

PbO 과잉량이 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃계의 소결 및 압전특성에 미치는 영향

전구락·김정주*·조상희*·김도연**

경북대학교 전자공학과

*경북대학교 재료공학과

**서울대학교 무기재료공학과

(1989년 7월 13일 접수)

Effect of Excess PbO Addition on Sintering and Piezoelectric Characteristics in Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System

Koo-Rack Jeon, Jeong-Joo Kim*, Sang-Hee Jo* and Do-Youn Kim**

Dept. of Electronics, Kyungpook National Univ.

*Dept. of Mat. Sci. and Eng. Kyungpook National Univ.

**Dept. of Inorganic Mat. Eng. Seoul National Univ.

(Received July 13, 1989)

요 약

본 연구는 정방정조성인 0.45 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.40 PbTiO₃-0.15 PbZrO₃계에서 PbO 첨가량에 따른 소결 및 압전 특성에 관한 효과를 검토하였다.

본 조성에서는 과잉 PbO 량이 증가함에 따라 기공률이 증가 하였지만 K_p 및 d₃₁은 큰 변화가 없었으며 유전률은 오히려 증가하였다. 이러한 물성의 변화는 과잉량의 PbO가 소결도중 액상으로 존재할 때 고상조성을 상경계 쪽으로 이 동시켜 유발된 것으로 추측된다.

ABSTRACT

Effect of PbO addition on sintering and piezoelectric properties at 0.45 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.40 PbTiO₃-0.15 PbZrO₃ composition which is tetragonal phase was investigated.

In this composition, Porosity and dielectric constant were increased with excess PbO addition, but K_p and d₃₁ was not changed. These variation of physical properties could be interpreted as composition change of solid grains from tetragonal to MPB region due to amount of PbO-rich liquid changing.

1. 서 론

PZT 계열의 요입체는 페로브스카이트형 결정구조를 가

지면서 조성에 따라 정방정, 능면정 그리고 Pyrochlore 상 등의 여러가지 상이 있는데 특히 정방정과 능면정의 상경계 조성에서 우수한 압전특성을 나타내기 때문에 압전진

동자, 착화소자, 압전변압기 등으로 광범위하게 응용되고 있다. 현재 PZT 계열에 대한 연구는 제 3 성분을 가해 새로운 복합페로브스카이트형 압전체를 개발하거나 여러가지 첨가물을 가해 물성증진을 꾀하는 것에 대한 것이 많다^{1,2)}.

한편 이러한 PZT 계열의 요업체는 공통적으로 PbO 성분의 높은 증기압 때문에 제조공정중 휘발하는 PbO 를 제어하는 것이 가장 중요한 문제중 하나이다. 따라서 PZT 계열의 요업체 제조에서는 분말제조공정부터 과잉량의 PbO 를 첨가하는 경우가 많다. 과잉량의 PbO 는 소결도중 휘발하는 PbO 성분을 보상하여 소결후 PbO 결핍상의 석출을 억제할 뿐 아니라 소결도중 액상으로 존재하여 치밀화를 촉진시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다⁴⁻¹⁰⁾. 이런 관점에서 보면 과잉으로 첨가된 PbO 는 PZT 계열의 요업체에서 원하는 물성과 치밀화를 위해 가장 중요한 요소가 된다.

본 연구에서는 PZT 계열 요업체 중에서 현재 Actuator 용 재료로의 응용이 기대되는 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃^{11,12)}계에서 지금까지 상대적으로 연구가 없었던 정량적 조성을 택하여 PbO 첨가량에 따른 소결특성 및 압전유전 특성의 변화를 관찰하였다. 특히 소결특성에서 PbO 량에 따른 기공률 변화 및 고상조성변화에 초점을 두어 제반물성과의 연관관계를 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 원료는 시약급의 PbO, TiO₂, ZrO₂, NiO, Nb₂O₅ 그리고 MnO₂분말이었다. 시편의 조성은 정량적조성인 0.45 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.4 PbTiO₃-0.15 PbZrO₃에 MnO₂를 0.5 wt%첨가한 기본조성(이하 PNN-PT-PZ로 약칭함)에 대해 다만 PbO 성분만 기본조성에 비해 10 wt% 결핍한 조성부터 10 wt%과잉인 조성까지 2 wt%씩 변화시켜 총 11 종류로 하였다.

