

반복응력에 따른 PZT 세라믹스의 유전 및 잔류 기계적 특성

태원필 · 김승희

강원대학교 재료공학과

(1994년 4월 11일 접수)

Dielectric and Remnant Mechanical Properties Due to Cyclic Stress in PZT Ceramics

Weon-Pil Tai and Song-Hee Kim

Dept. of Materials Engineering, Kangwon National University

(Received April 11, 1994)

요 약

MPB, 능면체정, 정방정 조성의 PZT 세라믹스를 제조하여 압축반복 응력을 부여함에 따른 유전율, Young율 및 잔류 압축강도의 변화를 조사하였다. 분극처리전과 비교하여 분극처리후 비유전율은 세 조성에서 모두 증가 하였으며 특히 MPB, 정방정 조성에서 큰 증가를 하였다. 압축반복응력을 가함에 따른 유전율의 변화는 MPB, 능면체정 조성에서 예상 피로수명의 5%까지 증가를 나타내었으나 그후 감소하였다. 정방정 조성에서는 예상 피로수명의 5%까지 거의 일정한 유전율을 나타내었으나 그 후 감소하였다. 분극처리 전후 압축반복응력을 부여함에 따른 Young율의 변화는 잔류압축강도의 변화와 잘 일치하였다.

ABSTRACT

The aim of this study is to investigate the changes in dielectric properties, Young's modulus and remnant compressive strength with compressive cyclic loading in PZT of tetragonal, MPB and rhombohedral composition. Higher relative dielectric constants appeared in the poled condition than the unpoled condition for all the compositions. After poling treatment remarkably higher relative dielectric constants were observed particularly in MPB, tetragonal compositions. Until five percent of the expected fatigue life was exhausted, the dielectric constant increased with compressive cyclic stress in MPB and rhombohedral while it remained nearly constant in tetragonal. During the subsequent compressive cyclic stress, dielectric constant decreased in all the three compositions. As the compressive cyclic stress is applied the change of Young's modulus was coincided with the change of remnant compressive strength.

1. 서 론

Pb(Zr, Ti)O₃는 PbZrO₃와 PbTiO₃의 고용체로서 상온에서 비중점 대칭을 갖는 perovskite 구조로 그 구조의 특이성으로 인해 강유전성을 나타낸다. Jaffe 등¹⁾이 PZT 세라믹스의 우수한 유전, 압전성을 나타냄을 보고한 이래, 다양한 목적의 유전, 압전소재로 응용하기 위한 제조기술의 발달과 여러가지 유전, 압전 특성을 향상시키는 연구가 진행되어 왔다²⁾. 강유전체를 압전체로 사용하고자 할 때 분극처리는 필수적이며, 강유전체에 강한 직류전계를 인가하면 가해진 전장과 가장 가까운 분극

가능한 결정학적 방향으로 일정한 방향성을 갖게 됨으로써 압전성이 부여되며, 유전특성도 변화된다^{3,4)} 또한 분극처리 전후에 기계적 응력 부여에 의한 유전, 압전 특성의 변화가 보고된바 있으며⁵⁻⁸⁾ 지금까지의 기계적 응력을 부여한 연구를 살펴보면 단순일축응력 부여시의 유전, 기계적 특성의 변화에 대해 조사되어 왔으나 압축반복응력을 가할 때 유전 특성과 Young율 및 잔류 기계적 강도의 변화에 관한 연구는 거의 이루어져 있지 않다⁵⁻⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 능면체정과 정방정상의 공존영역인 MPB(Morphotropic Phase Boundary) 조성영역,

능면제정 조성영역, 정방정 조성영역의 PZT소결체를 이용하여 정확한 하중 제어하에서 압축 반복응력을 부여함에 따른 유전특성의 변화와 분극처리 전후에 압축 반복응력을 가함에 따른 Young을 및 잔류강도의 변화를 분역배열상태와 기공율의 관점에서 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 원료분말은 고순도의 특급 시약인 PbO(GR급), ZrO₂(EP급), TiO₂(GR급)이며 전자요업체 제조공정에 의거하여 정방정[Pb(Zr_{0.48}Ti_{0.52})O₃, 이후 PZT 48이라 칭함], MPB[Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O₃, 이후 PZT53이라 칭함], 능면제정[Pb(Zr_{0.58}Ti_{0.42})O₃, 이후 PZT58이라 칭함] 조성의 시편을 제조하였다. 볼밀에서 습식혼합한 후 하소 및 재분쇄를 거쳐 등가압(CIP) 성형 후 소결을 통하여 제조하였다²⁾.

