

PZT 요업체의 소결과정 중 승온속도가 미세조직에 미치는 영향

박은태·김정주·조상희·김도연*

경북대학교 무기재료공학과

*서울대학교 무기재료공학과

(1990년 7월 23일 접수)

Effect of Heating Rate on the Microstructural Evolution during Sintering of PZT Ceramics

E.T. Park, J.J. Kim, S.H. Cho and D.Y. Kim*

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University

*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received July 23, 1990)

요 약

PZT 요업체의 소결과정 중 승온속도에 따른 미세구조의 변화를 고찰하였다. PbO를 과잉으로 첨가한 시편의 경우에는 승온속도가 빠를 때 액상속의 고상입자들의 재배열이 어려워 치밀화가 나쁘며 불균질한 기공형태를 나타내었고 승온속도가 느릴 때 치밀화가 촉진되었다. 한편 이와는 반대로 과잉의 PbO를 첨가하지 않은 시편의 경우에는 승온속도가 빠를수록 입성장이 억제되어 치밀화가 촉진되었다.

ABSTRACT

The effect of heating rate on the microstructural evolution during sintering of PZT ceramics has been investigated. In case of PZT powder compacts containing excess PbO, fast heating caused incomplete rearrangement of solid grains in a liquid, resulting in lower density and inhomogeneous pore shape ; on contrary, slow heating resulted in better densification. In contrast, in case of compacts without excess PbO, the densification was enhanced by fast heating due to suppression of the grain growth.

1. 서 론

최근 전자공업의 발전에 따라 주요한 부품으로 사용되는 압전소자인 PZT 세라믹스에 대하여 그 물성과 미세조직의 상관관계를 검토하는 연구가 활발히 진행되어왔다. 그런데 재료의 미세조직은 제조공정과 밀접한 관계를 맺고 있는 바 첨가물의 영향¹⁻⁴⁾ 이외에도 분체제조공정⁵⁾, 소결온도⁶⁾와 소결분위기의 효과^{7,8)} 등에 대해 폭넓게 검토되

어 왔으며, 승온속도와 미세구조와의 인과성에 대해서도 일부 연구⁹⁾가 있었다

일반적으로 소결에서 승온속도를 변수로 채택하는 방법은 소위 "fast firing"¹⁰⁻¹⁵⁾과 "rate controlled sintering"¹⁶⁾ 두가지가 있는데, 이중에서도 매우 빠른 승온속도로 순간적으로 소결하는 fast firing 방법이 치밀화란 측면에서 비교적 성공적 결과를 낳아 BaTiO₃, Al₂O₃, PZT 세라믹스 등 여러 제⁹⁻¹⁵⁾에 실제 적용과 아울러 이론적 접근도 행해지고 있

다. 그런데 이는 모두 액상이 존재하지 않는 고상소결일 경우에 한정되어 있고 액상이 존재하는 경우에는 적용된 예를 찾아 보기 어렵다.

한편 PZT 제의 소결에 있어서는 공통적으로 PbO의 높은 증기압 때문에 제조과정 중에 휘발하는 PbO를 제어하는 것이 중요한 문제가 된다. 그래서 보통 분말제조과정부터 과잉의 PbO를 첨가하여 PbO 휘발분을 보상하며 아울러 소결도중 액상으로 존재하는 PbO 성분을 이용하여 액상소결을 통해 치밀화를 꾀한다. 다르게는 소결도중 소결분위기를 조절하거나 또는 hot pressing의 경우처럼 과잉의 PbO 첨가없이 고상소결로인 치밀화를 이루기도 한다. 즉 이 제는 PbO 과잉량의 존재 유무에 따라 고상 및 액상소결이 모두 가능한 계¹⁷⁾이다.

