$Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 세라믹의 PbO 과잉첨가 효과

길 영배, 정 인재, 오 명환 한국과학기술원 계측소자연구실

Effect of excess PbO on Properties of $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramic

Young-Bae Kil, In-Jae Chung, Myung-Hwan Oh KAIST

1. 서 론

PZT 계 압전세라믹은 $BaTiO_3$ 계보다 압전특성이 우수하고, 큐리온도가 높아서 압전특성의 온도변화가 적다. 또한, 미량의 첨가제를 첨가함으로서 각종 요구조건에 적합한 특성의 개발이 용이한 것으로 알려져 있다.[1] 그러나 실용화에 있어서 가장 큰 난관은 PbO 의 융점이 880°C 정도로 낮기 때문에 소결시 PbO 휘발에 의한 손실이 많다는 것이다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 HIP (hot isostatic press) 법, 진공소결법,[2] 저온액상소결법[3] 및 PbO 과잉첨가에 의한 손실보상법[4]등이 제안되어져 있다. 이들 중 실용화에 유리한 저온액상소결법과 PbO 과잉첨가법은 각 연구자에 따라서 조성, 실험조건, 원료분말의 상태 등이 각기 다르기 때문에 그때마다 적절한 조건을 찾지 않으면 안된다.

본 연구에서는 Mn 이 첨가된 $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ 조성에 PbO 를 0,1,3,5 mol% 과잉첨가하여 과잉첨가양에 따른 미세구조, 유전특성 및 압전특성의 변화를 연구하였다.

2. 실 험

가) 시편제조

시편제조시 99% 이상의 시약을 사용하여 기본조성인 $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$+0.5mol% MnO_2 에 PbO 를 각각 0,1,3 및 5 mol% 과잉첨가하였다. 평량, 습식혼합, 건조의 순으로 처리가 된 혼합원료를 850°C에서 2시간 정도 하소하였으며 이를 재분쇄하여 조립한 후 1ton/cm^2 의 압력으로 성형하였다. 소결은 200°C/hr 의 승온속도로 1250 및 1300°C 에서 각각 1시간 행하였다. 전극처리가 된 시편은 30KV/cm 의 전계를 20분 정도 가하여 분극을 행하였다.

나) 측 정

밀도는 Archimedes 법에 따라 측정하여 평균값을 구하였다. 미세구조는 광학현미경(union versamet-2) 을 사용하여 기공,입경 및 소결상태 등을 관찰하였다. 또한 압전 및 유전특성은 LF Impedence Analyzer(HF.No.-4192A)를 사용하여 IRE standard 에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가) 밀도 및 미세구조 변화

그림 1 은 PbO 과잉첨가량에 따른 밀도와 입경의 변화양상을 나타낸 것이다. 입경은 PbO 과잉첨가량에 따라서 증가하는 경향을 나타낸다. 한편, 밀도변화는 3 mol% PbO 과잉첨가시 최대를 나타내고 있으며, PbO 를 과잉첨가하지 않은 경우와 첨가한 경우의 밀도변화의 차이가 큰것은 과잉첨가된 PbO 가 액상을 형성해서 소결을 촉진한 것으로 판단된다.

