

압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발 (I)

A Study on the Development of Preparation
Technology of PZT Powders as Piezoelectric
Materials (I)

연구 기관
한국화학연구소

寄贈	
과학기술처	一九九二年 五月 八日
寄贈本	

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발
(I)" 사업의 최종 보고서로 제출합니다.

1991 년 7 월 일

주 관 기 관 명 : 한국화학연구소
총괄연구책임자 : 박 도 순
선 임 연 구 원 : 주 명 희
선 임 연 구 원 : 석 상 일
연 구 원 : 김 창 해
연 구 원 : 정 하 균
연 구 원 : 김 동 욱

요 약 문

I. 제 목

압전성 재료용 PZT 원료 제조 기술 개발 (I)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

압전재료중 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 는 온도의존 특성이 적어서 동작온도 범위가 광범위하고, Curie 온도가 높고 압전성이 커서 종래의 Barium titanate 계로서는 불가능하다고 생각되었던 세라믹 필터나 압전착화기로의 이용도 가능하게 되어 PZT라는 상품명으로 각종 응용분야에 실용화가 이루어졌다. $Pb(Zr, Ti)O_3$ 재료를 사용한 소자는 진동자, resonator, 센서, 필터등으로 TV, 라디오 등 각종 전자기기, 통신기, 가스렌지 등의 부품으로 다양하게 이용되고 있다.

현재 우리나라는 전자산업이 급격히 발달되어 수출증대에 일익을 담당하였으나 핵심 부품이 되는 각종 소자들과 소자를 구성하고 있는 특수기능 재료들은 전부 수입하고 있는 실정이다. 각종 기능 재료들은 현재 선진국이 거의 독점 생산하고 있으며, 그 기술도 전혀 공개하지 않고 있다.

$Pb(Zr, Ti)O_3$ 재료도 일본, 미국등 소수의 선진국에 의하여 생산될 뿐 국내 PZT 소자 이용 산업에서는 대부분을 수입하고 있어 기술의존도가 심각하다.

PZT 재료의 국내 개발의 중요성은 인식되어 수년전부터 일부 연구소 및 회사에서 개발중에 있으나 원료 생산 자체가 산업화에 이르지 못하고 있다.

따라서 본 연구의 목적은 이러한 국내 실정을 감안하여 각종 용도에 적합한 PZT 재료의 제조방법을 확립하는 것이다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 이용범위가 다양한 $Pb(Zr, Ti)O_3$ 계 압전재료를 합성하는 연구로서, 변성 PZT 및 삼성분계 PZT 분말을 제조하였다. 분말의 제조방법으로는 본 연구가 효과적으로 공업화에 이어지도록 하기 위하여 국내에서 생산하는 원료를 사용하는 것에 주안점을 두고, 제조방법을 3가지 방법으로 하여 각종 첨가제를 첨가하여 이들이 물성변화에 미치는 영향등을 실험 조사하였다.

본 연구에서 이용한 합성방법으로는 가장 일반 공업적인 제조방법인 건식법 (Dry Process), 이를 변형시킨 Double Calcining Process 와 부분적으로 습식침전 반응을 가미한 Wet-Dry Process 이다.

IV. 연구개발 결과 및 활용에 관한 건의

1. 연구 결과

Sr로 변성시킨 $Pb(Zr, Ti)O_3$, 삼성분계 PZT system 으로는 $xPb(Mg_{1/3} Nb_{2/3}) - (1-x)Pb(Zr, Ti)O_3$, $xPb(Co_{1/3} Nb_{2/3}) - (1-x)Pb(Zr, Ti)O_3$, $xPb(Mn_{1/3} Sb_{2/3}) - (1-x)Pb(Zr, Ti)O_3$ 를 선정하고 이들 각각의 system 에 대하여 Zr/Ti 의 변화, 첨가제의 종류 및 첨가량 변화, 하소 및 소결온도의 변화등의 제 실험을 수행하였다. 또한 분말의 제조

방법을 달리하여 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

o 변성 PZT ceramics 의 경우

- (1) Sr로 Pb를 치환시킴으로 고유전율, 고 전기기계 결합계수를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.
- (2) Zr/Ti는 53/47로 하는 것이 전기기계결합계수인 k_{33} 값을 70% 이상, 그리고 d_{33} 값이 400 이상의 압전특성이 높은 소결체를 얻는데 적당하였다.
- (3) MnO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 등 첨가제를 조합, 첨가량을 변화시킴으로 압전특성을 변화시킬 수 있었다.

o $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우

- (1) Process에 무관하게 하소온도가 높을수록 소결체의 밀도 및 전기기계 결합계수가 상승하였다. 단 Double Calcining Process 에서는 2차 하소온도가 900°C 가 되면 전기기계결합계수는 67% 정도로 높지만 밀도는 7.8 g/cm³ 정도로서 2차 하소온도가 850°C 일 때의 7.9g/cm 이상에 비하여 다소 떨어졌다.
- (2) 소결온도가 1200°C로 할 때의 소결밀도가 가장 높았으며, 전기기계결합계수도 소결온도가 높아질수록 떨어지는 현상이 나타났다.
- (3) $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT system 에서 $Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3$ 를 12.5 몰 %로 할 때 Zr/Ti = 43.5/44 의 조성에서의 전기기계결합계수가 높았으며 이러한 조성에서 첨가제를 가함으로 전기기계결합계수 $k_{33} = 70\%$,

비유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 802$, $Q_m = 348$, $d_{33} = 236$, $g_{33} = 33.3$ 의 물성을 나타내는 소결체를 얻을 수 있었다.

o $Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우

- (1) Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 등 첨가제를 조합하여 그 첨가량을 변화시킨 결과 k_{33} 값이 70% 이상, 비유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 700 이상, g_{33} 33 이상의 물성을 갖는 소결체들을 얻을 수 있었다.

o $Pb(Mn_{\frac{1}{3}} Sb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우

- (1) 소결온도가 높을수록 소결체의 밀도 및 k_{33} 값이 크게 저하되었으며 Q_m 값은 상승하였다.
- (2) $Pb(Mn_{\frac{1}{3}} Sb_{\frac{2}{3}})O_3$ 를 4.5 몰 % 고용시킴으로 전기기계결합계수가 71% 로서 높은 값을 가진 소결체를 얻을 수 있었다.

이외에도 조성을 달리한 여러가지 삼성분계 및 사성분계 system의 PZT 소결체를 제조하여 조성 및 첨가제등에 소결체의 물성에 미치는 영향을 조사함과 아울러 제조방법이 소결체의 물성에 미치는 영향을 조사하여, 조성이나 첨가제의 종류 및 첨가량을 변화시킴으로써 압전특성을 제어할 수 있음을 확인하였다.

SUMMARY

1. Title

A Study on the Development of Preparation Technology of PZT Powders as Piezoelectric Materials

2. Purpose and Importance

$\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ has achieved wide usage because of superior properties such as low-temperature coefficients, wide range of operating temperature, high curie temperature and high piezoelectric characteristics. Therefore $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ piezoelectrical materials have been being used in electronic devices such as ignitor, ceramic filter, resonator, buzzer, sensor and others.

Recently, according as development of electronic industry has been progressed with great speed, the demand of piezoelectric materials in Korea increases rapidly. However, as most of the piezoelectrical materials have been imported there appears a need for manufacturing piezoelectrocal materials especially PZT.

The object of this study is to establish the optimum condition for synthesizing PZT powders and sintered bodies to be useful for various kinds of electronic equipments.

3. Scope and contents of the project

This experiments consist of synthesis of PZT powders by application of four methods of powder preparation to four PZT systems with varying components, additives and characterizing their calcined powders and sintered bodies.

The methods of powder preparation are as follows.

- o Wet Ball Milling - Dry Process (Process 1)
- o Dry Ball Milling - Dry Process (Process 2)
- o Double Calcining Dry Process (Process 3)
- o Wet-Dry Process (Process 4)

The PZT systems are one modified PZT system and three ternary PZT systems as follows.

- o $\text{Pb}_{(1-x)}\text{Sr}_x(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$
- o $x\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_2)\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$
- o $x\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_2)\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$
- o $x\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Sb}_2)\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$

In this study the effects of preparation method on characteristics of calcined powders and their sintered bodies for each PZT system were investigated by varying amount and kinds of additives such as MnO_2 , Sb_2O_5 , Al_2O_3 , etc.

4. Results and Proposals for Applications

In this research four PZT systems are selected and four methods of powder preparation are applied to each system as mentioned above. Their results are summarized briefly as follows.

- o Modified PZT ceramics
 - (1) The sintered bodies obtained by partially introducing Sr for Pb showed high relative dielectric constants ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$) and electro mechanical coupling factors (k_{33}).
 - (2) The sintered bodies with composition of 53/47 for the ratio of Zr/Ti showed high

electro mechanical coupling factors (k_{33}) and piezoelectric constants (d_{33}) above 70% and 300 respectively.

(3) Piezoelectric characteristics were controlled by varying amount and kinds of additives.

o $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_3)\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics

(1) The density and electro mechanical coupling factors increased with raising calcining temperature in the applied processes.

(2) In the case of sintered bodies by Double Calcining Dry Process, the electro mechanical coupling factors of sintered bodies of which 2nd calcining temperature was at 900°C was superior but the density of that became lower.

(3) When sintering was executed at 1200°C the density of sintered body was highest.

(4) When $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_3)\text{O}_3$ content in the ternary PZT system containing $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_3)\text{O}_3$ was 12.5 mole %, electro mechanical coupling factor of sintered body of which Zr/Ti equal to 49.7/50.3 was higher than other composition.

o $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_3)\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics

(1) The sintered bodies obtained by combining and varying of kinds and amount of additives such as Sb_2O_3 , Nb_2O_5 and Al_2O_3 showed good properties as follows ; 70% of k_{33} , 700 of $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ and 33 m/V/N of g_{33} .

o $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}} \text{Sb}_3)\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics

(1) The density and value of k_{33} was diminished and the value of Q_m was increased when sintering temperature was increased.

(2) When $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Sb}_3)\text{O}_3$ content in solid solution was 4.5 mole %, the value of k_p of sintered body was over 71%.

This study is to establish the preparation technology of the PZT powder and sintered bodies, particularly for producing piezoelectric materials available in the electronic industry.

Therefore this project should be continued to be able to produce PZT powders domestically.

Contents

Chapter 1. Introduction	-----	13
Section 1	Necessity of Study -----	13
Section 2	Object and Scope of the Study -----	14
Chapter 2.	Literature Survy -----	15
Section 1	Introduction -----	15
Section 2	Definitions of piezoelectricity -----	15
1.	Direct piezoelectric effect -----	15
2.	Converse piezoelectric effect -----	16
3.	Variabls and Symbol -----	16
Section 3	Kinds of piezoelectrical material -----	19
Section 4	Uses of piezoelectrical material -----	22
Section 5	Characteristics and manufactures of PbTiO ₃ - PbZrO ₃ (PZT) solid solution -----	24
1.	Characteristics of PZT -----	24
2.	Preparation methods of powder of PZT raw materials -----	29
Section 6	Characteristics of PZT commodities -----	37
1.	Products of TOSHIBA ceramics -----	37
2.	Products of NIHON TOKUSU TOKYO ceramics -----	38
3.	Products of DENKI KAGAKU ceramics -----	39
Chapter 3. Experiments	-----	40
Section 1	Outlines -----	40
Section 2	Synthesis of raw materials -----	41

1.	Dry Ball Milling - Dry Process (Process 1)	-----	41
2.	Wet Ball Milling - Dry Process (Process 2)	-----	43
3.	Double calcining Dry Process (Process 3)	-----	43
4.	Wet Dry Process (Process 4)	-----	46
Section 3 Sintering of synthesized powders and			
	preparation of piezoelectric test pieces	-----	48
Section 4 Evaluation of synthesized powders and sintered bodies			
1.	Characterization of synthesized powders	-----	48
2.	Characterization of sintered bodies	-----	49
Chapter 4. Results and discussion			

Section 1 Modified PZT ceramics			
		-----	53
Section 2 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics			
		-----	59
1.	Variations of calcining and sintering temperature	-----	59
2.	Variations of composition	-----	61
Section 3. $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics			
		-----	63
Section 4. $\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}} \text{Sb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics			
		-----	68
1.	Variations of composition	-----	68
2.	Variations of sintering temperature	-----	69
3.	Effects of synthetic methods of raw materials	-----	71
Section 5 Tests of compressive strength			
		-----	73
1.	$\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics	-----	73
2.	$\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}} \text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ceramics	-----	76
Chapter 5. Conclusion			
		-----	78
References			
		-----	82

목 차

제 1 장	서 론 -----	13
제1절	연구의 필요성 -----	13
제2절	연구의 목적과 범위 -----	14
제 2 장	문헌 연구 -----	15
제1절	서 설 -----	15
제2절	압전성의 정의 -----	15
1.	직접 압전효과 -----	15
2.	역 압전효과 -----	16
3.	변수 및 symbol -----	16
제3절	압전재료의 종류 -----	19
제4절	압전재료의 용도 -----	22
제5절	PbTiO ₃ - PbZrO ₃ (PZT) 고용체의 특성과 제조 -----	24
1.	PZT 특성 -----	24
2.	PZT 원료 분말의 제조방법 -----	29
제6절	시판 PZT 의 특성 -----	37
1.	동지(東芝) ceramic 주식회사의 경우 -----	37
2.	일본 특수 도업주식회사의 경우 -----	38
3.	전기화학의 경우 -----	39
제 3 장	실험방법 -----	40
제1절	개 요 -----	40
제2절	원료분말의 합성실험 -----	41

1.	Dry Ball Milling - Dry Process (Process 1)	41
2.	Wet Ball Milling - Dry Process (Process 2)	43
3.	Double Calcining Dry Process (Process 3)	44
4.	Wet Dry Process (Process 4)	46
제3절	합성분말의 소결 및 압전체 시편 제작	48
제4절	합성분말 및 소결체의 평가시험	48
1.	합성원료 분말의 특성 평가	48
2.	압전소결체의 특성 평가	49
제 4 장	실험결과 및 고찰	53
제1절	변성 PZT Ceramics 의 경우	53
제2절	$Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우	57
1.	하소온도 및 소결온도 변화실험 결과	57
2.	조성 변화실험 결과	61
제3절	$Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우	64
제4절	$Pb(Mn_{\frac{1}{3}} Sb_{\frac{2}{3}})O_3 - PbTiO_3 - PbZrO_3$ ceramics 의 경우	68
1.	조성 변화 실험 결과	68
2.	소결온도 변화 실험 결과	69
3.	원료 합성 방법의 영향	71
제5절	압축강도 시험 결과	73
1.	$Pb(Mg_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - Pb(Zr Ti)O_3$ ceramics 의 경우	73
2.	$Pb(Co_{\frac{1}{3}} Nb_{\frac{2}{3}})O_3 - Pb(Zr Ti)O_3$ ceramics 의 경우	76
제 5 장	결 론	78
참고문헌		82

제 1 장 서 론

제1절 연구의 필요성

전기 energy와 기계 energy간의 변환소자로서의 기능, 즉 소위 압전 효과를 가지고 있는 압전 ceramics의 역사를 보면 1947년 S.Roberts¹⁾가 BaTiO₃ (티탄산 바륨)에서 압전성을 발견한 것이 효시가 된다. 그러나 현재 압전 ceramics로서 가장 광범위하게 이용되고 있는 것은 Pb(Zr, Ti)O₃ (티탄산 지르콘산 연)계의 ceramics이다. Pb(Zr,Ti)O₃는 BaTiO₃의 약 2배의 전기기계 결합계수를 가지고 있으며, 1954년 미국의 B.Jaffe^{2,3)} 등에 의하여 개발되어, PZT라는 상품명으로 출현되고, 그후 미국과 일본을 중심으로 압전 ceramics의 실용화가 비약적으로 발전하게 되었다. 또한 PZT를 base로 한 3성분계 압전 ceramics⁴⁾가 개발되어 현재의 재료의 주류로 되어 있다.

PZT 압전재료는 동력적 응용으로서의 초음파 세정기, 초음파 가습기, 압전 actuator, gas 점화장치, 각종 의료용 초음파 발전자, microphone, speaker, buzzer, 초음파 가공기, 압전 트랜스, relay 등이 있으며, 또 통신적 응용으로서의 LF, MF, HF 및 VHF 용 각종 filter와 표면파 device, 광변조 소자, pick-up cartridge 등 광범위한 분야에서 이용되고 있다.

가까운 일본의 경우를 보면 전체 압전재료의 시장이 약 2000억원에 달하고 있으며, 그 중에서도 PZT계를 중심한 것은 약 1000억원에 이르는 큰 시장을 형성하고 있으며, 그 위에 초음파 motor나 압전 actuator 응용 등 혁신적 상품이 실용화되면 금후 비약적 발전이 기대되고 있다.

현재 우리나라는 전자산업이 급속히 발전하여 국내 산업에 크게 기여하여 왔으나, 제품을 조립하는데 필요한 핵심부품이 되는 소자는 거의 전량을 수입에

의존하고 있어서 결국 제품의 해외 의존도를 감소시키지 못하고 있다. 전자공업용 무기소재중 특히 PZT 계 압전재료는 각종 전자제품의 부품으로 연간 수요량^{*)}이 1987년 현재 약 4,600만불에 이르고 있으며, 그중 80% 이상이 수입 사용되고 있음을 감안할 때 이들 소자 및 재료의 국산화가 시급하다고 본다.

Fine ceramics 분말의 제조기술 및 응용기술은 미국과 일본에서 크게 발전하여 세계시장을 거의 독점하고 있으며, 최근에는 선진공업국으로부터 수입개방, 지적소유권 및 물질특허 인정 등의 강한 압력을 받고 있는 우리나라로서는 지금까지의 모방위주 산업을 뛰어넘어 기술집약적이면서 고부가가치의 신소재 공업을 반드시 개발, 발전시켜야 한다고 보며, 이러한 소재 개발의 일환으로, 고기능성 무기재료의 중요부분을 차지하는 PZT계 압전재료 분말의 합성기술 확립은 국가적 차원에서 적극적으로 지원 육성하여야 한다고 사료된다.

제2절 연구의 목적과 범위

본 연구는 현재 국내 전자산업 발전에 수반하여 수입사용되고 있거나, 또는 앞으로 국내산업에 필요로 하는 PZT계를 중심으로 하는 압전재료 원료분말의 제조기술을 확립하는 것을 목적으로 하고 있으며, 압전재료의 국내생산을 촉진하고, 나아가서 각종 응용에 이용되는 압전소자의 국내 개발을 활성화하는데 기여하려는 것이다.

본 연구는 Perovskite형 PZT 압전재료용 원료 분말의 제조에 있어서, 현재 기술 선진국에서 가장 일반적인 분말제조방법으로 채용하고 있는 건식법(Dry Process)과, 또한 가까운 장래에 국내에서 공급이 가능할 것으로 예상되는 원료를 고려한 습-건식법(Wet-Dry Process)을 고안하여 PZT 분말을 합성한다. 또한 이들 분말의 합성법이 PZT 분말의 특성 및 압전 소결체의 특성에 미치는 영향등을 조사하여 PZT 원료 분말의 주요 특성을 살리는 분말 제조기술을 확립하는 것을 포함하고 있다.