따라서 본 연구에서는 PZT 계열 중 착화소자로의 응용이 기대되는 Sr-PZT 계에서 과잉의 PbO를 첨가하여 소결도중 액상이 존재하는 경우와 과잉의 PbO 첨가없이 고상소결로만의 소결이 진행되는 경우에 대하여 각각 승온속도에 따른 소결거동을 검토하고 이를 "fast-firing" 방법과 비교하여 설명하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 원료는 상용 Sr-modified PZT 하소분말(UPI-401)이었으며, 제시된 분체특성은 조성이 $PbO_{0.91}Sr_{0.06}(Zr_{0.51}Ti_{0.46})O_3$, 평균입경은 $3\mu m$ 이었다. 시편의 제조는 일반적인 세라믹스의 제조공정을 따랐는데, 폴리에틸렌통에서 지르코니아볼을 이용하여 증류수를 매개로 24시간 습식분쇄한 후 건조하였다. 여기에 결합제로 10wt% PVA 수용액을 5wt% 첨가한 다음 100mesh 크기로 체조립하여 원료분말로 하였다. 한편 PbO 과잉량의 영향을 살펴보기 위해 20wt%의 PbO를 PZT 하소분말에 첨가하여 동일한 공정을 거친 체조립분체도 아울러 제조하였다.

각 조립분말들을 직경 15mm인 원통형으로 가성형한 후 이를 다시 200MPa의 압력으로 정수압하여 성형체를 제조한 다음, 600°C에서 4시간 유지시켜 결합제를 소각하였다. 소결은 시편을 백금판으로 둘러싼 다음 뚜껑있는 알루미늄 도가니속에서 시편과 동일한 조성의 분체를 분위기분말로 하여 1250°C에서 2시간 동안 공기중에서 행하였다. 이때 승온속도는 100, 200, 400 그리고 600°C/h로 달리하였으며 냉각은 모두 로속에서 자연냉각하였다. 얻어

진 시편은 아르키메데스의 원리를 이용하여 밀도를 측정하고 X-선 회절분석을 행하여 제 2상의 석출 및 잔류 PbO 여부를 검토하였다.

또한 시편을 #800, #1000 그리고 #1200 SiC 연마지에서 차례로 연마하고 이를 다시 $2\mu m$ 다이아몬드 분말로서 최종연마한 다음 image processing 방법으로 기공량을 측정하였다. 미세조직은 거울면으로 연마된 시편을 5% HCl 100ml에 수방울의 HF를 첨가한 부식용액에서 1분정도 부식시킨 후 SEM으로 관찰하였다. 입자크기는 사진상에서 단선분석방법으로 측정하였는데, 총입자 갯수가 800개 이상이 되도록하여 그 평균 단선길이에 1.5를 곱해 평균 입자크기로 하였다¹⁸⁾.

3. 결과 및 고찰

Fig.1은 PZT 시편에서 승온속도에 따른 PbO 무게감량을 나타낸 것이다. 뚜껑이 있는 용기에서 시료와 동일한 조성의 분위기분말을 사용하였음에도 불구하고 완전히 밀폐되지 않아 상당량의 PbO 휘발이 일어났다. PbO를 20 wt% 과잉으로 첨가한 경우는 18.0 ± 3.0 wt%, PbO를 첨가하지 않은 시편에서는 2.0 ± 0.5 wt% 씩 PbO가 휘발하였다. PbO 휘발량은 승온속도에는 크게 영향을 받지 않았으며 첨가된 PbO 량에 따라서만 크게 달라졌다. 각 시편들의 X-선 회절분석을 행한 결과를 Fig.2에 나타내었는데, 제 2상의 석출이나 잔류 PbO의 피크가 없는 PZT 단일상으로 평가되었다.

