

The Effect of Reaction Parameters in the Characteristic of PZT Powders Synthesized by SHS

Byeong Beom Kim, Beom Seok Yang,[†] Ki Seok Yun, and Chang Whan Won

Engineering Research Center for Rapidly Solidified Materials, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea
(Received November 17, 2004; Accepted December 20, 2004)

SHS법으로 합성된 PZT분말의 특성에 미치는 반응변수의 영향

김병범 · 양범석[†] · 윤기석 · 원창환

충남대학교 급속응고 신소재연구소

(2004년 11월 17일 접수; 2004년 12월 20일 승인)

ABSTRACT

The effect of reaction parameters in the characteristic of $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ (below nominal PZT) powders by SHS was investigated in this study. In the preparation of PZT, the effect of starting material contents, pressure, additive on phase fraction and morphology was investigated respectively. The optimum condition of PZT powders were prepared by SHS is $0.37Pb_3O_4 + 0.52ZrO_2 + 0.48TiO_2 + 0.35KClO_3 + 0.5C$, ($P_{Ar} = 50$ atm). The PZT powder synthesized in this condition had an spherical shape and the particle size of $0.8 \mu m$.

Key words : $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$, SHS, Characteristic

1. 서 론

PZT계 세라믹스의 전기적 성질은 출발물질의 특성 및 제조조건에 많은 영향을 받으며, 조성의 변화에 의하여 물성이 크게 변한다. 특히 Zr:Ti = 52:48 성분인 위치를 경계로 하여 tetragonal phase와 rhombohedral phase로 나뉘지는 Morphotropic Phase Boundary(MPB)에서 예외적으로 높은 압전효과를 나타낸다고 알려져 있다.^{1,2)} Isupov³⁾는 그 원인을 MPB 영역에서는 single phase의 경우보다 polarization 과정 중에 domain의 orientation이 더 크게 일어나기 때문이라고 하였으며, 이 상경계 조성을 중심으로 많은 연구가 이루어져 왔다.¹¹⁾

일반적으로 PZT를 제조하는 방법은 산화물을 혼합하여 고온에서 고상반응을 유도하는 방법¹²⁾이 널리 사용되고 있으나, 이 경우 반응과정에서 중간상들인 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 가 생성될 수 있으며 이로 인해 PZT 조성이 불균일하게 되고 전기적 특성에 영향을 미치게 된다.⁴⁾ 이러한 일반적인 고상반응법으로 PZT를 제조할 경우의 상공존의 이유를 Kakegawa 등⁵⁾은 피치 못하는 화학조성의 불균일성 때문이라고 하였으며, 그 외에도 열역학적 안정성,⁶⁾ 내부응

력⁷⁾ 등 여러 가지 이론들이 제시되고 있다.

따라서 본 연구에서는 고상반응법 중의 하나인 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis)법⁸⁾을 통하여 상경계 조성인 Zr:Ti = 52:48의 조성으로 PZT를 제조하고 연소온도 및 입자 제어에 관한 제조조건에 따른 경향성을 관찰하고 각각의 조건에 대한 능면정상과 정방정상의 상분율 거동을 살펴보고자 한다.

