

공침법에 의한 PZT의 분체제조 및 소결특성

안영필 · 김복희* · 이병우
한양대학교 무기재료공학과
*전북대학교 재료공학과
(1987년 11월 2일 접수)

Powder Preparation and Sintering Properties of PZT-Ceramics by Coprecipitation

Y. P. Ahn, B. H. Kim* and B. W. Lee

Dept. of Inorganic Matl's Eng. Han Yang Univ.

*Dept. of Matl's Eng. Chun Buk Univ.

(Received November 2, 1987)

요 약

하소중 나타나는 PbO 휘발을 억제하고 보다 저온에서 소결 시키기 위하여 균질한 PZT-ceramics 분말을 각 성분의 염용액을 이용한 공침법을 사용하여 얻었다.

이 방법에서 균일한 PZT 결정입을 500°C 이상 가열해서 얻을 수 있었고 이로서 얻은 분말을 사용한 소결체는 높은 밀도, 적은 기공률, 적은 흡수율등 비교적 저온에서 높은 소결특성을 나타내었다.

ABSTRACT

In order to depress PbO vaporization during calcination and improve sinterability in low temperature, a method for preparing homogeneous Lead-Zirconate-Titanate (PZT) powder from aqueous salt solution by precipitation is described.

In this method, single phase PZT fine powders are formed at above 500°C. PZT-ceramics using these powders have high sinterability, and good sintering characteristics relatively low temp. (— high apparent density, low porosity, low water adsorption etc)

1. 서 론

균질한 PZT 분말을 얻기위한 방법에는 여러가지가 있다. 1950년 이래로 Lead Zirconate-Titanate의 So-

lid Solution 은 그 ferroelectric 특성 때문에 넓은 범
위에서 사용되어왔다. 이중 morphotropic phase bou-
ndary (tetragonal-rhombohedral phase boundary) 조
성인 54-mole percent lead zirconate 근처에서 가장
큰 압전성을 나타낸다.

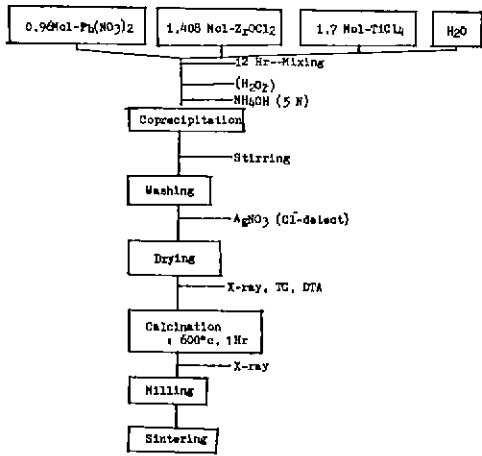


Fig. 1. Flow diagram for PZT-ceramics preparation.

이러한 PZT ceramics에서, 일반적인 고상 반응에 의한 제조는 그 하소온도가 800 ~ 1000 °C 인 고온에서만 single phase PZT를 만들 수가 있으므로⁽¹⁾⁽²⁾, PbO 휘발로 인한 조성과 미구조에 미치는 영향이 크게 된다.

따라서, 저온에서 PZT - single phase를 합성할 수 있는 방법들이 많이 개발되었다. 이들 방법은 organo-metallic salt solution⁽³⁾ 이나, Pb·Zr의 nitrate와 Ti의 tetra-isopropylitanate를 사용하는 방법⁽⁴⁾ 등으로 고가의 원료 또는 수열합성등의 고압 및 긴 유지시간이 필요한 방법들이었다.

본 실험은 Pb-nitrate와 Zr·Ti-chloride를 사용하고 Ti의 Hydrolysis를 막기 위해 H₂O₂를 배개체로 한 공침법⁽⁵⁾을 사용하여 homogeneous한 fine-grained powder를 얻었고, 그 분말특성과 소결특성에 대해 연구하였다.