Fig.3은 PbO를 과잉으로 20wt% 첨가한 경우와 첨가

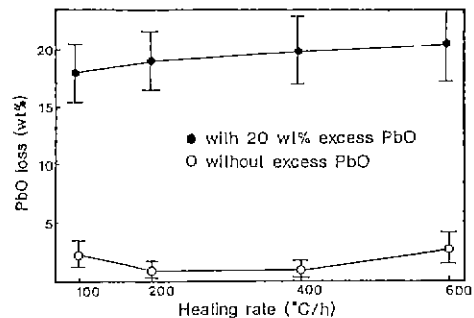


Fig 1. PbO weight loss as a function of heating rate in specimens with and without excess PbO. Specimens sintered at 1250°C for 2h in air.

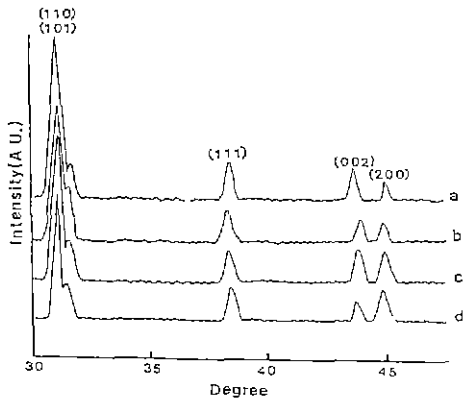


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of PZT specimens as functions of excess PbO contents and heating rate
 (a) 0wt%, 100°C/h, (b) 0wt%, 600°C/h,
 (c) 20wt%, 100°C/h, (d) 20wt%, 600°C/h,

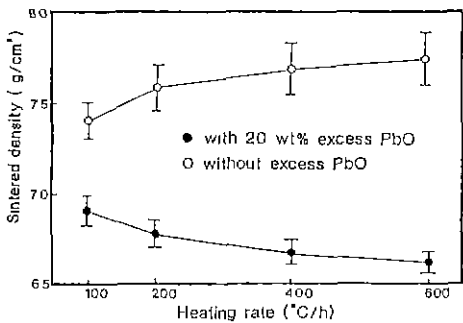


Fig. 3. Change of sintered density with heating rate in Sr-PZT specimens with and without excess PbO.

하지 않은 시편에 대해 각각 승온속도에 따른 밀도를 나타내었다. PbO를 과잉으로 첨가한 시편의 경우 승온속도가 빨라질수록 소결밀도는 감소한 반면, PbO를 첨가하지 않은 시편에서는 승온속도가 빨라질수록 소결 밀도가 오히려 증가하는 것을 알 수 있다. 한편 전반적으로 PbO가 과잉으로 첨가된 시편들의 경우 소결밀도가 모두 7.0g/cm³ 이하로, 7.5g/cm³ 이상의 밀도를 나타낸 PbO가 첨가되지 않은 시편보다 7%이상 밀도가 낮았다.

Fig. 4는 시편들의 승온속도에 따른 기공율의 변화를 나타낸 것인데 PbO가 첨가된 시편의 경우는 승온속도가 빨라질수록 기공율이 증가한 반면 과잉 PbO를 첨가하지 않

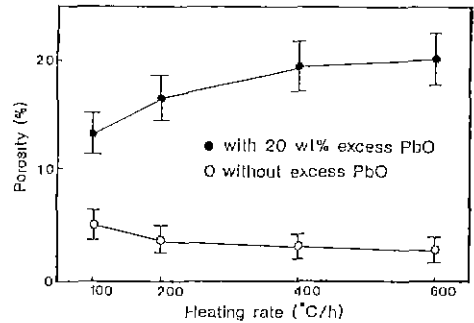


Fig. 4. Change of porosity with heating rate in Sr-PZT specimens with and without excess PbO.

은 시편에서는 승온속도가 빨라질수록 기공율이 감소하고 있어, Fig. 3에서 나타낸 밀도변화에서 추정되는 결과와 일치하였다.

