Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 25, No. 4, pp. 329 ~ 334, 1988.

PLZT 세라믹스에서의 입성장 분석

송병무* · 김도연
서울대학교 무기재료공학과
*이수 세라믹 주식회사

(1988년 2월 20일 접수)

Analysis on the Grain Growth of PLZT Ceramics

Byung-Moo Song* and Doh-Yeon Kim
Dept. of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University
*ISU Ceramics Co. Ltd.

(Received February 20, 1988)

요 약

등온열처리 및 가압소결 도중 PLZT 세라믹스의 입성장을 조사하였으며 또한 지금까지 보고된 PLZT 에서의 입성장 자료를 재분석하였다. 많은 보고들은 초기의 입자 크기를 무시함으로써 입성장 속도식의 산출에 오류를 범한 것으로 나타났으며, 이들의 재분석 및 본 실험으로 부터 PLZT 에서는 $D^2 - Do^2 = Kt$ 의 정상적인 입성장이 일어남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Kinetics of grain growth in PLZT ceramics during isothermal heat treatment and hot-pressing were investigated and the published data on grain growth were reanalyzed. It was found, in many cases, that the errors were introduced by ignoring the initial grain size. The grain growth of PLZT ceramics was confirmed to follow the parabolic normal growth : $D^2 - Do^2 = Kt$.

1. 서 론

다결정체 소결 세라믹스에 있어 그 입자 크기는 세라믹스의 여러 특성을 좌우하는 중요한 인자 중의 하나이다. 따라서 세라믹스에서 입성장을 조사하는 것은 커다란 의미를 가지며, 특히 잔류 기공이 전혀 없는 투명한 PLZT [(Pb, La)(Zr, Ti)O_3의 약칭] 세라믹스는 입자크기 3 μm를 경계로 그 이하의 것은 전기 광학 특성을, 그 이상의 것은 광 산란 효과를 이용하는 소자로 쓰이는 등 그 용도에 따라 각각 다른 입자 크기를 가진 것이 요구되기 때문에[1] 이의 입성장에 대해서는 많은 연구가 행해져 있다.[2~8] 더우기 이 때에는 입성장 현상이 기공에 의해 영향을 받지 않으므로 입성장 연구의 모델로서도 중요한 의미를 갖고 있는 재료이다.

그러나 PLZT 세라믹스에 대한 종래의 입성장 연구 결과들은 서로 일치하지 않고 많은 차이를 보이고 있다. 그

이유는 입성장 실험이 가압 소결 도중,[2,3,7,8] 등온 열처리 도중[6] 그리고 분위기 소성 중[4,5] 등 서로 다른 방법으로 행하여졌기 때문이기도 하지만 몇몇 경우에는 입성장 실험 자료의 분석에 있어 오류를 범했기 때문인 것으로 생각된다.

이에 따라 본 연구에서는 입성장 자료를 분석할 때 생길 수 있는 오류를 조사하였으며, 또한 등온 열처리 및 가압 소결 도중의 입성장을 직접 실험하여 PLZT 에서의 입성장 기구를 밝혀 보고자 하였다. 그 결과 PLZT 에서는 정상적인 입성장이 일어남을 알 수 있었으며, 이는 지금까지 보고된 PLZT 세라믹스의 입성장 자료의 재분석 결과와도 잘 일치하였다.

2. 입성장 분석

일반적으로 다결정체에서의 입성장 속도식은 다음과 같이 표시된다.

$$D^n - Do^n = Kt \quad \cdots\cdots(1)$$

여기서 D와 Do는 각각 t와 t=0에 있어서의 입자 크기이며 K는 온도에 관계된 속도 상수이다. 지수 n은 정상적인 입성장의 경우에는 2가 되며[9] pore drag[10] 이나 impurity drag[11] 등이 입성장에 영향을 줄 경우에는 3 또는 그 이상의 값을 갖게 된다. 그러므로 지수 n은 세라믹스의 입성장 기구를 나타내는 기준이 된다고 할 수 있다.

이러한 n값의 결정에는 많은 경우 log-log plot이 이용되고 있다. 즉 D≫Do인 경우 Do≒0으로 가정하면 위의 식은 $D^n = Kt$의 형태로 되므로 log D와 log t를 plot함으로써 이 때의 기울기로 부터 n값을 구할 수 있게 된다.