제 2 장 문헌 연구

제1절 서 설

압전성(piezoelectricity)은 1880년 curie 형제에 의해 처음 발견된 물리적현상으로서 자발분극 즉 electric charge 가 stress에 비례하거나, 인가된 전압에 비례하여 strain 혹은 변형이 일어나는 것을 말한다.

모든 물질은 전기장이 가해질때 치수에 있어서 작은 변형이 일어나는데, 압전성은 가한 전기장의 제곱에 비례하는 전왜(electrostric) 현상과는 구별된다. 32계의 결정족 중에서 11계는 대칭점을 가지며 비극성이고 나머지 21계 결정족중 20계에서 압전효과를 나타내고 있다.

제2절 압전성의 정의

1. 직접 압전효과(Direct piezoelectric effect)

압전성을 나타내는 결정은 다음에 나타낸 식과 같이 stress 를 가하면 직선적으로 비례하는 전기분극 D_i 가 생긴다.

$$D_i = d_{ij}T_j$$

여기서 i 은 a,b,c 방향에 대응하여 생긴 분극 1,2,3 의 값을 나타내고 j 는 a,b,c 에 따라 가한 tensile stress에 대한 값 1,2,3 을 나타내며 ab,bc,ca 에 따른 shear stress 에 대해서 값 4,5,6 을 나타낸다.

또 d_{ij} 는 i 및 j 번째 방향에 따른 압전계수이다. 만약 결정이 강유전체(ferroelectric) 이라면 D_i 는 자발분극 P_s 로 대체된다.

분극과 전기장은 vector 양이며, stress 와 strain 은 2-rank tensor 이고 압전계수는 3-rank tensor 이다.

2. 역압전 효과 (Converse piezoelectric effect)

압전성 결정에 전기장 E_i 가 인가되면 다음식에 나타낸 것처럼 strain S_j 가 전기장에 비례하여 생긴다.

$$S_j = d_{ij} E_i$$

E_i, S_j 는 앞에서 지정한 바와 같이 tensor 이며, d_{ij} 는 직접 압전효과와 같은 압전계수이다.

3. 변수 및 Symbol

보통의 고체에 stress T 가 걸리면 strain S 가 탄성법칙 $T=YS$ 에 따라 생긴다. 압전성은 여기에 부가되어 창조되는 전기장이 있다. 압전특성을 논할때 자주 사용되는 변수 및 symbol 에 대해서 정리하면 다음과 같다.

D : 유전변위

T : stress

S : strain

E : 전기장

d,g,e,h : 압전 상수

$$D = \frac{Q}{A} \propto T$$

$$D = dT$$

$$S = dE$$

$$d = \frac{T}{D} = \frac{E}{S}$$

$$E = gT$$

$$g = \frac{d}{\epsilon} \quad (\epsilon = \text{permittivity})$$

$$T = -eE$$

$$S = -hE$$

Jaffe, H. and Berlincourt, O.A.⁶⁾ 는 압전상수를 일정한 stress, 일정한 전기장, 일정한 유전변위, 일정한 strain 하에서의 부분 미분함수로 정의하여 다음과 같이 나타내었다.

$$d = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = \left(\frac{\partial D}{\partial T} \right)_E$$

$$g = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_D = \left(\frac{\partial S}{\partial D} \right)_T$$

$$e = \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_S = \left(\frac{\partial D}{\partial S} \right)_E$$

$$h = \left(\frac{\partial T}{\partial D} \right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_D$$

물론 단결정이나 ceramics 에 대해서 탄성계수, 유전상수, 압전상수는 모두 각축에 따라서 다르므로 tensor 형태로 표시되어야 한다. 압전효과의 강도를 가시적으로 단일항의 형태로서 가장 잘 나타내는 것은 전기기계 결합계수 k가 있다.

$$k^2 = \frac{\omega^T - \omega^E}{\omega^T} = \frac{\omega^E - \omega^T}{\omega^E}$$

여기서 W^T : 역학적에너지

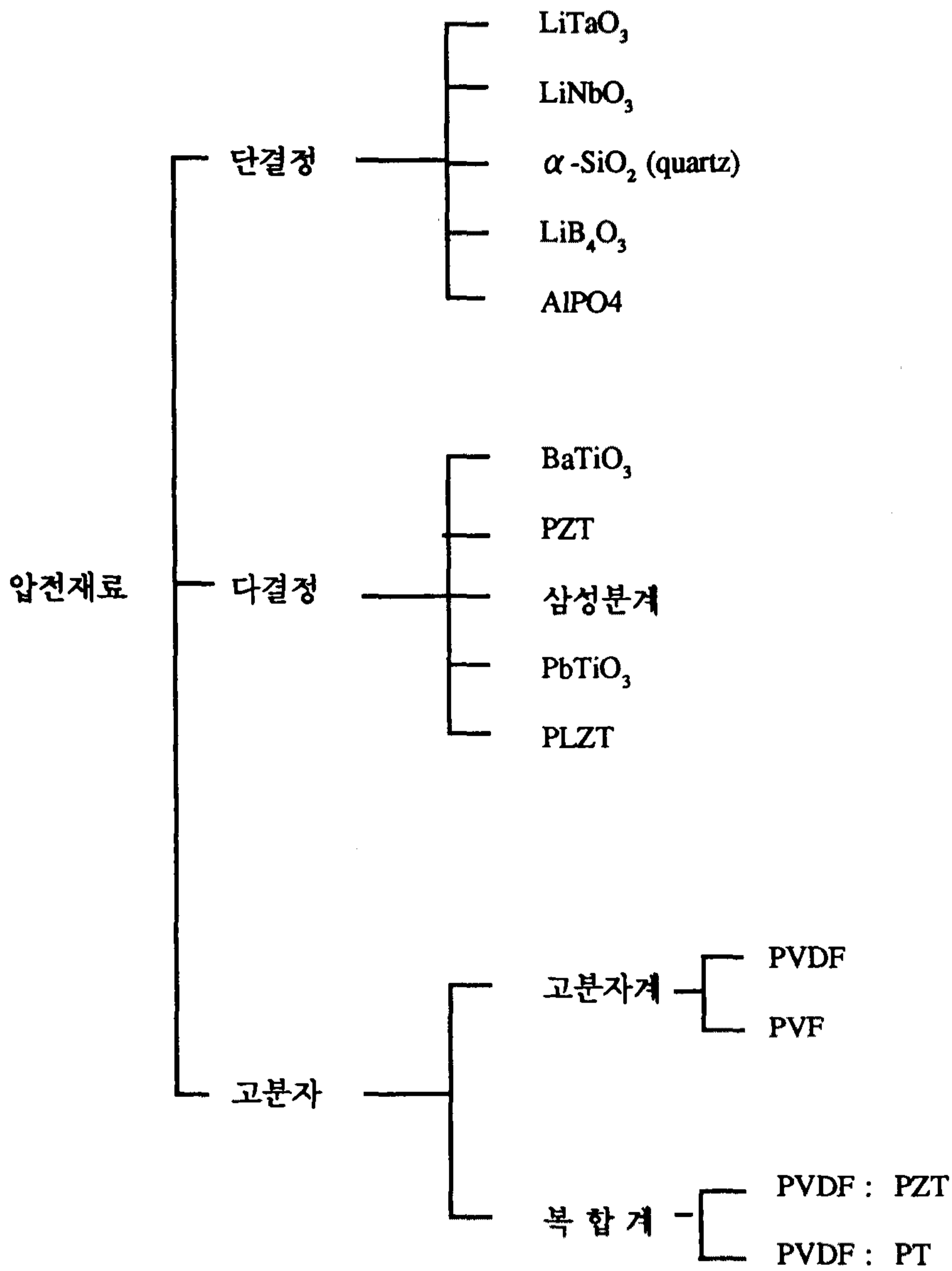
W^E : 전기적에너지

제3절 압전재료의 종류

압전재료는 다음에 나타낸 4가지 용도에 부합되는 물질 및 조성이 개발되어 졌다.

- 1) 고전압 발생용
- 2) 주파수 조정용
- 3) acoustic 및 초음파 발생용
- 4) 기계적 진동을 알아내기 위한 sensor 및 actuator 용.

위와 같은 용도에 알맞는 재료가 되기 위해서는 높은 유전율, 낮은 유전손실 큰 전기기계 결합계수 등의 여러가지 압전계수가 목적에 맞게 얻어져야 한다. 현재 활용되고 있는 압전재료를 유기계, 무기계 및 단결정으로 나누어보면 다음 페이지와 같이 되며 최근에는 유기계와 무기계를 복합한 복합 압전재료도 한 분야를 이루고 있다.



주파수 온도계수가 특히 우수한 수정단결정은 주파수 조절용으로서 진동자, filter 등 통신재료에 매우 중요하게 쓰이고 있으며 유연하여 충격에 강한 유기고분자 물질 PVDF(Polyvinylidenefluoride), PVF(Polyvinylfluoride) 등은 고음용 speaker, 초음파 진단기 등에 실용화 되고 있다.

단결정 및 유기계 압전재료가 가지지 못한 많은 우수한 압전 특성이 ceramics 계에서 발견되었는데 그 대표적인 것이 2차 대전중에 개발된 BaTiO₃이다. 높은 압전특성과 여러가지 모양 및 형태로 제조가 용이하기 때문에 많은 주목을 받아 광범위한 연구가 진행되었으며 지금도 새로운 용도에 맞도록 혹은 특성을 증가시키기 위하여 세계 각국에서 연구가 활발하다.

순수한 BaTiO₃는 온도와 시간에 따른 특성변화가 크고 높은 전기장과 stress 에서 유전 및 탄성 손실이 크며 재현성 있는 물질제조가 어려웠다. 물론 이런 문제들의 많은 부분이 Ca, Pb, Co 등의 미량첨가물 및 제조방법의 개선에 의하여 대부분 해결되어 유전체로는 현재에도 매우 큰 비중을 차지하고 있는 재료이다.

한편 보다 향상된 압전특성을 가진 재료를 찾기위한 연구결과로 1954년 Jaffe et al.⁶⁾에 의해 PbTiO₃ - PbZrO₃ 고용체가 발견되고 poling process 의 개발⁸⁾로 오늘날 압전 ceramics 의 대명사인 상품명 PZT 가 광범위하게 활용되고 있다.

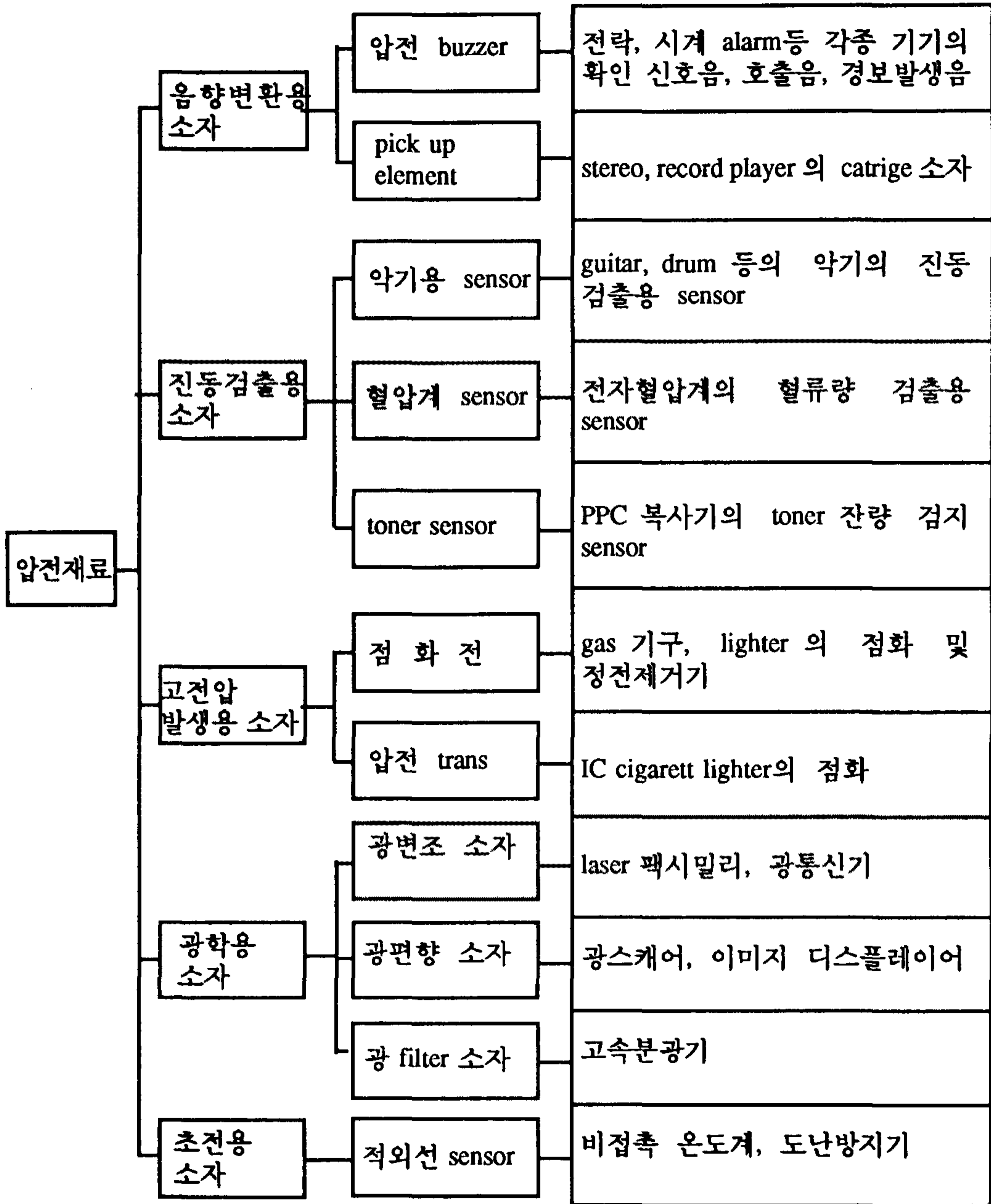
그후 기본적인 PZT 에다 미량첨가물 및 소위 삼성분계, 사성분계 PZT 가 개발되어 제조 회사의 know-how 로 생산되고 있다.

제4절 압전재료의 용도

현재 압전재료가 쓰이고 있는 용도를 분류하면 아래 Table 2-1 과 같다.

Table 2-1. 압전재료의 용도

압전재료	전자회로용 소자	ceramic filter	TV, Radio, 통신기등의 중간주파수 filter
		표면탄성파 filter	TV, V.T.R 의 VIF 회로용 filter
		리드 filter	음성다중 방송의 제어신호 검출 포켓벨의 개별 호출용 filter
		ceramic 발진자	마이크로프로세서등의 clock 신호 발생용
		초음파 delay line	Color-TV, V.T.R, Video camera 등 영상 신호지연용
	초음파 변환용소자	초음파 microphone	TV 등 초음파 리모콘 및 도난 방지기의 초음파 신호의 수.발신
		초음파 세정기 unit	초음파 세정기
		초음파 가슴 unit	초음파 가슴기
		초음파 탐촉자	의료용 초음파 진단장치 , 비파괴 검사장치



제5절 PbTiO_3 - PbZrO_3 (PZT) 고용체의 특성과 제조

1. PZT 특성

PbTiO_3 (curie 온도 495°C)는 BaTiO_3 와 유사한 정방정 상구조를 가졌지만 상온에서 BaTiO_3 보다 a축을 기준으로 c축이 약 6% 더 길며 ceramic 형태로는 poling이 매우 어렵다

PbZrO_3 (curie 온도, 235°C) 사방정 구조이며 antiferroelectric 이다.

PbTiO_3 - PbZrO_3 고용체 ceramics는 매우 좋은 압전특성을 가지고 있는 것이 발견되었는데 우선 phase diagram를 보면 다음 Fig. 2-1 과 같다.