Fig. 5는 과잉의 PbO가 첨가되지 않은 시편과 첨가된 시편에서 각각 승온속도가 100°C/h, 600°C/h 인 경우의 기공형태를 나타낸 것이다. Fig. 5 (a), (b)에서와 같이 PbO를 첨가하지 않은 경우는 기공형태 및 분포가 비교적 균일하고 승온속도가 빨라질수록 기공율이 감소하며 기공 크기 또한 감소한다. 그러나 과잉의 PbO가 첨가된 시편들 (Fig. 5 (c), (d))은 기공형태 및 분포가 매우 불균일하고 승온속도가 빨라질수록 기공율은 증가하며 기공의 크기 또한 크게 증가하고 있다.

Fig. 6은 PZT 시편에서의 승온속도에 따른 소결체의 평균입자크기를 나타낸 것이며 Fig. 7에는 그 미세조직들을 나타내었다. PbO를 과잉 첨가하여 액상이 생성된 경우는 승온속도에 관계없이 평균입자크기는 12.0±1.2µm 정도 이었다. 또한 PbO가 과잉으로 첨가된 시편에서는 액상을 통한 빠른 물질이동 때문에 PbO를 첨가하지 않은 시편보다 입성장은 전반적으로 촉진되었다. 그러나 과잉의 PbO를 첨가하지 않은 경우에는 승온속도가 100°C/h에서 600°C/h로 빨라짐에 따라 입자크기는 7.6±1.0에서 5.6±0.6µm로 감소하여 입성장이 30% 억제되었다.

먼저 PbO가 첨가되지 않은 PZT 시편의 소결과정은 고상소결로서 고려할 수 있다. 일반적으로 고상소결에서는 표면 및 입체면적의 감소로 표현되는 입성장과, 표면의 입계화로 표현할 수 있는 치밀화가 동시에 일어나며 서로 경쟁적인 관계를 갖게 되는 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. 즉 Brook¹⁵⁾ 등에 의하면 치밀화 과정과 입성장 과정을 각각

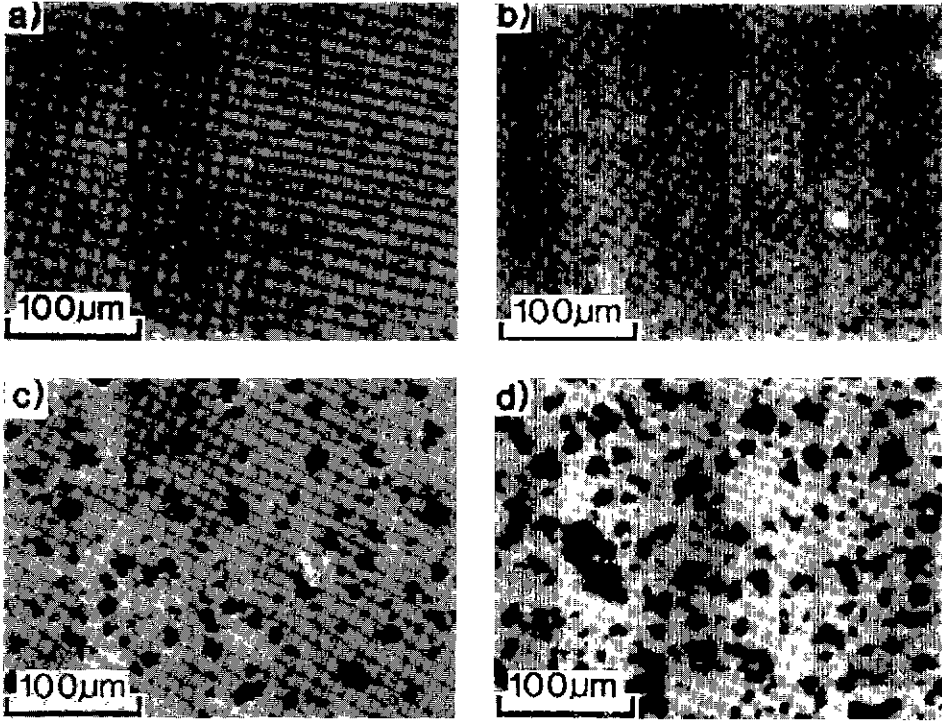


Fig. 5. Polished surface of sintered Sr-PZT specimens as functions of excess PbO contents and heating rate (a) 0 wt%, 100°C/h, (b) 0 wt%, 600°C/h, (c) 20 wt%, 100°C/h, (d) 20 wt%, 600°C/h.

