

유리 분말과 함께 소결한 (Na,K)NbO₃계 압전체의 미세구조 및 전기적 특성

피지희¹, 권순용^{1,a}

¹ 한국교통대학교 신소재공학과, 친환경에너지 부품소재센터

Microstructures and Electrical Properties of (Na,K)NbO₃-Based Piezoceramics Sintered with Glass Frit

Pi Ji-Hee¹ and Kweon Soon-Yong^{1,a}

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

(Received July 19, 2013; Revised July 26, 2013; Accepted August 24, 2013)

Abstract: (Na,K)NbO₃-based piezoelectric ceramics were synthesized by a liquid phase sintering method with a selected glass frit. The effects of the content of the glass frit and the sintering temperature on the microstructure and the electrical properties of the samples were investigated. With the 0.1 wt% of glass frit content, (Na_{0.52}K_{0.44}Li_{0.06})(Nb_{0.84}Ta_{0.10}Sb_{0.06})O₃ (NKL-NTS) ceramics showed the maximum values of the relative density (99.1%) and the electro-mechanical coupling factor (k_p : 0.32) at the sintering temperature of 1,050°C. It might mean that a liquid phase sintering with a suitable glass frit having the lower flow temperature could improve the relative density and the piezoelectric properties.

Keywords: Lead-free ceramics, Piezoelectric properties, Microstructure, Glass frit, Liquid phase sintering

1. 서 론

현재 압전 세라믹스의 주류를 이루는 Pb(Zr,Ti)O₃계의 압전 세라믹스는 WEEE (waste electrical and electronic equipment) 및 RoHS (restriction of hazardous substances) 등에서 규제할 만큼 인체에 매우 유해한 다량의 Pb를 함유하여 심각한 환경문제를 야기함은 물론 제조 공정 중 Pb 휘발 억제 시설 구비에 따른 경제적 부담 등 문제점이 지적되고 있다

[1]. 특히 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})-Pb(Zr,Ti)O₃ 및 Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})-Pb(Zr,Ti)O₃ 등 압전성이 우수한 세라믹스들은 60 wt% 이상의 Pb를 포함하고 있어 대체 물질의 개발이 시급한 상황이다 [2-4]. 또한 1,000°C 이상에서 다량의 Pb 휘발에 따른 조성의 변동으로 재현성이 어려운 기술적인 문제점도 지적되고 있다. 이를 방지하기 위해 과잉으로 PbO를 첨가시켜 제조할 때도 위와 같은 문제점은 해결되지 않는다.

현재 환경오염 방지 및 가격 경쟁력을 갖추기 위해 무연 (Pb-free) 조성 세라믹스에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 무연 조성 세라믹스에는 텅스텐-브로즈 형, 비스무스-레이어 형, 페로브스카이트 형 등이 있으며, 그 중 페로브스카이트 형을 제외하고는 보통 소성법으로 조제 시 낮은 압전 특성을 갖는다. 따라

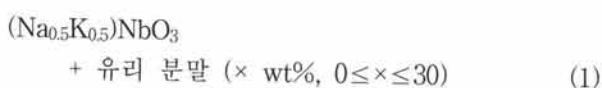
a. Corresponding author; sykweon@ut.ac.kr

