

# 집속 초음파 장치용 PZT 세라믹스 제조에 관한 연구 Fabrication of PZT Ceramics for Focused Ultrasonic Equipment

문창권\* · 김부안\*\*

Chang-Kwon Moon\* and Bu-An Kim\*\*

(Received 1 July 2020, Revision received 8 December 2020, Accepted 8 December 2020)

**Abstract :** In this study, the influence of forming pressure and sintering temperature on the mechanical properties of ring-type PZT (lead zirconate titanate) ceramics was investigated. The PZT ceramics were formed by a hot press device and then sintered in the pressless sintering furnace. The diametral contraction rate of the PZT ceramics was lower with increasing forming pressure and the density of the PZT ceramics was increased with increasing the forming pressure. The reason for this is that the high forming pressure caused more contact points of PZT powder, and it resulted in faster sintering rate. The effect of forming pressure by HP was evident in the direction of diameter rather than in the direction of the length of the ring. The compression strength of the ring-type PZT ceramics increased with higher forming pressure. The grain size of the PZT ceramics was larger with increasing the sintering temperature. The compression strength of the ring-type PZT ceramics has been greatly improved by heat treatment in the range of 350°C to 500°C.

**Key Words :** PZT ceramics, Forming pressure, Sintering temperature, Heat treatment, Contraction rate

## 1. 서 론

압전 소자(piezoelectric effect element)는 압력이 가해졌을 때 전압을 발생시키거나 혹은 전압이 가해지면 기계적인 변형이 일어나는 소재를 말한다. 이러한 기능을 가지고 있는 압전 소자는 여러 첨단 기기 분야에서 다양하게 이용되고 있는데 가장 대표적인 것이 초음파 발생 장치이다.<sup>1)</sup>

압전 기능을 가진 소재 중에서는 세라믹스 재료가 가장 널리 사용되고 있는데, 다결정 세라믹스 재료로는 PZT(lead zirconate titanate)계, PT(lead titanate)계, PZT-Complex Perovskite계, BaTiO<sub>3</sub> 등이 있다.<sup>2)</sup>

PZT계 압전 세라믹스(piezoelectric ceramics)는 압전 특성이 우수하며, 가공이 쉬워 초음파 진동자에 적극적으로 이용되고 있다. 그러나 다결정

\* 김부안(ORCID:<http://orcid.org/0000-0002-7664-8538>) : 교수, 부경대학교 재료공학과

E-mail : [kimba@pknu.ac.kr](mailto:kimba@pknu.ac.kr), Tel : 051-629-6363

\*문창권(ORCID:<http://orcid.org/0000-0002-8056-8602>) : 교수, 부경대학교 재료공학과

\*\* Bu-An Kim(ORCID:<http://orcid.org/0000-0002-7664-8538>) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.

E-mail : [kimba@pknu.ac.kr](mailto:kimba@pknu.ac.kr), Tel : 051-629-6363

\*Chang-kwon Moon(ORCID:<http://orcid.org/0000-0002-8056-8602>) : Professor, Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.

압전 세라믹스는 제조방법에 따라 기공률(porosity)이 변하며, 이에 따라 그 압전 효과나 수명이 크게 변할 수 있다. 한편 압전 세라믹스를 링 형상으로 만들면, 초음파가 집속되어 성질이 다른 두 종류 이상의 유체를 혼합하거나 고도 산화공정에 매우 효과적으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 다기능성 복합재료 제작에도 이용될 수 있다.<sup>3,4)</sup>

링 형상의 세라믹스 성형체를 제조하는 방법에는 여러 가지가 있다. 원심력을 이용하는 원심성형법, 중공원 기판을 이용하는 방법(EPD), 일축가압장치(HP)를 이용하는 방법 그리고 냉간정수압법(CIP) 등이 있다. 여기서 일축가압법에 의한 성형법은 원심성형법 등의 다른 방법에 비해, 건조 과정이 필요 없을 뿐 아니라, 아주 간단하게 세라믹스 분말을 성형할 수 있다는 좋은 장점이 있다. 그러나 압력이 전체적으로 일정하게 전달되지 않는다는 문제점도 존재한다. 본 연구는 HP장치에 의한 성형압력의 변화와 소결할 때의 온도의 변화가 PZT 세라믹스의 소결 수축률, 밀도, 압축강도 그리고 조직적 특성에 미치는 영향을 서로 비교 검토한 것이다. 또한 소결이 완료된 PZT 세라믹스에 대하여 열처리를 실시하여 열처리에 따른 강도 변화도 조사해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 PZT 세라믹스의 승온속도, 소결온도 및 열처리 조건

