

저온소성용 PZT 세라믹스의 치밀화에 미치는 첨가제의 영향

박용갑^{1*}

Influence of Additives on Densification of Low-Temperature PZT Ceramics

Yong-Kap Park^{1*}

요 약 저온 소결용 압전 세라믹 소결체의 치밀화에 미치는 첨가제의 영향을 조사하기 위하여 PbZrTiO₃(PZT) 분말을 제조하였으며, 이 PZT 분말을 이용하여 제조한 압전 세라믹스의 치밀화에 미치는 첨가제의 영향을 조사하였다. 첨가제는 wB₂O₃-xBi₂O₃-zCuO와 LiBiO₂-CuO 두 종류가 제조되었으며 이 들 첨가제의 양을 변화 시켜 효과를 조사하였다. PZT 분말에 소결조제로서 1wt.% 의 LiBiO₂-CuO를 첨가하여 시편을 제조한 후, 800~ 1200℃ 까지의 온도 범위에서 소결한 결과 900℃에서 최고의 소결밀도를 나타내었다. 소결된 압전체의 결정상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석을 시행하였으며, 900℃의 저온에서 소결한 PbZrTiO₃의 시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 이용하였다. X-선 회절분석에서는 잘 발달된 PZT 상이 나타났으며, SEM 관찰 결과 평균입경은 2~4 μm의 페로브스카이트 결정으로 균일하고 치밀한 조직을 나타내었으며, 높은 소결성은 첨가제에 의한 액상소결에 기인한다.

Abstract The lead zirconate titanate (PZT) powders were synthesized to make the piezoelectric ceramics in low temperature as low as 900°C. To investigate the influence of additives on sintering of PZT, two kinds of sintering aids were made as follows; wB₂O₃-xBi₂O₃-zCuO and LiBiO₂-CuO. The sintering aid, 1~3 wt.% LiBiO₂-CuO, was added into these PZT powders and the specimens were fired at temperature in the range of 800~1200°C. The highest density was shown in the specimen with 1 wt.% LiBiO₂-CuO as additive at temperature of 900°C. The sintered specimen were analyzed by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscopy (SEM) was utilized to observe the microstructure, especially the densified morphology of specimens. In the XRD pattern, the well-crystallized PZT phase could be obtained in consequence of firing at 900°C. The scanning electron microscopy(SEM) was utilized to observe the structure of specimens after firing at 900°C. The densified perovskite structure of PbZrTiO₃ could be obtained by sintering at temperature as low as 900°C. The high sinterability of PZT ceramics was attributed to the low formation temperature of the liquid phase of additives.

Key Words : PZT, LiBiO₂-CuO, wB₂O₃-xBi₂O₃-zCuO, perovskite structure, densification

1. 서론

Lead Zirconate Titanate(PbZrTiO₃, PZT)는 수중음파용 마이크로폰, 세라믹 트랜스듀서, 트랜스포머, 압전 진동자, 생 의학 영상 등 의 응용분야에서 광범위하게 이용되는 중요한 압전재료 이며 이중 압전 진동자는 초음파 용착기(ultrasonic welder), 초음파 세척기, 초음파 가공기, 어군 탐지기 등에 이용되고 있다.^[1-6]이렇게 많은 분야에

이용되는 PbZrTiO₃ 압전 세라믹스는 물리적, 전기적 특성을 발휘하기 위해서는 1200~1350℃ 의 고온에서 소결하여야 한다.^[7] 이러한 소결온도는 내부 전극을 갖는 적층형 압전 세라믹 부품을 제조 하기 위해서는 전극물질 때문에 부적합하다. 즉, 전극 물질과 압전 세라믹 재료를 적층시킨 후 동시에 소성을 해야 하므로 전극 물질도 이 온도에서 용융되지 않아야 하기 때문에 고가의 텅스텐, 백금, 팔라듐 계열의 전극을 이용하여야 한다. 따라서 경제성이 뛰어난 은 계열의 전극을 사용하고, 또한 에너지 비용을 낮추기 위해서는 900℃의 낮은 소결온도에서도

¹선문대학교 신소재공학과

*교신저자 : 박용갑 (ykpark@sunmoon.ac.kr)

