

PZT-PYW 세라믹스의 조성변화가 경도 및 인성에 미치는 영향

류소연 · 임대순 · 윤석진* · 김현재*

고려대학교 재료공학과

*한국과학기술연구원 세라믹스부

(1993년 11월 22일 접수)

Effect of Composition on the Hardness and Toughness in PZT-PYW Ceramics

So-Yeon Yoo, Dae-Soon Lim, Seck-Jin Yoon* and Hyun-Jai Kim*

Department of Material Science and Engineering, Korea University

*Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology

(Received November 22, 1993)

요 약

본 연구는 PZT-PYW 압전 재료의 조성변화에 따른 기계적 특성 변화를 조사하기 위하여 소결체를 제조하여 분극처리 전후의 경도와 파괴인성을 측정하였다. PYW의 고용량이 증가함에 따라 경도는 증가하였고, 파괴인성은 고용량이 3 mol%일 때 최대값을 보였다. 파괴인성값과 경도값은 분극후에 증가하는 경향을 보였다. PYW의 조성변화에 따른 경도 증가와 인성값의 변화는 결정립의 크기, 2차상등의 미세구조 변화로 설명하였다. 분극처리 전후의 시편에서의 경도값과 인성값이 변화되는 것은 내부 응력의 변화로 설명하였다.

ABSTRACT

In this paper, a change of fracture toughness and hardness in PZT-PYW ceramics system before and after poling treatment was measured to investigate the effect of composition on the mechanical properties in PZT-PYW ceramics. The hardness of the PZT-PYW ceramics increased with increasing mole fraction of PYW. The fracture toughness achieved maximum values for $x=0.03$. Both of the hardness and the fracture toughness also increased with poling treatment. The variation of both hardness and fracture toughness with increasing PYW mole fraction was explained by the change in microstructures such as grain size and second phase. The difference in hardness and fracture toughness in the electrically poled and unpoled specimens was also explained on the bases of internal stress.

1. 서 론

PZT($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$)계 압전 세라믹스는¹⁾ BaTiO_3 에 비해 전기-기계 에너지 변환효율이 높고, 주파수의 온도 안정성이 높아 압전재료로서 널리 이용되고 있으며, 초음파 진동자, 고주파용 필터, 센서 및 각종 액츄에이터에 응용이 고려되고 있다. 특히 PZT에 페로브스카이트 구조물을 결합시킨 3성분계 세라믹스에 대한 연구와 첨가물에 의한 유전, 압전성질의 변화에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다²⁻¹⁾.

고출력 초음파 기기 및 액츄에이터등에^{3,6)} 응용을 위

해서 우선적으로 유전 및 전기적 특성이 우수한 상경계의 조성을 택하여 사용하고 있다. 그러나 이 영역에서는 기계적 특성이 가장 약한 값을 가지고 있음을 보고하고 있어 응용시에 전기 혹은 열에 의한 응력과 외부의 기계적 응력에 따른 부품의 파괴 위험성이 있다. 그러므로 부품의 파괴를 막기위해서 이들 재료의 기계적 특성의 고찰이 필요하다. 압전재료의 대표적인 PZT세라믹스는 기계적인 특성이 취약한 재료로서 PLZT와⁷⁾ PT단일조성 및 이성분계 PZT^{8,9)}의 기계적 특성에 관해서 연구가 이루어져 왔다. 입자크기와 파괴인성간의 관계 및 Zr/Ti비 변화에 의한 상의 변화에 따른 파괴 인성에 관한 많은

Table 1. Purity of Received Powders Used for Hot Pressed Specimen

Raw material	Purity	Manufactureing Co.
PbO	99.99%	Aldrich
ZrO ₂	99.0 %	Aldrich
TiO ₂	99.0 %	Merck
Y ₂ O ₃	99.99%	Aldrich
WO ₃	99.0 %	Aldrich

연구가 이루어지고 있다^{10, 14)}. 그러나 지금까지 응용의 주를 이루고 있는 3성분계 PZT세라믹스의 기계적 특성에 대해서는 보고가 되지있지 않은 상태이며 아직도 이해되지 않은 부분이 많이 있다.