링 형상의 PZT 세라믹스를 소결하기 위하여 먼저, 분말을 외경 50 mm, 내경 40 mm의 금형에 넣고 HP 장치를 이용하여 3.47, 10.40 그리고 17.33 MPa의 압력으로 가압하여 링 형상의 성형체를 만든 다음에, 상압 소결로에 넣어서 소결을 진행하였다. 모든 PZT 성형체는 승온속도를 10°C/min으로 동일하게 하여, 최종 소결온도인 1,250°C, 1,300°C 그리고 1,350°C에 도달하였으며, 각각의 소결온도에서 2시간 유지한 후, 전기를 차단하여 냉각시켜 링 형상의 PZT 세라믹스를 얻었다. Fig. 1에 각 PZT 세라믹스의 승온속도와 최종소결온도를 보인다.

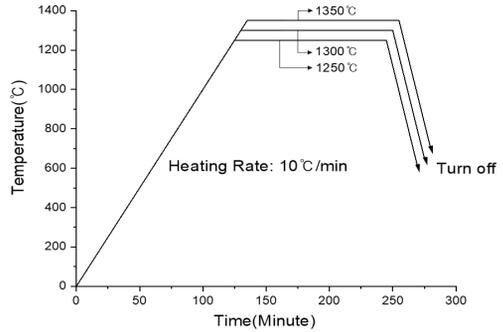


Fig. 1 Sintering condition

한편, 17.33 MPa의 압력으로 성형한 소결체에 대해서는 350°C, 400°C, 450°C 및 500°C의 온도에서 열처리를 실시하였다. 각 온도에서의 열처리 시간은 6시간이며, 이때의 열처리를 위한 승온속도는 3°C/min 및 5°C/min 두 종류로 하였다.

### 2.2 PZT 세라믹스의 강도 평가

링 형상의 PZT 세라믹스의 강도를 구하기 위해서 Fig. 2에 보인 것과 같은 압축하중에 의한 파괴시험을 실시하였다. 이 방법은 상부 판과 하부 판 사이에 링 형상의 시험편을 넣고 상부에서 힘을 가하면 시험편에 하중이 전달되어 파괴가 발생하는 원리이다. 파괴강도의 계산은 식 (1)과 같은

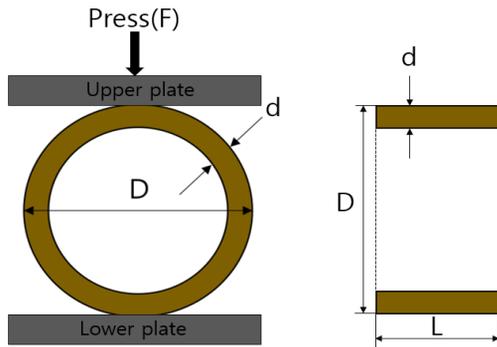


Fig. 2 Schematic diagram of compression test for ring-type ceramics

$$\sigma_f = \frac{F(D-d)}{Ld^2} \quad (1)$$

세라믹스 베어링의 압환강도 평가식(ISO 2739)을 이용하여 계산하였다. 여기서  $\sigma_f$ 는 링의 압축 파괴강도, F는 파단시의 최대 하중, L은 중공 원통의 길이, D는 중공 원통의 외경 그리고 d는 중공 원통의 벽 두께이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 소결에 따른 수축률 변화

