하소온도 변화에 따른 $(Na,K)NbO_3$계 무연 압전세라믹스의 특성에 관한 연구

류성림, 정광현*, 이상호*, 류주현*, 박창엽*, 홍재일**, 이덕출***
충주대학교, 세명대학교*, 동서울대학**, 인하대학교***

A Study on the Characteristics of $(Na,K)NbO_3$-system Pb-free Piezoelectric Ceramics with Calcination Temperature

Sung-Lim Ryu, Kwang-Hyun Chung*, Sang-Ho Lee*, Ju-Hyun Yoo*, Chang-Yub Park*,
Jae-Il Hong** and Duck-Chool Lee***
Chungju Univ., Semyung Univ.*, Dongseoul Coll.**, Inha Univ.***

Abstract : In this paper, in order to develop Pb-free piezoelectric ceramics, $(Li_{0.04}Na_{0.44}K_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$ ceramics were fabricated with the variation of calcination temperature and sintering temperature. Specimens couldn't be sintered below 1110℃ and showed the largest density at calcination temperature of 800℃. Specimens manufactured with the variation of calcination temperature showed pseudo-tetragonal phase, and showed the optimal values of kp=0.45, εr=1336 and d_{33}=254 at calcination temperaure of 800℃ and sintering temperature of 1110℃.

Key Words : *pb-free piezoelectric ceramics, calcination, sintering temperature*

1. 서 론

PZT계 세라믹스는 우수한 압전 및 유전특성으로 여러 응용분야에 널리 사용되어지고 있다. 그러나, 납을 포함한 세라믹스는 환경오염에 의하여 그 사용에 대한 규제가 강화되고 있어 납을 포함하지 않는 비납계 압전세라믹스에 대한 연구가 활발히 진행중에 있다. 최근, 비납계 세라믹스중에 $(Na,K)NbO_3$는 높은 큐리온도와 우수한 압전특성으로 PZT계 압전세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로서 주목받고 있다. 그러나, K의 휘발특성과 조해성에 의해 높은 밀도를 갖는 세라믹스를 제조하기 어렵다는 단점을 가지고 있다. $(Na,K)NbO_3$의 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 하소온도변화에 따라 시편을 제작하여 하소온도와 소결온도에 따른 시편의 밀도특성과 압전특성 및 유전특성을 분석하여 제조공정상 유리한 산화물 혼합법으로 무연 압전세라믹스 제조시, 최적의 소결조건을 조사하고자 한다.

2. 실 험

본 실험의 기본조성식은 다음과 같으며 산화물 혼합법으로 시편을 제조하였다.

$$(Li_{0.04}Na_{0.44}K_{0.52})(Nb_{0.86}Ta_{0.10}Sb_{0.04})O_3$$

조성에 따른 시료는 10^{-4}g까지 평량하여 아세톤을 분산매로 3mm zirconia ball을 사용하여 24시간동안 혼합, 분쇄 후 건조한 뒤, 알루미나 도가니에서 700~950℃에서 5시간 하소하였다. 하소한 분말을 24시간동안 재 혼합, 분쇄 후 건조하여, PVA(5% 수용액) 8%를 첨가하고 21mm ϕ 몰더로 2ton/cm^{2}으로 성형하였다. 이 성형된 시편을 600℃에서 3시간동안 결합제를 휘발시킨 뒤, 1110, 1140℃의 온도에서 2시간 소결하였다. 시편의 전기적 특성을 측정하기 위하여 1mm의 두께로 연마하고 Ag전극을 도포한 뒤, 열처리 후 120℃의 절연유 속에서 30kV/cm의 직류전계를 30분간 인가하여 분극처리를 하였으며, 24시간 후에 제 특성을 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 LCR meter(ANDO 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 산출하였고, d_{33}-meter(APC)를 사용하여 압전상수를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 하소온도와 소결온도에 따라 제작된 시편의 밀도를 나타낸 것이다. 800℃의 하소온도와 1110℃의 소결온도로 제작된 시편에서 가장 높은 소결밀도를 이룰 수 있었으며 1110℃이하에서는 소결을 이룰 수 없었다. 그림 2는 1110℃의 소결온도에서 하소온도에 따른 시편의 결정구조를 나타낸 것이다. 제작된 시편은 하소온도에 관계없이 모두 준정방정상의 상구조를 나타냈으며, 정방성(tetragonality)는 거의 일정한 크기를 나타냈다. 그림 3은 소결온도와 하소온도에 따른 전기기계결합계수(kp)와 기계적품질계수(Qm)를 나타낸 것이다. 전기기계결합계수의 변화는 밀도특성에서 알 수 있듯이 최적밀도를 나타낸 1110℃의 소결온도에서 800℃의 하소온도로 제작된 시편에서 0.45로 가장 큰 값을 나타내었다. 기계적품질계수의 변화

