

PNW-PMN-PZT 세라믹스의 Attrition Milling에 따른 입도분석 및 압전특성.

이상호, 류주현, 오동언, 류성림*, 홍재일**, 정광현***, 정문영
세명대학교, 충주대학교*, 동서울대학**, 인하대학교***

Particle Size and Piezoelectric Characteristics of PNW-PMN-PZT Ceramics as a Function of Attrition Milling process.

Sang-Ho Lee, Ju-Hyun Yoo, Dong-On Oh, Sung-Lim Ryu*,
Jae-Il Hong**, and Kwang-Hyun Chung***, Moon-young jung
SeMyung Uni., ChungJu Univ.*, DongSeoul Coll.**., InHa Univ.***

Abstract

Particle size and piezoelectric characteristics of PNW-PMN-PZT ceramics with the variations in attrition milling conditions were investigated for the piezoelectric transformer application. Particle size and distribution were decreased with increasing milling time. Dielectric constant (ϵ_r), electromechanical coupling factor (k_p), mechanical quality factor (Q_m) and density showed the optimum value of 1563, 0.53, 2342, 7.63, respectively at 7h milling time.

Key Words : Particle Size, Attrition Mill, Piezoelectric Transformer

1. 서 론

1957년 Rosen이[1] 압전 트랜스포머를 개발한 이래 고전압 고전력 인버터로 사용하고자 하는 노력이 많았지만, 뛰어난 압전 특성을 가진 재료의 부족으로 그동안 그 응용이 어려웠다. 그러나 최근들어 높은 승압비와 고밀도, 고강도를 갖는 Rosen형 압전 트랜스포머가 LCD의 backlight 구동용으로 실용화 되고 있다. Rosen형 압전변압기는 무부하시에 승압비가 가장 높게 나타나며 부하가 감소할수록 승압비가 떨어지는 특성을 가지고 있으며, 이는 점등시에는 고전압을 필요로 하나 정상 작동시에는 전압이 낮아지는 LCD backlight용 CCFL(Cold Cathode Fluorescent Lamp)의 구동에 적합하다. 기존의 전자식 안정기는 소형화, 가격, 안정성, 구동효율 등에서 한계가 있다. 또한 노트북이나, PDA등의 경우는 슬립화가 필요한데, 전자

식 안정기의 콤팩트화는 사실상 불가능 하기 때문에 높은 안정성을 가지고 소형화가 가능한 압전 변압기의 개발이 필요하다 하겠다. 본 연구에서는 이전의 연구에서 PNW-PMN-PZT으로[2] 우수한 압전 특성을 보인 조성을 사용하여 CCFL구동용 인버터로의 응용 가능한 우수한 압전 트랜스포머용 조성 세라믹스를 개발하기 위하여 Attrition Milling 조건의 변화를 주어 입도분포가 압전 및 유전특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

본 연구에서는 다음과 같은 조성을 사용하였다.
 $(\text{Pb}_{0.94}\text{Sr}_{0.06})[(\text{Ni}_{1/2}\text{W}_{1/2})_{0.02}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.07}(\text{Zr}_{0.51}\text{Ti}_{0.49})_{0.91}]\text{O}_3 + 0.5\text{wt}\% \text{PbO} + 0.3\text{wt}\% \text{Fe}_2\text{O}_3$
 $+ 0.25 \text{ wt}\% \text{CeO}_2 + 0.3\text{wt}\% \text{Nb}_2\text{O}_5$ [2]
위의 조성을 10^{-4} 까지 칭량하였고 Ball Mill을 사용하여 24시간 혼합분쇄 하였다, 건조 후 알루미늄 도가니로 850°C 에서 2시간 하소 하였으며, 하소 후

Attrition Mill을 이용하여 각각 1, 3, 5, 7, 9 시간 혼합 분쇄 하였다. 건조 후 2g을 취하여 입도분석을 하였으며, 나머지 시료는 PVA (5wt% 수용액)을 첨가하여 1000[kg/cm²]의 압력으로 성형하였다. 이 시편을 600℃에서 3 시간 동안 결합체를 태워 버린 후, 1200℃에서 2 시간 소결하였다. 소결 후 특성측정을 위해 두께 1mm로 연마하고, Ag 전극을 도포하여 650℃에서 10분간 열처리 하였다. 전극이 형성된 시편을 120℃의 실리콘 오일에서 30[kV/cm]의 전계를 주어 분극 하였으며, 24 시간 후 시편의 특성을 측정하였다. 입도분석을 하기 위하여 입도분석기 (Malvern Mastersizer S)를 사용하여 레이저 회절법으로 측정하였다. 그리고 LCR meter (ANDO AG-4304)를 사용하여 1kHz에서 정전용량을 측정하여 유전상수를 계산하였으며, Impedance Analyzer (Agilent 4294)를 사용하여 공진 반공진 주파수를 측정하여 IRE 규정에 따라 전기기계결합 계수, 기계적 품질계수를 계산 하였다.