소결체는 SiC연마지(#1000, #1200)와 alumina 분말(1 μm)을 이용하여 5 mm(Φ)×10 mm(t)의 원주형 형태로 연마 후 양면에 스크린법으로 silver paste(Du Pont #7095)를 바르고 600℃에서 10분간 유지시켜 전극소결을 행하였다. 분극처리는 130℃ silicone oil속에서 두께방향으로 20 kV/cm의 직류전계를 9분간 인가하였다.

압축 반복응력 부여에 따른 시편의 기공도를 측정하기 위하여 Fryer와 Robert의 장치³⁾를 응용한 liquid immersion법으로 측정하여 다음식으로 계산하였다.

$$P_0 = \frac{W_2 - W_1}{W_2 - W_3} \times 100(\%) \quad (1)$$

$$P_c = \frac{(W_1 - W_3) - W_1/\rho_m \times \rho_1}{W_2 - W_3} \times 100(\%) \quad (2)$$

$$P_t = P_0 + P_c \quad (3)$$

여기서, P₀: 개기공도, P_c: 폐기공도, P_t: 총기공도(total porosity), W₁: 공기중에서 건조한 상태의 시편 무게, W₂: 기공이 액체로 충전된 시편의 공기중에서의 무게, W₃: 액체내에서의 시편 무게, ρ₁: 액체의 밀도, ρ_m: 시편의 이론밀도.

유전특성은 Impedance Gain Phase Analyzer(HP4194)를 사용하여 상온에서 측정하였다. 유전특성을 측정하기 위해 시편의 양면에 전극을 부착한 후 정전용량을 측정하였으며 이때 사용한 주파수는 1 KHz였다. 비유전율은 일본 전자재료 공업회 표준규격(EMAS)¹⁰⁾을 근거한 아래와 같은 식을 이용하였다.

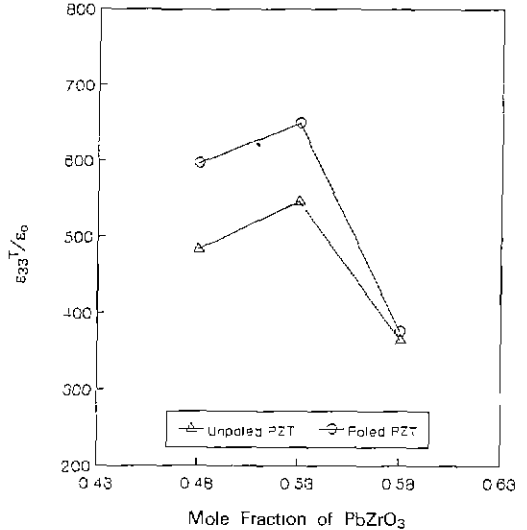


Fig. 1. The change in relative dielectric constant in PZT with different compositions before and after poling treatment.

$$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = \frac{4l}{\epsilon_0 \pi d^2} \cdot C_t \quad (4)$$

여기서, ε₃₃^T/ε₀: 비유전율, ε₀: 진공중의 유전율(8.854 × 10⁻¹² F/m), l: 시편의 길이(m), d: 시편의 직경(m), C_t: 정전용량(pF)

분극처리후 압축 반복응력 부여에 따른 유전특성의 측정은 computer-controlled servohydraulic dynamic testing machine(MTS 810)을 이용하여 응력비(R=σ_{mm}/σ_{max}) 20, 주파수 20 Hz의 사인파형의 응력제어(stress control)하에서 압축 반복응력을 가한후 유전 특성값을 측정하였다.

분극처리 전후의 압축 반복응력 부여에 따른 Young 율의 변화는 압축 반복응력을 가함에 따라 strain gage를 이용하여 그때의 응력과 변형 선도의 기울기 변화로부터 측정하였다. 또한 잔류기계적 강도를 측정하기 위해 임의 cycle의 압축 반복응력을 가한 후 압축강도를 측정하였다. 이때 사용된 strain amplifier는 Kyowa DPM 613형을 이용하였고, strain gage는 Kyowa사 KFG-1-120-C1-11, gage cement로는 CC-33A를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

