한국동력기계공학회지 제23권 제2호 pp. 105-111 2019년 4월 ISSN 1226-7813(Print) ISSN 2384-1354(Online)
Journal of the Korean Society for Power System Engineering http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2019.23.2.105
Vol. 23, No. 2, pp. 105-111, April 2019

링 형 PZT 세라믹스의 기계적 물성에 대한 소결 조건의 영향
Effect of Sintering Condition on Mechanical Properties of Ring-type PZT Ceramics

김부안* · 문창권**† · 최영민*** · 김헌주****
Bu-An Kim*, Chang-Kwon Moon**† , Young-Min Choi*** and Heon-Joo Kim****

(Received 01 October 2018, Revision received 28 February 2019, Accepted 18 April 2019)

Abstract: Mechanical properties of ring-type lead zirconate titanate (PZT) ceramics were investigated on the effect of sintering condition in this study. The ring-shaped green body of PZT was formed by using HP equipment and then put in the covered crucible. The PZT ceramics was sintered in the pressureless sintering furnace respectively with different heating rate (3℃/min, 5℃/min and 10℃/min). In conclusion, the compressive strength of ring-type PZT ceramics increased with lower heating rate and higher forming pressure. In particular it was greatly influenced by the type of crucible. Vicker's hardness of PZT ceramics also improved with increasing forming pressure. From the fractography, the change of grain size according to the difference of heating rate and forming pressure has been shown relatively clearly.

Key Words : PZT Ceramics, Compressive Strength, Sintering, Heating Rate, Forming Pressure

1. 서 론

현대 사회는 더욱 편리하고 새로운 생활을 영위하기 위하여 첨단산업의 육성이 활발히 진행되고 있다. 또한 최근 산업계는 물론이거니와 학계와 연구계에서 정보통신산업, 생물 산업, 환경·에너지 산업, 부품소재산업 등 21세기 전략 육성산업에 대한 지원이 해마다 증가하고 있다. 그 중에, 압전 기술은 여러 산업의 근간이 되는 기술로서 그 활용은 통신기기, 의료기기, 액츄에이터

**† 문창권(ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8056-8602) : 교수, 부경대학교 재료공학과
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
*김부안(ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7664-8538) : 교수, 부경대학교 재료공학과
***최영민(ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6847-5761) : 대학원생, 부경대학교 재료공학과
****김헌주(ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6099-4535) : 교수, 부경대학교 금속공학과

**Chang-Kwon Moon(ORICD: https://oricd.org/0000-0002-8056-8602) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
*Bu-An Kim(ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7664-8538) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
***Young-Min Choi(ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6847-5761) : Graduate student, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
*Heon-Joo Kim(ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6099-4535) : Professor, Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

(actuator) 그리고 각 종 정밀 센서와 측정·계측기기 등으로 가정용에서부터 첨단 기술 분야까지 광범위하게 활용된다.

압전 재료로 사용되는 세라믹스 재료는 기존의 실생활용 도자기와 유리로 대표되는 전통 세라믹스에서 벗어나 기존의 내열성을 확보하면서 고강도 및 특수기능을 발현시킨 기능성 세라믹스로 각광받고 있다. Fig. 1에 압전 세라믹스의 대표적인 재료인 PZT(lead zirconate titanate)를 보이며, 이 재료는 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 강유전성 재료이다. PZT 재료 이전에 같은 페로브스카이트 구조의 BaTiO3가 활용되었으나, PZT보다 상전이 온도가 낮고, 온도에 대한 압전 특성이 민감하게 변하는 문제점이 있었다.

압전 세라믹스는 유럽을 비롯한 일본, 미국 등 선진국에서 많은 기술을 보유하고 있으나, 1990년에 이르러서는 국내에서도 괄목할만한 성장을 보이고 있다. 현재의 국내 연구기술은 선진기술수준에 상당히 접근해 있으나 응용 및 생산 기술에서는 아직도 부족한 실정이다. 압전 세라믹스에는 기계적인 물성과 그 기능에 따라 다양한 종류가 있고, 각 분야의 제품에 따른 특성도 여러 형태이다. 즉, 사용되는 분야에 따라 여러 가지 물리적 상수나 성질이 미치는 영향이 다르게 나타난다. 원통형이나 디스크 또는 링형으로 초음파 진동자 혹은 압전 변압기 소자 등으로 쓰이는 압전 세라믹스는 발열현상이 수반되는 고전력 응용 소자로 기계적 품질계수가 높은 재료를 대상으로 하여야 하며, 필터나 레조네이터(resonator)로 사용되는 것은 공진 주파수의 조절이 필수적이다. 따라서 용도에 맞게 재료의 조성 및 압전성 관련 상수를 포함한 전자기적 물성 등이 상호 독립적이거나 그 의존성이 강하게 적용된다.[1,2)]

