

## Binder 가 PZT 계 세라믹스의 소결특성에 미치는 영향

첨우환·김정주\*·조상희\*

경북대학교 전자공학과

\*경북대학교 재료공학과

(1988년 5월 14일 접수)

### Effect of Binder on the Sintering Characteristics of PZT Ceramics

W. H. Jung, J. J. Kim\* and S. H. Cho\*

Department of Electronics Engineering Kyungpook National University

\*Department of Materials Science and Engineering Kyungpook National University

(Received May 14, 1988)

#### 요 약

PZT 세라믹스에서 성형시 첨가되는 결합제에 따른 소결체의 기공률, 기공크기 및 입자의 크기를 조사하였다. 결합제는 PVA, PEG, MC를 사용하였고 이때 결합제는 단독 혹은 복합으로 사용하였다. 1250°C에서 90분간 소결후 기공의 크기 및 기공률은 Image-Processing 방법으로 평가하였는데 복합적으로 결합제를 첨가할 경우 소결밀도가 증진되었으며 기공크기는 증가하였다.

#### ABSTRACT

Effects of binder addition on the porosity, pore size and grain size of PZT ceramics were investigated. The binders were used PVA, PEG and MC, they were added separately and simultaneously. After sintering for 90 min 1250°C, the porosity and the pore size were determined by using an image processing method. Simultaneous addition of two different binders resulted in the highest sintered density and the large pore size.

#### 1. 서 론

최근 세라믹스의 수요가 급증함에 따라 제조공정에 대한 연구가 많이 이루어져왔다.<sup>1~3)</sup> 일반적으로 세라믹스의 제조공정은 분말제조, 성형 그리고 소결의 세단계로 크게 나눌수 있는데 그 중에서도 특히 제품의 치수물 제어하는 성형공정이 실제적인 면에서도 매우 중요하다. 또한 성형시 첨가되는 결합제는 성형체의 강도유지와 성형능력을

향상시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있는데<sup>4)</sup> 이에 대한 지금까지의 연구는 주로 과립의 제조시 연화특성,<sup>5)</sup> 성형방법에 따른 결합제의 첨가방법,<sup>6)</sup> 결합제의 종류별기능<sup>7~9)</sup> 및 결합제 제거방법<sup>10)</sup> 등에 초점이 주어져 있었다.

성형시 첨가되는 첨가제들은 결합제이외에도 분산제 보수제 정전기방지제 그리고 계면활성제등의 여러 유기물질들이 있으며 실제적인 생산공정에서는 적어도 세 종류 이

상이 복합적으로 쓰여질 뿐 아니라 결합제도 서로 다른 종류를 혼합하여 사용되고 있다.<sup>6)</sup> 그런데 이러한 첨가제들은 첨가순서, 첨가량, 첨가물의 종류등에 따라서 성형능력에 크게 영향을 미치게 되는데 대부분 산업현장의 Know-How로 간주되어 있고 이에 대한 체계적인 연구발표는 미미한 편이다.

따라서 본 연구에서는 압전재료인 PZT 분말에 대하여 분자량이 서로 다른 결합제인 Polyvinyl-Alcohol(PVA), Polyethylene-Glycol(PEG), 및 Methyl-Cellulose(MC)를 각각 단일한 성분으로 첨가할 때와 서로 혼합하여 복합적으로 첨가할 경우 각각에 대하여 성형 및 소결밀도에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 소결체의 기공률, 기공의 크기 및 입자의 크기를 아울러 고려함으로써 단일결합제를 사용할 때와 복합적인 결합제를 사용하는 경우에 있어 소결특성의 차이점을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 결합제만의 영향을 검토하기 위해서 사용분말을 상용 UPI 401 PZT 분말로 고정하였는데 입도 분석결과 5~10 μm의 입도분포를 가지며 평균 입경은 8 μm였다. 결합제는 PVA, PEG 및 MC을 사용하였는데 그 특성은 표 1에 나타내었다.