본 연구는 압전모터의 재료로 사용된 xPb(YW)O₃-(1-x)Pb(ZrTi)O₃계¹⁵⁾를 선택하여 PYW의 고용량에 따른 소결체를 제조하여, 압자압입법(Vickers indentation)을 통하여 분극처리전후와 고용량 변화에 따른 파괴인성과 경도의 변화를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

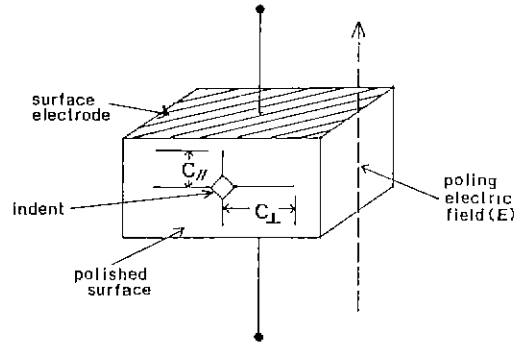
2.1. 시편제조

각 시료를 시편의 조성식인 xPb(Y_{2/3}W_{1/3})O₃-(1-x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃에 따라 x를 0.01에서 0.10까지 변화시켜 10⁻¹ g까지 정확하게 평량한후, 지르코니아 불밀을 이용하여 습식으로 혼합, 건조하였다. 건조된 분말은 알루미늄 도가니를 사용하여 850℃에서 1시간 하소후 사용하였다. 하소물을 분쇄하여 1150℃에서 1000 kg/cm²의 압력으로 1시간 고온 가압(Hot-Press)소결법을 이용하여 시편을 제조하였다. 제조된 소결체를 diamond saw cutter를 사용하여 6 mm×4 mm×5 mm의 크기로 시편을 절단한 후, SiC 연마지를 사용하여 연마하였다. 연마한 시편은 silver paste를 이용하여 전극(Du Pont # 7095)을 도포한 후 600℃에서 10분간 열처리하여 분극시켰다. 분극처리는 120℃의 silicon oil 속에서 35 kV/cm의 직류전계를 10분간 인가하였다.

2.2. 경도 및 파괴인성 측정

경도와 인성측정을 위한 시편은 분극방향의 직각방향의 면이 표면에 나오도록 mounting 하여 30 μ, 6 μ의 diamond paste와 1 μ Al₂O₃ 용액으로 mirror polishing하였다.

Fig. 1에서와 같은 형태로 비커스 경도기의 다이아몬드



C// : crack // E, C⊥ : crack ⊥ E, E Poling field

Fig. 1. Schematic diagram of indented specimen showing poling direction, indent mark and crack direction.

압자를 이용하여 polishing한 면에 2.94, 6.86 N의 하중으로 15초 동안 압입하였다. 각 조건당 2개 이상의 시편을 준비하여 한개의 시편에 20개 이상의 압자를 압입하였다. 압입자극의 대각선을 미세경도 측정기에 부착된 현미경으로 측정하여 경도를 계산하였고, 압입자극의 모서리로부터 발달된 crack 길이를 측정하여 인성값을 계산하였다.

2.3. X-선 회절 분석

가압 소결후 각 조성의 시료의 결정상을 알고자 X-선 회절분석(PW 1720 based system Phillips, Netherlands)을 시행하였다. XRD는 CuKα선(λ = 1.542 Å)을 4°/mm의 주사속도로 분말법에 의해 20°~70° 사이에서 조사하였다. Tetragonal상의 격자상수 c와 a는 (200)면과 (002)면의 peak로부터 각각 얻었다.