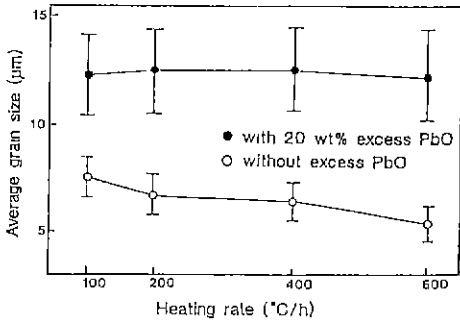


Fig. 6. Change of average grain size with heating rate in Sr-PZT specimens with and without excess PbO.

$$\rho - \rho_0 = \frac{287D_L \gamma_s \Omega}{G^3 kT} t$$

그리고,

$$G^4 - G_0^4 = \frac{440D_s \delta_s \gamma_b \Omega}{kT(1-\rho)^{4/3}} t$$

로 표현할 수 있으며, 식에서 나타난 바와 같이 입성장과

치밀화가 서로 반비례하기 때문에 입성장 속도가 치밀화 속도에 비하여 훨씬 큰 경우에는 완전치밀화를 이룰 수 없고, 반대로 승온속도를 빨리하여 표면확산이 입체나 격자확산보다 상대적으로 빠른 저온영역을 빠르게 통과시켜 입성장을 억제하면 치밀화를 크게 할 수 있다고 하였다. 여기서 ρ 는 밀도, G 는 입자크기이고, 하첨자 '0'는 각 경우의 초기 상태를 의미한다. 또한 γ_s 와 γ_b 는 표면 및 입체 에너지, D_L 과 D_s 는 격자 및 표면확산 계수, Ω 는 원자의 부피, k 는 Boltzmann 상수, t 는 시간, T 는 온도 그리고 δ_s 는 표면확산의 깊이를 의미한다.

따라서 고상소결과정을 거치게 되는 과잉의 PbO를 첨가하지 않은 시편에서는 승온속도가 빠른 경우 입성장이 상대적으로 억제되고 이에 따라 치밀화가 촉진된 것으로 믿어진다. 결국 과잉의 PbO를 첨가하지 않을 경우 빠른 치밀화를 위해서는 승온속도를 빨리하는 것이 유리하게 된다.

