

혼합공정의 용매가 (Na,K)NbO₃ 압전체의 미세구조 및 전기적 특성에 미치는 영향

임주희¹, 이광수¹, 류성림¹, 권순용^{1,a}

¹ 한국교통대학교 신소재공학과

Microstructures and Electrical Properties of (Na,K)NbO₃ Piezoceramics with Various Solvents at Milling Process

Ju-Hee Lim¹, Gwang-Su Lee¹, Sung-Lim Ryu¹, and Soon-Yong Kweon^{1,a}

¹ Department of Materials Science and Engineering, Korea National University of Transportation, Chungju 380-702, Korea

(Received December 16, 2014; Accepted December 22, 2014)

Abstract: (Na,K)NbO₃-based piezoelectric ceramics were synthesized by a solid phase sintering method with various milling solvents. The solvents were varied with acetone, ethanol, and pure water to investigate the effect on the microstructure and electrical properties. NKN ceramics showed the maximum values of the relative density (94%), the mechanical quality factor (Q_m: 78) and the electro-mechanical coupling factor (k_p: 0.25) at the ethanol solvent. It might mean that a solid phase sintering of the NKN piezoelectrics with a suitable solvent could improve the relative density and the piezoelectric properties.

Keywords: (Na,K)NbO₃ ceramics, Piezoelectric properties, Microstructure, Solvent

1. 서론

Pb(Zr,Ti)O₃ (이하 PZT)계 세라믹은 우수한 압전 특성을 가지고 있어 현재 압전체 관련한 응용 분야에서 가장 일반적으로 사용되고 있다 [1]. 그러나 PZT계 세라믹들은 중량비로 60% 이상의 Pb를 함유하며, 1,000°C 이상에서 진행되는 소결 공정 중에 다량의 Pb 휘발이 발생하여 환경오염의 원인이 된다. 따라서 유럽연합에서는 WEEE (waste electrical and electronic equipment) 및 RoSH (restriction of

hazardous substances) 등의 법안을 제정하여 Pb의 사용을 제한하고 있다 [2]. 따라서 최근에는 이에 대한 방지 대책으로 무연(Pb-free) 조성 세라믹스에 관한 연구가 많이 진행되고 있다 [2-5].

무연 조성 세라믹스는 텅스텐-브론즈 (tungsten-bronze)형, 비스무스-레이어 구조 (bismuth-layer structure)형, 페로브스카이트 (perovskite)형 등이 있는데, 그 중 페로브스카이트 형을 제외하고는 보통 소성법으로 조제 시 낮은 압전 특성을 갖는다 [2]. 따라서 (Na,K)NbO₃ (이하 NKN), (Bi,Na,K)TiO₃, BaTiO₃ 등의 페로브스카이트 구조를 갖는 물질들이 주로 연구되고 있다 [2-5]. 이 중에서 최근에는 NKN 계의 무연 세라믹이 가장 주목을 받고 있는데, 이는 Saito 등이 2004년에 PZT 계와 거의 유사한 특성을 갖는 우수한 전기적 특성을 네이처 (Nature) 지에 발표한 것이 한 요인이

a. Corresponding author: sykweon@ut.ac.kr

다. Saito 등은 RTGG (reactive templated grain growth) 제조 방법을 적용하여 전기기계 결합계수 (kp)가 0.61이고, 압전전하상수 (d_{33})가 416 pC/N으로 매우 우수한 특성을 보이는 NKN계 무연 압전세라믹스 조성을 보고하였다. 그런데 이들이 사용한 RTGG 공정은 복잡하고 재현성이 떨어져서 양산 공정에 적용하기는 어려운 단점을 가지고 있다. 따라서 제조원가 측면에서 검토해 볼 때, 보통 소성법으로 우수한 특성의 압전체를 확보하는 것은 매우 중요하다.

NKN계 세라믹스는 높은 큐리 온도 ($T_c = 420^\circ\text{C}$)와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로서 가장 주목받고 있다 [2-5]. NKN계 압전세라믹은 A자리인 Na 및 K 대신에 Li을, B자리의 Nb 대신에 Ta 및 Sb를 소량 치환하면, 치환량의 변화에 따라 사방정계 (orthorhombic system)에서 정방정계 (tetragonal system) 상으로 상변환이 일어나며, 압전 특성을 상당히 개선할 수 있어 그동안 많은 연구가 진행되어 왔다 [2-5].

