

PZT 세라믹스의 압전 및 기계적 특성에 미치는 어닐링 분위기의 영향

임진호 · 손준호 · 김진호 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과
(1994년 4월 21일 접수)

Effect of Annealing Atmosphere on the Piezoelectric and Mechanical Properties of PZT Ceramics

Jin-Ho Lim, Joon-Ho Shon, Jin-Ho Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National Univ.

(Received April 21, 1994)

요 약

Nb를 첨가한 상계제조성의 PZT시편을 기계가공한 후 열처리분위기 및 온도가 압전특성과 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 분위기는 공기, $PbZrO_3$ 그리고 CuO로 하였고 열처리온도는 800~1000°C 범위로 하였다. 공기중 및 $PbZrO_3$ 분위기에서 열처리했을 때 압축강도는 약 12% 정도 증가하였으나 k_{33} 는 거의 변화가 없었다. 한편 CuO분위기에서 열처리한 경우 800°C에서는 k_{33} 의 변화가 거의 없이 압축과피강도가 20% 정도 증가하였으며, 900°C 이상에서는 k_{33} 및 압축과피강도가 모두 현저히 감소하였다. 표면부근의 미세구조와 상분포를 조사한 결과 기상화산된 CuO는 PZT에 치환고용됨으로써 액상의 PbO를 석출시켜 기계가공에 의해 형성된 거친 표면과 미세균열의 감소를 촉진시키나, 900°C 이상에서는 PZT와의 반응이 내부로 진행되면서 PbO의 휘발이 현저히 증가하여 표면부근에 다공층을 생성시키고 PZT의 조성의 변화를 초래함으로써 기계강도와 k_{33} 모두를 감소시킴을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The effects of annealing atmosphere and temperature on piezoelectricity (k_{33}) and the mechanical strength of machined PZT was studied. Morphotropic Nb-doped PZT was sintered, machined to a rod and then annealed between 800°C and 1000°C in air, $PbZrO_3$, and CuO atmospheres respectively. In air or $PbZrO_3$ atmosphere, the compressive strength of Nb-doped PZT increased by 12% with little change in k_{33} irrespective of annealing temperature. In CuO atmosphere, on the other hand, the compressive strength increased by 20% with little change in k_{33} at 800°C but both turned to significant decrease above 900°C. The examination of the phase distribution and microstructure beneath the surface of CuO-treated PZT revealed that the changes in compressive strength and k_{33} are closely related to the reaction between PZT and vaporized CuO: liquid PbO precipitated in shallow surface region by the substitution of Cu to Pb sites enhances the decrease in microcracks and the surface roughness at 800°C; rapid evaporation of precipitated PbO expands a porous region of changed composition into the bulk above 900°C.

1. 서 론

기계적 응력을 전기량으로 변환시키는 압전재료의 대표적인 응용례로서 압전착화소자를 들 수 있다. 이때 요구되는 특성은 작은 외력에 의해 보다 큰 방전에너지를 가질 수 있도록 전기기계결합계수(k_{33})가 크고 반복되는

외력에 대해 기계적 강도가 커야하는 것 등이다. 그러나 소결후 칫수제어를 위한 기계적 가공을 거치게 되는 정밀 전자세라믹스에 있어서는 연마가공시 표면에 큰 응력과 열이 발생하여 미세구조가 변화하며 지립이 굵고 지나간 자리에 미세균열이 도입되어 결과적으로 기계적 강도가 저하하게 된다. 기계적 강도를 그다지 요구하지 않는