정방정, MPB, 능면제정 조성의 강유전체를 이용하여 분극처리 전후의 비유전율을 Fig.1에 나타내었다. 각

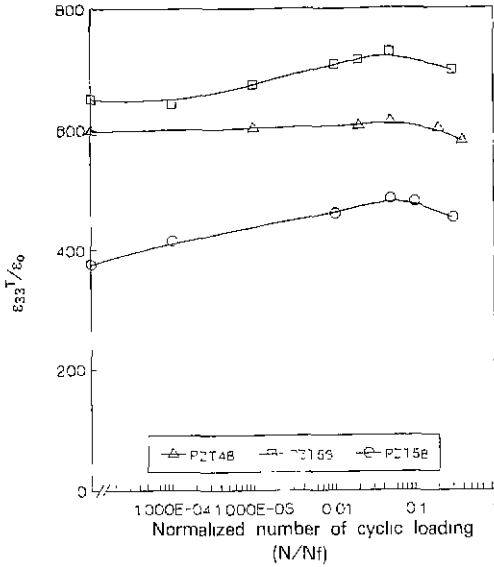


Fig. 2. The change in relative dielectric constant with compressive cyclic stress in PZT ceramics.

조성에서 분극처리전과 비교하여 분극처리후 비유전율은 모두 증가하였으며 특히 정방정, MPB 조성에서 큰 증가를 하였다. Fig. 2는 정방정, MPB, 능면체정 조성의 강유전체를 이용하여 분극처리를 행한 후 압축강도의 1/2 응력으로 하중제어하에서 압축 반복응력을 부여했을 때 비유전율의 변화를 나타내었다. MPB와 능면체정 조성에서 비유전율은 압축 반복응력을 가함에 따라 예상 피로수명의 5%(MPB : 16550 cycles, 능면체정 : 50550 cycles)까지 증가를 나타내었으나 그 후 감소하였다. 정방정 조성에서는 예상 피로수명의 5%(정방정 : 145 cycles)까지 거의 일정한 유전율을 나타내었으나 그 후 감소를 나타내었다. 일반적으로 강유전 세라믹스에서 분극처리후 전체방향으로 분역성립로 인해 압축내부응력이 증가하게 되어 분극방향인 C축의 유전율은 증가한다¹⁴⁾. Buessem 등⁷⁾이 BaTiO₃ 세라믹스에서 일축 압축응력을 가함에 따른 유전율의 변화를 조사한 결과에 의하면 1 μm의 결정립에서는 분역을 형성할 수 없는 작은 결정립크기로 인해 내부응력이 크게 증가하게 되어 유전율이 높은 상태인데 여기에 일축 압축응력이 증가함에 따라 유전율이 증가하고, 10 μm의 결정립에서는 90° 분역(90° twinning)의 형성으로 인해 내부응력이 감소하였는데 일축 압축응력을 증가시키에 따라 낮은 응력에서는 미소한 유전율의 증가를 보였으나, 임계응력 이상에서는 유전율의 큰 감소를 보고한 바 있다. 즉 높은 내부응력이 존재할 경우에는 일축 압축응력을 가할 때 유전율이 크게

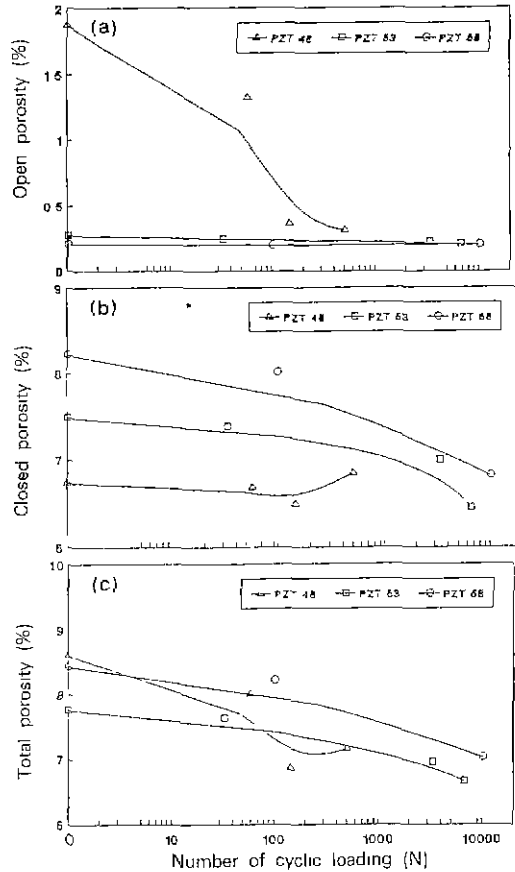


Fig. 3. Variation of (a) open, (b) closed and (c) total porosity with compressive cyclic stress in PZT Ceramics after poling treatment.