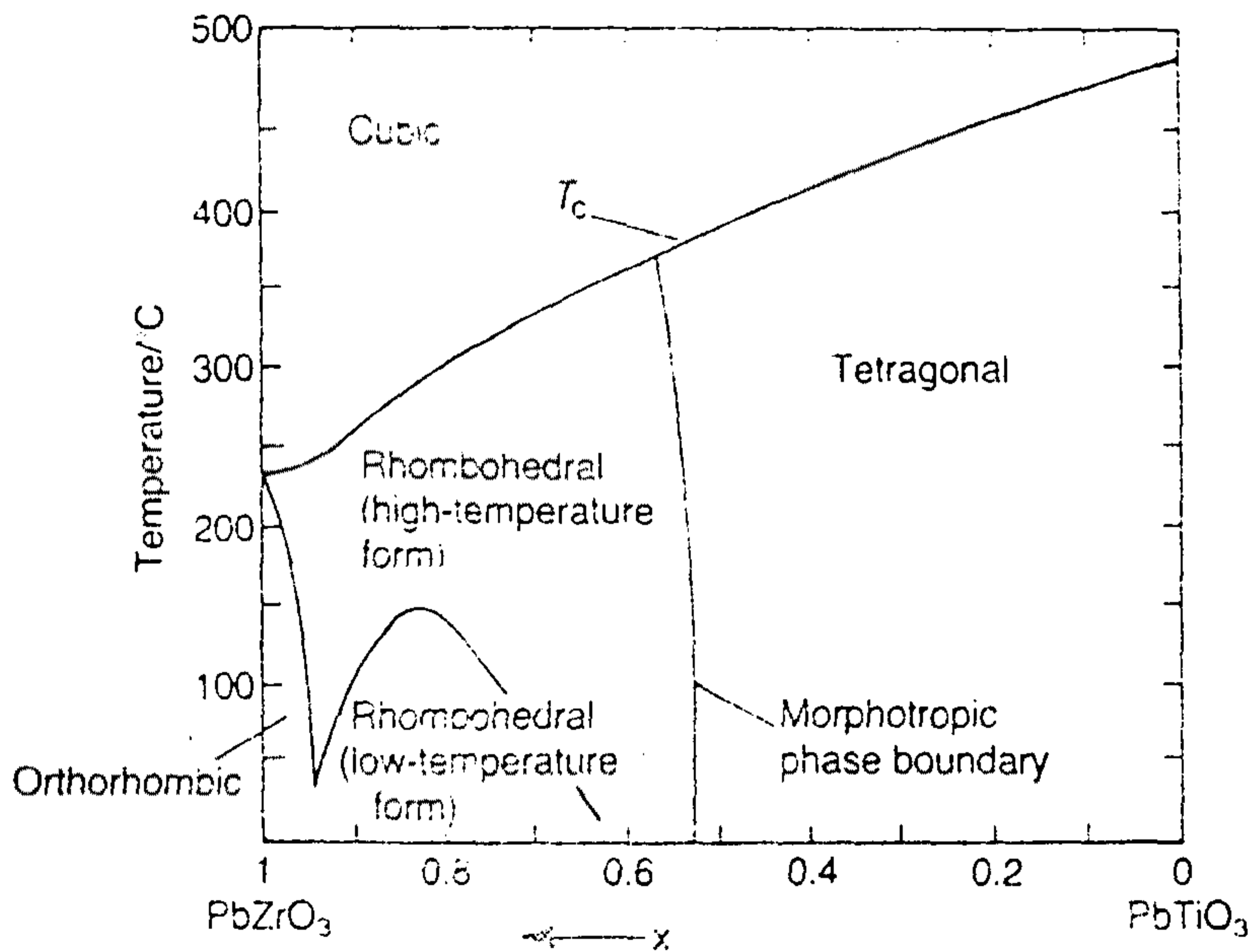
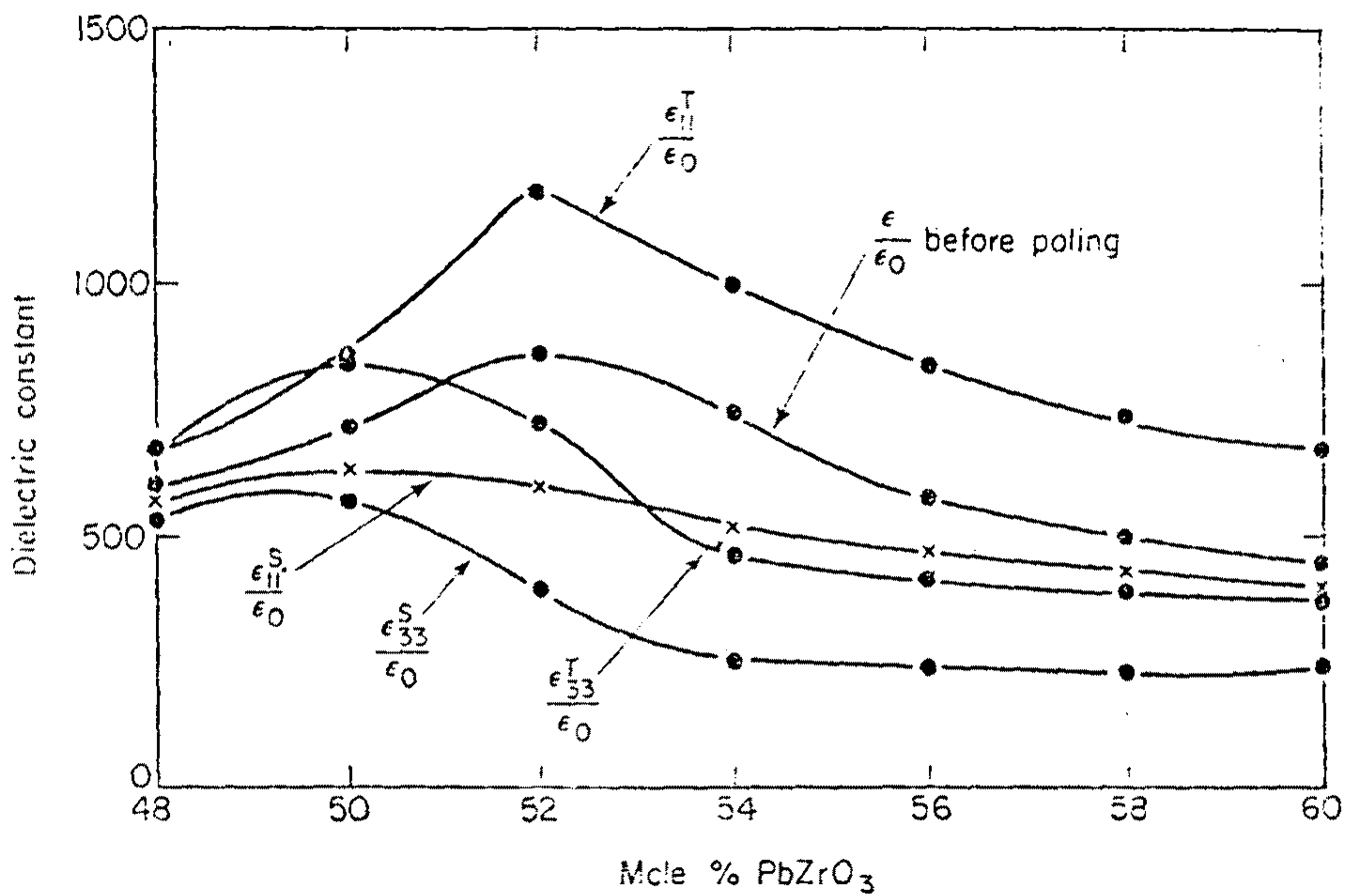


Fig 2.1 Phase diagram of PZT

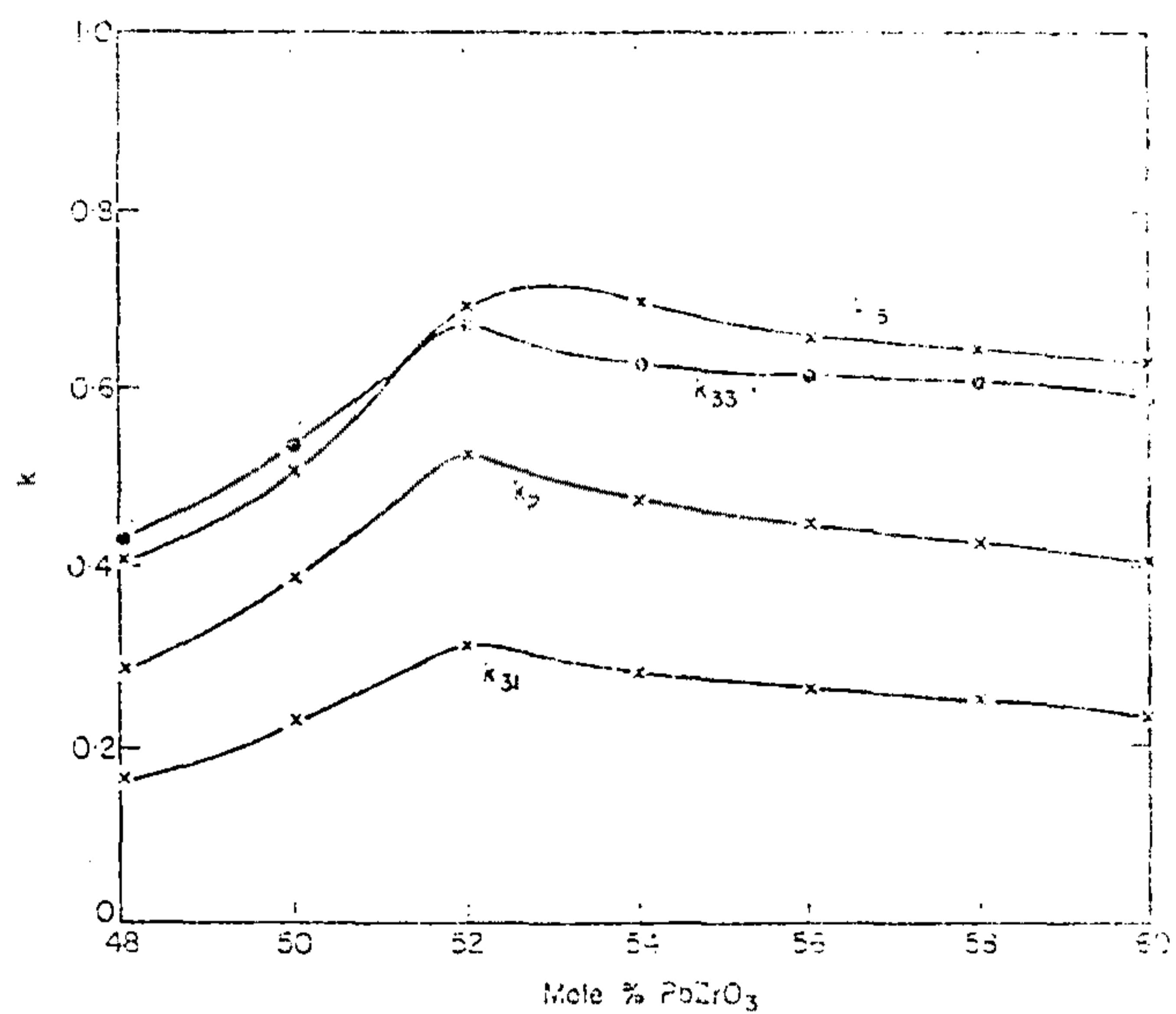
정방정과 사방정 구조사이의 경계(morphotropic)가 거의 온도에 무관계하고 있음을 알 수 있다.

Morphotropic 상경계(MPB)는 두 상이 똑같은 양으로 공존하고 있는 영역으로서 다음 Fig.2-2 a,b,c 에서 보이는 바와 같이 유전 상수, 전기기계 결합 계수, 압전계수가 그 영역에서 매우 크다.

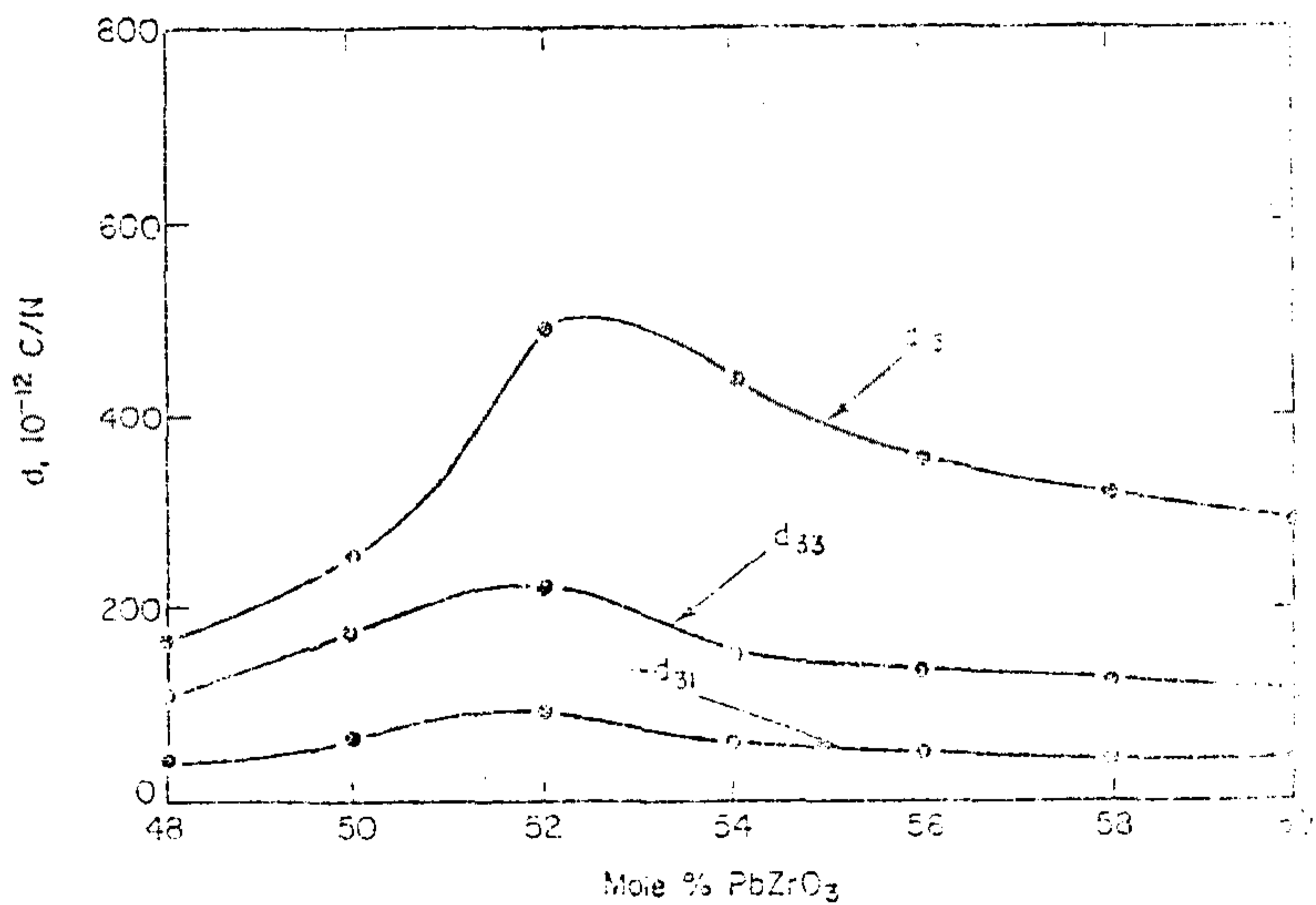


(a)

Fig. 2-2 Variation of room temperature piezoelectric properties with composition for PZT (a) dielectric constant (b) electromechanical coupling factor (c) piezoelectric constant.



(b)



(c)

Fig. 2-2 Variation of room temperature piezoelectric properties with composition for PZT (a) dielectric constant (b) electromechanical coupling factor (c) piezoelectric constant.

순수한 PZT 재료의 MPB 근처에서 조성에 따른 물성치를 구체적으로 요약하여 적으면 Table 2-2 와 같이 된다.

Table 2-2. Variation of properties with composition of a pure PZT.

grade	전기기계 결합계수 (%)		비유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	압 전 ($\times 10^{-12}m/V$)		정 수 ($10^{-1}Vm/N$)		기계적 품질 계수 Qm	밀도 g/cm ³ ρ
	Kp	K ₃₃		d ₃₃	d ₃₃	g ₃₃	g ₃₃		
48/52	0.289	0.435	666	43.0	110	-7.3	18.7	1170	7.59
50/50	0.397	0.546	846	70.0	173	-9.35	23.1	950	7.55
52/48	0.529	0.670	730	93.5	223	-14.5	34.5	860	7.55
54/46	0.470	0.626	450	60.2	152	-15.1	38.1	680	7.62
56/44	0.450	0.619	423	54.3	142	-14.5	37.8	490	7.59
58/42	0.428	0.607	397	48.9	129	-13.9	36.7	500	7.64
60/40	0.400	0.585	376	44.2	117	-13.3	35.2	600	7.60

이와같이 Zr:Ti 의 비가 변함에 따라 전기적 특성이 크게 변하게 되므로 이의 조절이 매우 중요하며 또 Pb(ZrTi)O₃ 의 Pb²⁺ 이온을 다른 금속 이온으로 치환시킨 소위 변성 PZT ceramics 를 제조하게 되면 그 물성이 크게 변하게 된다. 예를들어 Pb²⁺ 이온 대신 같은 산화수를 가지며 이온 반경이 비슷한 Sr, Ca, Ba 등을 치환시키면 유전율 및 d₃₃ 값을 상승시키는 효과를 준다. 그러나 산화수가 다른 금속이온을 혼합하게 되면 금속이온들의 이온반경에 따라 ABO₃ perovskite 구조에서 A 위치인 Pb²⁺ 이온 위치에 치환되기도 하고 B 위치인 Zr⁴⁺ 또는 Ti⁴⁺ 위치에

치환되기도 하여 charge compensation 에 의하여 A vacancy 또는 산소 vacancy 를 유발시켜 물성이 크게 변하게 된다.

Pb^{2+} 의 이온반경은 1.49A, Zr^{4+} 는 0.74A, Ti^{4+} 는 0.605A 이므로 La^{3+} 와 같이 이온반경이 1.32A 으로 큰 금속이온은 Pb^{2+} 자리에, 0.53A 의 작은 이온 반경을 가진 Al^{3+} 는 Zr^{4+} 또는 Ti^{4+} 자리에 들어가게 된다. La^{3+} 이온이 첨가되면 Pb^{2+} 위치에 치환되어 A 자리 vacancy 가 유발되어 항전계가 떨어져 분극처리가 용이하며 압전정수 및 유전상수가 증가되는 반면 Q_m 값이 감소하게 되나 같은 3가 이온이라도 Al^{3+} 이온이 첨가되면 산소 vacancy 가 유발되어 유전상수는 감소하고 Q_m 값이 상승하는 효과가 나타난다. 보통 La_2O_3 , Nd_2O_3 , Ta_2O_5 , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 와 같은 화합물은 Q_m 값을 떨어뜨리는 soft 재료에 속하며 Fe_2O_3 , NiO , Sc_2O_3 등은 hard 재료에 속한다.

A 자리 vacancy 및 산소 vacancy 가 유발될 때의 물성의 차이를 간단하게 비교하면 다음과 같다.

A - vacancy	O - vacancy
<p>increased dielectric constant</p> <p>low mechanical Q</p> <p>high piezoelectric coupling factor</p> <p>low coercive field</p> <p>high dielectric loss</p> <p>increased elastic compliance</p>	<p>low dielectric constant</p> <p>high mechanical Q</p> <p>high coercive field</p> <p>more difficult poling and depoling</p> <p>lowed electrical resistivity</p> <p>low dielectric loss</p>

한편 1960년대 소련의 Smolensky 가 처음으로 연구하기 시작한 PbTiO_3 - PbZrO_3 에 ABO_3 perovskite 를 가한 소위 삼성분계 PZT 에 관하여 매우 많은 연구가 이루어졌다.

일본의 송하전기에서 PbTiO_3 - PbZrO_3 - $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 계 압전소자를 최초로 상업화 시켰으며 그후 일본의 삼양전기에서 $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 를 가한 삼성분계에서 실용화 시켰다.

이와같은 재료물성 개발의 모델에 따라 많은 삼성분계 재료가 개발되어 특정한 용도 예를들어 공진주파수의 온도 특성이 우수하도록하여 산업용 통신기기에 적합하도록 PZT 의 물성 개량을 이룰 수 있게 되었다. 뿐만 아니라 여기에 perovskite 를 가한 사성분계 PZT 도 많이 연구되고 있다.

2. PZT 원료 분말의 제조방법

PZT 계를 구성하는 압전재료용 원료분말의 제조방법으로는 현재 공업적으로 건식법과 습식법이 이용되고 있다.

가. 건식법에 의한 PZT 원료 분말제조

건식법은 PZT 계를 구성하는 각종 금속의 산화물이나 탄산염 등을 혼합 분쇄하고, 하소함으로써 원하는 원료분말을 제조하는 방법을 말한다.

건식법의 분말 제조공정을 보이면 다음 Fig.2-3 과 같다.

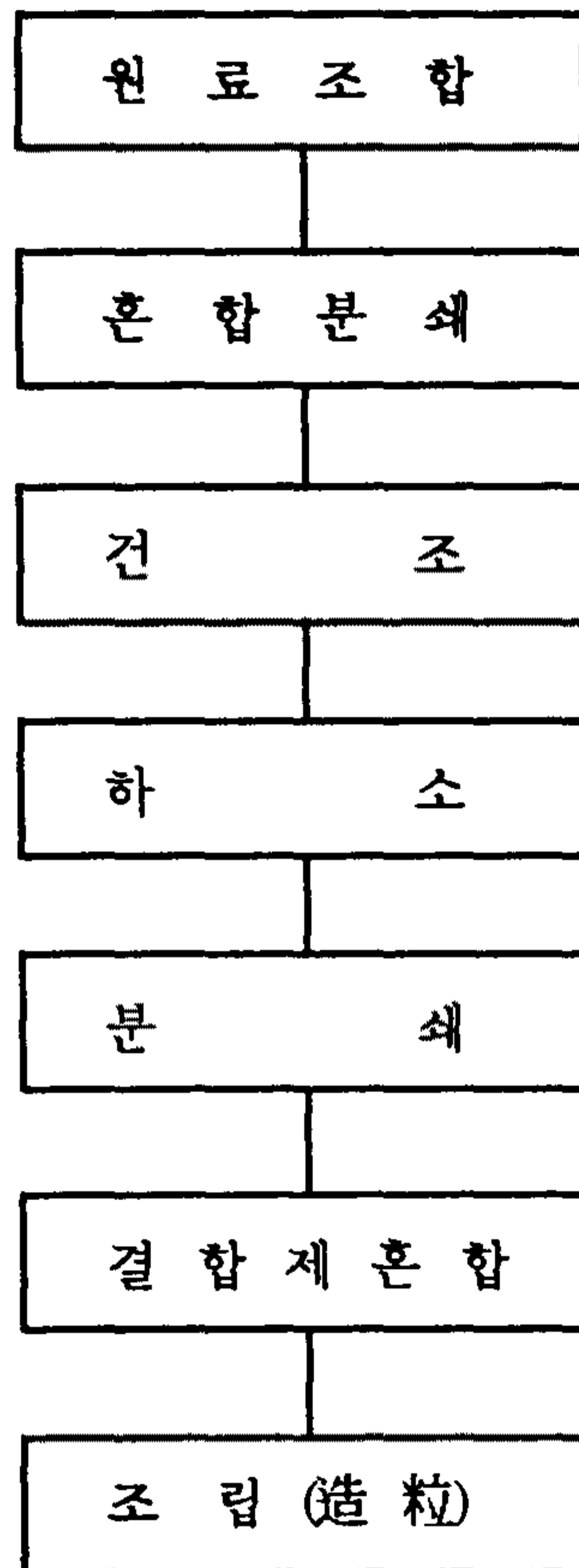


Fig. 2-3 건식법에 의한 PZT 분말제조 공정도

(1) 원료 조합 공정

PbO, ZrO₂ 및 TiO₂ 등을 주체로 하고, 여기에 치환 원소나, 기타 첨가물 원소의 산화물, 수산화물 또는 그의 염등을, 재료의 조성에 따라 mole 분율로, 또는 중량비로 환산하여 평량 조합한다.

