

저온 소결용 PMN-PT-BT 세라믹스의 물성에 미치는 승온 속도의 영향

임경란[†] · 김창삼

한국과학기술연구원 재료연구부
(2004년 10월 19일 접수; 2004년 11월 12일 승인)

Influence of Heating Rate on the Properties of Low-Temperature-Sinterable PMN-PT-BT Ceramics

Kyoung Ran Han[†] and Chang-Sam Kim

Division of Materials Science and Technology, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea
(Received October 19, 2004; Accepted November 12, 2004)

초 록

저온 소결용 PMN-PT-BT 분말을 850°C/2h 소결할 때 승온 속도를 분당 5, 10, 20°C로 변화하며 물성에 미치는 영향을 조사하였다. PbO(융점 886°C)의 휘발이 미미한 소결온도에서는 분당 5°C로 승온하여 소결한 것이 승온 속도 10°C나 20°C의 경우에 비하여 보다 균일한 미세구조를 나타내며, 소결밀도 7.93 g/cm³, 실온 유전율 15300, 유전손실 0.92%의 우수한 유전 특성을 나타내었다.

ABSTRACT

Effect of heating rate was studied on consolidation of the low-temperature-sinterable PMN-PT-BT powder by varying the heating rate from 5, 10, to 20°C/min. Slow rate of 5°C/min showed more homogeneous microstructure than high rate of 10 or 20°C/min due to low PbO (m.p. 886°C) evaporation at 850°C. It showed sintered density of 7.93 g/cm³, room temperature dielectric constant of 15300, and dissipation factor of 0.92%.

Key words : PMN-PT-BT, Low-temperature sintering, Sintering rate, Microstructure, Dielectric constant

1. 서 론

강유전체 Pb계 페로브스카이트 PMN 복합화합물은 높은 유전율과 낮은 유전손실, 높은 기계상수 등의 우수한 전기적 특성을 갖기 때문에 많은 연구가 되어오고 있다.¹⁻⁵⁾ 이들의 소결은 일반적으로 정지된 공기 분위기에서 분당 5°C/min을 사용한다. 성형을 위하여 사용된 유기바인더를 완전히 제거하기 위하여 경우에 따라서는 500-600°C까지는 승온 속도를 느리게 하기도 하지만, 소결 조건에 관한 연구는 대부분 소결 온도와 유지 시간에 관한 것으로 승온 속도와 분위기에 관한 연구는 많지 않다.⁶⁻¹²⁾ Lejeune과 Boilet는 승온 속도가 분당 5°C에서 170°C로 증가함에 따라 850°C에서 페로브스카이트 상의 형성이 79%에서 49%로 감소한다고 보고하였으나,⁶⁾ Wu 등은 콜롬바이트 공정으로 1230°C에서 PMN을 제조할 때 승온 속도가 페로브스카이트 상 형성과 소결에 모두 영향을 미치며 승

온 속도가 분당 2°C에서 30°C로 증가함에 따라 소결 밀도와 유전율이 증가한다고 보고하였다.⁹⁾ 이는 승온 속도가 느린 경우 PbO의 휘발이 많아져 소결 밀도가 낮아지고 입의 크기도 작아지기 때문이라고 하였다.⁹⁾ 0.9PMN-0.1PT의 경우에는 분당 10°C의 소결 조건이 가장 적합하였으며,^{8,10)} 또한 Liou 등은 콜롬바이트 전구체 MgNb₂O₆와 PbO의 혼합분말의 성형체를 1250°C에서 소결할 때도 분당 10°C의 승온 속도에서 높은 소결밀도(7.62 g/cm³)와 최대 유전율 17000을 얻을 수 있었다고 보고하였다.¹¹⁾ 이 경우 분당 10°C보다 지나치게 빠른 승온 속도는 PbO의 휘발을 증가시켜 무게 감소와 낮은 소결 밀도를 나타낸다고 하였다. 또한 PbO, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, Nb₂O₅의 혼합물에 있어서도 1270°C에서 2시간 반응소결(reaction sintering)할 때, 승온 속도가 분당 10°C인 경우가 가장 높은 밀도 8.06 g/cm³와 실온 유전율 15300을 나타내며, 입의 평균 크기도 ~7.5 μm로 가장 컸다고 보고하였다.¹²⁾

상기한 보고에 따르면, 페로브스카이트 상이 완전히 발달한 분말을 소결할 때는 승온 속도가 빠른 것이 바람직하나, 페로브스카이트 상이 완전히 형성되지 않아 페로브스카이트 상 형성과 치밀화가 동시에 일어나야하는 소결

[†]Corresponding author : Kyoung Ran Han
E-mail : krlim@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5541 Fax : +82-2-958-5548

에서는 너무 느리거나 빠른 승온 속도보다는 분당 10°C 정도가 바람직한 것으로 나타났다. 그런데 이러한 연구들이 고려한 승온 속도는 소결 온도가 1200°C 이상으로 모두 PbO의 휘발이 급속하게 일어나는 경우에 국한된 것으로, PbO 휘발이 적은 저온에서 소결이 가능한 PMN 분말에 대해서도 같은 결과가 적용되는 지는 명확하지 않다.