증가를 하나, 작은 내부응력이 존재할 경우에는 유전율의 증가는 매우 작음을 알 수 있다. 또한 조대한 결정립에서 높은 압축응력을 가할 때 유전율의 감소는 분역재배열에 의해 발생할 수 있다¹⁵⁾는 연구와도 잘 일치한다.

분극처리한 각 조성의 시편에 대해 압축 반복응력을 가함에 따른 기공, 폐기공 및 전체기공도의 변화를 liquid immersion법⁹⁾에 의하여 측정한 결과는 Fig. 3과 같다. 전체기공도를 보면 MPB와 능면체정 조성에서 압축 반복응력을 가함에 따라 기공도는 감소하였으며, 정방정 조성에서는 감소를 나타낸 후 증가하였다.

岡崎清¹¹⁾은 기공율에 따른 유전율의 변화를 다음과 같이 나타내었다.

$$\epsilon_{app} - 1 = (1 - P)(\epsilon_{s1} - 1) / [1 - N_f(\epsilon_{s1} - 1)] \quad (5)$$

여기서, ϵ_{app} : apparent relative dielectric constant, P : porosity, N, . depolarizing factor, ϵ_{s1} : relative dielectric

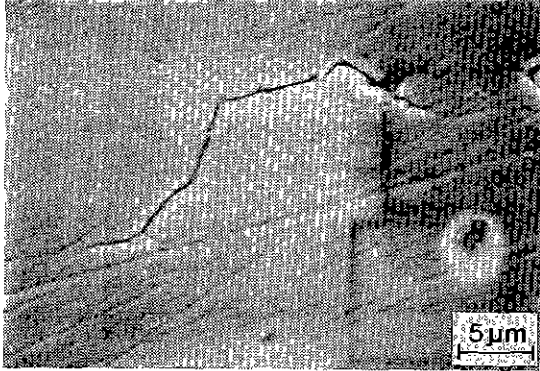


Fig. 4. SEM micrograph of a microcrack at 500 cycles after poling in the tetragonal composition.

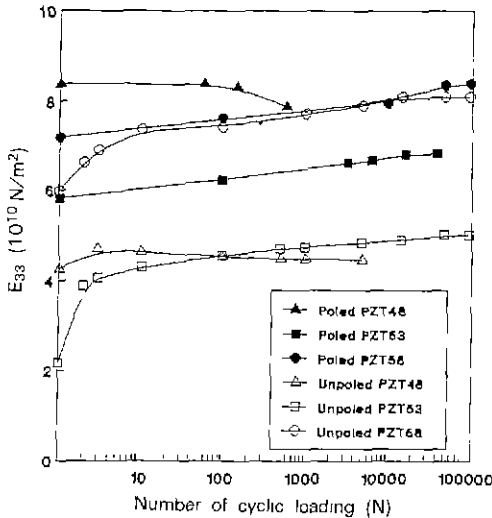


Fig. 5. The change in Young's modulus with compressive cyclic stress in unpoled and poled PZT ceramics.

constant.

정방정 조성에 비해 MPB와 능면체정 조성에서는 분역벽의 이동이 용이한 상태로 압축 반복응력을 부여함으로써 예상 피로수명의 5%까지 용이한 분역 재배열로 인한 기공도의 감소로 인해 식 (5)에서 의미하는 바와 같이 유전율이 증가한 것으로 생각된다. 또한 정방정 조성의 경우 큰 tetragonality로 인해 분역벽 이동이 적게 발생함으로써 분역재배열이 느리게 되어 예상 피로수명의 5%까지 거의 일정한 유전율을 나타내었으나 더 많은 반복응력이 가해짐에 따라 시편에 미소균열이 발생(Fig. 4)하여 유전율이 감소한 것으로 사료된다.

각 조성 영역의 PZT소결체를 분극처리전과 후의 압

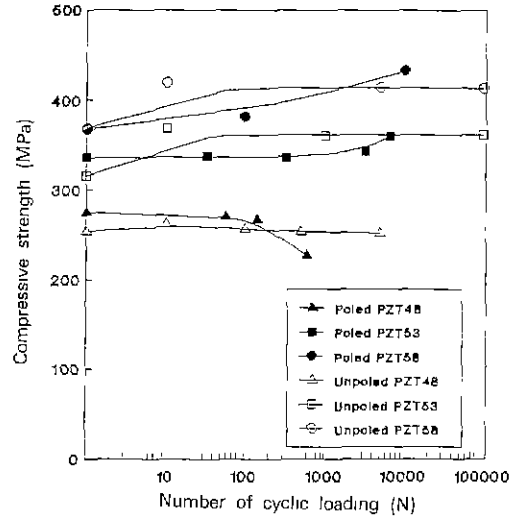


Fig. 6. The change of remnant compressive strength with cyclic stress in PZT ceramics.