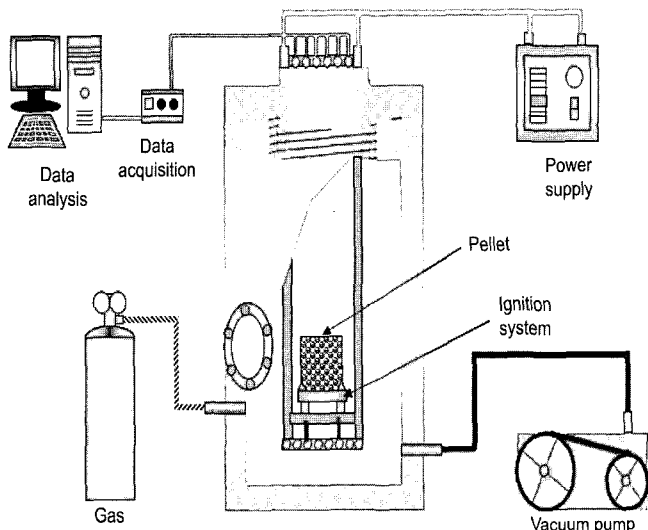
2. 실험 방법

본 실험에 사용된 원료분말은 Pb_3O_4 , ZrO_2 , TiO_2 , Ti, $KClO_3$, C가 사용되었고, 반응분위기 및 압력에 따른 생성물의 특성을 알아보기 위해 Ar을 사용하였으며 Table 1에 특성을 정리하여 나타내었다. Fig. 1에 자전연소반응기의 모식도를 나타내었다. 자전연소반응기의 재질은 SUS316 강을 사용하였으며, 최대사용압력은 230 atm이 되도록 설계하였다. 반응기 내부는 분위기를 제어할 수 있도록 ingas valve가 장착되었고 시편을 점화시키기 위하여 Ni-Cr wire를 내부에 설치하였다. 한편 연소반응기의 하부에는 2쌍의 열전대를 설치하여 컴퓨터와 연결함으로써 연소반응 온도를 측정하였다. 원료분말들은 실험의 목적에 맞게 칭량하여 ZrO_2 ball과 함께 24시간 이상 건식 혼합한 후, 35 MPa로 냉간 압축하여 반응기에 장입하고 반응을 진행하였다. 반응분위기의 영향을 알아보기 위하여 air 및 Ar

[†]Corresponding author : Beom Seok Yang
E-mail : bada1997@paran.com
Tel : +82-42-821-6591 Fax : +82-42-822-9401

Table 1. Characteristics of Starting Materials

Material	Purity (%)	Size (μm)	Manufacturer
Pb ₃ O ₄	99	1~2	Aldrich
ZrO ₂	99.9	0.6~0.8	Grand chemical
TiO ₂	99.8	1~2	Grand chemical
Ti	99.8	<5	Sejong materials LTD.
KClO ₃	99	<5	Junsei
C	99.9	<5	CANCARB
Ar	99.999		Deokyoung gas

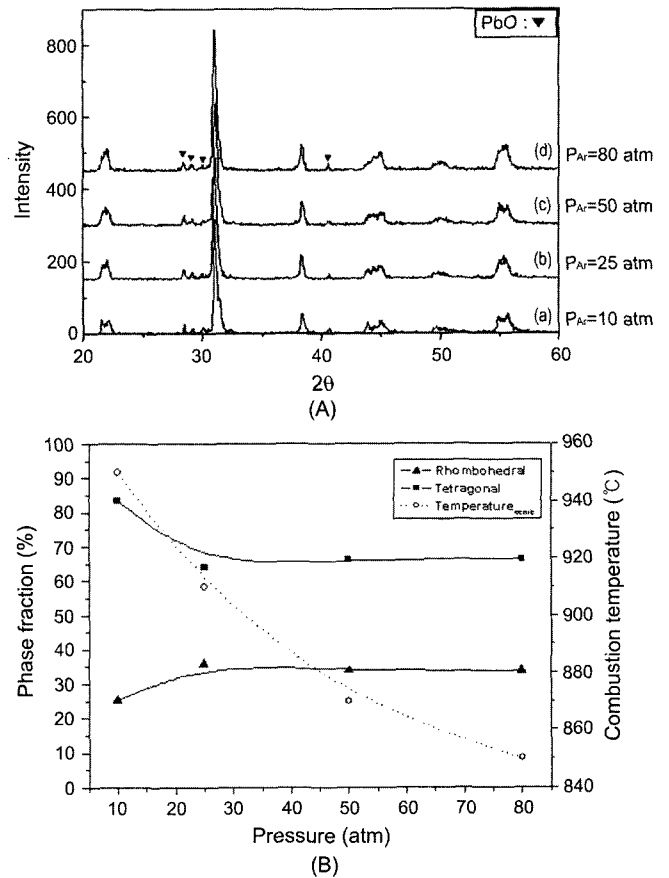
**Fig. 1.** Schematic diagram of SHS reactor.