(2) 혼합 분쇄 공정

일반적으로 Ball Mill 중에 조합원료와 Ball 및 순수한 물 등을 넣고 수 내지 수십시간 회전하여 혼합분쇄를 행한다. 이때 Ball 로는 ceramics질, 수지로 coating한

금속 Ball 또는 천연마노옥석 등을 사용한다. 혼합 분쇄 공정으로 얻는 혼합물의 균일성이 하소시의 반응성 및 소결후의 압전재료 특성과 큰 관련이 있으므로 회전속도, 회전시간 또는 점도 등 혼합분쇄 조건을 잘 조정하여야 한다.

(3) 하소 공정

혼합분쇄가 끝나고, 건조시킨 혼합물은 분쇄상태로 약 800-900°C 에서 열처리를 행하여 미리 고상반응을 일으키는 가소공정을 거친다. 이때 수산화물, 탄산염, 수산염 등은 열분해하여 거의 모두 산화물로 전환되며, 최종 소결시에 체적팽창을 방지하게 된다.

(4) 분쇄 공정

가소한 혼합물은 가소중에 응집된 입자를 세분화하고 소결시 균일한 반응성을 가지게 하기 위하여 전술한 분쇄공정과 동일한 방법으로 재분쇄를 행한다. 이상의 가소 및 분쇄공정은 분체의 균일성을 보장하기 위하여 필요하면 수회 반복할 수 있다.

(5) 결합제 혼합 및 조립공정

분쇄를 완료한 분체는 성형성을 높이기 위하여 PVA 등 결합제를 혼합하고, 다시 적당한 모양과 크기의 입자로 조립한다. 성형시 분말의 유동성은 원료의 종류, 분말의 입자경, 결합제의 첨가제 및 수분함량과 깊은 관계가 있으므로 충분히 고려하여야 한다.

나. 건식법의 특징

(1) PZT를 구성하는 다성분의 입자들을 작성할 때, 대개 산화물 상태로 혼합분쇄를 행하므로 공업적으로는 제조 cost가 가장 저렴하다.

(2) 혼합물의 분쇄공정에서 Ball 등의 마모 등으로 혼입되는 불순물로 인하여, 고순도의 분말을 얻기 어렵다.

(3) 또 분쇄에 의하여 분말을 1 μm 이하로 조정하기는 매우 어려우며, 따라서 입자경을 균일하게 조정하기는 매우 어렵다.

(4) 하소시에 일어나는 고상반응은 기상이나 액상반응과는 달리 불균일 반응이므로 반응은 한정된 장소에만 일어난다고 볼 수 있다. 따라서 일부 미반응 원료자체가 출발상태 그대로 남아 있을 수 있다.

(5) 또 하소시에 고상반응을 완결시키기 위하여 하소온도를 높이게 되면 고상반응은 충분히 이루어지나, 반대로 입자가 커질 염려가 있으며, 이렇게 되면 소결성이 악화되는 경우가 발생한다.

(6) 하소후 재분쇄를 행하여 하소중에 발생된 응집을 제거한다. 또 분말에 따라서는 한번의 하소공정으로 반응이 완료되지 않을 때가 있으므로, 미완결의 상태의 것을 분쇄하여 하소하는 작업을 반복하기도 한다.

다. 습식법에 의한 PZT 원료 분말제조

수용액으로 부터 침전생성에 의한 Fine ceramics용 원료분말의 제조 방법은 최근 많이 활용되기 시작하였다. 수용액 반응을 다시 세분하면 이온반응법, 가수분해법, alkoxide 가수분해법, sol-gel 법 등이 포함되어 있으나, 그중에서도 이온반응법과 가수분해법이 가장 잘 활용된다.

습식 침전법은 PZT 계를 구성하는 금속이온들을 함유하는 용액들을 혼합하고, 이것을 침전제 용액과 반응시킴으로써 수산화물, 탄산염 또는 수산염 등의 침전물을 얻고, 여과, 수세, 건조후 하소하여 원하는 원료분말을 제조하는 방법을 말한다.

습식 침전법의 제조공정을 보이면 다음 Fig.2-4 와 같다.

(1) 혼합용액 및 침전제 용액 조제과정

PZT계를 구성하는 성분의 모든 금속이온들을 함유하는 용액을 각각 조제하여 이들을 혼합하고, 별도로 침전제 용액 즉 alkali 용액, 탄산염 용액 또는 수산용액 등을 강한 농도로 조제한다.

(2) 침전반응 공정

금속이온들을 함유한 혼합용액과 침전제 용액을 교반중에 반응시킴으로써 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 수산염 등의 침전을 생성시킨다.

(3) 여과 및 세정공정

생성된 침전물은 여과한 후, 침전물에 남아있는 불순물을 완전히 제거하기 위하여 충분히 세정한다.

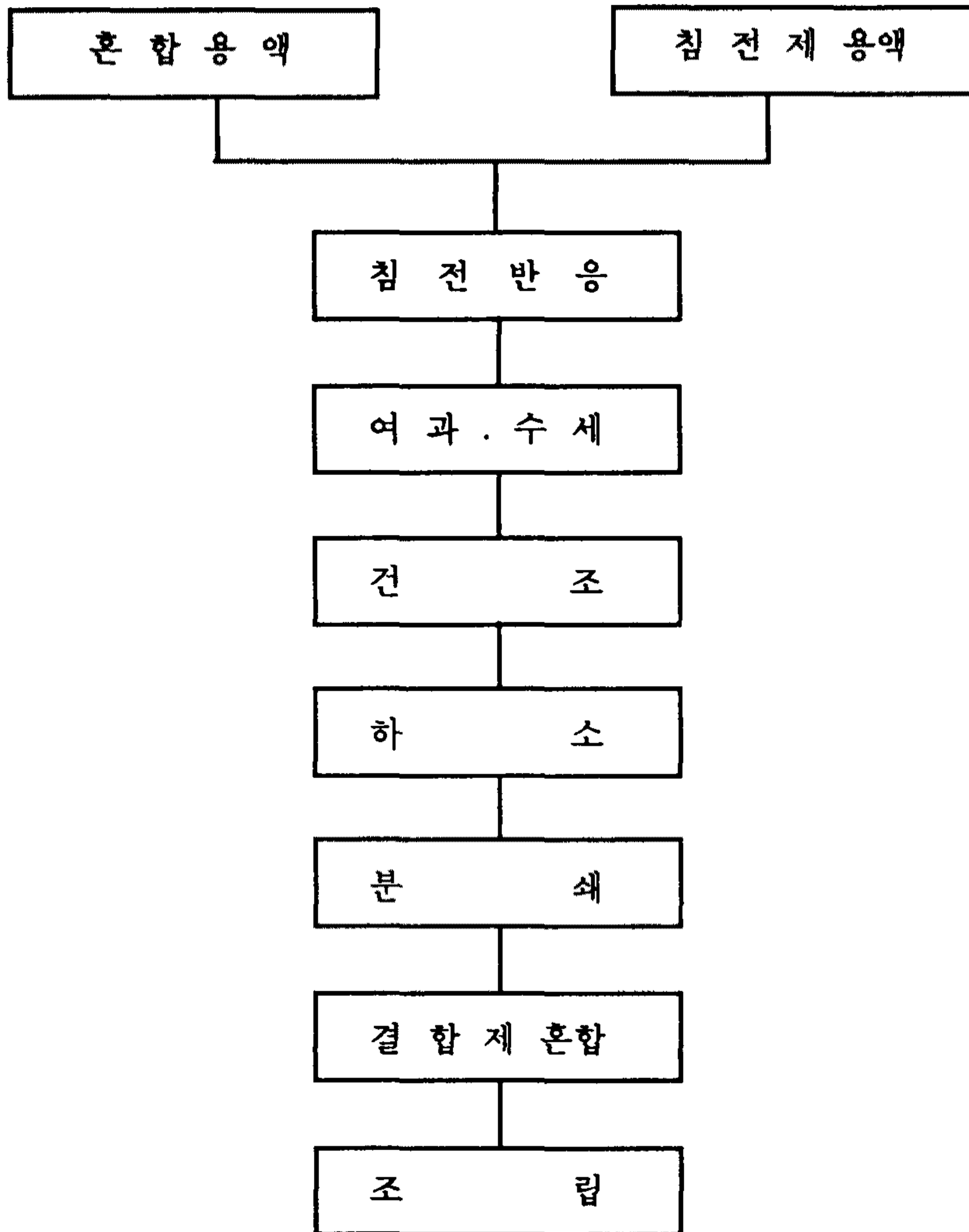


Fig.2-4 습식 침전법에 의한 PZT 분말제조 공정도

(4) 건조, 하소, 분쇄, 결합제 혼합 및 조립공정

건조공정 이후의 모든 공정은 건식법의 공정들과 거의 동일하다

라. 습식 침전법의 특징

(1) PZT계와 같은 다성분계의 분말을 만들때 먼저 액상에서 균일한 조성의 혼합물을 만들고, 이 균일성을 침전반응과 그후의 고상 조성에 이르기까지 이용할 수 있다.

(2) 침전반응조건을 변화시킴으로써 분말 입자의 크기, 모양 또는 결정구조 등의 분체특성을 제어 할 수 있다.

(3) 공업적으로 제조 cost 가 건식법보다는 약간 높으나 다른 제조 방법들보다는 낮다.

(4) 습식 침전법에서는 침전 생성, 건조 또는 하소시에 분말입자가 응집하여 불균일한 2차입자를 형성하기 쉬운 때가 있으며, 이런 경우에는 소결성이 떨어지게 된다.

(5) 습식 침전법에서는 침전제 용액의 농도가 일정하나, 각 성분의 침전제 용액에 대한 침전형성 능력이 같지 않을 경우에는 어떤 성분은 100% 침전으로 떨어지나, 어떤 성분은 불완전하게 침전을 형성하여 전체적으로 원하는 조성의 분말을 얻지 못할 때가 있다.

(6) PZT계 분말을 공업적으로 제조할 때 Ti^{4+} 의 원료로서는 비교적 값이 싼 $TiCl_4$ 를 사용하는 것이 바람직하나, 이것은 Pb^{2+} 을 포함하는 용액과 동시에

사용하면 TiCl_4 의 염소이온이 Pb^{2+} 와 반응하여 백색의 PbCl_2 침전을 생성하므로 사용하기 어렵다.

(7) TiCl_4 대신 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하면 상기한 문제점을 해결할 수 있으나, $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 는 고가이어서 공업적인 관점에는 실용적이 못된다.

마. PZT 소결체 제조상의 주의

통상의 분말혼합법이 압전 ceramics 제조에 많이 사용되고 있다. 압전계수의 가장 높은 값은 조성이 화학양론비에 가깝고, 불순물 및 flux의 양이 작고 밀도가 높을 때 얻어진다.

조성 중 PbO 는 800°C 가 넘으면 휘발하기 때문에 하소 및 소결에 특별한 주의가 요망되며 어떤 경우에는 PbZrO_3 분말로 분위기를 둘러싸거나 과잉으로 넣기도 한다.

또 낮은 온도에서 좋은 특성의 PZT 분말을 얻기 위해 공침법을 많이 사용하기도하는데 낮은 온도에서 소결이 가능하므로 Pb에 의한 오염을 최소로 할 수 있는 잇점도 있다. 소결된 압전성 ceramics는 분극 방향이 무질서하므로 poling 작업이 필요하다.

제6절 시판 PZT 의 특성

현재 일본에서 상용으로 생산 시판되고 있는 PZT계 압전 ceramics의 특성을 제조회사별로 비교 요약하면 다음과 같다.

1. 동지(東芝) ceramics 주식회사의 경우

상품명으로는 T series로서 삼성분계 재료로 구성되어 있는 것으로 알려져 있지만 자세한 조성은 공개되지 않고 있는데 초음파 진동자, 공진자, filter 및 압전부저 등으로 사용되고 있다.

Table 2-3 東芝 ceramic 주식회사 제 Tseries 의 압전재료의 물성

grade	전기기계 결합계수 (%)		비유전율 $\frac{\epsilon_{31}^T}{\epsilon_0}$	압전정수 $(\times 10^{-12} \text{m/V}) (10^{-3} \text{Vm/N})$				탄성율 $(\times 10^{10} \text{N/M}^2)$		기계적 품질계수 Q_m	주파수정수 (Hz.m)				밀도 ρ (g/cm ³)	큐리점 T _c (°C)	공진주파수 온도계수 (-20~80°C) f_{rp}
	K _p	K ₃₁		d ₃₁	d ₃₃	g ₃₁	g ₃₃	Y ₁₁ E	Y ₃₃ E		N _p	N ₃₁	N ₃₃	N _t			
T-42	51	31	500	-64.0	164.0	-14.5	37.1	10.4	7.5	790	2426	1809	2097	2436	7.92	305	-
T-43	56	33	1237	-116.8	269.1	-10.6	24.5	8.8	6.9	570	2282	1668	2000	2331	7.93	317	+50
T-44	43	25	910	-70.4	174.0	-8.6	21.3	10.4	9.0	1140	2491	1806	2065	2361	7.97	320	+20
T-85	57	33	1760	-145.4	331.7	-9.3	21.2	8.3	6.5	490	2228	1617	1958	2289	7.94	250	+20
T-86	37	21	940	-60.3	158.0	-7.1	18.8	10.9	9.6	840	2551	1851	2051	2362	7.95	273	-10
T-96	64	37	2000	-195.8	446.3	-11.1	25.2	6.5	5.0	80	2020	1455	1931	1970	7.66	290	-
T-99	64	38	3200	-256.8	576.2	-9.1	20.3	6.2	4.8	60	2010	1465	1900	1930	7.60	210	-

2. 일본 특수 도예주식회사의 경우

상품명으로 MT series 로서 초음파 분무용 진동자 수증용 mold형 진동자, filter 및 piezolighter 등의 용도로 이용되는 PZT 압전재료이다.

Table 2-4 日本特殊陶業株式會社 제 MT series 의 압전재료의 물성

grade	전기기계 결합계수 (%)			비유 전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	압 전 정 수 ($\times 10^{-12}m/V$) ($10^{-1}Vm/N$)				탄 성 율 ($10^{10}N/m^2$)		기계적 품질 계 수 Qm	주 파 수 정 수 kHz-cm			밀 도 g/cm ³ ρ	큐리 점 °C Tc
	Kp	K ₃₁	K ₃₃		d ₃₁	d ₃₃	g ₃₁	g ₃₃	Y ^E ₁₁	Y ^E ₃₃		Nr	N ₃₁	N ₃₃		
MT-107	63	34	71	1800	180	450	11.5	25	5.7	5.0	70	196	137	132	7.7	350
MT-11	60	32	-	2000	180	-	10.7	-	6.3	-	80	200	145	-	7.5	270
MT-110	67	35	-	2400	210	-	10.0	-	5.7	-	75	190	135	-	7.8	250
MT-111H	63	34	-	3800	260	-	8.0	-	6.0	-	65	195	140	-	7.7	220
MT-114H	62	33	-	5800	310	-	6.2	-	5.9	-	45	190	137	-	7.8	110
MT-30	-	-	63	1300	-	270	-	23	-	6.5	-	-	-	-	7.6	320
MT-108A	-	-	65	1450	-	300	-	26	-	7.0	-	-	-	-	7.4	320
MT-109	-	-	64	700	-	200	-	32	-	6.5	-	-	-	-	7.7	260
MT-18	58	-	68	1400	104	300	8.4	24	8.1	6.3	1000	224	164	151	7.6	300
MT-16D	45	-	-	1000	76	-	8.3	-	9.5	-	450	244	-	-	7.5	340
MT-12D	31	18	42	690	34	104	5.6	17.1	12.1	10.0	1700	260	-	185	7.6	350

3. 전기화학의 경우

상품명으로는 P series로서 초음파 세정기, 부저, speaker 및 발음채용등으로 사용되는 PZT 계 압전재료이다.

Table 2-5 전기화학 제 P series 의 압전재료의 물성

grade	전기기계 결합계수 (%)		비유전율 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	압 전	정 수	탄 성 율 ($10^{10}N/m^2$)	기계적 품질 계 수 Qm	주 파 수 정 수 kHz-cm		밀 도 g/cm ³ ρ	큐리 점 °C Tc
	Kr	K ₃₁		d ₃₁	g ₃₁			Nr	N ₃₁		
P-10	0.61	0.35	1800	-170	-10.9	6.4	90	2040	1440	7.7	300
P-11	0.64	0.37	2200	-210	-10.7	6.3	85	2000	1430	7.7	280
P-12	0.66	0.38	3400	-270	-8.7	6.3	57	2020	1450	7.5	200
P-17	0.67	0.39	4400	-300	-7.8	6.9	53	2035	1525	7.4	160
P-24	0.44	0.26	1280	-86	-7.8	9.6	1200	2440	1910	7.8	270
P-31	0.62	0.37	1800	-170	-10.7	7.5	1200	2130	1570	7.6	265
P-34	0.47	0.27	1200	-82	-8.1	9.5	1100	2420	1710	7.8	300
P-37	0.33	0.20	670	-44	-7.5	11.5	2500	2615	1875	7.9	340

제 3 장 실험 방법

제1절 개 요

본 연구에서는 1종의 변성 이성분계 PZT 와 3종의 삼성분계 PZT 를 선정하여 실험을 행하였다. 즉 변성 이성분계 PZT 로서는 Pb 의 일부를 Sr 로 치환한 $Pb_{1-x}(Sr)_xZrTiO_3$ 를, 삼성분계 PZT 로서는 제3의 성분으로서 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$, $Pb(Co_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 및 $Pb(Mn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 중의 하나를 포함하는 PZT system 을 선정하여 PZT 원료 분말의 합성 실험을 실시하였다.

각 system 의 PZT 원료분말의 합성실험 다음의 4가지 제조방법중의 몇가지를 적용하였다. 즉 Dry Ball Milling 에서 의한 Dry Process, Wet Ball Milling 에 의한 Dry Process 와 이를 변형시킨 Double Calcining Process, 그리고 Wet-Dry Process 등을 적용하였다.