대개의 전자세라믹스의 경우 이러한 가공이력은 주로 전기적 물성의 변화에 주요한 점을 두어 어닐링에 의해 표면잔류응력을 해소하는 방법이 택해져 왔다. 그러나 압전재료에서와 같이 기계적 강도가 중요시 되는 경우에 있어서는 어닐링 조건에 따른 재료의 기계적강도의 변화 역시 신중히 고려되어야 할 것이다. PZT 세라믹스에 있어서 조성의 변화, 열확산주입법 등에 의해 그 기계적 강도를 향상시킨 연구사례¹⁾가 보고되고 있으나 어닐링 조건에 따른 기계적 전기적 특성의 변화에 관한 연구에는 매우 드물다. Tashiro 등²⁾은 압전재료인 $PbBi_2Nb_2O_9$ 을 CuO 분위기에서 열처리하면 그 파괴강도가 10% 이상 증가함을 보고하였고 이는 열처리중 기상확산된 CuO가 큰 기공 및 입계에 편석되기 때문이라 하였다. 그러나 그 반응기구나 기계적 강도의 증가의 원인에 관하여는 언급하고 있지 않으며, PZT의 경우 이러한 분위기 열처리의 용용성에 관해서는 보고된 바 없다.

본 연구에서는 기계적 가공을 거친 PZT 압전 작화 소자를 다양한 분위기와 온도로 열처리하여 열처리 조건이 소자의 기계적, 전기적성질에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 열처리시에 일어나는 물리화학적인 반응을 표면 미세구조와 상변화를 통해 조사하여 이들이 재료의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

상용의 Nb가 소량 치환된 평균입경 0.9 μm 의 PZT 하소분체(Vernitron PZT-5A : $Pb_{1.02}\{Zr_{0.52}Ti_{0.48}\}_{0.976}Nb_{0.024}\}$ O_3)를 출발원료로 사용하였다. 하소분체에 결합제로 PVA 2 wt%, 분산제(Daichi Co, D-102)와 윤활제(Daichi Co, L-200)를 각각 1 wt% 첨가한 후 분무건조기를 사용하여 평균 입경이 105 μm 인 과립을 제작하였다. 과립을 실린더 급형에 충전하여 200 MPa의 성형압력으로 6 mm ϕ ×12 mm의 원주형 성형체로 제작하였다. 성형체는 500°C에서 6시간 열처리하여 결합제를 제거 후 고순도의 알루미늄이나 도가니에 넣고 1220°C로 2시간 소결하였다. 이때 시편과 동일한 조성의 하소분체로 시편을 덮어 소결시 PbO의 소실을 억제하였다. 소결체는 입도 40 μm 의 diamond가 전착된 연마판을 사용하여 5.0 mm ϕ ×10 mm의 원주형으로 자동 연마하였다. 이때 가공속도는 분당 0.1 mm였다. 연마된 시편을 각각 공기중, $PbZrO_3$ 및 CuO 분위기에서 800~1000°C로 2시간 열처리 하였다. 이때 $PbZrO_3$ 및 CuO 분위기 유지는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 각각 $PbZrO_3$ 및 CuO분체를 무경도인 원통형으로 성형하고 내부에 백금판을 깔아 시편이 분위기용 분체와 직접 닿지 않게

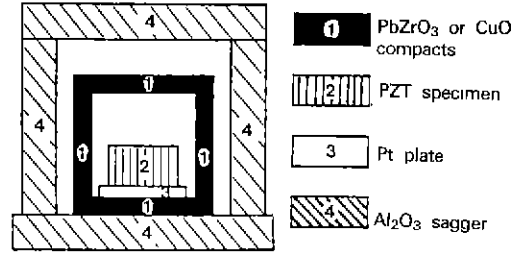


Fig. 1. Schematic diagram of atmospheric annealing.