3. 결과 및 고찰

표 1.은 이전연구에서 24 시간동안 ball mill 하여 1230℃에서 소성한 조성의 입도분포율과 attrition mill 조건에 따른 입도분포율에서 누적 Volume[%] 이 각 10%, 50%, 90% 일 때의 입도분포율에서의 평균 입도 크기를 (Particle size) 나타낸 것이다.

표 1. Attrition Milling 조건에 따른 누적 입도분포율에서 입도의 크기.

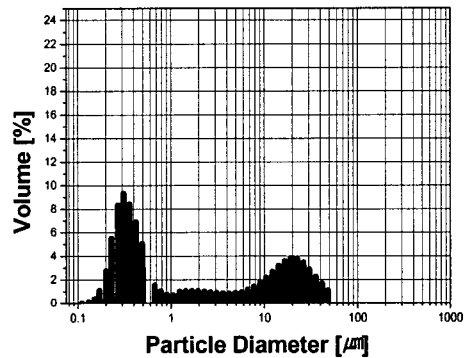
Milling time	D(v,0.1)	D(v,0.5)	D(v,0.9)
Ball Mill	0.27	0.64	27.73
1h	0.27	0.40	0.71
3h	0.27	0.36	0.52
5h	0.28	0.37	0.53
7h	0.26	0.37	0.54
9h	0.27	0.37	0.52

[μm]

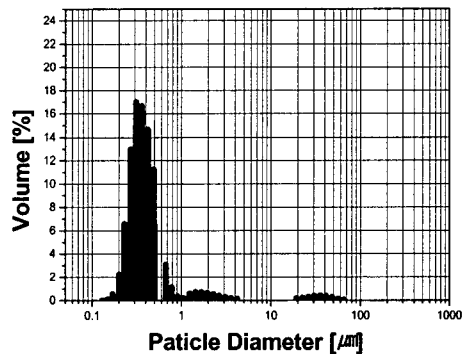
ball mill 에서는 입도의 분포가 넓게 분포되어 있고 attrition milling 1시간 이후의 입도분포가 상당히 좁아진 것을 볼 수 있으며 3시간 이후의 분

포는 거의 일정하였지만 90%에서 입도크기의 미세한 변화는 미세입자의 재 응집에 의한 현상으로 생각된다.

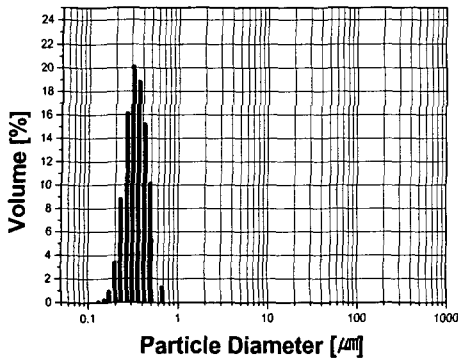
그림 1.은 24시간 ball mill 시료와 각 시간에 따라 1시간, 7시간 attrition mill한 시료의 입도의 크기의(Particle size) 분포도이다. ball mill한 시료의 입도는 상당히 넓게 분산 되어져 있으며 입자의 크기도 상당히 큰 반면 Attrition Mill을 한 시료의 입도는 분포가 치밀하고 그 크기도 상당히 작은 입자를 가지고 있다. 또한 시간이 증가함에 따라 그래프는 왼쪽으로 이동하였다.



A) Ball Mill 24h



B) Attrition Mill 1h



C) Attrition Mill 7h

그림 1. Milling 시간에 따른 입도분포.

그림 2.에 Attrition Milling 시간에 따른 전기기 계결합계수 k_p 값의 변화와 기계적 품질계수 Q_m 값의 변화를 보였다. k_p 값은 5 시간동안 Milling한 시편에서 최대 값을 보이고 그 이후에는 감소하는 경향을 보였다. Milling 시간이 증가함에 따라 Q_m 값이 거의 선형적으로 증가함을 볼 수 있다. Q_m 값이 9 시간 이후에도 계속 증가하는 것은 PbO의 휘발이 많이 발생하여 상이 tetragonal 상 쪽으로 이동하였기 때문으로 생각된다. 그러나 9시간에서 k_p 값이 감소하므로 최적의 Attrition Milling 조건은 7 시간으로 생각할 수 있으며, Attrition Milling의 최적 조건인 7 시간에서의 물성은 단판형 압전 트랜스포머로서의 응용 가능성을 보였다.

