

수열합성법에 의한 PZT 분말제조 : 출발물질과 기질의 교반이 분말특성에 미치는 영향

정 성 택 · 이 기 정 · 서 경 원

아주대학교 화학·생물공학부

(1996년 12월 18일 접수, 1997년 3월 14일 채택)

Preparation of PZT Powders by Hydrothermal Synthesis : Effects of Starting Materials and the Agitation of Substrate on Powder Characteristics.

S. T. Jung, K. J. Lee, and K. W. Seo

School of Chem. Eng. & Biotech. Ajou University, Suwon 441-749, Korea

(Received December 18, 1996, Accepted March 14, 1997)

요 약 : 본 연구에서는 출발물질을 변화시켜 입방체의 PZT(Lead Zirconate Titanate) 분말을 수열합성법으로 제조하였으며 합성된 분말을 이용하여 소결특성을 조사하였다. 출발물질에 관계없이 입방체 형태를 갖는 PZT 결정분말이 형성되었으나 $Pb(NO_3)_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$ 와 $Zr(OC_4H_9)_4$ 을 출발물질로 사용한 경우 다른 여러 출발물질을 사용한 경우보다 상대적으로 작은 입자가 생성되었다. 수열합성시 교반을 시키면서 합성한 경우 교반없이 반응시킨 경우에 비해 핵생성을 위한 수열 반응온도가 낮아졌으며 상대적으로 입경이 큰 입자들의 수가 늘어났다. Zr대Ti의 조성비를 변화시켜 수열합성한 반응물을 XRD 분석한 결과, 조성비가 40대60인 경우 정방정상이 주상(major phase)으로 형성되었으며 조성비가 60대40인 경우에는 주상의 결정형이 능면체정상으로 바뀌었다. 여러 조건에서 합성된 PZT 분말을 PbO 분위기에서 소결시키면서 소결온도 및 소결시간 변화에 따른 소결밀도의 변화를 분석하였으며, 1150°C에서 2시간 소결시켰을 때 최적의 소결밀도, 7.6g/cm³을 갖는 소결체가 제조되었다.

Abstract : In this study PZT powders were prepared with shapes of cubic by hydrothermal synthesis with various starting materials, and the sintering characteristics of the powders were investigated. The particle shapes were cubic regardless of starting materials, but the mean size of particles formed using $Pb(NO_3)_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$ and $Zr(OC_4H_9)_4$ was relatively smaller than that of particles prepared from other starting materials. Agitation of the feedstock during hydrothermal reaction results in decreasing the required reaction temperature for the formation of nuclei, and in increasing the size of product particles. XRD results showed that the major phase of PZT crystal powders was a tetragonal phase at the Zr to Ti ratio of 40 to 60, or a rhombohedral phase at its ratio of 60 to 40. The density of a sintered body made from the hydrothermal powders in PbO surrounding varied with sintering temperatures and with periods of sintering time. The experimental results also showed that the optimum sintering condition was at 1150°C for a 2hr sintering, and that the density of a sintered body was 7.6g/cm³.

1. 서 론

$Pb(Zr, Ti)O_3$ 는 $PbZrO_3$ 와 $PbTiO_3$ 의 완전 고용체(complete solid solution)이며, 상온에서는 조성(Zr/Ti)에

따라 결정구조가 반강유전상(antiferroelectric phases)인 사방정계(orthorhombic system), 강유전상(ferroelectric phase)인 능면체정계(rhombohedral system), 그리고 강유전상인 정방정계(tetragonal system)가 존재한다. 특히

Zr/Ti=50/50 부근의 PZT 결정은 정방정상과 능면체정상의 상경계(morphotropic phase boundary, MPB)가 존재한다. 이 상경계(MPB)는 특정 조성에 위치하지 않고 비교적 넓은 조성범위에 걸쳐있는 능면체정상과 정방정상이 공존하는 영역으로 되어 있다[1]. PZT계 세라믹스의 전기적 성질은 조성의 변화에 의하여 크게 변하며, 특히 상경계를 갖는 Zr/Ti=52/48인 $Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O_3$ 세라믹(PZT)은 최대의 유전 및 압전 특성을 가지고 있어 많은 연구자들의 관심이 되고 있다[1, 2].

세라믹스의 제조공정은 크게 원료분말 제조공정, 성형 공정 그리고 소성공정의 3단계로 나누어진다[3, 4]. PZT 세라믹스와 같이 첨단 분야에 사용되는 세라믹 소재의 기능은 원료분체를 사용하여 성형한 후 소결공정을 거쳐 최종목적의 물성을 얻기 때문에 소결온도, 소결분위기, 소결시간 등의 소성공정이 중요하다. 그러나 소결체 특성은 99.9% 이상의 순도, 화학적 균질성, 마이크론 이하의 입자크기, 또는 특정한 용도에 맞는 입자의 모양과 크기 등과 같은 원료분말의 물성에 크게 의존하므로 원하는 고품질의 특성을 얻기 위해서는 원료분말의 제조공정 개발이 필요하다[5]. 이러한 원료분말 제조를 위하여 일반적으로 알려진 고상법이나 하소법은 열처리 과정에서 입자의 크기가 증가하므로 분쇄를 통하여 입자의 크기를 줄여야 하는데 입자들이 강한 화학적 결합으로 인해 분쇄가 어려운 응집체를 형성하므로 장시간에 걸친 분쇄과정을 거쳐야 한다. 그러나 장시간 볼(ball)을 이용하여 분쇄하게 되면 소결시 균열의 원인이 되는 불순물의 혼입 가능성이 커지게 된다[6]. 반면에 액상법 중의 하나인 수열합성법을 이용하면 균일한 입자크기로 분산된 분말의 제조가 가능하며 비교적 낮은 온도에서 고순도의 분말을 얻을 수 있어 산화물 세라믹스 제조에 많이 응용되고 있다[7].