넣은 다음 이를 Al_2O_3 도가니에 넣는 방법을 사용하였다. 열처리가 끝난 시료는 양면에 은 paste를 도포 후 600°C로 10분간 가열하여 은전극을 부착하고 130°C로 유지한 silicone oil 속에서 3 kV/mm의 직류전계를 8분간 인가하여 분극처리를 행하였다. 분극처리된 시료는 공기중에서 24 시간 방치후 impedance gain phase analyzer(HP4194A)를 사용하여 상온에서 압전계정수를 측정하였다. 열처리 전후의 시편의 표면과 연마면을 SEM으로 관찰하였으며, 시편의 압축파괴강도는 만능시험기에 의해 조사하였다. 또한 열처리한 시료의 표면을 XRD로 분석하여 내부응력의 해소과정 및 상변화를 조사하였다. 내부응력의 형성과 해소는 PZT의 (002)와 (200) 회절면의 피크강도의 변화로, PZT의 격자상수는 $CuK\alpha$ 로 측정된 2θ 가 20~70° 사이의 회절면간격들로부터 외삼함수 $1/2\cos^2\theta(1/\sin\theta + 1/\theta)$ 를 이용한 Newton 근사법으로 계산하였다³⁾. 연마석의 지립에 의해 발생한 요철의 깊이변화를 표면조도기로 평가하였다. 그리고 CuO 분위기에서 열처리한 시편의 경우 Cu의 침투양상을 EPMA로 분석하였으며, 열처리된 시편과 그 표면을 일정 두께만큼 연삭한 시편의 압전특성을 비교 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 열처리 분위기와 온도에 따른 압축파괴강도의 변화를 나타낸 것이다. 열처리전의 시편의 압축파괴강도는 약 6.4(ton/cm²)이고 공기중 또는 $PbZrO_3$ 분위기로 열처리한 시편은 7.2(ton/cm²) 정도로 열처리에 의해 압축파괴강도가 증가함을 알 수 있었다. 특히 CuO 분위기의 경우 800°C로 열처리한 시료의 압축파괴강도는 7.8(ton/cm²)로 가장 큰 증가를 나타냈으나 900°C 이상에서 열처리하면 압축파괴강도는 열처리전에 비해 현저한 감소를 보이며 그 경향은 온도가 높을수록 컸다.

Fig. 3은 열처리 전후의 PZT를 동일조건으로 분극시킨

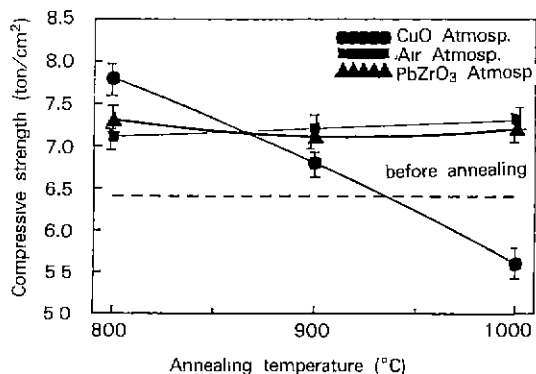


Fig. 2. Change in compressive strength of PZT with annealing conditions.

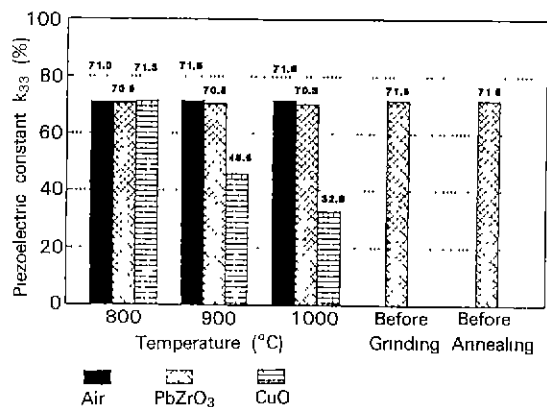


Fig. 3. Change in piezoelectric constant (k_{33}) of PZT with annealing conditions.