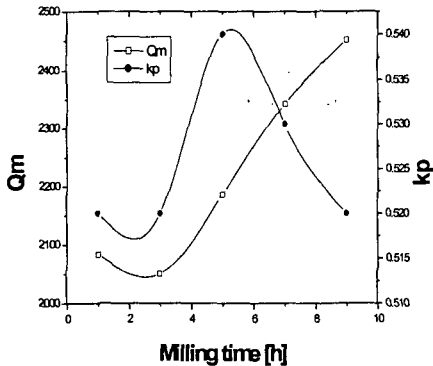


그림 2. Milling 시간에 따른 Q_m 과 k_p .

그림 3.은 각각의 시편의 밀도를 보여주고 있다. Milling 시간에 따른 시편의 밀도는 큰 차이를 보이지 않고 있지만, Milling 시간증가에 따라 점차적으로 밀도가 증가하는 경향을 나타냈다.

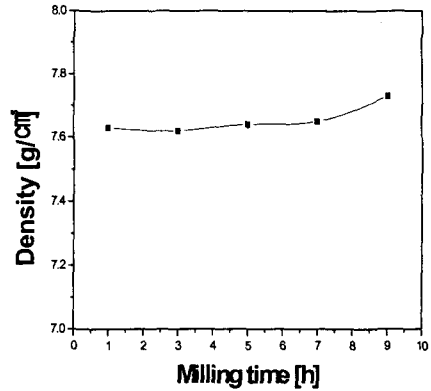


그림 3. Milling 시간에 따른 밀도.

표 2.은 Milling 시간에 따른 각각의 시편의 물성을 나타내었다. Q_m 값은 9시간에서 최고치인 2451을 나타냈고, k_p 값은 5시간에서 최고치 0.534를 보이고 있다. 또한 7시간에서는 Q_m 2342, k_p 0.53, DC 1563, 밀도 7.6469로 최적의 물성을 보이고 있다.

여기서 유전상수의 값은 거의 변화가 없지만 3 시간에서 줄어드는 경향을 보였다. 이는 Q_m 값이 3 시간에서 약간 감소하는 것과 마찬가지로 Attrition Milling 시간이 짧기 때문에 Attrition mill의 영향이 균일하게 나타나지 않았기 때문으로 사료된다.

표 2. Milling 시간에 따른 시편의 물성.

Milling time	Q_m	k_p	ϵ_r	Density [g/cm ³]
Ball Mill	2041	0.55	1704	7.67
1h	2083	0.52	1562	7.63
3h	2050	0.52	1462	7.62
5h	2185	0.54	1534	7.64
7h	2342	0.53	1563	7.65
9h	2451	0.52	1536	7.73

4. 결 론

pp.6907-6910, 2001.

본 연구에서는 유전상수, 기계적 품질계수 및 전기기계결합계수가 큰 조성을 개발하고 Rosen 형압전 트랜스포머로서의 응용가능성을 조사하기 위하여 PMW-PNM-PZT 세라믹스 조성을 Attrition Milling 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Milling 시간이 7시간이었을 때 k_p 0.53, Q_m 2342 를 고려하여, 압전 트랜스포머 조성으로서의 응용가능성을 보였다.

2. Milling 시간의 증가에 따라 3시간 까지는 입도의 분포가 좁아지고 입도의 크기도 감소하였으며 3시간이후의 Milling 조건에서는 거의 일정하였지만 입도크기의 미세한 변화는 미세입자의 재 응집에 의한 현상으로 생각된다.

3. 입도의 분포가 작아지고 크기가 감소함에 따라 k_p 는 5시간에서 0.54를 보이고 이후에는 감소하였으며 Q_m 은 거의 선형적으로 증가하여 9시간에서 2451을 값을 가졌지만 유전상수와 밀도에서는 거의 영향을 주지 못했다.

참고 문헌

- [1] C. A. Rosen., " Ceramic Transformer and filter", Proc. Electronic Comp. Symp., p205, 1956.
- [2] 류주현, 김철희, 류성립, "Nb₂O₅,Fe₂O₃ 복합 첨가가 PNW-PMN-PZT세라믹스의 미세구조 및 압전특성에 미치는 영향". 전기전자재료학회 추계 학술대회. 2000
- [3] Juhyun Yoo, Sukkyu Min, Jaecil Hong, Sung jae Suh, Soonchul Ur, " Microcal and Piezoelectric Characteristics of PSN-PMN-PZT Ceramics Produced by Attrition Milling", KIEEME, 2001.
- [4] Chiharu Sakaki, Bharat L. Newalkar, Sridhar Komarneni, Kenji Uchino,. " Grain Size Dependence of High Power Piezoelectric Characteristics in Nb Doped Lead Zirconate Titanate Oxide Ceramics, Jpn. J Appl. Phys. Vol (40)