평량된 분말들을 플라티넴병에서 지르코니아볼과 에틸알콜을 함께 10 시간 습식혼합하고 건조후 이를 850°C에서 2 시간동안 하소하였다. 하소가 끝난 분말들은 다시 습식으로 10 시간 미분쇄한 다음 건조하고, 5% PVA 수용액을 5 wt% 첨가하여 100 메쉬크기로 체 조립하여 원료분말로 하였다. 각 조립분말들은 1000 kg/cm²의 압력으로 직경 15 mm 인 원통형으로 성형하여 600°C에서 4 시간 유지시켜 binder 를 제거하였다.

소결은 뚜껑있는 알루미늄 도가니속에서 시편을 백금판 위에 두고 분위기 분말없이 공기중에서 행하였는데 승온 속도는 시간당 200°C였으며 1250°C에서 2 시간 유지후 냉하였다. 얻어진 시편은 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 재고 X-선 회절 분석을 행하여 격자상수 및 상을 결정하였다. 또한 시편을 # 800, # 1000 그리고 # 1200 SiC 연마지에 차례로 연마하고 다시 2 μm 다이아몬드 분말로서 최종 연마한 다음 Image processing 방법으로 기공률을 측정하였다.

한편 소결된 시편은 두께가 1 mm 가 되게 연마한후 은 전극을 도포하고 500°C에서 10 분간 소부하여 전극을 부착한 다음 120°C로 가열된 실리콘 오일 속에서 3 kv/mm 전압을 인가하여 분극처리를 행하였다. 분극처리 후 24 시간 공기중에서 방치한 다음 제반 물성을 측정하였는데 유전상수는 Automatic Capacitance Bridge(HP 4270)을 이용해서 1 KHz 에서 측정하였고, 제반압전 특성들은 Vector impedance Meter(HP 4800)와 Frequency counter(HP 5300 A)를 사용하여 공진 및 반공진 주파수를 측정한 다음 IRE 규정에¹³⁾에 따라 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.1 은 PbO 첨가량이 서로 다른 PNN-PT-PZ 시편들을 1200°C에서 2 시간 소결하였을때 PbO 첨가량에 따른

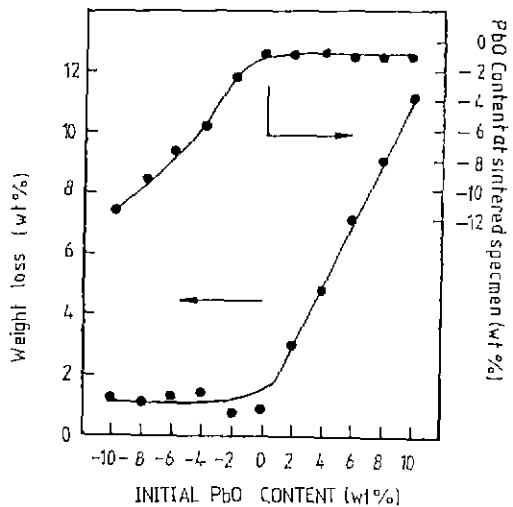


Fig.1. Variation of weight loss and PbO content at sintered specimen with PbO addition in PNN-PT-PZ ceramics.

소결시편의 무게 감량과, 이로 부터 계산된 소결시편의 PbO 함량을 동시에 나타낸 것이다. 화학양론적 조성에 대하여 PbO 량이 결핍인 시편들의 경우는 무게 감량이 모두 1 wt% 정도였었고, PbO 량이 과잉인 시편들의 경우는 과잉첨가분에 1 wt%씩 더한것이 무게감량으로 나타났다.