분위기로 반응을 진행하였으며, 제조된 PZT 분말은 PbO를 제거하기 위하여 10% acetic acid 수용액에 침출하였고, 제조과정 중 생성된 KCl의 제거를 위해 증류수에 10회 이상 수세한 후 100°C에서 24시간 진공건조 하였다. 이때 각각의 제조조건에 대하여 최대연소온도를 측정하였고 XRD 분석을 통하여 정방정상과 능면정상의 상분율을 계산하였다.

본 실험에서 얻은 생성물의 결정구조 분석은 XRD (SIEMENS사, Model: D5000)를 이용하였다. 또한 생성물의 미세구조를 관찰하기 위하여 SEM(JEOL사, Model: JSM-5410)을 사용하였고, 입도분석기(Laser type, LMS-30)를 이용하여 입도 분포를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

상경계 영역에 해당되는 이론조성비인 Pb₃O₄:ZrO₂:TiO₂=0.33:0.52:0.48의 조성에서는 자전연소반응이 생성되지 않았다. 따라서 PZT 단일상의 합성 및 입자제어를 위한 연소온도의 제어가 가능한 반응조건을 검토하였다. 우선 계의 반응압력을 변화시켜 이에 따른 연소온도의 변화 및

**Fig. 2.** (A) XRD patterns and (B) phase fraction and combustion temperature of PZT as a function of pressure (composition; Pb₃O₄:ZrO₂:TiO₂/Ti = 0.33:0.52:0.23/0.25).

상분율을 고찰하고 이에 따른 입자특성을 알아보았다. 반응압력은 10~80 atm까지 변화시켰으며, 이때의 조성은 Pb₃O₄:ZrO₂:TiO₂/Ti = 0.33:0.52:0.23/0.25이었고 반응시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 연소온도는 반응압력 증가에 따라 950°C에서 850°C까지 감소하였으나 능면정상의 상분율은 압력 증가에 대해 거의 무관하게 약 35%의 동일한 분율을 보였다. 그 이유는 반응기내 초기 압력이 증가함에 따라 반응 system에 Pb의 휘발이 원활하게 진행될 수 있을 만큼의 낮은 분압이 보장되지 못했기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 정방정상과 능면정상의 상분율에는 PbTiO₃와 PbZrO₃의 완전고용이 이루어질 때까지 충분한 Pb의 공급이 이루어지는지의 여부가 가장 중요한 영향을 미치는 것으로 사료된다. 한편 제조된 입자는 입도 분포가 넓은 부정형의 입자형태를 가지고 있었고 압력 증가에 따른 뚜렷한 경향성을 보이지는 않았다. 따라서 반응압력의 증가에 의해서는 입자의 제어가 이루어지지 않았으나, 연소온도의 감소에는 매우 효과적임을 알 수 있었고 적정 반응압력은 연소온도 870°C의 50 atm으로 판단되는데 그 이유는 연소온도를 PZT의 일반적인 하소온