후 전기기계결합계수 k_{33} 를 측정된 결과이다. 공기중 및 $PbZrO_3$ 분위기로 열처리한 PZT의 k_{33} 는 0.7 정도로 가공전의 시편과 거의 동일하였다. CuO 분위기의 경우 800°C로 열처리했을 때 k_{33} 의 변화는 거의 관찰되지 않았으나, 900°C 이상의 경우 k_{33} 의 현저한 변화를 나타냈으며 그 변화양상은 압축파괴강도와 유사하였다. 이상의 결과로부터 PZT 압전체의 전기기계결합계수 k_{33} 는 소결후의 기계가공 및 공기중 또는 $PbZrO_3$ 분위기로 열처리에 의해 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 한편 압축파괴강도는 열처리에 의해 증가시킬 수 있으며 이때 분위기를 CuO 로 하여 800°C 열처리하는 것이 매우 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 CuO 분위기에서 900°C 이상으로 열처리하면 k_{33} , 압축파괴강도 모두 온도의 증가에 따라 현저한 감소를 나타냈는데 기상확산된 CuO 와 PZT의 반응이 관여된 것으로 추론되었다.

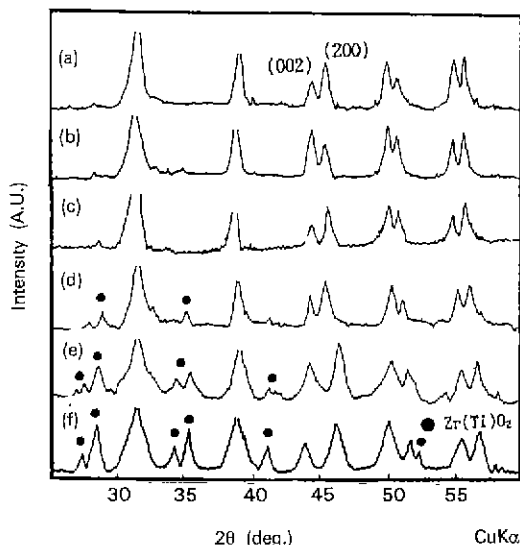


Fig. 4. XRD patterns of sintered PZT (a) before lapping, (b) before annealing, annealed in (c) air or $PbZrO_3$ up to 1000°C, and in CuO atmosphere at (d) 800°C, (e) 900°C and (f) 1000°C.

Fig. 4에 소결후 기계가공한 시편과 이물 각각 공기중, $PbZrO_3$ 분위기 및 CuO 분위기 속에서 900°C로 열처리한 시편의 XRD 패턴을 나타내었다. 상경계조성의 PZT 세라믹스의 XRD 패턴은 (200)면의 회절강도가 (002)면보다 큰 것으로 알려져 있는데, 소결후 표면가공을 행한 시료의 (002)면의 회절강도가 (200)면보다 크게 나타났다. 그러나 가공시편을 각 조건에서 열처리한 후는 (002)면의 회절강도가 (200)면보다 작아짐을 알 수 있다. 한편 CuO 분위기에서 열처리시는 2차상으로 단사정의 $Zr(Ti)O_2$ 의 회절피크가 나타나며 그 회절강도는 열처리 온도의 증가에 따라 현저히 증가함을 볼 수 있다. 표면 가공후의 (002)와 (200)의 회절강도의 비는 표면장류응력에 의한 90° 분역의 재배열에 의한 것으로서 열처리에 의해 이 비가 가공전의 값에 근접함으로써 표면장류응력이 해소된 것으로 사료된다⁴⁾.

Fig. 5는 열처리 전후의 시편을 가공면에 수직으로 절단후 연마한 면의 미세구조를 나타내었다. 가공면의 요철이 열처리에 의해 감소되는 경향이 나타나고 있다. 공기중 열처리의 경우 표면조도를 제외하고는 미세구조상의 변화는 확인되지 않았다. 한편 $PbZrO_3$ 분위기에서는 1000°C 열처리에서 시편 표면부근의 입자가 수십 μm 의 크기로 성장함을 볼 수 있다. 제시한 사진상에서는 명확하지 않으나 입자크기는 내부로 갈수록 현저히 감소하여 약 150 μm 깊이에서는 열처리전의 미세구조와 동