그런데 Na 및 K의 조해성 때문에 용매를 증류수를 사용하지 않았다. 본 연구에서는 일반적으로 사용하는 에탄올, 아세톤과 함께 증류수를 용매로 사용하여 용매에 따른 압전체의 미세구조 및 전기적 특성 등을 분석하였다. 특히 친환경적인 증류수가 혼합공정에서의 용매로 사용 가능한지를 확인해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 기본 ($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$) 조성식으로 표 1과 같은 일반적인 고상소결 (solid phase sintering) 법에 용매를 다르게 하여 시편을 제작하였다. 원하는 조성의 압전체를 제작하기 위해서 순도 99% 이상인 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 등의 원료 분말을 사용하였다. 원료 중 Na_2CO_3 및 K_2CO_3 는 공기 중의 수분을 흡수하는 조해성 (deliquescence: $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{NaOH}$, $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{KOH}$)을 가지므로 제조 시, 건조 오븐 (oven)을 이용하여 대기 중의 노출을 최대한 방지하였다 [6].

원하는 조성의 압전체를 제작하기 위하여 조성에 따라 시료를 10^{-3} g까지 평량하였다. 평량된 분말들을 혼합용 통에 넣고, 용매를 증류수, 에탄올, 아세톤 등으로 여러 용매를 사용하여 분말들을 혼합하였다. 혼합 공정 후의 분말의 균질성 및 분쇄성을 향상시키기 위하여 직경 3 mm와 직경 5 mm인 두 종류의 지르

Table 1. Process steps and their conditions for fabricating the NKN piezoelectric ceramics.

Processes	Process conditions
Raw material	Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5
1st ball mill	Pure water, Ethanol, Acetone, Zirconia ball, 24 h
Calcination	850°C , $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 5 h
2nd ball mill	Pure water, Etanol, Aceton, Zirconia ball, 72 h
Forming	$\Phi 15$ mm, CIP($1,500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$)
Sintering	$1,000$, $1,050$, $1,100^\circ\text{C}$, $3^\circ\text{C}/\text{min}$, 4 h
Electroding	Silver paste, 620°C , $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 30 min
Poling	120°C , 45 min, 3 kV/mm
Aging	24 h at room conditions

코니아 볼을 1:1의 비율로 혼합하여 사용하였으며, 혼합 공정 시간은 24시간으로 같은 조건으로 수행하였다.

혼합 및 분쇄 후 오븐을 이용하여 80°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 분말을 40 매쉬 (mesh)로 체거름한 다음, 알루미늄 도가니를 이용하여 850°C 에서 5시간 동안 하소하였다. 이때 승온 속도는 분 당 3°C 로 하였다. 하소된 분말은 다시 지르코니아 볼을 사용하여 72시간 2차 볼밀을 수행하고 80 매쉬로 체거름하여 원하는 상의 분말을 제조하였다. 그 다음에 단축 프레스를 이용하여 직경 15 mm 몰드로 가성형하고, 냉간 정수압 압축 (cold isostatic pressing, CIP) 공정을 이용하여 $1,500 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 일반 소성로를 이용하여 특별한 분위기 조절 없이 $1,000$, $1,050$, $1,100^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 시편은 양면 연마기를 이용하여 두께를 1 mm로 연마하였고, 전극은 스크린 프린트법을 이용하여 은 (Ag) 전극을 도포하였다.

은 전극 부착을 위하여 일반 소성로를 이용하여 620°C 에서 30분 간 소부하였다. 전극이 형성된 시편은 120°C 의 실리콘 오일에서 45분 동안 3 kV/mm의 전계를 가하여 분극 (poling) 공정을 수행하였다. 분극된 시편을 24시간 동안 상온에서 보관 (aging)한 다음, 임피던스 분석기 (impedance analyzer: 4294A, Agilent)를 이용하여 임피던스 특성을 분석하였다. 측정된 임피던스 값을 이용하여 전기기계결합계수 (kp) 및 기계적품질계수 (Q_m) 등의 압전 특성을 공진 및

반공진법을 이용하여 계산하였다 [7]. 시편의 미세구조 및 결정구조는 각각 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 및 x-선 회절분석법 (X-ray diffraction method, XRD)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 소결온도 1,000°C에서 용매의 변화에 따른 NKN 세라믹의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증류수, 에탄올, 아세톤을 적용하여 분쇄 공정을 진행한 모든 시편에서 페로브스카이트 구조를 나타내었다.

