

PbNb₂O₆ 세라믹스에서 미세구조에 미치는 첨가제의 영향

논문
7-5-8

Effect of Additives on the Microstructure of PbNb₂O₆ Ceramics

김영상*, 안형식**, 오영우*

(Young-Sang Kim, Hyung-Sik Ann, Young-Woo Oh)

Abstract

PbNb₂O₆ piezoelectric ceramics have good properties, but the applications of them have been limited due to the problems of microstructures. In the present study, effects of additives on the phase stability, microstructure, and electrical properties of ferroelectric phase were investigated.

La₂O₃, Nd₂O₃ and Sm₂O₃ were added with the amounts of 1, 3, 5 mol% respectively. The results showed that single orthorhombic(ferroelectric phase) phase compared with the mixed phase of pure PbNb₂O₆ was obtained. In the case of 5 mol% Nd₂O₃ addition, relative density of >95% and dense microstructure with ~2 μ m grain size were obtained.

Key Words(중요용어) : Piezoelectric ceramics(압전세라믹스), Orthorhombic phase(사방정상), Ferroelectric phase(강유전상)

I. 서 론

세라믹스의 미세구조는 물성과 긴밀한 연관을 갖는 중요성 때문에 미세구조에 대한 많은 연구가 행해졌다. 첨가제를 이용한 미세구조 제어는 Al₂O₃에 MgO가 첨가될 때 비정상 입성장(abnormal grain growth)을 억제하여 이론밀도에 가까운 치밀화를 이룬다는 연구결과보고¹⁾ 후 여러가지 첨가제들을 이용한 미세구조 연구가 활발히 진행되어져 왔다. PbNb₂O₆(Lead metaniobate)는 1953년 G. Goodman에 의해 강유전체임이 발견된 후²⁾ 이 재료가 가지는 우수한 특성, 즉 높은 Curie온도(570℃), 작은 기계적 품질계수 그리고 큰 압전 이방성 등 때문에 PbTiO₃와 함께 많은 연구가 행해졌으며³⁾ 고온용 압전센서 재료, 전기 음향효과와 응용(비파괴 시험, 초음파 영상, 수중청음 소자 등)을 위한 재료로서의 응용 연구가 진행되고 있다⁴⁾.

PbNb₂O₆는 이러한 우수한 특성에도 불구하고 강유전상을 얻을 수 있는 소결온도인 1250℃ 이상

에서 비정상 입성장으로 인해 입경이 커지고 많은 기공이 입내에 존재하는 미세구조를 보이며, 기계적인 강도도 매우 낮아 치밀한 소결체를 얻기가 힘들다는 문제점이 있고, Pb²⁺를 Ba²⁺로 일부 치환한 조성에서 La₂O₃를 소량첨가하였을때 이상입상이 억제되는 연구 결과 보고가 있지만⁵⁾, 본 연구에서는 순수한 PbO-Nb₂O₅계에 여러가지 첨가제를 선택하여 첨가한 후 강유전상의 안정성과 소결거동 및 물성에 대해서 고찰하였다.

II. 실험방법

1. 시편제조

실험에 사용된 첨가제는 모상(母相)의 Pb²⁺를 치환하는 것을 고려하여 이종(異種)의 원자가인 +3가와 치환하는 모상의 이온과 비슷한 크기를 선택(La₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃)하였으며, 첨가제들의 이온인 Pb²⁺, La³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺의 크기는 각각 1.32, 1.185, 1.12, 1.10Å이다. 실험의 공정도를 그림 1에 나타내었다.