서 페로브스카이트 상을 갖는 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ (이하 NKN) 계 세라믹스는 높은 큐리 온도 ($T_c = 420^\circ\text{C}$)와 우수한 압전 특성으로 PZT계 압전 세라믹스를 대체할 수 있는 압전재료로 가장 주목받고 있다 [4,11,12]. 특히, 사방정계 (orthorhombic system)에서 정방정계 (tetragonal system) 상으로 상변환이 일어나며, 이러한 상경계 영역에서 압전 특성을 상당히 개선할 수 있어 그동안 상 경계 영역에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다 [4,11,12]. $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ 에 LiTaO_3 를 치환하여 우수한 압전 특성을 지니는 조성이 개발되고 있지만, 보통 소성법으로 제조된 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 세라믹스는 PZT계 세라믹스만큼 특성이 개선되고 있지 않다. Saito 등은 $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ - LiTaO_3 세라믹스를 RTGG (reactive templated grain growth) 방법으로 제작하여, 전기기계결합계수 (k_p) 0.61, 압전전하상수 (d_{33}) 416 pC/N을 갖는 우수한 무연 압전 세라믹스를 개발하였다. 이러한 특성은 상용되는 PZT계 압전 세라믹스의 특성보다 우수한 것이지만, RTGG 방법 [5-10]은 판상 입자를 준비하는 것 이외에 여러 단계의 반응과정을 거쳐야 하기 때문에 대량 생산 시 가격 경쟁 면에서 문제점을 갖고 있다. 또한 Na 및 K는 $1,000^\circ\text{C}$ 이상에서 진행되는 소결 공정 중에 휘발성이 있는 것으로 보고되어 왔다 [13]. 유리 분말 (glass frit)은 연화점이 낮은 특징 때문에 소결온도에 영향을 미치며, 입계 (grain boundary)에 액상 상태로 흘러가 치밀한 구조를 갖는 연구가 발표되었다 [14,15]. 이러한 실험 보고로부터 본 연구에서는 유리 분말이 NKN 계에 미치는 영향을 알아보려고 하였다.

본 연구에서는 먼저 NKN 기본 조성식으로 실험을 하였으며, 그 다음 가장 우수한 압전 특성을 보이는 조성식을 바탕으로 유리 분말 첨가량을 변화시켜 밀도, 미세 조직의 변화 및 전기적 특성 등을 평가하였다.

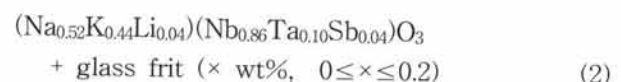
2. 실험 방법

다음과 같은 조성식을 이용하여 일반적인 고상소결 (solid phase sintering) 법을 이용하여 시편을 제작하였다.



NKN 기본 조성에 유리 분말 (구성 성분: 30 mol%

SiO_2 , 30 mol% Bi_2O_3 , 10mol% SrO , 30 mol% B_2O_3)의 첨가량($\times \text{wt}\%$, $0 \leq x \leq 30$)을 변화시키며 실험하였다. 원하는 조성의 압전체를 제작하기 위해서 순도 99% 이상인 Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Nb_2O_5 의 원료 분말을 사용하였다. 원료 중 Na_2CO_3 , K_2CO_3 는 공기 중의 수분을 흡습하는 조해성을 가지므로 평량 시 가열 판 (hot plate)을 이용하여 미리 건조를 시켰다. 조성에 따라 시료를 10^{-3} g 까지 평량하였고, 평량된 분말들에 탄올을 사용하여 24시간 혼합하였다. 건조된 분말을 900°C 에서 5시간 하소를 하고 48시간 2차 불밀을 수행하였다. 직경 15 mm 몰드로 가 성형하고, 냉간 정수압 압축 공정 (CIP, cold isostatic pressing)을 이용하여 $1,500 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 성형된 시편은 일반 소성로를 이용하여 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 시편을 1 mm 두께로 연마하고 Ag 전극을 도포하고, 620°C 에서 30분 간 소부하였다. 그 다음 120°C 에서 45분 동안 3 kV/mm로 분극 처리하였다. 미세 구조 및 전기적 특성을 좀 더 향상시키고자 아래의 식 (2)와 같이 NKN계 세라믹의 조성식 [4]을 변형하였으며, 유리 분말의 첨가량도 변화시켰다. 다량의 유리 분말의 첨가가 미세 구조 및 전기적 특성에 불량한 영향을 미치는 것으로 평가되어, 유리 분말의 양을 소량 ($0 \leq x \leq 0.2$)으로 조정하였다. 또한 소결 밀도를 향상시키기 위하여 소결 온도를 $1,050^\circ\text{C}$ 로 높여서 진행하였다. 나머지 공정 조건은 위에 기술한 기본 조성식의 실험과 동일하게 진행하였다.



