

## PbO가 Sol-Gel Process로 제조된 순수 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 소결에 미치는 영향

김선욱 · 윤만순 · 김남흥

산업과학기술연구소 무기재료연구분야 기능세라믹연구그룹  
(1992년 1월 16일 접수)

### The Effect of PbO on Sintering of Undoped PbTiO<sub>3</sub> Ceramics Prepared by Sol-Gel Processing

Sunuk Kim, Mansoon Yoon and Namheung Kim

RIST(Research Institute of Industrial Science & Technology)

Ceramics Lab., Functional Ceramics Research Group

(Received January 16, 1992)

#### 요 약

순수 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 현재까지 상전이시 발생하는 이방성의 응력으로 인하여 제조가 불가능했으나 sol-gel 법으로 제조된 분말을 사용하여 성공적으로 제조되었다. sol-gel 법에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 제조는 세라믹 내부나 분위기 중의 PbO에 의해 큰 영향을 받는다. 과잉의 PbO는 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 입성장을 촉진하는 것으로 밝혀졌다. 1100°C에서 소결 후 PbO가 과잉으로 첨가된 PbTiO<sub>3</sub>의 평균입경은 정비의 PbTiO<sub>3</sub> 보다 약 8배 정도로 증가함을 보여주었다.

#### ABSTRACT

Undoped PbTiO<sub>3</sub> ceramics was successfully prepared by using sol-gel process, which had not been fabricated due to its microcracks created by anisotropic stress during phase transition from cubic to tetragonal phase. Fabrication of undoped PbTiO<sub>3</sub> ceramics via sol-gel processing was very much affected by the PbO content of the samples as well as PbO vapor from sintering atmosphere. Excess PbO was found to promote rapid grain growth in PbTiO<sub>3</sub> ceramics. After sintering at 1100°C average grain size of PbTiO<sub>3</sub> ceramics with excess PbO was about 8 times greater than that of stoichiometric composition, which may be due to PbO liquid phase from excess PbO.

#### 1. 서 론

대부분의 경우 PbTiO<sub>3</sub>는 첨가제를 다양하게 사용하여 균열이 없는 PbTiO<sub>3</sub> 단결정<sup>1)</sup>과 세라믹<sup>2-4)</sup>을 제조해 왔으며, 첨가제가 사용되지 않는 경우는 Tc를 통과, 냉각시 cubic→tetragonal 상전이에 의해 생기는 큰 응력 때문에 상온에서는 분말형태로 균열되어 버리게 된다. PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 균열발생 정도는 주로 PbTiO<sub>3</sub>의 입자크기에 의존하는 경향을 보여주어 평균입경이 10~20 μm 이상 일 때에는 균열이 심하게 발생한다<sup>5)</sup>. 첨가제를 사용시 PbTiO<sub>3</sub>의 입자크기가 그 이하로 제어가 가능하며 열간

가압성형방법을 사용시 입자크기가 더욱 감소되므로 균열이 없는 세라믹스의 제조가 가능하였다<sup>6)</sup>. 최근 sol-gel<sup>7)</sup> 법과 공침법<sup>8)</sup>에 의해 순수 PbTiO<sub>3</sub>의 분말제조는 여러번 시도되었으나 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 제조는 성공사례가 없었다. 그러나 본 연구실에서는 지금까지 시도되었던 방법과는 달리 반응속도가 빠른 Ti 알콕사이드에 chelate 계의 물질(2,4-pentanedione)을 첨가하는 방법을 사용하여 균질한 PbTiO<sub>3</sub> gel을 제조하고, 또한 그로부터 얻어지는 분말을 이용하여 균열이 없는 순수 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹을 성공적으로 제조했음을 보고한 바 있다<sup>9)</sup>.