2.4. 주사전자현미경 관찰

각조성의 입자 형태와 크기를 관찰하기 위하여 연마한 후 10%의 HCl용액 100 ml에 4방울의 HF를 섞은 용액으로 chemical etching을 한 면과 파단면을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 고온가압(Hot Pressing)법으로 제조된 시편의 미세구조 사진이다. PYW의 고용량이 증가함에 따라 평균입경은 감소하는 경향을 보인다. 또한 2차상으로 생각되는 작은 알갱이들이 입자경계 부근에서 고용량이

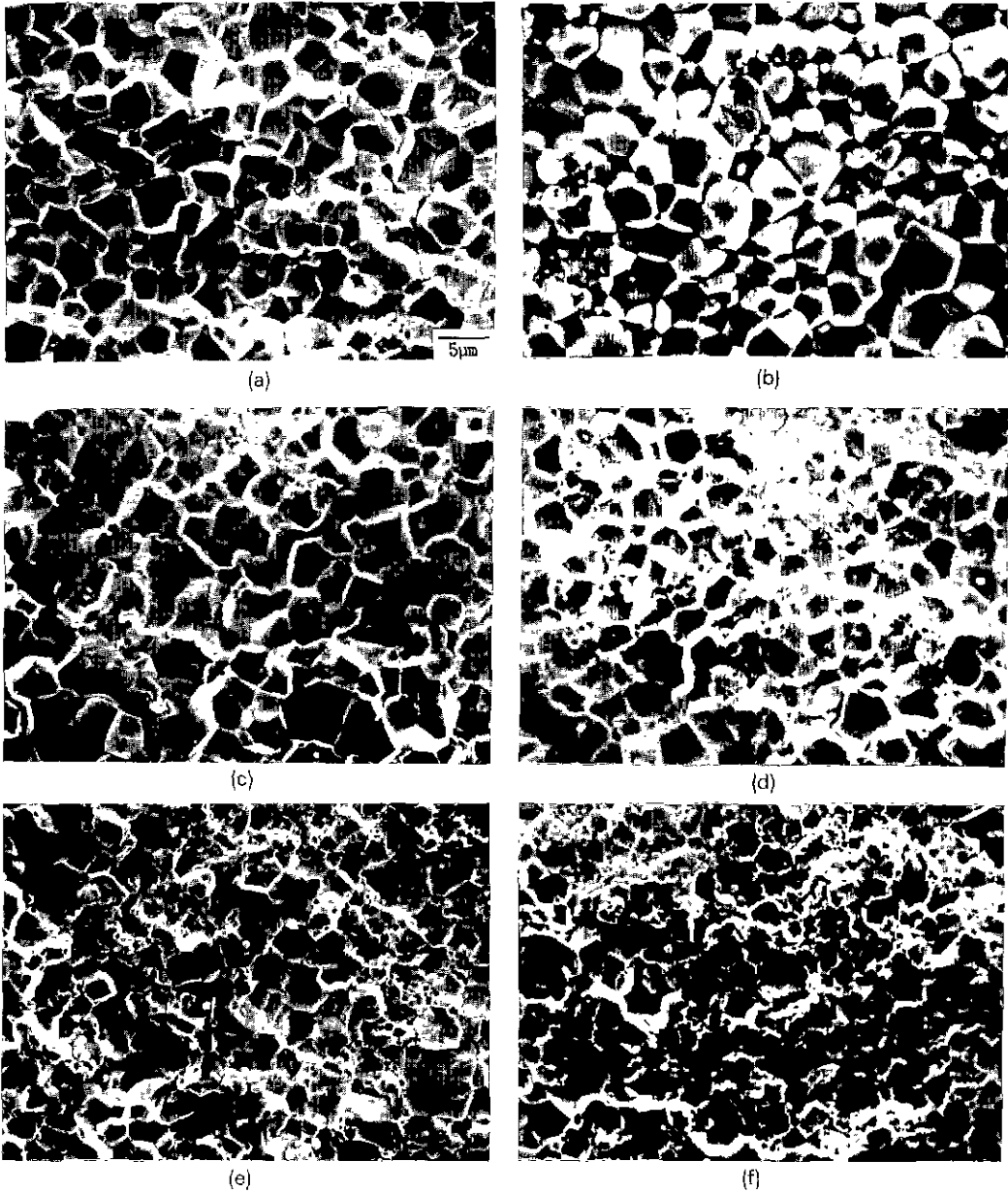


Fig. 2. Fracture surfaces showing grain morphology of (a) $x=0.01$ (b) $x=0.02$ (c) $x=0.03$ (d) $x=0.05$ (e) $x=0.07$ and (f) $x=0.10$.

