

(65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃의 입자성장과 치밀화에 미치는 과량 PbO의 영향

이중봉 · 허태무 · 이호용 · 최 균* · 김도연*
선문대학교 재료금속공학부
서울대학교 재료공학부 재료미세조직 창의연구단*
(2000년 5월 3일 접수)

Effect of Excess PbO on Grain Growth and Densification of (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ Ceramics

Jong-Bong Lee, Tae-Moo Hur, Ho-Yong Lee, Kyun Choi* and Doe-Yeon Kim*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University, Chungnam, Asan, 336-840, Korea

*School of Materials Science and Eng., and Creative Research Center for Microstructure Science of Materials,
Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(Received May 3, 2000)

초 록

(65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ [mol%] 분말에 0, 1, 2, 4와 8 mol%의 과량의 PbO를 첨가하여 입자성장과 치밀화에 미치는 PbO의 영향을 조사하였다. 첨가되는 PbO의 양과 소결시간이 증가할수록 소결중의 PbO 휘발로 소결밀도는 감소하였다. PbO가 1 mol% 이하로 첨가된 시편들은 정상 입성장 거동을 보였으나, 2 mol%이상의 PbO가 첨가된 시편들에서는 비정상 입성장 현상이 관찰되었다. 그리고 2 mol% 이상의 PbO가 첨가된 시편들에서 첨가된 PbO의 양이 증가할수록 비정상 입자들의 개수가 감소하여 전체 평균 입자크기의 증가는 느리게 일어났다. 이러한 결과는 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃계에서 일정량 이상의 과량의 PbO가 첨가되는 경우에 비정상 입성장이 일어난다는 것을 보여 주었다. 액상내에서 PMN-PT 고상 입자는 각진 육면체 모양으로 관찰되어, 과량의 PbO가 첨가된 시편들에서 관찰된 비정상 입성장은 이차원 핵생성 기구로 설명하였다.

ABSTRACT

The effect of excess PbO (0, 1, 2, 4, and 8 mol%) on grain growth and densification of (65)Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ [mol%] ceramics has been investigated. With increasing the amount of excess PbO and sintering time, densities of sintered samples decreased gradually. The samples containing less than 1 mol% of PbO showed normal grain growth behavior, however abnormal grain growth was observed to occur in the samples with more than 2 mol% of PbO. In the samples with more than 2 mol% of PbO, the number of abnormal grains decreased and thus the average grain size became smaller with increasing the amount of excess PbO. These results demonstrated that the abnormal grain growth started to occur when a critical amount of excess PbO was added to a (65)Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ sample. Since PMN-PT grains in a liquid matrix were angular, the observed abnormal grain growth was explained to proceed through the two dimensional nucleation process.

Key words : (65)Pb (Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃, Excess PbO, Abnormal grain growth, Interface structure

1. 서 론

Pb계 페로브스카이트 재료(Pb-based perovskite: Pb(A,B)O₃)의 소결중에는 항상 휘발성이 강한 PbO의 휘발이 일어나 소결체의 PbO 함량을 감소시킨다.^{1,4)} 소결중 PbO 휘발로 인한 PbO 함량의 감소는 페로브스카이트 상을 불안정하게 하여 pyrochlore 상을 만들거나 치밀화와 입성장 거동을 변화시킨다. 이전의 Pb계 페로브스카이트 재료의 소결연구들에서 소결중 PbO의 휘발을 억제하기 위하여, PbZrO₃와

같이 PbO 증기압이 큰 분위기 분말⁵⁾을 이용하거나 또는 원료분말에 미리 과량의 PbO을 넣는 방법이 사용되었다. 분위기 분말을 사용하는 것은 소결체 조성의 분말보다 같거나 높은 PbO 평형 증기압을 가지는 분말을 소결체주위에 두어 소결체에서부터의 PbO 휘발을 억제하는 방법이다. 그리고 원료분말에 과량의 PbO을 넣는 것은 소결중에 과량으로 넣어준 PbO가 휘발하여 높은 PbO 분위기를 만들고 결과적으로 소결체에서 없어지게 되어 소결후에는 원하는 조성의 소결체를 얻는 방법이다. 그러나 이 두 방법들 모두가 정확하

계 PbO 함량을 조절하기 어려워 소결체에는 일반적으로 과량의 PbO가 존재하게 된다. 소결체내에 존재하는 과량의 PbO는 소결중에 치밀화와 입성장에 영향을 미치게 되므로 Pb계 페로브스카이트 재료의 미세조직 제어를 위해서는 과량의 PbO가 치밀화와 입성장에 미치는 영향을 이해하는 것이 필요하다.⁵⁻⁹⁾

Pb계 페로브스카이트 재료의 열처리중의 PbO 휘발은 소결을 어렵게 할뿐만 아니라 용융과정을 포함하는 단결정 성장도 어렵게 한다.¹⁰⁻¹²⁾ 최근에 정방정상과 능면체정상의 경계인 morphotropic phase boundary(MPB) 조성의 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ [mol%] 단결정은 다결정 재료보다 2배 이상의 우수한 압전특성을 보인다고 보고되어, Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ [PMN-PT] 단결정의 응용에 대한 기대가 급속히 증가하고 있다.¹³⁻¹⁸⁾ 그러나 일반적인 액상법(liquid flux method 또는 Bridgeman method)으로 PMN-PT 단결정을 제조하는 경우에는 용융공정중의 PbO의 휘발로 인하여, 전체 조성 조절이 어렵고 실제 응용에 필요한 크기의 PMN-PT 단결정을 제조하기 어렵다고 알려져 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 이러한 어려움으로 제조된 PMN-PT 단결정 가격이 너무 비싸 실제 응용을 더욱 어렵게 하고 있다. 최근에는 용융공정중의 PbO 휘발로 인한 PMN-PT 단결정 성장의 어려움을 극복하기 위해서 다결정체에서 입성장을 이용하여 단결정을 성장시키는 방법 즉, 고상 단결정 성장법(solid-state single crystal growth [SSCG])이 시도되고 있다.^{7,19-22)} 고상 단결정 성장법은 비정상 입성장 현상을 이용하여 다결정체에서 소수의 입자만을 성장하게 하거나 종자(seed) 단결정을 입성장 과정으로 성장시켜 다결정체에서 용융과정을 거치지 않고 단결정을 제조하는 방법이다.²³⁻²⁵⁾ 이러한 고상 단결정 성장법을 이용하여 Al₂O₃,²⁶⁾ BaTiO₃,²⁷⁻³¹⁾와 Mn-Zn ferrite^{32,33)} 계에서 수 cm 크기의 단결정을 제조하였다고 보고되어, PMN-PT 계에 고상 단결정 성장법을 적용해 보려는 시도가 계속되고 있다.^{7,19-22)} 비정상 입성장을 이용하는 것이 필수적인 고상 단결정 성장법의 개발로 PMN-PT 재료에서 비정상 입성장 현상에 대한 이해의 필요성은 더욱 높아졌다.