그림 2 및 그림 3은 소결온도를 1,050°C 및 1,100°C로 진행한 것인데, 여기에서도 모두 페로브스카이트 구조를 나타내었다. 증류수를 용매로 사용한 경우와 에탄올 및 아세톤을 사용한 경우의 X-선 회절 패턴은 큰 차이를 보이지 않았다.

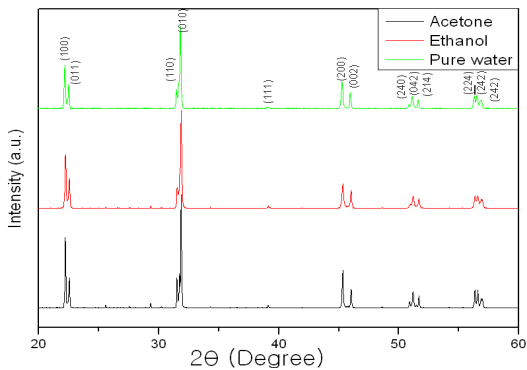


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at 1,000°C with various solvents.

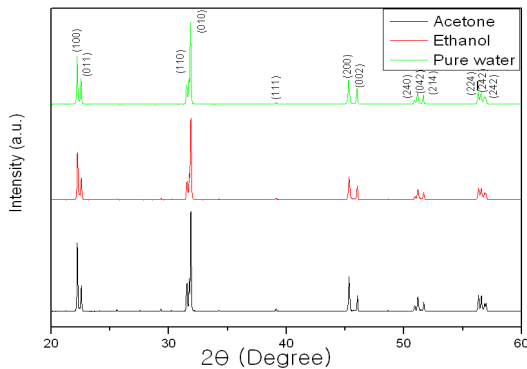


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at 1,050°C with various solvents.

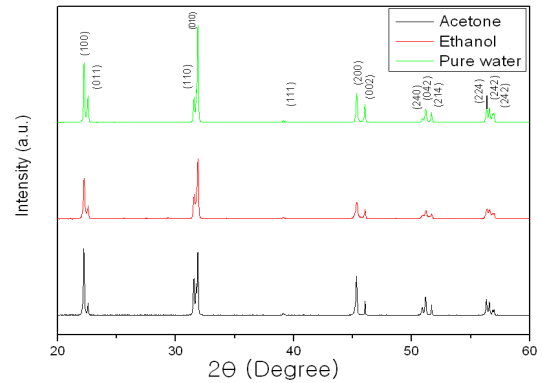


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at 1,100°C with various solvents.

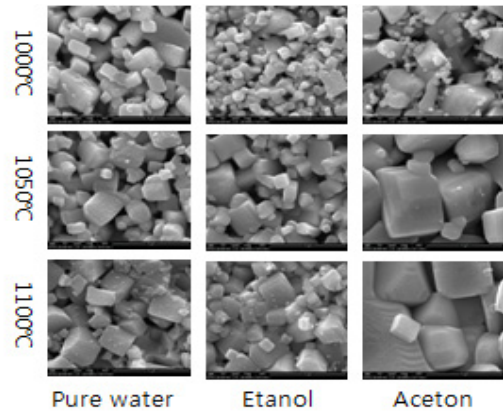


Fig. 4. Microstructures of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at various temperatures.

그림 4는 온도와 용매를 다르게 적용하여 소결한 후, 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 소결온도가 증가할수록 결정립 (grain)의 크기는 증가하는 현상을 보이고 있다. 미세구조에서 특이한 점은 모든 조건에서 결정립의 모양이 주사위 모양의 규칙성을 보이고 있다는 것이다. 이러한 결정립 모양은 시편의 소결 밀도를 높이기 어렵다 [8]. 따라서 이러한 결정립의 모양을 일반적인 다결정체 모양으로 개선할 필요가 있다. 또한, 입자의 크기 면에서도 비정상 입자 성장이 관찰되고 있다. 이러한 비정상 입자 성장은 시편의 물성 값을 불균일하게 하는 요인으로 작용될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 증류수 시편에서도 에탄올, 아세톤 시편과 같이 결정립 성장이 이루어지고 있음을 확인할 수 있다.