본 연구에서는 링 형상의 PZT계 세라믹스의 기계적 물성에 관하여 연구하였다. 그리고 기계적 성질이 우수한 세라믹스를 제조하기 위하여 소결 분위기 및 소결 시 승온 속도에 따른 그 물성을 평가하여 각 소결 조건이 PZT 세라믹스에 미치는 영향에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실 험

2.1 분말 재료

본 연구에서 사용된 PZT 분말은 SUNNYTECH 사의 S-51제품이다. 이 분말은 하소처리까지 된 제품으로써 바인더는 포함하고 있지 않으며, Fig. 2에 보인 것과 같이 XRD 분석에 의하면 Zr : Ti 성분비가 0.53 : 0.47인 것으로 나타났다.

PZT는 Zr/Ti의 비율을 변화시키면 그 조성에 따라 강유전성과 상유전성 경계가 되는 온도, 즉 큐리온도(Tc)가 변화한다(Fig. 1). 특히, 강유전성과 상유전성 사이인 상경계 조성(Morphotrophic Phase Boundary, MPB)에서는 그 결정상이 능면체와 정방정으로 공존하여 압전성이 높은 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서 사용된 PZT 분말은 MPB에 해당한다.

2.2 PZT 세라믹스의 소결

PZT 분말을 외경 50 mm, 내경 40 mm의 금형에 넣고 3.5, 10.4 그리고 17.3 MPa의 압력으로 일축 가압하여 Fig. 3과 같은 링 형상의 성형체를 얻었다. 선행 연구에서 본 PZT 분말을 사용하여 세라믹스를 제조할 때, 1300℃에서 최종 소결된 세라믹스가 가장 높은 밀도 및 강도를 보인 것을 참고하여 본 연구에서도 상압 소결로에서 최종 온도 1,300℃에서 2시간 동안의 소결 조건으로 진행하였으며, 노냉하여 링 형상의 PZT 세라믹스를 얻었다.

또한 동일한 시험편을 같은 온도에서 소결하더라도 그 승온 속도에 따라서 소결양상은 차이가 나는데, 일반적으로 그 승온 속도가 빠르면 빠를수록 소결 수축은 느리게 일어난다. 따라서 고온 영역에서 느린 승온을 하게 되면 기공을 최소화시켜 치밀화된 구조를 얻을 수 있기 때문에, 본 연구에서는 분당 3℃, 5℃ 그리고 10℃로 승온시켜, 각 승온 속도에 따른 PZT 세라믹스의 물성을 비교하였다.