보통 요업제품들은 결정 및 비결정의 분말에서 시작하여 성형이 되고, 원하는 특성을 나타낼 수 있도록 충분히 높은 온도에서 소성공정을 거치게 된다[3, 8]. 소결이 진행되는 동안 미분말로 이루어진 다공질 요업 성형체에 크게 다음과 같은 세 가지 현상이 나타난다. 즉 결정입자는 커지고 기공(pore)의 모양이 변하며 기공의 크기와 수가 변하게 되며 소결의 진행과 더불어 기공율이 감소되는 것이 보통이다[4]. 또한 PZT계의 소결온도는 1200°C 이상으로 매우 높기 때문에 이때 성형체 안에서 PbO의 휘발이 일어난다. Webster 등은 이러한 휘발로 인한 PbO의 부족은 전기기계 결합계수 K_p 및 유전상수를 저하시킨다고 보고하였다[9]. PbO의 휘발에 대한 문제를 해결하기 위하여 과잉의 PbO를 분위기용으로 첨가하

나 소결을 향상시키는 $BiFeO_3$, Bi_2O_3 , Nb_2O_3 등과 같은 플리트(frit)를 소량 첨가하여 낮은 온도에서 소결시킨다[10-12].

본 연구에서는 $Pb(CH_3COO)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $ZrOCl_2$ 및 $Zr(OC_4H_9)_4$ 와 같은 5가지의 출발물질을 이용하여 PZT분말을 제조하는데 있어서 분말의 합성조건과 제조된 분말의 특성을 조사하였으며, 교반과 전처리 반응이 결정성과 입도분포에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 제조된 분말을 분위기 소결시켜 소결온도와 소결시간이 소결밀도에 미치는 영향을 조사하여 최적소결조건을 도출하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 반응기

수열반응을 위해 내부에 부식 방지용 테프론 라이너가 부착된 1ℓ 용량의 고압반응기(autoclave)가 사용되었으며, 반응시료로는 $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (Shinyo社), $Pb(NO_3)_2$ (Junsei社), $Ti(OC_4H_9)_4$ (Aldrich社), $Zr(OC_4H_9)_4$ (Aldrich社)와 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Junsei社)이 출발물질로, KOH (Shinyo社)가 광화제로 각각 사용되었다.

2.2. PZT 분말 제조실험

본 연구에서는 출발물질이 PZT 분말의 결정성 및 입도분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 1에 제시한 네 가지 유형(Type I, II, III, IV)의 조합으로 반응시켰다. A열은 납계의 시약이며 B열은 티타늄계 그리고 C열은 지르코늄계 시약으로 반응순서는 0.5M의 B열 수용액과 0.5M의 C열 수용액을 먼저 혼합시킨 후, 이 혼합용액에 0.5M의 A열 수용액을 넣어 반응현탁액을 만들어 고압반응기에 넣고 KOH를 첨가하여 수열반응시켰다. 이때 B열과 C열에서 알록사이드(alkoxide)계 시약의 용매로는 에탄올이 사용되었다.

위의 용액을 고압반응기에 장입한 후 150~180°C의 반응온도에서 10분~10시간 동안 반응시켰으며 KOH를 5~17wt%까지 각각 첨가하여 수열반응시켰다. 이때 광화제인 KOH의 첨가량은 선행연구[13-15]의 결과를 참조하였다.

수열반응시 교반효과가 PZT 분말합성과 입도분포에 미치는 영향을 조사하기 위하여 150rpm과 400rpm으로 교반을 시켰으며, 이때 수열용액의 유동과 혼합에 관여한 소산에너지(dissipation energy)는 단위 용량당 각각 $0.011m^2/s^3$ (150rpm일 경우)과 $0.25m^2/s^3$ (400rpm일 경우)였다[16].

Table 1. Combinations of Starting Materials for the Hydrothermal Reactions

Type	Starting Materials			Mineralizer
	A	B	C	
I	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	KOH
II	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	KOH
III	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	KOH
IV	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	$\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$	KOH

또한 전처리 반응효과가 PZT 분말합성에 미치는 영향을 조사하기 위해 반응현탁액을 실온에서 2일, 10일, 20일 그리고 30일 동안 격렬히 교반시킨 후 수열합성을 수행하였다.

수열반응을 통해 제조한 분말을 10% 아세트산 수용액과 에탄올을 이용하여 세척하고 증류수로 충분히 반복 세척한 후 동결건조기로 완전히 건조시켰으며, 합성된 PZT 분말의 결정상과 결정구조 및 입도분포를 조사하기 위해 XRD, SEM 및 PSA(Particle Size Analyzer)분석을 수행하였다.