시편의 제조는 Fig.1에 나타난 바와 같이 일반적인 세라믹스의 제조공정을 따랐다. 본 실험에서 사용된 결합제들은 모두 10 wt% 농도의 수용액상태로 제조하여 사용하

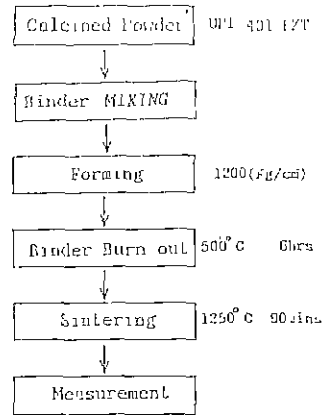


Fig.1. Flow chart of experimental procedures.

였다. 결합제를 PZT 분말에 첨가한 다음 알루미늄 유발에서 손으로 30분간 혼합을 행하였는데 결합제와 분말의 혼합비는 표 2에 나타내었다. 혼합이 끝난 분말을 1200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 원통형으로 성형하였다. TGA 분석결과 500°C 이하에서 모든 결합제가 제거된 바, 성형체

Table 1. Characteristics of the Binders Used.

Binder	Molecular Weight	Viscosity (1 wt %)
PEG	9000	900CST
PVA	66000	162CPS
MC	1500000	5600CPS

Table 2. Weight Percentage of PVA, PEG and MC Binder in PZT Powder Mixture.

		PVA (wt %)					
		0	1	2	3	5	10
PVA (wt %)	0			●		●	●
	1					●	
	2	●					
	3					●	
	5	●				●	
	10	●					
			PVA (wt %)				
		0	1	2	3	5	10
PVA (wt %)	0			●		●	●
	1					●	
	2	●					
	3					●	
	5	●				●	
	10	●					

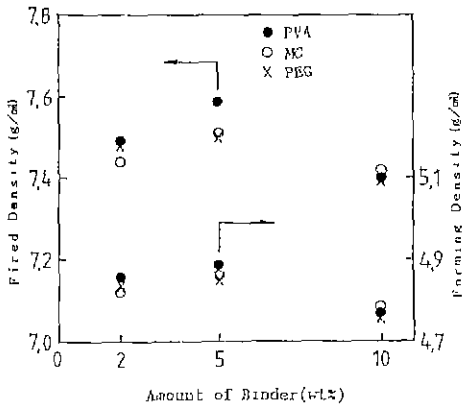


Fig. 2. Forming and fired density as a function of binder addition.

는 승온속도 100°C/h로 500°C에서 6 시간동안 가열하여 결합제를 완전히 제거하였다. 결합제 제거후 공기중에서 시편을 200°C/h의 승온속도로 1250°C에서 90 분간 소결하였다.

소결시료의 밀도는 액체침적방법으로 각 시편당 10 개 이상 측정하였다. 미세조직 관찰을 위해 시편을 SIC 연마지 # 800, # 1000, # 1200에서 차례로 연마하고 2µm Diamond에서 최종 연마하였다. 6% HCl 용액에 HF를 1~2 cc 가한 etching 용액으로 연마면을 부식시킨후 주사 현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 기공의 크기와 기공률은 Image-Processing 방법을 도입하였는데 오차는 ± 1% 이내였다. 또한 입자의 크기는 단선분석방법에 의해 구하였는데 총입자 갯수가 500 개 이상 되도록 하여 그 평균크기에 1.5를 곱하여 평균입자크기로 하였다<sup>11)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 결합제첨가가 성형 및 소결밀도에 미치는 영향

Fig. 2에 결합제인 PVA, PEG 및 MC를 각각 단독으로 사용했을 경우의 첨가량에 따른 성형 및 소결밀도를 동시에 나타내었다. 결합제의 종류에 관계없이 첨가량이 5 wt%까지는 성형 및 소결밀도가 동시에 증가하는 경향을 나타내고 10 wt% 정도로 과량이 첨가되면 오히려 밀도가 감소하였다. 특히 PVA를 결합제로 사용한 경우는 이러한 경향이 더욱 두드러져 5 wt% 첨가시 소결밀도가 7.6