증가함에 따라 그 양이 증가되는 경향을 보인다. Fig. 3은 PYW mol% 증가에 따른 입경의 변화를 나타내었다. 평균입경은 chemical etching한 시편을 SEM으로 관찰한 미세구조 사진을 이용 linear-intercept method¹⁰⁾로 계산하였다. 이 결과는 Fig. 2의 파괴단면의 미세사진에서와 같은 경향을 보인다.

Fig. 4는 각 조성의 X-선 회절도이다. X-선 회절 결과 PZT-PYW가 perovskite 구조를 가진 정방정임을 알 수 있다. Table 2는 X-선 회절분석의 결과로 각 조성의 결정상과 (002)면과 (200)면을 이용하여 정방성을 구한 것이다. 이러한 정방성이 나타나는 이유는 강유전성 재료가 소결후 냉각시에 큐리온도를 지나면서 상유전성인 입방

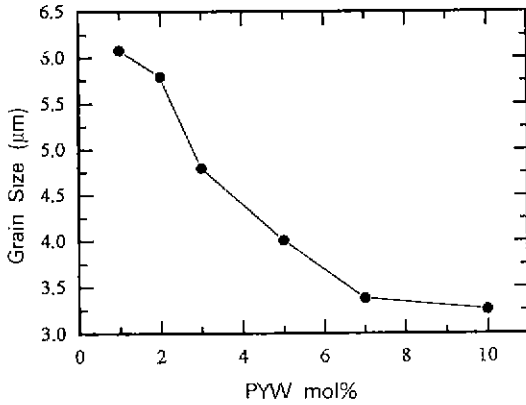


Fig. 3. Grain size as a function of PYW composition.

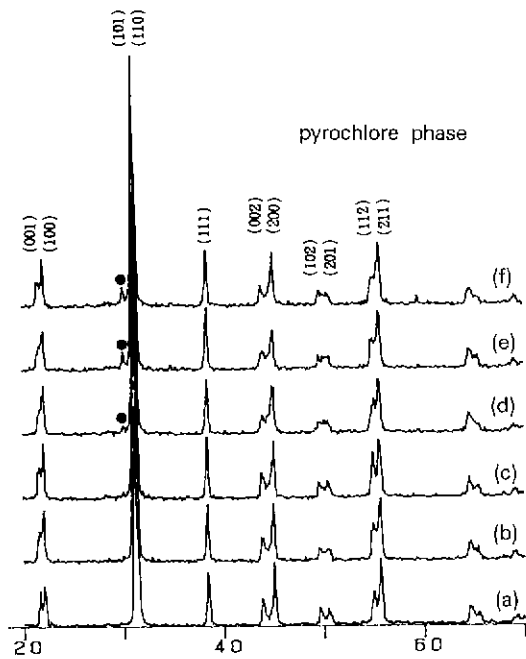


Fig. 4. The change of X-ray diffraction patterns with composition.