그러므로 본 논문에서는 PbO의 휘발이 매우 적은 850°C에서 소결이 가능한 PMN계 분말에서 승온 속도가 소결체의 물리적, 전기적 물성 및 미세구조 변화에 미치는 영향을 조사하여, 저온 소결 분말의 열처리 조건을 최적화하는 데 기여하고자 한다.

2. 실험 방법

실험에서 사용한 조성은 0.96(0.91Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.09PbTiO₃)-0.04BaTiO₃으로 이후 PBT로 약칭한다. 출발물질로는 PbO(순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국), Nb₂O₅(순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국), BaCO₃(순도 99.86%, Sakai Chemical Co., 일본), TiO₂(순도 99.9%, Aldrich Chemical Co., 미국) 그리고 (MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O(순도 99%, Aldrich Chemical Co., 미국), Cu(NO₃)₂·4H₂O(순도 99%, Aldrich Chemical Co., 미국)와 이소프로판올을 사용하였다.

MgO는 5 몰% 과잉으로, 소결 조제로는 Cu(NO₃)₂·4H₂O를 CuO로 1.0 wt%가 되게, 나머지 성분들은 정량으로 칭량하여 polypropylene 통에 ZrO₂ Ball(직경 5 mm)과 같이 넣고, 이소프로판올을 용매로 사용하여 24시간 동안 불 밀링하였다. 이렇게 만들어진 슬러리는 회전증발기에서 건조하여 PBT/CuO 전구체 분말을 제조하였다. 약 20 mg의 PBT 전구체 분말을 Pt/Rh 도가니에 넣고 TG/DSC(Model 409STA, Netzsch Co., 독일)를 사용하여 분당 40 ml의 공기 흐름 속에서 분당 10°C로 승온하며 무게 변화를 측정하였다. 열처리에 따른 상 발달을 보기 위하여, 750, 800, 850°C에서 2시간씩 열처리한 분말의 XRD를 X-ray diffractometer(Model D/Max-3A, Rigaku Co., Japan)를 사용하여, 30 kV와 20 mA에서 스캔 스텝 0.03, 분당 2°의 스캔 속도로 2θ = 20 - 70°의 범위에서 측정하였으며, CuKα와 graphite monochromator filter를 사용하였다. 분말의 모양은 SEM(Model L-240, Hitachi Co, Japan)으로 관찰하였다.

750°C에서 2시간 하소한 분말을 100 메쉬 체로 가름한 다음 약 1500 kg으로 일축 가압하여 직경 ~10×3 mm의 펠렛으로 성형하였다. 이 성형체를 백금 foil로 싸 다음 quartz crucible에 소량의 PbZrO₃ 분말과 같이 넣고 quartz 튜브를 사용하여 산소를 분당 30 ml로 흘려주면서 850°C에서 2시간 소결하였다. 사용한 노는 IR lamp heater로 승온 속도를 분당 5, 15, 20°C로 변화하였다.

소결 후 시편의 소결밀도는 아르키메데스 방법으로 물

에서 측정하였다. 유전율과 유전손실은 시편을 평면으로 연마 후 은 페이스트를 스크린 프린터를 사용하여 도포한 다음 600°C에서 10분간 열처리하여 실온에서 측정하였다. 측정은 LF Impedance Analyzer(Model 4192A, Hewlett-Packard Inc., 미국)를 사용하여 1 kHz에서 행하였다. 전기저항은 25 V에서 picoammeter(Model 4339A, Hewlett-Packard Inc., U.S.A.)를 사용하여 실온에서 측정하였다. 소결체의 미세구조는 1 μm까지 연마한 표면을 열에칭한 다음 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