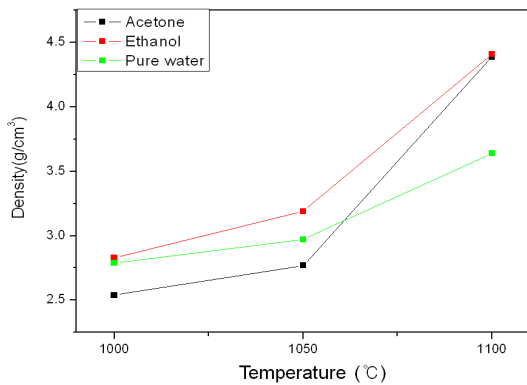


Fig. 5. Density of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at various temperatures.

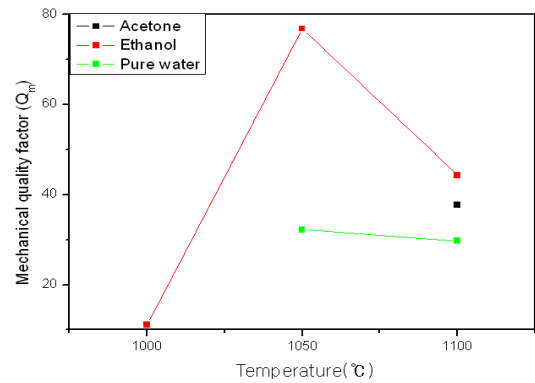


Fig. 7. Mechanical quality factor (Q_m) of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at various temperatures.

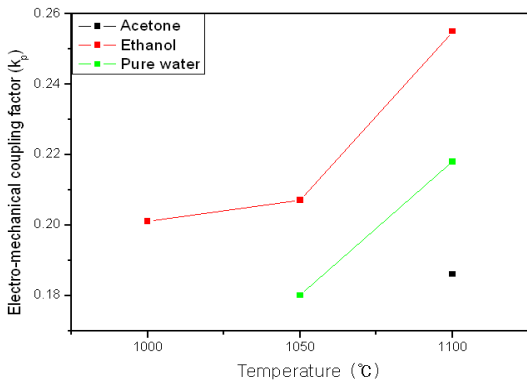


Fig. 6. Electro-mechanical coupling factor (k_p) of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at various temperatures.

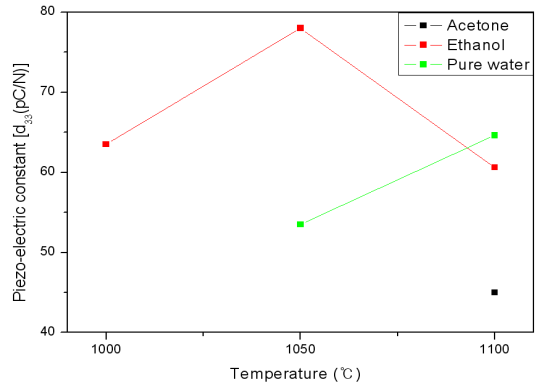


Fig. 8. Piezoelectric charge constant (d_{33}) of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at various temperatures.

특이한 점은 아세톤 용매를 사용한 시편에서 소결 온도가 증가할수록 주사위 모양의 입자들이 더 크게 성장하고 있다 [9].

그림 5는 온도에 따른 용매별 밀도를 나타낸 그래프이다. 증류수를 용매로 사용한 시편은 에탄올을 사용한 시편보다 밀도는 낮았지만, 1,000°C, 1,050°C에서는 아세톤 용매를 사용한 시편보다는 밀도가 높았다. 그 이유는 아세톤 용매를 사용한 시편의 입자들이 다른 용매를 사용한 시편에 비하여 크게 성장했기 때문으로 판단된다.