따라서 무게감량분을 모두 PbO 성분의 휘발로만 고려¹⁴⁻¹⁶⁾하면 결국 소결후 시편들의 PbO 함량은 결핍첨가 조성 영역에서는 초기결핍량보다 1 wt% 더 결핍조성으로 되었으며 과잉첨가조성영역에서는 과잉량에 관계없이 기본 조성에서 1 wt% 결핍인 것으로 모두 동일하였다. 이는 과잉 PbO 첨가분들이 소결도중 액상으로 존재하여 고상만으로 이루어진 경우보다 상대적으로 높은 PbO 증기압을 갖게되어^{15,16)} 소결도중 빠른 휘발이 일어났기 때문으로 믿어진다.

Fig. 2는 PbO 첨가량에 따른 PNN-PT-PZ 시편의 X-선 회절 분석 결과이다. -2 wt% 이하의 결핍 PbO 조성에서는 정방정상 이외에 제이상이 석출하고 있으며 결핍량이 많아질수록 그 양도 증가하였다. 이때 제이상의 정확한 조성과 상은 알 수 없었다. 한편 -2 wt% 이상으로 PbO 함량이 증가했을 경우는 제이상이 관찰되지 않고 단일상 정방정을 나타내는 (200) 및 (002) 피크를 나타내었

다. 즉 -2 wt%인 조성부터 정방성 단일상을 나타낸 것으로 것으로 보아 여기에 무게 감량 1 wt%를 더 고려해 볼 때 PNN-PT-PZ 계에서의 PbO 고용한계의 하안은 3 wt%로 추정된다.

한편 PbO 과잉량의 증가에 따라 (200) 피크의 높이가 점점 증가하고 있음을 알 수 있다. Kakegawa 등¹⁷⁾에 의하면 (200)면과 (002)면의 존재는 정방정 혹은 능면정과 정방정의 공존(즉 상계 조성)을 의미하고, (200)면 만의 존재는 능면정임을 의미한다. 이런 관점에서 보면 (200) 피크의 성장은 능면정의 존재를 암시하는 것으로 PbO 첨가량이 증가할 수록 고상의 조성은 정방정에서 상계 조성으로 이동하는 것을 알 수 있다. 즉 과잉의 PbO를 첨가한 경우에는 Fig. 1에서 나타낸 바와같이 소결후의 무게 감량만 고려하면 소결시편의 조성은 평균적으로 동일하지만 시편의 상이 정방정에서 상계쪽으로 이동한 셈이 된다.

일반적으로 삼성분계 이상에서 고상과 액상이 존재할 경우 각 상의 조성은 Tie line에 의해 결정되며 결국 액상량이 바뀌면 고상조성도 바뀌게 된다. 예를 들어 PbO-TiO₂-ZrO₂계에서는 과잉의 PbO가 존재하면 1100°C 이상의 경우, Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ 고상과 PbO 과잉의 액상이 공존하며 액상량이 많아질수록 다시 말하면 PbO 과잉량이 많아질수록, 고상조성은 Zr 성분이 많아지게 된다¹⁵⁾. Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃계의 경우 상은 Zr과 Ti의 비에 의해 결정되고 Zr의 조성이 0.52 이상이 되면 능면정이 되는바 Zr 성분이 많아진다는 것은 상은 정방정에서 상계계를 거쳐 능면정쪽으로 이동한다는 것을 의미한다¹⁵⁾. 비록 PNN-PT-PZ 계의 경우 정확한 상평형도가 없어 정확한 해석은 불가능하지만 과잉의 PbO를 첨가했을 때 고상조성이 상계 및 능면정상 조성으로 있다가 소결도중 PbO 휘발에 따라 액상량이 감소하면 다시 정방정 조성으로 이동하게 되는데 초기 과잉량에 의한 상계 및 능면정상의 생성이 X-선 회절에서 (200) 피크의 성장으로 관찰된 것으로 추측된다. 즉 정방정 조성에서는 과잉의 PbO 액상이 고상조성을 상계 조성쪽으로 이동되게 하는 것으로 추정된다. 이때 무게감량으로만 계산된 시편의 조성은 단순히 시편 평균조성으로 동일하게 된다.