2.3. 제조 분말의 특성분석

2.3.1. X선 회절분석

수열합성된 분말의 결정상태를 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer (XRD, Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며, 분석조건이 $\text{CuK}\alpha$ radiation, 40kV, 20mA, Scanning speed : 10 deg/min, X선 회절각 변화 2θ : $0 \sim 80^\circ$ 인 상태에서 합성물의 결정상을 확인하였다.

2.3.2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형과 입자크기를 Scanning Electron Microscope(SEM, Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 가속전압 $5 \sim 20\text{kV}$ 인 상태에서 3,000~8,000배의 배율로 관찰하였다.

2.3.3. 입도분석

수열합성물의 입도분포와 중량 평균입경을 조사하기 위해서 광산란(light scattering)원리에 기초하여 레이저 빔을 이용한 Particle Size Analyzer(PSA, Malvern, Master Sizer E)를 사용하였다.

2.3.4. 소결특성 조사

각각의 수열조건에서 제조된 분말을 직경이 12mm인 금형을 사용하여 1 ton/cm^2 의 압력을 가해 원판모양의 성형체로 제작한 후 이중 도가니 장치에 넣어 소량의 Pb_2O_5 를 성형체 주위에 깔고 분위기 소결시켰다.

최적 소결조건을 찾기 위해 소결온도를 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 로 소결시간은 30분~2시간으로 각각 변화시켜 소결실험을 수행하였으며, 이때 고온로의 승온속도는 200°C/h 로 하였다.

PZT 분말제조를 위한 수열조건 및 출발물질의 종류가 PZT 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 알키메테스법으로 각 소결조건에서 제조한 소결체의 소결 밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발시료의 변화에 따른 영향

Fig. 1은 네 가지 타입의 조합에 KOH를 광화제로 9wt% 첨가하여 180°C 에서 2시간 동안 교반없이 반응시켜 얻은 합성물들의 SEM 사진이다. 결과로부터 네 가지 조합으로 합성한 모든 경우에 있어서 합성물은 $1 \sim 4\mu\text{m}$ 크기를 갖는 입방체 모양의 결정으로 형성되었으나, 입자들의 입도분포나 입자크기는 서로간에 차이가 있음을 알 수 있다. Type III와 Type IV의 조합으로 합성하여 얻은 분말 (C)와 (D)는 Type I와 Type II 조합으로 합성하여 얻은 분말 (A)와 (B)에 비해 입자크기가 비교적 작게 형성되었음을 보이고 있다.

입도분포와 입자크기를 비교하기 위해 Fig. 1의 합성분말을 PSA(Particle Size Analyzer)로 분석하여 그 결과를 Fig. 2에 보였다. 모든 경우에 있어서 이중형(bimodal)의 입도분포를 보이고 있는데 Type I과 Type II의 조합으로 합성한 분말들은 서로 유사한 입도분포를 보이며 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 크기의 입자군이 크게 형성되어 있다. Type III와 Type IV의 조합으로 합성한 분말들 역시 서로 유사한 입도분포를 보이며 Type I과 Type II의 조합으로 합성한 분말에 비하여 입자크기가 작은 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 의 입자군과 $1 \sim 10\mu\text{m}$ 크기의 입자군이 비슷한 비율로 형성되어 있다. 이중형의 입도분포를 갖는 이유는 결정화 과정에서 반응시간이 경과할수록 핵생성보다 결정성장이 더 빠른 속도로 진행됨으로서 결정핵을 형성하면서 빠르게 성장한 입자군과 핵생성이 뒤늦게 일어남으로서 미처 크게 성장하지 못한 일부의 초미립군이 동시에 존재하기 때문으로 추정된다. 또한 Type I, II, III와 IV의 조합에 의해 제조된 분말들의 중량 평균입경은 각각 $3.6\mu\text{m}$, $3.8\mu\text{m}$, $2.2\mu\text{m}$ 그