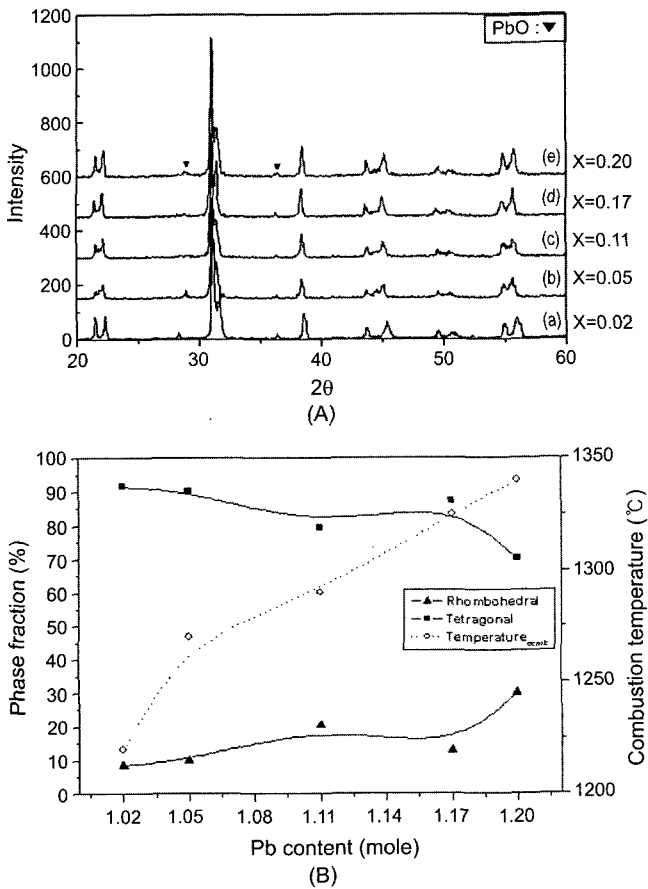


Fig. 3. (A) XRD patterns and (B) phase fraction and combustion temperature of PZT as a function of Pb mole(x) (composition; $Pb_3O_4:ZrO_2:TiO_2/Ti = (1+x)/3:0.52:0.23/0.25$).

도보다 지나치게 낮아지지 않도록 하기 위해서이다. 다음으로 Pb의 양에 따른 경향을 고찰하기 위하여 $Pb_3O_4:ZrO_2:TiO_2/Ti = (1+x)/3:0.52:0.23/0.25$ 의 조성에서 반응압력을 50 atm으로 하고 x는 0.02에서 0.2까지 변화시켰으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Pb의 양이 증가할수록 연소온도도 비례적으로 증가하여 1.17몰 이상에서는 1300°C 이상의 연소온도를 나타내었다. 연소온도가 증가하는 것은 입자제어의 측면에서는 의도하지 않은 결과로써 Ar 50기압 하에서는 Pb의 과잉량이 1.02몰일 경우에도 연소온도가 1200°C가 넘는 고온에 형성되어 있었다. 여기에서 특이한 점은 연소온도가 높아짐에 따라 능면정상의 상분율이 서서히 증가하는 경향을 보이는 것이다. 이것은 이론조성으로 제조된 PZT의 연소온도에 따른 상분율 거동과는 정반대의 경향으로써 Pb의 농도가 1.20몰 투입될 때까지 지속되었다. 또한 반응압력의 증가로 인하여 단계적으로 연소온도가 낮아지더라도 상분율 거동에 큰 영향이 없던 것과 비교해 보면 능면정상의 분율에 가장 민감한 영향을 미치는 변수는 Pb임을 나타낸다. 하지

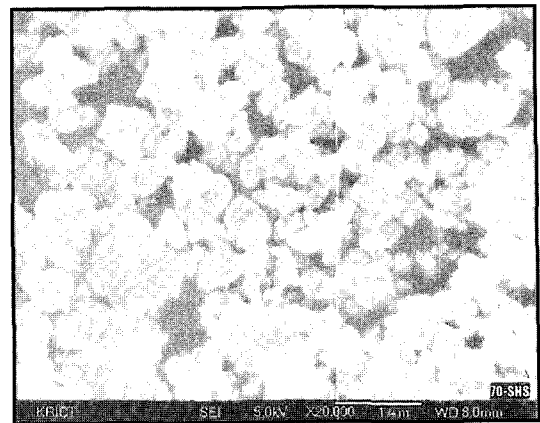


Fig. 4. SEM photograph of PZT powders, prepared from the $0.37Pb_3O_4 + 0.52ZrO_2 + 0.23TiO_2 + 0.25Ti$ mixture. ($P_{Ar} = 50$ atm).

만 Pb를 과잉 투입하여 제조한 PZT의 입자형태는 Fig. 4에 나타낸 것처럼 여전히 입도분포가 넓고 부정형이었다. 이상의 결과를 종합하면 Ar 분위기에서 TiO_2/Ti 의 비, 반응압력 및 Pb의 농도 등을 조절함으로써 연소온도의 제어 및 단일상의 PZT 합성은 가능하였으나 입자의 제어는 이루어지지 않았으며 뚜렷한 경향성을 확보할 수 없었다. 하지만 이때의 능면정상과 정방정상의 상분율 거동은 과잉의 Pb에 의해 가장 큰 영향을 받았으며, 연소온도가 고온일수록 정방정상의 분율이 높아지는 이유도 Pb의 휘발에 의해 $PbZrO_3$ 의 PZT로의 고용이 완결되지 못했기 때문이라고 판단된다. 이 결과는 고상반응법의 경우 Pb의 양에 따라 상경계영역의 위치 및 범위가 유동적일 수 있음을 보여준다.

