

Sol-Gel Processing에 의한 순수 PbTiO₃ Ceramics 제조

김선욱 · 윤만순 · 임종인 · 김성송 · 김남홍

산업과학기술연구소 무기재료연구분야 기능세라믹연구그룹
(1991년 12월 16일 접수)

Fabrication of Undoped PbTiO₃ Ceramics via Sol-Gel Processing

Sunuk Kim, Mansoon Yoon, Jongin Im, Sungsoong Kim and Namhung Kim

RIST, Ceramics Lab. Functional Ceramics Research Group Pohang, Koera

(Received December 16, 1991)

요 약

알콕사이드를 사용하는 Sol-Gel 법으로 현재까지 보고된 바 없는 균열이 없는 PbTiO₃ 세라믹이 제조되었다. PbTiO₃ gel은 첨가제없이 Ti 알콕사이드와 Pb 아세테이트를 사용하여 제조되었다. 제조된 gel은 600°C에서 하소한 후 분쇄하여 미세한 분말을 형성하였다. 분말을 압축 성형한 후 1100°C에서 수시간 소결하였다. 소결체는 단단하고 치밀하여 PbTiO₃ 이론밀도의 96% 정도의 상대밀도를 갖고 있었다. Sol-gel법에 의해 순수 PbTiO₃ 세라믹제조가 가능한 것은 열처리 온도가 낮아 입자 크기가 적으며, cubic-tetragonal 상변화시에 생성되는 잔류 응력이 많은 작은 입자에 고루 분포하게 되기 때문으로 간주된다.

ABSTRACT

Crack free PbTiO₃ ceramics were produced by sol-gel processing using alkoxide, which has not been reported to be successful. The PbTiO₃ gels were prepared from Ti alkoxide and lead acetate without any dopants. They were calcined at 600°C and milled to produce fine PbTiO₃ powder. It was pressed into discs and they were sintered at 1100°C for a few hours. The sintered ceramics were relatively hard and dense as having about 96% of theoretical density of PbTiO₃. Fabrication of pure PbTiO₃ ceramics by sol-gel processing is possibly due to their small grain size and uniform distribution of residual stress created during cubic-tetragonal transition over large number of small grains in fine grain PbTiO₃ ceramics.

1. 서 론

PbTiO₃는 1950년대에 ferroelectric 특성을 갖는 물질로서 보고되었으며, T_c가 500°C 부근임이 밝혀졌다^{1,2)}. PbTiO₃는 작은 dielectric property(K=190, BaTiO₃=1700) 때문에 高周波數帶의 압전 물질로서 또한 큰 이방성의 압전특성 즉 큰 Kt/Kp(thickness coupling/planar coupling)와 높은 상전이온도 때문에 비파괴검사용 및 고온용 전자요업 재료 등의 다양한 용도로 응용이 고려되고 있다. PbTiO₃는 490°C에서 tetragonal-cubic의 상전이를 하며 490°C 이하에서 c/a=1.063의 비교적 큰 anisotropy를 갖는다³⁾. 이는 또한 구조중에 큰 stress를 남기게 되며, 동시에 tetragonal-cubic 전이시에 큰 체적변화를 일으켜 T_c를 통과 냉각될 때 발생하는 큰 st-

rain에 의해 가루로 부서져 버리게 된다⁴⁾ 그러므로 대부분의 순수 PbTiO₃는 지밀도의 매우 기공이 많은 상태로 제조되기도 하지만 매우 깨지기 쉬운 특성을 갖게 된다. 여러가지 dopant^{5,6)}를 첨가하여 PbTiO₃ 입자크기의 미세균열에 대한 영향을 조사한 결과는 입경이 3μm 이하일 경우는 기계적으로 높은 강도를 갖으며, 그 이상 큰 입자크기를 가질때는 490°C부근을 지나 냉각되면서 대부분이 입자간의 미세균열을 나타냄이 보고되었다⁷⁾.