치밀한 소결체를 얻는 방법이 무엇보다 중요하다. 따라서 소결온도를 낮추기 위한 많은 연구 중, PZT 조성의 변화, PbO의 증발억제, PZT 분말의 초 미립화 및 여러 소결조제의 첨가 등이 보고되고 있다.^[2-9] PZT 분말을 졸-겔 법에 의해 나노 사이즈의 분말로 제조하여 소결온도를 낮추는 연구도 있으나 분말의 수율이 크지 않아 제품 생산에는 한계가 있다.^[8-10] 최종적으로 PZT 초음파 진동자를 제조할 목적으로 본 연구에서는 저온소성 용 Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O₃ 분말을 제조 한 후 저온에서 치밀화를 이룰 수 있는 두 가지 첨가제를 선정하였으며, 이 첨가제들의 첨가 전 후와 첨가량의 변화에 따른 시편을 제조하였다. 성형 시편을 800~1200℃의 온도별로 소성한 후 소결밀도와 주사전자현미경(SEM)을 통한 미세조직을 바탕으로 소결온도와 치밀화에 미치는 첨가제의 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 PbZrTiO₃ 분말 합성

출발원료인 PbZrTiO₃ 분말은 우선 PbO와 TiO₃ 분말을 합성하여 PbTiO₃를 제조한 후 ZrO₂ 분말을 첨가하여 최종 PbZrTiO₃ 분말을 합성하였다. 이 분말은 조성이 Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O₃ 되도록 PbO는 순도 99.9%, 입도는 <10 μm, TiO₂는 순도 99.9%, 입도 <5 μm, ZrO₂는 순도 99.5%, 입도는 <3 μm로 공업용 원료(Sigma_Aldrich Chemical Co, U.S.A)를 준비하였다. 우선 산화납, PbO 14.73g을 200ml 증류수에 분산시키고, 5분간 교반한 후 1000ml의 증류수에 희석하였다. 그 후 NH₄OH를 첨가하여 pH 9.5로 조정하여 PbO 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리에 화학 양론적으로 TiO₂ 분말을 혼합하여 강력히 교반한 후 이 슬러리를 filter paper로 filtering 한 후 여러 번 세정하고 110℃에서 24시간 건조하였다. 건조한 분말은 전기로에서 3℃/min.의 승온 속도로 700℃에서 하소하여 PbTiO₃ 분말을 합성하였다. 이 분말과 ZrO₂ 분말을 메탄올로 24시간 습식 볼 밀링하여 혼합한 후 슬러리를 110℃에서 건조하여 PbZrTiO₃ 분말을 제조하였다. TiO₂와 ZrO₂ 분말도 평균입경인 0.5 μm인 공업용 시약(Sigma-Aldrich Co.)을 이용하였다. 합성된 PbZrTiO₃ 분말에 전기기계 결합계수 향상과 품질계수가 향상됨과 동시에 소결성을 증진시키기 위하여 0.25wt.% MnO₂를 첨가하였다.^[11] 여기에 저온소결을 위해서는 필수적인 소결조제는 액상을 형성하는 두 가지 첨가제를 선택하여 예비실험을 통해 첨가량을 wB₂O₃-xBi₂O₃-zCuO와

LiBiO₂-CuO를 각각 1~3 wt.%로 하여 시편을 제조하였으며 두 첨가제의 소결성을 비교 분석하였다. 이 두 가지 첨가제는 각각 다른 batch로 하소된 PZT 분말과 함께 볼 밀에 넣고 에탄올과 함께 다시 습식 볼 밀링 하여 혼합 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 110±5℃에서 24시간 건조한 후 분쇄하여 분말을 준비하였다.

2.2 첨가제의 제조

본 연구에서는 0.03B₂O₃-0.51Bi₂O₃-0.46CuO와 LiBiO₂-CuO 두 가지 첨가제를 조제하여 사용하였다. 첫째, 산화보론(B₂O₃)과 산화 비스무스(Bi₂O₃) 및 산화구리(CuO)의 양을 0.03: 0.51: 0.46 mol. ratio로 분말을 조합한 후 볼밀에서 12시간 혼합하였다. 이 혼합 분말을 1000-1100℃, 1~2시간 전기로에서 용융한 후 물속에 넣어 급냉 시켰다. 냉각 분말은 평균입경이 1.5 μm 정도로 미 분쇄하였다. 둘째로, LiBiO₂-CuO 첨가제는 Li₂O(Lithium oxide)와 Bi₂O₃ (Bismuth oxide) 산화물을 화학양론비로 혼합한 후 볼밀에서 12시간 볼 밀링한 후 이 분말을 900℃에서 1시간 전기로에서 소성하면 Li₂O + Bi₂O₃ → 2 LiBiO₂ (Lithium bismuth oxide)의 반응물이 생성되며 이것을 역시 물속에서 급냉 시킨 후 미 분쇄하여 분말을 얻었다. 여기에 10wt.%의 CuO를 첨가하여 혼합하였다. 이 첨가제를 주성분인 Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O₃ + 0.3 wt.% MnO₂인 PZT 조성에 1~3wt.%로 변화시켜 첨가한 후 소결하였다.