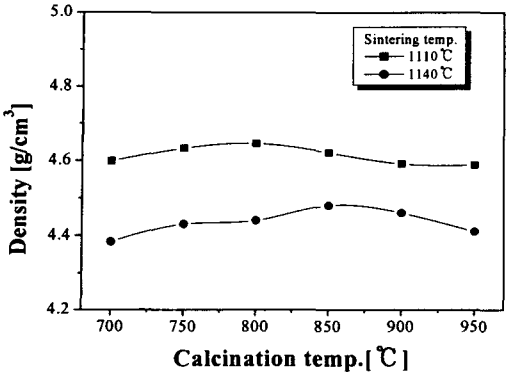

그림 1. 하소온도와 소결온도에 따른 밀도

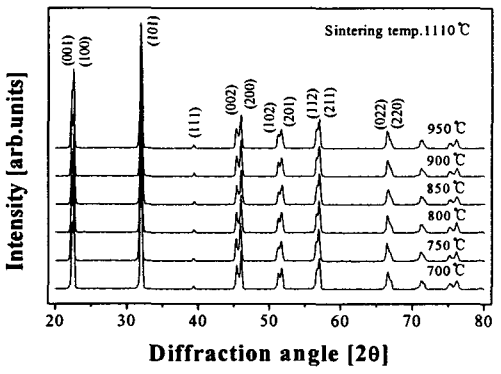

그림 2. 하소온도에 따른 X선 회절분석

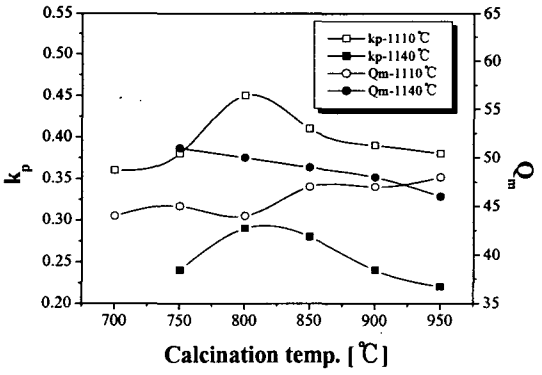

그림 3. 하소온도와 소결온도에 따른 kp, Qm

는 1110℃의 소결온도시, 전기기계결합계수와 반대의 경향으로 도메인 모먼트의 감소에 기인하여 증가하는 특성을 나타내었고, 1140℃의 소결온도에서 측정된 크기보다 작은 값을 나타내었다. 그림 4는 하소온도와 소결온도에 따라 제작된 시편의 유전상수와 압전상수를 나타낸 것이다. 유전상수와 압전상수의 변화 또한 전기기계결합계수의 특성과 같이 밀도변화와 같은 특성을 보였으며, 1110℃의 소결온도에서 800℃의 하소온도로 제작된 시편에서

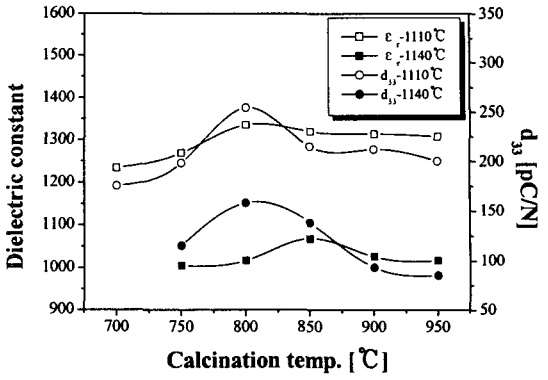

그림 4. 하소온도와 소결온도에 따른 유전상수, d_{33}

표 1. 하소온도와 소결온도에 따라 제작된 시편의 물성

Sintering temp. [℃]	Calcination temp.[℃]	Density [g/cm³]	kp	Qm	Dielectric constant	d_{33} [pC/N]
1110	700	4.59	0.36	44	1234	175
	750	4.63	0.38	45	1269	198
	800	4.64	0.45	44	1336	254
	850	4.62	0.41	47	1320	215
	900	4.59	0.39	47	1314	212
	950	4.58	0.38	48	1308	200
1140	700	4.38				
	750	4.43	0.24	51	1004	115
	800	4.44	0.29	50	1017	158
	850	4.48	0.28	49	1068	138
	900	4.46	0.24	48	1026	93
	950	4.41	0.22	46	1016	85

254pC/N의 최대값을 나타내었다. 따라서, 본 조성의 최적 하소조건은 800℃로 볼수 있으며, 이와같은 특성은 하소한 분말의 평균입경분포와 화학적인 조성의 안정화에 기인하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 $(Na,K)NbO_3$계 무연압전세라믹스의 산화물혼합법에 의한 최적제조조건을 측정하기 위하여 하소온도변화와 소결온도 변화에 따라 시편을 제작하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 하소온도변화에 따라 제작된 시편은 모두 준정방정상의 상구조를 나타내었다.
2. 시편의 최대밀도는 800℃의 하소온도와 1110℃의 소결온도에서 제작된 시편에서 나타났고, 압전 및 유전특성은 각각 kp=0.45, d_{33}=254, εr=1336 으로 최대값을 보였다.

이와같은 결과는 800℃의 하소온도에서 평균입경분포와 화학적 조성의 안정화에 의한 것으로 판단된다.