Fig. 3은 성형 압력 및 소결 온도에 따른 링 형 PZT 세라믹스의 직경방향의 외·내경 소결 수축률을 측정한 결과이다. 여기서 PZT 소결체 제조를 위한 성형압력은 3.47, 10.40 그리고 17.33 MPa로 하였으며, 승온속도를 10°C/min이며, 소결온도는 1,250°C, 1,300°C 그리고 1,350°C로 하였다. 이에 의하면, 성형 압력이 높아질수록 링 형 PZT 세라믹스의 직경방향의 외경과 내경의 수축률이 감소하는 경향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 성형 압력이 증가할수록 성형체의 충전밀도는 높아지게 되고, 이에 따라 분말의 입자간 접촉점 수가 많아지며, 기공률이 작아지기 때문으로 생각된다.<sup>5)</sup> 그러나 성형압력과는 다르게 소결온도에 따른 링 형 PZT 세라믹스의 직경방향의 외경과 내경의 수축률 차이는 나타나지 않았다.

Fig. 4는 각 소결조건에 따른 링 형 PZT 세라믹스의 길이방향의 소결 수축률을 나타낸 것으로, 전술한 직경 수축률과는 반대로, 성형압력의 영향은 나타나지 않고 소결온도에 따른 수축률 차이는 보이고 있다. 이러한 것은 본 연구의 PZT 세라믹스의 성형에 HP 장치를 사용했기 때문으로 생각된다. 즉, HP 장치는 일축가압 형식이기 때문에 PZT 성형체에 전체적으로 균일한 압력이 가해지지 않고, 링 형 성형체의 직경방향보다는 길이방향으로의 압력전달이 잘되기 때문이다. 따라서 길이 방향으로는 3.47 MPa 정도의 성형압력만으로도 성형체의 기공률이 충분히 낮아지기 때문에 성형압력에 따른 수축률차이를 보이지 않는 것으로 생각된다. 그러나 소결온도에 따른 소결 수축률의 변화는 명확하게 나타나, 소결온도가 높을수록

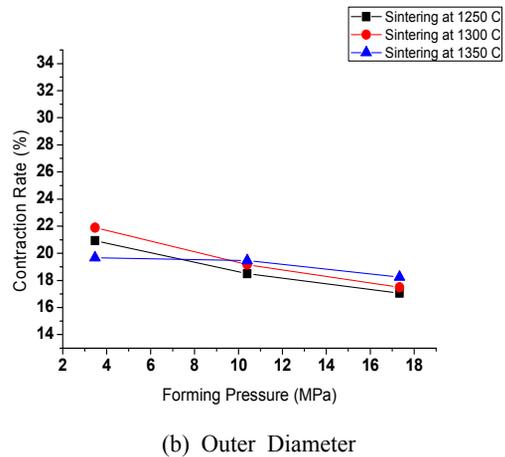
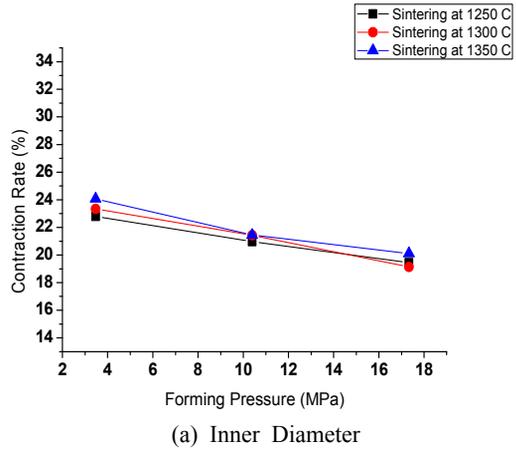


Fig. 3 Diametrical contraction rate of ring-type PZT ceramics

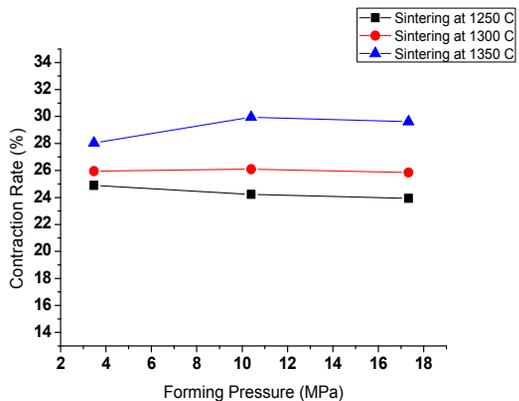


Fig. 4 Longitudinal contraction rate of PZT ceramics

록 수축률은 증가하는 경향을 보였다. 이것은 소결온도가 높을수록 물질의 확산이 활발해지기 때문이다.