그러나 실제의 경우 초기 입자 크기가 크거나 또는 승온 도중 빠른 입성장이 일어나면 D≫Do의 가정이 맞지 않게 되므로 이때 log-log plot은 오류를 범하게 된다.[12,13]

Do≠0인 경우의 한 예로서 $D^2-4=t$의 조건을 만족시킬 때의 log D와 log t의 plot을 Fig. 1에 나타내었다. 여기에서 볼 수 있는 바와 같이 기울기는 t값에 따라 변화하며 t>36인 범위에서만 오차 10% 이내에서 기울기가 0.5, 즉 지수 n이 2가 된다. t값이 36 이하로 갈수록 기울기는 점점 작아지게 되어 t=1에서의 순간 기울기는 0.1로 됨을 알 수 있다.

따라서 log-log plot으로 부터 지수 n을 결정하는데 있어서는 어느 정도 장시간(위의 경우에는 t>36)이 지난 후에만 정확한 값을 얻을 수 있으며 그렇지 못한 경우에

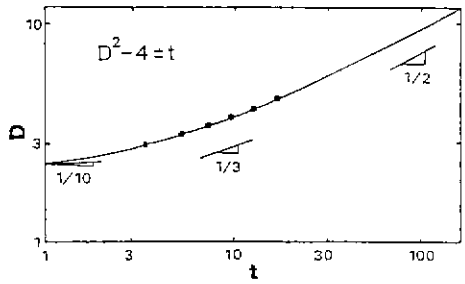

Fig. 1. Plot of log D vs. log t for the growth equation : $D^2-4=t$.

는 잘못된 값을 얻게 된다. 그 예로 Fig. 1에 나타낸 6개의 데이타를 실험을 통하여 얻는 경우를 생각해 보면 실제지수는 2가 되어야 함에도 불구하고 지수가 3이라는 잘못된 결론을 내리게 되는 것이다. 또한 기울기가 1/3인 영역과 1/2인 두 영역에서 실험을 행하는 경우에는 중간에서 기울기가 바뀌므로 결국 시간이 지남에 따라 서로 다른 mechanism으로 입성장이 일어난다는 결론에 도달하게 된다.

이와같이 log-log plot에서 잘못된 결론을 내릴 수 있게 되는 t의 범위는 Do 항의 크기에 달려있다. 예를 들어 $D^2=t$를 만족시키는 경우에는 모든 범위에서 지수가 2가 되지만 $D^2-4=t$인 경우에는 t>36 그리고 $D^2-10=t$를 만족시키는 경우에는 t>90일 때에만 오차 10% 이내로 n=2가 된다. 그런데 Do값은 각 system 및 승온 속도 등의 실험방법에 의해 변화될 수 있는 것이기 때문에 정확한 n값을 구하기 위해서는 Do=0이라고 가정하는 log-log plot 이외의 다른 방법으로 지수를 결정하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

Mistler & Coble[12]은 이러한 지수를 정확하게 결정하기 위해서는 log-log plot으로 부터 n값을 결정한 후 다시 D^n-t plot을 하여 직선성이 나타나는지를 조사해야 한다고 지적하였다. Kang & Yoon[13] 역시 여러가지 다른 n값에 대하여 D^n-t plot을 행하여 가장 직선성이 좋은 n값을 채택하는 방법을 제안하고 있다. 그러나 이 경우도 normalize된 plot에 의해 직선성이 가장 좋은 n값을 결정하는 것이 아니기 때문에 그 선택 과정에서 오류를 범할 수가 있다. 이와 같은 입성장 자료를 normalize하여 그 직선성을 비교하는 방법으로는 linear correlation coefficient (r)[14]를 이용하는 것을 고려할 수 있다. 따라서 이 때에는 D^n-t plot의 여러가지 n값에 대해서 Kang & Yoon[13]이 제안한 바와 같이 그래프를 그려서 비교해 봄과 동시에, 아래식으로 표시되는 r값을 계산하여 그 때

의 절대값이 1에 가장 가까운 n 값을 선택하는 것이 바람직하다고 할 수 있다.

$$r=\frac{\Sigma(Xi-<X>)(Yi-<Y>)}{[\Sigma(Xi-<X>)^2\Sigma(Yi-<Y>)^2]^{1/2}} \quad \cdots\cdots(2)$$

여기서 입성장 데이타, 즉 시간(t)와 입자크기(D)는 (Xi, Yi)의 쌍으로 주어지며, <X>, <Y>는 각각 Xi, Yi값들의 산술 평균이다.