Dopant가 첨가된 PbTiO₃는 grain이 크게 성장하지 않도록 hot press를 사용하여 비교적 밀도가 높은 PbTiO₃ ceramics가 제조되기도 하였으나 상압 소결로는 아직 보고된 바는 없는 것으로 알려져 왔다. 또한 PbTiO₃가 높은 비율로 포함되어 있는 ceramic은 높은 전압을 견어 주어도 측정 가능한 압전특성이 나타나지 않았음도 보

고되었다⁶⁾. Dopant가 첨가되는 여러가지 목적은 다음과 같이 정리된다.

첫째 PbTiO₃의 소결시 입자의 성장을 막아 상전이온도로 냉각시 발생하는 stress를 감소시켜 균열발생을 방지한다. 그러므로 PbTiO₃의 소결을 좋게 하여 기계적 강도가 높고 치밀한 조직을 얻게 한다. 둘째 PbTiO₃는 비교적 높은 전도율과 coercive force를 갖고 있으며 이로 인하여 poling이 곤란하게 되므로 저항을 증가(전도율은 감소)시킨다.

상기와 같은 dopant의 첨가는 순수 PbTiO₃의 우수한 이방성의 압전특성인 높은 Kt/Kp의 비와 고온에서 사용이 가능하게 하는 높은 Tc(상전이온도)를 저하, 감소시키는 결과를 가져온다. 그러므로 가능한한 소량을 첨가하여 특성 저하가 적고 균열이 없는 치밀한 PbTiO₃를 제조하여야 하나 대부분 비교적 다량의 dopant를 사용하여 PbTiO₃의 특성 저하를 초래하였다.

본 연구에서는 Sol-Gel processing에 의해 제조된 PbTiO₃ 분말을 이용하여 순수 PbTiO₃를 제조하는 방법을 연구하였으며 제조된 순수 PbTiO₃ ceramics의 소결과정과 그에 따른 상변화 및 그의 미세 구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1. PbTiO₃ Gel의 준비

Ti alkoxide 중 Ti(On-Bu)₄와 Pb(C₂H₃O₂)₂·3H₂O를 이용하여 Fig. 1과 같이 제조하였다. gel화 된 PbTiO₃를 가열 건조 후 gel을 분쇄하였으며 이 분말을 열분석 및 각 온도에서 열처리 후 XRD 분석용으로도 사용하였다.

2.2. 열분석(DT, TGA)

준비된 PbTiO₃ gel 분말을 열분석기(Setaram社)에서 10℃의 승온, 냉각 속도로 900℃까지 열처리한 후 400℃까지 냉각하고 다시 600℃까지 다시 가열, 냉각하면서 500℃ 부근에서 일어나는 tetragonal-cubic phase의 상전이온도를 관찰하였다.

2.3. 소결 및 상분석

2.1에서 제조된 gel 분말은 600℃에서 4시간 열처리하여 유기물을 제거하였다. 그 후 24시간 ball milling한 후 건조된 분말에 binder를 혼합 후 직경 15 mm, 두께 2 mm의 disc로 성형하여 MgO plate에 올려 놓고 600, 800, 900, 1100℃까지 5℃로 승온하여 각 온도에서 각각 30분씩 열처리 후 냉각된 상태에서 꺼낸 후 pellet의