### 3.2 PZT 세라믹스의 밀도 변화

Fig. 5는 수축률 측정 시험에서 사용한 링 형 PZT 세라믹스 시험편에 대해서 성형압력과 소결온도의 변화에 따른 밀도를 측정된 결과이다. 이에 의하면, 1,250°C, 1,300°C의 소결온도에서는 성형압력이 높을수록 밀도가 증가하고 있지만 소결온도 1,350°C에서는 성형압력의 증가에 따라 밀도는 증가하다 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 전체적으로는 소결온도가 높을수록 링 형 세라믹스의 밀도는 작아지고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 비교적 증기압이 낮은 성분이 포함되어있는 PZT 세라믹스의 구성 성분의 특성상, 소결온도가 높을수록 특정 성분의 기화가 쉽게 발생하며, 그에 따른 성분상의 손실이 발생했기 때문인 것으로 추정된다.<sup>6),8-9)</sup>

### 3.3 압축파괴강도

상기의 성형압력과 소결온도에서 제조한 링 형상의 PZT 세라믹스에 대해서 압축하중에 의한 강도 평가시험을 실시한 결과를 Fig. 6에 보인다. 이에 의하면, 성형압력이 증가할수록 PZT 세라믹스의 파괴강도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 이것은 성형압력이 높을수록 분말의 성형밀도가 증가하게 되어 그 결과, 소결이 촉진되어 치밀화가 잘 일어났기 때문으로 사료된다.<sup>9)</sup> 그리고 소결온도가 PZT 세라믹스의 파괴강도에 미친 결과에 대해서 살펴보면, 소결온도 1,300°C에서 가장 높게 나타났고, 1,350°C에서 가장 낮은 파괴강도를 보이고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 세라믹스 재료의 강도를 지배하는 인자로는 원자 간의 결합력, 결정의 크기, 기공, 균열 및 잔류 응력 등을 생각할 수 있다. 또한 여기에는 소결온도, 성형압력이나 소결분위기 등이 직접적으로 영향을 미친다. 그러므로 가장 높은 소결온도인 1,350°C에서 가장 낮은 파괴강도를 보인 것은 이 온도에서 역소결이 발생했거나 결정의 성장이 일어났을 가능

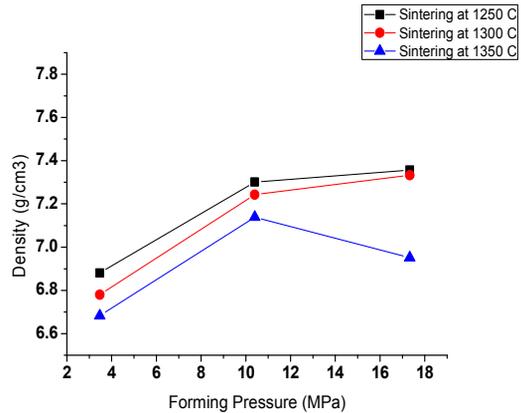


Fig. 5 Density of ring-type PZT ceramics

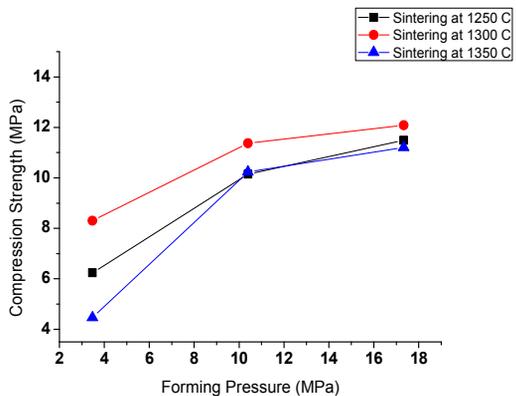


Fig. 6 Compression strength of ring-type PZT ceramics

성이 높다. 따라서 본 실험에 이용한 PZT 세라믹스의 분말의 경우, 최적의 소결온도는 1,300°C 부근인 것으로 판단된다.

