

강유전 요입체에서의 잔류응력 영향

정훈택, 김호기*

동신대학교 무기재료공학과, 전남 나주시, 520-714

*한국과학기술원 무기재료공학과, 충남 대전시, 305-606

Residual Stress Effect in Ferroelectric Ceramics

Hun-Taeg Chung and Ho-Gi Kim*

Department of Ceramics Engineering, Dongshin University

252 Daeho, Naju, Chonnam 520-714, Korea

*Department of Ceramics Science and Engineering,

KAIST, Daejeon, 305-606, Korea

요 약

강유전 요입체내에 존재하는 잔류응력에 대한 모델이 제시되었다. 모델로부터 다음과 같은 두 가지 사실을 알 수 있었다. 첫째 잔류응력은 입계와 분역경계에 존재하며, 입계에 존재하는 응력이 분역경계에 존재하는 응력보다 컸다. 둘째는 입자내에 분역이 존재할 때, 잔류응력은 입자크기가 증가함에 따라 감소했다. 위와 같은 사실은 $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ 요입체에서 분극에 의해 유발된 미세균열과 입자크기에 따른 승온과 냉각시 유전율차이로부터 증명되었다.

ABSTRACT

A model for a microstructural residual stress in a ferroelectric material is proposed. Based on this model, two facts are estimated. One of them is that the residual stress on a grain boundary is larger than that on a domain boundary. Another one is that the microstructural residual stress decrease with increasing grain size. These facts are confirmed by the microcrack morphology and the dependence of dielectric constant hysteresis between heating and cooling on grain size in $Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O_3$ ceramics.

1. 서론

외부에서 응력이 가해지지 않은 때에도 고체 내에 응력이 존재하는 경우가 있으며 이를 잔류응력이라 한다. 이러한 잔류응력은 단일상 재료의 경우 상전이나 열팽창계수의 이방성에 의해 야기되며, 항상 인장응력과 압축응력이 함께 존재한다. 이 잔류응력은 미세균열, 강도 저하 및 유전상수 변화에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[1-3].

잔류응력은 입자의 모양변화가 입계에 의해 방해되어 존재하게 되며, 따라서 잔류응력은 입자크기와 관계를 갖을것이라는 것을 예측할 수 있다. 알루미늄의 경우 열팽창계수의 이방성에 의해 잔류응력이 야기되며 이때 입자크기와 잔류응력과의 관계가 보고되고 있다[1]. 하지만 상유전상에서 강유전상으로의 상전이에 의한 부피변화가 잔류응력을 야기시키며 이때 분역에 의한 twinning에 의해 일부 응력이 감소되는 강유전 요업체의 경우 입자크기와 잔류응력관계는 좀더 복잡할 수 밖에 없다. 몇몇 연구자들이 강유전 요업체내의 잔류응력에 대한 단편적 보고를 하고 있으나 아직 체계적 연구는 전무한 상태이며, 보고된 결과도 서로 일치되고 있지 않다[2-4].

따라서 본 연구에서는 강유전체 요업에서의 잔류응력에 대한 모델링을 제시하고, 이에 근거하여 입자크기와 잔류응력의 관계를 살펴보고자 한다. 모델링의 타당성은 미세균열의 형상과 승온과 냉각시 유전율 hysteresis의 입자크기 의존성에 의해 살펴보았다.

2. 잔류응력 모델

2.1. 강유전체 요업에서의 잔류응력

강유전체 요업체에서 잔류응력은 입계 (grain boundary)와 분역 경계(domain boundary)에 존재하게 된다. Fig. 1에 입계와 분역 경계에서의 잔류 응력 차이를 나타냈다. Arlt등에

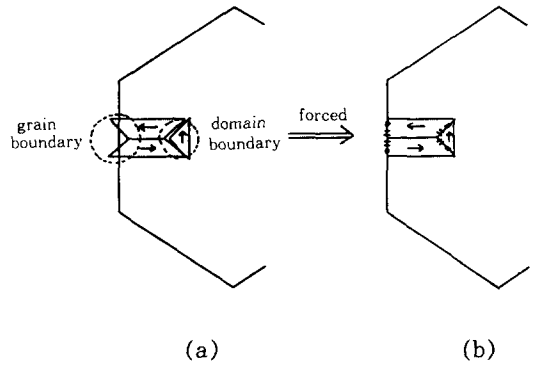


Fig 1. Simple two-dimensional mismatches (A) grain boundary and (B) domain boundary : (a) free state, (b) dashed and squared zones show the origin of tensile and compressive strains in the clamped state

따르면 90° 분역경계 영역에서 단위 길이당의 잔류탄성에너지는 다음과 같이 보고되고 있다.