2. 측정

시편의 밀도를 측정하기 위하여 Archimedes원리를 이용하였다. 소결시편의 결정상을 조사하기

* : 홍익대학교 과학기술대학 무기재료 공학과

** : 경남대학교 무기재료 공학과

접수일자 : 1994년 6월 1일

심사완료 : 1994년 8월 29일

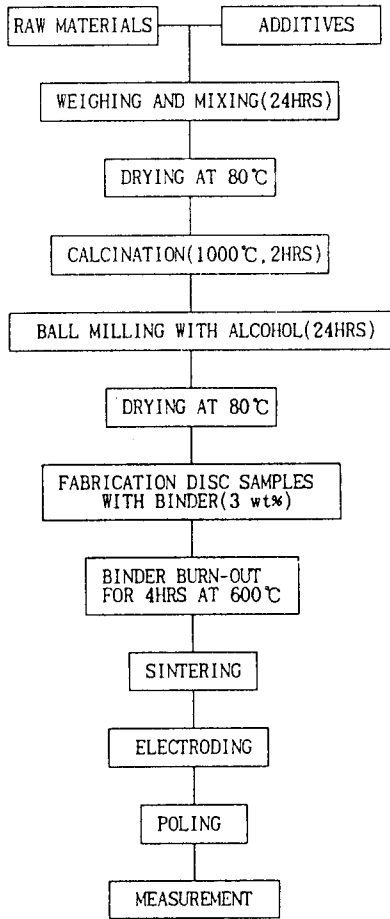


그림 1. 실험 순서도
Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

위하여 XRD(Rigaku, D/Max3, Japan)를 이용하였으며 측정조건은 CuK_{α} , Ni filter를 사용하여 가속 전압 및 전류 30kV, 15mA 그리고 주사속도는 $4^{\circ}/min$ 으로 분석을 행하였고, 미세조직을 관찰하기 위하여 소결시편을 $1200^{\circ}C$ 에서 thermal etching을 행한후 SEM(Topcon ABT 32, Japan)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

물성측정을 위하여 10.8mm인 소결시편을 두께 1mm로 연마한 후 상온건조용 전극(silver paste)를 이용 시편의 양면을 도포하고 상온에서 건조한 후 분석을 행하였으며 분석은 $170^{\circ}C$ 의 silicone oil 내에서 5kV/mm의 전계로 5분동안 인가하였고, 24시간동안 시효시간(Aging time)을 준 후 IRE standards에 규정된 공진-반공진법을 이용하여 측정하였다. 물성측정은 Impedance/ Grain phase Analyzer(Hewlett Packard, 4194)를 이용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. X 선 회절분석

그림 2는 온도에 따른 순수한 $PbNb_2O_6$ 의 XRD patterns이다. 모든 온도 구간($1200^{\circ}C \sim 1270^{\circ}C$)에서 강유전체가 아닌상(등변정상:Rhombohedral phase)과 강유전상(사방정상: Orthorhombic phase)이 공존하는 혼합상임을 보여주고 있다.

그림 3의 XRD-patterns의 결과를 보면 그림(a), (b)에서와 같이 1 mol%의 Nd_2O_3 를 첨가한 경우 $1250^{\circ}C$ 이상에서는 단일상의 사방정상을 얻었고 3 mol%, 5 mol%의 경우는 모든 온도 구간($1200^{\circ}C \sim 1270^{\circ}C$)에서 단일상의 사방정상을 얻었다.

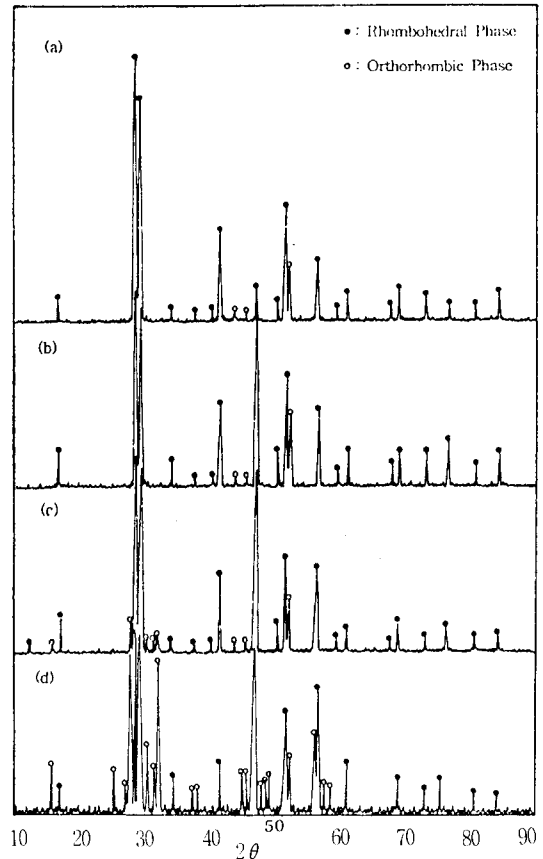


그림 2. 소결한 $PbNb_2O_6$ 분말의 X선 회절분석
(a) $1150^{\circ}C$ 에서 30분, (b) $1200^{\circ}C$ 에서 30분
(c) $1260^{\circ}C$ 에서 30분, (d) $1270^{\circ}C$ 에서 30분
Fig. 2. XRD patterns of sintered pure $PbNb_2O_6$ powders.
(a) at $1150^{\circ}C$ for 30min., (b) at $1200^{\circ}C$ for 30min., (c) at $1260^{\circ}C$ for 30min., (d) at $1270^{\circ}C$ for 30min.