### 3.4 미세조직 변화

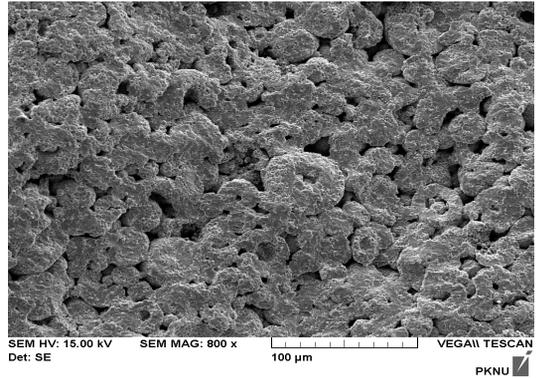
Fig. 7은 1,300°C에서 소결한 PZT 세라믹스에 대해서 성형압력에 따른 기공 크기의 변화를 저배율로 관찰한 결과이다. 사진 (a)는 3.47 MPa의 성형압력으로 소결한 파면사진인데, 성형압력을 10.40 MPa와 17.33 MPa로 한 (b)와 (c) 경우에 비해 전체적으로 상당히 큰 기공이 존재하고 있는 양상을 보이고 있는 것을 알 수 있다. 기공은 세라믹스 재료의 밀도와 강도 등의 물리적 성질에

직접적으로 영향을 미치는 인자이다. 따라서 성형 압력이 가장 낮은 3.47 MPa로 소결한 PZT 세라믹스가 가장 낮은 밀도와 강도 그리고 경도 값을 보여준 것은 이러한 조직적 특성과 일치한다고 볼 수 있다. 그리고 성형압력을 17.33 MPa로 하여 소결한 (c)의 경우가 성형압력을 10.40 MPa로 하여 소결한 (b)에 비해 기공이 크게 형성되어 있는 것도 볼 수 있다.

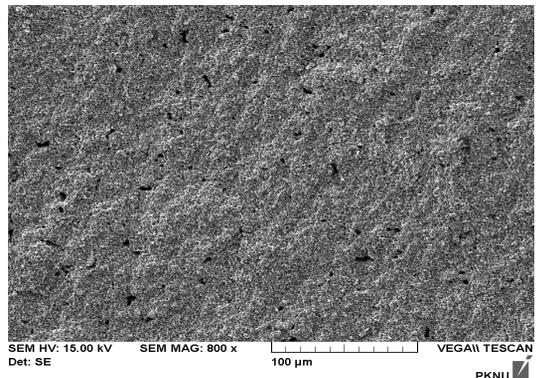
Fig. 8은 보다 고배율로 관찰한 PZT 세라믹스의 조직사진이다. 전체적으로는 모든 사진에서 전형적인 PZT 세라믹스의 perovskite형 미시 조직이 보이고 있지만, 1,250°C에서 소결한 조직 (a)를 보면, (b)와 (c)에 비해 그 결정크기가 약간 작을 뿐만 아니라 형태 또한 그다지 뚜렷하게 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 본 실험에서 사용한 PZT 분말의 경우, 소결온도 1,250°C는 적절하지 않다는 것을 의미한다. 이에 비해 1,300°C에서 소결된 조직에서는 결정형태가 뚜렷하며 또한 결정의 크기도 약간 성장한 모습이다. 더욱이 1,350°C에서 소결한 조직 (c)에서는 기공도 보이고 있다. 이러한 결정의 모양이나 크기 그리고 기공들은 세라믹스의 기계적 특성에 직접적으로 영향을 미치는 인자들이다. 따라서 본 실험에 이용한 PZT 세라믹스 분말은 소결에 있어서, 무엇보다도 온도에 매우 민감하게 영향을 받는다고 판단된다.