축강도의 1/2 응력으로 정확한 응력제어하에서 압축 반복응력을 가하였을 때 Young율의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 분극처리전 각 조성에서 초기 압축 반복응력 부여시에는 모두 Young율의 증가를 나타내었다. 더 많은 반복응력이 가해짐에 따라 정방정 조성에서 Young율은 거의 일정한 값을 나타내었다. MPB와 능면체정 조성에서는 압축 반복응력을 가함에 따라 Young율의 지속적인 증가를 나타내었다. 분극처리후에는 정방정 조성에서 압축 반복응력을 가함에 따라 일정한 Young율을 나타내었으나, 500 cycle 후 감소를 나타내었다. MPB와 능면체정 조성에서는 압축 반복응력을 가함에 따라 Young율은 증가하였다. 또한 각 조성에서 분극처리 전과 비교하여 분극처리를 행한 후에 Young율은 증가하였다.

Fig. 6은 분극처리 전후의 응력제어 조건에서 압축 반복응력을 가하였을 때의 잔류 압축강도를 나타내었다. 분극처리 전후의 잔류기계적 강도는 MPB와 능면체정 조성에서 압축 반복응력을 가함에 따라 증가하였다. 정방정 조성의 경우 압축 반복응력을 가함에 따라 분극처리전에는 일정한 값을 나타내었으나 분극처리후에는 감소하였다. 각 조성에서 반복응력을 부여함에 따른 잔류기계적 강도의 증가와 감소는 Young율의 변화와 잘 일치된다.

세라믹스의 기공과 Young율과의 관계식¹²⁾은 다음과 같다.

$$E = E_0(1 - f_1P + f_2P^2) \quad (6)$$

여기서, E_0 는 완전 조밀한 재료의 Young율이며, P 는 기공분율, f_1 , f_2 는 실험상수이다.

Mackenzie¹³⁾는 전형적인 poisson비가 0.3인 경우에 있어서 기공과 Young율과의 관계를 다음과 같이 제안하였다.

$$E = E_0(1 - 1.9P + 0.9P^2) \quad (7)$$

또한 취성재료의 기공과 기계적 강도와의 관계식¹⁴⁾은 다음과 같다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (8)$$

여기서, σ 는 다공체의 강도이며, σ_0 는 무기공체의 강도, b 는 실험상수, p 는 기공분율이다.

압축 반복응력을 가함에 따라 기공도의 변화는 Fig. 3과 같다. 식 (6), (7), (8)에서 의미하는 바와같이 압축 반복응력을 가함에 따라 분역 재배열에 의한 기공도의 감소로 인해 Young율 및 기계적 강도가 증가한 것으로 생각된다. Coble 등¹⁵⁾은 alumina를 이용하여 기공분율에 따른 Young율의 변화를 조사한 결과 기공분율 감소에 따른 Young율의 증가를 관찰하였다. Subbarao 등¹⁶⁾은 정방정상의 BaTiO₃에서 압축응력 부여시 시간이 증가함에 따라 Young율의 감소를 보고하였는데 이를 90° 분역 전환으로 설명하고 있다.

분극처리전과 비교하여 분극처리후에는 MPB와 능면체정 조성에서 분극으로 인해 분극방향의 수평과 수직으로의 비등방성 내부응력(anisotropy internal stress)이 유발되고, 분극방향으로 큰 압축 내부응력이 발생하게 되므로 Young율이 증가하였으며, 압축 반복응력을 가함에 따라 Fig. 4에서와 같은 미소균열이 발생되지 않는한 용이한 분역벽의 이동으로 인해 분역벽의 밀착을 유발하게 되어 기공도가 감소함으로 Young율은 증가한 것으로 사료된다. 정방정 조성에서는 상유전 상태에서 강유전 상태로 상전이시 높은 내부응력이 발생하며¹⁷⁾ 그 후 분극처리로 인해 비등방성 내부응력이 발생하게 되고 분극방향으로 압축 내부응력이 증가하게 되어 Young율은 증가된 상태이다. 이와같은 정방정 조성의 시편에 압축 반복응력을 가할시 초기에는 일정한 Young율을 나타내었으나 압축 반복응력 횟수가 증가함에 따라 Young율은 감소하였다. 초기 압축 반복응력 부여시 Young율이 거의 일정한 값을 나타낸 것은 큰 tetragonality로 인하여 분극방향으로 발생된 압축 내부응력이 크기 때문에 분역재배열을 지연시킴으로 Young율은 큰 변화를 하지 않은 것으로 사료된다. 또한 더 많은 반복응력이 가해짐에 따라 Young율이 감소된 것은 시편에

미소균열의 발생(Fig. 4)에 기인된 것으로 판단된다.