앞서 연소온도의 조절을 통하여 입자를 제어하려고 시도하였으나 연소온도의 조절만으로는 입자 및 입자형태의 제어가 어려웠으므로 PSCA(Particle Size Control Agent)⁹⁾의 사용이 불가피하다. 따라서 PSCA로써 ($KClO_3 + C$)을 선택하였다. 이때 C를 첨가함으로써 ($KClO_3 + C$)의 CO_2 산화반응시의 반응열을 이용해 열원을 확보하고자 하였으며 필요이상으로 연소온도가 높아지거나 공정이 복잡해지는 것을 방지하기 위하여 Ti의 출발물질을 TiO_2 로 단일화하였다. $0.35Pb_3O_4 + 0.48TiO_2 + 0.52ZrO_2 + \alpha(KClO_3 + 1.5C)$ 반응계의 연소온도(T_{ad}) 예측을 위해 연소반응의 열역학 계산 프로그램인 'THERMO'¹⁰⁾를 사용하였으며 계산결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 PZT는 1150°C 이하 ($\alpha \leq 0.4$)의 연소온도에서 안정하게 합성될 수 있음을 알 수 있고 단일상의 PZT 합성을 위한 α 의 범위는 0.4 이하에 존재함을 알 수 있다. 또한 실험 결과에 의하면 α 가 0.25 보다 작거나 0.5몰 이하의 C 농도일 경우 연소반응이 생성되지 않았다. 따라서 실험 전 과정에서 C의 농도는 0.5몰로 고정하였으며 $KClO_3$ 의 몰비가 입자 제어를 위

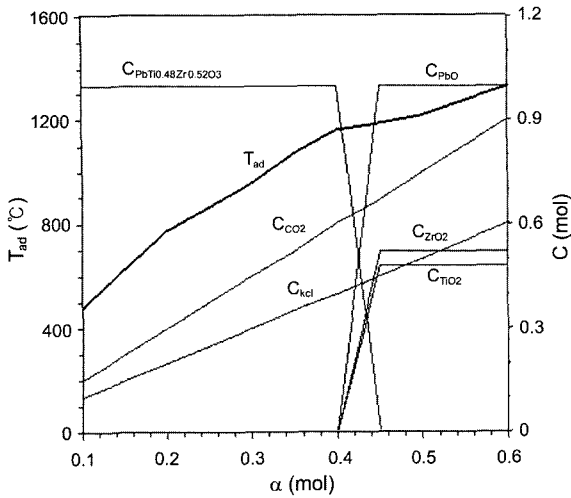


Fig. 5. Thermodynamic analysis of adiabatic combustion temperature and equilibrium composition of products of 0.35Pb₃O₄ + 0.48TiO₂ + 0.52ZrO₂ + α (KClO₃ + 1.5C) system.

한 실험의 가장 중요한 변수이다. 이때 α = 0.35인 경우의 PZT 생성반응식은 아래 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

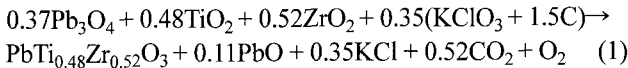
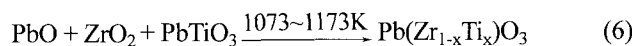
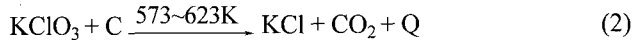


Fig. 6에 KClO₃의 양에 따른 생성물의 SEM 사진을 나타내었다. 여기서 반응조성은 Pb₃O₄:ZrO₂:TiO₂:C:KClO₃ = 0.37:0.52:0.48:0.5:x이며 반응압력은 Ar 50기압이었고, x는 0.2~0.5몰까지 변화시켰다. 사진에서 알 수 있듯이 KClO₃의 첨가에 의해 비교적 균일한 구형분말을 얻을 수 있었고 함량이 증가할수록 분산도가 향상되었으나 0.5몰에서는 오히려 부분적인 응집이 발생하였다. 또한 K⁺ 이온의 Pb²⁺ 자리 치환 가능성이 있으므로 KClO₃의 적정 몰비는 0.35몰로 판단된다. 이때 PZT 생성과정을 연소온도 증가에 따라 출발물질별로 나타내면 다음 식들과 같다.