### 3.5 PZT 세라믹스의 열처리 효과

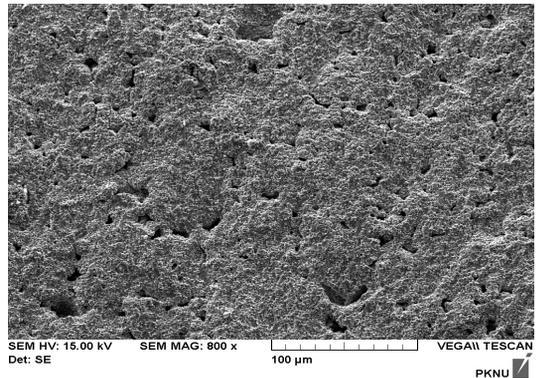
Fig. 9는 17.33 MPa의 성형압력으로 소결한 PZT 세라믹스를 350°C, 400°C, 450°C 및 500°C의 온도에서 6시간 상압, 대기 중에서 열처리한 다음 측정된 압축파괴강도이다. 이때, 열처리를 위한 승온속도는 3°C/min 및 5°C/min로 하였다. 이에 의하면, Fig. 6의 열처리를 하지 않은 압축파괴강도의 평균이 약 11 MPa로 측정된 것에 비해 열처리를 한 시험편의 압축파괴강도가 열처리 온도와 승온속도에 관계없이 거의 전체적으로 5배 이상의 향상을 보이고 있음을 알 수 있다. K. Ando 등의 연구<sup>7)</sup>에서는 세라믹스는 고온의 열처리 과정에서 산화반응에 의한 균열치유거동이 일어나고 이에 의하여 강도가 수 십% 정도 향상 된다고



(a) 3.47 MPa, 1,300°C



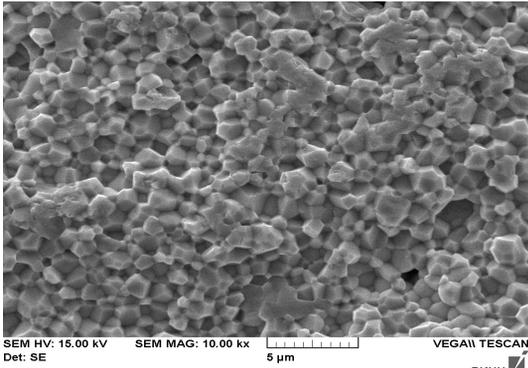
(b) 10.40 MPa, 1,300°C



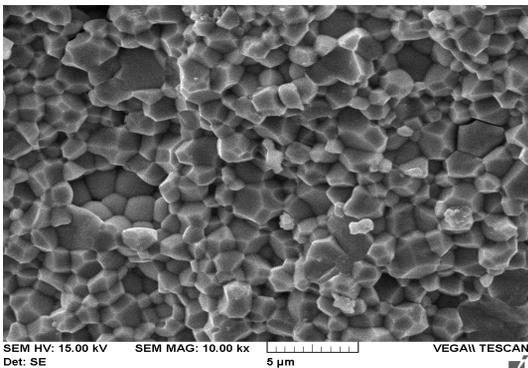
(c) 17.33 MPa, 1,300°C

Fig. 7 SEM photos of ring-type PZT ceramics according to forming pressure

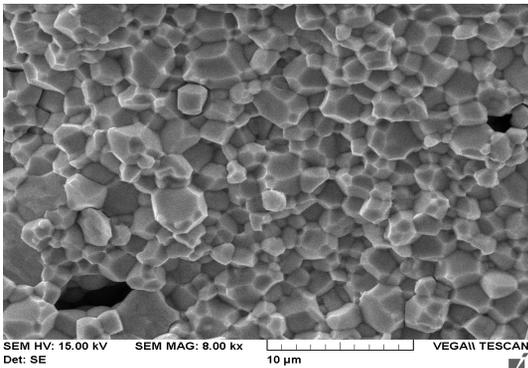
보고되고 있지만, 본 연구에서의 열처리 효과처럼 현저하지는 않았다. 세라믹스 재료의 강도는 결정 크기, 기공, 입계, 균열 및 잔류응력 등에 매우



(a) 10.40 MPa, 1,250°C



(b) 10.40 MPa, 1,300°C



(c) 10.40 MPa, 1,350°C

Fig. 8 Microstructure of ring-type PZT ceramics according to sintering temperature

민감하게 영향을 미치는 재료이다. 따라서 열처리에 의해 PZT 세라믹스의 강도가 매우 크게 향상된 원인에 대해서는 추후 연구가 필요하다고 생각된다.