소결조제가 첨가되지 않은 PBT 분말은 1000°C에서 2시간 소결하여야 상대 소결 밀도 96%을 얻을 수 있으므로, 저온 소결용 분말의 승온 속도에 따른 변화를 보기에 적절치 않을 것으로 판단되어 소결 조제로 CuO을 1.0 wt% 첨가한 PBT/CuO 분말을 선택하였다. 이 분말의 열처리 온도에 따른 상변화를 나타낸 Fig. 1을 보면, 750°C 열처리에서도 페로브스카이트 단일상을 형성하였다. Fig. 2는 750과 800°C에서 열처리한 분말의 SEM 사진으로 800°C에서는 CuO가 나노 크기(~50 nm)로 ~1.5 μm의 PBT 입자표면에 분포되어 있었다. 750°C에서 열처리한 분말은 PBT 입자가 ~0.3 μm의 구형으로 작았으며 표면에 미세한 CuO 입자가 보이지 않았다. 750°C 하소한 분말을 사용하여 승온 속도에 따른 소결밀도의 변화를 조사한 것이 Fig. 3이다. 승온 속도를 분당 5, 10, 20°C로 하였을 때, 850°C에서 2시간 열처리로 얻어진 소결체의 소결 밀도는 각각 7.93, 7.86, 7.93 g/cm³로 모두 ~99%의 상대밀도를 보여주었으나, 중간에 위치한 10°C의 승온 속도 값이 약간 낮게 나타났다. 이들 소결체의 실온 유전율과 유전 손실을 나타낸 Fig. 4를 보면 이들 값도 각각 15300, 12600, 13700

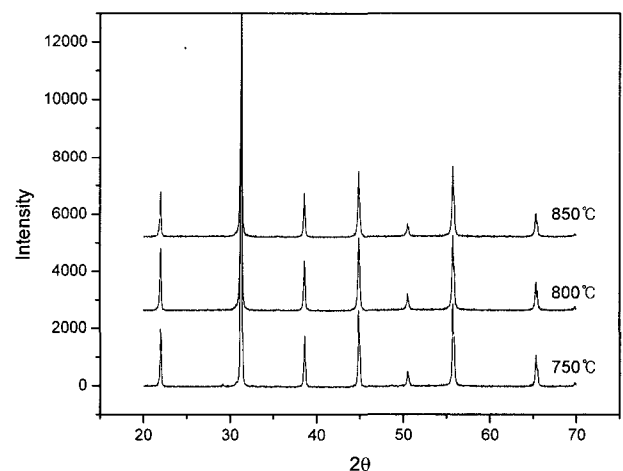


Fig. 1. XRD patterns of the PBT/CuO powders heat treated at various temperatures for 2 h.

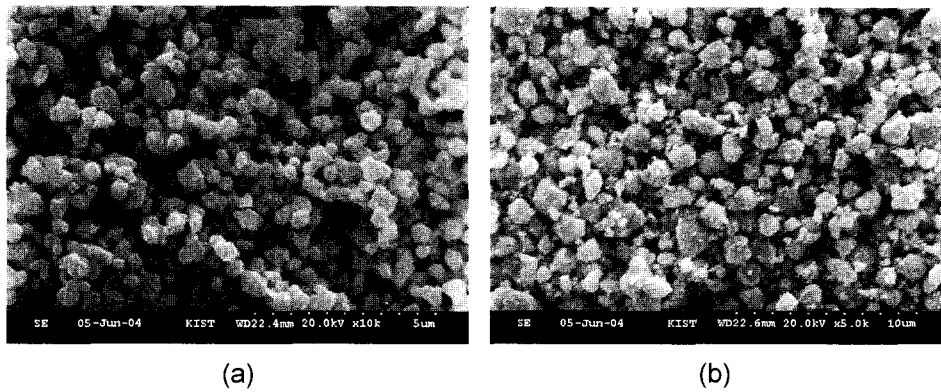


Fig. 2. SEM micrographs of the PBT/CuO powders heat treated at (a) 750°C and (b) 800°C.

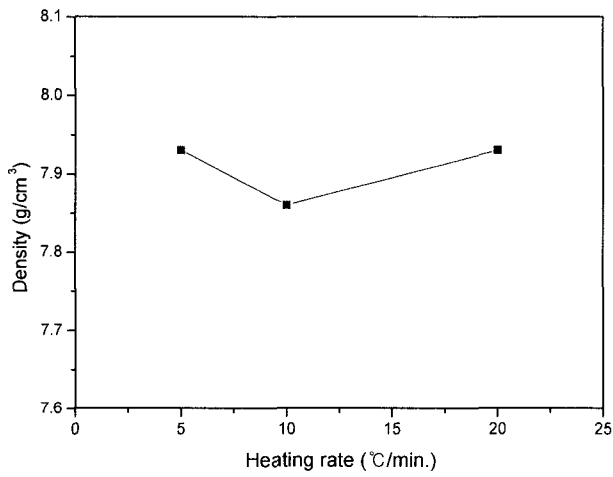


Fig. 3. Sintered density as a function of heating rate.

