

분말 입자 크기에 따른 (K,Na)NbO₃계 세라믹스의 압전 특성

노중호, 이용현, 석종민, 최병렬, 전명표, 조정호, 김병익, 신동욱*

요업(세라믹)기술원, 한양대학교*

The Piezoelectric properties of (K, Na)NbO₃-system ceramics with powder particle size.

Jong-Ho Noh[†], Yong-Hyun Lee, Jong-Min Suk, Ryul-Byung Choi, Myung-Pyo Jeon, Jeong-Ho Cho, Byung-Ik Kim, Dong-Wook Shin*

Advanced Materials and Components Lab, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract : 본 연구에서는 분말입자의 미립화에 따른 (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ (KNN) 세라믹스의 소결밀도와 압전특성을 평가하였다. 먼저 입자를 미립화 시키기 위해 planetary milling machine을 이용하였으며, 소결밀도 및 압전 특성을 측정하였다. Ball milling을 24~72시간동안 한 결과 particle size는 730~490nm정도였다. Milling 시간이 증가할수록 입자크기는 감소하였고, 소결밀도는 particle size가 작을수록 증가하였고, 4.50g/cm³으로 가장 높은 밀도를 나타냈다. 또한 소결 밀도가 증가함에 따라 기계적 품질 계수(Qm) 역시 증가한 반면, particle size가 작아짐에 따라 전기기계 결합계수(Kp)는 감소하는 경향을 보였다.

Key words : particle size, density, piezoelectric properties

1. 서 론

최근 환경 문제에 대한 관심이 증대되면서 압전 세라믹스 재료로 가장 널리 사용되었던 PZT계 세라믹스 재료의 사용이 제한될 전망이다. 이에 Pb가 함유되지 않은 친환경적인 재료 개발이 활발히 진행되고 있다. 그중 bismuth계(BNT)에 관한 연구가 주를 이루어 왔으나, PZT 물질에 비해 압전 특성이 떨어지고 상전이 온도가 낮은 문제점을 나타내었다. 반면에 KNN계 세라믹스는 높은 압전특성과, Curie temperature가 420℃로 높아 PZT를 대체할 물질로 부각되고 있다^{(1),(2)}. 하지만 KNN계 세라믹스는 K₂O의 수분과의 반응성이 매우 강하고, 녹는점이 낮아 소결시 K₂O의 휘발이 강해 화학양론적인 정확도를 맞추기가 어려운 문제점이 있다. 이를 해결하기 위하여 Hot pressing, Hot forsing 등의 방법⁽³⁾으로 소결 밀도를 높였으나, 대량 생산의 효율이 떨어지므로 상압소결에서의 치밀화도를 높이는 연구가 필요하게 되었다.

본 연구에서는 소결성을 증가시키기 위해 planetary milling machine을 이용하여 particle size를 줄이면서 소결밀도 및 압전 특성을 관찰하였다.

2. 실험

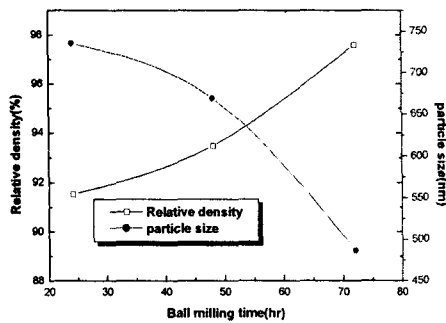
사용 원료로는 K₂CO₃, Na₂CO₃, Nb₂O₅ 등이며, 이를 조

성식에 맞추어 정확히 평량하였다. 평량 후 지르코니아 ball 과 에틸 알콜을 사용하여 24시간 ball-milling 한 후 건조하여 알루미나 도가니에서 750℃~950℃로 2~5시간 동안 하소하였다. 하소 후 planetary milling machine을 이용하여 24~72시간동안 ball milling을 하였고, 10%의 PVA 수용액을 15% 첨가하여 조립화 시킨 후 1ton/cm²의 압력으로 성형한 후 알루미나 plate 및 백금 plate 위에 시편을 놓고 도가니로 뚜껑을 덮어 1040℃~1130℃온도에서 1~2시간 동안 소결 하였다. 얻어진 소결체를 연마한 후 Pb가 포함되지 않은 고온용 Ag paste를 사용하여 screen printing 방법으로 전극을 부착하였다. Poling시 실리콘 절연유 온도를 50℃~150℃로 유지하여 직류 전장 3~5kV/mm를 20분간 인가하여 분극 처리를 행하였다.

