strength increased. The mechanical breakdown occurred when the poling strength higher than 3 kV/mm was applied to the specimen. It was observed that the crack length increased in the normal direction to the poling direction, however, decreased in the parallel direction to the poling direction when the poled PZT specimen was indented by the Vickers' indenter. However, the crack produced by indentation continuously grew into both directions of the parallel and normal to the poling direction as the poling strength was continuously increased little by little after indentation on the specimen. The domain rearrangement occurred as the poling strength increased and the domains were rearranged more effectively when the electric field was continuously increased little by little.

Key words : PZT, Domain rearrangement, Poling, Crack growth, Electric field

1. 서 론

PZT는 perovskite 구조를 가지며 큐리온도에서 상유전체 (paraelectric) 에서 강유전체 (ferroelectric) 로 상전이하며, perovskite 구조(ABO_3)의 경우, 전계 인가시 A,B 자리 양이온과 O^{2-} 이온이 미세 이동함으로써 자발 분극이 발생한다. 이러한 분극의 방향이 일치하는 영역을 분역이라 하며, 큐리온도에서 상유전상에서 강유전상으로의 상전이에 의해 자발 분극이 발생하지만 분역들은 분극이 반전되거나 회전함으로써 상전이에 의해 야기된 내부응력을 상쇄한다. 따라서 시편 전체적으로 볼때는 각 분역의 분극방향이 무질서하기 때문에 전체분극은 0(net polarization=0)이 되어 순분극은 존재하지 않는다.^{1,2)} 그러므로 압전 및 전쇄 특성을 부여키 위해서는 반드시 분극 처리(poling)과정을 거쳐야 한다. 분극 처리는 다결정 세라믹스 내의 분역을 일정한 방향으로 배향(orientation) 시키는 과정으로서 인가전계의 크기, 시간, 그리고 온도 등이 주요 변수이다. 일반적으로 PZT세라믹스의 경우 2~3 kV/mm의 직류 전계를 인가하여 분극 처리하면 분역들이 단분역에 가깝게 정렬되어 압전성이 발생하며, 고 전계로 분극 처리할수록 전기적인 물성이 향상되는 것으로 알려져있다. 그러나 이 과정에서 내부 응력이 발생하여 입계와 입내에 기계적 손상이 발생하므로 과도한 분극 처리 전압 인가시 기계적, 전기적 breakdown이 발생하며 이방성 내부 응력의 원인이 되는 분역의 반전은 강유전체 세라믹스의 거시적인 특성에 영향을 미치게 되므로 많은 연구가 전계에서의 분역의 동적 거동에 관하여 이루어져 왔다.

Okazaki등은³⁾ 입방정 및 정방정 PLZT 시편에서 압자압입법을 이용하여 결정 구조 및 분극 방향에 대한 내부 응력을 측정 한 결과 정방정인 경우 분극 방향에 따라 이방성 내부 응력이 걸리게 된다는 것을 보고하였다. 그러나 Pisarenko등은⁴⁾ 잔류응력에 기초한 그들의 해석의 과오를 지적하였으며, 압전체의 파괴 인성의 이방성을 분역 재배열 기구로 설명하였으며, Metha등은⁵⁾ 내부 응력이 물질에 의해 지탱될 수 없다는 사실을 입증하여 잔류응력에 기초한 그들의 해석은 틀렸다고 보고하였다.

본 연구에서는 내부응력에 의한 효과가 분역 재배열에 의한 효과에 비하여 비교적 작을 것으로 가정하였으며 분극 처리 전압과 시편의 기계적 물성의 상관 관계를 밝히기 위하여 분극 처리시 시간을 20분으로 하고 분극 처리 온도를 100°C로 고정시킨 후 인가한 전계의 크기를 변수로 하여 각 방향에 대한 강도의 변화를 관찰하였으며 180°분역반전이 주로 분극에 기여하는 반면 분역의 90°회전이 유기 변형 즉, 기계적 물성에 영향을 주기 때문에 주로 90°분역 회전에 의한 에너지 흡수 기구에

기초하여 해석하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편의 제조와 poling

실험에 사용된 PZT 분말은 Table 1에 나타낸 바와 같이 $(Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.46}Ti_{0.54})O_3+Nb(\text{trace})$ 의 화학조성을 가지고 있으며 이것을 증류수로 희석한 10wt% PVA와 10:1의 비율로 유발을 이용하여 혼합하였다. 50×45×5 mm 크기로 성형한 후 20000 psi의 압력으로 냉간정수압성형(cold isostatic pressing)하였다. 분말층의 유기 바인더인 PVA를 제거하기 위하여 600°C에서 8시간 동안 하소하였으며 다시 1260°C에서 2시간 동안 상압소결하였다. 소결시 PbO의 증발을 억제하기 위하여 같이 알루미늄나 내화갑 바닥에 PZT 분말을 깔고 그 위 시편을 놓은 다음 그 시편 위를 PZT 분말로 덮었다. 다시 그 위에 알루미늄나 내화갑 두껍을 덮은 후 이 두 개의 알루미늄나 내화갑 사이에 PZT 분말을 채우고 그 위에 알루미늄나 분말을 충전하였다. 강도 시험시에 요구되는 동일한 규격의 시편을 얻기 위하여 정밀 연삭가공기를 이용하여 5 μm단위로 연마한 후, 가공으로 인한 시편 표면의 응력을 제거하기 위하여 800°C에서 6시간 동안 annealing하였다.⁶⁾

poling하기 위하여 시편의 양면에 Ag paste로 전극을 입힌 후, 전극을 시편에 접촉시키기 위하여 900°C에서 20분 동안 열처리하였다. 시편의 분극 처리는 poling machine을 이용하여 100°C의 절연 실리콘 오일 속에서 20분 동안 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 kV/mm의 직류 전압을 단계별로 인가하였다.