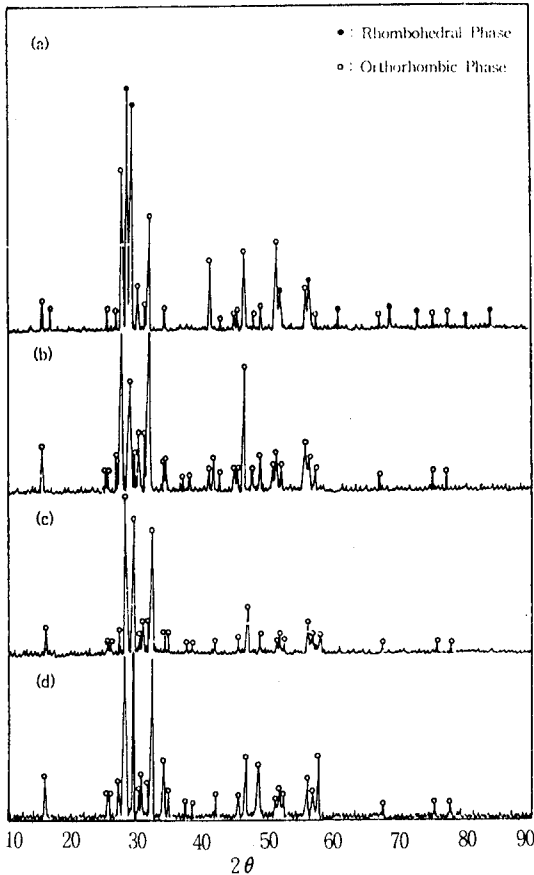


그림 3. Nd₂O₃ 첨가량에 따른 소결 PbNb₂O₆ 분말의 X선 회절분석

(a) 1mol% 1200°C에서 30분동안, (b) 1mol% 1230°C에서 30분동안, (c) 3mol% 1200°C에서 30분 동안, (d) 5mol% 1200°C에서 30분 동안

Fig. 3. XRD patterns of sintered PbNb₂O₆ powders containing different amount of Nd₂O₃.

(a) 1mol% at 1200°C for 30min., (b) 1mol% at 1230°C for 30min., (c) 3mol% at 1200°C for 30min., (d) 5mol% at 1200°C for 30min.

그외 다른 첨가제 즉, La₂O₃, Sm₂O₃를 각각 1, 3, 5 mol% 첨가시 소결온도에 따른 종합적인 XRD결과를 표 1에 나타내었다.

앞의 표1에서 보듯이 첨가제가 첨가됨에 따라 상의 안정화에 기여했음이 확인 되었으며, 이는 P. Baxter등이 보고한 바와 같이 구조해석을 통해 이해할 수 있는데, 그림 4에서 보듯이 6개의 큰자리와 4개의 작은 자리 중 5개의 큰자리에 Pb²⁺가 차

표 1. 여러 소결온도에서 첨가제의 양에 따른 PbNb₂O₆의 X선 회절분석

Table 1. Powder XRD analysis of PbNb₂O₆ containing different amount of additives at various sintering temperature.

Samples		Temp.(°C)	1200	1230	1250	1260	1260
PbNb ₂ O ₆	Pure		M	M	M	M	M
	La ₂ O ₃	1	M	M	0	0	0
		3	0	0	0	0	0
		5	0	0	0	0	0
	Nd ₂ O ₃	1	M	0	0	0	0
		3	0	0	0	0	0
		5	0	0	0	0	0
	Sm ₂ O ₃	1	M	0	0	0	0
		3	0	0	0	0	0
		5	0	0	0	0	0

Unit ; mol%

M ; Mixed phase(Rhombohedral phase - Orthohombic phase)

O ; Orthohombic phase(ferroelectric phase)