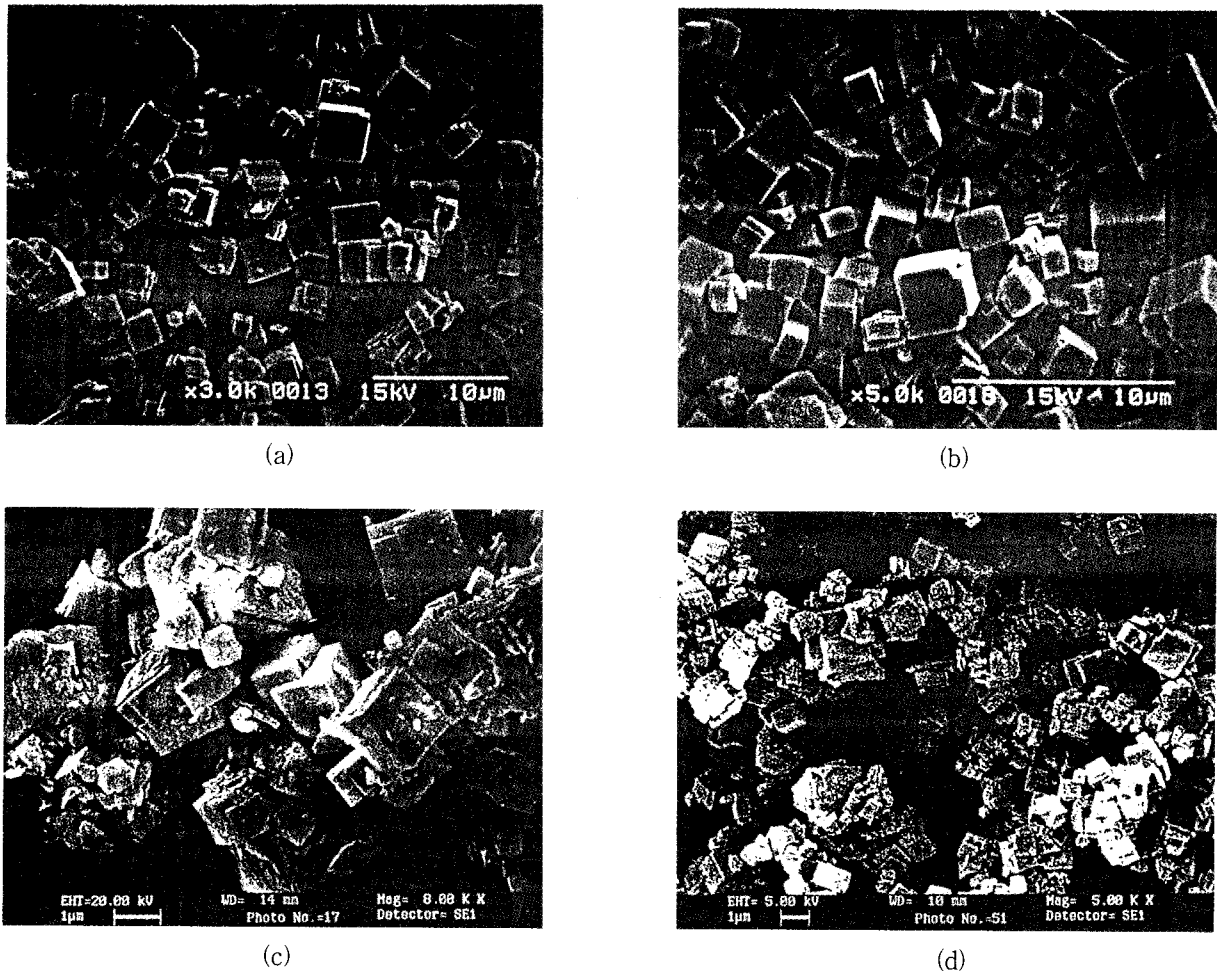


Fig. 1. SEM micrographs of products formed with various starting materials(A: Type I, B: Type II, C: Type III, D: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 180°C).

리고 2.0 μ m로서 지르코늄 부톡사이드를 출발물질로 사용한 Type III와 Type IV 조합의 경우 상대적으로 미세한 분말이 합성되었다. 이는 결정화 과정에서 Type III와 Type IV 조합의 경우 알콕사이드계 화합물로서 반응성이 매우 좋기 때문에 Type I과 Type II의 조합에 비해 핵생성 속도가 상대적으로 빠르게 진행되었기 때문으로 생각해 볼 수 있다. 즉 핵생성이 순간적으로 빨라지면 성장용액의 단위 부피당 생성된 핵의 갯수는 증가하는 반면에 생성된 핵의 크기가 작아지기 때문에 결정화 반응을 통해 입자의 크기가 더 작아진 미세한 결정분말이 생성된 것으로 보여진다.

3.2. 조성의 변화에 따른 영향

Fig. 3은 Zr/Ti의 조성비를 변화시켜 반응시킨 합성물의 XRD 분석결과로서, 합성물은 Type IV 조합의 출발 물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 160°C에서 2시간 동안

합성시켜 얻은 분말이다. 그림의 (A), (B)와 (C) 각각에 대하여 $2\theta=22^\circ$, $2\theta=44^\circ$, $2\theta=55^\circ$ 의 X선 회절상들을 살펴보면 정방정상과 능면체정상이 공존되어 있는 형태를 볼 수 있다. 그림에서 PZT(T)는 Ti를 많이 함유한 정방정상을 나타내며 PZT(R)은 Zr를 많이 함유하고 있는 능면체상을 나타낸 것이다. Zr대Ti의 조성비가 40대60인 경우 정방정상을 나타내는 위치의 회절강도가 능면체상을 나타내는 회절강도에 비해 상대적으로 큰 것으로 보아 정방정상이 주상(major phase)이 되나 Zr대Ti가 60대40인 경우에는 PbZrO₃의 결정형인 능면체상으로 주상이 바뀌고 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 결과로부터 Zr대Ti의 조성이 50대50 부근에서 상경계가 존재함을 확인할 수 있다.