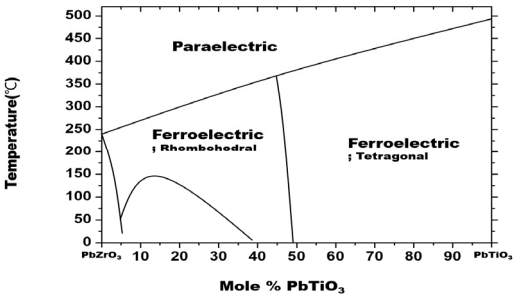

Fig. 1 Solid solution phase diagram of PZT

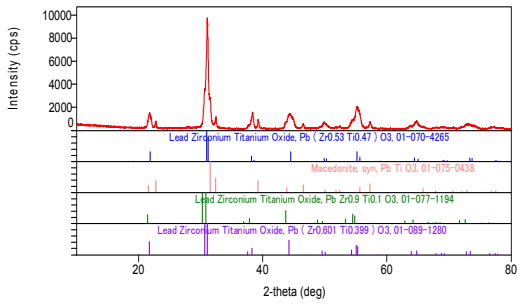

Fig. 2 XRD pattern of PZT powder, S-51

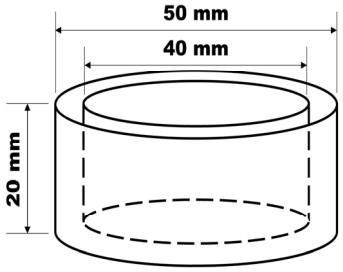

Fig. 3 Schematic of ring-type PZT green compact

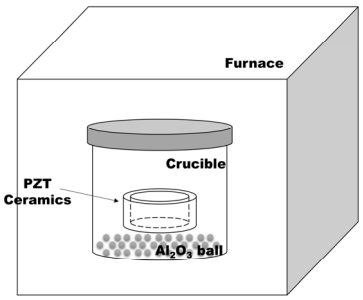

Fig. 4 Schematic of closed crucible in pressureless sintering furnace

Fig. 4는 PZT 성형체를 뚜껑이 있는 도가니 안에 넣은 다음 상압소결로 내에서 소결함으로써 소결과정 중 PZT 분말의 성분의 변화를 최소화하거나 성형체의 급격한 온도 변화를 최대한 방지하고자 하였다.

2.3 PZT 세라믹스 물성 평가

각 소결 조건에서 제조된 PZT 세라믹스의 밀도의 변화를 측정한 다음, 링 형 PZT 세라믹스의 직경 방향으로 하중을 가하여 재료의 압축 강도를 측정하였다. 이 방법은 KS D ISO 2739의 규정을 따랐다. 그리고 표면을 미려하게 연마하여 비커스 경도 시험을 수행하였으며, SEM 장비를 이용하여 각 조건에 따른 PZT 세라믹스의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PZT 세라믹스의 밀도 변화

Fig. 5는 성형압력과 도가니 종류에 따른 PZT 세라믹스의 밀도 변화를 나타낸 것이다. 도가니 종류는, 커버(cover)가 있는 폐쇄형 도가니와 없는 개방형 도가니로 분류하였다. 이때, 소결온도는 1300℃, 승온 속도는 분당 10℃로 동일하게 하였다. 이에 의하면, 낮은 성형압력에서는 폐쇄형 도가니에서 소결된 PZT 세라믹스의 밀도가 개방형보다 높은 것을 알 수 있는데, 이것은 폐쇄형 도가니에서는 소결과정 중에 발생할 수 있는 PZT 성분의 증기의 발생이 최대한 억제되어 소결 구동력이 증가되었기 때문으로 추측된다. 그러나 이러한 효과는 성형압력이 17.3MPa의 높은 성형압력에서는 나타나지 않았는데 이것은 높은 성형압력으로 인하여 분말접촉점수가 증가하고 그 결과, 소결구동력이 자체적으로 높아지기 때문으로 판단된다.

Fig. 6은 승온 속도에 따른 PZT 세라믹스의 밀도변화를 나타낸 것이다. 이에 의하면 승온 속도가 느릴수록 PZT 세라믹스의 밀도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 승온 속도가 빠를 경우, 표면 확산이 활발히 이루어지고 결과적으로 소결수축률 감소 및 기공율 증가로 이어지기 때문으로 생각된다.[3)]