2.2. 꺾임 강도 측정

꺾임강도 측정을 위한 시편을 얻기 위하여 40×35×3 mm로 연마된 시편판을 diamond wheel을 이용하여 4×3×15 mm의 시편으로 절단하였으며 이 시편에 대하여 2가지 방향으로 분극처리하기 위하여 각각 3×4 mm 양쪽면과 15×4 mm 양쪽면에 전극처리하였다. 0.5 kV/mm의 간격으로 각각의 방향에 대하여 분극 처리한

Table 1. Properties of PZT Powder

Source	Murata, Japan
Chemical composition	$(Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.46}Ti_{0.54})O_3+Nb(\text{trace})$
Curie temperature	200°C
K_p	60%
Density	7.59 g/cm ³
Tetragonality(a/c)	1.019

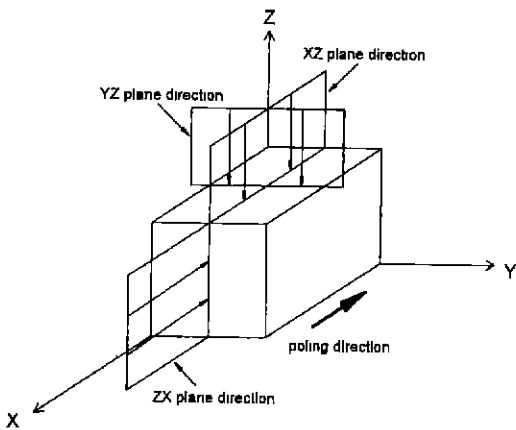


Fig. 1. Bending directions of the PZT specimen.

후 Fig. 1에 나타낸 바와같이 x, y, z 직각 좌표계에서 2가지 분극처리 방향을 각각 x 방향으로 할 때 1)xz면 방향(xz plane direction), 2)yz면방향(yz plane direction) 및 3)zx면방향(zx plane direction)으로 만능 재료 시험기(H10K-C, Housefield Test Equipment, UK)를 이용하여 3점 꺾임강도를 측정하였으며 cross head speed 0.5 mm/min, span거리 10 mm의 조건으로 상온에서 파괴하중을 구한 후에 3점 꺾임강도를 계산하고 식 (1)에 따라 3점 꺾임강도를 계산하였다.

$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} \quad (1)$$

여기서, σ 는 3점 꺾임 강도, P는 파괴 하중, l은 span 거리, b는 시편의 너비, d는 시편의 두께이다.

2.3. 균열길이 및 균열성장 측정

4×3×15 mm의 크기로 시편을 절단하고 mounting 한 후 Billiard cloth에 1 μm-Diamond 슬러리를 도포하여 경면으로 가공하였다. poling 강도에 따르는 압자 압입에 의한 균열의 길이를 측정하기 위해서는 시편들을 0.5 kV/mm의 간격으로 각각 poling한 후 Vickers indenter를 사용하여 4.9 N의 하중으로 압입 하였다.

또한 압자압입한 다음 poling 강도를 점점 증가함에 따르는 균열의 성장을 측정하기 위해서는 Vickers indenter를 사용하여 4×15 mm 면의 중앙과 전극 근처에 4.9 N의 하중으로 압입한 후 poling 장치를 사용하여 0~3 kV/mm의 범위에서 0.2 kV/mm 씩 직류전압을 높여가면서 poling하였다. 각 단계별로 20분이 경과한 후 광학 현미경으로 균열의 성장과정을 관찰하였으며 과도한 poling 강도로 poling할 때 파괴된 시편의 파단면을 SEM(Scanning electron Microscope, Hitachi S-2700,

Japan)을 이용하여 관찰하였다. 또한 꺾임강도를 측정 한 시편 파단면의 인장 부분을 SEM으로 관찰하였다.

2.4. 분극 반전 정도 분석

0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 kV/mm의 강도로 poling한 시편과 poling하지 않은 시편에 대하여 꺾임강도를 측정 한 후 시편의 파단면과 정적인 직류 전계 인가에 의해 파괴된 시편의 파단면을 각각 XRD(X-Ray Diffractometer)로 분석하고 회절강도비(I200/I002)를 구 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 꺾임 강도 측정

위의 실험방법에 따라 각 시편에 대한 꺾임강도를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분극처리강도를 P(kV/mm) 라고 할 때, 각 방향에 대한 3점꺾임강도 (MPa), 즉 분극처리방향인 x방향에 대하여 1)xz면방향(xz plane direction)의 강도 S_{xz} , 2)yz면방향(yz plane direction)의 강도 S_{yz} , 및 3)zx면방향(zx plane direction)의 강도 S_{zx} 를 구하고 이를 최소자승법에 의해서 수식으로 표현하면 각각 아래의 식 (2), (3), 및 (4)와 같이 거의 직선의 관계를 나타내었다.