출발원료로서는 PbO (순도 99.5%), Pb_3O_4 (순도 98%), TiO_2 (99%), ZrO_2 (99.8%) 의 주성분 이외에 MgO (98% 이상), Nb_2O_5 (99.99%), Sb_2O_5 (1급 시약), CoO (99.5%), MnO_2 (99.9%), Mn_3O_4 (99.5%), Al_2O_3 (99.9%), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (99.9%), 및 암모니아수 (1급 시약)등을 사용하였다.

Electronic ceramics 의 밀도나 미세구조에는 출발원료의 특성, 예컨대 분말의 particle size, 입도분포, 입자형상 및 응집성 등이 크게 영향을 미친다고 하였다.¹⁰⁾ 또한 S.Shirasaki 도 분말특성이 소결성이나, 소결체의 물성에 영향을 주므로, 보다 균일한 조성이나 우수한 분말특성을 가지는 PZT 분말을 합성하는 방법으로 공침법^{11,12)}이나, 다단식 습식법^{13,14)} 등을 제안하고 있다. 그외에도 PZT 소결체의 물성향상을 위한 분말 제조방법 개발에 관한 연구 등이 많이 진행되어 왔다.¹⁵⁻¹⁷⁾

본 연구에서는 이러한 PZT 분말의 제조방법의 중요성을 감안하여 종래의 건식법과 건식법을 변형시킨 몇가지 방법을 이용하여 PZT 분말을 형성하여 분말의 제조방법이 소결체의 제 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

제2절 원료분말의 합성실험

1. Dry Ball Milling - Dry Process (Process 1)

압전재료용 원료분말 제조의 가장 간단한 합성방법으로 PbO, TiO₂, ZrO₂ 등 PZT를 구성하는 주성분의 금속산화물과 PZT에 고용되는 제3의 성분을 이루는 금속산화물 또는 탄산염등 부성분을 Dry Ball Milling에 의한 물리적인 방법으로 혼합, 분쇄한 후 하소 (calcining) 함으로써 분말을 제조하는 방법이다.

이 방법은 공정이 가장 간단하고, 제조 cost도 저렴하나 분쇄효율이 낮아서 원료분말의 특성을 제고하기에는 부족하다고 할 수 있다.

본 실험에서 Process 1에 의하여 PZT 원료 분말을 제조할 때 하소온도는 900°C로 하여 2시간 하소하였다. 제조공정은 다음의 Fig. 3-1과 같다.

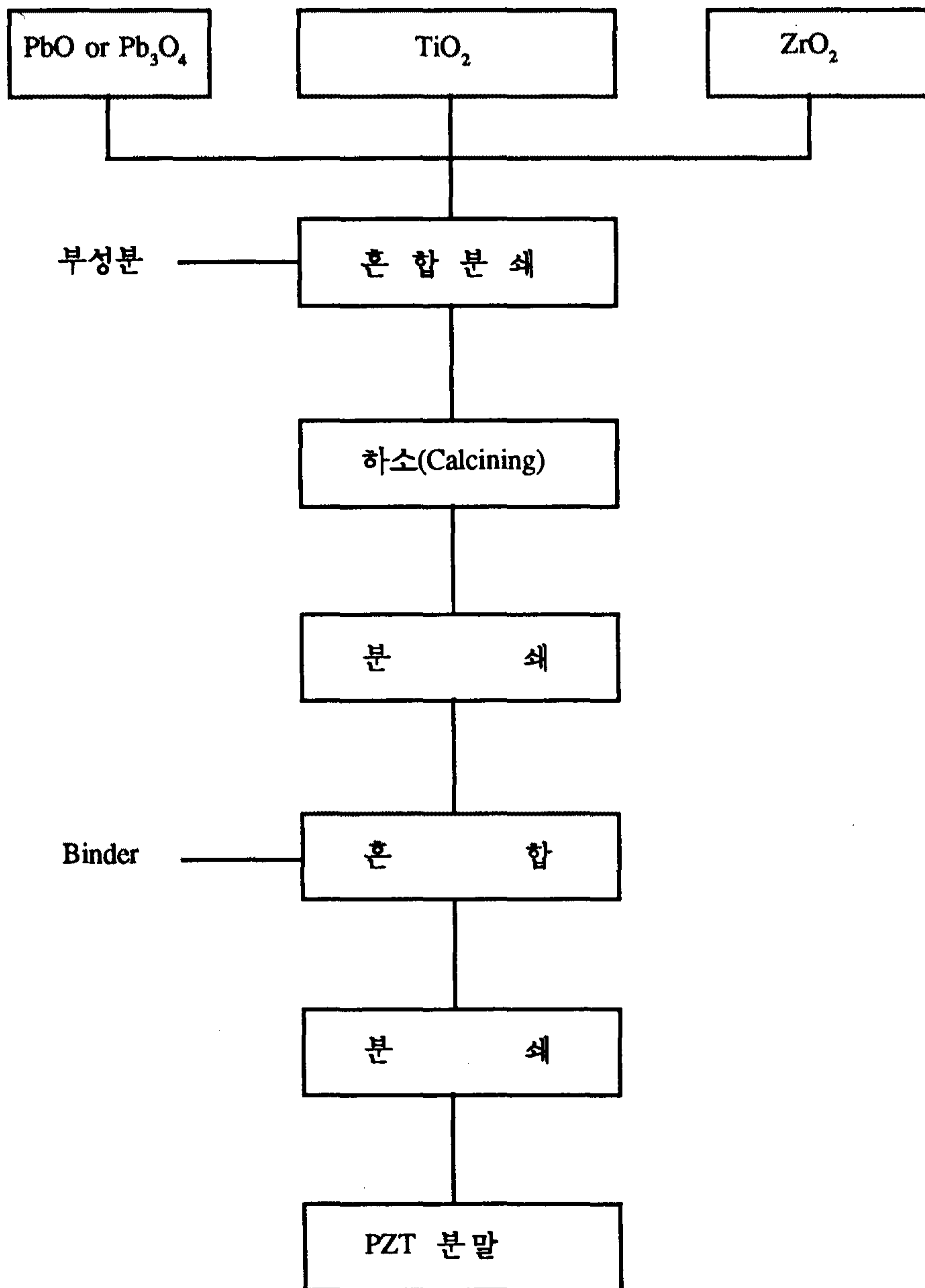


Fig. 3-1 PZT powder preparation by Dry Ball Milling Dry Process (Process 1)

2. Wet Ball Milling - Dry Process (Process 2)

압전재료용 원료분말 제조의 가장 대표적인 합성방법으로 전기한 Process 1의 Ball Milling 공정에서 물을 첨가하여 Wet Ball Milling을 행하는 것을 제외하고는 같은 공정을 거친다. 제조공정은 다음의 Fig.3-2와 같다.

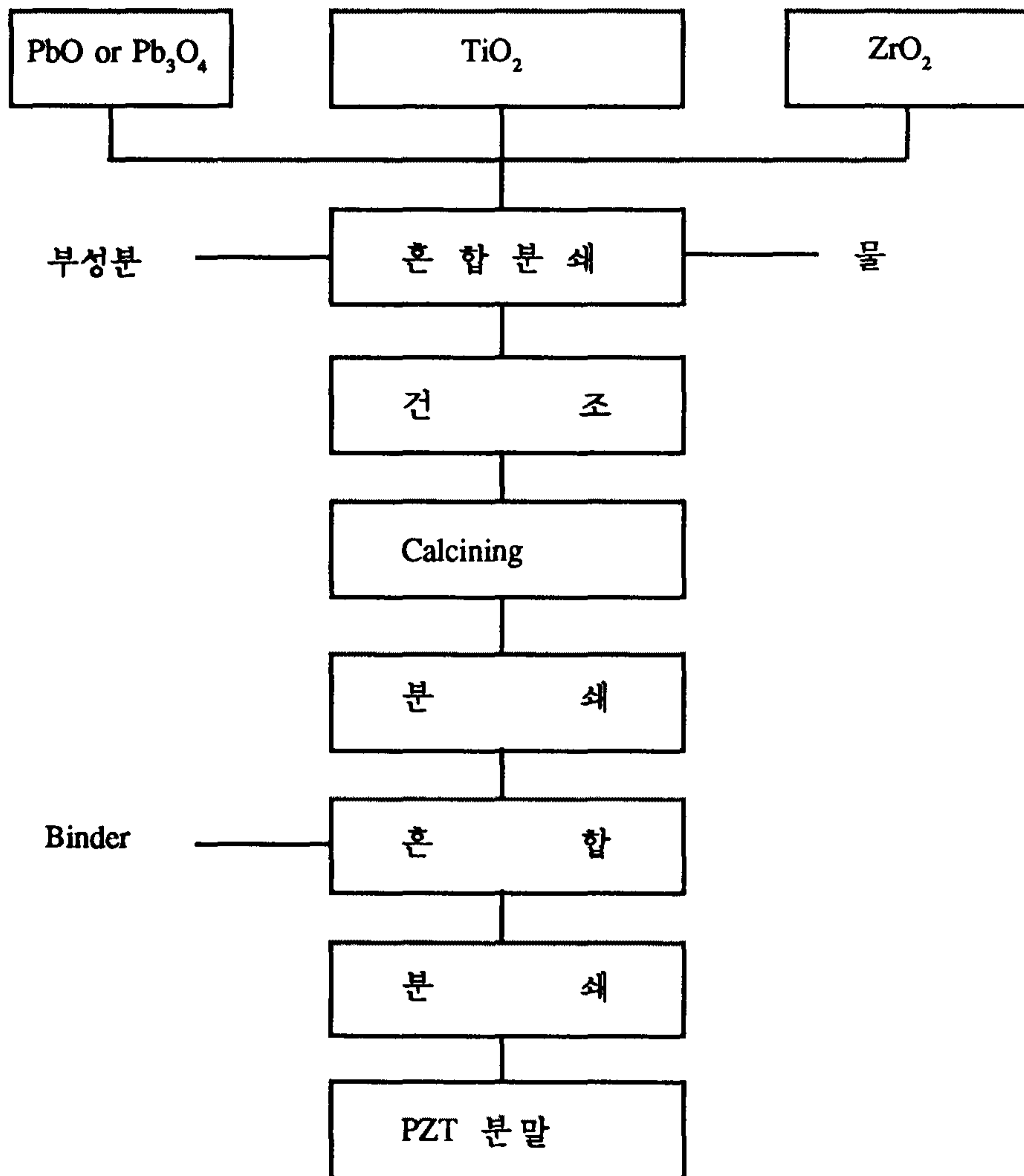


Fig. 3-2 PZT powder preparation Wet Dry Ball Milling Dry Process (Process 2).

3. Double Calcining Dry Process (Process 3)

이 방법은 B-site 를 구성하는 주성분의 금속산화물과 부성분의 산화물 또는 탄산염을 먼저 하소함으로써 반응시키고 난 다음에, A-site 를 구성하는 금속산화물을 혼합하여 하소함으로써 반응시키는 방법으로, 소위 Double Calcining Dry Process 라고 할 수 있다.

1차 하소온도는 750~900°C, 2차 하소온도는 750~900°C 로 하고, 하소시간은 1,2차시에 각각 1시간으로 하였다. 제조공정은 다음의 Fig.3-3 과 같다.

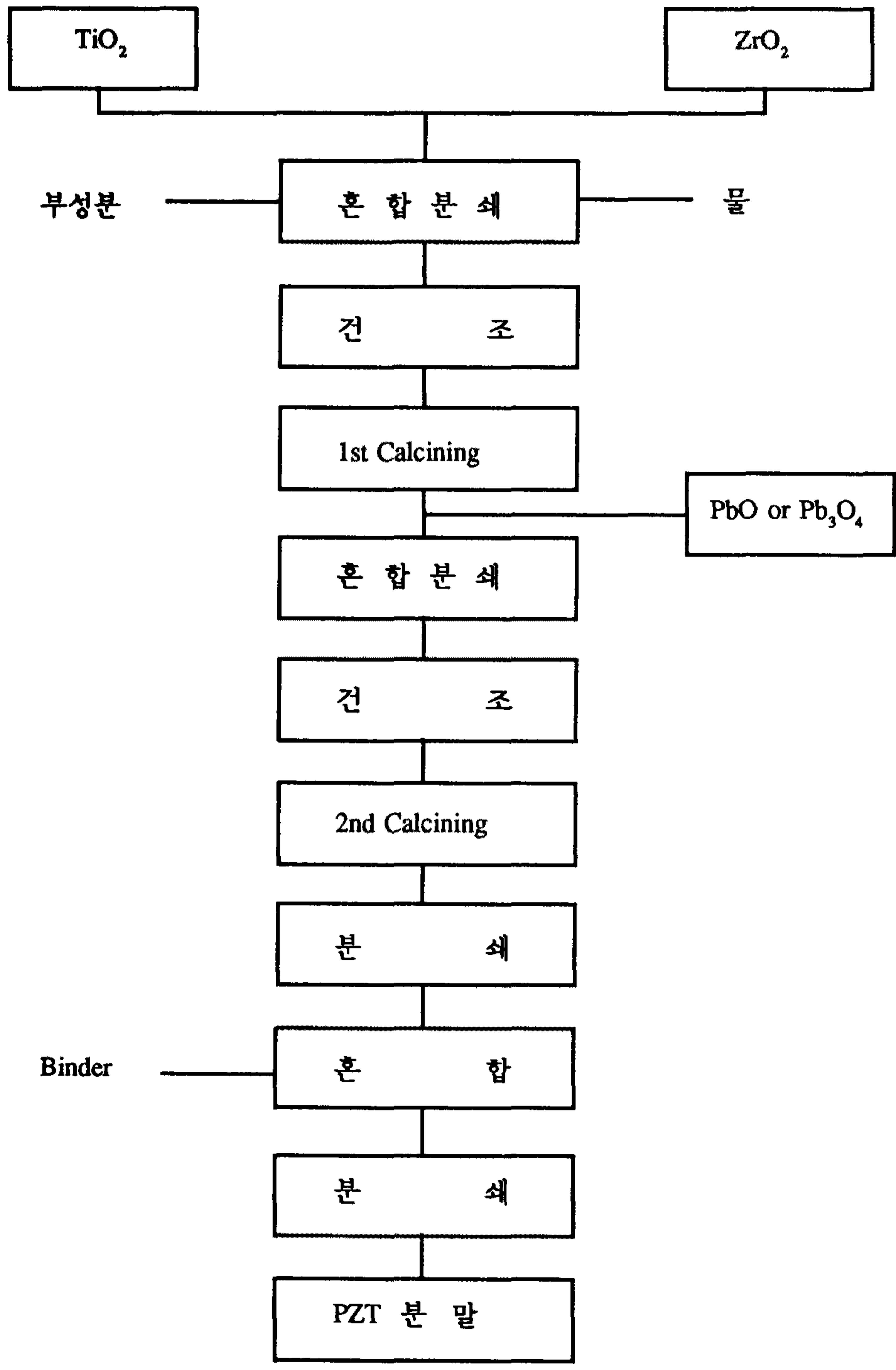


Fig. 3-3 PZT powder preparation by Double Calcining Process (Process 3).

4. Wet-Dry Process (Process 4)

이 방법도 Process 3 과 유사하게 B-site 를 구성하는 주성분 및 부성분을 먼저 반응시킨 후 2차 하소시에 A-site의 주성분인 PbO 를 첨가 반응시켜 PZT 분말을 얻는 방법이다. 다만 B-site 의 주성분의 하나인 Zr^{4+} 을 제외한 주성분 및 부성분의 산화물 분말의 Ammonia 수 slurry 에 $ZrOCl_2$ 용액을 첨가하여 $ZrO(OH)_2$ 를 함유하는 혼합물을 얻어 800°C 에서 1차 하소함으로써 B-site의 구성 성분들을 먼저 반응시키는 것이 특징이다.

PbO 첨가후 2차 하소온도는 700°C 에서 900°C 까지로 하였으며, 하소 시간은 2시간이었다.

제조공정은 다음의 Fig.3-4 와 같다.

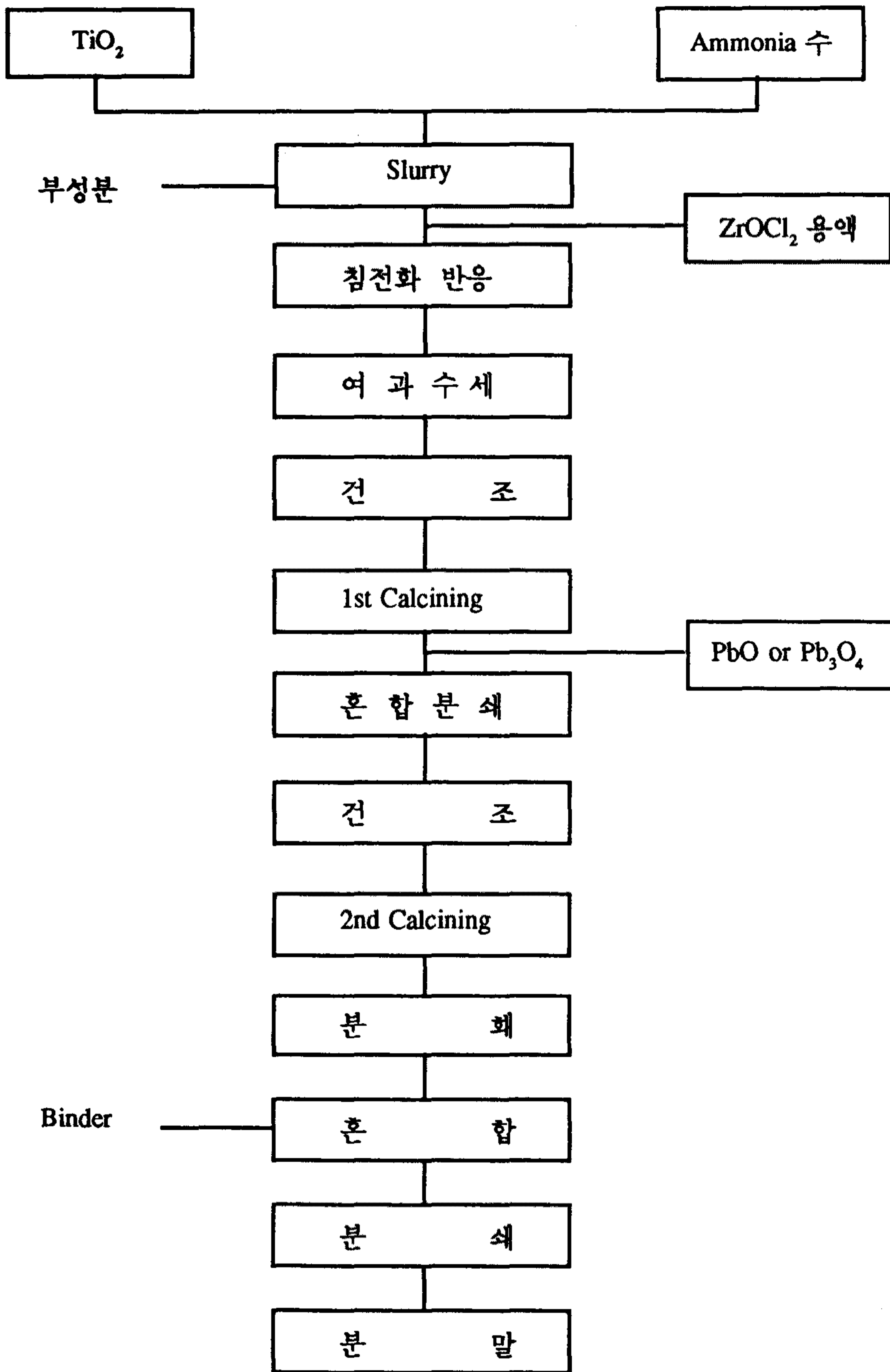


Fig. 3-4 PZT powder preparation by Wet-Dry Process (Process 4).