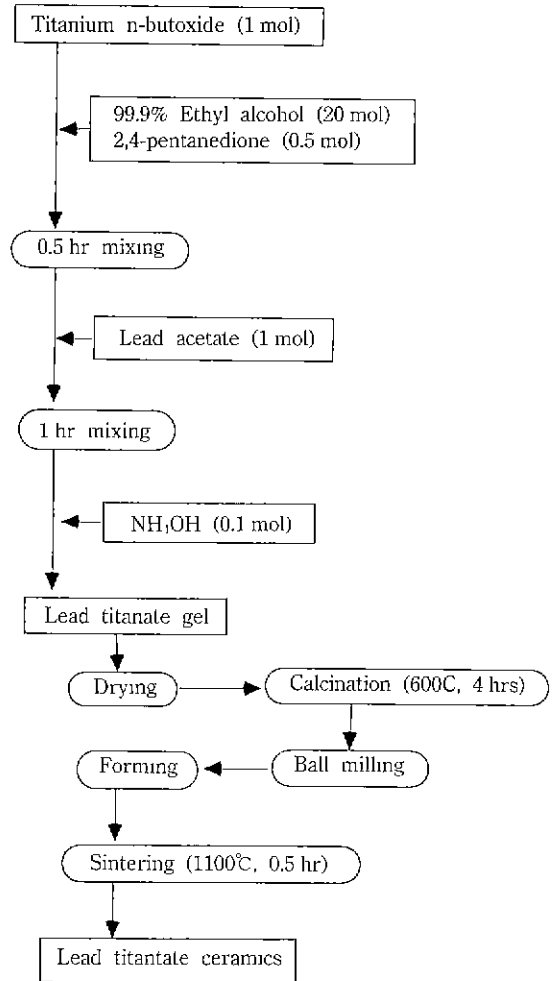


Fig. 1. Preparation procedure of undoped lead titanate ceramics by sol-gel processing.

미세균열상태, 소결수축상태를 측정한 후 시편의 미세 구조를 관찰하고 disc를 분쇄하여 XRD로 상분석을 하였다.

2.4. 특성 측정

밀도는 가능한한 큰 시편을 만들어 적은 오차로 측정하도록 하고 본 실험에서는 ϕ15 mm×8 mm의 disc를 2.3의 방식으로 제조하여 양면을 1 mm 정도씩 연마한 후 무게와 부피를 측정하여 밀도를 계산하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 열분석 및 상변화

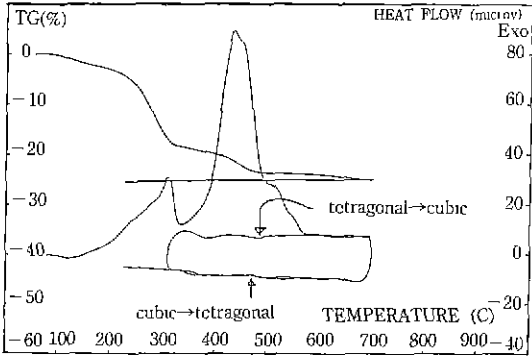


Fig. 2. Thermal analysis of undoped PbTiO₃ prepared by sol-gel processing.

PbTiO₃ sol은 NH₄OH를 가한 후 약 20시간후에 orange색을 띤 투명한 gel이 되었다. gel을 원형대로 건조, 소결하는 방법은 Hypercritical drying, DCCA의 사용 등의 방법이 있으나 gel 내부의 포획되어 있는 유기물로 인하여 상당한 어려움이 있다. 그러므로 본 실험에서는 sol-gel의 미립자 형성이란 잇점만을 이용하여 제조된 gel을 건조 분쇄하여 사용하였다. PbTiO₃ gel의 건조상태에 따라 다르나 IR lamp로 건조한 PbTiO₃ gel의 무게 감량은 Fig. 2와 같이 약 22~25% 정도로 600°C 부근에서 완료된다. 무게는 250~300°C에서 1차 감소 450~520°C에서 2차 감소의 단계적인 무게 감소가 관찰된다. 1차 단계에서 대부분의 유기물이 소거되고 2차 단계에서 잔여 유기물이 제거되며 PbTiO₃ 결정상을 형성하는 것으로 예상되는데 600°C에서 1시간 열처리한 Fig. 3의 XRD pattern은 이들이 PbTiO₃ tetragonal상임을 보여주고 있으며 600°C 이하에서 이미 PbTiO₃ 결정상의 형성을 증명해준다. 열분석 결과는 500°C 부근에서 감량이 되며 동시에 발열 peak도 관찰되는데 500°C 부근의 발열 peak는 비정질 PbTiO₃로부터 cubic상으로 결정화되며 방출되는 발열 peak일 것으로 추측된다. 열분석기내에서 900°C까지 가열 후 냉각되면서 관찰되는 cubic→tetragonal 상변화는 478°C, 재가열시 tetragonal→cubic의 상변화는 489°C, 재냉각시에는 1차 냉각시의 전이온도와 거의 같은 온도인 478°C에서 상전이가 일어나 순수 PbTiO₃의 상전이는 약 480~490°C 부근에서 일어남을 알 수 있다.

