

Bi₂O₃ 첨가에 따른 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹스의 압전특성

류성림, 이호일, 배세환, 김주현, 김용주, 서상현*

충주대학교 신소재공학과/친환경 에너지 변환 저장소재 및 부품개발 연구센터, 동국대학교*

The Piezoelectric properties of (Na,K)NbO₃-system Pb-free Piezoelectric Ceramics with Bi₂O₃ Addition

Sung-Lim Ryu, Ho-il Lee, Se-Hwan Bae, Ju-hyun Kim Yong-ju Kim, Sang-hyun SCh*
Chungju Univ/ReSEM. Dongkuk Univ

Abstract : In this paper, in order to develop Pb-free piezoelectric ceramics, (Li_{0.05}Na_{0.57}K_{0.38})NbO₃ ceramic was fabricated with the variation of Bi₂O₃ addition. Piezoelectric properties of the ceramic were varied with the amount of Bi₂O₃ addition and showed the maximum k_p value at 0.2 wt% Bi₂O₃ addition. Q_m of Bi₂O₃ added ceramics showed lower values than the non-added ceramics, however, the k_p was increased by the addition of Bi₂O₃ up to 0.2 wt%. At the sintering temperature of 1110°C and the calcination temperature of 850°C, the optimal values of density=4.52g/cm³, k_p=0.47, ε_r=400 were obtained.

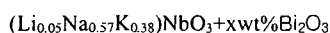
Key Words : Pb-free piezoelectric ceramics, calcination, sintering temperature, (Na,K)NbO₃-system.

1. 서 론

압전 세라믹스 중 PZT는 우수한 압전 및 유전특성으로 여러 분야에 응용되고 있다. 그러나, 납을 포함한 세라믹스는 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 납을 포함하지 않는 무연 압전 세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다. 최근, 비납계 세라믹스 중에 (Na,K,Li)NbO₃는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로서 주목받고 있다. 그러나, K의 휘발특성과 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. (Na,K,Li)NbO₃의 밀도를 증가시키기 위하여 Hot pressing, RTGG(Reactive Template Grain Growth), SPS(Spark Plasma Sintering), 소결조제의 첨가와 같은 여러 가지 방법들이 연구되고 있으나, 시편의 제조공정이 복잡하고 재현성이 양호하지 않다는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 본 연구에서는 기존 논문의 결과를 토대로, 일반적인 산화물 혼합법으로 시편을 제작하여 Bi₂O₃의 첨가에 따른 시편의 밀도특성과 압전특성 및 유전특성을 분석하여 (Na,K,Li)NbO₃의 특성을 개선하고자 한다.

2. 실험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.



조성에 따른 시료는 10⁻⁴g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미늄 도가니에서 850°C에서 5시간 하소하였다. 하소한 분말을 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mmφ 몰더

로 2ton/cm²으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600°C에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 1110°C의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120°C의 절연유 속에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 재 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(AN DO AG-4304)를 사용하였고, 시편의 결정구조는 XRD(Rigaku)를 통해 분석하였으며, 또한 IRE 규정에 따라 Impedance Analyzer(Agilent 4294A)로 공진 및 반공진 주파수와 공진저항을 측정하여 전기기계결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 850°C의 하소온도와 1110°C의 소결온도로 제작된 시편으로 Bi₂O₃ 첨가량이 0wt%와 0.1wt%는 밀도차가 별로 없으나 0.2wt%에서 상승되었고, 0.3wt%에서 낮아 졌다. 그리고 그림 2는 Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 Sem 사진에서는 Bi₂O₃ 첨가량이 0wt%와 0.1wt%는 그레인의 변화가 없었으나 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt%와 0.3wt%에서는 그레인 크기가 커졌다. 그림 3은 Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 XRD의 분석 그래프이다. 몇 곳에서 이차상이 나타났다. 그러나 상에 그다지 영향이 없는 것으로 사료된다. Bi₂O₃ 첨가량 변화에 관계없이 모두 준정방정상의 상구조를 나타냈으며, 정방성(tetragonality)는 거의 일정한 크기를 나타냈다. 그림 4는 Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 전기기계 결합계수(k_p)와 기계적 품질계수(Q_m)를 나타낸 것이다. 전기기계 결합계수의 변화는 밀도특성에서 알 수 있듯이 최적 밀도를 나타낸 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 시편에서 0.4764로