3.3. 교반의 영향

Fig. 4는 수열합성법시 교반이 PZT 분말합성에 미치는

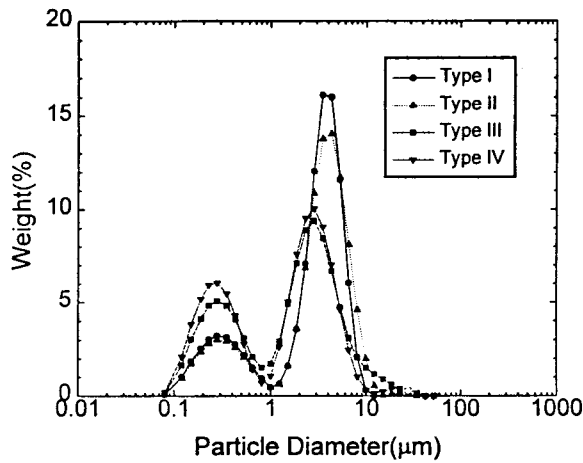


Fig. 2. Change of particle size distribution of PZT powders formed with various starting materials (reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 180°C).

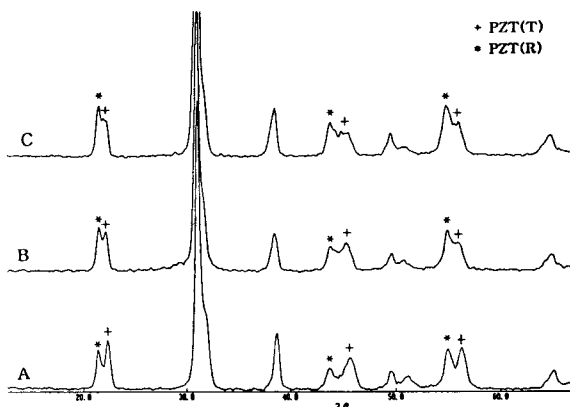


Fig. 3. XRD patterns of products formed with various Zr/Ti ratios (A: 40/60, B: 52/48, C: 60/40, starting material: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 160°C).

영향을 보여주는 XRD 분석결과로서, Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 150°C에서 2시간 동안 반응시킨 합성물의 결정성을 조사한 결과이다. Fig. 4(A)는 반응현탁액을 실온에서 반응시킨 후 얻은 침전물의 결과로서 미반응된 무정형의 형태를 보이고 있으며, Fig. 4(B)는 교반을 하지 않고 150°C에서 수열합성시켜 얻은 합성물의 결과로서 PZT 결정상이 매우 작게 형성된 무정형의 형태를 보이고 있다. Fig. 4(C)는 400rpm(단

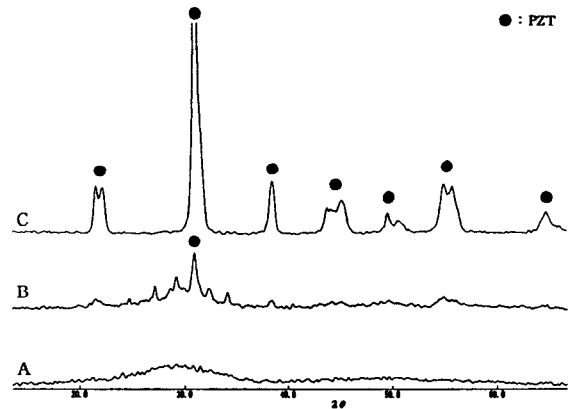


Fig. 4. XRD patterns of products formed with agitation (A: feedstock at room temperature, B: no agitation at 150°C, C: 400rpm at 150°C, starting material: 9wt% KOH).

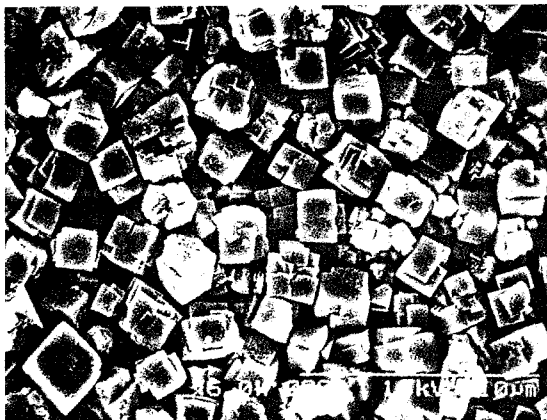
위 용량당 dissipation energy: $0.25m^2/s^3$)으로 교반시키면서 150°C에서 반응시켜 얻은 합성물의 결과로서 2θ의 변화에 따라 PZT 결정상의 고유 위치에 회절상들이 형성되었음을 보이고 있다.

Fig. 5는 교반이 합성된 결정분말의 상태에 미치는 영향을 관찰한 SEM 사진으로 Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 150°C에서 2시간 동안 합성하여 얻은 분말들의 사진이다. Fig. 5(A)는 교반을 시키지 않고 제조한 분말의 결과로 전반적으로 무정형의 입자들이 서로 응집되어 있는 형태를 보이고 있으나 Fig. 5(B)는 교반을 시켜 제조한 분말의 SEM 사진으로 1~3 μm의 크기를 갖는 분산된 입방체의 결정들을 보이고 있다. Fig. 4와 Fig. 5의 결과는 교반이 수열용액 내에 존재하는 성장기질의 확산속도를 증가시켜 핵생성을 보다 쉽게 유도하고 물질전달 속도를 증가시켜 결정성장을 촉진 시킴으로서 PZT의 수열합성에 크게 영향을 미치고 있다는 사실을 보여주고 있다.