PbO 첨가량에 따른 소결시편의 밀도와 기공률을 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. PbO 결핍량이 -2 wt%에서 10 wt%로 증가할 때 소결밀도는 7.75에서 7.60 g/cm³로 급격히 저하하고 있다. 이러한 밀도저하는 기공률이 6%에서 8%로 증가한 이외에 PbO 결핍에 의해 지밀도의 계이

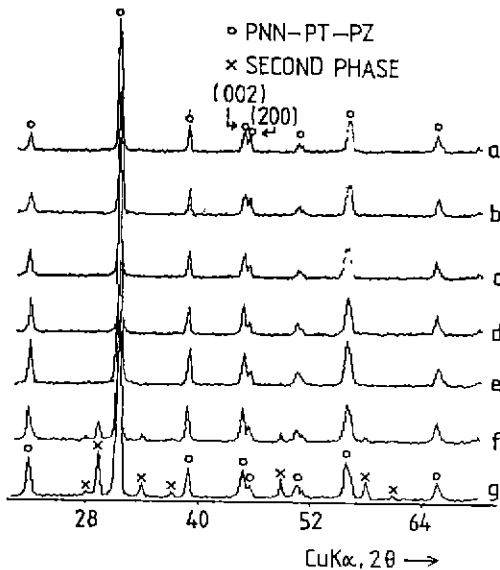


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of PNN-PT-PZ specimen with PbO addition.

- a) 10 wt% PbO b) 6 wt% PbO c) 2 wt% PbO
- d) 0 wt% PbO e) -2 wt% PbO f) -6 wt% PbO

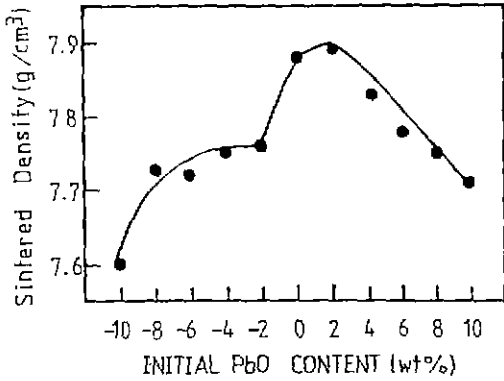


Fig. 3. Variation of sintered density with PbO addition in PNN-PT-PZ ceramics.

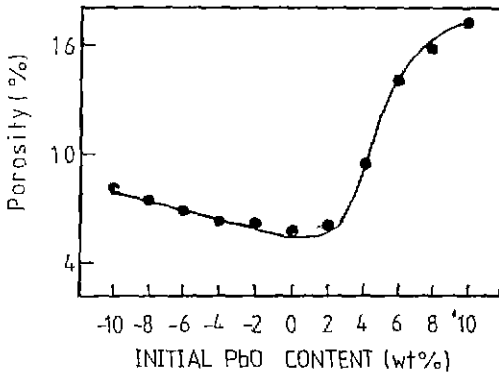


Fig. 4. Variation of Porosity with PbO content in PNN-PT-PZ ceramics.

상이 석출하였기 때문으로 추정된다. 과잉의 PbO를 첨가한 경우에는 소결시편의 평균조성이 동일함에도 불구하고 0.2 wt% 첨가시에는 7.90 g/cm^3 의 높은 밀도를 나타내다가 그 이상에서는 7.70 g/cm^3 로 급격히 감소하는데 이는 기공률이 4.5%에서 17.0%까지 급격히 증가함에 기인된 것으로 생각된다.