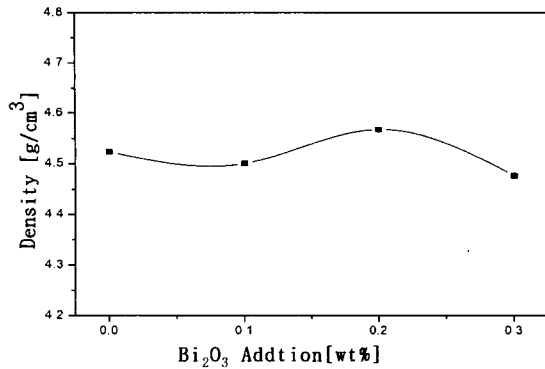


그림 1. Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 밀도

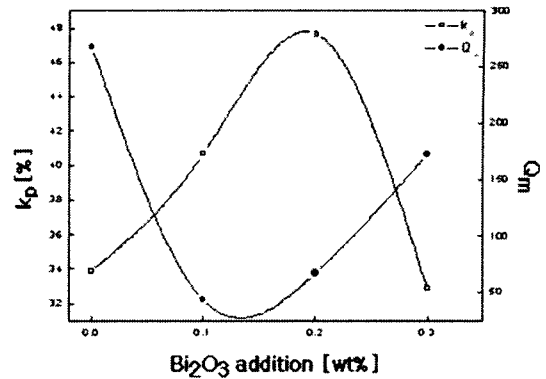
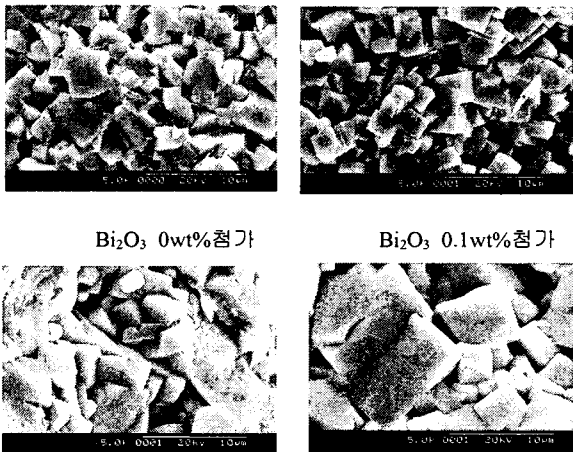


그림 4. Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 k_p, Q_m



Bi₂O₃ 0wt%첨가 Bi₂O₃ 0.1wt%첨가
Bi₂O₃ 0.2wt%첨가 Bi₂O₃ 0.3wt%첨가
그림 2. Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 Sem 사진

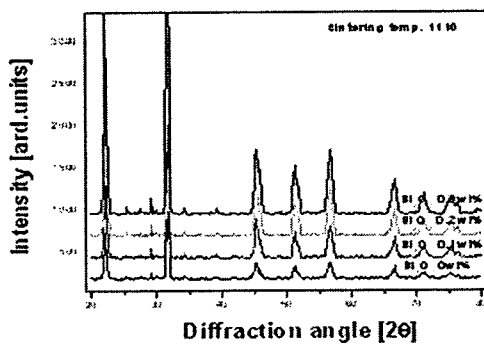


그림 3. Bi₂O₃ 첨가량변화에 따른 XRD

가장 큰 값을 나타내었다. 기계적 품질계수의 변화는 Bi₂O₃ 첨가하지 않을 때 최대이었고, 전기기계 결합계수와 반대의 경향으로 도메인 모먼트의 감소에 기인하여 증가하는 특성을 나타내었고, Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 시편에서 44로 최소 값을 나타내었다.

표1은 Bi₂O₃ 첨가량변화에 따라 제작된 시편의 물성을 나타냈다. 표1에서 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 시편에서 밀도,

표 1. Bi₂O₃ 첨가량변화에 따라 제작된 시편의 물성

첨가량 wt%	밀도 g/cm ²	k _p	Q _m	Dielectric constant
0	4.52	0.3389	268	228
0.1	4.5	0.4067	44	340
0.2	4.56	0.4764	67	400
0.3	4.47	0.3288	172	298

전기기계 결합계수, 유전율이 최적인 상태이며 기계적 품질계수도 Bi₂O₃ 첨가량이 0.1wt% 시편보다는 높은 값이 나타났다. 따라서, 본 조성은 Bi₂O₃ 첨가량을 변화를 주고, 하소조건은 850℃로 소결온도는 1110℃로 시편을 제작 압전 특성을 측정 한 결과 Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt%인 시편의 전기기계 결합계수, 유전율이 최적인 상태이며, 이 시편의 조건으로 압전 센서 소자의 재료로 이용가능 할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 (Na,K,Li)NbO₃계 무연 압전 세라믹스의 소자로 이용 가능한 시료를 만들기 위하여 Bi₂O₃ 첨가량 변화에 따라 시편을 제작하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도변화에 따라 제작된 시편은 모두 정방정상의 상구조를 나타내었다.
2. Bi₂O₃ 첨가량이 0.2wt% 시편에서 최대밀도는 4.56 g/cm²로 나타났고, 압전 및 유전특성은 각각 k_p=0.4764, ε_r=400으로 최대 값을 보였다. 이와 같은 결과는 압전 센서 소자의 재료로 이용가능 할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역협력센터 육성사업에 의해 수행되었습니다.