교반이 입도분포에 미치는 영향을 알아보기 위하여 교반없이 제조한 분말과 150rpm으로 교반시켜 제조한 분말의 입도분포를 Fig. 6에 보였다. 그림은 Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 180°C에서 2시간 동안 반응시켜 얻은 안정된 PZT 결정분말들의 입도분포를 조사한 결과로서 교반을 시키지 않고 제조한 분말과 교반시켜 제조한 분말의 경우 모두 이중형의 입도분포를 보이고 있으나 교반시켜 제조했을 때 교반 없이 제조한 입자들과 비교하여 0.1~1μm의 입자군은 줄어들었으나 1~10μm의 입자군은 증가하였음을 보이고 있다. 이와 같은 결과는 교반에 의해 수열용액 내에 존재하는 성장기질의



(A)



(B)

Fig. 5. SEM micrographs of products formed with agitation(A: no agitation, B: 400rpm, starting material: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 150°C).

확산속도가 증가하고 충돌반응에 의한 핵생성이 빠른 속도로 이루어지면서 물질전달에 의한 결정성장 속도가 상대적으로 증가했기 때문에 결정화 반응을 통해 결정핵의 성장속도가 핵생성 속도보다 상대적으로 촉진되었기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

3.4. 전처리 반응에 대한 영향

수열합성이 가능한 반응온도를 낮추기 위한 방법으로 먼저 상온에서 일정 시간 동안 교반하여 예비반응을 시킨 다음 수열조건에서 반응시키는 일종의 전처리 반응 효과를 조사하였다.

Fig. 7은 Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 150°C에서 2시간 동안 수열합성시킨 생성물의

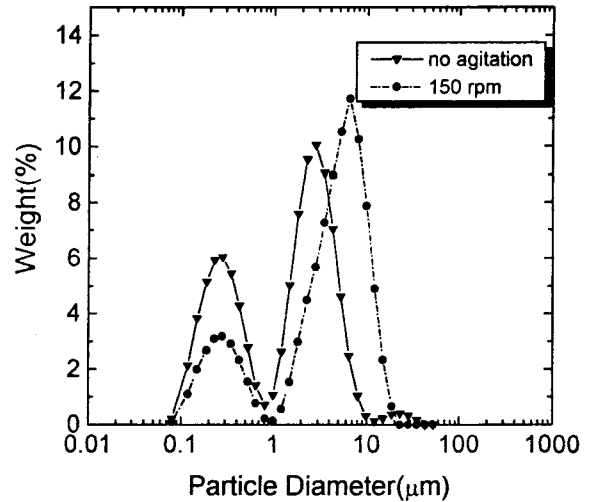
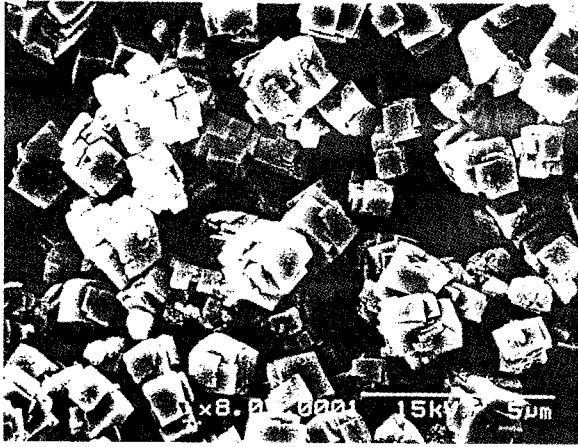


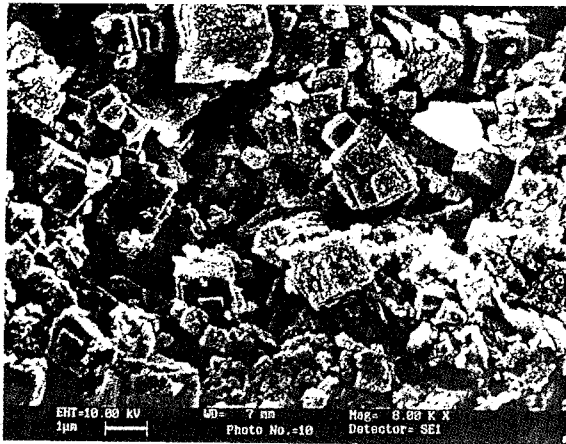
Fig. 6. Change of particle size distribution of PZT powders formed with agitation(starting material: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 180°C).

SEM 사진들이다. Fig. 7(A)는 전처리 반응을 하지 않은 수열합성물의 SEM 사진으로 합성분말을 XRD 분석한 결과 무정형의 X선 회절상이 혼합된 상태였으며 안정된 PZT의 결정상을 얻지 못한 경우로서 사진에서 볼 수 있는 바와 같이 결정면이 완전히 발달하지 못하여 결정표면에 무정형의 입자들이 달라붙어 있는 결정상태를 보이고 있다. Fig. 7(B)는 반응현탁액을 2일 동안 실온에서 교반시킨 후 수열반응시켜 제조한 PZT 분말의 SEM 사진으로서 안정된 결정면을 갖는 1~3 μ m 크기의 입방체 결정들을 보이고 있다.