본 연구에서 관찰되는 PbTiO₃의 상전이온도는 여러 곳에 490°C 부근에서 발표된 전이온도와 일치함을 보여주고 있다.

3.2 소결체 및 미세구조

약 500°C 정도의 열처리 후에 gel 표면은 비교적 매

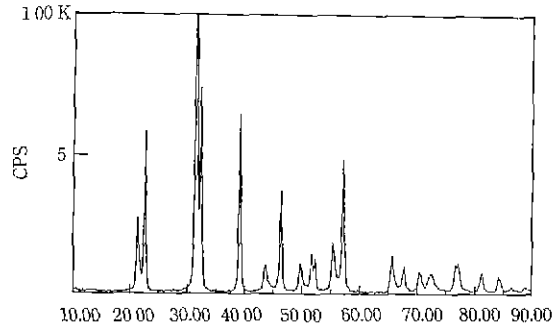


Fig. 3 XRD-pattern of sol-gel PbTiO₃ after heat treatment at 600°C for one hour.

끄러운 편으로 입자의 형성은 관찰되지 않으나 600°C의 열처리 후에는 Fig. 4에서 보여지는 것과 같이 약 0.1 μm 정도의 입자들이 형성되어 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자의 크기가 증가되어 간다. 800°C, 900°C, 1000°C의 열처리후에는 각 0.2, 0.7, 1.0 μm 정도의 입자크기를 갖는다. 1100°C의 열처리 후 PbTiO₃는 7.69 g/cm³의 밀도를 가지며 직경 방향의 수축율은 약 26%로서 PbTiO₃ 이론 밀도 7.99 g/cm³의 96%에서 해당하는 치밀한 PbTiO₃가 제조되었다. MgO plate에 접촉된 밑부분과 윗부분은 약간의 PbO 손실에 의한 것으로 보이는 흰부분이 있으나 상하 약 1 mm씩 절단해 낸 PbTiO₃ ceramic은 매우 균질해 보였으며 microcrack도 관찰되지 않았다. 잘 소결된 PbTiO₃는 금속조각으로 쳐야 파괴될 정도로 비교적 단단하였다.

1100°C에서 열처리후 절단된 PbTiO₃ ceramics의 파단면은 Fig. 4(c)와 같이 입경계를 띠르지 않고 입자 내부를 가로 질러나 있음을 보여준다. 이는 입자간의 입자 경계가 잘 구분되지 않을 정도로 입자들이 잘 소결되어 있음을 의미한다. Fig. 4(c)의 파단면에서는 PbTiO₃ 소결체 내에 비교적 높은 응력이 걸려 있음과 순수 PbTiO₃의 domain을 보여주고 있다. Domain은 Curie point를 지나면서 발생하는 stress로 인해 형성되는데 파단면에서 보여지는 domain은 입자 내에 많은 잔류응력이 존재함을 말해주고 있다. 그림에서 180°, 90° domain을 발견할 수 있는데 이와 같은 domain 구조는 Nb, Ta 등이 첨가된 modified PbTiO₃에서는 발견되었으나 순수 PbTiO₃에서는 순수 PbTiO₃ 제조가 거의 불가능했으므로 아직 보고된 바가 없었다.