$$\frac{W_d}{h} = \frac{C_{11}S_d^2d^2}{64\pi} \dots\dots\dots(1)$$

(여기서 C_{11} =average longitudinal elastic constant
 S_d =spontaneous strain at domain boundary
 d =domain thickness)

입계에서의 잔류 탄성 에너지를 계산하려면 입계에서의 변형정도를 알아야 한다. 이는 Fig. 2에 의해 다음과 같음을 알 수 있다.

$$S_g = \frac{\alpha}{\pi} \dots\dots\dots(2)$$

(여기서 S_g =spontaneous strain at grain boundary
 α =missing angle in radian : $(1/2 - a/4c)$,
 a and c are lattice parameters in tetragonal)

Fig. 2로부터 입계에서의 반지름 r인 원을 따

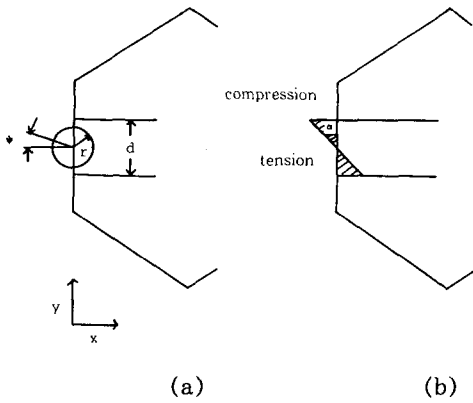


Fig 2. Grain boundary residual stress due to one domain mismatch : (a) the grain boundary is forced to be smoothed, (b) the same grain boundary with a unclamped 90° domain.

라 생기는 strain field는 다음과 같음을 알 수 있다.

$$S_{\psi\psi} = A \sin\psi \dots\dots\dots(3)$$

이때의 amplitude A는 다음과 같이 결정된다.

$$A = \frac{S_g}{2\pi} \dots\dots\dots(4)$$

원을 따라 생기는 local elastic energy density는 다음과 같다.

$$W_g = \frac{1}{2} C_{11} S_{\psi\psi}^2 \dots\dots\dots(5)$$

이때의 total elastic energy density는 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\frac{W_g}{h} = \int_0^{\frac{d}{2}} \int_0^{2\pi} \frac{C_{11} S_g^2 r}{8\pi^2} \sin^2\psi d\psi dr = \frac{C_{11} S_g^2 d^2}{64\pi} \dots\dots\dots(6)$$

Eqs.(1)과 (6)으로 부터, 입계 과 분역 경계에서의 탄성에너지 비는 다음과 같다.

$$\frac{W_g}{W_d} = \frac{S_g^2}{S_d^2} \dots\dots\dots(7)$$

c/a가 1.03일 때 W_g/W_d는 약 74이다. 따라서 잔류 탄성 에너지는 입계에서 매우 큼을 알 수 있다.

2.2. 잔류응력에 미치는 입자크기 영향

Fig. 3과 같이 분역 크기가 d이고 입자 크기가 a인 정육면체를 가정하자. 이때 바닥의 한 층을 고려하면, 다음과 같은 총 잔류 탄성 에너지(total residual elastic energy)가 존재함을 알 수 있다.

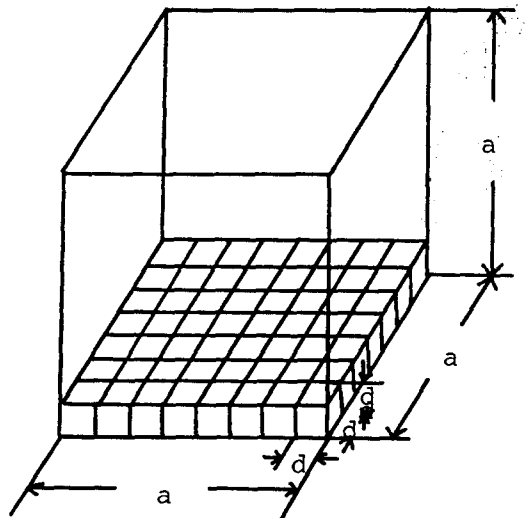


Fig 3. A model for cubic grain and domain with sizes a and d, respectively.

Total energy = domain wall energy per unit area x domain wall area + grain boundary energy per unit area x grain boun-

domain area + elastic energy per domain wall x number of domain walls + elastic energy per grain boundary x number of grain boundaries.