전처리 반응의 효과를 확인하기 위하여 반응현탁액을 장시간 교반시킨 후 침전물을 건조시켜 XRD로 분석한 결과를 Fig. 8에 보였다. Fig. 8(A)는 2일 동안 상온에서 교반시킨 후 건조한 분말의 XRD 결과로서 결정형이 전혀 생성되지 않은 무정형을 볼 수 있으며 (B)는 10일 동안 교반시켜 얻은 분말의 분석결과로서 PbO 결정상이 약하게 나타난 무정형을 볼 수 있다. Fig. 8(C)와 (D)는 각각 20일과 30일 동안 교반시켜 얻은 분말의 XRD 분석 결과로서 비교적 회절강도가 큰 PbO의 결정상을 찾아볼 수 있다. PbO의 결정상은 결정화 과정에서 PZT 분말이 수열합성되기 전에 형성되는 결정상으로 이를 통해 전처리 반응단계에서도 부분적으로 산화반응이 느리게 진행됨을 알 수 있다. 따라서 이와 같이 생성된 PbO가 핵생성을 위한 성장모체로서 수열반응 초기에 종자(seeds)의 역할을 하는 것으로 판단된다.



(A)



(B)

Fig. 7. SEM micrographs of products formed by the hydrothermal reaction(A: without pre-reaction, B: with pre-reaction, starting material: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 150°C).

3.5. PZT 분말의 소결 특성

Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 180°C에서 2시간 동안 수열반응시켜 제조한 분말의 소결 온도에 대한 밀도변화를 Fig. 9에 나타내었다. 그림으로부터 소결온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하여 1100~1200°C에서 가장 큰 소결밀도를 보인 후 다시 감소함을 알 수 있다. 이와 같이 고온에서 소결밀도가 감소하는 현상은 소결체 내에 결합되어 있는 PbO의 휘발이 매우 크게 일어나기 때문이다.

Type IV 조합의 출발물질에 KOH를 9wt% 첨가하여 170°C에서 2시간 동안 반응시켜 제조한 결정분말을 1150°C에서 PbO 분위기로 소결을 할 때에 소결시간에 대한

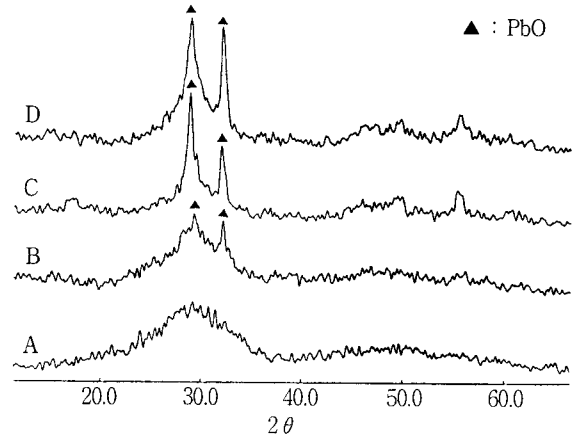


Fig. 8. XRD patterns of feedstock with various pre-reaction times at room temperature(A: 2days, B: 10days, C: 20days, D: 30days, starting material: Type IV, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH).

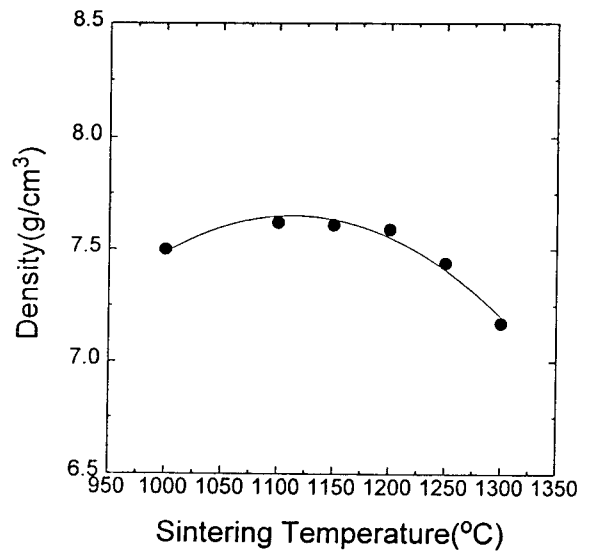


Fig. 9. Densification behavior of the PZT ceramics with sintering temperature for a 2h sintering (hydrothermal conditions - starting material: Type IV, reaction time: 2h, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 200°C).

밀도변화를 Fig. 10에 나타내었다. 소결시간은 입자들이 고온에서 입자들간의 고상반응으로 치밀화되는데 요구되는 시간으로서 결과로부터 소결시간이 증가함에 따라 밀도가 증가하여 소결시간이 2시간일 때 가장 큰 소결밀도를 보인 후 다시 감소함을 볼 수 있다.