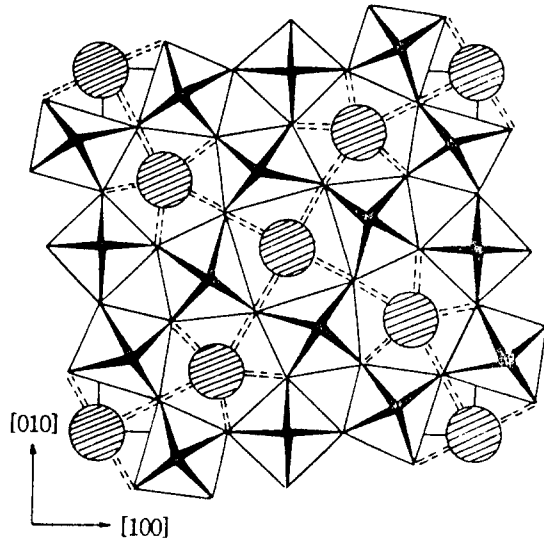


그림 4. [001]방향에 평행한 상유전 PbNb₂O₆의 구조⁶⁾

Fig. 4. Structure of paraelectric PbNb₂O₆ parallel to [001]⁶⁾

지하고, 나머지 한개와 작은 4개의 자리는 비어 있어서 치환되는 원자의 크기가 클 경우 격자왜곡(lattice distortion)이 감소하고, 또한 c축의 길이가 증가하는 반면, 원자의 크기가 작을 경우 고용한계의 증가와 사방정(Orthorhombic) 격자왜곡이 증가

하고 c축 길이를 줄이면서 강유전성 성질을 감소시킨다고 보고하고 있다⁷⁾.

본 연구에서는 첨가제가 Pb²⁺와 치환한다는 것을 고려하여 보상의 이온의 크기보다 작은 첨가제가 첨가됨에 따라 고온에서 안정한 정방정상에서 큐리온도(Tc)를 지나 상온에서 준 안정상인 사방정상의 격자왜곡(lattice distortion)을 증가시킴으로써 상온에서 안정화 시키는 것으로 사료된다.

2. 소결 및 미세구조 관찰

그림 5는 순수한 PbNb₂O₆의 온도변화에 따른 상대밀도(이론밀도: 6.6kg/cm³)의 변화를 나타낸 그림이다. 온도증가에 따라 밀도가 증가하지만 1200°C 이상에서는 비정상 입성장에 기인한 밀도의 감소를 보여준다.