- (a) x=0.01 (b) x=0.02 (c) x=0.03 (d) x=0.05
- (e) x=0.07 (f) x=0.10

정에서 강유전성인 정방정으로 상전이를 일으켜¹¹ 정방성을 띄게 된다는 사실에 잘 일치하여, 여기서 사용된 PZT-PYW 재료가 강유전체 재료임을 알 수 있다. 또한 PZT의 Zr/Ti의 비가 상공존 영역(morphotropic phase boundary)임에도 불구하고 제 3상인 PYW의 고용에 의해 정방정으로 존재함을 알 수 있었다. 정방성은 x=0.03인

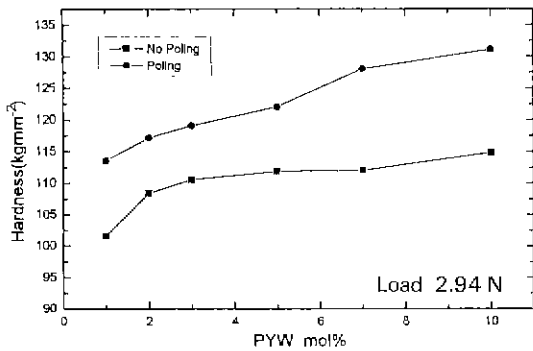
Table 2. X-Ray Diffraction Analysis of Hot-Pressed $x\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ System

x	Lattice parameter		Tetragonality c/a
	a(Å)	c(Å)	
0.01	4.0216	4.1224	1.0251
0.02	4.0220	4.1260	1.0259
0.03	4.0232	4.1301	1.0267
0.04	4.0250	4.1318	1.0265
0.07	4.0238	4.1290	1.0264
0.10	4.0194	4.1238	1.0260

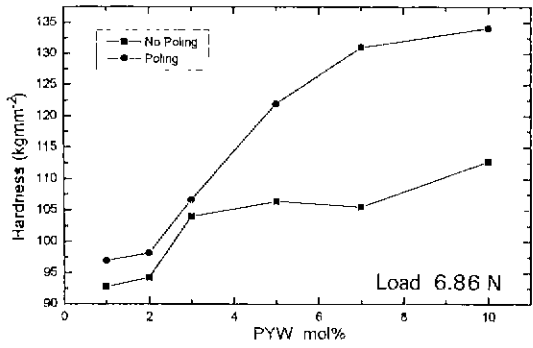
조성에서 1.0267로 최대값을 가지나 그 이상 고용의 경우 정방성의 변화가 그리 크게 나타나지 않는다. 이러한 격자상수의 변화는 치환되는 이온의 반경차이에 의해 나타난 결과로 사료된다¹⁷⁾. 또한 PYW가 3 mol% 이상 고용시 페로브스카이트상 외에도 2차상이 발생하여 점점 증가함을 볼 수 있다. 이 2차상은 3성분계 세라믹스의 완전한 고용체의 형성이 어려워 형성되는 물질로 파이로클로상으로 형성된다. 이는 시편 소결시 PbO의 강한 공유 결합에 의해 산소팔면체의 페로브스카이트 구조보다도 배위하는 산소의 수가 적은 파이로클로상의 구조가 안정하기 때문으로 AB_2O_6 나 또는 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 형태를 갖는다¹⁸⁾. 이러한 2차상의 존재는 시편내의 조성 및 결정구조의 불균일성을 초래한다.

Vickers indenter를 압입한 후 압흔을 측정하여 각 시편의 경도값을 얻었고 crack의 길이를 측정후 Charis & Evans식¹⁸⁾을 이용하여 파괴인성값을 얻었다. Fig. 5는 각 조성의 PZT-PYW 시편에 35 kV/cm의 직류 전계로 분극처리 전후의 경도를 나타낸 것이다. Fig. 5(a)는 2.94 N의 하중을 가했을 때 Fig. 5(b)는 6.86 N의 하중을 가했을 때의 분극처리 전후의 조성변화에 따른 경도값을 나타냈다. PYW의 고용량이 증가됨에 따라 재료의 경도가 증가함을 볼 수 있다. x의 값이 커짐에 따라 경도가 증가하는 것은 입경에 의한 영향으로 보여진다²⁰⁾. 전계에 따른 경도의 변화는 Fig. 5에서 보여주고 있는 바와 같이 전계인가후에 경도가 증가하였음을 알 수 있다. PYW의 양이 증가함에 따라 증가폭은 더 늘어나는 경향을 보인다. 전계인가 후의 경도값이 증가하는 이유는 전계인가에 의한 도메인들의 정렬에 의한 것으로 사료된다²¹⁾.