분극된 시편의 압전 특성을 평가하기 위하여 임피던스 분석기 (impedance analyzer: 4294A, Agilent)를 이용하여 임피던스 특성을 분석하였다. 또한 시편의 미세구조 및 결정구조는 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 및 x-선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD) 법을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ 에 유리 분말의 첨가량을 변화시켜 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 소결한 X-선 (X-선원: Cu K α , $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) 회절 패턴을 나타낸 것이다. 유리 분말

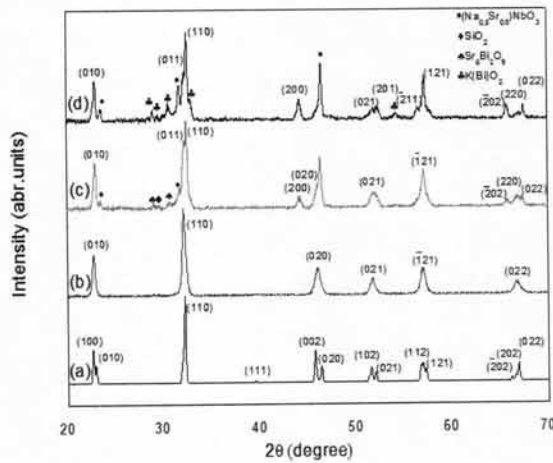


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%.

첨가량이 증가할수록 이차상이 나타났으며, 상 분석 결과 유리 분말을 구성하는 원소들이 치환되어 새로운 상이 형성된 것으로 유추할 수 있었다.

그림 2는 소결 후에 파단면을 연마하고 열 부식 (thermal etching) 처리하여 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 유리 분말을 첨가하지 않은 시편에서는 기존의 연구자들이 보고한 것과 유사한 미세구조를 갖지만, 첨가량이 증가할수록 미세구조가 판상으로 나타났는데, 이는 그림 1에서 확인한 유리 분말의 다량 첨가에 따른 다른 상들이 형성되는 이유와 동일한 것으로 판단된다. 유리 분말이 20 wt% 첨가한 경우에서 93.1%의 상대밀도가 나왔으며, 가장 높은 결과를 갖는다. 하지만, 많이 연구되어 온 NKN 계의 상대밀도 보다 현저히 낮은 값을 갖고, 20 wt% 이상의 첨가 시 밀도는 더 감소하는 현상이 발생하였다. 또한 분극처리 중에 절연 파괴 (electrical break down) 현상이 발생하여 압전 특성을 평가할 수 없었다.

이러한 실험을 통하여 유리 분말을 대량으로 첨가하는 것은 압전 특성을 평가하기에 적합하지 않다는 결과를 얻었으며, 문제점을 보완하고자 두 번째 실험을 진행 하였다. 이번에는 가장 우수한 압전성을 갖는 조성식 [4]에 소량의 유리 분말을 첨가하여 미세구조 변화와 압전 특성을 평가하였다. 또한 소결 밀도가 너무 낮은 점을 보완하기 위하여 소결 온도를 $1,050^\circ\text{C}$ 로 상향 조정하였다.

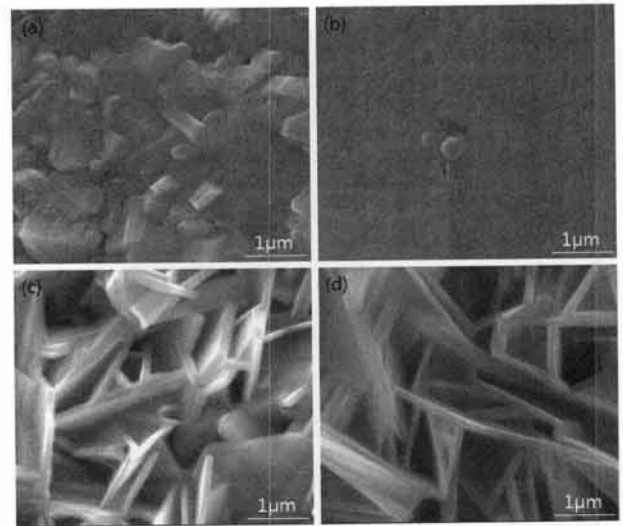


Fig. 2. SEM images of the $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit: (a) 0 wt%, (b) 10 wt%, (c) 20 wt%, (d) 30 wt%.