2. 실험

본 실험에 사용한 원료는 Pb(NO₃)₂, ZrOCl₂, TiCl₄, H₂O₂ 로써 원하는 조성인 PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O₃에 맞도록 각염의 수용액을 조제한후 사용하였다.

Fig.1은 제조공정을 나타낸것으로 원하는 mole 비로 혼합한 수용액을 충분히 교반한후(12 시간) 일정 조건을 유지하기 위해 5N·NH₄OH 수용액에 spray장치를 사용하여 분무시켜 침전을 얻었다. 그 장치는 Fig. 2에 나타내었다.

이로써 얻은 침전물은 용해되는 것을 방지하기 위해 묽은 암모니아수를 사용하여 AgNO₃에 Cl⁻이온이 검

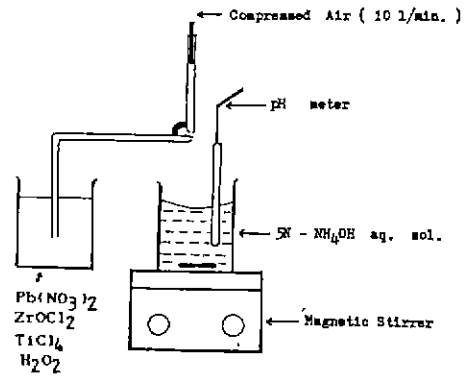


Fig. 2. Powder preparation of PZT-Ceramics system by spraying method.

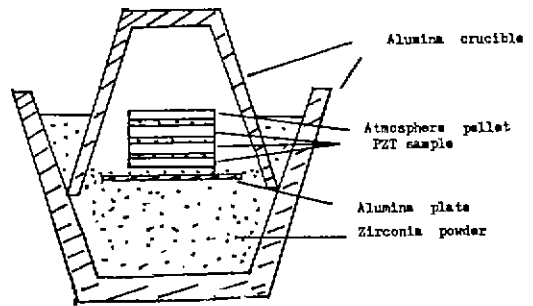


Fig. 3. Sintering condition of PZT-ceramics.

출되지 않을때까지 washing 한후 진공건조기를 사용하여 건조하였다. 건조시료는 TG-DTA 분석과 X-ray 분석을 하였다.

이 분말을 600 °C에서 1 시간 동안 하소한 후, 분말의 agglomeration을 12 시간 동안 plastic ball mill을 사용하여 분쇄하였다. 이 하소분말을 cold-isostatic mold를 사용하여 1.05 ton/cm²의 압력으로 원판형으로 성형한 후 1100 ~ 1250 °C 각각 50 °C 온도별로 소성하여 그 물성을 측정하였다. 소성시 사용한 장치는 Fig.3과 같고 고상반응 시편과 함께 소성하여 동일한 조건에서 비교하였으며 PbO 분위기를 만들기위해 PbO₂-PbZrO₃ pellet를 만들어 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 침전에 미치는 pH의 영향

Fig.4는 pH에 따르는 침전량의 관계를 나타낸 것이다.

침전은 pH:2 이상에서 약간 보이다가 pH:3에서

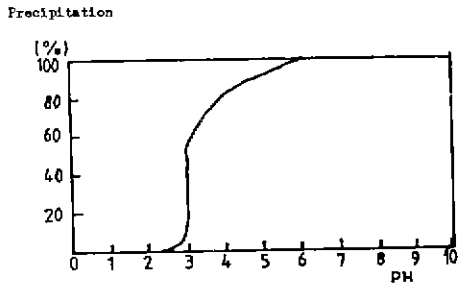


Fig. 4. The change of precipitated weight with pH variable

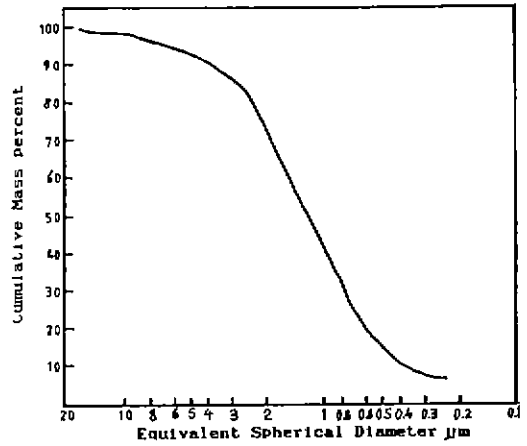


Fig. 7. Particle size distribution of calcined powder.