Fig. 6는 각 조성에 따른 분극전후의 K_{IC} 값이다. 파괴인성은 3 mol%일 때 최대치로 하여 증가하다 소폭으로 감소됨을 보인다. 3 mol%까지 파괴 인성이 증가하는 요인은 평균 입경이 감소하면서 crack의 전진시 많은



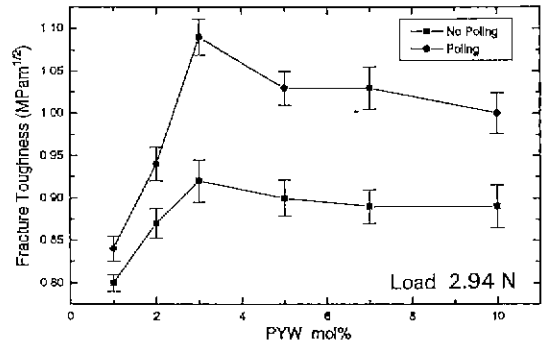
(a)



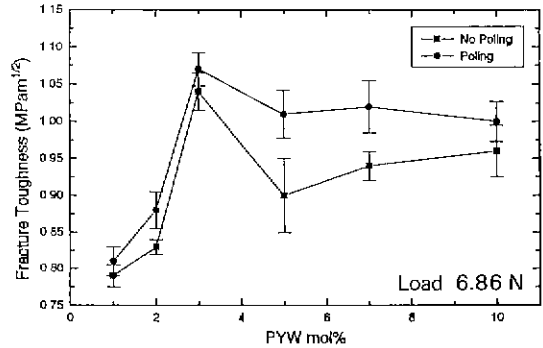
(b)

Fig. 5. Hardness as a function of PYW mole% for $x\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, before and after poling (3.5 kV/mm) with load of (a) load 2.94 N (b) load 6.86 N.

입계를 통과하게 됨으로 해서 crack진전 에너지가 상쇄 되어 파괴 인성이 증가하는 것으로 생각된다. 이러한 사실은 Fig. 7의 SEM 미세사진에서도 확인이 된다. 사진 a)에서 입경이 클 때는 crack의 진전이 직진형으로 입내파괴가 주로 일어나다가 b)와 같이 입경이 작아질 경우에는 입내 파괴가 입계파괴로 바뀔 수 있다. crack의 진전시 많은 입계의 통과는 파괴인성의 증가가 기대된다. Fig. 8은 전체 입계 파괴율과 파괴인성과의 관계를 보여주는 것으로 조성변화에 따른 입계 파괴율과 파괴인성의 변화가 같은 경향을 보임을 알 수 있다. x가 0.03 이상의 고용량을 가질때 입경이 감소함에도 불구하고 파괴인성과 입계파괴율이 소폭으로 줄어드는 경향을 보이는데 이런 변화는 기공과 고용불안정에 의해 발생한 2차상에 의한 것으로 생각되어진다. Nag 등¹⁹⁾의 보고에서는 2차상이 파괴 강도의 증가에 기인한 것으로 보고하였지만, 본 실험에서는 2차상들이 파괴인성의 감소에 기여하는 것으로 보인다. 전제인가에 따른 파괴인



(a)



(b)

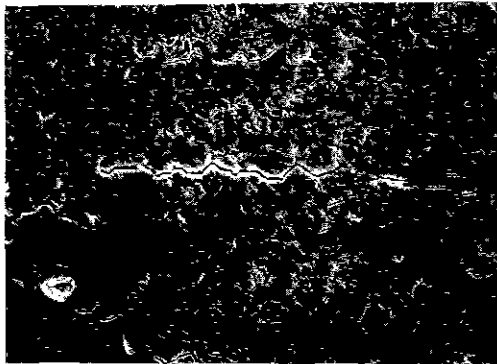
Fig. 6. Fracture toughness as a function of PYW mole% for $x\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$, before and after poling (3.5 kV/mm) with load of (a) load 2.94 N (b) load 6.86 N.