순수 PbTiO<sub>3</sub>의 제조공정 중 세라믹스내에 함유되어

있는 PbO의 양 즉 PbO : TiO<sub>2</sub>의 비 및 열처리 시 소결 분위기가 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 균열 발생, 입자크기에 미치는 영향이 크므로 본 논문에서는 그의 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 제조방법

PbTiO<sub>3</sub>(이하 PT)는 Ti normal butoxide와 Pb acetate를 사용하여 Fig. 1과 같이 sol-gel 법으로 준비되었다. Sol 중 Pb와 Ti의 비가 mol 비로 0.526 : 0.474, 0.500 : 0.500, 0.474 : 0.526 되도록 세 종류의 sol을 준비하여 PT-EXC, PT-STO와 PT-DEF로 명하였다.

Fig. 1과 같이 준비된 각 조성의 gel을 건조시켜 600 °C에서 4시간 열처리하여 PT 분말을 제조하여 24시간 ball milling 한 후 결합조제를 섞어 압축 성형하였다.

### 2.2. 소결

각 조성의 분말을 직경 1.5 cm의 mold에서 압축 성형한 후 MgO plate 위에 놓고 공기 중에서 1100°C까지 10°C/min으로 승온하여 0.5~8시간 소결 후 로내에서 냉각되도록 하였다.

PbO 증기분위기의 영향을 시험하기 위하여 PbZrO<sub>4</sub> 분위기 조절용 분말을 이중으로 적층된 시편 옆에 놓고 그 위를 알루미늄 도가니로 덮어 폐쇄한 다음, 위와 같은 방법으로 동일하게 소결하였다.

### 2.3. 미세구조, 열분석 및 XRD 분석

각 조성의 소결된 시편의 수축율 및 파단면의 미세 구조와 PbO 증기의 영향을 받은 부분과 받지 않은 부분의 미세구조 차이를 SEM으로 관찰하였다. 그 후 동일한 시편을 분쇄한 후 Cu를 target으로 한 X-선 회절을 이용하여 조성 및 결정상을 조사 분석하였다.

열처리전 각 조성의 gel 분말을 열분석기에서 900°C까지 10°C/min으로 가열후 400°C까지 냉각, 다시 600°C로 가열, 냉각하면서 각 조성의 열특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 sol-gel 법에 의해 제조된 순수 PT-STO의 소결온도 및 시간은 1100°C에서 0.5~1시간 정도가 가장 적합하였다. 동일한 1100°C의 열처리 조건에서 각 조성의 PbO 함유량 차이는 PT-STO와 비교하여 약 2.6% 정도가 많거나 작지만 소결정도는 큰 차이를 보여주었다.

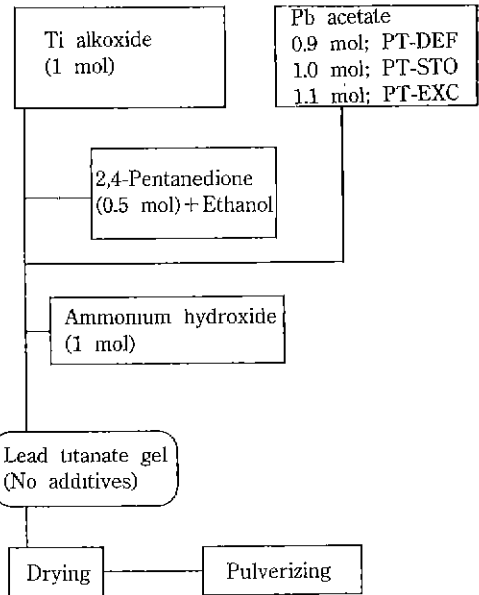


Fig. 1. Schematic diagram of lead titanate preparation procedure by sol-gel processing.

PT-DEF는 시편의 지름 방향으로 측정된 수축율이 1100°C, 1200°C에서 각각 14%, 16%이며, 균열은 관찰되지 않고 그의 외부 색은 밝은 회색이었다. PT-STO는 수축율이 1000°C, 1105°C, 1100°C에서 각각 7%, 20%, 그리고 24% 정도로서 1100°C에서 0.5시간 소결시의 밀도가 7.69로서 순수 PT의 이론밀도 7.99의 96%에 상당하는 높은 밀도를 보여주었다. 이때 PT는 진한 회색이었다. Fig. 2는 PT-STO를 1100°C에서 열처리 후 파단면을 주 사진자현미경으로 관찰한 것이다.