이 때에는 서로 상관 관계가 없는 변수쌍들이 서로 직선적인 관계에 있는 것처럼 나타날 확률도 중요한 의미를 갖는다. 즉 N 개의 상관 관계가 없는 변수쌍들이 $|r| \geq |ro|$인 상관 관계를 보일 확률 $P_N(|r| \geq |ro|)$는 다음과 같이 표시된다.

$$P_N(|r| \geq |ro|)=\frac{2\tau[(N-1)/2]}{\sqrt{\pi}\tau[(N-2)/2]}\times \int_{|ro|}^{1}(1-r^2)^{(N-4)/4}dr \quad \cdots\cdots(3)$$

이 값은 자료의 갯수(population size) N 과 상관 계수 r에 의해 정해지므로, 실제 이 값을 논할 때는 r 값과 함께 N 값을 제시하여야 할 필요가 있다. 여기서 $P_N(|r| \geq |ro|)<5\%$이면 이 상관 관계는 의미를 가지며(significant), 1% 보다 작으면 아주 깊은 상관관계를 가진다고 말할 수 있다.

3. PLZT 에서의 입성장 실험

등온 열처리 도중 및 가압 소결 도중의 입성장을 조사하였다. 먼저 등온 열처리 도중의 입성장을 조사하기 위하여 원료 분말을 Yamamura 등[15]의 방법에 의해 제조하였는데 이 때 조성은 Zr/Ti의 비가 65/35 이고 Pb의 9%가 La로 치환된 것으로 즉, PLZT 9/65/35가 되게 하였다. 이렇게 제조한 분말은 먼저 19.6MPa의 압력으로 직경 1.2cm가 되게 1차 성형한 후 다시 138.8MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 이 성형체를 1150℃에서 4시간 동안 29.4MPa의 압력하에서 산소를 흘려주면서 가압소결하였다.

이렇게 하여 얻은 투명 PLZT 소결체를 여러 조각으로 자르고 연마한 후 1200℃에서 각각 1, 2, 4, 8, 12 그리고 16시간 동안 등온 열처리 하였다. 이 때에는 PbO의 분해 및 증발을 억제하기 위하여 같은 조성의 PLZT 분말을 시편과 함께 밀폐된 알루미나 도가니 속에 넣었다 열처리가 끝난 시편은 주사 전자현미경으로 사진을 찍어 단선 분석을 행하였으며 구해진 평균 단선 길이에 1.5 배를 하여 평균 입자 크기를 구하였다.[16]

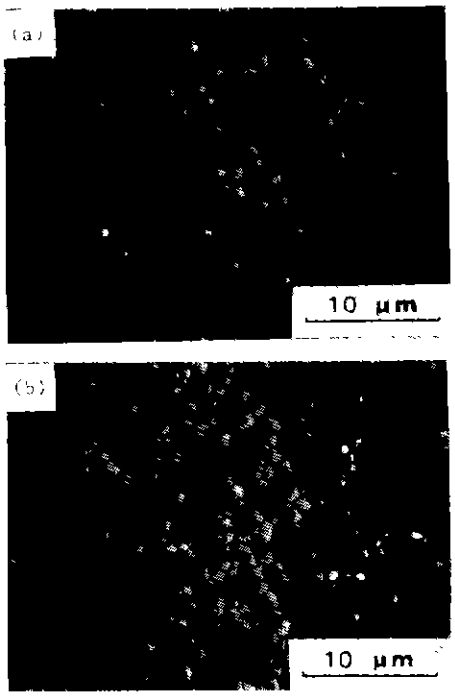

Fig.2. SEM of PLZT specimen heat treated at 1200℃ for (a) 1h and (b) 16h after hot pressing at 1150℃ for 4h.