최근에 이 등⁶⁾은 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃[mol%] 세라믹스의 입성장에 미치는 과량으로 첨가된 PbO의 영향을 조사하였다. (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ 조성의 분말에 3 mol% 이상의 PbO를 첨가하고 1200°C에서 소결하였을 때 비정상 입성장이 일어나는 것을 관찰하였다. 그러나 이전의 이 등의 연구에서는 PbO가 3 mol% 이하로 첨가된 경우와 소결시간이 30 시간이하인 경우는 조사되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 (65)PMN-(35)PT에 0, 1, 2, 4와 8 mol%의 PbO를 과량으로 첨가하고 1200°C에서 10분에서 10시간까지 열처리하여 치밀화와 입성장 거동을 조사하였다. 그리고 비정상 입성장이 일어나기 위해 필요한 과량의 PbO 양과 PMN-PT 계에서 비정상 입성장 거동을 조사하였다.

2. 실험방법

Columbite precursor 법³⁴⁾을 이용하여 MPB 조성의 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ [mol%] 분말을 제조하였다. 먼저 magnesium carbonate hydroxide (4MgCO₃ · Mg(OH)₂ · 4H₂O)와 niobium oxide (Nb₂O₅) 분말을 에탄올에서 볼밀링하고 1100°C에서 4시간 동안 하소하여 magnesium niobate (MgNb₂O₆)를 합성하였다. 하소된 magnesium niobate (MgNb₂O₆)는 lead oxide (PbO)와 titanium dioxide (TiO₂) 분말과 섞어 다시 볼밀링하고 850°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 (65)PMN-(35)PT 분말과 0, 1, 2, 4와 8 mol%의 PbO를 다시 혼합하여 PbO 함량이 다른 다섯 가지 조성의 분말들을 제조하였다. 0, 1, 2, 4와 8 mol%의 PbO가 포함된 조성의 분말들을 각각 0PbO, 1PbO, 2PbO, 4PbO와 8PbO 시편으로 정하였다.

일축가압성형으로 분말 성형체(직경 10 mm, 높이 3 mm)를 만들고 다시 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 하였다. 분말 성형체는 이중의 알루미늄 도가니안에서 백금판위에 올려놓고 1200°C에서 10분에서 10시간까지 소결하였고, 가열과 냉각속도는 4°C/min으로 하였다. 시편주위에 분위기 분말로 lead zirconate(PbZrO₃ [PZ]) 분말을 두어 소결중 PbO의 휘발을 억제하였다. 하소된 분말과 소결시편들에서 페로브스카이트 상의 생성과 안정성을 확인하기 위해서 XRD를 이용하여 상분석하였다. 열처리후에 미세조직 관찰을 위해 소결시편들을 미세연마하였고, 1000°C에서 30분 동안 에칭(thermal etching)하였다. 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 에칭된 표면과 열처리 시편 표면에서 미세조직 관찰을 하였다. 입자의 평균크기는 linear intercept법(average equivalent diameter의 1.775 배)으로 하였고, 기공율은 아르키메데스 법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C에서 10분 동안 소결된 (A) 0PbO, (B) 2PbO와 (C) 8PbO 시편들의 X-선 회절 분석 결과들이다. 모든 조성의 시편들(0PbO, 1PbO, 2PbO, 4PbO와 8PbO)에서 페로브스카이트 상의 peaks가 뚜렷이 관찰되었고, pyrochlore (Pb₃Nb₄O₁₃) 상은 관찰되지 않았다. 4PbO와 8PbO 시편에서는 과량으로 넣어준 PbO에 해당하는 peak(Fig. 1 (C)에 '▼'로 표시)가 뚜렷이 관찰되어 1200°C에서 10분 동안 소결한 후에도 시편내에 많은 양의 PbO(또는 PbO 주성분의 액상)가 존재함을 알 수 있었다. 1PbO와 2PbO 시편들에서는 PbO에 해당하는 peaks가 뚜렷하게 관찰되지 않았지만, 이전 연구결과들에서 보고된 것과 같이 시편내에는 X-선 회절 분석 한계이하의 미량의 PbO가 존재하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 1200°C에서 소결된 (A) 0PbO, (B) 1PbO, (C)

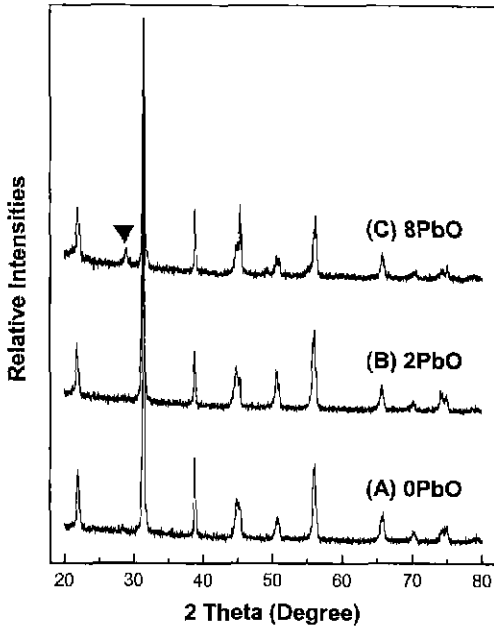


Fig. 1. X-ray diffraction peaks of (A) 0PbO, (B) 2PbO and (C) 8PbO samples sintered at 1200°C for 10 min in air.