성의 변화는 분극전과 동일하게, PYW의 고용량이 3 mol%일 때를 최대치로 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 또한 전제인가 후가 전제인가 전에 비해 파괴 인성이 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 분극에 의한 내부 응력의 증가로 생각된다. 이 내부 응력은 microcrack을 발생시키고²¹⁾ 이 microcrack이 파괴 인성을 증가시키는 것으로 생각된다.

Fig. 9은 전제인가에 의해 crack의 이방성이 전제인가 전에 비해 증가함을 보여 주는 전형적인 광학사진이다. Fig. 9의 (a)와 (b)를 비교해보면 (a)에 비해 (b)가 분극 방향의 평행방향으로 crack이 많이 전진하지 못했음을 볼 수 있다. 이러한 이유는 분극시 전제인가에 의해 가해지는 응력의 영향으로 생각되어진다. 이 응력은 분극 방향의 평행한 방향으로서는 압축응력이, 수직방향으로는 인장응력이 작용하게 된다. 결국 crack의 이방성에 의해 K_{Ic} 의 값도 이방성을 나타낼 수 있다. 전제인가에 의한 파괴인성의 증진의 또 다른 요인은 전제인가에 의해



(a)



(b)

Fig. 7. Typical Crack propagation mode with different grain size.

(a) $x=0.01$ (b) $x=0.03$

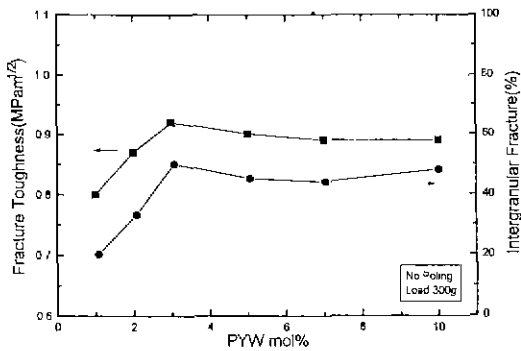
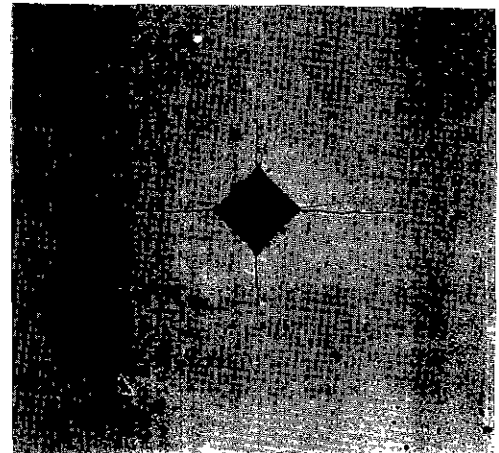


Fig. 8. Variation of fracture mode and fracture toughness as a function of PYW mole% for $x\text{Pb}(\text{Y}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3-(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ before and after poling (3.5 kV/mm).

강제 배열된 도메인벽들이 crack 전진시 방해하는 요소로 작용하기 때문으로 사료된다.



(a)



(b)

Fig. 9. Typical indentation cracks on polished of sample.