$$S_{xz} = -9.2P + 109 \quad (2)$$

$$S_{yz} = -30.8P + 105 \quad (3)$$

$$S_{zx} = -19.2P + 108 \quad (4)$$

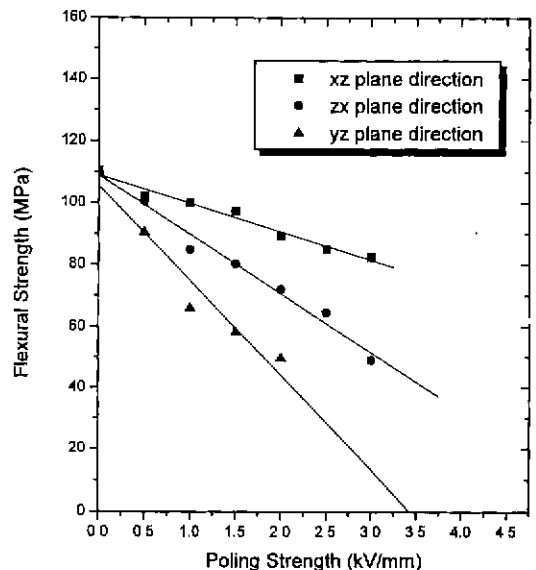


Fig. 2. Flexural strength as a function of poling strength.

먼저 poling 강도의 증가에 따르는 강도저하는 분극처리에 의해 내부응력이 증가하여 시편내의 결함에 전기장에 의한 응력 집중이 발생하여 입계를 약화시켜 시편의 기계적 강도에 잠재적인 열화를 야기하는 것으로 생각된다. 그리고 이러한 기계적 열화 현상은 poling 강도가 증가할수록 증가할 것으로 생각된다.

또한 하중 방향에 따른 강도값의 차이는 파괴가 일어날 때 파괴 에너지가 균열 면에 인접한 분역들이 재배열되면서 흡수되는 정도의 차이에 기인한다. 지금까지 보고된 바에 따르면 전계가 인가된 경우 분극 방향으로 결정이 연장되어 비틀림이 발생하여 내부 응력이 증가되며 전계가 제거된 경우 일부의 분역들은 poling 방향으로 배열하지만 나머지 분역들은 내부 응력을 낮추기 위해 poling 방향과 다른 방향으로 배열하게 되어 압전성을 띄게 된다.^{1,2)} 그러므로 분역 재배열에 의한 에너지 흡수는 분극 처리 방향에 평행한 분역들과 그렇지 않은 분역들의 재배열로 나누어 생각할 수 있다.

첫 번째로, poling 방향에 평행하게 배열된 분역들은 다음과 같이 배열한다.

1) xz면방향(xz plane direction)의 경우, 분역축과 균열면은 평행하지만 분역축이 균열 진행방향에 수직하게 배열하고 있으므로 응력이 작용하여 균열이 진행하게 되면 분역이 수직으로 90도로 방향을 바꾸어서 재배열함으로써 균열 진행의 에너지를 흡수하여 균열의 성장을 억제하게 된다.

2) yz면방향(yz plane direction)으로 꺾임강도를 측정할 경우에는 분역축과 균열 면이 수직으로 만나게 되어 균열이 진행하게 되어도 분역은 이미 균열면과 수직으로 만나고 있어서 더 이상 새로운 분역의 재배열은 일어나지 않으므로 에너지의 흡수는 없다. 따라서 균열의 성장은 억제되지 않게 된다.

3) zx면방향(zx plane direction)으로 꺾임강도를 측정할 경우에는 분역축과 균열면 및 분역축과 균열 진행 방향이 평행하게 배열되어 있으므로 위의 1)과 2)의 중간에 해당한다. 따라서 분역의 재배열이 어느 정도 일어나서 약간의 에너지 흡수가 예상되므로 꺾임강도는 위의 2경우의 중간 정도일 것으로 생각된다.

실제로 측정된 꺾임강도의 값을 Fig. 2에 나타내었으며 예상과 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 poling 강도가 증가할수록 세 방향에 대한 꺾임강도가 모두 저하되는 경향을 보이고 있다.

한편, poling 과정에서 발생하는 내부응력(internal stress)에 의해서 입계를 따라서 미세균열이 발생하는 입계균열의 크기 $d_c(\mu\text{m})$ 는 식 (5)에 의한다고 보고된 바 있다.⁷⁾

$$d_c = k \frac{\gamma}{E^2} \quad (5)$$

여기서 k 는 상수(numerical constant), γ 는 입계파괴 에너지(intercrystalline fracture energy), E 는 양율(Young's modulus)이다. 또한, PZT 세라믹스의 a축에 대한 c축의 비 $c/a=1.02$ 로서 비교적 낮은 값인 정방정 PZT세라믹스의 경우 입계입자의 크기는 약 $10 \mu\text{m}$ 으로 알려져 있다.⁸⁾ 본 연구에서 사용된 시편에 대해서는 $c/a=1.02$ 이며 평균 결정입자의 크기는 약 $3 \mu\text{m}$ 정도로서 입계값인 $10 \mu\text{m}$ 보다 훨씬 작기 때문에 poling에 의해서 미세균열은 발생되지 않는다고 볼 수 있다. 실제로 Fig. 6의 SEM 사진에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서는 PZT 시편에 대하여 poling한 후에 미세구조를 관찰한 경우 미세균열이 관찰되지 않았다. 그러므로 입자의 크기가 입계입자크기 보다 큰 경우($d > d_c$)에는 이러한 강도저하는 분극처리에 의해 내부응력이 증가하여 시편내의 결함에 전기장에 의한 응력 집중이 발생하여 시편에 기계적 손상발생에 직접적으로 영향을 주지만, 입자의 크기가 입계입자의 크기보다 작은 경우($d < d_c$)에는 poling에 의한 내부응력의 증가가 다만 입계의 약화를 야기시키면서 시편의 파괴에 직접적인 영향을 미치지 못하고 내부에 잠재하고 있다가 꺾임강도측정과 같은 외적인 응력을 가하면 파괴를 일으키면서 방향에 따르는 분역의 switching에 의하여 에너지 흡수가 일어나고 이 때 방향에 따르는 에너지 흡수의 정도에 차이가 나타나는 것으로 생각된다.