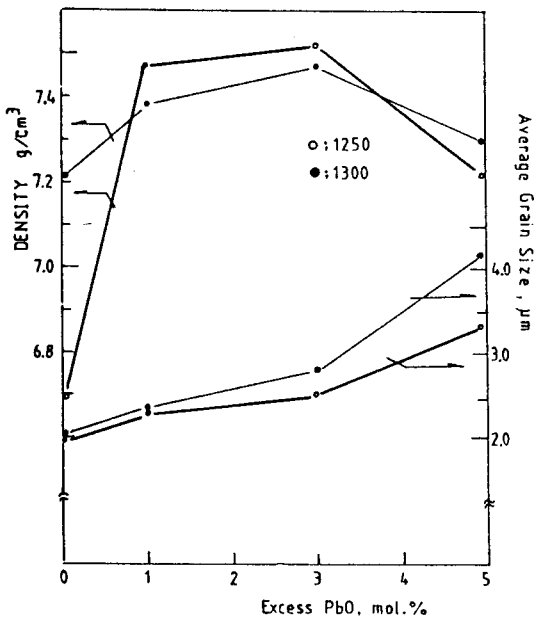

그림1. Density and Average Grain Size

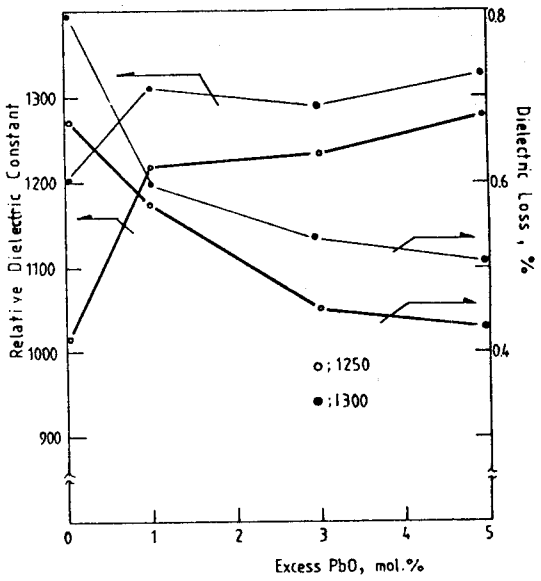

그림 2. Relative Dielectric Constant and Dielectric loss Before poling

나) 유전 및 압전특성

그림 2 는 분극전 PbO 과잉첨가에 따른 ε_r 및 tanδ 의 변화양상을 나타내었다. PbO과잉첨가량에 따라서 tanδ 은 점차로 감소하는 경향을 나타내며 유전율은 급격히 증가하다가 3 mol% 부터는 거의 일정해지는 양상을 보이고 있다. 또한 1250°C 보다 1300°C 에서 소결한 시편이 tanδ 이 작고 유전율은 더 크게 나타났다. 표 1 은 PbO 1,3mol% 과잉첨가한 시편의 압전특성을 나타낸것이다. 분극전 보다 분극후의 유전율이 약간 더 크게 나타나며, frequency constant(N) 은 PbO 과잉첨가량이나 소결온도에 거의 무관하게 일정한것을 알 수 있다. 또한, PbO 를 1 mol% 과잉첨가한 경우가 3 mol% 때 보다 K_p 값이 높으며, Qm 은 K_p 와는 반대양상을 보이고 있다. Qm 이 PbO 과잉첨가와 소결온도에 따라서 변화하는 것은 grain size 의 변화에 기인한다고 판단된다.

표 1. 압 전 특 성

Sint'g temp(°C) \ Properties / excess PbO mol.%		ε^T_{33}	tanδ (%)	Kp (%)	Qm	N (KH_z·mm)
1250	1	1409	0.77	0.47	252	2350
	3	1281	0.44	0.42	287	2353
1300	1	1446	0.57	0.49	310	2349
	3	1433	0.6	0.48	338	2353

4. 결 론

가) PbO 의 과잉첨가는 소결을 촉진시키고 시편의 소결온도를 낮추어 주는 효과를 나타낸다.

나) PbO 과잉첨가의 적정수준은 1-3mol% 정도가 적당하다.

다) PbO 과잉첨가량이 0,1,3 mol% 로 갈수록 tanδ 이 감소하는데 이것은 압경크기의 증가에 기인한다.

라) PbO 1,3 mol% 과잉첨가에서 Frequency constant(N) 는 소결온도나 PbO 과잉

첨가량에 거의 무관하게 일정하다. 이 사실은 N 이 제조공정보다는 첨가제등의 다른 외적요소에 더 큰 영향을 받는 것으로 볼 수 있다.

5. 참고문헌

1) V.V. Klimov, et.al, "Some Physico-Chemical aspects in development and production of piezoceramic materials," Ferroelectric, Vol.41, pp.97-109 (1982)

2) K. Okazaki, "Developments in Fabrication of Piezoelectric Ceramics," Ferroelectrics Vol.41 pp.77-96 (1982)

3) Dale E. Wittmer, R.C. Buchanan, "Low-temperature Densification of Lead Zirconate-Titanate with Vanadium Pentoxide Additive," J. Amer. Cer. Soc., Vol.64, No.8, pp.485-490 (1981)

4) Angus I. Kingon, J.B. Clark," Sintering of PZT Ceramics : II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics" J. Amer. Cer. Soc., Vol.66, No.4, pp.256-260 (1983)