본 실험을 통하여 Ar 50기압하의 0.37Pb₃O₄:0.52ZrO₂:0.48TiO₂ 조성에서 PSCA로서 (0.35KClO₃ + 0.5C)를 첨가하여 입자의 제어가 가능함을 확인하였고, 입도분석 결과

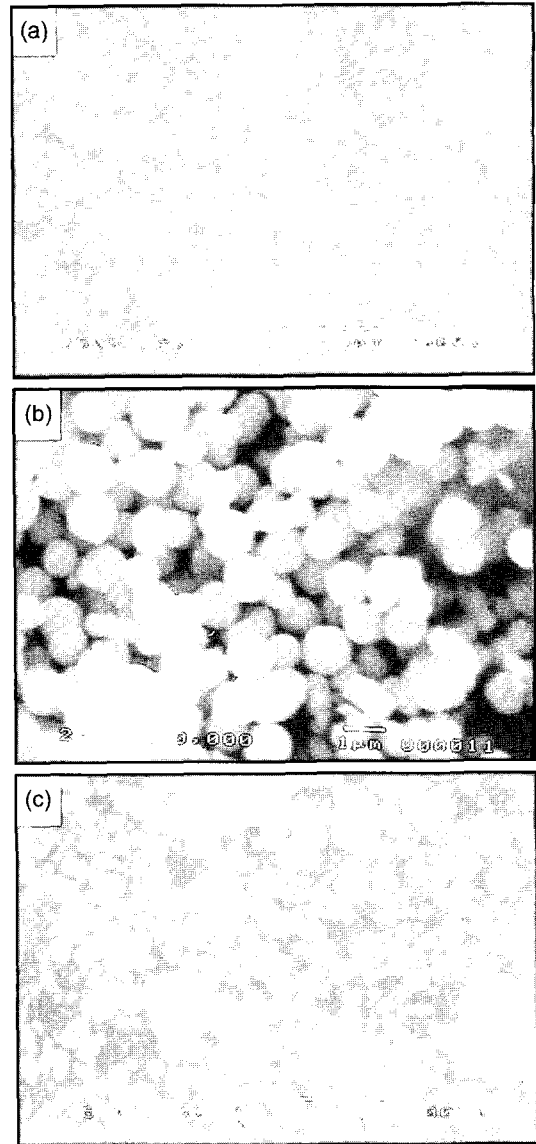


Fig. 6. SEM photographs of PZT powders as a function of KClO₃ mole ratio : (a) 0.2 mol, (b) 0.35 mol, and (c) 0.5 mol.

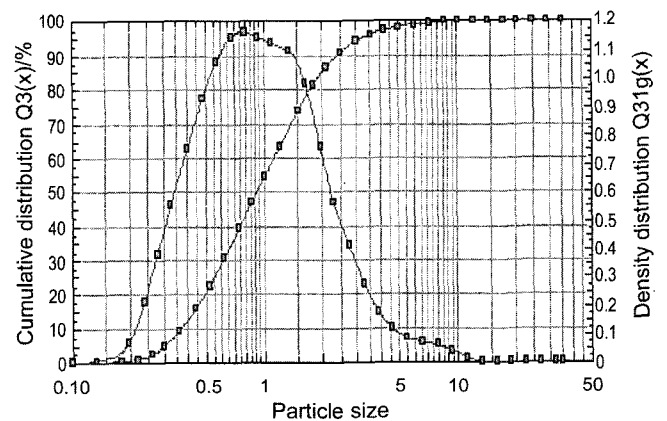


Fig. 7. Particle size distribution of optimum condition PZT.