2.3 시편제조 및 평가

2.2에서 조제된 혼합분말은 분산제(Darvan-C)2wt.%와 결합제(PB-72) 3wt.%를 가한 후 원료와 증류수 1:0.9의 비율로 우레탄 볼밀에 넣고 지르코니아 볼로 24시간 밀링 하였다. 밀링 한 슬러리는 건조 후 분쇄하여 최종 분말을 만들었다. 이 분말을 일차 15 MPa로 일축 가압 성형하여 Ø 50mm, 두께 5 mm의 디스크 타입의 성형체를 얻은 후, 성형밀도를 향상시키기 위하여 이차로 200 MPa의 압력으로 냉간 등방압 성형(cold isostatic pressing)하였다. 이 성형체는 전기로에서 3℃/min.의 승온 속도로 가열하다가, 600℃에서 2시간 유지하여 결합제, 분산제 등 첨가한 유기물을 탈지시킨 후 각각 800~1200℃까지 소성한 후 최고온도에서 1시간 유지시켰다. 이때 PbO의 증발을 억제하기 위하여 알루미늄이나 가니에 PZT 분말을 깔고 성형 시편을 넣은 다음 알루미늄 뚜껑을 덮고 소성하였다. 소성된 시편의 평가는 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku, 25kV, Japan)을 통해 발달한 결정상을 조사하였으며 주사전자현미경

(scanning electron microscope, Hitach, Japan)을 이용하여 미세조직, 특히 치밀화 한 정도를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $PbZrTiO_3$ 에 소결조제 $0.03B_2O_3-0.51Bi_2O_3-0.46CuO$ 의 첨가량을 0.5~1.5wt.% 로 변화시킨 시편을 900°C에서 2 시간 소결한 소결체의 밀도를 나타내고 있다. 소결체의 첨가량에 따라 소결밀도는 증가하나 7.5 g/cm³ 에도 미치지 못하고 있다.

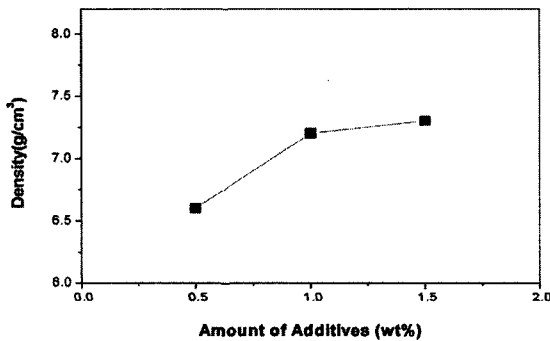


그림 1. $B_2O_3-Bi_2O_3-CuO$ 첨가제의 양에 따른 $PbZrTiO_3$ 시편의 소결밀도

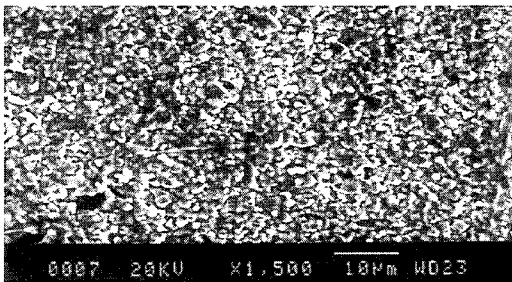


그림 2. 900°C에서 소성한 $PbZrTiO_3 + B_2O_3-Bi_2O_3-CuO$ 시편의 파단면 SEM 사진

그림 2의 현미경 사진을 보면 조직이 불균일하고 큰 기공이 존재하며 체적확산이 이루어지지 않은 미세구조를 나타내는 것으로 보아 소결이 불충분하다고 판단된다. 따라서 이후 소결조제는 $LiBiO_2-CuO$ 로 하여 실험을 하였다. 그림 3은 소결조제로 $LiBiO_2-CuO$ 를 첨가한 시편을 온도에 따라 소결한 소결체의 밀도와, 순수한 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ 의 소결밀도를 비교적으로 보여주고 있다. 첨가제 $LiBiO_2-CuO$ 역시 예비실험에서 1wt.%가 가장 좋은 결과를 나타내었기 때문에 본 실험에서는 첨가