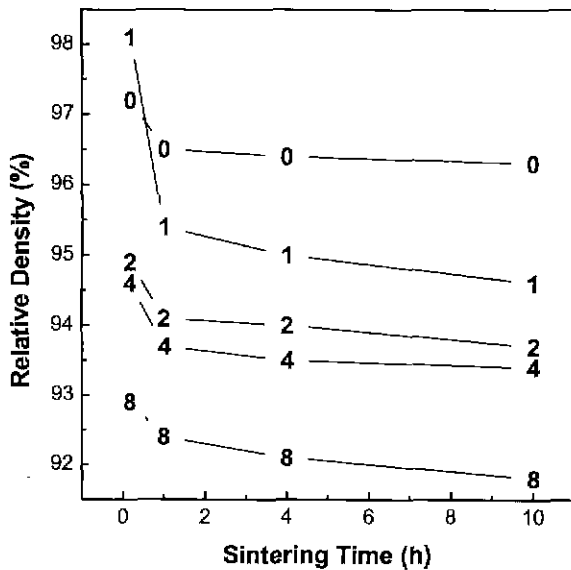


Fig. 2. Measured relative densities of (A) 0PbO, (B) 1PbO, (C) 2PbO, (D) 4PbO and (E) 8PbO samples sintered at 1200°C for up to 10 h in air.

2PbO, (D) 4PbO와 (E) 8PbO 시편들의 소결시간에 따른 상대밀도의 변화를 보여준다. 각 시편에서 시편내의 액상의 밀도와 양을 정확하게 알 수 없어 액상의 영향을 무시하고, 모든 시편들의 이론밀도값을 8 g/cm³으로 계산하였다. Fig. 2에서 (65)PMN-(35)PT 시편에 첨가된 PbO의 양과 열처리 시간이 증가할수록 밀도가 감소하는 경향을 보였다. 0PbO 시편에서는 10분 소결한 경우에는 97%이상의 밀도를 보였으나, 소결시간이 증가함에 따라 밀도가 연속적으로 감소하

였다. 1PbO 시편에서는 10분 소결하였을 때 가장 높은 밀도값인 98.1%를 보였으나 10시간 동안 소결한 후에는 94.6%로 감소하여, 열처리 시간이 증가함에 따른 밀도감소가 0PbO 시편보다 더 컸다. 2 mol%이상의 PbO가 첨가된 경우(2PbO, 4PbO와 8PbO 시편들)에서는 모두가 95%이하의 밀도를 보였다. 첨가되는 PbO 양이 증가할수록 소결초기에 PbO 주성분의 액상을 더 많이 생성되나 소결중에 PbO의 휘발로 인하여 액상이 있던 부분이 기공으로 변하였기 때문에, 첨가되는 PbO 양이 증가할수록 낮은 밀도를 보였다고 생각한다.

Fig. 3은 1200°C에서 10분 동안 소결된 (A) 0PbO, (B) 1PbO, (C) 2PbO, (D) 4PbO와 (E) 8PbO 시편들의 SEM 미세조직 사진들이다. 0PbO와 1PbO 시편들(과량의 PbO가 1 mol% 이하로 첨가된 시편들)은 균일한 미세조직을 보였고, 평균입자크기는 각각 5.5 μm와 3.5 μm이었다. 2 mol% 이상의 PbO가 첨가된 경우(2PbO, 4PbO와 8PbO 시편들)에서는 평균입자크기가 약 90 μm 이상이었고 이중 입도분포(bimodal distribution of grain size)를 보였다. 1PbO 시편(Fig. 3(B))과 2PbO 시편(Fig. 3(C))의 미세조직을 비교하면, 평균 입자크기, 입도분포와 기공률 등에 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 1PbO 시편에서 평균입자크기는 약 3.5 μm이었으나 2PbO 시편에서는 약 97.5 μm이어서, 2PbO 시편의 평균입자크기가 1PbO 시편보다 약 25배 이상 컸다. 그리고 1PbO 시편과는 달리 2PbO 시편에서는 입자 내부에 기공들이 관찰되었고 입자크기도 이중 분포를 보였다. 이러한 2 mol% 이상의 PbO가 첨가된 시편들(2PbO, 4PbO와 8PbO 시편들)에서 관찰되는 급격한 평균입자크기 증가와 이중 입도분포를 보이는 미세조직은 (65)PMN-(35)PT 시편에 2 mol% 이상의 PbO가 첨가되면 비정상 입성장이 일어난다는 것을 보여주었다.

각 조성의 시편들을 1200°C에서 10시간까지 소결하였을 때, 과량의 PbO가 1 mol%이하로 첨가된 시편들(0PbO와 1PbO 시편들)은 균일한 미세조직을 유지하였고 비정상 입성장은 일어나지 않았다. 2PbO 시편(Fig. 4(A))을 1시간 소결한 후에는 비정상 입자들이 계속하여 성장하여 기지상 입자들을 대부분 소멸시켜 입도의 이중분포는 없어지게 되었다. 그러나 4PbO (Fig. 4(B))와 8PbO (Fig. 4(C)) 시편들에서는 1시간 소결한 후에도 입도의 이중분포가 계속 유지되었다. 8PbO 시편에서는 비정상 입자들이 계속하여 성장하였지만 그 수가 적어서 기지상 입자들과 비정상 입자들이 계속 공존하였다. 1200°C에서 10분 동안 소결된 2PbO, 4PbO와 8PbO 시편에서 단위면적당 비정상 입자의 개수는 9000, 6500와 700/cm²이었고, 소결시간이 증가하여도 그 개수는 증가하지 않았다.