결론적으로 압축 반복응력을 가함에 따라 Young율과 잔류기계적 강도의 증가는 분역벽의 밀착으로 인한 기공율의 감소에 기인한 것으로 사료되며, 정방정 조성에서 분극처리후 Young율과 기계적 강도의 감소는 미소균열의 발생에 기인한 것으로 사료된다.

5. 결 론

요업체 제조공정에 따라 제조된 PZT세라믹스의 유전 및 잔류 기계적 특성에 대해 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 분극처리전과 비교하여 분극처리후 비유전율은 증가하였으며 특히 MPB, 정방정 조성에서 큰 증가를 보였다. 분극처리를 행한 후 압축 반복응력을 부여했을 때 유전율의 변화는 MPB, 능면체정 조성에서 예상 피로수명의 5%까지 증가를 나타내었으나 그 후 감소하였다. 정방정 조성에서는 예상 피로수명의 5%까지 거의 일정한 유전율을 나타내었으나 그 후 감소하였다.

2. 분극처리전 압축 반복응력을 가함에 따라 Young율은 정방정 조성에서 초기 증가를 나타내었으나 더 많은 cycle이 진행됨에 따라 일정한 값을 나타내었으며, MPB와 능면체정 조성에서는 증가를 나타내었다. 분극처리후에는 정방정 조성에서 초기 일정한 Young율을 나타내었으나 더 많은 cycle이 진행됨에 따라 감소하였으며, MPB와 능면체정 조성에서는 증가하였다. 또한 각 조성에서 분극처리전과 비교하여 분극처리후의 Young율은 증가하였다. 압축 반복응력을 가함에 따른 Young율의 변화는 잔류 압축강도의 변화와 잘 일치된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 94 핵심전문연구비로 행하여 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press (1971).
2. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics." *Ferroelectrics*, **41**, 143-156 (1982).
3. E. Fatuzzo and W.J. Merz, "Ferroelectricity," Orth-Holland Publishing Company-Amsterdam (1967).
4. H.T. Chung and H.G. Kim, "Permittivity in Tetragonal

- and Rhombohedral Phase PZT Ceramics after Poling," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(7), 572-576 (1992).
5. 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), 806-814 (1992).
 6. E.C. Subbarao, M.C. Mcguarrie and W.R. Buessem, "Domain Effects in Polycrystalline Barium Titanate," *J. Appl. Phy.*, **28**(10), 1194-1200 (1957).
 7. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 33-36 (1966).
 8. W.R. Buessem, L.E. Cross and A.K. Goswami, "Effect of Two-Dimensional Pressure on the Permittivity of Fine- and Coarse-Grained Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(1), 36-39 (1966).
 9. G.F. Fryer and J.P. Robert, "System Technique for Microscopical Examination of Ceramic Materials," *Trans. of Brit. Ceram. Soc.*, **62**, 537-548 (1963).
 10. 電子材料工業會, "Electric Material Manufactures Association Standard," EMAS-6003, Japan, 5-7 (1977).
 11. 岡崎清, "セラミックス 誘電體 工學," 第3版, 學獻社, 東京, 83-100 (1983)
 12. J.B. Wachtman, "Elastic Deformation of Ceramics and Other Refractory Materials," p. 139 in *Mechanical and Thermal Properties of Ceramics*, NBS Special Publication 303, National Bureau of Standards, Washington (1969).
 13. J.K. Mackenzie, "The Elastic Constants of a Solid Containing Spherical Holes," *Proc. Phys. Soc.*, **B63**, 2 (1950).
 14. W.H. Duckworth, "Discussion of Ryshkewitch Paper," *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**(2), 68 (1953).
 15. R.L. Coble and W.D. Kingery, "Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**, 377 (1956).
 16. R.C. Pohanka, R.W. Rice and B.E. Walker, Jr., "Effect of Internal Stress on the Strength of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(1-2), 71-74 (1976).