그림 6은 임피던스 분석기 (HP4194A)로 측정된 전기기계결합계수(k_p)를 보여주고 있다 [7]. 임피던스 스펙트럼 데이터를 이용하여 공진-반공진 법을 적용하여 계산하였다. NKN 세라믹 시편의 k_p 값이 소결 온도가 높아짐에 따라 에탄올과 증류수를 용매로 사용한 시편에서는 증가하는 경향성을 보이고 있다. 증

류수를 사용한 시편에서는 1,000°C 소결 시편에서 측정이 안 되었고, 아세톤을 사용한 시편에서는 1,000°C와 1,050°C에서 소결한 시편에서 측정이 안 되었다. 이는 누설 전류가 너무 높게 측정되는 것이 원인이었다. 이의 근본 이유는 소결성이 불량하여 나타난 것으로 유추하고 있지만, 정확한 원인은 추후 추가 실험을 통하여 규명할 필요가 있다.

그림 7은 k_p 값과 같은 방법으로 측정된 기계적품질계수(Q_m) 값의 변화를 보여주고 있다 [7]. 소결 온도에 따른 Q_m 값의 변화를 관찰해 보면, 에탄올을 용매로 사용한 경우에는 1050°C에서 최댓값을 나타내고 있다. 증류수를 용매로 사용한 경우에는 에탄올 용매를 사용한 경우에 비하여 값이 다소 낮지만 1,050°C와 1,100°C에서 측정이 가능하였고, 아세톤 용매에서는 1,100°C에서만 측정되었다.

그림 8은 다양한 용매를 사용한 NKN 압전체에서 소결온도 변화에 따른 압전전하상수(d_{33}) 값의 변화를 보여주고 있다. 압전전하상수는 압전전하상수 측정기 (d_{33} -meter: APC-8000)을 이용하여 측정하였다. 소결 온도에 따른 변화를 관찰해 보면, 에탄올을 적용한 경우의 시편에서 가장 높게 측정되었고, 소결 온도는 1,050°C의 경우에서 가장 높은 값을 보였다. 증류수를 사용한 경우에는 1,100°C의 경우에서 가장 높은 값을 보였다. 아세톤 용매를 사용한 경우에는 증류수나 에탄올 용매에 비하여 매우 낮은 값을 나타냄을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

분쇄공정의 용매 변화에 따른 NKN 기본 조성에서의 미세구조 및 전기적 특성을 평가하였다. 용매를 에탄올, 증류수 및 아세톤 세 종류를 적용하였고, 소결 온도도 1,000°C, 1,050°C, 1,100°C의 세 종류를 평가하였다. 전기적 특성은 에탄올 용매를 적용하여 1,050°C의 시편에서 가장 우수한 특성을 보였다. 특이한 점은 증류수를 적용한 시편에서도 1,050°C 및 1,100°C에서 소결한 시편에서는 전기적 특성이 측정되었다. 이러한 결과는 증류수를 용매로 사용할 수 있는 가능성을 보여주는 것으로, 대량 생산을 위해서는 매우 중요한 결과로 평가된다. 아세톤을 용매로 사용한 경우에는 전기적 특성 및 소결밀도가 너무 낮게 측정되어 사용이 불가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2014년도 한국교통대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

REFERENCES

- [1] C. W. Ahn, H. Y. Park, S. Nahm, H. G. Lee, and H. J. Lee, *Sensor, Actuat.*, **A136**, 255 (2007).
- [2] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, **432**, 84 (2004).
- [3] S. L. Ryu, K. H. Chung, J. H. Yoo, B. Y. Lee, and Y. H. Jeong, *J. KIEEME*, **18**, 821 (2005)
- [4] S. H. Lee, S. D. Baek, D. H. Lee, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. KIEEME*, **24**, 636 (2011).
- [5] K. S. Lee and J. H. Yoo, *J. KIEEME*, **24**, 728 (2011)
- [6] H. Y. Park, J. Y. Choi, M. K. Choi, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, and H. W. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **91**, 2374 (2008)
- [7] IEEE Standards Board, IEEE Standards on Piezoelectricity, *IEE Standards*, 176 (1978).
- [8] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **25**, 2701 (2005)
- [9] Y. K. Lee, S. L. Ryu, and S. Y. Kweon, *J. KIEEME*, **24**, 870, (2011).