본 연구에서는 sol-gel process를 이용 순수 PbTiO₃ 제조가 가능하였는데 그 이유는 sol-gel법에 의한 높은 균질도와 작은 입자크기 때문으로 생각된다. 산화물은 대부분 수 μm 정도의 크기를 갖고 있으며 PbO, TiO₂가

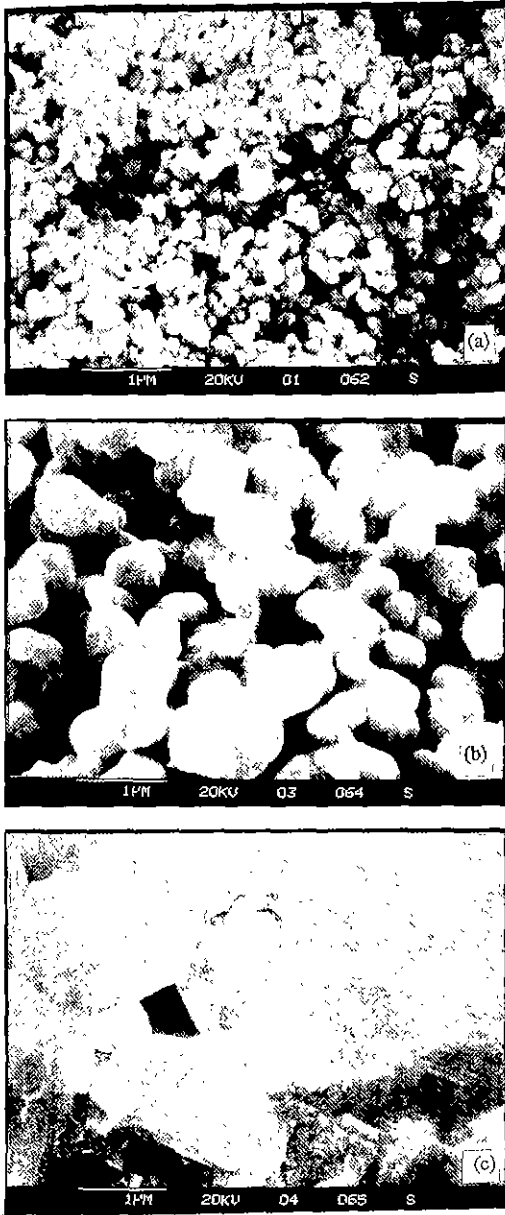
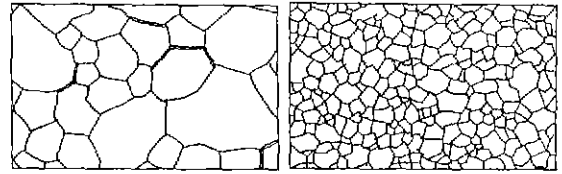


Fig. 4. Electron micrographs of undoped $PbTiO_3$ after heat treatment for 30 minutes respectively at (a) $600^\circ C$, (b) $900^\circ C$ and (c) $1100^\circ C$.

가장 이상적으로 혼합되어 있어도 출발 물질 자체의 크기에 해당하는 불균질도를 갖는다고 생각할 수 있다. $PbTiO_3$ 의 하소는 통상 $900^\circ C$ 부근에서 수시간 걸쳐서 행하는데 이 온도 및 시간의 하소 후 미시적인 규모에서 본다면 극부적으로 $Pb : Ti$ 의 농도비가 큰 차이를 보이며



(a) Oxide $PbTiO_3$, (b) Sol-gel $PbTiO_3$

*Stress/no. of grain boundary (=residual stress in grams) may be considered as intensity of stress concentrator and it is much bigger for oxide lead titanate than sol-gel lead titanate.

Fig. 5. Schematic diagram of residual stress distribution of lead titanate prepared from (a) conventional oxide and (b) alkoxide sol.