3.2. 균열 길이 측정

poling한 시편의 $4 \times 15 \text{ mm}$ 면에 대하여 4.9 N의 하중으로 압자압입을 하고 이때 생성되는 균열의 크기를 poling 강도에 따라 관찰한 것을 Fig. 3에 나타내었다. poling 방향에 평행한 방향으로 poling 강도가 1.0 kV/mm 까지는 균열의 길이가 감소하였으나 1.5 kV/mm 이상에서는 거의 변화가 없었다. poling 방향에 대하여 수직인 방향으로 poling 강도가 2.0 kV/mm 까지는 균열의 길이가 급격히 증가하지만 2.0 kV/mm 이상에서는 완만하게 증가하였다. 그리고 poling 강도가 증가할수록 균열길이의 이방성의 정도가 더욱 증가하였다. 이러한 이방성은 Metha⁹⁾ 등에 의해 보고된 바와 같이 균열선단 영역에 존재하는 분역은 균열면에 수직하게 배열되지만 균열면과 수직하게 배열되어 있는 분역은 재배열이 발생하지 않는다는 사실과 잘 일치되고 있다. 그러므로 poling하지 않은 시편의 경우, 분역은 임의의 방향으로 배열되어 있으며 압자가 압입되어 균열이 발생하게 되면 균열 선단에서는 균열에 평행한 분역들

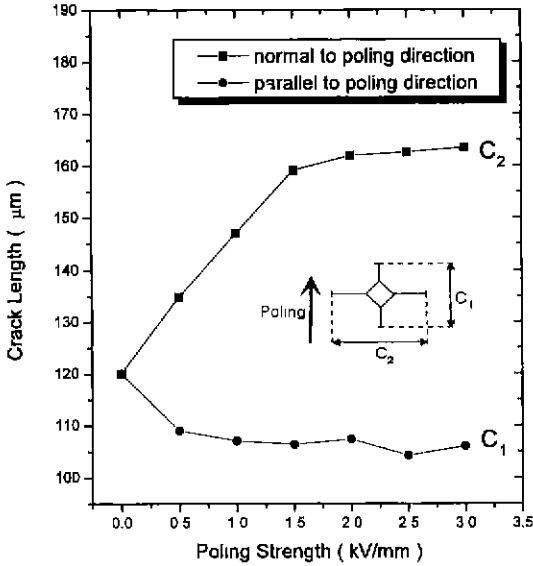


Fig. 3. Crack length as a function of poling strength when the PZT specimen was indented after poled with various electric field strength.

이 균열면에 수직하게 switching하면서 재배열되어 파괴에너지를 흡수하게 된다. 그러므로 흡수된 에너지에 해당되는 만큼 균열성장이 억제되는 것이다.

poling하지 않은 시편의 경우와 같이 분역이 임의의 방향으로 배열되어 있을 경우에 대해서는 어느 방향에 대해서도 분역이 배열되어질 확률은 같으므로 균열 길이는 등방성을 나타내게 된다. poling한 시편의 경우에는 전계 인가에 의해 분역이 poling 방향으로 재배열하게 되므로 분역들은 poling 방향에 대하여 평행한 배열하게 된다.

그러므로 시편에 압자를 압입하면 분극처리방향에 대하여 평행방향에 대해서는 균열선단에 있는 평행한 방향으로 배열된 분역들은 균열에 수직하게 재배열되면서 파괴에너지를 흡수하여 균열의 성장이 억제된다. 따라서 Fig. 3에서 poling 방향에 대한 수직방향으로는 poling 강도의 증가와 함께 균열의 길이가 증가하고 있으나 수평방향으로는 poling 강도의 증가와 더불어 균열의 길이가 계속적으로 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이것은 poling 강도가 증가할수록 분역배열 정도가 증가하여 poling 방향에 대한 수평방향으로는 분역이 90° 방향으로 재배열하면서 균열의 성장을 억제하는 정도가 poling 강도의 증가와 함께 증가하고, 상대적으로 수직방향으로는 poling 강도가 증가함으로써 분역배열 정도가 증가하여 균열과 수직으로 만나는 분역의 수가 증가하여 (즉, 90° 방향으로 switching하는 분역의 수가 감소하여) 균열의 길이가 증가하게 된다.