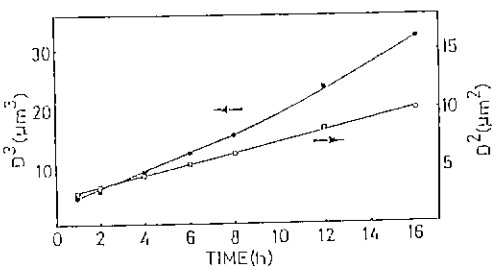

Fig.3. Increase of D^n with heat treatment time for n=2 and n=3.

Fig. 2는 1200℃에서 각각 1, 16시간 동안 열처리한 시편의 주사 전자 현미경 사진이다. 조직은 다른 제 2상이 전혀 없는 PLZT 단상을 보여주고 있으며 입자크기는 1시간 열처리 했을 때의 1.70 μm에서 16시간 열처리하면 3.18 μm로 증가하였다. 이와 같은 입성장 자료를 n=2와 n=3의 경우에 대해 D^n-t plot를 하여 Fig. 3에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이 n=2인 경우가 직선에 더욱 가까운 것을 알 수 있다. 두 경우에 대해 linear correlation coefficient를 구해보면 n=2와 n=3에서 각

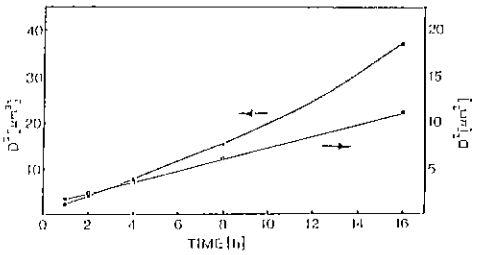

Fig. 4. Increase of D^n with hot pressing time for n=2 and n=3.

각 0.997과 0.9976으로 전자의 경우가 1에 더욱 가까운 값을 나타내었다.

따라서 본 등온 열처리 과정 중에도 Langman[6]의 결과와는 달리 정상적인 입자 성장이 일어나는 것을 알 수 있었으며, 이 때의 입성장 속도 상수 k는 1200℃에서 0.48 $\mu m^2/h$이었다. 참고로 n=2인 경우와 n=3인 경우에 값의 차이는 작게 나타나고 있으나 이 작은 차이도 그래프로 비교해보면 큰 차이를 보이므로 실제로 n값을 결정하는데는 r값의 작은 차이도 중요한 의미를 갖는다고 할 수 있다.

다음으로는 가압 소결 도중의 입성장을 조사하였다. 원료 분말은 Song등[17]의 방법으로 제조하였다. 이 원료 분말을 앞에서와 같은 방법으로 성형한 후, 1200℃에서 각각 1, 2, 4, 8 그리고 16시간 동안 가압 소결하였다. 소결이 끝난 시편은 얼마한 후 1200℃에서 1시간 동안 thermal etching하였다.

Fig. 4에는 이와같이 하여 얻은 시편의 입자크기를 n=2와 n=3에 대하여 D^n-t plot을 하여 나타내었다. 이 경우에도 역시 n=2인 경우가 더욱 직선에 가까운 것을 알 수 있으며 이 때의 linear correlation coefficient는 각각 0.9993과 0.9960이었다. 이 때의 입성장 속도 상수 k는 1200℃에서 0.62 $\mu m^2/h$이었다. 이처럼 입성장 속도 상수 k는 등온 열처리의 경우에 비해 가압 소결의 경우에서 더욱 큰 값을 나타냈는데 이에 대하여는 앞으로 검토가 있어야 할 것으로 생각된다.

4. PLZT에서의 입성장 자료 재분석

지금까지 보고된 PLZT에서의 입성장에 대한 연구 결과가 제대로 분석되었는지를 알기 위하여 그 결과들을 정리하여 Table 1에 나타내었다. 여기에서 보면 Matsuyama,[2] Nagata[3] 그리고 Jyomura[4]는 log-log plot을 사용했으며 Snow[5]는 log-log plot과 마찬가지로 Do항을 무시하는 잘못을 하고 있고 Langman[6]은 Do를 무시하지는 않았지만 Do를 입성장을 조사한 온도에 관계없이 무조건 1 μm로 하여 plot을 하였다.