이와 같은 결과로부터 소결밀도는 소결시간과 소결온도와 같은 소결조건에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수

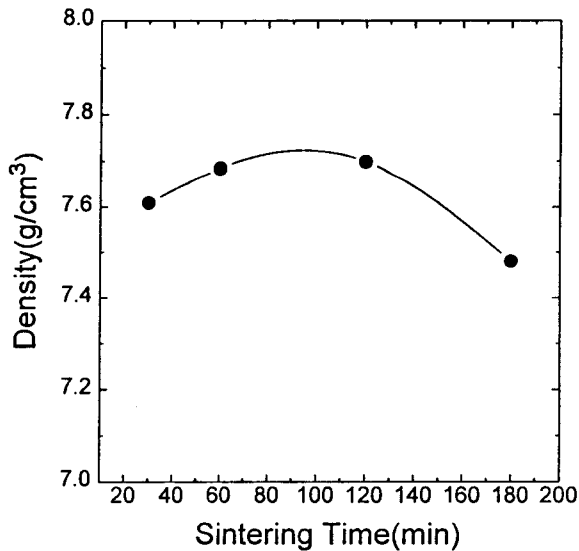


Fig. 10. Densification behavior of the PZT ceramics with sintering time at 1150°C (hydrothermal conditions-starting material: Type IV, concentration of a mineralizer: 9wt% KOH, at 170°C).

있다. 또한 Fig. 9와 Fig. 10의 결과로부터 수열합성법으로 제조한 분말의 경우 1100°C~1200°C의 소결온도에서 2시간 동안 소결시켰을 때 최적의 소결밀도, 7.6g/cm³을 갖는 소결체가 제조됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구의 결과 수열합성법을 이용하여 출발물질에 관계없이 1~5 μ m 크기의 입방체 모양의 PZT 결정분말을 합성할 수 있었으며 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 지르코늄 부톡사이드를 출발물질로 사용한 경우 알록사이드의 반응성이 커서 핵생성 속도가 물질전달 속도가 보다 상대적으로 빠르기 때문에 평균입경이 작은 분말이 합성되었다.

2) 동일한 수열조건에서 출발물질에 관계없이 이중형(bimodal)의 입도분포를 보였는데 이는 핵생성 이후 물질전달에 의한 결정성장이 핵생성 속도보다 빠르게 진행됨으로서 지속적으로 성장한 입자군과 핵생성이 뒤늦게 일어남으로서 미처 크게 성장하지 못한 일부의 초미립군이 동시에 존재하기 때문이다.

3) Zr대Ti의 조성비를 변화시켜 반응시킨 합성물의 XRD 분석결과 조성비가 40대60인 경우 정방정상이 주상(major phase)으로 형성되었으며 조성비가 60대40인 경우 결정형의 주상이 능면체상으로 바뀌었음을 알 수 있었다.

4) 교반이 수열용액 내에 존재하는 성장기질의 확산속도를 증가시켜 충돌반응에 의한 핵생성 및 물질전달에 의한 결정성장을 촉진시킴으로서 핵생성에 필요한 반응온도를 교반하지 않고 제조할 때보다 더 낮출 수 있었고, 교반하지 않고 제조한 입자들에 비하여 그 크기가 성장되었다.

5) 반응현탁액을 2일 동안 상온에서 전처리 교반시킨 후 수열반응시켰을 때 전처리 없이 제조한 분말보다 안정된 PZT 결정상을 얻을 수 있었다. 이는 전처리 반응단계에서 부분 산화반응이 일어나 PbO가 형성됨으로서 수열반응 초기에 생성되는 종자를 미리 제공하기 때문이다.

6) 여러 조건에서 합성된 PZT 분말을 PbO 분위기에서 소결시켰을 때 소결밀도는 소결온도와 소결시간의 변화에 대해 최적값을 보였으며, 1150°C에서 2시간동안 소결시켰을 때 최적의 소결밀도, 7.6g/cm³을 갖는 소결체가 제조되었다.

감 사

본 연구는 교육부의 학술연구조성비(신소재분야) 지원에 의하여 수행되고 있는 “최적 수열조건을 이용한 PSZT 분말 제조” 연구의 일부이며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics", Academic Press, New York(1917).
2. 천재일, 김호기, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30**, 869(1993).
3. 李鍾根, "無機材料原料工學", 半島出版社, 서울(1990).
4. W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York(1960).
5. J. G. P. Binner, "Advanced Ceramic Processing and Technology", Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey(1990).
6. W. J. Dawson, *Ceramic Bulletin*, **67**, 1673(1988).
7. 반종성, 이기정, 서경원, 목영일, 이철경, *한국결장성 광학회지*, **6**, 129(1996).
8. G. de With, "Process Control in the Manufacture of Ceramics : Materials Science and Technology - Vol. 17AB", ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, VCH, New York, 31(1996).
9. A. H. Webster, T. B. Westone and N. H. Bright, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 490(1967).

10. D. Bara., *J. Am. Soc.*, **68**, 533(1985).
11. D. Dong, K. Murakami, S. Kaneko and M. Xiong, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 1090(1993).
12. P. W. Lu and W. R. W. Hubner, "A study of the sintering mechanism of PZT-based piezoelectrics", in *IEEE*, 122(1955).
13. K. J. Lee, K. W. Seo, H. S. Yu and Y. I. Mok, *KJChE.*, **13**, 489(1996).
14. 서경원, 이기정, 반종성, 정성택, "수열합성법에 의한 단결정 산화물제조의 기초 연구", 한국자원연구소, 아주대학교 연구보고서(1996).
15. 정성택, 이기정, 서경원, *한국결장성장학회지*, **6**, 254 (1996).