Particle size는 PSA(Particle Size Analyzer 90 plus, BIC)로 측정하였고, 상(phase) 형성과 구조 분석은 XRD(X-Ray Diffraction)로 관찰하였다. 미세구조(Micro structure) 관찰은 SEM(Scanning Electron Microscope, SM-300)을 이용하였고, 전기적 특성은 Network analyzer(E5100A, agilent, U.S.A)를 이용한 공진-반공진법에 의해 전기기계 결합계수(Kp)와 기계적 품질계수(Qm), 유전율, 유전손실 등을 구하였다.

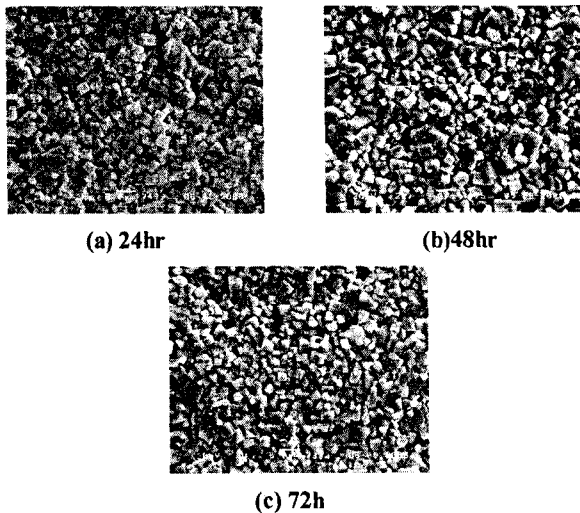
3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Ball milling 시간에 따른 상대 밀도와 particle size를 나타내었다. Ball milling 시간이 늘어남에 따라서 particle size는 점차 감소하였고, 상대밀도는 증가하는 경향을 보였다. Particle size가 작아짐에 따라 성형시 충진율이 높아져 소결시 확산 범위가 넓어진다. 또한, 표면적이 커지고 소결 구동력이 높아져 72시간동안 milling한 powder의 상대밀도가 97.6%로 높은 소결 밀도를 가졌다.



< Fig. 1. Relative density with ball milling time >

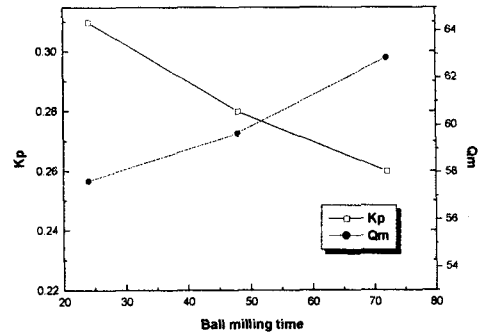
Fig. 2는 Ball milling 시간에 따른 미세구조 사진으로 소결밀도가 가장 높게 나타난 1070℃ 사진이다. 비교적 grain size가 균일하였고 ball milling 시간이 늘어남에 따라서 grain size가 작아지고 치밀한 구조를 보였다.



< Fig 2. Microstructure with ball milling time >

Fig. 3에 Ball milling 시간에 따른 전기기계 결합계수(Kp)와 기계적 품질계수(Qm)의 변화를 나타냈다. Particle size가 작아질수록 소결밀도가 증가하였고 기계적 품질계수(Qm) 역시 증가하였지만, 이에 반하여 전기기계 결합계수

(Kp)는 감소하는 경향이 나타났다.



<Fig. 3.Kp and Qm with ball milling time>

4. 결론

본 연구에서는 ball milling 시간을 늘려 particle size를 줄여가면서 압전 특성을 관찰하였다. Particle size가 작아질수록 소결밀도는 증가하였고, 72시간 milling을 한 것은 상대 밀도가 97%에 달했다. 전기기계 결합계수(Kp)는 감소하는 경향을, 기계적 품질계수는 증가하는 경향이 나타났다. 압전체의 전기적 특성은 일반적으로 소결밀도와 상관관계를 보이고 밀도가 높을수록 전기적 특성 또한 높아지는 경향을 보였다. 하지만 작은 grain size로 인하여 분역 구조를 형성하는데 어려움이 있어 소결밀도가 증가하여도 전기적 특성이 감소하는 경향을 보였다.⁽⁴⁾

참고문헌

- [1] L. Egerton and D. M. Dillon : J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 438
- [2] K. Yamanouchi, H. Odagawa, T. Kojima and T. Matsumura:Electron.Lett. 33(1997) 193
- [3]R. E. Jaegar and L. Egerton : J. Am. Ceram. Soc 45 (1962) 209
- [4]Hun-Taeg Chung and Ho-Gi Kim: J. Kr Ceram Soc. 29 (1992) 462