전체적으로 $Pb : Ti$ 비의 분포는 광범위할 것으로 예상된다. PbO , TiO_2 산화물은 입자크기의 분포도 크며 하소 후의 $PbTiO_3$ 의 조성도 지역적으로 Pb rich- $PbTiO_3$, Ti rich- $PbTiO_3$ 등이 존재할 것으로 예상된다. 그리고 산화물로 만들어지는 $PbTiO_3$ (oxide- $PbTiO_3$ 로 칭함)는 $1250^\circ C$ 이상에서 소결하는데 이 온도에서 Pb rich- $PbTiO_3$ 는 입자의 성장속도가 매우 빠르며⁵⁾ 입경이 큰 경우 상전이 온도를 지나면서 생기는 cubic→tetragonal 전이시의 부피 차이 또는 열팽창계수의 이방성으로 인하여 Fig. 5와 같이 stress가 큰 입자의 경계에 집중되어 걸리게 되므로 oxide에 의해 제조되는 $PbTiO_3$ 는 분말내에 미반응된 PbO , 또는 TiO_2 가 남아 있을 수 있으며 미반응물들의 소결시 반응은 소결체의 밀도를 저하시키며 $PbO + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3$ 반응시 극부적으로 부피가 팽창되어 소결이 진행되어 수축 되는 부분과의 수축을 차이로 인하여 균열이 발생하거나 기공이 많은 $PbTiO_3$ 가 형성되기도 한다.

본 연구에서 alkoxide를 사용하여 제조되는 $PbTiO_3$ (sol-gel $PbTiO_3$ 로 칭함)는 sol 상태에서 이미 원자단위의 $(Pb-Ti-Pb-Ti)$ 균질도를 갖게 된다. 이 sol-gel $PbTiO_3$ 는 전반적으로 균질도가 높고 단위 입자 크기가 매우 작으므로 전술한 바와 같이 불균질도에 의한 소결 장애요인이 제거되며 미세한 입자의 높은 표면 에너지 oxide $PbTiO_3$ 의 소결온도보다 훨씬 낮은 온도에서 소결이 가능하도록 한다. 또한 저온소결은 입자 성장을 억제하는 효과가 있어 평균 입경이 작은 경우 입자 경계에 존재하는 응력을 넓은 지역에 고루 분포시키는 효과를 가져와 균열이 없는 순수 $PbTiO_3$ ceramics의 제조가 가능하게 된다.

4. 결 론

- 1) Sol-Gel 법에 의해 상압에서 microcrack이 없는 순수 PbTiO₃를 제조하였다.
- 2) 제조된 순수 PbTiO₃는 이론 밀도의 96%에 달하는 밀도를 갖고 있다.
- 3) Sol-gel법에 의해 만들어진 PbTiO₃ 분말은 기타 산화물 PbTiO₃의 통상 소결 온도보다 150~200℃ 낮은 1100℃에서 소결되었다.
- 4) 1100℃에서 치밀하게 소결된 PbTiO₃의 파단면에서는 현재까지 보고된 바 없는 PbTiO₃의 domain이 관찰되었다.
- 5) Sol-gel PbTiO₃의 제조가 가능한 원인은 평균 입경이 작아 입경계에 존재하는 응력이 ceramic내에 고르게 분포되어 응력 집중 현상이 없어지기 때문으로 예상된다.

5. REFERENCES

1. Jaffe B. *et al.*, Piezoelectric Ceramics, London & New

York: Academic Press 1971. pp. 115-134.
2. Shuramae G. *et al.*, *J Phys Soc. Japan*, **5**, 453-5, 1950
3. Ikegami S. *et al.*, "Electromechanical Properties of Pb-TiO Ceramics Containng La land Mn," *J. Acoust. Soc. Am.*, **50**(4), (part 1) 1060-1066 (1971).
4. Takahashi T. "Lead Titanate Ceramics with Lange Piezoelectric Anisotropy and their Applications," *Am. Ceram. Bull.*, **69**, 691-695 (1990).
5. Subbarao E.C., "Studies on Lead Titanate Ceramics Containing Niobium & Tantalum," *J Am. Ceram. Soc.*, **43**(3), 119-122 (1960).
6. Tien T. Y and Calson W.G., "Effect of Additives on Properties of Lead Titanate," *J. Am Ceram. Soc.*, **45**(12) 567-571 (1962).
7. Matsus Y. and Sasaki H., "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics," *J Am. Ceram Soc.*, **49**(4), 229-230 (1966).
8. S. Kim. *et al.*, Unpublished data.