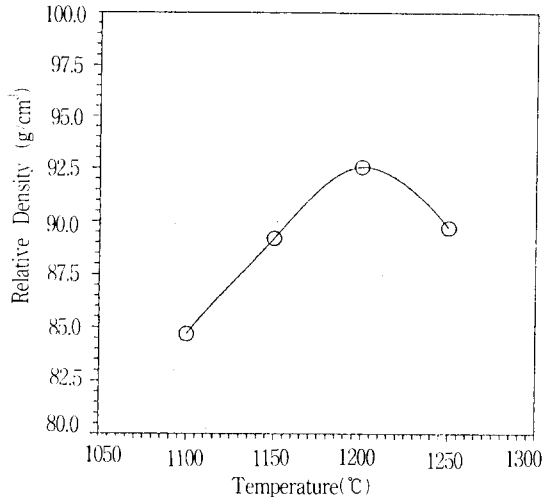


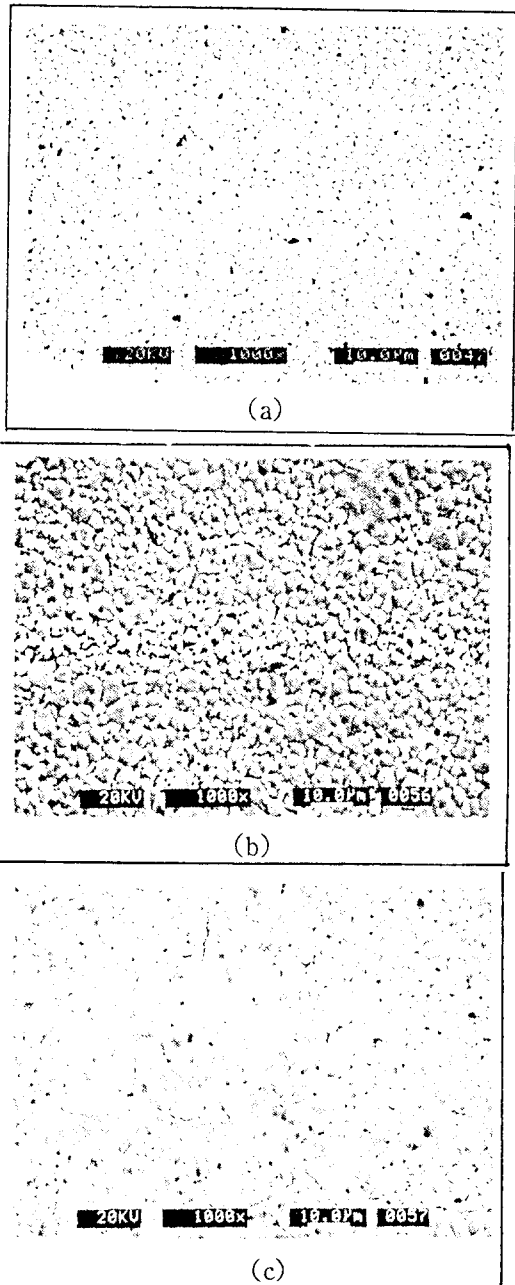
그림 5. 순수한 PbNb₂O₆세라믹스의 온도에 따른 상대밀도

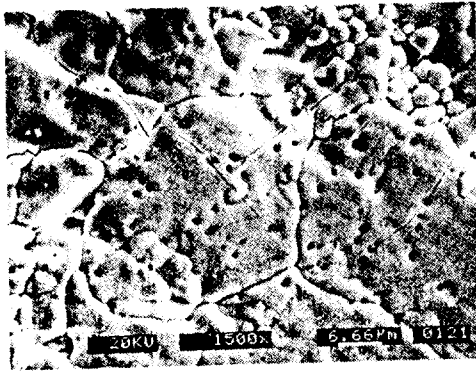
Fig. 5. Relative density of pure PbNb₂O₆ ceramics as a function of temperature.

그림 6은 순수한 PbNb₂O₆의 소결온도 1150°C, 1200°C, 1230°C, 1250°C에서 30분 동안 소결한 시편의 미세구조이며, 1150°C에서 균일하고 입자크기가 평균 ~2μm 정도의 미세한 구조를 보인다. 그러나 소결수축이 작기 때문에 소결밀도는 그림 5의 밀도변화에서 보듯이 상대밀도가 약 88%로 낮게 나타났다. 1200°C에서는 균일하고 입자크기가 미세한 미세구조를 보이며, 1230°C에서는 국부적인 비정상 입성장을 보인다. 대부분 입자크기가 평균 2~3μm 정도의 미세한 미세구조를 보이며 내부균열과 입자형상 및 입계면의 형상이 다양하고, 큰 입

자에 의해 작은 입자가 먹혀 들어가는 듯한 미세구조를 보인다. 1250°C에서도 1230°C에서와 비슷한 미세구조를 보이지만, 미세구조의 불균일과 균열로 인해 밀도가 낮게 나타났다.

그림 7은 1250°C에서 30분 동안 소결한 시편에 대해 첨가제의 양에 따른 상대밀도의 변화를 나타낸 그림이다. 첨가제의 양이 증가함에 따라 밀도가 증가함을 보여주며, 특히 Nd₂O₃ 5 mol% 첨가시





(d)

그림 6. 여러온도에서 소결한 $PbNb_2O_6$ 시편의 SEM 미세구조
(a) 1150°C에서 30분동안, (b) 1200°C에서 30분동안, (c) 1230°C에서 30분동안, (d) 1250°C에서 30분동안

Fig. 6. SEM micrographs of sintered $PbNb_2O_6$ samples at various temperature.
(a) at 1150°C for 30min., (b) at 1200°C for 30min., (c) at 1230°C for 30min., (d) at 1250°C for 30min.

밀도가 높게 나타남을 보여준다.

그림 8은 Nd_2O_3 첨가량에 따른 미세구조 사진

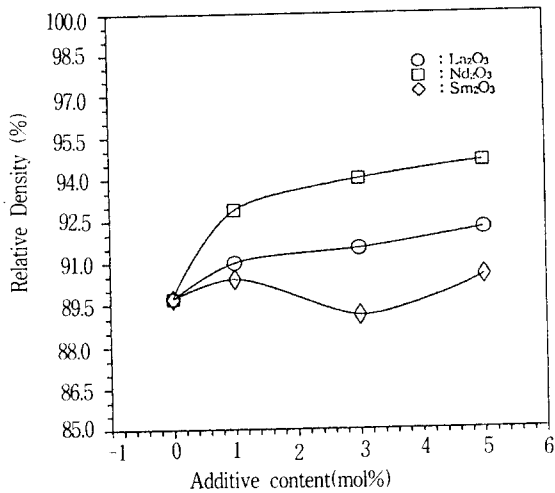
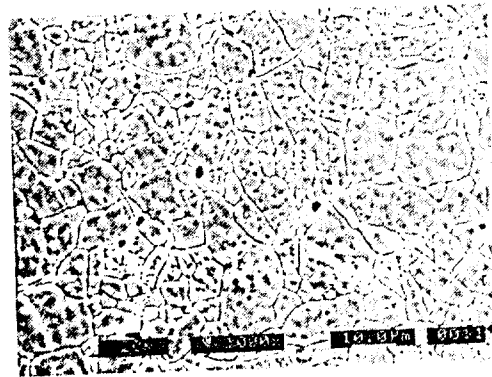
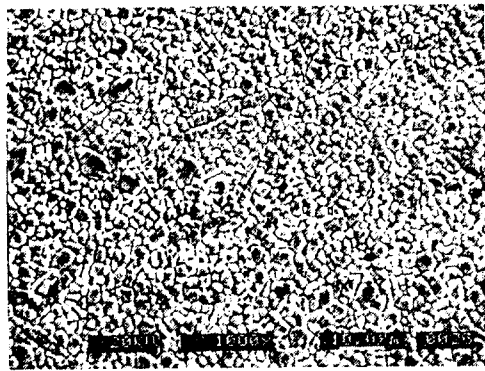