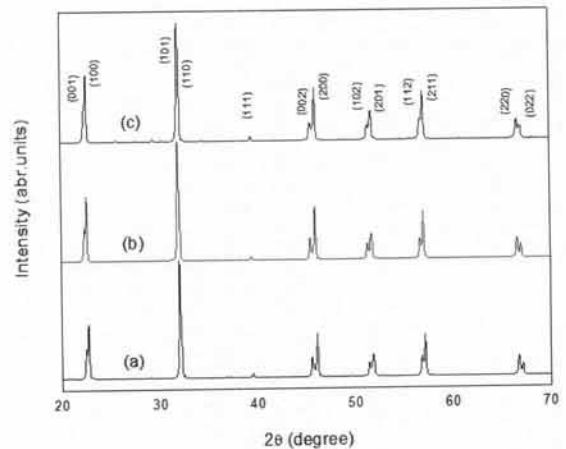


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit: (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%.

그림 3은 기존 연구자들의 실험 결과를 참고하여 변형한 조성식인 $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ (이하 NKN-LTS)에 유리 분말을 소량 (0~0.2 wt%) 첨가하여 $1,050^\circ\text{C}$ 에서 소결한 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 이차상이 없는 페로브스카이트 (perovskite) 상의 정방정 (tetragonal) 구조를 나타냈으며, X-선 회절각 $45^\circ\sim 48^\circ$ 사이의 (002)와 (200)로부터 격자상수와 정방정 비를 계산할 수 있었다.

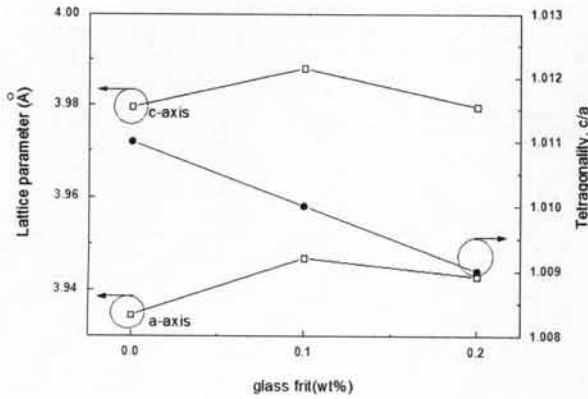


Fig. 4. Lattice parameter and tetragonality of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit.

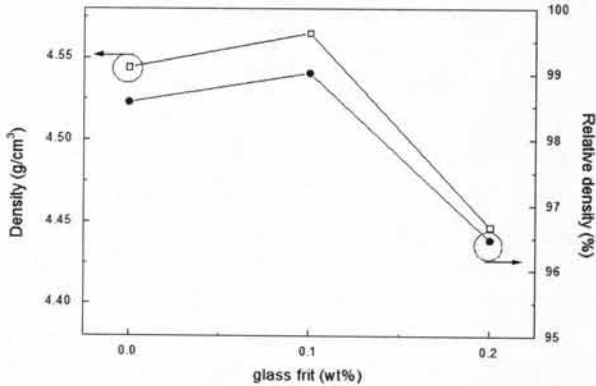


Fig. 5. The Density and the relative density of $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit.