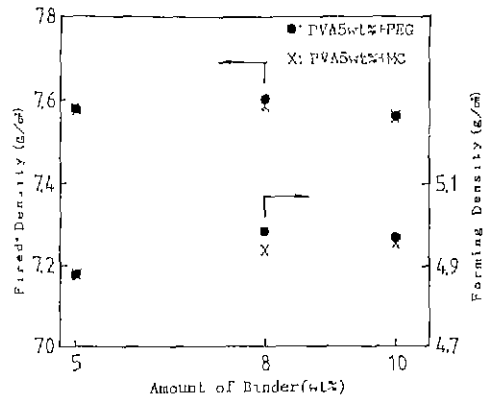


Fig. 3. Forming and fired density as a function of binder addition.

g/cm<sup>3</sup> 까지 증가하나 10 wt%로 과잉 첨가시에는 7.4 g/cm<sup>3</sup>로 약 3% 정도 밀도저하가 일어나고 있다. 소결후의 입자크기는 결합제의 종류나 첨가량에 관계없이 11.5 ± 0.5µm 정도를 나타내었다. 결국 결합제의 종류나 첨가량이 달라져도 입성장에는 크게 영향을 주지않고 단지 결합제의 첨가량이 성형 및 소결밀도에만 영향을 끼침을 알 수 있었다.

즉 결합제의 양이 증가하면 밀도는 처음에는 증가하다가 첨가량이 더욱 증가하여 과량이 되면 밀도는 오히려 감소하게 되어 최적의 결합제량이 존재하는 것을 의미한다. 이때 초기에 밀도가 증가하는 것은 결합제가 분말입자 사이에 존재하여 결합력을 제공할 뿐만 아니라 입자간의 유동성을 증진시켜 성형밀도를 높이기 때문으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 또한 결합제를 과잉으로 첨가할때 밀도가 저하하는 것은 결합제 조각시 발생되는 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 기체에 의해 성형체에 미세균열을 유발시키거나<sup>13,14)</sup> 혹은 입자사이에 존재하는 과잉의 결합제가 공극을 만들기 때문에 종래에 설명되고 있는 바<sup>15)</sup> Fig. 2에 나타낸 단일 결합제 첨가량에 따른 성형 및 소결밀도가 변하는 종래의 결과들과 일치하고 있었다.<sup>16)</sup>

Fig. 3에는 PVA를 5 wt%로 고정할 다음 여기에 PEG, MC를 각각 3 wt% 및 5 wt%씩 혼합했을 경우의 성형 및 소결밀도를 나타내었다. 여기에서 PVA를 5 wt%로 고정할 이유는 이때 가장 높은 밀도를 나타내었기 때문이며 여기에 PEG, MC를 더 혼합한 것이므로 실제 결합제량은 8 wt%, 10 wt%가 되어 한가지 결합제만 사

용한 경우와 비교하면 상당량 과잉으로 첨가된 것이 된다. 그런데 결합제를 이와같이 복합적으로 사용하는 경우에는 전체 첨가량이 8 wt%, 10 wt%가 되어도 성형밀도는 4, 95 g/cm<sup>3</sup>를 나타내어 wt% 첨가 했을때의 4, 88 g/cm<sup>3</sup>보다 오히려 증가하였다. 이와같이 상대적으로 밀도가 낮은 결합제의 첨가량이 증가하여도 성형밀도가 증가되는 것은 결합제를 복합적으로 사용함으로써 분말 입자간의 결합력이나 유동성이 더욱 향상되어 충전이 잘된 것을 의미한다.