PT-STO는 1100°C에서 0.5시간 소결후 평균입경이 1.8 μm이며 매우 치밀한 조직을 보여준다. 소결된 PT-STO를 파괴하여 관찰한 파단면은 transgranular type의 파괴 양상을 보여주어 입자간의 결합력이 강한 것을 나타낸다. 그러나 PT-STO를 8시간 열처리 후에는 Fig. 2와 같이 많은 균열이 발생하여 손으로도 매우 쉽게 부서지는 현상을 나타낸다.

Fig. 2는 세라믹스 내에 발생되어 있는 많은 균열이 intergranular type인 것과 1100°C에서 8시간 소결후 입자들이 0.5시간 소결시보다 1.5배인 2.7 μm 정도로 성장해 있음을 보여주고 있다. 장시간 소결후 발생하는 균열 현상은 상전이에 의해 발생하는 이방성의 수축율이나 부피 차이에 의한 응력이 입자가 클수록 국부적으로 집중되는 현상을 보이기 때문에 쉽게 균열이 생기는 것으로 예상된다<sup>9)</sup>. 그러므로 PT-STO의 최적 소결시간은

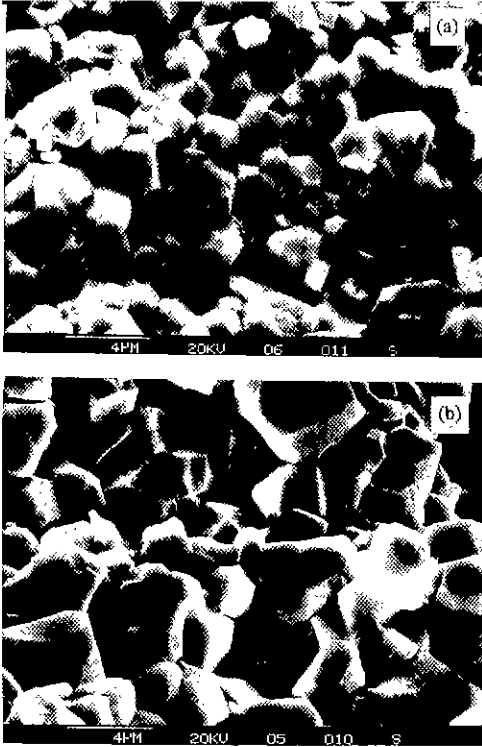


Fig. 2. Electron micrographs of fracture surface of PT-STO after heat treatment at 1100°C for (a) 0.5 hour and (b) 8 hours.

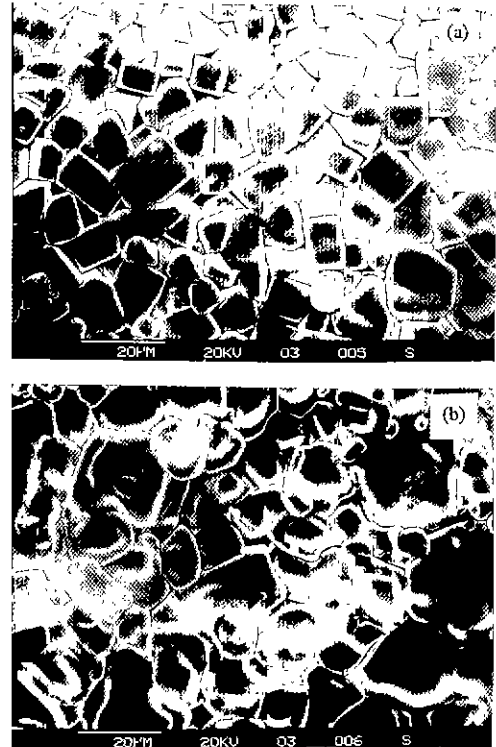


Fig. 3. Electron micrographs of (a) center and (b) edge areas of PT-EXC heat treated at 1100°C for 0.5 hour.