Fig. 5는 1200°C에서 10분 동안 소결된 8PbO 시편들에서 기지상 입자들을 보여주는 미세조직 사진이다. 1200°C에서 10분 동안 소결된 8PbO 시편들에서 기지상 입자들의

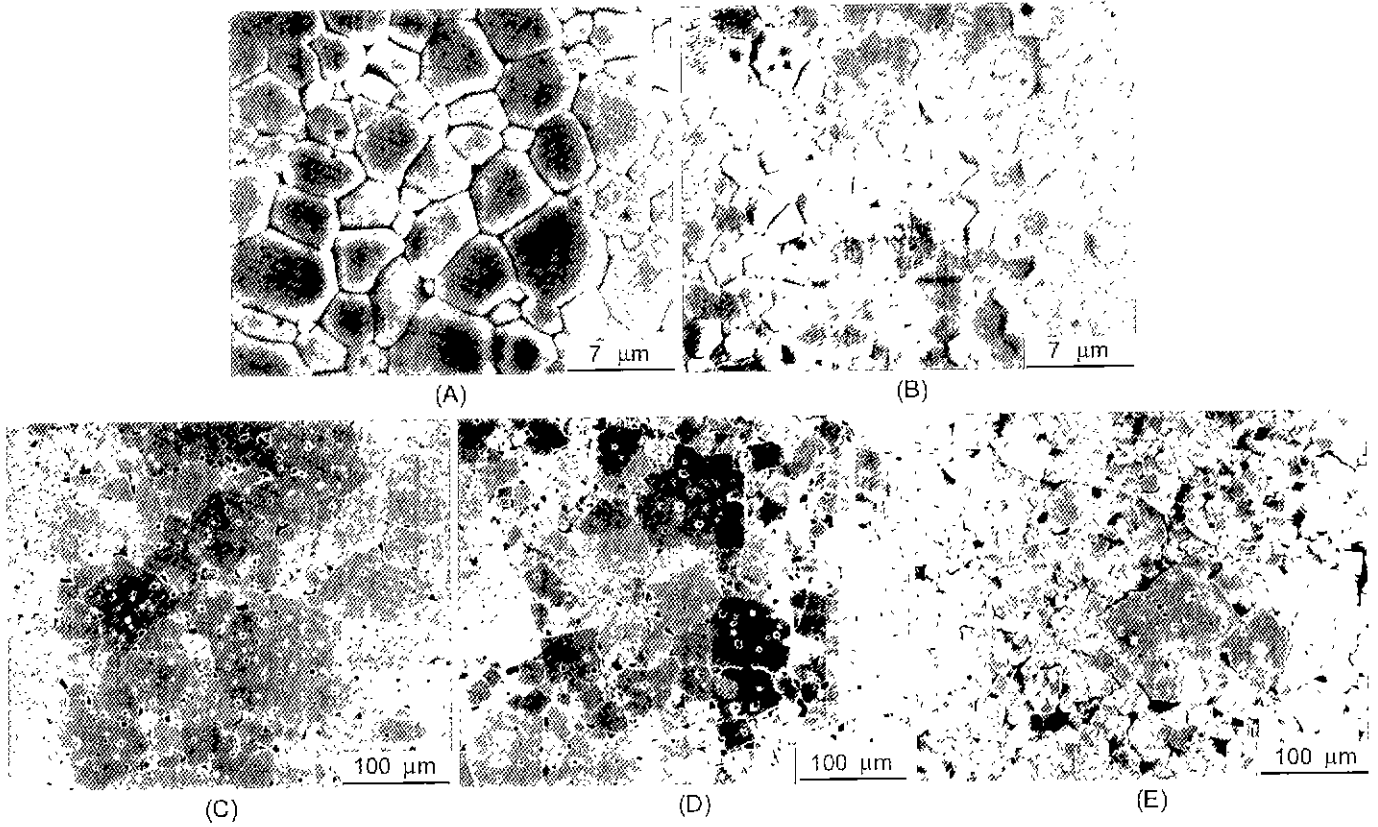


Fig. 3. Microstructures of (A) 0PbO, (B) 1PbO, (C) 2PbO, (D) 4PbO and (E) 8PbO samples sintered at 1200°C for 10 min in air.

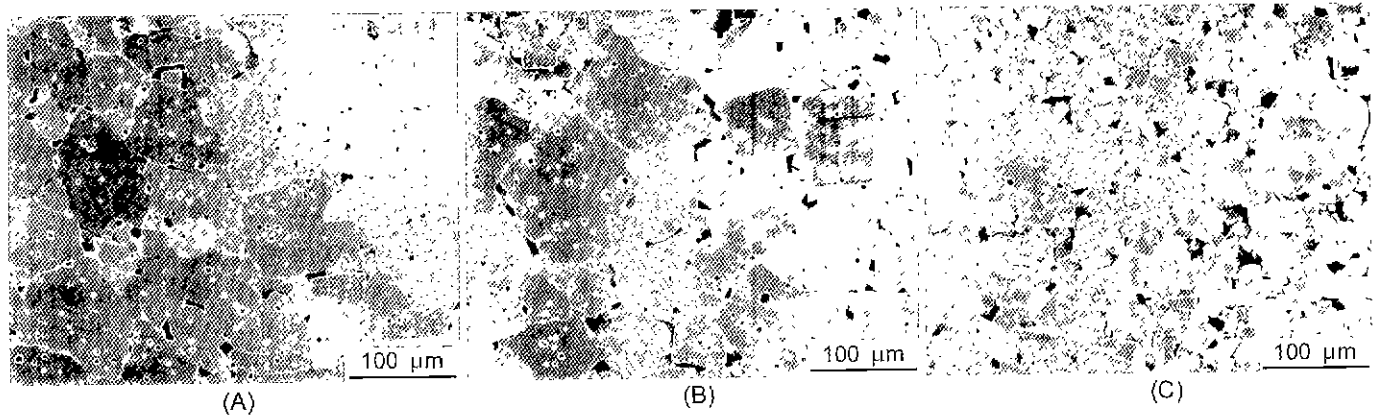


Fig. 4. Microstructures of (A) 2PbO, (B) 4PbO and (C) 8PbO samples sintered at 1200°C for 1 h in air.