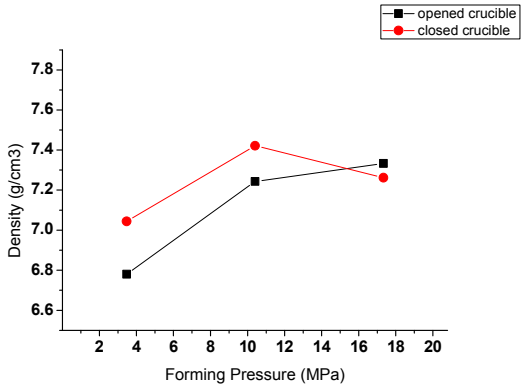

Fig. 5 Density of ring-type PZT ceramics according to crucible type

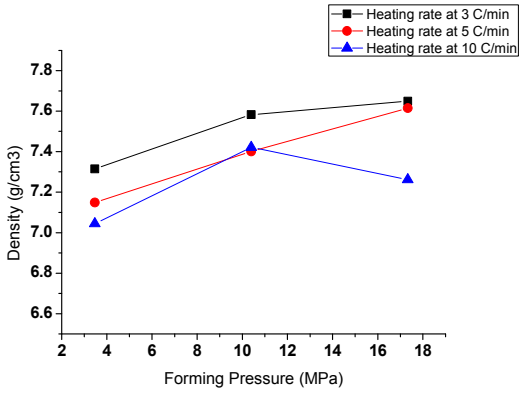

Fig. 6 Density of ring-type PZT ceramics according to heating rate

3.2 압축 파괴강도

링 형상의 PZT 세라믹스에 대해서 압축하중에 의한 그 파괴강도를 Fig. 7에 보인다. 여기서, 소결온도는 1,300℃, 승온 속도는 분당 10℃로 동일하게 한 것이다. 이에 의하면 개방형에 비하여 폐쇄형 도가니를 사용하여 소결한 PZT 세라믹스의 압축 파괴강도가 매우 높게 나타났지만, 성형압력을 17.3 *MPa*로 훨씬 높인 경우는 오히려 강도가 감소하는 경향도 보였다. 일반적으로 세라믹스의 강도는 여러 가지 복합적 요인에 의하여 직·간접적으로 영향을 받을 수 있는데, 폐쇄형 도가니에 의해 소결된 PZT 세라믹스의 강도의 경우는 밀도의 증가에 따른 기공의 감소 그리고 승온 속도에 따른 결정의 크기 등에 영향을 받았기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8에는 승온 속도의 변화에 따른 PZT 세라믹스의 압축강도 변화를 보인 것이다. 전체적으로 보면, 승온 속도가 느릴수록 PZT 소결체의 강도는 증가하는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 성형압력을 3.5 *MPa*의 압력으로 한 경우보다 10.4 *MPa*의 압력으로 한 경우에는 승온 속도조절에 의한 강도 상승효과가 크지 않는 것을 보이고 있지만, 본 실험의 경우에는 17.3 *MPa*의 압력으로 성형되고 분당 3℃의 승온 속도로 소결한 PZT 세라믹스가 가장 높은 강도 값을 나타냈다.