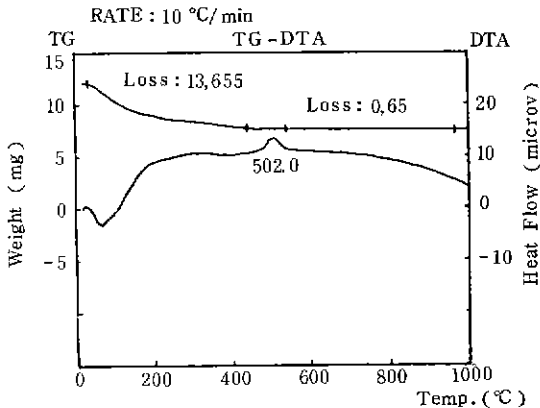


Fig. 5. TG-DTA Curves of powder prepared by coprecipitation.

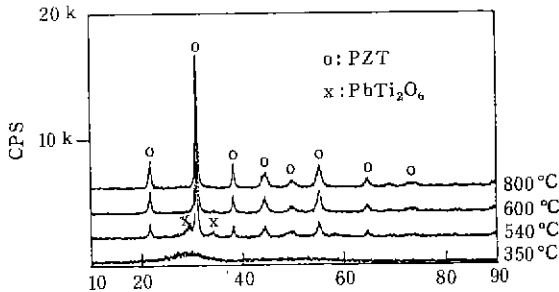


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of powders prepared by coprecipitation.

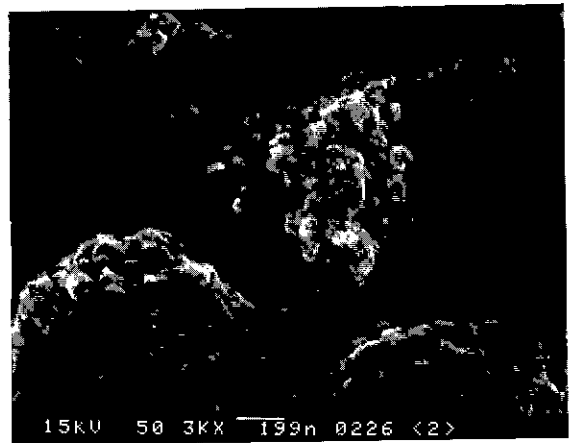


Fig. 8. SEM photo. of calcined powder.

급격히 증가하고 pH:7에서 완결이 된다.

본 실험은 분별침전이 일어나기 쉬운, 시료용액에 암모니아수를 적가하는 일반적인 방법을 사용하지 않고 초기 pH가 12 정도인 5N-NH₄OH 용액에 시료용액을 분무하여, 반응이 끝난후 pH가 9~10 정도 되게 하여 균일한 침전을 만들었다.

3-2. 온도에 따른 결정화 특성

Fig. 5에 침전물의 TG, DTA 분석결과를 나타내었다. 침전은 amorphous 형으로 200°C 까지 수분이 증발하며 계속 온도를 증가시키면 약 500°C에서 결정화가 이루어진다. 이 과정을 X-ray 분석을 통해 Fig.6에 나타내었다.

540°C에서 보면 강한 PZT peak가 생성 되었으며 약한 PbTi₂O₆ peak가 약간 보이는 것을 알 수 있으며 약 600°C까지 가열하면 완전한 PZT peak가 나타남을 알 수 있다.