평균크기는 약 20 μm 이었고, 기지상 입자들은 분명하게 각진 육면체 모양을 보였다. 소결을 10시간한 후에는 기지상 입자들의 평균크기도 약 20 μm 으로 측정되어 소결중에 기지상 입자들은 거의 성장하지 않은 것으로 관찰되었다. 그러나 8PbO 시편들에서 10분과 10시간동안 소결된 시편들에서 비정상 입자들의 평균크기는 각각 120 μm 과 180 μm 으로 측정되어, 기지상 입자들이 성장을 하지 않은 것과는 달리 비정상 입자들은 열처리중에 계속하여 성장하였음을 알 수 있었다. Figs 3, 4와 5에서 8PbO 시편내의 기지상 입자들과 비정상 입자들 모두가 각진 모양을 가졌다. 특히,

Fig. 5에서 기지상 입자들은 분명하게 각진 육면체 모양을 보였고, 이 면들은 모두 {100}면으로 알려져 있다.

Fig. 6은 1200°C에서 소결된 시편들의 소결시간에 따른 평균 입자크기 증가를 보여 준다. (A) 0PbO와 (B) 1PbO 시편들에서는 전체 입자들의 평균 크기 증가를 보여준다. (C) 2PbO, (D) 4PbO와 (E) 8PbO 시편들에서는 비정상 입자들의 평균 크기 증가를 보여준다. 기지상 입자들의 평균크기보다 5배 이상 큰 입자를 비정상 입자로 정하였다. 과량의 PbO가 1 mol%이하로 첨가된 시편들(0PbO와 1PbO 시편들)의 미세조직은 모두 균일하였고 입자성장도 정상 입

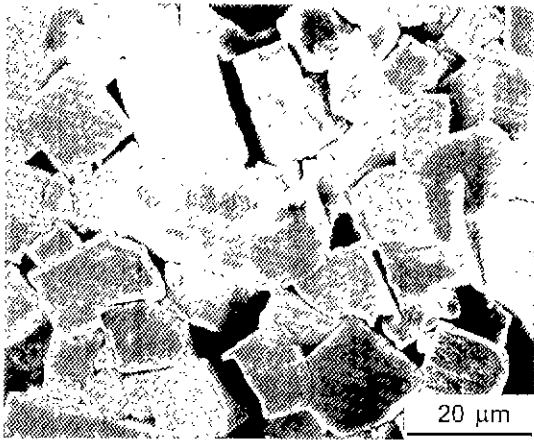


Fig. 5. Microstructure showing matrix grains and liquid phase of a 8PbO sample sintered at 1200°C for 10 mm in air.

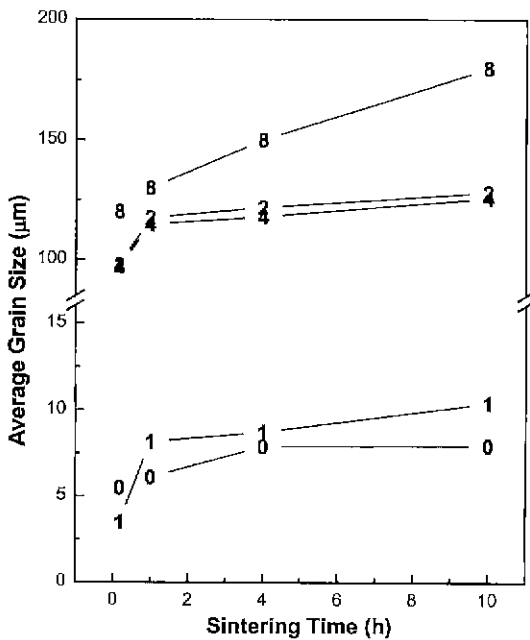


Fig. 6. Average grain sizes of (A) 0PbO, (B) 1PbO, (C) 2PbO, (D) 4PbO, and (E) 8PbO samples sintered at 1200°C for up to 10 h in air.

성장 거동을 보였다. 소결초기에는 0PbO 시편보다 1PbO 시편의 입자크기가 더 작았으나, 소결중에 1PbO 시편의 입자들이 더 빠르게 성장하여 1시간 소결후에는 1 PbO 시편의 입자들이 더 컸다. 2PbO 시편에서는 소결초기(10분: Fig. 3(C))에 이중입도분포가 관찰되었으나, 1시간 소결후에는 입도의 이중분포는 모두 없어지고 균일한 미세조직을 보였다. 4PbO와 8PbO 시편들에서는 비정상 입성장에 의한 이중 입도분포가 관찰되었고, 열처리시간을 증가하여도 입도의 이중분포는 없어지지 않았다. 비정상 입자들의 개수가 많은 2PbO와 4PbO 시편들에서는 소결초기에 비정상 입자들이 서로 충돌하여 소결시간이 증가하여도 비정상 입자들이 계

속하여 성장할 수 없었으나, 비정상 입자의 개수가 적은 8PbO 시편에서는 비정상 입자들사이의 충돌이 없어 소결중에 비정상 입자들이 계속하여 성장하였다.

Fig. 7은 입자성장 구동력에 대한 입자성장 속도의 변화를 보여 준다.³⁵⁾ 고상과 액상의 계면이 거친 구조(rough interface)를 가지는 경우에는 액상내의 고상 입자가 둥근 모양을 보이고 그 계면에 원자가 붙는 과정(atomic attachment to the rough interface)에는 에너지 장벽(energy barrier)이 없다. 따라서 거친 계면 구조를 가지는 계에서 고상 입자의 성장은 확산 지배기구(diffusion-controlled process)로 일어나며 입자성장 속도는 구동력의 크기에 직접적으로 비례하게 된다((A) continuous growth in Fig. 7). 그리고 거친 계면에 원자가 붙는 과정에는 에너지 장벽이 없기 때문에, 고상 입자 표면에 존재하는 screw dislocation이나 twin plane과 같은 ledge 발생원(ledge-generating source)은 둥근 입자의 성장에는 영향을 미치지 못한다. 그러나 고상-액상 계면이 평탄 구조(singular interface)인 경우에는 입자들이 각진 모양을 가지고 평탄 계면에 원자가 붙는 과정(atomic attachment to the singular interface)에는 높은 에너지 장벽이 있다. 이러한 높은 에너지 장벽으로 입자 성장은 계면 반응 지배기구(interface-reaction controlled process)로 일어나며 입자성장 속도는 구동력에 직접적으로 비례하지 않게 된다((B) and (C) in Fig. 7). 고상 입자 표면에 ledge 발생원이 없는 경우((B) flat surface in Fig. 7)에는 이차원 핵생성(two dimensional nucleation) 기구를 통하여 원자들이 고상 표면에 붙게되며 입자성장도 일어나게 된다. 고상 입자 표면에 이차원 핵생성이 일어나기 위해서는 이차원 핵생성의 에너지 장벽과 같은 크기의 입자성장의 구동력 즉, 임계 구동력 이상의 구동력(ΔG_F in Fig. 7)이 작용하여야 한다. 다결정체에서 기지상 입자의 크기가 작을수록 또한 성장하는 입자의 크기가 클수록 입자성장의 구동력은 커지게 되므로, 특정 크기이상의 입자들만이 임계크기 이상의 구동력을 받아 성장할 수가 있고 임계크기 이하의 구동력을 받는 입자들은 성장하지 못하게 된다. 이렇게 임계 크기 이상의 제한된 수의 고상 입자들만이 성장하게 되면 다결정체의 입자크기가 이중분포(bimodal distribution of grain size)를 보이게 되어 비정상 입성장이 발생하게 된다.³⁶⁻³⁹⁾