그림 7. $PbNb_2O_6$ 세라믹스에서 첨가제 양에 따른 상대 밀도 변화(1250°C에서 30분동안 소결한 시편)

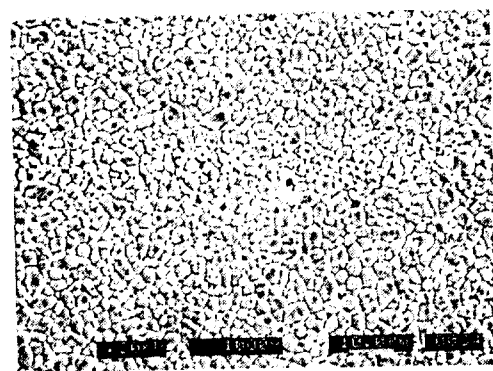
Fig. 7. Relative density as a function of additives contents in $PbNb_2O_6$ piezoelectric ceramics (at 1250°C for 30min.)



1 mol%



3 mol%



5 mol%

그림 8. Nd_2O_3 첨가량에 따른 $PbNb_2O_6$ 세라믹스의 1250°C에서 30분동안 소결한 시편의 미세구조

Fig. 8. SEM micrographs of sintered $PbNb_2O_6$ samples containing different amount of Nd_2O_3 at 1250°C for 30min.

이다. 그림 6의 순수한 경우의 미세구조와 달리 첨가제의 양이 증가함에 따라 입자크기가 감소하며, 5 mol% 첨가한 경우 평균입자 크기가 약 $\sim 2 \mu\text{m}$ 로 치밀하고 상대밀도도 약 95%로써 다른 첨가제들에 비해 매우 높게 나타났다.

이는 Nd_2O_3 가 입계주변에 편석되어 용질에 의한 억제력의 작용으로 입계의 이동도를 낮춤으로

써 입성장 억제제 역할을 했으리라 생각된다⁹⁾. 이에 대한 이유는 더 많은 연구를 해야겠지만 M.F. Yan이 보고한 바에 따르면 탄성적 상호작용 에너지는 용질과 모상간의 이온의 크기차에 의해 생기는데 이런 상호작용 에너지가 입계에 편석하는 것을 도와 입성장을 억제하는 것으로 보인다⁹⁾.

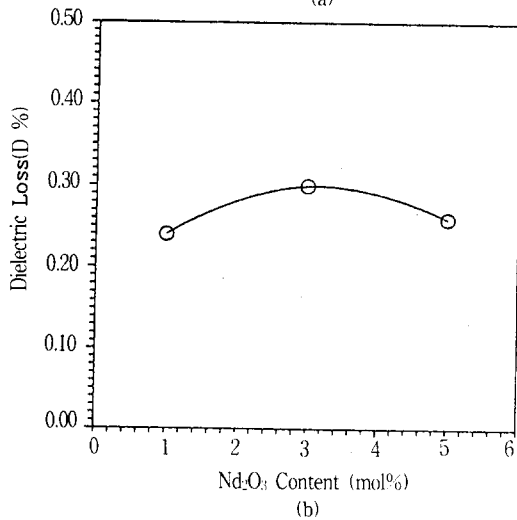
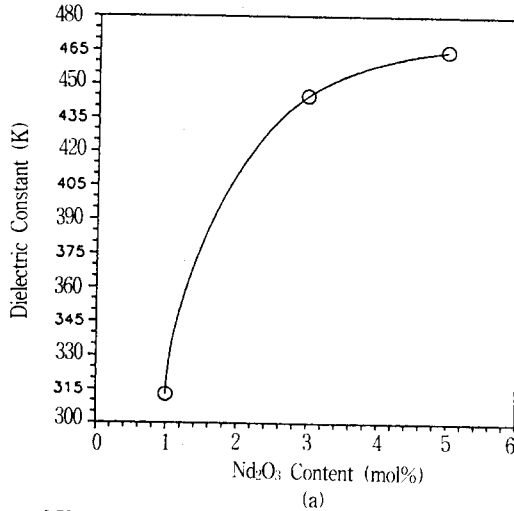


그림 9. 1250°C에서 30분동안 소결한 PbNb_2O_6 시편의 Nd_2O_3 양에 따른 상온 유전상수 및 유전손실 : (a) 유전상수 (b) 유전손실

Fig. 9. Room temperature dielectric constants and dielectric loss of PbNb_2O_6 samples sintered at 1250°C for 30min., as a function of Nd_2O_3 content : (a) dielectric constant (b) dielectric loss, respectively.