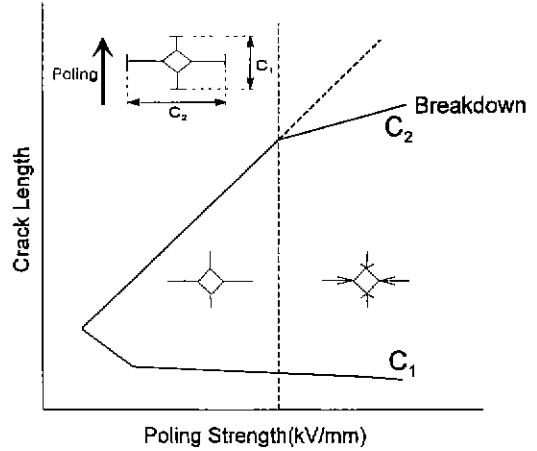


Fig. 4. Schematic diagram showing the relationship between crack length and poling strength.

또한 Fig. 3에서 poling 방향에 대한 수평방향으로의 균열의 길이는 분극처리 강도 1.0 kV/mm 까지는 급격히 감소하였으나 1.5 kV/mm 이상에서는 거의 변화가 없었다. 그리고 수직방향으로의 균열의 길이는 poling 강도 1.5 kV/mm 까지는 거의 직선적으로 균열의 크기가 증가하지만 1.5 kV/mm 이상에서는 균열의 성장이 둔화된 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 poling 강도가 증가함에 따라 내부응력이 증가하게 되고 시편의 결함들에 응력집중을 일으켜서 압자압입을 할 때 압흔의 4 모서리에서는 주된 균열 외에 여러개의 작은 균열들이 가지를 만들면서 성장하여 poling 강도가 증가함에 따라 4 방향의 주된 균열의 길이는 poling 강도와 거의 선형적인 관련성에서 다소 편차를 나타내게 되는 것으로 생각된다.

3.3. 압자압입에 의해 생성된 균열에 대한 poling 강도의 증가에 따르는 균열성장

분극 처리하지 않은 시편에 4.9 N의 하중으로 압자를 압입한 후 0.2 kV/mm 단위로 전압을 증가시키면 Fig. 5와 같이 poling 강도에 따라 poling 방향에 대하여 평행방향과 수직방향에 대한 균열성장이 선형적인 관계를 나타내어 최소자승법(least square method)에 의하여 아래와 같은 식 (6) 및 (7)로 나타낼 수 있었으며 모두 직선적인 관계를 보였다.

$$C_n = 59.2P + 124 \quad (6)$$

$$C_p = 26.2P + 123 \quad (7)$$

여기서 C_n 과 C_p 는 각각 poling 방향에 대하여 수직 및

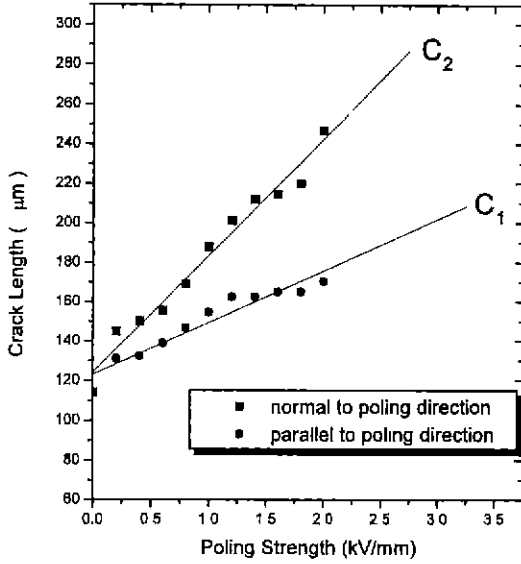


Fig. 5. Crack growth as a function of poling strength when the poling voltage was increased after indentation with 4.9 N.

평행방향으로 성장한 균열의 길이(µm)를 나타내며 P는 poling 강도(kV/mm)를 나타낸다.

poling 강도를 점점 증가시켜서 2.2 kV/mm 까지 인가하였을 때 마침내 시편은 파괴되었으며 파괴면의 인장 부분의 미세구조 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 교류 전압에 의해 피로시험을 행한 시편은 주로 입내파괴 경향을 보여주는 사실과는⁹⁾ 반대로 직류전압의 단계적 인가에 의해 파괴가 일어난 경우는 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 거의 입계파괴 경향을 보여주고 있다.

poling 강도가 증가할수록 양 방향 모두 균열이 성장

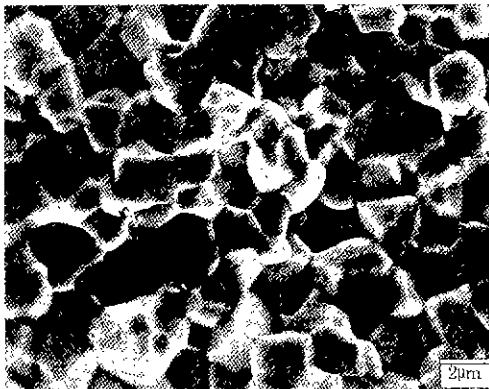


Fig. 6. Scanning electron microphotograph of fracture surface of the PZT specimen which was fractured at 2.2 kV/mm during poling with increasing poling strength after indentation with 4.9 N.

하는 원인은 다음과 같이 설명할 수 있다. 분극처리 강도가 낮은 경우에 있어서의 초기 균열성장은 압입에 의해 생긴 잔류응력과 poling 전압에 의해 생긴 내부응력의 증가에 의해 발생된다. 잔류응력 하에서 균열면은 열린 상태로 존재하므로 전기장은 균열 선단부분 즉, 잔류응력장에 응력을 집중시켜 전체 응력이 증가되며 균열이 성장할수록 poling 전압에 의한 응력이 균열성장의 주요 인자가 된다.

poling 전압이 높은 경우에는 균열의 길이가 상당히 성장했으므로 잔류응력에 의한 균열성장은 사라지게 되며 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 균열의 중간부분에 접촉하는 부분이 생긴다.⁹⁾ 그러므로 균열면이 열린 부분은 전기장을 방해하게 되어 균열 선단과 접촉면에 있어서 전기장의 밀도가 높아지게 되고 따라서 이 부분이 인장 상태에 놓여지게 되어 균열이 성장하게 된다.