고상과 액상의 계면이 평탄 구조인 다결정체에서 임계 구동력 이상의 구동력을 받아 성장할 수 있는 입자의 분율은 기지상 입자들의 크기, 입자 크기의 분포와 screw dislocation이나 twin plane과 같은 ledge 발생원을 포함하는 입자들의 수 등에 의해 결정된다. 입자 성장의 구동력은 기지상 입자들의 크기에 반비례하므로 기지상 입자들의 크기가 작을수록 전체 입자 성장의 구동력이 증가하여 임계크기 이상의 구동력을 받아 성장할 수 있는 입자의 분율은 증가한다. 그리고 입자 크기의 분포가 불균일하여 평균 입자 크기보다 큰 입자가 많이 존재하고 그 큰 입자들이 임계크기 이상의

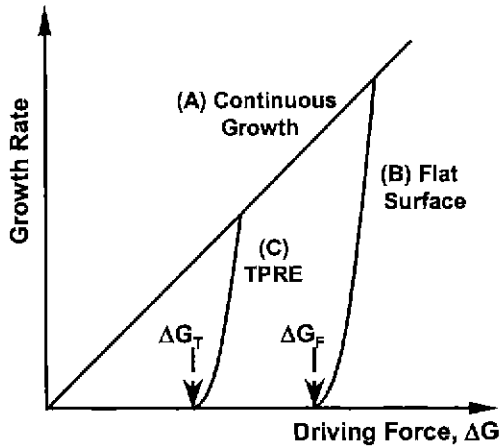


Fig. 7. Schematic showing the variation of growth rate with driving force for (A) continuous growth and lateral growths by two-dimensional nucleation on (B) flat surface and on (C) twin-plane re-entrant edge (TPRE).

구동력을 받는 경우에도 성장할 수 있는 입자의 분율은 증가한다. Screw dislocation이나 twin plane과 같은 ledge 발생원이 고상 입자표면에 존재하면 원자들이 ledge 발생원 자리에 붙는 에너지 장벽이 크게 감소하여 ((C) twin-plane re-entrant edge (TPRE) in Fig. 7) ledge 발생원을 포함하는 입자들은 다른 입자들이 성장할 수 없는 작은 입자성장 구동력(ΔG_T in Fig. 7)으로도 빠르게 성장할 수 있게 된다.^{38,39)} 최근에 강 등³⁸⁾은 BaTiO₃계에서 평탄 계면(flat surface)에서 임계 구동력(ΔG_F in Fig. 7)과 TPRE에서 임계 구동력(ΔG_T in Fig. 7)을 계산하여 비교하였는데, TPRE에서 임계 구동력이 평탄 계면(flat surface)에서 임계 구동력의 5% 정도임을 보여 TPRE를 포함하는 입자가 비정상 입 성장할 수 있다는 것을 보였다.

Figs 3, 4와 5에서 PbO 주성분의 액상내에서 PMN-PT 고상 입자들의 모양은 각진 모양으로 관찰되어, 액상과 접하는 PMN-PT 고상 입자의 계면이 평탄 계면임을 알 수 있었다. 1200°C에서 10분과 10시간 동안 소결한 8PbO 시편들에서 기지상 입자의 크기가 모두 20 μm 정도로 측정되어 소결중에 기지상 입자들이 거의 성장하지 않는 것으로 관찰되었다. 그러나 8PbO 시편들에서 비정상 입자들은 기지상 입자들과는 달리 소결중에 계속하여 성장하였고 그 개수도 증가하지 않았다. 따라서 8PbO 시편에서 관찰된 비정상 입성장은 PbO 주성분의 액상내에서 각진 PMN-PT 입자의 성장중에 이차원 핵생성의 에너지 장벽으로 인하여 임계 구동력 이상을 받는 제한된 수의 고상 입자들이 성장하여 일어났다고 생각한다. 임계 크기이하의 대부분의 기지상 입자들은 이차원 핵생성에 필요한 임계구동력 이상의 구동력을 받지 못하여 이차원 핵생성이 일어나지 못하여 소결중에 성장하지 못한 것으로 생각한다. 이렇게 소결중에 제한된 수의 특정 입자들만이 자라고 대부분의 기지상 입자들은 성장

을 멈추는 현상은 Fig. 7에서 설명한 것과 같이 고상-액상 계면이 평탄 구조를 가지는 경우의 입자 성장과 아주 잘 일치한다.