제3절 합성분말의 소결 및 압전체 시편 제작

상기한 방법으로 합성한 분말을 이용하여 직경 6mm, 길이 11~12mm 정도 크기의 원주상 시편을 약 1ton/cm^2 의 압력으로 동축성형하였다. 성형체는 Magnesia crucible 에 넣어 PbO 의 휘발을 억제하기 위하여 ZrO_2 bubble 및 PbZrO_3 powder 로 덮고, $1,200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 소결하였다.

소결체는 100°C 의 실리콘 oil 중에서 2~3KV/mm의 직류전압을 걸어주어 약 30분 poling 하였으며, 소결체 양면은 최종 #4000의 연마제로 연마한 후, 은전극을 부착하여 압전체 시편을 제작하였다.

제4절 합성분말 및 소결체의 평가시험

1. 합성원료 분말의 특성 평가

앞에서 기술한 바 있는 여러가지 합성방법에 따라서 합성된 PZT 분말의 물성을 평가하기 위하여 다음의 항목들을 시험하였다. 원료분말의 특성 측정에는 원심 침강식 입도분포 측정기 (Shimadzu, SA-CP3형)를 사용하였다.

가. 평균 입자경 : D_{50}

누적 중량 백분율이 50% 를 차지하는 입자경 D_{50} 을 평균입자경으로 취하였다.

나. 입도분포 : D_{90}/D_{10}

누적 백분율이 90% 를 지시하는 입자경 D_{90} 을, 누적 백분율이 10% 를 지시하는 입자경 D_{10} 으로 나눈 값, 즉 D_{90}/D_{10} 을 입도분포로 취하였다.

다. 비표면적

상기 입도분포로 측정된 비표면적을 분말의 비표면적으로 취하였다.

라. X-선 분말 회절 분석

분말의 결정 구조해석 및 단위격자 상수 결정을 위하여 $\text{CuK}\alpha$, Ni filter, 40kV-40mA 출력의 X-선 회절 분석기 (Rigaku, Model DMAX-3B) 를 이용하여 행하였다.

마. 전자현미경 사진 관찰

합성분말의 특성 및 소결체의 미세구조를 조사하기 위하여 압분체의 파단면 및 소결체 시편에 대하여 전자현미경 (JEOL JSM-840A) 사진을 얻어 관찰하였다.

2. 압전소결체의 특성 평가

합성된 각종 원료분말을 사용하여 성형, 소결한 압전소결체의 물성을 조사하기 위하여 다음의 항목들을 시험하였다.

가. 성형체의 밀도

가압 성형체의 치수밀도를 측정하였다.

나. 소결체의 밀도

소결시료의 밀도는 ASTM C-20 규정에 따라서 수중치환법으로 측정하였다.

다. 전기적 특성 평가

압전체 시편의 압전특성은 Impedence Analyzer (HP4194A) 를 이용하여 공진 주파수 (fr) 및 반공진 주파수 (fa) 를 측정하고, 등가회로에서 1kHz 에서의 정전용량 (cf)을 측정하여 다음의 항목들을 구하였다.

(1) 비유전율 ($\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, F/m)

$$\epsilon_{33}^T = Cf \frac{l}{S}$$

l : 시편의 길이

S : 시편의 단면적

(2) 전기기계 결합 계수 (K_{33}^T)

$$\frac{1}{K_{33}^2} = 0.405 \frac{f_e}{f_a - f_r} + 0.810$$

f_r : 공진 주파수

f_a : 반공진 주파수

(3) Strain coefficient (d_{33} , C/N)

$$d_{33} = k_{33} \frac{\varepsilon_{33}^T \cdot S_{33}^T}{1}$$

$$S_{33}^E = \frac{1}{4\rho \cdot 2f_a^2(1-k_{33}^2)}$$

ρ : 시편의 밀도

(4) Voltage coefficient (g_{33} , V.m/N)

$$g_{33} = \frac{g_{33}}{\varepsilon_{33}^T}$$

(5) 절연파괴 전계 (U, V)

$$U = g_{33} \frac{F\ell}{S}$$

element size : 2.5mm ϕ x 6mm long

F : 173.6N (즉 약 360kg/cm² 되도록)

(6) 기계적 품질 계수 (Qm)

$$Q_m = \frac{(2\pi fr)L}{R}$$

라. 압축강도

(1) 시편 제작

시편은 전기적 물성을 측정한 후 높이를 대략 6mm 로 절삭하여 양면을 Logitech 사의 연마기 (Model PM 2A)를 사용하여 연마하였다. 이때 연마제는 입도가 9 μm 인 Al_2O_3 를 이용하였다.

(2) 압축 강도 측정

압축 강도는 시편의 단면적을 구하기 위하여 직경을 측정하고 압축강도측정기 (Instron)에 의하여 full scale load = 5 ton, cross head speed = 1mm/min 그리고 chart speed = 20cm/min 에서 측정하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$\text{압축강도 (ton/cm}^2\text{)} = \frac{\text{load (ton)}}{\text{시편의 단면적 (cm}^2\text{)}}$$

제 4 장 실험결과 및 고찰

제 1 절 변성 PZT ceramics 의 경우

본 실험에서는 Wet Ball Milling - Dry Process (Process 2)를 사용하여 압전분체를 합성하였으며, 고 유전율, 고 결합계수를 갖는 압전재료를 제조하기 위하여 $Pb_{(1-x)}Sr_x(Zr Ti)O_3$ system에 soft 재료인 Sb_2O_3 를 첨가하고 stabilizer인 MnO_2 를 첨가량을 변화시켜 압전소결체를 제작하였다. 조성변화에 따른 물성은 다음 Table 4-1 과 같다.

Table 4-1 변성 PZT 의 물성

$Pb_{(1-x)}Sr_x(Zr Ti)O_3$ system

process	x	조 성				밀 도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/v)	g_{33} (10 ⁻³ vm/N)	Qm
		Zr/Ti	Sb ₂ O ₃ (w/o) ¹⁾	MnO ₂ (w/o)	Al ₂ O ₃ (w/o)						
2	0.1	53/47	1.0	0	0	7.75	2614	72	489	21.2	46
		"	1.0	0.05	0	7.70	2695	72	485	20.3	59
		"	1.0	0.10	0	7.65	2284	72	441	21.8	73
		"	1.0	0.30	0	7.21	1839	70	423	26.0	222
		"	1.0	0.30	0.30	6.91	1418	72	379	30.2	157
		57/43	1.0	0.30	0.30	7.21	601	66	195	36.6	122
		"	0.5	0.23 ²⁾	0.2	7.78	510	60	139	30.7	343

* 1) 첨가제의 양은 PZT에 대한 중량 % 임.
 2) MnCO₃로 첨가하여 MnO₂를 환산한 값임.

위 Table 4-1을 보면 Zr/Ti 가 53/47 일 때에는 조성이 MPB 근처에 가깝기 때문에 Sr^{2+} 을 치환함에 따라 유전율이 크게 증가할 수 있지만 Zr/Ti 가 57/43 일 때에는 MPB 에서 Rhombohedral 쪽으로 크게 벗어나므로 유전율이 급격히 떨어지는 것 같다.

이는 순수한 PZT의 경우 MPB 근처에서 유전상수 값이 최대이던 것이 Zr/Ti의 비가 커짐에 따라 크게 떨어지는 것과 일치하는 경향을 나타내고 있다. 따라서 MPB 근처의 Zr/Ti 조성에서는 Sr^{2+} 의 치환이 유전상수의 값을 증가시킬 수 있지만 MPB 에서 크게 벗어나면 Sr^{2+} 의 치환효과는 크게 기대할 수 없는 것으로 생각된다.

또한 Sb_2O_3 1.0 wt% 첨가하였을 때 Qm 값이 수십정도로 매우 낮아 soft 재료가 되는 것을 알 수 있는데, MnO_2 를 첨가함에 따라 Qm 값이 향상되는 것을 볼 수 있었다.

MnO_2 첨가량을 변화시키면서 얻은 소결체의 파단면의 SEM 사진을 Fig 4-1에 나타내었다. 이들을 보면 MnO_2 첨가량이 입자크기에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

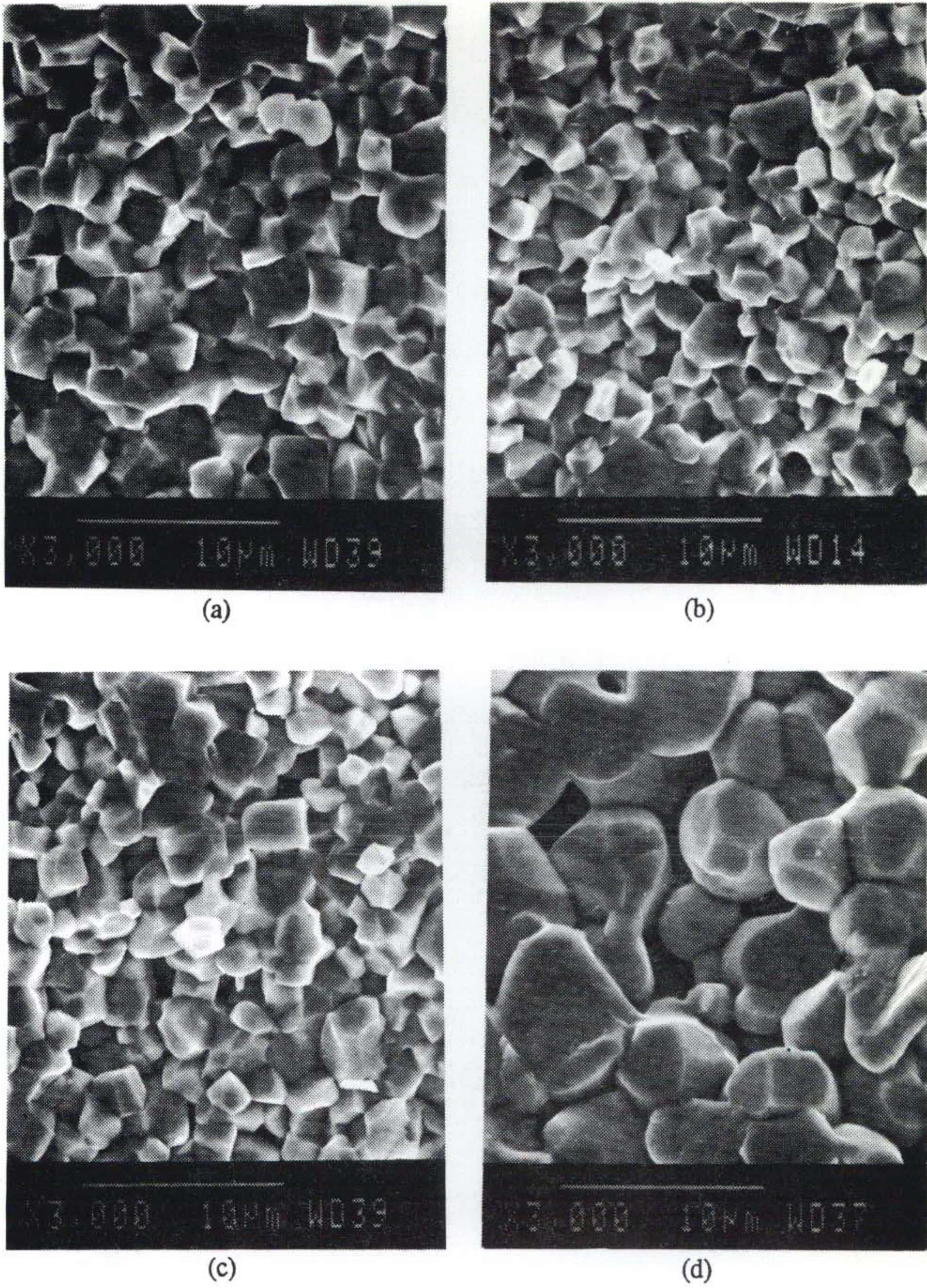


Fig. 4-1 SEM photographs of fractured surface of sintered PZT.

- (a) Zr/Ti = 53/47 (b) Zr/Ti = 53/47 0.05wt % MnO₂
(c) Zr/Ti = 53/47 0.10wt % MnO₂ (d) Zr/Ti = 53/47 0.30wt % MnO₂

Fig. 4-1을 보면 MnO_2 0.05w/o 첨가시의 소결체의 입자크기에 비하여 0.3 w/o 첨가시에 입자크기가 상당히 커진 것을 관찰할 수 있다.

이것은 안영필¹⁸⁾ 등에 의하여 보고된 다른 PZT system 에서의 실험결과와 일치하고 있다. 또한 MnO_2 의 양을 증가시키면 유전율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이때 MnO_2 는 입자성장을 촉진하는 역할을 하며 입자의 크기는 유전율과 관계가 있는 것으로 알려져 있다. 입자의 크기와 유전율의 관계는 internal stress model¹⁹⁾로 설명하는데 입자크기가 크면 Curie 온도에서 상변태가 일어날 때 생성되는 입자내부의 응력을 90° twin 으로 감소시켜 내부응력의 감소로 유전상수가 감소하는 것으로 보고되었다.

본 실험에서도 MnO_2 가 입자성장을 촉진하고 있으며 MnO_2 첨가량이 많을수록 입자크기가 커져서 유전율이 떨어지는 것으로 생각할 수 있다. 뿐만 아니라 MnO_2 를 첨가하면 Qm 값이 커지는데 MnO_2 를 0.3 w/o 첨가하면 첨가하지 않을 때의 Qm 값이 46인데 비하여 222로 크게 증가하였음을 볼 수 있고 기보고된 바와 같이²⁰⁾ Mn^{3+} 상태로 B 자리에 들어가 산소-vacancy 를 유발하는 hard 재료로서 작용하였음을 알 수 있다.

Al_2O_3 는 MnO_2 와 마찬가지로 hard 재료로써 작용한다고 보고되어 있다. 본 실험에서는 MnO_2 첨가와 동시에 Al_2O_3 를 첨가하여 Al_2O_3 의 첨가효과를 보았다.

Al_2O_3 를 0.3 w/o 첨가하면 밀도가 6.91 g/cm^3 으로 크게 저하되며 유전율과 Qm 값도 동시에 떨어지고 있다.

Al_2O_3 가 hard 재료로만 작용하여 B 위치에 들어가서 산소-vacancy 를 유발시켰다면 유전율은 작아지고 Qm 값은 상승하여야 한다. 그러나 Qm 값이 떨어진 것으로 보아 Al_2O_3 가 B 위치에 효과적으로 들어가지 못하는 것 같다. 뿐만 아니라 MnO_2 와 함께 첨가량이 너무 많아져서 이들 첨가제가 입계에 석출되어 소결을 방해하며 따라서 밀도도 저하되는 것 같다. Zr/Ti를 53/47로 MPB 근처의

조성으로 하면 k_{33} 값은 70% 이상으로 매우 높으며, 첨가제의 양이 k_{33} 값에 큰 영향을 미치지 않았다.

반면 Zr/Ti 를 0.57/43 으로 하면 k_{33} 값이 저하되고 유전율도 크게 떨어지는 현상을 보여 주고 있다. 이들 소결체의 SEM 사진을 Fig 4-2 에 실었는데, 이들을 보면 Fig.4-2(d)에 비하여 입자크기가 크지도 않고 오히려 작은데에도 유전율이 작다. 이것은 조성이 MPB 에서 크게 벗어나기 때문인 것으로 생각된다.

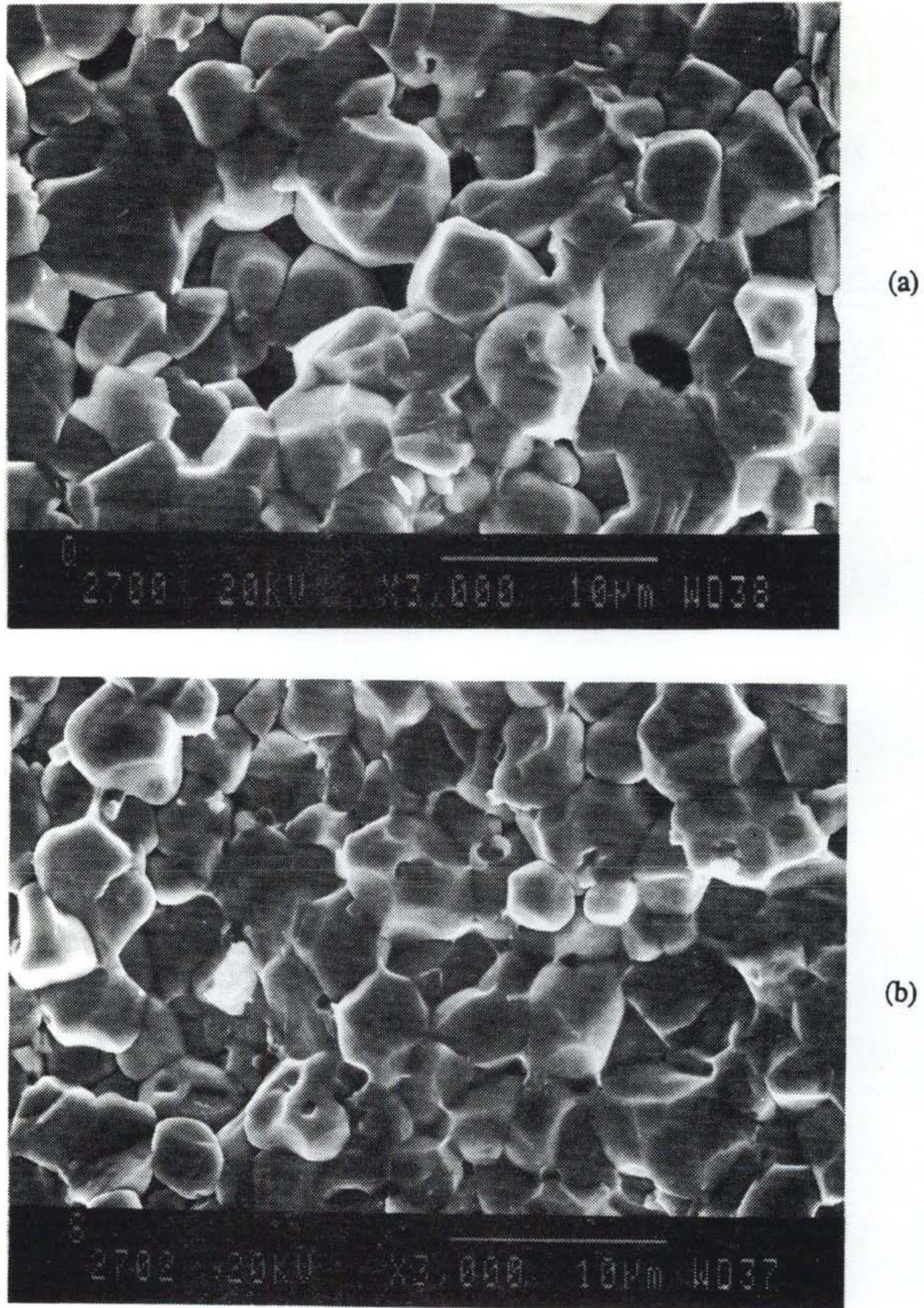


Fig. 4-2 SEM photographs of fractured surface of sintered PZT.