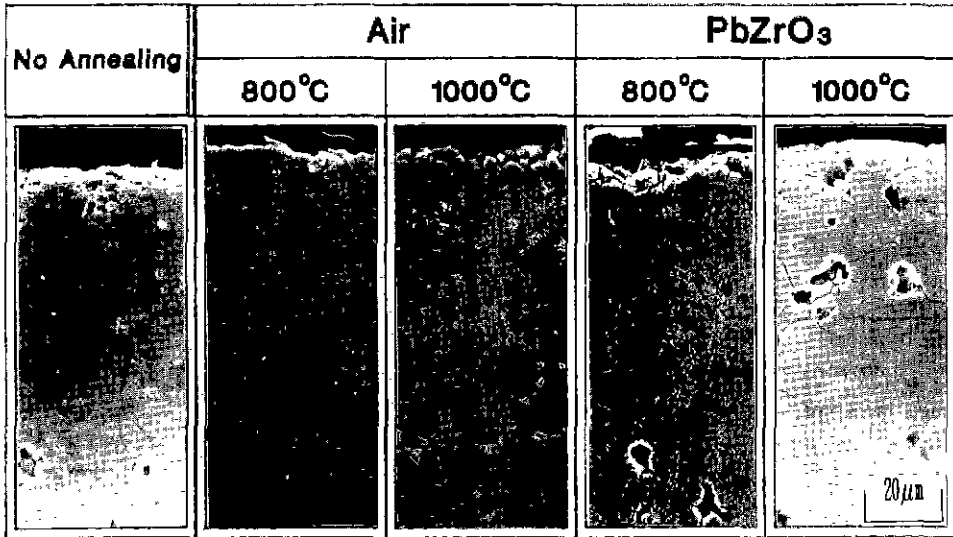


Fig. 5. Scanning electron micrographs of PZT annealed at air and PbZrO₃ atmospheres.

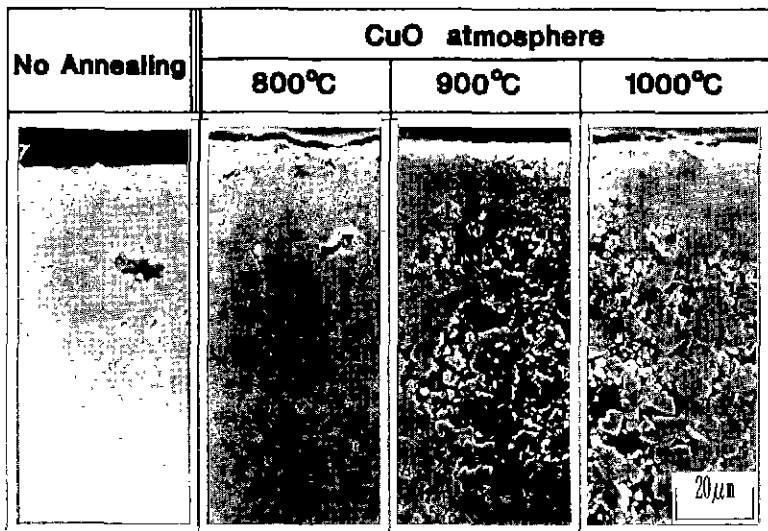


Fig. 6. Scanning electron micrographs of PZT annealed at CuO atmosphere.

일하였으며, 이러한 경향은 900°C 열처리 시편에서도 확인되었다. 이는 PbO의 증기압이 상대적으로 큰 분위기 분체(PbZrO₃)로부터 시편(PZT)에로의 PbO의 확산이 일어나고 이에 따라 PZT의 입성장이 촉진되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 CuO 분위기에서 열처리한 시편의 미세구조를 나타내었다. 800°C 열처리 시편의 내부는 열처리전과 거의 동일한 미세구조를 가지나, 900°C 이상 열처리에 서는 표면에 근접한 내부에 다수의 큰기공이 형성됨을

볼 수 있다. 이러한 기공형성부는 900°C의 경우 표면에서 70 μm, 1000°C의 경우 150 μm 정도로 온도가 높을수록 그 깊이가 증가하였다. 한편 이러한 기공의 내부에 2 μm 전후의 크기를 갖는 각진 입자들이 다수 산재해 있음을 볼 수 있는데, EDS분석의 결과 이들이 Fig. 4의 XRD 패턴상에 나타난 Zr(Ti)O₃임을 확인할 수 있었다. 또한 ZrO₂의 석출은 표면에서 충분히 떨어진 시편의 내부에서 는 발견되지 않았다.