이들 중 Jyomura[4]와 Langman[6]은 지수 n이 3 또는 그 이상이 된다는 것을 설명하기 위해 입계 근방에서의 La이온의 편석에 의한 impurity drag mechanism을 제시하고 있다 그러나 Matsuyama[2]는 비록 자신의 결과에서 지수가 3이 되었지만 이것은 impurity drag에 의한 것은 아닐 것으로 생각되며 이에 대하여는 더 연구해보아야 할 것이라고 지적하고 있다. 한편 Nagata[3]는 지수가 3에서 2로 바뀌는 두 직선으로 나타나는 것을 보여주었다. 그는 이 현상을 초기에는 입계에 PbO가 존재하고 있다가 이것이 전부 증발하게 되면서 지수가 2로 되는 것이라고 설명하고 있다.

그러나 이들의 결과는 앞절에서 인급한 바와 같이 오류를 범할 수 있는 plot방법을 사용하여 얻은 것이기 때문

Table 1. Published Data on the Grain Growth of PLZT Ceramics.

author	n	plot method	composition	experiment	ref.
Matsuyama	3	log D - log t	8/65/35	H. P.*	2
Nagata	3→2	log D - log t	8/55/45	atm**	3
Jyomura	3	log D - log t	0 - 10/65/35	H. P.	4
Snow	1/0.39	$D - t^{0.39}$	9/65/35	atm	5
Langman	3	$\log(D^3 - Do^3) - \log t$	7/65/35	atm	6
Wolfram	2	$D^2 - t$	9.1/65/35	H. P	7
Kim	2	$D^2 - t$	8/65/35	H. P	8

*H. P. = hot pressing
**atm = PbO-atmosphere sintering

Table 2. Linear Correlation Coefficient for n=2 and n=3 of D^n-t Plot in Grain Growth of PLZT Ceramics.

author	n = 2	n = 3	N*	remark	ref.
Matsuyama	0.9983	0.9978	4	1200℃	2
Nagata	0.9939	0.9860	7		3
Jyomura	0.9967	0.9996	4	10/65/35	4
Snow	0.9998	0.9928	6		5
Langman	0.9975	0.9995	4	1250℃	6
Wolfram	0.9997	0.9978	4	8.3 MPa	7
Kim	0.9997	0.9976	7	30 MPa	8

* population size

에 이들의 주장은 전혀 근거없는 것이 될 수도 있다. 실제로 Do를 영이라고 가정하지 않는 Wolfram[7] 과 Kim[8] 의 결과에서는 지수가 2로 나타나고 있다. 지수 n값이 제대로 결정되었는지를 알아보기 위하여 이들의 데이타를 D^n-t plot에서 n=2와 n=3에 대해 linear correlation coefficient(r)를 구하여 자료의 갯수 N과 함께 Table 2에 나타내었다. 모든 경우 r은 0.99이상의 값을 보여 입자크기와 시간은 좋은 상관 관계를 보이고 있다. r값은 Jyomura[4] 와 Langman[6] 의 결과를 제외하고는 모두 n=2의 경우가 n=3의 경우보다 1에 가까운 것으로 나타났다. Table 2에서 n=2인 경우와 n=3인 경우의 r값은 수치적으로는 큰 차이가 없으나 실제 그래프로 비교해 보면 많은 차이를 보여 n=2인 경우가 직선에 가까운 형태를 보이고 있다. 따라서 지금까지 보고된 PLZT에서의 입성장 결과는 plot의 잘못에 의해 틀린 결론을 내린 경우가 많음을 알 수 있다.

한편 Jyomura[4] 와 Langman[6] 의 실험 결과는 n=3인 것으로 나타났는데 이에 관해 저자들은 입계 근방에서의 La이온의 편석 때문이라고 하고 있으나 이를 뒷받침할 만한 실험결과를 전혀 제시하지 못하고 있다. 또한 Little & Yao[18] 는 분위기 소결을 행한 PLZT 시편을 투과 전자 현미경으로 조사한 결과 입계에는 이떠한 석출상도 없음을 보고한 바 있다. 그리므로 현재 이들의 결과가 왜 n=3으로 나왔는지는 알 수 없다.