(a) before poling (b) after poling

4. 결 론

PZT-PYW 세라믹스의 조성변화와 전계인가 전후에 따른 압자압입법의 시험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PZT-PYW는 perovskite 구조를 가진 정방정 구조임을 보였으며 PYW의 고용량이 증가함에 따라 2차상이 증가함을 보였다.
2. PZT-PYW 세라믹스는 PYW의 고용량 증가로 경도와 파괴 인성값이 증가함을 알 수 있었다 PYW의 고용량을 10 mol%까지 증가시키에 따라 경도값은 계속 증가하였으며, 파괴 인성값은 3 mol%일 때 최대값을 보였다

3. 경도값의 증가와 입자크기의 변화가 서로 일치한 경향을 보여 PYW의 첨가에 따른 입자 크기의 감소가 경도값의 증가에 기여함을 알 수 있었다. 파괴 인성 및 입계 파괴율의 변화는 PYW의 첨가에 따른 입자크기 및 2차상의 영향 때문으로 설명하였다.

4. 분극처리후 분극 전계에 의한 응력의 영향으로 crack의 이방성이 증가하는 경향을 보였으며 경도값 및 파괴인성값도 증가하는 경향을 보였다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press (1971).
2. エレクトロニクセラミクス (壓電セラミクス 特撰號) 11 月 (1971).
3. G. Smalenski and A.I. Agranovskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compound," *Sov. Phys. Solid Phys.*, **1**, 1492-1493 (1960).
4. H. Ouchi, "Piezoelectric Properties and Phase Relations of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ Ceramics with Barium and Strontium Substitution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 169-176 (1968)
5. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators," *Ceram Bull.*, **65**(4), 647-652 (1986).
6. T Yamamoto, H. Igarashi and K. Okasaki, "Dielectric, Electromechanical, Optical and Mechanical Properties of Lanthanum Modified Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), 363-366 (1983).
7. W. Pan, C-F Ywe and O. Tosyalı, "Fatigue of Polarization and the Electric Field Induced Strain in Lead Titanium Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1534-1540 (1992)
8. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics," *Ceram. Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1984).
9. S.B. Kum, D.Y. Kim, J.J. 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), 161-163 (1990).
10. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(4), 229-230 (1966).
11. K. Meht and A.V. Virkar, "Fracture Mechanisms in Ferroelectric-Ferroelastic Lead Zirconate Titanate(Zr/Ti=0.54 : 0.46) Ceramics," **73**(3), 567-74 (1990).
12. R.C. Pohanka, P.L. Smith and J. Pasternak, "The Static and Dynamic Strength of Piezoelectric Materials," *Ferroelectrics*, **50**, 285-291 (1983).
13. S.K. Baik, S.M. Lee and B.S. Min, "R-Curve Behavior of PZT Ceramics near Morphotropic Phase Boundary," *Fracture Mechanic of Ceramics*, 9, Plenum Press (1992).
14. M.I Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969).
15. S.W. Freiman, L. Okazake and S. Tashro, "Fracture of Piezoelectric Materials" *Fracture Mechanism of Ceramics* 5, 353-363, Plenum Press (1978).
16. 윤석진 박사학위 논문 "초음파 모터를 $Pb(YW)O_3$ - $Pb(ZrTi)O_3$ 계 세라믹스의 압전특성에 관한 연구," 연세대 (1992)
17. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(8), 443-446 (1969)
18. R.S. Atkin and R.M. Fulrath, "Point Defects and Sintering of Lead-Zirconate-Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(5), 256-270 (1971).
19. A.G. Evans and E.V. Charles, "Fracture Toughness Determinations by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371-372 (1976).
20. S.K. Nag and D.C. Agrawal, "Piezoelectric and Mechanical Properties of Ceria-doped Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Mat. Sci.*, **27**, 4125-4130 (1992).
21. I.J. McColm, "Ceramic Hardness," pp. 120, Bradford, England.
22. S. Chang, R.M. Fulrath and J.A. Pask, "Influence of Microcracking and Slow Crack Growth on the Planar Coupling Coefficient in PZT," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (10), C141-C143 (1981).