다음으로 과잉의 PbO를 첨가한 시편의 경우에는 소결 초기에 용점이 낮은 PbO가 액상으로 존재하다가 PbO의

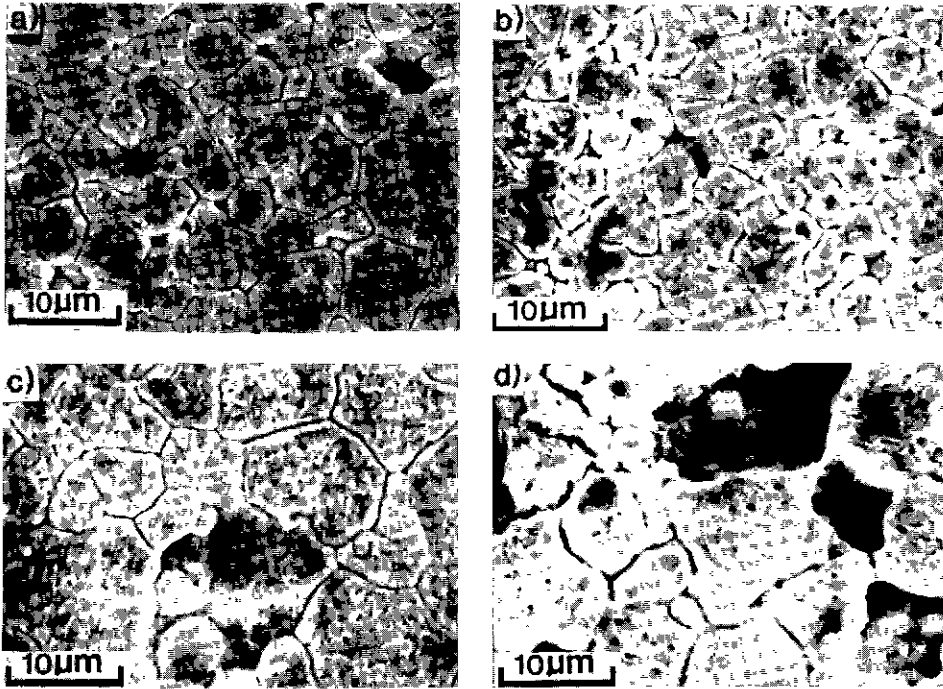


Fig. 7. Microstructure of sintered Sr-PZT specimens as functions of excess PbO contents and heating rate (a) 0 wt%, 100°C/h, (b) 0 wt%, 600°C/h, (c) 20 wt%, 100°C/h, (d) 20 wt%, 600°C/h.

회발에 따라 액상이 소멸되어가는 일명 “transient liquid phase sintering” 과정을 거치게 된다. 한편 액상소결 과정 중 초기에 생성되는 기공은 주로 성형체에서의 공극으로부터, 또는 PbO가 용융되어 토세관 현상에 따라 고상입자 사이로 빨려나갈 때 생기게 된 것이다. 그후 소결이 진행됨에 따라 입성장이 일어나면 시편전체에서 액상압력이 증가하게 되고 따라서 작은 기공부터 순차적으로 채워진다²⁰⁻²²⁾. 그런데 액상이 각각의 기공을 채우는 과정마다 시편에서 액상압력의 순간적인 변화가 유발되고 이에 따라 고상입자의 재배열이 일어날수 있는 것으로 알려져 있다²²⁾. 이런 관점에서 보면 액상소결 중의 입자 재배열은 액상이 생성되는 소결초기 뿐만 아니라, 소결 전 과정을 통해 계속적으로 일어나는 것이며 치밀화에 크게 영향을 주게 되는 것을 의미한다. 즉 “transient liquid phase sintering”의 경우에는 액상이 존재하는 시간을 길게 할수록 재배열 및 기공소멸이 계속적으로 일어날 수 있기 때문에 치밀화에 유리함을 알 수 있다.

따라서 과잉의 PbO가 20wt% 정도로 다량 첨가된 경우 승온속도가 빨라지면 빠른 시간내에 고온에 노출되기 때

문에 PbO의 빠른 회발이 유발되고 이에 따라 시편내에 액상으로 존재하는 시간이 승온속도가 느릴 경우에 비해 상대적으로 짧아진다. 이에 따라 액상이 존재할 경우 쉽게 일어날 수 있는 고상입자의 재배열^{17,23)}, 또한 승온속도가 느릴 경우에 비해 억제되어 기공형태 및 크기의 불균일성이 Fig.5에 나타낸 바와 같이 두드러지게 나타나는 것으로 생각된다. 결국 회발분을 보상하기 위해 PbO를 과량 첨가하여 소결해야 할 필요가 있는 경우에는 가능한 승온속도를 느리게 하여 액상성분이 소결의 상당한 과정동안 유지될 수 있도록 하여야 충분한 입자재배열을 가능하게 하여 치밀화를 기할 수 있을 것으로 믿어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 Sr-PZT 시편에 과잉 PbO를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대하여 승온속도에 따른 소결 거동을 입자크기 및 기공률 등의 소결특성을 중심으로 검토하였다. 과잉의 PbO를 첨가하지 않은 경우에는 승온속도가 빠를수록 고상입자의 성장이 억제되어 빠른 치밀화