량을 1wt.%로 고정하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 $LiBiO_2-CuO$ 를 1 wt.% 첨가한 시편은 750°C 이상의 온도에서 소결이 진행되어 900°C에서 최고의 밀도 값을 보여주고 있다. 그러나 소결조제를 첨가하지 않은 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ 는 1200°C 이상의 고온에서 소결 시 원하는 밀도를 얻을 수 있는 것을 알 수 있다. 소결조제를 첨가한 시편은 온도가 높을수록 오히려 밀도가 약간 감소하는 현상을 보이는 것은 일부 PbO 의 휘발에 의한 것으로 추정된다. 이러한 현상은 Kondo 등^[4]의 연구에서 보면 PZT 소결에 미치는 PbO 의 영향에서 PbO 의 휘발로 밀도감소가 일어난다고 보고하고 있다. 본 연구에서 사용한 $LiBiO_2-CuO$ 계의 소결조제는 $LiBiO_2$ 에 10 wt.%의 CuO 를 첨가한 것으로서 CuO 를 첨가하지 않으면 1000°C 이상의 소결온도가 필요한 것으로 알려져 있다.⁽⁵⁾

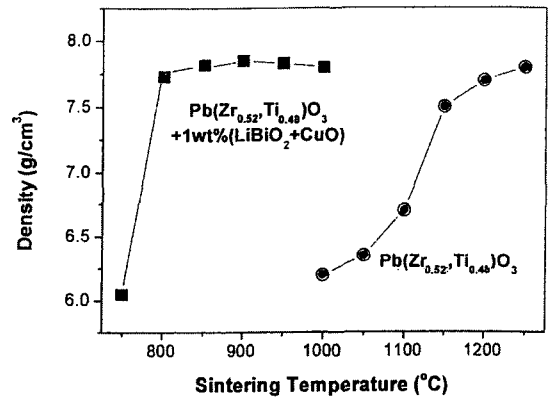


그림 3. $PbZrTiO_3$ 와 $PbZrTiO_3 + 1wt\%LiBiO_2-CuO$ 시편의 소결온도에 따른 밀도의 변화

그림 4는 합성된 $PbZrTiO_3$ 분말을 900°C에서 하소한 후의 X-선 회절분석도이다.

모든 peak 들이 페로브스카이트 결정상으로 전이한 것을 보여주고 있다.

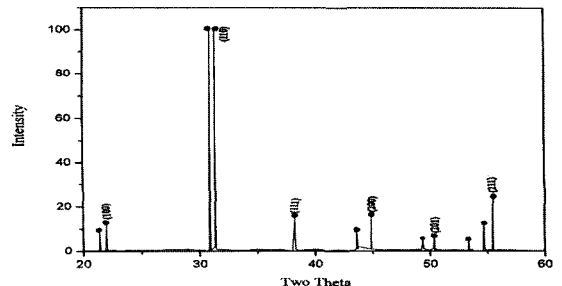


그림 4. 900°C에서 하소한 $PbZrTiO_3$ 시편의 X-선 회절도 (● 페로브스카이트 상)

그림 5는 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ 와 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3 + 1wt.\% LiBiO_2-CuO$ 의 두 원료를 사용하여 각각 800~1000°C 까지의 온도범위에서 소결한 시편들의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진들이다.

$Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ (PZT)는 800°C의 온도(그림 5(a))에서는 입자들끼리 접촉한 상태의 모습으로 거의 소결이 진행되지 않았으며, 그림 5(b)는 900°C 소성한 시편으로 소결 초기 단계로서 입자들 사이의 넥크 현상을 이루며 입계를 형성하지 않고 많은 기공을 형성하고 있는 조직을 보여주고 있다. 그림 5(c)의 1200°C 소성시편은 소결은 이루어졌으나 이상 입자 성장을 보여주고 있다. 이에 반하여, 1wt.% $LiBiO_2-CuO$ 를 첨가한 시편을 보면, 800°C에서 소결한 시편 그림 5(d)는 입자가 재배열하여 뚜렷한 입계와 입자크기가 거의 1~2 μm 인 입자들로 구성된 조직을 보여주고 있다. 900°C 소성 시편인 그림 5(e)는 2~3 μm 정도의 크기로 입자성장이 이루어졌다. 1000°C에서 소결한 시편인 그림 5(f)는 대부분 입자가 8 μm 이상으로 물리적, 기계적 특성을 저하시킬 수 있는 이상 입자 성장을 보여주고 있는 조직이다. 이러한 그림 5(a-f)의 미세구조 사진들로부터 $LiBiO_2-CuO$ 소결조제를 첨가함으로써 같은 온도에서 첨가하지 않은 시편보다 균일한 입자성장이 일어나 조직의 치밀화가 이루어는 것을 알 수 있다. 이 소결조제는 900°C에서 액상으로 페로브스카이트 입자의 재배열을 도우면서 입계를 형성하여 조직의 치밀화를 이루는 것으로 보인다.^[15] 900°C 소결한 시편(그림 5(e))은 페로브스카이트 결정립이 평균 2 μm 정도로서 균일하고 치밀한 조직을 보이고 있다. 소결밀도는 7.85g/cm³ 로서 상대밀도 98% 이상을 나타내었다.

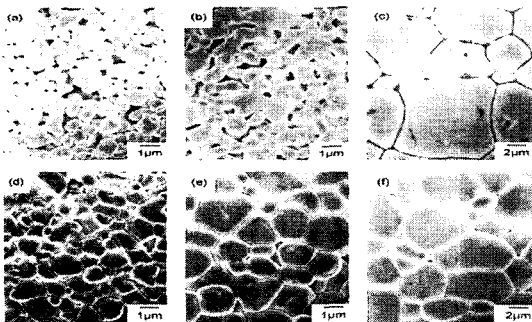


그림 5. 800~1000°C에서 하소한 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$ 와 $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3 + LiBiO_2-CuO$ 시편들의 SEM 사진.

- (a) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$, 800°C
- (b) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$, 900°C
- (c) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3$, 1200°C
- (d) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3 + 1wt.\% LiBiO_2-CuO$, 800°C
- (e) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3 + 1wt.\% LiBiO_2-CuO$, 900°C

(f) $Pb(Zr_{0.52},Ti_{0.48})O_3 + 1wt.\% LiBiO_2-CuO$, 1000°C

4. 결 론

저온소결 압전 세라믹스의 소결에 미치는 첨가제의 영향을 조사하기 위하여 PZT 분말을 합성하였으며 이 분말에 첨가제로서 (1)0.03 B_2O_3 -0.51 Bi_2O_3 -0.46 CuO 와 (2) $LiBiO_2-CuO$ 1wt.%를 첨가하여 실험한 결과, (1)의 첨가제는 소결이 충분히 이루어지지 않았으며, 소결조제 (2) 경우 시편은 저온 소결 온도인 900°C에서 최고의 소결밀도를 나타내었으며, 평균입경이 2~3 μm 인 페로브스카이트 결정립이 잘 성장한 치밀한 조직의 소결체를 얻었다. 이것은 900°C의 낮은 온도에서도 소결조제가 액상을 형성하여 페로브스카이트 결정입계를 형성하면서 치밀화를 이루었다.