Fig. 5를 보면 poling 방향과 평행방향의 균열성장이 수직방향의 균열성장에 비하여 비교적 낮게 나타나고 있다. 이러한 균열성장 길이의 차이는 균열이 성장하는 영역 내의 분역들은 초기에는 다소 임의의 방향으로 배열하고 있으므로 분역 재배열에 의한 에너지 흡수량은 작지만 전기장의 세기가 커질수록 수평방향으로 많이 배열하게 되고 균열이 발생하면 분역이 균열면에 수직하게 재배열되면서 많은 양의 파괴 에너지를 흡수하므로 평행방향으로의 균열 성장이 초기에 비하여 더욱 많이 억제된다.

poling 방향에 대하여 수직방향으로는 초기에 분역이 임의의 방향으로 다소 배열되어 있으므로 분역 재배열

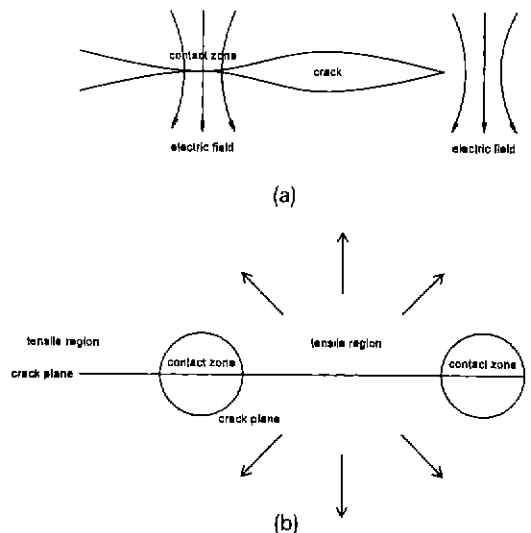


Fig. 7. Schematic diagram of the crack growth of the PZT ceramics in an electric field during poling.⁹⁾

에 의한 에너지 흡수가 어느 정도(통계적으로 1/2의 확률) 일어나므로 균열 성장이 억제된다. 그러나 전기장이 커질수록 분역들이 균열면에 수직하게 배열되어 분역 재배열이 일어나지 않으므로 균열이 많이 성장하게 된다. 그러므로 가해 준 전기장의 세기가 증가할수록 평행 방향과 수직방향의 균열성장 길이의 차이는 점점 더 커지게 되는 것이다.

3.4. 파괴양상 관찰

Fig. 8은 꺾임강도를 측정한 후 파단면의 인장 부분을 SEM으로 관찰한 것이다. poling하지 않은 경우에는 약 50% 입내 파괴의 경향을 보이지만 poling 전압이 증가할수록 입계 파괴 비율이 증가하여 3 kV/mm의 강도로 poling 전압을 인가했을 경우에는 거의 완전한 입계 파괴 경향을 보여주고 있다. 이것은 입자압입에 의하여 생성된 균열이 poling 강도의 증가와 함께 성장하다가 마침내 파괴에 이르게 되고 이때 그 파단면에 대한 미세구조를 보여주는 Fig. 6에서도 꼭 같은 경향을 보여주고 있다.

이러한 파괴경향의 전이현상은 다음과 같이 설명할 수

있다. 즉, poling하지 않은 경우에 PZT세라믹스는 소결 후 냉각 과정에서 큐리온도(Curie temperature)에서 입방정에서 정방정으로 상전이할 때 발생하는 내부응력과 정방정의 이방성에 의해서 발생하는 열팽창 차이로 인한 내부응력에 의해서 입계와 입내에 대한 파괴에너지의 차이가 감소되며, 분역은 상전이시에 발생하는 내부응력을 이완시키기 위하여 임의의 모든 방향으로 배열하며 결정립에 비하여 훨씬 작게 된다. 균열이 입자를 만날 때 입계 근처에 존재하는 작은 분역들이 재배열되면서 균열성장 에너지를 흡수하므로 입계 파괴가 일어나기 위해서는 보다 큰 파괴에너지가 요구된다. 그러므로 결정립의 입경이 크면 균열경로 차가 커지게 되어 많은 에너지가 필요하므로 보다 많은 입내파괴가 일어나기 쉽다. 그러나 결정립의 크기가 작으면 입계와 입내파괴가 혼재하거나 오히려 입계파괴의 비율이 더 높을 수도 있다.

poling한 시편의 경우에는 분극처리 과정에서 발생한 내부응력¹⁰⁾이 존재하므로 입계와 입내의 파괴 에너지 차이가 역시 감소한다. 그러나 입자가 미세하므로 분역이 성장하여 입자보다 훨씬 커지게 되어 한 개 이상의 여러 개의 입자들이 모여서 하나의 분역을 형성하게 된다. 따라서 균열이 성장하여 결정립과 만나게 되면 입계에서 분역이 재배열하기 위해서는 분역이 분열을 일으켜 작은 분역을 형성해야 하지만 이러한 기구를 통한 분역의 재배열은 큰 에너지를 요구하므로 거의 일어날 수 없다. 이와같이 입계에서 분역의 재배열이 일어나기 어렵게 되어 이로 인한 균열 전파 에너지의 흡수를 기대할 수 없다. 따라서 분극처리하지 않은 시편과 비교하여 입계가 약화되므로 균열경로 차에 따른 에너지 차를 극복할 수 있게 되어 입계 파괴를 일으키게 되는 것으로 생각된다.