Fig. 5는 PbO 첨가량이 -10, 0, 10 wt%인 경우 소결시편의 기공형태를 Image processing 한 상태로 나타낸 것이다. -10과 0 wt%의 경우는 기공크기가 $3 \mu\text{m}$ 이하의 균일한 크기 분포를 갖는데 반해 10 wt%로 과량 첨가된 경우는 형태도 매우 불규칙하며 크기 분포도 $15 \mu\text{m}$ 정도까지 매우 넓은 것을 알 수 있다. 이때 나타내지는 않았지만 각 경우의 입자크기는 $12 \mu\text{m}$ 정도로 큰 차이가 없었다. 이와 같이 과잉량의 PbO가 첨가될 때 커다란 기공이 형

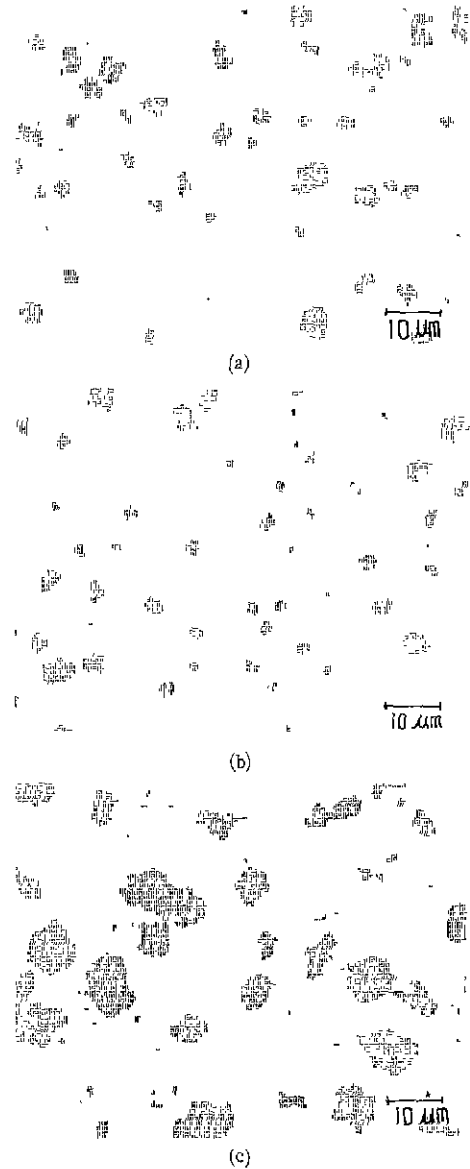


Fig. 5. Illustration of image processing results in PNN-PT-PZ ceramics with PbO addition (a) -10 wt% PbO (b) 0 wt% PbO (c) 10 wt% PbO

성된 것은 하소도중 미반응으로 남아 있던 PbO 성분이 소결과정 중 액상으로 되면서 모세관 현상으로 고상입자 사이로 빠져나가면서 생긴 기공^{8,16)}이 PbO 성분이 모두 휘발할 때까지 남아있어 생긴 것이거나 또는 액상 생성과정중 재배열에 의한 것^{8,19)}으로 추정된다.

Fig. 6, 7 그리고 8은 PbO 첨가량에 따른 Kp 값, d₃₁ 값 그리고 비유전률 값을 각각 나타낸 것이다. PbO 결핍량이 증가할 수록 Kp 값은 0.42에서 0.25로, d₃₁ 값은 140 × 10⁻¹²mV에서 50 × 10⁻¹²mV 그리고 비유전률은 2000에서 800으로 모두 급격하게 저하하고 있다. 이는 PbO 결핍량의 증가에 따라 기공률과 제이상의 양이 아울러 증가하여 압전상의 양을 상대적으로 감소시켰기 때문으로 사료된다. 반면에 과잉량의 PbO가 첨가된 시편에서는 첨가량에 따라 급격한 기공률 증가가 일어났음에도 불구하고 Kp 값과 d₃₁ 값은 거의 일정하였고 비유전률의 경우는 2000에서 2400으로 오히려 400 정도 증가하였다.

일반적으로 소결체에서 기공률이 증가하면 Kp, d₃₁ 및 비유전률은 감소하는 것으로 알려져 있다^{20,21)}. 따라서 기공률 증가에도 불구하고 Kp 값 및 d₃₁ 값이 변화가 없고 유

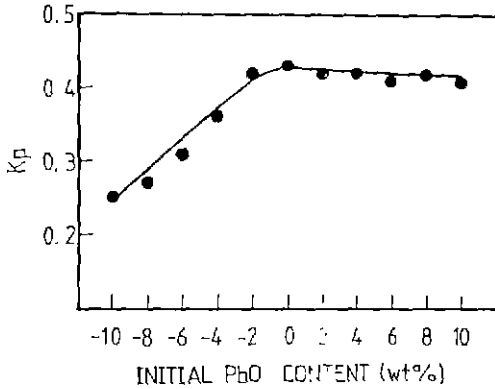


Fig. 6. Variation of Kp values with PbO addition in PNN-PT-PZ ceramics.

