

Graphite mould의 사용에 의한 2단소성법의 개선에 관한 연구
(부명 PLZT를 제작함에 있어서)

박일규, 이재열, 백동수, 이개명, 박창엽

Improvement of two stage sintering method by using graphite mould

Park Ilkyu, Lee Jaeyool, Paik Dongsu, Lee Kaemyung, Park Changyup

Abstract

In this paper, PLZT Ceramics were fabricated by two stage sintering method whose first stage vacuum hot pressing and second stage PbO atmosphere sintering. Using Graphite Mould instead of Alumina Mould in first stage prevented the adhesion between PLZT substrate and the mould. The grain sizes of PLZT Ceramics were controlled by varying the hot pressing time and second sintering time.

1. 서론

1970년 G.H. Haertling 등이 Hot press를 사용하여 전기광학 특성이 우수한 부명 PLZT 세라믹을 제조한 이래 부명 PLZT 세라믹의 제조와 응용에 관한 많은 연구가 계속 진행되어 왔다. 세라믹 제조에 Hot press를 도입함으로써 밀도가 이론밀도에 가까울 정도로 구조가 치밀하고 균질한 세라믹 시편제조가 가능하게 됨에 따라 세라믹의 불투명하다는 종래의 개념을 크게 바꾸어 놓았다. 현재 PLZT 세라믹을 제작함에 있어 Hot press를 사용하는 여러가지 방법이 개발되어 있다. 2단소성법(two stage sintering method)도 그 중의 한방법이며 전단에서 단시간 진공 Hot press를 행하고 후단에서 장시간의 분위기 소성을 하는 방법이다. 전단의 진공 Hot press 로 큰 공공을 제거하고 후단의 분위기 소성으로 미소공공을 제거하게 된다. 이방법은 잔류공공을 크게 줄일 수 있어 치밀한 구조의 시편을 제조할 수 있다.

2단소성법으로 PLZT 세라믹을 제작할 때 기존의 알루미늄이나 몰드는 Hot press후 시편과의 분리가 용이하지 않아 시편뿐만 아니라 고가의 알루미늄 몰드가 손상이 가는

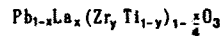
경우가 있다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 알루미늄이나 몰드 대신에 가격이 저렴한 Graphite 몰드를 사용하여 PLZT 세라믹을 제작하였다. Graphite 몰드의 사용에 따른 제반문제를 해결하고 시편의 특성변화를 조사하는 것이 본 연구의 주요목적이다. Graphite 몰드를 사용하는 새로운 제작 방식으로 PLZT 세라믹을 제작함에 있어 PLZT 세라믹 용융의 핵심 변수인 그레인 크기를 조절하기 위해 핫프레스 시간과 2차 소성시간을 변화시켜 일련의 순차적인 그레인 크기를 갖는 시편을 제작하였으며 제작된 시편들의 제특성을 측정하였다.

2. 실험

(1) 원료 분말의 준비

* 화상축적표시소자로 많이 응용되고 있는 7/65/35의 조성을 선택하여 다음의 조성식으로 준비하였다.



(x와y는 La 및 Zr의 mol%)

이때 시편의 제조과정에서 소실되는 PbO 몰 보충에 주고 그레인의 성장을 억제하기 위해 과잉 PbO를 8mol% 첨가하였다.

* 위의 조성식에 입각하여 전자현경 (CHYO, C - 200MD)으로 10⁻⁵(g)까지 정량한후 시료를 알루미늄 유발에 넣고 아세톤을 혼합매체로 하여 2시간 혼합분쇄하였다. 혼합분쇄된 분말을 오븐에 넣어 완전히 건조시킨후 100메쉬(mesh)의 시-브(Sieve)로 걸러서 알루미늄 도가니에 넣고 850°C 2시간 하소하고 다시 아세톤을 매체로 2시간 혼합분쇄한후 700°C에서 30분 동안 2차하소(Calcining)을 하였다.

(2) 시 편 제조

본 연구에서는 1단(first sintering)에서 짧은시간의 진공 hot press 를 행하고, 2단(second stage)에서 장시간의 분위기 소성을 행하는 2단소성(two stage sintering) 방법을 사용하였다.

*성형 및 1단의 진공 Hot Pressing

PLZT원료분말을 건조된 상태에서 강철몰드에 채우고 30(mm)X14(mm)정도크기로 500Kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편을 Graphite 몰드에 넣고 Al₂O₃를 이형제로 완전히 밀봉한후 1150°C온도에서 200Kg/cm²의 압력으로 진공 Hot Pressing 하였다. 이때 진공도는 10⁻³(Torr)정도이다.

* 2단 PbO분위기 소성

Hot Press 된 시편을 2층의 구조로 된 알루미늄이나 도가니속에 넣고 장시간의 분위기 소성을 한다. 장시간의 소성과정에서 시편내의 PbO의 증발로 인하여 조성이 변화되는 것을 막기 위하여 두도가니 사이에 분위기용 Pb ZrO₃+10wt% PbO 의 분말을 채운후 뚜껑으로 밀폐한다. 1250°C에서 2-30시간 까지 변화시키면서 투명 PLZT 세라믹을 제조하였다.