유리 분말의 변화에 따른 격자상수와 정방정 비를 그림 4에 나타내었다. 유리 분말을 첨가하지 않았을 때가 가장 높은 값을 나타냈고, 유리 분말의 첨가량이 증가할수록 정방정비는 감소하는 경향을 보였다. XRD 회절 패턴으로 구한 격자상수와 조성으로부터 이론 밀도 값을 계산할 수 있었으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 유리 분말을 첨가하지 않은 시편에서 계산한 NKN-LTS의 이론밀도 (4.61 g/cm^3)를 얻을 수 있었다. 0.1 wt%의 유리 분말을 첨가한 경우의 소결 밀도는 4.57 g/cm^3 인데, 이는 이론밀도 (4.61 g/cm^3)의 99.1% 정도로 가장 높은 상대밀도 값을 나타냈다. 유리 분말의 첨가량이 증가함에 따라서 감소하여 0.2 wt%에서는 96.5 % 정도의 낮은 값을 나타냈다.

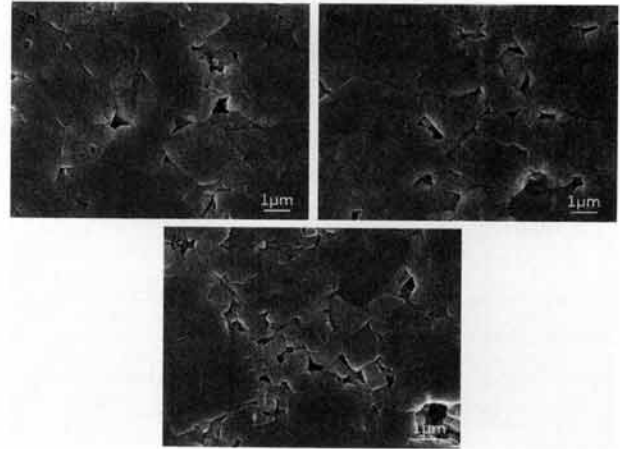


Fig. 6. SEM images of the $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit: (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.2 wt%.

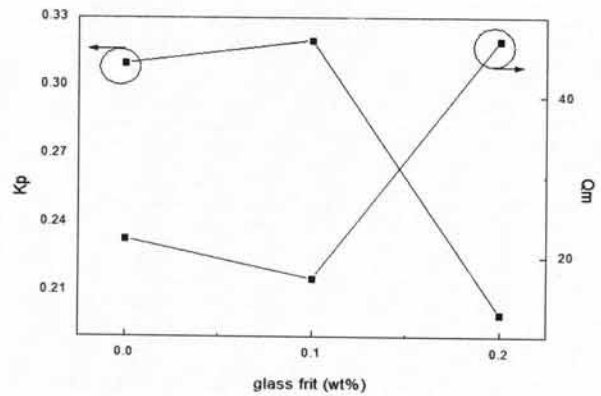


Fig. 7. The planar electro-mechanical coupling factor (k_p) and the mechanical quality factor (Q_m) of the $(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics as a function of the amount of the added glass frit.

그림 6은 소결한 시편의 파단면을 주사현미경으로 관찰한 미세구조 사진이다. 유리 분말의 유동성으로 인해 입계에 유리 분말이 존재할 것으로 예상하였지만 전자현미경 사진에서는 관찰이 어려웠다. 이는 낮은 연화점의 특성을 갖는 유리 분말이 열 부식 과정에서 휘발이 되었거나, 미량으로 첨가되었기 때문에 소결 공정 중에 압전체 입자 내부로 확산되어 소진되었을 것으로 유추된다.