단위 면적당 분역과 입계 면적을 σ 와 γ 라 하고 하나의 분역층에서 분역과 입계 면적을 Fig. 3으로 부터 구하면 각각 $2da(a/d-1)$ 과 a^2 이 된다. Eqs. (1)과 (6)으로 부터 분역과 입계 사이의 탄성에너지도 $C_{11}S_d^2d^3/(64\pi)$ 와 $C_{11}S_g^2d^3/(64\pi)$ 임을 알 수 있고, 분역과 입계의 수는 $2a(a/d-1)$ 과 1임을 알 수 있다. 따라서 하나의 분역 층에서의 총잔류 탄성에너지는 다음과 같다.

$$E_i = 2\sigma da(a/d-1) + \gamma a^2 + d \frac{C_{11}S_d^2d^2}{64\pi} 2a(a/d-1) / d + d \frac{C_{11}S_g^2d^2}{64\pi} (a/d)^2 \dots\dots\dots (8)$$

따라서 정방정 입자의 잔류 총 탄성에너지는 다음과 같다.

$$E_t = 2\sigma \frac{a^3}{d} + 6a^2\gamma + \frac{C_{11}S_d^2}{32\pi} a^3 + \frac{3dC_{11}S_g^2}{32\pi} a^2 \dots\dots(9)$$

$a/d-1 \approx a/d$ 이므로 단위부피당 잔류에너지는 다음과 같다.

$$E_{UV} = \frac{2\sigma}{d} + \frac{6\gamma}{a} + \frac{C_{11}S_d^2}{32\pi} + \frac{3C_{11}S_g^2d}{32\pi a} \dots\dots(10)$$

위의 각 항중 마지막 두 항만이 잔류 탄성응력이며 이로부터 잔류 탄성 에너지는 입자크기와 반비례함을 알 수 있다.

3. 실험

Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ 조성의 PZT를 Oxide법을 이용하여 제조하였다. 99%이상의 순도를 갖는

PbO(Aldrich Co), ZrO₂(TAM)를 사용하였으며, PbO의 휘발을 고려하여 1wt%의 PbO를 과량으로 첨가하였다. 혼합된 시료를 850°C에서 3시간 하소하였으며, 소결은 tube furnace를 이용하여 산소분위기에서 소결하였고, 소결온도와 시간을 변화시켜 입자크기를 조절하였다. 분극처리는 3KV/mm로 행하였으며, 이때 생긴 미세균열을 SEM으로 관찰하였다. 유전상수는 Impedance Analyzer를 이용하여 측정하였으며 승온과 냉각 속도는 5°C/mm로 조절 하였다.

4. 결과 및 고찰

Fig. 4는 3KV/mm로 분극처리한 PZT요업체에 존재하는 미세균열을 나타낸다. 미세균열의 입계쪽에서의 폭이 넓은 것으로 보아 균열이 시작되는 곳이 입계임을 알 수 있다. 이는 모델에서 제시한 바와 같이 입계에서의 응력이 분역 경계에서보다 크며, 분극에 의한 응력이 더하여질때 가장 취약한 부분에서 균열이 시작되기 때문인 것으로 생각된다. 입계에는 인장

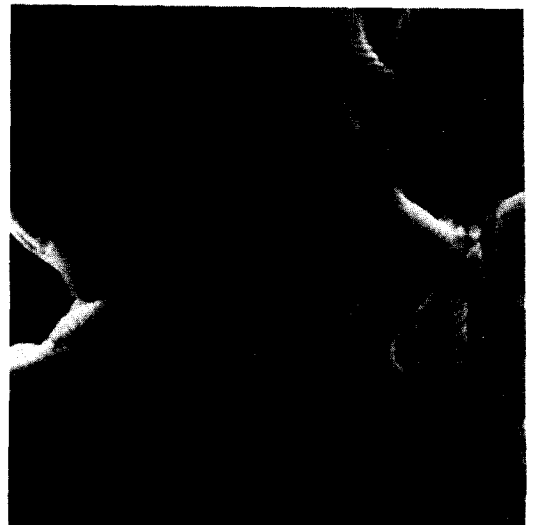
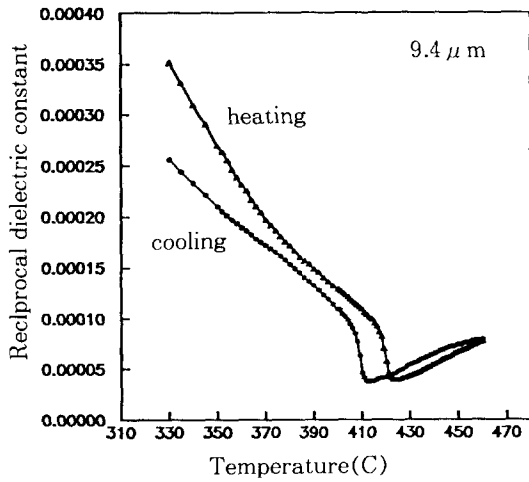
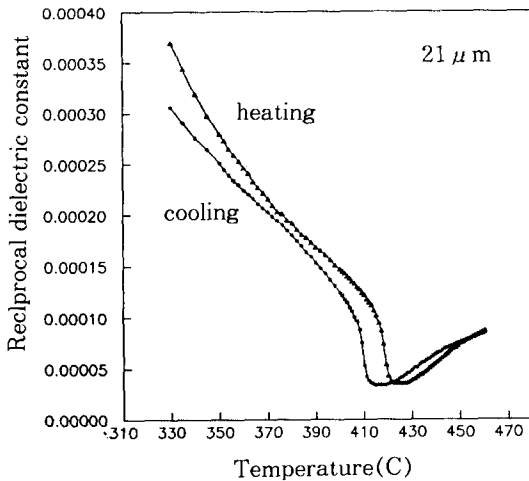