열처리 후 입자크기가 적을수록 좋으며, 1.8~2.7 μm 영역이 균열발생의 임계크기인 것으로 보인다.

본 실험에서 행한 소결시간은 0.5시간, 2, 8시간이었으나 2시간 소결까지는 균열이 없는 세라믹스가 제조되었다.

PT-EXC는 1100°C에서 0.5시간 소결 후 시편의 중심부분을 제외한 부분들이 가루가 되어 부스러져 있었다. 이 중심부분과 가장자리 부분의 미세구조 사진인 Fig. 3을 보면 입자들이 반듯반듯한 육면체의 형상을 가진 거의 비슷한 크기의 입자로 구성이 되어 있으며, 가장자리로 갈수록 점점 불규칙한 모양 및 크기분포를 갖고 있음을 알 수 있다.

PT-EXC의 육면체형의 입자는 일반적인 소결체에서는 잘 관찰되지 않는 것이다. 이 특이한 현상은 Fig. 4의 PbO-TiO<sub>2</sub> 상평형도<sup>10)</sup>에서 보는 바와 같이 PT-EXC는 PT-STO에서 PbO-rich PT 측에 위치하게 되는데 이 조성은 838°C 이상에서 cubic 상의 PT와 과잉으로 들어가는 PbO가 액상으로 존재하게 된다. 그러므로 1100°C에서 열처리한 PT-EXC는 공존하는 액상의 PbO에

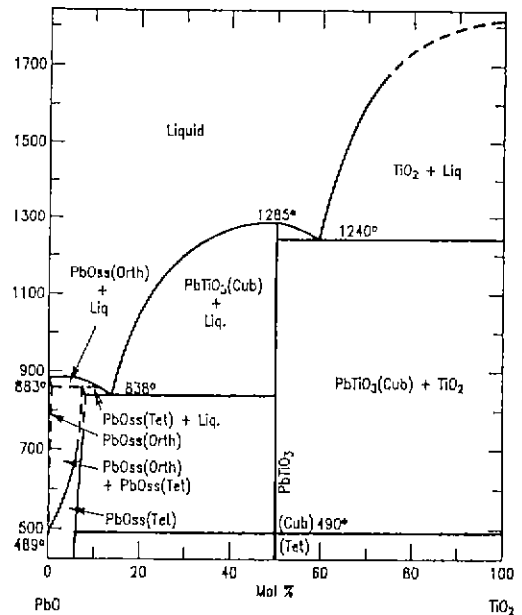


Fig. 4. Phase diagram of PbO-TiO<sub>2</sub> system<sup>10)</sup>.

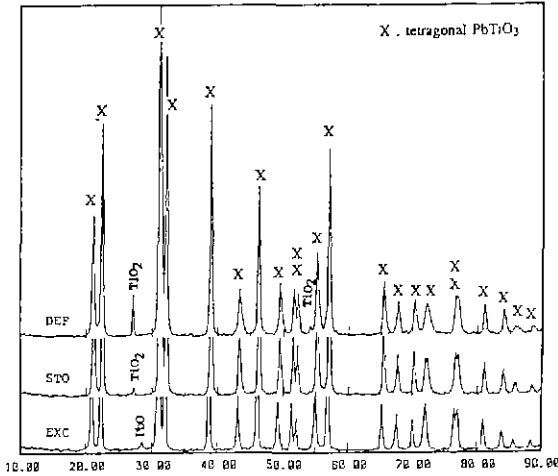


Fig. 5. XRD-patterns of PT-DEF, ST0 and EXC after heat treatment at 1100°C for 0.5 hours.