3.5. 분극반전 정도 분석

0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 kV/mm 강도로 poling한 시편(PS : poled specimen)의 poling 면과 poling하지 않은 시편(US : unpoled specimen)에 대하여 꺾임강도를 측정된 시편의 파단면, 그리고점차적으로 0.2 kV/mm 씩 증가시키면서 poling한 시편(CG : gradually crack grown specimen)의 poling 면에 대하여 각각 XRD(X-ray diffractometer)로 분석한 후 회절 강도의 변화를 회절 강도비(I_{200}/I_{002})를 이용하여 비교하였으며 이것을 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9는 2θ가 44도 부근에서 나타나는 (200)면과 (002)면에 대한 X선 회절강도의 비를 나타낸 것이다. 먼저 각 단계별로 poling한 시편(PS: poled specimen)의 경우에는 X선 회절강도(I_{200}/I_{002})의 비는 poling 강도가 증가함에 따라 1.0 kV/mm 까지는 급격히 감소하였으며, 1.5 kV/mm 이상에서는 완만하게 감소하고 있다.

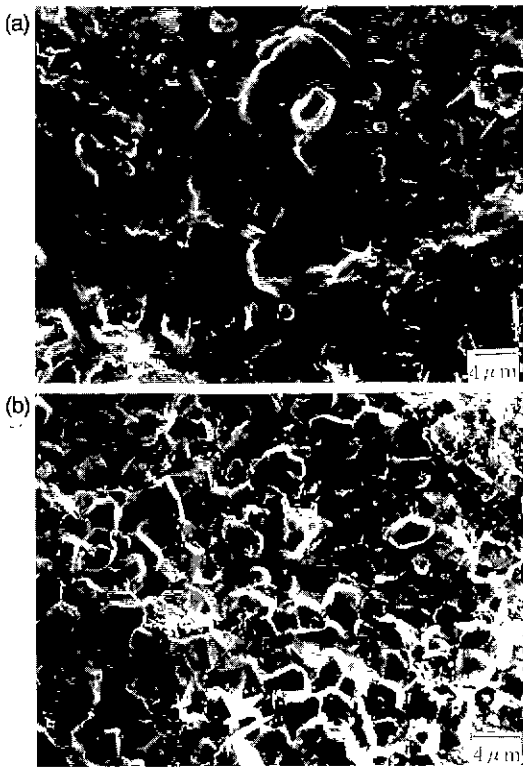


Fig. 8. Scanning electron microphotographs of the fracture surfaces of the PZT specimens (a) unpoled and (b) poled with 3.0 kV/mm, after measuring 3 point bending strength

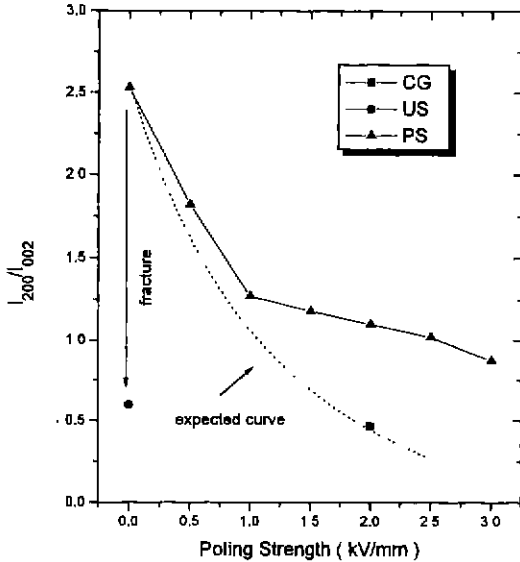


Fig. 9. XRD intensity ratio as a function of poling strength. US: fracture surface of the unpoled specimen, PS: poled specimen, and CG: the specimen poled with the electric field which was increased by 0.2 kV/mm up to 2 kV/mm.

그러나 3.5 kV/mm로 승압하는 도중에 시편이 파괴되었다. X선 회절강도비의 감소는 (200)면의 강도의 감소와 (002)면의 강도의 증가를 의미하므로 표면에서 분역들이 배열하고 있는 정도를 간접적으로 확인할 수 있다. 즉 1.0 kV/mm까지는 분역이 급격히 배열하며 1.5 kV/mm 이상에서는 완만한 속도로 배열하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 1.0 kV/mm까지는 전기장에 의해서 가해진 에너지가 주로 분역의 배열에 사용되었지만 1.5 kV/mm 이상에서는 내부결함에 전기장이 집중되어 균열의 성장과 같은 시편의 기계적인 약화 또는 파괴에 사용된 것으로 생각된다.

poling하지 않은 시편(US: unpoled specimen)에 대하여 3점 꺾임강도를 측정 한 후에 파괴된 시편의 파단면에 대한 X선 회절강도비가 약 0.6의 값을 보여주고 있다. 이것으로부터 균열면에 분역들이 수직하게 배열하고 있음을 알 수 있다. 이것은 3.0 kV/mm로 poling한 시편에 대한 값인 0.8 보다 낮은 값이므로 꺾임강도 측정에 의한 기계적인 파괴에 의한 분역의 배열이 전기장을 걸어주는 경우에 비해서 더 잘 일어난다는 것을 알 수 있다. 단지 이러한 현상은 X선의 침투가 가능한 영역, 즉 균열에 인접한 영역에 대하여 고려될 수 있다.