Fig. 7은 열처리 조건에 따른 시편 표면의 조도변화를

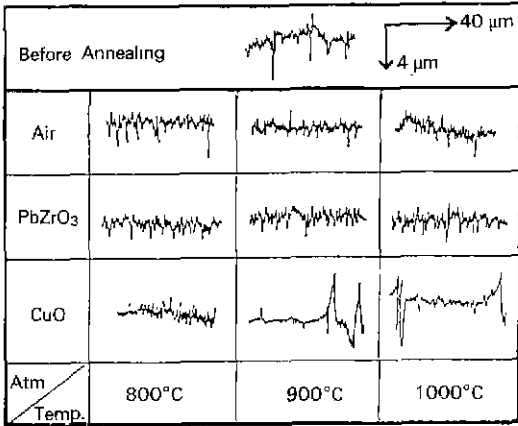


Fig. 7. Change in the surface roughness of lapped PZT with annealing conditions.

나타낸 것이다. 전반적으로 열처리 분위기를 공기중 또는 PbZrO₃로 했을 때의 표면조도가 열처리전에 비해 감소했음을 볼 수 있다. 그러나 CuO 분위기의 경우 800°C 열처리에 의해서 표면조도가 현저히 감소함에 비해 900°C 이상에서는 오히려 증가하는 경향을 나타낸다. 열처리에 의한 표면조도의 감소는 주로 기계가공시 파괴된 입자간의 표면확산, 입계확산 등에 의해 재소결이 진행되기 때문으로 사료된다. 이 결과를 Fig. 2의 압축강도 변화양상과 비교해 보면 공기중 또는 PbZrO₃분위기로 열처리시에는 온도가 높을수록 표면조도는 감소하나 압축파괴강도는 거의 변화하지 않음을 볼 수 있다. 따라서 표면조도의 감소 그 자체가 압축파괴강도를 증가시킨다기 보다는 가공시에 표면에 형성된 microcrack tip 및 잔류응력의 소멸이 압축파괴강도를 증가시키는 직접적인 요인이라고 사료된다.

한편 CuO분위기로 열처리했을 경우 표면조도와 표면근방의 내부조직이 열처리온도에 따라 상이한 이유는 다음과 같은 것으로 추론된다. 기상확산된 CuO는 PZT에 치환고용되어 액상의 PbO와 2차상 Zr(Ti)O₂를 석출시킨다. 이러한 반응의 진행은 열처리온도가 높을수록 현저하여 반응층의 깊이는 증가하고 또한 고온일수록 석출된 PbO의 휘발이 현저하여 표면부근에 매우 성긴구조를 형성하게 된다. 800°C에서는 반응층이 수 μm 전후로 매우 얇고 PbO의 휘발 또한 적어서 이 액상이 가공표면 손상부의 소멸을 촉진하나, 900°C 이상에서는 대부분 휘발하여 가공을 남김으로써 표면조도가 증가한 것으로 사료된다. 이러한 추론을 간접적으로 확인하기 위하여 다음과 같이 CuO분위기에 열처리한 시편의

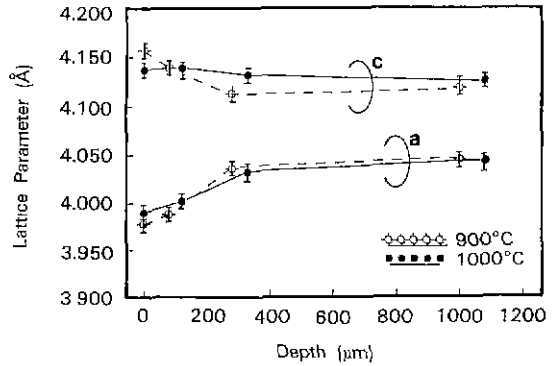


Fig. 8. Variations of lattice parameter a and c with lapping out after annealing at CuO atmosphere.