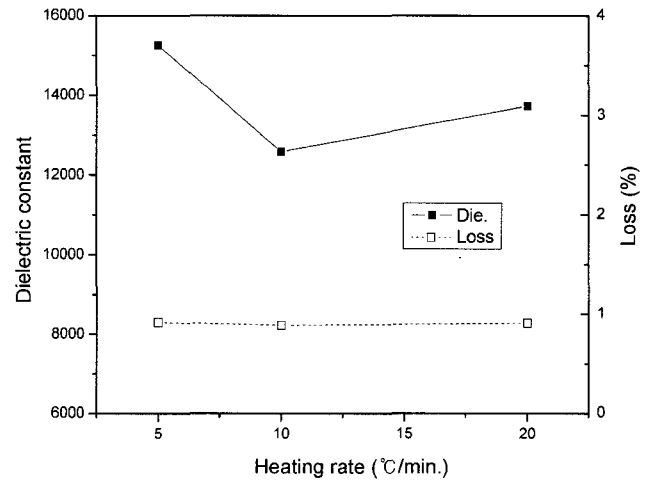


Fig. 4. Dielectric constant and loss as a function of heating rate.

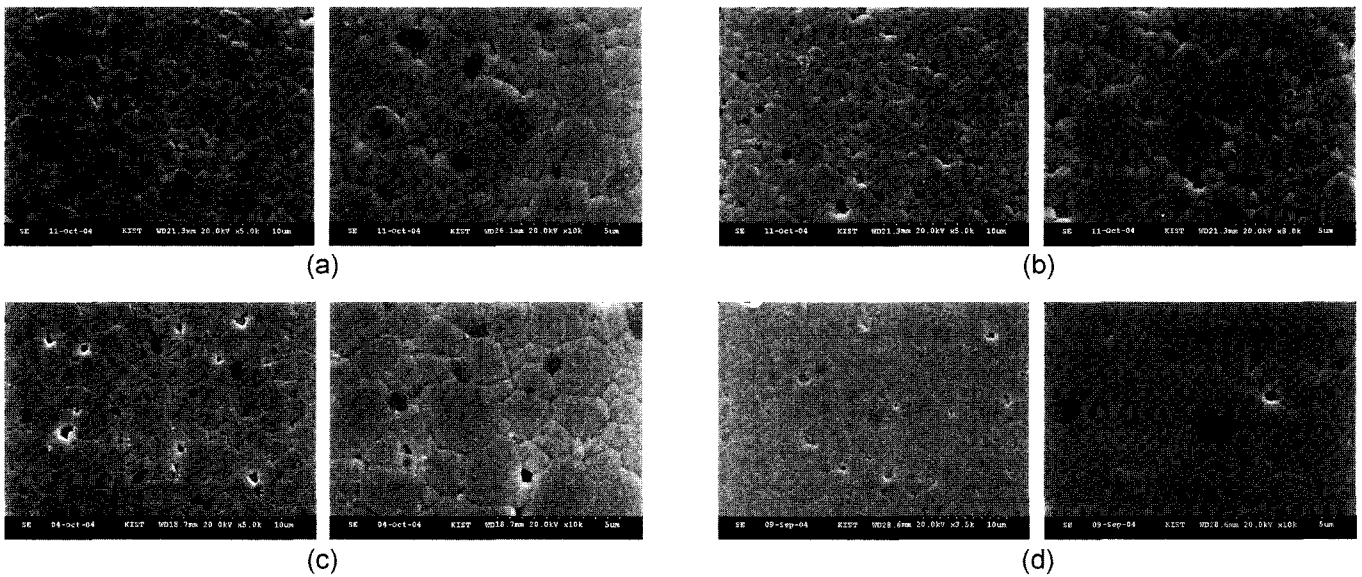


Fig. 5. SEM micrographs of thermally etched surfaces of PBT/CuO specimens sintered at 850°C for 2 h with a heating rate of : (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 20°C/min, and (d) 5°C/min up to 600°C then 20°C/min up to 850°C.