점차적으로 0.2 kV/mm 씩 증가시키면서 승압한 시편(CG: gradually crack grown specimen)에 대한 X선 회절강도비는 약 0.4를 보여주고 있다. 이것은 동일한

poling 강도 2.0 kV/mm에서 비교해 볼 때 poling한 시편의 경우인 1.1의 약 1/3에 해당하는 값이다. 이 값은 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 poling 강도의 증가와 더불어 점선을 따라서 감소한 것으로 추정된다. 따라서 한번에 큰 전압을 걸어서 poling하는 것에 비하여 점차적으로 일정한 시간을 유지하면서 승압하여가며 poling하는 것이 시편의 내부응력을 줄이면서 분역을 보다 균일하게 배열시킬 수 있음을 보여주고 있다. poling 효과는 10분 이상을 인가하여도 더 이상 poling효과는 없는 것으로 보고되고 있다.¹¹⁾ 따라서 시편의 기계적 물성을 효과적으로 향상시키고 보다 높은 poling 효과를 얻기 위해서는 poling 전압을 여러 단계로 나누어서 각 단계에서 10분 정도의 시간을 유지하면서 승압하는 것이 효과적인 것을 알 수 있다.

4. 결 론

(Pb_{0.94}Sr_{0.06})(Zr_{0.46}Ti_{0.54})O₃+Nb(trace)의 조성을 갖는 PZT 세라믹스의 시편에 대하여 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0 kV/mm의 poling 강도를 인가하여 poling한 다음, 3점 꺾임강도, 균열성장, 분역의 배열정도, 파단면의 관찰 등을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극처리한 PZT 시편에 대한 꺾임강도는 xz면방향(xz plane direction), zx면방향(zx plane direction), yz면방향(yz plane direction)의 순으로 강도가 감소하는 경향을 보였으며, poling 강도가 커질수록 방향에 따른 강도 차가 점점 커지는 경향을 보여주었다.

2. 3점 꺾임 강도 실험시 파괴된 시편의 파단면의 미세구조 사진으로 관찰한 결과, poling하지 않은 시편은 약 50%의 입내파괴 경향을 나타내지만 poling 전압이 증가할수록 입계파괴 비율이 증가하여 3 kV/mm의 poling 전압을 인가했을 경우에는 거의 완전한 입계파괴 경향을 나타내었다.

3. poling한 시편에 대하여 Vickers indenter로 압입할 때 생성되는 균열의 길이를 측정하였을 때, poling 강도가 증가할수록 poling 방향에 수직인 방향으로의 균열 길이는 증가하는 반면, 평행한 방향으로의 균열 길이는 감소하였다. 그러나 미리 압자압입을 한 다음 전압을 점점 증가시켜 poling하면서 균열의 길이를 측정하였을 경우에는 균열의 길이가 양쪽 방향으로 모두 증가하였다.

4. X선 회절 강도비를 이용하여 poling 강도 증가에 따른 분역의 재배열 정도를 확인하였으며 한 번에 큰 전계를 인가하여 poling하는 경우보다 낮은 전계로부터 조금씩 점점 증가시켜가면서 10분 간씩 시간을 유지하면서 poling하는 경우가 분역이 보다 고르게 배열하는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Yuhuan Xu, "Ferroelectric Materials and Their Application," pp.1-159. Elsevier Science Publishing Company, Inc., 1991.
2. Takuro Ikeda, "Fundamentals of Piezoelectricity," pp. 1-51, Oxford University Press, 1990.
3. Kiyoshi Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bulletin*, **63**(9) 1150-57 (1983).
4. G. G. Pisarenko, V. M. Chushko, S. P. Kovalev, "Anisotropy of Fracture Toughness of Piezoelectric Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(5) 259-265 (1985).
5. Karun Metha, Anil V. Virkar, "Fracture Mechanisms in Ferroelectric -Ferroelastic Lead Zirconate Titanate (Zr:Ti=0.64:0.46) Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3) 567-74 (1990).
6. Private communication with the powder supplier, Murata Co., Japan.
7. Karel Nejezchleb, Frantisek Kroupa, Miroslav Boudys, Jiri zelenka, "Poling Process, Microcracks and Mechanical Quality of PZT Ceramics," *Ferroelectrics*, (81) 339-342 (1988).
8. R. F. Cook, S. W. Freiman, B. R. Lawn, R. C. Pohanka, "Fracture of Piezoelectric Ceramics," *Ferroelectrics*, (50) 267-272 (1983)
9. Hengchu Cao, Anthony G. Evans, "Electric field induced fatigue crack growth in piezoelectrics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7) 1783-86 (1994).
10. Sang-Beom Kim, Doh-Yeon Kim, Jeong-Joo Kim, Sang-Hee Cho, "Effect of Grain Size on the Fracture Mode of Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1) 161-63 (1990).
11. 김병익, "PZT계 압전세라믹스의 분극특성에 관한 연구," 제8회 요업기술원발표논문집, pp25-36 (1996).