2 mol% 이상의 PbO가 첨가된 시편들에서 PbO의 양이 증가할수록 단위 면적당 비정상 입자들의 개수가 감소하는 것으로 관찰되었다. 2PbO, 4PbO와 8PbO 분말들은 모두 먼저 PMN-PT 분말을 제조한 후에 과량의 PbO와 혼합하여 만들었기 때문에 각 분말들에서 PMN-PT 분말의 입도분포나 결함을 포함하는 PMN-PT 입자의 비율은 같다. 따라서 첨가된 PbO 양이 다른 시편들에서 초기 PMN-PT 분말 입자의 크기와 크기 분포나 결함을 포함하는 PMN-PT 분말 입자의 비율이 달라서 비정상 입자들의 개수에 차이가 있었다고 보기는 어렵다. 비정상 입성장중에 비정상 입자들의 개수는 입성장 구동력, 액상의 조성 변화와 액상 불균일 등에 영향을 받는다. 입성장의 구동력은 기지상 입자의 크기에 반 비례하므로 비정상 입성장이 시작되는 단계에서 기지상 입자들이 작으면 비정상 입자들의 개수가 많아진다. 그리고 과량의 PbO를 포함하는 시편에서는 열처리중에 PbO 휘발이 일어나고 PbO 휘발은 액상의 양은 물론이고 액상의 조성도 변화시킨다. 따라서 각 시편들에 존재하는 액상의 양과 조성이 다르게 되고 결과적으로 edge energy³⁸⁾ 등을 변화시키게 되어 비정상 입자들의 개수가 변할 수도 있다. 그리고 2PbO 시편과 같이 미량의 액상이 존재하는 경우에는 액상 분포가 불균일하여 액상 분포의 불균일이 비정상 입자들의 개수를 변화시킬 수도 있다. 2 mol% 이상의 PbO가 첨가된 시편들에서 어떠한 원인으로 PbO의 양이 적을수록 단위 면적당 비정상 입자들의 개수가 증가하였는 지는 아직 불분명하고 앞으로 이에 대한 연구가 필요하다. 그리고 1 mol% 이하의 PbO가 첨가된 시편들에서는 소결중에 과량으로 첨가된 PbO가 거의 모두 휘발하여 시편내에는 아주 미량의 액상만이 남아있게 된다. 따라서 과량의 액상을 포함하는 시편들의 경우와는 달리 극히 미량의 액상만이 존재하는 0PbO와 1PbO 시편들에서는 입자의 성장조건이 변화하여 비정상 입성장도 일어나지 않았다고 생각한다.

4. 결 론

(65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ [mol%] 분말에 0, 1, 2, 4와 8 mol%의 PbO를 첨가하여 치밀화와 입성장 거동을 조사하였다. 첨가된 PbO 함량과 소결시간이 증가할수록 PbO의 휘발로 인한 시편내부의 기공생성이 증가하여 최종 소결밀도는 연속적으로 감소하였다. 1 mol%이하의 PbO를 첨가한 경우들(0PbO와 1PbO 시편들)에서는 첨가된 PbO가 소결초기에 대부분 휘발하여 액상이 거의 남아 있지 않았으며 입자 크기가 작았고 정상 입성장을 보였다. 그러나 2 mol% 이상의 PbO를 첨가한 경우들(2PbO, 4PbO와 8PbO 시편들)에서는 PbO의 휘발에도 불구하고 시편내에 충분한

역상이 존재하였고 고상-액상의 계면은 평탄 계면이었다. 액상내에서 평탄 계면을 가지는 PMN-PT 입자의 성장은 이차원 핵생성 기구로 일어나 특정 크기이상의 입자들만이 성장할 수 있어 비정상 입성장이 일어났다고 생각한다.

유전 및 압전 특성이 우수한 Pb계 페로브스카이트 세라믹스의 소결에서 휘발성이 강한 PbO의 휘발은 페로브스카이트 상의 안정성과 치밀화 및 입성장에 영향을 미친다고 알려져 왔다. 본 연구에서는 PMN-PT 세라믹스의 소결중에 휘발하여 없어지는 PbO를 보상하기 위하여 소결전에 일정량 이상의 과량의 PbO를 첨가하는 경우에는 비정상 입성장이 일어날 수 있다는 것을 보였다. PMN-PT 세라믹스에서 비정상 입성장이 일어나면 평균 입자 크기는 10배 이상 증가하고 밀도도 감소하게 되어 미세조직이 크게 바뀌게 된다. 이러한 미세조직 변화는 PMN-PT 세라믹스의 물성을 크게 변화시키므로 PMN-PT 세라믹스의 제조시에 첨가되는 PbO 양을 조절하여 비정상 입성장을 제어하는 것이 필요하다. 그리고 비정상 입성장 현상은 고상 단결정 성장법에도 응용될 수 있으므로, PMN-PT 세라믹스에서 비정상 입성장의 생성 조건, 원인 및 기구에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 생각한다.