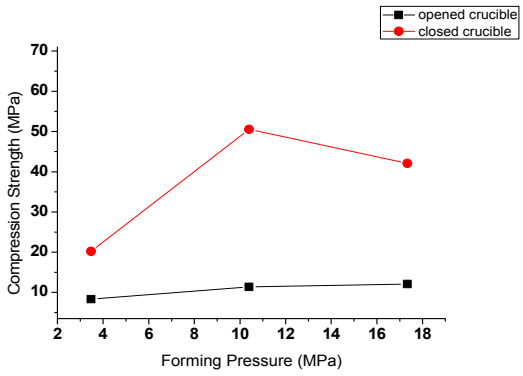

Fig. 7 Compression strength of ring-type PZT ceramics

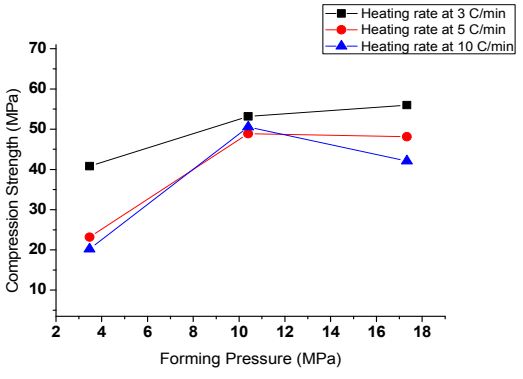

Fig. 8 Compression strength of ring-type PZT ceramics according to heating rate

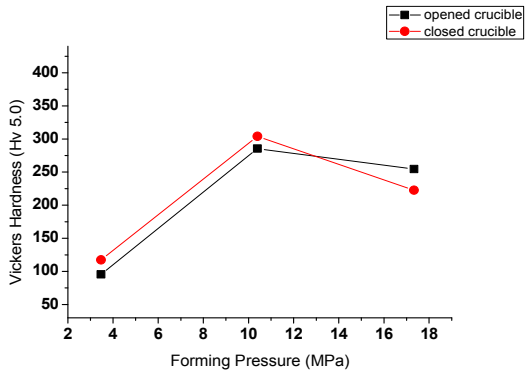

Fig. 9 Hardness of ring-type PZT ceramics according to crucible-type

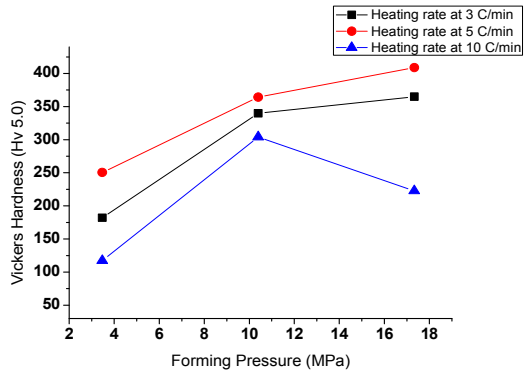

Fig. 10 Hardness of ring-type PZT ceramics according to heating rate

3.3 비커스 경도

Fig. 9는 소결온도는 1,300℃, 승온 속도는 분당 10℃의 조건으로 소결한 PZT 세라믹스의 성형압력과 도가니 종류에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. 우선, 앞에서 보인 밀도와 압축 강도 변화와는 달리, 비커스 경도 값은 사용하는 도가니의 종류에는 큰 차이를 나타내지 않았지만, 성형압력이 3.5 *MPa*에서 10.4 *MPa*로 높이는 것에 의해 매우 높게 경도 값이 상승하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 강도의 경우와 마찬가지로 성형압력을 17.3 *MPa*로 더 높인 경우에는 오히려 경도 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. Fig. 10에는 승온 속도와 성형압력의 변화에 따른 경도 값의 변화를 보인 것이다. 이에 의하면, 성형압력이 증가할수록, 그리고 승온 속도가 느릴수록 비커스 경도값은 상승하는 경향을 보이고 있는 것을 알 수 있다.

3.4 미세 구조

Fig. 11은 성형 압력과 승온 속도에 따른 PZT 세라믹스의 미세구조를 SEM 기기를 이용하여 관찰한 결과를 보인 것이다. Fig. 11 (a), (b) 그리고 (c)는 1,300℃에서 3.5 *MPa*로 성형된 PZT 세라믹스에 대해서 각각 10℃/min, 5℃/min 및 3℃/min의 승온 속도로 소결한 시험편의 미세구조의 변화를 보인 것이다. (a)는 성형압력이 가장 낮고 승온 속도가 가장 높은 경우로서, 결정의 크기가 비교적 크게 형성되어 있을 뿐만 아니라 큰 기공도 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 조직은 승온 속도가 (b)에서 ©로 감소함에 따라 결정크기는 큰 변화가 없지만 기공의 크기는 작아지고 있는 것을 확인할 수 있다. 기공의 크기는 강도에 매우 큰 영향을 미친다. 따라서 앞에서 논한 승온 속도의 감소에 따라 압축강도 값이 상승한 것은 이러한 조직적 변화의 결과로 판단되어 진다.

Fig. 11 (d), (e) 그리고 (f)는 10.4 *MPa*의 성형압력에서 승온 속도를 변화시킨 시험편의 미세구조이다. 성형압력을 3.5 *MPa*에서 10.4 *MPa*로 높인 파면에서는 전체적으로 결정의 크기는 거의 비슷한 것을 볼 수 있다. 그러나 기공의 크기는 승온 속도가 낮아짐에 따라 현저하게 줄어들며 점점 치밀해 져 있는 것을 확인 할 수 있다. 이러한 조직적 특성은 앞에서 논한 강도 특성과 잘 일치하는 것으로 생각된다.