를 Fig. 7에 나타내었다. 상기 조성으로 합성된 생성물은 평균 입자 크기가 $0.8 \mu\text{m}$ 인 분산된 구형분말을 얻을 수 있었으며 이때 최대연소온도는 870°C 이었고, 능면정상과 정방정상의 상분율은 각각 33.9%와 66.1%이었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자전연소합성법을 이용하여 MPB 영역에 위치한 $\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$ 인 조성의 구형의 균일한 입자크기를 갖는 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 분말 제조를 위한 최적조건을 조사하였다. PZT 분말을 제조함에 있어 출발물질의 몰비와 반응압력, 첨가제에 따른 생성물의 특성이 조사되어졌고, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 자전연소합성법을 이용하여 $1 \mu\text{m}$ 내외의 균일한 구형 $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ 분말을 제조하기 위한 최적의 반응계를 조사하였고, 또한 최적의 반응계에서의 최적 조성과 초기 반응기 내부압력을 조사하였다. 최적의 반응계는 $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-additive}(\text{C} + \text{KClO}_3)$ 이었다. 또한 최적의 조성과 초기 반응기 내부압력은 각각 $0.37\text{Pb}_3\text{O}_4 + 0.52\text{ZrO}_2 + 0.48\text{TiO}_2 + 0.5\text{C} + 0.35\text{KClO}_3$, 50 atm Ar의 압력이었으며 반응 결과 $0.8 \mu\text{m}$ 의 분산된 구형분말을 얻을 수 있었다.

2. 출발물질의 조성 및 농도, 반응압력 등이 상경계 영역에서의 상분율에 미치는 영향을 조사하였다. 능면정상의 분율에 가장 민감한 영향을 미치는 변수는 반응이 완료되는 시점까지 충분한 Pb가 계 내에 공급되는지의 여부였으며 반응계에 충분한 Pb가 공급된다면 그렇지 않은 조성에서보다 훨씬 더 넓은 상경계영역의 조성범위를 가질 것으로 예상된다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press Inc., London, 1971.
2. Y. Xu, "Ferroelectric Materials and their Application," Elsevier Science Publisher, Holland, 1991.
3. V. A. Isupov, "Dielectric Polarization of $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ Solid Solutions," *Sov. Phys. Solid State*, **12** 1084-88 (1970).
4. E. R. Leite, M. Cerqueira, L. A. Perazoli, R. S. Nasar, and E. Longo, "Mechanism of Phase Formation in $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ Synthesized by a Partial Oxalate Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79** [6] 1563-68 (1996).
5. K. Kakekawa, J. Mohri, T. Takahashi, H. Yamamura, and S. Shirasaki, "A Compositional Fluctuation and Properties of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$," *Solid State Commun.*, **24** 769-72 (1997).
6. P. Ari-Gur and Benguigui, "X-Ray Study of the PZT Solid Solutions Near the Morphotrophic Phase Transition," *Solid State Commun.*, **15** 1077-79 (1974).
7. T. Kala, "Contribution to the Study of Tetragonal and Rhombohedral Phase Coexistence in the $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ System," *Phys. Stat. Sol.(a)*, **78** 277-82 (1983).
8. A. G. Merzhanov, "Reviews : Fundamentals, Achievements, and Perspectives for Development of Solid-Flame Combustion," *Russ. Chem. Bull.*, **46** 15-9 (1997).
9. H. H. Nersisyan, J. H. Lee, and C. W. Won, "Combustion of $\text{TiO}_2\text{-Mg}$ and $\text{TiO}_2\text{-Mg-C}$ Systems in the Presence of NaCl to Synthesize Nanocrystalline Ti and TiC Powders," *Mat. Res. Bull.*, **38** [7] 1135-46 (2003).
10. A. A. Shiryaev, "Macrokinetic Aspects of SHS as Studied by Thermochemical Analysis," Thermochemistry of SHS from 'Thermo' program.
11. J. K. Lee, K. H. Lee, B. H. Lee, and Y. R. Go, "The Preparation of $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ Powders by a Chemical Method (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [6] 37-41 (1985).
12. M. H. Lee, I. C. Wang, W. K. Choo, and B. H. Lee, "Study on the Development of Piezoelectric Ceramics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **15** [3] 141-48 (1978).