격자상수 변화를 조사하였다.

Fig. 8은 CuO분위기에서 900°C와 1000°C에서 열처리한 시편을 표면에서부터 약 100 μm, 300 μm 및 1000 μm 정도의 깊이로 연마하면서 각 연마깊이에 따라 시편의 격자상수의 변화를 측정하여 나타내었다. 시편의 연마깊이에 따라 정방정의 격자상수중 a는 증가하고 c는 감소하여 열처리전의 PZT의 격자상수인 a=4.040 Å, c=4.12 Å에 접근함을 알 수 있었다. PZT에 0.1 wt%의 CuO를 분체상태로 혼합한 첨가한 성형체를 1200°C로 소결한 후 격자상수를 측정하여 a=4.022 Å, c=4.134 Å으로 순수 PZT에 비해 a는 감소하고 c는 증가하였으며 소량의 ZrO₂가 석출됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 CuO가 PZT에 치환고용됨을 의미하며 이 치환반응에 의해 PZT의 Zr/Ti비가 감소함을 나타내고 있다. 이온가수 및 반경을 고려할 때 Cu²⁺는 주로 Pb²⁺와 치환될 것으로 여겨지며 이에 따른 PbO의 석출이 예상된다. 한편 격자상수가 순수 PZT의 그것에 접근하는 깊이가 900°C에서는 약 300 μm, 1000°C에서는 1000 μm 정도로 열처리온도가 증가함에 따라 CuO의 침투깊이가 깊어짐을 알 수 있었다. 한편 800°C 열처리시편의 경우 이러한 격자상수의 변화는 관측되지 않았는데 이는 CuO의 확산깊이가 매우 얇기 때문으로 사료된다.

Fig. 9에는 CuO분위기에서 900°C로 열처리한 PZT 가공시편을 CuO 확산깊이 방향으로 절단하여 내부반응층의 Cu profile을 EPMA로 분석한 결과이다. CuKα의 강도는 면분석, 선분석에서 모두 입계와 입내가 동일하여 Cu가 PZT 내에 균일하게 치환고용되어 있음을 나타낸다.

Table 1은 CuO분위기에 열처리한 시편의 k₃₃의 감소원인을 조사하기 위하여 연마반을 사용하여 양면, 몸통

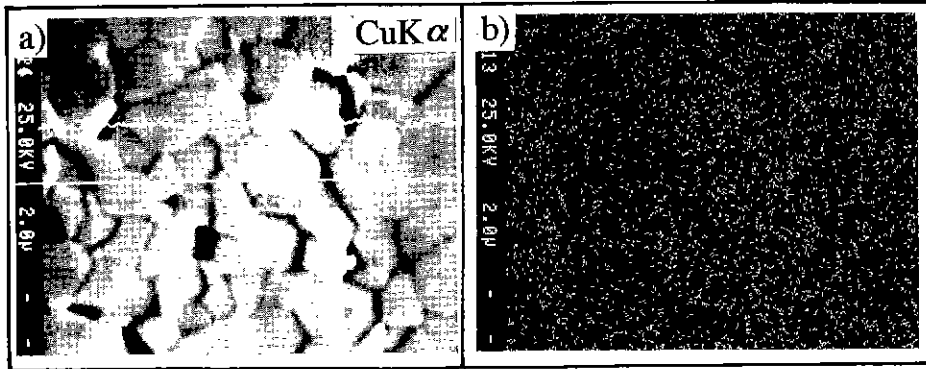
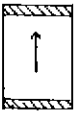
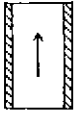
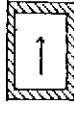


Fig. 9. EPMA analysis of PZT specimen annealed at 900°C in CuO atmosphere (a) line and (b) area analyses with respect to CuK α , respectively.