한편. Fig. 11 (g)는 성형압력을 17.34 *MPa*로 가장 높게 한 것으로, 다른 파면에 비해 작은 결정립과 큰 결정립이 혼재되어 있는 조직적 특징을 볼 수 있다. 이것은 본 실험에서 PZT 세라믹스 분말에 압력을 가한 방법은 일축가압법인데, 일축가압은 경우에 따라서는 압력이 전체적으로 고르게 전달되지 못하고 불균일하게 전달된다. 이렇게 성형압력이 고르지 못한 상태에서 소결이 진행되면 어느 부분에서는 소결이 진행되고 있지만, 다른 부분에서는 소결이 끝나고 결정립 성장단계로

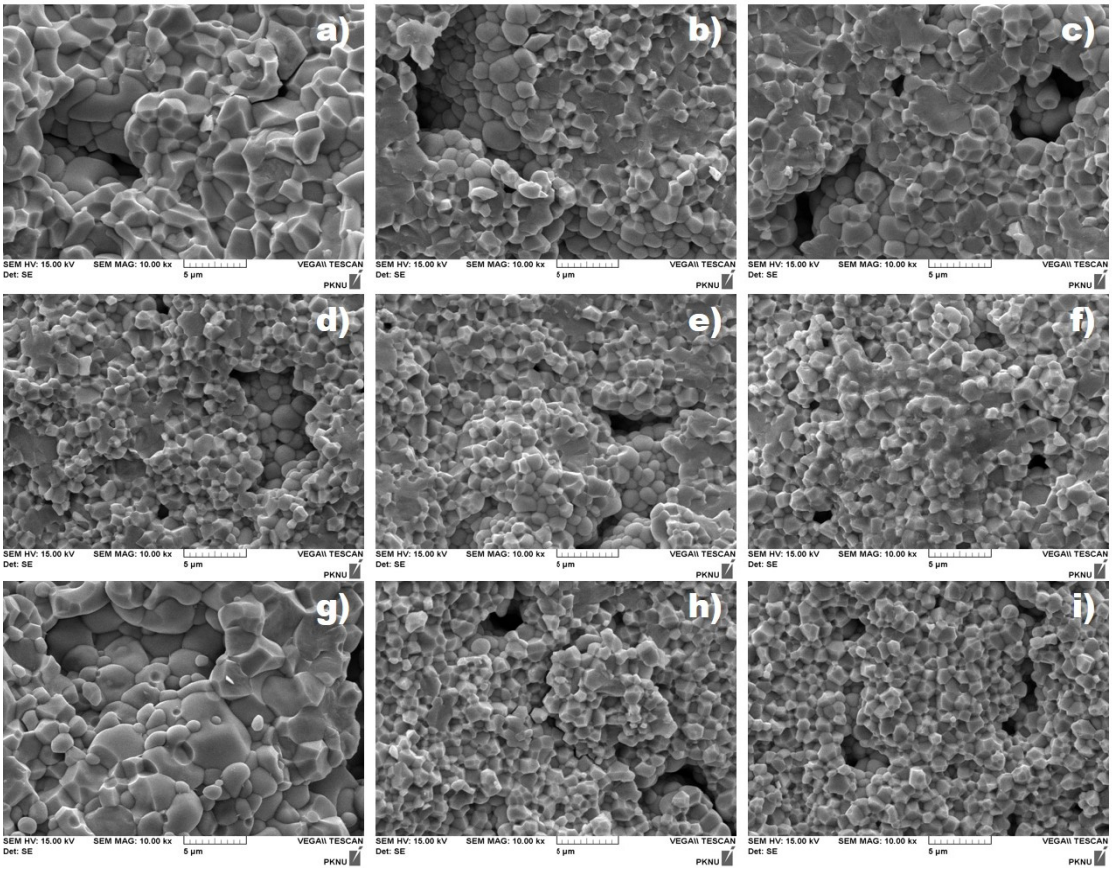

Fig. 11 SEM images of PZT ceramics according to forming pressure and heating rate (a) 3.47 MPa/10℃/min, (b) 3.47 MPa/5℃/min, (c) 3.47 MPa/3℃/min, (d) 10.40 MPa/10℃/min, (e) 10.40 MPa/5℃/min, (f) 10.40 MPa/3℃/min, (g) 17.33 MPa/10℃/min, (h) 17.33 MPa/5℃/min and (i) 17.33 MPa/3℃/min

들어가게 되고 최종적으로는 비정상 성장된 결정이 형성된다고 생각된다.