3. 물성측정

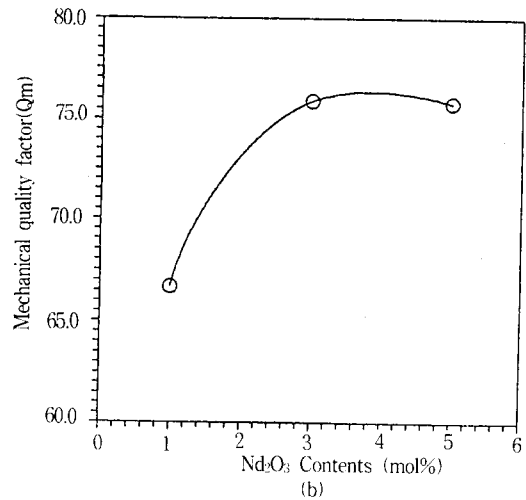
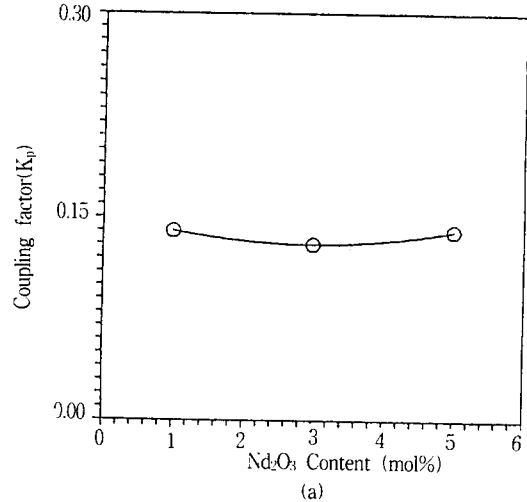


그림 10. 1250°C에서 30분동안 소결한 PbNb_2O_6 양에 따른 전기기계 결합계수(a) 및 기계적 품질계수 (b)

Fig. 10. Electromechanical coupling factor(a) and mechanical quality factor(b) of the PbNb_2O_6 samples sintered at 1250°C for 30min., as a function of Nd_2O_3 content.

물성측정은 미세구조에 가장 효과적인 영향을 미친 첨가제, 즉 Nd_2O_3 에 대해 유전 및 압전물성을 측정하였다.

그림 9(a)에서는 상온에서 유전상수를 측정한 결과로서 첨가제의 양이 증가함에 따라 유전상수가 증가하는데, 이는 미세구조에서 보듯이 입자크기가 작아짐에 따라 유전상수가 증가하는 것으로 생각된다. 이는 Buessum등의 미세구조와 관련된 내부응력 모델(Internal stress model)로써 설명이 가능한데, 입자크기가 작고 치밀할 경우 90° 쌍정발생이 작아 큐리온도 이하에서 내부응력의 증가로 인하여 입자가 큰것보다 작은것이 유전상수가 높다고 보고하였다⁷⁾. 그리고 그림 9(b)에서 첨가량에 따른 유전손실을 보면 전체적으로 매우 낮은 값을 보인다. 그림 10(a)의 전기기계결합계수의 결과를 보면 매우 낮은 값을 나타내는데 Webster등의 보고¹¹⁾에 의하면 K_p 값이 낮은 것은 입자크기가 작을 때는 분역의 재배열이 힘들어짐으로 잔류분극값이 낮아지고 결과적으로 piezoelectric activity, 즉 전기기계 결합계수가 낮다고 설명하고 있다.

그림 10(b)의 기계적 품질계수(Qm)는 Nd_2O_3 3 mol%첨가시 약 72로 높게 나타났으며, 특히 입자크기가 작을 경우에는 분역의 재배열이 힘들어지고 이에 따라 Internal friction이 감소하여 Internal friction의 역수로 정의되어지는 기계적 품질계수가 높아진다는 Takahashi의 보고와 일치하고 있다¹²⁾

IV. 결 론

PbNb_2O_6 의 치밀한 소결체 제조를 위하여 여러 가지 첨가제를 첨가한 후 강유전상의 안정성과 소결거동 및 물성에 대한 고찰결과를 다음과 같다.