를 도모할 수 있었다. 그러나, PbO 성분을 과잉으로 첨가하였을 때는 승온속도가 빠를수록 치밀화가 억제되고 또한 형태가 매우 불균일한 커다란 기공이 관찰되었다. 이는 승온속도가 빠를수록 상대적으로 빠른 PbO 휘발 때문에 액상은 소결 초기에 소멸되고 더 이상의 입자 재배열 및 기공소멸은 이렇게 되기때문으로 추측된다. 따라서 PZT 계의 소결에서 첨가되는 과잉 PbO 유무에 따라 승온속도와 치밀화 경향이 서로 다름을 알 수 있다.

〔감사의 글〕

본 연구는 한국과학 재단의 '88 목직기초연구비로 이루어진 것으로써 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (4) 256-260 (1983).
2. 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).
3. B. Jaffe, W R. Cook and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, pp. 135-184, Academic Press, London & New York, 1971.
4. S. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate-Titanate Ceramics," *Ferroelectric*, **41**, 143-156 (1982).
5. S.H. Cho and J.V. Biggers, "Characterization and Sintering of Lead Zirconate Titanate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66** (10) 743-746 (1983).
6. S.S. Chiang, M. Nishioka, R.M. Fulrath and J. A. Pask, "Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics." *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** (4) 484-489 (1981).
7. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics I, Atmosphere Control," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (4) 253-256 (1983).

8. T F. Murray and R.H. Dungan, "Oxygen Firing can Replace Hot Pressing for PZT," *Ceram. Ind. Mag*, June, 74-77 (1964).
9. C.E. Hall and J.B. Blum, "Effect of Sintering Heating Rate on the Electrical Properties of Sr-PZT," *Ferroelectrics*, **37**, 643-646 (1981).
10. H. Mostaghaci and R.J. Brook, "Fast-Firing of Non Stoichiometric BaTiO₃," *J. Br. Ceram. Soc.*, **80** (5) 148-149 (1981).
11. H. Mostaghaci and R J. Brook, "Production of Dense and Fine Grain Size BaTiO₃ by Fast Firing," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82** (5) 167-170 (1983).
12. H Mostaghaci and R.J. Brook, "Microstructure Development and Dielectric Properties of Fast-Fired BaTiO₃ Ceramics," *J. Mater. Sci.*, **21**, 3575-3580 (1986).
13. M.P Harmer and R.J. Brook. "Fast Firing-Microstructural Benefits," *J. Br. Ceram. Soc.*, **80** (5) 147-148 (1981).
14. C.E. Baumgartner, "Fast Firing and Coventional Sintering of Lead Zirconate Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (7) C-350-C-353 (1988).
15. R J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties." *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **32**, 7-24 (1982).
16. H. Palmour III and M.L. Huckabee, "Studies in Densification Dynamics." pp. 275-282 in *Material Science Research, Vol. 6, Sintering and Related Phenomena*, Ed. by G.C. Kuczynski, Plenum Press, New York & London, 1973.
17. 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).
18. R.L. Fullmann, "Measurement of Particle Size in Opaque Bodies," *Trans. AIME*, **3**, 447-452 (1953).
19. R.M. Cannon, "The Effect of Grain Growth and

- Particle Coarsening on Sintering," pp. 175-176 in *Material Science Research*, Vol. 13, Sintering Processes. Ed. by G.C. Kuczynski, Plenum Press, New York & London, 1980.
20. 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) 734-737 (1987).
21. H.Y. Park, S.J. Cho and D.N. Yoon, "Pore Filling Process in Liquid Phase Sintering," *Metall. Trans A.*, **15A** (6), 1075-1080 (1984).
22. T.M. Shaw, "Liquid Redistribution during Liquid-Phase Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** (1) 27-34 (1986).
23. 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**, 152-158 (1978).