Fig 4. Scanning electron micrographs showing microcracks in Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ ceramics.



(a)



(b)

Fig 5. Temperature dependence of the reciprocal dielectric constant(at 10kHz) for Pb(Zr_{0.4}Ti_{0.6})O₃ ceramics grain sizes (a) 9.4 μm and, (b) 21 μm

응력과 압축 응력이 존재 하기 때문에 인장 응력에 의해 야기된 균열이 압축 응력에 의해 방해를 받아 입계를 따라 진행하지 못하고 입자 내로 진행하게 된다. 입자 내에는 분역에 의한 잔류응력이 존재하며 이 또한 인장 응력과 압

축 응력으로 구성되어 있기 때문에 미세균열의 진행이 그림에서 보는 바와 같이 zig-zag 하게 된다는 것을 알 수 있다. 따라서 이러한 미세균열의 모양으로 부터 입계에서의 응력이 분역 경계에서의 응력보다 크다는 간접적인 증거를 얻을 수 있다.

Fig. 5는 승온과 냉각시 역 유전 상수(reciprocal dielectric constant)를 나타낸다. 입자크기가 작은 경우가 큰 경우보다 유전을 차이가 크다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 BaTiO₃ 요업체에서도 보고되고 있다[6]. Kanata등은 이와 같은 현상이 내부 응력이나 분역밀도(domain density)와 관계있을 것으로 보고하였으나 그 관계성을 정확히 밝히고 있지는 못하다[6]. 이를 앞의 모델에서 제시한 입자크기에 따른 잔류응력의 관계로 설명하면 잔류응력은 승온시 방출되고, 냉각시 흡수되며 따라서 승온과 냉각시 hysteresis 특성을 보인다. 즉 흡수, 방출하는 속도가 같다면 잔류응력이 클수록 평형에 도달하는 시간은 클 것이고 따라서 hysteresis gap은 크게 될 것이다. 이를 물성과 연관시키면 다음 식으로 설명된다.

$$a(t) = a(0)e^{-t/\tau}$$

(여기서 $a(t)$: 시간 t 에서의 물성

$a(0)$: 초기 물성

τ : Relaxation time)

즉, 잔류응력이 클수록 Relaxation time τ 가 클 것이고, 따라서 시간 t 에서의 물성변화도 커질 것이다. 즉 입자크기가 작은 경우 잔류응력이 크며, 따라서 승온과 냉각시 평형에 도달하는 Relaxation time이 증가하여 물성의 hysteresis가 큰 것으로 설명된다.

5. 결론

강유전 요업체의 잔류응력은 입계와 분역경

계에 존재한다는 가정하에 이를 근거로 한 모델링 결과 입계에서의 응력이 분역경계에서의 응력보다 크다는 것을 알 수 있었으며 이는 미세균열의 관찰로부터 간접적으로 증명되었다. 입자내에 분역이 존재하는 경우 입자크기가 증가할수록 잔류응력은 감소하였으며, 이는 승온과 냉각시 유전율 차이가 입자크기가 작을수록 크다는 사실로 간접적으로 증명되었다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Fu and A. G, Evans, Acta metal 33, (1985) 1515.
- [2] R. C. Pohanka, R. W. Rice and B. E, Walker, Jr, J. Am. Ceram. Soc. , 59. (1972) 71.
- [3] W. R. Bussem, L. E. Cross and A. K. Gosowami, J. Am. Ceram. Soc. , 49. (1966) 33.
- [4] G. Arlt, D. Hennnnings and G. de Wite, J. Appl. Phys. , 58, (1985) 1619.
- [5] G. Arlt and P. Sasko, J. Appl. Phys, 51, (1980) 4956.
- [6] T. Kanata, T. Yoshikawa and K. Kubota, Solid State Commun. , 62, (1987) 765.