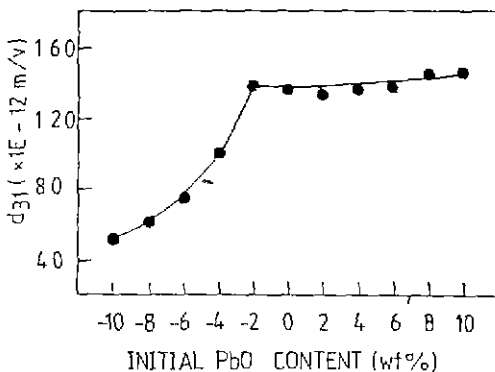


Fig. 7. Variation of d₃₁ Values with PbO addition in PNN-PT-PZ ceramics.

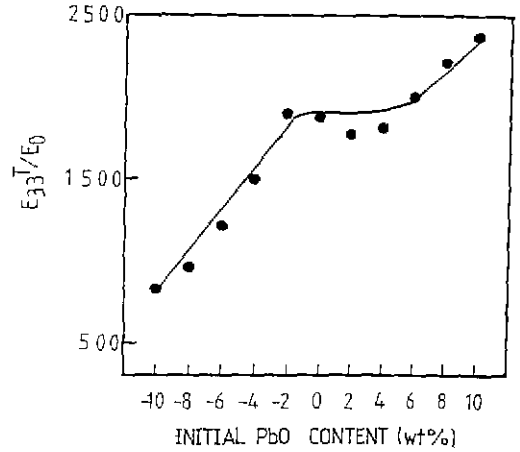


Fig. 8. Variation of relative dielectric constant with PbO addition in PNN-PT-PZ.

전률이 증가한 것은 앞에서 언급한 바와 같이 과잉량의 PbO가 휘발도중 소결체의 고상조성을 제반물성이 가장 우수한 상경계 쪽으로 이동하게 되어 기공에 의한 물성저하 부분을 보상하였기 때문으로 추측된다. 그런데 이는 PNN-PT-PZ 계에서 기본조성을 정방정영역에 두고 PbO량을 조절하여 인은 결과이며 만일 기본조성을 제반물성이 가장 우수한 상경계조성으로 한다면 기공률 증가뿐만 아니라 고상조성의 변화로 제반물성값들이 심하게 저하될 것으로 믿어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 정방정 조성인 0.45 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.45 PbTiO₃-0.15 PbZrO₃계에서 PbO 성분만 10 wt% 결핍에서 10 wt%과잉인 조성까지 변화시켜가며 소결거동 및 제반 압전성질을 검토하였다.

PbO 성분이 결핍일 경우에는 결핍량이 커질수록 기공률 및 제이상 생성의 증가로 Kp, d₃₁ 및 비유전률의 저하가 있었다. 반면에 PbO 과잉량이 2 wt%이상이 많으면 기공률의 급격한 증가가 있었다. 그렇지만 기공률의 증가에도 불구하고 Kp 및 d₃₁ 값은 큰 변화가 없었고 비유전률은 오히려 증가하였는데 이는 과잉의 PbO 액상이 고상조성을 상경계쪽으로 이동시켜 기공률 증가에 따른 물성저하를 보상하였기 때문으로 추측하였다.