3-3. powder 특성

X-ray 입도 분석기와 SEM을 사용하여 하소분말의 입도 및 형태를 분석하여 Fig.7, Fig.8에 나타내었다.

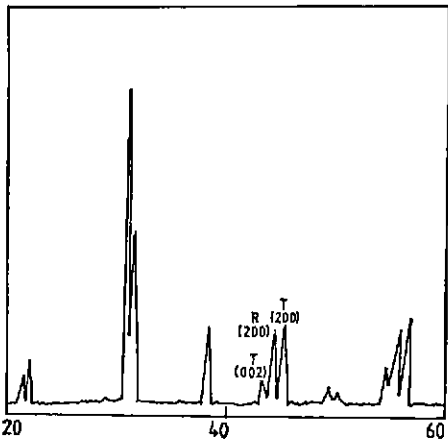


Fig. 9. X-ray chart of $PbZr_{0.54}Ti_{0.46}O_3$ composition sintered at $1150^{\circ}C$.

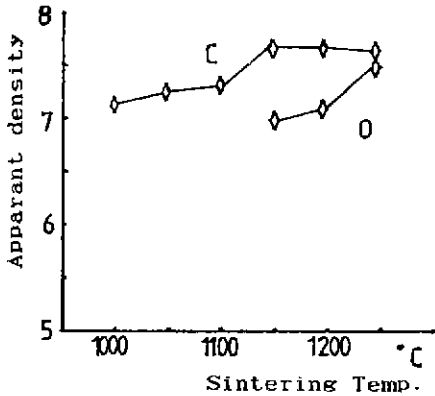


Fig. 10. Apparant density as a function of sintering temp.

BET ($r = 0.03 \mu m$) 및 SEM의 결과에서 $600^{\circ}C$ 이하 소한 공침물의 평균입경은 $0.06 \mu m$ 이며, SEM 및 X-ray 입도 분석의 결과에서 이 미세한 공침물이 $1 \sim 3 \mu m$ 정도의 강한 agglomerate를 형성하고 있음을 알 수 있다.

3-4. 소결체 특성

$1150^{\circ}C$ 에서 1시간 soaking한 시편의 X-ray peak를 Fig.9에 나타내었다. 이 peak는 rhombohedral (R:200)과 tetrahedral (T:(002), (200))의 morphotropic phase boundary임을 보이고 있다.

공침 시료에 대한 일반적 산화물 혼합방법과 비교하여 소결 온도와 apparent density의 관계를 Fig.10에 흡수율과 기공율을 Fig.11에 나타내었다. 여기서 C는 공침법에 의한 방법을 O는 일반적인 산화물 혼합에 의한 방법을 나타낸다. O의 경우 $1150^{\circ}C$ 이하가 없

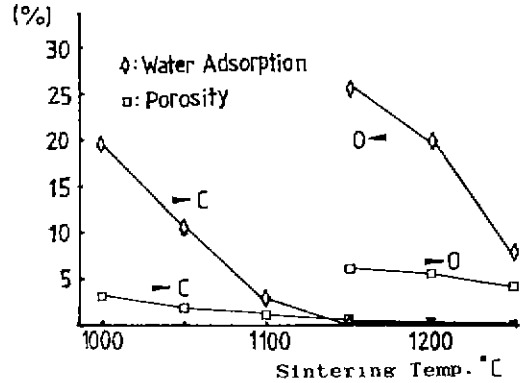


Fig. 11. Water absorption and porosity change as a function of sintering temp.

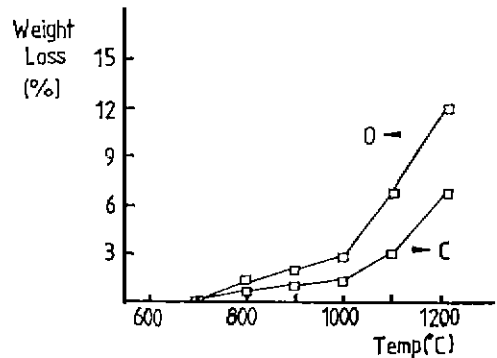


Fig. 12. Lead loss from PZT-composition as a function of calcining temp.