이러한 성형밀도증가와 더불어 소결밀도도 7.6 g/cm<sup>3</sup>를 나타내어 결합제를 단독으로 사용했을 경우보다 훨씬 치밀화가 촉진된 것을 알 수 있다. 또한 결합제의 총량이 8 wt%, 10 wt%로 변화함에 따른 소결밀도의 저하도 없었다. 즉 최고 소결밀도를 나타내는 결합제량이 단일결합제를 사용했을 경우와는 다르게 어느 정도 폭을 갖고 있다는 것을 의미하여 이러한 범위는 실제 현장에서의 생산 공정을 제어하는데는 장점으로 작용하게 될 것으로 믿어진다.

3.2 결합제가 기공형태에 미치는 영향

Fig. 4는 결합제의 첨가량에 대한 기공형태를 Image-Processing 한 상태로 나타낸 것이다. PVA 단일결합제를 사용한 시편의 경우 첨가량이 변화하면 기공갯수 및 기공들은 변화하지만 기공의 크기는 2 μm 원안에 들어 갈수 있는 비교적 균일한 것이었고 사진에 나타나지 않았지만 PEG 그리고 MC를 단일결합제로 사용하였을 때도 이와 비슷한 조적을 나타냈다. 반면에 PVA와 MC 혹은 PVA와 PEG 등과 같이 결합제를 복합적으로 사용한 경우 4 μm 원안에 포함될 비교적 큰 기공들이 관찰되었지만 기공률은 7% 정도로 단일결합제를 사용했을 경우보다 낮았다. 따라서 결합제를 복합적으로 사용하는 경우 기공률은 감소하나 존재하는 기공의 크기는 증가함을 알 수 있었다.

일반적으로 2종류 이상의 유기물을 혼합하여 분자적으로 균일한 혼합물을 얻기 위해서는 이들 물질간에는 미시적인 상용성이 있어야 한다. 그런데 보통 고분자를 공통의 용매에 녹여 혼합하게 되면 각각의 고분자간에는 척력이 작용할 뿐아니라 고분자이므로 혼합시의 혼합엔트로피 또한 매우 낮아 상용성이 없는 것이 상례이다.<sup>13)</sup> 이런 관점에서 보면 고분자물질인 결합제를 복합적으로 사용하게 되면 상용성이 낮은 것으로 추정할 수 있고 이러한 상용성 부족이 결합제의 분리를 유발하게 된다.

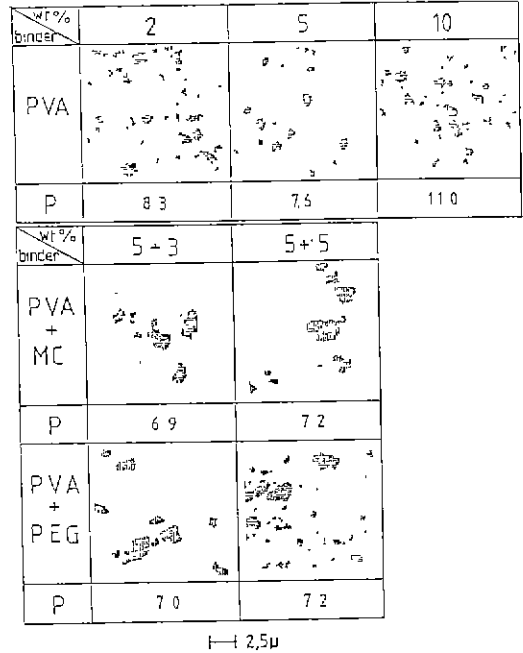


Fig. 4 Porosity and pore-shapes with binder content by Image-processing P : porosity(%) .