Table 1. Variations of k_{33} with Grinding Conditions of Annealed PZT.

Annealed in CuO Atmosphere		k_{33}	
Grinding Conditions		900°C	1000°C
No Grinding		45.6%	32.6%
a) Double Side* Grinding		50.0%	27.0%
b) Centerless* Grinding		61.6%	31.0%
c) Circumferential* Grinding		62.5%	36.0%

*Shaded region represents the portion lapped out after annealing

그리고 양면과몸통을 동시에 약 150 μm 연삭한 후 전극부착 및 분극처리를 하여 k_{33} 를 측정된 결과를 나타내었다. 900°C 에서 열처리시편의 경우 k_{33} 가 45.6%이나 표면의 기공형성부를 제거함으로써 열처리전의 값인 71.6%에 접근해 가며, 특히 전극면의 수직한 원통의 측면을 제거시 그 효과가 큼을 볼 수 있다. 한편 1000°C 열처리 시편에 있어서는 미세구조상에서 확인된 표면에서부터 150 μm 의 기공형성부를 제거하여도 그 값이 30% 내외로서 거의 변화가 없음을 볼 수 있다. 이로부터 900°C

에서 열처리한 시편의 k_{33} 는 시편의 표면에 존재하는 기공형성부에 의해 큰 영향을 받으나, 1000°C 에서 열처리한 시편은 기공형성부보다는 내부의 CuO와 반응한 영역에 의해 k_{33} 가 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

5. 결 론

기계가공된 PZT 압전체를 800~1000°C 로 열처리했을 때 그 압전상수 k_{33} 와 압축파괴강도는 열처리 분위기와 온도에 따라 상이하였다. 즉 공기중 또는 PbZrO₃분위기의 경우 열처리 온도와 무관하게 k_{33} 의 변화는 관찰되지 않았으나 압축파괴 강도는 열처리전의 6.4 ton/cm²에 비해 12% 정도로 증가하였다. 한편 CuO분위기에서는 800°C 에서 k_{33} 의 변화는 없었으나 압축강도는 20% 증가하였다. 그러나 CuO분위기로 900°C 이상에서 열처리시에는 k_{33} 와 압축강도 모두 온도의 증가에 따라 현저히 감소하였다. 공기중 또는 PbZrO₃분위기로 열처리한 PZT 가공시편에서는 압축파괴강도의 증가는 가공표면의 잔류응력의 해소 및 가공손상부의 소멸에 의한 것으로 추론되었다. 한편 CuO분위기로 열처리한 시편의 경우 CuO의 기상확산에 의해 이러한 효과가 촉진되나, 900°C 이상에서는 CuO의 증기압과 PZT내의 확산속도의 증가로 인해 표면부근에서 CuO의 치환고용이 활발해지고 이때 Zr(Ti)O₂가 2차상으로 석출되고 PbO는 휘발하여 결과적으로 다량의 임계 void를 함유한 조성변화층을 형성하게 된다. 이에 따라 열처리한 PZT의 압축파괴강도와 k_{33} 모두가 현저히 감소한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 編輯委員會, セラミックス 加工 핸드ブック 東京, pp. 123-127 (1987).
2. S. Tashiro, H. Igarashi and K. Okazaki, "Mechanical Strength of Several Kind of Piezoelectric Ceramics," *Jap. J. of Appl Phys.*, **20**, pp. 197-200 (1981).
3. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," Addison-Wesley Publishing Co. (1987).
4. K. Mehata and A.V. Virkar, "Fracture Mechanism in Ferroelectric-Ferroelastic Lead Zirconate Titanate [Zr: Ti=0.54:0.46] Ceramics," *J. Am. Ceram Soc.*, **77**(3), pp. 567-574 (1990).
5. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics." 2nd edition, New York, John Wiley & Son, pp. 768-816 (1976).