그림 7은 전기기계결합계수 (k_p)와 기계적 품질계수 (Q_m)를 나타낸 그래프이다. 0.1 wt%일 때 전기기계결합계수는 가장 큰 값 (0.32)을 나타냈으며, 0.2

wt%에서는 기계적 품질계수가 가장 높은 값 (47.1)을 나타내었다. 하지만, 그래프에서 보듯이 전기기계결합계수와 기계적 품질계수는 반비례적인 관계를 보이고 있으며, 본 연구에서 첨가한 유리 분말은 전기기계결합계수는 감소시키고 기계적 품질계수는 증가시키는 경향을 보여 하드너 특성을 나타내는 것으로 판단된다. 압전전하상수(d_{33})도 d_{33} -meter를 이용하여 평가하였는데, 유리 분말의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 즉, 가장 높은 값 (211 pC/N)은 유리 분말을 첨가하지 않았을 때 나타났다. 이러한 경향은 그림 7의 전기기계결합계수 (k_p)의 변화 경향과 거의 일치함을 알 수 있었다.

4. 결론

($\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}$) NbO_3 조성에 유리 분말을 0~30 wt% 정도로 다량 첨가하고, 1,000°C에서 소결했을 때는 유리 분말의 구성 성분들로 인하여 원하지 않는 2차 상들이 형성되고, 치밀한 미세구조를 얻을 수 없었다. 또한 압전성도 나타나지 않았다. 따라서 기존 연구자들의 최적 조성으로 조성을 변경하고, 유리 분말의 첨가량도 최소한 (0~0.2 wt%)으로 조정하였다. 소결 온도도 상향 조정하여 1,050°C로 진행하였다. 즉, ($\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04}$)($\text{Nb}_{0.86}\text{Ta}_{0.10}\text{Sb}_{0.04}$) O_3 조성에 유리 분말을 소량 첨가하여 소결체를 제작 후, 소결밀도, 미세구조 및 압전 특성을 평가하였다. 유리 분말을 0.1 wt% 첨가하였을 때 상대밀도가 99.1%로 가장 높게 나타났으며, 이로부터 소량의 유리 분말은 소결 밀도 향상에 도움이 된다고 유추할 수 있다. 또한 기계적 품질계수도 0.1 wt%일 때 가장 큰 값 (0.32)을 나타냈다. 따라서 연화점이 낮고 유동성이 우수한 새로운 유리 분말을 첨가하여 추가적인 연구를 수행하면 좀 더 우수한 미세구조 및 전기적 특성을 확보할 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 지역혁신센터 (RIC) 사업의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] http://en.wikipedia.org/wiki/Restriction_of_Hazardous_Substances_Directive.
- [2] M. D. Maeder, A. Damjanvic, and N. Setter, *J. Electroceram.*, 13, 385 (2004).
- [3] L. E. Cross, *Nature*, 432, 24 (2004).
- [4] Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, *Nature*, 432, 84 (2004).
- [5] H. Watanabe, T. Kimura, and Y. Yamaguchi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 139 (1991).
- [6] B. Brahmaroutu, G. L. Messing, S. Trolier-Mckinstry, and U. Selvaraj, *Proc 10th IEEE Int. Symp. on Applications of Ferroelectrics*, (eds. B. Kulwicki, A. Amin, and A. Safari) *Institute of Electrical and Electronic Engineers (IEEE)*, (Piscataway, NJ, 1996) p. 883.
- [7] J. A. Horn, S. C. Zhang, U. Selvaraj, G. L. Messing, and S. Trolier-Mckinstry, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 921 (1999).
- [8] T. Tani, *J. Korean Phys. Soc.*, 32, S1217 (1998).
- [9] T. Takeuchi, T. Tani, and Y. Satio, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, 5553 (1999).
- [10] T. Sugawara, M. Shimizu, T. Kimura, K. Takatori, and T. Tani, *Ceram. Trans.*, 136, 389 (2003).
- [11] S. H. Lee, S. D. Baek, D. H. Lee, S. G. Lee, and Y. H. Lee, *J. KIEEME*, 24, 636 (2011).
- [12] K. S. Lee and J. H. Yoo, *J. KIEEME*, 24, 728 (2011).
- [13] 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).
- [14] W. J. Lee, *Ceramics International*, 31, 521 (2005).
- [15] J. H. Kim, H. Y. Koo, Y. N. Ko, and Y. C. Kang, *J. Alloy. Comp.*, 497, 259 (2010).