REFERENCES

1. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics*, 67th ed.: p. B100. CRC Press, Boca Ration, FL, 1986-87.
2. B. Jaffe, W. R. Cook, Jr. and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*: p. 117. Academic Press, London, U.K., 1971.
3. Z. G. Ye, P. Tissot and H. Schmid, "Pseudo-Binary Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbO Phase Diagram and Crystal Growth of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ [PMN]," *Mater. Res. Bull.*, **25**, 739-48 (1990).
4. K. H. Hardtl and H. Rau, "PbO Vapour Pressure in the Pb(Ti_{1-x}Zr_x)O₃ System." *Solid State Communic.*, **7**, 41-45 (1969).
5. 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**, C-152-C-154 (1988).
6. H. Y. Lee, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Abnormal Grain Growth Induced by Excess PbO in (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ Ceramics." *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**, 905-910 (1998).
7. H. Yamada, "Pressureless Sintering of PMN-PT Ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 1053-56 (1999).
8. M. Villegas, A. C. Caballero, M. Kosec, C. Moure, P. Duran and J. F. Fernandez, "Effects of PbO excess in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics: Part I. Sintering and Dielectric Properties," *J. Mater. Res.*, **14**, 891-97 (1999).
9. M. Villegas, J. F. Fernandez, A. C. Caballero, Z. Samardija, G. Drazic and M. Kosec, "Effects of PbO excess in Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Ceramics: Part II. Microstructure Development," *J. Mater. Res.*, **14**, 898-905 (1999).
10. T. R. Shrout, Z. P. Chang, N. Kim and S. Markgraf, "Dielectric Behavior of Single Crystals near the (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(x)PbTiO₃ Morphotropic Phase Boundary," *Ferroelectr. Lett.*, **12**, 63-69 (1990).
11. M. L. Mulvihill, S. E. Park, G. Risch, Z. Li, K. Uchino and T. R. Shrout, "The Role of Processing Variables in the Flux Growth of Lead Zinc Niobate-Lead Titanate Relaxor Ferroelectric Single Crystals," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 51-57 (1996).
12. S. E. Park, T. R. Shrout, P. Bridenbaugh, J. Rottenberg and G. M. Loiacono, "Electric Field Induced Anisotropy in Electrostrictive Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ Crystals," *Ferroelectrics*, **207**, 519-26 (1998).
13. R. F. Service, "Shape-Changing Crystals Get Shifter," *Science*, **275**, 1878-1878 (1997).
14. S. E. Park and T. R. Shrout, "Characteristics of Relaxor-Based Piezoelectric Single Crystals for Ultrasonic Transducers," *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, **44**, 1140-47 (1997).
15. S. E. Park and T. R. Shrout, "Relaxor-Based Ferroelectric Single Crystals for Electromechanical Actuators," *Mater. Res. Innovations*, **1**, 20-25 (1997).
16. S. E. Park and T. R. Shrout, "Ultrahigh Strain and Piezoelectric Behavior in Relaxor Based Ferroelectric Single Crystals," *J. Appl. Phys.*, **82**, 1804-11 (1997).
17. T. R. Shrout, S. E. Park, P. Lopath, R. Meyer, T. Ritter and K. Shung, "Innovations in Piezoelectric Materials for Ultrasound Transducers," Proceedings on SPIE's International Symposium on Medical Imaging, **3341**, 174-83 (1998).
18. S. E. Park, P. D. Lopath, K. K. Shung and T. R. Shrout, "Relaxor-Based Single Crystal Materials for Ultrasonic Transducer Applications," Proceedings on SPIE's International Symposium on Medical Imaging, **3037**, 140-47 (1997).
19. T. Li, A. M. Scotch, H. M. Chan, M. P. Harmer, S. E. Park, T. R. Shrout and J. R. Michael, "Single Crystals of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35 mol% PbTiO₃ from Polycrystalline Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 244-48 (1998).
20. A. Khan, F. Meschke, T. Li, A. M. Scotch, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Growth of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-35 mol% PbTiO₃ Single Crystals from (111) Substrates by Seeded Polycrystal Conversion," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 2958-62 (1999).
21. T. Li, S. Wu, A. Khan, A. M. Scotch, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Heteroepitaxial Growth of Bulk Single-Crystal Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-32 mol% PbTiO₃ from (111) SrTiO₃," *J. Mater. Res.*, **14**, 3189-91 (1999).
22. M. P. Harmer, H. M. Chan, H. Y. Lee, A. M. Scotch, T. Li, F. Meschke and A. Khan, "Method for Growing Single Crystals from Polycrystalline Precursors," U. S. Patent No. 6,048,394 (2000).
23. S. Matsuzawa and S. Mase, "Method for Producing a Single Crystal," U. S. Patent No. 4,519,870 (1985).
24. K. Kugimiya, K. Hirota and K. Matsuyama, "Processing for Producing Single-Crystal Ceramics," U. S. Patent No. 4,900,393 (1990).
25. N. Yamamoto and S. Matsuzawa, "The Solid-phase Epitaxial Growth Method," pp. 39-44 in *Fine Ceramics*. Ed. by

- S. Saito, Elsevier Pub., New York, 1988.
26. C. E. Scott, J. M. Strook and L. M. Levinson, "Solid State Thermal Conversion of Polycrystalline Alumina to Sapphire Using a Seed Crystal." U. S. Patent No. 5,549,746 (1996).
 27. R. C. DeVries, "Growth of Single Crystals of BaTiO₃ by Exaggerated Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 134-136 (1994).
 28. T. Yamamoto and T. Sakuma, "Preparation of BaTiO₃ Single Crystals by Sintering," pp. 209-215 in *Proc. 2nd Japan International SAMPE*, Dec. 11-14, 1991.
 29. T. Yamamoto and T. Sakuma, "Fabrication of Barium Titanate Single Crystals by Solid-State Grain Growth." *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1107-1109 (1994).
 30. Y. S. Yoo, M. K. Kang, J. H. Han, H. Kim and D. Y. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ Single Crystals by Using the Exaggerated Grain Growth Method." *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1725-27 (1997).
 31. H. Y. Lee, J. S. Kim and D. Y. Kim, "Fabrication of BaTiO₃ Single Crystals Using Secondary Abnormal Grain Growth," *J. Eur. Ceram. Soc.*, In press.
 32. S. Matsuzawa and S. Mase, "Method for Producing a Single Crystal of Ferrite," U. S. Patent No. 4,339,301 (1981).
 33. M. Imaeda, Y. Kozuka and S. Matsuzawa, "Discontinuous Grain Growth and the Grain Boundary in a Solid-State Reaction Growth Method for Ferrite Single Crystals," pp. 13-18 in *Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics*, Ed. by K. Ishizaki, K. Niihara, M. Isotani and R. G. Ford, Elsevier Applied Sci., 1992.
 34. S. L. Swartz and T. R. ShROUT, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17**, 1245-1250 (1982).
 35. D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, pp 199-203, *Chapman and Hall, London*, 1980.
 36. Y. J. Park, N. M. Hwang and D. Y. Yoon, "Abnormal Growth of Faceted (WC) Grains in a (Co) Liquid Matrix." *Metall. Trans. A*, **27A**, 2809-18 (1996).
 37. Y. J. Park, "Abnormal Growth of Faceted Grains in Liquid Matrix." *Ph. D. Thesis*, Korea Advanced Institute of Science and Technology (1995).
 38. K. Kang, Y. S. Yoo, D. Y. Kim and N. M. Hwang, "Growth of BaTiO₃ Seed Grains by the Twin-Plane Reentrant Edge Mechanism," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 385-90 (2000).
 39. H. Y. Lee, J. S. Kim, N. M. Hwang and D. Y. Kim, "Effect of Sintering Temperature on the Secondary Abnormal Grain Growth of BaTiO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 731-37 (2000)