는 것은 소결이 전혀 이루어지지 않아 비교를 할 수 없었기 때문이다.

Fig.10에서 $1250^{\circ}C$ 에 밀도가 약간 감소하는 것은 grain boundary에 유리상이 유도되는 현상과 PbO 휘발증기⁽⁴⁾로 인한 것이라 생각된다.

이상에서 보듯이 공침법에 의한 시편이 비교적 저온의 같은 온도에서 비교할때 산화물 혼합에 의한 방법보다 밀도가 높고 흡수율과 기공률면에서 우수함을 알 수 있었다.

이와같이 공침 분말은 미세한 입자로 반응성이 높고 용액에 의한 균질한 혼합이므로 PbO 휘발이 억제되고 소결성이 좋아질 것이라고 예상이 된다. 실제로 TG ($\sim 1000^{\circ}C$ 까지)의 결과와, open atmosphere에서 비교한 PbO 휘발의 결과 (Fig.12)에서 PbO 휘발이 상당히 억제되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 PbO 휘발의 억제효과는 코오으로 갈수록 PbO activity 증가로 인해 감소하게 되므로 가장 좋은 소결체를 얻기 위한 방법은 빠른시간안에 낮은온도에서 소결하는 것일 것이

다. 따라서 본 실험에서는 600°C이하는 시간당 400°C, 600°C 이상에서는 시간당 250°C의 빠른 승온속도로 흡수율이 거의 0%가 되고 이론밀도의 95%에 달하는 온도를 1150°C 까지 낮출 수 있었다.

4. 결 론

- 이상과 같은 실험으로 다음과 같은 결론을 얻었다.
- 공침법에 의해 반응이 완료된 후, pH:9~10 정도에서 amorphous 한 PZT-ceramics의 powder를 얻을 수 있었다.
- 이 powder는 약 500°C에서 결정화하므로 하소온도를 고상반응보다 200~300°C 정도 낮출 수 있었다.
- 하소분말의 입경을 측정해본 결과 0.06 μm의 매우 미세한 입자로된 1~3 μm 정도의 비교적 구형인 강한 agglomeration된 분말을 얻을 수 있었다.
- 이러한 공침법에 의해 제조한 소결체는 고상반응에 의한 소결체 보다 시편의 밀도가 높고 흡수율과 기공률이 우수하였으며 같은 방법의 비교에서 소결온도를 상당히(100~200°C) 낮출 수 있었다.

REFERENCES

1. D. A. Buckner, P. O. Wilcox, "Effects of Calcining on Sintering of Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Bull.*, **51**(3), 218-222 (1972).
2. S. Venkataramani, J. V. Biggers, "Reactivity of Zirconia in Calcining of Lead Zirconate-Lead Titanate Compositions Prepared from Mixed Oxides", *J. Am. Ceram. Bull.*, **59**(4), 462-468 (1980).
3. R. C. Buchanan, J. Boy, "Effect of Powder Characteristics on Microstructure and Properties in Alkoxide-Prepared PZT Ceramics", *J. Electrochem. Soc.*, **132**(7), 1671-1677 (1985).
4. J. Thomson, JR. "Chemical Preparation of PLZT Powders from Aqueous Nitrate Solution", *J. Am. Ceram. Bull.*, **53**(5) 421-433 (1974)
5. David W. Johnson, JR. "Nonconventional Powder Preparation Techniques", *J. Am. Ceram. Bull.*, **60**(2) 221-224 (1981).
6. A. H. Webster, T. B. Weston, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(9), 490-491 (1967).

1. D. A. Buckner, P. O. Wilcox, "Effects of