압축강도 시험에서 성형압력을 7.34 MPa로 가장 높게 한 경우가 오히려 강도가 저하한 원인이 이러한 비정상 결정립의 형성 때문이었을 가능성이 매우 크다고 판단된다. 그러나 이렇게 비정상적으로 결정립이 성장하는 것도 승온 속도를 느리게 하면 결정크기는 커지지 않고 다른 파면과 마찬가지로 결정립이 작게 형성되어 있는 것을 (h)와 (i)에서 확인할 수 있다. 그러나 이러한 경우에도 기공의 크기는 거의 변화가 없는 조직적 특징을 보였다. 따라서 PZT 세라믹스 분말은 분위기, 성형압력, 소결온도 및 승온 속도에 따라 그 조직적 및 기계적 특성이 매우 민감하게 변하며[5], 본 실험의 경우에는 10.4 MPa의 성형압력, 3℃/min의 승온 속도 그리고 1,300℃의 소결온도가 가장 적합하였다고 판단되어진다.

비정상 결정은 제품의 강도를 낮추는 원인이 되며, 일단 비정상 결정립의 성장이 시작되면 대형 결정립은 시간의 경과에 따라 계속해서 성장하는 특징을 가진다. 이와 같은 현상을 방지하기 위해서 결정립 성장이 이루어지는 소결 초기단계에서 제어를 해야 한다고 생각된다.[6,7]

4. 결 론

본 연구는 초음파 응용기기로 사용되고 있는 링 형상의 PZT계 세라믹스에 관하여 그 기계적 성질이 우수한 세라믹스를 제조하기 위하여 소결 분위기 및 소결 시의 승온 속도를 변화시키고 그에 따른 그 물성 변화를 조사한 것으로, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상압소결에서 개방형 도가니보다 폐쇄형 도가니를 이용하면 고밀도의 PZT 세라믹스를 얻을 수 있었으며, 성형압력이 높을수록 더 높은 밀도를 얻을 수 있었다. 이것은 PZT 세라믹스의 각 성분의 증기압을 최대한 유지시킴으로써 소결 구동력이 향상되었기 때문으로 판단된다.

2) 승온 속도가 낮을수록, 그리고 성형압력이 높을수록 치밀화 된 PZT 세라믹스를 얻을 수 있으며 그에 따른 압축 강도가 향상되는 것으로 나타났으며, 특히, 도가니의 종류에 강도가 크게 변화하였다.

3) PZT 세라믹스의 경도는 성형압력이 높을수록 그리고 승온 속도가 느릴수록 증가하는 경향을 보였지만 도가니의 종류에는 거의 차이가 나타나지 않았다.

4) PZT 세라믹스의 파면의 관찰에서는, 승온 속도와 성형압력의 차이에 따른 결정립 크기의 변화가 비교적 명확하게 나타났다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

Author contributions

B. A. Kim; Conceptualization, Writing – original draft. C. K. Moon; Supervision, Writing – review & editing. Y. M. Choi : Investigation, Data curation. H. J. Kim; Formal analysis, Methodology.

References

1. Rose Associates, 1998, "Electronic Materials Market", EM Conference.
2. J. Y. Yoo, K. I. Kim and U. W. Son, 2002, "Piezoelectric Ceramics", KISTI, Korea.
3. G. C. Kuczynski, 1949, "Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles", Trans. AIME., Vol. 185, No. 2, pp. 169-178.
4. C. A. Bruch, 1962, "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process", Journal of American Ceramic Society, Vol. 40, No. 12, pp. 799-806.
5. R, L Coble, 1958, "Initial Sintering of Alumina and Hematite", Journal of American Ceramic Society, Vol. 41, No. 2, pp. 55-62.
6. L. A. Xue, 1989, "Thermodynamic Benefit of Abnormal Grain Growth in Pore Elimination During Sintering", Journal of American Ceramic Society, Vol. 72, No. 8, pp. 1536-1537. (DOI:10.1111/j.1151-2916.1989.tb07701.x|)
7. G. U. Kim, C. K. Moon, H. K. Yoon and B. A. Kim, 2011, "Influence of SiC Content and Heat treatments on Strength of Al2O3 Ceramics", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 15, No. 6, pp. 67-72. (DOI:10.9726/kspse.2011.15.6.067)