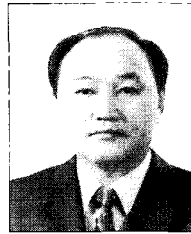
참고문헌

- [1] R.Y.Ting, "Piezoelectric properties of a porous PZT ceramics", *Ferroelectrics* 65, 11-20. (1985)
- [2] T.R.Shroud and A.Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 66, 704-11 (1987)
- [3] D.Damjanovic, T.R. Gururaja, and L.E.Cross, "Anisotropy in Piezoelectric Properties of Modified Lead Titanate Ceramics," *Am Ceram. Soc. Bull.*, 66, 699-703 (1987)
- [4] L.E.Cross, "Dielectric, Piezoelectric and Ferroelectric Components," *Am. Ceram Soc. Bull.*, 63, 586-90 (1984).
- [5] K.Mizumura, Y.Kurihara, H.Ohashi, S.Kumamoto and K.Okuno, "Porous piezoelectric ceramic transducer", *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 9B 2271-2273(1991)
- [6] K.Sasazawa, K.Oshima, and N.Yamaoka, "Lead Titanate Based Pyroelectric Ceramics Modified with Stannate Compounds," *Jpn. J. Appl. Phys. Part I*, 26 [26-2] 65-67 (1987)
- [7] D.A.Buckner and P.D.Wilcox, Effect of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics., *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 51 [3] 218-22 (1972)
- [8] Yamarkin, V.K.; Zaitseva, N.V.; Shtelmakh, S.V.; Motornyl, A..V, "Structural and Properties of thin $PbZrTiO_3$ films obtained by the Sol-Gel method" *Physics of the Solid State* 37, no 2, 176(1995)
- [9] Danijela Vorkapic and Themis Matsoukas. "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, 81

- [11] 2815-20(1998)
- [10] Chon,Chen-Chia et.al., "Low-Temperature processing of sol-gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thick film using CO₂ laser annealing" *J. Sol-gel Science and Technology* k 42, no.3, 315-322 (2007)
- [11] C. Wang, Z.X. Deng, and Y.D.Li, "The Synthesis of Nanocrystalline Anatase and Rutile Titania in Mixed Organic Media," *Inorg. Chem.*, 40, 5219-14 (2001).
- [12] Yoo ,J.H ; Hong, J.I.; Suh, S , " Effect of MnO₂ impurity on the modified PbTiO₃ system ceramics for power supply. " *Elsevier Sequoia,* 78, [2/3] 168-171,1999
- [13] Lee,C.Y.; Tai,N; H,S,H, "The formation of perovskite PbTiO₃ powders by sol-gel process" *Material chemistry and physics*, 97 .no.2/3,468-471, (2006)
- [14] Masao Kondo *et al* "Sintering Behavior and Surface Microstructure of PbO-Rich PbNi_{1/3}Nb_{2/3}O₃=PbTiO₃-PbZrO₃ Ceramics" *J.Am.Ceram.Soc.*, 84 [11] 2469-74 (2001)
- [15] A.Chatterjee, S.K.Pradhan, A.Datta,M.De, and D. Chakravorty, "Stability of Cubic Phase in Nano crystalline ZrO₂," *J. Mater. Res.*, 9[2] 263-65(1994)
- [16] M. Amberg and J.R. Guenter, "Metastable Cubic and Tetragonal Zirconium Dioxide, Prepared by Thermal Oxidation of the Dichalcogenides," *Solid State Ionics*, 84 [3-4] 313-21 (1996).
- [17] Zhao-Xiang Deng, Cheng Wang, and Ya-Dong Li, "New Hydrolytic Process for Producing Zirconium Dioxide, Tin Dioxide, and Titanium Dioxide Nanoparticles", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85[11] 2837-39 (2002)
- [18] J Ma, H .Cheng, Z. Zhao,and D.Qunag,"Preparation of Lead Titanate(PbTiO₃) Powders by Hydrolysis of Alkoxides,"*Chem. Mater.*,3 [6] 1006-1009
- [19] K. D .Budd, S.K.Dey,and D.A.Payne, "Sol-Gel Processing of PbTiO₃, PbZrO₃, PZT, and PLZT Thin Film, " *Br Ceram. Proc.*, 107-21 (1985)
- [20] J B. Blum and S.R. Gurkovich,"Sol-Gel Derived PbTiO₃,"*J.Mater.Sci.*, 20, 4479-83 (1985)
- [21] Cho, Chen-Chia; et al "Low-Temperature processing of Sol-Gel derived Pb(Zr,Ti)O₃ thick films using CO₂ laser" *"J. of Sol-Gel science and technology"* 42 3 315-322 (2007)

박 용 갑(Yong-Kap Park)

[정회원]



- 1972년 2월 : 한양대학교 요업공학과 (공학사)
- 1974년 2월 : 한양대학교 대학원 요업공학과 (공학석사)
- 1984년 6월 : (독) 아헨 공과대학교 (공학박사)
- 1992년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 공과대학 신소재공학과 교수

<관심분야>

고온구조재료, 세라믹공정, 세라믹 나노분말