(a) Zr/Ti = 57/43, 1.0wt% Sb_2O_3 , 0.3wt% MnO_2 , 0.3wt% Al_2O_3

(b) Zr/Ti = 57/43, 0.5wt% Sb_2O_3 , 0.23wt% MnO_2 , 0.2wt% Al_2O_3

이들 실험결과를 종합하면 의도하였던대로 Sr^{2+} 이온을 10몰% 첨가함에 따라 전기기계결합 계수 k_{33} 및 압전정수 d_{33} , 비유전율을 크게 증가시킬 수 있었으며, Sb_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3 등의 첨가제를 조합하여 그 첨가량을 가감함으로 비유전율 및 d_{33} , Q_m 값의 조절이 가능하였다.

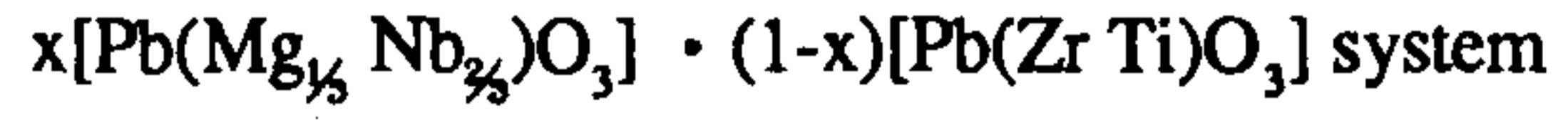
제2절 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ceramics 의 경우

1. 하소온도 및 소결온도 변화실험 결과

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT 에서 하소온도 및 소결온도를 변화시켜 물성을 비교하였다. 첨가제는 MnO 를 0.2-0.3 wt% 사용하였다. 각 process 에서 최적 하소 및 소결온도를 구하기 위하여 process에 따라 각각 수행하였으며 그 결과는 다음 Table 4-2 와 같다.

하소 및 소결 조건 변화실험을 보면 Process 2 및 4 에서 하소온도가 높을수록 전기기계결합계수인 k_{33} 값이 커지는 것을 알 수 있었다. 그러나 압전소결체의 밀도는 하소온도의 영향을 크게 받고 있으며 특히, Double Calcining Process 에서는 1차 하소온도를 750°C로 부터 900°C로 상승시켜도 2차 하소온도가 800°C 나 850°C로 낮으면 소결체의 밀도가 떨어지지 않고 약 7.9g/cm³ 정도를 유지하며 다소 올라가는 듯한 결과를 보여주고 있다. 반면 2차 하소온도가 900°C로 높아지게 되면 1차 하소온도가 750°C로 낮아도 소결체의 밀도가 7.85g/cm³으로 작아진다. 1차 하소는 Zr^{4+} , Ti^{4+} 의 B site 성분만 먼저 반응시키는 것으로 1000°C 이상이 되면 ZrTiO_4 화합물로 전환되는 것을 XRD로 확인하였다. 그리고 이때에는 2차하소온도가 어떻든지 제 물성이 급격히 저하되는 것을 확인할 수 있었다. 즉 ZrTiO_4 화합물이

Table 4-2. 하소 및 소결온도 변화실험 결과



Process	조성	첨가제 (w/o) ¹⁾	하소 온도 (°C)	소결 조건 (°C,h)	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/v)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Qm
2	x=0.125 Zr/Ti= 0.44/0.435	MnO 0.3	850	1200	7.84	838	59	204	27.6	484
			900	"	7.68	832	64	260	35.3	482
			950	"	7.91	839	67	237	31.9	333
3	x=0.02 Zr/Ti =0.52/0.48	MnO 0.3	900-900	1200	7.75	377	65	136	40.6	786
			850-900	"	7.81	366	66	143	44.0	731
			800-900	"	7.84	369	67	142	43.6	717
			750-900	"	7.85	370	67	142	43.3	766
			900-850	"	7.96	418	65	142	38.3	448
			850-850	"	7.96	415	65	143	39.0	396
			800-850	"	7.95	404	65	140	39.2	301
			750-850	"	7.93	400	64	139	39.3	419
			900-800	"	7.94	407	64	140	38.9	450
			850-800	"	7.94	421	62	137	36.6	346
			800-800	"	7.93	417	60	131	35.5	566
			750-800	"	7.91	412	62	136	37.3	302
			MnO 0.2	850-850	"	7.91	398	69	155	44.1
		"	"	1250	7.89	396	66	149	42.4	650
"	"	1300	7.71	400	47	100	28.2	647		
4	x=0.02 Zr/Ti =0.52/0.48	MnO 0.2 ²⁾	800-750	1200	7.85	285	60	103	40.8	245
			800-800	"	7.88	293	60	104	40.1	418
			800-850	"	7.88	286	60	103	40.6	354
			800-900	"	7.90	287	61	104	40.8	113

* 1) 첨가제의 양은 PZT에 대한 중량 %임.

2) colloidal silica 0.2 wt% 첨가한 것임.

일단 형성되면 2차 하소시 PbO 와의 반응이 용이하지 못하게 되고, 1차 하소온도가 900°C 이하로 낮으면 TiO₂, ZrO₂ 의 단순 혼합물이 아닌 상태로 다른 형태의 화합물이 일부 생성되어 2차 하소시 PbO 와의 반응성에는 영향을 주지 않고 오히려 입자 특성을 향상시켜 2차 하소온도가 800°C 로 낮아도 소결체의 밀도가 약 7.9g/cm³ 이상을 유지할 수 있는 것으로 사료된다.

Double Calcining Process 에서 1차, 2차 하소온도를 각각 850°C로 하고 소결온도를 1200, 1250, 1300°C 로 변화 시킨 결과를 보면 소결온도가 높을수록 소결체의 밀도가 작아지며 전기기계 결합계수 k₃₃도 작아져서 1300°C 에서 소결한 것의 기계적 결합계수는 47%로 크게 떨어졌다. 소결온도가 높아지면 PbO 의 휘발로 인하여 밀도가 감소는 하는 것 같으며 이 현상은 이 system 에서 뿐만 아니라 다른 system 에서도 비슷하게 나타난다.

2. 조성 변화실험 결과

Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ 를 함유하는 삼성분계 PZT에서 Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃와 Pb(ZrTi)O₃와의 몰% 를 변화시키는 동시에 Zr/Ti 도 변화시켜서 MPB에 가까운 조성을 XRD에 의하여 찾고 선정된 조성을 중심으로 하여 MnO, Al₂O₃, Sb₂O₃ 등의 첨가제를 조합, 첨가하여 전기적 특성을 조사하였다.

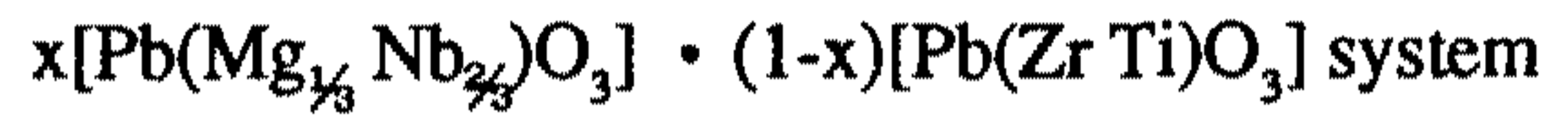
그 결과는 Table 4-3 과 같다.

Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ 를 포함하는 삼성분계 PZT 소결체의 k₃₃ 는 Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ 가 전혀 함유되지 않은 PZT 에 비하여 다소 높아지고 있다. Table 4-3 에 기술한 data 에서 Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ 의 첨가량에 따라 MPB가 변하여 Zr/Ti의 매우 작은 값의 변화에서도 물성치가 크게 변하고 있다. 즉 Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O₃ 를 0.125mole 첨가하였을 때 Zr/Ti = 49.7/50.3 의 경우 유전율이 661, k₃₃ 값이 64%나, Zr/Ti = 48.6/

51.4 의 경우에는 유전율이 1256으로 크게 높아지며 k_{33} 값은 49%로 낮아지고 있다. 따라서 높은 기계결합계수를 얻으려면 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 가 12.5몰% 에서 $\text{Zr}/\text{Ti} = 49.7/50.3$ 의 조성을 선택하는 것이 바람직하다고 본다.

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 가 물 %로 12.5% 함유하는 경우 첨가제의 영향을 보면, MnO 를 0.3 wt% 첨가하면 전혀 들어있지 않을 때에 비하여 소결체의 밀도는 큰 변화는 없지만 유전율이 크게 저하되었으며, Q_m 값도 348로 비교적 컸다. Mn 은 hard 재료로서 Q_m 값을 증가시키나 유전율은 감소시키는데, MnO 의 첨가로 유전율이 감소된 것으로 보아 Mn 이 B site 에 들어가서 산소 vacancy를 유발시킨 것으로 생각된다.

Table 4-3. 조성의 변화실험 결과



Process	조성		첨가제 (w/o)	하소 온도 (°C)	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33}	g_{33}	Qm
	x	Zr/Ti								
2	0	52/48	Mn ₃ O ₄ 0.2 w/o	850	7.88	628	62	193	34.7	137
	0.02	52/48			7.88	396	65	154	43.8	369
	0.05	51.5/48.5			7.87	445	66	164	41.6	334
	0.125	50/50			7.85	661	64	207	35.3	280
	0.125	48.5/51.5			7.90	1256	49	208	18.7	184
2	0.125	50/50	0	900	7.89	1417	69	357	28.5	-
			MnO 0.3		7.92	802	70	236	33.3	348
			MnO 0.3 Al ₂ O ₃ 0.3		7.87	1238	66	279	25.5	198
			MnO 0.3 Al ₂ O ₃ 0.3 Sb ₂ O ₃ 1.0		7.90	686	65	196	32.3	396

* 첨가제의 양은 PZT에 대한 중량 %임.

Al_2O_3 는 Qm 값을 상승시키는 hard 재료로 알려져 있는데, MnO 를 0.3w/o 첨가하면서 동시에 Al_2O_3 를 0.3 w/o 첨가하면 오히려 Qm 값이 저하되는 결과를 가져왔다. 이는 B site에 첨가될 수 있는 첨가제의 양이 너무 많아서 입계에 2차 상을 형성하여 입자성장을 저하하여 유전율이 증가하였으며 Mn^{3+} 의 이온 반경은 0.66Å 인데 비하여 Al^{3+} 이온의 반경은 0.51Å 으로 작아 Al^{3+} 이온이 B 위치에 들어가 acceptor로서의 작용은 할 수 없었던 것 같다.

이와같이 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT 에서도 MnO 및 Mn_3O_4 는 strontium 변성 PZT 에서와 같이 압전 소결체의 유전율, 전기기계 결합계수, Qm 값에 큰 영향을 미치지만 Al_2O_3 는 Mn 과 같이 acceptor로서의 역할은 크게 기대할 수 없었으며, 물성변화로 미루어 보아서 MnO 로 첨가하여도 MnO_2 또는 Mn_3O_4 와 마찬가지로 다 B 위치에 들어갈 수 있는 것 같다.

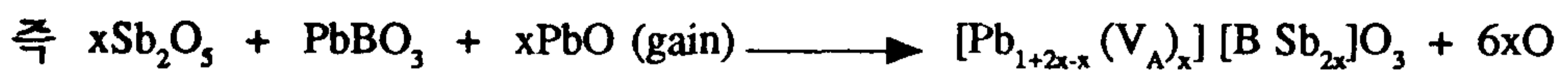
제3절 $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics 의 경우

$\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 몰 % 로 10% 첨가하고, Zr/Ti=50/50 로 하여 Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 등을 조합하여 첨가하여 이들 첨가제가 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

Table 4-4. $0.1\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - 0.9\text{Pb}(\text{Zr TiO}_3)\text{O}_3$ 에 미치는 첨가제의 영향

Process	첨가제		밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Qm
	Sb ₂ O ₃ (w/o)	기타(w/o)						
2	0		7.98	612	61	168	30.0	552
	0.125		7.85	752	66	225	33.7	195
	0.25		7.91	731	68	219	33.8	256
	0.5		7.98	775	70	226	33.0	165
	1.0		7.92	839	71	250	33.6	111
	0	Nb ₂ O ₅ 0.8	7.79	881	68	254	32.6	79
	0.5	Al ₂ O ₃ 0.3	7.94	1301	72	322	27.9	184
4	0.5	Al ₂ O ₃ 0.3	7.78	391	62	133	38.3	282

Sb가 +5 가 이온으로 첨가될 경우 Sb가 B 위치에 형성되어 전기적 중성을 유지하기 위하여 Pb-vacancy를 유발시킨다고 본다.



V_A ; Pb-vacancy

본 실험에서는 Sb 를 +5가가 아닌 +3가의 산화물을 첨가하였는데 첨가량 변화실험 결과를 살펴보면 Sb_2O_3 도 +5가 상태로 B 위치에 형성되어 Pb-vacancy를 유발시킨 것으로 사료된다. 왜냐하면 Sb^{5+} 의 이온 반경은 0.62A 이고 Sb^{3+} 의 이온반경은 0.76A 으로 Sb^{5+} 또는 Sb^{3+} 가 이온크기로 보아 B 위치에 들어가기 쉽다. 만약에 Sb가 +3가 상태로 B 위치에 들어갔다고 하면 다음식과 같이 전기적 중성을 유지하기 위하여 산소 vacancy 가 생겨 유전율이 감소하고 Qm 값이 상승하여야 할 것으로 사료되나, 실험 결과는 정반대 현상으로 유전율이 상승하고 Qm 값이 감소하여 마치 Pb-vacancy 가 생겨 soft 재료가 된 물성의 특징이 나타났다.



V_o ; Oxygen-vacancy

따라서 Sb_2O_3 로 +3 가의 산화물을 첨가하였어도 PZT 를 형성하면서 +5 가 상태로 B 위치에 들어가는 것 같다.

Nb_2O_5 는 Sb_2O_5 와 같이 soft 재료로서 유전율을 높이고 Qm 값은 저하시키는 물질로 이미 알려져 있다. $Pb(Co_{\frac{1}{6}} Nb_{\frac{5}{6}})O_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT 에서도 Nb_2O_5 를 첨가하면 첨가제가 전혀 들어가지 않은 때에 비하여 유전율이 높아지고 Qm 값은 떨어졌으며, k_{33} 값도 올라갔다. 그러나 k_{33} 값을 향상시키는 때에는 Sb_2O_3 만큼 효과적이지 못하다.

Al_2O_3 는 전술한 바와 같이 hard 재료이다. 따라서 Al_2O_3 를 첨가하여 유전율이 감소되고 Qm 값이 커질 것으로 기대되었으나, 실험결과는 다른 현상이 나타났다. Qm 값은 다소 커졌지만 유전율도 매우 커져 기대했던 바와는 다른 결과를 얻었다.

앞에서도 Al_2O_3 를 첨가하였을 때 예상했던 것과는 다른 결과를 얻었음을 기술한 바 있는데, 마찬가지로 Al^{3+} 의 이온반경이 너무 작아 B 위치에 제대로 들어가지가 어렵고, 오히려 입자성장이 일어나지 못하게 하여 유전율이 커진 것 같다.

$Pb(Co_{\frac{1}{6}}Nb_{\frac{2}{6}})O_3$ 를 함유하는 삼성분계 PZT는 첨가제의 영향으로 물성 조절이 매우 용이한 것 같다. 특히 첨가제가 전혀 들어있지 않을 때의 전기기계결합계수인 k_{33} 값이 61%에 불과하던 것이 첨가제들의 양을 변화하고 조합하여 첨가함으로써 70% 이상의 높은 값을 얻을 수 있었다.

또한 동일한 조성이라 하여도 process가 달라지면 물성이 크게 변하는 것을 상기 결과에서 알 수 있다. Zirconium 원을 $ZrOCl_2$ 로 사용한 Process4에 의하면 k_{33} 가 62%로 작을 뿐만 아니라 Process 2에 의한 소결체의 유전율이 1300 정도로 매우 큰데 비하여 Wet-Dry Process에 의하면 391로 매우 작아졌다. 유전율은 소결체의 입자 크기와 관계가 있는 것으로 Process 4에 의하면 소결체의 입자가 커졌기 때문인 것으로 사료된다.

제4절 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3}) - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ceramics 의 경우

1. 조성변화 실험 결과

Zr/Ti 는 51/49 로 고정시키고 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})$ 의 양을 변화시키거나 기타 첨가제로서 CaO 를 첨가하여 전기적 특성을 조사하였다. 그 결과는 Table 4-5와 같다.

Table 4-5 조성변화에 따른 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ 의 물성

Process	조 성		밀 도 (g/cm^3)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} ($10^{-12}\text{m}/\text{V}$)	g_{33} ($10^{-3}\text{Vm}/\text{N}$)	Qm
	x	첨 가 제						
3	0.02		7.63	473	66	171	40.9	162
	0.045		7.85	592	71	207	39.5	176
	0.09		7.94	472	63	152	36.4	566
	0.053	CaO 0.04	7.72	565	66	181	36.3	293
	0.045 ¹⁾	CaO 0.04	7.82	574	54	149	29.4	170
	0.045 ²⁾	CaO 0.09	7.85	1314	66	299	25.7	324

* 1) $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 0.75 몰 % 첨가된 사성분계임.

2) $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Sb}_{2/3})\text{O}_3$ 1.5 몰 % 첨가된 사성분계임.

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 몰 %로 2~9 % 첨가될 때 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 의 첨가량 변화에 따라 밀도 및 전기적 특성이 변함을 알 수 있다.

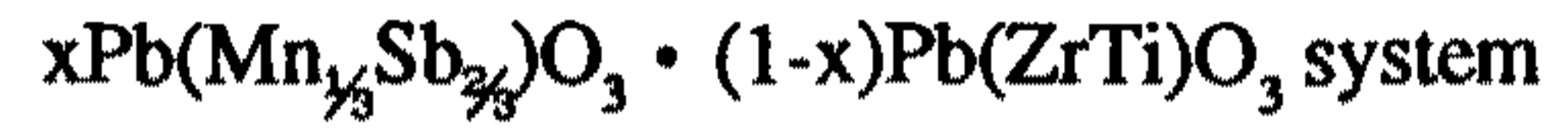
$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 가 2 몰 % 첨가되면 밀도가 7.36 g/cm^3 , Q_m 값이 162 이나, 9몰 %가 첨가되면 밀도는 7.94 g/cm^3 , Q_m 값은 566으로 밀도와 Q_m 값이 상승한다. 그러나 유전율의 변화는 크지 않지만 k_{33} 값이 크게 변하고 있음을 보여주고 있다. $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 가 0.09 몰 % 첨가될 때 밀도가 가장 커서 전기적 특성도 제일 좋은 것으로 예측 되었으나, k_{33} 값이 제일 낮은 결과를 나타냈다. 따라서 전기기계결합계수가 큰 소결체를 얻기 위해서는 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 를 0.045몰%로 하는 것이 적당하다고 사료된다.