으로 밀도가 약간 낮았던 승온 속도 10°C의 것이 가장 낮았다. 그러나 유전 손실은 각각 0.92, 0.89, 0.91%로 거의 비슷하였으며, 비저항도 $\sim 2 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 비슷하였다. 그런데 이들 소결 밀도와 유전율의 경향은 지금까지 보고된 경향들과 달랐기 때문에⁹⁻¹²⁾ 이들의 미세구조를 조사하였다. 이들 소결체의 미세구조를 나타내는 Fig. 5를 보면, 분당 5°C로 승온한 것(a)의 미세구조가 가장 균일하게 나타났으며, 승온 속도 10°C의 것(b)은 입의 크기가 작은 것과 큰 것이 섞여 균일성이 떨어짐을 볼 수 있었다. 소결조제로 첨가된 CuO는 (a)에서는 $\sim 1 \mu\text{m}$ 크기로 드문 드문, (b)에서는 $\sim 0.5 \mu\text{m}$ 크기로 고르게 검은 점으로 분포되어 있음을 볼 수 있었다. 승온 속도가 20°C인 (c)는 (a)와 (b)의 중간 모양의 미세 구조를 보여 주고 있다. (d)는 600°C까지는 분당 5°C로 승온하다가 600°C부터 분당 20°C로 승온하여 850°C에서 소결한 것으로 미세구조는 (c)와 흡사함을 볼 수 있었다. (d)의 물성도 (c)와 비슷한 소결밀도 7.9 g/cm^3 , 실온 유전율 13400, 유전손실 1.0, 비저항 $1.9 \times 10^{-10} \Omega \cdot \text{cm}$ 을 보여 주었다.

위에 기술한 실험 결과로부터 균일한 미세구조는 높은 유전 특성을 나타내며, PbO(융점 886°C)의 휘발이 적은 850°C 소결에서는 낮은 승온 속도(분당 5°C)가 미세구조를 보다 균일하게 하여 좁으므로 우수한 유전 특성을 얻을 수 있는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

PMN-PT-BT 소결시 승온 속도가 유전특성과 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 소결 조제로 CuO를 1.0 wt% 첨가한 분말을 750°C/2 h 하소하여 얻어진 $\sim 0.3 \mu\text{m}$ 의 구형의 페로브스카이트 분말을 만들고, 이 분말을 펠렛 형태로 성형하여 승온 속도를 5, 10, 20°C로 다르게 하여 850°C에서 2시간 소결하였다. 승온 속도를 분당 5°C로 한 것이 10, 20°C로 빠르게 한 것 보다 균일한 미세구조를 보여주며, 소결 밀도 7.93 g/cm^3 와 15300의 실온 유전율을 보여주었다. 이는 PbO의 휘발이 미미한 온도인 850°C에

서 소결할 때는, PbO의 휘발이 심한 1200°C와 같은 온도에서 소결할 때와는 달리, 낮은 승온 속도가 미세구조를 균일하게 만들어 우수한 물성을 발현하게 하는 것으로 사료되었다.

REFERENCES

1. S. L. Swartz and T. R. Shrout, "Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate," *Mater. Res. Bull.*, **17** 1245-50 (1982).
2. S. Nomura and K. Uchino, "Recent Applications of PMN-Based Electrostrictors," *Ferroelectrics*, **50** 191-202 (1983).
3. T. R. Shrout and A. Halliyal, "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relaxors for Capacitors," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66** [4] 704-11 (1987).
4. C. E. Wheeler and B. G. Pazol, "Multilayer Electrodisplacive Actuators," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70** [1] 117-19 (1991).
5. S. L. Swartz, T. R. Shrout, W. A. Schulze, and L. E. Cross, "Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67** [5] 311-15 (1984).
6. M. Lejeune and J. P. Boilet, "Formation Mechanism and Ceramic Process of the Ferroelectric Perovskites: $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$," *Ceram. Int.*, **8** 99-103 (1982).
7. K. H. Yoon and D. H. Kang, "Influence of BaTiO_3 Content and Firing Temperature on the Dielectric Properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 249-57 (1989).
8. L. Wu and Y.-C. Lieu, "Effect of Heating Rate on the Dielectric Properties of the PMN-PT Relaxor Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** [12] 3255-58 (1994).
9. L. Wu and Y.-C. Lieu, "The Effect of Heating Rate on the Properties of PMN Relaxor Ceramics," *Ceram. Int.*, **21** [5] 335-38 (1995).
10. L. Wu and Y.-C. Lieu, "Properties of PMN and 0.9PMN-0.1PT Ceramics Sintered with various Heating Rates," *Ferroelectrics*, **168** [3-4] 251-59 (1995).
11. Y.-C. Liou, "Effect of Heating Rate on Properties of PMN Ceramics Produced by the Reaction-Sintering Process," *Mater. Lett.*, **58** 944-47 (2004).
12. Y.-C. Liou and J.-H. Chen, "PMN Ceramics Produced by a Simplified Columbite Route," *Ceram. Int.*, **30** 17-22 (2004).