3. 측정 및 결과고찰

(1) 그레인 크기

균일하게 polishing 된 시편들을 열적 etching 하여 광학 현미경으로 시편표면을 찍고 Linear Intercept Technique 을 이용하여 그레인크기를 결정하였다. 1150°C에서 60분동안 1차 Hot Pressing 된 7/65/35 PLZT 시편의 2차 열처리 시간에 따른 그레인 크기변화는 그림1과 같다.

그림1의 결과는 PLZT 세라믹이 현재 사용되고 있는 광서터나 화상속적표시소자 등에서 요구하는 2-6(um)보다 훨씬큰음을 보여준다. 그레인 크기를 줄이기 위해서 Hot Press 시간과 2차 sintering 시간을 단축시켰을때의 그레인 크기의 변화는 그림2와 같다.

보통 알루미늄 몰드를 사용한 2 단소성방법에 의해 그레인 크기를 8um이상되는 시편을 제작하려면 2차소성시간이 20시간 이상되어야 한다. 따라서 위 결과로부터 그레파이트 몰드를 사용하는 새로운 제작 방식이 기존의 방식보다 같은 크기의 그레인을 갖는 시편을

제작함에 있어 2차 소성시간을 크게 줄일 수 있음을 알 수 있다.

(2) P-E 히스테리시스 특성

강유전체 세라믹의 히스테리시스 곡선이 전기광학특성을 결정한다. 7/65/35 PLZT 세라믹의 Hot Press 시간과 2차 sintering 시간에 따른 E_C, P_R, P_S 가 표1에 나타나 있다.

표1에서 알수 있듯이 항전계는 평균 7.5(Kv/cm)이하이고 P 은 27(uc/cm²) 이상으로서 전형적인 광메모리 특성을 갖는 시편임을 보여주고 있다.

실리콘유 속에 시편을 넣고 LCR meter 를 사용하여 정전용량을 측정하고 다음의 식

$$\epsilon_{33}^T = C \frac{t}{S} [F/m]$$

(C : 정전용량(F), S : 전극면적 (m²), t : 시편의두께(m))

에 의하여 유전율을 구하고 진공중의 유전율 ϵ_0 로 나누어 비유전율을 산출했다. 기온의 온도률 5(°C/min) 의 승온속도로 높여가면서 큐리온도를 찾아보았다. 7/65/35 PLZT시편의 Hot Press 시간과 2차 sintering 시간에 따른 비유전율과큐리온도는 표2와 같다.

표2는 비유전율이 그레인이 커짐에 따라 전반적으로 감소하며 큐리온도가 Hot Pressing 시간에 크게영향을 받음을 알수있다. Hot Press 시간이 증가함에 따라 시편에 침투하는 탄소의 양이 많아 crack의 정도가 증가했으며 데이터도 불균일 하게 되는데 이는 그레파이트 몰드를 사용하는 2단소성법의 경우에 핫프레스 시간이 증가함에 따라 재현성에 문제가 있음을 보여준다.

(4) 부과도

핫프레스 시간을 30분으로 고정하고 2차소성시간만을 변화시켜 그레인 크기가 조절된 0.3mm두께의 7/65/35 PLZT 양단에 투명전극을 부착하여 UV Spectrophotometer (UV-240, SHIMAZU)로 광 부과도를 측정하였다. 투명전극이나 polishing 정도등의 변수가 많아 상대적으로 비교하는대는 어려움이 많으나 그레인 크기가 4(um)이상이면 대부분 그림-3과 같이 높은 부과도를 가지므로 이를 화상속적표시소자 응용시 우수한 특성을 나타내는 디바이스로 설계할수 있다.

4. 결론

본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 우수한 전기광학 특성을 갖는 투명 PLZT 세라믹 시편을 핫프레스 과정에서 그래파이트 몰드를 사용하는 새로운 2단 소성법으로 제작하였다.

2) 알루미늄 몰드 대신에 그래파이트 몰드를 사용하면 몰드와 시편의 고착을 바릿할 수있으며 같은 크기의 그래인을 갖는 시편을 제작하는 데 2차소성시간을 크게 줄일 수 있어 경제적이다.

3) 전단의 핫프레스 시간을 1150°C 에서 30분 정도가 재현성도 좋았으며 크랙이 가는 경우도 적었다.

5. 참고 문헌

1. G.H. Haertling and C.E. Land, "Ferroelectric Ceramics for Electrooptic Applications", J. Am. Cer. Soc., Vol. 54, No. 1 (1971)
2. G.H. Haertling, "Improved Hot-Pressed Electrooptic Ceramics in the (Pb,La)(Zr,Ti)O System", J. Am. Cer. Soc., Vol. 54, No. 6 (1973)
3. G.H. Haertling, "PLZT Electrooptic materials and Applications - A Review", Ferroelectrics, Vol. 75, pp25-55, (1987)
4. K. Okazaki, I. Ohtsubo and K. Toda, "Electrical Optical and Acoustic Properties of PLZT Ceramics by Two-Stage Pressing", Ferroelectrics, Vol. 10, pp195-197 (1976)
5. K. Okazaki and K. Nagata, "Effects of Grain size and Porosity on Electrical and Optical Properties of PLZT Ceramics", J. Am. Cer. Soc., Vol. 56, No. 2 (1973)