의해 PT 입자들이 크게 성장되며, 냉각시에 Tc 부근에서 c/a의 큰 이방성 수축률에 의해 발생하는 응력은 주로 입경계에 집중되며 이는 평균입자 크기가 큰 세라믹스에서 더 큰 stress concentrator로 작용하여 평균입경이 14.3 μm인 PT-EXC의 경우 쉽게 균열이 발생되어 가루로 자가분쇄되어 버리게 된다<sup>9)</sup>. 그러나, PT-DEF와 PT-STO의 경우에는 PT-EXC의 경우 같이 입성장을 촉진하는 액상 PbO가 존재치 않아 평균입경이 PT-EXC와 비하여 매우 작은 경향을 보여주는데 PbO의 함량이 PT 세라믹스의 입성장에 큰 영향을 미치며 PbO의 함량이 PbO : TiO<sub>2</sub> = 1 : 1 이상으로 증가할수록 입자의 크기가 증가함을 알 수 있다. 각 조성의 1100°C에서 0.5시간 열처리 후 X선 회절분석 결과는 Fig. 5와 같이 tetragonal 상의 PT임을 보여주고 있고 서로 조금씩 다른 점은 PT-DEF에서 20가 27.3과 54.3도, 그리고 PT-STO에서는 27.3도에서만 작은 peak가 나타나는데 peak 27.3도의 크기는 PT-DEF에서 비교적 크고 PT-STO에서는 미세하지만 발견되며, PbO가 과잉으로 함유된 조성 PT-EXC에서는 28.7도에서 적은 peak가 관찰되었다. 27.3과 54.3도 부근의 peak는 TiO<sub>2</sub>(rutile), 그리고 28.7도의 peak는 PbO(matticot)의 주 peak에 해당하는 것으로서 PT-DEF에서는 PbO가 적게 들어감으로써 상대적으로 TiO<sub>2</sub>가 과잉인 결과가 되어 PT 상의 형성 후에 TiO<sub>2</sub>가 잔류되어 남은 것이고 PT-STO에서는 PbO의 증발에 의해 PbO가 약간 부족한 축의 PT가 형성된 것으로 생각된다.

PT-EXC에서는 원조성에서 첨가된 과잉 Pb 아세테이트로 인해 PbO가 잔류하므로 28.7도에서 PbO의 주 peak

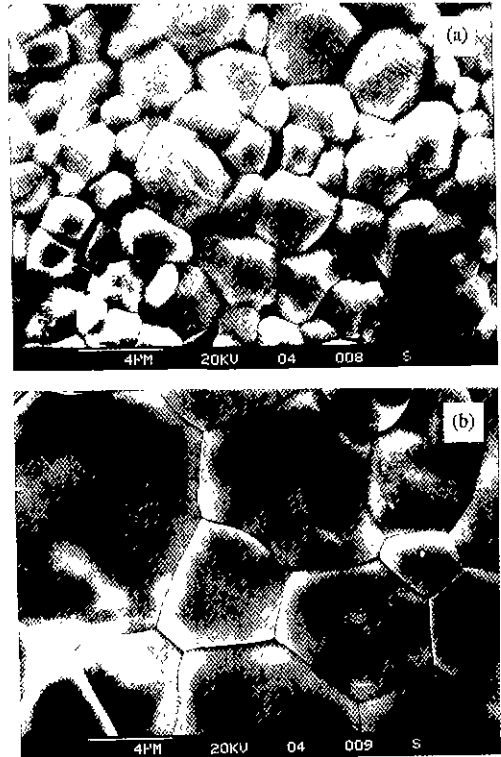


Fig. 6. Electron micrographs of stacked PT-STO ceramics after heat treatment at 1100°C for 0.5 hour with lead zirconate powder as lead source; (a) unaffected (center), (b) affected (edge) area by PbO vapor.

해당하는 것이 관찰되었다. 과잉 PbO의 영향은 Fig. 3에서와 같이 평균입경 14.3 μm으로 커진 입자에서도 보여지고 있다.