- 1) X-선 회절 분석을 이용해 상의 안정성을 살펴본 결과 첨가제가 첨가되지 않았을 경우에는 강유전상과 상유전상의 혼합된 상을 보이는 것과는 달리 모든 첨가제는 강유전상인 사방정상(orthorhombic phase)을 얻는데 기여하였다.
- 2) SEM을 이용한 미세구조관찰 결과 Nd_2O_3 를 5 mol% 첨가하였을 경우 입자크기가 미세($\sim 2 \mu\text{m}$)하고 균일하였으며 상대밀도도 95% 이상으로 매우 치밀한 미세구조를 나타냈다.
- 3) 매우 치밀한 미세구조를 형성시키는 첨가제를 첨가한 경우의 전기적 물성을 측정한 결과, 상온에서의 유전율은 W. R. Bassem등¹⁰⁾이 보고한 값 보다 높게 나타났으며, 유전손실은 매우 낮게 나타났다. 또한 Nd_2O_3 를 3 mol% 첨가의 경우 전기기계 결합계수가 0.13으로 낮은 값을 나타냈으며, 기계적품질계수는 75.0으로 높게

나타 났다.

참 고 문 헌

1. R. L. Coble, "Sintering Crystalline Solids II. Experimental Test of Diffusion Models in Compacts", J. Appl. Phys, 32(5), 793-799 (1961)
2. G. Goodman, "Ferroelectric Property of Lead Metaniobate", J. Am. Ceram. Soc, 36(1), 368-372 (1953)
3. A. A. Anam'eva and Ugryumova, "Effect of Small Additives of Group III and IV Elements on the Dielectric Properties of Ceramic Lead Barium Metaniobate Ferroelectrics", Sov. Phys. Acoustics, 10(3), 227-231 (1965)
4. P. Eyraud, L. Eyraud, P. Gonnard, D. Noterman and M. Troccaz, "Electromechanical Properties of PbNb_2O_6 and PbTiO_3 Modified Ceramics Elaborated by a Coprecipitation Process", IEEE 86' 410-413 (1986)
5. G. S. Lee and Y. S. Kim, "Microstructure control and Some Properties Piezoelectric Lead Barium Niobate Ceramics", The 8th Japan-Korea Seminar on Ceramics, 105-108 (1991)
6. M. H. Francomb and B. Lewis, "Structural, Dielectric and Optical Properties of Ferroelectric Lead Metaniobate", Acta Cryst., II, 696-703 (1958)
7. P. Baxter and N. J. Hellicar, "Electrical Properties of Lead Barium Niobate and Associated Materials", J. Am. Ceram. Soc., 43(11), 578-583 (1960)
8. J. W. Cahan, "The Impurity-drag effect in Grain Boundary motion", Acta Met. 10(9), 789-798 (1962)
9. M. F. Yan, "Theoretical studies and Device Application of Solute Segregation at Ceramic Grain boundaries", JOURNAL DE PHYSIQUE Thirteen international conference on science of ceramics, 9-11 (1985)
10. W. R. Bassem, L. E. Cross and A. K. Goswami, "Phenomenological Theory of High Permittivity in Fine-Grained Barium Titanate", J. Am. Ceram. Soc., 49(1) 33-36 (1960)

11. A. H. Webster and T. B. Weston, "The Grain-Size Dependence of the Electromechanical Properties in Lead Zirconate-Titanate Ceramics", J. Can. Soc., 37. 41-44 (1968)

12. S. Takahashi and M. Takahashi, "Effect of Impurities on the Mechanical Quality Factor of Lead Zirconate Titanate Ceramics", Japan, J. Appl. Phys., 11(1), 31-35 (1972)

저자소개



김영상

1936년 8월 3일생. 고려대학교, 한양대학교 대학원(석사). 경남대학교 대학원 박사과정 수료. 화공·요업기술사. 현재 홍익대학교 과학기술대학 무기재료공학과 교수.



오영우

1951년 5월 30일생. 부산대학교 대학원 무기재료 공학과(석사, 공박). 미국 Carnegie-Mellon대학 Post-Dr. 현재 경남대학교 공대 무기재료 공학과 부교수.



안형식

1965년 9월 28일생. 1991년 경남대학교 무기재료 공학과 졸업. 1994년 경남대학교 대학원 무기재료 공학과 졸업(석사).