따라서 결합제를 복합적으로 사용시 분리된 상태의 결합제가 입자간의 유동성을 증진시켜 성형체의 밀도가 증진되고 이에 따라 소결밀도를 증진시킬 수도 있을 것으로 추측되지만 이에 대한 명확한 증거는 없다. 또한 분리된 상태의 결합제중 일부는 성형도중 같은 종류끼리 서로 묻쳐 커다란 응집체를 형성할 수 있고 이것이 분말의 공극에 존재하다가 결합제소각 및 승온도중에 휘발하며 커다란 기공을 형성하게 된 것으로 추정할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 분자량이 서로 다른 PVA, PEG 및 MC를 결합제로 각각 단독으로 첨가하였을 때와 서로 복합적으로 첨가할 경우에 대하여 성형 및 소결밀도에 미치는 영향을 조사하였는데 이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다

1. 한가지 결합제만 첨가시에는 첨가량 변화에 의해 성형 및 소결밀도 및 기공률은 현저하게 변화하였다.
2. 결합제를 복합적으로 첨가할 경우에는 첨가량 변화에 따른 성형 및 소결밀도 그리고 기공률의 변화는 적었

으며 치밀화는 촉진되었다.

3. 결합제의 첨가량 및 종류가 변화하여도 입자의 크기는 큰 변화가 없었다.

4. 한가지 결합제만 사용할 경우 기공의 크기는  $2\mu\text{m}$  이하였고 크기 및 형태는 일정하였으나 복합적으로 첨가될 경우에는 기공의 크기가  $4\mu\text{m}$  정도로 증가하였고 크기 및 형태도 불규칙하였다.

감사의 글

「이 연구는 1986년도 한국과학재단 목적기초연구비 지원에 의한 결과임」

## REFERENCES

1. S.H.Cho, J. V. Biggers, "Characterization and Sintering of lead Zirconate Titanate Powder", *J. Am. Ceram. Soc.* 66(10), pp 743~746(1983).
2. S. SHIMAI, "粉體の造粒", *セラミックス* 22(15) pp 400~406(1987).
3. H. G. Kim, C. S. Oh, and Y. H. Kim, "The Effect of Binder Burnout Time and Heating Rate on the Electrical Properties of Multilayer Ceramic Capacitor", *J. Kor. Ceram. Soc.* 24(30) pp 207~214(1987).
4. N. R. Gvrak, P. L. Josty, and R. J. Thompson, "Properties and Use of Syntetic Emulsion Polymer as Binder in Advanced Ceramics Processing", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 33(10) pp 1495~1497(1987).
5. T. Yabuki, H. Yoshimatsu, K. Mistis and Kawasaki, "Preparation of Granules by Use of Gelation of Organic Binder", *窯業協會誌* 95(11) p 11~15(1987)
6. K. Saitoh, "セラミックス 成形用の有機材料", *セラミックス* 18(2) p 93~102(1982).
7. J. E. Schuetz, "Methyl Cellulose Polymers as binder for Extrusion of Ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull* 65(12) p 1556~1559(1986).
8. N. Sarkar, G. k. Greminger JR., "Methylcellulose, Polymer as Multifunctional Processing Aid in Ceramics", *ibid* 62(11) p 1280~1288 (1985)
9. J. W. Harvey, D. W. Johnson JR., "Binder System in Ferites", *ibid* 59(16) p 637~643 (1980)
10. R. Gilissen, A. Smolders, "Binder Removal From Injection Moulded Ceramic Body", p 591 ~ 594 (1987). Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
11. R. L. Fullmann, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies", *Trans, AIME*, 3, 447 ~ 452 (1953).
12. J. A. Brewer, R. H. Moore and J. S. Reed. "Effect of Relative Humidity on the Compaction of Barium Titanate and Manganese Zin Ferite Agglomerates Containing Polyvinyl Alcohol", *Am. Ceram. Soc. Bull*, 60(2) p 212~220(1981).
13. K. Saitoh, "ファイソセラミックス成形と有機材料", pp 91~124(1985), CMO, 東京.
14. K. Saitoh, "ファイソセラミックス 射出 成形技術", p 163~168(1985), 日刊 工業 新聞社, 東京
15. K. Okazaki, "セラミックス誘電體工學", pp 79~92(1983), 學獻社, 東京.