PbO의 분위기 중에서 적층되어 열처리된 Fig. 6의 PT-STO도 이와 유사한 결과를 보여주는데, PbO가 침투된 시편의 가장자리는 비록 입경계 부근이 균열되어 있기는 하나, 기포가 거의 없을 정도로 치밀한 미세구조를 보여주며 PbO 증기의 침투 영향을 적게 또는 안받은 중앙부분은 평균입경 2.9 μm으로 가장자리 부분입자와 큰 차이가 있음을 보여준다. 이 시편의 Ti : Pb 조성의 EPMA 면분석결과는 중앙부분에서 1.012 : 0.975이고 가장자리에서는 0.978 : 1.044로서 가장자리 부분의 입성장이 많이 일어난 부분에서 PbO의 함량이 비교적 높음으로 과잉의 PbO 성분이 PT 입성장에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 이와 같이 PT의 입자가 크게 성장하게 되면 PT 세라믹스는 소결 후 냉각과정에서 발생하는 응력이 큰 입자의 경계에 집중되며 미립의

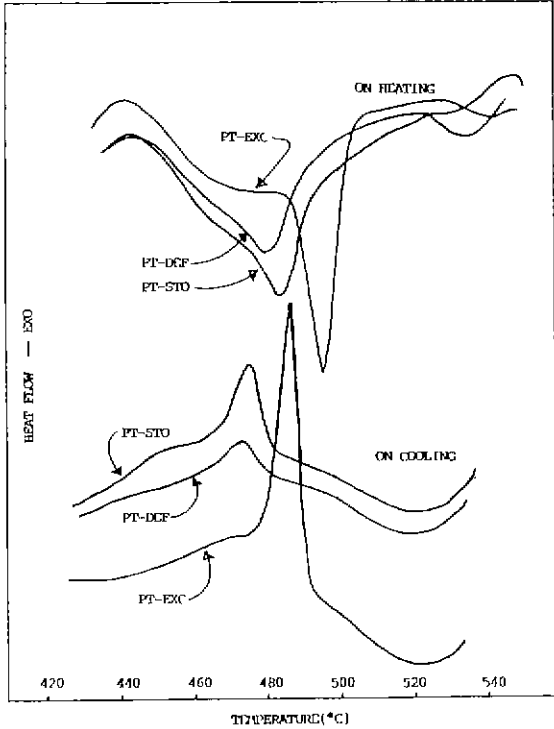


Fig. 7. Differential thermal analysis of each lead titanate gel powders with heating, cooling rate of 10°C/min.

세라믹스보다 큰 stress concentrator 역할을 하게 되어 쉽게 균열되고 부스러져 버려 균열이 없는 PT 세라믹스를 얻기가 불가능하게 된다. 그러므로 균열이 없는 PT 세라믹스를 제조하기 위하여는 PbO가 과잉 조성이 되지 않도록 PbO : TiO<sub>2</sub>가 1 : 1 또는 그 이하가 되도록 하여야 한다.

각 PT를 900°C까지 열분석기에서 열처리 후 상전이 온도는 Fig. 7에서와 같이 약 7~9°C의 thermal hysteresis를 보여주고 있으며 각 조성에 따라 서로 다른 Tc를 보여주는데 Tc는 Pb의 양이 증가함에 따라 PT-DEF, STO, EXC가 479, 483, 495°C로서 증가됨을 보여주고 있다.

1100°C 소결 후 PT-DEF, STO는 평균입경 1.8 μm 이하의 크기를 갖으며 균열은 발견되지 않았으나 PT-EXC는 동일온도에서 같은 시간 0.5시간 소결 후 입경이 14.3 μm으로 약 8배 가량 증가했으며, 열처리 후 상온에서 시편의 형태를 유지하지 못할 정도로 균열이 심하게 발생하였다. 또한 PT-STO도 1100°C에서 8시간 소결한 후에는 2.7 μm 정도로 입자크기가 증가하였으며 동시에 많은 균열이 관찰되었다.