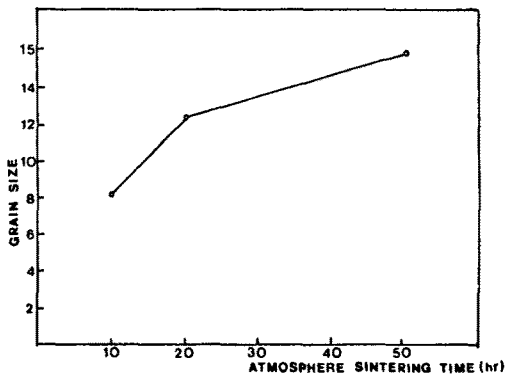


그림 1 2차열처리 시간에 따른 그래인크기의 변화

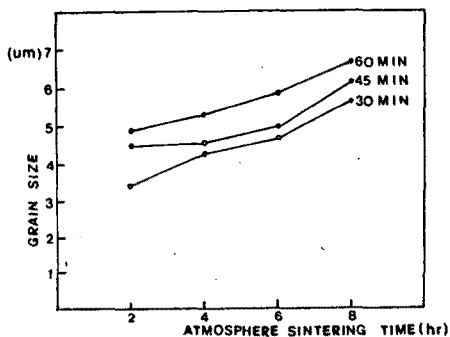


그림 2 Hot Pressing 시간과 2차열처리 시간에 따른 그래인크기의 변화

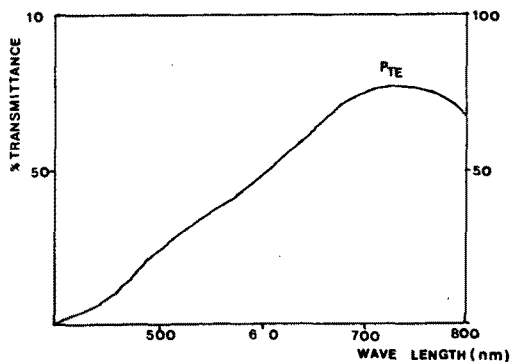


그림 3 그래인크기가 8.3 μm 인. 7/65/35 PLZT의 광투과도 곡선

표1 7/65/35 PLZT시편의 Hot Pressing 시간과 2차열처리시간에 따른 항진계와 포화잔류분극

| Hot Pressing 시 간(min) | 2차 sintering 시 간(hour) | 표 시 (symbol) | E(Kv/cm) | P($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) | P($\mu\text{C}/\text{cm}^2$) |
|--------------------------|---------------------------|-----------------|----------|--------------------------------|--------------------------------|
| 30 | 2 | 30 - 2 | 7.031 | 26.16 | 34.54 |
| 30 | 4 | 30 - 4 | 7.471 | 29.38 | 36.13 |
| 30 | 6 | 30 - 6 | 7.380 | 29.52 | 36.17 |
| 30 | 8 | 30 - 8 | 7.380 | 28.26 | 34.21 |
| 45 | 2 | 45 - 2 | 7.058 | 25.47 | 32.12 |
| 45 | 4 | 45 - 4 | 9.000 | 27.48 | 35.81 |
| 45 | 6 | 45 - 6 | 6.338 | 30.16 | 37.27 |
| 45 | 8 | 45 - 8 | 7.200 | 28.43 | 35.54 |
| 60 | 2 | 60 - 2 | 6.970 | 29.15 | 35.69 |
| 60 | 4 | 60 - 4 | 7.701 | 28.60 | 35.47 |
| 60 | 6 | 60 - 6 | 7.290 | 28.05 | 35.43 |
| 60 | 8 | 60 - 8 | 6.840 | 26.15 | 33.78 |

표2 7/65/35 PLZT시편의 Hot Press시간과 2차열처리 시간에 따른 비유전율과 큐리온도

| Hot Pressing 시 간(min) | 2차 sintering 시간(hour) | 표 시 (symbol) | 상온에서의 비유전율(ϵ_r) | Curie 온도 |
|--------------------------|--------------------------|-----------------|-------------------------------|----------|
| 30 | 2 | 30 - 2 | 1939 | 154°C |
| 30 | 4 | 30 - 4 | 1779 | 173°C |
| 30 | 6 | 30 - 6 | 1861 | 175°C |
| 30 | 8 | 30 - 8 | 1678 | 176°C |
| 45 | 2 | 45 - 2 | 1895 | 140°C |
| 45 | 4 | 45 - 4 | 1677 | 150°C |
| 45 | 6 | 45 - 6 | 1480 | 155°C |
| 45 | 8 | 45 - 8 | 1912 | 140°C |
| 60 | 2 | 60 - 2 | 1923 | 130°C |
| 60 | 4 | 60 - 4 | 1818 | 145°C |
| 60 | 6 | 60 - 6 | 1878 | 135°C |
| 60 | 8 | 60 - 8 | 1790 | 140°C |