이 system에서 CaO를 첨가하여 변성 삼성분계 PZT를 제조하고 또한 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 를 고용하여 사성분계 PZT도 제조하였다. 그 결과로는 전기적 특성이 크게 향상되지는 않았으나 CaO를 첨가하고 $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 를 0.015 몰 % 첨가한 조성에서 유전율이 1314로 크게 올라간 것을 보여주고 있으며, 또한 d_{33} 값은 299, Q_m 값도 324로 높아졌다.

2. 소결온도 변화 실험 결과

$\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8}\text{Sb}_{2/8})\text{O}_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT에서 소결온도가 미치는 영향을 조사하였다. 소결온도를 1200, 1250, 1300°C로 변화시켜 소결한 소결체의 물성은 다음과 같다. 단 $\text{Zr/Ti} = 51/49$ 로 하였으며 소결시간은 1시간으로 동일하게 하였다.

Table 4-6 소결온도 변화에 따른 소결체의 물성



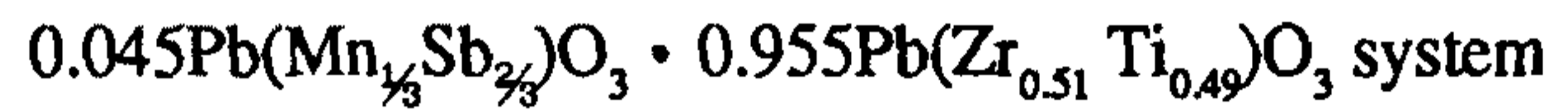
Process	조 성	소결온도 (°C)	밀 도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	k_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Qm
	x							
3	0.02	1200	7.63	473	66	171	40.9	162
		1250	7.60	450	58	143	36.0	293
		1300	7.41	547	58	163	33.5	421
3	0.045	1200	7.85	592	71	207	39.5	176
		1250	7.92	635	59	167	29.8	420
		1300	7.76	562	61	163	32.8	387

상기 Table 4-6 을 보면 소결 온도가 높아짐에 따라 밀도가 감소하고 k_{33} 및 g_{33} 도 감소하는 경향을 나타내고 있으며 Qm 값은 커지고 있다. 소결온도가 높아짐에 따라 PbO 의 휘발량이 증가하여 밀도가 감소하는 것으로 생각되며 따라서 전기적 특성이 저하되는 것 같다.

3. 제조방법의 영향

$\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Sb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ system 서 제조방법을 종래의 Process 1, 2 그리고 이를 변형시킨 Double calcining process와 비교하였다. 즉 Dry Process 에서도 혼합 분쇄하는 공정인 ball milling 하는 공정에서 powder만 혼합하는 방법과 ball milling시 물을 넣는 방법을 각각 사용하여 소결체를 얻어 물성을 조사하였다. 그 결과는 Table 4-7 과 같다.

Table 4-7 제조방법에 따른 PZT 소결체의 물성



Process	하소온도 (°C)	소결온도 (°C)	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	K_{33} (%)	d_{33} (10 ⁻¹² m/V)	g_{33} (10 ⁻³ Vm/N)	Qm
1	900	1200	7.07	421	53	136	36.5	77
	900	1200	7.79	550	61	175	36.0	269
3	850-850	1200	7.85	592	71	207	39.5	176

Table 4-7 의 실험결과를 보면 Double Calcining Dry Process에 의한 소결체는 밀도가 7.85g/cm³, 전기기계결합계수가 71%, g₃₃ 값이 39.5 로 물성이 매우 좋은 것으로 나타났으나, 종래의 Dry Process 에 의하면 밀도 및 전기적 특성이 떨어지는 것으로 나타났다. 특히 Dry Process 에서 ball milling을 할 때 powder만 혼합하는 경우에는 밀도가 7.07g/cm³ 으로 매우 낮고 k₃₃ 값도 53% 에 불과하였다. 그러나 ball milling을 할 때 물을 첨가한 경우에는 밀도가 7.79 g/cm³ 으로 크게 올라갔고 k₃₃ 값도 61% 로 상승하였다. 이는 powder 특성이 소결체의 물성에 큰 영향을 주는 것을 시사하고 있다. Ball milling에 의한 분쇄, 혼합시 물과 같은 liquid media 를 넣지 않으면 powder가 균일하게 혼합되지 않을 뿐만 아니라, 분쇄도 용이하지 않게 되어 결국은 균일한 PZT 분말을 얻지 못하여 소결체의 물성도 나빠지는 것 같다.

특히 Double Calcining Dry Process 에 의하면 분말특성이 향상되어 제 물성이 좋은 소결체가 얻어지는 것 같다.

0.05 Pb(Mn_{1/3} Sb_{2/3}) · 0.95 Pb(Zr_{0.51} Ti_{0.49})O₃ system 에서 Dry Process 를 적용할 때 ball milling 하는 공정을 건식 또는 습식으로 하여 결과를 비교하였다. 단 하소온도는 850°C, 소결온도는 1250°C 로 동일하게 하였다.

Table 4-8 Ball milling 방법에 의한 소결체의 물성

Process	밀도 (g/cm ³)	$\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$	k ₃₃ (%)	d ₃₃	g ₃₃	Qm
1	7.26	410	58	141	38.9	608
2	7.98	550	66	183	37.6	98

* A : Dry ball milling

B : Wet ball milling

상기 Table 4-8 에서 보면 dry ball milling 시 분말이 균일하게 혼합되지 않고 분쇄가 잘 이루어지지 않아서 소결체의 밀도가 7.26g/cm^3 으로 매우 작고 k_{33} 값도 58% 로 낮았다.

그러나 물을 가하여 ball milling 을 행하면 분쇄가 잘 되면서 균일하게 혼합되어 밀도가 7.98g/cm^3 까지로 크게 향상되었으며, k_{33} 값도 66% 로 높아졌다.

따라서 ball milling 도 wet ball milling 하는 것이 바람직하다.

제5절 압축강도 시험 결과

1. $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$ ceramics 의 경우

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 를 포함하는 삼성분계 PZT system 에서 압전소결체의 압축강도를 측정하였다. 즉 소결체의 조성과 소결체를 제조하는 방법의 차이가 소결체의 압축강도에 미치는 영향을 조사하였다.

가. 소결온도의 영향

$0.02 \text{Pb}(\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 \cdot 0.98 \text{Pb}(\text{Zr}_{0.52} \text{Ti}_{0.48})$ 의 조성으로 하여 Process 3 에 의하여 소결체를 제조하였다. 단 소결온도를 변화시켜서 얻어진 소결체의 압축강도를 시험한 결과는 다음 Table 4-9 와 같다.

Table 4-9 소결온도 변화에 따른 압축강도 시험 결과

Process	첨가제 (w/o)	하소온도 (°C)	소결온도 (°C)	밀 도 (g/cm ³)	압축강도 (kg/cm ²)
3	MnO 0.3	850-900	1200	7.81	6.7
		850-850	1200	7.96	8.8
		850-850	1250	7.88	6.5
		850-850	1300	7.77	5.0
	MnO 0.2	850-850	1200	7.96	8.1
		850-850	1250	7.89	6.4

Table 4-9 를 보면 Process 3 에 비하여 소결체를 제조할 때 하소 및 소결온도가 소결체의 압축강도에 영향을 미침을 알 수 있다.

MnO 가 0.3 w/o 첨가될 때 1차 하소온도가 850°C 2차 하소온도가 900°C 로 한 후 1200°C 에서 소결한 소결체의 압축강도는 6.7kg/cm² 이었으나 1차 하소온도는 850°C 로 동일하고 2차 하소온도를 850°C 로 낮추면 압축강도가 8.8kg/cm² 으로 크게 향상되었다.

1차 및 2차 하소온도를 850°C 로 고정시키고 소결온도를 1200, 1250, 1300°C 로 변화시키면 압축강도가 8.8, 6.5, 5.0kg/cm² 로 소결온도가 높아짐에 따라 압축강도가 저하되는 것으로 나타나고 있다.

이는 전기적 특성을 조사하였을 때의 소결온도 변화에 따라 소결온도가 높을 수록 k_{33} 값이 저하되는 경향과도 일치하고 있다. 또한 하소 및 소결온도가 상승

하면 소결체의 밀도가 떨어져서 2차 하소온도가 900°C로 높을 때 소결체의 밀도가 7.81g/cm³으로 850°C의 7.96g/cm³에 비하여 떨어졌으며, 소결온도가 1300°C일 때에는 7.77g/cm³으로 더욱 떨어졌다.

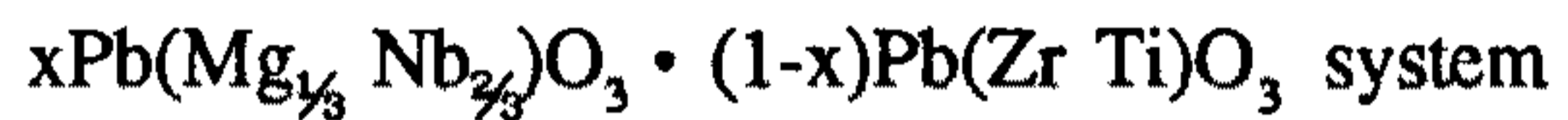
MnO가 0.2 w/o 첨가될 때에도 소결온도가 높아지면 역시 밀도 및 압축강도가 떨어지고 있다.

하소온도나 소결온도가 높아지면 PbO의 휘발로 인하여 소결체의 밀도가 떨어지게 되고 따라서 소결체 내부에 기공이 많아져서 압축강도가 저하되는 것 같다.

나. 제조방법의 영향

Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃를 함유하는 삼성분계 PZT를 Process 2 또는 Process 3에 의하여 제조하여 Process 차이에 따른 소결체의 압축강도를 조사하였다.

Table 4-10 Process 차이에 따른 압축강도 시험 결과



Process	조 성		첨가제 (w/o)	하소온도 (°C)	소결온도 (°C)	밀 도 (g/cm ³)	압축강도 (kg/cm ²)
	x	Zr/Ti					
2	0.05	52/48	MnO 0.3	850	1200	7.87	5.1
	0.125	50/50	"	900	1200	7.92	6.9
3	0.02	52/48	"	850-850	1200	7.96	8.8

상기 압축강도 시험 결과를 보면 $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3$ 의 몰 % 는 다르지만 Process 3 에 의한 소결체의 압축강도가 Process 2 에 의한 소결체에 비하여 크게 나타났다. 또한 소결체의 밀도도 Process 3 에 의한 것이 크게 나타났다.

즉 Process 3 에 의하여 PZT 압전 소결체를 제조하는 것이 보다 높은 밀도를 갖는 소결체를 얻는데 적합하며, 따라서 압축강도도 큰 것을 얻을 수 있었다.

2. $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 \cdot \text{Pb}(\text{Zr Ti})\text{O}_3$ ceramics 의 경우

0.1 $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 \cdot 0.9 \text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ 의 조성으로 하여 첨가제를 변화시키면서 Process 2 에 의하여 제조한 소결체의 압축강도를 조사하였다. 그 결과는 Table 4-11 과 같다.

Table 4-11 첨가제 변화에 따른 압축강도 시험 결과

Process	첨가제 (w/o)	하소온도 (°C)	소결온도 (°C)	밀 도 (g/cm ³)	압축강도 (kg/cm ²)
2	Sb ₂ O ₃ 0.5	900	1200	7.98	7.7
	Sb ₂ O ₃ 1.0	"	"	7.93	7.0
	Nb ₂ O ₅ 0.8	"	"	7.79	6.0
	Nb ₂ O ₅ 0.8	"	"		
	SrCO ₃ 2.3	"	"	7.79	8.0

Table 4-10 의 결과에서도 소결체의 밀도가 감소함에 따라 압축강도가 떨어지는 것으로 나타났다. 즉 Sb_2O_3 의 첨가량이 증가하거나, Nb_2O_5 를 첨가함으로 밀도가 감소하고 압축강도도 감소하여 Nb_2O_5 0.8 w/o 첨가시에 소결체의 밀도가 $7.79g/cm^3$, 압축강도가 $6.0kg/cm^2$ 로 나타났다.

그러나 $SrCO_3$ 를 2.3 w/o 첨가하면 Nb_2O_5 만 첨가하였을 때에 비하여 밀도는 변화하지 않지만 압축강도가 $8.0kg/cm^2$ 으로 크게 상승하였다.

제 5 장 결 론

본 연구는 Sr 로 변성시킨 변성 PZT 및 $x\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $x\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$, $x\text{Pb}(\text{Mn}_{\frac{1}{3}}\text{Sb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 등의 삼성분계 PZT system 을 선정하여, 이들 각각의 system 에 대하여 조성의 변화, 첨가제의 양 및 종류의 변화등이 압전소결체의 제 물성에 미치는 영향을 조사한 것이다. 또한 PZT 분말을 합성함에 있어서 분말의 합성방법을 달리하여 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

o 변성 PZT ceramics 의 경우

- (1) Pb 의 일부를 Sr 로 치환시킴으로서 고유전율, 고전기기계결합계수를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.
- (2) Zr/Ti 는 53/47 로 하는 것이 전기기계결합계수인 k_{33} 값을 70% 이상, 그리고 d_{33} 값이 400 이상의 압전특성이 높은 소결체를 얻는데 적당하였다.
- (3) MnO_2 , Sb_2O_3 , Al_2O_3 등 첨가제들을 조합, 첨가량을 변화시킴으로 압전특성을 변화시킬 수 있었다.

o $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ceramics 의 경우

(1) 분말의 합성방법에 무관하게 하소온도가 높을수록 소결체의 밀도 및 전기기계결합계수가 상승하였다.

(2) 소결온도가 높아질수록 밀도 및 전기기계결합계수가 떨어지는 경향을 나타냈으며, 1200°C 에서 1시간 소결할 때 밀도가 가장 큰 소결체를 얻을 수 있었다.

(3) $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{8}}\text{Nb}_{\frac{7}{8}})\text{O}_3$ 가 12.5 몰 % 일 때에는 $\text{Zr}/\text{Ti} = 49.7/50.3$ 의 조성으로 할 때 가장 높은 전기기계결합계수를 갖는 소결체가 얻어졌으며, 첨가제를 가함으로 전기기계결합계수를 갖는 소결체가 얻어졌으며, 첨가제를 가함으로 전기기계결합계수인 $k_{33} = 70\%$, 비유전율 $\epsilon_{33T}/\epsilon_0 = 802$, $Q_m = 348$, $d_{33} = 236$, $g_{33} = 33.3$ 의 물성을 나타내는 소결체를 얻을 수 있었다.

o $\text{Pb}(\text{Co}_{\frac{1}{3}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbZrO}_3$ ceramics 의 경우

(1) Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , Al_2O_3 , MnO 등의 첨가제들을 단독 혹은 조합하여 그 첨가량을 변화시킨 결과 전기기계결합계수인 k_{33} 를 70% 이상이 되는 조건을 찾을 수 있었다.

(2) Sb_2O_3 를 0.5 w/o ~ 1.0 w/o 첨가하면 밀도가 $7.9\text{g}/\text{cm}^3$ 이상의 소결체를 얻을 수 있었으며, 이때 k_{33} 값은 70% 이상, 비유전율 700 이상, g_{33} 값은 33 v.m/N 이상의 압전특성을 나타내었다.

(3) 특히 Nb_2O_5 와 SrCO_3 를 혼합 첨가하는 경우에는 k_{33} 값이 약 72%, 비유전율 1600 이상, d_{33} 값이 350 이상의 압전특성이 좋은 소결체가 얻어졌다.

o $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8} \text{Sb}_{7/8})\text{O}_3$ - PbTiO_3 - PbZrO_3 ceramics 의 경우

(1) 소결온도가 높을수록 소결체의 밀도 및 전기기계결합계수인 k_{33} 값이 크게 떨어졌으나, Q_m 값은 상승하였다.

(2) $\text{Pb}(\text{Mn}_{1/8} \text{Sb}_{7/8})\text{O}_3$ 4.5 몰 %, $\text{Zr/Ti} = 51/49$ 의 조성으로 할 때 Double Calcining Process 에 의하여 분말합성을 수행하고 1200°C 에서 1시간 소결한 소결체가 71% 로 높은 전기기계결합계수를 가지면서 g_{33} 값도 39.5 로 높았다.

o 분말 합성 방법의 영향

(1) $0.045 \text{Pb}(\text{Mn}_{1/8} \text{Sb}_{7/8})\text{O}_3$ - $0.955 \text{Pb}(\text{Zr}_{0.51} \text{Ti}_{0.49})\text{O}_3$ 의 조성을 갖는 PZT 소결체를 제조할 때 PZT 분말의 합성방법으로 Double Calcining Process 에 의한 것이 여타의 process 에 의한 것보다 전기기계결합계수, d_{33} , g_{33} 등 압전특성이 제일 좋았다.

(2) Dry Process 에서 ball milling 을 할 때 powder 만 혼합분쇄하는 경우보다 물과 같은 liquid media 를 사용하여 혼합 분쇄하는 것이 소결체의 밀도 및 압전특성을 향상시키는데 효과적이었음을 확인하였다.

o 압축강도 시험 결과

(1) Double Calcining Dry Process 에 의한 소결체의 압축강도가 다른 process 에 의한 것보다 비교적 높은 값을 나타냈다.

(2) 특히, $\text{Pb}(\text{Mg}_{\frac{1}{6}}\text{Nb}_{\frac{2}{3}})_{0.02}\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ 의 조성을 가지면서 MnO 0.3% 첨가하여 Double Calcining Dry Process 에 의하여 얻은 소결체의 압축강도는 8.8 kg/cm^2 이었다.

이상의 실험결과들을 통하여 PZT 계 압전소결체의 밀도, 전기적 특성, 압축강도등의 제물성은 PZT 를 구성하고 있는 기본적 조성이나 첨가제등에 의하여 영향을 받고 있었다. 뿐만아니라 합성분말의 특성이 분말제조 방법과 밀접한 관련이 있어 소결체의 제물성에 크게 영향을 미치고 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. S.Roberts, J.Am. Ceram. Soc., 33, 63 (1950)
2. B.Jaffe, U.S.Pat. 2708244 (1955)
3. B.Jaffe et al., J.Appl. Phys., 24, 809 (1954)
4. G.A.Smolensky, Sovet Phys. Solid State, 1, 150 (1959)
5. 정형진(KIST세라믹스 연구부), "신소재 심포지움" (1989.5)
6. Jaffe, H. and Berlincourt, D.A. Proc., IEEE 53, 1372-86 (1965)
7. B. Jaffe, R.S.Roth, and S. Marzullo, J. Appl. Phys., 25 809 (1954)
8. Roberts, S. Phys. Rev., 72, 981-2 (1947)
9. MATERIAL DATABASE 939-942 (1988)
10. Man.F.Yan, Mater. Sci & Eng., 48, 53 (1981)
11. H.Yamamura et al., (일본)요업학회지 94(5) 470 (1986)
12. H.Yamamura et al., (일본)요업학회지 94(6) 545 (1986)
13. 일본특허 소 61-53115
14. 일본특허 소 61-53115
15. 안영필 외, 요업학회지 25(1) 54(1988)
16. K.Kakekawa et al., J.Am. Ceram. Soc., 71(1) 49 (1988)
17. K.H.Lee et al., J.Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., 95, 694 (1987)
18. 안영필, 박정상, 요업학회지 19(4), 293 (1982)
19. W.R.Buessem, L.E.Cross, and A.K.Goswami, J.Am. Ceram. Soc., 49(1), 33 (1966)
20. 강원호, 박원규, 김호기, 요업학회지 24(6) 537 (1987)