균열이 없는 미립의 세라믹스는 상전이시의 응력이 그대로 입자에 잔류되어 있어 Tc의 변화에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구의 결과 PT-DEF, STO, EXC의 조성이 각기 다른 Tc를 보여주나 동시에 이 세 조성의 입자크기도 PbO 양의 증가에 따라 증가하여 PT-EXC에서 큰 입자 크기와 많은 균열을 보여주고 있으므로 Tc의 변화는 현 단계에서 조성의 차이에 의한 것인지 입자크기에 따른 잔류응력에 의한 것인지는 가름하기 힘들며 보충 연구가 필요한 과제로 생각된다.

#### 4. 결 론

이하의 결론은 본 실험방법에 의해 제조된 PbTiO<sub>3</sub> 분말 사용을 전제로 한 것으로 다음과 같다.

1) PbO가 과잉으로 함유된 PbTiO<sub>3</sub>는 열처리 후 타 조성보다 약 8배 큰 평균입경을 갖는데 이는 과잉의 PbO가 PbTiO<sub>3</sub>의 입성장을 촉진하기 때문이다.

2) PbO가 과잉으로 함유되지 않는 PbTiO<sub>3</sub>의 경우 작은 입자를 가지며 균열이 발견되지 않으나 PbO가 과잉인 경우는 입자가 커지게 되며, 입정계에 걸리게 되는 응력이 비교적 큰 stress concentrator로 작용하여 균열을 발생하게 된다 그러므로 조성은 정비이거나 PbO가 약간 부족한 조성으로 준비해야 균열이 없는 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 제조가 가능하게 된다.

3) 또한 열처리 시간도 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 균열에 영향을 미쳐 PT-STO를 1100°C에서 8시간 열처리 후에는 0.5시간 열처리한 시편의 평균입경보다 1.5배 정도 성장하였으며 균열 또한 심하게 발생되었다.

본 연구의 실험조건에서 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스의 균열 입체크기는 1.8~2.7 μm 사이인 것으로 추정된다.

#### REFERENCES

1. T. Carlos, A. Suchicital and D.A. Payne, "Thermal analysis and X-ray diffraction pattern studies of the high temperature phase transformation in PbTiO<sub>3</sub> single crystals," in Ceramic dielectrics Vol. 8. H.C. Ling and M.F. Yan, editors, Processings of the symposium on Ceramic Dielectrics Indianapolis, Indiana, The Am. Ceram. Soc., Inc., Ohio, pp. 169-174 (1990).
2. X. Yunhuan *et al.*, "Dielectric and Pyroelectric properties of a PbTiO<sub>3</sub> Ceramic series modified by Mn, Nb and Ce," *Ferroelectrics*, 37, 615-618 (1981).
3. E.C. Subbarao, "Studies on Lead Titanate Ceramics containung Niobium or Tantalum," *J. Am. Ceram. Soc*

- 43(3), 119-122 (1960).
4. T. Takahashi, "Lead titanate ceramics with large piezoelectric anisotropy and their Application," *Am Ceram. Bull.* **69**(4), 691-695 (1990).
  5. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* **49**(4), 229-230 (1966).
  6. I. Ueda and S.I. Kegami, "Piezoelectric Properties of Modified PbTiO<sub>3</sub> Ceramics," *J. Appl. Phys.* **7**(3), 236-242 (1968).
  7. L.D. Olms *et al.*, "Ceramic Particles from Sol-Gel Process for the Preparation of PbTiO<sub>3</sub> Composites," *Ferroelectrics*. **94**, 167-173 (1989).
  8. S. Rimlinger *et al.*, "Elaboration of Perovskite by Decomposition of Coprecipitated Oxalates for Electronic Ceramics," *Ferroelectrics* **94**, 221-228 (1989).
  9. S. Kim *et al.*, "Fabrication of Pure PbTiO<sub>3</sub> Ceramics by Sol-Gel Processing," *J. Kor. Ceram Soc* **29**(3), 211-215 (1992).
  10. M.A. Eisa *et al.*, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **79**(4), 100-104 (1980); Phase Diagrams for Ceramists Vol. 8, p. 136 (Fig. 6425) *Am. Ceram Soc.*, 1990.