다만 Jyomura[4] 의 경우와 같은 가압 소결 도중의 입성장에 대해서는 이미 Wolfram,[7] Kim[8] 의 결과 및 Matsuyama[2] 의 재분석 결과에서 모두 n=2로 나왔기 때문에 이것이 실험적인 잘못에 의해 발생한 것일 수 있는 가능성이 크다고 하겠다.

5. 결 론

*log-log plot*으로 부터 입성장 속도식의 지수를 구하는 경우에는 어느 정도시간이 지난 후에만 정확한 값을 얻을 수 있으며 그렇지 못한 경우에는 잘못된 값을 얻게 된다. 이와 같은 오류를 범하지 않기 위해서는 D^n-t plot을 이용해야 하며 여러 n에 대하여 각각 linear correlation coefficient를 구하여 그 중 이 값의 절대값이 1에 가장 가까운 것을 선택하는 것이 바람직하다.

이 방법을 이용하여 등온 열처리 및 가압 소결 도중의 입성장을 조사한 바 PLZT에서는 정상적인 입성장이 일어남을 확인하였다 또한 이 방법으로 지금까지 보고된 PLZT에서의 입성장 자료를 재분석한 결과 많은 경우에는 plot방법이 잘못되어 틀린 결론을 내린 것을 알 수 있었으며 본 실험에서의 입성장 결과와 잘 일치하였다.

후 기

본 연구는 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCES

1. C. E. Land, "Variable birefringence, light scattering, and surface-deformation effects in PLZT ceramics", Ferroelectrics, 7 45-51 (1974).
2. I. Matsuyama et al., "Hot-press PLZT의 결정립 성장", 분체 및 분말야금(일본), 22 198-201 (1975).
3. K. Nagata, "전기광학 ceramics의 제작과 그의 응용", pp. 217-66 in Electronics用 ceramics, CMD

Press, Tokyo, (1981).
4. S. Jyomura et al., "Anormalous grain growth in PLZT ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** C55-56 (1981).
5. G. S. Snow, "Fabrication of transparent electrooptic PLZT ceramics by atmosphere sintering", *ibid.*, **56** 91-96 (1973).
6. R. A. Langman et al., "Isothermal grain growth of pressure-sintered PLZT ceramics", *ibid.*, **56** 486-88 (1973).
7. G. Wolfram, "Grain growth in PLZT ceramics", *Ber. Dt. Keram. Ges.*, **77** 152-58 (1978).
8. D. Y. Kim and H. Yamamura, "Grain growth of PLZT ceramics during hot pressing", *Ceram. Int.*, **12** 81-84 (1986).
9. D. Turnbull, "Theory of grain boundary migration rates", Trans. AIME, **191** 661-65 (1951).
10. W. D. Kingery and B. Francois, "Grain growth in porous compact", *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** 546-47 (1965).
11. J. W. Cahn, "The impurity-drag effect in grain boundary motion", *Acta Met*, **10** 789-98 (1962).
12. R. E. Mistler and R. L. Coble, "Comments on the use of log-log plots in analyzing grain growth data", *J. Am. Ceram. Soc.*, **51** 472 (1968).
13. S. J. L. Kang and D. N. Yoon, "Method for analyzing the experimental data of Ostwald ripening", *J Mat. Sci. Letters*, **2** 291-94 (1983).
14. J. R. Taylor, An introduction to error analysis, pp. 173-87, 248-49, University Science Books (1982).
15. H. Yamamura et al., "Preparation of PLZT by oxalate method in ethanol solution", *Ceram. Int.*, **11** 23-26 (1985).
16. R. L Fullman, "Measurement of particle sizes in opaque bodies", Trans. AIME, **197** 447-52 (1963).
17. B. M. Song et al., "Complete precipitation of PLZT oxalate by ammonia addition", *Ceram. Int.*, **12** 179-80 (1986).
18. J. A. Little and P. C. Yao., "Microscopic characterization of $Pb_{0.91}La_{0.09}(Zr_{0.65}Ti_{0.35})_{0.98}O_3$", *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** C29-31 (1984).