이로써 초기원료분말에 과잉으로 첨가되는 PbO는 밀도

및 기공률등의 소결특성 이외에 고상조성에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

[감사의 글]

본 연구는 1988년도 한국과학재단 목적기초 연구비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. B.Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, 135-184, Academic Press, London (1971).
2. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", *Ferroelectric.*, **41**, 143-156 (1982).
3. 전자재료공학회, "압전 Ceramics 와 그 응용", 전파신문사, 104-140 (1974).
4. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics I. Atmosphere Control", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 253-56 (1983).
5. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (3) 256-60 (1983).
6. J. P. Guha, D. J. Hong, and H. U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-Based Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (3) C-152-C-154 (1988).
7. D.A. Northrop, "Vaporization of Lead Zirconate-Lead Titanate Materials", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (9) 441-45 (1967).
8. B.M. Song, D.Y. Kim, S. Shirasaki and H. Yamamura, "Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (5) 833-836 (1989).
9. A.H. Webster, T.B. Weston and N.F. H. Bright, "Effect of PbO Deficiency on the Piezoelectric Properties of Lead-Zirconate Titanate Ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** (9)

- 490-491 (1967).
10. K.A. Klicker, "Controll of PbO Partial Pressure During the Sintering of PZT Ceramics", MS. Thesis, Penn. Uni. (1979).
11. E.A. Buyanova, P.L. Strelects, I.A. Serova and V.A. Isupov, "Ferroelectric Properties of Pb (Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ Solid Solution", *Bull. Acad Sci. Ussr, Phys. Ser.*, **29** 1877-1880 (1965).
12. G.R. Jeon, J.H. Sohn, J.J. Kim and S. H. Cho, "Comparisons on Dielectric and Piezoelectric Properties of Rhombohedral, Tetragonal and Morphotropic Phase Boundary in Pb(Ni_{1/3} Nb_{2/3}) O₃-PbTiO₃-PbZrO₃ System with MnO₂ Addition", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **25** (5), 488-494 (1988).
13. 1) "IRE Standards on Piezoelectric Crystals", *Proc. IRE* 37, 1378-95 (1949).
2) "IRE Standards on Piezoelectric Crystals-The Piezoelectric Vibrator Definitions and Methods of Measurement", *Proc. IRE* 45, 353-358 (1957).
3) "IRE Standards on Piezoelectric Crystals: Determination of the Elastic, Piezoelectric and Dielectric Constants-The Electromechanical Coupling Factor", *Proc. IRE* 46, 764-78 (1958).
14. G. S. Snow, "Fabrication of Transparent Electrooptic PLZT Ceramics by Atmosphere Sintering", *J. Am. Ceram. Soc.*, **56** (2) 91-96 (1973).
15. S.Fushimi and T. Ikeda, "Phase Equilibrium in the System PbO-TiO₂-ZrO₂", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50** 129-142, (1967).
16. R.L. Holman, and R.M. Fulrath, "Intrinsic Nonstoichiometry in the Lead Zirconate-Lead Titanate System Determined by Knudsen Effusion", *J. Appl. Phys.*, **44** (12) 5227-5236, (1973).
17. K. Kakegawa, J. Mohri, S. Shirasaki and K. Takahashi, "Sluggish Transition Between Tetragonal and Rhombohedral Phases of Pb(Zr, Ti)O₃ Prepared by Application of Electric Field", *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (10) 515-519 (1982).
18. J. J. Kim, B.K. Kim, B.M. Song, D.Y. Kim

- and D.N. Yoon, "Effect of Sintering Atmosphere on Isolated Pores During the Liquid Phase Sintering of MgO-CaMgSiO₄", *J. Am. Ceram. Soc.*, **70** (10) 734-37 (1987).
19. A.D. James and P.M. Messer, "The Preparation of Transparent PLZT Ceramics from Oxide Powders by Liquid-Phase Sintering", *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **77**, 152-58 (1978).
20. K. Okazaki, H. Igarashi, "Importance of Microstructure in Electronic Ceramics", 564-583, *Ceramic Microstructure, 76* Edited by R. M. Fulrath and J. A. Pask. Westview Press (1977).
21. H. Banno, "Effects of Shape and Volume Fraction of Closed Pores on Dielectric, Elastic and Electromechanical Properties of Dielectric and Piezoelectric Ceramics-A Theoretical Approach", *Ceram. Bull.* **66** (9) 1332-1337 (1987).