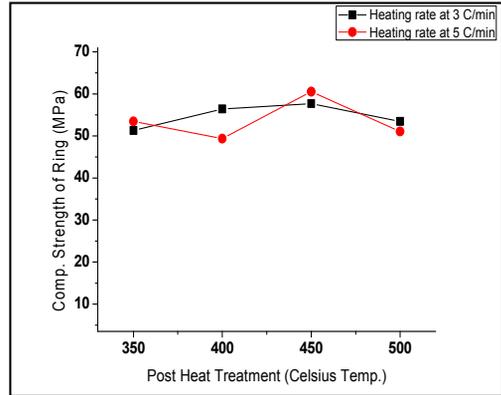


Fig. 9 Effect of heat treatment on the compression strength of ring - type PZT ceramics

#### 4. 결론

본 연구에서는 Lead zirconate titanate(PZT) 분말을 일축 가압성형 하여 링 형상의 성형체를 제조하고, 이를 상압 소결하여 최종적인 세라믹스를 제조하여 수축률, 밀도, 강도, 조직적 특성 및 열처리에 의한 강도 변화를 조사하였다. 그 결과, PZT 세라믹스의 수축률은 시험편의 길이방향과 직경방향에 따른 수축률의 차이를 보였다. 그리고 밀도는 소결온도가 높을수록 저하하는 경향을 보였는데 이것은 증기압이 비교적 높은 PZT 세라믹스의 특성으로 생각된다. 일반적으로 파인세라믹스는 성형압력과 소결온도가 높아질수록 물성이 좋아지는 특성을 보이는 것이 보통이다. 그러나 본 실험에서 사용한 PZT 세라믹스의 경우에는 압축강도 및 조직적 특성에서 최적의 성형압력(10.40 MPa)과, 소결온도(1,300°C)를 찾아낼 수 있었다. 그리고 특히 소결 후, 열처리에 의한 압축강도의 상승효과는 매우 크게 나타나 PZT 세라믹스의 사용수명 설계에 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

#### 후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2019년)에 의하여 연구되었음.

## Author contribuins

B. A. Kim; Supervision, Conceptualization, Project administration. C. K. Moom; Methodology, Writing-review & editing, Supervision,

## References

1. W. H. Heo and Y. W. Kim, 2006, Technology and Market Analysis of Piezoelectric Ceramics, RIST, Pohang, Korea.
2. M. C. Chu and S. J. Cho, 2008, Fabrication Device and Method by using Centrifugal Manufacturing Technology, KRIS, Daejeon, Korea.
3. J. Yue, M. Leung, E. Haemmerle and M. Hodson, 2009, "The Influence of Sintering Conditions on the Dielectric and Piezoelectric Properties of PbZrTiO-PbMgNbO Ceramic Tubes", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 470, No. 1-2, pp. 465-469.  
(<http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.02.107>)
4. J. Ma and W. Cheng, 2002, "Deposition and Packing Study of sub-micron PZT Ceramics using Electrophoretic Deposition", Journal of Materials Letters, Vol. 56, No. 5, pp. 721-727.
5. W. D. Kingery et al., 1976, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, New York.
6. W. D. Kingery and B. Francois, 1967, "The Sintering of Crystalline Oxides, 1. Interaction Between Grain Boundaries and Pores", Sin. and Rel. Phenomena, Gordon, New York, pp. 471-498.
7. K. Ando, M. C. Chu, F. Yao and S. Sato, 2000, "Crack-healing Behavior, High Temperature and Fatigue Strength of SiC-reinforced Silicon Nitride Composite", Journal of Materials Science Letters, No. 19, pp. 1081-1083.
8. Y. M. Choi, B. A. Kim and C. K. Moon, 2019, "Study on the Fabrication of Cylindrical PZT by Using Centrifugal Manufacturing Technique", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 23, No.1, pp.5-11.  
(<http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2019.23.1.005>)
9. B. A. Kim, C. K. Moon, Y. M. Choi and H. J. Kim, 2019, "Effect of Sintering Condition on Mechanical Properties of Ring-type PZT Ceramics", Journal of the Korean Society for Power System Engineering, Vol. 23, No. 2, pp. 105-111.  
(<http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2019.23.2.105>)